

Durchführung: 8.11.2019

1. Abgabe: 16.11.2019

2. Abgabe: XX.12.2019

PRAKTIKUMSPROTOKOLL V44

RÖNTGENREFLEKTOMETRIE

Anneke Reinold¹,
Paul-Simon Blumenkamp²

¹anneke.reinold@tu-dortmund.de

²paul-simon.blumenkamp@tu-dortmund.de

1 Einleitung

Eine weit verbreitete und für die Untersuchung von Oberflächen vielseitige Methode ist die Röntgenreflektometrie. In diesem Versuch wird ein Siliziumwafer untersucht, auf dem mittels des Spin-Coating-Verfahrens ein dünner Polystyrolfilm aufgebracht wurde. Hierbei soll die Dichte, die Rauigkeit und die Schichtdicke eben solches untersucht werden.

2 Theorie

2.1 Grundlagen

Brechung findet statt, wenn eine elektromagnetische Welle mit einem elektrischen Feldvektor $\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 e^{i\vec{k}\vec{r}}$ von einem Medium in ein anderes ($n_2 = n \neq 1$) wechselt. Für den Bereich der Röntgenstrahlung liegt die Wellenlänge zwischen $\lambda = 0,1 \text{ \AA}$ und $\lambda = 10 \text{ \AA}$; der Brechungsindex kann als

$$n = 1 - \delta + i\beta$$

geschrieben werden. Der Korrekturterm δ liegt in der Größenordnung 10^{-6} . β beschreibt die Absorption und liegt bei der für diesen Versuch genutzten Strahlungsenergie von $E = 8 \text{ keV}$ in einer Größenordnung von 10^{-7} . Somit ist der Realteil des Brechungsindex für Röntgenstrahlung immer kleiner als 1. Dies ermöglicht das Ausnutzen der auftretenden äußeren Totalreflexion. Aus dem Snelliusschen Brechungsgesetz

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\cos(\alpha_t)}{\cos(\alpha_i)} \quad \text{mit } (n_1 = n_{\text{vak}} = 1)$$

und einer idealisierten Annahme, dass es sich um homogene Schichten handelt, ergibt sich ein kritischer Winkel, unter dem die Totalreflexion auftritt. Wird von kleinen Winkeln ausgegangen, so tritt diese bei $\alpha_C \approx \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{r_e \rho}{\pi}}$ auf. λ ist die Wellenlänge der Strahlung, ρ die Elektronendichte des Materials und r_e der Elektronenradius.

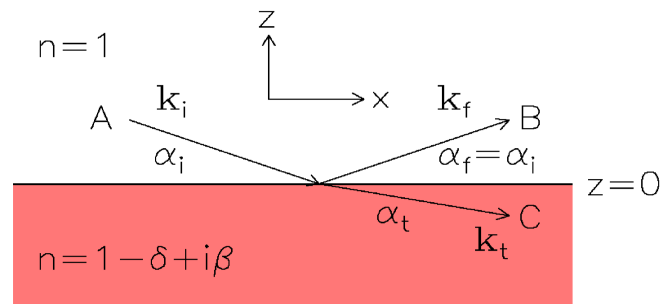


Abbildung 1: Schematische Darstellung für die Reflexion und Transmission einer elektromagnetischen Welle unter Einzeichnung aller bereits benannten Größen, die diesen Zusammenhang für die Brechung beschreiben [anleitung].

Wird im Allgemeinen eine solche Reflektivität beschrieben, so muss stets die Polarisation des einfallenden Lichts berücksichtigt werden. Den physikalischen Zusammenhang beschreiben die Fresnel-Formeln. Unter der Annahme, dass mit s-polarisierter Strahlung gearbeitet wird, ergibt sich

$$r_S = \frac{B}{A} = \frac{k_{i,z} - k_{t,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} \quad (1)$$

$$t_S = \frac{C}{A} = \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}}. \quad (2)$$

Hierbei sind $k_{i,z} = k \sin(\alpha_i)$ und $k_{t,z} = nk \sin(\alpha_t) = k \sqrt{n^2 - \cos^2(\alpha_i)}$ mit der Wellenzahl $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Eine Unterscheidung bei Röntgenstrahlung zwischen den Polarisationsrichtungen s und p sind nicht nötig, da der Unterschied in den Fresnel-Gleichungen aufgrund von $n_2 \approx n_1$ vernachlässigbar klein ist. Da die Intensität I proportional zum Betragsquadrat der Feldstärke ist, wird das Verhältnis zwischen der Intensität der reflektierten I_R und der einfallenden Strahlung I_0 durch

$$R = \frac{I_R}{I_0} = |r|^2 \quad (3)$$

angegeben. Die Fresnelreflektivität ist für Röntgenstrahlung und für $\alpha_i > 3\alpha_c$ näherungsweise

$$R_F = \left(\frac{\alpha_c}{2\alpha_i} \right)^4. \quad (4)$$

2.2 Mehrschichtsysteme

Wie für diesen Versuch wichtig, wird in diesem Kapitel näher auf den Umgang mit Mehrschichtsystemen eingegangen. Wie vorliegend wird dies näher an einer Polystyrolschicht auf einem Siliziumsubstrat erläutert. Eine Darstellung, wie sich die Reflektivität bei einem solchen Schichtsystem verhält, ist in Abb.2 dargestellt. Zu sehen ist die aufgetragene Reflektivität bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Vergrößert dargestellt wird der Bereich, bei dem zwei Totalreflektionen erkennbar sind. Eben diese für das Silizium und für den Polystyrolfilm. Über diesen Winkel hinaus kommt es zu dem erwartbaren Abfall der Reflektivität. Oszillationen treten aufgrund der konstruktiven und destruktiven Interferenz durch die Grenzflächen der beiden Schichten auf. Diese Oszillationen werden Kiessig-Oszillationen genannt. Für ein Interferenzminimum muss der Gangunterschied ein ungerades Vielfaches von $\frac{\lambda}{2}$ sein und es gilt

$$d = \frac{\lambda}{2\alpha_i} = \frac{2\pi}{q_z}, \quad (5)$$

wobei für den Wellenvektorübertrag $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ gilt.

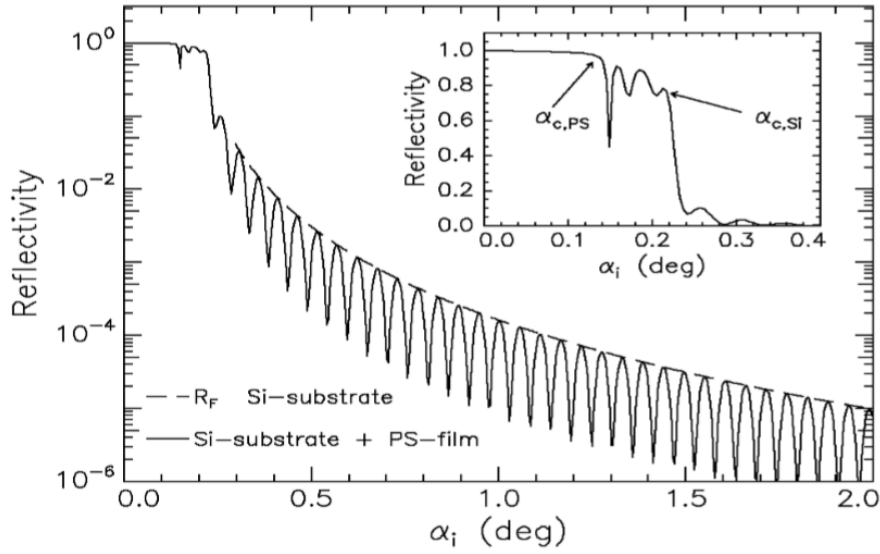


Abbildung 2: Röntgenreflektivität R gegen den Einfallswinkel der Strahlung α_i aufgetragen für ein Beispiel einer Polystyrolschicht auf einem Siliziumwafer [anleitung].

Wenn ein Mehrschichtsystem untersucht wird, müssen die jeweiligen Effekte an jeder einzelnen Grenzschicht berücksichtigt werden. Somit kommt es zu Mehrfachreflexionen mit einem reflektierten und einem transmittierten Anteil. Um dies auswerten zu können, bedient man sich des Parratt-Algorithmus. Dieser ist ein iteratives Vorgehen, um ein Mehrschichtsystem zu beschreiben und numerisch auswerten zu können. Eine Darstellung eines solchen Mehrschichtsystems ist in Abb.3 zu sehen. Als Startpunkt der Iteration wird die unterste Schicht gewählt, wo die transmittierte Welle an keiner weiteren Schicht reflektiert wird und somit Null ist. Von der untersten bis zu obersten Schicht lassen sich nun die Verhältnisse der Amplituden zwischen transmittierter und reflektierter Strahlung über

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = e^{-2ik_{z,j}z_j} \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1}e^{2ik_{z,j+1}z_j}}{1 + r_{j,j+1} + X_{j+1}e^{2ik_{z,j+1}z_j}} \quad (6)$$

berechnen.

$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}}$ ist hierbei die Fresnelreflektivität der j -ten Grenzfläche mit der z -Komponente des Wellenvektors $K_{z,j} = k(n_j^2 - \cos^2(\alpha_i))^{\frac{1}{2}}$ der j -ten Schicht.

2.3 Rauigkeit

Berücksichtigt werden muss bei einem experimentellen Vorgehen, dass in den bisherigen Betrachtungen von ideal glatten Ober- und Grenzflächen ausgegangen wurde. Um diese Unsicherheit für eine reale Messung zu berücksichtigen, werden angepasste Fresnelkoeffi-

zienten

$$\tilde{r}_{j,j+1} = r_{j,j+1} e^{-2k_{z,j}k_{z,j+1}\sigma_j^2} \quad (7)$$

$$\tilde{t}_{j,j+1} = t_{j,j+1} \exp\left(\frac{(k_{z,j} - k_{z,j+1}^2\sigma_j^2)}{2}\right) \quad (8)$$

verwendet. Durch diese an reale Bedingungen angepassten Fresnelkoeffizienten kann nun mit dem Parratt-Algorithmus gearbeitet werden.

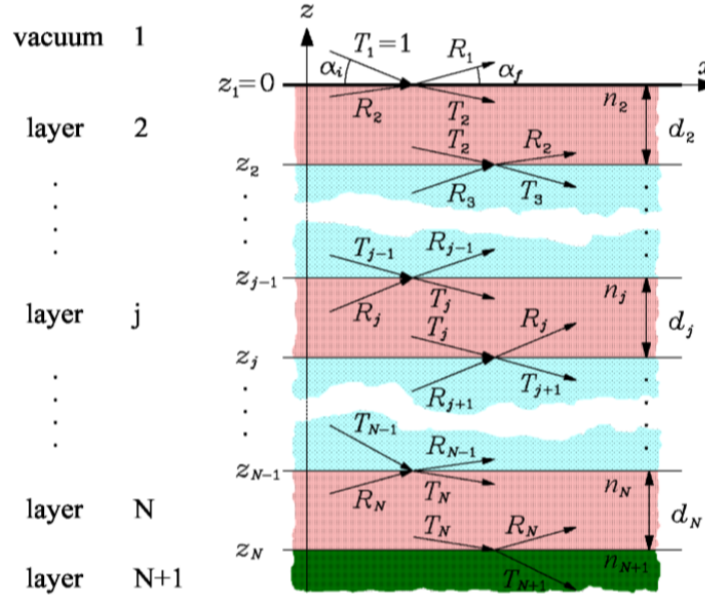


Abbildung 3: Mehrschichtsystem für N Grenzschichten zwischen $N + 1$ Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes [anleitung].

3 Experimenteller Aufbau und Durchführung

3.1 Aufbau

Das verwendete Messgerät ist ein D8-Diffraktometer der Firma Bruker-AXS. Genutzt wird eine Kupferanode zur Erzeugung von Röntgenstrahlung. Die zu untersuchende Probe ist ein Polystyrolfilm, der auf einem Siliziumwafer ($2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$) aufgebracht wurde. Die Röntgenröhre emittiert elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Mittels eines Göbelspiegels aus mehreren parabolisch gekrümmten Schichten wird die Strahlung zu einem parallelen Strahl gebündelt. Danach wird die Strahlintensität durch einen Autoabsorber abgeschwächt und durch eine Blende geschickt, sodass die Streustrahlung abgedeckt ist. Die Röntgenröhre und der Detektor sind um den Probenstisch über eine Software drehbar gelagert.

3.2 Justierung

Die Probe soll so positioniert werden, dass die Strahlung parallel zur untersuchenden Oberfläche auftrifft und die Hälfte der Intensität blockiert ist. Darüberhinaus soll auch die Probe zentriert zwischen Röntgenstrahl und Detektor ausgerichtet sein. Somit soll gewährleistet sein, dass bei einer Drehung der Probe der gesamte Strahl auf der Probenoberfläche ankommt und reflektiert wird.

Detektor-Scan: Zu Anfang wird der Winkel der Röntgenröhre auf 0° gestellt und die Probe aus dem Strahl gefahren. Durchgeführt wird anschließend ein Detektor-Scan, bei dem der Detektor in einem kleinen Winkelbereich um die fest gestellte Röntgenröhre gefahren wird. Hierbei wird ein Intensitätsmaximum gemessen, das als Nullpunkt des Detektors gesetzt wird. Hiernach sollten Detektor und Strahlverlauf genau in einer Linie stehen.

Z-Scan: Mit einem weiteren Justierungsschritt wird die Höhe der Probe in der z-Koordinate langsam erhöht. Durch das Eindringen der Probe in den Strahl sinkt die gemessene Intensität. Herausgefunden werden soll hierdurch, bei welchem Wert der z-Koordinate nur noch die halbe Intensität gemessen wird. Weitere Justierungsiterationen können nötig sein, sodass der Strahl auch wirklich parallel zur Oberfläche verläuft.

Rocking-Scan: Bei einem Rocking-Scan werden die Röntgenröhre und der Detektor um die Probe bewegt, wobei hierbei der Winkel zwischen ihnen konstant bleiben soll. Bei diesem Vorgang wird die Intensität gemessen und der Winkel notiert, bei dem gerade keine Intensität mehr von dem Detektor gemessen werden kann. Dieser Winkel ist bei optimaler Justierung der Geometriewinkel α_G .

Die jeweilig genannten Scan-Methoden sind schematisch in Abbildung 4 zu sehen.

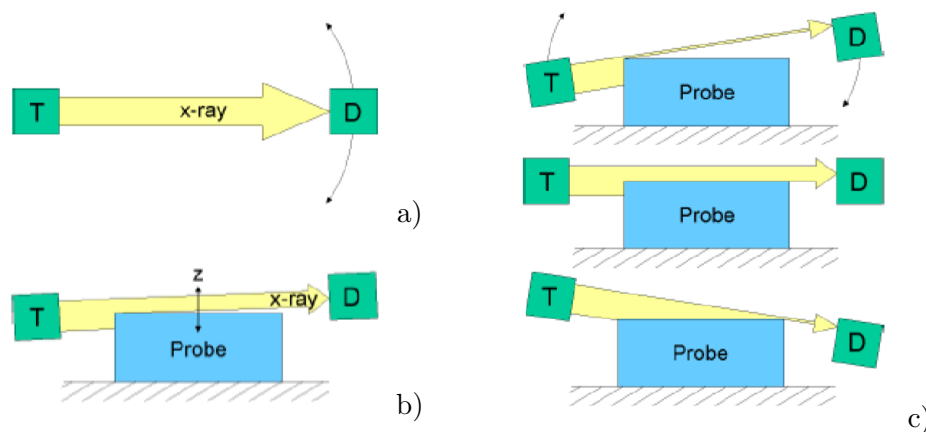


Abbildung 4: Schematische Darstellung. a) Detektor-Scan, b) Z-Scan und c) Rocking-Scan [anleitung].

4 Messungen

Reflektivitätsscan

Zuerst wird ein Reflektivitätsscan durchgeführt. Hierbei werden der Einfallswinkel α_i zwischen Röntgenröhre und Probe und der Winkel α_r zwischen Probe und Detektor gleich gehalten. In einem Winkelbereich von 0° und $2,5^\circ$ in $0,005^\circ$ Schritten werden diese Winkel bewegt und jeweils für 5 Sekunden gemessen.

Diffuser Scan

Bei dem diffusen Scan wird der Detektorwinkel gegenüber dem Einfallswinkel um $0,1^\circ$ verstellt, um den Anteil der gestreuten Intensität an der Reflektivität zu bestimmen. Dieser Scan kann von dem Reflektivitätsscan abgezogen werden, um die reale Reflektivität zu erhalten.

5 Auswertung

5.1 Bestimmung der Strahlhöhe

Zur weiteren Auswertung der aufgenommenen Daten ist es zunächst notwendig die Strahlhöhe zu berechnen. Hierzu werden die Messwerte des Detektorscans mit einer Gaußfunktion der Form

$$f(x) = a \cdot \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (9)$$

gefittet und es wird die Halbwertsbreite bestimmt welche die Strahlhöhe gibt. Als Fitparameter ergeben sich

$$\begin{aligned} a &= (1,109 \pm 0,005) \cdot 10^6 \\ \mu &= (-0,00026 \pm 0,00024) \text{ mm} \\ \sigma &= (0,0444 \pm 0,0003) \text{ mm} \end{aligned} \quad (10)$$

Die Strahlhöhe bestimmt sich zu

$$d_0 = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma = (0,1047 \pm 0,0006) \text{ mm} \quad (11)$$

5.2 Berechnung des Geometriefaktors

Zur Bestimmung der Parameter der Probe ist es zunächst notwendig den Geometriefaktor G

$$G = \begin{cases} \frac{D \sin(\alpha_i)}{d_0} & \alpha_i < \alpha_G \\ 1 & \alpha_i \geq \alpha_G \end{cases} \quad (12)$$

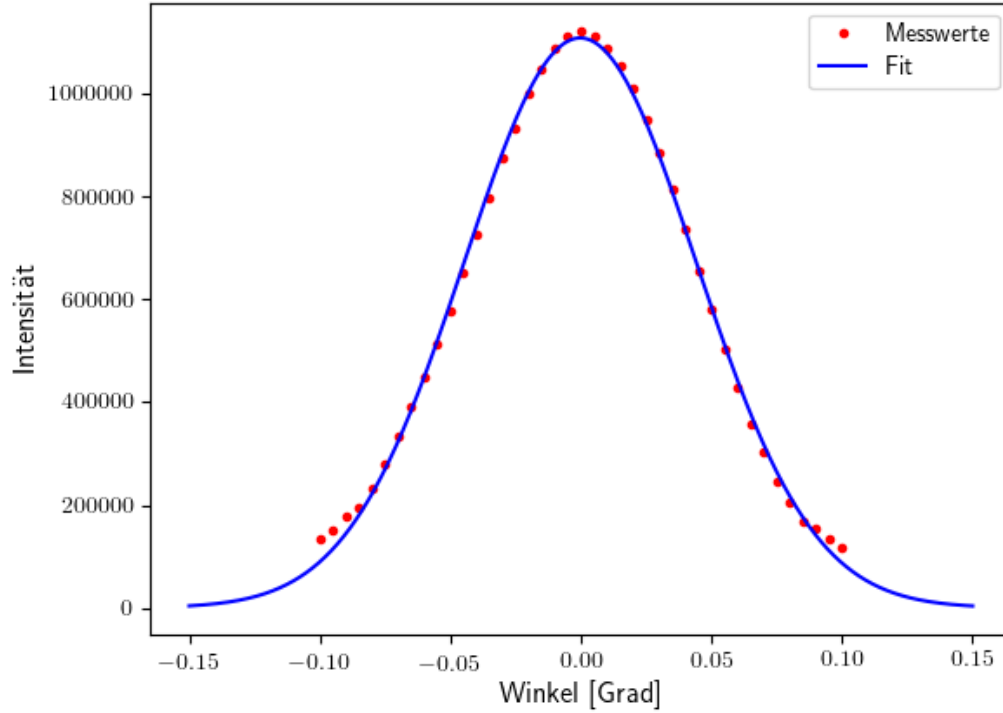


Abbildung 5: Messwerte des Detektorscans mit Fit.

zu berechnen. Hierbei ist α_i der Einfallswinkel der Strahlung auf die Probe und α_G der Geometriewinkel

$$\alpha_G = \arcsin\left(\frac{d_0}{D}\right), \quad (13)$$

mit dem Probendurchmesser D . Der Geometriewinkel wird während des Justierens bestimmt und ist in diesem Fall $\alpha_G = 0.5717^\circ$. Mit (13) bestimmt sich der Probendurchmesser zu $D = 10,49\text{mm}$

Durch Teilen der Messwerte durch den Geometriefaktor wird berücksichtigt, dass erst ab ausreichend großen Winkeln der gesamte Strahl die Probe trifft. Messwerte für sehr flache Winkel werden ausgelassen, da hierbei die Strahlung noch direkt in den Detektor treffen kann.

Zur Aufbereitung der Daten werden außerdem die Messdaten der Diffusionsmessung von denen der direkten Reflektionsmessung abgezogen. Zum Darstellen der aufgenommenen Messwerte werden die aufgenommenen Daten gegen den Wellenvektorübertrag $q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\alpha_i)$ aufgetragen. Hierbei ist λ die Strahlungswellenlänge von $1,54 \cdot 10^{-10}\text{ m}$. Die Ergebnisse sind in Abb.6 zu sehen.

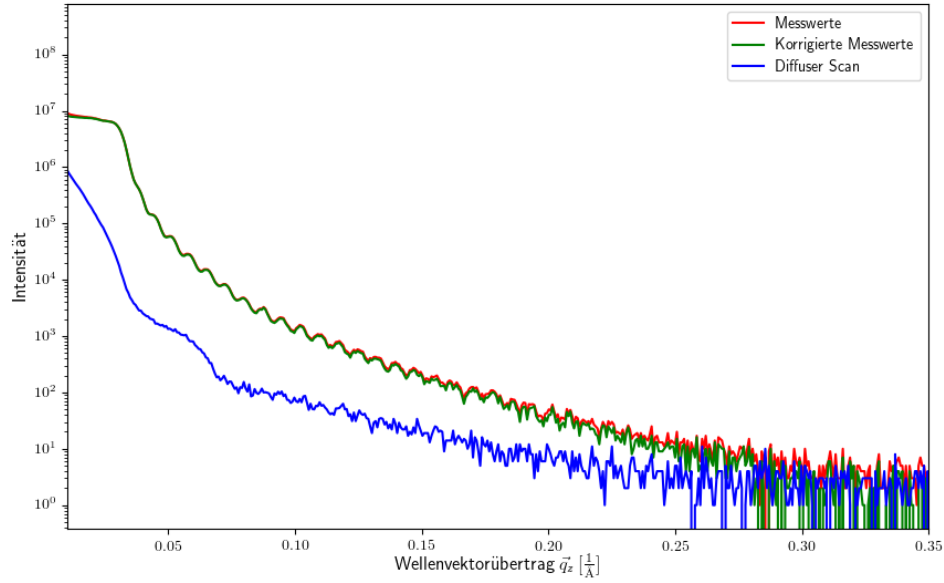


Abbildung 6: Reflektivitätsscan aufgetragen gegen den Wellenvektor.

5.3 Bestimmung der Probenparameter

Zur Bestimmung der Probenparameter wird der Parratt-Algorithmus genutzt, um eine Theoriekurve an die korrigierten Messwerte anzupassen. Die Schichtdicke d lässt sich gemäß (5) bestimmen, indem die Periodendauer zwischen zwei Maxima vermessen wird. Durch die Lage des kritischen Winkels der Totalreflexion lässt sich danach der Brechungsindex des Substrates bestimmen. Die restlichen Parameter werden solange variiert, bis eine optimale Anpassung an die Messwerte erreicht wird. Hier ergibt sich für die Parameter damit:

$$\begin{aligned}
 \text{Brechungsindex Luft : } n_{\text{Luft}} &= 1 \\
 \text{Brechungsindex Schicht : } n_{\text{Schicht}} &= 1 - 1 \cdot 10^{-6} \\
 \text{Brechungsindex Substrat : } n_{\text{Substrat}} &= 1 - 6,9 \cdot 10^{-6} \\
 \text{Rauigkeit Schicht : } \sigma_{\text{Schicht}} &= 15,5 \cdot 10^{-10} \\
 \text{Rauigkeit Substrat : } \sigma_{\text{Substrat}} &= 9,8 \cdot 10^{-10} \\
 \text{Schichtdicke : } z &= 873 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Die Kurve der korrigierten und normierten Messwerte sowie die des Parratt-Algorithmus sind in Abb.7 dargestellt.

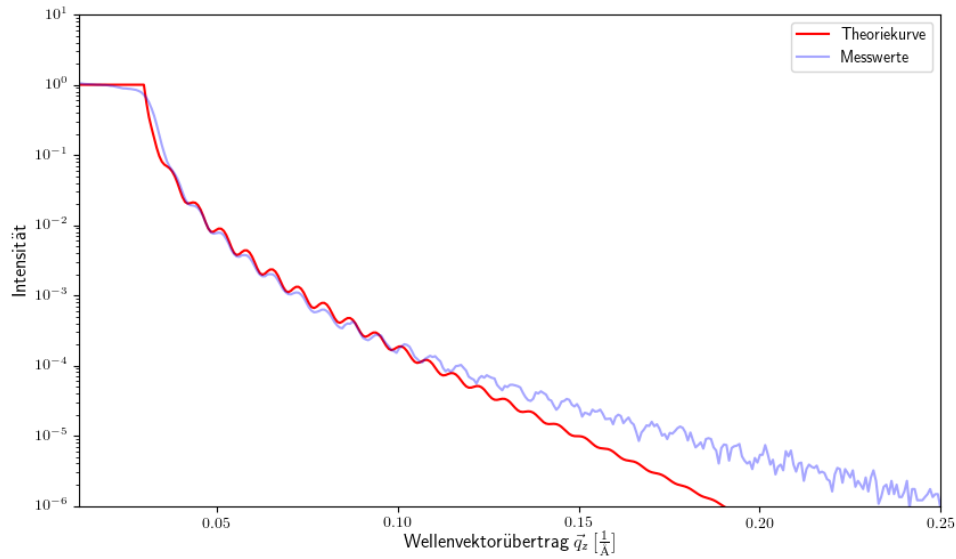


Abbildung 7: Kurve des Parratt-Algorithmus angepasst an die Messwerte.

6 Diskussion

Ein Vergleich der bestimmten Werte für die Korrekturterme der Dispersion mit Werten aus der Literatur zeigt für das Polystyrol eine Abweichung von 65% vom Literaturwert ($\delta_{\text{Schicht, Lit}} = 3,5 \cdot 10^{-6}$ [anleitung]) und für das Substrat eine Abweichung von 5% ($\delta_{\text{Substrat, Lit}} = 7,6 \cdot 10^{-6}$ [anleitung]). Es fällt auf, dass sich die Abweichungen sehr stark voneinander unterscheiden, was durch die manuelle Anpassung verursacht sein könnte. Für die anderen bestimmten Parameter stehen keine Literaturwerte zur Verfügung, weswegen kein Vergleich stattfinden kann. Die im Vergleich zum Substrat deutlich größere Rauigkeit der Schicht scheint aber beim Alter und optischen Zustand der Probe plausibel. Es fällt auf, dass der während des Versuchs vermessenen Probendurchmesser von 2 cm nicht mit dem berechneten Wert übereinstimmt, die Ursache hierfür ist allerdings unbekannt.