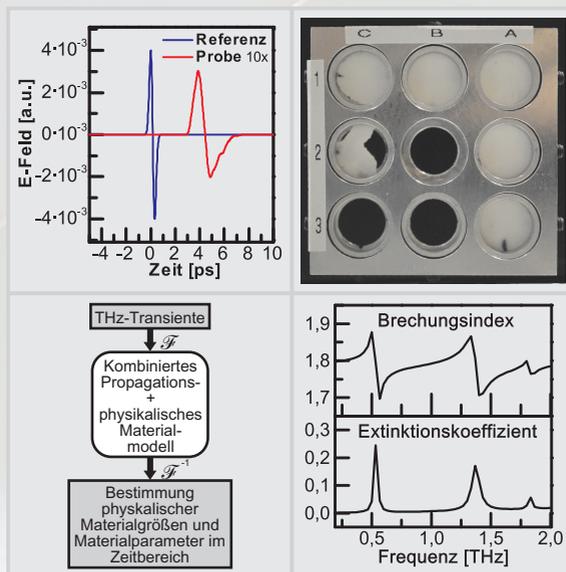


# Entwicklung von modellbasierten Methoden zur Bestimmung von Materialeigenschaften im THz-Bereich

Daniel Stock





# Entwicklung von modellbasierten Methoden zur Bestimmung von Materialeigenschaften im THz-Bereich

Von der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der  
**Universität Siegen**

zur Erlangung des akademischen Grades  
**Doktor der Ingenieurwissenschaften**  
(Dr.-Ing.)

genehmigte  
DISSERTATION  
vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Daniel Stock**  
aus Roth-Oettershagen

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Peter Haring Bolívar
  2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Otmar Loffeld
- Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Andreas Kolb

Tag der mündlichen Prüfung: 27. August 2018

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Peter Haring Bolívar
  2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Otmar Loffeld
- Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Andreas Kolb

Tag der mündlichen Prüfung: 27. August 2018

Band 8 aus der Schriftenreihe  
*Höchstfrequenztechnik und Quantenelektronik*  
Prof. Dr.-Ing. Peter Haring Bolívar  
Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät  
Universität Siegen  
57068 Siegen

urn:nbn:de:hbz:467-13781

Gedruckt auf alterungsbeständigem holz- und säurefreiem Papier.

*Meinen Eltern gewidmet*



# Veröffentlichungen

Verschiedene Teile dieser Arbeit wurden bereits im Rahmen von begutachteten wissenschaftlichen Zeitschriften und Konferenzbeiträgen veröffentlicht bzw. vorgestellt.

- STOCK, D., WIGGER, A. K., AND HARING BOLÍVAR, P., *Reducing Errors in THz Material Parameter Determination by Model-Based Time-Domain Extraction Methods*, in Vorbereitung zur Einreichung
- SUESSMEIER, C., ABADAL, S., STOCK, D., SCHAEFFER, S., ALARCÓN, E., WIGGER, A.K., HOSSEININEJAD, S.E., WAGNER, S., CABELLOS-APARICIO, A., LEMME, M., AND HARING BOLÍVAR, P., *Material-Dependencies Of The THz Emission From Plasmonic Graphene-Based Photoconductive Antenna Structures*, in 42st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), Cancún (México), (2017).
- SUESSMEIER, C., SCHAEFFER, S., ABADAL, S., ALARCÓN, E., HOSSEININEJAD, S.E., WIGGER, A.K., STOCK, D., WAGNER, S., CABELLOS-APARICIO, A., LEMME, M., AND BOLÍVAR, P.H., *A Graphene Based Plasmonic Antenna Design for Communication in the THz Regime*, in Conference on Lasers and Electro-Optics, San Jose (United States), (2017).
- STOCK, D. AND HARING BOLÍVAR, P., *Error analysis of model-based frequency- and time-domain methods for THz material parameter extraction*, in 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), Copenhagen (Denmark), (2016).
- STOCK, D. AND HARING BOLÍVAR, P., *Comparison of model-based material parameter extraction in frequency- and time-domain*, in 40th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), Hong Kong (China), (2015).
- SCZECH, R., STOCK, D., BORNEMANN, R., AND HARING BOLÍVAR, P., *Experimental evidence for cm propagation lengths of long-range guided terahertz radiation by thin layers of water*, Applied Physics Letters, 103, 031106 (2013).
- STOCK, D., HUH, A. K., AND HARING BOLÍVAR, P., *Spectroscopic Material Analysis in the THz Frequency Range - Prospects for improved Material Analysis and Recognition*, 35th ESA Antenna Workshop on Antenna and Free Space RF Measurements, Noordwijk (The Netherlands), (2013).



# Zusammenfassung

Die Bestimmung spezifischer Materialeigenschaften bildet die Grundlage für eine Vielzahl wissenschaftlicher, industrieller und technischer Verfahren, die zur Materialanalyse und Materialerkennung von Probensubstanz eingesetzt werden. Anhand dieser charakteristischen Eigenschaften kann sowohl der Vergleich und die Einordnung der Substanzen durchgeführt werden, als auch die Ableitung zugrunde liegender physikalischer Mechanismen und weiterer Materialgrößen erfolgen. Dabei bringt die Extraktion derartiger Materialeigenschaften aus spektroskopischen Untersuchungen im Terahertz (THz)-Bereich verschiedene Vorteile mit sich. Viele für die Materialanalyse relevante Stoffe weisen in diesem Frequenzbereich, der zwischen den Abschnitten der Infrarotstrahlung und Mikrowellenstrahlung im elektromagnetischem Spektrum liegt, spezifische Absorptionscharakteristika auf. Weiterhin wird THz-Strahlung von typischen Verpackungsmaterialien wie Textilien, Kunststoffen oder Papier nur geringfügig absorbiert, während diese im optischen Spektralbereich undurchsichtig sind. Somit lassen sich auch Verbundsysteme aus diesen Materialien untersuchen und eingeschlossene Substanzen können erfassen werden, ohne dabei auf Messverfahren mit ionisierender Strahlung, etwa Röntgenstrahlung, zurückgreifen zu müssen. Die THz-Zeitbereichs-Spektroskopie ist dabei eine weit verbreitete Messmethode, aus deren Spektraldaten die Materialeigenschaften, wie etwa dem komplexen Brechungsindex oder der komplexen Leitfähigkeit, extrahiert werden können. Anders als auf Leistungsdetektion basierende, ermöglichen diese Systeme die Messung von Amplituden- und Phaseninformation, nicht nur von Intensitäten, und decken dabei gleichzeitig einen breiten Frequenzbereich ab.

Durch die kontinuierliche Entwicklung von neuartigen Materialien und Kompositwerkstoffen und von neuen und verbesserten Fertigungstechniken, sowie der stetigen Evolution der THz-Systeme, ergeben sich immer wieder neue Anwendungsgebiete für die Ermittlung von Materialeigenschaften im THz-Bereich. Gleichzeitig zeigt sich dabei auch, dass die klassischen, dem Stand der Technik entsprechenden Verfahren zur Handhabung und Bestimmung der Materialeigenschaften aus spektroskopischen Messungen zunehmend an ihre Grenzen stoßen und vermehrt fehlerhaft arbeiten, wodurch sie nicht mehr uneingeschränkt einsetzbar sind.

In dieser Arbeit werden vier solcher Szenarien behandelt. Die bestehenden Verfahren werden im Kontext des jeweiligen Anwendungsfalls untersucht und die Ursache für deren Einschränkungen ermittelt. Darauf basierend werden entsprechend neue und erweiterte Methoden zur Bestimmung und Verarbeitung von Materialeigenschaften entwickelt, validiert und bewertet.

---

Im ersten Fall wird gezeigt, dass mit dem entworfenen rekursiven Propagationsmodell die Beschreibung und Analyse von mehrschichtigen Probensystemen beliebiger Schichtdicken ermöglicht werden. Demgegenüber versagen die klassischen Ansätze bei ausschließlich dünnen Schichten und der Kombination dünner und dicker Schichten, da sie die Mehrfachreflexionen innerhalb dieser Schichtsysteme, im Gegensatz zu dem rekursiven Ansatz, nicht korrekt abbilden können.

Anhand des zweiten Falls wird demonstriert, dass sich die Modellierung von Materialeigenschaften nicht nur zur Prognose der THz-Transmissionseigenschaften eignet. Unter Verwendung des vorgestellten Verfahrens kann diese Modellierung auch zur Bestimmung der Messsystemanforderungen, die zur Analyse derartiger Probe notwendig sind, genutzt werden.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit dünner Schichten, wie etwa von dem hier betrachteten 2D-Material Graphen, wird als drittes Anwendungsszenario untersucht. Die Verwendung der erarbeiteten erweiterten Dünnschichtnäherung ermöglicht es dabei, die systematischen Fehler, die durch die typische Form der Näherung in die ermittelten Schichtleitfähigkeiten eingebracht werden, zu vermeiden. Als Konsequenz können damit auch die aus der Schichtleitfähigkeit ableitbaren Materialgrößen, wie die Relaxationszeit und das chemische Potential, ohne die Einflüsse dieser Fehler bestimmt werden.

Im vierten Fall wird die Anwendung von materialmodellbasierten Methoden zur Bestimmung der Materialeigenschaften von Substanzen mit starken Absorptionscharakteristika demonstriert. Es wird gezeigt, dass durch die Verwendung des entwickelten modellbasierten Zeitbereichsverfahrens, gegenüber dem entsprechenden Ansatz im Frequenzbereich und dem klassischen Verfahren ohne Materialmodell, Materialeigenschaften mit einem um drei Größenordnungen geringeren mittleren quadratischen Fehler bestimmt werden können. Dabei wird weiterhin deutlich, dass diese Robustheit des Zeitbereichsansatzes auch dann erhalten bleibt, wenn weite Abschnitte der Absorptionslinien unterhalb des Grundrauschen liegen.

Die erarbeiteten Verfahren ermöglichen es somit, verschiedene bestehende Limitierungen in den Standardansätzen zur Bestimmung und Auswertung von Materialeigenschaften im THz-Bereich zu überwinden, wodurch zuvor nicht auswertbare Szenarien untersucht werden können. Auch für zukünftige Anwendungsgebiete der THz-Materialanalyse kann damit auf eine vielseitigere Auswahl an Verfahren und Vorgehensweisen zurückgegriffen und aufgebaut werden.

# Abstract

The determination of the specific material parameters for a sample-substance is the foundation of many scientific, industrial and engineering techniques used for material analysis and recognition. Based on these characteristic features, the comparison and classification of substances can be performed, as well as the derivation of the underlying physical mechanisms and further material properties. The extraction of these material parameters from spectroscopic investigations in the terahertz (THz)-range provides several advantages. Many substances relevant to material analysis display unique absorption characteristics in this frequency-range, which lies between the sections of infrared and microwave radiation in the electromagnetic spectrum. Furthermore, THz-radiation is weakly absorbed by typical packaging materials like textiles, plastics or paper, which are mostly opaque in the optical range of the spectrum. This enables the analysis of substances encapsulated in those materials and of respective composite systems, without relying on measurement techniques that employ ionizing radiation (e.g. x-rays). THz time-domain spectroscopy is one of the most common measurement methods that provides the spectral data from which the material parameters, such as the complex refractive index or complex conductivity, can be extracted. Those systems provide amplitude and phase information, unlike techniques based on power detection that only offer intensities, and at the same time enable broadband measurements.

With the continuous development of novel materials and composites, improved fabrication techniques and the steady evolution of THz-systems, new fields of application for the investigation of material parameters in the THz-range frequently arise. At the same time, it becomes apparent that many classical state of the art methods used for handling and extracting material parameters from the spectral measurement are reaching their limitations. They operate increasingly erroneous and can therefore not be applied unconditionally anymore.

Four of these scenarios are discussed in this work. The existing methods are evaluated in the context of the particular application and the reasons for their restrictions are determined. Based on these findings new and enhanced methods for the determination and processing of material parameters are developed, validated and assessed.

For the first application case it is shown, that the designed recursive propagation model allows the description and analysis of multilayered sample systems of arbitrary thicknesses. In contrast to this, the classical approaches fail in instances of solely thin layers or combinations of thin and thick layers, since they cannot correctly represent the multiple internal reflection inside the layered structures.

---

In the second case it is demonstrated, that the modelling of material parameters is not limited to predict the transmission properties of different material samples. Using the introduced technique, they can also be utilized to determine the system requirements that are necessary to analyze such samples.

The evaluation of the conductivity of thin layers, e.g. the 2D-material of graphene, is the third application scenario. Here, the utilization of the developed expanded thin-film approximation avoids the systematic errors that are introduced into the calculated sheet conductivities by the typical form of the approximation. Consequently, the material parameters derivable from this sheet conductivity, like the relaxation time and the chemical potential, can be determined without the effects of these errors as well.

In the fourth case, the determination of material parameters from samples with strong absorption characteristics by model-based methods is demonstrated. It is shown that material parameters with a three orders of magnitude lower mean square error, compared to the respective frequency-domain approach and the classical concept without a material-model, can be achieved by the utilization of the developed material-model-based time-domain method. Furthermore, it becomes apparent that this robustness of the time-domain method could be maintained, even if wide segments of the absorption features lie below the noise-floor.

The developed methods thereby allow overcoming the various existing limitations of the standard approaches used for the determination and evaluation of material parameters in the THz-range. Hence, the investigation of sample scenarios that were previously not accessible becomes feasible. Moreover, future fields of application of the THz-material analysis can thereby also draw on, and be built upon a more versatile set of methods and procedures.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	THz Zeitbereichs-Spektroskopie Systeme . . . . .	5
2.2	Materialeigenschaften . . . . .	10
2.2.1	Darstellungen der Materialeigenschaften . . . . .	10
2.2.2	Physikalische Materialmodelle . . . . .	12
2.2.2.1	Lorentz-Modell . . . . .	13
2.2.2.2	Debye-Modell und Doppel-Debye-Modell . . . . .	15
2.2.2.3	Drude-Modell und Kubo-Formalismus . . . . .	17
2.3	Bestimmung von Materialeigenschaften . . . . .	20
2.3.1	Brechungsindexbestimmung . . . . .	20
2.4	Rauschen und Fehlergrößen . . . . .	23
2.4.1	Transfer von Rauschen . . . . .	24
2.4.2	Fehlergrößen . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Stand von Forschung und Technik</b>	<b>29</b>
<b>4</b>	<b>Untersuchung von Mehrschichtsystemen</b>	<b>37</b>
4.1	Beschreibung der Propagationsmodellierung von Mehrschichtsystemen	37
4.1.1	Klassische Modellierungen von Mehrschichtsystemen . . . . .	38
4.1.2	Rekursive Modellierung von Mehrschichtsystemen . . . . .	41
4.2	Gegenüberstellung der Methoden zur Propagationsmodellierung . . . . .	44
4.2.1	Vergleich der ermittelten Übertragungsfunktionen . . . . .	44
4.2.2	Auswirkungen der Auswahl des Propagationsmodells auf die Materialparameterbestimmung . . . . .	54
4.2.3	Berechnungsgeschwindigkeiten der Propagationsmodelle . . . . .	59
4.3	Zwischenfazit . . . . .	62
<b>5</b>	<b>Ermittlung von Systemanforderungen durch modellierte Materialparameter</b>	<b>65</b>
5.1	Modellierung von Transmissionseigenschaften mittels effektiven Brechungsindizes und Materialmodelle . . . . .	65
5.2	Veränderung von Transmissionseigenschaften durch Feuchtigkeitsaufnahme . . . . .	66
5.3	Verifikation des Modellierungsansatzes . . . . .	69
5.4	Zwischenfazit . . . . .	73

<b>6</b>	<b>Leitfähige dünne Schichten</b>	<b>75</b>
6.1	Bestimmung der Leitfähigkeit dünner Schichten aus Transmissions- spektren . . . . .	75
6.2	Bestimmung der Leitfähigkeit von Graphenproben . . . . .	77
6.3	Erweiterung der Schichtleitfähigkeitsberechnung . . . . .	82
6.3.1	Effekte der Vernachlässigung von PMMA . . . . .	82
6.4	Erweiterte Bestimmung der Leitfähigkeit von Graphenproben . . . . .	83
6.5	Zwischenfazit . . . . .	87
<b>7</b>	<b>Modellbasierte Materialparameterbestimmung</b>	<b>91</b>
7.1	Formale Beschreibung modellbasierter Materialparameterbestimmung	92
7.2	Vergleich materialmodellbasierter Parameterbestimmung anhand si- mulierter Daten . . . . .	95
7.2.1	Erzeugung von simulierten Transienten und Rauschen . . . . .	95
7.2.2	Extraktion und Bewertung der Materialparameter . . . . .	99
7.3	Vergleich materialmodellbasierter Parameterbestimmung anhand ge- messener Daten . . . . .	110
7.3.1	Probeneigenschaften und Messschritte . . . . .	110
7.3.2	Extraktion und Bewertung der Materialparameter . . . . .	112
7.4	Zwischenfazit . . . . .	116
<b>8</b>	<b>Fazit</b>	<b>121</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>127</b>
	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>139</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>143</b>
<b>A</b>	<b>MATLAB-Code der implementierten Verfahren</b>	<b>145</b>
<b>B</b>	<b>Erweiterte Näherung der Leitfähigkeit dünner Schichten</b>	<b>163</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Bestimmung charakteristischer Materialeigenschaften einer Probensubstanz ist der Ausgangspunkt für viele Anwendungen in Wissenschaft und Technik, die sich mit der Analyse und Detektion sowohl bekannter als auch unbekannter Substanzen und Stoffgemische befassen. Die ermittelten Eigenschaften ermöglichen dabei zum einen die Ableitung weiterer Materialgrößen und physikalischer Zusammenhänge, zum anderen dienen sie als Vergleichsbasis, anhand derer sich die untersuchten Materialien und Materialkombinationen kategorisieren, wiedererkennen oder unterscheiden lassen. Solche charakteristischen Materialeigenschaften lassen sich etwa aus spektroskopischen Untersuchungen einer Probe bestimmen.

Allgemein umfasst die Spektroskopie die Beobachtung der Wechselwirkung einer zu untersuchenden Probe mit einfallender elektromagnetischer (EM) Strahlung. Dabei werden die reflektierten, die transmittierten, sowie die emittierten Strahlungskomponenten qualitativ und quantitativ erfasst. Diese Spektraldaten bilden die Grundlage für die Bestimmung der gesuchten Materialeigenschaften. Zwar wird die Spektroskopie oft mit der Untersuchung des sichtbaren Lichts assoziiert, jedoch sind spektroskopische Analysen nicht auf diesen Wellenlängen- bzw. Frequenzbereich beschränkt [1]. Durch die Verwendung unterschiedlicher Messmethoden können jeweils verschiedene Abschnitte des elektromagnetischen Spektrums analysiert werden, von der niederenergetischen Strahlung im Niederfrequenzbereich bis hin zur hochenergetischen Gammastrahlung. Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung und Evaluation von Verfahren zur Bestimmung von Materialeigenschaften aus spektroskopischen Daten im Terahertz (THz)-Bereich. Dieser Ausschnitt des elektromagnetischen Spektrums umfasst die Frequenzen von  $0,1 \text{ THz}$  bis  $10 \text{ THz}$ , was Wellenlängen zwischen  $3 \text{ mm}$  und  $0,03 \text{ mm}$  entspricht [2]. Insbesondere die Evolution von Quellen und Detektoren in diesem Frequenzbereich hat, im Verlauf der letzten 20 Jahre, den breiten Einsatz der THz-Strahlung in Anwendungsgebieten wie der Bildgebung, der Hochfrequenzbauteil-Analyse, der Bio-Analytik und der Spektroskopie ermöglicht [3–8].

Die spektroskopische Analyse von Materialien im THz-Bereich bietet eine Vielzahl an Vorteilen gegenüber Messverfahren in anderen spektralen Bereichen. Ein Großteil der typischen Verpackungsmaterialien, wie Papier, Textilien und viele Kunststoffe, weisen im THz-Bereich nur geringe Absorptionseigenschaften auf und sind nahezu transparent, während sie im optischen Bereich undurchsichtig sind. Dies ermöglicht

zum einen die Untersuchung von Verbundsystemen aus diesen Materialien, zum anderen erlaubt dies die Analyse von Proben die in verschlossenen Behältern aufbewahrt werden müssen, etwa zur Vermeidung äußerer Einflüsse auf die Probe oder zum Schutz der Umgebung vor Gefahrstoffen. Auch die Erkennung und Untersuchung versteckter verbotener Substanzen ist möglich. Gleichzeitig haben viele sicherheitsrelevante Substanzen, wie Gase und Sprengstoffe, aber auch Pharmazeutika und Betäubungsmittel, gerade im THz-Bereich eine spezifische spektrale Charakteristik, anhand derer sich ein Material, ähnlich einem Fingerabdruck, identifizieren lässt. Da THz-Strahlung nicht-ionisierend ist, ist ihr breiter Einsatz, auch bei der Untersuchung von Personen und strahlungempfindlichen Objekten, unkritisch. Auf Grund dieser Vorzüge der THz-Spektroskopie ergibt sich ein breites Feld an Einsatzmöglichkeiten für die spektroskopische Materialuntersuchung, etwa in Bereichen der Produktfertigung und Qualitätsüberwachung, der Bio-Analyse, bei Sicherheitskontrollen und bei der Gefahrstofferkennung [6, 7, 9–11].

Für die spektroskopische Erfassung der den Materialanalysen zugrunde liegenden Ausgangsdaten stehen generell verschiedene Typen von Messsystemen zur Verfügung. Dies können voll-elektronische Systeme auf Basis von Frequenzmischern und Vervielfachern sein, Systeme, welche die Differenzfrequenzbildung aus Dauerstrich-Lasern (engl. continuous-wave, CW) mit Photomischern kombinieren, sowie Messaufbauten, die thermische Detektoren, wie Bolometer und Thermoelementen, zusammen mit durchstimmbaren Quellen, wie etwa Quantenkaskadenlasern oder optisch-parametrische Oszillatoren, nutzen. Eine der verbreitetsten Messmethoden ist die THz Zeitbereichs-Spektroskopie (engl. time-domain spectroscopy, TDS) [12, 13]. Dieses Verfahren bietet den flexibelsten Zugang zu den spektralen Informationen, da es einen breiten Frequenzbereich abdeckt, der die Bandbreite elektronischer Systeme und durchstimmbarer CW-Lasersysteme weit übertrifft [14]. Anders als bei der Verwendung von Leistungsdetektoren ermöglichen TDS-Systeme dabei die Erfassung von Amplituden und Phaseninformation. Die in dieser Arbeit entworfenen Verfahren sind daher für die Nutzung in Verbindung mit Spektraldaten von TDS-Systemen konzipiert.

Um bei der Materialanalyse die Auswertungsschritte zur Kategorisierung, zur Erkennung, zum Vergleichen und zur Bewertung der Probe frei von den Einflüssen von deren geometrischen Abmessungen und des verwendeten Messsystems durchführen zu können, müssen diesbezüglich unabhängige Materialparameter, wie der komplexe Brechungsindex, die komplexe Permittivitätszahl oder verwandte Größen, aus den erfassten Messdaten extrahiert und ausgewertet werden. Bereits in den Anfängen der TDS-basierten THz-Spektroskopie in den 90er Jahren, wurden entsprechende Berechnungsverfahren entwickelt [15–17], die noch heute als Quasi-Standard verwendet werden. Mit der stetigen Entwicklung neuer und verbesserter Materialien und Materialkombinationen, neuartiger Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse und der Evolution der Messsysteme treten immer häufiger Anwendungsfälle auf, bei denen die etablierten Verfahren zur Bestimmung und Verarbeitung von Materialeigenschaften nur noch eingeschränkt eingesetzt werden können. Ihre Anwendung begrenzt die Auswertung der zur Verfügung stehenden spektralen Informationen und führt zu

---

deutlichen Fehlern bei der Extraktion von Materialparametern [18–22]. Vier dieser Fälle werden im Verlauf dieser Arbeit betrachtet.

Zu Beginn wird die Bestimmung von Materialparametern aus Mehrschichtproben betrachtet. Bei diesem Probentyp zeigt sich, dass die Standardverfahren, bei dünnen Schichtdicken und bei nahe zu allen Kombinationen aus dünnen und dicken Schichten fehlerhaft arbeiten und die Grenzen ihrer Einsatzmöglichkeiten erreichen. Die Bedeutung dieser Problematik nimmt vor allem mit dem wachsenden Interesse an der Untersuchung von Beschichtungen mittels THz-TDS [23, 24] weiter zu.

Der zweite Bereich behandelt die Anwendung von Materialeigenschaften zur Vorhersage des Einflusses einer Probe auf einfallende THz-Strahlung. Die vorhandenen Verfahren beschränken sich auf die Betrachtung des Transmissionsverhalten einer Probe, ohne die sich daraus ergebenden Erfordernisse an ein Messsystem zu berücksichtigen. Gerade die Bestimmung solcher Systemanforderungen ist jedoch für den zunehmenden, anwendungsbezogenen Einsatz und die Realisierungen solcher Systeme, etwa für die zuvor genannte Untersuchung von Beschichtungen, von großer Relevanz.

Der dritte Fall diskutiert die Bestimmung der Leitfähigkeit sehr dünner Schichten. Hierbei liegt der Fokus auf der Untersuchung von Graphen. Dieses aktuell stark im Forschungsfokus stehende 2D-Material stellt nicht nur auf Grund seiner atomar dünnen Schichtdicke einen hohen Anspruch an die Messsysteme. Auch die klassischen Methoden zur Berechnung der Leitfähigkeit aus THz-TDS-Daten stoßen an ihre Grenzen. Ein Teil der Annahmen, die diesen Methoden zugrunde liegt wird nicht mehr erfüllt, was zu Fehlern in den ermittelten Materialeigenschaften führt.

Das vierte Anwendungsgebiet umfasst die Bestimmung der Materialparameter von Substanzen mit resonanten Absorptionscharakteristika. Diese Analysen liefern die *spektralen Fingerabdrücke*, die für die Detektion und die Wiedererkennung von Materialien erforderlich sind. Dementsprechend ist eine korrekte Extraktion der Materialeigenschaften von elementarer Bedeutung für die zuvor beschriebenen Einsatzgebiete in der Sicherheitsüberwachung und der Gefahrstofferkennung. Die Standardverfahren stoßen jedoch bei starken Absorptionslinien und dem damit verbunden niedrigen Signal-Rausch-Verhältnis (engl. signal-to-noise ratio, SNR) an ihre Grenzen und arbeiten zunehmend unzuverlässig und fehlerbehaftet. Dadurch wird der auswertbare spektrale Bereich deutlich auf Abschnitte mit höherem SNR eingeschränkt und die Charakteristika können nur unvollständig erfasst werden.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, die aufgeführten Limitierungen bei der Bestimmung der THz-Materialeigenschaften für die verschiedenen Anwendungsszenarien zu überwinden. Zu diesem Zweck werden die Grenzen der bestehenden Verfahren evaluiert, die jeweiligen Ursachen für diese Einschränkungen ergründet und anhand dieser Erkenntnisse neue und erweiterte Methoden zur Parameterextraktion und Handhabung von Materialeigenschaften entwickelt und getestet. Die Beschreibung der jeweiligen Problemstellungen und Lösungswege, sowie die Präsentation der erzielten Ergebnisse erfolgen im weiteren Verlauf dieser Arbeit entlang der nachfolgenden Struktur. Im Anschluss an diese Einleitung werden zunächst in Kapitel 2 die allgemeinen Grundlagen der THz-TDS Messtechnik und Definitionen der Materialeigenschaften beschrie-

ben. Dabei werden der Aufbau und die Funktionsweise dieser Standardmesstechnik der THz-Spektroskopie dargelegt und die elementaren Aspekte und Hintergründe der Untersuchung von Materialeigenschaften im THz-Bereich erläutert. Dem folgt in Kapitel 3 die Betrachtung des Standes von Forschung und Technik in den hier behandelten Anwendungsgebieten der THz-Materialcharakterisierung. In Kapitel 4 werden die Prinzipien der Standardverfahren bei der Untersuchung von Mehrschichtsystemen beschrieben, der Grund für deren Einschränkungen untersucht und der in dieser Arbeit entwickelte rekursive Ansatz dargestellt. Dieser wird den etablierten Verfahren gegenübergestellt und bezüglich der Genauigkeit in der Beschreibung von Übertragungsfunktionen, den Fehlern bei der Bestimmung von Materialparametern und der benötigten Rechenzeiten mit diesen verglichen. Die Ermittlung von Systemanforderungen durch modellierte Materialeigenschaften wird in Kapitel 5 behandelt. Zu diesem Zweck wird als Ausgangspunkt das typische Vorgehen zur Prognose der Transmissionseigenschaften einer aus einem Materialgemisch bestehenden Probe vorgestellt. Anschließend wird die darauf basierende Erweiterung zur Prognose von Systemanforderungen beschrieben und durch den Vergleich mit tatsächlichen Systemparametern und Messwerten verifiziert. Die Bestimmung der Leitfähigkeit von Graphen wird in Kapitel 6 untersucht. Dabei wird zunächst die Standardform der Dünnschichtnäherung zur Leitfähigkeitsbestimmung hergeleitet und auf verschiedene Messdaten angewandt, sowie die Möglichkeit der Bestimmung weiterer Materialgrößen durch den Fit eines Materialmodells gezeigt. Auf Basis der anschließenden Bestimmung von Fehlerquellen und systematischen Einschränkungen folgt die Entwicklung der erweiterten Dünnschichtnäherung und deren Beurteilung anhand der Auswertung der mit dieser Methode bestimmten Leitfähigkeiten. Das Anwendungsgebiet der modellbasierten Materialparameterbestimmung von Proben mit starken Absorptionscharakteristika wird in Kapitel 7 analysiert. Einleitend wird das Funktionsprinzip der modellbasierten Parameterbestimmung im Frequenzbereich beschrieben. Dem folgt die Vorstellung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten modellbasierten Zeitbereichsmethode. Die Leistungsfähigkeit der beiden modellbasierten Ansätze und des klassischen Ansatz ohne Materialmodell wird im Anschluss untersucht. Zu diesem Zweck werden die Verfahren jeweils auf simulierte und gemessene Datensätze angewandt und die Fehler der extrahierten Materialeigenschaften für verschiedene SNR-Szenarien verglichen und ausgewertet. Basierend auf diesen Ergebnissen werden die Ursachen für Unterschiede in der Leistungsfähigkeit diskutiert. In Kapitel 8 werden alle Ergebnisse zusammengefasst, die erzielten Verbesserungen bei der Bestimmung und Handhabung von Materialeigenschaften eingeordnet und zukünftige Entwicklungsschritte angeregt.

# Kapitel 2

## Grundlagen

Ausgangspunkt für die breitbandige Untersuchung von Materialien und deren Eigenschaften im THz-Bereich sind spektroskopische Messungen mittels TDS-Systemen. Diese Messsysteme liefern die grundlegenden Transientendaten und die daraus ableitbaren spektralen Informationen, aus denen die Materialeigenschaften einer untersuchten Probe, etwa durch die in dieser Arbeit entwickelten und analysierten Verfahren, bestimmt werden können. Daher werden im folgenden Kapitel zunächst die Funktionsprinzipien und Realisierungsformen von TDS-Systemen erläutert. Anschließend werden die zu untersuchenden Materialeigenschaften definiert und verschiedene physikalische Materialmodelle vorgestellt, die diese Materialeigenschaften auf Basis der zugrunde liegenden physikalischen Prozesse beschreiben. Die typische Vorgehensweise zur Bestimmung dieser Materialparameter aus den TDS-Messdaten wird darauf folgend erläutert. Abschließend werden verschiedene Fehlergrößen der ermittelten Parameter als Vergleichsbasis eingeführt und der formale Transfer von Rauscheinflüssen im Zeitbereich in den Frequenzbereich dargestellt.

### 2.1 THz Zeitbereichs-Spektroskopie Systeme

Die THz-TDS-Messtechnik ist, auf Grund der großen erreichbaren Bandbreiten und des zeitaufgelösten, kohärenten Messprinzips, eines der wichtigsten Instrumente zur spektralen Materialanalyse im THz-Bereich [25, 26]. Im Folgenden wird zunächst der allgemeine Aufbau und das Funktionsprinzip dieses Verfahrens, das zu Beginn der 1990er Jahre vorgestellt wurde [27–30], erläutert. Anschließend werden verschiedene Realisierungsmöglichkeiten von TDS-Systemen beschrieben und die Eigenschaften des im Rahmen dieser Arbeit genutzten Systems, dessen Aufbau in Abbildung 2.1 skizziert ist, vorgestellt.

Ausgangspunkt für die TDS-Systeme ist ein Femtosekundenlaser, dessen ultrakurze Pulse zur Erzeugung der Breitband-THz-Pulse sowie deren Detektion genutzt werden. Je nach verwendetem Lasertyp (z.B. Titan-Saphir, Faserlaser) können diese Laser optische Pulse mit einer Dauer von etwa 100 fs bis herab zu wenigen Femtosekunden erreichen. Über (nicht-dispersive) Spiegel werden die Pulse zunächst zu einem Strahlteiler geführt. Dort werden sie jeweils in einen Abfragepuls (engl. probe pulse) und einen Anregepuls (engl. pump pulse) aufgeteilt. Der Anregepuls wird über weitere

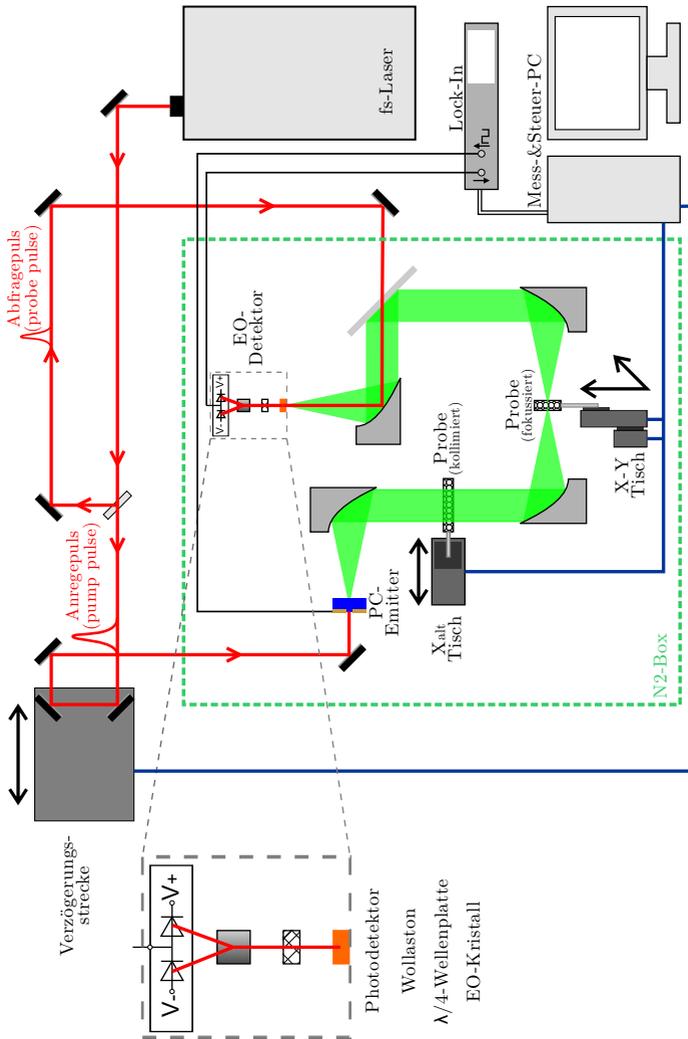


Abb. 2.1: Schema des verwendeten THz-TDS Systems.

Spiegel zum THz-Emitter gelenkt und erzeugt dort den THz-Puls, dessen Pulslänge im Pikosekundenbereich liegt. Mittels THz-Optikkomponenten wird dieser Puls kollimiert oder fokussiert, durch den Probenraum geführt und anschließend auf den THz-Detektor fokussiert. Der Abfragepuls wird über einen zweiten optischen Pfad, dessen optische Weglänge der gemeinsamen Pfadstrecke des Anregepulses und des THz-Pulses entspricht, ebenfalls zum Detektor gelenkt und fragt dort die Feldstärke des THz-Pulses zum Zeitpunkt der gemeinsamen Überlappung ab. Durch die Änderung der Pfadlängen des Anrege- oder Abfragepulses lässt sich dieser Abtastzeitpunkt verschieben, wodurch der zeitliche Verlauf der Feldstärke des THz-Pulses sequentiell abgetastet werden kann und somit die THz-Transiente erfasst wird.

TDS-Systeme können in unterschiedlichen Anordnungen aufgebaut werden. Die gängigste Form ist der Transmissionsaufbau, wie beispielsweise in Abbildung 2.1 gezeigt. Der generierte THz-Puls wird dabei auf die zu messende Probe gelenkt, durchdringt diese und wird nach dem Austritt durch den Detektor erfasst. In dieser Konfiguration interagiert die THz-Strahlung mit der Probe über deren gesamte Dicke, wodurch höhere Empfindlichkeiten erreicht werden können [31]. Die Reflexionsanordnung ist eine alternative Aufbauform, die insbesondere in Fällen eingesetzt werden kann, in denen eine Transmissionsmessung nicht möglich ist, etwa auf Grund von sehr starken Absorptionseigenschaften der Probe oder eines verwendeten Trägermaterials. Hierbei können Aufbauten für verschiedene Einfallswinkel realisiert werden [32, 33]. Bei der Umsetzung eines senkrechten Einfalls wird der im Emitter erzeugte Puls über einen THz-Strahlteiler mit einem Teilungsverhältnis vom 50:50 auf die Probe geleitet, dort von dieser zurück in Richtung des Strahlteilers reflektiert und weiter auf den Detektor geführt. Die Notwendigkeit des Strahlteilers schränkt die zur Messung verfügbare THz-Strahlung stark ein, da an diesem bereits im Falle einer ideal reflektierenden Probe, 75% der am Emitter generierten Leistung durch den zweifachen Durchgang verloren gehen. Weiterhin ist die Erfassung der Systemreferenzmessung, die für den Abgleich der Probenmessung erforderlich ist, in der Reflexionsanordnung wesentlich aufwendiger als im Transmissionsfall. Während für diese Messung bei Transmission lediglich die Probe aus dem THz-Strahlpfad entfernt werden muss, ist bei Reflexion der Austausch der Probe gegen einen idealen Reflektor, beispielsweise einen Metallspiegel, erforderlich. Dieser muss unter hohem Positionierungsaufwand mit Mikrometergenauigkeit an die Stelle der Probe gebracht werden, um relative Phasenfehler zwischen Referenzmessung und Probenmessung zu vermeiden. Bei Reflexionsmessungen unter nicht senkrechtem Einfall entfällt der Strahlteiler, da Einfalls- und Reflexionsrichtung verschieden sind, jedoch ist die Anforderung an die exakte Positionierung der Probe und des Referenzreflektors noch größer. Ein Versatz beeinflusst nicht nur die relative Phase, sondern führt gleichzeitig zu einer Verschiebung des Strahlpfades des reflektierten THz-Pulses, sodass dieser fehlerhaft auf dem Detektor abgebildet wird und nicht korrekt erfasst werden kann.

Die Emitter und Detektoren von TDS-Systemen können durch unterschiedliche Techniken realisiert werden. Photokonduktive (engl. photoconductive, PC) Emitter und elektrooptische (EO) Emitter sind die gebräuchlichsten THz-Emittertypen in TDS-Systemen. Kernkomponente des PC-Emitters ist ein mit Elektroden versehener Halb-

leiterkristall (z.B. Galliumarsenid (GaAs)). Durch eine an den Elektroden angelegte Vorspannung bildet sich im Kristall ein elektrisches Feld aus. Die Einstrahlung des fs-Laserpulses zwischen den beiden Elektroden generiert freie Ladungsträger, die durch das elektrische Feld beschleunigt werden, wodurch ein schnell ansteigender Strompuls entsteht. Dieser Strompuls induziert die Abstrahlung eines elektromagnetischen Pulses, dessen Spektrum sich bis in den THz-Bereich erstreckt [34, 35].

Der EO-Emitter nutzt das Prinzip der optischen Gleichrichtung zur Erzeugung von THz-Strahlung. Dabei erfolgt die Mischung der Frequenzkomponenten des spektral breitbandigen fs-Laserpulses in einem nichtlinearen EO-Kristall. Neben den Summenfrequenzen entstehen bei diesem Mischvorgang auch Differenzfrequenzen, die bis in den THz-Bereich hineinreichen. Dieses Verfahren ermöglicht die Erzeugung sehr breitbandiger Pulse von 100 THz und darüber hinaus [33, 36]. Auf Grund der Ineffizienz dieser Technik, nur ein Teil der einfallenden Laserleistung wird durch den Mischprozess in THz Frequenzkomponenten umgesetzt [5], erreicht diese ohne den zusätzlichen Einsatz von Verstärkerlasern jedoch nur geringe THz-Feldstärken, sodass meist die PC-Emitter vorgezogen werden [37].

Wie die Emitter können auch die Detektoren in photokonduktiver oder elektrooptischer Form realisiert werden [28, 38]. Die Funktionsweise des PC-Detektors ist der des Emitters sehr ähnlich. Auch hier erzeugt die Einstrahlung des fs-Laserpulses freie Ladungsträger. Das zu diesem Zeitpunkt einfallende THz-Feld induziert dann einen proportionalen Strom, der über die Elektroden, die nun nicht vorgespannt sind, gemessen werden kann. Auf Grund der kurzen Lebensdauer der durch den Abfragepuls angeregten freien Ladungsträger wird nur der Abschnitt des THz-Pulses abgetastet, der zu diesem Zeitpunkt an dem Detektor anliegt. Mittels der Änderung der optischen Weglängen lässt sich die Verzögerung zwischen THz-Puls und Abfragepuls anpassen, wodurch ein entsprechend anderer Zeit-Abschnitt erfasst wird. Die gesamte THz-Pulsform kann somit durch die schrittweise Weglängenänderung und Abtastung bestimmt werden.

Bei EO-Detektoren wird der Pockels-Effekt in einem elektrooptischen Kristall genutzt [27, 35, 39–42]. Dabei induziert das einfallende THz-Feld eine Doppelbrechung in diesem isotropen, nicht-linearen Kristall (z.B.: Zinktellurid (ZnTe), Galliumphosphid (GaP), ...), die proportional zur Feldstärke ist. Der gleichzeitig durch den Kristall propagierende, linear polarisierte Abfragepuls erfährt eine Polarisationsänderung proportional zum THz-Feld und tritt elliptisch polarisiert aus dem Kristall aus. Unter Verwendung eines Wollaston-Prismas wird der Abfragepuls schließlich in beide Polarisationskomponenten aufgeteilt und diese auf die Photodioden eines differenziellen Photodetektors geführt. Die dort erzeugte Stromdifferenz ist proportional zu der Polarisationsänderung, also gleichzeitig proportional zum THz-Feld. Auch bei diesem Detektionsverfahren kann die THz-Pulsform durch die schrittweise Änderung der optischen Wegstrecke erfasst werden. Durch die damit festgelegte Verzögerung zwischen den beiden Pulsen wird jeweils der Abschnitt des THz-Pulses ausgewählt, der mit dem Abfragepuls durch den Kristall copropagiert und über die Polarisationsänderung erfasst wird. Der Vorteil des EO-Detektor gegenüber dem PC-Detektor ist die über einen weiten spektralen Bereich flache Frequenzantwort [35].

Mit THz-Linsen und parabolischen Spiegeln stehen auch für die Fokussierung und Kollimation der THz-Strahlung verschiedene Optionen zur Verfügung [43, 44]. Die Vorteile der THz-Linsen, die typischerweise aus Silizium, Teflon oder hochdichtem Polyethylen bestehen, sind die erreichbaren kurzen Fokuslängen und die lineare Strahlführung, wodurch sich kompakte Messanordnungen erreichen lassen, und die Justage weniger fehleranfällig ist. Nachteilig sind die Reflexionsverluste an den Grenzflächen und die Absorption innerhalb der Linse, wodurch die verfügbare THz-Leistung und Bandbreite beschränkt wird [44]. Zudem führen Effekte wie die chromatische Aberration und Dispersion, die bei Linsen in Abhängigkeit von dem verwendeten Material auftretenden können, vor allem bei breitbandigen Anwendungen zu frequenzabhängigen Fokussierungsfehlern [45]. Im Gegensatz dazu bieten goldbeschichtete, paraboloidale Metallspiegel die Möglichkeit einer nahezu verlustfreien Strahlführung über eine Bandbreite, die vom Mikrowellenbereich bis ins Sichtbare reicht. Zwar ist die Justage der (off-axis) parabolischen Spiegel auf Grund ihres Abbildungsverhalten aufwendiger, für breitbandige spektrale Untersuchungen sind sie jedoch besser geeignet.

Das im Rahmen dieser Arbeit genutzte System ist entsprechend des in Abbildung 2.1 dargestellten Schemas aufgebaut [20]. Zwar bieten kommerzielle Anbieter inzwischen kompakte, portable Komplettsysteme an, jedoch ermöglichen aus Einzelkomponenten aufgebaute Laborsysteme, wie das im Folgenden beschriebene, eine höhere Flexibilität, da sie entsprechend der Messanforderung besser rekonfiguriert und erweitert werden können. Der Titan-Saphir Femtosekundenlaser liefert Pulse mit einer Dauer von 20 fs, einer Mittenwellenlänge von 800 nm, einer Wiederholrate von 85 MHz und einer Leistung von etwa 300 mW. Diese werden über dielektrische Spiegel zu einem Folienstrahlteiler (engl. pellicle beamsplitter, PBS) gelenkt und dort in die Anregungs- und Abfragepulse aufgeteilt. Die optische Verzögerungsstrecke ist hier als Teil des Anregungspfad realisiert. Die Erzeugung der THz-Pulse erfolgt durch einen photo-konduktiven Emitter (GaAs). Die keulenförmig abgestrahlten THz-Pulse werden über goldbeschichtete, paraboloidale Aluminiumspiegel zunächst kollimiert und dann auf einen Zwischenfokus fokussiert. Eine Probe kann zur Messung in diesem Fokuspunkt oder im kollimierten Strahlabschnitt platziert werden. Über einen weiteren Parabolspiegel erfolgt nach dem Zwischenfokus eine erneute Kollimation des THz-Pulses. Dieser wird dann, über ein Glassubstrat mit einer Beschichtung aus Indium-Zinn-Oxid (engl. indium tin oxide, ITO), auf einen vierten paraboloiden Spiegel gelenkt und schließlich auf den Detektor fokussiert. ITO ist im THz-Bereich stark reflektiv, jedoch im Optischen und Infraroten transparent. Dadurch lässt sich der Abfragepuls in das System einkoppeln, mit dem THz-Puls überlagern und zum Detektor führen. Der Detektor ist hier in der elektrooptischen Variante realisiert und verwendet einen 265  $\mu\text{m}$  dicken Gallium-Phosphit (GaP)-Kristall. Der Differenzstrom des Photodetektors wird durch einen Transimpedanzverstärker vorverstärkt und von einem Lock-In-Verstärker gemessen. Die für die Lock-In-Messtechnik erforderliche Modulation des THz-Signals erfolgt über eine entsprechende Modulation der Vorspannung des Emitters, sodass kein Chopper (rotierende Sektorblenden) benötigt wird. Da es sich bei dem erfassten Wert um eine dem Feld proportionale Größe handelt, erfolgt im Weiteren die Angabe der Feldstärke in der Einheit [a.u.] (willkürliche/beliebige

Einheit, engl. arbitrary unit). Mittels motorisierter Positionierungssysteme kann eine Probe durch den Messfokuspunkt oder den kollimierten Strahl bewegt werden. Damit wird zum einen das Abrastern einer Probe ermöglicht [20], zum anderen können auch verschiedene Proben zusammen angebracht und ohne manuelles Eingreifen nacheinander spektroskopiert werden. Durch Herausbewegen der Probe aus dem Strahlpfad kann zudem direkt die Referenzmessung erfolgen. Der gesamte THz-Pfad ist von einer Acrylglasbox umgeben, die für eine Messung mit trockenem Stickstoff geflutet wird. Dadurch wird die Umgebungsluft aus dem Messaufbau verdrängt, sodass die Luftfeuchte und die damit einhergehende Absorption stark reduziert werden. Ein Messrechner steuert das Positionierungssystem und die Verzögerungsstrecke sowie die Datenerfassung durch den Lock-in-Verstärker. Aus den Verzögerungszeiten und den dazu korrespondierenden Messwerten erstellt der Rechner abschließend die THz-Transiente. Mit dem hier beschriebenen Messsystem lassen sich Spektren mit einer Maximalfrequenz von bis zu  $6,6 \text{ THz}$  erfassen [20].

## 2.2 Materialeigenschaften

Um die spektralen Eigenschaften von Materialproben vergleichen, katalogisieren oder automatisch wiedererkennen zu können, ist es erforderlich, diese Eigenschaften unabhängig vom Messsystem, der Messanordnung und den Probenabmessungen auszudrücken. Diese allgemeingültige Beschreibung eines Materials kann durch Materialeigenschaften, wie etwa dem komplexen Brechungsindex, erfolgen. Daher werden im Folgenden der komplexe Brechungsindex, sowie von diesem ableitbare Größen wie die komplexe Permittivitätszahl und die komplexe Leitfähigkeit eingeführt und beschrieben.

### 2.2.1 Darstellungen der Materialeigenschaften

Der komplexe Brechungsindex  $\eta$  ist ein Materialparameter, der die frequenzabhängigen Eigenschaften eines Mediums beschreibt [1] und damit dessen Wechselwirkung mit einer EM-Welle. Das elektrische Feld einer ebenen, monochromatischen Welle der Amplitude  $\hat{E}_0$ , die durch ein Medium entlang der Strecke  $z$  propagiert, wird durch

$$E(z,t) = \hat{E}_0 \exp(i2\pi ft) \exp\left(-i \frac{\eta(f)2\pi f}{c_0} z\right) \quad (2.1)$$

$$= E_0(t) \exp\left(-i \frac{\eta(f)2\pi f}{c_0} z\right) \quad (2.2)$$

beschrieben, wobei  $E_0(t)$  das Wechselfeld zu Beginn der Propagation repräsentiert,  $\eta$  den komplexen Brechungsindex und  $c_0$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Im Frequenzbereich wird die Änderung des Feldes nach dem Zurücklegen der Strecke  $z$  in

einem Material entsprechend über die Relation

$$E(z, f) = E_0(f) \exp\left(-i \frac{\eta(f) 2\pi f}{c_0} z\right). \quad (2.3)$$

dargestellt [46]. Die Änderungen der jeweiligen Frequenzkomponente eines Feldes wird demzufolge, neben der Strecke, hauptsächlich durch den komplexen Brechungsindex  $\eta$  bestimmt. Dieser ist durch den Realteil  $n$  und den Imaginärteil  $\kappa$  in der Form

$$\eta(f) = n(f) - i\kappa(f) \quad (2.4)$$

definiert. Der Realteil beschreibt die Relation zwischen der Phasengeschwindigkeit der Welle in dem Medium und ihrer entsprechenden Phasengeschwindigkeit im Vakuum [1]. Der Extinktionskoeffizient  $\kappa$  beschreibt die Abschwächung der Welle beim Durchgang durch das Medium und lässt sich direkt in den häufig genutzten Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  überführen. Gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz wird die Abschwächung der Strahlungsintensität  $I_0$  über die Strecke  $z$  beschrieben als

$$I(z, f) = I_0(f) \cdot \exp(-\alpha(f)z). \quad (2.5)$$

Da die Strahlungsintensität weiterhin proportional zum Betragsquadrat der elektrischen Feldstärke ist, lässt sich die Intensitätsabnahme, unter Verwendung von Gleichung (2.3), auch darstellen als

$$I(z, f) \propto |E(z, f)|^2 = |E_0(f)|^2 \cdot \exp\left(-\frac{2\kappa(f) 2\pi f}{c_0} z\right), \quad (2.6)$$

sodass sich für  $\alpha$  und  $\kappa$  die Beziehung

$$\alpha(f) = \kappa(f) \frac{4\pi f}{c_0} \quad (2.7)$$

ergibt [47].

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit der Materialeigenschaften ergibt sich durch die komplexe Permittivitätszahl  $\varepsilon$ . Sofern, wie im Weiteren, nicht-magnetische Materialien vorausgesetzt werden können, lässt sich die Permittivitätszahl direkt aus dem Quadrat des komplexen Brechungsindex berechnen. Mit

$$\varepsilon(f) = \varepsilon'(f) - i\varepsilon''(f) = \eta(f)^2 = (n(f) - i\kappa(f))^2 \quad (2.8)$$

ergibt sich für den Realteil der Permittivitätszahl

$$\varepsilon'(f) = n(f)^2 - \kappa(f)^2 \quad (2.9)$$

und für den Imaginärteil

$$\varepsilon''(f) = 2n(f)\kappa(f). \quad (2.10)$$

In entsprechender Weise lassen sich die Komponenten des komplexen Brechungsindex aus der Permittivitätszahl bestimmen, mit

$$n(f) = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \sqrt{\varepsilon''(f)^2 + \varepsilon'(f)^2} + \varepsilon'(f) \right)} \quad (2.11)$$

und

$$k(f) = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \sqrt{\varepsilon''(f)^2 + \varepsilon'(f)^2} - \varepsilon'(f) \right)}. \quad (2.12)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (2.8)-(2.12) lassen sich typische Darstellungen der Materialparameter ineinander überführen, etwa zum Abgleich mit Referenzdaten. Zudem zeigen die engen Beziehungen, dass sich formale, physikalische Beschreibungen der einen Größe auf die entsprechend andere übertragen lassen. Während dielektrische Materialien typischerweise durch den komplexen Brechungsindex und die komplexe Permittivitätszahl beschrieben werden, erfolgt dies bei leitenden Materialien durch die komplexe Leitfähigkeit<sup>1</sup>

$$\varsigma(f) = \varsigma'(f) - i\varsigma''(f). \quad (2.13)$$

Über die Beziehung

$$\varepsilon(f) = 1 - i \frac{\varsigma(f)}{2\pi f \varepsilon_0} \quad (2.14)$$

lässt sich diese mit den bereits genannten Materialparametern verknüpfen [44, 48]. Für sehr dünne, leitfähige Schichten der Dicke  $l$  wird die Angabe der Schichtleitfähigkeit [49], meist im Bezug auf quadratische Flächen, verwendet. Diese Schichtleitfähigkeit  $\varsigma_{\square}$ , gekennzeichnet mit einem Quadratsymbol im Index, steht zur Leitfähigkeit  $\varsigma$  in der Relation

$$\varsigma_{\square} = \varsigma \cdot l. \quad (2.15)$$

Die Maßeinheit der Schichtleitfähigkeit entspricht formal der Einheit *Siemens* [ $S$ ], wird jedoch, um den Bezug auf die leitfähigen quadratischen Flächen zu verdeutlichen und die Angabe von der eines (Volumen-)Leitwerts zu differenzieren, häufig mit der einheitenlosen Ergänzung *pro Quadrat* (*vom engl.: per square*) als *Siemens pro Quadrat* [ $S/\square$ ] angegeben.

## 2.2.2 Physikalische Materialmodelle

Die zuvor beschriebenen Materialparameter werden durch physikalische Prozesse bestimmt, die der Interaktion eines Mediums mit einer EM-Welle zugrunde liegen. Dies kann etwa die Anregung von Elektronen, Ionen oder Molekülen durch ein elektrisches Wechselfeld und die daraus resultierenden Schwingungsprozesse in dem Material

---

<sup>1</sup>Die Leitfähigkeit wird hier abweichend von der typischerweise verwendeten Schreibweise des "Sigma" durch die Variation  $\varsigma$  dargestellt, um diese von der im Weiteren eingeführten Standardabweichung  $\sigma$  zu differenzieren.

sein [50]. Im Folgenden wird eine Auswahl an physikalischen Materialmodellen vorgestellt, welche die Materialparameter eines Mediums auf Basis von mathematischen Repräsentationen dieser Prozesse beschreiben.

### 2.2.2.1 Lorentz-Modell

Resonante Absorptionscharakteristika von Materialien sind von besonderem Interesse für spektroskopische Untersuchungen, da die Resonanzen einerseits einen spektralen „Fingerabdruck“ zur Identifizierung von Substanzen liefern [51, 52] und andererseits, bei bekannten Substanzen, die Bestimmung von Herstellungs- und Qualitätsunterschieden ermöglichen [20, 53]. Wie in [54] dargestellt ist, sind im THz-Bereich je nach Materialtyp und Aggregatzustand verschiedene Schwingungsmechanismen relevant. Für Gase sind dies zum einen Molekülrotationen, zu anderen, wie auch für Flüssigkeiten, die Dehnung und Torsion von Wasserstoffbindungen. In Festkörpern werden intermolekulare Schwingungen angeregt, die zu niederfrequenten Bindungsschwingungen und Phononenschwingungen in Kristallen führen. Ein in der THz-Spektroskopie gängiges Modell zur Darstellung der Schwingungen in einem dielektrischen Festkörper, und damit der resonanten Absorptionen, ist das Lorentzsche Oszillatormodell [11, 55, 56]. Eine typische Herleitung des Modells basiert auf der Betrachtung der Auslenkung der Elektronen der Gitteratome eines Festkörpers in einem elektrischen Feld und der daraus resultierende Ausbildung von elektrischen Dipolen, der elektronischen Polarisation [47, 50]. Die Bewegungsgleichung

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega'_0 x = qE_{\text{lokal}} \exp(i\omega t) \quad (2.16)$$

beschreibt die durch das zeitlich periodische Feld mit der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$  angeregte Schwingung des Elektrons mit der Masse  $m$  und der Ladung  $q = -e$ . Diese wird durch die gleichzeitige Schwingung des Dipols und der damit einhergehenden Energieabstrahlung gedämpft. Dementsprechend ist die Kreisfrequenz des ungedämpften Oszillators  $\omega'_0$  und die Dämpfungskonstante  $\gamma$ , die zur Relaxationszeit in der Beziehung  $\tau = \frac{1}{\gamma}$  steht.  $E_{\text{lokal}}$  beschreibt die Amplitude des Wechselfeldes, das am Ort des Gitteratoms wirkt. Für den stationären Zustand ergibt sich damit für die Auslenkung  $x$  des Elektrons

$$x = \frac{q}{m} \frac{1}{\omega'^2_0 - \omega^2 + i\gamma\omega} E_{\text{lokal}} \quad (2.17)$$

Mit dem daraus folgenden elektrischen Dipolmoment des Atoms

$$p = qx = \varepsilon_0 \psi E_{\text{lokal}} \quad (2.18)$$

ergibt sich aus den Gleichungen (2.17) und (2.18) die Polarisierbarkeit

$$\psi(\omega) = \frac{q^2}{m\varepsilon_0} \frac{1}{\omega'^2_0 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.19)$$

Mit der nach der Permittivitätszahl aufgelösten Clausius-Mossottischen Gleichung

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{N_V \psi(\omega)}{1 - \frac{1}{3} N_V \psi(\omega)}, \quad (2.20)$$

für eine Anzahl  $N_V$  dieser gleichartigen Oszillatoren je Volumeneinheit, erhält man durch Einsetzen von (2.19)

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{N_V q^2}{m \varepsilon_0} \frac{1}{\omega_0'^2 - \omega^2 + i \gamma \omega - \frac{1}{3} N_V \frac{q^2}{m \varepsilon_0}} \quad (2.21)$$

$$= 1 + \frac{N_V q^2}{m \varepsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i \gamma \omega}. \quad (2.22)$$

Entsprechend lässt sich Gleichung (2.21) für verschiedene beitragende Oszillatortypen, etwa mit unterschiedlichen Resonanzfrequenzen, erweitern und in der Form

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_a \frac{P_{La}^2}{\omega_{0a}^2 - \omega^2 + i \gamma_a \omega} \quad (2.23)$$

mit

$$P_{La}^2 = \frac{N_{Va} q^2}{m \varepsilon_0} A_a \quad (2.24)$$

darstellen. Dabei beschreibt die Ergänzung  $\varepsilon_\infty - 1$  die konstanten, hochfrequenten Beiträge zur Permittivitätszahl [55, 56]. Die Anteile der individuellen Oszillatortypen  $a$  werden durch die jeweilige Dämpfungskonstante  $\gamma_a$ , die Resonanzkreisfrequenz  $\omega_{0a}$ , den Gewichtungsfaktor  $A_a$  und die Anzahl der beteiligter Teilchen pro Volumeneinheit  $N_{Va}$  bestimmt. Durch die Anpassung der Größen in Gleichung (2.24) lässt sich diese Beschreibung der Schwingungen von Elektronen auf weitere Fälle, etwa Moleküle, erweitern. Für die meisten Anwendungen dieser Formel im THz-Bereich ist die Verwendung der Zusammenfassung dieser Größen als Stärke des Oszillators  $P_{La}^2$  ausreichend [11, 20, 55]. Unter Berücksichtigung von Gleichung (2.8), und als Funktion der Frequenz ausgedrückt, lässt sich Gleichung (2.23) schließlich darstellen als

$$\eta(f)^2 = \varepsilon(f) = \varepsilon_\infty + \sum_a \frac{P_{La}^2}{(2\pi f_{0a})^2 - (2\pi f)^2 + i \gamma_a 2\pi f}. \quad (2.25)$$

Das in Gleichung (2.25) ausgedrückte Lorentzsche Oszillatormodell liefert somit ein physikalisches Materialmodell, welches den komplexen Brechungsindex eines Materials mit resonanten Absorptionscharakteristika durch die Konstanten  $\varepsilon_\infty$ ,  $\gamma_a$ ,  $f_{0a}$  und  $P_{La}$  beschreibt. In Abbildung 2.2 sind der mittels des Lorentz-Modells berechnete Brechungsindex und Extinktionskoeffizient für den beispielhaften Fall eines Materials mit vier resonanten Absorptionen dargestellt.

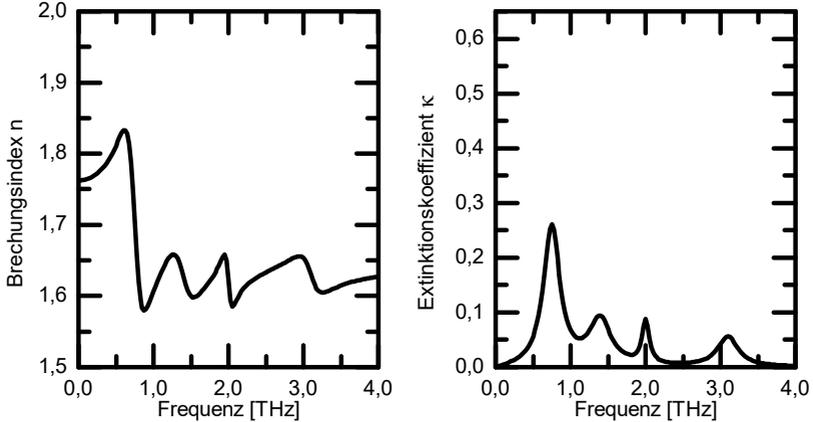


Abb. 2.2: Beispielhafte Darstellung des Brechungsindex(links) und Extinktionskoeffizienten (recht) eines durch das Lorentz Modell beschriebenen Materials mit vier resonanten Absorptionen.

### 2.2.2.2 Debye-Modell und Doppel-Debye-Modell

Eine häufig genutzte Beschreibungsform der dielektrischen Eigenschaften polarer, nicht-leitenden Flüssigkeiten, die insbesondere in der Untersuchung biologischer Proben relevant sind [57, 58], ist die Darstellung dielektrischer Relaxationsprozesse durch das Debye-Modell [32, 44].

Grundlage des Modells sind die Betrachtungen der in einem solchen Medium durch ein einfallendes elektrisches Feld hervorgerufenen Polarisation und das verzögerte Eintreten von Polarisationsänderungen bei einer Änderung des Feldes. Die Gesamtpolarisation  $P$  setzt sich dabei, bei einem abrupt auftretenden elektrischen Feld, aus der nahezu instantanen elektronischen Antwort  $P_1$  und der dipolaren Antwort  $P_2$  zusammen. Letzter beschreibt die verlangsamte Reorientierung der Dipolmomente durch zufällige, thermische Fluktuation [32, 59]. Mit der Relaxationszeit  $\tau$  und der Voraussetzung, dass sich die Änderungsrate von  $P_2$  proportional zu der Entfernung der Gesamtpolarisation zum stationären Zustand verhält, erhält man

$$\frac{dP_2}{dt} = \frac{P - P_1 - P_2}{\tau} \quad (2.26)$$

und die Lösung

$$P_2(t) = (P - P_1) \left(1 - \exp(-t\tau^{-1})\right) \quad (2.27)$$

für ein zum Zeitpunkt  $t = 0$  plötzlich eingeschaltetes Feld. Für ein harmonisches Feld in der Form

$$E(t) = E_0 \exp(i\omega t) \quad (2.28)$$

und der Definition der stationären Gesamtpolarisation für  $\omega \rightarrow 0$

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon_S - 1) E \quad (2.29)$$

und die elektronische Polarisation

$$P_1 = \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) E \quad (2.30)$$

erhält man entsprechend

$$\frac{dP_2}{dt} = \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)}{\tau_D} E_0 \exp i\omega t - \frac{P_2}{\tau} \quad (2.31)$$

und

$$P_2(t) = \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau} E(t). \quad (2.32)$$

Mit der Beziehung

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon_S - 1) E = P_1 + P_2 \quad (2.33)$$

zwischen dem angelegten Feld und der damit verursachten Polarisation ergibt sich daraus schließlich, durch Einsetzen von Gleichungen (2.30) und (2.32), die komplexe Permittivitätszahl

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau}. \quad (2.34)$$

Der Darstellung in Gleichung (2.25) folgend gilt entsprechend für den komplexen Brechungsindex als Funktion der Frequenz  $f$  der Beziehung

$$\eta(f)^2 = \varepsilon(f) = \varepsilon'(f) - i\varepsilon''(f) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)}{1 + i2\pi f\tau}. \quad (2.35)$$

Dieses Modell beschreibt den Effekt eines einzelnen Relaxationsprozesses. Treten mehrere solcher Prozesse in einem Material auf, kann das Modell, durch die entsprechende additive Verknüpfung der einzelnen Debye-Prozesse, zu einem Doppel-Debye<sup>2</sup> oder Multi-Debye-Modell in der Form

$$\varepsilon(f) = \varepsilon_\infty + \sum_{v=1}^V \frac{(\varepsilon_v - \varepsilon_{v+1})}{1 + i2\pi f\tau_v} \quad (2.36)$$

---

<sup>2</sup>Die englische Bezeichnung *Double-Debye* wird teilweise auch in der deutschsprachigen Literatur verwendet.

mit  $\varepsilon_1 = \varepsilon_s$  und  $\varepsilon_{V+1} = \varepsilon_\infty$  erweitert werden.

Durch das Doppel-Debye-Modell nach Liebe [60] lässt sich beispielsweise die Permittivitätszahl von Wasser im THz-Bereich, auf Basis empirisch ermittelter Materialgrößen, für verschiedenen Temperaturen  $T_C$  modellieren [61]. Das Modell hat die Form

$$\varepsilon(f) = \varepsilon_2 + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_1)}{1 + i \frac{f}{\gamma_1}} + \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{1 + i \frac{f}{\gamma_2}} \quad (2.37)$$

mit den Größen

$$\begin{aligned} \varepsilon_s &= 77,66 - 103,3 \cdot \theta \\ \varepsilon_1 &= 0,0671 \cdot \varepsilon_s \\ \gamma_1 &= \left( (20,20 + 146,4 \cdot \theta + 316 \cdot \theta^2) \text{GHz} \right) \\ \varepsilon_2 &= 3,52 + 7,52 \cdot \theta \\ \gamma_2 &= 39,8 \cdot \gamma_1, \end{aligned} \quad (2.38)$$

wobei durch

$$\theta = 1 - \frac{300}{273,15 + T_C / ^\circ C} \quad (2.39)$$

die Temperaturabhängigkeit eingeführt wird. Abbildung 2.3 zeigt exemplarisch die Werte des komplexen Brechungsindex für Wasser bei 20 °C.

### 2.2.2.3 Drude-Modell und Kubo-Formalismus

Das Drude-Modell wird typischerweise für die Beschreibung der Leitfähigkeit von Leitern und dotierten Halbleitern angewandt, wobei der Effekt eines einfallenden Feldes auf deren freie Elektronen betrachtet wird. Dieses Modell kann analog zu den Schritten in Abschnitt 2.2.2.1 bestimmt werden. Da es sich hier um quasifreie Elektronen handelt, entfällt jedoch die mit  $\omega'_0$  oszillierende Komponente aus Gleichung (2.16), die Dämpfung wird über die Relaxationszeit  $\tau$  in der Form  $1/\tau$  ausgedrückt [50]. Somit erhält man die Bewegungsgleichung

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} = qE \exp(i\omega t) \quad (2.40)$$

für leitfähige Materialien und entsprechend dem Vorgehen aus Abschnitt 2.2.2.1 folgend ergibt sich dann für die komplexe Permittivitätszahl

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\left( \frac{N_L q^2}{\varepsilon_0 m} \right)}{-\omega^2 + \frac{i\omega}{\tau}} = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 - \frac{i\omega}{\tau}} \quad (2.41)$$

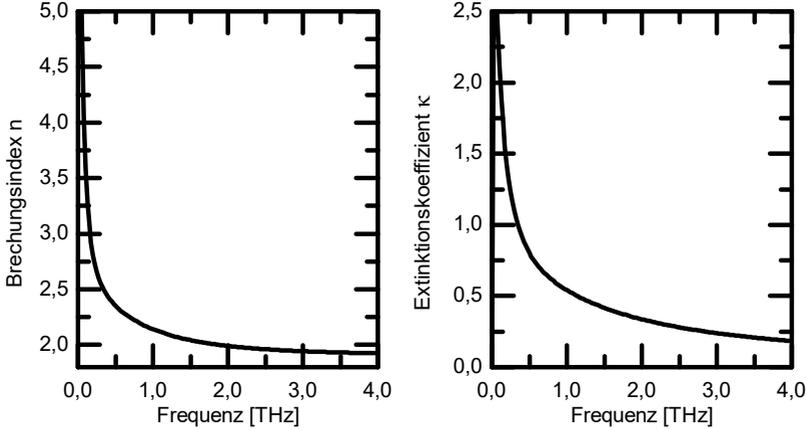


Abb. 2.3: Mit dem Doppel-Debye-Modell nach Liebe berechneter Brechungsindex (links) und Extinktionskoeffizient (rechts) von Wasser bei 20 °C.

und für den komplexen Brechungsindex in Abhängigkeit von der Frequenz  $f$

$$\eta(f)^2 = \varepsilon(f) = \varepsilon'(f) - i\varepsilon''(f) = 1 - \frac{\omega_P^2}{(2\pi f)^2 - \frac{i2\pi f}{\tau}}, \quad (2.42)$$

wobei  $\omega_P$  die Plasmafrequenz und  $N_L$  die Anzahl der Ladungsträger beschreibt [1]. Die Leitfähigkeit kann dann durch Gleichsetzen und Umformen der Gleichungen (2.42) und (2.14) bestimmt werden als

$$\varsigma(f) = \frac{\varepsilon_0 \omega_P^2}{i2\pi f + \frac{1}{\tau}}. \quad (2.43)$$

Abbildung 2.4 zeigt die komplexe Leitfähigkeit für eine angenommene Plasmafrequenz  $\omega_P = 4,95 \text{ THz}$  und eine Relaxationszeit  $\tau = 0,5 \text{ ps}$ . Diese Darstellung der Leitfähigkeit bezieht sich auf dreidimensionale Materialien und die Bewegungen der Ladungsträger in deren Volumen. Für zweidimensionale Materialien ist diese Beschreibung daher ungeeignet, und eine Modellierung unter Berücksichtigung der besonderen Eigenschaften eines 2D-Materials ist sinnvoll. Bei diesen Materialien steht insbesondere Graphen, eine einzelnen Lage von Kohlenstoffatomen in einer ebenen, zweidimensionalen, hexagonalen Anordnung, im Fokus aktueller Forschung [62]. Eine typische Darstellung der *Schicht*leitfähigkeit von Graphen erfolgt

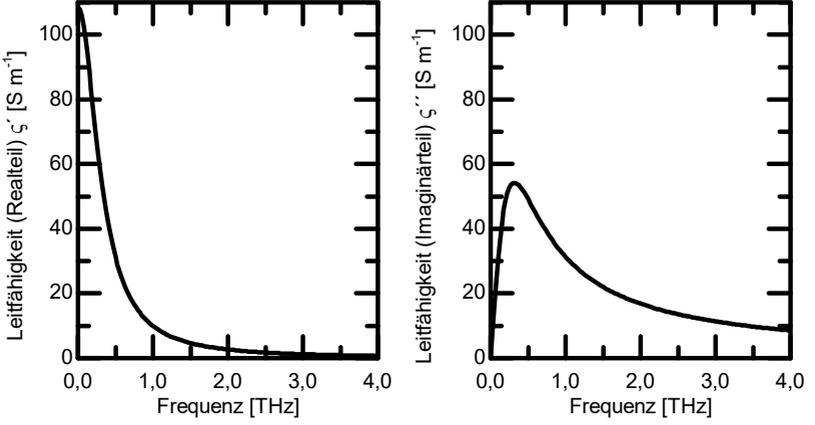


Abb. 2.4: Durch das Drude-Modell exemplarisch berechneter Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der komplexen Leitfähigkeit für die Plasmafrequenz  $\omega_p = 4,95 \text{ THz}$  und die Relaxationszeit  $\tau = 0,5 \text{ ps}$ .

auf Basis des Kubo-Formalismus [63, 64], in der Form

$$\begin{aligned} \zeta_{\square}(\omega) = & \frac{ie^2 (\omega - i\tau^{-1})}{\pi\hbar^2} \\ & \left[ \frac{1}{(\omega - i\tau^{-1})^2} \int_0^{\infty} W \left( \frac{\partial f_{Fermi}(W)}{\partial W} - \frac{\partial f_{Fermi}(-W)}{\partial W} \right) dW \right. \\ & \left. - \int_0^{\infty} \frac{f_{Fermi}(-W) - f_{Fermi}(W)}{(\omega - i\tau^{-1})^2 - 4(W/\hbar)^2} dW \right], \quad (2.44) \end{aligned}$$

mit der Energie  $W$ , der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ , der reduzierten Planck-Konstanten  $\hbar$  und der Fermi-Dirac-Verteilung

$$f_{Fermi}(W) = \left( \exp \left( \frac{W - \mu_c}{k_B T} \right) + 1 \right)^{-1}. \quad (2.45)$$

Das erste Integral beschreibt die Intra-Band-Leitfähigkeit, das zweite die Inter-Band-Leitfähigkeit. Für den THz-Bereich kann der Inter-Band-Anteil vernachlässigt werden [65, 66], und für eine einzelne Graphenschicht mit dem chemischen Potential  $\mu_c$  erhält

man

$$\varsigma_{\square}(\omega) = \frac{2e^2}{\pi\hbar} \frac{k_B T}{\hbar} \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{\mu_c}{2k_B T} \right) \right] \frac{1}{\tau^{-1} + i\omega} \quad (2.46)$$

und entsprechend

$$\varsigma_{\square}(f) = \frac{2e^2}{\pi\hbar} \frac{k_B T}{\hbar} \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{\mu_c}{2k_B T} \right) \right] \frac{1}{\tau^{-1} + i2\pi f}. \quad (2.47)$$

Der Vergleich mit Gleichung (2.43) zeigt direkt den drudeartigen Verlauf der Leitfähigkeit von Graphen, jedoch ist diese zusätzlich von dem chemischen Potential abhängig, welches beispielsweise aus einer Dotierung des Substrats oder einem angelegtem Potential entsteht.

## 2.3 Bestimmung von Materialeigenschaften

Spektroskopiesysteme, wie das zuvor vorgestellte TDS-System, ermöglichen keine direkte Bestimmung der gesuchten Materialeigenschaften einer Probe, sondern stellen Informationen über das Transmissions-, Reflexions-, oder Absorptionsverhalten, etwa in Form des transmittierten elektrischen Feldes, bereit. Die Materialeigenschaften müssen aus diesen Messwerten extrahiert werden. Die dafür erforderlichen, grundlegenden Techniken und Vorgehensweisen werden im Folgenden beschrieben.

### 2.3.1 Brechungsindexbestimmung

Um den komplexen Brechungsindex einer Probe aus der gemessenen Transiente, und dem daraus bestimmten Spektrum, zu extrahieren ist es erforderlich, den Einfluss der Probe auf die einfallende THz-Strahlung  $E_0$  in Abhängigkeit von diesem Materialparameter in Form eines Propagationsmodells darzustellen. Dies erfolgt typischerweise durch eine formale Beschreibung der Übertragungsfunktion  $T_P$  [15]. Im Frequenzbereich ist diese als das Verhältnis des Feldes  $E_P$ , das durch die Probe transmittiert wurde, in Bezug zu der dazugehörigen Referenzmessung ohne Probe  $E_B$  definiert. Diese Felder sind äquivalent zu dem Produkt der jeweiligen absoluten Übertragungsfunktionen der Probe  $H_P$  und der Referenz  $H_B$  und dem einfallenden Feld  $E_0$ . Somit erhält man die Beziehung

$$T_P(f) = \frac{E_P(f)}{E_B(f)} = \frac{H_P(f) \cdot E_0(f)}{H_B(f) \cdot E_0(f)}. \quad (2.48)$$

Die Übertragungsfunktion einer Probe wird durch die Übergänge der EM-Wellen an den Grenzflächen der Probe und die Propagation durch die Probe bestimmt. Abbildung 2.5 zeigt beispielhaft den einfachsten Fall einer Probe  $b$ , die von dem Medium  $a$ , etwa Luft, umgeben ist. Entsprechend Gleichung (2.3) lässt sich die Propagation

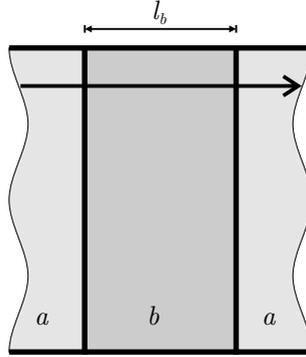


Abb. 2.5: Schema einer optisch dicken Probenschicht  $b$ , umgeben von einem Medium  $a$ .

durch die Materialschicht  $b$  mit der bekannten Dicke  $l_b$  und dem komplexen Brechungsindex  $\eta_b$  durch den Ausbreitungskoeffizienten

$$p_b(f, l_b) = \exp\left(-i \frac{\eta_b(f) 2\pi f l_b}{c_0}\right) \quad (2.49)$$

ausdrücken. Die Effekte an den Grenzflächen werden durch die Fresnelschen Formeln, die auf den Stetigkeitsbedingungen von EM-Wellen an Materialübergängen basieren, beschrieben [1, 67]. Für den Übergang von Material  $a$  nach Material  $b$  gilt dann für den transmittierten Anteil  $E_T$  des einfallenden Feldes  $E_0$

$$\begin{aligned} \frac{E_T^S(f)}{E_0(f)} &= t_{a,b}^S(f) = \frac{2\eta_a(f) \cos(\alpha)}{\eta_a(f) \cos(\alpha) + \eta_b(f) \cos(\beta)} \\ \frac{E_T^P(f)}{E_0(f)} &= t_{a,b}^P(f) = \frac{2\eta_a(f) \cos(\alpha)}{\eta_a(f) \cos(\beta) + \eta_b(f) \cos(\alpha)} \end{aligned} \quad (2.50)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{E_R^S(f)}{E_0(f)} &= r_{a,b}^S(f) = \frac{\eta_a(f) \cos(\alpha) - \eta_b(f) \cos(\beta)}{\eta_a(f) \cos(\alpha) + \eta_b(f) \cos(\beta)} \\ \frac{E_R^P(f)}{E_0(f)} &= r_{a,b}^P(f) = \frac{\eta_a(f) \cos(\alpha) - \eta_b(f) \cos(\beta)}{\eta_a(f) \cos(\beta) + \eta_b(f) \cos(\alpha)} \end{aligned} \quad (2.51)$$

für den reflektierten Anteil  $E_R$ . Dabei Kennzeichen  $S$  und  $P$  die zur Einfallsebene senkrechten und parallelen Komponenten,  $\alpha$  den Einfallswinkel und  $\beta$  den Brechungswinkel. Für den im Weiteren vorausgesetzten senkrechten Einfall, können die Transmissions- und Reflexionskoeffizienten aus den Gleichungen (2.50) und (2.51) zu

$$t_{a,b}(f) = \frac{2 \cdot \eta_a(f)}{\eta_a(f) + \eta_b(f)} \quad (2.52)$$

und

$$r_{a,b}(f) = \frac{\eta_a(f) - \eta_b(f)}{\eta_a(f) + \eta_b(f)} \quad (2.53)$$

vereinfacht werden [1].

Die mathematisch modellierte absolute Übertragungsfunktion der in Abbildung 2.5 dargestellten Probe kann somit in der Form

$$H_{P\_mod}(f) = t_{a,b}(f)p_b(f,l_b)t_{b,a}(f) \quad (2.54)$$

ausgedrückt werden. Interne Reflexionen werden dabei nicht berücksichtigt. Auf die Handhabung der Reflexionen und von mehreren Schichten wird in Abschnitt 4.1 eingegangen. Für die Referenz ohne Probe gilt analog zu (2.54)

$$H_{B\_mod}(f) = t_{a,a}(f)p_a(f,l_b)t_{a,a}(f). \quad (2.55)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (2.54) und (2.55) in Gleichung (2.48) erhält man schließlich die modellierte Übertragungsfunktion

$$T_{P\_mod}(f) = \frac{t_{a,b}(f) \cdot p_b(f,l_b) \cdot t_{b,a}(f)}{t_{a,a}(f) \cdot p_a(f,l_b) \cdot t_{a,a}(f)}. \quad (2.56)$$

Gleichzeitig lässt sich die Übertragungsfunktion auch durch  $E_{P\_mess}$  und  $E_{B\_mess}$ , die Fouriertransformierten der mit einem TDS-System gemessenen Proben- und Referenztransienten, entsprechend Gleichung (2.48), in der Form

$$T_{P\_mess}(f) = \frac{E_{P\_mess}(f)}{E_{B\_mess}(f)} \quad (2.57)$$

bestimmen. Mit dem Gleichsetzen dieser Gleichung mit (2.56) und dem Einsetzen von (2.52) und (2.49) folgt dann

$$\begin{aligned} \frac{E_{P\_mess}(f)}{E_{B\_mess}(f)} = \frac{H_{P\_mod}(f)}{H_{B\_mod}(f)} &= \frac{2\eta_a(f)}{\eta_a(f) + \eta_b(f)} \cdot \exp\left(-i\eta_b(f)\frac{2\pi fl_b}{c_0}\right) \\ &\cdot \frac{2\eta_b(f)}{\eta_b(f) + \eta_a(f)} \cdot \exp\left(-i\eta_a(f)\frac{2\pi fl_b}{c_0}\right)^{-1}. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Durch das Lösen von Gleichung (2.58) lässt sich dann der zu den Messwerten gehörende komplexe Brechungsindex bestimmen. Es ist direkt ersichtlich, dass dies nur numerisch erfolgen kann und keine uneingeschränkte, analytische Lösung möglich ist [15]. Ein typisches Verfahren ist dabei die Minimierung der Differenz zwischen der gemessenen und der modellierten Übertragungsfunktionen für die Amplitude

$$\Delta T_{P\_amp}(f) = \left| T_{P\_mod}(f) \right| - \left| T_{P\_mess}(f) \right| \quad (2.59)$$

und die Phase

$$\Delta T_{P\_arg}(f) = \arg \left( T_{P\_mod}(f) \right) - \arg \left( T_{P\_mess}(f) \right) \quad (2.60)$$

durch Anpassung des komplexen Brechungsindex des Propagationsmodells. Dabei beschreibt  $\arg(T)$  die unwrapped Phase. Das Unwrapping ist notwendig, um die Mehrdeutigkeit der typischen Phasendarstellung der Diskreten Fourier-Transformation (DFT) zu entfernen. Der Phasenwinkel wird üblicherweise in dem Intervall zwischen  $-\pi$  und  $\pi$  dargestellt. Bei Phasenwerten die größer als  $\pm\pi$  sind, treten ein Phasensprung und ein Vorzeichenwechsel auf, wie dies beispielhaft in Abbildung 2.6 gezeigt wird. Da etwa die Werte  $-1,5\pi$  und  $-3,5\pi$  beide als  $0,5\pi$  dargestellt werden, ist keine eindeutige Bestimmung der Phasenwerte möglich. Das unwrapping Verfahren untersucht die Phasenänderung aufeinanderfolgender Datenpunkte und addiert bei Phasenänderungen, die  $\pi$  überschreiten,  $\pm m2\pi$  zu den darauf folgenden Phasenwerten, wobei  $m$  ganzzahlig ist. Für die Phase aus Abbildung 2.6 (links) ergibt sich damit die in Abbildung 2.6 rechts dargestellte unwrapped Phase mit eindeutigen Phasenwerten [68].

## 2.4 Rauschen und Fehlergrößen

Die vergleichende Untersuchung von verschiedenen Ansätzen zur Bestimmung von Materialparametern erfordert die Anwendung von Vergleichsgrößen, um die Qualität und Leistungsfähigkeit der Methoden gegenüberstellen zu können. Dies kann über die im Folgenden definierten Fehlergrößen erreicht werden. Einen entscheidenden Einfluss auf diese Fehlergrößen, insbesondere im Kontext von praktischen Messsituationen, besitzt das Auftreten von Rauschen. Da die Messungen von TDS-Systemen im Zeitbereich erfolgen, typische Methoden zur Parameterextraktion jedoch im Frequenzbereich arbeiten, wird zunächst der Transfer von Rauschen aus dem Zeitbereich in den Frequenzbereich beschrieben und im Anschluss verschiedene Fehlergrößen definiert. Dies ermöglicht die Untersuchung der Einflüsse des im Zeitbereich erfassten Rauschens auf die Extraktionsverfahren im Frequenzbereich.

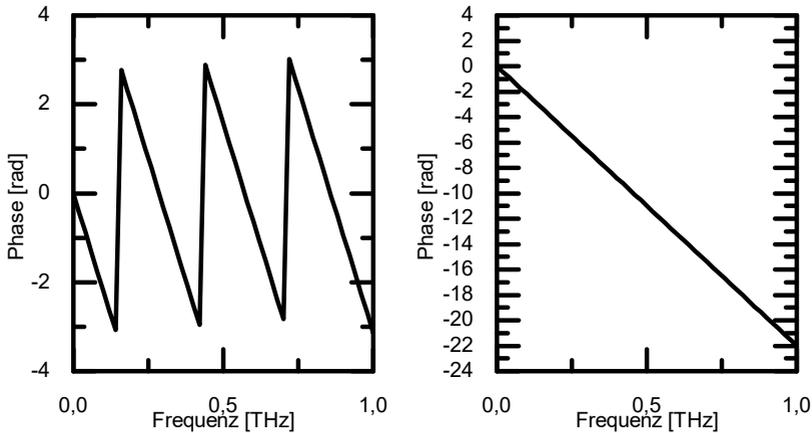


Abb. 2.6: Beispielhafte Darstellung der Phase in normaler (links) und unwrapped Form (rechts).

### 2.4.1 Transfer von Rauschen

Im Folgenden wird zunächst in allgemeiner Form der Transfer der Standardabweichung  $\sigma$  (engl.: standard deviation, STD)<sup>3</sup> von Zeitbereich-Daten, welche ein Ausdruck des durch das Rauschen verursachten Fehlers ist, in den Frequenzbereich entsprechend [69, 70] hergeleitet. Im Anschluss wird diese allgemeine Darstellung auf den Anwendungsfall der THz-TDS-Messung angepasst.

Für eine allgemeine Funktion  $f$  mit den Eingangsgrößen  $x_1, x_2, \dots$  wird die Ausgangsgröße  $y$  durch

$$y = f(x_1, x_2, \dots) \quad (2.61)$$

und deren Mittelwert, unter der Voraussetzung voneinander unabhängiger Eingangsgrößen mit normalverteilter Unsicherheit, durch

$$\bar{y} = f(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots) \quad (2.62)$$

beschrieben. Unter Verwendung einer Taylorreihenentwicklung kann die Unsicherheit der Ausgangsgröße, auf Grund der Unsicherheit der Eingangsgrößen  $x_{1m} - \bar{x}_1, x_{2m} -$

<sup>3</sup>Die Standardabweichung wird in der folgenden Herleitung zunächst in quadrierter Form  $\sigma^2$ , also der Varianz, dargestellt, um eine kompaktere Darstellung der Formeln, ohne Quadratwurzeln, zu erreichen.

$\bar{x}_2, \dots$ , als

$$y_m - \bar{y} \approx (x_{1m} - \bar{x}_1) \frac{\partial f(\bar{x}_1)}{\partial x_1} + (x_{2m} - \bar{x}_2) \frac{\partial f(\bar{x}_2)}{\partial x_2} + \dots \quad (2.63)$$

genähert werden. Für eine Menge von  $M$  Messungen ergibt sich für die gewichtete Summe der Quadrate

$$\begin{aligned} & \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M (y_m - \bar{y})^2 \quad (2.64) \\ & \approx \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \left[ (x_{1m} - \bar{x}_1) \frac{\partial f(\bar{x}_1)}{\partial x_1} + (x_{2m} - \bar{x}_2) \frac{\partial f(\bar{x}_2)}{\partial x_2} + \dots \right]^2 \\ & = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M (x_{1m} - \bar{x}_1)^2 \left( \frac{\partial f(\bar{x}_1)}{\partial x_1} \right)^2 \\ & \quad + \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M (x_{2m} - \bar{x}_2)^2 \left( \frac{\partial f(\bar{x}_2)}{\partial x_2} \right)^2 \\ & \quad + \frac{2}{M} \sum_{m=1}^M (x_{1m} - \bar{x}_1) (x_{2m} - \bar{x}_2) \frac{\partial f(\bar{x}_1)}{\partial x_1} \frac{\partial f(\bar{x}_2)}{\partial x_2} + \dots \end{aligned}$$

Dieser Zusammenhang lässt sich durch die Varianz in der Form

$$\sigma_y^2 = \sigma_{x_1}^2 \left( \frac{\partial f(\bar{x}_1)}{\partial x_1} \right)^2 + \sigma_{x_2}^2 \left( \frac{\partial f(\bar{x}_2)}{\partial x_2} \right)^2 + 2\sigma_{x_1 x_2}^2 \frac{\partial f(\bar{x}_1)}{\partial x_1} \frac{\partial f(\bar{x}_2)}{\partial x_2} + \dots \quad (2.65)$$

und im Falle unabhängiger Eingangsgrößen als

$$\sigma_y^2 = \sigma_{x_1}^2 \left( \frac{\partial f(\bar{x}_1)}{\partial x_1} \right)^2 + \sigma_{x_2}^2 \left( \frac{\partial f(\bar{x}_2)}{\partial x_2} \right)^2 + \dots \quad (2.66)$$

ausdrücken.

Für eine Funktion  $z = g(x)$  mit den gleichen Eingangswerten  $x_1, x_2, \dots$  können die Gleichungen (2.63) und (2.66) in gleicher Weise angewendet werden, sodass man entsprechend

$$z_m - \bar{z} \approx (x_{1m} - \bar{x}_1) \frac{\partial g(\bar{x}_1)}{\partial x_1} + (x_{2m} - \bar{x}_2) \frac{\partial g(\bar{x}_2)}{\partial x_2} + \dots, \quad (2.67)$$

$$\sigma_z^2 = \sigma_{x_1}^2 \left( \frac{\partial g(\bar{x}_1)}{\partial x_1} \right)^2 + \sigma_{x_2}^2 \left( \frac{\partial g(\bar{x}_2)}{\partial x_2} \right)^2 + 2\sigma_{x_1 x_2}^2 \frac{\partial g(\bar{x}_1)}{\partial x_1} \frac{\partial g(\bar{x}_2)}{\partial x_2} + \dots \quad (2.68)$$

und

$$\sigma_z^2 = \sigma_{x_1}^2 \left( \frac{\partial g(\bar{x}_1)}{\partial x_1} \right)^2 + \sigma_{x_2}^2 \left( \frac{\partial g(\bar{x}_2)}{\partial x_2} \right)^2 + \dots \quad (2.69)$$

erhält. Die Multiplikation der Abweichungen nach (2.63) und (2.67) resultiert dann in

$$\begin{aligned} (y_m - \bar{y})(z_m - \bar{z}) &= (x_{1m} - \bar{x}_1) \frac{\partial f(\bar{x}_1)}{\partial x_1} \frac{\partial g(\bar{x}_1)}{\partial x_1} \\ &\quad + (x_{2m} - \bar{x}_2) \frac{\partial f(\bar{x}_2)}{\partial x_2} \frac{\partial g(\bar{x}_2)}{\partial x_2} + \dots \\ &+ (x_{1m} - \bar{x}_1)(x_{2m} - \bar{x}_2) \left( \frac{\partial f(\bar{x}_1)}{\partial x_1} \frac{\partial g(\bar{x}_2)}{\partial x_2} + \frac{\partial f(\bar{x}_2)}{\partial x_2} \frac{\partial g(\bar{x}_1)}{\partial x_1} \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.70)$$

Entsprechend der Vorgehensweise aus den Gleichungen (2.64) und (2.66) ergibt sich, unter Beibehaltung der Unabhängigkeitsbedingung der Eingangsgrößen,

$$\sigma_{yz}^2 = \sigma_{x_1}^2 \left( \frac{\partial f(\bar{x}_1)}{\partial x_1} \right) \left( \frac{\partial g(\bar{x}_1)}{\partial x_1} \right) + \sigma_{x_2}^2 \left( \frac{\partial f(\bar{x}_2)}{\partial x_2} \right) \left( \frac{\partial g(\bar{x}_2)}{\partial x_2} \right) + \dots \quad (2.71)$$

Gleichung (2.71) drückt die Kovarianz der beiden individuellen Funktion  $y$  und  $z$  aus. Diese Beschreibungen der Abhängigkeiten der Standardabweichung bzw. Varianz einer Funktion von den Standardabweichungen der Eingangswerte lässt sich nun auf die Messungen von TDS-Systemen und deren Verarbeitung anwenden. Für die Transiente

$$E(t_k) = E(kT_i) \quad (2.72)$$

mit dem Abtastintervall  $T_i$  und dem Zeitindex  $k$ , sowie der dazugehörigen Standardabweichung

$$\sigma_E(t_k) = \sigma_E(kT_i), \quad (2.73)$$

können die Gleichungen (2.66) und (2.71) jeweils auf den Real- and Imaginärteil der Diskreten Fourier-Transformierten dieser Transiente angewandt werden. Damit ergeben sich die Varianzen

$$\sigma_{ER}^2(f) = \sum_{k=0}^{N-1} \cos^2(2\pi f k T_i) \sigma_E^2(k), \quad (2.74)$$

$$\sigma_{E_I}^2(f) = \sum_{k=0}^{N-1} \sin^2(2\pi f k T_i) \sigma_E^2(k) \quad (2.75)$$

und die Kovarianz

$$\sigma_{E_R E_I}^2(f) = -\frac{1}{2} \sum_{k=0}^{N-1} \sin(4\pi f k T_i) \sigma_E^2(k). \quad (2.76)$$

Diese Formeln beschreiben den Transfer der Rauscheinflüsse, ausgedrückt durch die Standardabweichung, aus dem Zeitbereich in den Frequenzbereich.

Darauf basierend können für die Amplitude und Phase, definiert als

$$|E(f)| = \sqrt{E_R(f)^2 + E_I(f)^2} \quad (2.77)$$

und

$$E\angle(f) = \arctan(E_I(f)/E_R(f)) \quad (2.78)$$

die Varianzen

$$\begin{aligned} \sigma_{|E|}^2(f) = \frac{1}{|E(f)|^2} & \left[ E_R(f)^2 \sigma_{E_R}^2(f) + E_I(f)^2 \sigma_{E_I}^2(f) \right. \\ & \left. + E_R(f)E_I(f) \sigma_{E_R E_I}^2(f) \right] \end{aligned} \quad (2.79)$$

und

$$\begin{aligned} \sigma_{E\angle}^2(f) = \frac{1}{|E(f)|^4} & \left[ E_I(f)^2 \sigma_{E_R}^2(f) + E_R(f)^2 \sigma_{E_I}^2(f) \right. \\ & \left. - E_R(f)E_I(f) \sigma_{E_R E_I}^2(f) \right] \end{aligned} \quad (2.80)$$

bestimmt werden. Durch Einsetzen der Ergebnisse aus (2.74), (2.75) und (2.76) in (2.79) und (2.80) lassen sich die Varianzen durch die Varianz der Eingangsdaten und deren Fourier Transformaten ausdrücken als

$$\sigma_{|E|}^2(f) = \frac{1}{|E(f)|^2} \sum_{k=0}^{N-1} \left( [E_R(f) \cos(2\pi f k T_i) - E_I(f) \sin(2\pi f k T_i)]^2 \sigma_E^2(k) \right) \quad (2.81)$$

und

$$\sigma_{E\angle}^2(f) = \frac{1}{|E(f)|^4} \sum_{k=0}^{N-1} \left( [E_I(f) \cos(2\pi f k T_i) + E_R(f) \sin(2\pi f k T_i)]^2 \sigma_E^2(k) \right). \quad (2.82)$$

Der Definition des spektralen Signal-Rausch-Verhältnisses (engl. signal-to-noise ratio, SNR) aus [71]

$$SNR(f) = \frac{|E(f)|}{\sigma_{|E|}(f)} \quad (2.83)$$

folgend kann dieses direkt aus dem Ergebnis der Gleichung (2.81) und der Amplitude (2.77) bestimmt werden.

## 2.4.2 Fehlergrößen

Eine Möglichkeit, die Qualität der extrahierten Materialparameter, wie etwa dem komplexen Brechungsindex, zu bestimmen und zu vergleichen ist die Ermittlung von deren mittleren quadratischen Fehlern (engl. mean square error, MSE). Dazu werden die Abweichungen der numerisch berechneten Werte  $n_{Probe}$  und  $\kappa_{Probe}$  zu Referenzwerten  $n_{ref}$  und  $\kappa_{ref}$ , typischerweise Literaturwerte oder vordefinierte Simulationswerte, in der Form

$$MSE = \sum_{l=1}^L \frac{(n_{Probe}(l) - n_{ref}(l))^2}{2L} + \sum_{l=1}^L \frac{(\kappa_{Probe}(l) - \kappa_{ref}(l))^2}{2L} \quad (2.84)$$

für  $L$  betrachtete Frequenzpunkte ausgewertet. Der MSE bietet somit eine globale Kenngröße für den Fehler der berechneten Materialparameter. Diese Fehlerdarstellung kann durch die Untersuchung des relativen Fehlers der Parameter an jedem individuellem Frequenzpunkt ergänzt werden. Dieser ist für den Fall des komplexen Brechungsindex definiert als

$$\delta_n(f) = \left| 1 - \frac{n_{Probe}(f)}{n_{ref}(f)} \right| \quad (2.85)$$

und

$$\delta_\kappa(f) = \left| 1 - \frac{\kappa_{Probe}(f)}{\kappa_{ref}(f)} \right|. \quad (2.86)$$

Der relative Fehler stellt direkte Information darüber bereit, in welchen spektralen Abschnitten verstärkt Fehler auftreten. Diese Erkenntnisse können dann direkt mit dem dazugehörigen SNR (Gleichung (2.83)), und somit dessen Einfluss auf die Materialparameterextraktion, verknüpft werden.

## Kapitel 3

### Stand von Forschung und Technik

Mit der Einführung von THz-TDS Anfang der 90er Jahre [30] ergaben sich neue Möglichkeiten zur Charakterisierung von Materialeigenschaften. Verfahren wie die FTIR-Spektroskopie (Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie) erfassen nur Feldintensitäten, sodass daraus nur Größen wie der Absorptionskoeffizient ermittelt werden können. Um etwa den Brechungsindex zu erhalten, ist die Anwendung der Kramers-Kronig Beziehung erforderlich. Diese kann aufgrund der nicht-unendlichen Bandbreite realer Messsysteme nur in genäherter Form genutzt werden, sodass die extrahierten Werte von den tatsächlichen abweichen können [72]. Die kohärente THz-TDS Messtechnik stellt dagegen, auf Basis der erfassten THz-Transiente, die Amplituden- und Phasenwerte bereit. Aus diesen Werten lassen sich die Materialparameter, etwa in Form des komplexe Brechungsindex, bestimmen.

Die gängigsten und häufig zitierten Vorgehensweisen zur Bestimmung von Parametern wurden von Duvillaret et al. [15,73] und darauf aufbauend von Dorney et al. und Pupeza et al. [16,74] dargestellt. Diese Methoden verwenden Propagationsmodelle, um die Interaktion einer THz-Welle mit einer Probe in Form einer Übertragungsfunktion, in Abhängigkeit von dem komplexen Brechungsindex, zu beschreiben (siehe Abschnitt 2.3). Die Ausgangswerte der Übertragungsfunktion und die gemessenen Werte werden verglichen. Durch numerische Verfahren werden die Werte des komplexen Brechungsindex bestimmt, bei denen die beste Übereinstimmung erreicht wird, und diese somit dem Brechungsindex der Probe entsprechen. Während die genannten Veröffentlichungen unterschiedliche Konzepte, etwa zur Implementierung des numerischen Optimierungsverfahren oder weiterführender Verarbeitungsschritte, präsentieren, entsprechen die Methoden zur Erstellung der Propagationsmodelle dem von Duvillaret et al. in [15] beschriebenen Verfahren. Diese enthalten auch Methoden zur Handhabung von Mehrschichtsystemen und Mehrfachreflexion in einer Probe. Etwa die Nutzung von Fensterfunktion zur zeitlichen Separierung der durch Reflexionen verursachten Echos und die Einführung von Fabry-Pérot-Termen zu deren formaler Beschreibung und Einbeziehung in das Propagationsmodell. Da dieses Verfahren viele der gängigsten Messsituation erfasst, hat es sich als Standardmethode in der THz-Spektroskopie etabliert [12,13,21,44]. Durch dieses Standardverfahren werden jedoch Fälle dünner Mehrschichtsysteme nicht vollständig dargestellt. In diesen Systemen treten Kombinationen von Ausbreitungspfaden auf, etwa durch Rücktransmissionen in vorhergehende Schichten und deren erneute Reflexion in Ausbreitungsrichtung, die

in der typischen Modellierung nicht berücksichtigt werden. Eine weitere Beschreibung der Propagation, die daher Anwendung findet, ist die aus der Optik übernommene Transfermatrix-Methode [67]. So wurden etwa durch die Verwendung dieses Propagationsmodells von Zhang et al. die Leitfähigkeit von Graphen auf Substratmaterialien bestimmt [75, 76], und Mazhorova et al. ermittelten die Permittivitätszahl eines mehrschichtigen Kompositmaterials aus ausgerichteten metallischen und halbleitenden Microwires [77]. Tylor et al. nutzen die Transfermatrix zur Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften der Gewebeschichten der Hornhaut [78]. Auch findet dieses Modell Anwendung in der Schichtdickenbestimmung von Mehrschichtsystemen aus THz-TDS Daten, wie von Palka et al. und Krimi et al. gezeigt wurde [79, 80]. Die Transfermatrix-Methode berücksichtigt jedoch nicht die prinzipiell bedingten, zeitlichen Grenzen des TDS Verfahrens, sodass auch die Reflexionen einbezogen werden, die tatsächlich außerhalb des Messzeitfensters liegen. Dies ist insbesondere bei schwach absorbierenden Materialien, mit entsprechend länger auftretenden Reflexionen, kritisch. Wilk et al. haben daher ein Konzept zur Propagationsmodellierung entwickelt, welches alle möglichen Pfade bis zu einer festgelegten Anzahl von Transmissions- und Reflexionsschritten an den Schichtgrenzen beschreibt. Die maximale Anzahl an Schritten wird durch das erfasste Zeitfenster beschränkt [19]. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass zunächst alle Pfadkombination bis zum Erreichen dieser maximalen Schrittzahl bestimmt werden müssen und aus diesen dann die Kombinationen ausgewählt werden müssen, bei den der nachverfolgte Pfad aus der Probe austritt und in Richtung des Detektors führt. Erst dann kann durch Aufsummieren dieser Auswahl die Übertragungsfunktion bestimmt werden. Weiterhin erfordert die Bestimmung der maximalen Schrittzahl die Abschätzung des Brechungsindex der zu untersuchenden Schicht, sodass die korrekte Einhaltung des Messzeitfensters stark von diesem initialen Schätzwert abhängt. Aus diesem Grund erarbeiteten Greenall et al. ein Verfahren, ähnlich dem im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten rekursiven Propagationsmodells, bei dem die Pfadkombinationen direkt als Teil der Berechnung der Übertragungsfunktion bestimmt werden, und die maximale Schrittzahl dynamisch für jede Iteration der numerischen Materialparameterbestimmung neu bestimmt wird [81]. Greenall et al. erprobten dieses Verfahrens jedoch lediglich an einem Mehrschichtsystem mit nur einer optisch dünnen Schicht. Zur Untersuchung von Mehrschichtsystemen in Reflexionsgeometrie haben Krimi et al. die Übertragungsfunktion durch die Anwendung der, ebenfalls aus der Optik entlehnten, verallgemeinerten Rouard Methode realisiert [82, 83]. Wie bei der Transfermatrix-Methode werden auch hier sämtliche Reflexionen mit einbezogen, auch jenen die außerhalb des Messzeitfensters liegen. Dadurch werden die Zeitgrenzen der TDS-Messung hier ebenfalls nicht berücksichtigt.

Es wird deutlich, dass primär Propagationsmodelle für die Analyse von Mehrschichtsystemen existieren, die entweder Fälle von dicken Schichten mit einer einzelnen dünnen Schicht darstellen können oder Fälle mit ausschließlich dünnen Schichten beschreiben. Jedoch mangelt es an Verfahren, die sowohl diese beiden Fälle, als auch alle Schichtdickenkombinationen dazwischen gesamtlich beschreiben können und dabei gleichzeitig die durch das Messprinzip des TDS-Verfahrens bedingten Zeitgrenzen berücksichtigen, ohne dabei auf eine vorab festgelegte Anzahl an Mehrfachreflexionen

---

begrenzt zu sein.

Da Propagationsmodelle, wie die zuvor vorgestellten Methoden eine direkte formale Beschreibung der Übertragungsfunktion einer Probe bzw. Probenanordnung bereitstellen, ist es naheliegend, diese auch allgemein für Simulations- und Modellierungszwecke einzusetzen. Damit können etwa durch Einsetzen von bekannten Materialparametern einer Probe, deren Effekte auf einfallende THz-Strahlung prognostiziert werden und die Auswirkungen der Variation dieser Parameter untersucht werden. Withayachumnankul et al. haben die klassische Propagationsmodellierung genutzt, um die optimale Dicke einer Probe zu ermitteln, bei der Materialparameter mit der geringsten Unsicherheit bestimmt werden können [84]. Jansen et al. nutzten die Transfermatrix-Methode zum Entwurf von Bragg-Reflektoren aus Polymeren [85]. Diese wurde auch von Balzerowski et al. zur Modellierung eines Fabry-Pérot Resonators [86] angewandt. In ähnlicher Weise haben Hamdi et al. die Transfermatrix-Methode zur Simulation einer resonanten Struktur zur Verwendung als Chipless Identification Tag (engl. chiploser Identifikationsmarker) eingesetzt [87]. Da in allen Fällen die verwendeten Propagationsmodelle den gleichen Beschränkungen unterliegen, wie in dem oben beschriebenen Anwendungsgebiet der Parameterextraktion, ist die Zuverlässigkeit der Ergebnisse der Simulationen ebenso limitiert. Dies bleibt jedoch in all diesen simulativen Ansätzen unberücksichtigt. Pickwell et al. nutzen das Doppel-Debye-Modell, welches auch in Abschnitt 2.2.2.2 beschrieben wurde, um die dielektrischen Eigenschaften von Gewebe nachzubilden, und verwenden dann diese Daten in einer zeitbereichs Finite-Differenzen-Methode (FDTD), um die Interaktion von THz-Strahlung mit diesem Gewebe zu simulieren [57, 58]. Die Verwendung von FDTD-Methoden kann jedoch sehr rechenintensiv sein und bedarf der Einführung von künstlichen Grenzflächen.

Obwohl es eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten und Lösungsansätzen zur Prognose der THz-Eigenschaften von Probenstrukturen und Materialanordnungen gibt, bleiben jedoch in all diesen Fällen die Implikationen, die sich aus den ermittelten Probeneigenschaften für ein Messsystem und dessen Spezifikationen ergeben, unberücksichtigt. Die Analyse der Anforderungen an ein Messsystem, etwa bezüglich der erforderlichen Messauflösung, ist jedoch notwendig um zu bestimmen, ob die prognostizierten oder entworfenen Probeneigenschaften, sowie deren Änderung, unter realistischen Bedingungen tatsächlich erfasst werden können. Die Entwicklung von Methoden zur Bestimmung von anwendungsbezogenen Systemanforderungen ist daher von hoher Bedeutung. Vor allem im Hinblick auf die steigende Zahl der Anwendungskonzepte von THz-Systemen wird der Bedarf an Definitionsmöglichkeiten von Systemanforderungen stetig größer.

Für die Untersuchung leitender Materialien durch die THz-Spektroskopie werden typischerweise dünne, leitfähige Filme auf einem isolierenden Substratmaterial analysiert. Die dazugehörige Übertragungsfunktion wird dann ähnlich der oben genannten Methode von Duvillaret et al. oder der Transfermatrix beschrieben. Durch die Verwendung einer Dünnschichtnahrung, wie sie von Tinkham und Glover et al. ursprünglich für supraleitende Schichten im Infrarotbereich beschrieben wurde [88, 89], kann die Leitfähigkeit direkt durch die gemessene Transmission und die bekannten Eigenschaften

des Substrats beschrieben werden, ohne auf numerische Verfahren zurückgreifen zu müssen. Diese Näherung wurde beispielsweise von Nuss et al., bereits in den Anfängen der THz-Spektroskopie, zur Untersuchung von Niob angewendet [17, 90], von Brorson et al. für die Erforschung von Hochtemperatursupraleitern genutzt [91] und von Walther et al. für die Bestimmung der Leitfähigkeit ultra-dünner Goldschichten am Metall-Isolator-Übergang im THz-Bereich eingesetzt [92]. Die Untersuchung dünner, leitfähiger Schichten ist aktuell insbesondere durch das hohe Interesse an den Eigenschaften und der Qualität von Graphen von hoher Bedeutung, da die Leitfähigkeit ein entscheidender Faktor in der Entwicklung graphenbasierter Komponenten ist. Tomaino et al., Liang et al. und Vandrevalla et al. haben, anhand von TDS-Messungen und den darauf angewandten Dünnschichtnäherungen, Schichtleitfähigkeitswerte in  $mS/\square$ -Bereich ermittelt [93–95]. Durch gleiches Vorgehen für verschiedene Temperaturen haben Liu et al. gezeigt, dass der Temperatureinfluss auf die von ihnen bestimmten Leitfähigkeiten nur gering ist und diese ebenfalls in der Größenordnung von  $1 mS/\square$  liegen [96]. Buron et al. haben die Näherung für die Auswertung des ersten Echos einer Transmissionsmessung angepasst, um dessen zusätzliche Interaktion mit dem Graphen, bei der Reflexion an der Graphen-Substrat-Grenzschicht, auszunutzen. Die durch dieses Vorgehen bestimmten Leitfähigkeiten zweier unterschiedlich hergestellter Proben lagen bei etwa  $0,3 mS/\square$  und  $0,7 mS/\square$  [97]. In all diesen Veröffentlichungen lag der Imaginärteil der Leitfähigkeit, sofern angegeben, bei Werten um  $0,1 mS/\square$  und kleiner. In einer weiteren Arbeit haben Liang et al. die Untersuchung auf ein Substrat mit beidseitigem Graphen-Film erweitert [98]. Auf Grund der durch diese Konfiguration erforderlichen Erweiterung der Dünnschichtnäherung, musste hier auf eine numerische Bestimmung der Leitfähigkeit zurückgegriffen werden. Die dabei ermittelten Leitwerte lagen zwischen  $0,5 mS/\square$  und  $0,7 mS/\square$  für den Realteil und zwischen  $-0,2 mS/\square$  und  $-1,8 mS/\square$  für den Imaginärteil. Der imaginäre Anteil der Leitfähigkeit unterscheidet sich somit stark von den Ergebnissen anderer Gruppen. Dies kann ein Anzeichen für eine abweichende Beschaffenheit der untersuchten Probe, im Vergleich zu denen anderen Veröffentlichungen, sein, jedoch machen die Autoren keine entsprechenden Angaben. Buron et al. haben diesbezüglich gezeigt, dass etwa die Oberflächenqualität die Leitfähigkeit, insbesondere den Realteil, beeinflusst [97]. Weiterhin haben Paul et al. den Einfluss einer  $50 nm$  PMMA-Schicht (Polymethylmethacrylat) auf die Transmissionseigenschaften und damit entsprechend die Leitfähigkeit einer Graphenschicht untersucht [99]. Dabei wurde festgestellt, dass die Transmission von Proben, bei denen das ursprüngliche PMMA entfernt wurde, höher ist als bei den gleichen Proben mit einer erneut aufgetragenen PMMA-Schicht. Die aus diesen Daten ermittelten mittleren Leitfähigkeiten zeigten höhere Werte für den Fall ohne PMMA. Dies steht im Widerspruch zu dem in der gleichen Publikation dargestellten reziproken Zusammenhang zwischen Transmission und Leitfähigkeit, der an den Proben vor dem Entfernen der ursprünglichen PMMA-Beschichtung sichtbar war. Eine mögliche Ursache für diese Diskrepanz kann in dem verwendeten Propagationsmodell liegen, bei dem die PMMA-Schicht nicht berücksichtigt wurde.

Zwar liegen alle berichteten Schichtleitfähigkeitswerte von Graphen in der Größenordnung von  $mS/\square$ , dennoch weisen diese, insbesondere die Imaginärteile, deutliche Un-

---

terschiede auf. Teilweise werden diese Unterschiede durch Qualitätsunterschiede des Graphens erklärt. Weiterhin zeigt sich jedoch, dass die Effekte einer zusätzlichen abdeckenden Schicht, wie die für den Graphentransfer häufig genutzten PMMA-Schicht, nicht berücksichtigt werden. Diese werden entweder als vollständig entfernt oder vernachlässigbar erachtet. Untersuchungen der Einflüsse einer solchen Deckschicht auf die Berechnung der Leitfähigkeit wurden nicht durchgeführt. Selbst in dem Fall, in dem Effekte einer vorhandenen PMMA-Schicht auf die Transmissionseigenschaften einer Probe beobachtet und berichtet wurden, erfolgte keine entsprechende Berücksichtigung in der Berechnung der Leitfähigkeit. Somit zeigt sich der dringende Bedarf, die Einflüsse zusätzlicher Materialschichten auf die Leitfähigkeitsbestimmung zu untersuchen und Erweiterungen der Berechnungsverfahren zu entwickeln.

Für die Gefahrstoffdetektion, Analyse unbekannter Substanzen und die Katalogisierung bekannter Stoffe ist eine robuste und zuverlässige Parameterbestimmung von entscheidender Bedeutung. Dabei stellen insbesondere Materialien mit starken Absorptionseigenschaften eine besondere Herausforderung an den Extraktionsprozess. Jepsen et al. haben gezeigt, dass die auswertbare spektrale Bandbreite bei Erreichen eines niedrigen Dynamikumfangs eingeschränkt wird. Eine typische Parameterbestimmung über diese durch Rauschen bedingte Grenze hinaus ist mit zunehmenden Unsicherheiten verbunden [18]. Dies ist insbesondere für die Untersuchung von Proben mit charakteristischen, resonanten Absorptionslinien relevant, da diese nicht oder nur fehlerhaft erfasst werden können. Daher wurden von verschiedenen Gruppen Konzepte zur Erweiterung dieser Limitierung und der allgemeinen Reduzierung der Einflüsse von Rauschen und Messfehlern auf die ermittelten Daten erarbeitet. Herrmann et al. und Bernier et al. erweiterten die klassische Parameterbestimmung mit der Kramers-Kronig-Analyse [100–102]. Dabei wird zunächst der komplexe Brechungsindex auf typischem Wege bestimmt. Darauf folgt die erneute Berechnung der reellen(imaginären) Komponenten des komplexen Brechungsindex durch die Anwendung der Kramers-Kronig-Beziehung auf die imaginären (reellen) Komponenten unter Einbeziehung von Ankerwerten aus den ursprünglich bestimmten reellen (imaginären) Daten. Die derart berechneten Parameter können dann zur Optimierung der klassisch ermittelten Werte herangezogen werden. Herrmann et al. zeigten die Möglichkeit der Korrektur des Brechungsindex bei fehlerhafter Probenpositionierungen in einer Reflexionsmessung. Bernier et al. demonstrierten die Verbesserung der Parameterbestimmung einer Probe mit starken Absorptionscharakteristika. Dabei konnten auch die Parameter der spektralen Bereiche bestimmt werden, die nach einer Absorptionsspitze folgen. Die Parameter an den Positionen dieser Spitzen selbst konnten jedoch nicht ermittelt werden. Weiterhin sind beide Fälle vorab stark von der Auswahl der Ankerwerte und der Qualität der in die Kramers-Kronig-Analyse einfließenden Parameter abhängig. Ein weiteres Verfahren von Bernier et al. nutzt die Kombination von Daten aus Transmissions- und Reflexionsmessungen [103]. Dabei wird jeweils, entsprechend des Absorptionsverlauf der untersuchten Probe, zwischen der Auswertung der Transmissions- und Reflexionsdaten hin und her gewechselt. In Bereichen mit moderater Absorption werden die Transmissionspektren ausgewertet, in den übrigen spektralen Bereichen werden die Parameter aus den von Absorption weniger stark be-

einflussten, jedoch ungenaueren Reflexionsspektren bestimmt. Gleichzeitig wird die Phasenrelation der Transmission, die in diesem Abschnitt verloren geht, auf Basis der Reflexionsdaten rekonstruiert, sodass im Anschluss an die Absorptionsspitze wieder auf die Auswertung der Transmissionsspektren zurück gewechselt werden kann. Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch der hohe Aufwand, um beide Messvarianten unter gleichen Rahmenbedingungen durchzuführen. Zwar sind auch Systeme zur gleichzeitigen Reflexions- und Transmissionsmessung realisierbar [104], diese bringen jedoch prinzipbedingte Einschränkungen mit sich. In der von Ahmed et al. eingeführten Methode wird die klassische Materialparameterbestimmung durch die Anwendung von physikalischen Materialmodellen (vgl. Abschnitt 2.2.2) erweitert [105]. Bei diesem Verfahren wird der komplexe Brechungsindex über das gesamte betrachtete Spektrum durch das Materialmodell und dessen jeweiligen physikalischen Materialgrößen beschrieben. Unter Verwendung der typischen Propagationsmodelle wird dann die Übertragungsfunktion der zu untersuchenden Probe über den entsprechenden Spektralbereich berechnet. Die numerische Analyse wird nun jedoch nicht mehr individuell für den komplexen Brechungsindex an jedem Frequenzpunkt durchgeführt, sondern die Optimierung erfolgt global über die physikalischen Materialgrößen des verwendeten Modells. Ahmed et al. zeigten durch die Anwendung dieses Verfahrens, dass eine Reduzierung der Rauscheffekte in den bestimmten komplexen Brechungsindexwerten erreicht werden kann. Allerdings wurde diese Verbesserung nicht quantitativ erfasst, und es wurde nur ein Fall mit einem einzelnen resonanten Absorptionscharakteristikum betrachtet. Kniffin et al. haben daher dieses Verfahren für die Untersuchung von Materialien mit mehreren Absorptionmerkmalen erweitert [106]. Außerdem wurde der Einfluss von verschieden starkem Rauschen untersucht. Jedoch wurde hierbei lediglich die Genauigkeit der ermittelten Resonanzfrequenz ausgewertet, die übrigen Materialeigenschaften und physikalischen Materialgrößen wurden nicht im Kontext von Rauscheinflüssen überprüft. Um Einschränkungen der Materialparameterbestimmung im Frequenzbereich, etwa durch den Einfluss von Phasenfehlern, zu umgehen, haben Li et al. und Guo et al. eine Extraktionsmethode im Zeitbereich vorgestellt [107, 108]. Dabei wird zunächst, ähnlich dem Vorgehen der Frequenzbereichsmethoden zur Parameterbestimmung, im Frequenzbereich die Übertragungsfunktion der Probe modelliert. Diese wird anschließend mit dem Spektrum der Referenzmessung multipliziert und invers Fourier transformiert, sodass man eine berechnete Darstellung der Transiente der Probenmessung erhält. Die numerische Bestimmung erfolgt nun im Zeitbereich durch die Minimierung des Unterschiedes zwischen der auf diesem Wege berechneten und der gemessenen Probentransiente. Dieses Verfahren ist jedoch sehr aufwendig, da es eine gleichzeitige numerische Bestimmung aller Werte des komplexen Brechungsindex erfordert, um die inverse Fouriertransformation durchführen zu können. In dem von Li et al. demonstrierten Fall waren dies über 340 Werte. Die Extraktionsmethoden von Mousavi et al. und van Mechelen et al. führen die Parameterbestimmung, ähnlich dem Vorgehen von Li et al., ebenfalls im Zeitbereich durch, nutzen jedoch, wie Ahmed et al., physikalische Materialmodelle, um den Brechungsindex zu beschreiben [109–111]. Durch die Kombination kann die Parameterbestimmung im Zeitbereich durchgeführt werden, ohne alle Werte des komplexen Brechungsindex gleichzeitig zu bestimmen, da dieser durch das Modell und

---

dessen physikalische Materialgrößen beschrieben wird, und somit nur diese Größen numerisch ermittelt werden müssen. Mousavi et al. und van Mechelen et al. zeigen die Anwendung ihrer Methode jedoch nur für Proben mit schwach ausgeprägten Absorptionsmerkmalen. Weiterhin machen beide Gruppen keine Angaben zu dem Einfluss von Rauschen unterschiedlicher Stärke auf den Extraktionsprozess und dessen Leistungsfähigkeit im Vergleich zu entsprechenden Frequenzbereichsmethoden.

Die hohe Anzahl von Lösungsansätzen macht deutlich, dass großes Interesse an der Optimierung der Materialparameterbestimmung besteht. Ein Großteil dieser Verfahren beschränkt sich jedoch, trotz der teilweisen Verwendung von Materialmodellen, auf Analysen im Frequenzbereich und bringt zudem zusätzliche Anforderungen an aufwendigere Messverfahren und notwendigen Wertevorgaben für Berechnungen mit sich. Die wenigen Methoden im Zeitbereich erfordern entweder eine Optimierungsoption über eine immens hohe Anzahl an Parametern oder beschränken sich auf Materialien mit nur schwach ausgeprägten Absorptionscharakteristika. Der Mangel an Lösungsansätzen im Zeitbereich zeigt, dass das Potential von Parameterbestimmungen in dieser Domäne bisher nur wenig genutzt und analysiert wurde. Um die Möglichkeiten und Eigenschaften des Zeitbereichs breiter nutzbar zu machen, ist es daher notwendig, entsprechende Zeitbereichs-Extraktionsmethoden, etwa unter Verwendung materialmodellbasierter Verfahren, zu entwickeln, deren Leistungsfähigkeit zu untersuchen und diese den klassischen und modellbasierten Frequenzbereichsverfahren gegenüber zu stellen.



# Kapitel 4

## Untersuchung von Mehrschichtsystemen

Die spektroskopische Untersuchung einer Probe in einem Mehrschichtsystem ist eine häufig vorkommende Messsituation. So werden etwa Gase, Flüssigkeiten und pulverförmige Feststoffe typischerweise in entsprechenden Messbehältern untersucht. Dabei bildet die Probe zusammen mit der Vorder- und Rückwand des Behälters ein Dreischichtsystem. Weitere Beispiele sind zur Stabilisierung auf ein Trägermaterial (Substrat) aufgebrachte Dünnschichtproben, mehrlagige Verbundsysteme oder Beschichtungen (Abdeckschicht). In all diesen Fällen müssen diese zusätzlichen Schichten in dem Propagationsmodell der Probe berücksichtigt werden, um deren Materialparameter fehlerfrei bestimmen zu können. Die in Abschnitt 2.3 dargestellte Systematik zur Bestimmung der Übertragungsfunktion muss daher entsprechend erweitert werden. Dabei ist insbesondere eine Beschreibung der verschiedenen Reflexionen innerhalb des geschichteten Systems erforderlich. Typische Verfahren können diese Mehrschichtsysteme nur begrenzt abbilden, da sie entweder die Reflexionen nur für die individuellen Schichten einbeziehen, jedoch nicht deren Verknüpfung untereinander, oder die zeitliche Grenzen des TDS-Verfahrens nicht berücksichtigen. Daher wird im Folgenden ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Verfahren demonstriert, welches zum einen alle möglichen Reflexionskombinationen beinhaltet und zum anderen die Limitierung des Messzeitfensters der TDS-Messung berücksichtigt. Zunächst werden die Funktionsweise und die formale Beschreibung dieser neuen Methode und der klassischen Methoden dargestellt und gegenübergestellt. Anschließend werden die berechneten Übertragungsfunktionen der Lösungsansätze für verschiedene beispielhafte Probenanordnungen verglichen und die Unterschiede ausgewertet. Dem schließt sich eine Untersuchung der Auswirkungen der unterschiedlichen Modellierungen der Übertragungsfunktionen im Kontext der Parameterextraktion an. Abschließend werden die erforderlichen Berechnungszeiten der verschiedenen Verfahren gegenüber gestellt.

### 4.1 Beschreibung der Propagationsmodellierung von Mehrschichtsystemen

Die grundlegenden Größen zur Modellierung der Propagation in Mehrschichtsystemen entsprechen den in Abschnitt 2.3 eingeführten Koeffizienten zur Beschreibung der Transmission  $t_{a,b}$  und Reflexion  $r_{a,b}$  an einer Grenzflächen  $a \Rightarrow b$ , sowie dem Ausbreitungskoeffizient  $p_b$  aus den Gleichungen (2.49), (2.52) und (2.53).

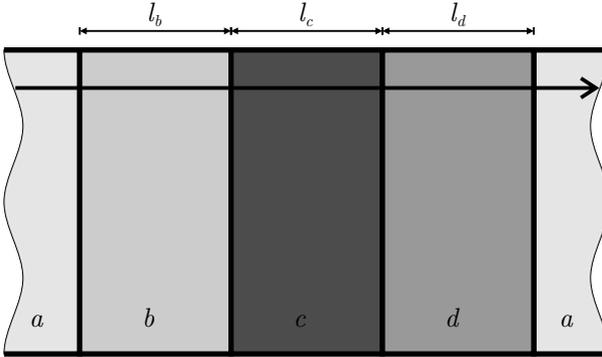


Abb. 4.1: Schema eines Mehrschichtsystems mit 3 optisch dicken Schichten  $b, c, d$  umgeben von einem Medium  $a$ .

### 4.1.1 Klassische Modellierungen von Mehrschichtsystemen

Bei optisch dicken Mehrschichtsystemen überlagern sich die reflexionsbedingten Echos des THz-Pulses nicht mit dem ersten transmittierten Puls und können somit durch den Einsatz von Fensterfunktionen entfernt werden. In diesem Fall kann die in Abschnitt 2.3 für eine Einzelschichtprobe beschriebene Übertragungsfunktion durch zusätzliche Transmissions- und Ausbreitungskoeffizient erweitert werden. Für das in Abbildung 4.1 dargestellte beispielhafte Dreischichtsystem, in dem die zu untersuchende Schicht  $c$  von zwei Deckschichten mit bekannten Eigenschaften eingeschlossen wird, kann die absolute Übertragungsfunktion durch

$$H_{P\_mod}(f) = t_{a,b}(f) \cdot p_b(f, l_b) \cdot t_{b,c}(f) \cdot p_c(f, l_c) \cdot t_{c,d}(f) \cdot p_d(f, l_d) \cdot t_{d,a}(f) \quad (4.1)$$

ausgedrückt werden. Für den Fall, dass eine dünne Materialschicht  $c$  untersucht wird (Abb. 4.2), wird die obige Voraussetzung nicht mehr erfüllt und die Mehrfachreflexionen, die innerhalb dieser Schicht auftreten, müssen in der Übertragungsfunktion berücksichtigt werden. Dies erfolgt über die Einführung des Fabry-Pérot-Terms  $FP$ , der die Reflexionen an den Grenzflächen der dünnen Schicht und die anschließenden mehrfache Propagation durch diese Schicht beschreibt. Der Fabry-Pérot-Term der untersuchten Schicht  $FP_c$  wird für  $U$  auftretende Reflexionsdurchläufe definiert als

$$FP_c(f) = \sum_{u=0}^{u=U} (r_{c,d}(f) \cdot p_c^2(f, l_c) \cdot r_{c,b}(f))^u. \quad (4.2)$$



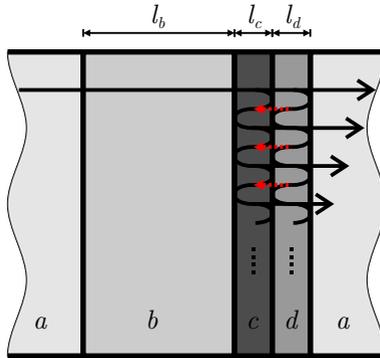


Abb. 4.3: Schema eines Mehrschichtsystems mit der dünnen Schicht  $c$  zwischen den optisch dicken Schichten  $b$  und der dünnen Schicht  $d$  umgeben von einem Medium  $a$ .

auf die vor- und rücklaufenden EM-Wellen, sowie die Einflüsse der Grenzflächen. Für die Mehrschichtbetrachtung können die Matrizen der einzelnen Schichten multiplikativ verknüpft werden. Entsprechend den Darstellungen in [113] und [80] ergeben sich für den hier betrachteten senkrechten Einfall auf die Probe für die Beschreibung des Grenzflächenübergangs zwischen Schicht  $a$  und  $b$  die Matrix

$$D_{a,b}(f) = \frac{1}{t_{a,b}(f)} \begin{bmatrix} 1 & r_{a,b}(f) \\ r_{a,b}(f) & 1 \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

und für die Ausbreitung in der Schicht  $b$  die Matrix

$$P_b(f) = \begin{bmatrix} \frac{1}{p_b(f)} & 0 \\ 0 & p_b(f) \end{bmatrix}. \quad (4.6)$$

Ein Mehrschichtsystem mit  $S$  Schichten wird dann durch die Gesamtmatrix

$$M_{Total}(f) = \prod_{s=0}^S P_s(f) D_{s,s+1}(f) = \begin{bmatrix} M_{11}(f) & M_{12}(f) \\ M_{21}(f) & M_{22}(f) \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

dargestellt, und dessen Übertragungsfunktion ergibt sich dann aus

$$H(f) = \frac{1}{M_{11}}. \quad (4.8)$$

Da sich die Beschreibungen durch die Transfermatrix auf den eingeschwungenen Zustand beziehen, werden alle möglichen Reflexionskombinationen einbezogen. Dies bedeutet jedoch ebenfalls, dass die so erhaltene Übertragungsfunktion auch die Reflexe enthält, die außerhalb des durch die Messungen erfassten Zeitsegments, d.h. im Zeitbereich bis  $t \rightarrow \infty$ , der THz-Transiente liegen und somit nicht Teil der Messdaten sind. Daher ist diese Methode bei der Kombination dünner Filme auf einem optisch dickem Substrat nur eingeschränkt anwendbar.

### 4.1.2 Rekursive Modellierung von Mehrschichtsystemen

Um die zuvor genannten Einschränkungen zu überwinden, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein rekursiver Ansatz zur Bestimmung der Übertragungsfunktion entworfen, der Mehrschichtproben mit beliebigen Schichtdicken beschreibt und dabei adaptiv die Länge der jeweiligen gemessenen Transiente berücksichtigt.

Das rekursive Verfahren beruht auf der Bestimmung aller möglichen Verzweigungen des Ausbreitungspfad der einfallenden THz-Strahlung, die, auf Grund von Reflexionen und Transmissionen, innerhalb des Mehrschichtsystems auftreten können. Ausgangspunkt aller Pfade ist die erste Grenzschicht zwischen dem umgebenden Medium und der ersten Lage des Mehrschichtsystems. Für das Beispiel in Abbildung 4.3 ist dies der Übergang  $a,b$ . Der Ausbreitungspfad teilt sich hier in einen transmittierten und einen reflektierten Teilpfad auf. Der transmittierte Anteil propagiert dann durch die erste Schicht und erreicht die nächste Grenzfläche  $b,c$ , an der dieser ebenfalls jeweils in einen transmittierten und reflektierten Teilpfad aufgeteilt wird. Der reflektierte Anteil propagiert zurück zur Grenzfläche  $b,a$  und der transmittierte zur Fläche  $c,d$ . Beide Komponenten werden an diesen Grenzflächen wieder weiter aufgeteilt. Dieser Prozess wiederholt sich entsprechend für jeden weiteren Teilpfad bei Erreichen eines Schichtübergangs. In Abbildung 4.4 wird diese Systematik in Form eines Rekursionsbaums für ein Dreischichtsystem dargestellt. Ein Pfad endet erst dann, wenn er aus einer der äußeren Schichten in das Umgebungsmedium  $a$  übergeht. Die Übertragungseigenschaften jedes Einzelpfades lassen sich, analog zu (4.1), jeweils durch die multiplikative Verknüpfung der entsprechenden Transmissions-, Reflexions- und Ausbreitungskoeffizienten beschreiben. Das Funktionsprinzip dieses Verfahrens lässt sich für eine System mit  $S$  Schichten in der Form

$$Tm_{a,b} = t_{a,b} \cdot p_b \cdot (Tm_{b,b+(b-a)} + Rf_{b,b+(b-a)}) \quad (4.9)$$

$$Rf_{a,b} = r_{a,b} \cdot p_a \cdot (Tm_{a,a+(a-b)} + Rf_{a,a+(a-b)})$$

mit

$$Tm_{S,S+1} = t_{S,S+1} \quad (4.10)$$

und

$$Tm_{1,0} = t_{1,0} \quad (4.11)$$

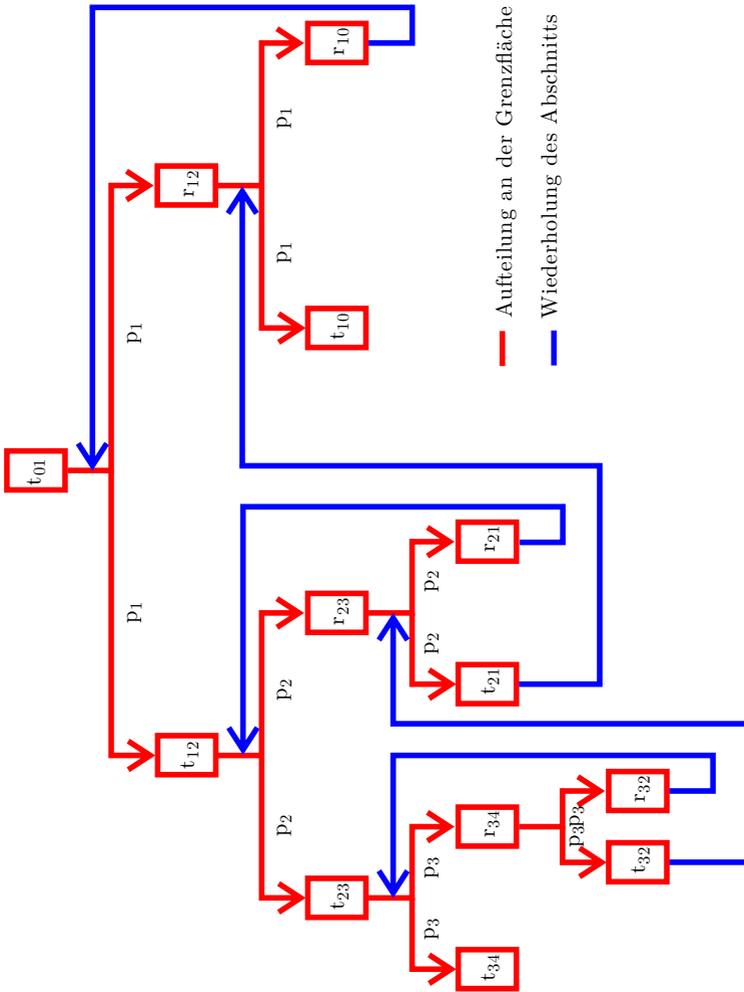


Abb. 4.4: Darstellung der Baumstruktur des rekursiven Propagationsmodell für ein dreischichtiges Probensystem.

darstellen, wobei  $Tm_{a,b}$  jeweils die weiteren Pfade nach der Transmission an der Grenzfläche  $a,b$  repräsentiert und  $Rf_{a,b}$  die Pfade nach der Reflexion. Da dieses Vorgehen konzeptionell einer Brute-Force-Methodik entspricht, wird durch diese somit immer eine vollständige Beschreibung der Reflexions- und Transmissionseffekte innerhalb des Mehrschichtsystems erreicht.

Für Transmissionsmessungen sind nur die Teilpfade relevant, die aus der letzten Schicht, im Beispiel Schicht  $d$ , in das umgebende Medium  $a$  in Richtung des Detektors transmittiert werden. Die Gesamtübertragungsfunktion erhält man in diesem Fall durch die Aufsummierung der Einzel-Übertragungsfunktionen dieser Pfade. Unter Berücksichtigung der Definitionen in (4.9) und (4.10) wird die Übertragungsfunktion dann durch

$$H_{mod}(f) = Tm_{0,1}(f) \quad (4.12)$$

ausgedrückt, wobei durch das Ersetzen der Definition (4.11) durch

$$Tm_{1,0} = 0 \quad (4.13)$$

die in Richtung Emitter austretenden Pfade abgebrochen werden und unberücksichtigt bleiben.

Da sich bei der rekursiven Pfadbestimmung eine unbegrenzte Anzahl an Pfaden innerhalb des Mehrschichtsystems ergeben, sind, neben dem Austritt in das Umgebungsmedium, weitere Terminierungsbedingungen erforderlich. Eine Möglichkeit ist die Einführung eines Grenzwertes für die minimale Feldstärke, bei der der Beitrag eines Einzelpfades als vernachlässigbar für die transmittierte Gesamtfeldstärke erachtet wird, sodass Pfade, bei denen dieser Grenzwert unterschritten wird, abgebrochen werden können. Dabei ist jedoch problematisch, dass mehrere dieser Pfade in ihrer Summe dennoch einen nennenswerten Einfluss auf die Gesamtfeldstärke haben und unberücksichtigt bleiben. Eine Alternative ist daher die Einführung einer maximalen Laufzeit eines Pulses innerhalb der Probe. Dabei werden die Einzelpfade nur soweit entwickelt, bis ihre jeweilige Laufzeit, die durch die Schichtdicken und Brechungsindizes bestimmt wird, diese Maximalzeit erreicht. Bei überschreiten dieser Maximalzeit werden die Pfade abgebrochen. Dementsprechend werden nur die Pfade aufsummiert, die innerhalb dieser Zeitgrenze aus der letzten Schicht ausgetreten sind. Auf diese Weise wird nicht nur allgemein die Tiefe der Pfadberechnung eingegrenzt, sondern gleichzeitig den Zeitgrenzen des TDS-Messverfahrens Rechnung getragen, da die maximale Laufzeit direkt entsprechend des gemessenen Zeitsegments festgelegt werden kann. Die Realisierung dieser Laufzeitgrenzen lässt sich durch die Erweiterung der Definition in (4.9) in der Form

$$\begin{aligned} Tm_{a,b}(\lambda_{sum}) &= t_{a,b} \cdot p_b \cdot \left( Tm_{b,b+(b-a)}(\lambda_{sum} + \lambda_b) \right. \\ &\quad \left. + Rf_{b,b+(b-a)}(\lambda_{sum} + \lambda_b) \right) \\ Rf_{a,b}(\lambda_{sum}) &= r_{a,b} \cdot p_a \cdot \left( Tm_{a,a+(a-b)}(\lambda_{sum} + \lambda_a) \right. \\ &\quad \left. + Rf_{a,a+(a-b)}(\lambda_{sum} + \lambda_a) \right) \end{aligned} \quad (4.14)$$

mit den zu (4.10) und (4.13) zusätzlichen Bedingungen

$$\begin{aligned} Tm_{a,b}(\lambda_{sum} > \lambda_{max}) &= 0 \\ Rf_{a,b}(\lambda_{sum} > \lambda_{max}) &= 0 \end{aligned} \tag{4.15}$$

erreichen, wobei  $\lambda_a$  und  $\lambda_b$  die Laufzeiten für den einzelnen Durchgang durch die Schichten sind.  $\lambda_{sum}$  ist die über die individuelle Pfadlänge aufsummierte Laufzeit und  $\lambda_{max}$  die maximal berücksichtigte Laufzeit.

Die Festlegung einer maximalen Verzweigungstiefe ist eine weitere Möglichkeit der Pfadlängenbegrenzung, bei der ein Pfad bei Erreichen einer maximalen Anzahl an Grenzflächeninteraktionen abgebrochen wird. Wie bei der oben beschriebenen Einführung einer minimalen Feldstärke wird auch hier die Genauigkeit der zu ermittelnden Gesamtübertragungsfunktion des Mehrschichtsystems reduziert, da ein Teil der beitragenden Pfade nicht in die abschließende Summierung einbezogen wird. Für die praktische Implementierung der rekursiven Modellierung kann der Einsatz eines Verzweigungslimits, als Ergänzung zu dem Laufzeitlimit, dennoch notwendig werden, um Rekursionstiefen, die unter Berücksichtigung realistischer Rechenzeiten und Ressourcen nicht lösbar sind, zu vermeiden. Dies kann etwa bei extrem dünnen, schwach absorbierenden Schichten auftreten. In diesem Fall ist eine zweckdienliche Wahl der maximalen Verzweigungstiefe notwendig, sodass zum einen der Einfluss dieser Begrenzung auf die berechnete Übertragungsfunktion möglichst gering ist und andererseits praktikable Rechenzeiten erreicht werden. Zu diesem Zweck kann etwa die Konvergenz der Ergebnisse zur Beschreibung der Übertragungsfunktion für eine steigende Rekursionstiefe betrachtet werden. Die Umsetzung des Verzweigungslimits kann dabei analog zu (4.14) und (4.15) erfolgen.

## 4.2 Gegenüberstellung der Methoden zur Propagationsmodellierung

Im Folgenden werden die klassischen Methoden zur Bestimmung der Übertragungsfunktion mit dem hier vorgestellten rekursiven Konzept verglichen. Zu diesem Zweck wurden die verschiedenen Lösungsansätze in der numerischen Softwareplattform *MATLAB* implementiert. Die entsprechenden Quelltexte sind in Anhang A dargestellt.

### 4.2.1 Vergleich der ermittelten Übertragungsfunktionen

In einem ersten Schritt erfolgt zunächst der Vergleich der Übertragungsfunktionen, die durch die Lösungsansätze für unterschiedliche, hypothetische Probenkonfigurationen ermittelt werden. Dabei werden zum einen die Einflüsse des komplexen Brechungsindex bzw. der Brechungsindexunterschiede benachbarter Schichten untersucht. Zum

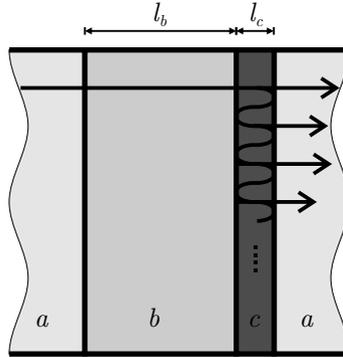


Abb. 4.5: Schema der dem Vergleich zugrunde liegenden Probenanordnung bestehend aus der dünnen Schicht  $c$  auf dem Substratmaterial  $b$ , umgeben von einem Medium  $a$ .

anderen wird der Effekt der Schichtdicken auf die Berechnung der Übertragungsfunktionen bestimmt. Ausgangspunkt ist dabei der Entwurf einer typischen Mess-situation, wie in Abbildung 4.5 dargestellt, bei der eine Materialschicht mit dem komplexen Brechungsindex  $\eta_c$  und der Schichtdicke  $l_c$  auf eine Trägermaterial mit  $l_b$  und  $\eta_b$  aufgebracht ist. Da Schichtdicken und Brechungsindizes für die simulierten Fallbeispiele bekannt sind, können diese direkt in die entsprechenden Gleichung bzw. Funktionen der verschiedenen Propagationsmodelle eingesetzt und die dazugehörige Übertragungsfunktion berechnet werden. Dabei wird zur Veranschaulichung von einem über die Frequenz konstanten komplexen Brechungsindex und sehr niedrigen Extinktionskoeffizienten ausgegangen.

Der erste betrachtete Fall entspricht einem optisch dicken Substratmedium  $b$  mit der Dicke  $l_b = 1000 \mu m$  und dem konstanten komplexen Brechungsindex  $\eta_b = 3 - 0,003i$ , auf dem eine dünne Materialschicht  $c$  mit einer Dicke von  $l_c = 50 \mu m$  liegt. Die Übertragungsfunktionen werden für verschiedene komplexe Brechungsindizes zwischen  $\eta_c = 2 - 0,002i$  und  $\eta_c = 4 - 0,004i$  untersucht. Das gewählte Zeitfenster beträgt  $\lambda_{Fenster} = 15 ps$ . Entsprechend der Näherung

$$\Delta\lambda_{Reflex\_b} = 2 \frac{l_b \cdot n_b}{c_0} \quad (4.16)$$

liegt das erste Echo, das durch die Reflexionen in Schicht  $b$  verursacht wird, mit  $\Delta\lambda_{Reflex\_b} \approx 20 ps$  außerhalb dieses Messfensters, sodass nur die Mehrfachreflexionen in Schicht  $c$  berücksichtigt werden müssen. In der Fabry-Pérot-Methode geschieht dies durch die entsprechende Wahl des Wertes  $U$  in Gleichung (4.2), in dem rekursiven Ansatz durch die Laufzeitlimitierung  $\lambda_{max} = \lambda_{Fenster}$ . Das Limit der Rekursionstiefe

wird so hoch gesetzt, dass nur das Laufzeitlimit einen Effekt auf die Berechnungen hat. Die Beträge der ermittelten Übertragungsfunktionen für die verschiedenen  $\eta_c$  werden in Abbildungen 4.6 gezeigt. Die Gegenüberstellung zeigt, dass durch die Fabry-Pérot-Methode und die rekursive Methode die gleichen Übertragungsfunktionen bestimmt werden. Beide weisen weite Oszillationen auf, die sich auf Basis der Abstände der Maxima den Mehrfachreflexionen in Schicht  $c$  zuordnen lassen. Diese werden mit abnehmenden Brechungsindexunterschied und der damit einhergehenden Abnahme der Reflexionen an der Grenzschicht  $c,b$  kleiner und verschwinden entsprechend für  $\eta_b = \eta_c$  vollständig. Gleichzeitig zeigt die Zunahme der Transmission von  $\eta_c > \eta_b$  nach  $\eta_c < \eta_b$ , dass im letzterem Fall Schicht  $c$  als Antireflexionsschicht wirkt, und die Transmissionseigenschaften im Vergleich zum Einzelmaterial  $\eta_c < \eta_b$  erhöht werden. Da es sich bei dieser Probenanordnung um einen Standardanwendungsfall für die Fabry-Pérot-Methode handelt, bestätigt die Übereinstimmung der Übertragungsfunktionen hier die korrekte Funktionsweise des rekursiven Verfahrens für eine derartiges Mehrschichtsystem. Bei den mittels der Transfermatrix-Methode bestimmten Übertragungsfunktionen sind im Gegensatz zu den anderen Methoden zusätzliche sehr starke, schnellen Oszillationen zu sehen, die sich mit den langsamen Oszillationen, wie sie bei den anderen beiden Verfahren zu sehen sind, überlagern. Diese schnelle Oszillationen haben ihren Ursprung in der Berücksichtigung der Mehrfachreflexionen in der Substratschicht  $b$ . Da diese Echos außerhalb des betrachteten Zeitfensters liegen, werden diese bei der Fabry-Pérot-Methode und der rekursiven Methode nicht mit einbezogen. Die Transfermatrix-Methode bietet jedoch keine Möglichkeit, diese Grenzen in ihren Berechnungen mit einzubeziehen, sodass in der ermittelten Übertragungsfunktion zu viele Reflexionen enthalten sind. Der zuvor beobachtete Antireflexionseffekt bei abnehmenden  $\eta_c$  ist hier noch deutlicher sichtbar, da neben der allgemein höheren mittleren Transmission zudem die Auswirkungen der Mehrfachreflexionen in Schicht  $b$  reduziert werden.

Für die zweite untersuchte Probenkonfiguration wird die Substratdicke auf den Wert  $l_b = 650 \mu m$  reduziert, die übrigen Eigenschaften des Mehrschichtsystems und das Zeitfenster werden beibehalten. Da nun  $\Delta\lambda_{Reflex\_b} \approx 13 ps$  gilt, muss nun auch das erste Echo der Schicht  $b$  berücksichtigt werden. Für Vergleichszwecke erfolgt dies hier für die Fabry-Pérot-Methode durch die Einführung eines zweiten Terms  $FP_b$ . Wie der Vergleich in Abbildung 4.7 zeigt, treten nun bei allen drei Verfahren Oszillationen auf Grund der Reflexionen in der Substratschicht  $b$  entsprechend der Schichtdicke von  $l_b = 650 \mu m$  auf, jedoch sind diese unterschiedlich stark ausgeprägt. Während diese bei der rekursiven Methode und der Transfermatrix-Methode sehr deutlich sichtbar sind, treten sie bei der Fabry-Pérot-Methode nur schwach auf. Die Ursache dafür lässt sich in der fehlenden Einbeziehung der Rücktransmissionen aus Schicht  $c$  nach Schicht  $b$  und deren anschließenden Reflexion an der Grenzschicht  $b,a$  durch die Fabry-Pérot-Methode finden. Diese Reflexionen liegen nun auf Grund der reduzierten Schichtdicke  $l_b$  ebenfalls teilweise innerhalb des Messzeitfensters. Sie bleiben in der Berechnung der Übertragungsfunktion prinzipbedingt unberücksichtigt, da Reflexion nur jeweils innerhalb einer Schicht über die Fabry-Pérot-Terme erfasst werden. Diese Limitierung ist auch der Grund für die fehlenden Oszillationen in dem Fall  $\eta_b = \eta_c$ . Hier treten nun

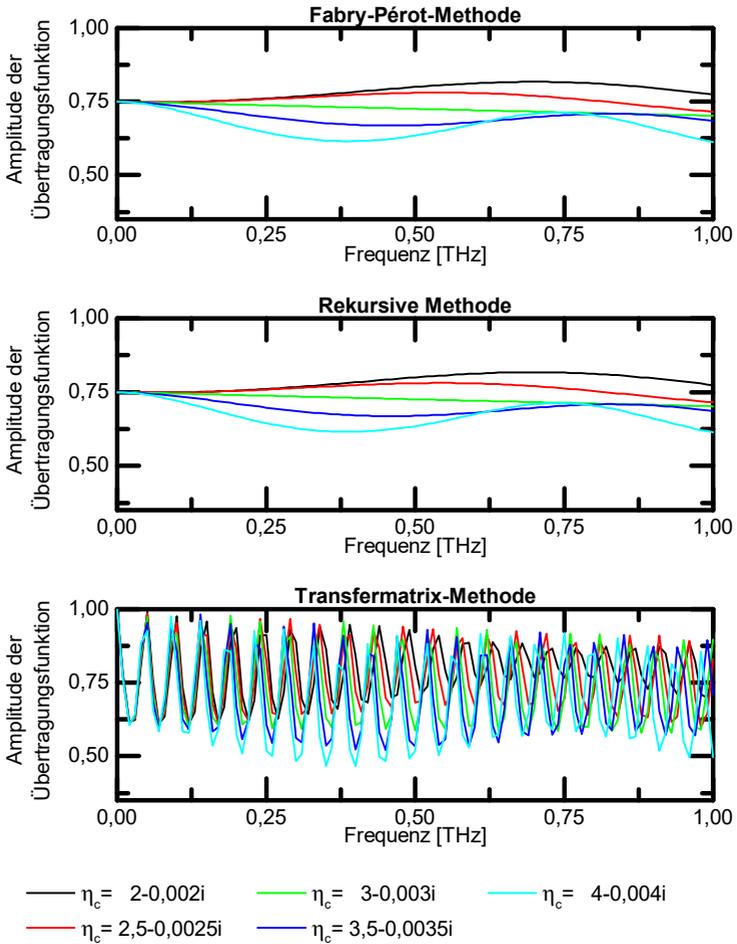


Abb. 4.6: Vergleich der Amplituden der Übertragungsfunktionen für eine Mehrschichtprobe nach Abb. 4.5 mit  $l_b = 1000 \mu m$ ,  $\eta_b = 3 - 0,003i$  und  $l_c = 50 \mu m$  für verschiedene  $\eta_c$ .

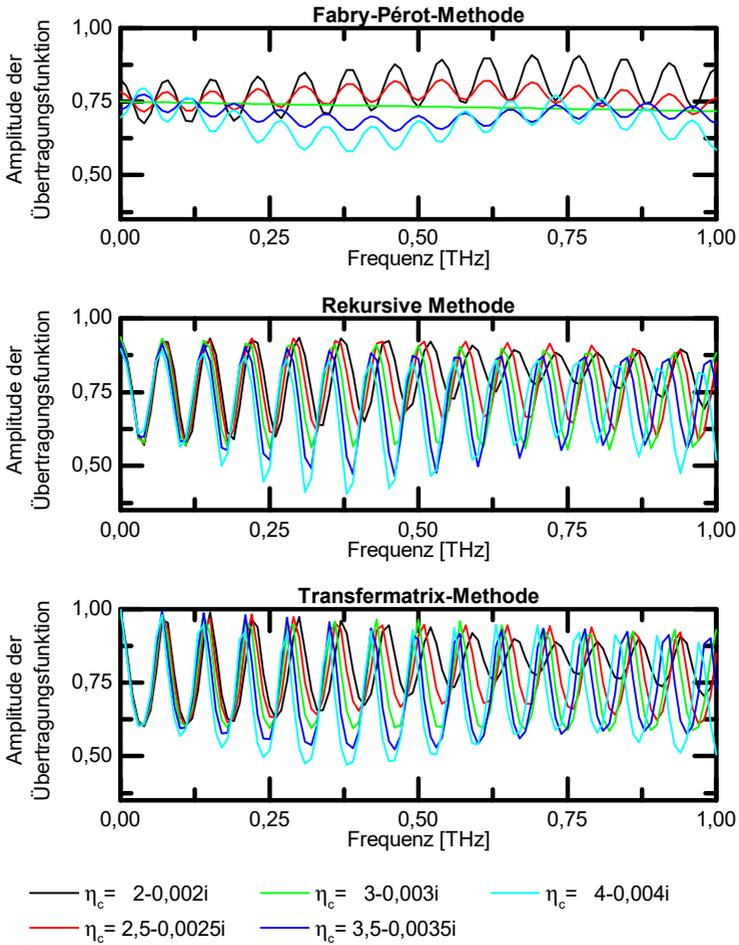


Abb. 4.7: Vergleich der Amplituden der Übertragungsfunktionen für eine Mehrschichtprobe nach Abb. 4.5 mit  $l_b = 650 \mu m$ ,  $\eta_b = 3 - 0,003i$  und  $l_c = 50 \mu m$  für verschiedene  $\eta_c$ .

keine Reflexionen an den Grenzschichten  $c,b$  bzw.  $b,c$  auf, da entsprechend Gleichung (2.53)  $r_{cb} = r_{bc} = 0$  gilt, und gleichzeitig die zuvor genannten Rücktransmissionen und Reflexionen fehlen. Bei den durch die Transfermatrix-Methode und rekursive Methode bestimmten Übertragungsfunktionen werden diese Reflexionen und Rücktransmissionen korrekt berücksichtigt, sodass deren Beitrag insgesamt jeweils zu einer Verstärkung der Oszillationen führt. Da nun zudem weitere Reflexionen innerhalb des betrachteten Zeitfensters liegen, nähern sich die Beschreibungen der Übertragungsfunktionen durch die Transfermatrix-Methode, die alle möglichen Reflexionen einbezieht, den Ergebnissen der rekursiven Methode, die alle Reflexionen innerhalb dieses Fensters berücksichtigt, an. Auf Grund der Einbeziehung der verbleibenden Reflexionen außerhalb des Zeitfensters durch das Transfermatrix-Verfahren wird jedoch keine vollständige Übereinstimmung erreicht.

Im nächsten Schritt wird die Schichtdicke des Substrats weiter auf  $l_b = 250 \mu\text{m}$  reduziert, sodass mit  $\Delta\lambda_{\text{Reflex}_b} \approx 5 \text{ ps}$  3 Reflexionen aus der Schicht  $b$  in dem Zeitfenster liegen. Die jeweiligen Übertragungsfunktionen sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Dabei lassen sich ähnliche Eigenschaften der verschiedenen Methoden wie für den  $l_b = 650 \mu\text{m}$  Fall beobachten. Auf Grund der fehlenden Einbeziehung der Rücktransmissionen sind auch hier die Oszillationen bei der Fabry-Pérot-Methode schwächer als bei der Transfermatrix-Methode und der rekursiven Methode und fehlen vollständig für  $\eta_b = \eta_c$ . Da die Anzahl der in dem  $15 \text{ ps}$ -Fenster liegenden Reflexe durch die Reduzierung der Schichtdicke  $l_b$  nochmals zunimmt, erhöht sich auch die Übereinstimmung der durch das rekursive Verfahren und durch die Transfermatrix-Methode beschriebenen Reflexionseffekte. Entsprechend nähern sich die Übertragungsfunktionen beider Verfahren weiter an, unterscheiden sich jedoch noch in der Ausprägung der Maxima und Minima der Oszillationen.

In der abschließenden Anordnung gilt schließlich  $l_b = 50 \mu\text{m}$  und damit  $\Delta\lambda_{\text{Reflex}_b} \approx 1 \text{ ps}$ . Entsprechend müssen in diesem Fall eine Vielzahl an Reflexionen aus beiden Schichten in den Berechnungen berücksichtigt werden. Die sich daraus ergebenden Übertragungsfunktionen zeigt Abbildung 4.9. Bei den durch die Fabry-Pérot-Methode bestimmten Werten treten, wie schon zuvor beobachtet, nur schwache Oszillationen auf. Da in diesem Fall  $l_b = l_c$  gilt, nähert sich die Periodizität der Oszillationen durch das Substratmedium denen des zweiten Mediums an, sodass deren Überlagerung, im Gegensatz zu den vorherigen Fällen, nicht mehr deutlich separierbar sind. Die Übertragungsfunktionen der Transfermatrix-Methode und der rekursiven Methode zeigen demgegenüber zusätzliche starke, schnellere Oszillationen. Die Untersuchung der Periode für  $\eta_b = \eta_c$  zeigt, dass diese starken Schwingungen den Reflexionsechos in einem Medium der Dicke  $l_b + l_c$  entsprechen und diese somit den Effekt der Reflexionen zwischen den Grenzflächen  $c,a$  und  $b,a$ , über die Grenzfläche  $c,b$ , repräsentieren. Auf Grund der zuvor bereits beobachteten fehlenden Einbeziehung der Rücktransmissionen in der Fabry-Pérot-Methode treten diese Oszillationen in deren Übertragungsfunktionen nicht auf. Die Gegenüberstellung der durch die Transfermatrix-Methode berechneten Übertragungsfunktionen mit denen der rekursiven Methode zeigt weiterhin, dass diese nun keine sichtbaren Unterschiede mehr aufweisen. Die maximale Differenz zwischen den jeweiligen Übertragungsfunktionen

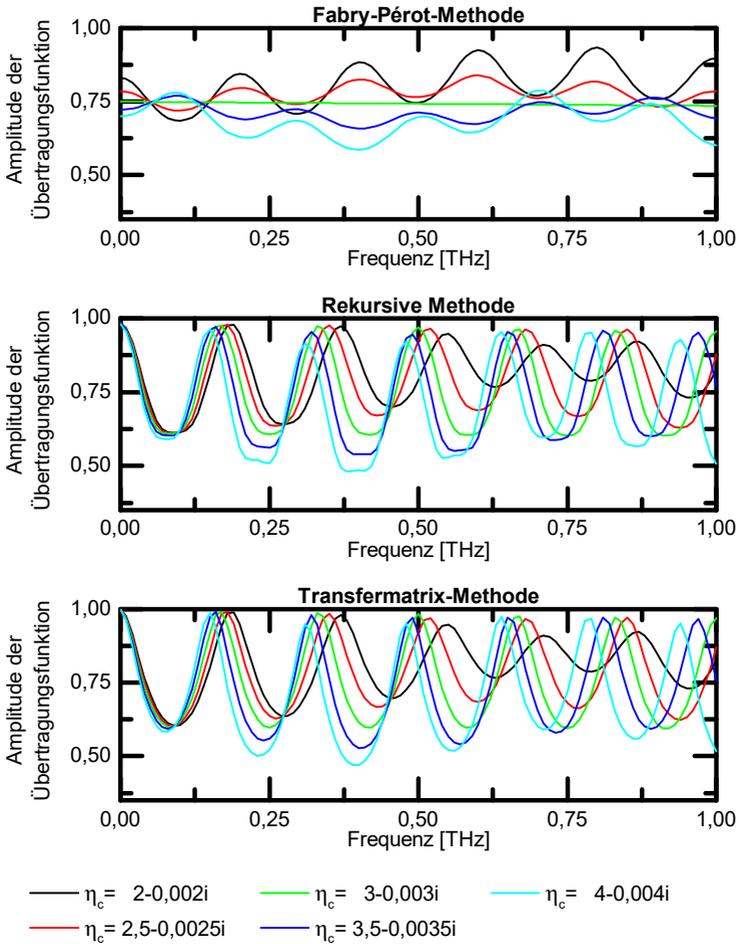


Abb. 4.8: Vergleich der Amplituden der Übertragungsfunktionen für eine Mehrschichtprobe nach Abb. 4.5 mit  $l_b = 250 \mu m$ ,  $\eta_b = 3 - 0,003i$  und  $l_c = 50 \mu m$  für verschiedene  $\eta_c$ .

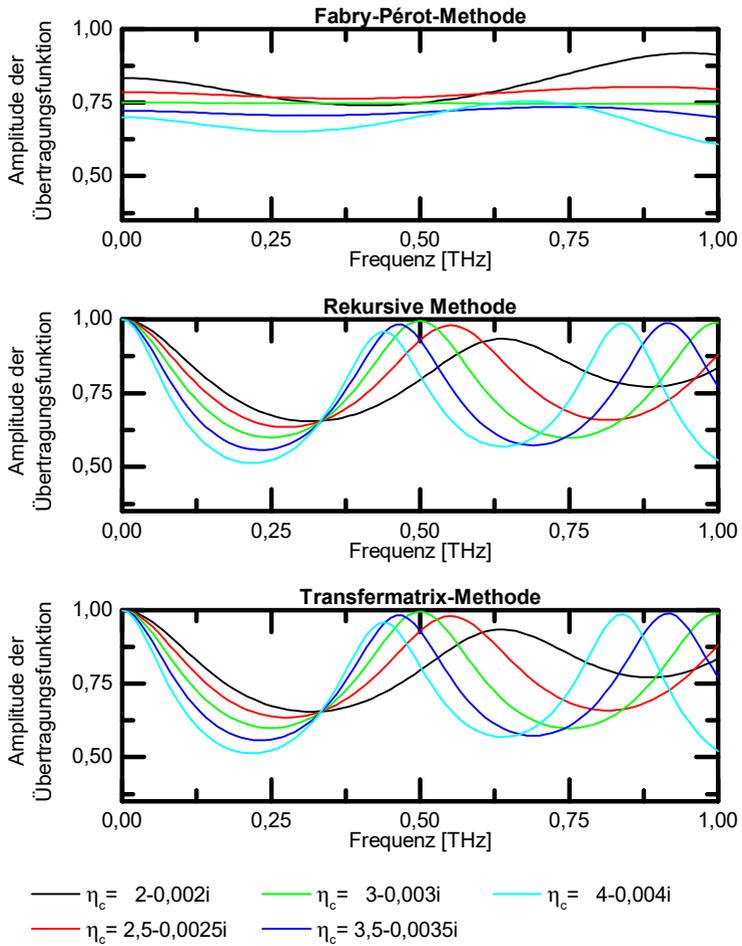


Abb. 4.9: Vergleich der Amplituden der Übertragungsfunktionen für eine Mehrschichtprobe nach Abb. 4.5 mit  $l_b = 50 \mu\text{m}$ ,  $\eta_b = 3 - 0,003i$  und  $l_c = 50 \mu\text{m}$  für verschiedene  $\eta_c$ .

liegt bei  $3,8 \cdot 10^{-4}$ . Der Anteil der Reflexionen, die außerhalb des Messzeitfensters liegen, ist nochmals zurück gegangen, sodass die durch das rekursive Verfahren erfassten Reflexionseffekte weitestgehend dem eingeschwungenen Zustand, der durch die Transfermatrix-Methode beschrieben wird, entsprechen. Diese zunehmende Übereinstimmung der beiden Methoden bei der Annäherung an den typischen Anwendungsfall der Transfermatrix-Methode bestätigt auch die korrekte Funktionsweise des rekursiven Verfahrens bei der Beschreibung dünner Mehrschichtsysteme.

Nachfolgend wird die Übertragungsfunktion des letzten Mehrschichtsystems für die Fall  $\eta_c = \eta_b$  nochmals bestimmt, jedoch erfolgt nun die Betrachtung als Einschichtsystem mit  $l_b = 100 \mu\text{m}$ . Die Gegenüberstellung zeigt, dass alle drei Verfahren nun in nahezu identische Übertragungsfunktionen resultieren. Der Vergleich mit Abbildung 4.8 macht deutlich, dass sowohl für die Transfermatrix-Methode als auch für den rekursiven Ansatz die Ergebnisse des äquivalenten Einschichtsystems die Berechnungen für das Zweischichtsystem verifizieren, da identische Übertragungsfunktionen ermittelt werden. Der Vergleich für die Fabry-Pérot-Methode wiederum verdeutlicht erneut deren Unzulänglichkeiten in der Handhabung mehrerer dünner Schicht. Während die Untersuchung der einschichtigen Variante die internen Reflexionen und deren Effekte auf die Übertragungsfunktion korrekt wiedergibt, fehlen diese, auf Grund der unberücksichtigten Rücktransmissionen, in der Zweischichtanordnung völlig.

Die Gegenüberstellung der verschiedenen Propagationsmodelle, die die Übertragungsfunktionen von Mehrschichtsystemen mit unterschiedlichen Schichtdickenkombinationen beschreiben, zeigt, dass die typischen Ansätze der Fabry-Pérot- und Transfermatrix-Methoden deutlichen Einschränkungen unterliegen und nur für bestimmte Anwendungsfälle geeignet sind. Das Fabry-Pérot-Verfahren beschreibt die Übertragungsfunktion eines Mehrschichtsystems nur dann korrekt, wenn lediglich die Mehrfachreflexionen einer einzelnen der Schichten zu berücksichtigen sind, das heißt, wenn die Reflexionen aus den übrigen Schichten außerhalb des Messzeitfensters liegen. Dies ist nur dann erfüllt, wenn alle anderen Schichten wesentlich höher Dicken aufweisen und somit deren Reflexion deutlich separierbar sind. Sobald dies nicht mehr möglich ist, etwa wenn sich wie hier gezeigt die Schichtdicken annähern, kann die Übertragungsfunktion des Mehrschichtsystems durch das Fabry-Pérot-Verfahren nicht mehr beschrieben werden, da diese Methode die Kombinationen und Überlagerungen der verschiedenen Reflexionen, insbesondere der Rückreflexion in vorhergehende Schichten, nicht formal abbilden kann. Für die Transfermatrix-Methoden zeigt der Vergleich Einschränkungen, die diametral zu denen der Fabry-Pérot-Methode liegen. Das Transfermatrix-Verfahren kann lediglich dann zur Beschreibung der Übertragungsfunktion genutzt werden, wenn ein Großteil aller möglichen Reflexionen aus allen Probenschichten und deren Kombinationen innerhalb des Messzeitfensters liegen. Nur für diesen Fall nähert sich die zu beschreibende zeitbegrenzte Messsituation dem eingeschwungenem Zustand ( $t \rightarrow \infty$ ) an, der der Beschreibung durch die Transfermatrix-Methode zugrunde liegt. Dies ist bei typischen THz-TDS Messzeiten nur bei sehr dünnen Schichten erfüllt. Mit zunehmender Schichtdicke weichen die Beschreibungen der Übertragungsfunktionen durch das Transfermatrix-Verfahren immer weiter von der tatsächlichen Form ab. Ein immer größerer Anteil der Mehrfachrefle-

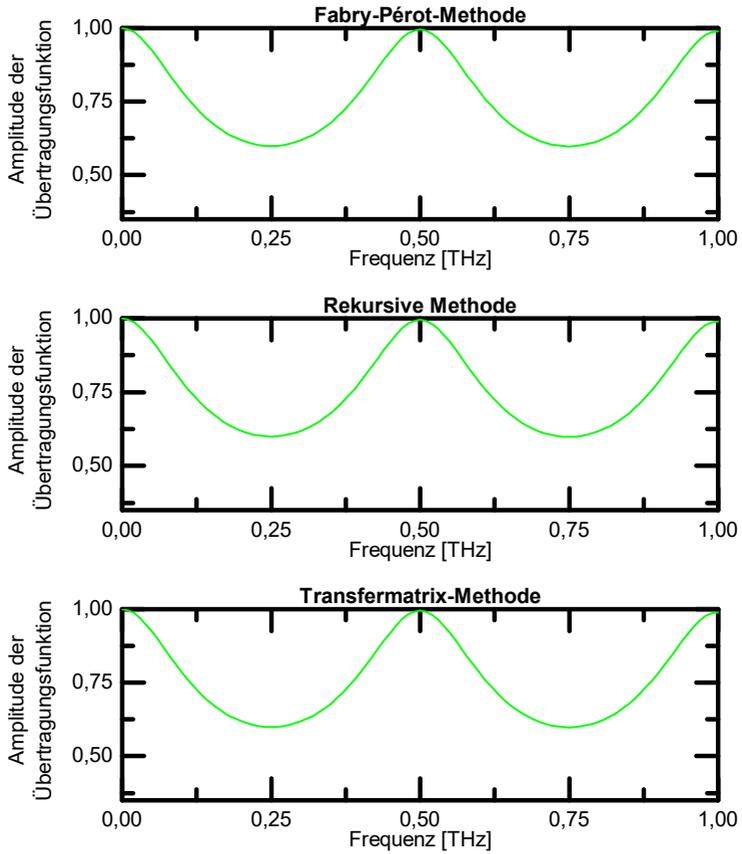


Abb. 4.10: Vergleich der Amplituden der Übertragungsfunktionen für eine Einsichtprobe nach Abb. 2.5 mit  $l_b = 100 \mu m$  und  $\eta_b = 3 - 0,003i$ , welche dem Fall der zwei  $50 \mu m$  Schichten aus Abb. 4.9 entspricht.

xionen liegt außerhalb des Messzeitfensters, wird jedoch durch die Transfermatrix-Methode fälschlicherweise mit einbezogen, da diese immer alle Reflexionen berücksichtigt und keine Möglichkeit zur Berücksichtigung zeitlicher Grenzen bietet. Das rekursive Verfahren hat keine derartigen Einschränkungen. Da es durch seine Funktionsweise alle möglichen Propagationspfade in einem „Brute-Force“-artigem Ansatz beschreibt, werden durch diese Methode, anders als bei dem Fabry-Pérot-Verfahren, alle Mehrfachreflexionen aller Schichten, sowie deren Kombinationen in der resultierenden Übertragungsfunktion vollständig dargestellt. Dabei gibt es keine Limitierung der minimalen Schichtdicke. Gleichzeitig werden durch die Einbeziehung der Dauer des Messzeitfensters in die Berechnungen der Übertragungsfunktion, im Gegensatz zum Transfermatrix-Verfahren, nur die Reflexionen berücksichtigt, die tatsächlich innerhalb dieses Fensters liegen, sodass dem zeitbegrenztem Messprinzip der TDS-Technik immer Rechnung getragen wird. Die rekursive Methode eignet sich somit sowohl zur Bestimmung der Übertragungsfunktion im Falle dicker Schichten als auch für den Fall ausschließlich dünner Schichten, während das Fabry-Pérot-Verfahren und die Transfermatrix-Methode nur für einen der Anwendungsfälle geeignet sind. Zudem können durch den rekursiven Ansatz auch die Übertragungsfunktionen aller Schichtdickenvariationen dazwischen abgebildet werden. Damit wird durch dieses Verfahren eine Lücke in den Beschreibungsmöglichkeiten von Mehrschichtsystemen geschlossen, da in diesem Übergangsbereich von dicken und dünne Schichtdicken die beiden Standardverfahren versagen.

## 4.2.2 Auswirkungen der Auswahl des Propagationsmodells auf die Materialparameterbestimmung

Wie die zuvor durchgeführten Vergleiche gezeigt haben, ist die korrekte Beschreibung der Übertragungsfunktionen für Mehrschichtsysteme durch die Fabry-Pérot- und Transfermatrix-Methode, im Gegensatz zu der rekursiven Methode, nur für bestimmte Mehrschichtanordnungen bzw. Schichtdickenkombinationen möglich. Um die Effekte dieser Einschränkungen auf die Anwendung der Verfahren in der Extraktion von Materialparametern zu bestimmen, werden die drei Ansätze genutzt, um aus den Übertragungsfunktionen des rekursiven Verfahrens aus Abbildungen 4.6 bis 4.9 den Brechungsindex der Schicht  $c$  zu bestimmen. Das rekursive Verfahren wird dabei zur Verifikation der allgemeinen Implementierung des Extraktionsverfahrens und dessen Starteinstellungen eingesetzt. Die Bestimmung der Materialparameter folgt formal dem Vorgehen aus den Gleichungen (2.58), (2.59) und (2.60). Die entsprechende *MATLAB* Implementierung ist in Anhang A dargestellt. Für die numerische Lösung wird dabei auf die *fsolve*-Funktion der *MATLAB Optimization - Toolbox* zurückgegriffen [114].

Die Abbildungen 4.11 bis 4.14 zeigen die relativen Fehler der extrahierten Parameter  $n_P$  und  $\kappa_P$  im Bezug zu den tatsächlichen, für den Entwurf verwendeten Brechungsindizes  $n_{ref} = n_c$  und  $\kappa_{ref} = \kappa_c$  entsprechend den Definitionen in Gleichungen (2.85) und (2.86). Für alle betrachteten Fälle geht der relative Fehler der

mit dem rekursiven Verfahren bestimmten Materialparameter gegen Null und belegt somit die grundlegende Funktionsfähigkeit des implementierten Extraktionsverfahrens. Im Fall  $l_b = 1000 \mu m$ , dargestellt in Abbildung 4.11, erfolgt auch durch die Fabry-Pérot-Methode eine korrekte Parameterbestimmung und bestätigt die in Abbildung 4.6 beobachtete Übereinstimmung mit dem rekursiven Verfahren für diese Schichtanordnung, die dem Standardanwendungsfall dieses Verfahrens entspricht. Die zuvor beobachtete unzureichende Darstellung dieser Probenanordnung durch die Transfermatrix-Methode, auf Grund der fehlenden Berücksichtigung der Begrenzung des Messzeitfensters, ist auch in den Ergebnissen der Parameterbestimmung sichtbar. Der relative Fehler dieser Parameter zeigt starke Oszillationen mit Werten bis  $\sim 2,4$  für den Brechungsindex und  $\sim 4000$  für den Extinktionskoeffizienten bei  $\eta_c = 2 - 0,002i$ . Insgesamt nehmen die Fehler mit steigender Frequenz ab. Der hohe relative Fehler für  $\kappa_P$  lässt sich auf den sehr niedrigen Wert von  $\kappa_{ref}$  und die damit einhergehenden höhere Fehleranfälligkeit zurückführen.

Wird die Schichtdicke auf  $l_b = 650 \mu m$  reduziert, nimmt, entsprechend Abbildung 4.12, der relative Fehler der mit der Transfermatrix-Methode bestimmten komplexen Brechungsindizes ab auf maximal 1,1 bzw. 1600 und weist weiterhin den Verlauf einer abklingenden Schwingung auf. Dabei klingt der Fehler bei  $\eta_c = 2 - 0,002i$  schneller ab als bei  $\eta_c = 4 - 0,004i$ . Die Ergebnisse der auf Basis der Fabry-Pérot-Methode bestimmten Daten weisen nun ebenfalls Fehler auf, diese sind mit max 0,86 für den Brechungsindex und 760 für den Extinktionskoeffizienten jedoch niedriger als bei der Transfermatrix-Methode. Auch hier treten Oszillationen auf, die mit zunehmender Frequenz abklingen, allerdings langsamer als bei der Transfermatrix-Methode. Wie bei den zuvor betrachteten Übertragungsfunktionen zeigt sich auch hier eine zunehmende Übereinstimmung der Transfermatrix-Methode mit der rekursiven Methode, da ein zunehmender Anteil der Reflexion innerhalb des Messzeitfensters liegt, während die Abweichung der Fabry-Pérot-Methode zunimmt. Diese Entwicklung ist auch für  $l_b = 250 \mu m$  in Abbildung 4.13 sichtbar. Der relative Fehler bei Verwendung des Transfermatrix-Verfahrens sinkt weiter auf max 0,24 für den Brechungsindex und 360 für den Extinktionskoeffizienten. Der Fehler bei Anwendung der Fabry-Pérot-Methode steigt demgegenüber jeweils auf maximal 1,6 und 800.

Für den abschließenden Fall  $l_b = 50 \mu m$ , dargestellt in Abbildung 4.14, erreichen die mit der Transfermatrix-Methode bestimmten Materialparameter relative Fehler von maximal  $1,5 \cdot 10^{-3}$  und 1,2. Weiterhin ist erkennbar, dass für kleine Werte von  $\eta_{ref}$  wesentlich kleinere Fehler erreicht werden als für hohe Werte. Dieser Effekt lässt sich ebenfalls durch die Messfenstergrenzen erklären. Bei niedrigen Brechungsindizes liegt eine größere Anzahl von Reflexionsechos innerhalb des Fensters, sodass eine höhere Übereinstimmung zwischen den Reflexionsbeschreibungen durch die Transfermatrix-Methode und die rekursive Methode vorliegt. Da sich mit zunehmender Angleichung der Substratdicke  $l_b$  an die Materialdicke  $l_c$  auch der Einfluss beider Schichten auf die Gesamtübertragungsfunktion annähert, ist dieser Effekt insbesondere bei dünnen Substratschichten sichtbar. Bei der Anwendung der Fabry-Pérot-Methode ist zwar ein Rückgang des relativen Fehlers auf maximal 0,78 für den Brechungsindex erkenn-

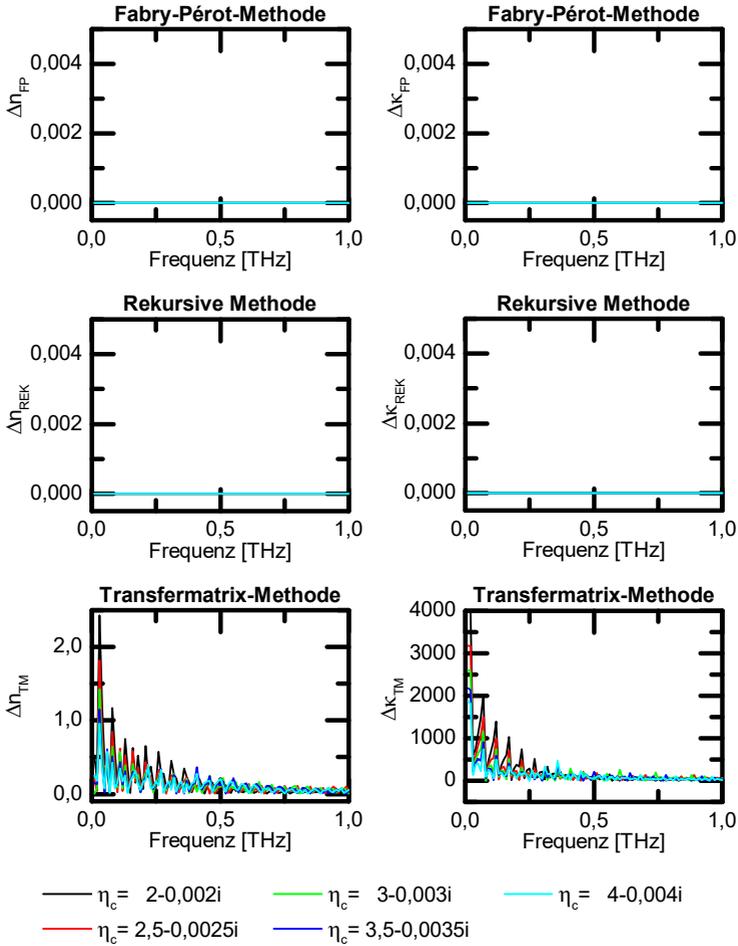


Abb. 4.11: Vergleich der relativen Fehler  $\Delta n_P$  und  $\Delta \kappa_P$  der durch die Fabry-Pérot- (FP), rekursive (REK) und Transfermatrix-Methode(TM) extrahierten Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten für  $l_b = 1000 \mu m$ .

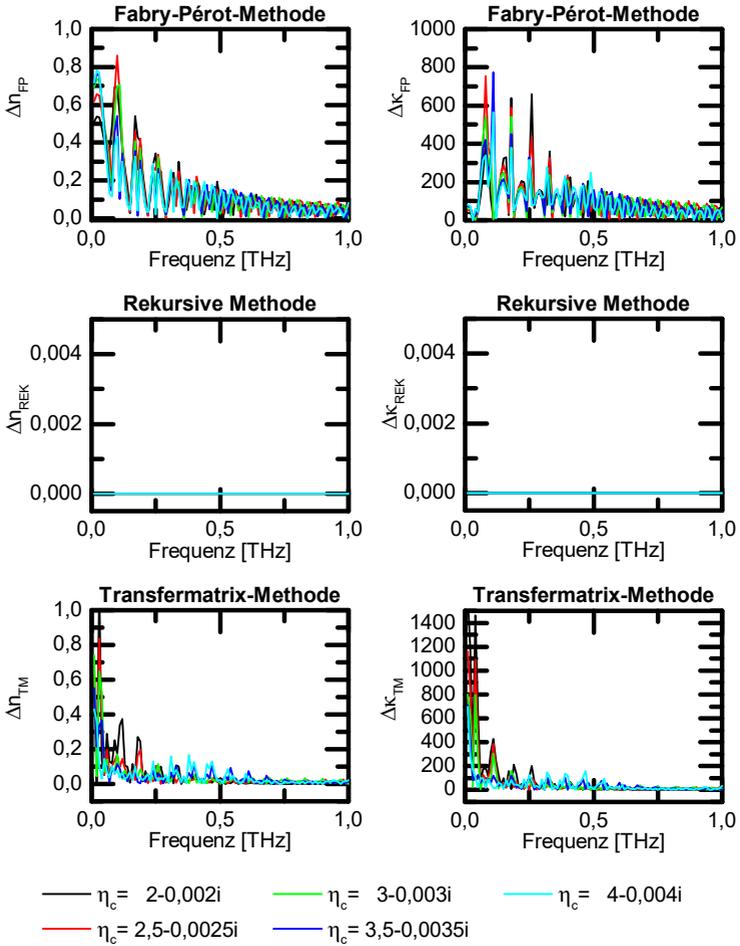


Abb. 4.12: Vergleich der relativen Fehler  $\Delta n_P$  und  $\Delta \kappa_P$  der durch die Fabry-Pérot-(FP), rekursive (REK) und Transfermatrix-Methode(TM) extrahierten Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten für  $l_b = 650 \mu m$ .

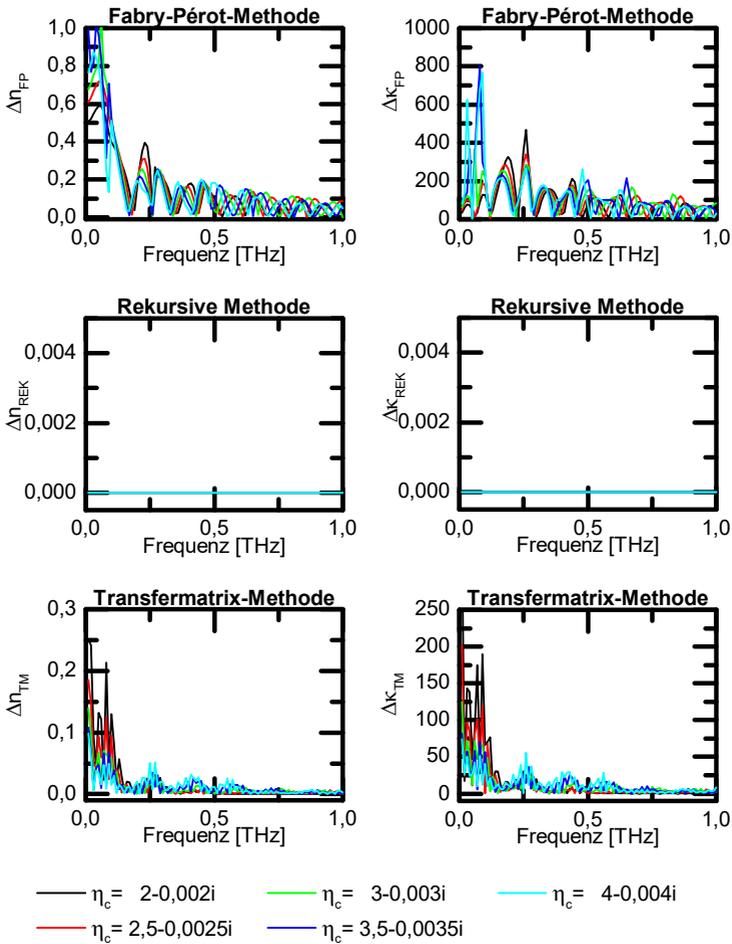


Abb. 4.13: Vergleich der relativen Fehler  $\Delta n_P$  und  $\Delta \kappa_P$  der durch die Fabry-Pérot-(FP), rekursive (REK) und Transfermatrix-Methode(TM) extrahierten Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten für  $l_b = 250 \mu m$ .

bar, gleichzeitig steigt jedoch der Fehler des Extinktionskoeffizienten weiter auf einen Maximalwert von 990.

Der Vergleich der Fehler der Materialparameter, die unter Verwendung der verschiedenen Propagationsmodelle bestimmt wurden, verdeutlicht, dass die zuvor beobachteten Einschränkungen der Fabry-Pérot-Methode und der Transfermatrix-Methode auch starke Auswirkungen auf die Parameterextraktion haben. Lediglich für den Fall eines Mehrschichtsystems mit einer einzelnen dünnen Schicht liefert die Parameterbestimmung mittels Fabry-Pérot-Verfahren fehlerfreie Daten. Mit abnehmenden Schichtdicken wachsen die Fehler der extrahierten Materialparameter immer weiter an, da diese Probensituationen nicht beschrieben werden können, und somit auch die darauf basierenden Optimierungsberechnungen fehlerhaft durchgeführt werden und zu systematischen Fehlern in den extrahierten Parametern führen. Ein entsprechend umgekehrtes Verhalten kann bei dem Transfermatrix-Verfahren beobachtet werden, bei dem im Falle hoher Schichtdicken große systematische Fehler in den bestimmten Materialparametern auftreten, und diese mit abnehmenden Schichtdicken kleiner werden, da erst dort eine korrekte Beschreibung des Mehrschichtsystems erfolgt. Somit sind die Anwendungsmöglichkeiten dieser beiden Verfahren im Rahmen der Parameterextraktion eingeschränkt und die fehlerhafte Auswahl eines für das zu untersuchende Mehrschichtsystem ungeeigneten Propagationsmodells führt zu deutlichen Fehlern in den ermittelten Materialparametern. Demgegenüber ist die Parameterextraktion unter Verwendung der rekursiven Methode in allen Fällen fehlerfrei möglich, da diese keine schichtdickenabhängige Limitierung in der Beschreibung von Mehrschichtsystemen hat. Daher kann diese Methode flexibel für alle Mehrschichtsysteme eingesetzt werden. Diese Vielseitigkeit des rekursiven Verfahrens ist insbesondere für die Untersuchung von Proben unbekanntem Materials, was der typische Anwendungsfall ist, von Bedeutung. Die Effekte und Überlagerungen der Mehrfachreflexionen sind dabei oft nicht erkennbar und separierbar, sodass eine korrekte Auswahl des Fabry-Pérot-Verfahrens oder des Transfermatrix-Verfahrens erschwert wird. Zudem existiert ein breiter Bereich an Schichtdickenkombinationen, der durch beide klassischen Propagationsmodelle nicht korrekt beschrieben wird, sodass deren Anwendung dort immer zu fehlerhaft extrahierten Materialparametern führt.

### 4.2.3 Berechnungsgeschwindigkeiten der Propagationsmodelle

Neben der Qualität der ermittelten Materialparameter kann, je nach Einsatzgebiet der Materialuntersuchung, auch die Rechendauer, die zur Bestimmung dieser Werte benötigt wird, von Bedeutung sein, etwa bei der Überwachung von Produktionsprozessen mit Echtzeitanforderungen. Daher erfolgt abschließend der Vergleich der von den drei Verfahren jeweils benötigten Berechnungszeiten für verschiedene Anwendungsfälle. Dabei wurde zum einen bestimmt, in welcher Zeit die Übertragungsfunktionen aus Abschnitt 4.2.1 berechnet werden, zum anderen wurde die Dauer zur Bestimmung der Materialparameter entsprechend Abschnitt 4.2.2 ermittelt. Betrachtet wurde dafür der Fall mit  $\eta_c = 2 - 0,002i$  jeweils bei den verschiedenen Schichtdickenvarianten. Die Berechnungen wurden jeweils für 100 Frequenzpunkte durchgeführt,

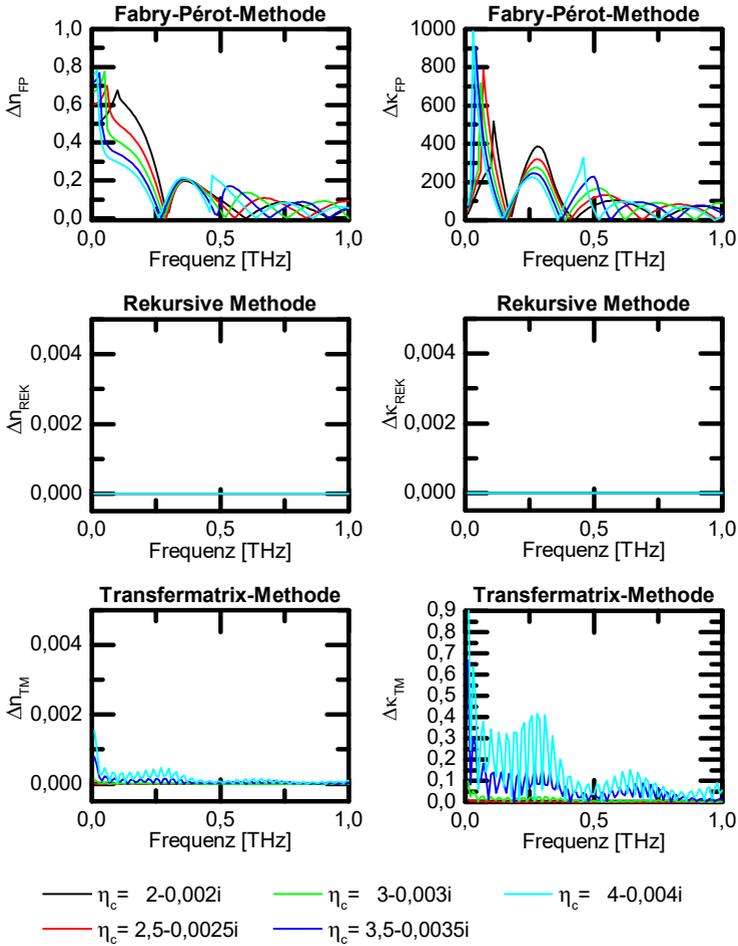


Abb. 4.14: Vergleich der relativen Fehler  $\Delta n_P$  und  $\Delta \kappa_P$  der durch die Fabry-Pérot-(FP), rekursive (REK) und Transfermatrix-Methode(TM) extrahierten Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten für  $l_b = 50 \mu\text{m}$ .

wobei die Verarbeitung auf 10 Rechenkerne mit je 2 GHz parallelisiert erfolgte. Die Prozesse wurden 10 mal wiederholt und der Mittelwert der Rechendauern ermittelt, um die Einflüsse durch zusätzliche, zufällige CPU-Zugriffe zu reduzieren.

Die von den drei Verfahren zur Berechnung der Übertragungsfunktionen benötigten Zeiten sind in Tabelle 4.1 für die verschiedenen Schichtdicken  $l_b$  aufgelistet. Der Vergleich zeigt, dass die Fabry-Pérot-Methode und das Transfermatrix-Verfahren für die verschiedenen Schichtdicken jeweils Berechnungszeiten im Bereich von 250 ms benötigen, für den Fall  $l_b = 250 \mu m$  sinkt diese sogar auf 160 ms ab. Demgegenüber benötigt das rekursive Verfahren wesentliche höhere Verarbeitungszeiten. Diese beginnen bei etwa 330 ms bei  $l_b = 1000 \mu m$  und steigen für die dünneren Schichten stark an. Der Berechnungen der Übertragungsfunktion für  $l_b = 50 \mu m$  benötigt über 10 min. Diese erhöhte Rechenzeit lässt sich auf die aufwendigere Berechnungsstruktur des rekursiven Verfahrens zurückführen. Während das Fabry-Pérot-Verfahren und die Transfermatrix-Methode eine direkt Berechnung der Übertragungsfunktion durchführen, werden bei der rekursiven Methode mit jeder Verzweigung zunächst weitere Unterfunktionen aufgerufen, die jeweils weitere Berechnungen und Funktionsaufrufe erfordern. Dementsprechend wächst mit abnehmender Schichtdicke und der entsprechenden Zunahme der Verzweigungsmöglichkeiten der Berechnungsaufwand immer stärker an.

	Berechnungszeit [ms] für			
	$l_b = 1000 \mu m$	$l_b = 650 \mu m$	$l_b = 250 \mu m$	$l_b = 50 \mu m$
Fabry-Pérot	247	250	159	229
Rekursiv	331	369	982	$626 \cdot 10^3$
Transfermatrix	254	252	164	248

Tab. 4.1: Benötigte Berechnungszeiten der drei Verfahren für die Bestimmung der Übertragungsfunktionen für verschiedene Substratdicken  $l_b$ .

Da die Propagationsmodelle in gleicher Form in der Parameterextraktion eingesetzt werden, lassen sich die zuvor beobachteten Effekte auch hier erkennen. Tabelle 4.2 listet, analog zu Tabelle 4.1, die Berechnungszeiten für die verschiedenen Verfahren und Schichtdicken auf. Die rekursive Methode weist erneut den höchsten Rechenaufwand auf, der mit Abnahme der Schichtdicke  $l_b$  ansteigt. Während für  $l_b = 1000 \mu m$  und  $l_b = 650 \mu m$  noch Zeiten unter 1000 ms erreicht werden, steigt der Zeitbedarf für  $l_b = 50 \mu m$  auf über 30 min. Wie zuvor gezeigt wurde, beschreibt die Fabry-Pérot-Methode nur den Fall  $l_b = 1000 \mu m$  korrekt, daher konvergiert die Parameterbestimmung schneller zu einem Ergebnis, als für die anderen Fälle. Der gleiche Effekt ist auch bei dem Transfermatrix-Verfahren sichtbar. Mit zunehmender Übereinstimmung der Modellierung für abnehmende Schichtdicken erhöht sich die Berechnungsgeschwindigkeit, da eine Konvergenz zu einem minimalen Restfehler immer besser erreicht werden kann.

	Berechnungszeit [ms] für			
	$l_b = 1000 \mu m$	$l_b = 650 \mu m$	$l_b = 250 \mu m$	$l_b = 50 \mu m$
Fabry-Pérot	547	662	686	660
Rekursiv	818	824	2370	$1806 \cdot 10^3$
Transfermatrix	729	579	557	493

Tab. 4.2: Benötigte Berechnungszeiten der drei Verfahren für die Extraktion des komplexen Brechungsindex für verschiedenen Substratdicken  $l_b$ .

Insgesamt zeigt die Gegenüberstellung der Berechnungszeiten, dass der Berechnungsaufwand des Fabry-Pérot-Verfahrens und der Transfermatrix-Methode nahezu identisch ist und insbesondere bei dünnen Schichten weit unter dem der rekursiven Methode liegt. Die Ursache für den hohen Zeitbedarf des rekursiven Ansatzes liegt in der aufwendigeren Beschreibung der Propagationspfade innerhalb des Mehrschichtsystems, deren Komplexität mit abnehmenden Schichtdicken und der entsprechenden Zunahme an zu berücksichtigenden Mehrfachreflexionen, stark ansteigt. Die Bestimmung der vollständigen und korrekten Übertragungsfunktion durch die rekursive Methode geht somit zu Lasten der erreichbaren Berechnungsgeschwindigkeit, sodass sich deren Einsatz bei der Analyse sehr dünner Schichten auf nicht-zeitkritischen Anwendungen konzentriert. Für zeitkritische Anwendungen ist in diesem Fall der Einsatz der Transfermatrix-Methode möglich, da sich deren Genauigkeit, wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt wurde, für dünne Schichten der des rekursiven Verfahrens annähert, sofern das genutzte Messzeitfenster ausreichend groß ist.

### 4.3 Zwischenfazit

Die Untersuchungen in diesem Kapitel haben gezeigt, dass die dem Stand der Technik entsprechenden Propagationsmodelle zur Beschreibung der Übertragungsfunktionen von Mehrschichtsystemen deutlichen Einschränkungen unterliegen, die durch die entwickelte rekursive Methode überwunden werden können. Das Fabry-Pérot-Verfahren eignet sich nur zur Beschreibung von Mehrschichtsystemen mit einer einzelnen dünnen Schicht. Mit abnehmender Dicke der übrigen Schichten weicht die ermittelte Übertragungsfunktion immer stärker von der tatsächlichen Form ab. Als Ursache konnte die fehlende Einbeziehung der Rücktransmissionen innerhalb des Probensystems und der daraus resultierenden Mehrfachreflexionen in den Berechnungen der Fabry-Pérot-Methode ermittelt werden. Demgegenüber beschreibt die Transfermatrix-Methode lediglich bei Mehrschichtsystemen mit ausschließlich dünnen Schichten die Übertragungsfunktionen korrekt, mit der Zunahme der Schichtdicken steigen die Abweichungen der bestimmten Übertragungsfunktionen von den tatsächlichen Werten immer weiter an. Ursache dafür ist die der Transfermatrix-Methode zugrunde liegende Annahme der Betrachtung eingeschwungener Zustände. Dadurch fließen zwar sämtli-

che Mehrfachreflexionen in die Bestimmung der Übertragungsfunktion mit ein, jedoch bleiben die zeitlichen Grenzen des TDS-Messprinzips unberücksichtigt. In der tatsächlichen Übertragungsfunktion sind nur die Reflexionen enthalten, die innerhalb des sich ergebenden Messzeitfensters liegen, sodass die zusätzliche Einbeziehung der außerhalb des Fensters liegenden Reflexionen durch die Transfermatrix-Methode zu Fehlern in der berechneten Übertragungsfunktion führt. Mit der Abnahme der Schichtdicken liegt ein immer größerer Teil der Reflexionen innerhalb des Fensters. Die Messsituation nähert sich somit dem eingeschwungenen Zustand, und damit der Beschreibung der Transfermatrix-Methode, an. Bei zunehmenden Schichtdicken werden die Abweichungen entsprechend größer. Das vorgestellte rekursive Verfahren hat keine derartigen Einschränkungen. Da die rekursive Struktur alle möglichen Ausbreitungspfade, die sich innerhalb des Mehrschichtsystems auf Grund von Reflexionen und Transmissionen an den verschiedenen Grenzschichten ergeben, beschreibt, werden alle auftretenden Mehrfachreflexionen und Rücktransmissionen berücksichtigt. Gleichzeitig wird die Länge des Messzeitfensters als Limit für die Verzweigungstiefe der Rekursion genutzt, sodass in der resultierenden Übertragungsfunktion nur die Reflexionen enthalten sind, die innerhalb dieses Fenster liegen. Somit kann das rekursive Verfahren flexibel zur korrekten Beschreibung der Übertragungsfunktionen von Mehrschichtsystemen beliebiger Schichtdicken genutzt werden und trägt gleichzeitig dem zeitbegrenzten Messprinzip der TDS-Technik Rechnung, während die Standardverfahren nur auf bestimmte Probenanordnungen angewandt werden können.

Da die Übertragungsfunktionen elementarer Bestandteil der Materialparameterbestimmung sind, hat deren Genauigkeit bei der Beschreibung einer Probe einen bedeutenden Einfluss auf die Qualität der extrahierten Parameter. Die Gegenüberstellung der relativen Fehler der ermittelten Materialeigenschaften hat gezeigt, dass sich die Fabry-Pérot-Methode nur für die Untersuchung von Mehrschichtsystemen mit dicken Schichten bzw. mit einer einzelnen dünnen Schicht eignet. Mit abnehmender Schichtdicke steigen die systematischen Fehler der extrahierten Parameter immer weiter an, da die genutzte Übertragungsfunktion immer weiter von der tatsächlichen Form abweicht. Der entsprechend umgekehrte Effekt tritt bei der Anwendung der Transfermatrix-Methode ein. Bei der Verwendung dieses Verfahrens sind die Fehler für dicke Schichtdicken sehr hoch und werden mit Abnahme der Dicken immer kleiner entsprechend der zunehmenden Annäherung der Übertragungsfunktion an die zu beschreibende Messsituation. Nur mit der rekursiven Methode ist in allen Fällen, unabhängig von den Schichtdicken, eine Bestimmung von fehlerfreien Materialparametern möglich, da allein dieses Verfahren für alle Mehrschichtanordnungen die korrekte Beschreibung der Übertragungsfunktion gewährleistet. Dementsprechend kann das entwickelte rekursive Verfahren flexibel für die Parameterextraktion aus Mehrschichtsystemen mit beliebigen Schichtdickenkombinationen eingesetzt werden, während die Standardverfahren nur für spezifische Fälle geeignet sind. Da bei der Analyse von unbekanntem Proben meist keine Voraussage über die in den Messungen enthaltenen Mehrfachreflexionen möglich ist, kann die Auswahl einer ungeeigneten Methode zu erheblichen Fehlern in den ermittelten Parametern führen. Dieses Problem besteht jedoch nicht bei dem Einsatz der rekursiven Methode, da diese uneingeschränkt

anwendbar ist und auch die Anordnungen beschreibt, die weder von dem Fabry-Pérot-Verfahren noch von dem Transfermatrix-Verfahren dargestellt werden können.

Durch die abschließende Untersuchung des Rechenaufwandes der verschiedenen Verfahren wurde deutlich, dass die aufwendigere Struktur des rekursiven Verfahrens mit einem erhöhten Zeitbedarf für Berechnungen einhergeht und dieser mit der zunehmenden Anzahl an zu berücksichtigenden Mehrfachreflexionen für dünnere Schichten weiter ansteigt. Auf Grund dessen liegt der Einsatzschwerpunkt des rekursiven Verfahrens vor allem in der Überbrückung der Anwendungseinschränkungen der beiden Standardverfahren und der allgemeinen, nicht-zeitkritischen Analyse von Mehrschichtsystemen beliebiger Schichtdicken.

## Kapitel 5

# Ermittlung von Systemanforderungen durch modellierte Materialparameter

Die Prognose der Effekte von Materialien und deren Parametern auf einfallende THz-Strahlung sind von hoher Bedeutung für den Entwurf und die Entwicklung von THz-Anwendungen. So können etwa, auf der Grundlage einer solchen Simulation, die Anforderungen einer Messsituation an ein Messsystem zur Materialuntersuchung spezifiziert werden. Auf Basis dieser Anforderungen kann dann zunächst die Realisierbarkeit eines Messvorhabens beurteilt werden, und anschließend eine adäquate Komponentenauswahl und Systemkonzeptionierung erfolgen. Im Folgenden wird dieses Vorgehen anhand der Untersuchung der Einflüsse der Feuchtigkeitsaufnahme von Kunststoffen demonstriert. Dabei wird ermittelt, wie stark verschiedene Wasseranteile die Transmissionseigenschaften eines Probematerials verändern. Aus diesen Werten können dann die Anforderungen an die Empfindlichkeit eines Messsystems zur Wasseranteilbestimmung definiert werden. In den nachfolgenden Abschnitten wird das allgemeine Vorgehen zur Bestimmung der Transmissionseigenschaften erläutert und das Konzept des effektiven Brechungsindex von Mischmaterialien eingeführt. Im Anschluss erfolgt die Untersuchung der durch Wasseraufnahme bedingten Änderungen des THz-Transmissionsverhaltens des Kunststoffes PMMA (Polymethylmethacrylat).

### 5.1 Modellierung von Transmissionseigenschaften mittels effektiven Brechungsindizes und Materialmodelle

Wie in den vorherigen Kapiteln dargelegt wurde, lassen sich die Transmissionseigenschaften einer Materialprobe durch ihre absolute Übertragungsfunktion unabhängig von dem verwendeten Messsystem darstellen. Weiterhin wurden verschiedene Propagationsmodelle vorgestellt, durch die sich eine Übertragungsfunktion in Abhängigkeit von den Probendicken und der komplexen Brechungsindizes beschreiben lässt. Daher können diese bereits existierenden Modelle direkt für die Prognose der Auswirkungen von veränderlichen Materialeigenschaften auf die THz-Transmissionseigenschaften einer Probe genutzt werden. Die Eingangsgrößen und deren Wertebereiche werden dabei durch die nachzubildende Messsituation vorgegeben. Für den Brechungsindex können dazu etwa Literaturreferenzen oder Beschreibungen durch physikalische Materialmodelle (siehe 2.2.2) herangezogen werden.

Um Materialgemische zu untersuchen, ist es erforderlich, zunächst in einem Zwischenschritt den komplexen Brechungsindex des Gemisches, den effektiven Brechungsindex  $\eta_{eff}$ , aus den Brechungsindizes der einzelnen Materialien in Abhängigkeit von deren Volumenverhältnis zu ermitteln. Dabei stehen für verschiedene Materialstrukturen, Homogenitäten der Mischungen und Volumenverhältnisse jeweils unterschiedliche Berechnungsmethoden zur Verfügung [115,116]. Für die Betrachtungen im Rahmen dieser Arbeit wird die Näherung des *effektiven Mediums* nach Maxwell-Garnett angewandt, welche insbesondere für zugemischte Materialien mit kleinem Volumenanteil geeignet ist [117]. Dabei wird von einer homogenen Vermischung ausgegangen, bei der das zugemischte Material sphärische Einschlüsse bildet. Diese Näherung beschreibt die effektive Permittivitätszahl  $\varepsilon_{eff}$  in Abhängigkeit von den komplexen Permittivitätszahlen des Haupt- oder Matrix-Mediums  $\varepsilon_M$  und des eingebetteten Mediums  $\varepsilon_E$ , sowie dem Volumenanteil des eingebetteten Mediums  $\nu_E$  in der Form

$$\varepsilon_{eff}(f) = \eta_{eff}(f)^2 = \varepsilon_M(f) \frac{\varepsilon_E(f) (1 + 2\nu_E) - \varepsilon_M(f) (2\nu_E - 2)}{\varepsilon_M(f)(2 + \nu_E) + \varepsilon_E(f) (1 - \nu_E)}. \quad (5.1)$$

Der entsprechende effektive komplexe Brechungsindex  $\eta_{eff}$  kann dann in ein adäquates Propagationsmodell, etwa in das rekursive Modell entsprechend Gleichung (4.12), eingesetzt werden. Durch Variation von  $\nu_E$  kann dann die Übertragungsfunktion der Mischprobe für verschiedene Volumenanteile des eingebetteten Materials bestimmt werden.

## 5.2 Veränderung von Transmissionseigenschaften durch Feuchtigkeitsaufnahme

Um den Einfluss von eingelagerter Feuchtigkeit auf die THz- Transmissionseigenschaften von Kunststoffen vorherzusagen, werden die Übertragungsfunktionen von PMMA für die Wasseraufnahme mit Volumenanteilen zwischen 0% und 2% bestimmt. Dieser Bereich der Volumenanteile entspricht der typischen, gesättigten Wasseraufnahme von PMMA bei verschiedenen Lagerbedingungen [118]. Ausgangspunkt für die Berechnung des effektiven Brechungsindex gemäß Gleichung (5.1) ist zum einen der nach dem Liebe-Modell entsprechend Abschnitt 2.2.2.2 bestimmte komplexe Brechungsindex von Wasser bei 21° C, zum anderen der aus THz-TDS-Messungen bestimmte komplexe Brechungsindex einer 3 mm dicken PMMA-Platte, welcher weitestgehend mit Literaturwerten etwa aus [119] und [120] übereinstimmt. Diese Datensätze werden in Gleichung (5.1) eingesetzt und der effektive Brechungsindex wird für die verschiedenen Volumenanteile  $\nu_E$  berechnet. Die berechneten Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Beide verschieben sich bei Zunahme des Wasseranteils zu höheren Werten, vor allem bei niedrigeren Frequenzen. Der Verlauf des effektiven Brechungsindex wird dabei zunehmend von dem Verlauf des komplexen Brechungsindex des Wassers, entsprechend Abbildung 2.3, beeinflusst.

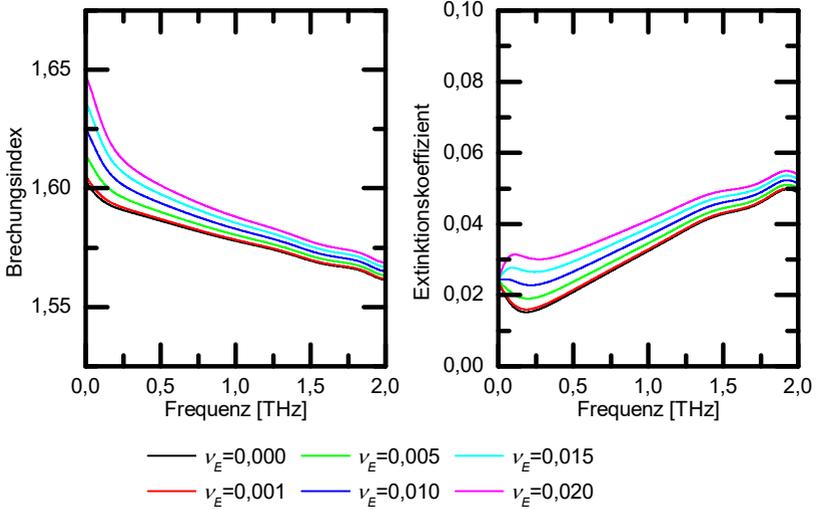


Abb. 5.1: Modellierte Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten für verschiedene Wasservolumenanteile  $\nu_E$ .

Die verschiedenen modellierten effektiven Brechungsindizes werden dann in das Propagationsmodell entsprechend Gleichung (4.9) eingesetzt, wobei ein Zeitfenster von  $10 \text{ ps}$  gewählt wird. Abbildung 5.2 zeigt die Amplituden und Phasen der berechneten Übertragungsfunktionen. In allen Fällen ist eine mit der Frequenz zunehmende Abschwächung der Amplituden sichtbar, die für höhere Frequenzen zu einem statischen Wert konvergiert. Der Einfluss des zunehmenden Wasseranteils ist durch die Änderung des Amplitudenverlaufs, vor allem im Abschnitt von  $0,2 \text{ THz}$  bis  $1,6 \text{ THz}$ , deutlich erkennbar. Bei den Phasenwerten nimmt deren Steigung mit höheren Wasseranteilen zu, sodass der Effekt der Wasseraufnahme insbesondere bei den höheren Frequenzen sichtbar wird. Zur Verdeutlichung der durch die Wasseraufnahme bedingten Änderungen der Transmissionseigenschaften sind in Abbildung 5.3 die Differenzen der Amplitudenwerte

$$\Delta |H(f)| = |H(f, \nu_E)| - |H(f, \nu_E = 0)| \quad (5.2)$$

und Phasenwerte

$$\Delta H(f)_{arg} = H(f, \nu_E)_{arg} - H(f, \nu_E = 0)_{arg} \quad (5.3)$$

in Bezug auf den Fall  $\nu_E = 0$  dargestellt. Insgesamt wird der Unterschied der Amplituden mit zunehmendem Wasseranteil größer. Diese Amplitudenunterschiede steigen

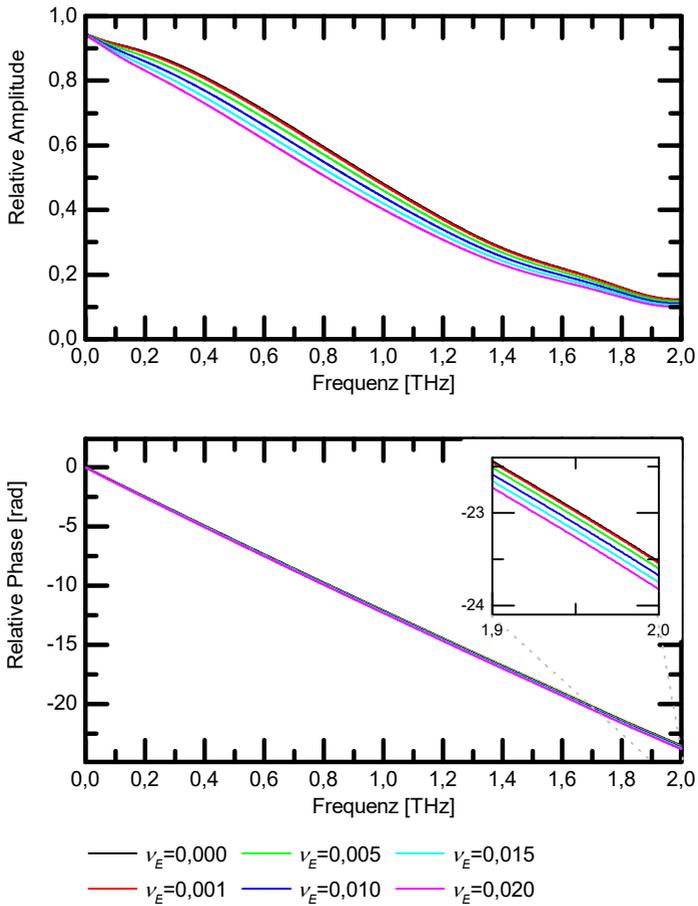


Abb. 5.2: Modellierte relative Amplituden- und Phasenspektren für verschiedene Wasservolumenanteile  $\nu_E$ . Der Bildeinsatz zeigt eine Vergrößerte Darstellung der relativen Phase bei hohen Frequenzen.

zunächst bis zum Erreichen von Frequenzen von etwa  $0,7 \text{ THz}$  an, fallen anschließend langsam wieder ab und weisen ab  $1,8 \text{ THz}$  ein konvergentes Verhalten auf. Auch bei den Phasendaten ist ein mit dem Wasseranteil zunehmender Unterschied zu den Werten bei  $\nu_E = 0$  sichtbar. Die jeweiligen Differenzen werden mit zunehmender Frequenz immer größer, wobei sie bis  $0,7 \text{ THz}$  besonders stark ansteigen und dann linear weiter anwachsen. Anhand der in Abbildung 5.3 dargestellten Werte lassen sich die Anforderungen an die Messauflösung eines THz-Systems zur Feuchtebestimmung in Kunststoffen, wie etwa in PMMA, ermitteln, sowie der optimale Frequenzbereich für Messungen festlegen. Ein solches System muss eine relative Änderung des Messsignals in der Größe dieser Differenzen auflösen können, um den entsprechenden Wassergehalt  $\nu_E$  von dem trockenen Fall  $\nu_E = 0$  unterscheiden und erfassen zu können. Bei einer Messung bei  $0,7 \text{ THz}$  muss etwa zur Bestimmung eines Wasseranteils von  $\nu_E = 0,02$  eine relative Amplitudenänderung von  $0,091$  auflösbar sein, für  $\nu_E = 0,01$  eine Änderung von  $0,047$  und für  $\nu_E = 0,001$  eine Änderung von  $0,0048$ . Bei  $1,2 \text{ THz}$  liegen diese Änderungen jeweils bei  $0,066$ ,  $0,036$  und  $0,0018$ . Abbildung 5.4 zeigt die Änderungen der Amplitude,  $\Delta|H(f)|$  bei  $0,7 \text{ THz}$  in Abhängigkeit von dem Wasservolumenanteil  $\nu_E$ . Diese Änderung weist einen mit dem Wasseranteil nahezu linear ansteigenden Verlauf auf, sodass bei bekannter Amplitudenänderung der Wasseranteil direkt aus der Abbildung bestimmt werden kann. Für die Phasendaten lassen sich die Anforderungen analog bestimmen, diese werden hier jedoch nicht weiter ausgeführt. Da die durch die Wasseraufnahme verursachten Transmissionsänderungen, zwischen  $0,6 \text{ THz}$  und  $1,0 \text{ THz}$  besonders stark sind, eignet sich dieser Bereich besonders für Messungen. Dementsprechend sind bei der Untersuchung der Phasenänderung möglichst hohe Frequenzen zu wählen. Bei der kombinierten Betrachtung von Amplituden und Phasen ist auf Grund des Verlaufes der Amplitudendifferenzen eine Beibehaltung des Messbereichs von  $0,6 \text{ THz}$  bis  $1,0 \text{ THz}$  am sinnvollsten.

### 5.3 Verifikation des Modellierungsansatzes

Um die Eignung des vorgestellten Modellierungskonzepts zu bestätigen, wurden zwei unter kontrollierten Bedingungen gelagerte PMMA-Proben untersucht. Die Proben wurden in dem in Kapitel 2 beschriebenen TDS-System im kollimierten Strahlpfad vermessen. Abbildung 5.5 zeigt das Amplitudenspektrum der Referenzmessung ohne Probe, normiert auf den Wert bei  $0,7 \text{ THz}$ , der zuvor bestimmten idealen Frequenz mit der stärksten Amplitudenänderung bei Wasseraufnahme. Das relative Grundrauschen liegt bei  $0,0048$ . Für die vereinfachte Abschätzung der auflösbaren Amplitudenänderung wird der doppelte Wert des relativen Grundrauschens als kleinste auflösbare Größe definiert, somit liegt diese bei  $0,0096$ . Entsprechend Abbildung 5.4 entspricht dies einem kleinsten detektierbaren Wasservolumenanteil von  $0,2\%$ . Da die Transmissionsänderung nahezu linear mit dem Volumenanteil ansteigt, ist dies auch die Auflösungsgrenze für dessen Bestimmung, sodass das verwendete Messsystem im Rahmen dieser Grenze zur Ermittlung der aufgenommen Feuchtigkeit genutzt werden kann.

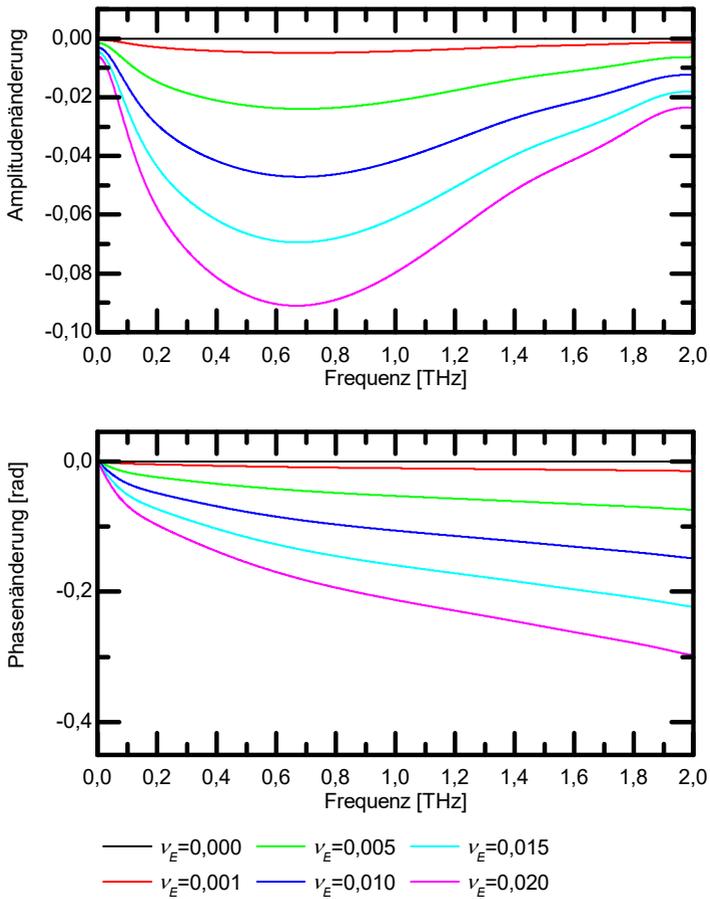


Abb. 5.3: Änderung der relativen Amplituden- und Phasenspektren bei verschiedenen Wasservolumenanteilen  $\nu_E$ , in Bezug auf den Fall  $\nu_E = 0$  ohne Wasseraufnahme.

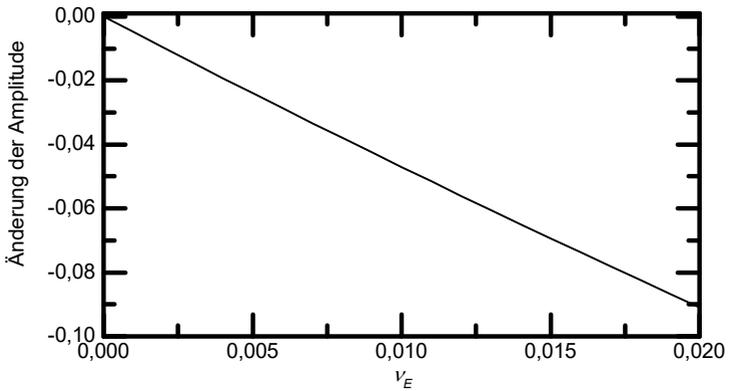


Abb. 5.4: Änderung der relativen Amplitude bei  $0,7 \text{ THz}$  gegenüber dem Fall  $\nu_E = 0$  in Abhängigkeit von dem Wasservolumenanteil  $\nu_E$ .

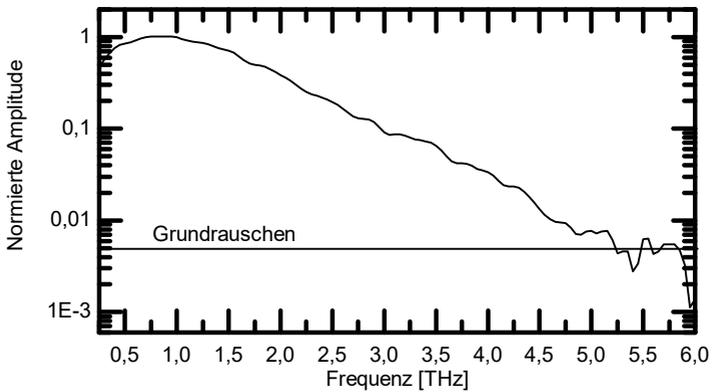


Abb. 5.5: Amplitudenspektrum der Referenzmessung, normiert auf den Wert bei  $0,7 \text{ THz}$ . Die horizontale Markierung zeigt die Lage des Grundrauschens des Messsystems.

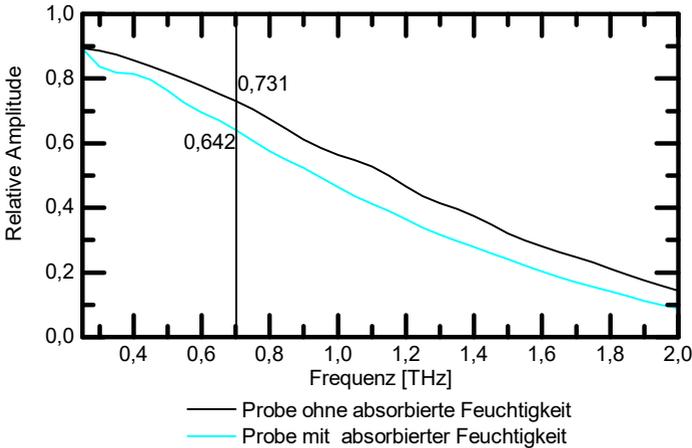


Abb. 5.6: Relative Transmissionsamplituden der in trockener und feuchter Umgebung gelagerten PMMA-Proben. Die vertikale Linie markiert den Bereich bei  $0,7\text{ THz}$ .

Für die Messungen wurde die erste Probe getrocknet und anschließend in einem abgeschlossenen, mit Trockenmittel befülltem Gefäß aufbewahrt, sodass keine Wasseraufnahme erfolgt. Die zweite Probe wurde in einem Gefäß mit einer konstanten relativen Umgebungsluftfeuchte von 75% gelagert. Die Probendicken liegen bei  $986\ \mu\text{m}$  für die trockene und  $995\ \mu\text{m}$  für die feuchte Probe.<sup>1</sup> Die relativen Übertragungsfunktionen sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Deren Verlauf stimmt weitestgehend mit dem der prognostizierten Daten aus Abbildung 5.2 überein. Bei  $0,7\text{ THz}$  liegt die Differenz der Amplitudenwerte bei  $0,089$  und somit mit einem Volumenanteil entsprechen Abbildung 5.4 zwischen  $1,8\%$  und  $2\%$ . Dieser Werte liegen somit oberhalb der  $1\%$  bzw.  $1,2\%$ , die bei der Lagerung bei  $50\%$  relativer Luftfeuchte, einer typischen Standardumgebung [118], nach  $24\text{h}$  erreicht werden. Diese höhere Signaländerung kann zum einen auf den Dickenunterschied der beiden vermessene Proben zurückgeführt werden. Zum anderen erfolgt durch die Lagerung bei einer höheren Luftfeuchte eine höhere Feuchteaufnahme. Weiterhin steigt der Volumenanteil des Wassers bei einer längeren Lagerzeit in dieser Umgebung ebenfalls an [121]. Da der vorhergesagte Amplitudenunterschied nahe an dem gemessenen liegt, wird jedoch die grundsätzliche Eignung der vorgestellten Methode zur Abschätzung der Einflüsse der Wasseraufnahme auf die Transmissionseigenschaften von Kunststoffen bestätigt, ebenso deren Einsatz zur

<sup>1</sup>Die Proben wurden von der *BST ProControl GmbH* zur Verfügung gestellt. Die Probenpräparation und Dickenmessung wurde von *Herrn Dipl.-Ing. Mathias Klein* durchgeführt.

Beschreibung der Messsystemanforderungen und der benötigten Messauflösung.

## 5.4 Zwischenfazit

Im Rahmen dieses Kapitels wurde gezeigt, dass sich durch das Einsetzen bekannter Materialparameter in ein Propagationsmodell die THz-Transmissionseigenschaften einer Probe vorhersagen lassen. Die Parameter können etwa aus Literaturreferenzen oder Messdaten vergleichbarer Materialien stammen, sowie mittels physikalischer Materialmodelle berechnet werden. Die Einführung eines effektiven Brechungsindex, ermöglicht die Prognose der Transmissionseigenschaften von Materialgemischen bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen. Während diese Vorhersagen typischerweise nur für die Abschätzung der THz-Eigenschaften von Proben genutzt werden, wurde hier demonstriert, dass sich diese auch zur Ermittlung des Anforderungsprofils eines Messsystems eingesetzt werden können. So kann etwa die erforderliche Messauflösung und Empfindlichkeit eines Systems bestimmt werden, die notwendig ist, um die Änderungen im Mischungsverhältnis der Komponenten einer Materialprobe in einer gegebenen Größenordnung detektieren zu können. Anhand der Eigenschaften eines tatsächlichen Messsystems und der damit durchgeführten Analyse einer Probe, die den Eingangsgrößen der Prognose entsprach, wurde die grundlegende Eignung dieses Vorgehens zur Bestimmung von Messsystemanforderungen verifiziert.



# Kapitel 6

## Leitfähige dünne Schichten

Mit dem wachsenden Interesse an dem 2D-Material Graphen und seinen Anwendungsmöglichkeiten wird auch die Bestimmung der Leitfähigkeit bzw. Schichtleitfähigkeit und davon ableitbarer Größen als Designgrundlage und Qualitätsmerkmal zunehmend relevant. Bereits zu den Anfängen der THz-TDS wurden diese Systeme zur Untersuchung der Leitfähigkeit dünner Schichten, wie etwa 2D-Materialien, genutzt, sodass bereits die grundlegenden Methodiken zur Analyse von Graphen zur Verfügung stehen. Im Folgenden wird zunächst das Vorgehen zur Bestimmung der Schichtleitfähigkeit beschrieben. Dem schließt sich die Untersuchung der Schichtleitfähigkeit verschiedener Graphenproben an. Anschließend werden die Einschränkungen dieser Methodik erläutert und Optimierungsmöglichkeiten präsentiert, angewendet und beurteilt.

### 6.1 Bestimmung der Leitfähigkeit dünner Schichten aus Transmissionspektren

Ein typisches Vorgehen zur Bestimmung der Leitfähigkeit dünner Schichten oder Filme eines Materials, wie etwa Graphen, ist die Anwendung von in der optischen/infrarot Materialuntersuchung etablierten Methodiken, wie etwa der Näherung nach Tinkham [88,90]. Diese Näherung lässt sich auf Basis der relativen Übertragungsfunktion entsprechend Kapitel 4 bestimmen, wobei die optisch dünne, leitfähige Schicht  $G$ , hier Graphen, auf einem optisch dicken Substratmedium  $S$  aufgebracht ist. Die Übertragungsfunktion kann dann, entsprechend Abschnitt 4.1.1, in der Form

$$H(f) = \frac{t_{A1S} p_S t_{SG} p_G F P_G t_{GA2}}{t_{A1S} p_S t_{SA2} p_{\Delta A2} p_{\Delta S}} \quad (6.1)$$

aufgestellt werden, wobei  $A1$  und  $A2$  die vor und hinter der Probe liegenden umgebenden Medien sind. Durch den Propagationsterm  $p_{\Delta S}$  kann die unterschiedliche Propagationslänge durch das Substrat berücksichtigt werden, wenn diese für die Proben- und Referenzmessungen unterschiedliche Dicken aufweist. Der Term  $p_{\Delta A2}$  beschreibt die Propagation durch das Medium  $A2$ , welche bei der Referenzmessung

anstelle der leitenden Schicht durchlaufen wird.<sup>1</sup> Für eine konstante Substratdicke und eine sehr dünne leitende Schicht können diese Terme entfallen und durch Einsetzen der Transmissions-, Reflexions- und Ausbreitungskoeffizienten, entsprechend Abschnitt 2.3.1, kann Gleichung (6.1), wie folgt umgestellt werden.

$$\begin{aligned}
 H(f) &= \frac{t_{SG} t_{GA2} p_G F P_G}{t_{SA2}} = \frac{\frac{2\eta_S}{\eta_S + \eta_G} \frac{2\eta_G}{\eta_G + \eta_{A2}}}{\frac{2\eta_S}{\eta_S + \eta_{A2}}} p_G F P_G \\
 &= \frac{2\eta_G (\eta_S + \eta_{A2})}{(\eta_S + \eta_G) (\eta_G + \eta_{A2})} p_G F P_G \\
 &= \frac{2\eta_G (\eta_S + \eta_{A2})}{(\eta_S + \eta_G) (\eta_G + \eta_{A2})} \frac{\exp\left(-i \frac{\eta_G 2\pi f l_G}{c_0}\right)}{\left(1 - \left(\frac{\eta_G - \eta_S}{\eta_G + \eta_S} \exp\left(-i \frac{2\eta_G 2\pi f l_G}{c_0}\right) \frac{\eta_G - \eta_{A2}}{\eta_G + \eta_{A2}}\right)\right)} \\
 &= \frac{2\eta_G (\eta_S + \eta_{A2}) \exp\left(-i \frac{\eta_G 2\pi f l_G}{c_0}\right)}{\left(\left((\eta_S + \eta_G) (\eta_G + \eta_{A2})\right) - \left((\eta_G - \eta_S) \exp\left(-i \frac{2\eta_G 2\pi f l_G}{c_0}\right) (\eta_G - \eta_{A2})\right)\right)}. \tag{6.2}
 \end{aligned}$$

Die Exponentialfunktion im Zähler kann durch 1 genähert werden [122], die Funktion im Nenner durch die Näherung  $\exp(x) \approx 1 + x$  [123], sodass weitere Umstellungen in der Form

$$\begin{aligned}
 H(f) &= \frac{2\eta_G (\eta_S + \eta_{A2})}{\left(\left((\eta_S + \eta_G) (\eta_G + \eta_{A2})\right) - \left((\eta_G - \eta_S) (\eta_G - \eta_{A2}) \cdot \left(1 + \left(-i \frac{2\eta_G 2\pi f l_G}{c_0}\right)\right)\right)\right)} \\
 &= \frac{2\eta_G (\eta_S + \eta_{A2})}{2\eta_G \eta_{A2} + 2\eta_S \eta_G - \left(\eta_G^2 - \eta_G \eta_S - \eta_G \eta_{A2} + \eta_S \eta_{A2}\right) \left(-i \frac{2\eta_G 2\pi f l_G}{c_0}\right)} \\
 &= \frac{1}{\frac{2\eta_G \eta_{A2} + 2\eta_S \eta_G}{2\eta_G (\eta_S + \eta_{A2})} - \frac{\left(\eta_G^2 - \eta_G \eta_S - \eta_G \eta_{A2} + \eta_S \eta_{A2}\right) \left(-i \frac{2\eta_G 2\pi f l_G}{c_0}\right)}{2\eta_G (\eta_S + \eta_{A2})}} \tag{6.3}
 \end{aligned}$$

möglich sind. Mit der Bedingung  $\eta_G^2 \gg (-\eta_G \eta_S - \eta_G \eta_{A2} + \eta_S \eta_{A2})$  ergibt sich

$$H(f) = \frac{1}{1 - \left(-i \frac{\eta_G^2 2\pi f l_G}{c_0 (\eta_S + \eta_{A2})}\right)} \tag{6.4}$$

---

<sup>1</sup>Für eine kompaktere Darstellung wird hier auf die Darstellung der Frequenzabhängigkeit der komplexen Brechungsindizes verzichtet

und weiterhin mit  $\eta_G^2 = 1 - i \frac{\varsigma_G}{2\pi f \epsilon_0} \approx -i \frac{\varsigma_G}{2\pi f \epsilon_0}$

$$H(f) = \frac{1}{1 - \left( -i \frac{\varsigma_G 2\pi f l_G}{2\pi f \epsilon_0 c_0 (\eta_S + \eta_{A2})} \right)} = \frac{1}{1 + \left( \frac{\varsigma_G l_G}{\epsilon_0 c_0 (\eta_S + \eta_{A2})} \right)}. \quad (6.5)$$

Durch Einsetzen des Freiraumwellenwiderstands  $Z_0 = 1/(\epsilon_0 c_0)$  und der Einführung der Schichtleitfähigkeit  $\varsigma_{\square G} = \varsigma_G l_G$  erhält man schließlich die Übertragungsfunktion

$$H(f) = \frac{1}{1 + \left( \frac{\varsigma_{\square G} Z_0}{(\eta_S + \eta_{A2})} \right)} \quad (6.6)$$

und die Schichtleitfähigkeit

$$\varsigma_{\square G}(f) = \left( \frac{1}{H(f)} - 1 \right) \frac{(\eta_S + \eta_{A2})}{Z_0} \quad (6.7)$$

entsprechend der Näherung nach Tinkham.

Gleichung (6.7) ermöglicht die direkte, analytische Berechnung der Schichtleitfähigkeit eines dünnen Films, wie dem hier betrachtetem Graphen, aus der gemessenen relativen Übertragungsfunktion ohne die Notwendigkeit eines numerischen Lösungsverfahrens. Die erforderlichen Materialparameter des Substratmaterials lassen sich aus Literaturdaten entnehmen oder aus den gemessenen relativen Übertragungsfunktionen des Substrats ohne Graphen entsprechend Kapitel 4 bestimmen. Auf Basis derart berechnete Schichtleitfähigkeitswerte können dann weitere Materialgrößen durch den Fit eines geeigneten physikalischen Materialmodells extrahiert werden. Für das im Folgenden untersuchte Graphen ist dies die vereinfachte Form des Kubo-Formalismus nach Gleichung (2.47).

## 6.2 Bestimmung der Leitfähigkeit von Graphenproben

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die zuvor beschriebenen Schritte zunächst auf die Transmissionsspektren von fünf verschiedenen Graphenproben angewandt. Die THz-TDS Messungen wurden mit dem in Abschnitt 2.1 beschriebenen Messsystem durchgeführt. Eine besondere Herausforderung stellt dabei die sehr kleine Schichtdicke des Graphens dar. Während die Dicken bei typischen Dünnschichtuntersuchungen mindestens mehrere Nanometer betragen [17, 88, 92], liegt die Schichtdicke des Graphens bei  $0,335 \text{ nm}$  und ist somit mehr als  $10^6$  mal kleiner als die zur Analyse genutzten Wellenlängen ( $0,3 \text{ mm}$  bei  $1 \text{ THz}$ ) und selbst mit einem SNR von  $60 \text{ dB}$  des THz-TDS-Systems [20] werden die Grenzen der Messmöglichkeiten, auf Grund der niedrigen Transmissionsänderung, erreicht.

Die Hersteller bzw. der Ursprung der Proben, die jeweiligen Substratmaterialien und deren Dicken, sowie die im Weiteren genutzten Probenbezeichnungen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die ermittelten Schichtleitfähigkeitswerte sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Die gefitteten Werte sind ebenfalls eingezeichnet und mit den

jeweiligen Materialgrößen  $\mu_c$  und  $\tau$  indiziert. Der Vergleich der berechneten Schichtleitfähigkeiten zeigt, dass der Realteil der AMO-Probe die höchsten Werte erreicht, gefolgt von der  $\text{GNT}_{\text{GaAs}\#}$ -Probe und der KTH-Probe. Die anderen GNT-Proben haben bei niedrigen Frequenzen die geringste Schichtleitfähigkeit, die einen untypischen, mit der Frequenz ansteigenden Verlauf aufweist und bei den höheren Frequenzen Werte oberhalb der  $\text{GNT}_{\text{GaAs}\#}$ -Probe und der KTH-Probe erreicht. Mögliche Ursachen für diesen Effekt sind, neben einer niedrigen Graphenqualität, Rückstände von Materialien aus dem Herstellungsprozess, etwa eine nicht oder nur unvollständig entfernte PMMA-Schicht, die auf das Graphen aufgebracht wird, um dessen Handhabung bei dem Transfer auf andere Medien zu ermöglichen [124, 125]. Die ermittelten Realteile der Schichtleitfähigkeit liegen zwischen Werten von  $0,25 \text{ mS}/\square$  und  $1,5 \text{ mS}/\square$  und entsprechen insgesamt dem Bereich bekannter, publizierter Daten [93–99]. Bei den korrespondierenden Imaginärteilen erreichen die  $\text{GNT}_{\text{GaAs}^*}$ - und  $\text{GNT}_{\text{GaAs}\#}$ -Proben die höchsten Werte gefolgt von der KTH-Probe. Die Werte der AMO-Probe zeigen starke Schwankungen um den Nullwert. Dies deutet auf Abweichungen zwischen der Substratdicke unter der Probe und dem Referenzmesspunkt hin, sowie auf die Limitierung der erfassbaren Phasenänderung durch das Graphen auf Grund der geringen Interaktionsstrecke. Ähnliche Effekte sind auch bei der  $\text{GNT}_{\text{Si-SiO}_2}$ -Probe sichtbar, für deren imaginäre Leitfähigkeit über weite Abschnitte negative Werte bestimmt werden. Auch die Imaginärwerte der ermittelten Leitfähigkeiten von bis zu  $0,7 \text{ mS}/\square$  liegen im Bereich publizierter Daten [96–98].

Probenbezeichnung	Substrat	Substratdicke	Hersteller
KTH	Quarzglas	1,0 mm	KTH Stockholm <sup>2</sup>
AMO	Quarzglas	0,5 mm	AMO GmbH Aachen
$\text{GNT}_{\text{GaAs}^*}$	GaAs	600 $\mu\text{m}$	Lehrstuhl GNT Uni Siegen <sup>3</sup>
$\text{GNT}_{\text{Si-SiO}_2}$	Si mit SiO <sub>2</sub>	675 $\mu\text{m}$	Lehrstuhl GNT Uni Siegen
$\text{GNT}_{\text{GaAs}\#}$	GaAs	625 $\mu\text{m}$	Lehrstuhl GNT Uni Siegen

Tab. 6.1: Übersicht des ersten Probensatzes

Die ebenfalls dargestellten Fit-Ergebnisse über den Bereich von  $0,8 \text{ THz}$  bis  $1,8 \text{ THz}$  zeigen, dass insbesondere die beiden GNT-Proben  $\text{GNT}_{\text{Si-SiO}_2}$  und  $\text{GNT}_{\text{GaAs}^*}$  nicht durch das Materialmodell beschrieben werden können. Zum einen kann der ansteigende Verlauf der Realteile nicht durch die mit der Frequenz abfallenden Werte des Modells dargestellt werden, zum anderen beschreibt das Modell nur positive Werte des Imaginärteils, sodass die Schichtleitfähigkeit der  $\text{GNT}_{\text{Si-SiO}_2}$ -Probe auch dort nicht nachgebildet werden kann. Eine ähnliche Einschränkung betrifft auch die

<sup>2</sup>KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Schweden

<sup>3</sup>Lehrstuhl für Graphen-basierte Nanotechnologie, Universität Siegen

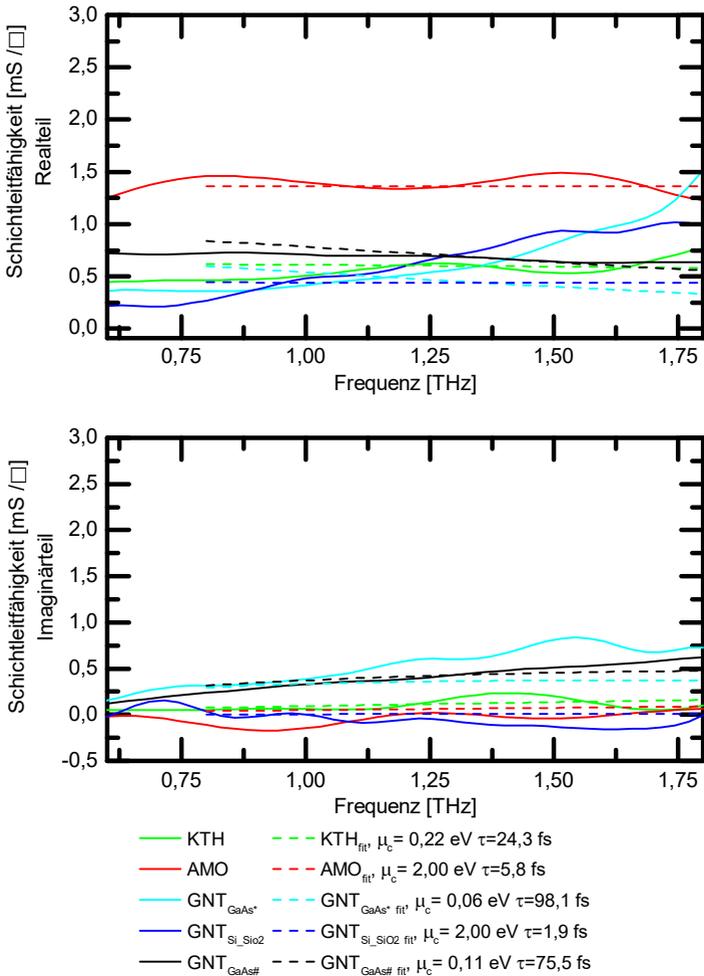


Abb. 6.1: Aus THz-TDS Messdaten bestimmte Leitfähigkeit der Graphenproben und deren gefittete Werte.

AMO-Probe. Bei dieser kann lediglich der Realteil beschrieben werden, der Imaginärteil jedoch nicht. Als Konsequenz können die Materialgrößen  $\mu_c$  und  $\tau$  der AMO-Probe, sowie von zwei GNT-Proben nicht korrekt bestimmt werden und erreichen teilweise die Grenzwerte des definierten Parameterbereichs. Demgegenüber können die Werte der KTH-Probe, trotz der auftretenden Oszillation, sowie der GNT<sub>GaAs#</sub>-Probe durch das Modell beschrieben werden, sodass die Materialgrößen  $\mu_c = 0,22 \text{ eV}$  und  $\tau = 24,3 \text{ fs}$  der KTH-Probe und  $\mu_c = 0,11 \text{ eV}$  und  $\tau = 75,5 \text{ fs}$  der GNT<sub>GaAs#</sub>-Probe zuverlässiger bestimmt werden können. Diese Größen, bzw. die dazu korrespondierenden Ladungsträgerbeweglichkeiten und Ladungsträgerdichten, liegen im Bereich für Graphen typische Werte, die durch Verfahren wie Hall-Messungen, Infrarotspektrometrie, THz-TDS und elektrische Feldeffekt-Messungen ermittelt wurden [126–132]. Insgesamt zeigt die Übereinstimmung mit den Literaturdaten, dass trotz der geringen Schichtdicken des Graphens dessen komplexe Leitfähigkeit aus THz-TDS-Messungen mittels analytischer Berechnungen, unter Verwendung der Näherung nach Tinkham, ermittelt werden kann. Auch lassen sich durch den Fit des vereinfachten Kubo-Formalismus das chemische Potential und die Relaxationszeit des Graphens bestimmen. Dabei treten jedoch auch Fälle auf, bei denen der Verlauf der ermittelten Leitfähigkeiten nicht durch den Formalismus beschrieben werden kann.

Um zu ermitteln, ob die Ursache des von dem Modell abweichenden Verlaufs alleine in den statistischen Fehlern auf Grund des Erreichens der Messmöglichkeiten liegt, zeigt Abbildung 6.2 nochmals die Leitfähigkeit der GNT<sub>GaAs#</sub>-Probe ergänzt um die durch die Fehlerbalken beschriebene Standardabweichung. Diese steigt sowohl für den Realteil als auch den Imaginärteil an und erreicht für Frequenzen ab  $1,5 \text{ THz}$  Werte von  $0,08 \text{ mS}/\square$  bis  $0,17 \text{ mS}/\square$  für den Realteil und zwischen  $0,08 \text{ mS}/\square$  und  $0,12 \text{ mS}/\square$  für den Imaginärteil. In Bezug auf die mittleren Leitfähigkeitswerte entspricht eine derartige Abweichung einem relativen Fehler von  $0,15$  bis  $0,20$  und liegt damit zwischen den in [97] und [94] angegebenen Werten. Dieser Fehler hat auch Auswirkungen auf die durch den Fit bestimmten Materialgrößen. Deren Standardabweichungen entsprechen mit  $0,02 \text{ eV}$  bzw.  $12,9 \text{ fs}$  einer Abweichung von  $0,17$  von den ermittelten Mittelwerten. Insgesamt verdeutlichen die Höhen der Standardabweichungen, dass die Materialparameterbestimmung an den Grenzen der Messmöglichkeiten durchgeführt und somit entsprechend von statistischen Fehlern beeinflusst wird, welche bei der weiteren Beurteilung der bestimmten Materialgrößen zu beachten sind. Diese sind jedoch nicht die alleinigen zu berücksichtigenden Effekte, da durch diese etwa nicht die auftretenden negativen imaginären Schichtleitfähigkeiten ausreichend erklärt werden können. Daher muss auch die Wirkung systematischer Fehler berücksichtigt werden. Neben den Abweichungen der Dicken des Substratmediums bei der Proben- und Referenzmessung ist insbesondere die fehlende Kenntnis über den Zustand der für den Transfer benötigten PMMA-Schicht eine potentielle Quelle für systematische Fehler bei der Parameterbestimmung. Ist diese Schicht vorhanden, ändert sich das Transmissionsverhalten der Gesamtprobe und somit die gemessene Übertragungsfunktion, da zum einen weitere Grenzschichtübergänge und Propagationsänderungen durch diese Schicht auftreten, die in der Übertragungsfunktion entsprechend Gleichung (6.6) nicht berücksichtigt sind und somit ebenfalls in Gleichung (6.7) fehlen.

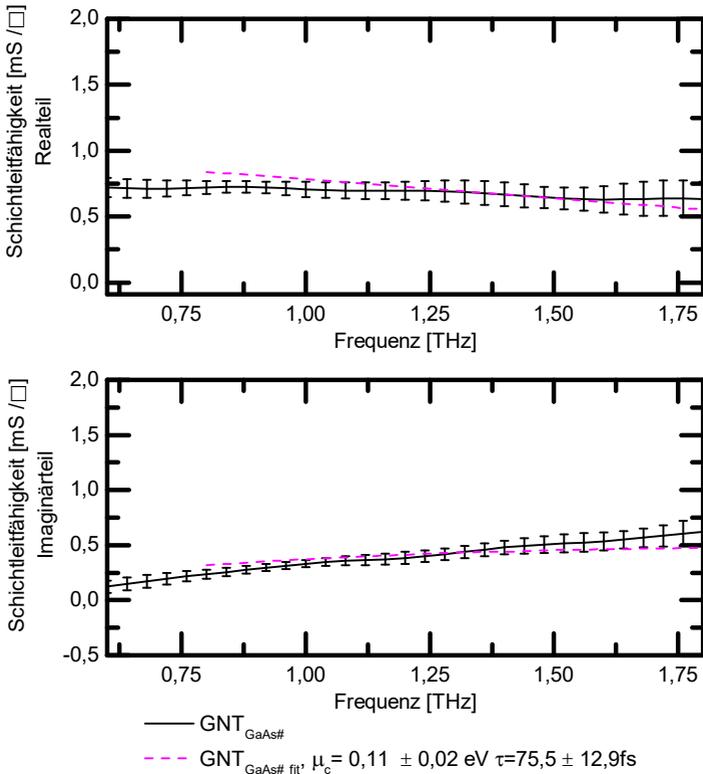


Abb. 6.2: Realteil und Imaginärteil der Schichtleitfähigkeit der Probe GNT<sub>GaAs#</sub>, sowie deren Standardabweichung und der Fit der Schichtleitfähigkeit, indiziert mit den ermittelten Materialgrößen und deren Standardabweichung.

Zum anderen kann das noch vorhandene PMMA die Leitfähigkeit des Graphens direkt durch Änderung des chemischen Potentials beeinflussen, sodass die ermittelten Schichtleitfähigkeitswerte vor dem Entfernen des PMMA nicht den Werten nach der Prozessierung des Graphens entsprechen. Daher ist eine Untersuchung der Auswirkungen dieser systematischen Fehler auf die Parameterbestimmung notwendig, um diese gegenüber den Effekten der statistischen Fehler einordnen zu können.

### 6.3 Erweiterung der Schichtleitfähigkeitsberechnung

Da bei den zuvor untersuchten Proben die Eigenschaften des PMMAs (verschiedenen Lösungsmittelzusätze, genaue Schichtdicke, Geschlossenheit der Schicht, erfolgte Bearbeitungsschritte) unbekannt sind, wurden weitere Proben gemessen und die Einflüsse des PMMAs auf die Schichtleitwertbestimmung gezielt untersucht. Zu diesem Zweck erfolgt zunächst die Erweiterung der Tinkham-Näherung (6.7) bzw. (6.6), um die zusätzliche Materialschicht in die Berechnungen mit einzubeziehen. Dafür wird die Näherung um weitere Grenzschichtübergänge erweitert, jeweils um weitere Propagations- und Transmissionsterme, mit dem komplexen Brechungsindex des PMMA  $\eta_P$ , ergänzt und die Herleitung entsprechend der Gleichungen (6.2) bis (6.7) angepasst (siehe Anhang B). Mehrfachreflexionen innerhalb der PMMA-Schicht werden dabei vernachlässigt, sodass die Möglichkeit der direkten Schichtleitfähigkeitsberechnung durch Gleichung (6.7) erhalten bleibt. Die derart erweiterte Näherung beschreibt die Übertragungsfunktion in der Form

$$H(f) = \frac{L_P}{\frac{\eta_P + \eta_S}{\eta_S + \eta_{A2}} + \left( \frac{s_{\square G} Z_0}{(\eta_S + \eta_{A2})} \right)} \quad (6.8)$$

und entsprechend die Leitfähigkeit

$$s_{\square G}(f) = \left( \frac{L_P}{H(f)} - \frac{\eta_P + \eta_S}{\eta_S + \eta_{A2}} \right) \frac{(\eta_S + \eta_{A2})}{Z_0}, \quad (6.9)$$

mit

$$L_P = \frac{2\eta_P}{\eta_P + \eta_{A2}} \exp\left(-i \frac{2(\eta_P - \eta_{A2})\pi f l_P}{c_0}\right). \quad (6.10)$$

#### 6.3.1 Effekte der Vernachlässigung von PMMA

Um die Einflüsse der Vernachlässigung der PMMA-Schicht durch Anwendung von Gleichung (6.7) zu beurteilen, wird zunächst die Übertragungsfunktion einer Probe mit PMMA unter Verwendung von Gleichung (6.8) berechnet. Die Werte der Leitfähigkeit werden mittels des Kubo-Formalismus mit  $\tau = 50 \text{ fs}$  und  $\mu_c = 0,5 \text{ eV}$  berechnet, die Brechungsindizes des Substrates und des PMMA werden hier zunächst konstant mit  $\eta_S = 3,5 - 0,01i$  bzw.  $\eta_P = 1,6 - 0,04i$  angesetzt. Die derart berechnete Übertragungsfunktion wird anschließend in Gleichung (6.7) eingesetzt und die Leitfähigkeit ohne die Berücksichtigung der PMMA-Schicht berechnet. In Abbildung 6.3 sind die Real- und Imaginärteile dieser extrahierten Leitfähigkeiten für verschiedene PMMA-Schichtdicken im Vergleich zu den tatsächlichen, für die Modellierung der Übertragungsfunktion genutzten Werte  $s_{ref}$ , dargestellt. Die Gegenüberstellung zeigt, dass die fehlende Berücksichtigung der PMMA-Schicht zu einer Verschiebung der bestimmten Schichtleitfähigkeit zu niedrigeren Werten, sowohl im Realteil als

auch Imaginärteil, führt. Die Dicke der PMMA-Schicht hat dabei nur einen geringen Einfluss auf die Bestimmung des Realteils. Demgegenüber verursacht eine höher Dicke für den Imaginärteil eine weitere Abnahme der bestimmten Werte, die sich zu höheren Frequenz weiter verstärkt. Die generelle Verschiebung durch die Vernachlässigung der PMMA-Schicht bleibt jedoch der dominierende Effekt. Der relative Fehler des Realteils liegt bei niedrigen Frequenzen bereits bei 0,5 und steigt, auf Grund der durch die Vernachlässigung des PMMA auftretenden Verschiebung der ermittelten Leitwerte, bei hohen Frequenzen auf 0,95 an. Auch die Imaginärteile liegen mit Werten zwischen 0,25 und 0,9 weit oberhalb der relativen Fehler von 0,15 bis 0,2, die durch statistische Effekte bedingt sind. Diese Abschätzung verdeutlicht die Notwendigkeit, mögliche PMMA-Schichten oder deren Rückstände, die bei den typischen Berechnungsverfahren vernachlässigt werden, in die Bestimmung der Schichtleitfähigkeit mit einzubeziehen. Die durch die Vernachlässigung der PMMA-Schicht eingebrachten systematischen Fehler liegen in dem hier untersuchten Beispiel wesentlich höher als die zuvor bestimmten statistischen Fehlern.

## 6.4 Erweiterte Bestimmung der Leitfähigkeit von Graphenproben

Im Folgenden werden diese Effekte an einer weiteren Graphenprobe untersucht. Diese Probe besteht aus einem GaAs-Wafer ( $625 \mu\text{m}$ ) als Substrat, welcher halbseitig mit  $\text{SiO}_2$  beschichtet ist. Das Graphen ist derart aufgebracht, dass es sowohl Teile des freien als auch des mit  $\text{SiO}_2$  beschichteten Substrats bedeckt. Ein Photo der Probe ist in Abbildung 6.4 abgebildet. Die für den Transfer des Graphens genutzte PMMA-Schicht mit einer Dicke von  $200 \text{ nm}$ , entsprechend der zur Belackung genutzten Rotationsgeschwindigkeit, wurde nicht entfernt. Entsprechend des Probenaufbaus wurden THz-TDS Transmissionsmessungen des Graphens für beide Substratvarianten, sowie die jeweiligen Referenzmessungen ohne Graphen durchgeführt. Die aus den Transmissionspektren bestimmten Leitfähigkeiten unter Berücksichtigung der PMMA-Schicht sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Da der Vergleich der Referenzmessung zeigte, dass die  $\text{SiO}_2$  Schicht keinen nennenswerten Einfluss auf die Transmission hat, wird diese in den Berechnungen als Teil des GaAs-Substrats behandelt und nicht gesondert berücksichtigt. Der Realteil der Schichtleitfähigkeit liegt in beiden untersuchten Fällen in der Größenordnung von  $2,5 \text{ mS}/\square$ . Für den Fall mit  $\text{SiO}_2$  liegen die Werte bei  $2,8 \text{ mS}/\square$  für niedrige Frequenzen und fallen mit zunehmender Frequenz auf  $2,0 \text{ mS}/\square$  ab. Ohne  $\text{SiO}_2$  werden jeweils Werte zwischen  $2,4 \text{ mS}/\square$  und  $2,0 \text{ mS}/\square$  erreicht. Die Imaginärteile steigen in beiden Fällen von  $0 \text{ mS}/\square$  bzw. negativen Werten bei niedrigen Frequenzen auf  $0,1 \text{ mS}/\square$  für höhere Frequenzen an. Damit liegen die Werte in dem Bereich, der den in [93, 96, 133] berichteten Schichtleitfähigkeiten entspricht. Der Gesamtvergleich zeigt, dass die Verwendung der zusätzlichen  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung in der betrachteten Probe zu einer erhöhten realen Schichtleitfähigkeit führt. Eine mögliche Ursache für diesen Effekt ist die Anlagerung von Feuchtigkeit an dem  $\text{SiO}_2$ , etwa während des Transferprozesses, die durch die Graphen-PMMA-

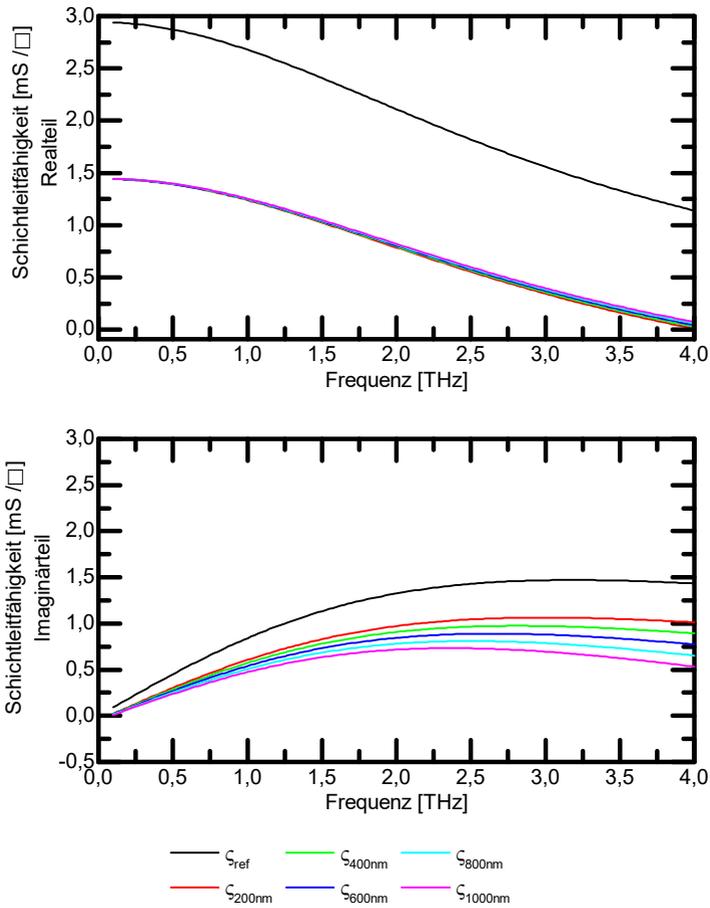


Abb. 6.3: Ergebnis der bestimmten Schichtleitfähigkeit bei Vernachlässigung von Deckschichten verschiedener Dicke im Vergleich zur tatsächlichen Schichtleitfähigkeit  $\sigma_{ref}$ .

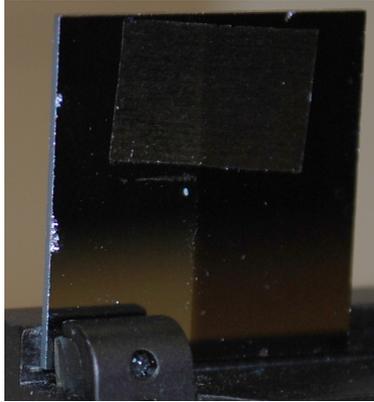


Abb. 6.4: Foto der Graphenprobe auf GaAs. Das GaAs wurde halbseitig mit SiO<sub>2</sub> beschichtet (rechts). Das Graphen überdeckt beide Hälften und ist mit einer PMMA-Schicht bedeckt.

Schichten eingeschlossen wird. Wie von Smith et al. gezeigt wurde [134], führt die Anlagerung von Feuchtigkeit zu einer Dotierung und erhöhten Leitfähigkeit des Graphens. Abbildung 6.5 zeigt zudem die über den Bereich von  $0,8 \text{ THz}$  bis  $1,8 \text{ THz}$  gefitteten Schichtleitfähigkeiten und die entsprechenden Materialgrößen  $\mu_c$  und  $\tau$ . Da sich die Dicke der PMMA-Schicht nur mit eingeschränkter Genauigkeit bestimmen lässt und deren Einfluss, wie zuvor gezeigt, auf den Realteil wesentlich kleiner ist als auf den Imaginärteil, wurde der Fit mit einer 10fach höheren Gewichtung der Realteilwerte durchgeführt. Für den Graphenabschnitt ohne SiO<sub>2</sub> wurden Materialgrößen von  $\mu_c = 0,57 \text{ eV}$  und  $\tau = 36,2 \text{ fs}$  ermittelt, mit SiO<sub>2</sub>  $\mu_c = 0,44 \text{ eV}$  und  $\tau = 57,8 \text{ fs}$ . Auch die Werte dieser Materialgrößen liegen in dem Bereich der in [126–132] publizierten Werte.

Weiterhin sind in Abbildung 6.5 zum Vergleich die fehlerbehafteten Schichtleitfähigkeiten bei Vernachlässigung der PMMA-Schicht dargestellt. Diese fallen, entsprechend der Beobachtungen aus Abbildung 6.3, für beide Substratfälle wesentlich niedriger aus und liegen mit Werten von  $0,75 \text{ mS}/\square$  bis  $1,25 \text{ mS}/\square$  des Realteils im Bereich der AMO- und GNT<sub>GaAs#</sub>-Proben aus Abschnitt 6.2. Die Imaginärteile liegen nun ebenfalls niedriger und bei dem Substrat mit SiO<sub>2</sub>-Schicht über weite Abschnitte im negativen Bereich, wie dies ebenfalls bei den zuvor betrachteten Proben beobachtet werden konnte. Dies deutet darauf hin, dass auch in den vorherigen Fällen eine (Rest-)PMMA-Schicht vorhanden war, und somit deren Vernachlässigung zu einer fehlerhaften Schichtleitfähigkeitsbestimmung geführt hat. Durch den direkten Vergleich wird deutlich, dass bei den hier untersuchten Proben die Vernachlässigung der PMMA-Schicht zu hohen relativen Fehlern, in Bezug auf die Leitfähigkeitswerte bei

Berücksichtigung der Schicht, führt. Bei dem Probeabschnitt ohne SiO<sub>2</sub> erreicht der relative Fehler Werte von 0,63 bis 0,71 für den Realteil und 0,30 bis 0,6 für den Imaginärteil. Für den Probenabschnitt mit SiO<sub>2</sub> liegt der Fehler entsprechend zwischen 0,55 und 0,67 bzw. 0,3 und 1,83. Auch hier liegen die systematischen Fehler durch die Vernachlässigung des PMMA deutlich über den in Abbildung 6.2 gezeigten, statistischen Fehlern der Messungen. Die Kenntnis über das Vorhandensein einer PMMA-Schicht, und damit deren entsprechende Einbeziehung zur korrekten Berechnungen, ist somit von immenser Bedeutung für die Untersuchung und Beurteilung der Leitfähigkeit von Graphen. Weiterhin ist dabei zu beachten, dass, trotz der fehlerhaften Auswertung durch den typischen Berechnungsansatz, in einigen Fällen scheinbar plausible Werte der Schichtleitfähigkeit, sowie der Materialgrößen  $\mu_c$  und  $\tau$ , ermittelt werden, und damit die Fehler durch Vernachlässigung der PMMA-Schicht unerkannt blieben.

Häufig wird das Graphen für die Herstellung von Bauteilen und Komponenten weiterverarbeitet und im Zuge dessen die PMMA-Schicht entfernt. Daher wurden an der zuvor untersuchten Probe ebenfalls die Prozessschritte zur Beseitigung des PMMA (Auflösen des PMMA in Aceton und reinigen mit Reinstwasser) durchgeführt, die THz-Transmissionsmessungen wiederholt und die Schichtleitfähigkeitsbestimmung erneut durchgeführt. Die entsprechenden Schichtleitfähigkeitswerte nach der Prozessierung zeigt Abbildung 6.6. Da die PMMA-Schicht nach der Aceton-Behandlung typischerweise als entfernt gilt, wurde die Berechnungen zunächst entsprechend Gleichung (6.7) ohne PMMA durchgeführt. Für beide Substratfälle ist die Schichtleitfähigkeit im Vergleich zu den Werten vor der Entfernung des PMMA stark abgesunken. Die Realteile sind auf  $0,5 \text{ mS}/\square$  zurückgegangen, die Imaginärteile auf Werte von  $0 \text{ mS}/\square$  bis  $0,4 \text{ mS}/\square$ . Abschnittsweise weisen diese zudem negative Werte auf. Basierend auf den vorherigen Beobachtungen deutet dies darauf hin, dass das PMMA nicht vollständig entfernt wurde, und sich noch Rückstände auf den Proben befinden, die die Transmissionseigenschaften der Gesamtprobe beeinflussen. Optische Untersuchungen der Proben mittels eines Mikroskops, zeigen, dass tatsächlich Rückstände von PMMA auf dem Graphen verblieben sind. Dies deckt sich mit Beobachtungen von Suk et al. [125], welche ebenfalls Rückstände von PMMA nach der typischen Lösungsmittelanwendung beobachtet haben, sodass diese Schicht auch weiterhin beachtet werden muss. In Abbildung 6.6 werden daher auch die berechneten Leitfähigkeitswerte unter Berücksichtigung einer 20nm PMMA(Rest)-Schicht nach Gleichung (6.9) gezeigt. Diese liegen mit Werten zwischen  $2,1 \text{ mS}/\square$  und  $1,6 \text{ mS}/\square$  für die Realteile und  $0 \text{ mS}/\square$  und  $0,8 \text{ mS}/\square$  für die Imaginärteile höher als bei der Vernachlässigung des PMMA, jedoch unterhalb der Werte, die vor der Acetonbehandlung ermittelt wurden. Weiterhin weist der ermittelte Realteil des auf SiO<sub>2</sub> liegenden Graphens eine mit der Frequenz leicht ansteigendes Verhalten auf. Eine mögliche Ursache für diese Effekte ist die Dotierung des Graphens durch die PMMA, welche durch die Entfernung bzw. Verringerung der Schicht reduziert wurde. Weiterhin ist die Bedeckung des Graphen nicht mehr flächendeckend gegeben, sodass dieses nicht mehr vor Umwelteinflüssen geschützt ist. So kann etwa die Stickstoffumgebung der THz-Messung nun zu einer Reduzierung der zuvor eingeschlossenen Feuchtigkeitanlagerung führen [134]. Insgesamt wird auch in diesen beiden Fälle die Bedeutung der Einbeziehung

der Deckschicht durch die Erweiterung der Dünnschichtnäherung unterstrichen. Entsprechend dem Vorgehen des vorherigen Abschnitts wird an diesen Schichtleitfähigkeiten ebenfalls ein Fit des vereinfachten Kubo-Formalismus mit 10fach gewichteten Realteilwerten durchgeführt und ebenfalls in Abbildung 6.6 dargestellt. Für den Probenabschnitt ohne SiO<sub>2</sub> ergeben sich mit  $\mu_c = 0,37 \text{ eV}$  und  $\tau = 43,9 \text{ fs}$  ein niedrigeres chemisches Potential und eine höhere Relaxationszeit gegenüber den Werten der Probe mit intakter PMMA-Schicht. Dies bestätigt die reduzierte Dotierung durch die verringerte PMMA-Schichtdicke, die zu einem niedrigeren chemischen Potential und einer Erhöhung der Stoßzeiten zwischen den Ladungsträgern führt. Somit ermöglicht die Analyse des Graphens durch THz-TDS-Messungen, in Verbindung mit dem hier vorgestellten Verfahren, nicht nur die Bestimmung der Leitfähigkeit von Graphen unter Berücksichtigung von abdeckenden Schichten, sondern bietet damit auch die Möglichkeit, Veränderungen der (THz-)Grapheneigenschaften, etwa durch Prozessierungsschritte oder veränderte Umgebungseinflüsse zu untersuchen und einzuordnen. Dabei können die Untersuchungen im Gegensatz zu 4-Punkt-Messungen kontaktlos durchgeführt werden, es werden keine Hilfsstrukturen wie bei Feldeffekt-Messungen benötigt und auch optisch intransparente Substrate können für Transmissionsmessungen genutzt werden. Für den Fall mit SiO<sub>2</sub> konnte kein erfolgreicher Fit durchgeführt werden, da in diesem Fall weiterhin ein mit der Frequenz ansteigender Realteil der Schichtleitfähigkeit verbleibt, der nicht durch das Modell dargestellt werden kann. Die Untersuchung der Ursachen für dieses Verhalten, etwa weitere durch das SiO<sub>2</sub> begünstigte Umgebungseinflüsse auf das Graphen, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter behandelt. Dennoch können auch hier bereits durch die Analyse der Veränderungen der Schichtleitfähigkeit zusätzliche Rückschlüsse auf die Wirkung der PMMA-Schicht und weiterer Umgebungseinflüsse auf die Grapheneigenschaften gezogen werden.

## 6.5 Zwischenfazit

In diesem Kapitel wurde das Vorgehen zur Bestimmung der Leitfähigkeit dünner Schichten, hier mit dem Fokus auf Graphen, vorgestellt. Dabei wurde gezeigt, dass trotz der dünnen Schichtdicke von Graphen, welche mit  $0,335 \text{ nm}$  um 6 Größenordnungen kleiner ist als die zur Untersuchung genutzte Wellenlängen, Untersuchungen auf Basis von THz-TDS Messungen möglich sind, auch wenn die Grenzen der Messmöglichkeiten bezüglich des erforderlichen SNR nahezu erreicht sind. Durch die Anwendung der Dünnschichtnäherung kann die komplexe Schichtleitfähigkeit des Graphens bestimmt werden und durch den anschließenden Fit des vereinfachten Kubo-Formalismus können weitere Materialgrößen, wie das chemische Potential und die Relaxationszeit, ermittelt werden. Durch weitere Untersuchungen wurde gezeigt, dass die bei dieser typischen Näherung erfolgte Vernachlässigung einer abdeckenden Materialschicht auf dem Graphen, etwa die PMMA-Schicht zur Handhabung des Graphens nach dessen Herstellung, zu hohen relativen Fehlern mit Werten von 0,25 bis 1,83 in der berechneten komplexen Leitfähigkeit führt. Diese systematischen Fehler fallen damit höher aus als die Einflüsse statistischer Effekte, die einem relativen Fehler von

0,15 bis 0,20 entsprachen. Durch die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte erweiterte Dünnschichtnäherung kann diesem systematischen Fehler durch die Einbeziehung der zusätzlichen Materialschicht entgegengewirkt werden und dabei gleichzeitig der Vorteil der analytischen Berechnungsmöglichkeit der Schichtleitfähigkeit, die bei der ursprünglichen Dünnschichtnäherung gegeben ist, erhalten werden. Die daraus ermittelten Materialgrößen, sowie die damit verknüpften Ladungsträgerbeweglichkeiten und Ladungsträgerdichten liegen weiterhin im Bereich typischer Werte, die in verschiedenen Publikationen durch Verfahren wie Hall-Messungen, Infrarotspektrometrie und elektrische Feldeffekt-Messungen bestimmt wurden. Im Gegensatz zu diesen Methoden ermöglicht die THz-TDS-Messung jedoch die Analyse des Graphen in kontaktloser Form, ohne den Einsatz von Hilfsstrukturen und ohne die Notwendigkeit optischer transparenter Substrate. Weiterhin wurde demonstriert, dass sich mittels THz-TDS-Messungen Veränderungen in der Schichtleitfähigkeit von Graphen durch geänderte Umgebungsbedingungen, wie die teilweise Entfernung der PMMA-Schicht und die Einflüsse der Messatmosphäre, bestimmen lassen. Daraus können Rückschlüsse auf die Ursache dieser Veränderung, etwa die Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit auf Grund zusätzlicher Störstellen, gezogen werden. Dabei wurde hier ebenfalls deutlich, dass auch die PMMA-Rückstände die Messung weiterhin beeinflussen und dementsprechend durch die Anwendung der erweiterten Dünnschichtnäherung berücksichtigt werden müssen, und die typische dem Stand der Technik entsprechende Näherung nicht geeignet ist.

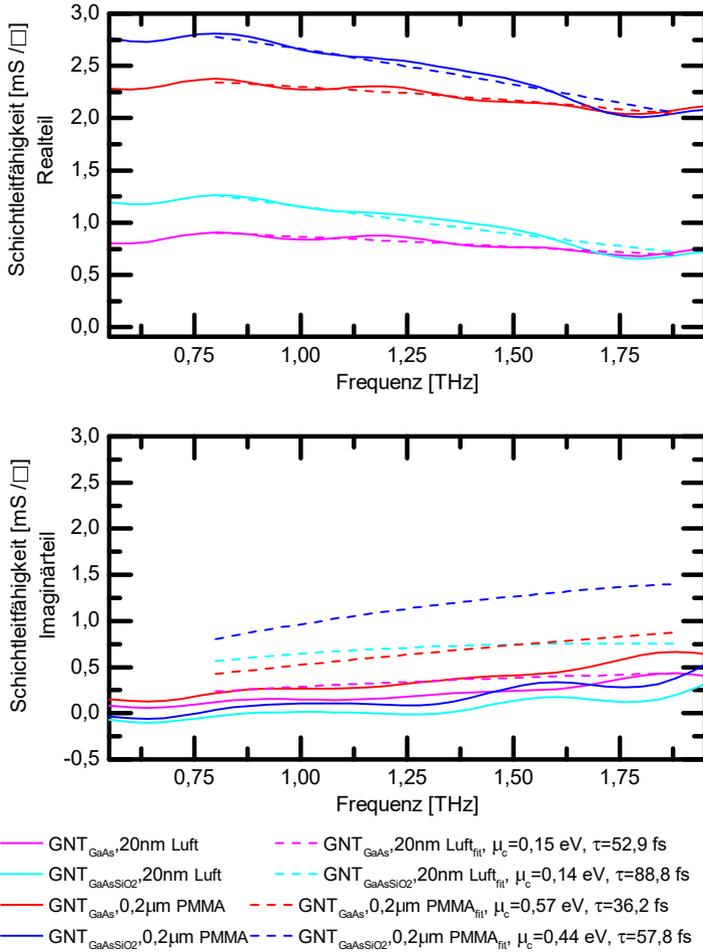


Abb. 6.5: Aus THz-TDS Messdaten mittels der erweiterten Näherung bestimmte Leitfähigkeit der Graphenproben mit 200 nm PMMA und deren gefittete Werte, sowie die Werte bei Vernachlässigung des PMMA.

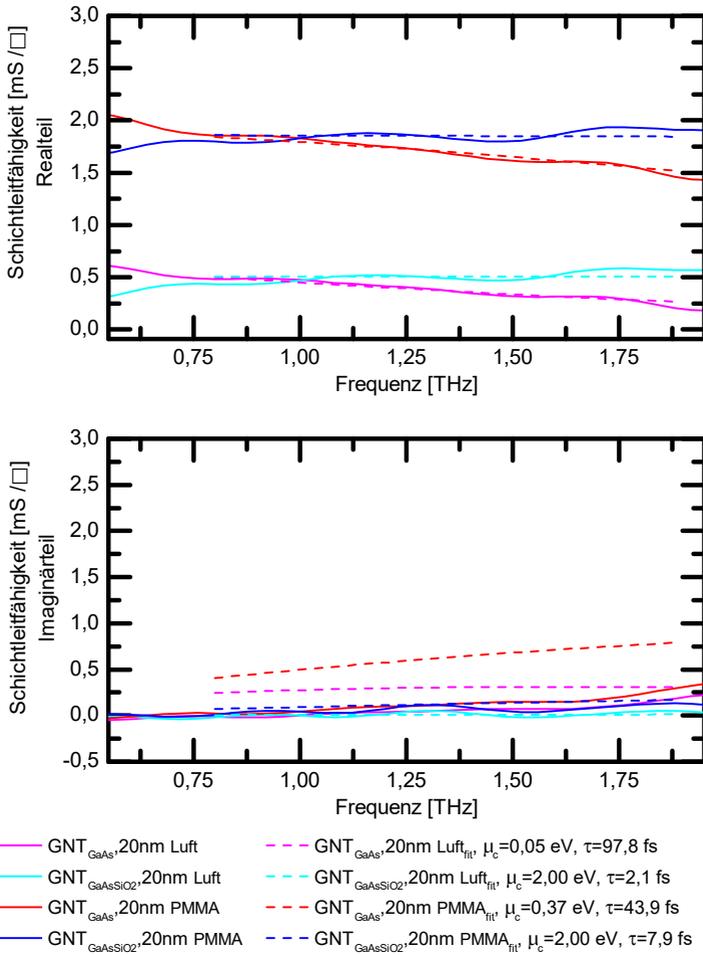


Abb. 6.6: Aus THz-TDS Messdaten mittels der erweiterten Näherung bestimmte Leitfähigkeit der Graphenproben nach der Aceton-Behandlung und deren gefittete Werte. Die Berechnung erfolgt mit und ohne Berücksichtigung einer 20 nm PMMA-Restschicht.

## Kapitel 7

# Modellbasierte Materialparameterbestimmung

Wie in Kapitel 6 gezeigt wurde, ist die aus THz-TDS-Daten bestimmbare Information über eine Probe nicht auf Materialparameter wie die Leitfähigkeit oder die Permittivität beschränkt. Die Eigenschaften und Materialgrößen der physikalischen Mechanismen, die der Probeninteraktion mit der einfallenden THz-Strahlung zugrunde liegen, können ebenfalls bestimmt werden. Typischerweise werden diese Größen in einem zweiten Verarbeitungsschritt durch den Fit eines geeigneten physikalischen Materialmodells an die zuvor extrahierten Materialparameter ermittelt. Die Auswahl des Modells erfolgt dabei auf Basis einer allgemeinen A priori-Kenntnis über den untersuchten Materialtyp und die grobe Position der spektralen Charakteristika. In Abschnitt 2.2.2 wurden drei Modelle für verschiedene Anwendungsfälle beschrieben. Da diese Modelle direkt auf den gesuchten Materialgrößen, wie etwa den Resonanzfrequenzen, der Stärke der Oszillatoren und den Relaxationszeiten, basieren, stehen diese direkt als Ergebnis des Fitting-Prozesses zur Verfügung. So wurden etwa in Kapitel 6 der vereinfachte Kubo-Formalismus an die extrahierten Schichtleitfähigkeiten gefittet wodurch die Relaxationszeit und das chemische Potential der verschiedenen Proben bestimmt werden konnten.

Auf Grund der aufeinander aufbauenden, zweistufigen Verarbeitungsstruktur wirken sich Einschränkungen der Parameterextraktion auch auf den Fitting-Prozess aus. So wird etwa der Frequenzbereich, der mittels der Parameterextraktion untersucht werden kann, durch niedrige SNR- und Dynamikwerte begrenzt [18], wie sie etwa bei starken Absorptionscharakteristika auftreten. Eine Parameterbestimmung ist dann nur in dem spektralen Bereich bis zum Erreichen der ersten starken Absorptionslinie möglich. Entsprechend ist die Datenbasis des anschließenden Fitting-Prozesses eingeschränkt. Dies ist besonders für die Anwendungsgebiete der spektroskopischen Materialerkennung und Charakterisierung nachteilig, da diese eben jene spektralen Fingerabdrücke eines Materials zu dessen Beschreibung und Identifizierung suchen und auswerten.

Um die zuvor beschriebenen Einschränkungen zu überwinden und die breitbandige Materialparameterbeschreibung durch die physikalischen Materialmodelle ausnutzen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein kombinierter Modellierungs- und Berechnungsansatz entwickelt. Dieser vereint die Beschreibung der Interaktion einer Probe und der einfallenden THz-Strahlung mittels eines von den Materialparametern

abhängigem Propagationsmodells, wie die in Kapitel 4 vorgestellten, mit der Beschreibung dieser Materialparameter durch ein physikalisches Materialmodell. Diese Kombination macht nicht nur die Durchführung eines zweiten Optimierungsschrittes überflüssig, sondern bietet auch eine Beschreibung der Übertragungsfunktion einer Materialprobe über den gesamten untersuchten Frequenzbereich. Diese Beschreibung ist nun nicht mehr von jedem individuellen Materialparameterwert bei den einzelnen Frequenzpunkten abhängig, und somit einer hohen Anzahl an Werten, sondern von den wenigen frequenzunabhängigen Materialgrößen des Materialmodells. Damit eröffnet der kombinierte Ansatz die Möglichkeit, die numerische Optimierung der Parameterbestimmung in praktikabler Form im Zeitbereich durchzuführen, da die Übertragungsfunktion nun vollständig beschrieben wird und somit invers Fourier-transformiert werden kann. Dieses Konzept bietet somit eine Alternative zu den typischen, Frequenzbereich basierten Berechnungsmethoden. Ein Schema der klassischen Berechnungsmethode im Frequenzbereich und des Übergangs zu den kombinierten, materialmodellbasierten Methoden in Frequenz- oder Zeitbereich sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Im Folgenden wird zunächst der Aufbau und die Umsetzung des kombinierten, modellbasierten Ansatzes zur Materialparameterbestimmung vorgestellt. Dem schließt sich der Vergleich der Leistungsfähigkeit und der Qualität der extrahierten Parameter der jeweiligen Realisierungen im Zeitbereich und Frequenzbereich an, sowie die Gegenüberstellung der Ergebnisse des klassischen Parameterbestimmung ohne Materialmodell (Absch. 2.3). Dabei liegt der Fokus auf der Untersuchung von Materialien mit resonanten Absorptionscharakteristika. Diese Analysen erfolgen zum einen anhand von simulierten Daten, zum anderen an Messwerten. Die Verwendung simulierter Daten ermöglicht, ähnlich dem Vorgehen in Kapitel 5, die vollständige Kontrolle über die Probeneigenschaften, Rauscheinflüsse und Transientenform, sodass eine allgemeine, von Messsystemen und Messumgebung unabhängige Bewertung durchgeführt werden kann. Die entsprechende Untersuchung realer Messwerte ergänzt und verifiziert diese Analyse bezüglich praktischer Anwendungsszenarien und Bedingungen. Für beide Testfälle werden jeweils zunächst die Schritte und Rahmenbedingungen zur Ermittlung der auszuwertenden Transientendaten beschrieben, gefolgt von der Gegenüberstellung der extrahierten Parameter, sowie der Auswertung, Analyse und Beurteilung von deren Qualität. Abschließend werden diese Ergebnisse zusammengefasst und eingeordnet.

## 7.1 Formale Beschreibung modellbasierter Materialparameterbestimmung

Ausgangspunkt für die kombinierte, modellbasierte Parameterbestimmung sind ein Propagationsmodell und ein Materialmodell, welche die gesuchten Parameter, etwa den komplexen Brechungsindex, beschreiben. Für die nachfolgenden Betrachtungen werden optisch dicke, einschichtige Proben bei senkrechtem Strahleinfall und bekannter Dicke untersucht. Durch die Anwendung von Fensterfunktionen [15] kann der transmittierte Hauptpuls von den Echos der probeninternen Mehrfachreflexionen se-

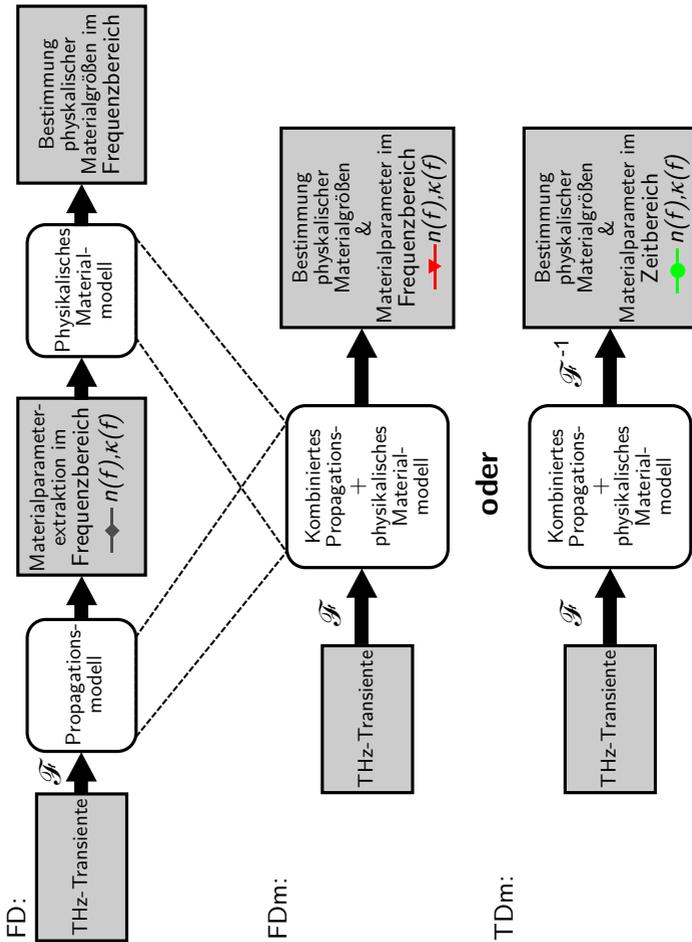


Abb. 7.1: Schematische Darstellung des klassischen Ansatzes (Oben, FD), der jeden Frequenzpunkt einzeln evaluiert, und der materialmodellbasierten Verfahren im Frequenz- (Mitte, FDM) und Zeitbereich (Unten TDM). Die Verarbeitungsschritte werden durch die abgerundeten Boxen dargestellt, die gemessenen und extrahierten Daten durch die grau hinterlegten.

pariert werden und die Übertragungsfunktion entsprechend Gleichung (2.58) in der Form

$$\frac{E_{P\_mess}(f)}{E_{B\_mess}(f)} = \frac{2\eta_a(f)}{\eta_a(f) + \eta_b(f)} \exp\left(-i\eta_b(f) \frac{2\pi fl_b}{c_0}\right) \cdot \frac{2\eta_b(f)}{\eta_b(f) + \eta_a(f)} \exp\left(-i\eta_a(f) \frac{2\pi fl_b}{c_0}\right)^{-1} \quad (7.1)$$

beschrieben werden. Für Luft als umgebendes Medium, mit  $\eta_a = 1$ , gilt dann

$$\frac{E_{P\_mess}(f)}{E_{B\_mess}(f)} = \frac{4\eta_b(f)}{(1 + \eta_b(f))^2} \exp\left(-i(\eta_b(f) - 1) \frac{2\pi fl_b}{c_0}\right). \quad (7.2)$$

Durch die Möglichkeit diese einfachste Form der Übertragungsfunktion anwenden zu können, kann die Materialparameterbestimmung und die Analysen unabhängig von der Wahl eines Propagationsmodells, welches die Mehrfachreflexionen beschreibt, durchgeführt werden (vgl. Kapitel 4). Generell ist die Anwendung des kombinierten Modellierungsansatzes jedoch nicht auf den Einsatz dieses einfachen Propagationsmodells beschränkt. Als Materialmodell wird im Folgenden das in Abschnitt 2.2.2.1 beschriebene Lorentzsche Oszillatormodell ausgewählt, welches ein typisches, grundlegendes Modell für die Beschreibung von Materialien mit resonanten Absorptionscharakteristika ist und somit für die Materialerkennung und -detektion von besonderem Interesse ist. Für  $N_a$  beitragende Oszillatoren beschreibt dieses Modell den komplexen Brechungsindex, bzw. dessen Quadrat, in der Form

$$\eta(f)^2 = \varepsilon(f) = \varepsilon_\infty + \sum_a^{N_a} \frac{P_{La}^2}{(2\pi f_{0a})^2 - (2\pi f)^2 + i\gamma_a 2\pi f}. \quad (7.3)$$

Beide Modelle liefern eine Beschreibung des Brechungsindex, das Materialmodell direkt als Funktion der Materialgrößen  $\varepsilon_\infty$ ,  $P_{La}$ ,  $\gamma_a$  und  $f_{0a}$ , das Propagationsmodell in Abhängigkeit von der Übertragungsfunktion mittels einer numerischen Lösung. Durch Einsetzen von Gleichung (7.3) in (7.2) kann diese numerische Berechnung durch

$$\frac{E_{P\_mess}(f)}{E_{B\_mess}(f)} = \frac{4\sqrt{\varepsilon_\infty + \sum_a^{N_a} \frac{P_{La}^2}{(2\pi f_{0a})^2 - (2\pi f)^2 + i\gamma_a 2\pi f}}}{\left(1 + \sqrt{\varepsilon_\infty + \sum_a^{N_a} \frac{P_{La}^2}{(2\pi f_{0a})^2 - (2\pi f)^2 + i\gamma_a 2\pi f}}\right)^2} \cdot \exp\left(-i\left(\sqrt{\varepsilon_\infty + \sum_a^{N_a} \frac{P_{La}^2}{(2\pi f_{0a})^2 - (2\pi f)^2 + i\gamma_a 2\pi f}} - 1\right) \frac{2\pi fl_b}{c_0}\right) \quad (7.4)$$

ersetzt werden, und man erhält das kombinierte Modell, welches das Propagationsmodell und das physikalische Materialmodell vereint. Die Optimierung dieses kombinierten Modelles, analog zu den Gleichungen (2.59) und (2.60), erfolgt nun jedoch nicht mehr für den komplexen Brechungsindex individuell bei jeder Frequenz, sondern wird global über das gesamte betrachtete Spektrum für die frequenzunabhängigen Materialgrößen durchgeführt. Auf Basis der derart bestimmten Größen kann dann der gesuchte Brechungsindex direkt mittels des Materialmodells, ohne weitere numerische Operationen, berechnet werden. Auf Grund der globalen Beschreibung der Materialparameter durch das physikalische Materialmodell und damit der Übertragungsfunktion ist die Durchführung der Optimierung nun auch im Zeitbereich praktikabel realisierbar. Zu diesem Zweck wird die Zeitbereichsform der Übertragungsfunktion mit der Transiente der Referenzmessung gefaltet und mit der gemessenen Proben-Transiente verglichen. Dabei wird das Faltungsprodukt durch die inverse Fouriertransformation der Multiplikation der Übertragungsfunktion mit der Fouriertransformierten der Referenzmessung bestimmt.

$$\begin{aligned} E_{P\_mess}(t) &= T_{P\_mod}(t) * E_{B\_mess}(t) \\ &= \mathcal{F}^{-1}(T_{P\_mod}(f) \cdot E_{B\_mess}(f)) \end{aligned} \quad (7.5)$$

Entsprechend kann die Optimierung als Minimierung der Differenz

$$\Delta E_P(t) = E_{P\_mess}(t) - \mathcal{F}^{-1}(T_{P\_mod}(f) \cdot E_{B\_mess}(f)) \quad (7.6)$$

durchgeführt werden. Beide modellbasierten Ansätze lassen sich, unter Verwendung der *lsqnonlin* Subroutine der MATLAB *Optimization Toolbox*, in weitestgehend gleicher Form implementieren. Auf Grund der sehr ähnlichen Realisierungen können die nachfolgenden Vergleiche unter identischen Rahmenbedingungen, etwa bezüglich der Filter- bzw. Fensterfunktionen, der initiale Optimierungsparameter und der Grenzwerte, durchgeführt werden.

## 7.2 Vergleich materialmodellbasierter Parameterbestimmung anhand simulierter Daten

### 7.2.1 Erzeugung von simulierten Transienten und Rauschen

Um die Leistungsfähigkeit der im Zeit- und Frequenzbereich realisierten materialmodellbasierten Parameterextraktionsmethoden zu vergleichen und ergänzend dem klassischen Verfahren ohne Materialmodell gegenüber zu stellen, wurden zwei Testkategorien genutzt. Die erste basiert auf simulierten Transienten bei verschiedenen SNR-Szenarios, die zweite auf gemessenen Datensätzen. Ausgangspunkt für die Analyse der simulierten Daten sind mathematisch nachgebildete Transienten mit unterschiedlich skaliertem Signalstärke, welche mit computergeneriertem, künstlichen Rauschen überlagert werden. Die hier genutzte Referenztransiente wird in Anlehnung

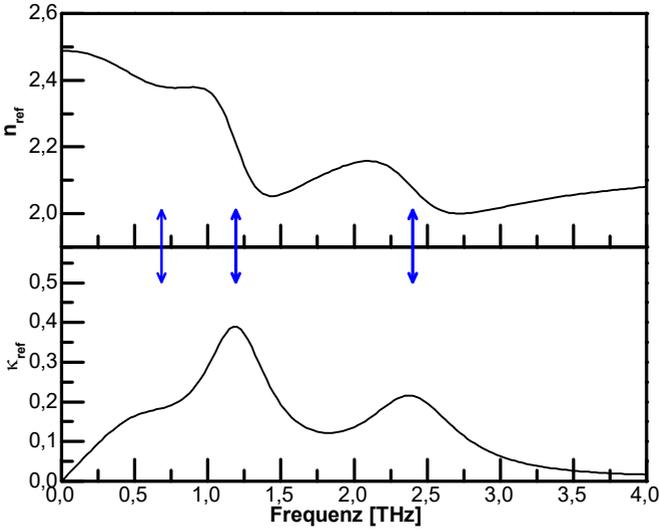


Abb. 7.2: Brechungsindex und Extinktionskoeffizient der simulierten Probe. Die Pfeile markieren die Position der Absorptionscharakteristika.

an [135] durch die Ableitung der Gaußfunktion in der Form

$$E(t) = \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{Et}^2}} \exp \left( -\frac{(t - \mu_{Et})}{2\sigma_{Et}^2} \right) \right) \quad (7.7)$$

nachgebildet, wobei die Größen  $\mu_{Et}$  und  $\sigma_{Et}$  derart gewählt sind, dass die Transiente der des für die Messungen in dieser Arbeit verwendeten Systems ähnelt. Um die entsprechenden Proben-Transienten zu erhalten, wird zunächst die Übertragungsfunktion der simulierten Probe definiert. Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurde eine Materialprobe mit einer Dicke von  $900 \mu m$  und einem, mittels des Lorentz-Modells modellierten komplexen Brechungsindex entsprechend Abbildung 7.2 nachgebildet und durch Einsetzen in das Propagationsmodell aus Gleichung (7.2) die Übertragungsfunktion bestimmt. Diese wurde mit der Fouriertransformierten der Referenztransiente multipliziert und das Ergebnis anschließend invers fouriertransformiert, womit man die Transiente der simulierten Probenmessung erhält. Dieses Vorgehen ähnelt dem der zuvor beschriebenen Berechnungsschritten der Optimierungsfunktion im Zeitbereich. Die so erzeugten Referenz- und Proben transienten sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Anhand der Form und Amplitude der Proben transiente

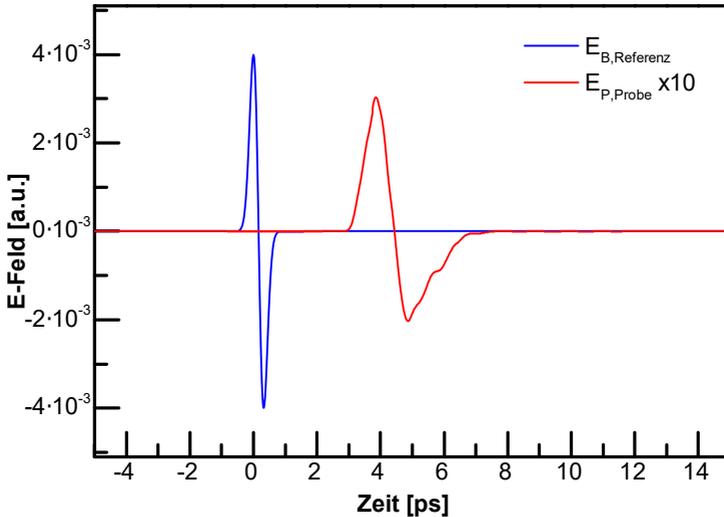


Abb. 7.3: Simulierte Referenz- und Proben transienten.

lassen sich die starken Absorptions- und Dispersionseigenschaften der modellierten Probe deutlich erkennen. Die dazugehörigen Amplitudenspektren in Abbildung 7.4 zeigen ebenfalls die allgemein starke Absorption der Probe und lassen zudem spezifische Absorptionscharakteristika erkennen, insbesondere die Absorptionslinien bei  $1,2 \text{ THz}$  und  $2,5 \text{ THz}$ .

Für die Vergleiche werden die generierten Proben- und Referenztransienten jeweils mit Rauschen überlagert. Die Form der Standardabweichung im Frequenz- und Zeitbereich kann, [136] bzw. [70] folgend, in der Form

$$\sigma_{Ek}^2 = AE(t)^2 + B|E(t)| + C \quad (7.8)$$

beschrieben werden, wobei  $E(t)$  die Feldstärke der Transiente zum Zeitpunkt  $t$  ist. Das Rauschen kann somit durch die Multiplikation von Gleichung (7.8) mit normalverteilten Zufallswerten, welche eine Standardabweichung von 1 haben, generiert werden. Diese wurden hier unter Verwendung der MATLAB-Funktion *randn* erzeugt. Der zeitabhängige Verlauf des derart erzeugten Rauschens wird dabei von den Faktoren  $A, B, C$  und der Feldstärke  $E(t)$  bestimmt. Um die nachfolgenden Untersuchungen unabhängig von der Form des Rauschens und der Auswirkungen der Wahl der Größen  $A$  und  $B$  durchzuführen zu können werden diese beiden Größen zunächst auf

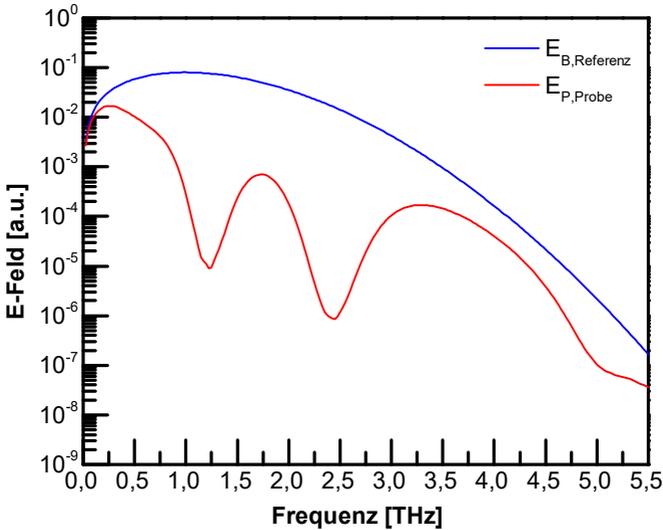


Abb. 7.4: Amplituden Spektren der simulierten Referenz- und Proben transienten.

den Wert 0 gesetzt. Somit wird weißes Rauschen erzeugt. Dies ermöglicht eine direktere Einordnung der Effekte verschiedener SNR-Szenarien auf die Qualität der extrahierten Parameter. Der Einfluss von feldstärkeabhängigem Rauschen wird im Anschluss gesondert betrachtet. Um verschiedene SNR-Szenarien zu realisieren werden die Transienten jeweils auf verschiedenen Feldstärken skaliert, während die Werte des Rauschens unverändert bleiben. Die so gewonnenen, verrauschten Transienten sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Der Bildeinsatz zeigt eine vergrößerte Darstellung der Transiente für den niedrigsten SNR-Fall und die Standardabweichung im Zeitbereich  $\sigma_E$ . Die dazugehörigen Amplitudenspektren sind Abbildung 7.6 zusammen mit der entsprechenden Standardabweichung gemäß Gleichung (2.81) abgebildet. Auf Grund des weißen Rauschens im Zeitbereich ist das Rauschen im Frequenzbereich auch weiß und somit die Standardabweichung konstant über die Frequenz. Die Abbildung zeigt weiterhin, dass sich die Absorptionscharakteristika bei abnehmender Gesamtamplitude der untersuchten Transienten immer weiter dem Grundrauschen, repräsentiert durch die Standardabweichung, annähern. Dieses wird, bei der Absorptionslinie bei  $2,5 \text{ THz}$ , ab den Fall  $E_5$  erreichen und unterschreiten.

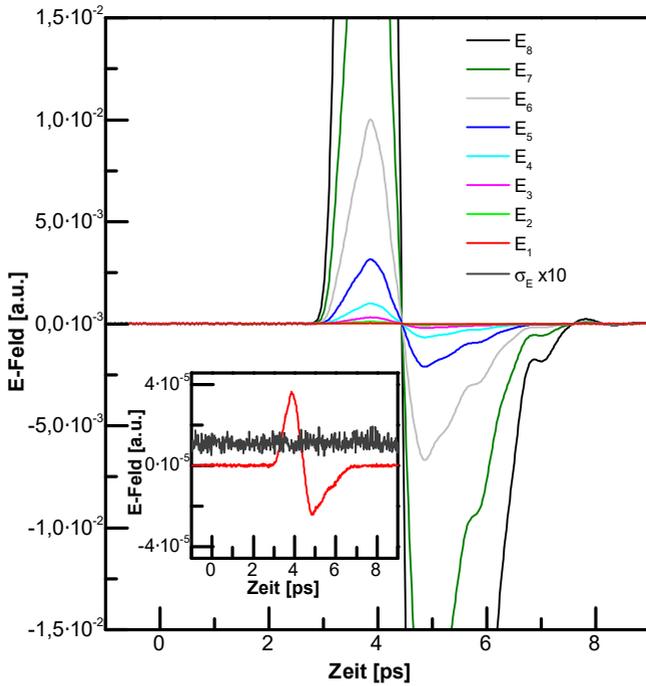


Abb. 7.5: Simulierte Proben transienten bei verschieden skalierten Feldstärken und konstantem Rauschpegel. Der Bildeinsatz zeigt eine vergrößerte Ansicht des Falls mit der niedrigsten Amplitude,  $E_1$ , und die Standardabweichung im Zeitbereich.

### 7.2.2 Extraktion und Bewertung der Materialparameter

Für die Gegenüberstellung der beiden materialmodellbasierten Methoden, sowie deren Vergleich mit dem klassischen Extraktionsverfahren ohne Materialmodell, wurden diese Ansätze auf die zuvor generierten Datensätze angewandt. Dabei wurden typische Vorverarbeitungsschritte, wie etwa die Anwendung von Fensterfunktionen, jeweils in gleicher Form bei allen Methoden angewandt. Abbildung 7.7 zeigt die zu diesen Datensätzen gehörenden spektralen SNR-Werte, welche mittels Gleichung (2.83) berechnet wurden. Auf Grund der konstanten Standardabweichung weisen die Kurvenverläufe eine den Amplitudenspektren entsprechende Form auf. Die Bezeichnung der einzelnen Fälle erfolgt im Weiteren durch den jeweils erreichten maximalen SNR-

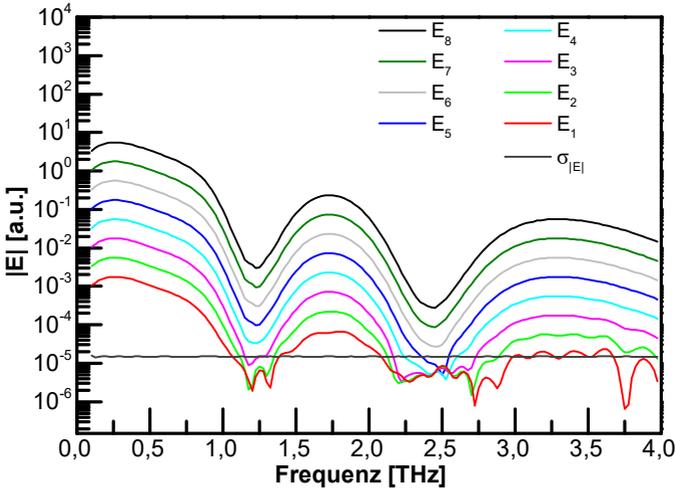


Abb. 7.6: Amplitudenspektrum der Transienten aus Abbildung 7.5 und die dazugehörige Standardabweichung im Frequenzbereich.

Wert  $SNR_{max}$ , der durch die linke gestrichelte Linien gekennzeichnet ist. Analog dazu können auch die minimalen SNR-Werte  $SNR_{min}$  des betrachteten Frequenzbereichs abgelesen werden, welcher bei der Absorptionslinie bei  $2,5 \text{ THz}$  liegen. Für das Szenario  $SNR_{max} = 82 \text{ dB}$  erreicht diese Absorption erstmals das Niveau des Grundrauschens und  $SNR_{min}$  liegt unter  $0 \text{ dB}$ .

Die Qualität der extrahierten Materialparameter kann anhand ihrer Abweichung von den idealen, fehlerfreien Werten beurteilt werden. Für die Untersuchung der simulierten Daten stehen diese Werte, hier der komplexe Referenzbrechungsindex  $\eta_{ref}$  der in Abbildung 7.2 dargestellt ist, direkt zur Verfügung, da sie Teil der Entwurfsgrößen zur Erstellung der simulierten Übertragungsfunktion der Probe und der entsprechenden Transiente sind. Somit kann der MSE (mittlere quadratische Fehler) der ermittelten Materialparameter, unter Anwendung von Gleichung (2.84) und  $\eta_{ref}$ , für die verschiedenen SNR-Szenarien berechnet werden und als globales Qualitätsmerkmal der genutzten Extraktionsmethoden ausgewertet werden. In Abbildung 7.8 sind die MSE-Werte für die beiden materialmodellbasierten Verfahren und den klassischen Ansatz für die verschiedenen Fälle von  $SNR_{max}$  dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass die mittels des modellbasierten Zeitbereichsverfahrens bestimmten, komplexen Brechungsindizes generell die geringste Abweichung gegenüber den Referenzwerten aufweisen und somit die Qualität der durch diese Methode extrahierten Materialparameter am höchsten ist. Der MSE des Zeitbereichsverfahrens liegt über nahezu dem gesamten

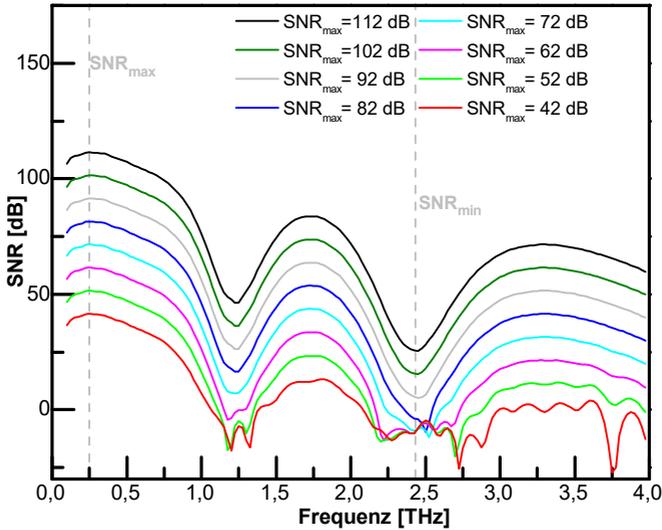


Abb. 7.7: Spektraler SNR der simulierten Probenspektren, jeweils bezeichnet durch den maximalen SNR der untersuchten Fälle  $SNR_{max}$  (bestimmt an der linken, gestrichelten Linie). Die rechte, gestrichelten Linie markiert die Position des Minimum-SNR,  $SNR_{min}$ , bei der als erstes den Wert 0 dB erreicht.

betrachteten Bereich um mindestens den Faktor  $2 \cdot 10^3$  unterhalb der MSE-Werte der materialmodellbasierten Frequenzbereichsmethode. Diese versagt zudem für SNR-Fälle unterhalb von  $SNR_{max} = 72 \text{ dB}$  vollständig und springt hier auf einen annähernd konstanten Fehlerwert. Demgegenüber kann die Zeitbereichsmethode auch hier weiterhin zuverlässig angewandt werden. Für das Szenario  $SNR_{max} = 82 \text{ dB}$ , bei dem die spektrale Absorptionslinie bei  $2,5 \text{ THz}$  erstmals das Grundrauschen erreicht, liegt der MSE des Zeitbereichsverfahrens mit  $1,4 \cdot 10^{-9}$  deutlich unterhalb des MSE-Wertes von  $4 \cdot 10^{-6}$  der modellbasierten Frequenzbereichsmethode. Mit der weiteren Reduzierung des SNR liegen immer breitere Abschnitte der spektralen Charakteristika unterhalb des Grundrauschens, jedoch bleibt der MSE des Zeitbereichsverfahrens weiterhin niedrig, für den Fall  $SNR_{max} = 52 \text{ dB}$  etwa bei  $2 \cdot 10^{-5}$ , währenden im gleichen Fall die Parameter durch das modellbasierte Frequenzbereichsverfahren mit einem MSE von  $4 \cdot 10^{-3}$  nicht mehr zuverlässig bestimmbar sind. Der Vergleich mit dem klassischen Ansatz ohne Materialmodell zeigt, dass dieser bis zu dem Fall  $SNR_{max} = 72 \text{ dB}$  einen noch höheren MSE aufweist als das materialmodellbasierte Verfahren im Frequenzbereich. Ab diesem Punkt folgt der MSE des klassischen Ver-

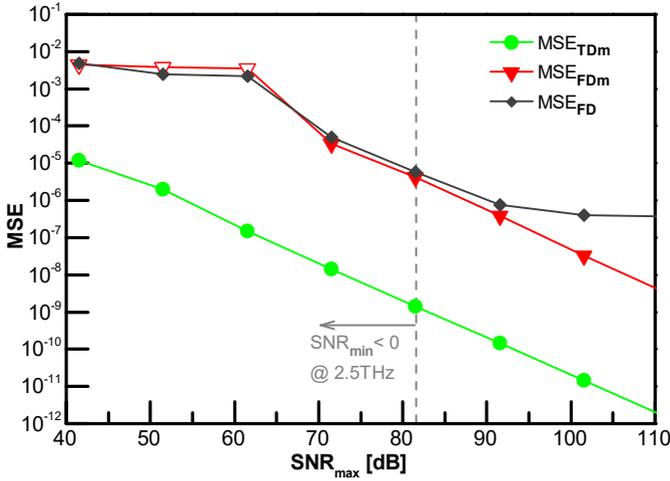


Abb. 7.8: Mittleres Fehlerquadrat (MSE) der extrahierten Parameter bei den verschiedenen SNR-Szenarios aus Abbildung 7.7, die durch die Anwendung der materialmodellbasierten Zeit- (TDm) und Frequenzbereichsmethoden (FDM) sowie dem klassischen Verfahren ohne Materialmodell (FD) erreicht werden. Die vertikale Markierung zeigt das unterschreiten der 0 dB Grenze durch den SNR-Wert bei der stärksten Absorptionslinie  $SNR_{min}$ .

fahrens dessen Verlauf, jedoch mit geringfügig geringeren Werten. Während der MSE ein globales Maß für die Qualität der extrahierten Materialparameter angibt, ermöglicht die Betrachtung des frequenz aufgelösten, relativen Fehlers die Bestimmung von spektralen Abschnitten, in denen die extrahierten Materialparameter eine besonders starke Abweichung von den Referenzwerten aufweisen. Aus diesen Erkenntnissen können wiederum Rückschlüsse auf die unterschiedliche Leistungsfähigkeit der untersuchten Extraktionsmethoden gezogen werden. Daher sind in den Abbildungen 7.9 und 7.10 die nach Gleichungen (2.85) und (2.86) bestimmten relativen Fehler  $\delta_n$  und  $\delta_k$  der extrahierten Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten abgebildet. Dabei werden die materialmodellbasierten Verfahren im Zeitbereich und im Frequenzbereich, sowie der Ansatz ohne Materialmodell, jeweils mit eigenen Unterdiagrammen gegenüber gestellt. Die jeweiligen Maximalwerte des relativen Fehlers der Verfahren bei den verschiedenen SNR-Fällen werden ergänzend in Abbildung 7.11 dargestellt. Der Vergleich macht deutlich, dass die mittels des modellbasierten Zeitbereichsverfahrens bestimmten Werte des Brechungsindex und Extinktionskoeffizienten sehr gut mit den Referenzwerten übereinstimmen, auch bei den Szenarien mit niedrigem SNR wie im Fall  $SNR_{max} = 42$  dB. Demgegenüber wei-

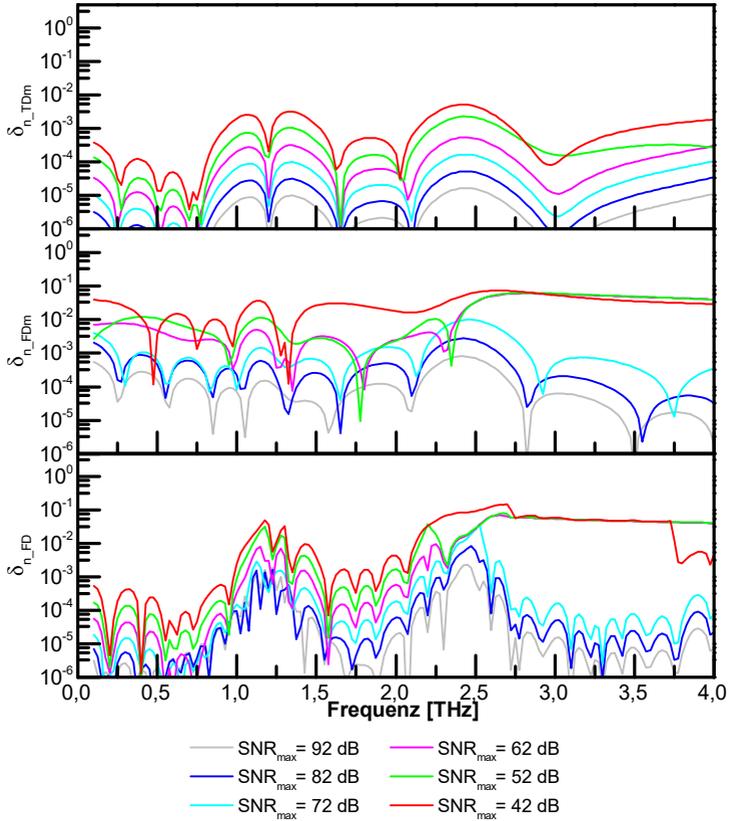


Abb. 7.9: Relativer Fehler der Brechungsindizes  $\delta_n$ , bestimmt durch die materialmodellbasierten Zeitbereichs- (TDM, Oben) und Frequenzbereichsmethoden (FDM, Mitte), sowie den klassischen Ansatz ohne Materialmodell (FD, Unten).

sen die extrahierten Parameter der modellbasierten Frequenzbereichsmethode und des klassischen Ansatzes hohe Fehler auf. Insbesondere in den Frequenzabschnitten nahe der spektralen Charakteristika, zeigen diese einen starken Anstieg des relativen Fehlers. Für den  $SNR_{\max} = 82 \text{ dB}$  Fall, dem erstmaligen Unterschreiten des Niveaus des Grundrauschens der Spektrallinie bei  $2,5 \text{ THz}$ , erreicht der relative Fehler der mo-

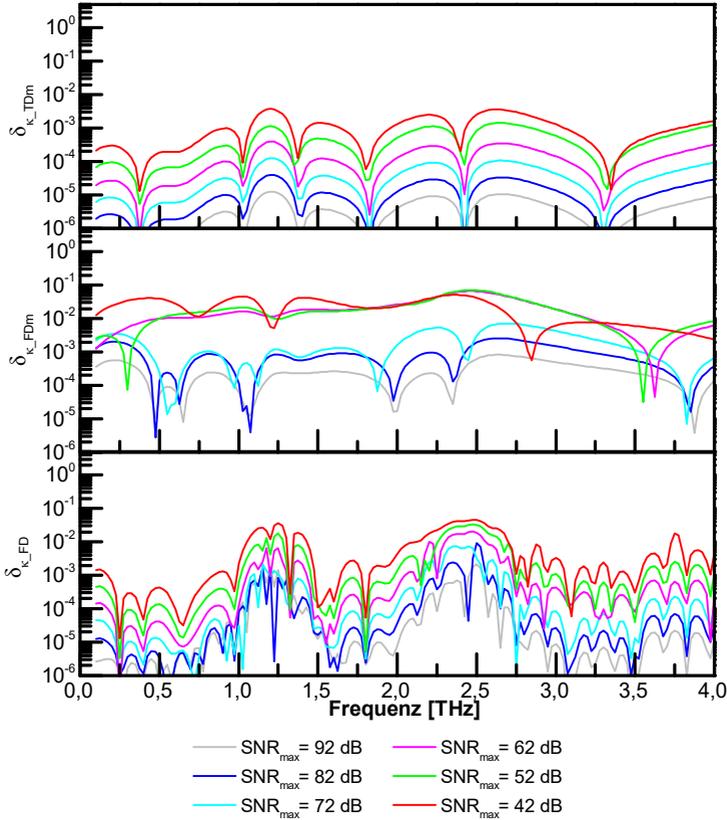


Abb. 7.10: Relativer Fehler der Extinktionskoeffizienten  $\delta_{\kappa}$ , bestimmt durch die materialmodellbasierten Zeitbereichs- (TDm, Oben) und Frequenzbereichsmethoden (FDm, Mitte), sowie dem klassischen Ansatz ohne Materialmodell (FD, Unten).

dellbasierten Frequenzbereichsmethode Werte bis  $3 \cdot 10^{-3}$ . Für  $SNR_{\max} = 62 \text{ dB}$  bis  $SNR_{\max} = 42 \text{ dB}$  erreicht der relative Fehler Werte von  $7 \cdot 10^{-2}$ . Bei diesen Szenarien, bei denen weite Abschnitte der spektralen Charakteristika unterhalb des Grundrauschens liegen, weisen die relativen Fehler, vor allem bei den Brechungsindizes, breitbandige Fehler und einen versetzten Verlauf auf, wobei diese Fehler ab

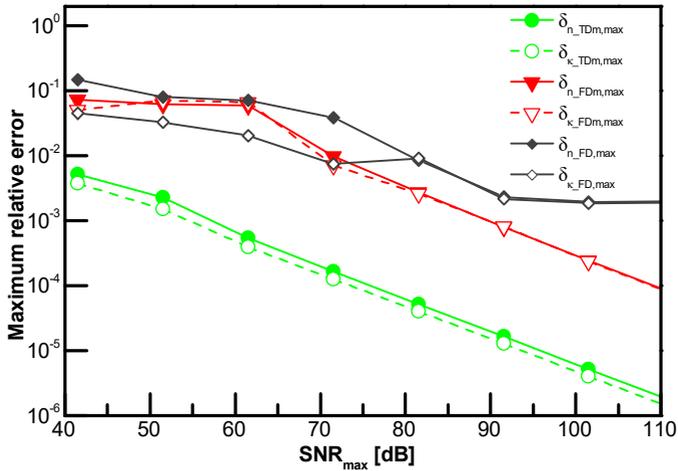


Abb. 7.11: Maximaler relativer Fehler der ermittelten Brechungsindizes and Extinktionskoeffizienten, extrahiert mit den materialmodellbasierten Zeitbereichs-(TDm) und Frequenzbereichsmethoden (FDm), sowie dem klassischen Ansatz ohne Materialmodell (FD).

Erreichen der Absorptionslinie bei 2,5 THz auftreten. Im Gegensatz dazu erreicht das materialmodellbasierte Verfahren im Zeitbereich in den entsprechenden Fällen einen wesentlich niedrigeren relativen Fehler von  $5 \cdot 10^{-5}$  bei  $SNR_{max} = 82 \text{ dB}$  und  $5 \cdot 10^{-3}$  bei  $SNR_{max} = 42 \text{ dB}$ . Breitbandige Versatzfehler treten bei diesem Verfahren nicht auf. Der Ansatz ohne Modell weist, wie das modellbasierte Frequenzbereichsverfahren, diese Versatzfehler auf, jedoch tritt dieser hier nur bei den Brechungsindexdaten auf. Zudem zeigt diese Methode eine stärkere Abhängigkeit von dem Verlauf des SNR, wobei insbesondere bei den niedrigen SNR-Werten der Absorptionslinien ein deutlicher Anstieg der Fehler erkennbar ist, was auf die frequenzpunktweise Parameterbestimmung zurückzuführen ist, während die modellbasierten Verfahren eine globale SNR-Abhängigkeit ausweisen. Weiterhin ist erkennbar, dass der klassische Ansatz abschnittsweise geringere Fehlerwerte im Vergleich zu der materialmodellbasierten Frequenzbereichsmethode erreicht, jedoch an den Positionen der spektralen Absorptionslinien weitaus höhere Fehlerwerte zeigt und somit weniger gut für die Untersuchung von Materialien mit starken Absorptionseigenschaften geeignet ist. Diese Beobachtungen spiegelt sich auch in dem maximalen relativen Fehler in Abbildung 7.11 wieder, bei dem die Zeitbereichsmethode den geringsten Werte aufweist und die modellbasierte Frequenzbereichsmethode, bei auftreten der Versatzfehler, zu konstant hohen Fehlerwerten konvergiert. Weiterhin ist aus dieser

Abbildung ersichtlich, dass der maximale relative Fehler des Brechungsindex und des Extinktionskoeffizienten der modellbasierten Frequenzbereichsmethode gleich hohe Werte erreichen. Gleiches gilt für die Fehler des Zeitbereichsverfahrens. Dies zeigt, dass die Extraktion der beiden Komponenten des komplexen Brechungsindex bei den modellbasierten Verfahren voneinander abhängig ist, und diese über das Materialmodell miteinander verknüpft sind. Bei dem klassischen Ansatz ohne Materialmodell teilt sich der Verlauf der maximalen relativen Fehler der beiden Komponenten ab dem Fall  $SNR_{max} = 72 \text{ dB}$  auf, und die Fehlerwerte des Brechungsindex steigen mit abnehmenden SNR, stärker an, als die des Extinktionskoeffizienten, sodass auf eine höhere Rauschempfindlichkeit der Brechungsindexbestimmung zurück geschlossen werden kann. Der Vergleich von Abbildungen 7.8 und 7.11 zeigt weiterhin, dass die maximalen relativen Fehler und die jeweiligen MSE-Werte der modellbasierten Verfahren einem nahezu identischen Verlauf folgen, und somit der maximale relative Fehler von dem gesamten SNR-Verlauf bestimmt wird und nicht durch eine vereinzelte Spitze des Rauschen.

Da alle Verfahren die gleichen Eingangsdaten unter identischen Einstellungen und Bedingungen verarbeiten, sind die unterschiedliche Fehleranfälligkeit und Qualität der extrahierten Materialparameter auf die verschiedenen Implementierungen des Optimierungsschrittes der untersuchten Extraktionsverfahren zurückzuführen. Im Nachfolgenden wird gezeigt, dass dieser Unterschied hauptsächlich in der Handhabung der Phasendaten der im Frequenzbereich realisierten Verfahren begründet ist. Basierend auf Gleichung (2.82) sind in Abbildung 7.12 die Phasen-Standardabweichungen der verschiedenen SNR-Szenarien dargestellt. Die Zunahme der Standardabweichung der Phasendaten bei Abnahme des SNR, und damit der Anstieg des Phasenfehlers, ist deutlich erkennbar, insbesondere in den Bereichen der Absorptionslinien, wobei Werte nahe  $\pi$  und darüber hinaus auftreten. Entsprechend sind die Phasenwerte der spektralen Charakteristika besonders stark von diesem Effekt beeinträchtigt. Der Bildeinsatz in Abbildung 7.12 zeigt die ideale Phasenänderung zwischen aufeinanderfolgenden Frequenzpunkten der Probandaten ohne den Einfluss von Rauschen. Bei  $2,5 \text{ THz}$ , der stärksten Absorption, beträgt die Phasenänderung  $-1,6 \text{ rad}$ . Für die Szenarien ab  $SNR_{max} = 82 \text{ dB}$  steigt die Standardabweichung der Phase an diesem Punkt auf Werte nahe  $3 \text{ rad}$  und darüber hinaus. Da die Phasenänderung der verrauschten Phasendaten der Summe der rauschfreien Phasenänderung und dieses Phasenfehlers entspricht, ist direkt ersichtlich, dass in diesem Fall der  $\pm\pi$ -Eindeutigkeitsbereich überschritten wird. Als Folge daraus kann auf Basis dieser Phasendaten das Unwrapping nicht korrekt durchgeführt werden, wodurch ein fehlerhafter Phasensprung in die derart verarbeiteten Phasendaten eingebracht wird. Da auch die benachbarten Frequenzpunkte um das Absorptionsmaximum kritische Standardabweichungen erreichen, können mehrere dieser fehlerhaften Phasensprünge auftreten. Die Anzahl dieser Sprünge steigt drastisch mit der Abnahme des SNR an. Diese Fehler beeinflussen nicht nur den Bereich des Absorptionscharakteristikums, sondern erzeugen auch einen Versatz in den nachfolgenden Phasenpunkten auf Grund der durch das Unwrapping erzeugten Abhängigkeit der Phase von den vorhergehenden spektralen Phasenwerten. Dadurch werden eine korrekte Handhabung und Verarbeitung der

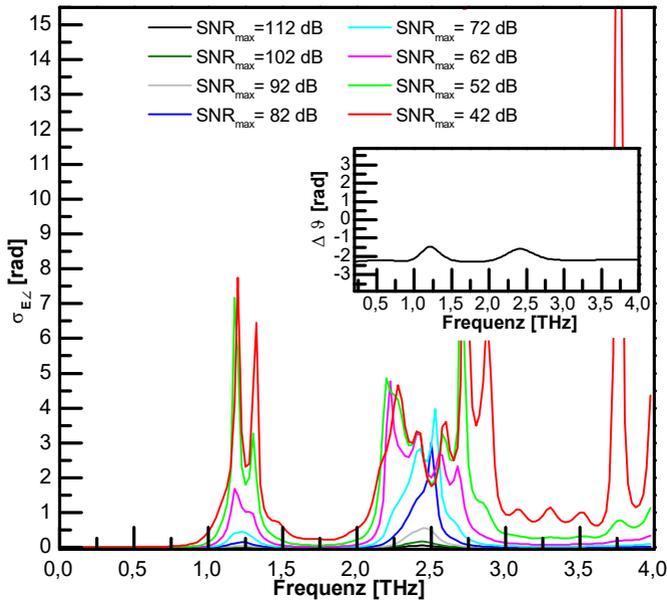


Abb. 7.12: Standardabweichung  $\sigma_{E_L}$  der spektralen Phasenwerte der in Abbildung 7.7 dargestellten Datensätze. Der Bildeinsatz zeigt die ideale Phasenänderung zwischen aufeinanderfolgenden Frequenzpunkten ohne den Einfluss von Rauschen.

Phasendaten durch im Frequenzbereich arbeitende Verfahren verhindert und die zuvor beobachteten, breitbandigen Fehler in den extrahierten Daten verursacht. Da das materialmodellbasierte Frequenzbereichsverfahren simultan das gesamte untersuchte Spektrum verarbeitet, werden alle bestimmten Parameter von diesem Phasenfehler beeinflusst. Bei dem Verfahren ohne Materialmodell treten die Effekte des Fehlers nur in den spektralen Bereichen auf, die dem fehlerhaften Phasensprung folgen, da hier die Werte für jeden Frequenzpunkt unabhängig berechnet werden. Weiterhin ist bei diesem Ansatz, auf Grund der fehlenden Verknüpfung des Extinktionskoeffizienten und des Brechungsindexes durch ein Materialmodell, hauptsächlich der extrahierte Brechungsindex, der stärker von den Phasenwerten abhängt, betroffen. Demgegenüber ist für die modellbasierte Zeitbereichsmethode keine derartige Phasenverarbeitung erforderlich und somit wird diese auch nicht von den Effekten eines fehlerhaften Unwrapping eingeschränkt. Dadurch bleibt der Einfluss des Anstiegs des Fehlers bei den Absorptionslinien spektral begrenzt und hat nur einen kleinen Einfluss auf den

globalen Extraktionsprozess im Zeitbereich.

Die Berechnungszeiten der beiden materialmodellbasierten Methoden sind vergleichbar groß, jedoch auf Grund der globalen über das gesamte betrachtete Spektrum angewandten Datenverarbeitung bedeutend höher als für das klassische, frequenzpunktweise Verfahren. Während die modellbasierten Verfahren, ohne eine Parallelisierung der Berechnung, pro Szenario eine Berechnungszeit von 3,9 h hatten, benötigte der klassische Ansatz für den untersuchten Frequenzausschnitt lediglich 1,1 s. Dabei ist jedoch anzumerken, dass für den Vergleich der verschiedenen Verfahren die Toleranz-Werte der genutzten Optimierungsfunktionen, die für eine Lösung erreicht werden müssen, sehr klein gewählt wurden, um Beeinträchtigungen auf die Qualität der extrahierten Daten durch zu hohe Toleranzen zu vermeiden. Auf Grund der unterschiedlichen Funktionsweisen der Extraktionsverfahren und entsprechend verschiedenen MATLAB-Optimierungsfunktionen, *fsolve* für den klassischen Ansatz und *lsqnonlin* für die beiden modellbasierten Verfahren, ist die Wahl identischer Toleranzwerte nicht möglich, sodass jeweils die entsprechenden minimal möglichen Werte genutzt wurden. Durch sukzessive Erhöhung der Toleranzwerte der modellbasierten Verfahren konnten, ohne eine Verschlechterung des MSE, je nach Größe des SNR Berechnungszeiten zwischen 30,9 s und 63,7 s für das Zeitbereichsverfahren erreicht werden. Für das Frequenzbereichsverfahren lagen die entsprechenden Zeiten zwischen 55,2 s und 164,1 s. Damit liegen der Berechnungszeiten der modellbasierten Methoden immer noch oberhalb denen des klassischen Ansatzes, jedoch wird dieser Zeitnachteil, vor allem bei dem Zeitbereichsverfahren, durch wesentlich geringere Fehler in den extrahierten Materialparametern ausgeglichen. Weiterhin zeigen diese Berechnungszeiten, dass die Zeitbereichsmethode, trotz der zusätzlich erforderlichen inversen Fouriertransformation, schneller als die Frequenzbereichsmethode arbeitet und somit ein besseres Konvergenzverhalten aufweist.

Ergänzend zu den vorherigen Untersuchungen wurde auch die Leistungsfähigkeit der Extraktionsmethoden bei feldstärkeabhängigem Rauschen anhand der jeweiligen MSE-Werte der ermittelten Parameter untersucht. Für die verschiedenen Fälle wurde das additive Rauschen jeweils gemäß Gleichung (7.8) erneut berechnet, wobei der zuvor genutzte Satz verschieden skaliertes, rauschfreies Eingangstransienten beibehalten wurde, jedoch für die Faktoren  $A$  und  $B$  Werte ungleich Null eingesetzt wurden. Bei unveränderter Eingangstransiente reduziert sich somit der erreichte SNR der aus der Überlagerung resultierenden Transiente mit Zunahme der Werte von  $A$  und  $B$ , und entsprechend sinkt auch der dazugehörige  $SNR_{max}$ -Wert. Der MSE der materialmodellbasierten Verfahren im Zeitbereich und Frequenzbereich, sowie des klassischen Ansatzes sind in Abbildung 7.13 für verschieden starke, amplitudenabhängige Rauschbeiträge gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt, dass in den betrachteten Fällen die Feldstärkeabhängigkeit des Rauschens nur einen begrenzten Einfluss auf die Parameterextraktion mittels des Zeitbereichsverfahrens hat, und sich dadurch der Verlauf des MSE, in Abhängigkeit von  $SNR_{max}$  nur geringfügig ändert. Nur bei den höchsten Werten der Faktoren,  $A = 10^{-6}$  und  $B = 10^{-7}$ , verdoppelt sich der MSE auf Grund der hohen amplitudenabhängigen Beiträge zum Gesamt-rauschen. Durch die starke Amplitudenabhängigkeit ergibt sich auch eine Limitierung

7.2 Vergleich materialmodellbasierter Parameterbestimmung anhand simulierter Daten

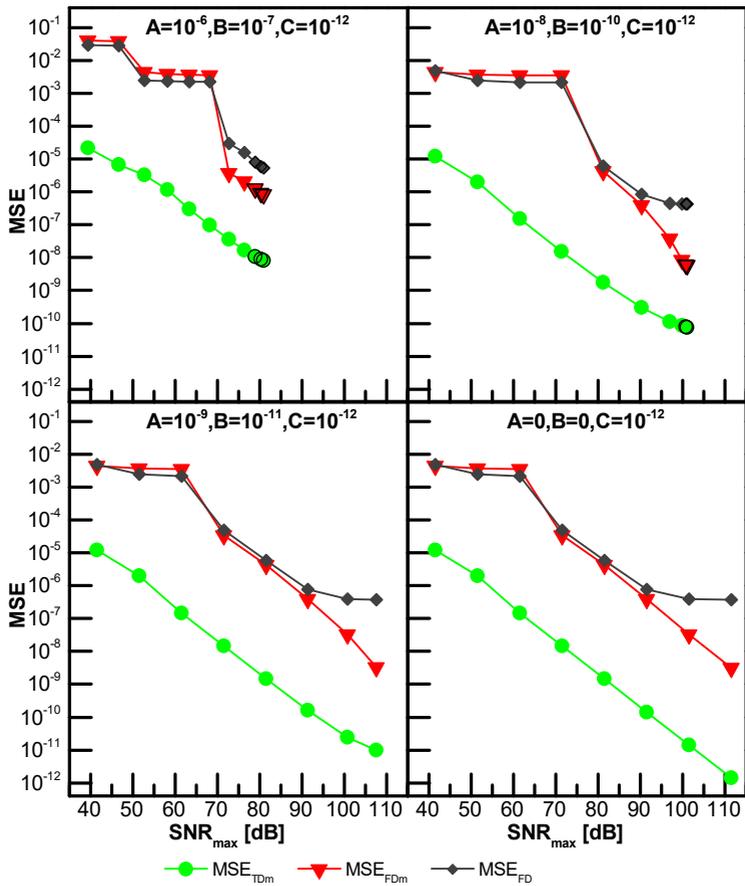


Abb. 7.13: MSE-Werte der mittels der materialmodellbasierten Zeit- (TDM) und Frequenzbereichsmethoden (FDM), sowie dem klassischen Verfahren (FD) bei verschiedenen SNR-Szenarios extrahierten Parameter. Die einzelnen Abbildungen zeigen den Effekt der amplitudenabhängigen Rauscheinflüsse, deren Beitrag durch die Faktoren  $A$ ,  $B$  und  $C$ , bestimmt wird.

des erreichbaren maximalen SNR, da mit steigendem Signal auch das Rauschen in gleicher Weise ansteigt, sodass  $SNR_{max}$  nahezu konstant in der Größenordnung von 82 dB bleibt und auch durch eine weitere Vergrößerung der Eingangstransienten, dargestellt durch die schwarz umrahmten Datenpunkte, keine weitere Verbesserung erreicht werden kann. Der Einfluss des feldstärkeabhängigen Rauschens ist bei den untersuchten Szenarien bei Anwendung des modellbasierten Verfahrens im Frequenzbereich und des Verfahrens ohne Materialmodell wesentlich größer. Beide Methoden versagen bei starken Feldeinflüssen mit  $A = 10^{-6}$  und  $B = 10^{-7}$  bzw.  $A = 10^{-8}$  und  $B = 10^{-10}$  nun bereits bei höheren  $SNR_{max}$ -Werten und können nur für die Fälle  $SNR_{max} > 75$  dB eingesetzt werden, jedoch ist auch dann der MSE im Vergleich zum Zeitbereichsverfahren weiterhin wesentlich höher. Bei weiterer Reduzierung der amplitudenabhängigen Rauschanteile, mit  $A = 10^{-9}$  und  $B = 10^{-11}$ , erreichen der MSE die Werte des weißen Rauschens ( $A = B = 0$ ), welches zuvor untersucht wurde. Insgesamt resultieren die durch die Faktoren unterschiedlich skalierten Rauschbeiträge bei der modellbasierte Frequenzbereichsmethode und dem klassischen Ansatz primär in einer Verschiebung des Sprungs des MSE auf konstant hohe Fehlerwerte, zu höheren  $SNR_{max}$ . Der Sprung konnte bereits in den vorherigen Untersuchungen beobachtet werden und auf das Versagen des Unwrapping bei durch Rauschen verursachtem Überschreiten der  $\pm\pi$  Eindeutigkeitsbereich der Phase zurückgeführt werden, was zu einem Versatz in den Phasendaten führt und damit zu einer fehlerhaften Parameterextraktion bei Frequenzbereichsverfahren. Die Verschiebung dieses Sprungs zeigt, dass durch die zusätzlichen, amplitudenabhängigen Rauschbeiträge diese Phasenfehler nun bereits bei höheren SNR-Werten auftreten und die Verfahren im Frequenzbereich dementsprechend stärker gestört werden. Da das modellbasierte Zeitbereichsverfahren kein Unwrapping benötigt, führen die zusätzlichen Rauscheinflüsse nur zu einer geringen Zunahme des MSE.

## 7.3 Vergleich materialmodellbasierter Parameterbestimmung anhand gemessener Daten

### 7.3.1 Probeneigenschaften und Messschritte

Für die zweite Testkategorie erfolgt die Anwendung der Extraktionsverfahren auf experimentell ermittelte Transientendaten von  $\alpha$ -Lactose-Monohydrat Proben. Die Messungen wurden mit dem in Abschnitt 2.1 beschriebenen TDS-System durchgeführt. Die Lactose wurde in purer Form, ohne die Nutzung eines Matrixmaterials wie Kaliumbromid (KBr) oder hochdichtem Polyethylen (HDPE) [52], mittels einer hydraulischen Presse in ein Pellet mit einem Durchmesser von 13,4 mm und einer Dicke von 660  $\mu\text{m}$  gepresst. Auf Grund der Dicke ist die Anwendung von Zeit-Fensterfunktionen zur Separierung des Hauptpulses von den Echos der Mehrfachreflexionen möglich. Um verschiedene SNR-Szenarien, ähnlich Abschnitt 7.3, zu erzeugen wurde die optische Leistung des Anregepulses mittels eines zusätzlich eingebrachten Strahlteilers mit veränderbarem Teilungsverhältnis variiert, wodurch Messungen mit unterschiedlich

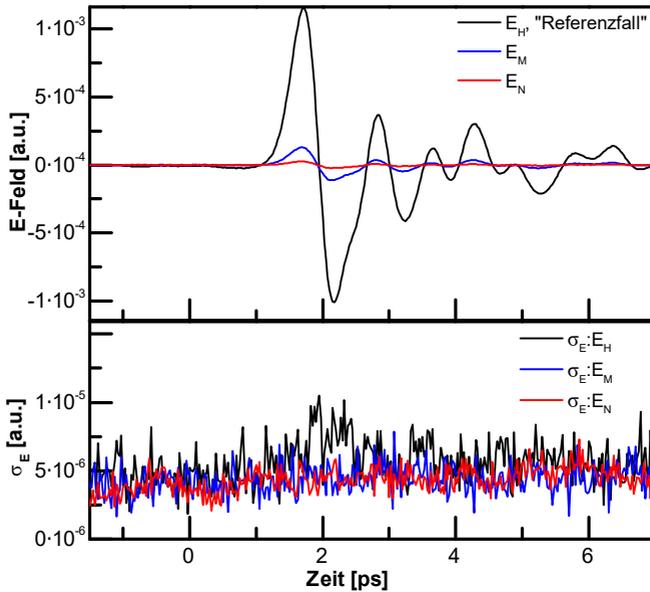


Abb. 7.14: Gemessene Transienten der Lactoseprobe bei verschiedenen THz-Feldstärken (Oben) und die dazugehörigen Standardabweichungen (Unten).

starken THz-Pulsen durchgeführt werden konnten. Die entsprechenden Transienten und die Standardabweichung sind in Abbildung 7.14 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass lediglich für den Fall der stärksten Transiente, eine Feldstärkenabhängigkeit der Standardabweichung auftritt. Bei den anderen beiden Fällen sind, auf Grund der reduzierten Feldstärke, nur noch die konstanten Beiträge des Detektorrauschens sichtbar. Die korrespondierenden Amplitudenspektren und Standardabweichungen zeigt Abbildung 7.15. Da bei der Auswertung der Messdaten eine Abhängigkeit der einzelnen Zeitbereichsdatenpunkte erkennbar wurde, erfolgte die Bestimmung der Standardabweichung nicht durch die Näherung nach Abschnitt 2.4.1, sondern durch die Fouriertransformation der Einzel-Transienten der iterativen Messung und der anschließenden direkten Bestimmung der Standardabweichungen in Frequenzbereich [71]. Ähnlich der vorherigen Beobachtungen nähern sich die Amplitudenverläufe und besonders die Absorptionslinie bei  $1,35 \text{ THz}$  immer weiter dem Grundrauschen. Für den Fall  $E_N$  wird dieses erreicht.

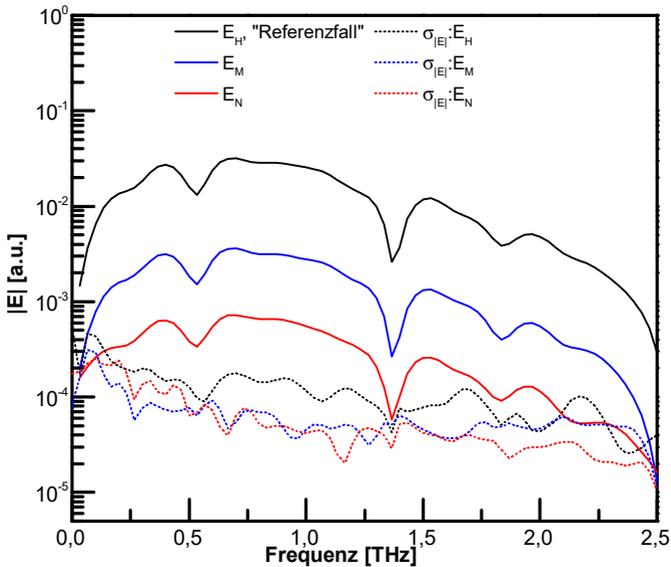


Abb. 7.15: Amplitudenspektren und Standardabweichungen korrespondierend zu den Transienten aus Abbildung 7.14.

### 7.3.2 Extraktion und Bewertung der Materialparameter

Die Parameterbestimmung aus den gemessenen Transienten wurde in gleicher Weise wie die Untersuchung der simulierten Daten aus Abschnitt 7.2 durchgeführt unter Verwendung der selben MATLAB Implementierung. Lediglich die für jede Anwendung spezifischen Eigenschaften, wie etwa der Fensterbereich, der untersuchte Frequenzabschnitt und besonders die Initialisierungseinstellung des Materialmodells, müssen angepasst werden. Die Anzahl und ungefähre Position der Oszillatoren des Lorentz-Modells wurden entsprechend der in den Amplitudenspektren in Abbildung 7.15 deutlich sichtbaren drei Absorptionslinien bei  $0,55 \text{ THz}$ ,  $1,35 \text{ THz}$  und  $1,8 \text{ THz}$  gewählt und zusätzlich eine vierte Absorption außerhalb des betrachteten Bereichs ( $> 2,5 \text{ THz}$ ) berücksichtigt, deren Ansatz ebenfalls erkennbar ist.

Analog zu dem Vorgehen bei den simulierten Testfällen zeigt Abbildung 7.16 die aus den Amplitudenspektren und Standardabweichungen (Abb. 7.15) berechneten spektralen SNR-Werte der Lactose-Messungen, bezeichnet durch den jeweiligen maximalen SNR-Wert  $SNR_{max}$ . In dem Bildeinsatz sind die MSE-Werte der extrahierten Materialparameter dargestellt, die mittels der materialmodellbasierten Zeit-

und Frequenzbereichsmethoden sowie dem klassischen Verfahren erzielt wurden. Da Literaturdaten auf Grund von unterschiedlichen Methoden der Probenpräparation, Messsystemen und Datenhandhabung verschiedene, voneinander abweichende Werte aufweisen können [137], wird hier der MSE in Bezug auf die Materialparameter bestimmt, die mittels der modellbasierten Zeitbereichsmethode aus den Transienten des Referenzfalls  $SNR_{max} = 48 \text{ dB}$  extrahiert wurden. Wie bereits bei den simulierten Daten beobachtet werden konnte, übertrifft die Qualität der durch das Zeitbereichsverfahren ermittelten Parameter die der modellbasierten Frequenzbereichsmethode. Für den Fall  $SNR_{max} = 38 \text{ dB}$  erreicht erstere einen MSE von  $5 \cdot 10^{-6}$ , letztere lediglich  $2 \cdot 10^{-4}$ . Für das Szenario  $SNR_{max} = 25 \text{ dB}$ , bei dem die Amplitude der Absorptionslinie bei  $1,35 \text{ THz}$  nahe dem Grundrauschen liegt, liefert die materialmodellbasierte Zeitbereichsmethode mit einem MSE von  $5 \cdot 10^{-5}$  immer noch zuverlässige Materialparameter, während der MSE des Frequenzbereichsverfahrens  $4 \cdot 10^2$  fach höher liegt, und somit keine ordnungsgemäße Parameterbestimmung möglich ist. Der Vergleich mit dem klassischen Ansatz ohne Materialmodell zeigt, dass dessen MSE sehr ähnlich zu denen des modellbasierten Frequenzbereichsverfahrens sind. Die niedrigere Differenz zwischen den MSE-Werten der beiden modellbasierten Verfahren im Vergleich zu den Simulationen, bei denen durch das Zeitbereichsverfahren weitestgehend  $10^3$  fach niedrigere MSE-Werte erreicht werden können, kann auf zusätzliche Effekte innerhalb der Messung zurückgeführt werden, wie etwa weitere Rauscheinflüsse und Änderungen der Transientenform bei unterschiedlichen optischen Leistungen des Anregepulses, die nicht in den simulierten Transienten und Rauschen berücksichtigt sind.

Die extrahierten komplexen Brechungsindizes zeigt Abbildung 7.17. Für alle im Zeitbereich untersuchten Fälle und dem  $SNR_{max} = 38 \text{ dB}$  Fall im Frequenzbereich liegen die Werte der extrahierten Parameter nahe an den Referenzwerten. Weiterhin wird deutlich, dass für das Szenario  $SNR_{max} = 25 \text{ dB}$  in den im Frequenzbereich bestimmten Daten die Absorptionscharakteristik bei  $1,35 \text{ THz}$  vollständig fehlt und einer globaler Versatz auftritt. Die Parameter des Verfahrens ohne Materialmodell zeigen in diesem Fall ab  $1,35 \text{ THz}$  ebenfalls einen Versatz in den Brechungsindexdaten. Sowohl für  $SNR_{max} = 25 \text{ dB}$  als auch  $SNR_{max} = 38 \text{ dB}$  sind die Absorptionslinien in den Extinktionskoeffizienten sichtbar, jedoch sind diese zu schwach ausgeprägt. Als ergänzenden Verifikationsschritt sind in Abbildung 7.18 die Residuen der beiden materialmodellbasierten Verfahren in Bezug auf die untersuchten Transienten dargestellt. Diese bestätigen die beobachtete höhere Leistungsfähigkeit der Zeitbereichsmethode und die große Abweichung der Frequenzbereichsmethode in dem Fall  $SNR_{max} = 25 \text{ dB}$ .

Den Schritten der Analyse der simulierten Testfälle folgend zeigt Abbildung 7.19 die Standardabweichungen der Phasendaten der Probenmessungen. Diese wurden, wie bei den Amplitudendaten, durch die Fouriertransformation der Einzel-Transienten der iterativen Messung und der anschließenden Bestimmung der Standardabweichung im Frequenzbereich ermittelt wurden. In dem Bildeinsatz ist die Phasenänderung zwischen aufeinanderfolgenden Frequenzpunkten der Probandaten der Referenz dargestellt. Auch hier ist ein Anstieg der Standardabweichung der Phase an den Posi-

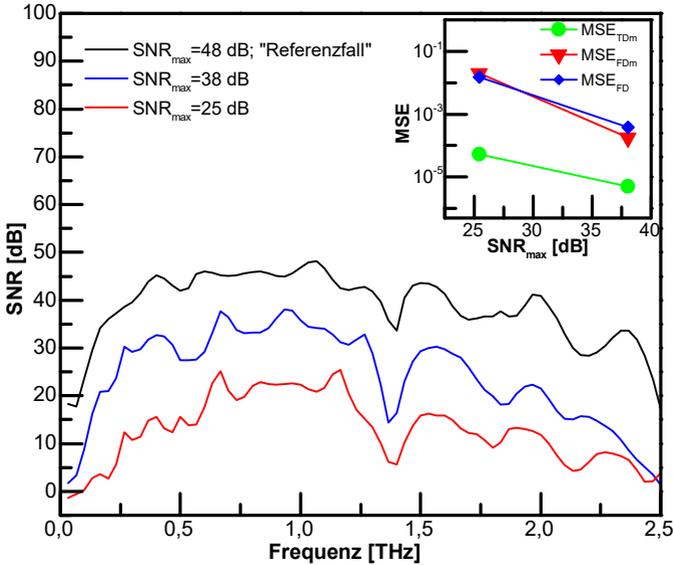


Abb. 7.16: Spektraler SNR der Messungen der Lactoseprobe, bezeichnet mit dem jeweiligen maximalen SNR  $SNR_{max}$ . Der Bildeinsatz zeigt den MSE der extrahierten Parameter, bestimmt durch die materialmodellbasierten Zeitbereichs- (TDM) und Frequenzbereichsmethoden (FDM), sowie des klassischen Ansatzes ohne Materialmodell (FD).

tionen der Absorptionslinien sichtbar, sowie eine generelle Zunahme der Standardabweichung bei abnehmenden SNR. In dem Szenario  $SNR_{max} = 38 \text{ dB}$  wird die Eindeutigkeitsgrenze der Phase bei  $1,35 \text{ THz}$  durch die Kombination der Einflüsse des Rauschens mit  $\sigma_{E\angle} = 0,2 \text{ rad}$  und der Phasenänderung durch die Absorptionslinie mit  $\Delta\vartheta = 2,9 \text{ rad}$  fast erreicht, jedoch nicht überschritten, sodass das Unwrapping noch korrekt durchgeführt werden kann und die Parameterextraktion im Frequenzbereich möglich ist. Allerdings ist diese bereits stark durch das Rauschen beeinflusst, was zu einer Verbreiterung der Charakteristika im Extinktionskoeffizient führt, sowie zu einer zu großen Repräsentation der durch das Charakteristikum bedingten, sprunghaften Änderung im Brechungsindex. Obwohl die Phasenstandardabweichung für den Fall des niedrigen SNR,  $SNR_{max} = 25 \text{ dB}$ , bei  $1,35 \text{ THz}$  nur geringfügig auf  $\sigma_{E\angle} = 0,5 \text{ rad}$  ansteigt, reicht dies aus, um in Kombination mit der Phasenänderung durch das Probenmaterial den Eindeutigkeitsbereich der Phasenwerte zu überschreiten. Daraus resultiert eine Auslöschung der steilen Phasenänderung an die

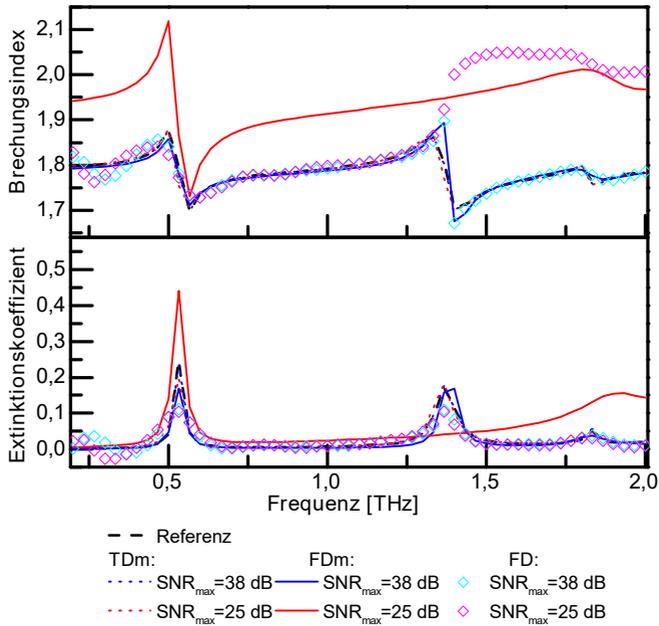


Abb. 7.17: Komplexer Brechungsindex der Lactoseprobe, extrahiert mittels der materialmodellbasierten Zeitbereichs- (TDm, Oben) und Frequenzbereichsmethoden (FDM, Mitte), sowie des klassischen Ansatzes ohne Materialmodell (FD, Unten), für die in Fig. 7.16 abgebildeten verschiedenen SNR-Szenarios.

sem Frequenzpunkt durch das Unwrapping-Verfahren, wodurch auch die nachfolgenden Phasendaten beeinflusst werden und einen Versatz aufweisen. Als Konsequenz aus dieser fehlerhaften Phasendarstellung, können die Materialeigenschaften durch das Materialmodell nicht mehr korrekt nachgebildet werden, da dieses den Phasenverlauf über das volle untersuchte Spektrum beschreibt und somit global von diesen Phasenfehlern beeinflusst wird. Dadurch versagt die Minimierung zwischen den berechneten und gemessenen Phasendaten in dem Optimierungsprozess vollständig und konvergiert zu einem von den tatsächlichen Werten versetztem Ergebnis, wodurch eine ordnungsgemäße Parameterbestimmung durch das materialmodellbasierte Frequenzbereichsverfahren verhindert wird. Die klassische Methode ohne Materialmodell wird in ähnlicher Weise durch diesen Effekt beeinflusst. Da diese jedoch die einzelnen

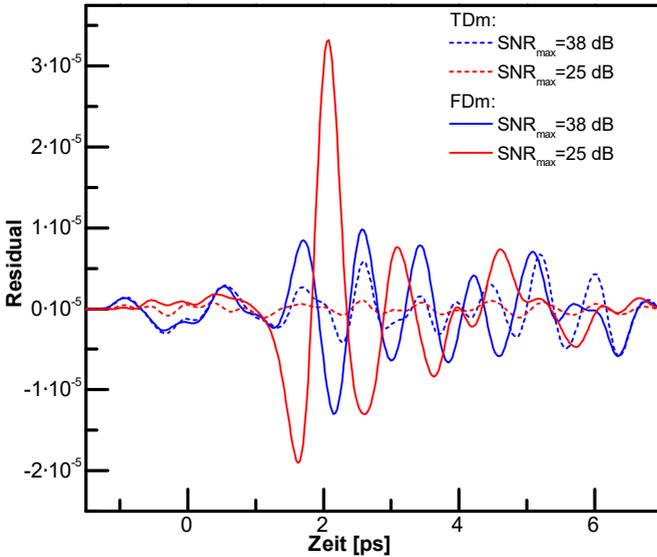


Abb. 7.18: Residuen der beiden materialmodellbasierten Verfahren in Bezug auf die untersuchten Transienten.

Frequenzpunkte unabhängig voneinander verarbeitet, sind nur die Brechungsindexwerte derjenigen Frequenzen von dem Phasenfehler betroffen, die der Absorptionslinie bei  $1,35 THz$  nachfolgen. Diese Beobachtungen decken sich mit den Erkenntnissen aus den zuvor untersuchten simulierten Testszenarien und verdeutlichen die Empfindlichkeit der modellbasierten Frequenzbereichsmethode gegenüber Phasenfehlern auf Grund des daraus resultierenden Versagens des Phasen-unwrappings. Weiterhin wird die durch das materialmodellbasierte Zeitbereichsverfahren erzielte, überlegene Robustheit bestätigt, die sich auch hier auf fehlende Notwendigkeit dieser Phasenverarbeitung im Zeitbereich zurückführen lässt.

## 7.4 Zwischenfazit

In diesem Kapitel wurde das Konzept der auf physikalischen Materialmodellen basierenden Materialparameterbestimmung untersucht, durch das eine Verbesserung der Qualität der extrahierten Materialparameter von Materialien mit starken Absorptionscharakteristika angestrebt wird. Dabei wurde zunächst das Konzept des im

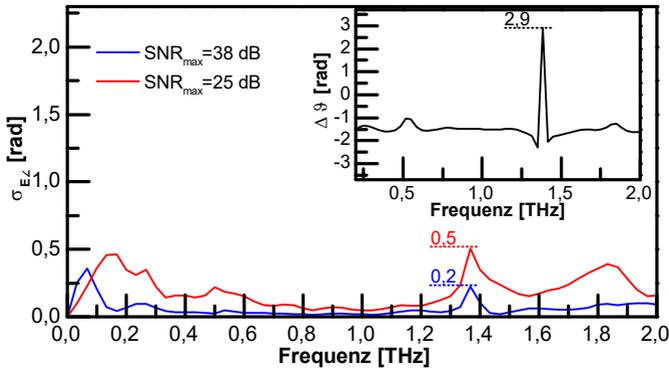


Abb. 7.19: Standardabweichung  $\sigma_{E\angle}$  der spektralen Phasenwerte der in Abbildung 7.16 dargestellten Datensätze. Der Bildeinsatz zeigt die Phasenänderung zwischen aufeinanderfolgenden Frequenzpunkten für den Referenzfall mit hohem SNR.

Rahmen dieser Arbeit entwickelten kombinierten Modellierungs- und Berechnungsansatzes vorgestellt und formal beschrieben. Dieses Verfahren vereint die in klassischen Extraktionsmethoden genutzten Propagationsmodelle und die physikalischen Materialmodelle, welche typischerweise in zusätzlichen Verarbeitungsschritten, im Rahmen eines Fitting-Prozesses, zur Bestimmung von weiteren Materialgrößen, wie etwa Relaxationszeiten oder Resonanzfrequenz, angewandt werden. Durch die Kombination wird nicht nur ein zweiter Optimierungsschritt überflüssig, sondern es wird auch die Durchführung der Optimierungsberechnungen der Parameterbestimmung im Zeitbereich ermöglicht. Die dafür genutzte Übertragungsfunktion wird nun nicht mehr durch die Vielzahl der individuellen Materialparameter bei jedem einzelnen Frequenzpunkt beschrieben, sondern global durch das physikalische Materialmodell und dessen wenige frequenzunabhängige Materialgrößen, sodass inverse Fouriertransformationen und Berechnungen im Zeitbereich praktikabel durchführbar werden.

Um die Leistungsfähigkeit der materialmodellbasierten Verfahren zu vergleichen und dem klassischen Ansatz gegenüber zu stellen, wurden diese Methoden sowohl auf simulierte Transientendaten angewandt, als auch auf gemessene THz-TDS-Daten von Lactose. Die Auswahl der geeigneten Materialmodelle erfolgte dabei auf Basis einer allgemeinen A priori-Kenntnis der Probenotypen und der Anzahl der auftretenden Resonanzen. Für jeweils verschiedene SNR-Szenarien wurde die Qualität der extrahierten Materialparameter, bezüglich ihrer Fehler und Abweichungen zu Referenzdaten, bestimmt und beurteilt. Dabei wurde gezeigt, dass durch die Nutzung des materialmodellbasierten Zeitbereichsverfahrens durchweg, für alle Szenarien, Materi-

alparameter mit einem um den Faktor  $10^3$  niedrigeren mittleren quadratischen Fehler (MSE), gegenüber der entsprechenden modellbasierten Frequenzbereichsmethode und dem Ansatz ohne Materialmodell, bestimmt werden können. Weiterhin wurde verdeutlicht, dass die Überlegenheit des Zeitbereichsverfahrens insbesondere für Fälle, bei denen der SNR bei einer spektralen Absorptionslinie nahe oder sogar unterhalb 0 dB liegt, von besonderer Relevanz ist. Während die Zeitbereichsmethode weiterhin eine zuverlässige Parameterbestimmung über die volle untersuchte Bandbreite erlaubt, liefern die anderen beiden Verfahren fehlerhafte Daten über weite Bereiche des Spektrums. In den gezeigten Anwendungsbeispielen ist der MSE der im Zeitbereich extrahierten Parameter für die simulierten Daten weiterhin um den Faktor  $10^3$  kleiner als der MSE des Frequenzbereichsansatz. Für die gemessenen Daten wird ein  $4 \cdot 10^2$ -fach geringerer MSE durch das Zeitbereichsverfahren erzielt. Während zudem für den Fall von amplitudenabhängigen Rauschbeiträgen sowohl die klassische Methode als auch die modellbasierte Frequenzbereichsmethode nochmals fehleranfälliger werden und, im Vergleich zu weißem Rauschen, bereits bei höheren SNR-Werten vollständig versagen, arbeitet das Zeitbereichsverfahren auch hier zuverlässig und erreicht auch weiterhin um drei Größenordnung niedrigere MSE-Werte. Zwar erhöht sich in allen Szenarien durch die komplexere Berechnungsform der modellbasierten Ansätze die erforderliche Berechnungszeit gegenüber dem klassischen Ansatz ohne Materialmodell, jedoch werden im Gegenzug durch den Zeitbereichsansatz auch gegenüber dem klassischen Verfahren mindestens  $10^3$ -fach niedrigerer MSE-Werte erreicht.

Die verbesserte Robustheit des entwickelten Zeitbereichskonzepts gegenüber Rauscheinflüssen, im Vergleich zu den typischen Frequenzbereichsverfahren, erweitert zum einen die Analysemöglichkeiten von Materialproben mit besonders starken, resonanten Absorptionscharakteristika mittels THz-TDS. Zum anderen bietet es die Option den Messvorgang zu beschleunigen, da die Anzahl der Iterationen zur Mittelwertbildung der Messwerte auf Kosten eines reduzierten SNRs verringert werden kann, und dennoch eine akzeptable Qualität der extrahierten Parameter erhalten bleibt.

Im Gegensatz zu anderen Berechnungsverfahren die bei der Analyse von Materialien mit starken Absorptionslinien eingesetzt werden (vgl. Kapitel 3), sind für die hier erzielten Verbesserungen keine zusätzlichen Messungen oder besondere Messaufbauten erforderlich. Auch zusätzliche die Einbeziehung der Kramers-Kronig-Relation ist nicht erforderlich.

Um die Ursache für die unterschiedliche Leistungsfähigkeit der Extraktionsmethoden zu untersuchen, wurde der Transfer von Rauscheinflüssen aus dem Zeitbereich in den Frequenzbereich untersucht. Sowohl für die simulierten als auch die gemessenen Szenarios konnte ein drastischer Anstieg der Standardabweichung der Phasenwerte an den Positionen der Absorptionslinien beobachtet werden. Dies hat, im Kontext der Notwendigkeit des Phasen-unwrapping, auf die Frequenzbereichsmethoden große Auswirkungen. Wenn die  $\pm\pi$  Eindeutigkeitsgrenzen auf Grund von Phasenfehlern überschritten werden, ist eine korrekte Durchführung der Unwrappingprozedur nicht möglich. Als Folge daraus treten breitbandige Versatzfehler der Phase über weite spektrale Bereiche auf, die eine ordnungsgemäße Parameterextraktion durch Verfahren im Frequenzbereich verhindern. Da für die vorgestellte, materialmodellbasierte

Zeitbereichsmethode kein Unwrapping erforderlich ist, arbeitet diese weiter zuverlässig, auch wenn der SNR lokal, in vereinzelt Frequenzabschnitten, auf Grund der Absorptionslinien stark abnimmt.



# Kapitel 8

## Fazit

Die Zahl der Einsatzgebiete der Materialanalyse im THz-Bereich wächst stetig an. Diese liegen etwa im Bereich der Analyse neuartiger und zuvor nicht charakterisierter Materialien, der Beurteilung neu- und weiterentwickelter Fertigungsprozesse und der Untersuchung von Kompositmaterialien. Dabei ergeben sich immer mehr Anwendungsfälle, in denen etablierte, dem Stand der Technik folgende Verfahren zur Beschreibung und Bestimmung von Materialeigenschaften nicht mehr uneingeschränkt angewandt werden können. Die ermittelten Daten sind zunehmend fehlerbehaftet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Limitierungen für verschiedene Szenarien evaluiert, die Ursachen für die jeweiligen Einschränkungen bestimmt und alternative und erweiterte Methoden zur Bestimmung und Handhabung der THz-Materialeigenschaften entwickelt und getestet. Der Fokus der Betrachtungen lag dabei auf dem Gebiet der Extraktion von Materialparametern und -größen aus Transientendaten und den dazu korrespondierenden, komplexen Spektren, welche durch THz-TDS-Messungen ermittelt werden. Der Aufbau und die Funktionsweise dieser Standardmesstechnik der THz-Spektroskopie wurde, zusammen mit weiteren elementaren Aspekten und Hintergründen der Untersuchung von Materialeigenschaften im THz-Bereich, als Teil der Grundlagenbetrachtungen in Kapitel 2, beschrieben, welche sich der thematischen Einleitung anschließen. Der Stand von Forschung und Technik in den in dieser Arbeit untersuchten Gebieten der THz-Materialcharakterisierung wurde in Kapitel 3 dargelegt.

Der erste betrachtete Anwendungsfall zeigte die Bestimmung von Materialparametern aus einer mehrschichtigen Probe. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die typischerweise zur Propagationsmodellierung genutzten Fabry-Pérot- und Transfermatrix-Verfahren die Übertragungsfunktion einer solchen Probe nur eingeschränkt beschreiben können. Das Erste Verfahren eignet sich, auf Grund der fehlenden Einbeziehung von Rücktransmission und der damit verknüpften Mehrfachreflexionen, nur für die Darstellung von Mehrschichtsystemen mit optisch dicken Teilschichten und höchstens einer dünnen Schicht. Das Zweite kann nur bei ausschließlich dünnen Schichten angewandt werden. Nur in diesem Fall entsprechen die Ergebnisse der prinzipbedingt zeitbegrenzten TDS-Messung dem eingeschwungenen Zustand, der die Grundannahme für dieses Berechnungsverfahren ist. Je weiter sich die Schichtdicken einer Probe von diesen Anforderungen entfernen, desto größer ist die Abweichung der durch diese Methoden berechneten Übertragungsfunktion von der korrekten Funktion. Als Konsequenz führt die Anwendung dieser Methoden in der Parameterextraktion, bei den

entsprechenden Probenanordnungen, zu deutlichen systematischen Fehlern in den ermittelten Materialeigenschaften. Um diese Einschränkungen der Standardverfahren zu überwinden, wurde mit dem rekursiven Propagationsmodell eine Methode entwickelt, mit der sich die Übertragungsfunktionen von Mehrschichtsystemen mit beliebigen Schichtdicken korrekt beschreiben lassen. Bei diesem Ansatz werden sämtliche Ausbreitungspfade innerhalb der Probe, die auf Grund von Reflexion und Transmission an den verschiedenen Grenzschichten auftreten, verfolgt und in die Berechnung der Übertragungsfunktion einbezogen. Das Messzeitfenster der TDS-Messung wird dabei als Grenzwert für die Verzweigungstiefe genutzt, sodass die ermittelte Übertragungsfunktion nur die Signalkomponenten enthält, die tatsächlich Teil der Messung sind, ohne dass ein eingeschwungener Zustand erreicht wurde. Die rekursive Methode berücksichtigt somit bei der Bestimmung der Übertragungsfunktion, anders als das Fabry-Pérot-Verfahren, alle relevanten Rücktransmissionen und Reflexionen und passt die Berechnungen, im Gegensatz zu dem Transfermatrix-Verfahren, den tatsächlichen Zeitgrenzen der jeweiligen TDS-Messung an. Damit entspricht die ermittelte Übertragungsfunktion immer der damit abgebildeten Probenanordnung und wird über die Berücksichtigung der maximalen Pfadlängen dynamisch an die jeweiligen Schichten beliebiger Dicke angepasst. Durch den Einsatz des rekursiven Verfahrens kann somit auch die Parameterextraktion ohne die bei den anderen Verfahren auftretenden systematischen Fehler durchgeführt werden, wobei es keine Einschränkungen bezüglich der Schichtdicken der zu untersuchenden Proben gibt. Die entwickelte rekursive Methode bietet somit die Möglichkeit, Einschränkungen der Standardansätze zu überwinden und damit ein breiteres Feld an Probenvariationen untersuchen zu können. Zu beachten ist dabei lediglich, dass die erforderlichen Rechenzeiten für die rekursive Methode, auf Grund des komplexeren Berechnungsverfahrens, ansteigen und somit deren Anwendungsgebiet primär bei nicht-zeitkritischen Analysen liegt.

Der Einsatz von Propagationsmodellen zur Vorhersage von Probeneigenschaften umfasste das zweite untersuchte Themengebiet. Dazu wurde zunächst gezeigt, dass sich, durch Einsetzen bekannter Materialparameter, etwa aus Referenzliteratur, Messdaten oder durch physikalische Materialmodelle ermittelt, in ein Propagationsmodell, die Veränderungen der Transmissionseigenschaften von Mischmaterialien bei Variation der Volumenverhältnisse prognostizieren lassen. Das Vorgehen wurde anhand des Anwendungsfalls der Feuchtigkeitseinlagerung in PMMA dargelegt. Dabei wurde demonstriert, dass sich die Anwendungsmöglichkeiten dieser Vorhersagen nicht nur auf die typische Abschätzung der THz-Eigenschaften einer Probe beschränken, sondern das sie auch für die Bestimmung des Anforderungsprofils eines Messsystems, welches etwa zur Ermittlung von Mischungsverhältnissen eingesetzt werden soll, erweitert werden kann. Für den Fall des PMMAs konnten damit die erforderlichen Empfindlichkeiten und Messauflösungen ermittelt werden, die für die Erfassung von Wassereinlagerungen mit gängigen Volumenanteilen notwendig sind. Durch den Vergleich mit den Eigenschaften eines tatsächlichen Messsystems und den damit ermittelten Daten entsprechender PMMA-Proben wurde die grundlegende Eignung dieses Ansatzes zur Ermittlung von Messsystemanforderungen verifiziert. Die entworfene Ergänzung des Prognoseverfahrens erlaubt es folglich, die Rahmenanforderungen ei-

---

nes zu entwickelnden Messsystems anhand seines Verwendungszwecks zu definieren und die Eignung bestehender Systeme zu prüfen, während sich die Standardansätze auf die Prognose von Transmissionseigenschaften beschränken.

Der dritte in dieser Arbeit evaluierte Anwendungsbereich der Materialparameterbestimmung im THz-Bereich, befasste sich mit der Bestimmung der Leitfähigkeit dünner Schichten. Der Fokus lag dabei auf der Untersuchung von Graphen, welches auf Grund seiner extrem geringen Schichtdicke von  $0,335 \text{ nm}$  hohe Anforderungen an den SNR des genutzten THz-TDS-Systems stellt. Dennoch war die analytische Bestimmung der Leitfähigkeit mittels der Anwendung einer Dünnschichtnäherung möglich. Durch den Fit eines physikalischen Materialmodells, dem vereinfachten Kubo-Formalismus, konnten zudem Materialgrößen, wie die Relaxationszeit und das chemische Potential, ermittelt werden. Während typische Verfahren zur Bestimmung dieser Größen die Kontaktierung des Graphens durch spezielle Hilfsstrukturen erfordern oder optisch transparente Substrate benötigen, ist dies bei der THz-TDS Messung nicht erforderlich. Die Untersuchungen haben verdeutlicht, dass für die korrekte Bestimmung der Leitfähigkeit die oft vorhandenen Abdeckschichten auf dem Graphen, sowie deren Rückstände, in die Berechnungen einbezogen werden müssen. Die typischen, dem Stand der Technik entsprechenden Verfahren vernachlässigen diese Schichten, wodurch ein systematischer Fehler in die ermittelten Parameter eingebracht wird, der die statistischen Fehler bis zu einer Größenordnung übersteigt. Durch die in dieser Arbeit entwickelte erweiterte Dünnschichtnäherung werden die Deckschichten berücksichtigt, wodurch diesen systematischen Fehlern entgegengewirkt wird und dabei dennoch die Möglichkeit der analytischen Berechnung der Leitfähigkeit erhalten bleibt und auch die Materialgrößen können ohne die Effekte dieser Fehler bestimmt werden.

Die modellbasierte Materialparameterbestimmung stellt das vierte untersuchte Themenfeld dar. Dieses Konzept kombiniert die klassischen, getrennt durchgeführten Schritte der Parameterbestimmung und der Extraktion physikalischer Materialgrößen in einer einzelnen Optimierungsoperation, unter Anwendung von allgemeinem A priori-Wissen über eine Probe. Diese Kombination eröffnet die Möglichkeit die Optimierung, neben dem typischerweise genutzten Frequenzbereich, nun auch im Zeitbereich durchzuführen. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass ein solche bisher kaum genutzter und evaluierter Zeitbereichsansatz eine wertvolle Alternative zur etablierten Nutzung von Frequenzbereichsverfahren ist. Um dies zu verifizieren wurden die auf physikalischen Materialmodellen basierte Parameterbestimmung im Zeitbereich und im Frequenzbereich implementiert und, zusammen mit dem klassischen Frequenzbereichsverfahren ohne Materialmodell, einander gegenübergestellt. Dabei wurde die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Verfahren in Bezug auf die Fehler der extrahierten Materialparameter von Proben mit starken, resonanten Absorptionscharakteristika evaluiert. Die Untersuchung wurde zum einen anhand simulierter Transientendaten mit verschiedenen SNR-Werten durchgeführt, zum anderen an gemessenen Transienten von einem Lactose-Pellet bei verschiedenen Feldstärken der einfallenden THz-Strahlung. Die Nutzung simulierter Daten ermöglicht die volle Kontrolle über die Probeneigenschaften und Rauscheinflüsse, frei von den Eigenschaften eines spezifischen Messsystems, sodass die Auswirkungen von Veränderungen dieser

Größen direkt erfasst werden können. Die gemessenen Daten ergänzen dies um die Aspekte der praktischen Anwendbarkeit und Einbeziehung aller tatsächlichen Einflüsse auf die Messsituation. Anhand der Gegenüberstellung der jeweils extrahierten Materialparameter wurde belegt, dass sich durch die entworfene, materialmodellbasierte Zeitbereichsmethode, gegenüber den beiden Verfahren im Frequenzbereich, ein um drei Größenordnungen niedrigerer mittlerer quadratischer Fehler bei den verschiedenen simulierten SNR-Szenarien erzielen lässt. Auch in Fällen, in denen weite Abschnitte der Absorptionscharakteristika unterhalb des Grundrauschens lagen, oder amplitudenabhängige Rauschkomponenten auftraten, konnte durch das Zeitbereichsverfahren eine zuverlässige Parameterbestimmung durchgeführt werden. Sowohl das modellbasierte Frequenzbereichsverfahren als auch das klassische Verfahren ohne Materialmodell versagten in diesen Szenarien, was in hohen Fehlern in den mit diesen Ansätzen extrahierten Materialeigenschaften resultierte. Diese Überlegenheit der modellbasierten Zeitbereichsberechnung wurde durch die Ergebnisse der gemessenen Transientendaten bestätigt, bei der mit dieser Methode ein um zwei bis drei Größenordnung geringerer MSE gegenüber den Verfahren im Frequenzbereich erzielt werden konnte. Durch die Erweiterung der Untersuchung auf den Transfer von Rauscheinflüssen aus dem Zeit- in den Frequenzbereich, konnte der Grund für diese Unterschiede in der Leistungsfähigkeit bestimmt werden. Es wurde gezeigt, dass die Ursache in der mit abnehmenden SNR stark zunehmenden Standardabweichung der Phasendaten an den Positionen der Absorptionscharakteristika liegt. Diese Fehler führen zu einem Überschreiten des  $\pm\pi$  Eindeutigkeitsbereichs, wodurch das im Frequenzbereich notwendige Phasen-unwrapping fehlschlägt, und somit keine ordnungsgemäße Parameterextraktion möglich ist. Da das vorgestellte Zeitbereichsverfahren kein Unwrapping benötigt, wird dieses durch den lokalen Anstieg der Standardabweichung bei den Absorptionslinien kaum beeinflusst, im Gegensatz zu der typischen Anwendung von Frequenzbereichsverfahren. Insgesamt wurde demonstriert, dass die hier entwickelte materialmodellbasierte Zeitbereichsmethode zur Parameterbestimmung aus THz-TDS-Daten eine deutlich robustere Alternative zu den typischen Frequenzbereichsverfahren bietet, die auch bei niedrigen SNR-Werten, etwa bei Proben mit starken Absorptionslinien, eine zuverlässige Extraktion von Materialparametern ermöglicht.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden vier Teilgebiete der Untersuchung und Nutzung von Materialparametern im THz-Bereich vorgestellt, bei denen die aktuellen Standardverfahren an ihre Grenzen stoßen. In Zuge dessen wurden Lösungskonzepte entwickelt, die dazu dienen, diese Einschränkungen zu überwinden. Von der Bestimmung der Übertragungsfunktion dünner Mehrschichtsysteme, über die Erweiterung der Methoden zur Bestimmung von Systemanforderungen und der Berechnung der Leitfähigkeit dünner Schichten, bis hin zur robusteren Bestimmung von Materialparametern bei niedrigen SNR-Werten ermöglichen diese Verfahren eine Expansion der spektroskopischen Materialanalysen im THz-Bereich auf neue Einsatzgebiete und Messsituationen. Auch kommende Anwendungsgebiete können von den entwickelten Verfahren profitieren. Zum einen sind durch die erarbeiteten Verfahren die verfügbaren Möglichkeiten zur Materialuntersuchung breiter und vielfältiger aufgestellt, zum anderen

---

bieten die hier gewonnen Erkenntnisse und genutzten Vorgehensweisen eine Basis für zukünftige Neu- und Weiterentwicklungen. Dies könnte etwa die Optimierung der hier vorgestellten Algorithmen hin zu schnelleren, Echtzeit-geeigneten Implementierungen sein, sowie deren Anpassung an künftige Rechenhardware und Messsysteme. Auch die entwickelten Schritte zur Analyse der verschiedenen Berechnungsmethoden können auf neuen Anwendungsszenarien und die stetige, kritische Neubewertung etablierten Verfahren übertragen werden. So steht etwa die Anwendung von THz-TDS-Messungen zur Schichtdickenanalyse zunehmend im Fokus von Forschung und Entwicklung. Dabei werden ebenfalls neue und verbesserte Berechnungskonzepte benötigt, da bestehende Verfahren an ihre Grenzen stoßen, sodass eine Analyse dieser Grenzen in Anlehnung an diese Arbeit denkbar ist. Zudem kann dieses Anwendungsfeld von den hier untersuchten Verfahren profitieren, da die Beschreibung dünner Mehrschichtsysteme und modellbasierter Analysen aus in diesem Gebiet von hoher Relevanz sind.



## Literaturverzeichnis

- [1] DEMTRÖDER, W., *Experimentalphysik 2* (Springer Berlin Heidelberg, 2013), 6. edn.
- [2] ABBOTT, D. and ZHANG, X.C., *Special Issue on T-Ray Imaging, Sensing, and Retection*, Proceedings of the IEEE, 95, 1509–1513 (2007).
- [3] PFEIFER, T., HEILIGER, H.M., LÖFFLER, T., OHLHOFF, C., MEYER, C., LUPKE, G., ROSKOS, H.G., and KURZ, H., *Optoelectronic on-chip characterization of ultrafast electric devices: Measurement techniques and applications*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2, 586–604 (1996).
- [4] SIEGEL, P.H., *Terahertz technology*, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 50, 910–928 (2002).
- [5] FERGUSON, B. and ZHANG, X.C., *Materials for terahertz science and technology*, Nature Materials, 1, 26–33 (2002).
- [6] KEMP, M.C., TADAY, P.F., COLE, B.E., CLUFF, J.A., FITZGERALD, A.J., and TRIBE, W.R., *Security applications of terahertz technology*, Proceedings of SPIE, 5070, 44–52 (2003).
- [7] SIEGEL, P.H., *Terahertz technology in biology and medicine*, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques., 52, 2438–2447 (2004).
- [8] JANSEN, C., WIETZKE, S., PETERS, O., SCHELLER, M., VIEWEG, N., SALHI, M., KRUMBHOLZ, N., JÖRDENS, C., HOCHREIN, T., and KOCH, M., *Terahertz imaging: applications and perspectives*, Applied Optics, 49, E48–E57 (2010).
- [9] LIEN NGUYEN, K., FRISCIC, T., DAY, G.M., GLADDEN, L.F., and JONES, W., *Terahertz time-domain spectroscopy and the quantitative monitoring of mechanochemical cocrystal formation*, Nature Materials, 6, 206–209 (2007).
- [10] KAWASE, K., OGAWA, Y., WATANABE, Y., and INOUE, H., *Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints*, Optics Express, 11, 2549–2554 (2003).
- [11] YAMAMOTO, K., YAMAGUCHI, M., MIYAMARU, F., TANI, M., HANGYO, M., IKEDA, T., MATSUSHITA, A., KOIDE, K., TATSUNO, M., and MINAMI, Y., *Noninvasive Inspection of C-4 Explosive in Mails by Terahertz Time-Domain Spectroscopy*, Japanese Journal of Applied Physics, 43, L414 (2004).
- [12] NAFTALY, M., CLARKE, R.G., HUMPHREYS, D.A., and RIDLER, N.M., *Metrology State-of-the-Art and Challenges in Broadband Phase-Sensitive Terahertz Measurements*, Proceedings of the IEEE, PP, 1–15 (2017).

- [13] PEIPONEN, K.E., ZEITLER, A., and KUWATA-GONOKAMI, M., eds., *Terahertz Spectroscopy and Imaging* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013).
- [14] FREEMAN, J.R., BEERE, H.E., and RITCHIE, D.A., *Generation and Detection of Terahertz Radiation*, chap. 1, 1–28 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013).
- [15] DUVILLARET, L., GARET, F., and COUTAZ, J.L., *A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2, 739–746 (1996).
- [16] DORNEY, T.D., BARANIUK, R.G., and MITTLEMAN, D.M., *Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy*, Journal of the Optical Society of America A, Optics and Image Science, 18, 1562–1571 (2001).
- [17] NUSS, M.C., GOOSSEN, K.W., GORDON, J.P., MANKIEWICH, P.M., O'MALLEY, M.L., and BHUSHAN, M., *Terahertz time-domain measurement of the conductivity and superconducting band gap in niobium*, Journal of Applied Physics, 70, 2238–2241 (1991).
- [18] JEPSEN, P.U. and FISCHER, B.M., *Dynamic range in terahertz time-domain transmission and reflection spectroscopy*, Optics Letters, 30, 29–31 (2005).
- [19] WILK, R., PUPEZA, I., CERNAT, R., and KOCH, M., *Highly Accurate THz Time-Domain Spectroscopy of Multilayer Structures*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 14, 392–398 (2008).
- [20] HUH, A., *Terahertz-Erkennung energetischer Materialien - Spektroskopische Analysen und technologische Perspektiven bildgebender Systeme*, Ph.D. thesis, Universität Siegen (2014).
- [21] NAFTALY, M., *Terahertz Metrology* (Artech House Publishers, 2015).
- [22] NAFTALY, M., *An international intercomparison of THz time-domain spectrometers*, in 2016 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), 1–2 (2016).
- [23] BEIGANG, R., *The route from fundamental physics to real world applications of THz technology*, in 2016 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), 1–1 (2016).
- [24] ELLRICH, F., KLIER, J., WEBER, S., JONUSCHEIT, J., and VON FREYMAN, G., *Terahertz time-domain technology for thickness determination of industrial relevant multi-layer coatings*, in 2016 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), 1–2 (2016).
- [25] MITTLEMAN, D., ed., *Sensing with Terahertz Radiation* (Springer Berlin Heidelberg, 2003).
- [26] JEPSEN, P., COOKE, D., and KOCH, M., *Terahertz spectroscopy and imaging - Modern techniques and applications*, Laser & Photonics Reviews, 5, 124–166 (2011).

- [27] CHEUNG, K.P. and AUSTON, D.H., *Excitation of Coherent Phonon Polaritons with Femtosecond Optical Pulses*, Physical Review Letters, 55, 2152–2155 (1985).
- [28] CHEUNG, K. and AUSTON, D., *A novel technique for measuring far-infrared absorption and dispersion*, Infrared Physics, 26, 23 – 27 (1986).
- [29] VAN EXTER, M., FATTINGER, C., and GRISCHKOWSKY, D., *Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor*, Optics Letters, 14, 1128–1130 (1989).
- [30] GRISCHKOWSKY, D., KEIDING, S., VAN EXTER, M., and FATTINGER, C., *Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors*, Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics, 7, 2006–2015 (1990).
- [31] DEXHEIMER, S.L., ed., *Terahertz Spectroscopy - Principles and Applications* (CRC Press, 2007).
- [32] MØLLER, U., COOKE, D.G., TANAKA, K., and JEPSEN, P.U., *Terahertz reflection spectroscopy of Debye relaxation in polar liquids*, Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics, 26, A113–A125 (2009).
- [33] BAXTER, J.B. and GUGLIETTA, G.W., *Terahertz Spectroscopy*, Analytical Chemistry, 83, 4342–4368 (2011).
- [34] SMITH, P.R., AUSTON, D.H., and NUSS, M.C., *Subpicosecond photoconducting dipole antennas*, IEEE Journal of Quantum Electronics, 24, 255–260 (1988).
- [35] WU, Q. and ZHANG, X.C., *Free-space electro-optic sampling of terahertz beams*, Applied Physics Letters, 67, 3523–3525 (1995).
- [36] KÜBLER, C., HUBER, R., and LEITENSTORFER, A., *Ultrabroadband terahertz pulses: generation and field-resolved detection*, Semiconductor Science and Technology, 20, S128 (2005).
- [37] LÖFFLER, T., *Erzeugung intensiver Pulse im Terahertzbereich mittels laser-generierter Plasmen*, Ph.D. thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main (2004).
- [38] JEPSEN, P.U., JACOBSEN, R.H., and KEIDING, S.R., *Generation and detection of terahertz pulses from biased semiconductor antennas*, Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics, 13, 2424–2436 (1996).
- [39] HU, B.B., ZHANG, X.C., AUSTON, D.H., and SMITH, P.R., *Free-space radiation from electro-optic crystals*, Applied Physics Letters, 56, 506–508 (1990).
- [40] WU, Q. and ZHANG, X.C., *7 terahertz broadband GaP electro-optic sensor*, Applied Physics Letters, 70, 1784–1786 (1997).
- [41] LEITENSTORFER, A., HUNSCHE, S., SHAH, J., NUSS, M.C., and KNOX, W.H., *Detectors and sources for ultrabroadband electro-optic sampling: Experiment and theory*, Applied Physics Letters, 74, 1516–1518 (1999).

- [42] HUBER, R., BRODSCHELM, A., TAUSER, F., and LEITENSTORFER, A., *Generation and field-resolved detection of femtosecond electromagnetic pulses tunable up to 41 THz*, Applied Physics Letters, 76, 3191–3193 (2000).
- [43] ZOUAGHI, W., THOMSON, M.D., RABIA, K., HAHN, R., BLANK, V., and ROSKOS, H.G., *Broadband terahertz spectroscopy: principles, fundamental research and potential for industrial applications*, European Journal of Physics, 34, S179–S199 (2013).
- [44] LEE, Y.S., *Principles of Terahertz Science and Technology* (Springer US, 2009).
- [45] HECHT, E., *Optik* (Oldenbourg Wissenschaftsverlag München, 2005), 4. edn.
- [46] FISCHER, B., *Broadband THz time-domain spectroscopy of biomolecules : a comprehensive study of the dielectric properties of biomaterials in the far-infrared*, Ph.D. thesis, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (2005).
- [47] GORENFLO, S., *A comprehensive study of macromolecules in composites using broadband terahertz spectroscopy*, Ph.D. thesis, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (2006).
- [48] NEIL W. ASHCROFT, D.N.M., *Festkörperphysik* (Oldenbourg Wissensch.Vlg, 2007), 3. edn.
- [49] ZIEGLER, C., *Einführung in die Materialwissenschaften: Physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen*, Teubner Studienbücher Chemie (Vieweg+Teubner Verlag, 1996), 1 edn.
- [50] KOPITZKI, K. and HERZOG, P., *Einführung in die Festkörperphysik* (Springer Berlin Heidelberg, 2017), 7. edn.
- [51] FISCHER, B., HOFFMANN, M., HELM, H., MODJESCH, G., and JEPSEN, P.U., *Chemical recognition in terahertz time-domain spectroscopy and imaging*, Semiconductor Science and Technology, 20, S246 (2005).
- [52] FISCHER, B.M., HELM, H., and JEPSEN, P.U., *Chemical Recognition With Broadband THz Spectroscopy*, Proceedings of the IEEE, 95, 1592–1604 (2007).
- [53] TADAY, P., BRADLEY, I., ARNONE, D., and PEPPER, M., *Using terahertz pulse spectroscopy to study the crystalline structure of a drug: A case study of the polymorphs of ranitidine hydrochloride*, Journal of Pharmaceutical Sciences, 92, 831–838 (2003).
- [54] TADAY, P.F., *Applications of terahertz spectroscopy to pharmaceutical sciences*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 362, 351–364 (2004).
- [55] WALTHER, M., FISCHER, B., SCHALL, M., HELM, H., and JEPSEN, P., *Far-infrared vibrational spectra of all-trans, 9-cis and 13-cis retinal measured by THz time-domain spectroscopy*, Chemical Physics Letters, 332, 389 – 395 (2000).
- [56] MÖLLER, K. and ROTHSCHILD, W., *Far-Infrared Spectroscopy* (Wiley-Interscience, 1971).

- [57] PICKWELL, E., COLE, B.E., FITZGERALD, A.J., WALLACE, V.P., and PEPPER, M., *Simulation of terahertz pulse propagation in biological systems*, Applied Physics Letters, 84, 2190–2192 (2004).
- [58] PICKWELL, E., FITZGERALD, A.J., COLE, B.E., TADAY, P.F., PYE, R.J., HA, T., PEPPER, M., and WALLACE, V.P., *Simulating the response of terahertz radiation to basal cell carcinoma using ex vivo spectroscopy measurements*, Journal of Biomedical Optics, 10, 064021–064021–7 (2005).
- [59] RAJU, G., *Dielectrics in Electric Fields* (CRC Press, 2016), 2. edn.
- [60] LIEBE, H.J., HUFFORD, G.A., and MANABE, T., *A model for the complex permittivity of water at frequencies below 1 THz*, International Journal of Infrared and Millimeter Waves, 12, 659–675 (1991).
- [61] SCZECH, R., *Terahertz-Biosensorik: dielektrische long-range Moden für die THz-Analyse von Biomolekülen in stark absorbierenden Flüssigkeiten*, Ph.D. thesis, Universität Siegen (2016).
- [62] GEIM, A.K. and NOVOSELOV, K.S., *The rise of graphene*, Nature Materials, 6, 183–191 (2007).
- [63] HANSON, G.W., *Dyadic Green’s functions and guided surface waves for a surface conductivity model of graphene*, Journal of Applied Physics, 103, 064302 (2008).
- [64] HE, S. and CHEN, T., *Broadband THz Absorbers With Graphene-Based Anisotropic Metamaterial Films*, IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 3, 757–763 (2013).
- [65] LLATSER, I., KREMERS, C., CHIGRIN, D.N., JORNET, J.M., LEMME, M.C., CABELLOS-APARICIO, A., and ALARCON, E., *Radiation Characteristics of Tunable Graphennas in the Terahertz Band*, Radioengineering, 21, 946–953 (2012).
- [66] STAUBER, T., PERES, N.M.R., and GEIM, A.K., *Optical conductivity of graphene in the visible region of the spectrum*, Physical Review B, 78, 085432 (2008).
- [67] BORN, M. and WOLF, E., *Principles of Optics* (Cambridge University Pr., 2003), 7. edn.
- [68] WITHAYACHUMNANKUL, W., FERGUSON, B., RAINSFORD, T., MICKAN, S.P., and ABBOTT, D., *Material parameter extraction for terahertz time-domain spectroscopy using fixed-point iteration*, in Photonic Materials, Devices, and Applications, vol. 5840, 221–231 (SPIE-Intl Soc Optical Eng, 2005).
- [69] FORNIES-MARQUINA, J.M., LETOSA, J., GARCIA-GRACIA, M., and ARTACHO, J.M., *Error propagation for the transformation of time domain into frequency domain*, IEEE Transactions on Magnetics., 33, 1456–1459 (1997).
- [70] WITHAYACHUMNANKUL, W., LIN, H., MICKAN, S.P., FISCHER, B.M., and ABBOTT, D., *Analysis of measurement uncertainty in THz-TDS*, Proceedings of SPIE, 6593, 659326–659326–18 (2007).

- [71] NAFTALY, M. and DUDLEY, R., *Methodologies for determining the dynamic ranges and signal-to-noise ratios of terahertz time-domain spectrometers*, Optics Letters, 34, 1213–1215 (2009).
- [72] KRÜGER, M., FUNKNER, S., BRÜNDERMANN, E., and HAVENITH, M., *Uncertainty and Ambiguity in Terahertz Parameter Extraction and Data Analysis*, Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 32, 699–715 (2011).
- [73] DUVILLARET, L., GARET, F., and COUTAZ, J.L., *Highly precise determination of optical constants and sample thickness in terahertz time-domain spectroscopy*, Applied Optics, 38, 409–415 (1999).
- [74] PUPEZA, I., WILK, R., and KOCH, M., *Highly accurate optical material parameter determination with THz time-domain spectroscopy*, Optics Express, 15, 4335–4350 (2007).
- [75] ZHANG, W., PHAM, P.H.Q., BROWN, E.R., and BURKE, P.J., *AC conductivity parameters of graphene derived from THz etalon transmittance*, Nanoscale, 6, 13895–13899 (2014).
- [76] ZHANG, W.D., BROWN, E.R., PHAM, P.H.O., and BURKE, P., *AC conductivity parameters of graphene films with THz spectroscopy*, in NAECON 2014 - IEEE National Aerospace and Electronics Conference, 310–312 (2014).
- [77] MAZHOROVA, A., GU, J.F., DUPUIS, A., PECCIANI, M., TSUNEYUKI, O., MORANDOTTI, R., MINAMIDE, H., TANG, M., WANG, Y., ITO, H., and SKOROBOGATIY, M., *Composite THz materials using aligned metallic and semiconductor microwires, experiments and interpretation*, Optics Express, 18, 24632–24647 (2010).
- [78] TAYLOR, Z.D., GARRITANO, J., SUNG, S., BAJWA, N., BENNETT, D.B., NOWROOZI, B., TEWARI, P., SAYRE, J., HUBSCHMAN, J.P., DENG, S., BROWN, E.R., and GRUNDFEST, W.S., *THz and mm-Wave Sensing of Corneal Tissue Water Content: Electromagnetic Modeling and Analysis*, IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 5, 170–183 (2015).
- [79] KRIMI, S., KLIER, J., HERRMANN, M., JONUSCHEIT, J., and BEIGANG, R., *In-line multilayer thickness sensing by using terahertz time-domain spectroscopy in reflection geometry*, in 2013 38th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), 1–2 (2013).
- [80] PALKA, N., KRIMI, S., OSPALD, F., MIEDZINSKA, D., GIELETA, R., MALEK, M., and BEIGANG, R., *Precise Determination of Thicknesses of Multilayer Polyethylene Composite Materials by Terahertz Time-Domain Spectroscopy*, Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 36, 578–596 (2015).
- [81] GREENALL, N.R., LI, L.H., LINFIELD, E.H., DAVIES, A.G., CUNNINGHAM, J.E., and BURNETT, A.D., *Multilayer extraction of complex refractive index in broadband transmission terahertz time-domain spectroscopy*, in 2016 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), 1–2 (2016).

- [82] KRIMI, S., KLIER, J., JONUSCHEIT, J., VON FREYMAN, G., URBANSKY, R., and BEIGANG, R., *Highly accurate thickness measurement of multi-layered automotive paints using terahertz technology*, Applied Physics Letters, 109, 021105 (2016).
- [83] KRIMI, S., TOROSYAN, G., and BEIGANG, R., *Advanced GPU-Based Terahertz Approach for In-Line Multilayer Thickness Measurements*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 23, 1–12 (2017).
- [84] WITHAYACHUMNANKUL, W., FISCHER, B.M., and ABBOTT, D., *Material thickness optimization for transmission-mode terahertz time-domain spectroscopy*, Optics Express, 16, 7382–7396 (2008).
- [85] JANSEN, C., NEUBAUER, F., HELBIG, J., MITTLEMAN, D.M., and KOCH, M., *Flexible Bragg reflectors for the terahertz regime composed of polymeric compounds*, in 2007 Joint 32nd International Conference on Infrared and Millimeter Waves and the 15th International Conference on Terahertz Electronics, 984–986 (2007).
- [86] BALZEROWSKI, P., BRÜNDERMANN, E., and HAVENITH, M., *Fabry-Pérot Cavities for the Terahertz Spectral Range Based on High-Reflectivity Multilayer Mirrors*, IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 6, 563–567 (2016).
- [87] HAMDI, M., GARET, F., DUVILLARET, L., MARTINEZ, P., and EYMIN-PETOT-TOURTOLETT, G., *New approach for chipless and low cost identification tag in the THz frequency domain*, in 2012 IEEE International Conference on RFID-Technologies and Applications (RFID-TA), 24–28 (2012).
- [88] TINKHAM, M., *Energy Gap Interpretation of Experiments on Infrared Transmission through Superconducting Films*, Physical Review, 104, 845–846 (1956).
- [89] GLOVER, R.E. and TINKHAM, M., *Conductivity of Superconducting Films for Photon Energies between  $0.3$  and  $40kT_c$* , Physical Review, 108, 243–256 (1957).
- [90] GRÜNER, G., ed., *Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids* (Springer Berlin Heidelberg, 1998).
- [91] BRORSON, S.D., BUHLEIER, R., TROFIMOV, I.E., WHITE, J.O., LUDWIG, C., BALAKIREV, F.F., HABERMEIER, H.U., and KUHL, J., *Electrodynamics of high-temperature superconductors investigated with coherent terahertz pulse spectroscopy*, Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics, 13, 1979–1993 (1996).
- [92] WALTHER, M., COOKE, D.G., SHERSTAN, C., HAJAR, M., FREEMAN, M.R., and HEGMANN, F.A., *Terahertz conductivity of thin gold films at the metal-insulator percolation transition*, Physical Review B, 76, 125408 (2007).
- [93] TOMAINO, J.L., JAMESON, A.D., KEVEK, J.W., PAUL, M.J., VAN DER ZANDE, A.M., BARTON, R.A., MCEUEN, P.L., MINOT, E.D., and LEE, Y.S., *Terahertz imaging and spectroscopy of large-area single-layer graphene*, Optics Express, 19, 141–146 (2011).

- [94] LIANG, M., WU, Z., CHEN, L., SONG, L., AJAYAN, P., and XIN, H., *Terahertz Characterization of Single-Walled Carbon Nanotube and Graphene On-Substrate Thin Films*, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 59, 2719–2725 (2011).
- [95] VANDREVALA, F., KARMAKAR, A., JORNET, J.M., and EINARSSON, E., *Extracting complex optical properties of ultra-thin conductors using time-domain THz spectroscopy*, in 2016 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), 1–2 (2016).
- [96] LIU, W., AGUILAR, R.V., HAO, Y., RUOFF, R.S., and ARMITAGE, N.P., *Broadband microwave and time-domain terahertz spectroscopy of chemical vapor deposition grown graphene*, Journal of Applied Physics, 110, 083510 (2011).
- [97] BURON, J.D., PETERSEN, D.H., BØGGILD, P., COOKE, D.G., HILKE, M., SUN, J., WHITEWAY, E., NIELSEN, P.F., HANSEN, O., YURGENS, A., and JEPSEN, P.U., *Graphene Conductance Uniformity Mapping*, Nano Letters, 12, 5074–5081 (2012).
- [98] LIANG, M., TUO, M., LI, Z., CRONIN, S., and XIN, H., *Terahertz characterization of graphene thin films on both sides of substrate*, in 2012 37th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 1–2 (2012).
- [99] PAUL, M.J., TOMAINO, J.L., KEVEK, J.W., DEBORDE, T., THOMPSON, Z.J., MINOT, E.D., and LEE, Y.S., *Terahertz imaging of inhomogeneous electro-dynamics in single-layer graphene embedded in dielectrics*, Applied Physics Letters, 101, 091109 (2012).
- [100] HERRMANN, M., PLATTE, F., NALPANTIDIS, K., BEIGANG, R., and HEISE, H.M., *Combination of Kramers-Kronig transform and time-domain methods for the determination of optical constants in THz spectroscopy*, Vibrational Spectroscopy, 60, 107 – 112 (2012).
- [101] BERNIER, M., GARET, F., COUTAZ, J.L., MINAMIDE, H., and SATO, A., *Accurate Characterization of Resonant Samples in the Terahertz Regime Through a Technique Combining Time-Domain Spectroscopy and Kramers-Kronig Analysis*, IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 6, 442–450 (2016).
- [102] BERNIER, M., GARET, F., and COUTAZ, J.L., *Precise determination of the complex refractive index of scattering and absorbing samples by combining THz-TDS and a Kramers-Kronig analysis*, in 2016 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), 1–2 (2016).
- [103] BERNIER, M., GARET, F., and COUTAZ, J.L., *Precise Determination of the Refractive Index of Samples Showing Low Transmission Bands by THz Time-Domain Spectroscopy*, IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 3, 295–301 (2013).
- [104] UNG, B.S.Y., LI, J., LIN, H., FISCHER, B.M., WITHAYACHUMNANKUL, W., and ABBOTT, D., *Dual-Mode Terahertz Time-Domain Spectroscopy System*, IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 3, 216–220 (2013).

- [105] AHMED, O.S., SWILLAM, M.A., BAKR, M.H., and LI, X., *Efficient Optimization Approach for Accurate Parameter Extraction With Terahertz Time-Domain Spectroscopy*, Journal of Lightwave Technology, 28, 1685–1692 (2010).
- [106] KNIFFIN, G.P. and ZURK, L.M., *Model-Based Material Parameter Estimation for Terahertz Reflection Spectroscopy*, IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2, 231–241 (2012).
- [107] LI, X., HONG, Z., HE, J., and CHEN, Y., *Precisely optical material parameter determination by time domain waveform rebuilding with {THz} time-domain spectroscopy*, Optics Communications, 283, 4701 – 4706 (2010).
- [108] GUO, F., LI, X., and SONG, J., *Precisely THz spectroscopy measurement of a three-layer structure using THz-TDS waveform rebuilding technology*, Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 131, 769 – 774 (2017).
- [109] VAN MECHELEN, J.L.M., KUZMENKO, A.B., and MERBOLD, H., *Stratified dispersive model for material characterization using terahertz time-domain spectroscopy*, Optics Letters, 39, 3853–3856 (2014).
- [110] VAN MECHELEN, J.L.M., KUZMENKO, A.B., and MERBOLD, H., *High precision material characterization method using THz spectroscopy*, in 2014 39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), 1–1 (2014).
- [111] MOUSAVI, P., HARAN, F., JEZ, D., SANTOSA, F., and DODGE, J.S., *Simultaneous composition and thickness measurement of paper using terahertz time-domain spectroscopy*, Applied Optics, 48, 6541–6546 (2009).
- [112] WITHAYACHUMNANKUL, W., *Engineering aspects of terahertz time-domain spectroscopy*, Ph.D. thesis, School of Electrical and Electronic Engineering (2010).
- [113] KATSIDIS, C.C. and SIAPKAS, D.I., *General transfer-matrix method for optical multilayer systems with coherent, partially coherent, and incoherent interference*, Applied Optics, 41, 3978–3987 (2002).
- [114] THE MATHWORKS, INC., *Optimization Toolbox Documentation - 07.05.2017* (2017).
- [115] SIHVOLA, A., *Electromagnetic Mixing Formulas and Applications* (The Institution of Engineering and Technology, 1999).
- [116] SCHELLER, M., WIETZKE, S., JANSEN, C., and KOCH, M., *Modelling heterogeneous dielectric mixtures in the terahertz regime: a quasi-static effective medium theory*, Journal of Physics D: Applied Physics, 42, 065415 (2009).
- [117] JEPSEN, P.U., FISCHER, B.M., THOMAN, A., HELM, H., SUH, J.Y., LOPEZ, R., and HAGLUND, R.F., *Metal-insulator phase transition in a VO<sub>2</sub> thin film observed with terahertz spectroscopy*, Physical Review B, 74, 205103 (2006).
- [118] HELLERICH, W., HARSCH, G., and BAUR, E., *Werkstoff-Führer Kunststoffe* (Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2010).

- [119] NAFTALY, M. and MILES, R.E., *Terahertz Time-Domain Spectroscopy for Material Characterization*, Proceedings of the IEEE, 95, 1658–1665 (2007).
- [120] JIN, Y.S., KIM, G.J., and JEON, S.G., *Terahertz dielectric properties of polymers*, Journal of the Korean Physical Society, 49, 513–517 (2006).
- [121] BALAKRISHNAN, J., FISCHER, B.M., and ABBOTT, D., *Sensing the hygroscopicity of polymer and copolymer materials using terahertz time-domain spectroscopy*, Applied Optics, 48, 2262–2266 (2009).
- [122] SAKAI, K., ed., *Terahertz Optoelectronics*, Topics in Applied Physics (Springer, 2005).
- [123] BRONSTEIN, I.N., SEMENDJAJEW, K.A., MUSIOL, G., and MÜHLIG, H., *Taschenbuch der Mathematik*. (Harri Deutsch, 2001), 5 edn.
- [124] PIRKLE, A., CHAN, J., VENUGOPAL, A., HINOJOS, D., MAGNUSON, C.W., McDONNELL, S., COLOMBO, L., VOGEL, E.M., RUOFF, R.S., and WALLACE, R.M., *The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO<sub>2</sub>*, Applied Physics Letters, 99, 122108 (2011).
- [125] SUK, J.W., LEE, W.H., LEE, J., CHOU, H., PINER, R.D., HAO, Y., AKINWANDE, D., and RUOFF, R.S., *Enhancement of the Electrical Properties of Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition via Controlling the Effects of Polymer Residue*, Nano Letters, 13, 1462–1467 (2013).
- [126] HWANG, J., KIM, M., CAMPBELL, D., ALSALMAN, H.A., KWAK, J.Y., SHIVARAMAN, S., WOLL, A.R., SINGH, A.K., HENNIG, R.G., GORANTLA, S., RÄMMELI, M.H., and SPENCER, M.G., *van der Waals Epitaxial Growth of Graphene on Sapphire by Chemical Vapor Deposition without a Metal Catalyst*, ACS Nano, 7, 385–395 (2013).
- [127] JNAWALI, G., RAO, Y., YAN, H., and HEINZ, T.F., *Observation of a Transient Decrease in Terahertz Conductivity of Single-Layer Graphene Induced by Ultrafast Optical Excitation*, Nano Letters, 13, 524–530 (2013).
- [128] JENSEN, S.A., MICS, Z., IVANOV, I., VAROL, H.S., TURCHINOVICH, D., KOPPENS, F.H.L., BONN, M., and TIELROOIJ, K.J., *Competing Ultrafast Energy Relaxation Pathways in Photoexcited Graphene*, Nano Letters, 14, 5839–5845 (2014).
- [129] YAN, H., XIA, F., ZHU, W., FREITAG, M., DIMITRAKOPOULOS, C., BOL, A.A., TULEVSKI, G., and AVOURIS, P., *Infrared Spectroscopy of Wafer-Scale Graphene*, ACS Nano, 5, 9854–9860 (2011).
- [130] HORNG, J., CHEN, C.F., GENG, B., GIRIT, C., ZHANG, Y., HAO, Z., BECHTEL, H.A., MARTIN, M., ZETTL, A., CROMMIE, M.F., SHEN, Y.R., and WANG, F., *Drude conductivity of Dirac fermions in graphene*, Physical Review B, 83, 165113 (2011).

- [131] PISANA, S., LAZZERI, M., CASIRAGHI, C., NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K., FERRARI, A.C., and MAURI, F., *Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene*, Nature Materials, 6, 198–201 (2007).
- [132] DAWLATY, J.M., SHIVARAMAN, S., STRAIT, J., GEORGE, P., CHANDRASHEKHAR, M., RANA, F., SPENCER, M.G., VEKSLER, D., and CHEN, Y., *Measurement of the optical absorption spectra of epitaxial graphene from terahertz to visible*, Applied Physics Letters, 93, 131905 (2008).
- [133] GABRIEL, D., SEMPERE, B., COLOMINAS, C., and FERRER-ANGLADA, N., *THz-conductivity of CVD graphene on different substrates*, physica status solidi (b), 252, 2423–2428 (2015).
- [134] SMITH, A.D., ELGAMMAL, K., NIKLAUS, F., DELIN, A., FISCHER, A.C., VAZIRI, S., FORSBERG, F., RASANDER, M., HUGOSSON, H., BERGQVIST, L., SCHRODER, S., KATARIA, S., OSTLING, M., and LEMME, M.C., *Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout*, Nanoscale, 7, 19099–19109 (2015).
- [135] DUVILLARET, L., GARET, F., ROUX, J.F., and COUTAZ, J.L., *Analytical modeling and optimization of terahertz time-domain spectroscopy experiments, using photoswitches as antennas*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 7, 615–623 (2001).
- [136] DUVILLARET, L., GARET, F., and COUTAZ, J.L., *Influence of noise on the characterization of materials by terahertz time-domain spectroscopy*, Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics, 17, 452–461 (2000).
- [137] NAFTALY, M. and MOLLOY, J., *A multi-lab intercomparison study of THz time-domain spectrometers*, in 2015 40th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), 1–2 (2015).



# Symbolverzeichnis

$A$ .....	Gewichtungsfaktor eines Oszillators
$a$ .....	Index des Oszillators
$arg(y)$ .....	unwrapped Phase der Funktion $y$
$c_0$ .....	Vakuumllichtgeschwindigkeit, 299792458m/s
$D_{a,b}$ .....	Matrixbeschreibung des Grenzflächenübergangs zwischen Schicht $a$ und $b$
$E_0$ .....	elektrisches Feld zu Beginn der Propagation, einfallendes Feld
$\hat{E}_0$ .....	Amplitude des elektrischen Feldes zu Beginn der Propagation
$E_B$ .....	elektrisches Feld nach der Transmission durch die Referenz
$E_P$ .....	elektrisches Feld nach der Transmission durch die Referenz die Probe
$E_{B\_mess}$ .....	gemessenes, elektrisches nach der Transmission durch die Referenz, Fouriertransformierte der gemessenen Referenztransiente
$E_{P\_mess}$ .....	gemessenes, elektrisches Feld nach der Transmission durch die Probe, Fouriertransformierte der gemessenen Probentransiente
$E_R$ .....	an einer Grenzschicht reflektierter Anteil des einfallenden Feldes
$E_T$ .....	durch eine Grenzschicht transmittierter Anteil des einfallenden Feldes
$E(t_k)$ .....	elektrisches Feld im Zeitbereich, Transiente
$E(f)$ .....	elektrisches Feld im Frequenzbereich
$ E (f)$ .....	Betragsamplitude des elektrischen Feldes im Frequenzbereich
$E\angle(f)$ .....	Phase des elektrischen Feldes im Frequenzbereich
$E_{lokal}$ .....	Amplitude des elektrischen Feldes, das am Ort des Gitteratoms wirkt

$FP_c$ .....	Fabry-Pérot-Term der Schicht $c$
$\hbar$ .....	reduzierte Planck-Konstante $1,0546 \cdot 10^{-34} Js$
$H_B$ .....	absolute Übertragungsfunktionen der Referenz
$H_{B\_mod}$ .....	modellierte, absolute Übertragungsfunktionen der Referenz
$H_P$ .....	absolute Übertragungsfunktionen der Probe
$H_{P\_mod}$ .....	modellierte, absolute Übertragungsfunktionen der Probe
$f$ .....	Frequenz
$f_0$ .....	Resonanzfrequenz
$I$ .....	Strahlungsintensität
$k$ .....	Zeitindex
$k_B$ .....	Boltzmannkonstante, $1,3807 \cdot 10^{-23} J/K$
$l_b$ .....	Dicke der Schicht $b$
$M_{Total}$ .....	Gesamtmatrix, Beschreibung der Übertragungsfunktion einer Mehrschichtprobe
$m$ .....	Masse
$n$ .....	Brechungsindex, Realteil des komplexen Brechungsindex
$n_{Probe}$ .....	numerisch berechneter Brechungsindex
$n_{ref}$ .....	Referenzwert des Brechungsindex
$N_V$ .....	Anzahl gleichartiger Oszillatoren je Volumeneinheit
$N_L$ .....	Ladungsträgeranzahl
$P_L^2$ .....	Stärke eines Oszillators
$P$ .....	Gesamtpolarisation
$P_b$ .....	Propagationsmatrix, Beschreibung der Propagation in Schicht $b$
$P_1$ .....	instantane, elektronische Antwort der Polarisation
$P_2$ .....	dipolare Antwort der Polarisation
$p$ .....	elektrisches Dipolmoment eines Atoms
$p_b$ .....	Ausbreitungskoeffizient der Schicht $b$
$q$ .....	elektrische Ladung
$Rf_{a,b}$ .....	Ausbreitungspfade nach der Reflexion an der Grenzfläche $a,b$

---

$r_{a,b}$	Reflexionskoeffizient der Grenzflächen $a \Rightarrow b$
$SNR_{max}$	maximaler SNR-Wert
$SNR_{min}$	minimaler SNR-Wert
$T_i$	Abtastintervall
$T_C$	Temperaturen
$T_P$	Übertragungsfunktion der Probe
$T_{P\_mess}$	gemessene Übertragungsfunktion der Probe
$T_{P\_mod}$	modellierte Übertragungsfunktion der Probe
$T_{m_{a,b}}$	Ausbreitungspfade nach der Transmission an der Grenzfläche $a,b$
$t$	Zeit
$t_{a,b}$	Transmissionskoeffizient der Grenzflächen $a \Rightarrow b$
$W$	Energie
$\bar{x}$	Mittelwert von $x$
$\alpha$	Absorptionskoeffizient
$\gamma$	Dämpfungskonstante
$\Delta T_R$	Differenz der Amplituden der gemessenen und modellierten Übertragungsfunktionen
$\Delta T_{arg}$	Differenz der Phasen der gemessenen und modellierten Übertragungsfunktionen
$\delta_n$	relativer Fehler des Brechungsindex
$\delta_\kappa$	relativer Fehler des Extinktionskoeffizienten
$\Delta\lambda_{Reflex\_b}$	zeitlicher Abstand der ersten Reflexion zum Hauptpuls
$\eta$	komplexer Brechungsindex
$\eta_{eff}$	effektiver, komplexer Brechungsindex
$\varepsilon$	komplexe Permittivitätszahl
$\varepsilon_{eff}$	effektive Permittivitätszahl
$\varepsilon_\infty$	konstante, hochfrequente Beiträge zur Permittivitätszahl
$\varepsilon_s$	Permittivitätszahl des statischen Falls
$\kappa$	Extinktionskoeffizient, Imaginärteil des komplexen Brechungsindex
$\kappa_{Probe}$	numerisch berechneter Extinktionskoeffizient

---

$\kappa_{ref}$ .....	Referenzwert des Extinktionskoeffizienten
$\lambda_a$ .....	Laufzeiten für den einzelnen Durchgang durch die Schicht $a$
$\lambda_{sum}$ .....	aufsummierte Laufzeit
$\lambda_{max}$ .....	maximal berücksichtigte Laufzeit
$\lambda_{Fenster}$ .....	Zeitfenster der TDS-Messung
$\mu_c$ .....	chemisches Potential
$\nu_E$ .....	Volumenanteil des eingebetteten Mediums in einem Materialgemisch
$\psi$ .....	Polarisierbarkeit
$\sigma$ .....	Standardabweichung
$\sigma^2$ .....	Varianz
$\sigma_{yz}^2$ .....	Kovarianz der Funktionen $y$ und $z$
$\varsigma$ .....	komplexe Leitfähigkeit
$\varsigma_{\square}$ .....	komplexe Schichtleitfähigkeit
$\tau$ .....	Relaxationszeit
$\theta$ .....	Temperaturabhängigkeit
$\omega$ .....	Kreisfrequenz
$\omega_0$ .....	Resonanzkreisfrequenz
$\omega'_0$ .....	Kreisfrequenz des ungedämpften Oszillators
$\omega_P$ .....	Plasmafrequenz

# Abkürzungsverzeichnis

<b>a.u.</b> .....	beliebige Einheiten (engl. arbitrary units)
<b>CW</b> .....	Dauerstrich (engl. continuous wave)
<b>DFT</b> .....	Diskrete Fourier-Transformation
<b>EM</b> .....	elektromagnetisch
<b>EO</b> .....	elektrooptisch
<b>fs</b> .....	Femtosekunden
<b>FDTD</b> .....	Zeitbereichs Finite-Differenzen(-Methode), engl. Finite difference time domain (method)
<b>GaAs</b> .....	Galliumarsenid
<b>GaP</b> .....	Galliumphosphid
<b>ITO</b> .....	Indiumzinnoxid
<b>MSE</b> .....	mittlere quadratischer Fehler, engl. mean square error
<b>PBS</b> .....	Folienstrahlteiler (engl. pellicle beamsplitter)
<b>PC</b> .....	photokonduktiv, engl. photoconductive
<b>PMMA</b> .....	Polymethylmethacrylat
<b>SNR</b> .....	Signal-Rausch-Verhältnis, engl. signal-to-noise ratio
<b>Si</b> .....	Silizium
<b>SiO<sub>2</sub></b> .....	Siliziumdioxid
<b>TDS</b> .....	Zeitbereichs-Spektroskopie (engl. time-domain spectroscopy, TDS)
<b>THz</b> .....	Terahertz
<b>ZnTe</b> .....	Zinktellurid



# Anhang A

## MATLAB-Code der implementierten Verfahren

Nachfolgend werden verschiedene Quelltextauschnitte der Implementierungen der in dieser Arbeit entwickelten Verfahren wiedergegeben. Der Fokus liegt dabei auf den jeweils verwirklichten Extraktionskonzepten und den dahin führenden Verarbeitungsschritten. Zunächst werden die Realisierungen der Parameterbestimmung unter Verwendung des rekursiven Verfahrens zu Propagationsbeschreibung dargestellt, gefolgt von den entsprechenden Umsetzungen der Fabry-Pérot- und Transfermatrixmethoden. Dem schließen sich die Implementierungen der materialmodellbasierten Verfahren an.

### A.1 Klassische Materialparameterbestimmung im Frequenzbereich ohne Materialmodell

#### A.1.1 Rahmenprogramm und Aufruf der Optimierungsfunktion

Der im Folgenden gezeigte Programmabschnitt beschreibt zunächst die allgemeinen Initialisierungen und Definition der genutzten Variablen und den Aufruf der Optimierungssubroutine für die klassische, einzelne Frequenzpunkte verarbeitende Materialparameterbestimmung ohne Materialmodell.

```
f_meas;           %Vektor der Frequenzen
H_Amp_meas;      %Vektor der Betragsamplituden der relativen
                 Übertragungsfunktion
H_Phase_meas     %Vektor der unwrapped Phasenwerte der relativen
                 Übertragungsfunktion
d_samp;          %Schichtdickenvektor der Probe
d_ref;           %Schichtdickenvektor der Referenz
samp_pos;        %Position der Probe innerhalb des Schichtsystems (
                 Schichtnummer)
N_layer;         %Anzahl der Schichten
n_samp_dat;      %Matrix der Brechungsindizes der Initialwerte der zu
                 untersuchenden Probenschicht und der bekannten Schichten
k_samp_dat;      %Matrix der Extinktionskoeffizienten der Initialwerte der zu
                 untersuchenden Probenschicht und der übrigen, bekannten Schichten
```

```
n_ref_dat; %Matrix der Brechungsindizes der Referenzschicht und der übrigen
, bekannten Schichten
k_ref_dat; %Matrix der Brechungsindizes der Referenzschicht und der
übrigen, bekannten Schichten
RecStop(1); %Zeitfensterbegrenzung der Verzweigungstiefe
RecStop(2); %Optionale Amplitudengrenze der Einzelpfade
RecStop(3); %Obergrenze der maximalen Anzahl der Verzweigungen
% Aufruf der Rahmenfunktion der Optimierung
fnk3=run_fsolve(f_meas,H_Amp_meas,H_Phase_meas,RecStop,d_ref,d_samp,N_layer,
samp_pos,ref_pos,n_samp_dat,k_samp_dat,n_ref_dat,k_ref_dat);

function fnk3=run_fsolve(f_meas,H_Amp_meas,H_Phase_meas,RecStop,d_ref,d_samp
, layers,samp_pos,ref_pos,n_samp_dat,k_samp_dat,n_ref_dat,k_ref_dat)
f_len; %Anzahl der Frequenzpunkte
options; %Optioneinstellung der MATLAB-Optimierungsfunktion
%Modellierung der absoluten Übertragungsfunktion der Referenzmessung in
logarithmierter Form
nk %Initialwerte des komplexen Brechungsindex
for zae=1:f_len
[Sref_f(zae),~,~]=transm_REK(f_meas(zae),n_ref_dat(zae,:),k_ref_dat(
zae,:),d_ref,RecStop);
end
%Bestimmung der Werte des komplexen Brechungsindex nk durch ausführen der
MATLAB-Optimierungsfunktion fsolve über die zu minimierende Funktion
minDIFF_REK
for zae2=1:f_len
[nk_temp]=fsolve(@(nk) minDIFF(nk,f_meas(zae2),layers,samp_pos,
d_samp,n_samp_dat(zae2,:),k_samp_dat(zae2,:),RecStop,Sref_f(
zae2),H_Amp_meas(zae2),H_Phase_meas(zae2)),[n3_init_v,k3_init_v
],options);
end
end
```

In der folgenden Unterfunktion erfolgen die Berechnung der Differenz zwischen modellierter und gemessener Übertragungsfunktion und die Rückgabe an die Optimierungssubroutine.

```
function error=minDIFF(nk,f_meas,layers,samp_pos,d_samp,n_samp_dat,
k_samp_dat,RecStop,Sref_f,H_Amp_meas,H_Phase_meas)
%Übergabe der Eingangsparameter
f=f_meas;
d_g=d_samp;
n=n_samp_dat;
k=k_samp_dat;
Sref=Sref_f;
```

```
%Umrechnung der gemessenen relativen Übertragungsfunktion in LOG-Form
AP_meas=H_Amp_meas*exp(1j*H_Phase_meas);
AP_meas_log=log(AP_meas);
Amp_meas_log=real(AP_meas_log);
%Einsetzen des aktuellen Parameteres der iterativen Optimierung und
  Berechnung der dazugehörigen absoluten Übertragungsfunktion
n(samp_pos)=nk(1);
k(samp_pos)=nk(2);
[Ssig,~,~]=transm_REK(f,n,k,d_g,RecStop);
%Berechnung der modellierten relativen Übertragungsfunktion
T_solve=(Ssig)-(Sref);
Amp_solve=real(T_solve);
Phase_solve=imag(T_solve);
%Berechnung der Abweichung zwischen gemessener und modellierter
  Übertragungsfunktion. Rückgabe als Fehlerwert an die fsolve-Funktion.
error=[0;0];
error(1)=Amp_solve-Amp_meas_log;
error(2)=Phase_solve-Phase_meas;
end
```

## A.1.2 Implementierung der rekursiven Berechnungsmethode

Die Realisierung der rekursiven Berechnung zeigt die folgende Unterfunktion.

```
%Berechnung der Übertragungsfunktion – rekursiv
function [Eo,EoRe]=transm_REK(f,n,k,d,RecStop)
global t tp rp c_0 layers Dt_v r p eta rp_log tp_log p_log t_log r_log
%Übergabe der Parameter und Initialisierung
zaehler = 0;
c_0=299792458;
omega=2*pi*f;
Dtmax_inp=RecStop(1);
thd=RecStop(2);
recdeep=RecStop(3);3);
eta=n-li.*k;
layers=length(n);
t=zeros(layers,layers);
t_log=t;
r=zeros(layers,layers);
r_log=r;
%Berechnung der Zeitdauer des direkten Durchlaufs durch die Probe und er
  maximalen Laufzeit über den ersten Probendurchgang hinaus
Dt_v=(n)./c_0.*d;
Dt_v_sum=sum(Dt_v(2:(length(Dt_v)-1)));
```

```

Dtmax=Dt_v_sum+Dtmax_inp;
%Berechnung der Transmissions-, Reflexions- und Propagationsterme, sowie
  kombinierter Terme(linear und log.) für die Grenzschicht row->col
p = exp(-li.*eta.*omega.*d./c_0);
p_log=(-li.*eta.*omega.*d./c_0);
for row=1:layers
    for col=1:layers
        t(row,col)=2*eta(row)/(eta(row)+eta(col));
        t_log(row,col)=log(t(row,col));
        tp(row,col)=t(row,col)*p(col);
        tp_log(row,col)=t_log(row,col)+p_log(col);
        r(row,col)=(eta(row)-eta(col))/(eta(row)+eta(col));
        r_log(row,col)=log(r(row,col));
        rp(row,col)=r(row,col)*p(row);
        rp_log(row,col)=r_log(row,col)+p_log(row);
    end
end
%Berechnung der Phase des einzelnen Durchgangs zur Erhaltung der unwrapped
  Phaseninformation bei sehr dicken Schichten
PhaseTemp=0;
for PTz=1:(layers-2)
    PhaseTemp=PhaseTemp+tp_log(PTz,PTz+1);
end
PhaseTemp=PhaseTemp+t_log((layers-1),layers);
MultiP=fix(imag(PhaseTemp)/(pi));
%Aufruf der rekursiven Funktion zur Bestimmung Ausbreitungspfade
[Eo1,EoRe1]=RxyTxyPR(1,2,thd,1,recdeep,0,Dtmax,0);
%Berechnung der logarithmischen Form der Übertragungsfunktion für die
  Transmission und Korrektur der unwrapped Phase bei sehr dicken
  Schichten.
Eo=log(Eo1/exp(PhaseTemp))+PhaseTemp;
%Berechnung der logarithmischen Form der Übertragungsfunktion für die
  Reflexion
EoRe=log(EoRe1);
end
function [Eo,EoRe]=RxyTxyPR(layerNox,layerNoy,thd,Ei,recdeep,recntr,Dtmax,
  Dt)
%Zähler der Rekursionstiefe
recntr=recntr+1;
%Parameterinitialisierung und Übernahme (global)
global t r tp rp layers zaehler Dt_v
ETRe=0;ERRe=0;
if recntr<=recdeep && Dt<Dtmax %Prüfung der Laufzeit und
  Verzweigungstiefe. Pfadabbruch bei Überschreiten der Grenzwerte
%Transmission x->y

```

```

if layerNox==2 && layerNoy==1 %Transmission aus Probe nach Emitter
    ET=0; %kein weiterer Beitrag zur Transmission –
        Pfadabbruch
    ETRe=Ei*t(layerNox,layerNoy); %Berechnung des aus der
        Probe in Richtung Emitter austretenden Anteils des
        Pfades
elseif layerNox==(layers-1) && layerNoy==layers %Transmission aus
    Probe in Richtung des Detektors
    ET= Ei*t(layerNox,layerNoy); %Berechnung des aus der
        Probe in Richtung Detektor austretenden Anteils des
        Pfades
else
    ETi= Ei*tp(layerNox,layerNoy); %Transmission innerhalb der
        Probe
    DtT=Dt+Dt_v(layerNoy); %Aufaddieren der Laufzeit der
        aktuellen Schicht
    if abs(ETi)<=thd %Abbruch des Pfades bei unterschreiten der
        Amplitudengrenze, ohne Funktion bei thd=0
        ET=0;
    else
%Rekursionsaufruf für die der Transmission folgenden Pfade, Übergabe der
    nächsten Grenzschnittnummerierung, und der bisherigen Laufzeit und
    Pfadtiefe
        [ET,ETRe]= RxyTxyPR((layerNox+(layerNoy-layerNox)),(layerNoy
            +(layerNoy-layerNox)),thd,ETi,recdeep,recntr,Dtmax,DtT
        );
    end
end
%Reflection x->y
if layerNox==1 && layerNoy==2 %Reflexion Grenzschnitt Umgebung->
    Probe (Eintritt)
    ER=0;
    ERRe=Ei*r(layerNox,layerNoy); %Berechnung des direkten an
        der ersten Probenschicht reflektierten Anteils,
else
    ERi= Ei*rp(layerNox,layerNoy); %Reflexion innerhalb der Probe
    DtR=Dt+Dt_v(layerNox); %Aufaddieren der Laufzeit der aktuellen
        Schicht
    if abs(ERi)<=thd
        ER=0; %Abbruch des Pfades bei unterschreiten der
            Amplitudengrenze, ohne Funktion bei thd=0
    else
%Rekursionsaufruf für die der Reflexion folgenden Pfade, Übergabe der
    nächsten Grenzschnittnummerierung, und der bisherigen Laufzeit und
    Pfadtiefe

```

```

[ER,ERRe]= RxyTxyPR(layerNox,(layerNoy-2*(layerNoy-layerNox)),
    thd,ERi,recdeep,recntr,Dtmax,DtR);
    end
end
    %Aufaddieren der aus der Probe austretenden Pfadanteile in Detektor-
    und Emitterrichtung
Eo=ER+ET;
EoRe=ERRe+ETRe;
else    %Pfadabbruch auf Grund der Überschreitung der Verzweigungs- und
    Laufzeitgrenzen erfolgt kein weiterer Beitrag zu den aufsummierten
    Teilpfaden
Eo=0;
EoRe=0;
end
end

```

### A.1.3 Implementierung des Fabry-Pérot-Verfahrens und des Transfermatrix-Verfahrens

Für die Vergleiche zwischen der rekursiven Methode, dem Fabry-Pérot-Verfahren und dem Transfermatrix-Verfahren kann die zuvor beschriebene Unterfunktion zur Berechnung der rekursiven Übertragungsfunktion durch die entsprechenden nachfolgenden Unterfunktionen ausgetauscht werden. Lediglich die spezifischen Steuervariablen, *RecStop* bei der rekursiven Methode, müssen entsprechend ausgetauscht werden. Für das nachfolgende Fabry-Pérot-Verfahren wird die Variable *FPsel* genutzt. Diese beschreibt die Anzahl der Reflexionen je Schicht.

```

function [Eo,EoRe]=FP_transm(f,n,k,d,FPseli)% u=
%Übergabe der Parameter und Initialisierung
global t tp rp c_0 layers Dt_v r p eta rp_log tp_log p_log t_log r_log
c_0=299792458;
omega=2*pi*f;
FPsel=[0,FPseli,0];
eta=n-li.*k;
layers=length(n);
t=zeros(layers,layers);
t_log=t;
tp_log=t;
r=zeros(layers,layers);
%Berechnung der Transmissions-, Reflexions- und Propagationsterme, sowie
    kombinierter Terme(linear und logarithmisch) für die Grenzschicht row->
    col
p = exp(-li.*eta.*omega.*d./c_0);
p_log=(-li.*eta.*omega.*d./c_0);

```

```

for row=1:layers
    for col=1:layers
        t(row,col)=2*eta(row)/(eta(row)+eta(col));
        t_log(row,col)=log(t(row,col));
        tp_log(row,col)=t_log(row,col)+p_log(col);
        r(row,col)=(eta(row)-eta(col))/(eta(row)+eta(col));
    end
end
FP_T=zeros(layers,1);
%Berechnung der Fabry-Pèrot (FP) Terme der einzelnen Schichten.
for FP_build=2:(layers-1)
    FP_C=(r(FP_build,(FP_build+1)).*p(FP_build).*p(FP_build).*r(FP_build,(
        FP_build-1)));
    if FPsel(FP_build)>=0 %Berechnung der FP Komponenten für eine endliche
        Zahl an Reflexionen.
        for fpt=1:1:FPsel(FP_build)+1
            FP_T(FP_build)=FP_T(FP_build)+FP_C^(fpt-1);
        end
    else %Berechnung der FP Komponenten für eine unendliche Zahl an
        Reflexionen. Nutzung der reihenentwickelten Form.
        FP_T(FP_build)=1./(1-(FP_C));
    end
    FP_T(FP_build)=log(FP_T(FP_build));
end
Eo=0;
%Berechnung der direkten Transmission und Verknüpfungen mit den FP-Termen in
    logarithmischer Form
for PTz=1:(layers-2)
    Eo=Eo+tp_log(PTz,PTz+1);
end
Eo=Eo+t_log((layers-1),layers);
Eo=Eo+sum(FP_T);
%Reflexion wurde nicht implementiert, daher Rückgabe eines NaN-Wertes an
    aufrufende Instanz
EoRe=NaN;
end

```

Bei dem Transfermatrixverfahren entfällt die Steuervariable.

```

function [Eo,EoRe]=TFmatrix_LNout(f,n,k,d)
global t tp rp c_0 layers r p eta rp_log tp_log p_log t_log r_log
%Übergabe der Eingangsparameter
c_0=299792458;
omega=2*pi*f;
eta=n-li.*k;

```

```

layers=length(n);
t=zeros(layers,layers);
t_log=t;
tp_log=t;
r=zeros(layers,layers);
r_log=r;
%Berechnung der Transmissions-, Reflexions- und Propagationsterme, sowie
  kombinierter Terme(linear und logarithmisch) für die Grenzschicht row->
  col
p = exp(-1i.*eta.*omega.*d./c_0);
p_log=(-1i.*eta.*omega.*d./c_0);
for row=1:layers
    for col=1:layers
        t(row,col)=2*eta(row)/(eta(row)+eta(col));
        t_log(row,col)=log(t(row,col));
        tp_log(row,col)=t_log(row,col)+p_log(col);
        r(row,col)=(eta(row)-eta(col))/(eta(row)+eta(col));

    end
end
%Initialisierung der Matrizen und Berechnung des ersten Elements
P_init=[1,0;0,1];
D_AB_init=1/t(1,2).*([1,r(1,2);r(1,2),1]);
M=P_init*D_AB_init;
%Iterative Verknüpfung der Propagations- und Grenzschichtübergangsmatrizen
  der einzelne Schichten
for Nlayer=2:(layers-1)
M=M*[p(Nlayer)^-1,0;0,p(Nlayer)]*(1/t(Nlayer,Nlayer+1).*([1,r(Nlayer,Nlayer
+1);r(Nlayer,Nlayer+1),1]));
end
%Berechnung des Phasenkorrekturterms bei Transmission durch Schichten hoher
  Dicke und Brechungsindex
PhaseTemp=0;
for PTz=1:(layers-2)
    PhaseTemp=PhaseTemp+tp_log(PTz,PTz+1);
end
PhaseTemp=PhaseTemp+t_log((layers-1),layers);
%Bestimmung der transmittierten und reflektierten Anteile der Gesamtmatrix
Eo_lin=1/(M(1,1));
EoRe_lin=M(2,1)/(M(1,1));
%Phasenkorrektur bei Transmission durch dicke Medien/Schichten und
  Berechnung der logarithmischen Form der Gesamtreflexion und -
  transmission.
EoRe=real(log(EoRe_lin))+1i*(unwrap(angle(EoRe_lin)));
Eo=log(Eo_lin/exp(PhaseTemp))+PhaseTemp;

```

end

## A.2 Modellbasierte Parameterbestimmung

Die Ausschnitte der Implementierungen der modellbasierten Verfahren zur Bestimmung von Materialgrößen und -parametern sind nachfolgend dargestellt.

### A.2.1 Implementierung der modellbasierten Zeitbereichsmethode

```
function [f_meas,n_fit,k_fit]=TD_Modell_calc()
options %Optionseinstellung der MATLAB-Optimierungsfunktion
%Eingangstransienten
transm_meas_ref=transm_meas_ref_raw;
transm_meas_samp=transm_meas_samp_raw;
%Festlegung des zu betrachtenden Frequenzabschnitts
f_max;
f_min;
%Berechnung des Zeitfenster-Filter-Eigenschaften (Temporal Windowing)
filterstarttime_ps;
filterstoptime_ps;
filterstart_shift=find(time_ps>=0,1)-find(time_ps>=filterstarttime_ps,1);
timesegment=(find(time_ps>=filterstarttime_ps,1):find(time_ps<=
    filterstoptime_ps,1,'last'));
span=length(timesegment);
rol=0.2;
filter=tukeywin(span,rol);
filter_samp=zeros(V_len,1);
filter_samp((max_pos_samp-filterstart_shift):((max_pos_samp-
    filterstart_shift)+span-1))=filter;
%Berechnung des Frequenzbereichsfilter (Auswahl des Frequenzabschnitts)
rol_f=0.2;
f_sel=f_FULL_SS';%Gesamtvektor der Frequenzen
f_max_calc=(find(f_sel>=f_min,1):find(f_sel<f_max,1,'last'));
f_sel_pos(1:2)=[min(f_max_calc),max(f_max_calc)];
if f_sel_pos(1)==1
    f_sel_pos(3:4)=[V_len-(f_sel_pos(2)-2),V_len-(f_sel_pos(1)-1)];
else
    f_sel_pos(3:4)=[V_len-(f_sel_pos(2)-2),V_len-(f_sel_pos(1)-2)];
end
f_sel_SS=f_sel(f_max_calc)';% Teilvektor des ausgewählten Frequenzabschnitts
f_sel_len=length(f_sel_SS);% Länge des ausgewählten Frequenzabschnitts
d_samp; %Schichtdickenvektor der Probe
```

```
d_ref;          %Schichtdickenvektor der Referenz
samp_pos;      %Position der Probe innerhalb des Schichtsystems (
               Schichtnummer)
N_layer;       %Anzahl der Schichten
n_samp_dat;    %Matrix der Brechungsindizes der Initialwerte der zu
               untersuchenden Probenschicht und der bekannten Schichten
k_samp_dat;    %Matrix der Extinktionskoeffizienten der Initialwerte der zu
               untersuchenden Probenschicht und der übrigen, bekannten Schichten
n_ref_dat;    %Matrix der Brechungsindizes der Referenzschicht und der übrigen
               , bekannten Schichten
k_ref_dat;    %Matrix der Brechungsindizes der Referenzschicht und der
               übrigen, bekannten Schichten
RecStop(1);   %Zeitfensterbegrenzung der Verzweigungstiefe
RecStop(2);   %Optionale Amplitudengrenze der Einzelpfade
RecStop(3);   %Obergrenze der maximalen Anzahl der Verzweigungen
%Initial- und Grenzwerte des Lorentz-Modells
eps_inf;
Ne2meps_sq;
f_0_res;
gamma_res;
eps_inf_min;
eps_inf_max;
Ne2meps_sq_min;
Ne2meps_sq_max;
f_0_res_min;
f_0_res_max;
gamma_res_min;
gamma_res_max;
param_min=[eps_inf_min,Ne2meps_sq_min,f_0_res_min,gamma_res_min];
param_max=[eps_inf_max,Ne2meps_sq_max,f_0_res_max,gamma_res_max];
param_init=[eps_inf,Ne2meps_sq,f_0_res,gamma_res];
dx_calc=lsqnonlin(@(dx) run_TDModCalc(dx,f_sel_SS,RecStop,d_ref,d_samp,
    N_layer,samp_pos,ref_pos,n_samp_dat,k_samp_dat,n_ref_dat,k_ref_dat,
    f_sel,transm_meas_samp,transm_meas_ref,t_meas,f_max_calc,f_sel_pos,
    filter_samp),param_init,param_min,param_max,options);
%Übergabe der ermittelten Materialgrößen
ldx=length(dx_calc);
ldx_1=(ldx-1)/3;
eps_inf_calc=dx_calc(1) ;
Ne2meps_sq_calc=dx_calc(2:2+(ldx_1-1)) ;
f_0_res_calc=dx_calc(2+ldx_1:2+(2*ldx_1-1)) ;
gamma_res_calc=dx_calc(2+2*ldx_1:2+(3*ldx_1-1));
[f_meas,n_fit,k_fit]=run_fincal(dx_calc,f_sel_SS,RecStop,d_ref,d_samp,
    N_layer,samp_pos,ref_pos,n_samp_dat,k_samp_dat,n_ref_dat,k_ref_dat,
    f_sel,transm_meas_samp,transm_meas_ref,t_meas,f_max_calc,f_sel_pos,
```

```

    filter_samp, fnk_SIM);
end

function diff=run_TDModCalc(dx, f_sel_SS, RecStop, d_ref, d_samp, N_layer,
    samp_pos, ref_pos, n_samp_dat, k_samp_dat, n_ref_dat, k_ref_dat, f_sel,
    transm_meas_samp, transm_meas_ref, t_meas, f_max_calc, f_sel_pos,
    filter_samp) %#ok<INUSL>
%Übergabe der Eingangsgrößen
global rol_f
segm=(length(dx)-1)/3;
segm_Ne2meps=2:(1+segm);
segm_f_0=(2+segm):(1+2*segm);
segm_gamma=(2+2*segm):(1+3*segm);
eps_inf=dx(1);
Ne2meps=(dx(segm_Ne2meps)).^2;
f_0_res=dx(segm_f_0);
gamma_res=dx(segm_gamma);
org_length=length(t_meas);      %Länge der Transientendaten
f_len=length(f_sel_SS);         %Länge des Frequenzabschnitts
f_len_cmplt=org_length;        %Länge der vollen Frequenzdaten
%Frequenzfilterung der Eingangsdaten bei Frequenzabschnittsauswahl
f_filter=zeros(f_len_cmplt,1);
f_filter(f_sel_pos(1):f_sel_pos(2))=tukeywin(length(f_max_calc), rol_f);
f_filter(f_sel_pos(3):f_sel_pos(4))=flipud(conj(tukeywin(length(f_max_calc),
    rol_f)));
TRANSM_FFT_meas_ref=fft(transm_meas_ref);
TRANSM_FFT_meas_ref_filter=TRANSM_FFT_meas_ref.*f_filter;
TRANSM_FFT_meas_samp=fft(transm_meas_samp);
TRANSM_FFT_meas_samp_filter=TRANSM_FFT_meas_samp.*f_filter;
transm_meas_samp_filter=ifft(TRANSM_FFT_meas_samp_filter);
f_meas=f_sel_SS(1:f_len);% Teilvektor des ausgewählten Frequenzabschnitts
%Parameterinitialisierung
eps_r=zeros(size(f_meas));
eps_i=zeros(size(f_meas));
n_fit=zeros(size(f_meas));
k_fit=zeros(size(f_meas));
N_res=length(Ne2meps);
%Berechnung des komplexen Brechungsindex(und Permittivitätszahl) des
    aktuellen Optimierungsschrittes mittels des Materialmodells
for z=1:length(f_meas)
    [eps_r(z),eps_i(z),n_fit(z),k_fit(z)]=sumLorentz_kombi(f_meas(z),Ne2meps,
        f_0_res, gamma_res, N_res, eps_inf);
end
n_samp_dat(:, samp_pos)=n_fit;
k_samp_dat(:, samp_pos)=k_fit;

```

```

%Berechnung der modellierten Übertragungsfunktionen der Referenz und der
    Probe über den ausgewählten Frequenzabschnitt
Sref_f=zeros(size(f_meas)).*(1-lj);
Ssamp_f=Sref_f;
for zae=1:f_len
[Sref_f(zae),~]=transm_REK(f_meas(zae),n_ref_dat(zae,:),k_ref_dat(zae,:),
    d_ref,RecStop);
end
for zae2=1:f_len
    [Ssamp_f(zae2),~]=transm_REK(f_meas(zae2),n_samp_dat(zae2,:),
        k_samp_dat(zae2,:),d_samp,RecStop);
end
%Berechnung der relativen Übertragungsfunktion
S_rel=Ssamp_f-Sref_f;
S_rel_calc_single=exp(S_rel);
    S_rel_calc_filter=zeros(f_len_cmlt,1);
S_rel_calc_filter(f_sel_pos(1):f_sel_pos(2))=S_rel_calc_single;
if f_sel_pos(1)==1
    S_rel_calc_filter(f_sel_pos(3):f_sel_pos(4))=fliplr(conj(
        S_rel_calc_single(2:f_len)));
else
    S_rel_calc_filter(f_sel_pos(3):f_sel_pos(4))=fliplr(conj(
        S_rel_calc_single));
end
%Multiplikation der berechneten realtiven Übertragungsfunktion mit
    der gemessenen Referenzmessung
TRANSM_FFT_calcM_samp_filter=S_rel_calc_filter.*
    TRANSM_FFT_meas_ref_filter;
%Inverse FFT der modellierten Übertragungsfunktion der Probenmessung
transm_calcmeas_samp_filter=ifft(TRANSM_FFT_calcM_samp_filter);
%Berechnung der zu minimierenden Differenz zwischen der gemessenen
    und modellierten Übertragungsfunktion der Probe(zeitgenfenstert
    )
%Übergabe des aktuellen Fehlervektors an die Optimierungsfunktion
diff=transm_calcmeas_samp_filter.*filter_samp-
    transm_meas_samp_filter.*filter_samp;
end

function [f_meas,n_fit,k_fit]=run_fincal(dx,f_sel_SS,RecStop,d_ref,d_samp,
    N_layer,samp_pos,ref_pos,n_samp_dat,k_samp_dat,n_ref_dat,k_ref_dat,
    f_sel,transm_meas_samp,transm_meas_ref,t_meas,f_max_calc,f_sel_pos,
    filter_samp,fnk_SIM)
%Berechnung des finalen Brechungsindex aus den mittels der
    Optimierung bestimmten Materialgrößen.
%Übergabe der Eingangsgrößen

```

```

f_meas=f_sel_SS(1:f_len);
segm=(length(dx)-1)/3;
segm_Ne2meps=2:(1+segm);
segm_f_0=(2+segm):(1+2*segm);
segm_gamma=(2+2*segm):(1+3*segm);
eps_inf=dx(1);
Ne2meps=(dx(segm_Ne2meps)).^2;
f_0_res=dx(segm_f_0);
gamma_res=dx(segm_gamma);
for z=1:length(f_meas)
[eps_r(z),eps_i(z),n_fit(z),k_fit(z)]=sumLorentz_kombi(f_meas(z),Ne2meps,
    f_0_res,gamma_res,N_res,eps_inf);
end
end

```

## A.2.2 Implementierung der modellbasierten Frequenzbereichsmethode

```

function [f_meas,n_fit,k_fit]=FD_Modell_calc() %%#ok<INUSD>
options %Optionseinstellung der MATLAB-Optimierungsfunktion
%Eingangstransienten
transm_meas_ref=transm_meas_ref_raw;
transm_meas_samp=transm_meas_samp_raw;
%Festlegung des zu betrachtenden Frequenzabschnitts
f_max;
f_min;
%Berechnung des Zeitfenster-Filter-Eigenschaften (Temporal Windowing)
filterstarttime_ps;
filterstoptime_ps;
filterstart_shift=find(time_ps>=0,1)-find(time_ps>=filterstarttime_ps,1);
timesegment=(find(time_ps>=filterstarttime_ps,1):find(time_ps<=
    filterstoptime_ps,1,'last'));
span=length(timesegment);
rol=0.2;
filter_TD=tukeywin(span,rol);
filter_ref=zeros(V_len,1);
filter_ref((max_pos_ref-filterstart_shift):(max_pos_ref-filterstart_shift)+
    span-1)=filter_TD;
filter_samp=zeros(V_len,1);
filter_samp((max_pos_samp-filterstart_shift):(max_pos_samp-
    filterstart_shift)+span-1)=filter_TD;
transm_meas_ref_TDFilter=transm_meas_ref.*filter_ref;
transm_meas_samp_TDFilter=transm_meas_samp.*filter_samp;
%Berechnung des Frequenzbereichsfilter (Auswahl des Frequenzabschnitts)

```

```

rol_f;
f_sel=f_FULL_SS';%Gesamtvektor der Frequenzen
f_max_calc=(find(f_sel>=f_min,1):find(f_sel<f_max,1,'last'));
f_sel_pos(1:2)=[min(f_max_calc),max(f_max_calc)];
if f_sel_pos(1)==1
    f_sel_pos(3:4)=[V_len-(f_sel_pos(2)-2),V_len-(f_sel_pos(1)-1)];
else
    f_sel_pos(3:4)=[V_len-(f_sel_pos(2)-2),V_len-(f_sel_pos(1)-2)];
end
f_sel_SS=f_sel(f_max_calc)';% Teilvektor des ausgewählten Frequenzabschnitts
f_sel_len=length(f_sel_SS);% Länge des ausgewählten Frequenzabschnitts
f_filterwin=tukeywin(length(f_max_calc),rol_f);
f_meas=f_sel(f_max_calc)';
FFT_transm_meas_samp=fft(transm_meas_samp);
FFT_transm_meas_ref=fft(transm_meas_ref);
f_filter=zeros(f_len_cmplt,1);
f_filter(f_sel_pos(1):f_sel_pos(2))=f_filterwin;
f_filter(f_sel_pos(3):f_sel_pos(4))=flipud(conj(f_filterwin));
TRANSM_FFT_meas_ref_filter=FFT_transm_meas_ref.*f_filter;
TRANSM_FFT_meas_samp_filter=FFT_transm_meas_samp.*f_filter;
AMP_meas_samp=abs(TRANSM_FFT_meas_samp_filter);
%Unwrapping der Phaasendaten der Probe
PHS_meas_samp=unwrap(angle(FFT_transm_meas_samp));
AMP_meas_ref=abs(TRANSM_FFT_meas_ref_filter);
%Unwrapping der Phaasendaten der Probe
PHS_meas_ref=unwrap(angle(FFT_transm_meas_ref));
%Berechnung der relativen Übertragungsfunktionen
AMP_meas_rel=AMP_meas_samp./AMP_meas_ref;
PHS_meas_rel=PHS_meas_samp-PHS_meas_ref;
%Übergabe der Daten des ausgewählten Frequenzabschnitts und
    Aneinanderreihung für die Optimierungsfunktion (Daten müssen als
    einzelner, reeller Vektor vorlegen)
AMP_rel_sel=zeros(1,round(length(AMP_meas_rel)/2));
PHS_rel_sel=zeros(1,round(length(AMP_meas_rel)/2));
AMP_rel_sel(f_max_calc)=AMP_meas_rel(f_max_calc);
PHS_rel_sel(f_max_calc)=PHS_meas_rel(f_max_calc);
Amp_Phase_meas_conc=[AMP_rel_sel,PHS_rel_sel];
f_meas_conc=[f_meas,f_meas];
d_samp;        %Schichtdickenvektor der Probe
d_ref;        %Schichtdickenvektor der Referenz
samp_pos;     %Position der Probe innerhalb des Schichtsystems (
    Schichtnummer)
N_layer;     %Anzahl der Schichten
n_samp_dat;  %Matrix der Brechungsindizes der Initialwerte der zu
    untersuchenden Probenschicht und der bekannten Schichten

```

```

k_samp_dat; %Matrix der Extinktionskoeffizienten der Initialwerte der zu
    untersuchenden Probenschicht und der übrigen, bekannten Schichten
n_ref_dat; %Matrix der Brechungsindizes der Referenzschicht und der übrigen
    , bekannten Schichten
k_ref_dat; %Matrix der Brechungsindizes der Referenzschicht und der
    übrigen, bekannten Schichten
RecStop(1); %Zeitfensterbegrenzung der Verzweigungstiefe
RecStop(2); %Optionale Amplitudengrenze der Einzelpfade
RecStop(3); %Obergrenze der maximalen Anzahl der Verzweigungen
%Initial- und Grenzwerte des Lorentz-Modells
eps_inf;
Ne2meps_sq;
f_0_res;
gamma_res;
eps_inf_min;
eps_inf_max;
Ne2meps_sq_min;
Ne2meps_sq_max;
f_0_res_min;
f_0_res_max;
gamma_res_min;
gamma_res_max;
param_min=[eps_inf_min,Ne2meps_sq_min,f_0_res_min,gamma_res_min];
param_max=[eps_inf_max,Ne2meps_sq_max,f_0_res_max,gamma_res_max];
param_init=[eps_inf,Ne2meps_sq,f_0_res,gamma_res];
dx_calc=lsqnonlin(@(dx) run_FModCalc(dx,f_meas_conc,Amp_Phase_meas_conc,
    RecStop,d_ref,d_samp,N_layer,samp_pos,ref_pos,n_samp_dat,k_samp_dat,
    n_ref_dat,k_ref_dat,f_max_calc),param_init,param_min,param_max,options)
;
%Übergabe der ermittelten Materialgrößen
ldx=length(dx_calc);
ldx_1=(ldx-1)/3;
eps_inf_calc=dx_calc(1) ;
Ne2meps_sq_calc=dx_calc(2:2+(ldx_1-1)) ;
f_0_res_calc=dx_calc(2+ldx_1:2+(2*ldx_1-1)) ;
gamma_res_calc=dx_calc(2+2*ldx_1:2+(3*ldx_1-1));
[f_meas,n_fit,k_fit]=run_fincal(dx_calc,f_sel_SS,RecStop,d_ref,d_samp,
    N_layer,samp_pos,ref_pos,n_samp_dat,k_samp_dat,n_ref_dat,k_ref_dat,
    f_max_calc);
end

function diff=run_FModCalc(dx,f_meas_conc,Amp_Phase_meas_conc,RecStop,d_ref
    ,d_samp,N_layer,samp_pos,ref_pos,n_samp_dat,k_samp_dat,n_ref_dat,
    k_ref_dat)
%Übergabe der Eingangsgrößen

```

```
f_len=length(f_meas_conc)/2;
f_meas=f_meas_conc(1:f_len);
segm=(length(dx)-1)/3;
segm_Ne2meps=2:(1+segm);
segm_f_0=(2+segm):(1+2*segm);
segm_gamma=(2+2*segm):(1+3*segm);
eps_inf=dx(1);
Ne2meps=(dx(segm_Ne2meps)).^2;
f_0_res=dx(segm_f_0);
gamma_res=dx(segm_gamma);
%Variableninitialisierung
eps_r=zeros(size(f_meas));
eps_i=zeros(size(f_meas));
n_fit=zeros(size(f_meas));
k_fit=zeros(size(f_meas));
N_res=length(Ne2meps);
AMP_calc_rel=zeros(length(Amp_Phase_meas_conc)/2);
PHS_calc_rel=zeros(length(Amp_Phase_meas_conc)/2);
Sref_f=zeros(size(f_meas)).*(1-1j);
Ssamp_f=Sref_f;
%Berechnung des komplexen Brechungsindex(und Permittivitätszahl) des
    aktuellen Optimierungsschrittes mittels des Materialmodells
for z=1:length(f_meas)
[eps_r(z),eps_i(z),n_fit(z),k_fit(z)]=sumLorentz_kombi(f_meas(z),Ne2meps,
    f_0_res,gamma_res,N_res,eps_inf);
end
n_samp_dat(:,samp_pos)=n_fit;
k_samp_dat(:,samp_pos)=k_fit;
%Berechnung der modellierten Übertragungsfunktionen der Referenz und der
    Probe über den ausgewählten Frequenzabschnitt
for zae=1:f_len
[Sref_f(zae),~]=transm_REK(f_meas(zae),n_ref_dat(zae,:),k_ref_dat(
    zae,:),d_ref,RecStop);
end
for zae2=1:f_len
[Ssamp_f(zae2),~]=transm_REK(f_meas(zae2),n_samp_dat(zae2,:),
    k_samp_dat(zae2,:),d_samp,RecStop);
end
S_rel=Ssamp_f-Sref_f;
AMP_calc_rel(f_max_calc)=abs(exp(S_rel))
PHS_calc_rel(f_max_calc)=imag(S_rel)
Amp_Phase_calc_conc=[abs(exp(S_rel)),imag(S_rel)];
diff=Amp_Phase_calc_conc-Amp_Phase_meas_conc;
end
```

```
function [f_meas,n_fit,k_fit]=run_fincal(dx,f_sel_SS,RecStop,d_ref,d_samp,  
    N_layer,samp_pos,ref_pos,n_samp_dat,k_samp_dat,n_ref_dat,k_ref_dat,  
    f_sel,transm_meas_samp,transm_meas_ref,t_meas,f_max_calc,f_sel_pos,  
    filter_samp,fnk_SIM) %#ok<INUSL>  
% Funktion zur Berechnung des finalen Brechungsindex aus den mittels der  
    Optimierung bestimmten Materialgrößen.  
%Übergabe der Eingangsgrößen  
f_meas=f_sel_SS(1:f_len);  
segm=(length(dx)-1)/3;  
segm_Ne2meps=2:(1+segm);  
segm_f_0=(2+segm):(1+2*segm);  
segm_gamma=(2+2*segm):(1+3*segm);  
eps_inf=dx(1);  
Ne2meps=(dx(segm_Ne2meps)).^2;  
f_0_res=dx(segm_f_0);  
gamma_res=dx(segm_gamma);  
for z=1:length(f_meas)  
    [eps_r(z),eps_i(z),n_fit(z),k_fit(z)]=sumLorentz_kombi(f_meas(z),Ne2meps,  
        f_0_res,gamma_res,N_res,eps_inf);  
end  
end
```



## Anhang B

### Erweiterte Näherung der Leitfähigkeit dünner Schichten

Die relative Übertragungsfunktion einer dünnen, leitfähigen Schicht  $G$ , abgedeckt mit einer Schicht des Materials  $P$  auf dem Substrat  $S$ , referenziert auf die Messung ohne die leitfähige Schicht und Deckschicht, jeweils mit den Umgebungsmedien  $A1$  und  $A2$  wird beschrieben durch

$$H(f) = \frac{t_{A1S} p_S t_{SG} p_G F P_G t_{GP} p_P t_{PA2}}{t_{A1S} p_S t_{SA2} p_{\Delta A2} p_{\Delta S}}. \quad (\text{B.1})$$

Durch  $p_{\Delta S}$  werden unterschiedliche Substratdicken der Proben- und Referenzmessung berücksichtigt,  $p_{\Delta A2}$  beschreibt die zusätzliche Propagation der Referenzmessung durch das Medium  $A2$  anstelle der leitfähigen Schicht und der Deckschicht. Für identische Substratdicken entfällt der erste Term und bei sehr dünnen leitfähigen Schichten entspricht die durch  $p_{\Delta A2}$  berücksichtigte Strecke der Dicke  $L_P$  der Deckschicht.

$$\begin{aligned} H(f) &= \frac{t_{SG} t_{GP} p_G F P_G p_P t_{PA2}}{t_{SA2}} \frac{p_P t_{PA2}}{p_{\Delta A2}} \\ &= \frac{2\eta_S}{\eta_S + \eta_G} \frac{2\eta_G}{\eta_G + \eta_{A2}} p_G F P_G \overbrace{\left( \frac{p_P}{p_{\Delta A2}} \frac{2\eta_P}{\eta_P + \eta_{A2}} \right)}^{L_P} \\ &= \frac{2\eta_G (\eta_S + \eta_{A2})}{(\eta_S + \eta_G) (\eta_G + \eta_P)} p_G F P_G L_P \\ &= \frac{2\eta_G (\eta_S + \eta_{A2})}{(\eta_S + \eta_G) (\eta_G + \eta_P)} \frac{\exp\left(-i \frac{\eta_G 2\pi f l_G}{c_0}\right) L_P}{\left(1 - \left(\frac{\eta_G - \eta_S}{\eta_G + \eta_S} \cdot \exp\left(-i \frac{2\eta_G 2\pi f l_G}{c_0}\right) \cdot \frac{\eta_G - \eta_P}{\eta_G + \eta_P}\right)\right)} \\ &= \frac{2\eta_G (\eta_S + \eta_{A2}) \exp\left(-i \frac{\eta_G 2\pi f l_G}{c_0}\right) L_P}{\left(\left((\eta_S + \eta_G) (\eta_G + \eta_P)\right) - \left((\eta_G - \eta_S) \cdot \exp\left(-i \frac{2\eta_G 2\pi f l_G}{c_0}\right) \cdot (\eta_G - \eta_P)\right)\right)} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Die Exponentialfunktion im Zähler kann durch 1 genähert werden [122], die Funktion im Nenner durch die Näherung  $\exp(x) \approx 1 + x$  [123], sodass weitere Umstellungen in der Form

$$\begin{aligned}
 H(f) &= \frac{2\eta_G(\eta_S + \eta_{A2})L_P}{\left(\left((\eta_S + \eta_G)(\eta_G + \eta_P)\right) - \left((\eta_G - \eta_S)(\eta_G - \eta_P) \cdot \left(1 - \left(-i\frac{2\eta_G 2\pi f l_G}{c_0}\right)\right)\right)\right)} \\
 &= \frac{2\eta_G(\eta_S + \eta_{A2})L_P}{2\eta_G\eta_P + 2\eta_S\eta_G + \left((\eta_G^2 - \eta_G\eta_S - \eta_G\eta_P + \eta_S\eta_{A2}) \cdot \left(-i\frac{2\eta_G 2\pi f l_G}{c_0}\right)\right)} \\
 &= \frac{L_P}{\frac{2\eta_G\eta_P + 2\eta_S\eta_G}{2\eta_G(\eta_S + \eta_{A2})} + \frac{\left((\eta_G^2 - \eta_G\eta_S - \eta_G\eta_P + \eta_S\eta_{A2}) \cdot \left(-i\frac{2\eta_G 2\pi f l_G}{c_0}\right)\right)}{2\eta_G(\eta_S + \eta_{A2})}} \quad (\text{B.3})
 \end{aligned}$$

möglich sind. Durch die Bedingung  $\eta_G^2 \gg (-\eta_G\eta_S - \eta_G\eta_P + \eta_S\eta_{A2})$  ergibt sich

$$H(f) = \frac{L_P}{\frac{(\eta_P + \eta_S)}{(\eta_S + \eta_{A2})} - \left(-i\frac{\eta_G^2 2\pi f l_G}{c_0(\eta_S + \eta_{A2})}\right)} \quad (\text{B.4})$$

und weiterhin mit  $\eta_G^2 = 1 - i\frac{\varsigma_G}{2\pi f \epsilon_0} \approx -i\frac{\varsigma_G}{2\pi f \epsilon_0}$

$$H(f) = \frac{L_P}{\frac{(\eta_P + \eta_S)}{(\eta_S + \eta_{A2})} - \left(-i\frac{-i\varsigma_G 2\pi f l_G}{2\pi f \epsilon_0 c_0(\eta_S + \eta_{A2})}\right)} = \frac{L_P}{\frac{(\eta_P + \eta_S)}{(\eta_S + \eta_{A2})} + \left(\frac{\varsigma_G l_G}{\epsilon_0 c_0(\eta_S + \eta_{A2})}\right)}. \quad (\text{B.5})$$

Mit dem Freiraumwellenwiderstand  $Z_0 = 1/(\epsilon_0 c_0)$  und der Schichtleitfähigkeit  $\varsigma_{\square G} = \varsigma_G l_G$  erhält man die erweiterten Formen der Übertragungsfunktion

$$H(f) = \frac{L_P}{\frac{(\eta_P + \eta_S)}{(\eta_S + \eta_{A2})} + \left(\frac{\varsigma_{\square G} Z_0}{(\eta_S + \eta_{A2})}\right)} = \frac{L_P}{\frac{(\eta_P + \eta_S)}{(\eta_S + \eta_{A2})} + \left(\frac{\varsigma_{\square G} Z_0}{(\eta_S + \eta_{A2})}\right)} \quad (\text{B.6})$$

und Schichtleitfähigkeit

$$\varsigma_{\square G}(f) = \left(\frac{L_P}{H(f)} - \frac{(\eta_P + \eta_S)}{(\eta_S + \eta_{A2})}\right) \frac{(\eta_S + \eta_{A2})}{Z_0} \quad (\text{B.7})$$

auf Basis der Näherung nach Tinkham. mit

$$L_P = \frac{2\eta_P}{\eta_P + \eta_{A2}} \exp\left(-i\frac{2(\eta_P - \eta_{A2})\pi f l_P}{c_0}\right). \quad (\text{B.8})$$

## Danksagung

Zu aller erst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Haring Bolívar bedanken, der mich als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Höchstfrequenztechnik und Quantenelektronik aufgenommen hat und durch die seine kompetente Betreuung und stetigen Anregungen diese Arbeit und die Erarbeitung der zugrunde liegenden Forschungsergebnisse in all ihren Phasen ermöglicht hat.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Otmar Löffeld danke ich für die Zweitbetreuung im Rahmen des GRK und die Übernahme des Zweitgutachtens. Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Kolb für die Aufnahme als Stipendiat im Graduiertenkolleg 1564 *Imaging new Modalities* (GRK 1564) danken. Durch die verschiedenen Seminare und insbesondere dem Austausch mit den anderen Doktoranden ergaben sich Einblicke in Perspektiven, Ansätze und Problemlösungsstrategien aus verschiedenen und doch verwandten Forschungsgebieten. Auch Prof. Dr.-Ing. Thomas Seeger danke ich für die bereitwillige Beteiligung als Mitglied der Promotionskommission.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Kollegen am Lehrstuhl für Höchstfrequenztechnik und Quantenelektronik bedanken. Besonders Danke ich Anna Wigger für die vielfältigen Diskussionen, vor allem über die THz-Spektroskopie und die TDS-Systeme, Christoph Süßmeier für den regen Gedankenaustausch, insbesondere über das Thema Graphen und alles was dieses Materials mit sich bringt, und Heike Brandt für die Unterstützung in den administrativen Angelegenheiten und all die Auskünfte. Auch gilt mein Dank Rainer Bornemann, Christian Weisenstein, Matthias Kahl, Mehran Jamshidifar, Tuan Anh Pham Tran und Stephan Schäffer für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Betriebsklima, sowie natürlich Volker Warnkross für die vielseitigen Gespräche.

Zudem möchte ich mich auch bei all den Ehemaligen bedanken. Allem voran meinem vormaligen Bürokollegen Andreas Neuberger gilt mein Dank für die entspannte Arbeitsatmosphäre, wozu die vielen *Logengespräche* einen wesentlichen Beitrag geleistet haben. Auch bedanke ich mich bei Gunnar Spickermann für seine große Bereitschaft, seinen Erfahrungs- und Wissensschatz zu teilen und bei Robert Sczech für das kollegiale Teilen des *kleinen Optiklabors* und den vielfältigen Erfahrungsaustausch. Ebenso danke ich Christian Debus, Armin Kütke und Heiko Schäfer-Eberwein für die gute Zusammenarbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Max Christian Lemme, Paul Kienitz, Andreas Bablich, Daniel Schneider und Stephan Wagner für die Herstellung und Überlassung der Graphen-Proben und die Informationen und Hinweise über die Eigenheiten des Graphens bedanken, sowie für das generell gute *Nachbarschaftsverhältnis*.

## *Danksagung*

---

Auch danke ich Mathias Klein, Frank Blecher und der BST ProControl GmbH für die Präparation und Bereitstellung der PMMA-Proben.

Meinen Korrekturlesern Andi und Peter danke ich für die intensive Fehlersuche und hilfreiche Kritik.

Schließlich gilt mein besonderer Dank meinen Eltern und Geschwistern die auf verschiedene Art und Weise diese Arbeit unterstützt und zu ihrem Gelingen beigetragen haben.





Daniel Stock begann nach dem Abitur am Kopernikus Gymnasium Wissen ab 2005 das Studium der Elektrotechnik mit der Vertiefung Kommunikationstechnik an der Universität Siegen. Dieses schloss er 2011 mit seiner Diplomarbeit „Aufbau des Send- und Empfangsteils einer SISO-Testplattform“ ab. Im Anschluss daran wechselte er an den Lehrstuhl für Höchsthfrequenztechnik und Quantenelektronik und arbeitet dort als wissenschaftlicher Mitarbeiter. Seiner Promotion schloss er 2018 mit seiner Dissertation mit dem Titel „Entwicklung von modellbasierten Methoden zur Bestimmung von Materialeigenschaften im THz-Bereich“ ab.

Die Bestimmung von Materialeigenschaften bildet die Grundlage für viele Anwendungen in Wissenschaft und Technik, die sich mit der Analyse und Detektion von Substanzen und Stoffgemischen befassen. Anhand dieser charakteristischen Eigenschaften könne Proben verglichen und eingeordnet werden. Die Analyse derartiger Materialeigenschaften im THz-Bereich ist dabei besonders vorteilhaft. Viele für die Materialanalyse relevante Stoffe weisen in diesem Spektralbereich spezifische Absorptionscharakteristika auf, typische Verpackungsmaterialien sind jedoch nahezu transparent. Durch Forschung und Entwicklung werden stetig neue Anwendungsgebiete für diese THz-Materialanalyse erschlossen. Dabei zeigt sich jedoch, dass die klassischen Verfahren zur Bestimmung der Materialeigenschaften aus spektroskopischen Messungen zunehmend an ihre Grenzen stoßen, da sie diese neuen Messsituationen nicht vollständig erfassen. Für vier solcher Fälle werden in dieser Arbeit die Einschränkungen existierender Methoden analysiert und entsprechend neue Verfahren entwickelt und verifiziert. Das erarbeitete rekursive Propagationsmodell ermöglicht die Beschreibung und Analyse von Mehrschichtsystemen mit beliebigen Schichtdickenkombinationen. Mit dem weiterentwickelten Prognoseverfahren lassen sich nicht nur die THz-Transmissionseigenschaften einer Probe vorhersagen, sondern auch die Anforderungen an das Messsystem bestimmen. Durch die eingeführte erweiterte Dünnschichtnäherung können nun auch dünne leitfähige Schichten unter Deckschichten korrekt analysiert werden. Die entwickelte materialmodellbasierte Zeitbereichsmethode reduziert die Fehler der ermittelten Materialeigenschaften um drei Größenordnungen und ermöglicht robuste Materialanalysen auch bei starken Absorptionslinien und Rauscheinflüssen. Diese neuen Verfahren überwinden die Einschränkungen etablierter Methoden und erweitern somit die Einsatzmöglichkeiten der THz-Materialanalyse für aktuelle und zukünftige Anwendungsgebiete.