

Fortgeschrittenenpraktikum (SS 07)

Lehrstuhlversuch EI – Röntgenreflektometrie

Marco Lafrentz Philipp Leser

17.09.2007

Im durchgeführten Versuch sollen die Schichtdicke, Dispersion und Rauigkeit einer auf einem Siliziumwafer aufgetragenen Polystyrolprobe durch Messungen der Röntgenreflektivität ermittelt werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	2
1.1	Fresnel'sche Formeln	2
1.2	Zweischichtsystem	3
1.3	Paratt-Algorithmus	5
2	Versuchsdurchführung	9
3	Auswertung	10
3.1	Datenaufbereitung	10
3.2	Bestimmung der gesuchten Parameter	12
3.3	Diskussion	13
A	Anhang	15
A.1	Näherungsformel für die Fresnelreflektivität einer Grenzfläche . .	15
A.2	Literatur	15
A.3	Messdaten	15

1 Theorie

1.1 Fresnel'sche Formeln

Grundlegend für den durchgeführten Versuch sind die FRESNEL'schen Formeln, welche den Reflexions- und Transmissionsgrad (kurz R und T) von elektromagnetischen Wellen an einer Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes n_1 und n_2 angeben. Da zwischen senkrecht und parallel polarisierten Wellen unterschieden wird, gibt es vier verschiedene Formeln (hierin sind α der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Lot, β der Winkel zwischen ausfallendem Strahl und Lot):

$$T_s = \frac{2n_1 \cos \alpha}{n_1 \cos \alpha + n_2 \cos \beta}$$

$$R_s = \frac{n_1 \cos \alpha - n_2 \cos \beta}{n_1 \cos \alpha + n_2 \cos \beta}$$

$$T_p = \frac{2n_1 \cos \alpha}{n_2 \cos \alpha + n_1 \cos \beta}$$

$$R_p = \frac{n_2 \cos \alpha - n_1 \cos \beta}{n_2 \cos \alpha + n_1 \cos \beta}$$

Die Besonderheit von Röntgenstrahlung ist hierbei, dass Materie für sie einen Brechungsindex $n = 1 - \delta < 1$ aufweist. Zu erklären ist dies über das sogenannte LORENTZ-Modell. Ihm zu folge lautet die Dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ für Materialien, bei denen jedes Atomen $Z = \sum_i f_i$ Elektronen mit i unterschiedlichen Eigenfrequenzen ω_i und Dämpfungen Γ_i besitzt:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi n_0 e^2}{m_e} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_i}$$

Der Realteil aus $\sqrt{\epsilon}$ entspricht der Brechzahl n . Der sich ergebende Term

$$\frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2}$$

wird für Röntgenstrahlung ($\omega > \omega_i$) negativ und die Brechzahl $n < 1$. Daher kommt es an der Grenzfläche unterhalb eines kritischen Winkel α_c zu einer Totalreflektion.

Die Abweichung δ ist bei Röntgenstrahlung so gering, dass im weiteren $n_2 \approx n_1 \approx 1$ genähert wird und nicht mehr zwischen Polarisationen differenziert wird. Ohne diese Unterscheidung wird die Gesamtrefektivität $R_F = |R_{s,p}|^2$ für große Winkel zu:

$$R_F \approx \left(\frac{\alpha_c}{\alpha_i} \right)^2$$

Auf Grund des starken Abfalls der reflektierten Intensität ist in der Auswertung eine halblogarithmische Darstellung sinnvoll.

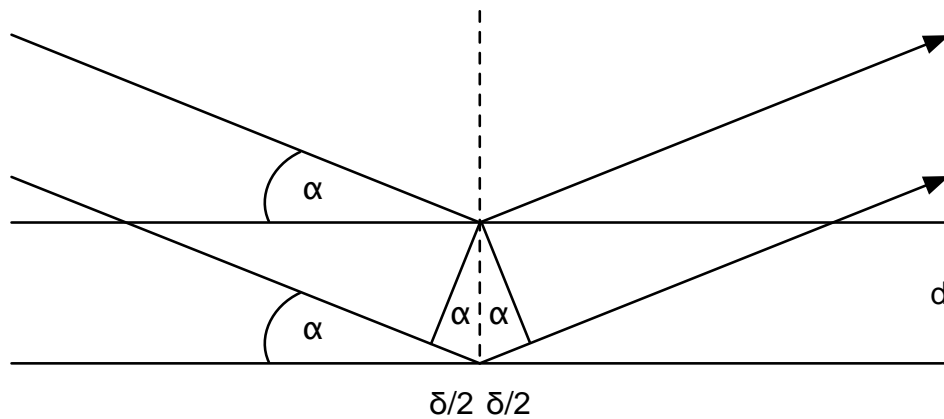


Abbildung 1: Skizze zur Herleitung der Formel für die Schichtdicke.

1.2 Zweischichtsystem

Für die folgende Auswertung ist hier eine Formel herzuleiten, die die Winkeldifferenz zwischen zwei KIESSING-Minima mit der Schichtdicke in Beziehung setzt. KIESSING-Ringe sind Modulationen der Reflektionskurve bedingt durch Interferenz der reflektierten Strahlung. Grundsätzlich entstehen Minima, wenn der Phasenunterschied genau ein ungerades Vielfaches der Wellenlänge ist. Geometrisch sieht man (Abbildung 1) für den Gangunterschied bei den beiden Schichten:

$$\delta = 2d \sin \alpha$$

Die Differenz der Gangunterschiede wird so zu:

$$\delta_n - \delta_{n-1} = 2d \sin \alpha_n - 2d \sin \alpha_{n-1}$$

Für die linke Seite kann man nun allgemein die ungeraden Vielfachen der Wellenlänge einsetzen:

$$[2n - 1] \frac{\lambda}{2} - [2(n - 1) - 1] \frac{\lambda}{2}$$

Nach der Kleinwinkelnäherung $\sin \alpha \approx \alpha$:

$$\begin{aligned} \lambda &\approx 2d [\alpha_n - \alpha_{n-1}] \\ &= 2d \Delta \alpha_i \end{aligned}$$

Hiermit ist die gesuchte Formel hergeleitet. Ausgedrückt mit der Differenz des Wellenvektorübertrags:

$$\begin{aligned} d &\approx \frac{\lambda}{2 \Delta \alpha_i} \\ &= \frac{2\pi}{\Delta q_z} \end{aligned}$$

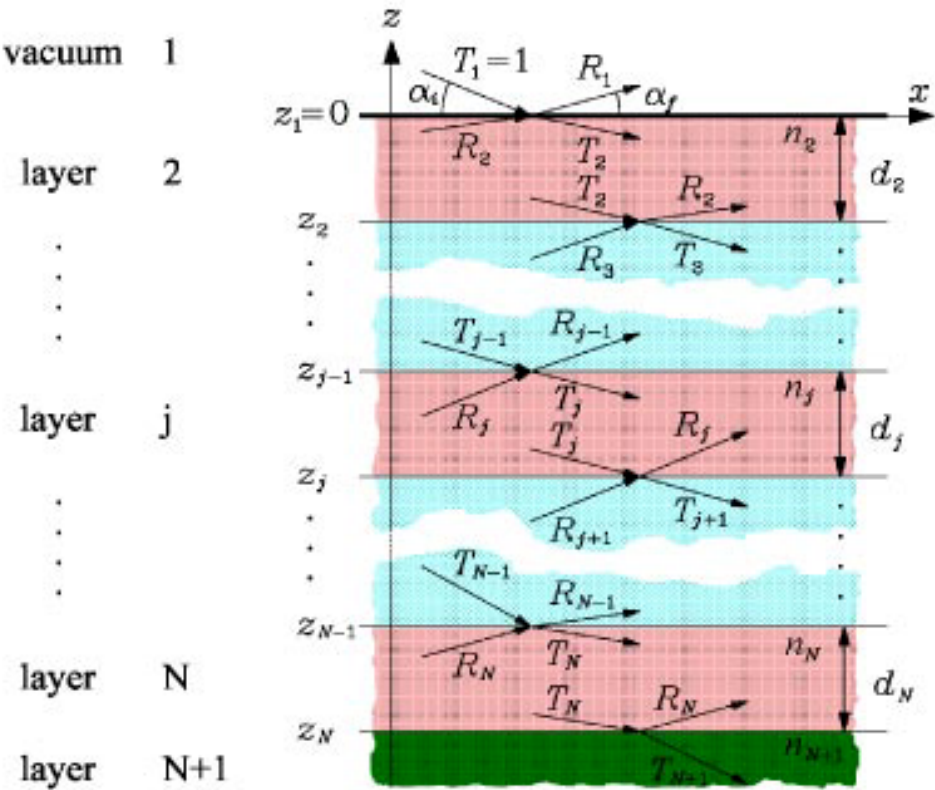


Abbildung 2: Vielschichtensystem schematisch dargestellt.

1.3 Paratt-Algorithmus

Wird ein Mehrschichtsystem betrachtet, so wird die Reflektivität des Systems durch Überlagerung der unterschiedlichen Brechungsindizes komplizierter. Der PARATT-Algorithmus stellt hier einen rekursiven Lösungsansatz dar. Mit der FRESNEL-Reflektivität $r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}}$ an der Grenzfläche j und der z -Komponente $k_{z,j} = k \sqrt{(n_j^2 - \cos^2 \alpha_i)}$, berechnet der Algorithmus das Verhältnis der Amplituden nach

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = e^{-2ik_{z,j}z_j} \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1}e^{2ik_{z,j+1}z_j}}{1 + r_{j,j+1}X_{j+1}e^{2ik_{z,j+1}z_j}}$$

Im darzustellenden System ist die Schichtzahl $N = 2$, wobei das Vakuum und das Substrat unendlich dick sind. Als Startwert für $N + 1 = 3$ erhält man somit

$$X_3 = 0.$$

Das weitere Einsetzen liefert für die Schichten:

$$\begin{aligned} X_2 &= \exp(-2ik_{z,2}z_2) \cdot \frac{r_{2,3} + 0}{1 + 0} \\ &= \exp(-2ik_{z,2}z_2) \\ X_1 &= \exp(-2ik_{z,1}z_1) \cdot \frac{r_{1,2} + \exp(-2ik_{z,2}z_2) \exp(2ik_{z,2}z_1)}{1 + r_{1,2} \exp(-2ik_{z,2}z_2) \exp(2ik_{z,2}z_1)} \\ &= \frac{r_{1,2} + \exp(-2ik_{z,2}z_2)}{1 + r_{1,2} \exp(-2ik_{z,2}z_2)} \end{aligned}$$

Man kann diesen Algorithmus im Computer realisieren, was in diesem Protokoll mit GNU Octave geschieht. Ein geeignetes Script findet sich in der Versuchsanleitung. Die Abbildung 3 zeigt eine grafische Darstellung der Reflektivität in diesem Beispiel.

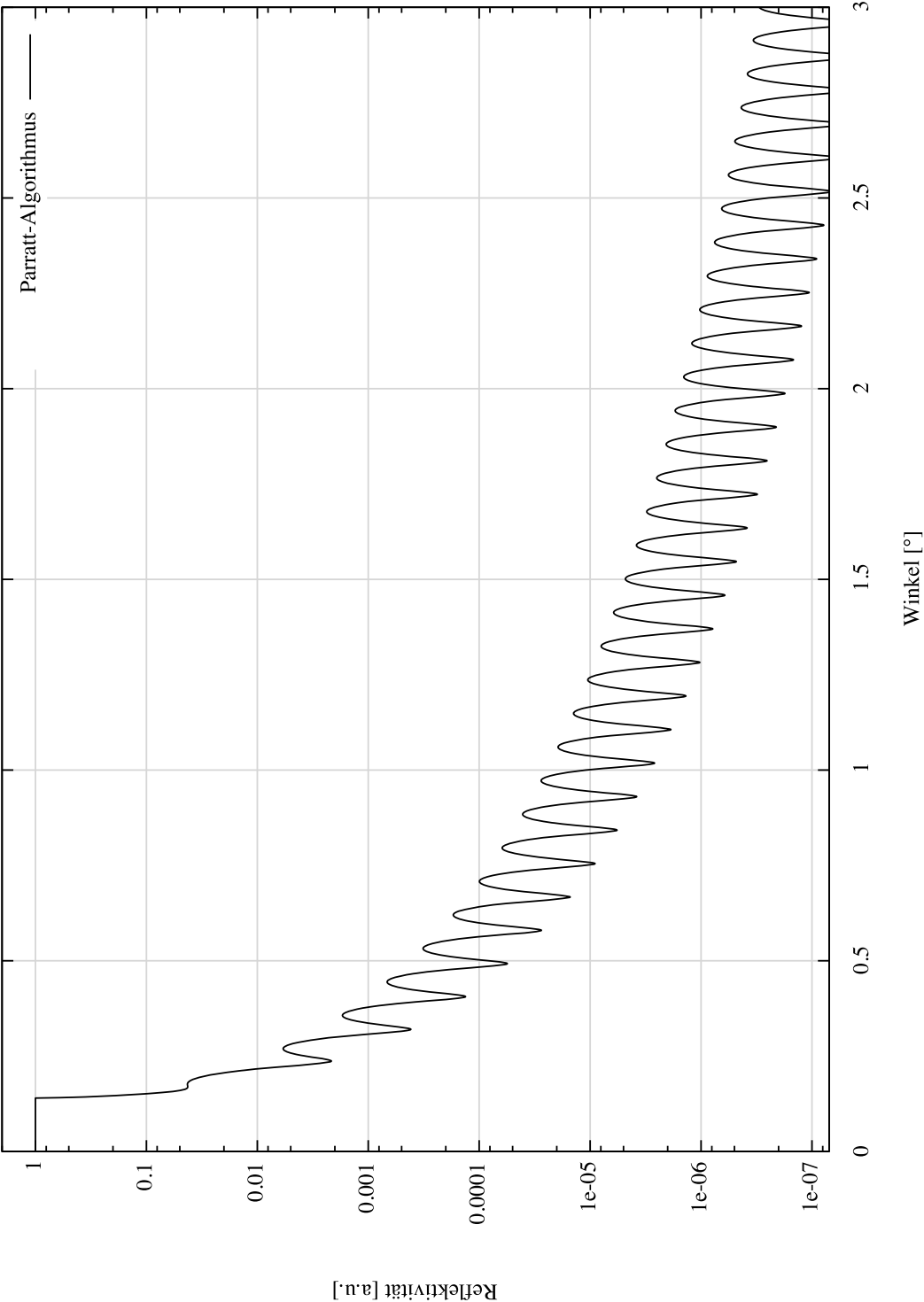


Abbildung 3: Reflektivität eines Systems aus dünner Schicht (hier 500 Å) und einem unendlich dicken Substrat, berechnet mit dem Parratt-Algorithmus.

Man kann das bereits demonstrierte Beispiel eines Systems aus einer dünnen Schicht auf einem Substrat um das Konzept der Rauigkeit σ erweitern. Hierzu werden die Fresnelkoeffizienten modifiziert:

$$r_{j,j+1}^{\sigma} = r_{j,j+1} \cdot \exp(-2k_{z,j}k_{z,j+1}\sigma_j^2)$$

Geht man zum Beispiel von einer Substratrauigkeit von $\sigma = 6\text{\AA}$ aus, so erhält man bei ansonsten gleichen Parametern des vorherigen Beispiels eine modifizierte Reflektivitätskurve, die in Abbildung 4 dargestellt ist. Man erkennt in der Abbildung deutlich, dass die Kurve durch die Rauigkeit gedämpft wird, also schneller abfällt. Noch etwas deutlicher wird der Unterschied, wenn man die

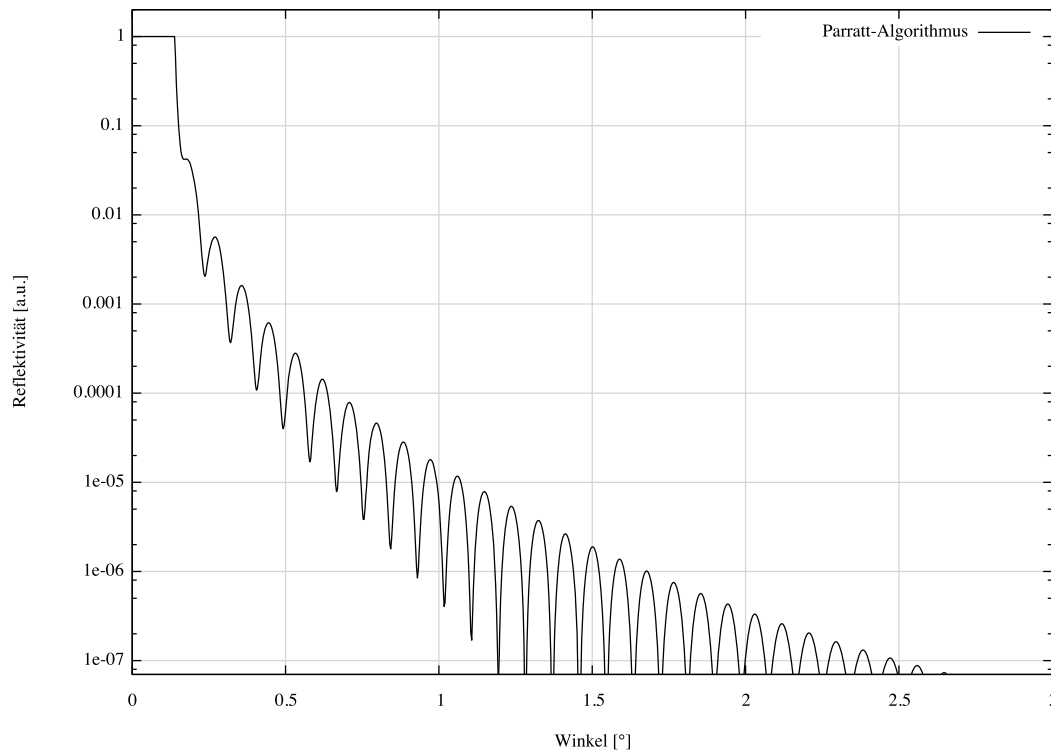


Abbildung 4: Reflektivität eines Systems aus dünner Schicht (hier 500\AA) und einem unendlich dicken Substrat, berechnet mit dem Parratt-Algorithmus. In diesem Plot ist die Rauigkeit des Substrats berücksichtigt.

Schicht weglässt und nur das Substrat untersucht: Es wird also jetzt ein System betrachtet, das nur aus dem Substrat und der Luftschicht besteht. Das Substrat hat den Brechungsindex $1 - 1 \cdot 10^{-6}$ und es soll die Reflektivität für die Rauigkeiten $\sigma = 0\text{\AA}$ und $\sigma = 6\text{\AA}$ berechnet werden. Der Parratt-Algorithmus für $N = 1$, also eine Grenzschicht, führt hierbei auf $X_1 = r_{1,2}$, wobei der Koeffizient mit $\exp(-2k_{z,1}k_{z,2}\sigma^2)$ multipliziert wird. In der Abbildung 5 erkennt man deutlich, dass die Reflektivität bei einem rauen Substrat bei größeren Winkel deutlich schneller abfällt, was durch die diffusen Reflexionen erklärt werden kann.

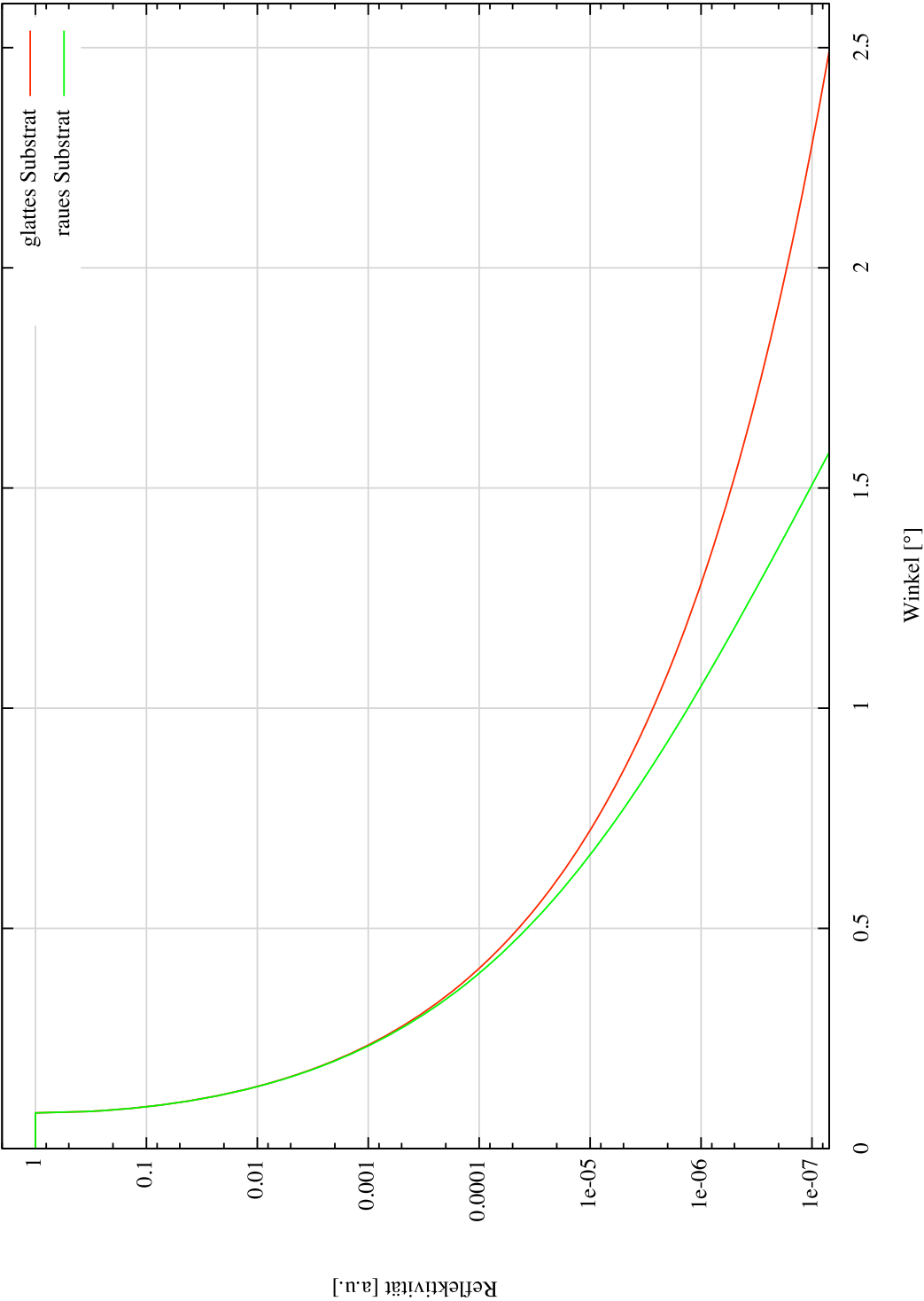


Abbildung 5: Vergleich der Reflektivität eines glatten und eines rauhen Substrats. Man erkennt deutlich den schnelleren Reflektivitätsabfall beim rauhen Substrat.

2 Versuchsdurchführung

Bei diesem Versuch wird mit einem Labordiffrakometer D8 der Firma BRUKER-AXS gearbeitet. Zu Beginn wird eine Polystyrolprobe auf einem Siliziumsubstrat mittig auf der Probenhalterung platziert. Nach Möglichkeit sollte bei kleinen Winkeln der gesamte Strahl abgedeckt werden. Für möglichst gute Ergebnisse werden mittels Detektorscans Röntgenröhre und Detektor so eingestellt, dass ihre Ausgangsposition am Maximum der $K_{\alpha 1}$ -Linie liegen. Für eine optimale Positionierung der Probe sind nun noch z-Scans und Rockingscans notwendig. Mittels der z-Scans wird die vertikale Position so angepasst, dass die Hälfte der Intensität des Röntgenstrahls auf die Probe trifft. Die Rockingscans nehmen bei konstantem Winkel zwischen Detektor und Röhre bei gemeinsamer Drehung um die Probe eine Intensitätsverteilung auf. Ihr Zweck ist es mögliche Unebenheiten in der Probenoberfläche korrigieren zu können. Dies geschieht indem man die Position der Probe so anpasst, dass die zu sehende Verteilung ein möglichst symmetrisches Dreieck bildet. Da beide Änderungen nicht unabhängig von einander sind, müssen sie abwechselnd wiederholt werden, bis eine optimale Justierung erreicht ist. Anschließend kann mit der eigentlichen Messung begonnen werden. Sie wird in einem Winkelbereich zwischen 0° und 3° vorgenommen, wobei sich Detektor und Röhre so bewegen, dass der Detektor immer im Maximum des reflektierten Strahls liegt. Als letztes wird zur Bereinigung um den Untergrund ein diffuser Scan durchgeführt, d.h. die Messung wird bei einem Winkelversatz von $0,1^\circ$ zwischen Röntgenröhre und Detektor wiederholt.

3 Auswertung

Die vom Diffraktometer aufgenommenen Messkurven werden zunächst bereinigt und danach zum Anpassen einer mit dem Parratt-Algorithmus berechneten Theoriekurve benutzt. Die Parameter dieser Anpassung liefern die gesuchten Messgrößen Schichtdicke, Dispersion und Rauigkeit.

3.1 Datenaufbereitung

Zur Aufbereitung der Daten werden folgende Schritte durchgeführt:

Berücksichtigung des diffusen Scans. Neben der eigentlichen Reflektivitätsmessung wird eine diffuse Messung durchgeführt, bei der der Detektor um 0.1° gegenüber dem Einfallswinkel verschoben wird. Der so gemessene Untergrund wird von den Messdaten des Reflektivitätsscans subtrahiert.

Der Einfluss des Geometriefaktors. Unterhalb eines bestimmten Winkels α_g deckt der Röntgenstrahl eine Fläche ab, die größer als die Probe ist, wodurch die Intensität verringert wird. Der Einfallswinkel, unterhalb dessen der Geometriefaktor berücksichtigt werden muss ist

$$\alpha_g = \arcsin\left(\frac{d_0}{D}\right).$$

Hierbei bezeichnet $d_0 = 0.1$ mm die Strahlhöhe und $D = 30$ mm die Ausdehnung der Probe. Man erhält so einen Winkel von

$$\alpha_g = 0.190986^\circ.$$

Durch den winkelabhängige Geometriefaktor $G(\alpha) = \frac{D \sin \alpha}{d_0}$ werden nun alle Messpunkte unterhalb des errechneten Grenzwinkels dividiert. Man erhält durch diesen Vorgang ein annähernd flaches Plateau für die Reflektivität im Winkelbereich der Totalreflexion.

Normierung. Schlussendlich wird das Plateau unterhalb der kritischen Winkel als Lage des Eins-Niveaus festgelegt. Da dieser Bereich auch nach Korrektur des Geometriefaktors nicht perfekt flach ist, wird ein Mittelwert für die Normierung benutzt. Die Daten sind nun vergleichbar mit durch den Parratt-Algorithmus erstellten Theoriedaten.

Die folgende Abbildung 6 zeigt die unkorrigierten Messwerte, die Messwerte des diffusen Scans sowie die für die weitere Auswertung benutzte korrigierte Kurve. Ein durch die nicht perfekte Kalibrierung der Messapparatur bedingter steiler Anstieg der Kurve bei sehr kleinen Winkeln (unter 0.04°) wird abgeschnitten, da er für die Auswertung nicht weiter relevant ist.

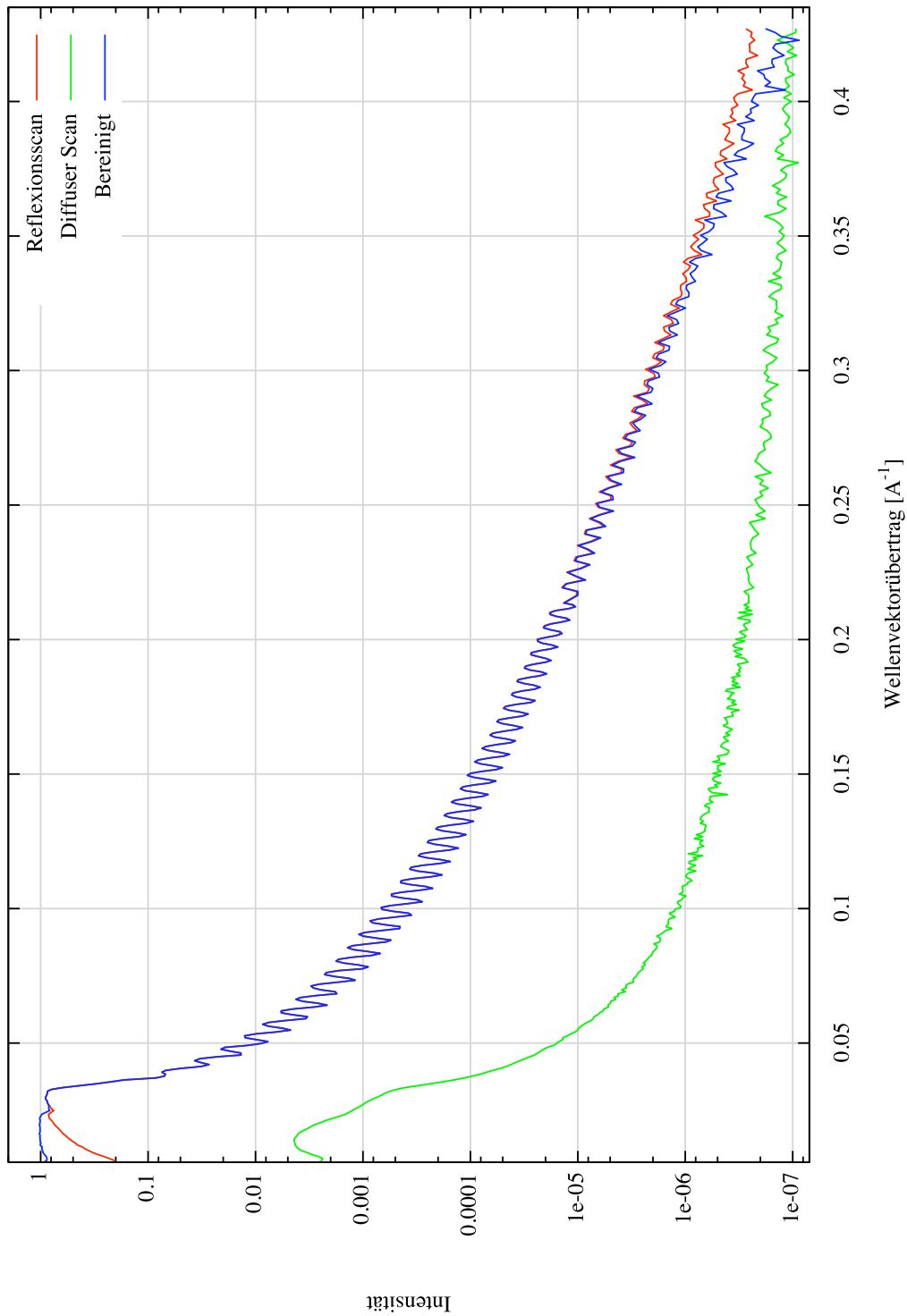


Abbildung 6: Der Plot zeigt die unkorrigierten Messwerte, den diffusen Scan, sowie die korrigierten Messwerte, bei denen der Geometriefaktor berücksichtigt wurde und der diffuse Scan subtrahiert wird.

3.2 Bestimmung der gesuchten Parameter

Unter Benutzung des Parratt-Algorithmus soll eine Theoriekurve berechnet werden, die möglichst gut mit den Messwerten übereinstimmt, wodurch die gesuchten Parameter bestimmt werden. Für die Ermittlung eines geeigneten Startwerts für die Schichtdicke wird der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Kiessig-Minima genutzt. Es gilt die Formel

$$z_2 = \frac{2\pi}{\Delta q_z},$$

wobei Δq_z der Abstand zwischen den Minima der Kiessing-Fringes als Wellenvektorübertrag ist. Diese Überlegungen führen zu einem ungefähren Startwert von

$$z_2^{\text{geschätzt}} = 1298 \text{ \AA}.$$

Die anderen Parameter werden basierend auf den Startwerten des `Octave-Scripts` in der Anleitung nacheinander angepasst. Der Empfehlung in der Anleitung folgend wird zunächst der Parameter n_3 , also die Dispersion des Substrats variiert, da dieser die Position der Kante in der Kurve entlang der x -Achse verschiebt. Anschließend kann man die Dispersion der Schicht sowie die Schichtdicke und die Dämpfungen anpassen. Insbesondere die Dämpfungen und die Dispersion der Schicht können recht genau bestimmt werden: Die Dämpfungsparameter äußern sich in der Stärke des Abfalls der Kurve im großen Winkelbereich sowie in der Abnahme der Höhe der Oszillationen. Beides kann man gut im Plot ablesen. Die Dispersion der Schicht äußert sich in der Höhe der Oszillationen entlang der gesamten Kurve und kann ebenfalls recht genau angepasst werden. Die Schichtdicke ist etwas komplizierter: Sie bestimmt die Dichte der Oszillationen. Eine perfekte Anpassung entlang der gesamten Kurve kann nicht erreicht werden. Es bietet sich hier an, in der Nähe des oben bestimmten Startwertes zu bleiben und eine gute Anpassung auf einem möglichst großen Winkelbereich anzustreben.

Da der Anpassung der Parameter eine manuelle Abschätzung zu Grunde liegt, ist eine verlässliche Angabe der Ungenauigkeiten schwer möglich. Die hinter den Parametern angegebenen Ungenauigkeitsintervalle sind in diesem Sinne als Intervalle zu verstehen, in denen eine Änderung der Parameter keine sichtbare Verschlechterung der Anpassung hervorruft.

Die bestmögliche Anpassung führt schließlich zu den folgenden Parametern:

$$\begin{aligned} \text{Dispersion Luft: } n_1 &= 1 \\ \text{Dispersion Schicht: } n_2 &= 1 - [1.5 \pm 0.1] \cdot 10^{-6} \\ \text{Dispersion Substrat: } n_3 &= 1 - [7.9 \pm 0.2] \cdot 10^{-6} \\ \text{Rauigkeit Schicht: } \sigma_1 &= [6.2 \pm 0.8] \cdot 10^{-10} \\ \text{Rauigkeit Substrat: } \sigma_2 &= [3.5 \pm 0.1] \cdot 10^{-10} \\ \text{Schichtdicke: } z_2 &= [1261 \pm 3] \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die grafische Darstellung der Messwerte und der Theoriekurve im Vergleichsplot ist in der Abbildung 7 zu finden. Es ist kaum möglich, Parameter zu finden, die eine sehr gute Anpassung über den gesamten Winkelbereich erreichen.

Die gewählten Parameter passen die Theoriekurve insbesondere in den kleinen Winkelbereichen gut an.

3.3 Diskussion

Die Qualität der Ergebnisse hängt maßgeblich vom Augenmaß beim Anpassen der theoretischen Parameter ab, was die Genauigkeit sofort reduziert. Die oben angegebenen Ungenauigkeitsintervalle zeigen jedoch, dass nicht alle Parameter gleich ungenau bestimmt werden können. Die Rauigkeits- und Schichtdickenparameter hängen von der benutzten Probe ab und können somit nicht mit Literaturwerten verglichen werden. Die Genauigkeit der Rauigkeitsparameter leidet insbesondere unter den bei großen Winkeln schlechter werdenden Messdaten, was vor allem bei der Bestimmung der Schichtrauigkeit problematisch ist, wie auch das angegebene Unsicherheitsintervall zeigt.

Die bestimmten Dispersionen können mit den Literaturangaben aus der Versuchsanleitung verglichen werden. Hierbei zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der Substratdispersion aus der Messung und der Literatur. Bei einem Literaturwert von $\delta_3^{\text{lit}} = 7.6 \cdot 10^{-6}$ zeigt sich eine Abweichung von $0.3 \cdot 10^{-6}$ bzw. etwa 4%.

Die Abweichung der gemessenen Schichtdispersion vom Literaturwert ist sehr groß. In der Anleitung wird von $\delta_2^{\text{lit}} = 3.5 \cdot 10^{-6}$ ausgegangen, was verglichen mit dem gemessenen $[1.5 \pm 0.1] \cdot 10^{-6}$ eine Abweichung von über 130 % ausmacht. Wählt man als Startwert für die Schichtdispersion den Literaturwert und versucht, eine Anpassung zu erreichen, wobei dieser Wert nur gering variiert werden soll, gelingt dies durchweg nicht. Wie oben aufgeführt, hat jeder Parameter eine distinkte, deutlich sichtbare Auswirkung auf die Form der Kurve. Der Literaturwert für die Dispersion führt zu deutlich höheren Oszillationen, die insgesamt tiefer liegen. Durch Variation der anderen Parameter lässt sich dies nicht ausgleichen; es ist nicht möglich, die Theoriekurve anzupassen.

Da die anderen Parameter in der ursprünglichen Anpassung realistische Größenordnungen haben und eine gute Anpassung der Kurve möglich ist, liegt der Schluss nahe, dass die Messung an sich nicht fehlerhaft ist. Nimmt man die große Abweichung der Schichtdispersion hin, so lässt sie sich evtl. durch eine Verunreinigung der Probe erklären. Es könnte also vielleicht ein anderes Material als Polystyrol gemessen worden sein.

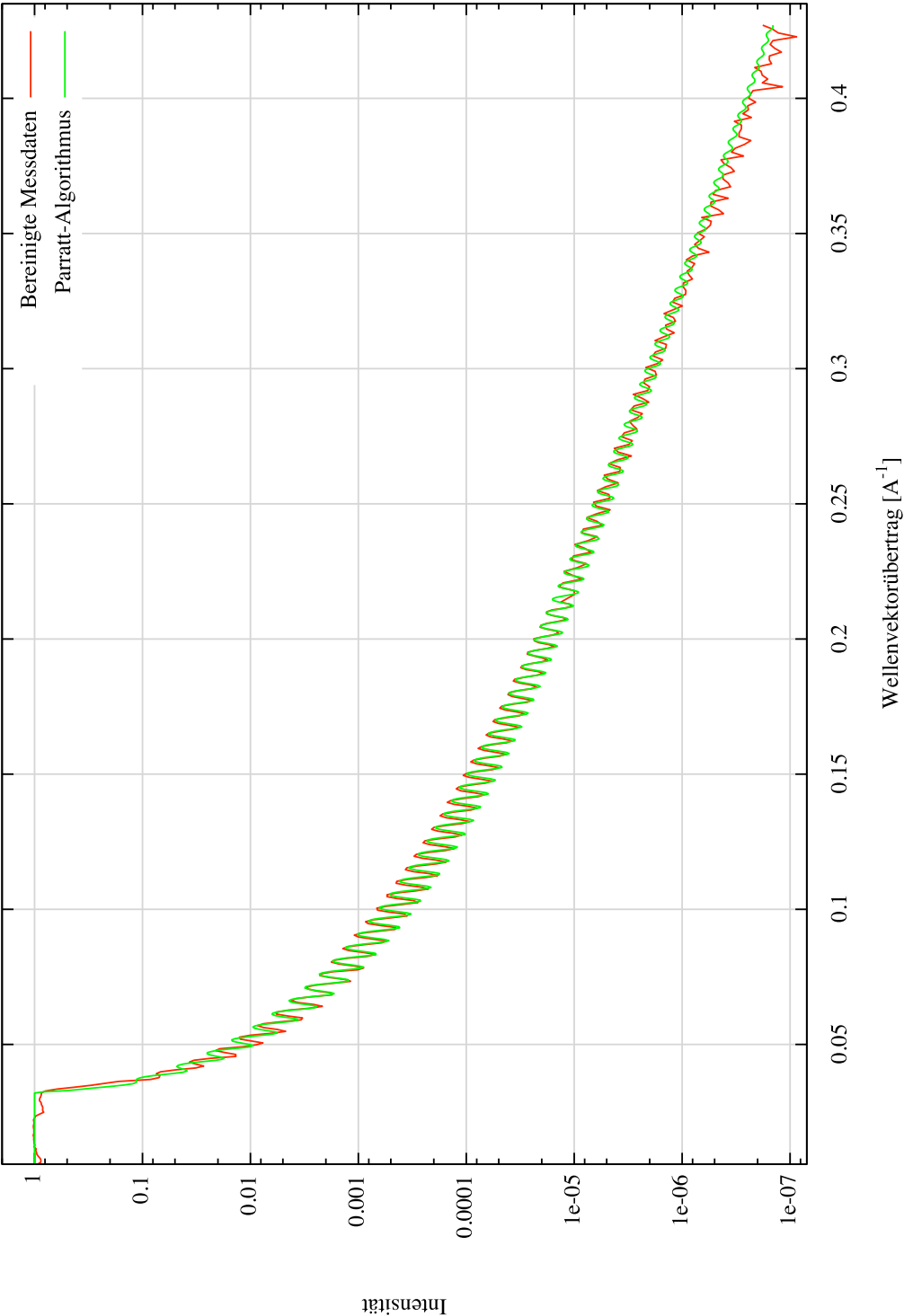


Abbildung 7: An die Messwerte angepasste Theoriekurve aus dem Parratt-Algorithmus.

A Anhang

A.1 Näherungsformel für die Fresnelreflektivität einer Grenzfläche

$$r = \frac{k_{i,z} - k_{t,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} = \frac{k_{i,z}^2 - k_{t,z}^2}{(k_{i,z} + k_{t,z})^2}$$

mit $k_{i,z} = k \sin \alpha_i$

und $k_{t,z} = k \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha_i}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow r &= \frac{k^2 \sin^2 \alpha_i - k^2 n^2 + k^2 \cos^2 \alpha_i}{(k \sin \alpha_i + k \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha_i})^2} \\ &= \frac{1 - n^2}{(\sin \alpha_i + \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha_i})^2} \end{aligned}$$

mit $n = \cos \alpha_c$

$$r = \frac{1 - \cos^2 \alpha_c}{(\sin \alpha_i + \sqrt{\cos^2 \alpha_c - \cos^2 \alpha_i})^2}$$

Kleinwinkelnäherung bis 2.Ordnung:

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2}$$

$$\sin x = x$$

$$\Rightarrow r \approx \frac{1 - \left(1 - \frac{\alpha_c^2}{2}\right)^2}{\left(\alpha_i + \sqrt{\left(1 - \frac{\alpha_c^2}{2}\right)^2 - \left(1 - \frac{\alpha_i^2}{2}\right)^2}\right)^2}$$

$$r \approx \frac{\alpha_c^2}{\left(\alpha_i + \sqrt{\alpha_i^2 - \alpha_c^2}\right)^2}$$

mit $\alpha_i > 3\alpha_c$

$$\Rightarrow r \approx \frac{\alpha_c^2}{(2\alpha_i)^2}$$

$$R = |r|^2$$

$$\Rightarrow R \approx \left(\frac{\alpha_c}{2\alpha_i}\right)^4$$

A.2 Literatur

[1] Versuchsanleitung

http://e1.physik.uni-dortmund.de/elanew/homepage_e1/lehre/praktikum/Roentgenreflektometrie_Versuch.pdf

A.3 Messdaten

Messdaten liegen in digitaler Form vor.