Experimentelle Übungen zur Physik für Fortgeschrittene

Anleitung zum Versuch

Röntgenreflektometrie zur Untersuchung von Oberflächen und dünnen Schichtsystemen

geschrieben von Andreas Biermanns

and reas. biermanns @uni-siegen. de

Stand: 21. April 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Multischichten amphiphiler Moleküle und deren Herstellung	
	1.1 Das Boxmodell am Beispiel amphiphiler Fettsäuren und deren Salze	4
2	Literatur	6
3	Brechung von Röntgenstrahlen	6
4	Fresnel-Reflektivität an einer glatten Oberfläche	7
	4.1 Eindringtiefe	7
	4.2 Reziproker Raum	8
	4.3 Oberflächenrauigkeit	9
5	Reflektion an einer dünnen Schicht	10
6	Reflektion an Multischichtsystemen - Parratt Formalismus	12
7	Messanordung	14
8	Aufgaben	16
9	Auswertung der gemessenen Kurve	16
	9.1 Bestimmung der Schichtdicken von Hand	17
	9.2 Simulation der Kurve	17

1 Multischichten amphiphiler Moleküle und deren Herstellung

Langkettige Moleküle, deren Teilgruppen in unterschiedlichen Lösungsmitteln lösbar sind, werden Amphiphile genannt. Meist gibt es eine *hydrophile*, wasserlösliche Kopfgruppe und eine *hydrophobe*, wasserabweisende Alkylkette. Bringt man Amphiphile auf eine Wasser-Luft-Grenzfläche in einem geeigneten Gefäß, so werden die Alkylketten aus dem Wasser gedrängt und nur die Kopfgruppen bleiben im Wasser. Der Zustand nach dem aufbringen der Moleküle wird als gasanaloger Bereich bezeichnet. Die Moleküle sind hier relativ lose auf der Wasseroberfläche geordnet (Abb. 1 (a)). Werden nun die Moleküle auf der Wasseroberfläche durch verschieben einer Barriere komprimiert, kommt es zu einer Verringerung der zur Verfügung stehenden Fläche je Molekül. Es kommt zu einer steileren Aufstellung der Ketten (flüssiganaloger Bereich, Abb. 1 (b)). Bei weiterer Verringerung der zur Verfügung stehenden Fläche kommt es zwischen einzelnen Ketten zu einer direkten Wechselwirkung und der Winkel zwischen den Ketten und der Wasseroberfläche nähert sich 90°. Die Amphiphile sind nun regelmäßig angeordnet (festanaloger Bereich, Abb.1 (c)).

Die Selbstorganisation von amphiphilen Molekülen auf der Wasseroberfläche wurde 1917 von Langmuir entdeckt [5]. Deshalb werden diese Monoschichten Langmuirfilme genannt. 1937 berichteten Blodgett und Langmuir erstmals von der Übertragung derartiger Monoschichten auf feste Träger (Langmuir-Blodgett (LB)-Filme)[3].



Zur Herstellung von Multischichten aus solchen Langmuirfilmen verwendet man einen sog. Langmuir-Blodgett-Trog (Abb. 2). In einem Trog wird eine festanaloge Phase der Moleküle erzeugt. Die *Wilhelmy-Platte* in Abbildung 2 dient zur Bestimmung des Oberflächdrucks. Mit diesem kann die Barriere so gesteuert werden, dass sich die Moleküle stets in der gewünschten Phase befinden. Nun wird ein geeigneter Träger (z.B. ein Silizium-Waver) langsam in den Trog eingetaucht und wieder herausgezogen. Ist der Träger hydrophob, lagern sich beim ersten Hereintauchen die Moleküle mit ihren hydrophoben Enden auf dem Substrat an. Beim anschließenden Herausziehen werden nun Moleküle so angelagert, dass Kopfgruppe auf Kopfgruppe zu liegen kommt. Man hat nun eine Doppellage der Moleküle auf dem Träger, wobei die äußere Schicht wieder hydrophob ist, so dass der Vorgang wiederholt werden kann. Insgesamt erhält man eine gerade Anzahl von Monoschichten. (Abb. 3 links).

Verwendet man einen hydrophilen Träger, so lagern sich erst beim ersten Herausziehen Moleküle auf dem Träger an - in diesem Fall mit der Kopfgruppe nach unten. So lässt sich eine ungerade Anzahl von Monoschichten herstellen (Abb.3 rechts)



Abbildung 2: LB-Trog zur Herstellung von LB-Multischichten



Abbildung 3: Präparation von LB-Filmen mit gerader bzw. ungerader Anzahl von Monoschichten

1.1 Das Boxmodell am Beispiel amphiphiler Fettsäuren und deren Salze

Ein Beispiel für amphiphile Moleküle sind Salze von Fettsäuren. Fettsäuren bestehen aus einer hydrophilen Kopfgruppe, gebildet aus einer COOH-Gruppe, und einer hydrophoben Kohlenwasserstoffkette. Je nach Länge der Kohlenwasserstoffkette unterscheidet man verschiedene Fettsäuren (siehe Abb. 4(a)).

Sind Salze in der Lösung im LB-Trog gelöst - z.B. PbCl₂, können sich unter bestimmen Bedingungen deren Bindungen lösen und es ist dann möglich, dass das Proton (H) von der hydrophilen Kopfgruppe der Fettsäure gelöst und durch das Metallion ersetzt wird. So kann das zweiwertige Bleiion Pb²⁺ zwei Ketten binden. Im Falle von Stearinsäure und Bleiionen entsteht so Bleistearat (Abb. 4(b) unten)

Das Elektronendichteprofil von Schichtsystemen aus solchen Fettsäuresalzen lässt sich in z-Richtung (senkrecht zu den eigentlichen Schichten) durch das sog. Boxmodell beschreiben. Dabei unterteilt man eine Monoschicht in bis zu drei Boxen, denen jeweils eine Dicke und ein Brechungsindex zugewiesen wird. Die einzelnen Boxen sind das hydrophobe Ende (-CH₃) der Kette, die Kette selbst mit der hydrophilen Kopfgruppe (-(COO)⁻¹) und das Metallion (Abb.4(b) oben).

Die Länge einer Kohlenwasserstoffkette berechnet sich zu:

$$l_{Kette} = \left(n + \frac{9}{8}\right) \cdot 1.265\text{\AA} \tag{1}$$

mit n der Anzahl der Kohlenstoffatome (Stearat: n=18) und 1,265Ådem mittleren Abstand zweier CH₂-Gruppen, projiziert auf die Molekülachse [4].

Ein Multischichtsystem wird aus mehreren Monoschichten aufgebaut. Von diesem Modell wird die Reflektivität berechnet (siehe weiter unten) und mit der gemessenen Kurve verglichen. Eine Minimierung der Abweichung wird dann durch Variation der einzelnen Parameter (Dicke, Elektronendichte und Rauigkeit (siehe Kap. 6)) erreicht.



(a) Strukturformeln verschiedener Fettsäuren

(b) Boxmodell einer Doppelschicht Pb-Stearat

Abbildung 4:

2 Literatur

Als Literatur zu diesem Versuch empfielt sich die Lektüre des Buches "Elements of Modern X-Ray Physics" von Jens Als-Nielsen [2]. Darin insbesondere Kap. 3, Seite 61 - 98.

3 Brechung von Röntgenstrahlen

Der Brechungsindex n eines Mediums für elektromagnetische Strahlung hängt von der Frequenz ω und damit der Energie der einlaufenden Welle ab. Dabei zeigt $n(\omega)$ resonates Verhalten, wenn die Energie der einlaufenden Welle gerade einem elektronischen Übergang innerhalb des Atoms entspricht. Vor einer Resonazfrequenz steigt n mit zunehmender Frequenz an (Bereich normaler Dispersion). Direkt oberhalb der Resonanzfrequenz fällt n jedoch stark ab und steigt bis zur nächsten Resonanzfrequenz wieder an u.s.w.. Je höher die Frequenz, desto kleiner wird jedoch der Wert des Brechungsindex außerhalb der Resonanzfrequenzen.

Röntgenstrahlung liegt mit Energien im Bereich von 10keV weit oberhalb der Bindungsenergien der meisten Elektronen eines Atoms. Dies hat zur Folge, dass der Brechungsindex von Materie für Röntgenstrahlen geringfügig **kleiner** 1 ist. Üblicherweise schreibt man n in der Form

$$n = 1 - \delta + i\beta \tag{2}$$

Der Parameter δ berücksichtigt dabei die Dispersion, β die Absorption. Diese Parameter stehen mit der Elektronendichte ϱ_e und dem linearen Absorptionskoeffizienten μ des betrachteten Materials in Zusammenhang:

$$\delta = \frac{2\pi}{k^2} \varrho_e r_0 \tag{3}$$

$$\beta = \frac{\mu}{2k} \tag{4}$$

Dabei ist $k = 2\pi/\lambda$ der Wellenvektor der einlaufenden Welle mit Wellenlänge λ und r_0 der klassische Elektronenradius. δ liegt typischerweise in der Größenordnung 10⁻⁶, β nochmals eine Größenordnung darunter. Zur Herleitung der Formeln 3 und 4 sei auf die Literatur verwiesen [2].

Auch für Röntgenstrahlen gilt das aus der Optik bekannte Snelliussche Brechungsgesetz: Beim Übergang von einem Medium mit Brechungsindex n_1 in ein Medium mit Brechungsindex n_2 gilt die Gleichung

$$n_1 \cos \alpha = n_2 \cos \alpha' \tag{5}$$

Dabei werden bei Röntgenstrahlung Einfallswinkel α und der Winkel des gebrochenen Strahls α' üblicherweise zur Oberfläche hin gemessen (vgl. Abb 5).

Unterhalb des kritischen Winkels $\alpha = \alpha_c$ kommt es zur Totalreflexion ($\alpha' = 0^\circ$). Setzt man $n_1 = 1$ (Luft), $n_2 = 1 - \delta$ und $\alpha' = 0^\circ$ in das Brechungsgesetz ein und entwickelt den Kosinus in einer Taylorreihe, so erhält man für den kritischen Winkel die wichtige Beziehung

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta} = \frac{\sqrt{4\pi\varrho_e r_0}}{k} \tag{6}$$

Für Cu-K_{α}-Strahlung erhält man z.B. für Silizium Werte von $\delta = 7,633 \cdot 10^{-6}$ und damit einen kritischen Winkel von $\alpha_c \approx 0,23^{\circ}$.



Abbildung 5: Reflektion und Brechung eines Röntgenstrahls

4 Fresnel-Reflektivität an einer glatten Oberfläche

Zur Ermittlung der Reflektivität einer ebenen Röntgenwelle an einer ideal glatten Oberfläche kann auf die aus Elektrodynamik oder Optik bekannten Fresnel'schen Gleichungen zurückgegriffen werden. Dabei muss auf Grund der betrachteten kleinen Winkel (in der Praxis wird Reflektivität meist bis etwa 5° Einfallswinkel untersucht) nicht zwischen σ -Polarisation (elektrischer Feldstärkevektor senkrecht zur Beugungsenbene) und π -Polarisation (el. Feldstärkevektor parallel zur Beugungsebene) unterschieden werden. Aus den Fresnel'schen Gleichungen für σ -Polarisation erhält man für kleine Winkel die Beziehungen für die Fresnelschen Reflexions- und Transmissionskoeffizienten

$$r(\alpha) := \frac{\mathbf{E}_r}{\mathbf{E}_i} = \frac{\alpha - \alpha'}{\alpha + \alpha'} \tag{7}$$

$$t(\alpha) := \frac{\mathbf{E}_t}{\mathbf{E}_i} = \frac{2\alpha}{\alpha + \alpha'} \tag{8}$$

Diese Gleichungen beziehen sich jeweils auf die *Amplituden* des elektrischen Feldstärkevektors E. Die entsprechenden Koeffizienten R und T für die reflektierte bzw. transmittierte Intensität erhält man durch

$$R_F(\alpha) = \frac{I_r}{I_i} = |r|^2$$
; $T_F = \frac{I_t}{I_i} = |t|^2$ (9)

Hier sei darauf hingewiesen, dass sich die Gleichungen für die Reflektivität immer auf sog. spekuläre Reflektion beziehen. D.h. dass für den reflektierten Strahl die Bedingung Einfallswinkel=Ausfallswinkel erfüllt sein muss.

4.1 Eindringtiefe

Aus der Snelliusschen Gleichung für die Brechung an einer Grenzfläche zwischen Luft und einem Medium mit Brechungsindex $n = 1 - \delta + i\beta$

$$\cos \alpha = n \cos \alpha'$$

erhält man durch Taylorentwicklung für kleine Winkel die Beziehung

$$\alpha^{2} = \alpha^{\prime 2} + 2\delta - 2i\beta$$

$$= \alpha^{\prime 2} + \alpha_{c}^{2} - 2i\beta$$
(10)

Damit kann Gleichung 9 für die reflektierte Intensität geschrieben werden als:

$$R_F = \left| \frac{\alpha - \sqrt{\alpha^2 - \alpha_c^2 + 2i\beta}}{\alpha + \sqrt{\alpha^2 - \alpha_c^2 + 2i\beta}} \right|^2$$
(11)

Abbildung 6 zeigt die Fresnel-Reflektivität R_F als Funktion des Einfallswinkels α für verschiedene Werte β/δ . Man erkennt, dass die Reflektivität unterhalb des kritischen Winkels keinesfalls konstant gleich 1 sein muss. Vielmehr verläuft eine evaneszente Welle parallel zur Oberfläche im Material mit Brechungsindex n. Auch dieses Phänomen ist aus der Elektrodynamik bereits bekannt. Die eindringende Intensität wird teilweise absorbiert, wodurch die Reflektivität verringert wird. Die Eindringtiefe Λ der evaneszenten Welle, d.h. die Tiefe, auf der die eindringende Intensität auf den 1/e-fachen Wert abgefallen ist ist gegeben durch



Abbildung 6: Die Fresnel-Reflektivität aufgetragen gegenüber α_i/α_c einer Silizium-Vakuum-Oberfläche ($\alpha_c = 0, 23^\circ$) für eine Wellenlänge $\lambda = 1, 54$ Å. Die unterschiedlichen Linien zeigen unterschiedliche Verhältnisse von β/δ von 0, 1/50 und 1/10.

4.2 Reziproker Raum

Im reziproken Raum oder Impulsraum werden einfallende und gebeugte Welle (Einfalls- und Ausfallswinkel α_i bzw. α_f) mit den Wellenvektoren k_i und k_f mit $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ beschrieben. In der hier betrachteten Geometrie liegen k_i , k_f und die Oberflächennormale der Probe in einer gemeinsamen Ebene, der Streuebene. Die Impulsüberträge sind

$$Q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin\alpha_i + \sin\alpha_f) \tag{13}$$

und

$$Q_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos\alpha_i - \cos\alpha_f). \tag{14}$$

wobei die Oberflächennormale die z-Richtung definiert und x in der Streuebene parallel zur Oberfläche liegt (Abb. 5). In dem so definierten Koordinatensystem ist $Q_y = 0$. Die Vektoren Q_z , Q_x und Q_y spannen den reziproken Raum auf. Im hier relevanten Fall spekulärer Reflektivität mit $\alpha_i = \alpha_f := \alpha$ wird aus 13:

$$Q_z = 2k\sin\alpha \tag{15}$$

Die Fresnellreflektivität ergibt sich dann zu

$$R_F(Q_z) = \left| \frac{Q_z - \sqrt{Q_z^2 - Q_c^2 + 2i(2k)^2\beta}}{Q_z + \sqrt{Q_z^2 - Q_c^2 + 2i(2k)^2\beta}} \right|^2$$
(16)

Der Vorteil dieser Methode liegt in der Eliminierung aller gerätespezifischen Faktoren einer Messung.

Im Falle großer Einfallswinkel ($\alpha > 3\alpha_c$) kann die Fresnel-Reflektivität durch $R_F(Q_z) \approx \left(2\frac{Q_z}{Q_c}\right)^{-4}$ ersetzt werden.

4.3 Oberflächenrauigkeit

Die bisherigen Überlegungen bezogen sich auf homogene Medien mit idealisierten, glatten Grenzflächen. Bei realen Proben findet jedoch auf Grund von Oberflächenunebenheiten kein abrupter Wechsel in der der Dichte bzw. des Brechungsindex statt - die Oberfläche ist auf atomarer Ebene (Größenordnung nm) rau. Diese Rauigkeit bewirkt eine Intensitätsminderung des spekulären Strahls und zusätzliche diffuse Streuung.

Zur Bestimmung des Einflusses dieser Rauigkeit auf die Reflektivität betrachten wir die lateral gemittelte Elektronendichte

$$\rho_e(z) = \int \int \rho_e(x, y, z) dx dy \tag{17}$$

Der Übergang von einem Medium 1 mit der Elektronendichte $\rho_{e,1}$ in ein Medium 2 mit Elektronendichte $\rho_{e,2}$ wird nun durch eine Funktion f(z) beschrieben:

$$\rho_e(z) = \rho_{e,1} + f(z) \cdot (\rho_{e,2} - \rho_{e,1}) \tag{18}$$

Für eine ideal glatte Oberfläche erfolgt die Elektronendichteänderung schlagartig, d.h. f(z) ist einfach eine Stufenfunktion. Für eine reale, raue Oberfläche setzt man den Gradienten der Elektronendichte meist als normierte Gaußverteilung senkrecht zur Oberfläche an:

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}z} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{z}{\sigma}\right)^2} \tag{19}$$

Der Parameter σ ist dabei die rms (root mean square)-Rauigkeit, d.h. im Fall einer scharfen aber rauen Oberfläche gibt σ^2 die mittlere quadratische Abweichung der Höhe z(x, y) vom Mittelwert an (siehe Abb. 7)



Abbildung 7: Eine rauhe Oberfläche mit der mittleren z-Koordinate z_j hat Fluktuationen z(x, y) um diesen Wert. Die scharfe Grenzfläche ist ersetzt durch eine unscharfe mit $z_j + z(x, y)$ und der Wahrscheinlichkeitsdichte $P_j(z)$.

Die Reflektivität einer rauen Oberfläche weicht erst bei Winkeln oberhalb von α_c merklich von der Fresnel-Reflektivität ab. Das Verhältnis aus Reflektivität der rauen Oberfläche R(Q)zur Fresnel-Reflektivität $R_F(Q)$ ist gegeben durch

$$\frac{R(Q)}{R_F(Q)} = \left| \int_0^\infty \left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}z} \right) e^{iQz} dz \right|^2 \tag{20}$$

Mit dem Modell aus Gleichung 19 erhält man

$$R(Q) = R_F(Q)e^{-Q^2\sigma^2}.$$
(21)

5 Reflektion an einer dünnen Schicht

Zur Berechnung der Reflexion an Multischichtsystemen ist es zunächst sinnvoll, die Reflektion an einer einzigen dünnen Schicht der Dicke Δ mit Brechungsindex n_1 auf einem Substrat zu betrachten:



Abbildung 8: Reflektion an einer dünnen Schicht: Der einfallende Strahl wird innerhalb der Schicht mehrfach reflektiert. Die Reflektivität ergibt sich durch korrektes aufsummieren der einzelnen reflektierten Strahlen.

Die Schicht (1) befindet sich auf einem als unendlich dick angenommenen Substrat (2). Die Reflektions- und Transmissionskoeffizienten für den Übergang Luft (0) - Schicht (r_{01} , t_{01}) sowie den Übergang Schicht - Substrat (r_{12} , t_{12}) ergeben sich anhand der Überlegungen im vorherigen Abschnitt. Die gesamte Reflektivität $r_{Schicht}$ ergibt sich aus der Aufsummation aller an den unterschiedlichen Grenzschichten reflektierten Strahlen (vgl. Abb. 8)

- 1. Der unter dem Winkel α einfallende Strahl mit Wellenvektor k wird zunächst an der Oberfläche teilweise reflektiert: Amplitude $A1 = r_{01}$
- 2. Der mit t_{01} transmittierte Strahl wird am Substrat teilweise reflektiert und kann teilweise wieder an die Luft austreten: Amplitude $A2 = t_{01}r_{12}t_{10}$. Im Verhältnis zum ersten reflektierten Strahl ist dieser Strahl jedoch auf Grund des Weges durch die Schicht und zurück um den Faktor $p^2 = e^{iQ_1 \cdot \Delta} = e^{i2k_1 \sin \alpha' \cdot \Delta}$ phasenverschoben.
- 3. Nach nochmaliger Reflektion an Ober- und Unterseite der Schicht tritt ein Strahl mit Amplitude $A4 = t_{01}r_{10}r_{12}^2t_{10}$ an die Luft aus. Dieser ist im Verhältnis zum ersten reflektierten Strahl um p^4 phasenverschoben.

u.s.w..

Die Reflektivität der dünnen Schicht ergibt sich nun durch korrektes Aufsummieren der einzelnen Teilamplituden:

$$r_{Schicht} = r_{01} + t_{01}r_{12}t_{10}p^{2} + t_{01}r_{10}r_{12}^{2}t_{10}p^{4} + \dots$$

$$= r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}p^{2}\sum_{m=0}^{\infty} (r_{10}r_{12}p^{2})^{m}$$

$$= r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}p^{2}\frac{1}{1 - r_{10}r_{12}p^{2}}$$
(22)

Berücksichtigt man noch die aus den Fresnel'schen Gleichungen folgenden Bedingungen $r_{01} = -r_{10}$ und $r_{01}^2 + t_{01}t_{10} = 1$ erhält man schließlich den Reflektionskoeffizienten einer dünnen Schicht zu

$$r_{Schicht} = \frac{r_{01} + r_{12}p^2}{1 + r_{01}r_{12}p^2} \tag{23}$$

mit $p^2 = e^{iQ_1 \cdot \Delta} = e^{i2k_1 \sin \alpha' \cdot \Delta}$ und $k_1 = n_1 \cdot k$.

Der Reflektionskoeffizient für die Intensität, $|r_{Schicht}|^2$ zeigt auf Grund des Phasenfakots p^2 Oszillationen, die sogenannten "Kiessig Oszillationen", mit einer Periode von $2\pi/\delta$. Abbildung 9 zeigt die Reflektivität einer dünnen Schicht Wolfram der Dicke $10 \cdot 2\pi \text{\AA}$.

Im Falle eines Substrates, dessen Brechungsindex kleiner als der der dünnen Schicht ist $(n_2 < n_1)$ ergeben sich Maxima innerhalb der Reflektivität immer dann, wenn $Q_1 \cdot \Delta$ ein ganzzahliges Vielfaches von 2π ist. Unter Berücksichtigung des Brechungsgesetzes erhält man für den Einfallswinkel α_m des m'ten Maximum die Bedingung

$$\alpha_m^2 = \left(\frac{\lambda}{2\Delta}\right)^2 m^2 + \alpha_c^2 \tag{24}$$

Bei Vernachlässigung der Brechungseffekte $(\alpha_c \to 0)$ ist dies die bekannte Bragg'sche Gleichung für kleine Winkel:

$$m\lambda = 2\Delta \sin \alpha_m \tag{25}$$



Abbildung 9: Kiessig-Oszillationen einer dünnen Schicht Wolfram

6 Reflection an Multischichtsystemen - Parratt Formalismus

Das Ergebnis (23) kann durch ein itteratives Verfahren auf den Fall eines Schichtsystems aus N Schichten auf einem Substrat erweitert werden. Dieser Formalismus wurde erstmals 1954 von Parratt angewandt und trägt daher seinen Namen [6]

Das Schichtsystem bestehe aus N Schichten auf einem als unendlich dick angesehenen Substrat. Per Definition sitz dabei die N'te Schicht auf dem Substrat, die nullte Schicht ist die Luft bzw. das umgebende Medium. Jede Schicht j habe einen Brechungsindex $n_j = 1 - \delta_j + i\beta_h$ und die Dicke Δ_j (Abb. 10). Aus der Lösung der Maxwellgleichungen an den Grenzflächen der einzelnen schichten folgt, dass die x-Komponente des Wellenvektors in allen Schichten erhalten ist. Da für den Wellenvektor in der Schicht j die Beziehung $k_j = n_j k$ gilt, ist die z-Komponente des Wellenvektors innerhalb der Schicht j gegeben durch

$$k_{z,j}^2 = (h_j k)^2 - k_x^2$$

und der Impulsübertrag in der Schicht j ist

$$Q_{z,j} = 2k_j \sin \alpha_j = 2k_{z,j} \tag{26}$$



Abbildung 10: Parratt-Formalismus: Aufbau des Multischichtsystems

Unter Vernachlässigung von Mehrfachstreuung kann damit zunächst die Reflektivität an jeder Grenzfläche zwischen den Schichten j und j + 1 bestimmt werden zu (vgl. Gl. (16))

$$r'_{j,j+1} = \frac{Q_{z,j} - Q_{z,j+1}}{Q_{z,j} + Q_{z,j+1}}$$
(27)

Zunächst wird nun die Reflektivität zwischen der untersten Schicht und dem Substrat berechnet - hier gibt es keine Mehrfahreflektionen und man erhält

$$r'_{N,\infty} = \frac{Q_{z,N} - Q_{z,\infty}}{Q_{z,N} + Q_{z,\infty}}$$
(28)

Die Reflektivität zwischen Schicht N und N-1 kann nun unter berücksichtigung von Mehrfachreflektionen mit Gleichung (23) beschrieben werden als

$$r_{N-1,N} = \frac{r'_{N-1,N} + r'_{N,\infty} p_N^2}{1 + r'_{N-1,N} r'_{N,\infty} p_N^2}$$
(29)

mit dem Phasenfaktor $p_j^2 = e^{iQ_{z,j}\Delta_j}$. Mit dieser Reflektivität und Gleichung 23 kann nun wiederum die Reflektivität zwischen Schicht N-2 und N-1 berechnet werden gemäß

$$r_{N-2,N-1} = \frac{r'_{N-2,N-1} + r_{N-1,N}p_{N-1}^2}{1 + r'_{N-2,N-1}r_{N-1,N}p_{N-1}^2}$$
(30)

u.s.w., bis man die Reflektivität an der Oberseite des Multischichtsystems erhält.

Der Einfluss der Rauigkeit der einzelnen Grenzflächen j auf die spekulär gestreute Intensität kann in den Formalismus mit dem Fresnel-Koeffizienten

$$\tilde{r}_{j+1,j} = r_{j+1,j} e^{-2k_{z,j}k_{z,j+1}\sigma_j^2}$$
(31)

eingebracht werden, wobei σ die rms (root-mean-square)-Rauhigkeit der Grenzfläche j ist (vgl. Abb. 7).

7 Messanordung

Abbildung 11 zeigt den schematischen Aufbau des zur Reflexionsmessung verwendeten Diffraktometers. Es besteht im wesentlichen aus einem Kreis auf dem Detektor und Röntgenröhre unabhängig voneinander um den gemeinsamen Mittelpunkt gedreht werden können. Die zu vermessende Probe wird im Mittelpunkt dieses Kreises positioniert. Der Detektor ist ein Szintillationsdetektor mit vorgeschaltetem Monochromator. Dieser dient dazu, dass nur die für uns relevante Cu-K_{α}-Strahlung den Detektor erreichen kann.

Bei kleinen Winkeln, insbes. für $\alpha_i < \alpha_c$, ist die Reflektierte Intensität so hoch, dass eine Sättigung des Detektors auftritt. Um dies zu vermeiden, muss der erste Teil der Kurve mit einem Filter - einfach eine Metallfolie in geeigneter Dicke - vermessen werden. Bei größeren Winkeln braucht man keinen Filter mehr und es ist sinnvoll, die Messzeit an einem einzelnen Punkt zu erhöhen.



Abbildung 11: 2-Kreis Diffraktometer

Das Diffraktometer wird über einen externen Computer gesteuert. Zur Drehung von Detektor und Röhre stehen dabei zwei Winkel zur Verfügung:

- 1. 2Θ : Der Winkel 2Θ bewegt nur den Detektor und gibt den Streuwinkel, d.h. den Winkel zwischen dem direkten und dem reflektiertem Strahl an.
- 2. $\omega:$ Der Winkel ω dreht sowohl die Röhre als auch den Detektor bei konstantem Winkel 2Θ

Die zu vermessende Probe muss zu Beginn so ausgerichtete werden, dass stets die Bedingung Einfallswinkel = Ausfallswinkel erfüllt ist. Dies ist der Fall, wenn für alle Streuwinkel die Bedingung

$$\alpha_i = \omega = \theta \qquad \alpha_f = 2\theta - \omega = \theta \tag{32}$$

erfüllt ist. Ist dies der Fall, so lässt sich die Relfektivität durch einen sog. $\omega - 2\theta$ -Scan messen, bei dem ω jeweils um die Hälfte von 2θ erhöht wird (machen Sie sich dies anhand einer Skizze klar!).

Um dies zu erreichen, wird die Probe zunächst in der Mitte des Diffraktometers platziert und der Streuwinkel 2θ (Winkel zw. primärem Strahl und Detektor) auf einen konstanten Wert gesetzt. Nach Platzieren der Probe ist es unwahrscheinlich, dass obige Bedingungen für Einfalls- und Ausfallswinkel erfüllt sind. Vielmehr wird die Probe wahrscheinlich um einen kleinen Winkel $\Delta \omega$ verkippt sein. Da die Probe selbst nicht gedreht werden kann, werden nun Röntgenröhre und Detektor simultan gedreht (ω -Scan) und dabei die Intensität am Detektor gemessen. Trifft man die Bedingung (32), so wird das gemessenen Signal einen scharfen Peak zeigen. Durch Umdefinition des so ermittelten ω -Wertes zu θ lässt sich die Verkippung der Probe ausgleichen.

8 Aufgaben

Bei der zu vermessenden Probe handelt es sich um eine Multilayer-Struktur mit N Doppellagen. Die Reflektivitätskurve ist daher gekennzeichnet durch eine Abfolge schwacher und starker Oszillationen hervorgerufen durch die Schichtdicke einer Doppellage und die Gesamtschichtdicke des Systems auf dem Substrat, vgl. Abb. 14.

- Bestimmen Sie an Hand der kritischen Winkel die Eletronendichten des Substrats und - falls möglich - der Multilayer-Schicht.
- 2. Bestimmen Sie von Hand die Gesamtschichtdicke sowie die Schichtdicke einer Doppellage der Multilayer-Struktur (vgl. Kap. 9.1).
- 3. Benutzen Sie die so ermittelten Werte als Ausgangsparameter für eine Computer-Simulation (Kap. 9.2). Bestimmen Sie hier neben den Schichtdicken auch die Rauigkeiten der einzelnen Grenzschichten.

9 Auswertung der gemessenen Kurve

Da die gemessene Kurve aus mehreren Teilen besteht, müssen diese zunächst aneinander gefügt und aufeinander normiert werden so dass eine durchgehende Kurve entsteht. Die Daten sind so zu normieren, dass die Reflektivität am kritischen Winkel - in der Kurve klar zu erkennen - den Wert Eins hat.

Theoretisch erwartet man für Einfallswinkel unterhalb des kritischen Winkels eine konstante Reflektivität von 1. In der Praxis ist es jedoch so, dass bei sehr kleinen Einfallswinkeln nur ein Teil des Strahls auf die Probe trifft - der sog. "footprint" des Strahls ist wesentlich größer als die Probe. Mit vergrößern des Einfallswinkels trifft dann zunächst ein immer größerer Anteil des Strahls auf die Probe, bis schließlich der gesamte Strahl auf die Probe fällt und reflektiert wird. Daher beobachtet man für Winkel unterhalb des kritischen Winkels einen sinusförmigen Anstieg der gemessenen Reflektivität (siehe Abb. 12).

Um dieses durch den experimentellen Aufbau hervorgerufene Verhalten zu korrigieren, kann man entweder diesen Footprint-Effekt exakt ausrechnen oder man setzt die Reflektivität unterhalb des kritischen Winkels auf den konstanten Wert 1. Dies ist für diesen Versuch ausreichend.



Abbildung 12: Reflektivitätsmessung an einem 20ML Bleistearat-Film gemessen (schwarz) und korregiert (blau)

9.1 Bestimmung der Schichtdicken von Hand

Bestimmt man aus der gemessenen Kurve die Positionen und Ordnung der Maxima auf der Reflektivitätskurve, so lässt sich mit hilfe von Gleichung 24 die Schichtdicke einer Doppellage Stearat und evtl. auch des gesamten Schichtsystems bestimmen (ab einer Dicke von etwa 6ML sieht man in den gemessenen Kurven neben den Oszillationen von der Doppelschicht auch die Dickenoszillationen der Gesamtschicht, siehe Bilder unten). Sind die Peaks sehr breit, ist es evtl. sinnvoll die Lage der Minima anstatt der Maxima zu benutzen, da diese genauer bestimmt werden können. Dazu lässt sich leicht eine zu Gleichung 24 analoge Beziehung herleiten.

Des weiteren lassen sich in der gemessenen Kurve leicht die kritischen Winkel - man sieht möglicherweise mehrere kritische Winkel die der Schicht und dem Substrat zugeordnet werden können - bestimmen. Aus diesen ergeben sich die Elektronendichten der Probe und damit deren Dichten.

Für weiter Informationen und Beispiele dieser Auswertung per Hand siehe [7], Kapitel 8 (Anlage an diese Anleitung).

9.2 Simulation der Kurve

Die gemessene Reflektivität soll nun mit dem Modul "IMD" des Programms "XOP" [1] simuliert werden. Das Programm berechnet z.B. mit dem oben beschriebenen Parratt-Formalismus die Reflektivität eines beliebigen Schichtsystems.

Zur Simulation der Reflektivität müssen zunächst die Daten des Boxmodells der "idealen" Struktur in das Programm eingegeben werden. Über "Add Multilayer" lässt sich eine periodische Struktur in das Programm eingeben. Im Beispiel von oben besteht eine Doppelschicht z.B. aus fünf einzelnen Boxen.¹ Für jede dieser Boxen kann entweder ein Material aus einer im Programm implementierten Datenbank gewählt oder aber die Struktur über "Density

¹Anm. d. A: Um die Zahl der möglichen Fit-Parameter in Grenzen zu halten, kann man hier auch ein

and Composition" von Hand eingegeben werden. Letzteres empfiehlt sich hier. Die Dichte des Materials liegt typischerweise bei etwa $2,2g/cm^3$ und steht später als Fitparameter zur Verfügung. Außerdem kann hier für jede Box die Dicke und die Oberflächenrauigkeit eingegeben werden. Abbildung 13(a) zeigt z.B. die Oberfläche nach Eingabe eines 20ML Bleistearatfilms (10 Wiederholungen à 5 Boxen, hier nur grob geschätzte Eingabewerte).

💷 IMD 📃 🗔 🗔 🖾	
File Calculate Plot Materials/Optical Constants Help	Incidence Angles
STRUCTURE	Units Precision
ambient Vacuum Add Layer Edt [CH30:CTH302/Eb:/CT7H302/Eb:/CT7H302/Eb:/CT7H302/Eb:/CT7H302/Eb:/CT7H302/Eb:/CT7H302/Eb:/CT7H302/Eb:/CT302/Bis/CT0A/sgma=0.00 A/sgma=0.00 A/sgm	Grazing Incidence Angle, Theta
50 layers: [CH3/C17H3302/Pb/C17H3302/CH3] on SiO2	Done
C DEPENDENT VARIABLES C INDEPENDENT VARIABLES C COUPLED PARAMETERS FIT PARAMETERS	C DEPENDENT VARIABLES C INDEPENDENT VARIABLES C COUPLED PARAMETERS C FIT PARAMETERS Grazog incidence Angle. Theta (400 values: 0.000-4.000 deg). delta(Theta)=0 Wavelength, Lambda (1:541 Å) Edt
MEASUREU UATA 252 data points: R vs Theta [3.010-0.003 deg] Clear Data	MEASURED DATA No measured data.
IDL Commands>	IDL Commands>

(a) Eingabe eines 20ML Modells

(b) Eingabe des Winkelbereiches

Abbildung 13: Oberfläche des Programms IMD

Unter "Dependent Variables" müssen die zu berechnenden Größen angegeben werden, in unserem Fall die Reflektivität. Unter "Independent Var." muss die Wellenlänge eingegeben werden $(Cu - K_{\alpha})$ sowie der Winkelbereich, für den die Kurve berechnet werden soll, z.B. 400 Werte zwischen 0 und 4° bei streifendem Einfall. Hier kann auch die instrumentelle Auflösung berücksichtigt werden (Abb. 13(b)).

Nun kann unter "Calculate -> Specular…" die Refektivitätskurve des Modells berechnet werden (-> Abb. 14).

drei-Box-Modell verwenden, wo die CH3 Gruppe und die lange Kette zu einer Box zusammengefasst werden. Wie sich zeigt ändert dies die Ergebnisse in unserem Fall quasi nicht. Ich würde dies empfehlen.



Abbildung 14: Simulierte Reflektivitätskurve des oben eingegebenen Modells

Um die Daten in das Programm zu importieren, müssen diese in einem ASCII-File (Endung .dat) mit zwei oder Spalten vorliegen - 1.Spalte: α_i oder Q_z , 2.Spalte: R (auf 1 normiert), optional 3. Spalte: σ_R . Um Rechenzeit zu sparen ist es sinnvoll, die Datenmenge mit möglicherweise weit über 1000 Messpunkten etwas "auszudünnen", wobei auch darauf zu achten ist, dass die Daten überhaupt noch aussagekräftig sind. gerade bei hohen Winkeln geht die Zählrate bei diesem Versuch stark zurück. Der Import geht über "File-> Open Meassured…".

Unter dem Punkt "coupled parameters" im IMD-Fenster können Parameter miteinander verknüpft werden. Z.B. ist es sinnvoll, dass die CH3-Boxen im obigen Beispiel gleiche Dichte, Dicke etc. besitzen. Um nun eine Kurve an die gemessenen Daten fitten zu können, können unter "fit parameters" eine ganze Reihe unterschiedlicher Parameter zur Anpassung ausgewählt werden. Dabei können jeweils Startwerte und obere/ untere Schranken angegeben werden. Der Parameter R_{scale} kann beim fitten mitgeführt werden, am Ende sollte er jedoch möglichst nahe bei 1 liegen. Beim fitten ist es sinnvoll, nicht gleich zu viele Parameter anzugeben, sondern quasi Parameter für Parameter anzupassen, sinnvollerweise begonnen mit den Schichtdicken, dann vielleicht die Dichten u.s.w.. Leider übernimmt das Programm nach dem Fit nicht die Endwerte als neuen Startwert. Dies kann von Hand gemacht werden. Außerdem sollte man dem Programm natürlich nicht blind trauen, sondern sich immer überlegen, ob der jeweilige Parameterwert überhaupt noch sinnvoll ist. Bei einem System mit so vielen Parametern "verirrt" sich der Algorithmus, der darauf beruht die mittlere quadratische Abweichung der Messwerte von der Vorhersage zu minimieren, oft in einem lokalen Minimum. Die Fitprozedur ist daher bei einem solchen System durchaus aufwendig und langwierig. Das Fit-Verfahren kann unter "curve-fit parameters" auf logarithmisches Fitten eingestellt werden (am besten ohne Wichtung, sonst bekommt man Fehlermeldungen).

Literatur

- [1] http://www.esrf.eu/computing/scientific/xop2.1/
- [2] ALS-NIELSEN, Jens; MCMORROW, Des: *Elements of Modern X-ray Physics*. John Wiley and Sons, 2001
- [3] BLODGETT, K.B.; LANGMUIR, I.: Built-Up Films of Barium stearate and their Optical Properties. In: Phys. Rev. 51 (1937), S. 964
- [4] FROMMHERZ, P. ; OELSCHLÄGEL, U.: Medium Angle X-Ray Scattering of Langmuir-Blodgett Films of Cadmium Salts of Fatty Acids. In: *Thin Solid Films* 159 (1988), S. 421
- [5] I.LANGMUIR: Thr Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids, 2. Liquids. In: J. Am. chem. Soc. 39 (1917), S. 1849
- [6] PARRATT, L.G.: Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. In: *Phys. Rev.* 95 (1954), S. 59
- [7] PIETSCH, Ulrich; HOLY, Vaclav; BAUMBACH, Tilo: High-Resolution X-Ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures (Advanced Texts in Physics). Springer, 2004