

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. März 2006 (23.03.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/029604 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

G01N 21/65 (2006.01) **G01N 21/21** (2006.01)

G01L 1/24 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2005/001609

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. September 2005 (14.09.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2004 045 175.3

17. September 2004 (17.09.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **FRIEDRICH-ALEXANDER- UNIVERSITÄT**

ERLANGEN-NÜRNBERG [DE/DE]; Schlossplatz 4,
91054 Erlangen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STRUNK, Horst**
[DE/DE]; Am Färberhof 3, 91052 Erlangen (DE).
BECKER, Michael [DE/DE]; Weimarer Str. 8, 90491
Nürnberg (DE).

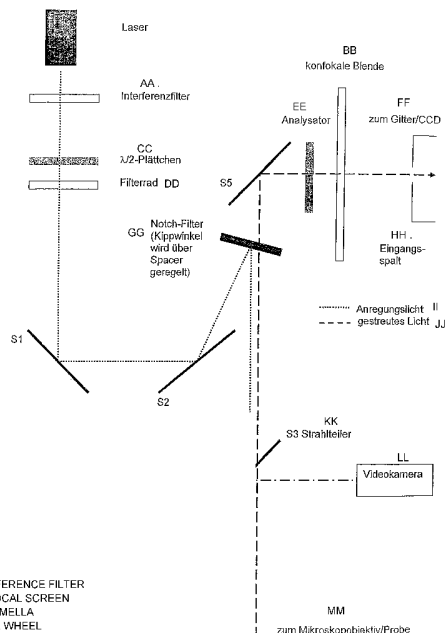
(74) Anwalt: **LAMBSDORFF, Matthias**; Dingolfinger
Strasse 6, 81673 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR DETERMINING THE CRYSTAL ORIENTATION OF A CRYSTALLITE OF A MULTI-CRYSTALLINE SOLID BODY AND FOR MEASURING MECHANICAL INTERNAL STRESSES IN SOLID BODIES BY MEANS OF MICRO-RAMAN-SPECTROSCOPY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BESTIMMEN DER KRISTALLORIENTIERUNG EINES KRISTALLITEN EINES MULTIKRISTALLINEN FESTKÖRPERS UND ZUM MESSEN VON MECHANISCHEN INNEREN SPANNUNGEN IN FESTKÖRPERN MITTELS MIKRO-RAMAN-SPEKTROSKOPIE



AA ... INTERFERENCE FILTER
BB ... CONFOCAL SCREEN
CC ... $\lambda/2$ LAMELLA
DD ... FILTER WHEEL
EE ... ANALYSER
FF ... TO THE SCREEN/CCD
GG ... NOTCH FILTER (TILTING ANGLE IS CONTROLLED BY
MEANS OF A SPACER)
HH ... INPUT GAP
II ... STIMULUS LIGHT
JJ ... SCATTERED LIGHT
KK ... S3 BEAM SPLITTER
LL ... VIDEO CAMERA
MM ... TO THE MICROSCOPE LENS/SAMPLE

(57) Abstract: In order to obtain detailed information on the expansion/stress tensors in the crystallite of a multi-crystalline solid body, it is necessary to know the crystallite-orientation in relation to a fixed table co-ordinate system. The information on the crystal orientation is maintained in the intensities of the Raman-lines. According to a first step of the invention, said crystal orientation can be determined by evaluating the intensity path of the Raman strips according to the polarisation adjustments of the incident and scattered light. According to a second inventive step, the mechanical stresses can be determined by determining a level state of stresses in relation to the global table co-ordinate system for each crystallite. According to a third inventive step, mechanical stresses in a solid body having a known crystal orientation can be measured by measuring the frequency offsets of the Raman strips.

(57) Zusammenfassung: Um detailliertere Informationen über die Dehnungs-/ Spannungstensoren in den Kristalliten eines multikristallinen Festkörpers zu erhalten, muss die Kristallit-Orientierung bzgl. eines festen Tischkoordinatensystems bekannt sein. Die Information über die Kristallorientierung ist aber in den Intensitäten der Raman-Linien enthalten. Diese Kristallorientierung kann in einem ersten erfindungsgemässen Verfahren ermittelt werden, indem man die Intensitätsverläufe der Ramanbanden in Abhängigkeit der Polarisationsstellungen des einfallenden und gestreuten Lichts auswertet. Die mechanischen Spannungen können in einem erfindungsgemässen Verfahren ermittelt werden, wobei ein ebener Spannungszustand

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/029604 A1



KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Verfahren zum Bestimmen der Kristallorientierung eines
Kristalliten eines multikristallinen Festkörpers und zum Mes-
5 sen von mechanischen inneren Spannungen in Festkörpern mit-
tels Mikro-Raman-Spektroskopie

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bestim-
men der Kristallorientierung eines Kristalliten eines multi-
10 kristallinen Festkörpers mittels Raman-Spektroskopie, ein
Verfahren zur Ermittlung mechanischer Spannungen in multikri-
stallinen Festkörpern mittels Raman-Spektroskopie unter Ver-
wendung der zuvor erfindungsgemäß bestimmten Kristallorien-
tierung und ein Verfahren zur Ermittlung mechanischer Span-
15 nungen in Festkörpern mit bekannter Kristallorientierung mit-
tels Raman-Spektroskopie.

Ein wichtiges Gebiet der Halbleiter-Technologie bezieht sich
auf die Herstellung von Solarzellen aus Halbleiter-
20 Materialien, insbesondere die Herstellung von Dünnschicht-
Solarzellen. Eine wesentliche Rolle für den Markterfolg von
Dünnschicht-Solarzellen spielen die Produktionskosten und der
Wirkungsgrad bei der Anwendung. Für die Verbesserung dieser
Kriterien werden ständig neue anwendungsrelevante Herstel-
25 lungsprozesse entwickelt und erprobt. Für die Produktionskos-
ten sind die Prozessausbeute und die Prozesszuverlässigkeit
und die Zuverlässigkeit der hergestellten Produkte von Bedeu-
tung. Aus diesem Grund werden geeignete Verfahren für Pro-
zesskontrollen sowie für die Qualitätssicherung und Diagnos-
30 tik erforscht. Dabei wird unterschieden zwischen in-situ- und
ex-situ-Verfahren, also Verfahren, die während eines Herstel-
lungsprozesses oder nach dessen Abschluss durchgeführt wer-
den. Die hergestellte Halbleiterschicht muss bestimmte Quali-
tätskriterien erfüllen, um für die Weiterverarbeitung zu ei-
35 ner Solarzelle geeignet zu sein. In der Regel werden jedoch

Qualitätskontrollen erst nach der Fertigstellung der kompletten Solarzelle durchgeführt. Es werden nicht bereits direkt nach der Präparation der aktiven Halbleiterschicht sondern erst am Prozessende Aussagen über deren Qualität getroffen, sodass Probleme bei der Schichtabscheidung oder falsch eingestellte Prozessparameter oder dergleichen erst am Prozessende festgestellt werden. Dies kann unter Umständen unnötige Produktionsschritte nach sich ziehen und die Identifikation des aufgetretenen Problems erschweren. Dies alles führt zu relativ hohen Ausschussraten der hergestellten Solarzellen und zu unnötigem Material- und Zeiteinsatz. Gerade für "In-Line"-Fertigungslinien ist es aber vorteilhaft, eine Qualitätskontrolle möglichst direkt nach der Herstellung der aktiven Halbleiterschicht in die Fertigungslinie zu integrieren, um unnötige weitere Verarbeitungsschritte an der Halbleiterschicht zu vermeiden, wenn sich deren mindere Qualität bei der Qualitätskontrolle herausgestellt hat.

Als Halbleitermaterial für photovoltaische Anwendungen hat sich insbesondere multi- oder polykristallines Silizium als besonders anwendungsrelevant herausgestellt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass strukturelle Defekte in multikristallinen Silizium-Wafern sich in vielerlei Hinsicht ungünstig auf die Produktionskosten von Solarzellen auswirken. Es wird allgemein angenommen, dass im Material noch vorhandene Restspannungen zum größten Teil verantwortlich sind für Mikrorisse und für plötzliche Wafer-Brüche. Des Weiteren induzieren inhomogene und an speziellen Gefügestrukturen auftretende mechanische Spannungsfelder Defekte (z.B. Versetzungen), die den Wirkungsgrad von Solarzellen aus Silizium senken. Es wäre wünschenswert, derartige innere Spannungen in dem multikristallinen Siliziummaterial frühzeitig während dem Fertigungsprozess einer Solarzelle zu diagnostizieren, um bei Überschreiten bestimmter innerer Spannungswerte oder bei bereits eingetretenen Mikrorissen den Fertigungsprozess wegen eines

zu erwartenden Wafer-Bruchs oder eines zu schlechten Wirkungsgrads der Solarzelle abzuberechnen.

Ein bekanntes Verfahren zur Bestimmung innerer Spannungen von Halbleitern ist die Raman-Spektroskopie. Es ist prinzipiell seit einiger Zeit bekannt, dass durch die inneren Spannungen die Ramanbanden in ihrer Frequenz verschoben werden, sodass die Größe der Frequenzverschiebungen als Maß für die inneren Spannungen gelten kann. Derartige Messungen hängen jedoch von der Kristallorientierung der zu untersuchenden Probe ab, die bei mikrokristallinem Silizium hinsichtlich der einzelnen Kristallite zunächst nicht bekannt ist. Die an der freien Oberfläche der multikristallinen Siliziumschicht angrenzenden Kristallite können jede beliebige Kristallorientierung aufweisen. Daher war die Raman-Spektroskopie in ihrer Anwendung auf die Untersuchung von inneren Spannungen in der Vergangenheit auf einkristalline Halbleiter-Materialien mit definierter und bekannter Kristallorientierung beschränkt, wobei auch diesbezüglich die im Stand der Technik bekannten Verfahren verbesserungsbedürftig sind.

Es ist demgemäß Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Bestimmung der Kristallorientierung eines Kristalliten eines multikristallinen Festkörpers anzugeben. Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein zerstörungsfreies Verfahren zur Bestimmung mechanischer Spannungen in multikristallinen Festkörpermateriale anzugabe. Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein zerstörungsfreies Verfahren zur Bestimmung mechanischer Spannungen in Festkörpermateriale mit bekannter Kristallorientierung wie einkristallinen Festkörpermateriale anzugabe.

Diese Aufgaben werden durch die Merkmale der nebengeordneten Patentansprüche 1 bis 3 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen und Ausgestaltungen sind Gegenstand von Unteransprüchen.

Das erfindungsgemäße Verfahren gemäß Patentanspruch 1 bezieht sich auf ein Verfahren zum Bestimmen der Kristallorientierung eines Kristalliten eines multikristallinen Festkörpers mittels Raman-Spektroskopie. Dieses Verfahren weist im Einzelnen die folgenden Schritte auf:

- a) Messen der Intensität ($I_{\phi x}$) einer Raman-Bande bei einer definierten ersten Polarisationsrichtung (x) bei veränderlichem Polarisationswinkel der Anregungsstrahlung und
- 10 b) Messen der Intensität ($I_{\phi y}$) der Raman-Bande bei einer zweiten Polarisationsrichtung (y), welche zu der ersten Polarisationsrichtung orthogonal ist, bei veränderlichem Polarisationswinkel (ϕ) der Anregungsstrahlung und
- c) Bestimmen der Kristallorientierung aus den gemessenen Intensitätsverläufen.

Das erfindungsgemäße Verfahren gemäß Patentanspruch 2 bezieht sich auf ein Verfahren zur Bestimmung mechanischer Spannungen in multikristallinen Festkörpern mittels Raman-Spektroskopie. Dabei liegt ein wesentlicher Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, zunächst in einem ersten Schritt die Kristallorientierung eines bestimmten Bereichs wie eines Kristallkorns auf der Oberfläche des multikristallinen Festkörpers gemäß Patentanspruch 1 zu bestimmen und anschließend in einem zweiten Schritt die Frequenzverschiebung der Ramanbanden zu messen und anhand der gemessenen Frequenzverschiebung und der zuvor ermittelten Kristallorientierung die interessierenden Spannungskomponenten des multikristallinen Festkörpers in dem gewählten Bereich zu ermitteln. Beide Schritte können im Prinzip von ein und derselben Raman-Messapparatur durchgeführt werden.

In dem ersten Verfahrensschritt des Patentanspruchs 2 und in dem Patentanspruch 1 wird ausgenutzt, dass die Information

über die räumliche Kristallorientierung des Kristalliten in den Intensitäten der Ramanlinien enthalten ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Ermittlung mechanischer

5 Spannungen gemäß Patentanspruch 2 weist im Einzelnen folgende Schritte auf:

- Bestimmen der Kristallorientierung eines Kristalliten gemäß Anspruch 1,
- Ermitteln der Spannungen durch Messen der Frequenzverschiebung ($\Delta\omega_1$, $\Delta\omega_2$, $\Delta\omega_3$) der Ramanbanden und Berechnen bestimmter Spannungskomponenten (σ_{xx} , τ_{xy} , σ_{yy}) des Spannungstensors aus der Frequenzverschiebung ($\Delta\omega_1$, $\Delta\omega_2$, $\Delta\omega_3$) und der zuvor bestimmten Kristallorientierung.

15 Die Kristallite des multikristallinen Festkörpers können, wie im Fall von Silizium der Fall, Größenausmaße von wenigen bis einigen Mikrometern aufweisen. Aus diesem Grund ist es angezeigt, bei dem Verfahren nach Anspruch 1 und beiden Verfahrensschritten des Anspruchs 2 die sogenannte und an sich bekannte Mikro-Raman-Spektroskopie anzuwenden, bei der der Anregungsstrahl mittels eines Mikroskopobjektivs auf die Oberfläche der zu untersuchenden Festkörperprobe gerichtet wird. Der Anregungsstrahl kann somit auf einen Brennfleck mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern, insbesondere weniger als 20 $5\ \mu\text{m}$, oder sogar weniger als $1\ \mu\text{m}$ fokussiert werden. Somit ist es möglich, die Messung auf einen einzelnen, an der freien Oberfläche der zu untersuchenden Festkörperprobe liegenden Kristalliten zu begrenzen.

30 In jedem Festkörper gibt es eine begrenzte Anzahl von Phononenmoden, die als Ramanbanden in Erscheinung treten, deren Frequenzverschiebungen aufgrund der inneren Spannungen des Festkörpers im zweiten Verfahrensschritt gemessen und für die Ermittlung der Spannungskomponenten verwendet werden können.

In dem Halbleiter Silizium gibt es beispielsweise drei optische Phononen-Moden, nämlich zwei transversal-optische (TO-) Phononen-Moden und eine longitudinal-optische (LO-) Phononen-Mode.

5

Aus Gründen der begrenzten Anzahl von Ramanbanden und somit messbaren Frequenzverschiebungen oder auch aus Gründen der generellen Vereinfachung ist es vorteilhaft, einen ebenen Spannungszustand des Festkörpers in der x-y-Ebene anzunehmen, bei welchem keine Spannungskomponenten in der z-Richtung existieren und somit nur die drei in der x-y-Ebene liegenden Spannungskomponenten σ_{xx} , τ_{xy} , σ_{yy} des Spannungstensors ermittelt werden. Dies ist insofern sinnvoll und angebracht, da für das Anregungslicht üblicherweise eine Wellenlänge verwendet wird, die bei Silizium eine Eindringtiefe von nur wenigen Mikrometern, etwa 3 μm , aufweist, sodass nur eine dünne Oberflächenschicht angeregt wird, von der angenommen werden kann, dass in ihr keine z-Spannungskomponente vorhanden ist.

20 Wenn der zu untersuchende Festkörper kubische Kristallsymmetrie aufweist, existieren - wie weiter unten noch im Detail erläutert werden wird - nur drei unabhängige elastische Komplianzen oder Elastizitätskonstanten S_{11} , S_{12} , S_{44} , die für die Berechnung der Spannungskomponenten verwendet werden können.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren nach Anspruch 2 kann aber im Prinzip auch auf Festkörper mit nicht-kubischer Kristallsymmetrie, wie etwa Festkörper mit tetragonaler oder hexagonaler Kristallsymmetrie, angewandt werden. Notwendiges Kriterium ist jedoch die Raman-Aktivität des Festkörpers.

30

Bei zu geringen Spannungen oder Dehnungen in dem Festkörper sind die Unterschiede zwischen den Frequenzverschiebungen der Ramanbanden normalerweise zu gering, um sichtbar gemacht werden zu können. Es kann dann das ramangestreute Licht polari-

35

sationsunabhängig analysiert werden und die ermittelte Frequenzverschiebung der beobachteten Ramanbande bei der Berechnung der Spannungskomponenten einheitlich für alle in den Gleichungen auftauchenden Frequenzverschiebungen eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren gemäß Patentanspruch 3 bezieht sich auf ein Verfahren zur Ermittlung mechanischer Spannungen in Festkörpern mit bekannter Kristallorientierung mittels Raman-Spektroskopie. Dieses Verfahren geht also davon aus, dass die Kristallorientierung vorweg bekannt ist und nicht eigens ermittelt werden muss. Dieses Verfahren kann also beispielsweise bei einem einkristallinen Festkörper zur Anwendung kommen. Bei dem Verfahren werden die Frequenzverschiebungen

($\Delta\omega_1$, $\Delta\omega_2$, $\Delta\omega_3$) der Ramanbanden gemessen und die Spannungskomponenten (σ_{xx} , τ_{xy} , σ_{yy}) des Spannungstensors aus der Frequenzverschiebung ($\Delta\omega_1$, $\Delta\omega_2$, $\Delta\omega_3$) und der bekannten Kristallorientierung berechnet, wobei die individuellen Frequenzverschiebungen der zu verschiedenen Phononenmoden gehörenden Ramanbanden gemessen werden, indem durch Variieren der Polarisationsrichtung des Anregungslichts und durch Messen des Raman-gestreuten Lichts bei der ersten (x) oder der zweiten Polarisationsrichtung (y) drei Einstellungen gefunden werden, bei denen jeweils eines der drei optischen Phononen dominant ist.

Bei den Verfahrensschritten der Ansprüche 1 bis 3 kann die Polarisation des Anregungslichts durch eine $\lambda/2$ -Platte variiert werden. Weiterhin kann in diesen Fällen in den Strahlengang des von der zu untersuchenden Festkörperprobe raman-gestreuten Lichts ein Analysator positioniert werden, welcher wahlweise auf die erste oder die zweite Polarisationsrichtung eingestellt wird.

Vorzugsweise wird bei Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren das Anregungslicht mittels eines Objektivs wie eines Mikroskopobjektivs auf die Probe fokussiert, sodass das Anregungslicht zu einem Brennfleck mit einem Durchmesser von einem oder wenigen Mikrometern oder weniger als einem Mikrometer fokussiert werden kann.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Zeichnungsfiguren in Verbindung mit Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 Eulerwinkel und Drehung des Tischkoordinatensystems in das Kristallkoordinatensystem entsprechend Gleichung (11) (s.u.);

Fig. 2 zweidimensionales Modell eines gegenüber dem Tischkoordinatensystem verdrehten Korns und ebener Spannungszustand im Tischkoordinatensystem;

Fig. 3 schematischer Aufbau und Strahlengang des Mikro-Raman-Spektrometers;

Fig. 4 Drehung der Schwingungsebene linear-polarisierten Lichts durch ein $\lambda/2$ -Plättchen;

Fig. 5 normierte Intensitäten der Einzelphononen in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung ϕ des einfallenden Strahls (Analysatorstellung x);

Fig. 6 normierte Intensitäten der Einzelphononen in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung ϕ des einfallenden Strahls (Analysatorstellung y);

- Fig. 7 Intensitätsverhältnisse der Einzelphononen in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung ϕ des einfallenden Strahls (Analysatorstellung x);
- 5 Fig. 8 Intensitätsverhältnisse der Einzelphononen in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung ϕ des einfallenden Strahls (Analysatorstellung y);
- Fig. 9 normierte Intensitäten der Einzelphononen in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung ϕ des einfallenden Strahls (Analysatorstellung x);
- 10
- Fig. 10 normierte Intensitäten der Einzelphononen in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung ϕ des einfallenden Strahls (Analysatorstellung y);
- 15
- Fig. 11 Intensitätsverhältnisse der Einzelphononen in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung ϕ des einfallenden Strahls (Analysatorstellung x);
- 20
- Fig. 12 Intensitätsverhältnisse der Einzelphononen in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung ϕ des einfallenden Strahls (Analysatorstellung y);
- Fig. 13 Raman-Spektrum der Riss Spitze, Polarisationsstellung $27^\circ/y$;
- 25
- Fig. 14 Ausschnitte von Raman-Spektren der Riss Spitze und des unverspannten Bereichs, Polarisationsstellung $27^\circ/y$, a): Si-Peak, b): Plasmalinie bei ca. 433 cm^{-1} als Referenz.
- 30
- Fig. 15 a): CCD-Bild eines Mikrorisses in multikristallinem Silizium, X markiert die Stelle der Wellenzahlmes-

10

sung des unverspannten Materials; b), c), d): Ramanverschiebungen im markierten Bereich des Bildes a); verwendete Polarisations-einstellungen: b) 85°/x, c) 36°/x, d) 27°/y entsprechend je einer dominierenden Linie der drei optischen Phononen.

5

Die Schwingungen der Atome in einem Festkörper lassen sich als kollektive Bewegungen aller Atome in Form von ebenen Wellen beschreiben. Jede mögliche Gitterschwingung lässt sich als eine Überlagerung von Eigenschwingungen darstellen. Jede Eigenschwingung j besitzt eine Frequenz ω_j , einen Wellenvektor $\vec{q}_j$ und eine Normalkoordinate $\vec{Q}_j$. Diese ist am Ort $\vec{r}$ zum Zeitpunkt t durch folgenden Ausdruck gegeben [2]:

$$\vec{Q}_j = \vec{Q}_{j0} \cdot \exp(i(\vec{q}_j \cdot \vec{r} \pm \omega_j \cdot t)) \quad (1)$$

15

Die Bewegung der Atome lässt sich durch Aufstellen der Newtonschen Bewegungsgleichungen [2] erfassen, die die Kopplung der Atome zueinander als Summe aus Trägheitskraft und Federkräften enthalten. Mit obigem Ansatz für ebene Wellen (1) führt das zu folgendem Eigenwertproblem:

20

$$-\omega^2 \vec{Q}_{\alpha m 0}(\vec{q}) + \sum_{\beta n} D_{\alpha m}^{\beta n}(\vec{q}) \vec{Q}_{\beta n 0}(\vec{q}) = 0 \quad (2)$$

25 Die Größen $D_{\alpha m}^{\beta n}(\vec{q})$ bilden die dynamische Matrix [2].

Diese enthält die Kopplungskonstanten zwischen den Atomen a , b wenn diese in die Richtungen m bzw. n ausgelenkt werden.

30

Das lineare homogene Gleichungssystem (2) hat nur dann nicht-triviale Lösungen, wenn die Determinante verschwindet. Dadurch ergibt sich die Dispersionsrelation. Für jedes $\vec{q}$ gibt es $3n$ (n Atome pro Elementarzelle) verschiedene Lösungen

$\omega(\vec{q})$, die die einzelnen Zweige der Dispersionsrelation bilden. Je nach Schwingungsrichtung wird zwischen transversalen (senkrecht zur Ausbreitungsrichtung) und longitudinalen Wellen (entlang der Ausbreitungsrichtung) unterschieden.

5

Silizium besitzt drei optische Phononen-Moden, zwei transversal optische (TO) Moden und eine longitudinal optische (LO) Mode. Diese schwingen in der Nähe des Zentrums der Brillouinzone ($\vec{q} \approx 0$) mit einer Frequenz von $\omega_j \neq 0$.

10

Hier gilt $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$, d.h. die drei optischen Phononen sind im Silizium im unverspannten Zustand dreifach entartet. Dies ist auf die kubische Symmetrie der Diamantstruktur zurückzuführen.

15

Der Ramaneffekt wird durch die Modulation der Polarisierbarkeit von Valenzelektronen durch Gitterschwingungen verursacht.

20

Eine einfallende Lichtwelle erzeugt mit ihrem elektrischen Feld $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_E \cdot \vec{r} - \omega_E \cdot t)$ eine Polarisation $\vec{P}$ über die Polarisierbarkeit χ (3x3-Matrix) im Kristallgitter:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \chi \vec{E} = \chi \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_E \cdot \vec{r} - \omega_E \cdot t) \quad (3)$$

25

Eine periodische Änderung von $\vec{P}$ wiederum hat die Ausstrahlung einer Welle, nämlich der gestreuten Welle, zur Folge. Deren Frequenz und Wellenzahl stimmen mit denen der eingestrahnten Welle überein. Es handelt sich hierbei um die sog.

30

Rayleigh-Streuung. Treten nun bei Temperaturen $T > 0K$ Gitterschwingungen im Kristall auf, wird die Polarisierbarkeit χ

12

periodisch verändert. Die Polarisierbarkeit χ ist damit eine Funktion der Atomauslenkungen $\vec{Q}_j$.

Die Taylor-Reihenentwicklung von χ nach $\vec{Q}_j$ lautet:

5

$$\chi = \chi_0 + \left(\partial \chi / \partial \vec{Q}_j \right)_0 \vec{Q}_j + \dots \quad (4)$$

χ_0 bezeichnet die Polarisierbarkeit des Kristallgitters in Abwesenheit von Gitterschwingungen. Die Taylor-Reihen-
 10 entwicklung kann nach dem zweiten Glied abgebrochen werden. Wird dieser Ausdruck für χ und Ausdruck (1) in (3) eingesetzt, ergibt sich für die Polarisation in Gegenwart von Gitterschwingungen folgende Beziehung [3]:

$$15 \quad \vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q}_j) = \vec{P}_0(\vec{r}, t) + \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}_j) \quad (5)$$

Gleichung (5) enthält demzufolge Terme, die unterschiedliche Polarisationen beschreiben.

20 Der erste Term stellt eine in Phase mit der einfallenden Welle schwingende Welle dar:

$$\vec{P}_0 = \chi_0 \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_E \cdot \vec{r} - \omega_E \cdot t), \quad (6)$$

25 wohingegen der zweite Term eine durch Phononen induzierte Polarisation beschreibt:

$$\vec{P}_{ind} = \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}_j} \right)_0 \vec{Q}_{j0} \vec{E}_0 \left(\cos[(\vec{k}_E + \vec{q}_j) \cdot \vec{r} - (\omega_E + \omega_j)t] + \cos[(\vec{k}_E - \vec{q}_j) \cdot \vec{r} - (\omega_E - \omega_j)t] \right) \quad (7)$$

30

Die Streustrahlung enthält somit neben dem elastischen Anteil (Rayleigh-Strahlung) (6) zwei weitere Anteile mit den Frequenzen $\omega_E \pm \omega_j$, den sogenannten Ramanbanden.

Ramanstreuung tritt demnach nur dann auf, wenn $\left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}_j} \right)_0 \neq 0$ ist.

- 5 Plus- und Minuszeichen bedeuten Streuung des Photons unter Vernichtung (+) bzw. Erzeugung (-) eines Phonons. Licht mit niedrigerer Frequenz als ω_E wird als Stokes gestreutes Licht bezeichnet, das mit der höheren Frequenz ist das Anti-Stokes gestreute Licht. Die Phononenfrequenz ist die Differenzfrequenz des einfallenden und des inelastisch gestreuten Photons
10 und wird deswegen als Ramanverschiebung oder -frequenz bezeichnet. Ramanspektren sind Auftragungen der Lichtintensität über der Frequenz, bzw. der aus der Frequenz berechneten relativen Wellenzahl. Im Silizium liegen die Ramanbanden der
15 drei optischen Phononen bei $\pm 520,7 \text{ cm}^{-1}$.

Die Intensitäten der Ramanbanden hängen von der Polarisationsrichtung $\vec{e}$ des einfallenden $\vec{e}_E$ und des gestreuten Lichts $\vec{e}_S$ ab und ist für dreifach entartete Phononen (unverspanntes Si) durch folgenden Ausdruck gegeben [3]:
20

$$I \propto \sum_{j=1}^3 \left| \vec{e}_E^T \cdot \vec{R}_j \cdot \vec{e}_S \right|^2 \quad (8)$$

Dieser Ausdruck gilt streng genommen nur dann, wenn bei den
25 Ramanmessungen keine Mikroskopobjektive verwendet werden. Bei Verwendung von Objektiven mit kleiner Numerischer Apertur (z. B. 10 x) kann Glg. (8) als sehr gute Näherung benutzt werden.

R_j ist der Ramantensor des Phonons j , ein symmetrischer Tensor 2.Ranges. R_j ist so definiert, dass gilt:
30

$$R_j \propto \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}_j} \vec{Q}_j \quad (9)$$

d.h. verschwindet die Ableitung der Polarisierbarkeit χ nach
 5 $\vec{Q}_j$, oder die Normalkoordinate $\vec{Q}_j$ selbst, so ist, unabhängig
 von $\vec{e}_E$ und $\vec{e}_S$, keine Streuintensität vorhanden.

Jede Kristallklasse besitzt charakteristische Ramantensoren.
 Für Kristalle, die die Diamantstruktur besitzen, existieren
 10 drei Ramantensoren, die im Kristallkoordinatensystem $x =$
 $[100]$, $y = [010]$, $z = [001]$ folgendermaßen lauten [4]:

$$R_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad R_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad R_z = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

15 Der Index jedes Tensors gibt die Polarisationsrichtung des
 Phonons an. Die Einteilung in longitudinal und transversal
 optische Phononen hängt von der Versuchsgeometrie ab. Die
 einfachste Streugeometrie ist Rückstreuung, z.B. von einer
 (001)-Oberfläche. Der Wellenvektor der einfallenden $\vec{k}_E$ wie
 20 auch der gestreuten Strahlung $\vec{k}_S$ ist entlang (001) orien-
 tiert. In diesem Fall stehen R_x und R_y für transversal und R_z
 für longitudinal optische Phononen.

Bei bestimmten Polarisationskombinationen von einfallendem
 25 und gestreutem Licht verschwindet die gestreute Intensität.
 In oben genannter Streugeometrie ist nur das longitudinale
 Phonon aktiv, d.h. die gestreute Intensität (8) besteht le-
 diglich aus dem Term mit dem Ramantensor R_z . Tab.1 zeigt,

15

welche der drei Phononen in Abhängigkeit der Streugeometrie beobachtet werden können.

5

Streugeometrie $\vec{k}_E - (\vec{e}_E \vec{e}_S) - \vec{k}_S$	LO _z	TO _x	TO _y
Z-(XX)-Z	0	0	0
Z-(XY)-Z	d ²	0	0
Z-(YY)-Z	0	0	0
Z-(X'X')-Z	d ²	0	0
Z-(X'Y')-Z	0	0	0
Z-(Y'Y')-Z	d ²	0	0

Tab.1: Raman-Auswahlregeln für die Koordinatensysteme: $x = (100)$, $y = (010)$, $z = (001)$ und $x' = 1/\sqrt{2}(110)$, $y' = 1/\sqrt{2}(1-10)$, $z' = (001)$.

10

Wegen der Abhängigkeit der Intensitäten der Ramanbanden von der Polarisations-richtung der einfallenden und gestreuten Strahlung können Informationen über die relative Orientierung des Kristalls bzgl. eines definierten Koordinatensystems (x-y-Proben-tisch) gewonnen werden.

15

Ist ein Kristall gegenüber dem Tischkoordinatensystem $x = [100]$, $y = [010]$, $z = [001]$ verdreht, so lässt sich das Tischkoordinatensystem durch drei aufeinanderfolgende Drehungen um die drei Eulerwinkel α , β , γ in das Kristallkoordinatensystem $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$ überführen. Diese Drehungen sind in Fig. 1 schematisch dargestellt. Eine Drehung um eine Achse ist eine lineare Abbildung, die in Form einer Matrix dargestellt werden kann. Der Drehung um die drei Eulerwinkel entspricht mathematisch die Multiplikation der drei Drehmatrizen, was wie-

20

25

16

derum eine Matrix, die Drehmatrix D oder auch Orientierungsmatrix, ergibt.

Die Orientierungsmatrix D besitzt folgende Gestalt [5]:

5

$$D = \underbrace{\begin{bmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) & 0 \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}_{\text{Drehung um z-Achse}} \times \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\beta) & -\sin(\beta) \\ 0 & \sin(\beta) & \cos(\beta) \end{bmatrix}}_{\text{Drehung um x-Achse}} \times \underbrace{\begin{bmatrix} \cos(\gamma) & -\sin(\gamma) & 0 \\ \sin(\gamma) & \cos(\gamma) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}_{\text{Drehung um z-Achse}} \quad (11)$$

Die γ -abhängige Matrix beschreibt die Drehung um die z-Achse, die β -abhängige Matrix eine Drehung um die bereits gedrehte x-Achse (in Fig. 1 mit x_γ bezeichnet) und die α -abhängige Matrix eine Drehung um die bereits gedrehte z-Achse.

10

Gedrehte Kristalle besitzen gedrehte Ramantensoren $\hat{R}$. Für die Ramanintensität eines um α , β , γ bzgl. des Tischkoordinatensystems verdrehten Kristalls ergibt sich also:

15

$$I = I_0 \cdot \sum_{j=1}^3 \left| \vec{e}_E^T \cdot D^T(\alpha, \beta, \gamma) \cdot R_j \cdot D(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \vec{e}_s \right|^2 \quad (12)$$

Die Polarisationsrichtungen des einfallenden und gestreuten Strahls können mithilfe eines $\lambda/2$ -Plättchens und eines Analy- sators, der in x- und y-Richtung bzgl. des Tischkoordinatensystems ausgerichtet werden kann, folgendermaßen eingestellt werden.

20

$$25 \quad \vec{e}_{E\varphi} = \begin{pmatrix} k \cdot \cos(\varphi) \\ \sin(\varphi) \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{e}_{Sx} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \vec{e}_{Sy} = \begin{pmatrix} 0 \\ m \\ 0 \end{pmatrix}$$

17

Der Korrekturfaktor k berücksichtigt sämtliche Depolarisationseffekte im einfallenden Strahlengang. Kaliebriermessungen ergeben für k : $k = 1,0507$. D.h. der in x -Richtung polarisierte, einfallende Laserstrahl besitzt auf der Probe die

5 k^2 ($= 1,104$) - fache Intensität als der in y -Richtung polarisierte Laserstrahl.

Analog berücksichtigt der Korrekturfaktor m die im gestreuten Strahl auftretenden Depolarisationseffekte (u.a. Einfluss des

10 optischen Gitters auf die Polarisationsrichtung). Der Wert für m beträgt $1,8626$.

Werden obige Polarisationsvektoren in die allgemeine Beziehung (12) eingesetzt, ergeben sich zwei vom Winkel φ ($\lambda/2$ -

15 Plättchen) abhängige Intensitätsverläufe der Ramanbanden. Die erste Gleichung beschreibt den Intensitätsverlauf bei einer Analysatorstellung in x -Richtung, die zweite den Intensitätsverlauf bei einer Analysatorstellung in y -Richtung:

$$20 \quad I_{\varphi x} \propto \left[k^2 \cdot f_1(\alpha, \beta, \gamma) - f_3(\alpha, \beta, \gamma) \right] \cdot \cos^2(\varphi) + k \cdot f_2(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \cos(\varphi) \cdot \sin(\varphi) + f_3(\alpha, \beta, \gamma)$$

$$I_{\varphi y} \propto \left[k^2 \cdot g_1(\alpha, \beta, \gamma) - g_3(\alpha, \beta, \gamma) \right] \cdot \cos^2(\varphi) + k \cdot g_2(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \cos(\varphi) \cdot \sin(\varphi) + g_3(\alpha, \beta, \gamma)$$

(13)

25

Anhand der angefitteten experimentellen Intensitätsverläufe von $I_{\varphi x}$ und $I_{\varphi y}$ können die orientierungsabhängigen Werte der Funktionen $f_1(\alpha, \beta, \gamma)$, $f_2(\alpha, \beta, \gamma)$, usw. ermittelt werden. Aus den Werteverhältnissen dieser trigonometrischen Funktionen

30 lassen sich dann die drei Eulerwinkel α, β, γ und damit die Kornorientierungen numerisch (Gauss-Newton Verfahren) bestimmen.

Dehnungen/Spannungen im Material verändern die „Federkonstanten“ der Atombindungen. Folglich verändern sich auch die Schwingungsfrequenzen. Sind die Dehnungen groß genug, kann wegen des damit einhergehenden Bruchs der Kristallsymmetrie die Entartung der Phononenfrequenzen des Siliziums aufgehoben werden. Aus den Verschiebungen $\Delta\omega_j = \omega_j - \omega_0$ der Ramanpeaks kann der Spannungszustand ermittelt werden. (Der Index 0 bezeichnet im weiteren den unverspannten Zustand).

Es gilt der in Gleichung (2) beschriebene Zusammenhang zwischen den Federkonstanten und den Frequenzen der drei optischen Phononen [8]:

$$\hat{K} \cdot \vec{v} = \omega^2 \cdot \vec{v} \quad (\hat{K} - \omega^2 \cdot 1) \cdot \vec{v} = 0 \quad (14)$$

$\hat{K}$ ist der Federkonstantentensor, $\vec{v}$ der Eigenvektor und ω die Frequenz eines Phonons. Durch Lösen des Eigenwertproblems lassen sich demnach die Phononfrequenzen ermitteln.

Wird das Material gedehnt, so verändern sich dadurch die Komponenten des Federkonstantentensors. Bei kleinen Dehnungen kann eine lineare Abhängigkeit von den Komponenten des Dehnungstensors ε_{kl} angenommen werden [8], [9]:

$$K_{ij} = K_{ij}^{(0)} + \sum_{kl} \varepsilon_{kl} \cdot K_{ijkl}^{(\varepsilon)}; \quad K_{ij}^{(0)} = \omega_0^2 \cdot \delta_{ij}; \quad K_{ijkl}^{(\varepsilon)} = \frac{\partial K_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \quad (15)$$

$K_{ijkl}^{(\varepsilon)}$ sind die Phononendeformationspotentiale und ω_0 die Phononfrequenzen im unverspannten Zustand. δ_{ij} ist das Kroneckersymbol.

Bei kubischer Symmetrie existieren lediglich drei unabhängige Phononendeformationspotentiale [8]:

$$\begin{aligned} K_{1111}^{\varepsilon} &= K_{2222}^{\varepsilon} = K_{3333}^{\varepsilon} = p \\ K_{1122}^{\varepsilon} &= K_{1133}^{\varepsilon} = K_{2233}^{\varepsilon} = q \\ K_{1212}^{\varepsilon} &= K_{1313}^{\varepsilon} = K_{2323}^{\varepsilon} = r \end{aligned} \quad (16)$$

5 (Die Werte für Silizium befinden sich in Tab.2.)

Werden mit den Deformationspotentialen (16) die Komponenten des Federkonstantentensors (15) errechnet und in das Eigenwertproblem (14) eingesetzt, führt dies zu folgender Säkulargleichung (gestrichenen Dehnungs-/Spannungskomponenten gehören ab nun zum Kristallkoordinatensystem, ungestrichene zum Tischkoordinatensystem) [9]:

$$\begin{vmatrix} p \cdot \varepsilon'_{xx} + q \cdot (\varepsilon'_{yy} + \varepsilon'_{zz}) - \lambda & 2 \cdot r \cdot \varepsilon'_{xy} & 2 \cdot r \cdot \varepsilon'_{xz} \\ 2 \cdot r \cdot \varepsilon'_{xy} & p \cdot \varepsilon'_{yy} + q \cdot (\varepsilon'_{xx} + \varepsilon'_{zz}) - \lambda & 2 \cdot r \cdot \varepsilon'_{yz} \\ 2 \cdot r \cdot \varepsilon'_{xz} & 2 \cdot r \cdot \varepsilon'_{yz} & p \cdot \varepsilon'_{zz} + q \cdot (\varepsilon'_{xx} + \varepsilon'_{yy}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (17)$$

Die Eigenwerte λ_j stellen die Ramanfrequenzverschiebungen im verspannten Zustand dar:

$$20 \quad \lambda_j = (\omega_j^2 - \omega_0^2) = (\omega_j - \omega_0) \cdot (\omega_j + \omega_0) \approx \Delta\omega_j \cdot 2 \cdot \omega_0 \quad (18)$$

Aus den Messungen ergeben sich maximal drei Frequenzverschiebungen, da drei optische Phononenmoden existieren. Gleichung (17) enthält jedoch sechs verschiedene Dehnungskomponenten. Eine eindeutige Lösung ist deswegen nur möglich, wenn vereinfachende Annahmen über den Spannungs-/Dehnungszustand gemacht werden.

20

Die Eindringtiefe des verwendeten Laserstrahls beträgt ca. 3 μm . In diesem Bereich kann von einem ebenen Spannungszustand ausgegangen werden. Damit sind keine Spannungskomponenten in z-Richtung des Tischkoordinatensystems vorhanden.

- 5 Der Spannungstensor bzgl. des Tischkoordinatensystems sieht unter dieser Annahme folgendermaßen aus:

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (19)$$

- 10 Ein Korn, das gegenüber dem Tischkoordinatensystem die Orientierungsmatrix D besitzt, verfügt im Kristallkoordinatensystem über einen folgendermaßen gedrehten Spannungstensor:

$$\hat{\sigma}' = D^{-1} \cdot \hat{\sigma} \cdot D \quad (20)$$

15

Die Komponenten dieses Tensors werden in das allgemeine Hooke'sche Gesetz zur Berechnung der Dehnungskomponenten eingesetzt.

$$20 \quad \hat{\varepsilon}' = \hat{S}' \cdot \hat{\sigma}' \quad (21)$$

Die Matrix $\hat{S}'$ enthält die elastischen Komplianzen des Materials. Die Form dieser Matrix hängt von der Symmetrie des Kristalls ab.

25

Bei kubischer Symmetrie existieren lediglich drei unabhängige elastische Komplianzen [10]:

$$\hat{S}' = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix} \quad (22)$$

(Die Werte für Silizium befinden sich in Tab.2.)

- 5 Die Dehnungskomponenten aus (21) werden in die Säkulargleichung (17) eingesetzt. Umformen und Zusammenfassen liefert folgende Form der Säkulargleichung zur Berechnung der Spannungskomponenten bzgl. des Tischkoordinatensystems:

$$10 \quad \text{Det} \left(\begin{bmatrix} \Omega_{111} & \Omega_{121} & \Omega_{131} \\ \Omega_{121} & \Omega_{221} & \Omega_{231} \\ \Omega_{131} & \Omega_{231} & \Omega_{331} \end{bmatrix} \cdot \sigma_{xx} + \begin{bmatrix} \Omega_{112} & \Omega_{122} & \Omega_{132} \\ \Omega_{122} & \Omega_{222} & \Omega_{232} \\ \Omega_{132} & \Omega_{232} & \Omega_{332} \end{bmatrix} \cdot \tau_{xy} + \begin{bmatrix} \Omega_{113} & \Omega_{123} & \Omega_{133} \\ \Omega_{123} & \Omega_{223} & \Omega_{233} \\ \Omega_{133} & \Omega_{233} & \Omega_{323} \end{bmatrix} \cdot \sigma_{yy} - \lambda \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \right) = 0 \quad (23)$$

Die Parameter Ω_{ijk} enthalten die elastischen Komplianzen und
 15 Deformationspotentiale des Materials. Sie hängen zudem von den Komponenten der Orientierungsmatrix D ab und sind demzufolge kornspezifische Konstanten bei der weiteren Berechnung. Die Determinante liefert das folgende charakteristische Polynom:

$$20 \quad P(\lambda) = \lambda^3 + a\lambda^2 + b\lambda + c \quad (24)$$

Die Koeffizienten a, b und c sind Funktionen der drei Spannungen σ_{xx} , τ_{xy} , σ_{yy} .

- 25 Das charakteristische Polynom lässt sich über die Nullstellen λ , die, die Messwerte darstellen, wie folgt ausdrücken:

$$P(\lambda) = (\lambda - \Delta\omega_1 \cdot 2\omega_0) \cdot (\lambda - \Delta\omega_2 \cdot 2\omega_0) \cdot (\lambda - \Delta\omega_3 \cdot 2\omega_0) \quad (25)$$

Durch Ausmultiplizieren und durch einen Koeffizientenvergleich mit Gleichung (24) ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$a = -2\omega_0 \cdot (\Delta\omega_1 + \Delta\omega_2 + \Delta\omega_3)$$

$$b = 4\omega_0^2 \cdot (\Delta\omega_1 \cdot \Delta\omega_2 + \Delta\omega_1 \cdot \Delta\omega_3 + \Delta\omega_2 \cdot \Delta\omega_3) \quad (26)$$

$$c = -8\omega_0^3 \cdot (\Delta\omega_1 \cdot \Delta\omega_2 \cdot \Delta\omega_3)$$

Es handelt sich um ein nichtlineares Gleichungssystem bzgl. der drei Spannungen σ_{xx} , τ_{xy} , σ_{yy} . Es wird wiederum das Gauss-Newton-Verfahren zum numerischen Lösen angewendet. Das beschriebene Verfahren zur Bestimmung von Kornorientierungen und ebenen Spannungszuständen ist prinzipiell für jedes Material der kubischen Symmetrie geeignet, sofern es raman-aktive Moden besitzt. Im Folgenden soll ausschließlich multikristallines Silizium untersucht werden. Die benötigten Materialkonstanten befinden sich in Tab.2.

Elastizitätskonstanten [9]		
$S_{11} = 7,408 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$	$S_{12} = -2,026 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$	$S_{44} = 12,5 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$
Phononenfrequenzen der optischen Phononen im unverspannten Zustand		
$\omega_0(\text{LO}_z) = 520,7 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_0(\text{TO}_x) = 520,7 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_0(\text{TO}_y) = 520,7 \text{ cm}^{-1}$
Phonondeformationspotentiale [7]		
$p = -1,85 \omega_0^2$	$q = -2,31 \omega_0^2$	$r = -0,59 \omega_0^2$

Tab.2: Verwendete Materialkonstanten von Silizium.

Um Ramanmessungen durchführen zu können, werden eine monochromatische Lichtquelle (Laser), eine Mikroskopoptik, die das Licht auf die Probe fokussiert, ein optisches Gitter zur spektralen Analyse des Streulichts und ein entsprechendes Detektions- und Verstärkungssystem benötigt.

Unsere Messungen werden an einem Jobin-Yvon Labram HR800 Spektrometer durchgeführt. Dieses Gerät besitzt aufgrund der langen Fokallänge von 800 mm eine sehr hohe spektrale Auflösung ($0,04 \text{ cm}^{-1}$). Es ist mit zwei Lasern ausgestattet: Einem HeNe-Laser (633 nm) und einem Argon-Ionen-Laser (514 nm und 488 nm). Für die Messungen wurde ausschließlich der HeNe-Laser verwendet. Der Aufbau sieht die Verwendung eines laser-spezifischen Interferenzfilters vor, der die Plasmalinen des Lasers aus dem Anregungslicht entfernt. Die Plasmalinen sind jedoch als Hilfsmittel für die Spannungsmessungen von großem Nutzen. Alle Messungen werden deshalb ohne den Interferenzfilter durchgeführt.

Fig. 3 zeigt schematisch den für die Messungen verwendeten Aufbau und den Strahlengang innerhalb des Spektrometers.

Wichtiger Bestandteil ist der Notch-Filter, der wellenlängenspezifisch das Anregungslicht in Richtung der Probe total reflektiert, das von der Probe Ramangestreute Licht jedoch durchlässt. Die exakte Stellung des Notch-Filters, passend zum Spiegel S2, wird über einen Spacer geregelt. Der total reflektierte Laserstrahl wird über das Mikroskopobjektiv auf die Probe fokussiert. Es stehen vier Objektive zur Verfügung: 100x, 50x, 10x und ein Makroobjektiv. Die Orientierungsmessungen wurden mit dem 10x Objektiv, die Spannungsmessungen mit dem 50x Objektiv durchgeführt. Die Probe befindet sich auf einem Tisch, der in x-y-Richtung in $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ Schritten verfahrbar ist. Wird der Strahlteiler S3 eingefügt, so kann die Probenoberfläche betrachtet und der Laserstrahl fokussiert

werden. Die Intensität des Lasers muss hierfür abgeschwächt werden. Dies übernimmt das Filterrädchen. Über die Software kann der passende Dämpfungsgrad eingestellt werden. Zum Fokussieren wird der D4-Filter (d.h. Dämpfung um den Faktor 10^{-4}) verwendet. Wird der Strahlteiler nicht eingesetzt, nimmt das von der Probe rückgestreute Licht den gleichen Rückweg bis zum Notch-Filter. Während das Anregungslicht den Notch-Filter nicht passieren kann, wird u.a. das Raman-gestreute Licht durchgelassen und gelangt durch die konfokale Blende, deren Durchmesser verstellbar ist. Die konfokale Blende bestimmt den effektiven Durchmesser des Laserstrahls auf der Probenoberfläche und damit die Ortsauflösung. Das gestreute Licht wird mithilfe eines Gitters (1800 Linien/mm) spektral zerlegt und anschließend von einer Silizium CCD detektiert. Für die Orientierungsmessungen werden exakte Polarisationseinstellungen des Anregungslichts, wie auch des gestreuten Lichts, benötigt. Hierfür wird vor das Filterrädchen ein $\lambda/2$ -Plättchen positioniert, das die Polarisationsrichtung des einfallenden Laserlichts um einen festen Winkel dreht. Vor der konfokalen Blende befindet sich ein Analysator. Dieser lässt, je nach Stellung, die bzgl. des xy-Tischkoordinatensystems x- oder y-polarisierten Anteile des rückgestreuten Lichts durch.

Das vom Laser emittierte Licht besitzt eine bestimmte Polarisationsrichtung. Diese weicht um einen bestimmten Winkel von der x- bzw. y-Achse des Tischkoordinatensystems ab. Über ein $\lambda/2$ -Plättchen wird die Polarisationsrichtung des Erregerlichts in die x- oder y-Richtung gedreht. Ein $\lambda/2$ -Plättchen besteht aus einem doppelbrechenden Material, das linear polarisiertes Licht in zwei senkrecht zueinander polarisierte Teilwellen (o-, e-Welle) zerlegt, die sich, falls das Licht senkrecht zur optischen Achse des $\lambda/2$ -Plättchens einfällt, in die gleiche Richtung, jedoch mit unterschiedlicher Geschwin-

digkeit fortbewegen. Besitzt das $\lambda/2$ -Plättchen eine der verwendeten Wellenlänge entsprechende Dicke, ist der Gangunterschied zwischen den beiden Teilwellen $\lambda/2$. Für den E-Vektor einer der beiden Teilwellen (in Fig.4 e-Welle) bedeutet dies
5 lediglich die Richtungsumkehr. Demzufolge entspricht eine Drehung des $\lambda/2$ -Plättchens um θ einer Drehung der Polarisationsrichtung um 2θ . In dem verfügbaren Spektrometer, bei Nutzung des HeNe-Lasers, wird bei einer Stellung des $\lambda/2$ -Plättchens bei 6° die Polarisationsrichtung in die x-Achse,
10 bei einer Stellung von 51° in die y-Achse gedreht.

Die Verwendung der Objektive hat durch die geformten Strahlkegel (Öffnungswinkel ca. 3° beim 10x Objektiv) Modifikationen der Polarisationsvektoren zur Folge, die zusätzlich zu x- und y-Komponenten z-Komponenten erzeugen. Diese wiederum produzieren im Raman-Signal Lichtintensitäten, die bei idealer Polarisation Null wären. D.h. PolarisationsEinstellungen, bei denen nach Tab. 1 eigentlich kein Ramansignal vorhanden sein dürfte, zeigen minimale Restintensitäten. Die modifizierten
20 Polarisationsvektoren führen zu einer Aufweichung der scharfen Auswahlregeln und damit zu einer Ungenauigkeit bei Orientierungsmessungen. Da die Polarisationsrichtungen umso stärker verschmiert werden, je größer der Öffnungswinkel des Strahlkegels ist, werden Orientierungsmessungen, die auf ex-
25 akten PolarisationsEinstellungen basieren, mit dem 10x Objektiv durchgeführt.

Die Orientierungsmatrix (11) kann durch die Richtungscosinuse der Winkel zwischen den Tischkoordinatenachsen x,y,z und
30 den Kristallachsen $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$ dargestellt werden und besitzt dann die folgende Form:

$$D = \begin{pmatrix} \cos(\angle x\tilde{x}) & \cos(\angle x\tilde{y}) & \cos(\angle x\tilde{z}) \\ \cos(\angle y\tilde{x}) & \cos(\angle y\tilde{y}) & \cos(\angle y\tilde{z}) \\ \cos(\angle z\tilde{x}) & \cos(\angle z\tilde{y}) & \cos(\angle z\tilde{z}) \end{pmatrix} \quad (27)$$

Die Zeilen der Orientierungsmatrix enthalten die Cosinusse der Winkel, die jeweils eine Tischkoordinatenachse mit den
 5 drei jeweiligen Kristallachsen einschließt. Dementsprechend stehen die Spalten für die drei Winkel, die jeweils eine Kristallachse mit den Tischkoordinatenachsen bildet.

Da für einen kubischen Kristall die drei Koordinatenachsen
 10 physikalisch äquivalent sind, existieren zu einem Satz von Ramanintensitätsverhältnissen eine Anzahl unterschiedlicher Orientierungsmatrizen, deren Komponenten sich vom Betrag her nicht unterscheiden, bei denen jedoch Zeilen von D vertauscht sind. Wird von einem festen Tischkoordinatensystem ausgegan-
 15 gen, so bedeutet ein Vertauschen der Zeilen ein Vertauschen der jeweiligen Kristallachsen. Die Anzahl an möglichen Orientierungsmatrizen aufgrund von reinen Zeilenpermutationen beträgt $3!=6$. Ändern sich die Vorzeichen einer Zeile, so bedeutet dies die Richtungsumkehr der jeweiligen Kristallachse.

20

(Ein Spaltentausch bzw. eine Vorzeichenänderung einer Spalte hat dieselben Konsequenzen, allerdings für die jeweilige(n) Tischkoordinatenachse(n). Da die eingestellten Polarisationsrichtungen am Tischkoordinatensystem fixiert sind, führen
 25 Spaltentausche logischerweise zu vertauschten Intensitätsverhältnissen, Zeilenpermutationen jedoch nicht. Richtungsumkehrungen von Tischkoordinaten-achsen, also Vorzeichenänderungen von Spalten, sind dagegen unbedenklich, da die Polarisationsrichtungen erhalten bleiben.)

30

Zeilenpermutationen und Vorzeichenumkehrungen von Zeilen und/oder Spalten entsprechen folgenden Vertauschungsregeln für die Eulerwinkel [6]:

$$\begin{aligned}
 5 \quad & \gamma \rightarrow \gamma + \pi \\
 & \beta \rightarrow -\beta \\
 & \alpha \rightarrow \alpha + \pi/2 \\
 & (\beta, \alpha) \rightarrow (\pi - \beta, -\alpha)
 \end{aligned} \tag{28}$$

10 Diese Vertauschungsvorgänge erzeugen physikalisch äquivalente Orientierungen, die daher anhand von Raman-Polarisationsmessungen nicht unterschieden werden können (Intensitätsverhältnisse ändern sich nicht).

15 Um eine einheitliche Wahl zu treffen, empfiehlt es sich, darauf zu achten, dass sich die drei Eulerwinkel in folgenden Winkelbereichen befinden [6]:

$$\begin{aligned}
 & 0^\circ \leq \beta \leq 45^\circ \\
 20 \quad & 0^\circ \leq \alpha \leq 180^\circ \\
 & 0^\circ \leq \gamma \leq 90^\circ
 \end{aligned} \tag{29}$$

Sind die Spannungen/Dehnungen im Material zu gering (< 1,5 GPa), um eine sichtbare Entartungsaufhebung der optischen Phononen herbeizuführen, musste bisher folgende Annahme gemacht werden:

$$\Delta\omega_1 \approx \Delta\omega_2 \approx \Delta\omega_3$$

30 Werden PolarisationsEinstellungen verwendet, bei denen vornehmlich eine Mode (dominante Mode) an der Streuintensität beteiligt ist, dann kann die gemessene Frequenzverschiebung quasi diesem einen dominanten Phonon zugeteilt werden.

Durch gezieltes Verdrehen des $\lambda/2$ -Plättchens und evtl. Vertauschen der Analysatorrichtung können in der Regel drei Polarisationsrichtungen gefunden werden, bei denen jeweils eines der drei optischen Phononen dominant ist.

Der Analysator kann entweder in x- oder in y-Stellung gebracht werden. Das $\lambda/2$ -Plättchen hingegen kann um einen beliebigen Winkel θ gedreht werden. Bei einer Drehung des $\lambda/2$ -Plättchens um θ , wird die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts um $2\theta=\varphi$ gegenüber dem Tischkoordinatensystem gedreht und lautet dann folgendermaßen (der Korrekturfaktor k kann bei der folgenden Betrachtung aufgrund der geringen Abweichung vom Wert 1 vernachlässigt werden):

$$\vec{e}_{E\varphi} = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) \\ \sin(\varphi) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (29)$$

Es wird für jedes Phonon j die gestreute Intensität nach (12) (dabei werden die drei Summenterme allerdings einzeln betrachtet) als Funktion des Winkels φ des $\lambda/2$ -Plättchens und der Analysatorstellung (x oder y) simuliert.

Für jedes Phonon ergeben sich somit zwei Intensitätsfunktionen, insgesamt also sechs Funktionen:

$$\begin{aligned} f_{\varphi} &= I_{\varphi x}^{(1)} & a_{\varphi} &= I_{\varphi y}^{(1)} \\ g_{\varphi} &= I_{\varphi x}^{(2)} & b_{\varphi} &= I_{\varphi y}^{(2)} \\ h_{\varphi} &= I_{\varphi x}^{(3)} & c_{\varphi} &= I_{\varphi y}^{(3)} \end{aligned} \quad (30)$$

Der niedriggestellte Index gibt jeweils die Polarisations-einstellung an, der hochgestellte Index die Phononenmode.

Für die Intensität z.B. des Phonons 1 bei einer x-

5 Analysatorstellung gilt nach (12) folgender Ausdruck:

$$I_{\varphi x}^{(1)} \propto \left| \vec{e}_{E\varphi}^T \cdot D^T(\alpha, \beta, \gamma) \cdot R_1 \cdot D(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \vec{e}_{sx} \right|^2 \quad (31)$$

Die übrigen Intensitäten lassen sich analog darstellen.

10 Diese sechs Funktionen können bei bekannter Kristallorientierung des betrachteten Kristallits (α , β , γ aus Orientierungsmessung bekannt) simuliert werden und über den Drehwinkel j aufgetragen werden.

15 Die in Fig. 5 und Fig. 6 simulierten Intensitäten gehören beispielsweise zu folgender gemessenen Kornorientierung:

$$\alpha = 57^\circ \quad \beta = 43^\circ \quad \gamma = 51^\circ$$

20 Fig. 5 enthält diejenigen Intensitäten (Phononen 1-3), bei denen der Analysator in x-Stellung steht, Fig. 6 die zur y-Stellung gehörenden Intensitäten. Diese Graphen zeigen Bereiche, in denen jeweils eine Mode über die beiden anderen Moden dominiert.

25

Um die gesuchten Polarisations-einstellungen für die dominanten Moden genauer zu bestimmen, werden die Intensitätsverhältnisse von jeweils einer Mode zur Summe der beiden anderen Moden aufgetragen. Somit ergeben sich wiederum sechs Funktio-

30 nen:

$$\begin{array}{cc}
 \frac{f_{\varphi}}{g_{\varphi} + h_{\varphi} + 0,01} & \frac{a_{\varphi}}{b_{\varphi} + c_{\varphi} + 0,01} \\
 \frac{g_{\varphi}}{f_{\varphi} + h_{\varphi} + 0,01} & \frac{b_{\varphi}}{a_{\varphi} + c_{\varphi} + 0,01} \\
 \frac{h_{\varphi}}{g_{\varphi} + f_{\varphi} + 0,01} & \frac{c_{\varphi}}{a_{\varphi} + b_{\varphi} + 0,01}
 \end{array} \quad (32)$$

Die Größen f_{φ} , g_{φ} , h_{φ} , a_{φ} , b_{φ} , c_{φ} stellen die in (30) definierten Einzelintensitäten dar. Durch den Term 0,01 im Nenner ist
 5 gewährleistet, dass der Nenner unter keinen Umständen 0 wird. Diese Intensitätsverhältnisse sind für die angegebenen Eulerwinkel in den Fig. 7 und 8 dargestellt.

Messungen haben gezeigt, dass in der Regel für jede Mode ein
 10 Peak zu erkennen ist, bei dem die Intensitäten der beiden anderen Phononen vernachlässigbar sind. Ein Ausnahmefall sind Si-Körner mit (001)-Oberfläche, wo generell nur das longitudinale Phonon aktiv ist. Die Peaks sind zudem meist klar voneinander abgegrenzt, sodass, trotz der bedingten Ge-
 15 nauigkeit, mit der das $\lambda/2$ -Plättchen eingestellt werden kann, ein Signal erhalten wird, das hauptsächlich einem einzigen Phonon zugeordnet werden kann.

Das Verfahren wird nun bei der Vermessung des Spannungsfeldes
 20 um einen Mikroriss demonstriert. Beim untersuchten Material handelt es sich um multikristallines solar-Silizium, das mechanisch und chemisch poliert und anschließend einer Secco-Ätze unterzogen wurde, um die Korngrenzen sichtbar zu machen. Mit einer Diamantspitze wurden künstlich Einprägungen produ-
 25 ziert, an deren Rändern Mikrorisse entstanden. Die untersuchte Risspitze ist in Fig. 15 a) zu sehen.

Vor der eigentlichen Spannungsmessung muss eine Orientierungsmessung durchgeführt werden, um die drei kornspezifischen Polarisations-einstellungen für das Mapping zu ermitteln.

5

Die Orientierungsmessung ergibt folgende drei Eulerwinkel:

$$\alpha = 43^\circ$$

$$\beta = 42^\circ$$

10
$$\gamma = 15^\circ$$

Die Winkel liegen damit in den in (29) angegebenen Intervallbereichen. Der Betrag des Fehlervektors wird bei diesen Eulerwinkeln minimal, d.h. die anhand dieser Winkel berechneten Intensitätsverhältnisse, stimmen mit den gemessenen Intensitätsverhältnissen sehr gut überein.

20

Die simulierten Intensitäten und Intensitätsverhältnisse der einzelnen Phononen-Moden sehen folgendermaßen aus:

Aus Fig. 11 und 12 ergeben sich für die drei Moden folgende Polarisations-einstellungen:

Phonon 1: $\varphi = 70^\circ$, Analysator: x ($\rightarrow \lambda/2$ -Plättchen: x + $70^\circ/2 = 35^\circ$)

Phonon 2: $\varphi = 152^\circ$, Analysator: x ($\rightarrow \lambda/2$ -Plättchen: x - $(180^\circ - 152^\circ)/2 = 14^\circ$)

Phonon 3: $\varphi = 133^\circ$, Analysator: y ($\rightarrow \lambda/2$ -Plättchen: x - $(180^\circ - 133^\circ)/2 = 23.5^\circ$)

30

Das $\lambda/2$ -Plättchen muss jeweils um den halben Winkel φ gedreht werden. Die Position $\varphi = 0^\circ$ im Diagramm ist die x-Stellung des $\lambda/2$ -Plättchens, die bei einer 51° -Verdrehung des $\lambda/2$ -

32

Plättchens liegt. Dazu muss dann der jeweilige halbe Drehwinkel addiert werden, oder im Falle von Phonon 2 und 3, wenn der Drehwinkel im 2. Quadranten liegt, die Differenz zur negativen x-Achse ($\varphi = 180^\circ$) abgezogen werden.

5

Werden die Sätze Eulerwinkel (28) eingesetzt, die zu gleichen Intensitäts-verhältnissen führen und deswegen nicht unterschieden werden können, vertauschen lediglich die Phononen-Bezeichnungen.

10

Z.B. führt die Ersetzung: $\alpha \rightarrow \alpha + \pi/2$ dazu, dass Phonon 1 mit Phonon 2 in den Diagrammen vertauscht ist. (Die Kurvenform bleibt dabei erhalten, lediglich die Farbzuoordnung vertauscht).

15

Eine Vertauschung der Phononen-Bezeichnung hat jedoch für die weitere Berechnung der Spannungen keine Konsequenzen, da die Indizes der Frequenzverschiebungen der drei Phononen in den Gleichungen (26) ebenfalls beliebig vertauschbar sind.

20

Nun können drei Mappings der Ramanpeak-Verschiebungen des in Fig.15 a) markierten Bereichs mit den drei ermittelten Polarisationseinstellungen durchgeführt werden.

25

Nach der Messung werden in allen Einzelspektren jeweils der Silizium-Peak und eine Plasmalinie (ca. 433 cm^{-1}) des Lasers mit einer Gauss/Lorentzfunktion angefittet. In Fig. 13 befindet sich das Ramanspektrum am Ort der Rissspitze, das mit der Polarisations-einstellung $27^\circ/\gamma$ ($\lambda/2$ -Plättchen um 27° gedreht,

30

Analysator in γ -Richtung) aufgenommen wurde.

Im Verlauf einer Messung kann das opt. Gitter durch Temperaturschwankungen und durch andere Einflüsse driften, was zu einer ungewollten Drift der Wellenzahlskala führt. Derartige

Einflüsse Lassen sich durch Nutzung einer Referenzlinie bekannter und konstanter Wellenzahl nachprüfen und korrigieren. Hierzu eignen sich Plasmalinien des verwendeten Lasers (in unserem Fall die Linie bei ca. 433 cm^{-1}). Diese Linie ist physikalisch exakt festgelegt.

Um die Einflüsse einer Gitterdrift zu eliminieren, wird aus jedem Einzelspektrum die Differenz $\Delta\omega^{\text{PL}}$ aus der Wellenzahl des (dominanten) Silizium-Phonons und der Wellenzahl der Plasmalinie ermittelt. Da beide Peaks von einer Gitterdrift gleichermaßen betroffen sind, sind die nun gemessenen Unterschiede in der Wellenzahldifferenz rein spannungsbedingt.

Die Wellenzahldifferenz ist in den drei Mappings Fig.15 b), c), d), die in dem in Fig.15 a) markierten Bereich durchgeführt wurden, farblich kodiert dargestellt. Die rote Farbe kennzeichnet Gebiete, die im Vergleich zum unverspannten Material eine höhere Wellenzahldifferenz aufweisen, die blaue/schwarze Farbe zeigt eine niedrigere Wellenzahldifferenz an. (Das vorhandene Auswerteprogramm lässt leider keine Farbbalken mit Wellenzahlzuordnung zu.) Die Mappings ähneln sich, stimmen aber nicht vollkommen überein. Dies ist zu erwarten, da die drei Phononenmoden und damit die drei Spannungskomponenten σ_{xx} , τ_{xy} , σ_{yy} generell unterschiedliche Ortsabhängigkeiten zeigen können. Die (betragsmäßig) maximalen Wellenzahldifferenzen befinden sich in allen drei Mappings an der gleichen Position.

Die aus den Bildern abzulesenden Maximaldifferenzen in den beiden Bereichen sind in folgender Tabelle dargestellt:

	Phonon 1	Phonon 2	Phonon 3
$\Delta\omega^{PL9}$	86,87	87,08	87,39
$\Delta\omega^{PL8}$	87,32	87,34	87,65
unverspannt $\Delta\omega_0^{PL}$	87,26	87,32	87,64

Tab. 3: gemessene Wellenzahldifferenzen $\Delta\omega^{PL}$ und $\Delta\omega_0^{PL}$.

5 Tabelle 3 enthält zudem die Wellenzahldifferenzen $\Delta\omega_0^{PL}$ des
unverspannten Materials. Diese wurden durch Einzelmessungen
an der in Fig.15.a) mit X markierten Stelle ermittelt. Hier
kann davon ausgegangen werden, dass das Material vom Span-
nungsfeld um den Riss nicht mehr betroffen ist. Es sollten
10 sich eigentlich für alle Polarisations-einstellungen dieselben
Differenzfrequenzen $\Delta\omega_0^{PL}$ ergeben. Dies ist nicht der Fall.
Der Grund dafür ist eine leichte Abhängigkeit der Form der
Plasmalinie von der Polarisations-einstellung. Das Fitten der
Plasmalinie ergibt dann unterschiedliche PlasmalinienPeakpo-
15 sitionen.

Der Spannungszustand wird anhand der Wellenzahlverschiebungen
an der Rissspitze bestimmt (Fig. 15 d). Die spannungsbeding-
ten Wellenzahlverschiebungen ergeben sich zu:

20

$$\Delta\omega = \Delta\omega_0^{PL} - \Delta\omega^{PL}$$

und nehmen die folgenden Werte an:

25 $\Delta\omega_1 = 0,39 \text{ cm}^{-1} \pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$

$$\Delta\omega_2 = 0,24 \text{ cm}^{-1} \pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta\omega_3 = 0,25 \text{ cm}^{-1} \pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$$

Fig. 14 enthält zwei Ausschnitte von Spektren, die in der Polarisations-einstellung des Phonons 3 ($27^\circ/\gamma$) im unverspannten Bereich (in Fig.15 a) mit X markiert) und im verspannten Bereich an der Riss-spitze aufgenommen wurden. Während die Plas-malinie bei ca. 433 cm^{-1} eine minimale Verschiebung zu höheren Frequenzen zeigt, ist die Frequenz des Siliziumpeaks im ver-spannten Bereich zu niedrigeren Werten (i.a. Zugspannung) hin verschoben.

10 Anschließend erfolgt die Umrechnung von der Wellenzahl cm^{-1} auf die Frequenz s^{-1} .

Die Werte werden in (26) eingesetzt. Die drei nichtlinearen Gleichungen in (26) für a, b, c, werden durch Vorgabe von
15 Startwerten für σ_{xx} , τ_{xy} , σ_{yy} mit dem Gauss-Newton Verfahren gelöst. Es ergibt sich bezüglich des Tischkoordinatensystems folgender Spannungszustand (mit Fehlerangabe):

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} 82 \pm 20 & 41 \pm 20 & 0 \\ 41 \pm 20 & 112 \pm 20 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{MPa}$$

20

Das beschriebene Verfahren verwendet die Mikro-Raman-spektroskopie zur orientierungsabhängigen Bestimmung von me-
chanischen Spannungstensenoren in multikristallinen Materialien mit Diamantstruktur, wie z.B. multikristallinem Silizium
25 (eine Ausweitung des Verfahrens auf weitere Ramanaktive, mul-tikristalline Materialien mit anderen Kristallstrukturen ist geplant).

Zur genauen Bestimmung von Spannungstensenoren in multikristal-
linem Silizium sind folgende Messschritte notwendig:

- 1.) Daten über die Kristallit-Orientierungen sind unentbehr-
lich für die Spannungsmessungen. Die Kristallit-
Orientierungen können anhand der Summenintensitäten der

Ramanbanden hinreichend genau und rasch ermittelt werden. Dies ist von entscheidender Bedeutung, da für Spannungs- und Orientierungsmessungen das gleiche Gerät und somit das gleiche Bezugskordinatensystem verwendet werden kann. Dieser Umstand führt zu einer deutlichen Verringerung der Messzeit und des Messaufwands.

5 2.) Zur Bestimmung der drei Spannungskomponenten eines ebenen Spannungszustands müssen die drei Ramanpeak-Verschiebungen der drei optischen Phononen des Siliziums gemessen werden. Bei betragsmäßig kleinen mechanischen Spannungen ($< 1,5$ GPa) kommt es zu keiner sichtbaren Entartungsaufhebung der drei optischen Phononen, d.h. die drei zugehörigen Ramanpeaks verschmelzen zu einem Einzelpeak, was eine direkte Messung der drei Verschiebungen unmöglich macht.

10 Anhand der Daten über die Kristallitorientierung können allerdings die Ramanintensitäten der drei optischen Phononen in Abhängigkeit von den Polarisations-einstellungen ($\lambda/2$ -Plättchen und Analysatorstellung) separat simuliert werden. Dabei hat sich gezeigt, dass für die allermeisten Kristallitorientierungen für jedes Phonon eine spezielle Polarisations-einstellung existiert, bei der die Ramanintensität dieses Phonons über die Summenintensität der beiden anderen Phononen deutlich dominant ist. Eine auftretende Peakverschiebung kann dann diesem einen Phonon zugeordnet werden. Demnach können anhand dreier spezieller Polarisations-einstellungen die drei Raman-Peakverschiebungen der drei optischen Phononen getrennt vermessen werden.

25 3.) Zur Bestimmung des Spannungstensors eines ebenen Spannungszustands (drei Spannungskomponenten bzgl. des Tischkordinatensystems) in einem Kristallit beliebiger Orientierung, müssen die Berechnungsverfahren, die für Spannungsmessungen in Kristalliten einfachster Orientierungen (z. B. Oberflächen in (100)-Richtung) entwickelt

30

35

wurden in entscheidendem Maße modifiziert und weiterentwickelt werden. Das beschriebene Verfahren beinhaltet die Lösungswege der sich ergebenden mathematischen Formalismen.

5

Das vorgestellte Messverfahren geht teils von bekannten Sachverhalten aus, teils werden aber neue Ansätze verfolgt. So ist in der Literatur bereits seit längerem bekannt, dass anhand der Intensitätsverhältnisse der Ramanbanden Kristallitorientierungen bestimmt werden können. Die von uns vorgestellte Methode zur Orientierungsbestimmung baut auf diese bestehenden Kenntnisse auf, enthält aber Modifikationen, die die Berechnung der Kristallitorientierungen genauer und schneller machen.

15

Die unter den obigen Punkten 2.) und 3.) beschriebenen Sachverhalte stellen eine grundlegende Erweiterung der Spannungsmessung in Silizium mit der Mikro-Raman-Spektroskopie dar. Zum einen sind nun unabhängige Messungen der Ramanpeak-Verschiebungen der drei optischen Phononen möglich, obwohl aufgrund der (betragsmäßig) geringen Spannungen (<1,5 GPa) keine sichtbare Entartungsaufhebung stattfindet. Dies ermöglicht eine deutlich genauere Bestimmung der drei gesuchten Spannungskomponenten, falls diese im Bereich 20 MPa (Auflösungsgrenze) bis 1,5 GPa liegen.

Zum anderen können nun Spannungstensoren ebener Spannungszustände in Kristalliten beliebiger Orientierung gemessen werden.

Referenzen:

- [1] I. De Wolf, *Semicond.Sci.Technol.* **11**, 139 (1996)
- 5 [2] H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik (Einführung in die Grundlagen)* (Springer, Berlin, 1995) S. 66
- [3] M. Cardona, *Light Scattering in Solids II (Topics in Applied Physics)* (Springer, Berlin, 1982) S. 378
- [4] R. Loudon, *Adv. Phys.* **13**, 423 (1964)
- 10 [5] H. Margenau, G.M. Murphy, *The Mathematics of Physics and Chemistry* (Van Nostrand, New York, 1956) S. 288
- [6] J.B. Hopkins, L.A. Farrow, *J. Appl. Phys.* **59**(4), 1103, (1986)
- [7] J.J. More, B.S. Garbow, K.E. Hillstom, *User's Guide to Minpack I*, (Argonne National Laboratory Publication, ANL-80-74, 1980)
- 15 [8] S. Ganesan, A.A. Maradudin, J. Oitma, *Ann. Phys.* **56**, 556 (1970)
- [9] E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, *Solid State Commun.* **8**, 133 (1970)
- 20 [10] F. Cerdeira, C.J. Buchenauer, F.H. Pollak, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **5**, 580 (1972)

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bestimmen der Kristallorientierung eines Kristalliten eines multikristallinen Festkörpers mittels Raman-Spektroskopie, mit den Schritten:
 - a) Messen der Intensität ($I_{\phi x}$) einer Raman-Bande bei einer definierten ersten Polarisationsrichtung bei veränderlichem Polarisationswinkel (ϕ) der Anregungsstrahlung, und
 - 10 b) Messen der Intensität ($I_{\phi y}$) der Raman-Bande bei einer zweiten Polarisationsrichtung, welche zu der ersten Polarisationsrichtung orthogonal ist, bei veränderlichem Polarisationswinkel (ϕ) der Anregungsstrahlung, und
 - c) Bestimmen der Kristallorientierung aus den gemessenen Intensitätsverläufen.
- 15 2. Verfahren zur Ermittlung mechanischer Spannungen in multikristallinen Festkörpern mittels Raman-Spektroskopie, mit den Schritten:
 - 20 - Bestimmen der Kristallorientierung eines Kristalliten gemäß Anspruch 1,
 - Ermitteln der Spannungen durch Messen der Frequenzverschiebung ($\Delta\omega_1$, $\Delta\omega_2$, $\Delta\omega_3$) der Ramanbanden und Berechnen bestimmter Spannungskomponenten (σ_{xx} , τ_{xy} , σ_{yy}) des Spannungstensors
 - 25 aus der Frequenzverschiebung ($\Delta\omega_1$, $\Delta\omega_2$, $\Delta\omega_3$) und der zuvor bestimmten Kristallorientierung.
3. Verfahren zur Ermittlung mechanischer Spannungen in Festkörpern mit bekannter Kristallorientierung mittels Raman-Spektroskopie, durch
 - 30 - Ermitteln der Spannungen durch Messen der Frequenzverschiebungen ($\Delta\omega_1$, $\Delta\omega_2$, $\Delta\omega_3$) der Ramanbanden und Berechnen bestimmter Spannungskomponenten (σ_{xx} , τ_{xy} , σ_{yy}) des Span-

nungstensors aus der Frequenzverschiebung ($\Delta\omega_1$, $\Delta\omega_2$, $\Delta\omega_3$) und der Kristallorientierung, wobei

- die individuellen Frequenzverschiebungen der zu verschiedenen Phononenmoden gehörenden Ramanbanden gemessen werden, indem durch Variieren der Polarisationsrichtung des Anregungslichts und durch Messen des Ramangestreuten Lichts bei der ersten (x) oder der zweiten Polarisationsrichtung (y) drei Einstellungen gefunden werden, bei denen jeweils eines der drei optischen Phononen dominant ist

10

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass

- beim Ermitteln der Spannungen ein ebener Spannungszustand in der x-y-Ebene angenommen wird, bei welchem keine Spannungskomponenten in z-Richtung existieren, und somit nur die drei Spannungskomponenten (σ_{xx} , τ_{xy} , σ_{yy}) der x-y-Ebene ermittelt werden.

15

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4,

20

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass

- der Festkörper Silizium ist und beim Ermitteln der Spannungen die Frequenzverschiebung ($\Delta\omega_1$, $\Delta\omega_2$, $\Delta\omega_3$) der drei Ramanbanden der drei optischen Phononenmoden des Siliziums gemessen werden.

25

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass

- der Festkörper kubische Kristallsymmetrie aufweist und demzufolge drei unabhängige elastische Komplianzen oder Elastizitätskonstanten (S_{11} , S_{12} , S_{44}) besitzt, die für die Berechnung der Spannungskomponenten verwendet werden.

30

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2, 4, 5 oder 6,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass

- beim Ermitteln der Spannungen die individuellen Frequenzverschiebungen der zu verschiedenen Phononenmoden gehörenden Ramanbanden gemessen werden, indem durch Variieren der Polarisationsrichtung des Anregungslichts und durch Messen des ramangestreuten Lichts bei der ersten (x) oder der zweiten Polarisationsrichtung (y) drei Einstellungen gefunden werden, bei denen jeweils eines der drei optischen Phononen dominant ist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
- die Polarisation des Anregungslichts durch eine $\lambda/2$ -Platte variiert wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass
- in den Strahlengang des von der zu untersuchenden Festkörperprobe ramangestreuten Lichts ein Analysator positioniert wird, welcher wahlweise auf die erste (x) oder die zweite Polarisationsrichtung (y) eingestellt wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass
- das Anregungslicht durch ein Objektiv, insbesondere ein Mikroskop-Objektiv, auf den Festkörper fokussiert wird, wobei insbesondere das Anregungslicht zu einem Brennfleck mit einem Durchmesser unterhalb von 5 μm fokussiert wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2, 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass
- beim Bestimmen der Kristallorientierung die Kristallorientierung anhand der Euler-Winkel (α , β , γ) bestimmt wird.

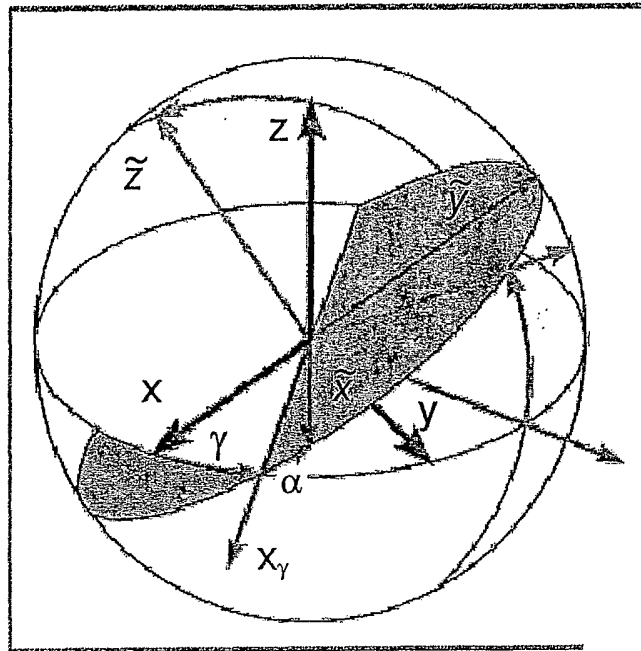
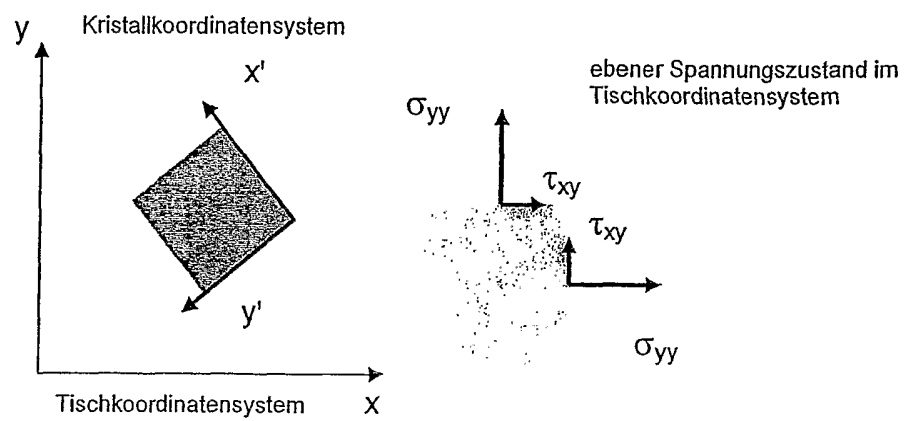


Fig. 1

Fig. 2



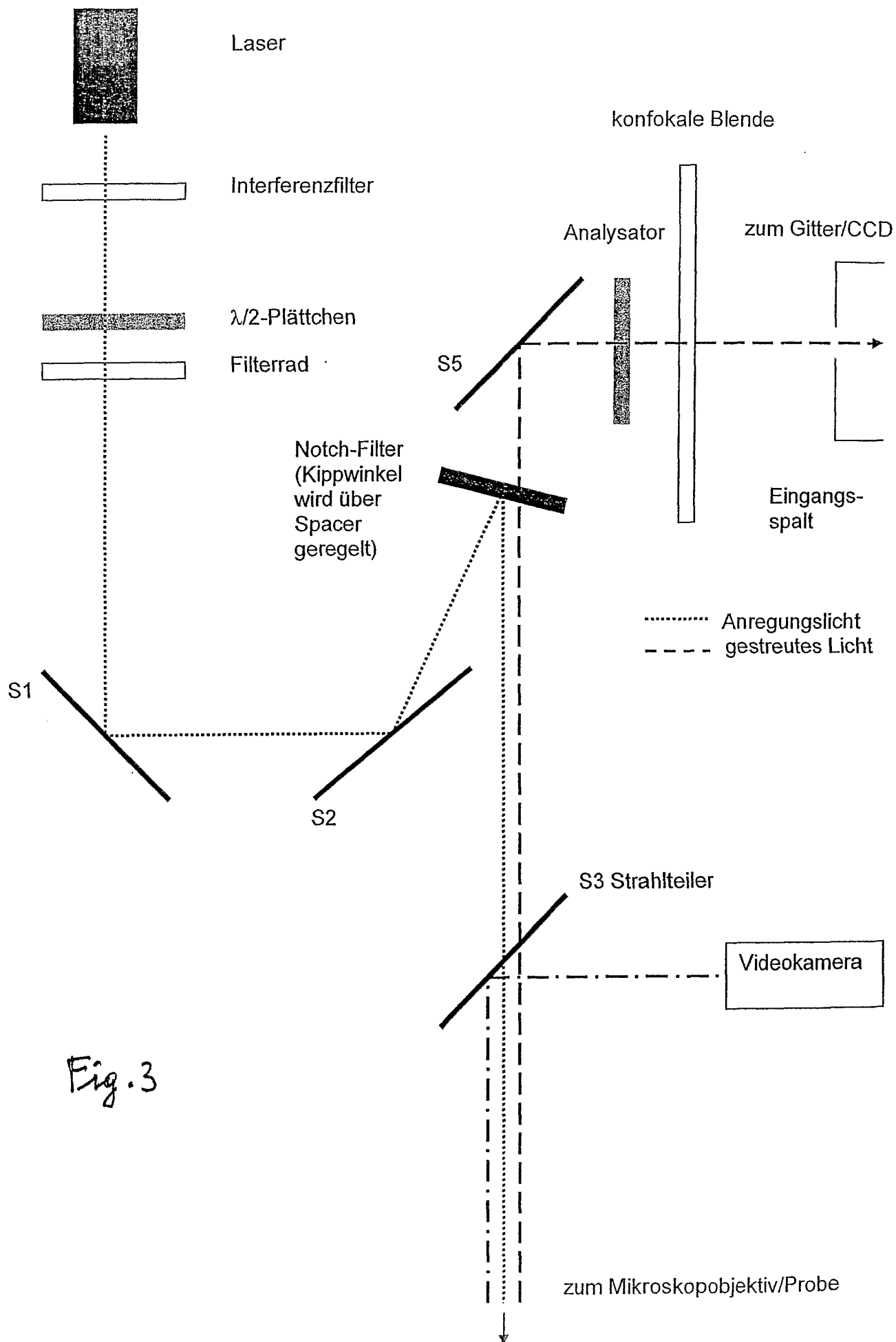


Fig. 3

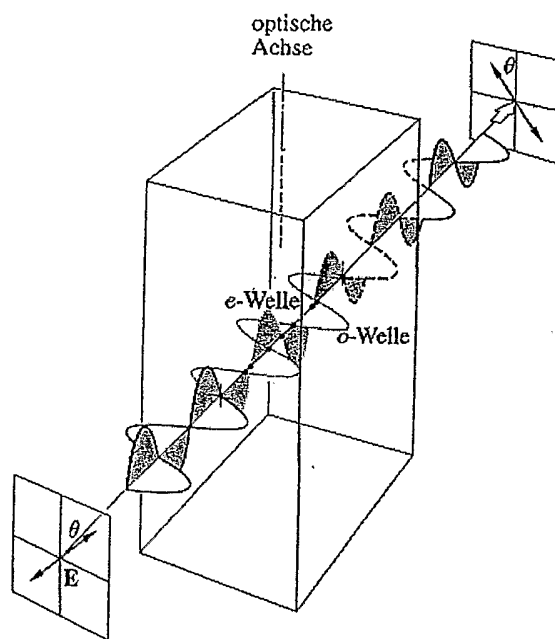


Fig. 4

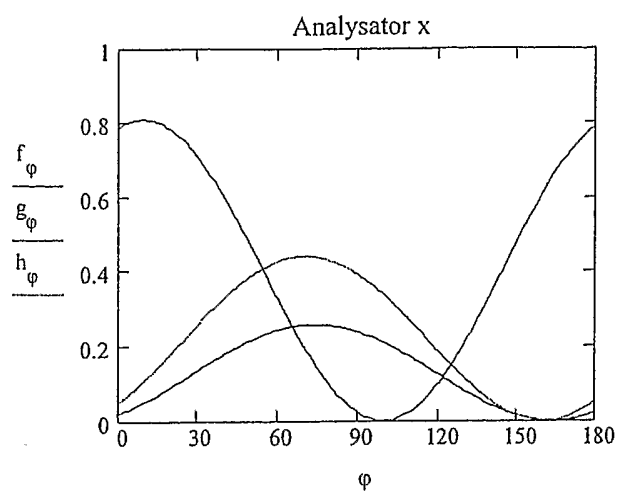


Fig. 5

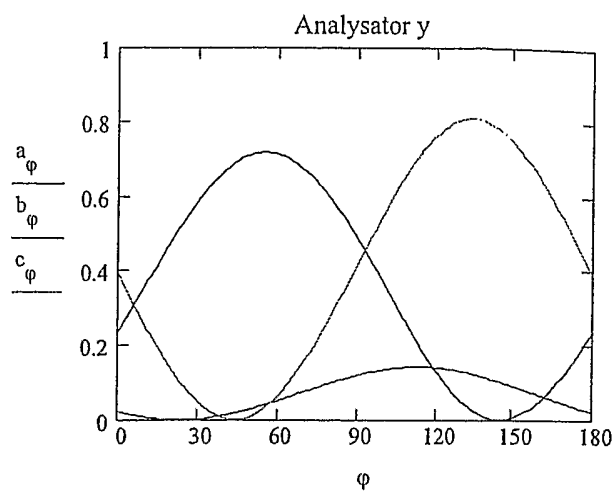


Fig. 6

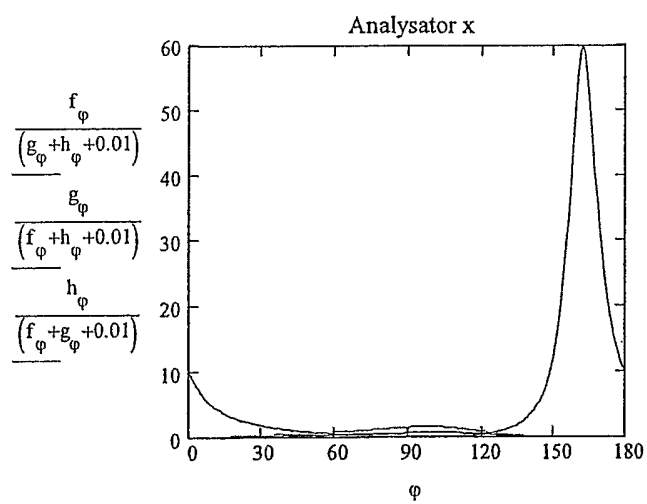


Fig. 7

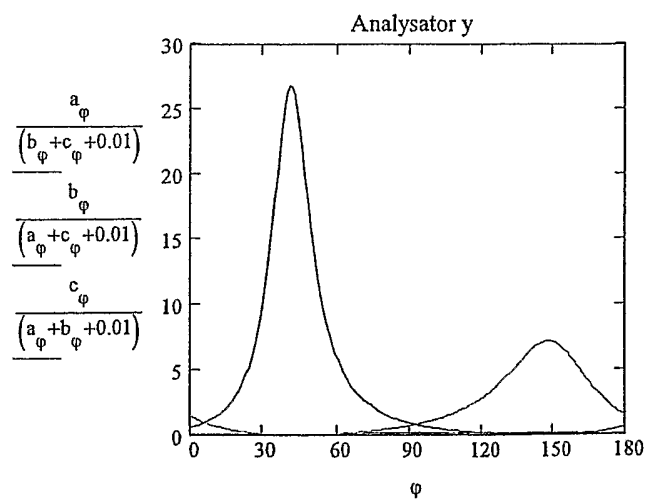


Fig. 8

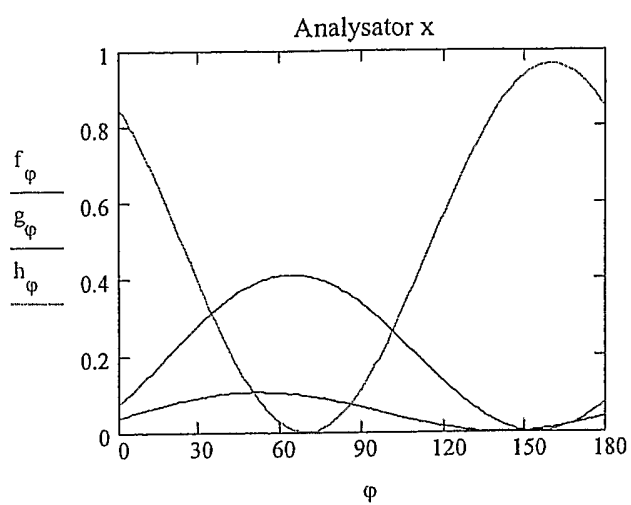


Fig. 9

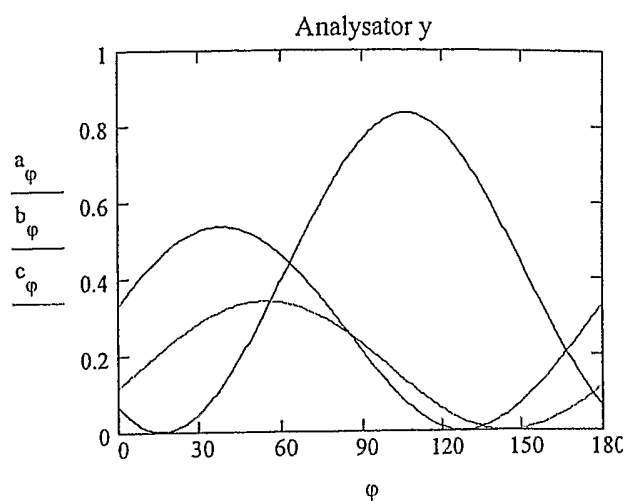


Fig. 10

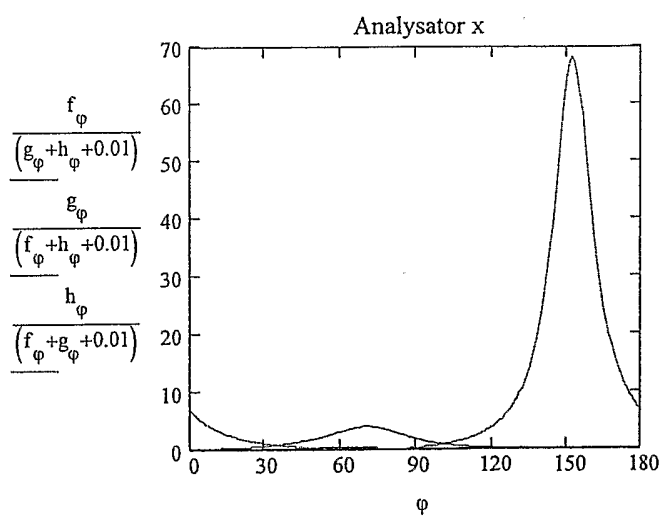


Fig. 11

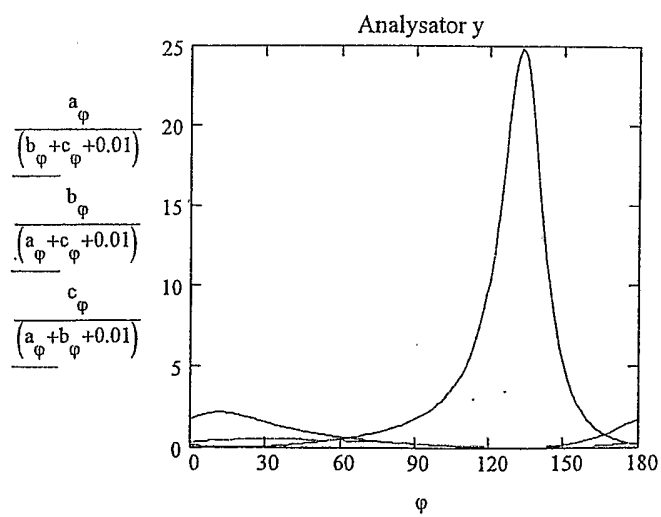


Fig. 12

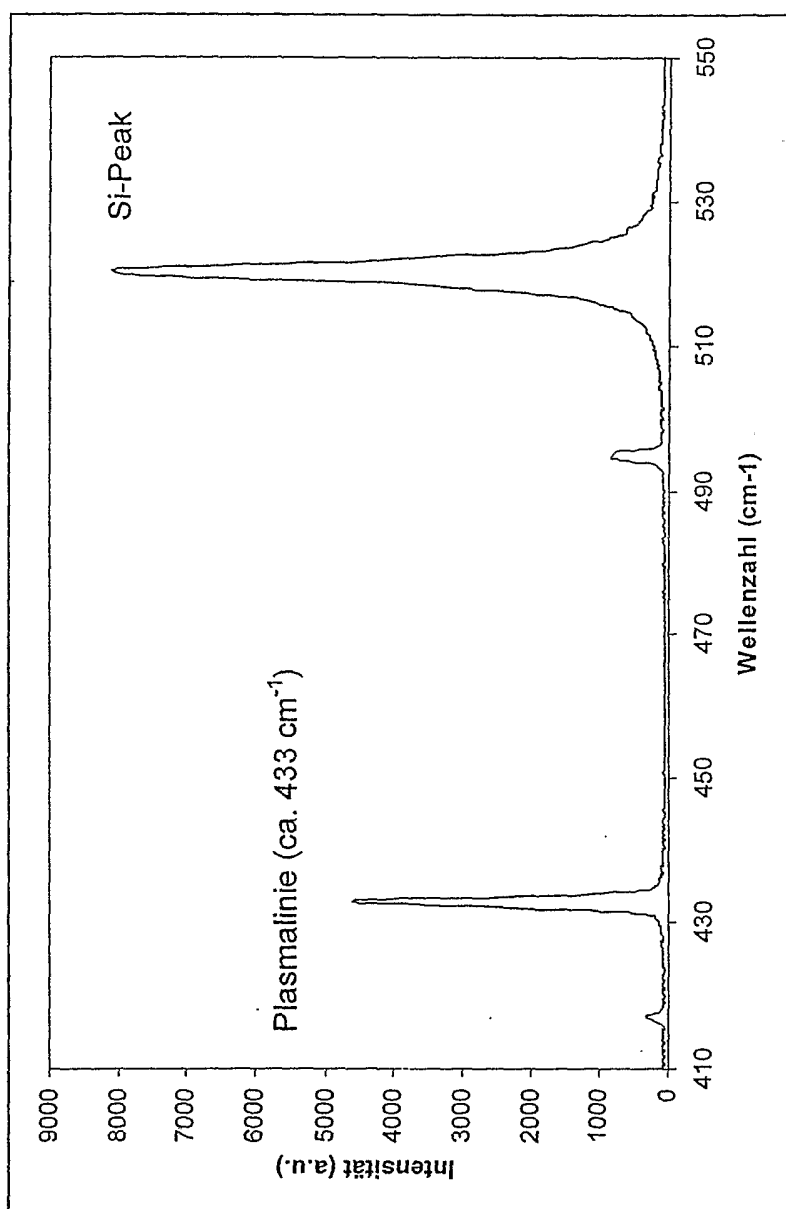


Fig. 13

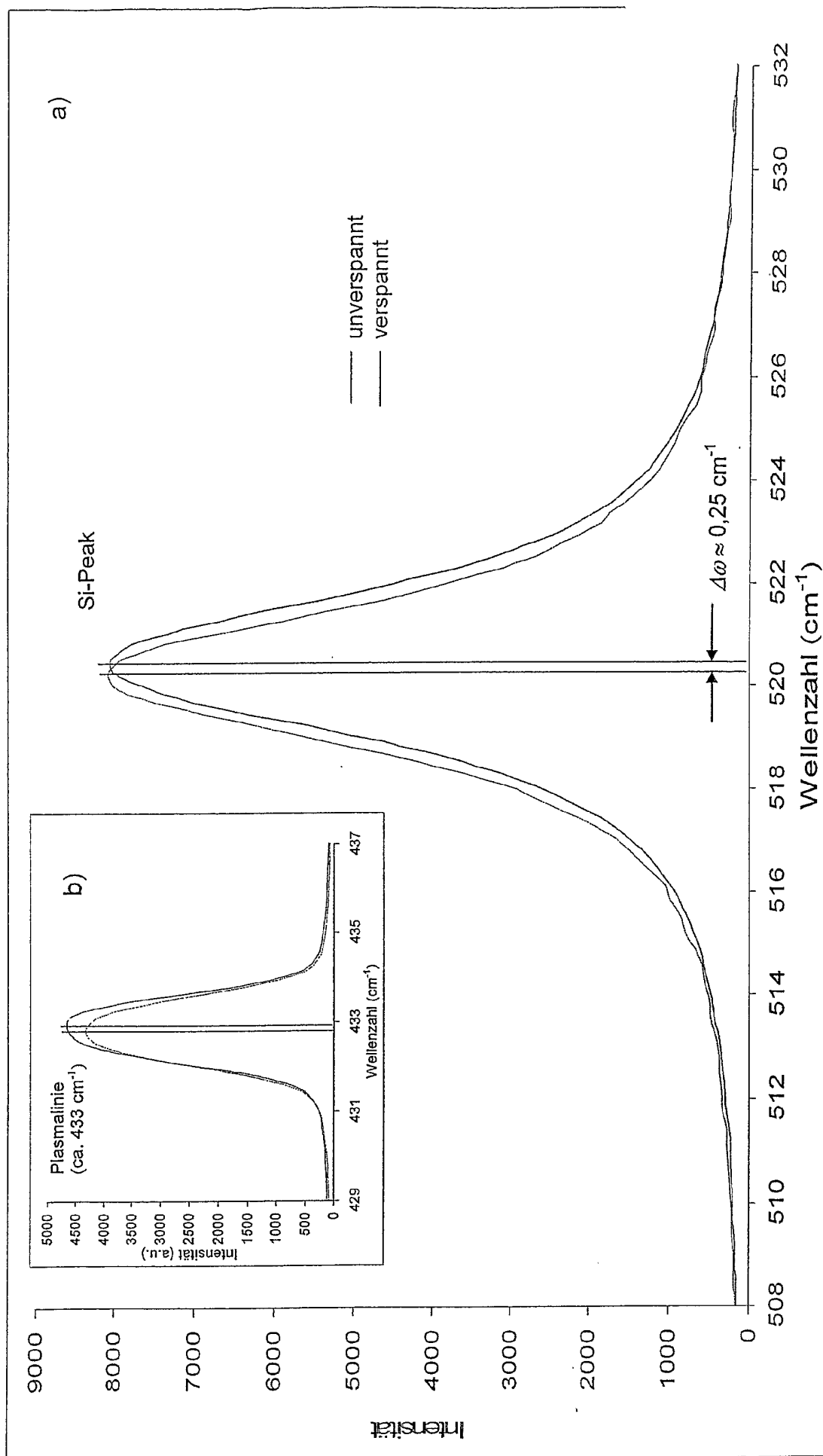


Fig. 14

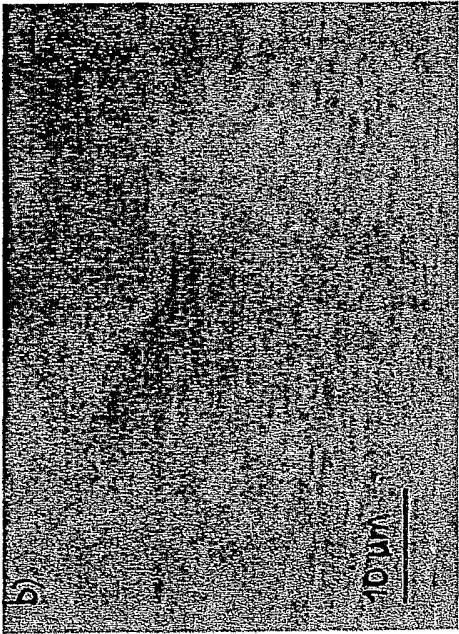
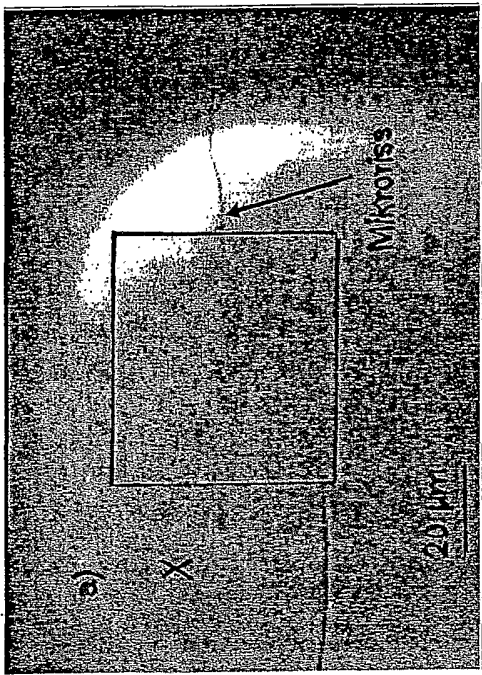
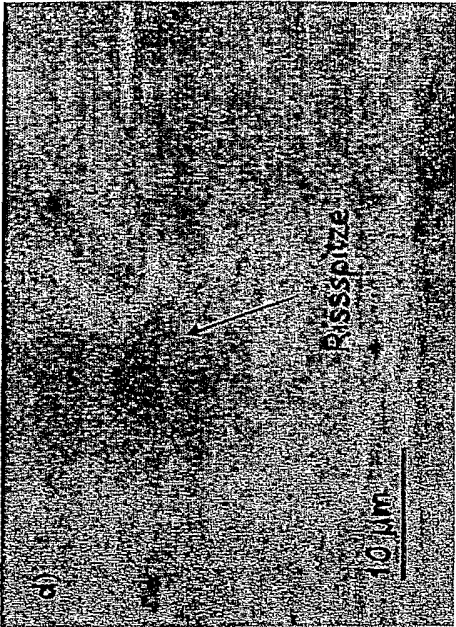
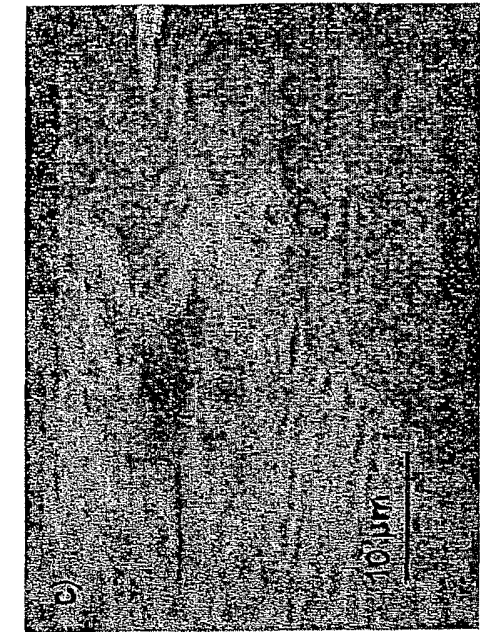


Fig. 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2005/001609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N21/65 G01L1/24 G01N21/21

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N G01L C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) & JP 2004 177133 A (FUJITSU LTD), 24 June 2004 (2004-06-24) abstract	1
Y A	----- US 4 802 760 A (INOUE ET AL) 7 February 1989 (1989-02-07) column 1, line 15 - line 57 column 3, line 33 - column 4, line 2; figures 1,2	1,3 8,9
Y A	----- US 4 802 760 A (INOUE ET AL) 7 February 1989 (1989-02-07) column 1, line 15 - line 57 column 3, line 33 - column 4, line 2; figures 1,2	1 9,10
Y A	----- US 4 787 740 A (INOUE ET AL) 29 November 1988 (1988-11-29) column 1, line 25 - column 2, line 2; figures 1,2	1 9,10
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 December 2005

Date of mailing of the international search report

20/12/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stuebner, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2005/001609

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 812 036 A (INOUE ET AL) 14 March 1989 (1989-03-14)	3
A	column 2, line 30 - line 61; figures 4,7,8	2,5,10
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 05, 31 May 1996 (1996-05-31) & JP 08 005471 A (HITACHI LTD), 12 January 1996 (1996-01-12)	3
A	abstract	2
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 235 (P-1732), 28 April 1994 (1994-04-28) & JP 06 026945 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 4 February 1994 (1994-02-04)	2,3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 250 (P-394), 8 October 1985 (1985-10-08) & JP 60 100728 A (NIPPON DENSHI KK), 4 June 1985 (1985-06-04)	1,3,9
	abstract	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2005/001609

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2004177133	A	24-06-2004	NONE	
US 4802760	A	07-02-1989	JP 2060897 C JP 7097081 B JP 63236945 A	10-06-1996 18-10-1995 03-10-1988
US 4787740	A	29-11-1988	FR 2594228 A1 GB 2186363 A JP 1951116 C JP 6072843 B JP 62184333 A	14-08-1987 12-08-1987 10-07-1995 14-09-1994 12-08-1987
US 4812036	A	14-03-1989	FR 2617969 A1 GB 2206688 A JP 1015640 A JP 1953300 C JP 6082098 B	13-01-1989 11-01-1989 19-01-1989 28-07-1995 19-10-1994
JP 08005471	A	12-01-1996	NONE	
JP 06026945	A	04-02-1994	NONE	
JP 60100728	A	04-06-1985	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2005/001609

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES G01N21/65 G01L1/24 G01N21/21		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) G01N G01L C23C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 12, 5. Dezember 2003 (2003-12-05) & JP 2004 177133 A (FUJITSU LTD), 24. Juni 2004 (2004-06-24) Zusammenfassung	1
Y		1,3
A		8,9
Y	US 4 802 760 A (INOUE ET AL) 7. Februar 1989 (1989-02-07)	1
A	Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 57 Spalte 3, Zeile 33 - Spalte 4, Zeile 2; Abbildungen 1,2	9,10
Y	US 4 787 740 A (INOUE ET AL) 29. November 1988 (1988-11-29)	1
A	Spalte 1, Zeile 25 - Spalte 2, Zeile 2; Abbildungen 1,2	9,10
-/--		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 13. Dezember 2005		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 20/12/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Stuebner, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2005/001609

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 812 036 A (INOUE ET AL) 14. März 1989 (1989-03-14)	3
A	Spalte 2, Zeile 30 - Zeile 61; Abbildungen 4,7,8	2,5,10
Y	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 05, 31. Mai 1996 (1996-05-31) & JP 08 005471 A (HITACHI LTD), 12. Januar 1996 (1996-01-12)	3
A	Zusammenfassung	2
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 018, Nr. 235 (P-1732), 28. April 1994 (1994-04-28) & JP 06 026945 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 4. Februar 1994 (1994-02-04)	2,3
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 009, Nr. 250 (P-394), 8. Oktober 1985 (1985-10-08) & JP 60 100728 A (NIPPON DENSHI KK), 4. Juni 1985 (1985-06-04)	1,3,9
	Zusammenfassung	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/001609

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2004177133 A	24-06-2004	KEINE	
US 4802760 A	07-02-1989	JP 2060897 C	10-06-1996
		JP 7097081 B	18-10-1995
		JP 63236945 A	03-10-1988
US 4787740 A	29-11-1988	FR 2594228 A1	14-08-1987
		GB 2186363 A	12-08-1987
		JP 1951116 C	10-07-1995
		JP 6072843 B	14-09-1994
		JP 62184333 A	12-08-1987
US 4812036 A	14-03-1989	FR 2617969 A1	13-01-1989
		GB 2206688 A	11-01-1989
		JP 1015640 A	19-01-1989
		JP 1953300 C	28-07-1995
		JP 6082098 B	19-10-1994
JP 08005471 A	12-01-1996	KEINE	
JP 06026945 A	04-02-1994	KEINE	
JP 60100728 A	04-06-1985	KEINE	