

*Paolo Colombi, Elza Bontempi,  
Laura E. Depero  
INSTM e Laboratorio di Chimica  
per le Tecnologie  
Università di Brescia  
colombi@ing.unibs.it*

## RIFLETTIVITÀ DEI RAGGI X PER LO STUDIO DI STRATI SOTTILI

La riflettività dei raggi X è una tecnica particolarmente adatta allo studio degli strati sottili che permette di determinare lo spessore, la rugosità e la densità di strati sottili o di multistrati. Il progetto VAMAS "X-ray reflectivity measurements for evaluation of thin films and multilayers" è finalizzato alla valutazione dell'accuratezza e della precisione di questa tecnica. I risultati preliminari di questo progetto verranno brevemente discussi mostrando la possibilità futura di introdurre l'XRR nella normativa internazionale.

La caratterizzazione dei materiali su scala nanometrica rende possibile lo sviluppo di nuovi processi e strutture. La definizione di tecniche di misura affidabili riduce i costi di fabbricazione e accelera il processo di studio e produzione di materiali innovativi. Negli ultimi anni le applicazioni industriali di nanomateriali e nanotecnologie hanno avuto una crescita così veloce che sono stati proposti diversi approcci di analisi e ancora non si ha una metrologia condivisa per la caratterizzazione

strutturale e funzionale di questi sistemi e mancano campioni di riferimento per le specifiche tecniche. In effetti, la scelta e la fabbricazione di materiali di riferimento gioca un ruolo fondamentale nella diffusione della tecnica, soprattutto in ambito industriale.

Per la messa a punto degli strumenti e delle tecniche di misura e la definizione di materiali di riferimento è necessaria la cooperazione di istituti di ricerca, istituti di metrologia, fornitori di strumenti e in generale della comunità accademica.

La riflettività dei raggi X (X-Ray Reflectivity, XRR) è una tecnica di caratterizzazione non distruttiva utilizzata per la misura di spessori, rugosità e densità di strati sottili e multistrati che può essere impiegata per materiali amorfi, cristallini ed anche campioni liquidi.

In Fig. 1 viene mostrato l'andamento del numero di pubblicazioni in cui è utilizzata la riflettività dei raggi X nel database "Web of Science" [1] negli ultimi 25 anni. Questo dato testimonia come la tecnica XRR abbia assunto un ruolo chiave negli

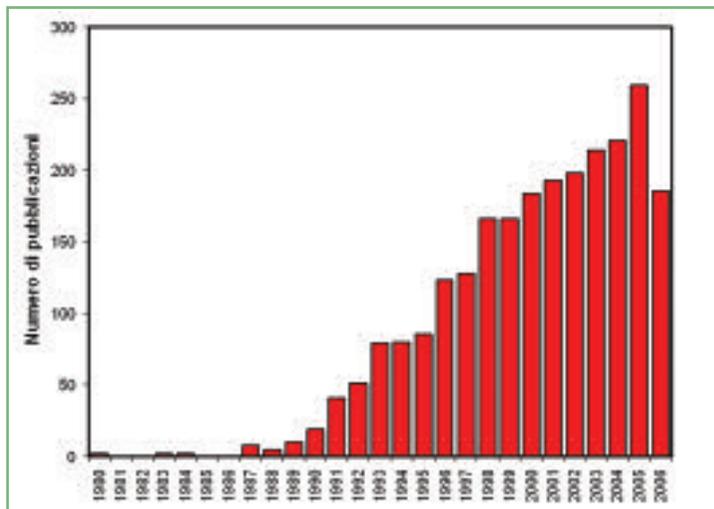


Fig. 1 - Numero di pubblicazioni per anno che citano la riflettività dei raggi X dal 1980 ad oggi (fonte: Web of Science aggiornata a ottobre 2006 - <http://wok.cilea.it>)

ultimi anni per la misura di strati sottili. La diffusione della riflettività dei raggi X è testimoniata anche dall'aumento del numero di settori disciplinari che coin-

solo in fisica e chimica, ma anche in scienza dei materiali e dei polimeri, in biologia ecc. Da questa analisi è chiaro come la riflettività dei raggi X sia diventata uno

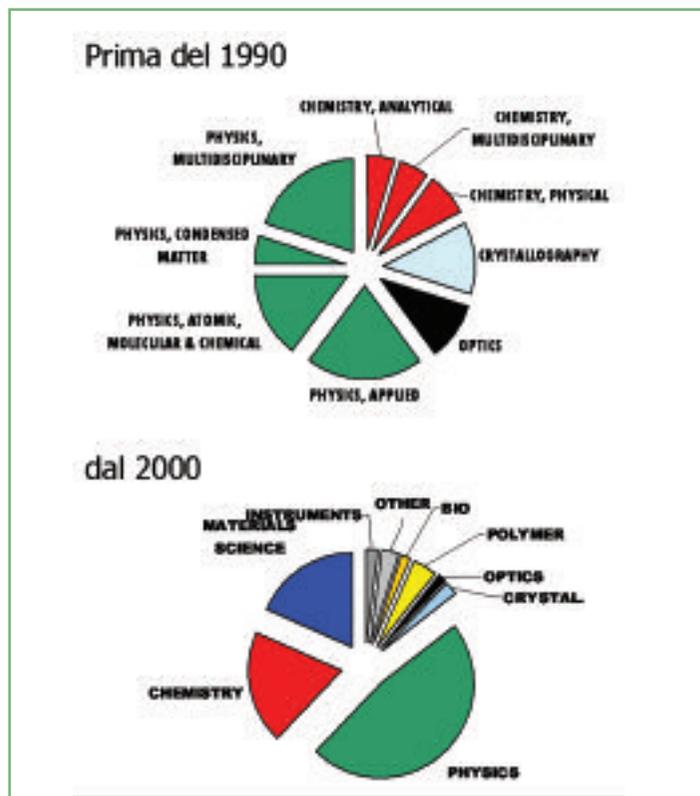


Fig. 2 - Distribuzione delle aree disciplinari delle pubblicazioni che citano la XRR prima del 1990 e dopo il 2000 (fonte: Web of Science - <http://wok.cilea.it>)

strumento di misura essenziale per lo studio di strati e multistrati sottili. Tuttavia, per promuovere la diffusione di questa tecnica nell'ambito dell'ottimizzazione dei processi industriali e del controllo qualità è necessaria la definizione di protocolli di misura chiari e condivisi, oltre alla definizione di un insieme di campioni di riferimento [2, 3].

### Riflettività dei raggi X

La XRR è un valido strumento per la caratterizzazione di superfici ed interfacce che fornisce informazioni sulla densità di strati sottili o multistrati, sul loro spessore e sulla rugosità superficiale e di interfaccia.

La tecnica sfrutta la riflessione dei raggi X su superfici piane ad angoli prossimi all'angolo critico di riflessione totale. Lo schema sperimentale dell'XRR è rappresentato in Fig. 3: la riflettività di un fascio di raggi X

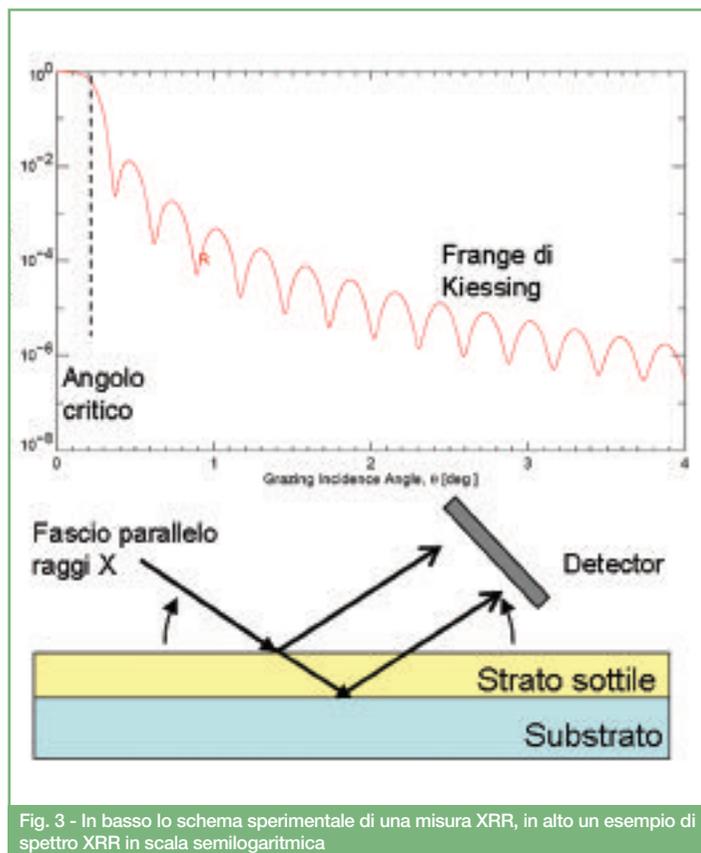


Fig. 3 - In basso lo schema sperimentale di una misura XRR, in alto un esempio di spettro XRR in scala semilogaritmica

collimato e monocromatico sulla superficie del campione viene misurata al variare dell'angolo di incidenza in condizioni di riflessione speculare. Il tipico intervallo di angoli di incidenza per queste misure è 0-5°. Per i raggi X duri ( $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$ ) l'indice di rifrazione della materia condensata è minore di 1. Esiste perciò un valore di angolo critico di riflessione totale al di sotto del quale tutta l'intensità incidente viene riflessa. Per valori superiori il fascio è in parte trasmesso nel materiale e l'intensità riflessa decresce (grafico Fig. 3). Il valore dell'angolo critico è determinato dalla densità del materiale. Se in superficie è presente uno strato sottile di diversa densità rispetto al substrato appaiono delle oscillazioni nel profilo d'intensità (le cosiddette frange di Kiessing) dovute all'interferenza tra i fasci riflessi dalle due interfacce. Il periodo delle frange è determinato dallo spessore dello strato, mentre l'ampiezza delle oscillazioni dipende dal materiale e dalla rugosità delle interfacce. Quindi dal profilo di riflettività è pos-

sibile estrarre direttamente informazioni sulla densità e spessore di strati sottili da pochi Ångstrom ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) fino a qualche centinaio di nanometri. Tuttavia per ottenere la caratterizzazione complessiva del sistema (soprattutto se multistrato) è necessario affidarsi alla simulazione e confrontare i dati sperimentali utilizzando parametri di "best fit" per la scelta del modello migliore. In letteratura sono riportati alcuni modelli per la simulazione [4] e diversi algoritmi, semplici e complessi, per la ricerca del best fit [4-7]. Questo rende necessario verificare l'influenza sul risultato del modello iniziale e dall'algoritmo per la minimizzazione utilizzati.

Esistono tuttavia approcci alternativi che consentono di ottenere alcune informazioni sul campione senza introdurre un modello. L'intensità diffusa è, infatti, in prima approssimazione proporzionale al modulo quadro della trasformata di Fourier della densità elettronica. Dalla trasformata di Fourier dello spettro XRR è pertanto possibile risalire agli spessori degli strati con dif-

ferente densità elettronica [5]. Questo approccio, pur avendo importanti limitazioni dovute all'eventuale sovrapposizione di massimi nella trasformata, può giocare un ruolo molto importante nel caso in cui si vogliono ottenere informazioni direttamente dai dati sperimentali senza l'influenza del modello.

## Il progetto VAMAS A10

VAMAS (The Versailles Project on Advanced Materials and Standards - [www.vamas.org](http://www.vamas.org)) è un'organizzazione internazionale che supporta lo sviluppo e la diffusione dei nuovi materiali grazie a progetti di collaborazione internazionale finalizzati all'armonizzazione di procedure di misura e protocolli di analisi. I risultati di tali progetti forniscono la base tecnica alle nuove normative internazionali. Dal settembre 2005 il Laboratorio di Chimica per le Tecnologie dell'Università di Brescia coordina e partecipa al progetto VAMAS A10 "X-Ray Reflectivity measurements for evaluation of thin films and multilayer" che coinvolge 20 laboratori in tutto il mondo. Gli obiettivi di tale progetto sono:

- 1) stabilire procedure accurate ed affidabili;
- 2) opportuni campioni;
- 3) eseguire esperimenti inter-laboratorio per valutare la riproducibilità e la precisione;
- 4) proporre una procedura standard e i campioni di riferimento.

In Fig. 4 sono indicate sul planisfero le ubicazioni dei 20 laboratori che partecipano al progetto. Il primo materiale studiato nel progetto è un multistrato di GaAs/AlAs, materiale candidato dal laboratorio NIMS (National Institute for Materials Science - Giappone) come



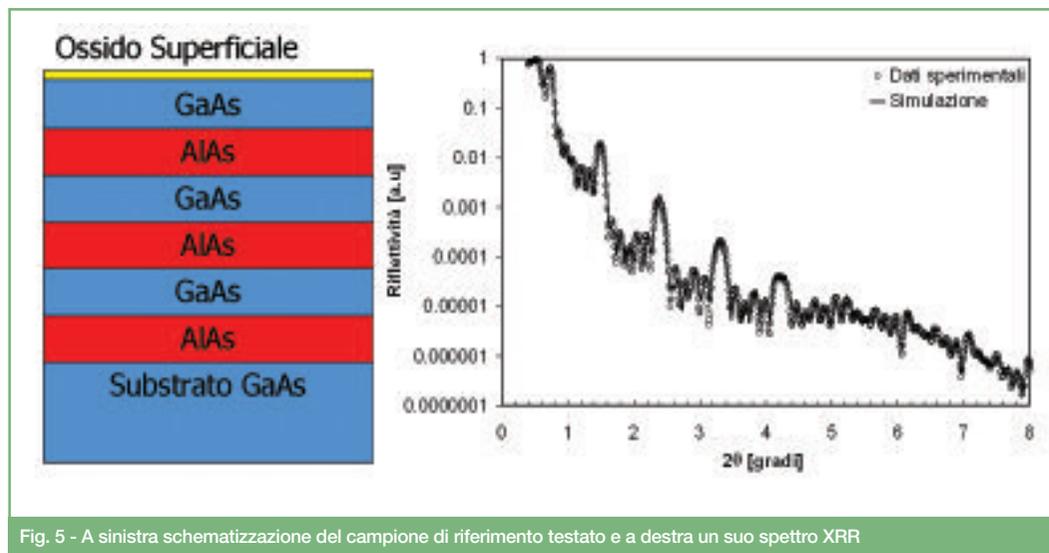


Fig. 5 - A sinistra schematizzazione del campione di riferimento testato e a destra un suo spettro XRR

riferimento per la riflettività. Il motivo di questa scelta è il notevole impiego di questo sistema in applicazioni tecnologiche quali ad esempio la fabbricazione di cavità risonanti per laser. Il campione è costituito da 3 periodi di GaAs/AlAs dello spessore di circa  $9,5 \times 2$  nm depositati su un cristallo singolo di GaAs. Esso è stato depositato dal National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) in Giappone [8]. Dal wafer sono poi stati ricavati 20 campioni, distribuiti ai laboratori partecipanti per l'analisi. Il primo round-robin si è concluso nel mese di luglio del 2006. In Fig. 5 è riportato lo schema del multistrato GaAs/AlAs e un tipico profilo di riflettività. Il confronto fra valori degli spessori dei sei strati del campione ottenuti dai differenti laboratori è

molto buono dal momento che, fatta eccezione per l'ultimo strato di GaAs, la deviazione standard è inferiore a  $1 \text{ \AA}$  (Fig. 6). La maggiore difficoltà nell'ottenere misure accurate e ripetibili sullo strato più superficiale è principalmente determinata dalla formazione di uno strato di ossido [9]. Nel confronto fra i risultati ottenuti dai diversi laboratori è necessario tener conto anche che lo strato di ossido cresce nel tempo e il processo sembra favorito dall'irraggiamento con i raggi X. Inoltre, lo spessore dell'ultimo strato di GaAs diminuisce ed è possibile che un altro strato di As si formi in superficie [9] e contribuisca allo spettro XRR. Per ottenere informazioni più precise sull'origine dell'incertezza nella determinazione degli spessori è necessario separare le differen-

ze/errori presenti nei dati sperimentali in origine dalle eventuali differenze introdotte dal modello e dai procedimenti di "best fit" dei dati. Infatti, quando il numero di parametri nel fit, come in questo caso, è relativamente elevato, potrebbero esserci diversi minimi a seconda degli algoritmi scelti per l'analisi dei dati. A questo scopo sono stati confrontati i dati sperimentali seguendo due diversi approcci. Nel primo caso

sono stati analizzati tutti i profili di riflettività acquisiti nei diversi laboratori con un'unica procedura di affinamento partendo dallo stesso modello. L'analisi è stata effettuata con il software IMD scritto da David L. Windt [10]. La dispersione degli spessori calcolati in questo modo è di poco inferiore rispetto a quella ottenuta considerando i risultati dell'analisi ottenuti in modo indipendente dai diversi laboratori (Fig. 6). In teoria, infatti, il risultato dell'analisi è affetto solamente dall'errore sperimentale. Per quanto detto sopra, lo spessore dell'ultimo strato di GaAs e dello strato di ossido superficiale risultano avere grande dispersione. Nel secondo approccio si è eseguita la trasformata di Fourier dei dati in modo da permettere il confronto diretto degli spettri

### Metrology of Thin Films by X-ray Reflectivity

The traceability for dimensional measurement in the nano scale is mandatory for the optimization of the fabrication process and the understanding of the functional properties of materials. X-ray reflectivity (XRR) is a unique technique for thin film analysis providing info on thickness, density, and roughness. The VAMAS project "X-ray reflectivity measurements for evaluation of thin films and multilayers" has the goal to assess the accuracy and precision of this technique for the quality control of thin films. Preliminary results of this project involving 20 public and industrial laboratories all over the world are discussed. Different possible reference samples are evaluating by the laboratories participating to the project.

ABSTRACT 

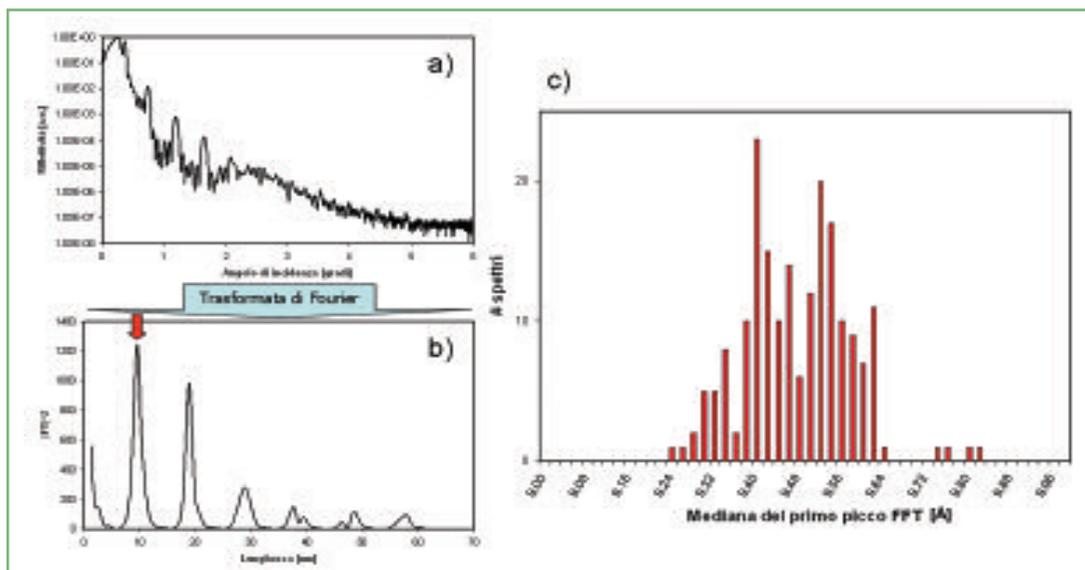


Fig. 7 - A sin. uno spettro XRR e la sua trasformata di Fourier; a dx la distribuzione dei valori medi del primo picco della trasformata di Fourier calcolata per tutti gli spettri acquisiti nel corso del round-robin

senza assumere uno specifico modello come descritto in [11]. La Fig. 7 mostra un profilo XRR e la sua trasformata di Fourier e l'istogramma rappresenta la distribuzione della posizione del primo picco della trasformata di Fourier di tutti gli spettri. In questa analisi il valore del massimo a circa 9,5 nm rappresenta lo spessore medio dei sei strati del campione e la deviazione standard risulta dell'ordine di 1 Å. Anche se il secondo approccio in linea di principio

dovrebbe essere esente da errore di modello, nel caso in esame la dispersione nello spessore degli ultimi due strati (GaAs e ossido) fa sì che la deviazione standard sia non significativamente differente da quella ottenuta per ciascuno strato con la procedura di affinamento.

## Conclusioni

Questo lavoro è un esempio di collaborazione internazionale finalizzata alla

definizione di metodologie di misura armonizzate, oggi fondamentale per la diffusione delle nuove tecnologie/materiali. I risultati preliminari sono incoraggianti e mostrano che la riflettività raggi X è una tecnica matura per essere impiegata come strumento di riferimento nel controllo di produzione e di sviluppo di dispositivi basati su strati sottili, rimane comunque aperto il problema della definizione dei campioni di

riferimento. Altri sistemi si stanno valutando come possibili alternative. È anche in corso il confronto fra diversi modelli e algoritmi di affinamento utilizzati nei laboratori partecipanti partendo dallo stesso profilo di riflettività. Questa analisi permetterà di confrontare le diverse procedure di affinamento.

## Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare tutti i partecipanti al progetto VAMAS A10.

## Bibliografia e note

- [1] <http://wok.cilea.it>
- [2] P. Bergese, E. Bontempi, L.E. Depero, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**, 28.
- [3] P. Colombi *et al.*, X-Ray Reflectivity measurements to evaluate thin film and multilayer thickness: preliminary results of the worldwide Round-Robin Test. Lavoro presentato alla conferenza XTOP 19-22 September 2006, Karlsruhe/Baden-Baden (Germany).
- [4] J. Daillant, A. Gibaud, X-Ray and Neutron Reflectivity: principles and applications, Springer, 1999, pp. 96-98.
- [5] E. Bontempi, *Rec. Res. Dev. in Chem. Phys.*, 2004, **5**, 461.
- [6] S. Banerjee *et al.*, *Thin Solid Films*, 2004, **450**, 23.
- [7] A.D. Dane *et al.*, *Phys. B*, 1998, **253**, 254.
- [8] I. Kojima *et al.*, *Thin Solid Films*, 355-356, 385-389.
- [9] B.K. Tanner *et al.*, *Mat. Sci. and Eng. B*, 2001, **80**, 99.
- [10] <http://www.esrf.fr/computing/scientific/xop/>
- [11] M.K. Sanyal *et al.*, *Phys. Rev. B*, **58**, R4258.