

Entwicklung und Anwendung einer
Doppel-Magnetron-Sputterzelle
für die in-situ Charakterisierung dünner Schichten
mit Röntgenmethoden

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Mathematik und Naturwissenschaften
Fachgruppe Physik

der
Bergischen Universität

vorgelegt von
Dipl. Phys. Clemens Ringpfeil
aus Remscheid

30. August 2007
WUB-DIS 2007-07

Diese Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20080052

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20080052>]

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen	IV
Einleitung	1
1 Grundlagen	5
1.1 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie	5
1.1.1 Wirkungsquerschnitte im Röntgenbereich	5
1.1.2 Elastische Streuung am gebundenen Elektron	7
1.1.3 Der Brechungsindex	11
1.1.4 Das Snellius'sche-Brechungsgesetz und die Fresnel-Gleichungen	13
1.1.5 Reflektion an einer dünnen Schicht und der Parratt-Algorithmus	17
1.1.6 Diffuse Röntgenstreuung	22
1.1.7 Röntgenfluoreszenz unter streifendem Einfall	27
1.1.8 Röntgenbeugung an kristallinen Proben	28
1.2 Schichtherstellung durch Sputtern	33
1.2.1 Der Sputterprozess	33
1.2.2 Schichtwachstum	37
2 Die Doppel-Magnetron-Sputterzelle	45
2.1 Stand der Wissenschaft	45
2.2 Das Labordiffraktometer	47
2.3 Machbarkeitsstudien	49
2.4 Entwicklung der Sputterzelle	51

2.4.1	Die Sputterköpfe	52
2.4.2	Der Probenhalter	55
2.5	Das gesamte Setup der Sputterapparatur	56
3	Experimentelle Details und Auswertung	59
3.1	Verwendete Diffraktometer-Hard- und Software	59
3.2	Justage und grundlegende Messungen	63
3.2.1	Justage des Diffraktometers	63
3.2.2	Reproduzierbarkeit der Probenablage	65
3.3	Die Substrate	66
3.4	Getemperte Goldschichten	67
3.5	Reaktiv gesputterte Zinnitrid-Schichten	85
3.6	Ein Gold-Zinnitrid-Schichtsystem	94
3.7	Ein sukzessive gesputtertes Eisen-Aluminium-Schichtsystem	99
	Zusammenfassung und Ausblick	103
	Anhänge	107
A	Ergänzungen zu den Grundlagen	107
A.1	Kristalle	107
A.2	Beschreibung stochastisch-rauer Grenzflächen	109
B	Ergänzungen zu den experimentellen Details	113
B.1	Streugeometrien	113
B.2	Wachstumsmodelle	115
B.3	Röntgenfluoreszenz unter streifendem Einfall	116
	Abbildungsverzeichnis	119
	Tabellenverzeichnis	123

Literaturverzeichnis

125

Danksagung

137

α_c	kritischer Winkel
α_i	Winkel des einfallenden Strahls
α_r	Winkel des ausfallenden Strahls
α_t	Winkel des transmittierten Strahls
ϵ	Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	Influenzkonstante
λ	Wellenlänge
μ	magnetische Permeabilität
μ_0	Induktionskonstante
$\mu(k)$	linearer Absorptionskoeffizient
ν_0	Frequenz der Gitterschwingung
ν_d	Diffusionsfrequenz
ν_{des}	Desorptionsfrequenz
ξ	laterale Kohärenzlänge
ξ_{\perp}	vertikale Kohärenzlänge
$\rho(\mathbf{r})$	radiale Elektronen-Dichteverteilung im Atom
ρ	Dichte
σ	Rauheit
θ	Einfallswinkel in der <i>Bragg-Brentano-Geometrie</i>
2θ	<i>Bragg-Winkel</i>
χ_e	elektrische Suszeptibilität
ψ_d	Winkel zwischen einlaufender Welle und Detektor
$ \tilde{\psi}_f\rangle$	Eigenzustand des ausfallenden elektrischen Feldes in der DWBA
$ \psi_i\rangle$	Eigenzustand des einfallenden elektrischen Feldes in der DWBA
ω	Kreisfrequenz
ω_r	Resonanzfrequenz
A	relative Atommasse
c	Lichtgeschwindigkeit
$C_j(R)$	Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion
$C_{jk}(R)$	Kreuzkorrelationsfunktion
$\mathcal{C}(q)$	<i>Fourier-Transformierte</i> der Korrelationsfunktionen
$d_{(hkl)}$	Netzebenenabstand
e	Elementarladung
E	Energie
E_d	Aktivierungsenergie der Diffusion
E_{des}	Desorptionsenergie

E	elektrisches Feld
E_0	Amplitude des elektrischen Feldes
E_d	Feldstärke des abgestrahlten elektrischen Feldes am Ort des Detektors
f	Atomformfaktor
$F_{(hkl)}$	Strukturfaktor
G	Gittervektor im reziproken Raum
h	<i>Hurst-Parameter</i> (Rauheitsexponent)
\hbar	<i>Planck'sches-Wirkungsquantum</i>
k	Betrag des Wellenvektors
k_b	<i>Boltzmann-Konstante</i>
k	Wellenvektor
\mathbf{k}_i	einfallender Wellenvektor
\mathbf{k}_r	austretender Wellenvektor
\mathbf{k}_t	transmittierter Wellenvektor
m_e	Masse des Elektrons
N_A	<i>Avogadro-Konstante</i>
n	Brechungsindex
$n(z)$	Brechungsindex-Profil
q	Betrag des Streuvektors
q	Streuvektor
r	Ortsvektor
R	Gittervektor im Ortsraum
r_e	<i>Thomson-Streulänge</i> (klassischer Elektronenradius)
r_d	Abstand des Detektors vom Streuzentrum
t	Zeit
v_{Ph}	Phasengeschwindigkeit
$V^{(0)}$	Potential des ungestörten Systems in der DWBA
$V^{(1)}$	Potential der Störung in der DWBA
z	Probentiefe
Z	Kernladungszahl
$z(x,y)$	Konturfunktion einer stochastisch-rauen Grenzfläche
DWBA	Distorted-Wave <i>Born-Approximation</i>
GIXA	Grazing Incidence X-ray Analysis
GIXRD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction
GIXRF	Grazing incidence X-Ray Fluorescence
XRD	X-Ray Diffraction
XRR	X-Ray Reflectometry

Einleitung

Dünne Schichten sind von zentraler Bedeutung, nicht nur in mikroelektronischen Bauelementen, sondern auch als Verschleißschutzschichten bei Werkzeugen, Vergütung von optischen Gläsern (u.A. Anti-Reflex-Beschichtungen) oder für Anwendungen in der Katalyse und Bioanalytik. Daher kommt der Präparation solcher Schichten mit reproduzierbaren physikalischen und chemischen Eigenschaften eine entscheidende Rolle zu. Für (groß-) technische Applikationen sind Verfahren unter Verwendung von Ultrahochvakua zu aufwendig — daher hat sich die Schichtherstellung durch Sputtern etabliert.

Dünnschichtherstellung durch (Magnetron-) Sputtern wird durch den Beschuss des Targetmaterials mit beschleunigten Ionen (aus einem Niederdruckplasma), das Auslösen von Targetatomen in die Gasphase und deren Deposition auf dem Substrat erreicht. Wenn ein reaktives Gas wie Sauerstoff im Prozessgas vorhanden ist, kann eine chemische Reaktion mit den Targetatomen erfolgen, was zu einer Abscheidung einer chemischen Verbindung führt. Die Struktur der Schichten an ihren Oberflächen und im Volumen hängt auf mikroskopischer und makroskopischer Skala stark von den Prozessparametern, wie Arbeitsdruck, Gasmischung, Art des Substrats, Temperatur usw. ab (siehe zum Beispiel [Tho74] [Tho77] [Pak96] [Yoo97] [Hot98]), deshalb ist eine in-situ Charakterisierung der Schichten schon während der Präparation essentiell. Wegen der starken Wechselwirkung zwischen Elektronen und dem Sputter-Gas (Plasma) mit einem Druck von typisch $0,1 Pa$, sind elektronenbasierte Techniken wie Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED – Low-Energy Electron Diffraction), Röntgen- oder UV-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS/UPS – X-ray/Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) oder Röntgen-Photoelektronen-Beugung (XPD – X-ray Photoelectron Diffraction) nicht für die in-situ Untersuchung von Sputter-Prozessen und Schichtwachstum geeignet. Daher bieten sich photonenbasierte Verfahren wie Röntgenbeugung, Röntgenreflektometrie, Röntgenstreuung und Röntgenabsorptionsspektroskopie für die in-situ Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften, Wachstumsmechanismen und Phasenübergängen von gesputterten Dünnschichten an.

Dementsprechend wurden in der Vergangenheit verschiedene Sputter-Beschichtungskammern für in-situ Untersuchungen mit Röntgenmethoden entwickelt [Zhe91] [Pay92] [You93] [Fer95] [Wil96] [You96] [Ell01] [Mat01] [Ell03]. Die meisten dieser Zellen, von denen bisher berichtet wurde, bestehen aus großen Vakuumkammern, die aufgrund ihrer mechanischen Abmessungen nicht für die Verwendung in Labor-diffraktometern oder -reflektometern geeignet sind. Typische Kammerabmessungen lagen bisher mindestens 300 mm in allen Richtungen bei einem Gewicht von 10 kg bis 15 kg [Ell01] [Mat01] [Ell03]. Einige dieser Zellen sind wenigstens in einer Richtung deutlich größer als 500 mm (siehe [Pay92] [Fer95] [Ell01] [Mat01] [Ell03]). Zum Beispiel hat die Sputterkammer von W. Matz und Kollegen [Mat01] einen Durchmesser von etwa 300 mm in der Ebene der Substratoberfläche, aber sie ist mehr als 700 mm hoch. Daraus folgt, dass große Goniometer verwendet werden müssen, um eine präzise Probenmanipulation in einem in-situ Experiment zu gewährleisten. Daher sind diese Experimente nur an Synchrotronstrahlungsquellen einsetzbar, wie zum Beispiel am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) oder der Europäischen Synchrotronstrahlungsquelle (ESRF). Dort existiert mit der Beamline ID03 ein speziell für Oberflächenstudien mit Röntgenmethoden ausgelegter Messplatz. Dieser verfügt über eine UHV-Kammer, die an einem Vierkreisdiffraktometer befestigt ist. Das Experiment erlaubt die Probenpräparation und -charakterisierung in-situ.

Weiterhin sind echte in-situ Messungen an Dünnschichtproben mit Röntgenmethoden nicht leicht zu realisieren, da Röntgenstrahlen nur schwach mit Materie wechselwirken. Einige Arbeitsgruppen konnten jedoch zeigen, dass moderne Röntgenlaborausrüstung für die Analyse von Dünnschichten verwendet werden kann [San97] [Sch98]. In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass kleinere Sputterzellen für in-situ Experimente in Labordiffraktometern eingesetzt wurden: Einige Gruppen berichten von der Verkleinerung des Vakuumvolumens auf gerade mal 1 dm^3 in speziellen Sputter-Geometrien [Zhe91] [You93] [You96] [Wil96]. Diese Geräte erlauben zum Beispiel die Variation der Substrattemperatur von 77 K bis über 1000 K [Zhe91] [You93], so dass Hochtemperatursupraleiter bei erhöhter Temperatur hergestellt und anschließend ihre Sprungtemperatur von etwa 100 K gemessen werden kann, ohne das Vakuum in der Beschichtungskammer zu brechen [Zhe91]. Weiterhin ist die Herstellung von Schichtsystemen und Multilayern möglich, wenn zwei Sputterquellen eingesetzt werden [Wil96]. Aufgrund der Anordnung der Sputterköpfe, des Substrats und der Geometrie der einfallenden und gestreuten Röntgenstrahlung sind diese Kammern jedoch nicht für in-situ Fluoreszenzmessungen geeignet, mit der die chemische Zusammensetzung der Schichten untersucht werden kann.

Unter Verwendung einer abweichenden Zellengeometrie wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Doppel-Magnetron-Sputterzelle für die in-situ Charakterisierung dünner Schichten entwickelt. Wegen ihrer sehr kleinen Abmessungen kann sie problemlos in ein kommerzielles, modernes Labordiffraktometer montiert werden, wodurch mit vergleichsweise geringem Aufwand viele verschiedene in-situ Experimente unter Laborbedingungen durchgeführt werden können. Nach einer kurzen Zusammenstellung der theoretischen Grundlagen der verwendeten Röntgenmethoden sowie der Schichtwachstumsprozesse folgt eine detaillierte Beschreibung der realisierten Zelle. Anschließend werden grundlegende Messungen vorgestellt, die die prinzipielle Funktionalität der Kammer belegen. In den folgenden Abschnitten werden systematische Untersuchungen an dünnen Goldschichten und reaktiv gesputterten Zinnnitrid-Schichten sowie Mehrschichtsystemen präsentiert und die daraus gewonnenen, die Schichten beschreibenden, physikalischen Parameter diskutiert.

Kapitel 1

Grundlagen

1.1 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie

Es gibt verschiedenartige analytische Methoden Dünnschicht-Systeme zu charakterisieren. Röntgenanalytische Verfahren unter streifendem Einfall (GIXA – Grazing Incidence X-Ray Analysis) eignen sich hervorragend zur Bestimmung der Schichtdicke, der Rauheit und des Dichte-Profiles von einfachen dünnen Schichten bis hin zu komplexen Multilagen-Systemen. Zur Anwendung kommt, neben der Messung der spekulären Reflektivität (XRR – X-Ray Reflectometry) und des diffus gestreuten Anteils des einfallenden Röntgenstrahls, auch die Röntgenfluoreszenzanalyse (GIXRF – Grazing Incidence X-Ray Fluorescence). Im Bereich kleiner Ein- und Ausfallswinkel liefert eine Periodizität im atomaren Aufbau der Schichten keine nennenswerten Streubeiträge, sodass mit GIXA auch amorphe Materialien untersucht werden können. Speziell für kristalline Schichten bietet sich zusätzlich die Röntgendiffraktometrie (XRD – X-Ray Diffraction) in der *Bragg-Brentano-Geometrie* oder, unter asymmetrischer Beugungsbedingung, bei streifendem Einfall (GIXRD – Grazing Incidence X-Ray Diffraction) an. Die theoretischen Grundlagen zu diesen Methoden sollen im Folgenden beschrieben werden.

1.1.1 Wirkungsquerschnitte im Röntgenbereich

Beim Durchgang elektromagnetischer Strahlung durch Materie wird diese nach dem *Lambert-Beer-Gesetz* $I = I_0 e^{-\mu x}$ geschwächt, wobei I_0 die einfallende, I die transmittierte Intensität, μ der Absorptionskoeffizient und x die durchstrahlte Länge im

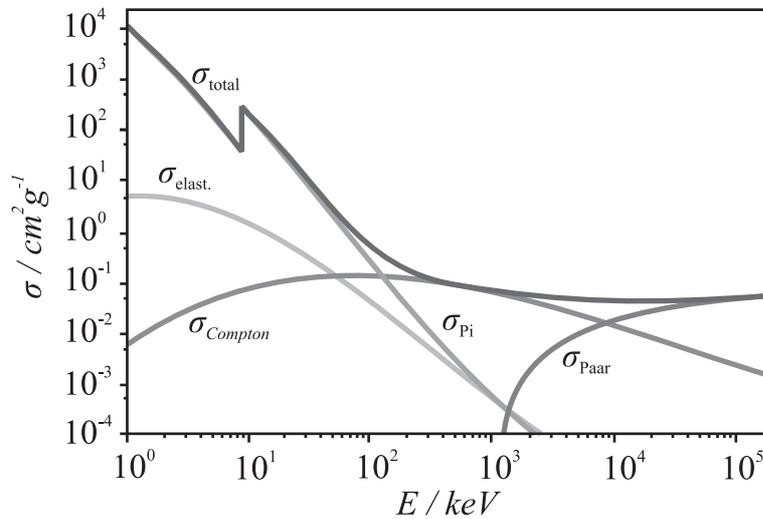


Abbildung 1.1: Wirkungsquerschnitte der Photoionisation σ_{Pi} , elastischen Streuung $\sigma_{\text{elast.}}$, Compton-Streuung σ_{Compton} und Paarbildung σ_{Paar} als Funktion der Energie für metallisches Kupfer und der daraus resultierende totale Wirkungsquerschnitt σ_{total}

Medium sind. Diese Absorption erfolgt durch verschiedenartige Wechselwirkungen, deren Energieabhängigkeit E materialspezifisch ist. Im Bereich harter Röntgenstrahlung tragen hauptsächlich Photoionisation, elastische Streuung, Compton-Streuung und Paarbildung zur Schwächung bei. Der totale Wirkungsquerschnitt

$$\sigma_{\text{total}}(E) = \sigma_{\text{Pi}}(E) + \sigma_{\text{elast.}}(E) + \sigma_{\text{Compton}}(E) + \sigma_{\text{Paar}}(E) \quad (1.1)$$

setzt sich additiv aus den jeweiligen Wirkungsquerschnitten zusammen. In Abbildung 1.1 sind die Energieabhängigkeiten der einzelnen Beiträge und der daraus resultierende totale Wirkungsquerschnitt am Beispiel von Kupfer gezeigt. Der sprunghafte Anstieg der Absorption bei der Photoionisation entsteht, wenn die Photonenenergie die Bindungsenergie eines Elektrons aus der Atomhülle übersteigt. Hier handelt es sich um die $1s$ -Elektronen der K -Schale bei $8,979 \text{ keV}$ [LBNL01]. Bei genauerer Betrachtung handelt es sich hierbei nicht nur um einen sprunghaften Anstieg der Absorption, sondern es ist oberhalb der Kante eine Feinstruktur vorhanden. Diese auch als EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) bezeichneten Strukturen rühren von der Wechselwirkung der Photoelektronenwellen mit den Nachbaratomen des Absorbers her. Sie können Informationen über die Bindungszustände und die atomare Nahordnung um das Absorberatom liefern [Kon88].

Im niederenergetischen Bereich finden sich weitere Absorptionskanten der schwächer gebundenen L -, M -... Elektronen, die jedoch für Kupfer unter 1 keV liegen.

Für die in dieser Arbeit relevanten Energie der Kupfer Emissionslinie K_{α_1} von $8,04778 \text{ keV}$ [LBNL01] dominiert der Photoeffekt, jedoch wird vor allem die elastische Streuung an gebundenen Elektronen für die Messungen ausgenutzt. [Vog97]

1.1.2 Elastische Streuung am gebundenen Elektron

Der elastische Streuprozess von Röntgenstrahlen in Materie findet an den Elektronen der Atome statt. In der klassischen Beschreibung wird das Elektron durch das einfallende elektrische Feld des Röntgenstrahls in Schwingungen versetzt und wirkt aufgrund seiner beschleunigten Bewegung als eine Quelle im Sinne einer kleinen Dipol-Antenne [Als01]. Bei jeder Messung eines gestreuten Röntgenstrahls ist sein resultierendes elektrisches Feld bzw. seine Intensität am Ort des Detektors von Interesse, der sich in einem Abstand r_d und unter dem Winkel ψ_d bezüglich der Richtung des einfallenden Strahls befindet.

Von ihrem Entstehungsort breitet sich elektromagnetische Strahlung in der Regel radialsymmetrisch aus. In hinreichend großer Entfernung \mathbf{r} kann sie als ebene Wellenfront aufgefasst und durch

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \quad (1.2)$$

mit der Amplitude \mathbf{E}_0 , dem Wellenvektor \mathbf{k} und der Frequenz ω , beschreiben werden. Sei, wie in Abbildung 1.2 dargestellt, ein einfallendes elektrisches Feld linear in x -Richtung polarisiert und treffe die Wellenfront in y -Richtung auf ein Atom, so regt sie die Elektronen mit ihrer Masse m_e und der Ladung $-e$ zu gedämpften harmonischen Schwingungen an, deren Auslenkungen x der Bewegungsgleichung

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_r^2 x = -\frac{e}{m_e} E_x(\mathbf{r}, t) \quad (1.3)$$

folgen. Während die Dämpfung durch den Faktor γ beschrieben wird, ist die Resonanzfrequenz ω_r als die K , L , M usw. Absorptionsfrequenz des Atoms zu identifizieren. Mit dem Lösungsansatz $x(t) = x_0 e^{-i\omega t}$ führt Gleichung 1.3 zur Amplitude

$$x_0 = -\frac{eE_{0x}}{m_e} \frac{1}{\omega_r^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (1.4)$$

der erzwungenen Schwingung. Mit Hilfe der Dipolnäherung vermittelt die Beschleunigung des Elektrons $\ddot{x}(t')$ zur früheren Zeit $t' = t - r_d/c$, die resultierende Feldstärke

$$E_d(r_d, t) = -\frac{-e}{4\pi\epsilon_0 r_d c^2} \ddot{x}(t - r_d/c) \quad (1.5)$$

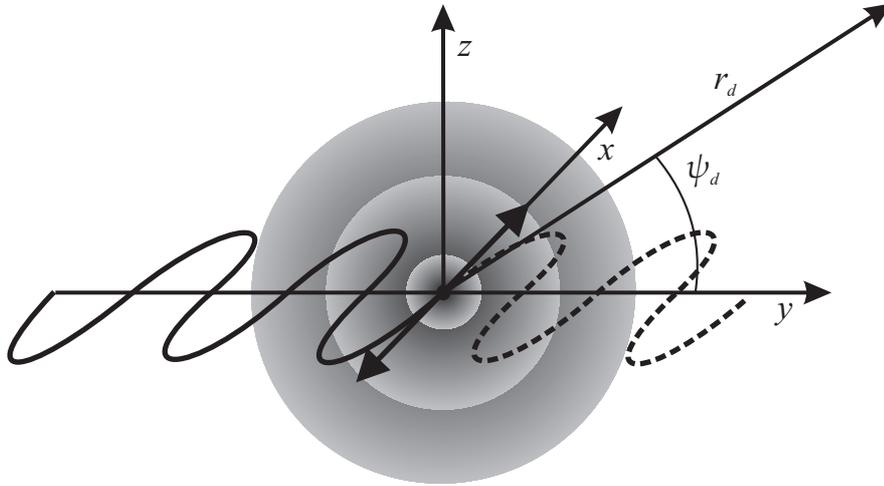


Abbildung 1.2: Klassische Beschreibung der Streuung eines Röntgenstrahls an einem Elektron. Das elektrische Feld einer einlaufenden ebenen Welle versetzt das Elektron in harmonische Schwingungen, das wiederum ein radiales Feld abstrahlt. Die einlaufende Welle propagiert entlang der y -Achse und sie ist in x -Richtung linear polarisiert.

am Ort des Detektors r_d zur Zeit t , der sich aufgrund der polarisierten einfallenden Welle noch in der y - z -Ebene befinden muss. Durch Einsetzen der Beschleunigung wird Gleichung 1.5, normiert auf die einfallende Welle, zu

$$\frac{E_d(r_d, t)}{E_{0x} e^{-i\omega t}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_r^2 + i\omega\gamma} \frac{e^{i\omega r_d/c}}{r_d} = -r_e f_r \frac{e^{i\omega r_d/c}}{r_d} \quad (1.6)$$

unter Verwendung des klassischen Elektronenradius bzw. der *Thomson-Streulänge* $r_e = e^2/4\pi\epsilon_0 m_e c^2 = 2,82 \times 10^{-15} \text{ m}$. Weiterhin definiert die Amplitude der auslaufenden sphärischen Welle die dimensionslose atomare Streulänge und ist in der Einheit von $-r_e$ durch

$$f_r = \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_r^2 + i\omega\gamma} \quad \text{oder äquivalent durch} \quad f_r = 1 + \frac{\omega_r^2 - i\omega\gamma}{\omega^2 - \omega_r^2 + i\omega\gamma} \quad (1.7)$$

gegeben. Hierbei ist zu beachten, dass bisher nur ein Elektron mit seiner Absorptionsfrequenz ω_r im Atom betrachtet wurde, d.h. in Mehrelektronensystemen ist entsprechend über alle Elektronen in den vorhandenen Atomen zu summieren.

[Com35] [Jam62] [Cre85] [Als01]

Der differentielle Streuquerschnitt

Ein Röntgendetektor zählt üblicherweise Photonen und die gemessene Intensität I_m ist die Anzahl der vom Detektor registrierten Photonen pro Sekunde. Sei die Intensität des einfallenden Strahls I_0 mit einem Querschnitt A_0 und sei weiterhin die Querschnittsfläche des gestreuten Strahls $r_d^2 \Delta\Omega$, wobei der Raumwinkel $\Delta\Omega$ durch das Detektorfenster gegeben ist; dann ist der differentielle Streuquerschnitt, normiert auf $\Delta\Omega$ und I_0/A_0 , definiert durch: $d\sigma/d\Omega =$ Anzahl der Photonen die pro Sekunde in den Raumwinkel $\Delta\Omega$ streuen pro einfallende Flussdichte I_0/A_0 und Raumwinkel $\Delta\Omega$, d.h.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_m}{(I_0/A_0)\Delta\Omega} = \frac{E_d^2 r_d^2}{E_{0x}^2} = r_e^2 |f_r|^2. \quad (1.8)$$

Eine Röntgenanode ist jedoch eine unpolarisierte Röntgenquelle und \mathbf{E}_0 kann mit der gleichen Wahrscheinlichkeit in jede Richtung der x - z -Ebene zeigen. Daraus folgt für den Mittelwert $\langle E_0^2 \rangle = \langle E_{0x}^2 \rangle + \langle E_{0z}^2 \rangle$. Da beide Richtungen äquivalent sind, ist $\frac{1}{2}\langle E_0^2 \rangle = \langle E_{0x}^2 \rangle = \langle E_{0z}^2 \rangle$ und der differentielle Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 |f_r|^2 \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \psi_d) \quad (1.9)$$

gilt für jede beliebige Detektorposition. [Als01]

Der Atomformfaktor

Die dimensionslose Streulänge aus Gleichung 1.7 lässt sich auf Mehrelektronen-Atome erweitern, indem die Superposition aller Oszillatoren im Atom betrachtet wird. Gehöre zu jedem Elektron der Resonanzfrequenz ω_r eine Dämpfungskonstante γ_r und weiterhin eine Oszillatorstärke¹ g_r , dann ergibt sich der Atomformfaktor

$$f = \sum_r g_r \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_r^2 + i\omega\gamma_r} = \sum_r g_r - \sum_r g_r \frac{\omega_r^2 - i\omega\gamma_r}{\omega^2 - \omega_r^2 + i\omega\gamma_r}, \quad (1.10)$$

durch die gewichtete Summation über alle Dipolbeiträge. Insbesondere sind die Oszillatorstärken stark von der Frequenz der einfallenden Welle abhängig. Für $\omega \ll \omega_j$ ist das Elektron stark an das Atom gebunden und der Beitrag dieses Dipols wird

¹Aus quantenphysikalischen Überlegungen entsteht jede Oszillatorstärke durch die infinitesimalen Beiträge aller virtuellen Oszillatoren zwischen ω und $\omega + d\omega$ in der Form $g_r(\omega) = \int_{\omega_r}^{\infty} \left(\frac{dg}{d\omega} \right)_r d\omega$.

gering ausfallen. Andererseits kann das Elektron, für das $\omega \gg \omega_j$ gilt, als freies Elektron aufgefasst werden und lässt sich durch *Thomson-Streuung* beschreiben. In beiden Fällen kann der Dämpfungsterm γ_r vernachlässigt werden. Liegt ω allerdings nahe bei ω_r , so wird f komplex und der entsprechende Oszillator zeigt resonantes Verhalten, d.h. sowohl die Amplitude als auch die Phase der gestreuten Welle hängen stark von der einfallenden Frequenz ab. Daher ist es allgemein sinnvoll, den Atomformfaktor

$$f = f^0(\mathbf{q}) + f'(\omega) + if''(\omega) \quad (1.11)$$

formal in seinen Real- und Imaginärteil aufzugliedern. Dabei ist $f^0(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$ mit der *Fourier-Transformierten* der Ladungsdichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ des Atoms zu identifizieren und f' und f'' sind Dispersionskorrekturen. Während f^0 eine Funktion des Wellenvektorübertrags $\mathbf{q} = \mathbf{k}_r - \mathbf{k}_i$ — der vektoriellen Differenz des ausgehenden und einfallenden Wellenvektors — ist, zeigen f' und f'' keine Winkelabhängigkeit. Ihr Beitrag im harten Röntgenbereich wird von den inneren, stark gebundenen Elektronen dominiert. Da sich die K -Elektronen nahe am Kern befinden, ist die *Fourier-Transformierte* ihrer Wellenfunktion praktisch konstant. Für die Grenzfälle eines kleinen Streuwinkels bzw. geringer Frequenz nähert sich f^0 der Kernladungszahl Z , also der Anzahl der Elektronen im Atom. Weiterhin sind im Atom die Absorptionsfrequenzen ω_r der meisten Elektronen klein gegen die anregende Frequenz ω im Röntgenbereich und wie aus Abbildung 1.3 zu ersehen, ist für diesen Fall f'_r positiv. Mit steigender Ordnungszahl Z steigen auch die Absorptionsfrequenzen der K, L, M, \dots Schalen, jedoch führt die ebenfalls steigende Anzahl der Elektronen, die der *Thomson-Streuung* folgen, zu einem insgesamt positiven f' — zumindest abseits der Absorptionskanten. Da f''_r ohnehin immer negativ ist, gilt dies auch für f'' . [Com35] [Jam62] [Cre85] [Als01]

Die Kramers-Kronig-Relationen

Speziell im Röntgenbereich haben H. A. Kramers und R. de L. Kronig für die Dispersionskorrekturen f' und f'' gezeigt, dass beide ineinander überführbar sind:

$$f'(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\omega' f''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{und} \quad (1.12)$$

$$f''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{f'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.13)$$

Diese *Kramers-Kronig-Relationen* sind jedoch tieferen physikalischen Ursprungs. Sie sind ein Spezialfall der *Hilbert-Transformation* und gelten für meromorphe Funktio-

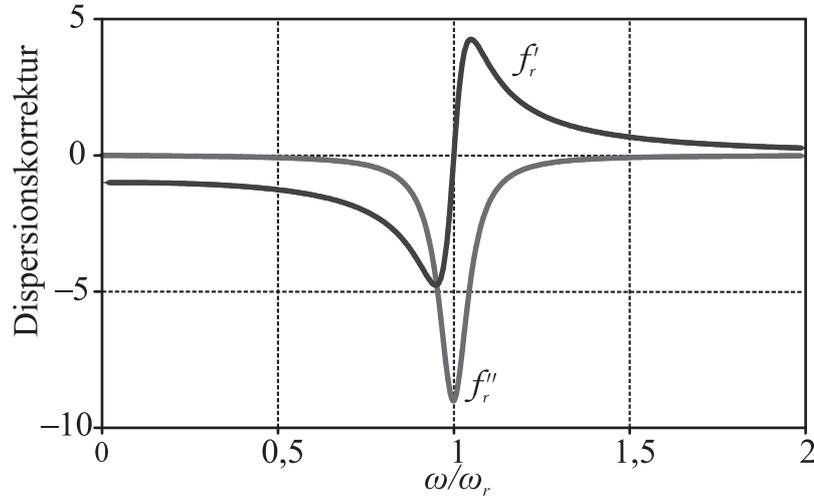


Abbildung 1.3: Die Dispersionskorrekturen f'_r und f''_r eines einzelnen Oszillators als Funktion der anregenden Frequenz ω normiert auf die Resonanzfrequenz ω_r . Die Dämpfung γ ist zu $0,1 \cdot \omega_r$ angenommen.

nen, die auch Polstellen besitzen dürfen. Im Falle der Dispersionskorrekturen liegen die Pole in der *Gauß'schen-Ebene* unterhalb der reellen Achse bei $Im(\omega) = -\gamma/2$ und der *Cauchy-Hauptwert* \mathcal{P} kann mit dem Residuensatz über ein Umlaufintegral um die isolierte Singularität bei $\omega' = \omega$ auf der reellen Achse bestimmt werden. Da die Dispersionskorrekturen für das gesamte Atom aus der Superposition einzelner Oszillatoren mit $\omega' = \omega_r$ hervorgehen, gelten die *Kramers-Kronig-Relationen* wegen ihrer Linearität ebenfalls für mehrere isolierte Singularitäten. Sie kommen weiterhin in vielen anderen physikalischen Gebieten, wie z.B. Optik und Signalverarbeitung, zur Anwendung. [Mey91] [Won94] [Als01]

1.1.3 Der Brechungsindex

Für Röntgenstrahlen wie auch für jede andere elektromagnetische Strahlung hat das Vakuum definitionsgemäß den Brechungsindex $n = 1$. Trifft ein Röntgenstrahl auf Materie, so wird, bedingt durch die oben aufgeführten Dispersionskorrekturen, ein von eins verschiedener Brechungsindex erwartet. Bestehe das Medium aus N identischen Atomen im Einheitsvolumen und wird die Summation der Beiträge aller Elektronen im Atom äquivalent zu dem des Atomformfaktors durchgeführt, dann führt die Lösung der Bewegungsgleichung 1.4 mit Hilfe des Dipolmoments $\mathbf{p} = -e\mathbf{x}_0 = \epsilon_0\chi_e\mathbf{E}$ mit der elektrischen Suszeptibilität $\chi_e = \epsilon/\epsilon_0 - 1$ zur Dielektrit-

zitatskonstanten

$$\epsilon = \epsilon_0 \left(1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e} \sum_r \frac{g_r}{\omega_r^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_r} \right). \quad (1.14)$$

Weiterhin gilt für die Phasengeschwindigkeit der Welle im Medium $v_{Ph} = c/n = 1/\sqrt{\epsilon\mu}$, mit dem durch die *Maxwell-Beziehung* gegebenem Brechungsindex

$$n = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_0} \frac{\epsilon}{\epsilon_0}}. \quad (1.15)$$

Das magnetische Feld der einfallenden Welle beeinflusst die Bewegung der Dipole nur geringfügig, somit kann die magnetische Permeabilität μ vernachlässigt werden und der Brechungsindex vereinfacht sich zu $n = \sqrt{\epsilon/\epsilon_0}$. Somit steht Gleichung 1.14 ebenfalls für n^2 und durch Entwickeln der Wurzel ist

$$n \approx 1 + \frac{1}{2} \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e} \sum_r \frac{g_r}{\omega_r^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_r} = 1 - \frac{Ne^2}{2\epsilon_0 m_e \omega^2} f \quad (1.16)$$

bzw. für einen beliebig zusammengesetzten Stoff gilt

$$n = 1 - \frac{N_a r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_j \frac{\rho_j}{A_j} f_j, \quad (1.17)$$

mit der *Avogadro-Konstante* N_A , der Wellenlänge $\lambda = 2\pi c/\omega$ und der Dichte ρ_j der j -ten Stoffkomponente mit dessen relativer Atommasse A_j . Offensichtlich ist n ebenfalls eine komplexe Größe. Wie auch beim Atomformfaktor ist es sinnvoll den Brechungsindex

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (1.18)$$

in seinen Real- und Imaginärteil aufzuspalten. Wird dieser in die Gleichung $e^{ikz} = e^{i(1-\delta)kz} e^{-\beta kz}$ für die im Medium in z -Richtung propagierende Welle eingesetzt, wird die Rolle von β als Absorptionsterm ersichtlich. Hierfür wird der lineare Absorptionskoeffizient $\mu(k) = 2\beta k$ eingeführt, bei dem der Faktor zwei der Intensitatsschwachung $I(z) = I_0 e^{-\mu(k)z}$ Rechnung trägt. Also beschreibt

$$\delta = \frac{N_a r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_j \frac{\rho_j}{A_j} (f_j^0 + f_j') \quad (1.19)$$

die Dispersion bzw.

$$\beta = -\frac{N_a r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_j \frac{\rho_j}{A_j} f_j'' \quad (1.20)$$

die Absorption. Folglich können die *Kramers-Kronig-Relationen* auch zwischen der Dispersion und der Absorption transformieren. Weiterhin sind sowohl δ als auch β positive², wenn auch kleine Größen im Bereich von $\delta \approx 10^{-4}$ bis 10^{-6} und β ein bis zwei Größenordnungen kleiner für Festkörper. Daraus folgt, dass der Brechungsindex für Röntgenstrahlen kleiner eins und die Phasengeschwindigkeit innerhalb des Mediums größer als die Lichtgeschwindigkeit ist.

[Com35] [Jam62] [Cre85] [Als01] [Jac06]

1.1.4 Das Snellius'sche-Brechungsgesetz und die Fresnel-Gleichungen

Trifft, wie in Abbildung 1.4 a dargestellt, ein Röntgenstrahl mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_i in einem Medium mit dem Brechungsindex n_1 unter dem Einfallswinkel α_i mit der Amplitude a_i auf eine glatte Oberfläche eines homogenen Mediums mit dem Brechungsindex n_2 , wird ein Teil der Welle \mathbf{k}_t in das Medium mit der Amplitude a_t transmittiert und der übrige Teil der Welle \mathbf{k}_r mit der Amplitude a_r reflektiert. Der Übergang an der Grenzfläche muss den Stetigkeitsbedingungen

$$a_i + a_r = a_t \quad \text{und} \quad (1.21)$$

$$a_i \mathbf{k}_i + a_r \mathbf{k}_r = a_t \mathbf{k}_t \quad (1.22)$$

genügen. Da $\alpha_i = \alpha_r$, $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_r| = n_1 k$ und im zweiten Material $|\mathbf{k}_t| = n_2 k$ gelten, führt Gleichung 1.22 komponentenweise parallel bzw. senkrecht zur Grenzfläche zu

$$a_i n_1 k \cos \alpha_i + a_r n_1 k \cos \alpha_i = a_t n_2 k \cos \alpha_t \quad (1.23)$$

$$-a_i n_1 k \sin \alpha_i + a_r n_1 k \sin \alpha_i = -a_t n_2 k \sin \alpha_t \quad (1.24)$$

und mit Gleichung 1.21 ergibt sich aus der Projektion parallel zur Grenzfläche (Gleichung 1.23) das *Snellius'sche-Brechungsgesetz*

$$n_1 \cos \alpha_i = n_2 \cos \alpha_t. \quad (1.25)$$

²siehe Seite 10

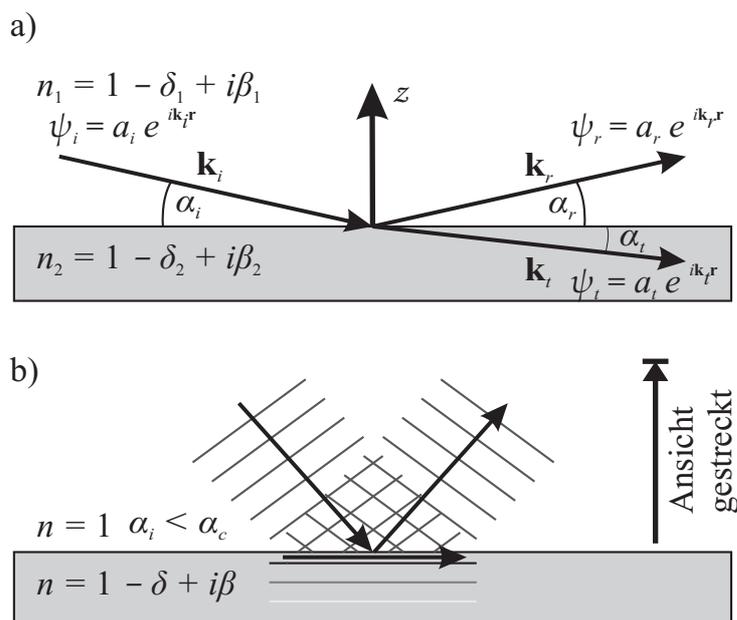


Abbildung 1.4: a) Begriffserklärung zum *Snellius'schen-Brechungsgesetz* und der *Fresnel-Gleichungen* für den Fall $n_2 < n_1$. b) Für Einfallswinkel α_i unterhalb des kritischen Winkels α_c propagiert die Welle entlang der Oberfläche und dringt nur wenige Nanometer in das Medium ein.

Aufgrund der Tatsache, dass der Brechungsindex für Röntgenstrahlen kleiner eins ist, ergibt sich für aus dem Vakuum kommende Strahlen bei Einfallswinkeln α_i kleiner als ein kritischer Winkel α_c externe Totalreflektion. Die transmittierte Welle propagiert dann, wie in Abbildung 1.4 b dargestellt, entlang der Grenzfläche und hat nur eine geringe Eindringtiefe Λ von wenigen Nanometern, was auch aus Abbildung 1.5 zu ersehen ist. Das gleiche gilt für die Grenzfläche zweier Materialien mit $n_2 < n_1$, wobei die Absorption β als klein angenommen und vernachlässigt werden muss, um die Relation sinnvoll anwenden zu können³. Der kritische Winkel

$$\alpha_c = \arccos \frac{n_2}{n_1} \quad \text{für } n_2 < n_1 \text{ und für } n_1 = 1 \text{ im Vakuum} \quad \alpha_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (1.26)$$

lässt sich aus dem *Snellius'schen-Brechungsgesetz* mit $\alpha_i = \alpha_c$ und $\alpha_t = 0$, bzw. durch Entwickeln des Kosinus bestimmen. Aus Gleichung 1.19 ist ersichtlich, dass

³Die Relation der Beträge der komplexen Brechungsindizes ist an dieser Stelle nur eingeschränkt aussagekräftig. Da im Bereich der Absorptionskanten β nicht vernachlässigt werden kann, müsste eine geeignete Norm eingeführt werden, jedoch ist dieser Fall in der vorliegenden Arbeit nicht relevant.

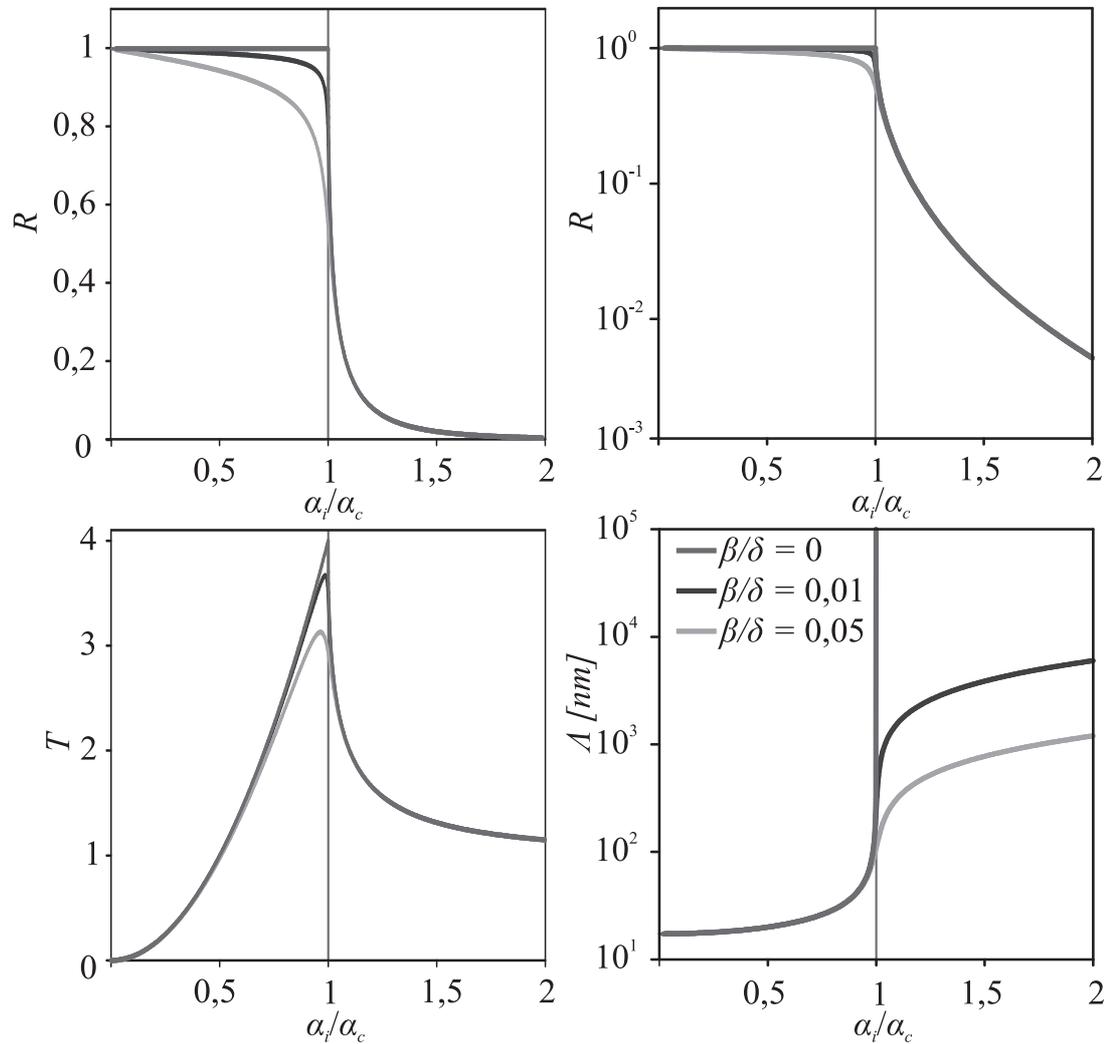


Abbildung 1.5: Die *Fresnel-Reflektivität* R in linearer und logarithmischer Darstellung, die *Fresnel-Transmittivität* T , und die Eindringtiefe Λ als Funktionen des Einfallswinkels α_i bei verschiedenen Verhältnissen der Absorption β zur Dispersion δ , für eine ideal ebene Vakuum-Festkörper-Grenzfläche. Der Einfallswinkel ist auf den kritischen Winkel α_c normiert und die Eindringtiefe ist für eine Wellenlänge von $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ berechnet.

er sowohl von der Wellenlänge λ des Röntgenstrahls als auch von der Dichte ρ des Materials abhängig ist. Er liegt für Festkörper im Bereich weniger Zehntel Grad.

Mit Hilfe der Gleichungen 1.24, 1.21 und unter Beachtung der Polarisation des einfallenden E-Feldes lassen sich wiederum die *Fresnel-Gleichungen* getrennt für die

σ -Polarisation

$$r_\sigma = \frac{a_r}{a_i} = \frac{n_1 \sin \alpha_i - \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \cos^2 \alpha_i}}{n_1 \sin \alpha_i + \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \cos^2 \alpha_i}} \quad (1.27)$$

$$t_\sigma = \frac{a_t}{a_i} = \frac{2n_1 \sin \alpha_i}{n_1 \sin \alpha_i + \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \cos^2 \alpha_i}} \quad (1.28)$$

und die π -Polarisation

$$r_\pi = \frac{n_2^2 \sin \alpha_i - n_1 \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \cos^2 \alpha_i}}{n_2^2 \sin \alpha_i + n_1 \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \cos^2 \alpha_i}} \quad (1.29)$$

$$t_\pi = \frac{2n_1 n_2 \sin \alpha_i}{n_2^2 \sin \alpha_i + n_1 \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \cos^2 \alpha_i}}, \quad (1.30)$$

mit der normierten Reflektivität $r_{\sigma(\pi)}$ und Transmittivität $t_{\sigma(\pi)}$, herleiten. Die *Fresnel-Reflektivität* $R_{\sigma(\pi)}$ bzw. *Fresnel-Transmittivität* $T_{\sigma(\pi)}$ ergeben sich durch Quadrieren der Amplituden $r_{\sigma(\pi)}$ und $t_{\sigma(\pi)}$. Für die unpolarisierte Strahlung einer Röntgenanode ergeben sich die anteiligen zeitlichen Mittel beider Komponenten zur *Fresnel-Reflektivität* R und *Transmittivität* T . Im Bereich kleiner Winkel gehen beide Fälle aufgrund der Größenordnungen von δ und β ineinander über und es reicht aus, die Gleichungen 1.27 und 1.28 wegen ihrer einfacheren Form zu verwenden.

Für eine ideal-ebene Vakuum-Festkörper-Grenzfläche ist in Abbildung 1.5 die *Fresnel-Reflektivität* R in linearer und logarithmischer Darstellung aufgetragen. Das größer werdende Verhältnis der Absorption β zur Dispersion δ führt zu einer zunehmenden Ausrundung der Reflektivitäten unterhalb des kritischen Winkels α_c , während sich die Graphen oberhalb decken. Die *Fresnel-Transmittivität* T in Abbildung 1.5 zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei α_c , das aufgrund der konstruktiven Interferenz der reflektierten und transmittierten Wellen zustande kommt. Mit steigender Absorption verschiebt sich dieses Maximum jedoch zu kleineren Winkeln und Intensitäten. Allerdings bleibt die Eindringtiefe

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi}} \left(\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2) \right)^{-1/2} \quad (1.31)$$

unterhalb des kritischen Winkels annähernd konstant — wie zu erwarten fällt sie jedoch oberhalb mit der Absorption signifikant ab. Sie ist in diesem Beispiel für eine Wellenlänge von $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ berechnet.

[Len92] [Tol99] [Als01]

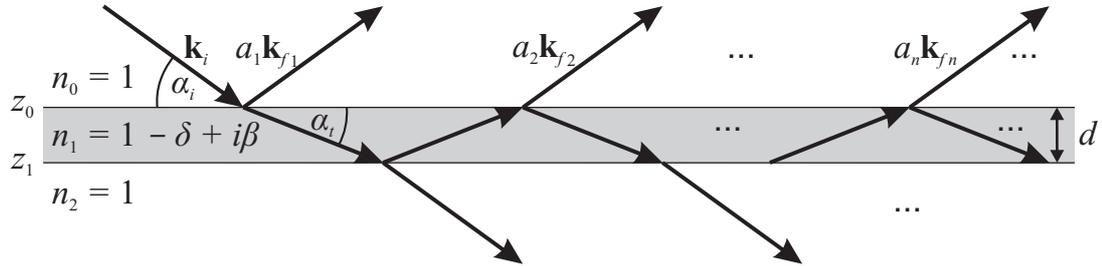


Abbildung 1.6: Reflexion und Transmission an einer einzelnen dünnen Schicht. Der Röntgenstrahl wird an jeder Grenzschicht die er passiert sowohl reflektiert als auch transmittiert. Daher ergibt sich die totale Reflektivität aus der Summe der ausfallenden Röntgenstrahlen \mathbf{k}_{f_i} unter Berücksichtigung ihrer Amplituden und Phasen.

1.1.5 Reflexion an einer dünnen Schicht und der Parratt-Algorithmus

Ist eine Probe so aufgebaut, dass sie mehr als eine Grenzfläche besitzt, interferieren die Reflektivitäten der einzelnen Grenzflächen in Abhängigkeit des Einfallswinkels α_i und der Wellenlänge λ des Röntgenstrahls. Im Falle einer einzelnen dünnen Schicht (siehe Abbildung 1.6) wird der einfallende Strahl an der ersten Grenzschicht z_0 zum einen reflektiert und zum anderen transmittiert. Der transmittierte Strahl erfährt jedoch an der zweiten Grenzfläche z_1 wiederum eine Reflexion und eine Transmission. Der hier reflektierte Strahl wird an der ersten Grenzschicht z_0 erneut reflektiert und transmittiert usw., während der zuvor transmittierte Strahl keinen Beitrag mehr leistet. So ergänzen sich die austretenden Röntgenstrahlen $a_n \mathbf{k}_{f_n}$ unter Berücksichtigung ihrer Amplituden und Phasen zur gesamten Reflektivität der dünnen Schicht. Mit Hilfe der *Fresnel-Gleichungen* führt eine geometrische Reihenentwicklung zur totalen Reflektivität

$$r_t = \frac{r_{0,1} + r_{1,2} e^{iqd}}{1 + r_{0,1} r_{1,2} e^{iqd}} \quad \text{mit} \quad r_{0,1} = \frac{n_0 \sin \alpha_i - \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \cos^2 \alpha_i}}{n_0 \sin \alpha_i + \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \cos^2 \alpha_i}} \quad (1.32)$$

— und $r_{1,2}$ analog — einer dünnen Schicht der Dicke d . Die Phasenbeziehungen der einfach bzw. mehrfach reflektierten Wellen sind durch den Phasenfaktor e^{iqd} gegeben, bei dem $q = n|\mathbf{k}_r - \mathbf{k}_i| = 2nk \sin \alpha_i$ den Betrag des Streuvektors im Medium beschreibt. Für einen Goldfilm von $d = 15 \text{ nm}$ ist in Abbildung 1.7 die *Fresnel-Reflektivität* $R_t = |r_t|^2$ für die Wellenlänge $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ als Funktion des einfallenden Winkels α_i aufgetragen. Es weist *Kiessig-Oszillationen* [Kie31] auf, die aus den Interferenzen der an der oberen und unteren Grenzfläche reflektierten Wellen

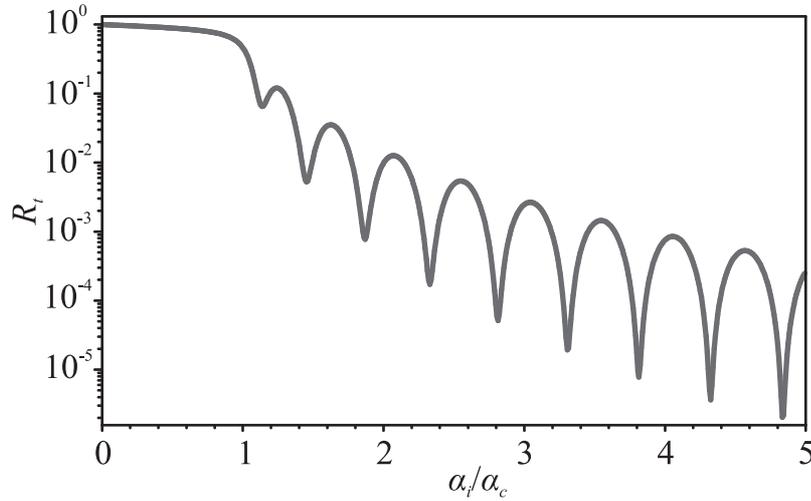


Abbildung 1.7: Reflektivität einer Goldschicht der Dicke $d = 15 \text{ nm}$ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 0,154 \text{ nm}$, als Funktion des Einfallswinkels α_i , normiert auf den kritischen Winkel α_c . Die *Kiessig-Oszillationen* entstehen durch die Interferenzen der einfach und mehrfach reflektierten Röntgenstrahlen.

resultieren. Aus dem Graphen ist weiterhin ersichtlich, dass bei der experimentellen Messung der Röntgenreflektivität ein großer Dynamikbereich abgedeckt werden muss, um die *Fresnel-Reflektivität* sinnvoll interpretieren, d.h. quantitativ auswerten zu können. [Als01]

Das soeben gefundene Resultat kann zu einem Rekursions-Algorithmus erweitert werden, der es ermöglicht, auch sehr komplexe Schichtsysteme aus unterschiedlichen Einzelschichten zu beschreiben. Die Definition der Notation für den *Parratt-Algorithmus* wird in Abbildung 1.8 eingeführt. Das System besteht aus N dünnen Schichten mit aufeinanderfolgend verschiedenen Brechungsindizes $n_j = 1 - \delta_j + i\beta_j$, die auf einem Substrat aufgebracht sind. Das Vakuum stellt die Schicht $j = 0$ mit $n_0 = 1$ dar und das nach unten unendlich ausgedehnte Substrat hat den Brechungsindex n_{N+1} . Jede der dünnen Schichten ist von der Dicke $d_j = z_{j-1} - z_j$ mit den einschließenden Grenzflächen in der x - y -Ebene bei z_j nach unten und z_{j-1} nach oben. Wenn die Reflektivität r_{j+1} der Grenzschicht $j + 1$ bekannt ist, kann das Verhältnis

$$x_j = \frac{r_j}{t_j} = \frac{r_{j,j+1} + x_{j+1}e^{iq_{j+1}z_j}}{1 + r_{j,j+1}x_{j+1}e^{iq_{j+1}z_j}}e^{-iq_z z_j} \quad (1.33)$$

der Reflektivität r_j und Transmittivität t_j aus der Rekursionsformel für die Grenzschicht j bestimmt werden. Da aus dem Substrat kein reflektierter Strahl zurückkommt, ist $r_{j+1} = 0$, d. h. x_j kann für jede Schicht iterativ vom Substrat aus

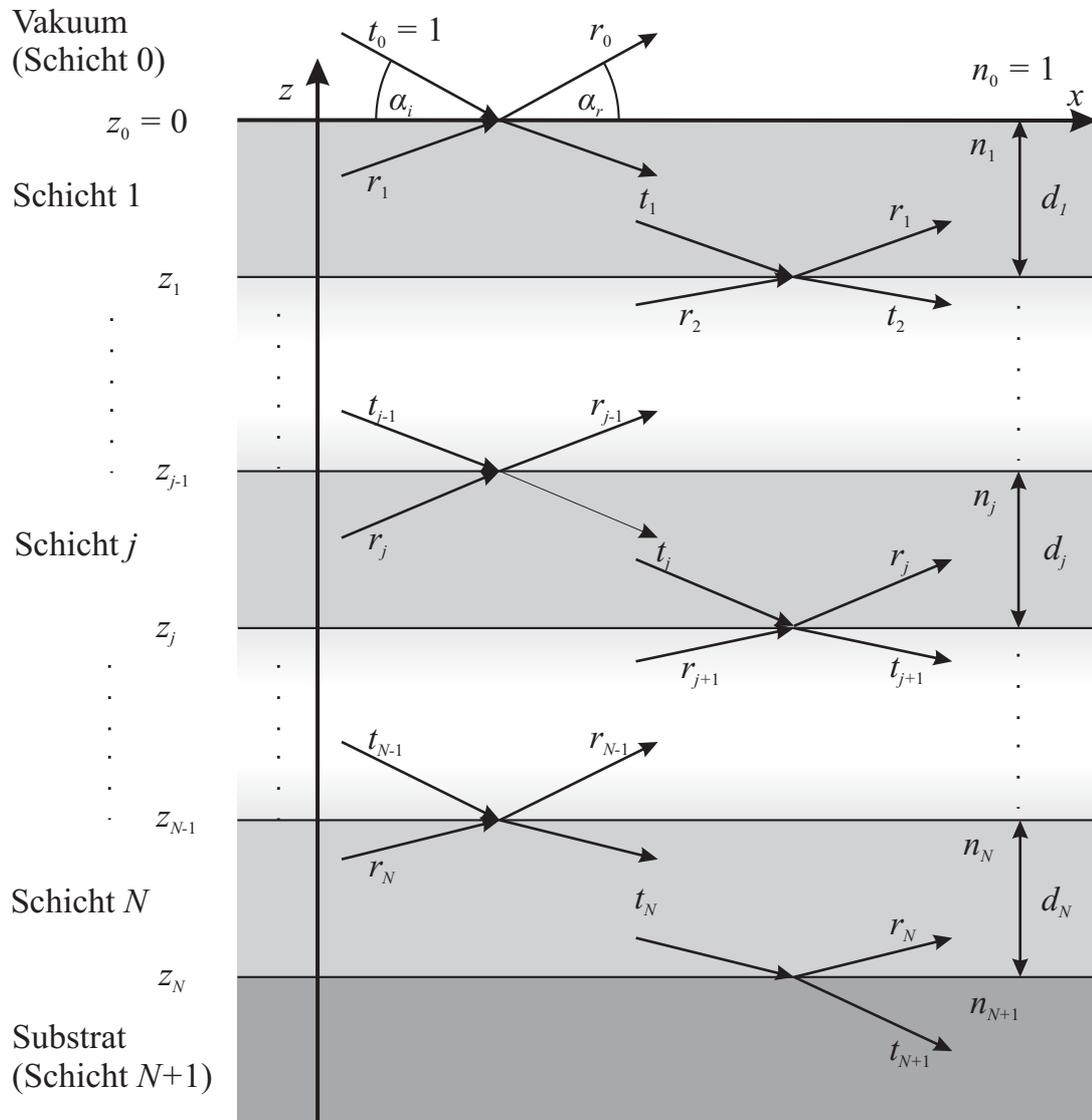


Abbildung 1.8: Die Definition der Notation für den *Parratt-Algorithmus*. Das System besteht aus N dünnen Schichten, das Vakuum zählt als Schicht $j = 0$ und dem Substrat ist die Schicht $j = N + 1$ zugewiesen. Jede Schicht hat den Brechungsindex $n_j = 1 - \delta_j + i\beta_j$ und die Dicke $d_j = z_{j-1} - z_j$. Sowohl das Vakuum als auch das Substrat werden als halbumendlich ausgedehnt angenommen. Daher kann aus dem Substrat kein reflektierter Strahl an weiteren Streuprozessen teilnehmen. Weiterhin ist die Amplitude t_0 des einfallenden Strahls normiert.

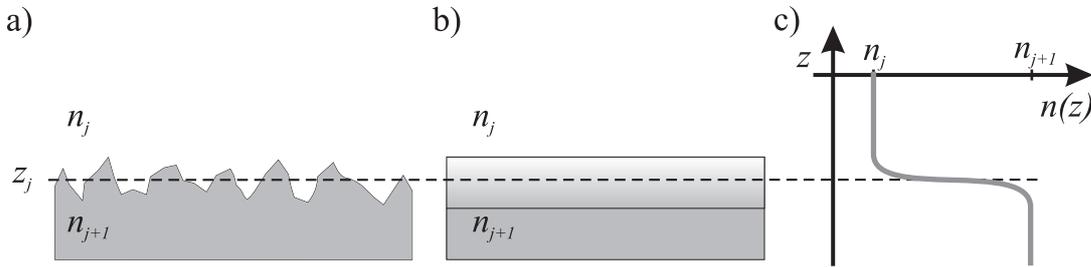


Abbildung 1.9: Eine reale Grenzfläche zweier Schichten mit den Brechungsindizes n_j und n_{j+1} ist rau. a) Die Fluktuationen sind statistisch um die mittlere Lage z_j verteilt. b) Sie können jedoch auch als Gradient im Brechungsindex aufgefasst werden. c) Der Brechungsindex folgt somit einer kontinuierlichen Funktion $n(z)$.

berechnet werden. Bei normierter Transmittivität t_0 folgt $x_0 = r_0$ und somit auch die Intensität $R_0 = |r_0|^2$ des vom gesamten Schichtsystem gestreuten Röntgenstrahls. [Par54a] [Len92] [Tol99] [Lee00] [Als01]

Raue Grenzflächen und Dichtegradiënten

Reale Schichten sind an ihren Grenzflächen selbstverständlich nicht glatt und sie können auch einen Dichtegradiënten aufweisen (siehe Abbildung 1.9). Die vertikale Rauheit einer Grenzfläche kann aufgrund ihrer statistischen Natur durch eine Verteilungsfunktion beschrieben werden. Beide Fälle stellen folglich einen Gradienten im Brechungsindex dar. Wird die Verteilungsfunktion normalverteilt angenommen, skaliert der Brechungsindex

$$n(z) \propto \operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-t^2} dt \quad (1.34)$$

mit der Fehlerfunktion $\operatorname{erf}(z)$. Die Reflektivität des Schichtsystems kann in diesem Fall mittels der modifizierten *Fresnel-Gleichung*

$$\tilde{r}_{j,j+1} = r_{j,j+1} e^{-\frac{1}{2}q_j q_{j+1} \sigma_j^2} \quad (1.35)$$

durch Ersetzen im *Parratt-Algorithmus* (Gleichung 1.33) berechnet werden. Die Standardabweichung σ_j der Normalverteilung entspricht hierbei dem vertikalen quadratischen Mittel der Rauheit der Grenzfläche. Sie bedeutet eine zusätzliche Dämpfung und führt zur Verringerung des Auflösungsvermögens der Reflektivitätsmessung sowie zu einer reduzierten Reflektivität. [Nev75] [Nev80] [Tol99] [Als01]

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung rauher oder gradueller Grenzflächen besteht in der Zerlegung der Bereiche variierender Brechungsindizes in dünne Subschichten mit konstantem Brechungsindex und glatten Grenzflächen. Wird die Teilung fein genug angewendet, kann so mit Hilfe der *Parratt-Rekursion* ein Brechungsindexprofil simuliert werden, das nahezu jeder Funktion entsprechen kann. Allerdings setzt das Abtasttheorem Grenzen in der Feinheit der Subschichten, da keine Strukturen aufgelöst werden können, die kleiner sind als $1/(4k_{exp})$, wobei k_{exp} die Wellenzahl ist, bei der die experimentellen Daten aufgenommen wurden. [Lee00]

Diese beiden Methoden stellen die Grundlage zur Datenauswertung spekulärer Reflektivitätsmessungen (XRR) dar. Ziel ist es, durch einen geeigneten Satz von Parametern aus Brechungsindizes und Schichtdicken — und bei Bedarf Rauheiten — die gemessenen Daten zu simulieren. Diese Parameter werden durch sukzessive Variation und anschließender Prüfung verfeinert, bis das Modell die experimentellen Daten zufriedenstellend wiedergibt. [Pan04] [Woi06]

Schichtdickenbestimmung mittels Fourier-Transformation

Da die gemessene Reflektivität lediglich die Intensität des reflektierten Strahls am Ort des Detektors wiedergibt und jegliche Phasenbeziehungen hierbei verloren gehen, ist es im Allgemeinen nicht möglich, daraus das Dichteprofil zu rekonstruieren. Jedoch hängt die Reflektivität oberhalb des kritischen Winkels durch eine phasenlose *Fourier-Transformation*

$$R(q) \propto \frac{(4\pi)^2}{q^4} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dn(z)}{dz} e^{iqz} dz \right|^2 \quad (1.36)$$

mit der Ableitung des Brechungsindex $n(z)$ nach der Probentiefe z zusammen. Somit kann eine Näherung der Autokorrelations-Funktion⁴ der Brechungsindexänderung

$$AKF \left(\frac{dn(z)}{dz} \right) = const \int_{-\infty}^{\infty} q^4 R(q) e^{-iqz} dq \quad (1.37)$$

durch eine einfache *Fourier-Transformation* erhalten werden. Sie gibt in Form scharfer Peaks die vorhandenen Schichtdicken der Probe wieder. Wie in Abbildung 1.10 zu erkennen, erscheinen bei komplizierteren Systemen auch die Abstände aller Grenzflächen untereinander. Zur Auswertung der Autokorrelations-Funktion müssen diese Informationen entsprechend interpretiert werden. Vor allem bei vergleichbaren Dicken der verschiedenen Schichten ist aufgrund einer Verbreiterung der Peaks bei

⁴Diese ist auch als eindimensionale *Patterson-Funktion* bekannt.

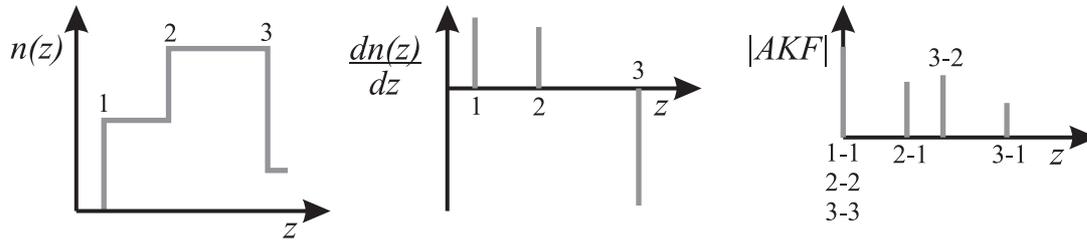


Abbildung 1.10: Brechungsindexprofil, Ableitung und Autokorrelations-Funktion eines idealen Schichtsystems. An der z -Position jeder Grenzfläche zweier Schichten weist die Ableitung einen Peak auf. Der Betrag der Autokorrelations-Funktion gibt die Abstandsinformationen aller Grenzflächen zueinander wieder. Da jede Grenzfläche mit sich selbst korreliert, existiert auch im Ursprung ein Peak.

rauen Grenzflächen nicht unbedingt eine eindeutige Aussage möglich. Jedoch reichen diese Ergebnisse meist aus, um in der Verfeinerung der *Parratt-Rekursion* als Startwerte zu dienen. [Siv91] [Bri94a]

1.1.6 Diffuse Röntgenstreuung

Bisher wurde lediglich die spekuläre Reflektivität von Dünnschichtsystemen behandelt. Aufgrund der Rauheit der Grenzflächen wird jedoch ein nicht unerheblicher Anteil des einfallenden Röntgenstrahls diffus gestreut, was dementsprechend zur Reduktion der spekulären Reflektivität führt. Andererseits enthält der diffus gestreute Anteil Informationen über die lateralen Beschaffenheiten der Grenzflächen, während die Reflektivität lediglich die vertikale Komponente der Rauheit widerspiegelt. Hierfür muss eine neue Streugeometrie eingeführt werden, um auch die laterale Komponente des Streuvektors \mathbf{q} zu erfassen. In Abbildung 1.11 sind die erweiterten Bezeichnungen dargestellt. Der unter dem Winkel α_i einfallende Wellenvektor \mathbf{k}_i wird an der Probe diffus in den Wellenvektor \mathbf{k}_r unter dem Winkel α_r gestreut. Daraus ergibt sich im Allgemeinen ein nicht senkrechter Streuvektor \mathbf{q} mit den Komponenten q_x und q_z . Er hat keine y -Komponente, da in dieser Arbeit die Streuung lediglich in der x - z -Ebene betrachtet wird. Selbstverständlich wird grundsätzlich auch in y -Richtung diffus gestreut. Die diffuse Streuung im Bereich der Totalreflektion wird in der DWBA (*Distorted-Wave Born-Approximation*) erfolgreich beschrieben. Eine quantitative Beschreibung der diffusen Streuung durch die *Fresnel-Theorie* ist nicht möglich.

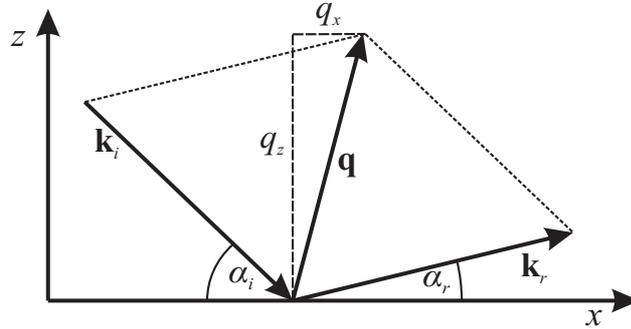


Abbildung 1.11: Streugeometrie bei der diffusen Streuung. Nach wie vor fällt der einfallende Strahl mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_i unter dem Winkel α_i auf die Probenoberfläche. Der austretende Strahl wird jetzt jedoch mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_r unter dem Winkel α_r gestreut. Daraus ergibt sich im Allgemeinen ein nicht parallel zur z -Achse gerichteter Übertragsvektor \mathbf{q} , mit seinen Komponenten q_x und q_z . Da hier nur die Streuung in der x - y -Ebene betrachtet werden soll, hat der Streuvektor keine y -Komponente.

Die DWBA

In der Streuung von Röntgenstrahlung bietet die *1. Born'sche Näherung* als kinematische Theorie einen einfachen und anschaulichen Zugang. Allerdings werden hier dynamische Effekte wie Mehrfachstreuung, Brechung und Absorption nicht berücksichtigt und sie versagt bei kleinen Winkeln. Daher wird die DWBA als erweiterte Theorie angewendet.

Im Wesentlichen ist die DWBA eine zeitunabhängige Störungsrechnung. Für die Wellenfunktion ψ wird von der stationären Wellengleichung

$$\nabla^2 \psi + k_0^2 \psi - V(\mathbf{r})\psi = 0, \quad (1.38)$$

mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_0 im Vakuum, ausgegangen. Das Streupotential

$$V(\mathbf{r}) = k_0^2 (1 - n^2(\mathbf{r})) = V^{(0)}(\mathbf{r}) + V^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (1.39)$$

wird in einen ungestörten Anteil $V^{(0)}(\mathbf{r})$, zur Beschreibung der ideal-glaten Grenzfläche und in ein Störpotential $V^{(1)}(\mathbf{r})$, zur Beschreibung der Rauheit, aufgespalten. Während der ungestörte Anteil dynamisch, also mit Mehrfachstreuung und Brechung in die Lösung eingeht, erfolgt die Behandlung der Störung rein kinematisch. Aufgrund einiger Näherungen, die im Rahmen der DWBA gemacht werden, muss

jedoch für jede Grenzschicht die Bedingung $|q_{z,j}\sigma_j| \ll 1$ erfüllt sein [Sin88]. Der differentielle Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\langle |V_{ir}|^2 \rangle}{16\pi^2} \quad (1.40)$$

ergibt sich aus der Ensemblemittelung des Potentials $V_{ir} = V_{ir}^{(0)}(\mathbf{r}) + V_{ir}^{(1)}(\mathbf{r})$, mit dem Streumatrixelement $V_{ir}^{(0)}(\mathbf{r}) = \langle \tilde{\psi}_r | V^{(0)} | \phi_i \rangle$ des ungestörten Systems und dem der Störung $V_{ir}^{(1)}(\mathbf{r}) = \langle \tilde{\psi}_r | V^{(1)} | \psi_i \rangle$. $|\phi_i\rangle = e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}}$ ist die einfallende ebene Welle und $|\psi_i\rangle$ und $|\tilde{\psi}_f\rangle$ sind unabhängige Eigenzustände des ungestörten Systems, wobei letzterer zeitumgekehrt ist. Der differentielle Wirkungsquerschnitt ist proportional der Wahrscheinlichkeit der Streuung vom Eigenzustand $|\psi_i\rangle$ in den Eigenzustand $|\tilde{\psi}_r\rangle$. Er lässt sich nun in einen diffusen Anteil

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{diff} = \frac{1}{16\pi^2} \left(\langle |V_{ir}^{(1)}|^2 \rangle - |\langle V_{ir}^{(1)} \rangle|^2 \right) \quad (1.41)$$

und einen spekulären Anteil

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{spek} = \frac{1}{16\pi^2} \left| V_{ir}^{(0)} + \langle V_{ir} \rangle \right|^2 \quad (1.42)$$

aufspalten. Während der spekuläre Anteil bereits in Kapitel 1.1.5 behandelt wurde, soll hier auf den diffusen Anteil näher eingegangen werden.

Ein Mehrschichtsystem wird prinzipiell wie in Abbildung 1.8 behandelt, jedoch ergeben sich in der DWBA neu definierte Wellenvektoren für die Wellenfunktionen. Sie sind in Abbildung 1.12 dargestellt. Für jede Schicht j gehören zu den Eigenzuständen $|\psi_i\rangle_j$ und $|\tilde{\psi}_r\rangle_j$ die einfallenden Wellenvektoren $\mathbf{k}_{i(j)}$ und $-\mathbf{k}_{r(j)}$, die Wellenvektoren $\mathbf{k}'_{i(j)}$ und $-\mathbf{k}'_{r(j)}$ der reflektierten und die Wellenvektoren $\mathbf{k}''_{i(j)}$ und $-\mathbf{k}''_{r(j)}$ der transmittierten Wellen entsprechend. Die Eigenzustände

$$|\psi_i(\mathbf{r})\rangle_j = t_{i(j)} e^{i\mathbf{k}_{i(j)}\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}} + r_{i(j)} e^{i\mathbf{k}'_{i(j)}\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.43)$$

und

$$|\tilde{\psi}_r(\mathbf{r})\rangle_j = t_{r(j)}^* e^{i\mathbf{k}_{r(j)}^*\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}} + r_{i(j)}^* e^{i\mathbf{k}'_{r(j)}^*\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.44)$$

werden mittels der Reflektivitäten

$$r_{j+1} = \frac{1}{t_{j,j+1}} \left[t_j r_{j,j+1} e^{-\frac{i}{2}(q_{z,j+1}+q_{z,j})z_j} - r_j e^{-\frac{i}{2}(q_{z,j+1}-q_{z,j})z_j} \right] \quad (1.45)$$

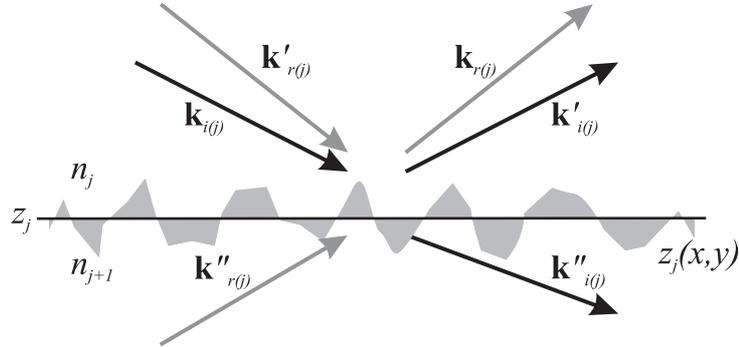


Abbildung 1.12: Begriffserklärung der einfallenden, reflektierten und transmittierten Wellenvektoren in der DWBA. Dargestellt sind die zu den Eigenzuständen $|\psi_i\rangle$ und $|\tilde{\psi}_r\rangle$ gehörenden einfallenden Wellenvektoren $\mathbf{k}_{i(j)}$ und $-\mathbf{k}_{r(j)}$, reflektierten Wellenvektoren $\mathbf{k}'_{i(j)}$ und $-\mathbf{k}'_{r(j)}$ und die transmittierten Wellenvektoren $\mathbf{k}''_{i(j)}$ und $-\mathbf{k}''_{r(j)}$. Die glatte, als ungestört behandelte Grenzfläche befindet sich bei z_j und $z_j(x,y)$ ist die zur Rauheit gehörende Konturfunktion.

und Transmittivitäten

$$t_{j+1} = \frac{1}{t_{j,j+1}} \left[r_j r_{j,j+1} e^{-\frac{i}{2}(q_{z,j+1}+q_{z,j})z_j} - t_j e^{-\frac{i}{2}(q_{z,j+1}-q_{z,j})z_j} \right], \quad (1.46)$$

die aus dem *Parratt-Algorithmus* (Gleichung 1.33) hervorgehen, berechnet. Hierbei bedeutet der Stern *, dass, wegen des zeitumgekehrten Eigenzustandes $|\tilde{\psi}_r\rangle$ die komplexen Größen konjugiert werden müssen.

Ausgehend von einer stochastisch-rauen Grenzfläche, die durch die Konturfunktion $z_j(x,y)$ ⁵ gegeben ist, kann das Störpotential

$$V^{(1)}(\mathbf{r}) = V^{(1)}(z) = k_0^2 \sum_{j=0}^N (n_j^2 - n_{j+1}^2) P_j(z) \quad (1.47)$$

mittels der Profilkfunktion

$$P_j(z) = \begin{cases} 1 & \text{für } z_j < z < z_j + z_j(x,y) \quad \text{und } z_j(x,y) > 0 \\ -1 & \text{für } z_j + z_j(x,y) < z < z_j \quad \text{und } z_j(x,y) < 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (1.48)$$

der j -ten Grenzfläche angegeben werden. Hiermit lässt sich nun die quantitative Auswertung der Streumatrixelemente mit analytischen Methoden vornehmen und

⁵siehe Anhang A.2

$G_j^0 = t_{i,j+1}t_{r,j+1}$	$\mathbf{q}_j^0 = \mathbf{k}_{i,j+1} + \mathbf{k}_{r,j+1}$	$G_j^0 = t_{i,j}t_{r,j}$	$\mathbf{q}_j^0 = \mathbf{k}_{i,j} + \mathbf{k}_{r,j}$
$G_j^1 = t_{i,j+1}r_{r,j+1}$	$\mathbf{q}_j^1 = \mathbf{k}_{i,j+1} - \mathbf{k}_{r,j+1}$	$G_j^1 = t_{i,j}r_{r,j}$	$\mathbf{q}_j^1 = \mathbf{k}_{i,j} - \mathbf{k}_{r,j}$
$G_j^2 = r_{i,j+1}t_{r,j+1}$	$\mathbf{q}_j^2 = -\mathbf{q}_j^1$	$G_j^2 = r_{i,j}t_{r,j}$	$\mathbf{q}_j^2 = -\mathbf{q}_j^1$
$G_j^3 = r_{i,j+1}r_{r,j+1}$	$\mathbf{q}_j^3 = -\mathbf{q}_j^0$	$G_j^3 = r_{i,j}r_{r,j}$	$\mathbf{q}_j^3 = -\mathbf{q}_j^0$

Tabelle 1.1: Analytische Fortsetzungen und zugehörige Streuvektoren für die Beschreibung der Röntgenstreuung mit Hilfe der DWBA — Details siehe Text.

die diffus gestreute Intensität

$$I_{diff}(\mathbf{q}) = \frac{\mathcal{A}k_0^2}{8\pi^2} \sum_{j,k=1}^N (n_j^2 - n_{j+1}^2)(n_k^2 - n_{k+1}^2)^* \cdot \sum_{m,n=0}^3 \tilde{G}_j^m \tilde{G}_k^{n*} e^{-\frac{1}{2}[(q_{z,j}^m \sigma_j)^2 + (q_{z,k}^{n*} \sigma_k)^2]} S_{jk}^{mn}(\mathbf{q}) \quad (1.49)$$

berechnen. Sie ist direkt proportional zur bestrahlten Fläche \mathcal{A} . Die Streuvektorkomponenten $q_{z,j}^m$ und die Größen $\tilde{G}_j^m = G_j^m e^{-iq_{z,j}^m z_j}$ sind in Tabelle 1.1 angegeben. Sie ergeben sich aus der analytischen Fortsetzung der Wellenfunktionen an den entsprechenden Grenzflächen und erfüllen das Reziprozitätstheorem, d. h. der Strahlengang ist umkehrbar. Weiterhin wird die Streufunktion

$$S_{jk}^{mn}(\mathbf{q}) = \frac{1}{q_{z,j}^m q_{z,k}^{n*}} \int \left(e^{q_{z,j}^m q_{z,k}^{n*} C_{jk}(R)} - 1 \right) e^{-iq_x R} dR \quad (1.50)$$

verwendet, in der die Höhen-Höhen-Korrelation $C_j(R) = C_{jj}(R)$ und die Kreuzkorrelation $C_{jk}(R)$ für $j \neq k$ (siehe Anhang A.2 für Details) eingehen.

Mittels der diffusen Streuung können im Rahmen der DWBA strukturelle Eigenschaften und dynamische Effekte beschrieben werden, die durch die *1. Born'sche Näherung* nicht erklärt werden können. So lassen sich z.B. die Existenz und auch die Intensität der *Yoneda-Peaks* [Yon63], die sich unter einem Einfallswinkel α_i bzw. Ausfallswinkel α_r gleich dem kritischen Winkel α_c zeigen, korrekt beschreiben. Sie entstehen aufgrund der Transmittivitätsüberhöhung beim kritischen Winkel (siehe Abbildung 1.5). Bei mehrlagigen Systemen und im Falle einer starken Kreuzkorrelation zwischen den einzelnen Grenzschichten entstehen weiterhin charakteristische Modulationen, die als resonant diffuse Streuung bezeichnet werden [Hol94]. Zusätzlich können Interferenzen zwischen den Transmittivitäten und Reflektivitäten auf-

treten, die zu sogenannten *Bragg-like-Peaks* führen, die explizit nicht von der Korrelation der Grenzflächen abhängen, sondern durch die Periodizität des mehrlagigen Systems bestimmt sind [Hol94]. Auch diese werden durch die DWBA quantitativ wiedergegeben.

[Sin88] [Sch93] [Hol93] [Tol99]

1.1.7 Röntgenfluoreszenz unter streifendem Einfall

Wie in Kapitel 1.1.1 schon erwähnt, dominiert für typische Röntgenenergien der Wirkungsquerschnitt σ_{PI} der Photoionisation den Absorptionskoeffizienten. Ein einfallendes Photon kann ein Elektron aus einer energetisch tiefliegenden Schale des Atoms herausschlagen, wenn dessen Energie $E = \hbar\omega$ größer als die Bindungsenergie des Elektrons ist. Diese Vakanz wird anschließend durch ein Elektron aus einer höheren Schale unter Aussendung eines Photons wieder gefüllt. Die Energie dieses Photons hängt zunächst lediglich von der Differenz der beteiligten Energieniveaus ab. Sie ist charakteristisch für jedes Element und hängt praktisch nicht vom Aggregatzustand oder der chemischen Bindung der Probe ab. Übergänge von Elektronen aus einer höheren Schale auf die *K*-Schale entsprechen der *K*-Serie. Analoges gilt für die *L*-, *M*-... Schalen. Als Beispiel werden die Übergänge von Elektronen aus der *L*-Schale auf die *K*-Schale als K_{α_1} - und K_{α_2} -Linien bezeichnet, wobei die zusätzlichen Indizes 1 und 2 aus der Aufspaltung der *L*-Schale herrühren. Röntgenfluoreszenz bietet aufgrund der charakteristischen Strahlung folglich die Möglichkeit, mittels eines energiedispersiven Detektors Elemente in der Probe qualitativ und quantitativ zu identifizieren.

Wenn der Einfallswinkel des Röntgenstrahls klein ist, kann aufgrund der Eindringtiefe des Wellenfeldes Fluoreszenz nur aus begrenzter Tiefe der Probe emittiert werden. Das wird in der GIXRF ausgenutzt. Da die Fluoreszenzausbeute zur Intensität des eindringenden Feldes in das Medium proportional ist, wird sie als Funktion des Einfallswinkels prinzipiell von der *Fresnel-Transmittivität* der Grenzfläche aus Abbildung 1.5 abhängen. An Schichtsystemen kann so tiefensensitiv die atomare Zusammensetzung eines Schichtsystems untersucht werden.

Allerdings sind bei Experimenten mit monochromatisiertem Primärstrahl Grenzen an diese Methode gesetzt. Zum einen können keine Fluoreszenzlinien angeregt werden, deren zugehörige Bindungsenergie oberhalb der Energie des einfallenden Strahls liegt. Zum anderen werden niederenergetische Photonen beim Durchgang durch Luft oder mögliche andere Gase absorbiert. Weiterhin ist die Fluoreszenzausbeute bei leichten — also niederenergetisch fluoreszierenden — Elementen gering:

In diesem Fall ist die Relaxation der angeregten Atome über den *Auger-Effekt* dominant und die Fluoreszenzausbeute entsprechend verringert [Bri83]. Auch beim Austritt aus der Probe selbst wird ein Teil der Fluoreszenzphotonen absorbiert. Das schränkt die kombinierte Messung der Reflektivität bzw. diffusen Streuung und der Fluoreszenz bei gegebener monochromatisierter Röntgenstrahlung auf wenige Elemente ein.

1.1.8 Röntgenbeugung an kristallinen Proben

Die bisher diskutierten Methoden sind auf jegliche Formen von festen oder flüssigen Proben anwendbar. Weiterhin eignet sich Röntgenstrahlung aufgrund ihrer Wellenlänge, die in der Größenordnung interatomarer Abstände liegt, für die genauere Analyse kristalliner Proben.

Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (XRD) bietet die Möglichkeit, kristalline Strukturen⁶ zu untersuchen. Die unter einem Winkel θ einfallenden Röntgenstrahlen werden an den Atomen in den jeweiligen Netzebenen gestreut und können, abhängig von θ und dem Netzebenenabstand $d_{(hkl)}$, miteinander interferieren. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn der Gangunterschied zwischen den Teilstrahlen gerade einem Vielfachen m von λ entspricht. Dies wird in der *Bragg-Gleichung*

$$m\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (1.51)$$

wiedergegeben. Abbildung 1.13 zeigt diesen Zusammenhang anhand zweier Teilstrahlen, die an zwei zueinander parallelen Netzebenen reflektiert werden. Aufgrund der Vielzahl der beteiligten Streuzentren im Kristall ist der Peak sehr scharf. Schon bei geringer Abweichung von der *Bragg-Bedingung* interferieren die Teilstrahlen destruktiv.

Eine einfache Darstellung der Röntgenbeugung erfolgt mit Hilfe der *Ewald-Konstruktion*, die in Abbildung 1.14 für die *Bragg-Brentano-Geometrie* zu sehen ist. Dazu wird ein Schnitt durch den reziproken Raum in die Streuebene gelegt, wobei der Auftreffpunkt des Röntgenstrahls auf der Probenoberfläche den Ursprung des Koordinatensystems definiert. Der maximale Winkel, bis zu dem der Detektor verfahren werden kann, bestimmt einen äußeren Halbkreis um den Ursprung. Gitterpunkte, die innerhalb dieses Halbkreises liegen, können mit dem Diffraktometer

⁶Kristalle werden in Anhang A.1 besprochen.

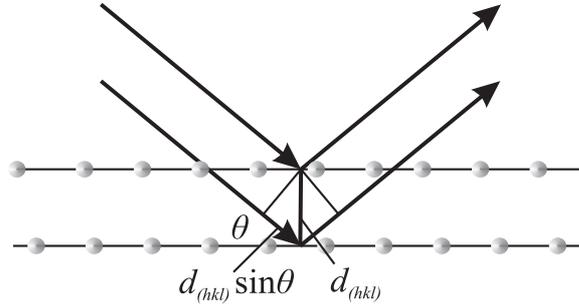


Abbildung 1.13: Darstellung des Gangunterschiedes $2d_{(hkl)} \sin \theta$ aufgrund der Reflexion an parallelen Netzebenen mit dem Abstand $d_{(hkl)}$.

angefahren werden. Die Halbkreise rechts und links der Ordinate sind bei Einhaltung der *Bragg-Brentano-Geometrie* nicht zugänglich. Der Wellenvektor \mathbf{k}_i der einfallenden Welle wird unter dem Einfallswinkel θ so eingezeichnet, dass er im Ursprung des reziproken Gitters mündet. Die *Ewald-Kugel* mit dem Radius $r = |\mathbf{k}_i|$ hat ihren Mittelpunkt im Ursprung von \mathbf{k}_i . Befindet sich auf der Kreislinie ein reziproker Gitterpunkt, kann der Streuvektor \mathbf{k}_r vom Anfang von \mathbf{k}_i zu diesem Gitterpunkt eingezeichnet werden. Der Winkel zwischen den beiden Wellenvektoren definiert den Detektionswinkel und der Wellenvektorübertrag $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_r = \mathbf{G}$ den Gittervektor, für den die *Bragg-Bedingung* erfüllt und somit eine nicht verschwindende Beugungsintensität zu erwarten ist.

Die *Bragg-Bedingung* spiegelt die translatorische Periodizität des Gitters wieder und somit lediglich die Winkel, unter denen Beugungsreflexe auftauchen können. Sie lässt allerdings keine Aussagen über die dort zu erwartende Beugungsintensität zu. Diese Abhängigkeit wird im Strukturfaktor

$$F_{(hkl)} = \sum_j f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (1.52)$$

erfasst, der für jeden Kristalltyp aus der Kenntnis der Basisgeometrie, also der Koordinaten x , y , z der Atome in der Elementarzelle und des Atomformfaktors f aus Gleichung 1.11 berechnet werden kann. Das bedeutet jedoch auch, dass aufgrund der Gittergeometrie der Strukturfaktor $F_{(hkl)}$ für einen nach der *Bragg-Bedingung* möglichen Beugungsreflex verschwinden kann. Die gebeugten Teilwellen interferieren innerhalb der Basis destruktiv, wie es z.B. für den Si(222)-Reflex der Fall ist. [Ash01] [Fra06]

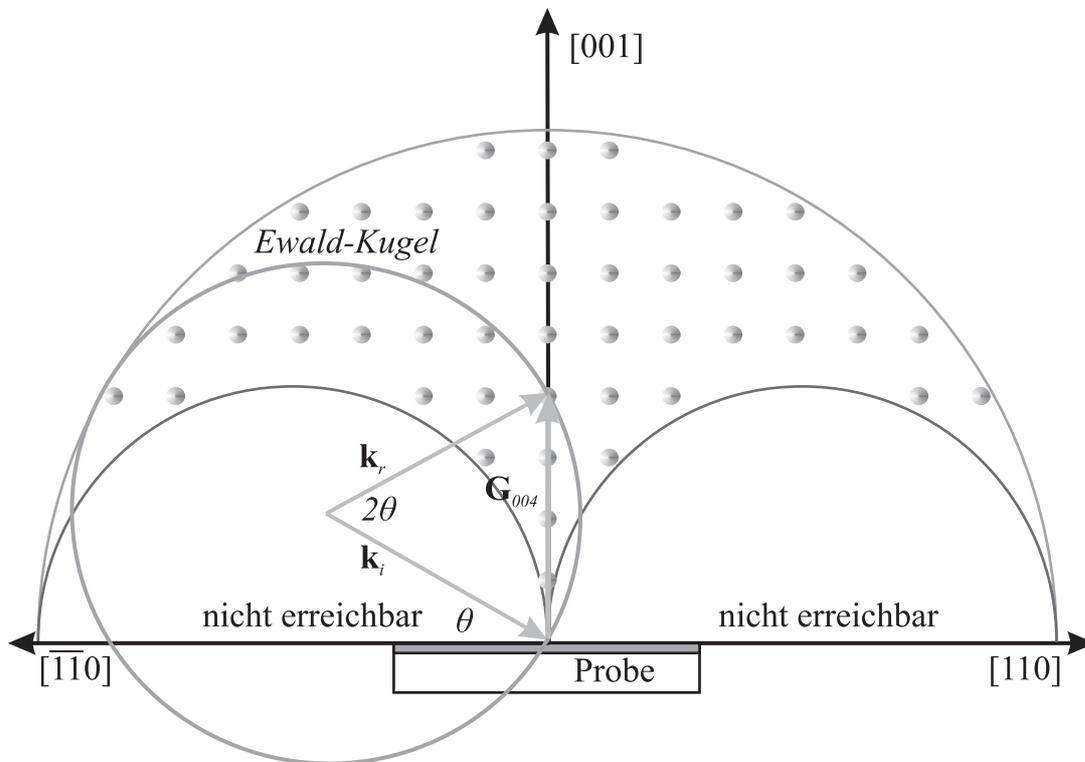


Abbildung 1.14: Die *Ewald-Konstruktion* für die *Bragg-Brentano-Geometrie* im reziproken Raum. Der einfallende Wellenvektor \mathbf{k}_i mündet unter dem Winkel θ im Ursprung des Koordinatensystems, das einen Schnitt durch den reziproken Raum darstellt. Um den Ursprung dieses Wellenvektors wird die *Ewald-Kugel* mit dem Radius $r = |\mathbf{k}_i|$ umschrieben. Im Mittelpunkt der *Ewald-Kugel* wird der gestreute Wellenvektor \mathbf{k}_r unter dem Winkel 2θ bezüglich \mathbf{k}_i angetragen. Weist der gestreute Wellenvektor auf einen Gitterpunkt im reziproken Raum, definieren die Endpunkte beider Vektoren einen reziproken Gittervektor \mathbf{G} , für den die *Bragg-Bedingung* erfüllt ist. Für den allgemeineren Fall, in dem beide Wellenvektoren nicht symmetrisch sein müssen, sind Gitterpunkte im Bereich der zwei Halbkreise rechts und links der Ordinate unter Einhaltung der *Bragg-Bedingung* nicht erreichbar.

Röntgendiffraktometrie an dünnen Schichten

Bei der Diffraktometrie an dünnen Schichten können neben einem *Bragg-Reflex* weitere Nebenmaxima auftreten. Sie entstehen durch die Interferenz an den Grenzflächen der Schicht und ähneln somit den *Kiessig-Oszillationen*. Prinzipiell folgen sie der Beziehung (siehe auch Abbildung 1.15):

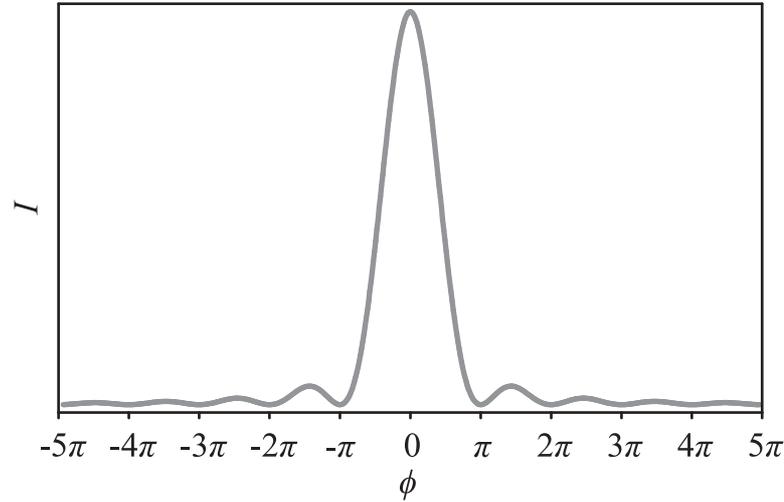


Abbildung 1.15: Grafische Darstellung von Gleichung 1.53.

$$I = N_{(hkl)}^2 u_{(hkl)}^2 \frac{\sin^2 \phi}{\phi^2} \quad \text{mit} \quad \phi = \frac{2\pi N_{(hkl)} d_{(hkl)} \Delta\theta}{\lambda} \cos \theta, \quad (1.53)$$

wobei $N_{(hkl)}$ die Anzahl der Netzebenen mit deren Abstand $d_{(hkl)}$, $u_{(hkl)}$ die Streuamplitude einer einzelnen Netzebene und $\Delta\theta = \theta - \theta_{(hkl)}$ die Abweichung um den *Bragg-Reflex* bei dem Winkel $\theta_{(hkl)}$ darstellt. Unter der Voraussetzung, dass die Kristallite das gesamte Schichtvolumen zwischen Substrat- und vakuumsseitiger Grenzfläche füllen, ist die Schichtdicke $d = N_{(hkl)} d_{(hkl)}$. Somit kann die rechte Gleichung 1.53 zur Schichtdickenbestimmung

$$d = \frac{\lambda}{2\Delta\theta_{\pi} \cos \theta}, \quad (1.54)$$

mit der Winkeldifferenz $\Delta\theta_{\pi}$ zwischen zwei Nullstellen, verwendet werden. In der Praxis sind diese Strukturen neben den *Bragg-Reflexen* nur bei sehr geringer Rauheit der Schichtgrenzflächen zu beobachten. [Fis82] [Sch92]

Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall

Bei Dünnschichtsystemen kann mit der asymmetrischen *Bragg-Geometrie* unter streifendem Einfall (GIXRD) tiefensensitiv die kristalline Struktur der einzelnen Schichten untersucht werden, da die Eindringtiefe, wie auch bei der GIXRF, begrenzt ist. Weiterhin kann die Brechung des einfallenden Röntgenstrahls im Medium und so, zumindest für die oberste Schicht, der kritische Winkel α_c bestimmt

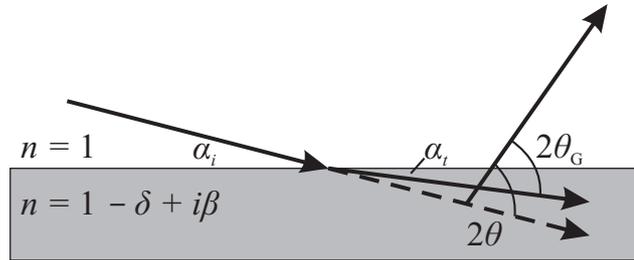


Abbildung 1.16: Schematische Darstellung der asymmetrischen *Bragg-Geometrie* unter streifendem Einfall. Der unter α_i einfallende Röntgenstrahl wird im Medium mit dem Brechungsindex $n = 1 - \delta + i\beta$ zur Oberfläche hin gebrochen. Bei Erfüllung der *Bragg-Bedingung* registriert der Detektor ein Intensitätsmaximum unter dem Winkel 2θ bezüglich des einfallenden Strahls. Jedoch muss der Detektorwinkel auf den gebrochenen Strahl korrigiert werden, was zum tatsächlichen *Bragg-Winkel* $2\theta_G$ führt. Da Brechung lediglich im Bereich des kritischen Winkels $2\theta_G \approx \alpha_c$ relevant ist, kann die erneute Brechung des Strahls beim Austritt aus dem Medium vernachlässigt werden.

werden. Abbildung 1.16 zeigt prinzipiell die asymmetrische *Bragg-Geometrie* unter streifendem Einfall. Der einfallende Röntgenstrahl trifft unter dem Winkel α_i auf das Medium. Hier wird der Strahl gebrochen und wechselwirkt unter dem Winkel α_t mit den Gitteratomen. Ist die *Bragg-Bedingung* bezüglich einer Netzebenenchar erfüllt, registriert der Detektor unter dem Winkel 2θ ein Intensitätsmaximum. Dieser Winkel muss jedoch auf den gebrochenen Strahl, mittels $2\theta_G = 2\theta - (\alpha_i - \alpha_t)$ korrigiert werden. Nach dem *Snellius'schen-Brechungsgesetz* (Gleichung 1.25) ist $\alpha_t = \arccos(\cos \alpha_i \cdot n^{-1})$. Das Maximum der Abweichung $\Delta 2\theta = 2\theta - 2\theta_G$ liegt nahe beim kritischen Winkel für externe Totalreflektion und kann durch $\Delta 2\theta_{max} \approx \alpha_c - \sqrt{\beta}$ bestimmt werden. Für Einfallswinkel kleiner als der kritische Winkel steigt die Winkelabweichung $\Delta 2\theta = \alpha_i$ linear an, da das Wellenfeld lediglich parallel zur Probenoberfläche propagieren kann⁷. Oberhalb des kritischen Winkels und unter Vernachlässigung der Absorption β fällt die Winkelabweichung mit $\Delta 2\theta = \alpha_c^2 / (2\alpha_i)$ wieder ab. Tatsächlich wird der austretende Strahl an der Oberfläche erneut gebrochen, jedoch kann das unter großen Austrittswinkeln $2\theta_G \gg \alpha_c$ vernachlässigt werden. [Tar87] [Ton89]

⁷Siehe Kapitel 1.1.4

1.2 Schichtherstellung durch Sputtern

In dieser Arbeit werden Dünnschichtsysteme untersucht, die durch magnetron Sputterdeposition hergestellt wurden. Das Sputtern (engl. das Zerstäuben) ist eine vielfach eingesetzte Technik, um Beschichtungen oder Dünnschichten auf einem Substrat aufzubringen. Speziell für leitfähige Materialien als Ausgangssubstanz wird das DC-Magnetron-Sputtern angewendet. Durch den Zusatz von reaktiven Gasen können weiterhin Oxide, Nitride oder andere chemische Verbindungen auf dem Substrat abgeschieden werden. In diesem Abschnitt sollen die grundlegenden Prozesse des Sputterns dargestellt werden.

1.2.1 Der Sputterprozess

Beim Sputtern werden Oberflächenatome durch den Beschuss von beschleunigten Ionen aus einem Target herausgeschlagen, die anschließend auf dem Substrat kondensieren können. Abbildung 1.17 zeigt schematisch den prinzipiellen Aufbau einer Sputterzelle. Sie besteht aus einer Vakuumkammer, die auf einen Basisdruck von $0,01 Pa$ und besser evakuierbar sein sollte. In einer typischen Konfiguration sind Target und Substrat im Abstand von einigen Zentimetern gegenüberliegend angeordnet. Das Target liegt als Kathode am negativen Pol einer Gleichspannungsquelle ($\sim 1000 V$) und der Substrathalter, der als Anode dient, ist mit dem positiven Pol verbunden. Durch Zuführung eines inerten Arbeitsgases wird eine Glimmentladung gezündet. Die minimale Zündspannung ist vom Produkt des Target-Anoden-Abstandes d und dem Druck p abhängig. Das Minimum der Zündspannung ist für Ar, N_2 , H_2 und Luft in der *Paschen-Kurve* aus Abbildung 1.18 ersichtlich. Der typische Arbeitsdruck liegt etwa zwischen $1 Pa$ und $100 Pa$. Ionen aus dem Arbeitsgas werden durch das elektrische Feld zur Kathode beschleunigt und kollidieren mit den oberflächennahen Atomen des Targets, die so freigesetzt werden können. Zum anderen werden Elektronen emittiert, die im elektrischen Feld zur Anode beschleunigt werden und auf ihrem Weg weitere Gasatome ionisieren. Um eine selbständige stationäre Glimmentladung aufrecht zu erhalten, muss ihre Ionisierungseffizienz dem *Townsend-Kriterium*

$$\gamma(e^{\alpha \mathcal{D}} - 1) \geq 1 \quad (1.55)$$

genügen. Dieses kann nur erfüllt werden, wenn die Wegstrecke \mathcal{D} zwischen Kathode und Anode, für die gasartenabhängige Ionisierungen pro Weglänge α , unter Berücksichtigung einer möglichen Vervielfachung γ , hinreichend groß ist.

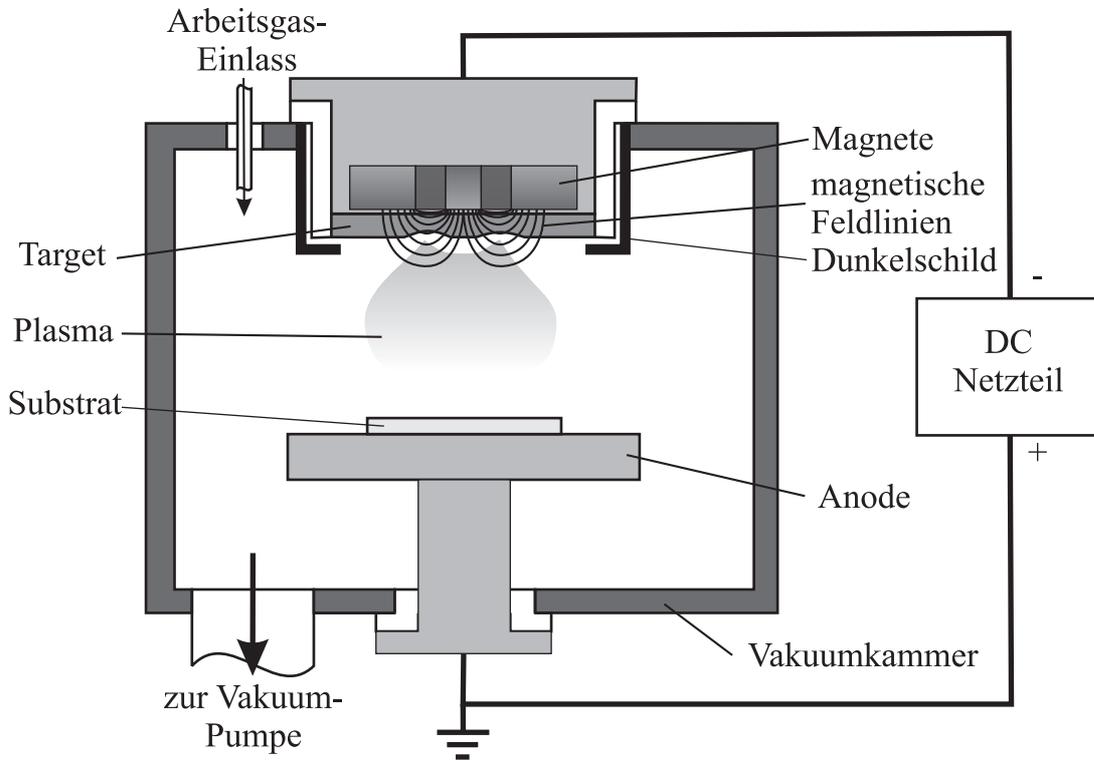


Abbildung 1.17: Schematische Darstellung einer Sputterzelle mit ihren wesentlichen Bestandteilen.

Bei der Wechselwirkung der in der Glimmentladung erzeugten Ionen mit dem Material des Targets ist zu beachten, dass der Impuls der aus der Gasphase auftreffenden Ionen generell in das Target hinein weist. Aus diesem Grund ist anschaulich klar, dass erst nach mehreren Stößen der Ionen mit Targetatomen Oberflächenatome durch eine Stoßkaskade aus dem Target emittiert werden können. Die Sputterausbeute [Sig69] [Glo95]

$$\mathcal{Y} \propto a(M_T/M_I) \frac{4M_I M_T}{(M_I + M_T)^2} \frac{E_I}{\mathcal{U}} \cos^2 \vartheta \quad (1.56)$$

gibt an, wieviele Targetatome pro auftreffendem Ion das Target verlassen und gilt näherungsweise für Ionen bis $\sim 1 \text{ keV}$. Dabei sind M_I und M_T die Massen der Ionen und der Targetatome, E_I die kinetische Energie des Ions, \mathcal{U} die Sublimationswärme des polykristallinen Targetmaterials und $a(M_T/M_I)$ ist eine nahezu lineare Funktion von M_T/M_I . Der Kosinusterm beschreibt die Abweichung der eintreffenden Ionen von der Targetnormalen. Aus obiger Gleichung ist zu ersehen, dass die Sputterausbeute maximal wird, wenn die Massen beider beteiligten Spezies M_I und M_T

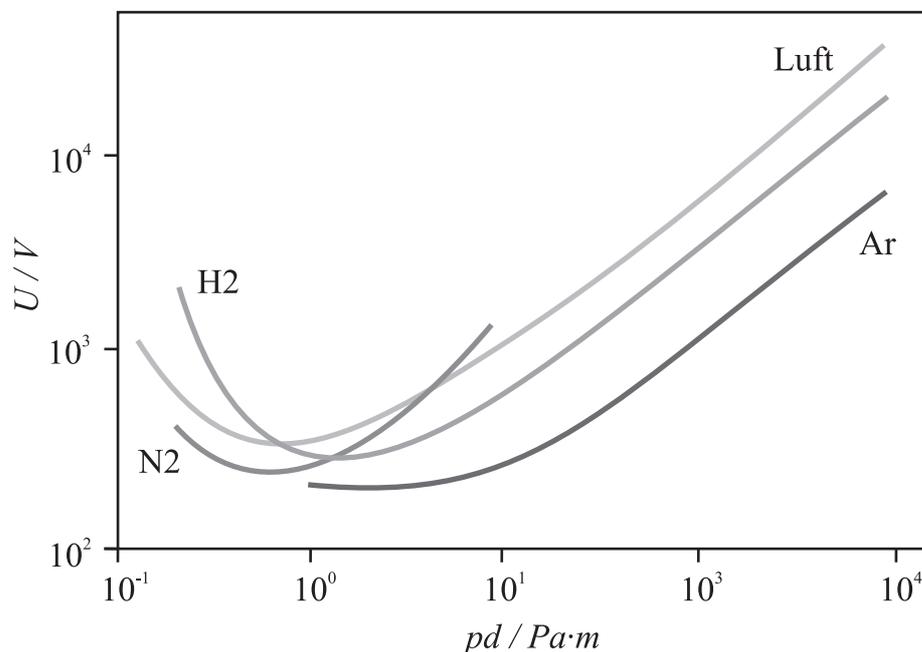


Abbildung 1.18: Die *Paschen-Kurven* für Ar, N₂, H₂ und Luft; nach U. Stroth [Str07].

vergleichbar sind. Erhöhung des elektrischen Feldes führt ebenfalls zu einer größeren Ausbeute, jedoch wird durch Implantation der Ionen in das Targetmaterial eine Sättigung erreicht. Die auftreffenden Ionen deponieren ihren Impuls immer tiefer im Target, so dass der Impulsübertrag zur Oberfläche, der für den Abtrag maßgeblich ist, abnimmt. Weiterhin kann eine Druckerhöhung des Arbeitsgases in der Zelle zu größeren Abtragungsraten führen, die aber in der Praxis durch die steigenden Ströme und die damit verbundene Temperaturerhöhung des Targets limitiert sind.

Mittels dieses prinzipiellen Konzeptes lassen sich zunächst nur leitfähige Targetmaterialien sputtern, wobei auch Legierungen gesputtert werden können. Wäre das Target nicht leitfähig, würden sich an der Targetoberfläche die positiven Ionen ansammeln und dem elektrischen Feld entgegenwirken, bis das *Townsend-Kriterium* nicht mehr erfüllt ist und die Glimmentladung abbricht. Durch Beaufschlagung einer hochfrequenten Wechselspannung auf die Hochspannung kann dieser Ladungsträgersammlung auf der Targetoberfläche entgegengewirkt werden. Etwaige positive Überschussladungen werden durch Elektronen mit einer um Größenordnungen höheren Beweglichkeit ausgeglichen. So lassen sich auch Isolatormaterialien sputtern (RF-Sputtern).

[Alm61] [Ram64] [Sig69] [Glo95]

Bei quantitativen Vorhersagen über die Sputterausbeute stehen allerdings trotz der gemachten Fortschritte bei analytischen Theorien immer noch (und wahrscheinlich weiterhin) Computersimulationen wegen der höheren Genauigkeiten und der einfacheren Anpassung an experimentelle Gegebenheiten im Vordergrund.

Bei niedrigen Energien bis etwa 100 eV findet das CD (Classical Dynamics) Modell Anwendung. In diesem Modell werden die klassischen *Newton'schen Gesetze* verwendet, um die Bewegung des Ions und der betrachteten Atome als Funktion der Zeit zu berechnen. Dabei werden die Wechselwirkungen zwischen allen Atomen berücksichtigt. Dies treibt den benötigten Rechenaufwand exponentiell mit der Anzahl der simulierten Atome in die Höhe. Aus diesem Grund werden meist höchstens einige Tausend Atome in die Berechnungen einbezogen. Bei Energien über 100 eV kommt die BCA (Binary Collision Approximation) zum Einsatz. Hier wird, ähnlich wie bei der Theorie der linearen Kollisionskaskaden, das Eindringen in den Festkörper als Folge von Zweierstößen beschrieben. Es gibt Programme, die für kristalline Festkörper die Position der Atome auf den Gitterplätzen berücksichtigen, zum anderen die Monte-Carlo-Programme, die von amorphen Festkörpern ausgehen. Eine Übersicht und Links zu diesen Programmen finden sich im Internet [Kar07].

Magnetron Sputtern

Eine Möglichkeit zur Steigerung der Sputterausbeute besteht durch Anlegen eines Magnetfeldes in Kathodennähe, senkrecht zum elektrischen Feld. Aufgrund der *Lorentz-Kraft* werden die freien Elektronen auf Zykloidenbahnen gezwungen, wodurch sich ihr zurückgelegter Weg drastisch erhöht. Hierdurch wird die Ionisierungseffizienz wesentlich verbessert und das *Townsend-Kriterium* ist schon bei ein bis zwei Größenordnungen geringerem Arbeitsdruck erfüllt. Die Bewegung der deutlich schwereren Ionen werden durch das Magnetfeld praktisch nicht beeinflusst. [Bun94] [Glo95]

Das Magnetfeld wird häufig durch mehrere Permanentmagnete erzeugt, die hinter dem Target in der Kathode platziert werden. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, das Feld durch die Anordnung der Magnete zu optimieren. Für ein kreisförmiges Target wird vielfach ein zentrierter zylinderförmiger Magnet, umgeben von einem entgegengesetzt dazu gepolten Ringmagnet, eingesetzt. Unterhalb des Spaltes der beiden Magneten bildet sich ein Ring mit partiell parallel zur Targetoberfläche verlaufenden Feldlinien, wie in Abbildung 1.17 dargestellt. Das Plasma konzentriert sich um diesen Bereich, jedoch wird die Targetoberfläche hierdurch vermehrt lokal erodiert und das Target somit ungleichmäßig abgetragen.

Reaktives Sputtern

Wird dem inerten Gas ein Anteil reaktives Gas zugeführt, kann es während des Sputterns zur chemischen Reaktion zwischen den Targetatomen und den Atomen des reaktiven Gases kommen. Auf diese Weise lassen sich auch Stoffe auf dem Substrat abscheiden, die eine chemische Verbindung der Reaktionspartner enthalten. Die Reaktion kann vor dem Abtrag auf dem Target, während des Transports in der Gasphase und nach der Abscheidung auf dem Substrat, erfolgen. Das reaktive Sputtern wird bevorzugt eingesetzt, da hochreine metallische Targetmaterialien leichter zu produzieren sind. Weiterhin ist die Sputterausbeute bei ihnen wesentlich größer als bei Targets mit vorgegebener chemischer Verbindung, zum Beispiel bei keramischen Verbindungen wie Oxide oder Nitride. [Bun94] [Glo95]

1.2.2 Schichtwachstum

Treffen Atome oder Moleküle mit der Temperatur T_Q und der Auftreffrate

$$R \propto \frac{p_0}{\sqrt{2\pi k_B T_Q}} \quad (1.57)$$

auf eine Festkörperoberfläche mit dem Dampfdruck p_0 , werden sie innerhalb von etwa ein bis zwei Gitterschwingungen, ca. 10^{-13} s, reflektiert oder sie geben genügend Energie an das Gitter ab und werden als Adatome lose gebunden. Im letzten Falle diffundieren sie über die Oberfläche, bis sie wieder desorbieren oder als stabiler Keim bzw. durch Anlagerung an bereits vorhandene Keime kondensieren, was energetisch günstiger ist. Die Oberflächenbeweglichkeit der Adatome ist durch die Substrattemperatur, ihre kinetische Energie beim Auftreffen und die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Adatomen und den Substratatomen gegeben. Durch die Anlagerung von weiteren Adatomen werden die Keime zu Inseln, die zu einem mehr oder weniger zusammenhängenden Film zusammenwachsen.

Bei der Annäherung von Atomen oder Molekülen (Monomeren) an eine kristalline Festkörperoberfläche treten sie mit den Oberflächenatomen in Wechselwirkung. In einem bestimmten vertikalen Abstand von der Oberfläche existiert in jeder beliebigen lateralen Position ein energetisches Minimum für das System Oberfläche/Einzelatom. Der absolute Wert dieses Minimums ist jedoch von der lateralen Position des Einzelatoms abhängig. Wird die Variation des Energieminimums über die laterale Position des Einzelatoms aufgetragen, ergibt sich die Potentialenergieoberfläche. Der zufällige Auftreffort stimmt meist nicht sofort mit einem energetischen Minimum in der Potentialenergieoberfläche überein. Innerhalb weniger Git-

terschwingungen gibt das lose an der Oberfläche gebundene Monomer ein Großteil seiner kinetischen Energie an das Kristallgitter ab und findet in dieser Zeit ein lokales Minimum. Die Bindung eines Beschichtungsteilchens in einem Minimum der Potentialenergieoberfläche ist die Adsorption. Typische Adsorptionsenergien liegen bei $E_a \approx 1 \text{ eV} - 2 \text{ eV}$.

[Eis07]

Weiterhin wird beim Auftreffen eines Monomers auf einer Oberfläche Energie des Monomers an den Festkörper abgegeben. Dieser Vorgang dauert einige Gitterschwingungen, deren Frequenz $\nu_0 \approx 10^{12} \text{ Hz} - 10^{13} \text{ Hz}$ beträgt. Innerhalb einer Zeit von $\tau_0 \approx 10^{-13} \text{ s} - 10^{-12} \text{ s}$ wird also die Energie des auftreffenden Monomers dissipiert und aus dem freien Monomer wird ein Adsorbat oder Adatom. Den Monomeren an der Oberfläche wird thermische Energie aus dem Phononenspektrum des Festkörpers zugeführt. Diese Energiezufuhr beeinflusst alle weiteren atomistischen Elementarprozesse. Die adsorbierten Teilchen befinden sich in einem zweidimensionalen Phasenzustand. Sie sind an der Oberfläche gebunden, aber in der Fläche sind sie durch die Energiezufuhr der Gitterschwingungen relativ leicht verschiebbar, d.h. die Adatome können sich diffus in dem Potential der Oberfläche bewegen. Um solche Bewegungen durchführen zu können, müssen die Adatome die Potentialberge der Potentialenergieoberfläche überwinden. Das Überwinden eines solchen Potentialberges geschieht mit einer Rate

$$\nu_d = \nu_0 e^{-\frac{E_d}{k_B T_S}}, \quad (1.58)$$

wobei die Höhe des Potentialberges der Aktivierungsenergie E_d und T_S der Substrattemperatur entsprechen. Die unkorrelierte Abfolge von Sprüngen eines Adatoms von einem Minimum der Potentialenergieoberfläche zu einem Nachbarminimum ist die Oberflächendiffusion. Eine Abfolge unkorrelierter Sprünge wird auch als Random Walk oder *Brown'sche Bewegung* bezeichnet. Der effektiv von einem diffundierenden Adatom zurückgelegte Weg l ist proportional zur Wurzel der Anzahl der Sprünge. Für ein regelmäßiges, quadratisches Potentialgitter mit dem Abstand a der Potentialminima kann der Diffusionskoeffizient

$$D = a^2 \nu_0 e^{-\frac{E_d}{k_B T_S}} \quad (1.59)$$

für ein Einzelatom berechnet werden. Untersuchungen an dünnen Schichten haben gezeigt, dass der Diffusionskoeffizient aus der *Einstein-Beziehung* $l = \sqrt{D/\nu_d}$ abgeschätzt werden kann. [Krü91]

Weiterhin kann es zur Desorption von adsorbierten Monomeren kommen, wenn der Energieübertrag aus den Gitterschwingungen die Desorptionsenergie E_{des} übersteigt. Desorption tritt mit der Rate

$$\nu_{des} = \nu_0 e^{-\frac{E_{des}}{k_B T_S}} \quad (1.60)$$

auf. E_{des} entspricht der Adsorptionsenergie E_a mit umgekehrtem Vorzeichen und wird daher speziell bei hohen Substrattemperaturen T_S experimentell beobachtet. [Sch64]

Während die Auftreffrate R unabhängig von den Gegebenheiten am Substrat ist, sind ν_0 , ν_d und ν_{des} stark von der Substrattemperatur T_S abhängig. Diese beeinflusst das Aufwuchsverhalten, indem bei niedrigen Temperaturen kaum Desorption stattfindet. Ist die Temperatur nun so niedrig, dass die Adsorbate kaum diffundieren, kommt es zu sehr vielen kleinen Kondensationskeimen und die Schicht wird sehr unregelmäßig und porös aufwachsen. Ist die Substrattemperatur T_S hoch genug, können die Adatome sich so schnell und weit diffus bewegen, dass sich mehrere Adsorbate treffen und einen wachsenden Keim bilden. Unter beiden Umständen wächst die Menge des deponierten Materials nahezu linear mit der Zeit an. Ist die Substrattemperatur jedoch so hoch, dass vermehrt Desorption eintritt, kann die Schicht nur aufwachsen, wenn die Adsorption die Desorption übersteigt. Die durchschnittliche Distanz zwischen Adsorptionspunkt und Desorptionspunkt ist die Diffusionslänge

$$l = \sqrt{\frac{D}{\nu_{des}}} = a e^{\frac{E_{des} - E_d}{2k_B T_S}} \quad (1.61)$$

der Adatome. Die Desorptionsrate

$$R_{des} = n_1 \nu_0 e^{-\frac{E_{des}}{k_B T_S}} = n_1 \nu_{des} \quad (1.62)$$

ist dann von der Oberflächenkonzentration n_1 der Adatome pro Einheitsfläche abhängig. Vor der Keimbildung und bei geringer Keimdichte ist n_1 konstant, da sich durch die häufigen Desorptionsereignisse ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht einstellt. Bis zur Bildung des ersten Keimes kann eine lange Zeit vergehen, was als verzögerte Nukleation bezeichnet wird. Um ein Schichtwachstum zu erzwingen, muss die Adsorptionsrate R_{ad} größer als die Desorptionsrate R_{des} sein. Das kann nur erreicht werden, wenn der Dampfdruck p_0 über den Sättigungsdampfdruck erhöht wird. [Eis07]

Keimbildung und Schichtaufbau

Keime sind energetisch günstiger als einzelne adsorbierte Monomere. Diese können jedoch immer noch durch Freisetzung von einzelnen Monomeren aus einem Mehrteilchenverband zerfallen. Zur Bildung einer Schicht muss die kritische Keimgröße überschritten werden, die den Schwellwert für die Größe eines Keimes darstellt, ab dem ein Weiterwachsen für den Keim günstiger ist, als Monomere aus dem Verband abzugeben. Keimbildung erfolgt, da gelegentlich zwei adsorbierte Atome zusammenstoßen und Adsorptionskomplexe bilden, die dann auf der Oberfläche weniger beweglich sind als einzelne Adatome. Die zwei gebundenen Atome bilden einen metastabilen unterkritischen Keim. An diesem können sich weitere Atome anlagern und einen kritischen Keim erzeugen. Bei Überschreitung des kritischen Keimradius r' kann der Keim unter Energiegewinn stabil wachsen. Trifft ein zusätzliches Atom auf einen kritischen Keim, wird dieser noch stabiler und die Wahrscheinlichkeit, dass er in Einzelatome dissoziiert, sinkt. Desorbiert jedoch ein Atom von einem kritischen Keim, so zerfällt dieser mit hoher Wahrscheinlichkeit. Für die Kondensation einer permanenten Schicht ist daher die Bildung von Keimen mit einem Radius $r > r'$ notwendig.

Das weitere Wachstum von kritischen Keimen kann einerseits durch direkten Einfang von Atomen aus der Gasphase und andererseits durch Kollisionen mit adsorbierten Monomeren erfolgen, welche über die Oberfläche diffundieren. Wenn nur ein relativ kleiner Anteil der Substratoberfläche mit kritischen Keimen bedeckt ist, überwiegt der Diffusionsmechanismus. Der Einfang von Adatomen durch Keime hängt von der Keimdichte und der Kollisionsfrequenz zwischen Adatomen und Keimen ab. Im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht, für das sich die Anzahl der an der Oberfläche adsorbierten Monomere n_1 nicht ändert, ist

$$\frac{dn_1}{dt} = R_{ad} - R_{des} = 0 \quad (1.63)$$

und daraus folgt die Anzahl

$$n_1 = \frac{R_{ad}}{\nu_0} e^{-\frac{E_{des}}{k_B T_S}} \quad (1.64)$$

der an der Oberfläche adsorbierten Atome.

Abgesehen vom statistisch auftretenden direkten Aufprall von Atomen auf einen kritischen Keim aus der Gasphase können Teilchen nur durch Oberflächendiffusion an Keimen angelagert werden. Das Einzelatom, welches per Oberflächendifusionsprozess durch Sprünge mit einer Länge von einer Gitterkonstanten a , an dem kriti-

schen Keim anhaftet, kann nur aus einem Kreisring der Breite a um den kritischen Keim stammen. Dieser Kreisring ist die Einfangzone.

Das Schichtwachstum stellt sich nun auf einem ideal glatten Substrat zusammenfassend so dar, dass zunächst Monomere auf der Oberfläche adsorbieren und sich unterkritische Keime bilden. Mit zunehmender Bedeckung wachsen einige dieser Keime zu kritischen Keimen heran und durch Anlagerung weiterer Monomere aus der Einfangzone bilden sich überkritische, kontinuierlich wachsende Keime. Zusätzlich bilden sich in Bereichen weitab der Einfangzonen weitere Keime bzw. kritische Keime aus. Durch das stetige Wachstum der überkritischen Keime kommt es zur Berührung untereinander und durch Koaleszenz entstehen größere, gegebenenfalls dreidimensionale Inseln, die weniger Platz in Anspruch nehmen und somit werden neue Plätze für die Keimbildung frei. An diesen Stellen adsorbieren weitere Monomere und die Keime bzw. Inseln wachsen weiter an. Dadurch kommt es zum Zusammenwachsen der Inseln und Keime, wobei Löcher und Kanäle entstehen, die mit weiteren Monomeren aus der Gasphase gefüllt werden und eine zusammenhängende Schicht entsteht.

Für die quantitative Beschreibung und die Simulation des Schichtwachstums auf realen, physikalischen Oberflächen sind weitere Annahmen über Stufenversetzungen, Defekte, Rauheit, Verunreinigungen etc. der Oberfläche zu machen. Das Schichtwachstum wird in kinetischen Monte-Carlo-Modellen simuliert.

[Eis07]

Die Keimdichte, das Keimwachstum und damit das Schichtwachstum, werden entscheidend durch die Eigenschaften der zu beschichtenden Oberfläche und die Beschichtungsmonomere bestimmt. Weiterhin werden auch Gasatmosphäre, Teilchenbombardement und Verunreinigungen den Wachstumsprozess beeinflussen. Aufgrund der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Substrat und Monomeren ergeben sich unterschiedliche Übergangszonen zwischen Substrat und Schicht. Wie in Abbildung 1.19 dargestellt, kann die Schicht auf einem rauen Substrat (a) aufwachsen. Es kommt zu einer Verankerung mit rein mechanischer Haftung. Bei sehr glatten Substratoberflächen (b) besteht der Übergang von Substrat zum Schichtmaterial im Idealfall aus nur einer Monolage. Durch Reaktionen zwischen Substrat und Adsorbat kommt es zu einer chemischen Verbindung (c) über viele Monolagen. Sie wird durch erhöhte Temperatur begünstigt und kann physikalische Eigenschaften aufweisen, die stark von denen der einzelnen Reaktionspartner abweichen. So kann z.B. die thermische oder elektrische Leitfähigkeit verändert werden oder diese Übergangsschicht weist vollkommen andere mechanische Eigenschaften wie z.B. Sprödhheit oder Härte auf. Bei gegenseitiger Löslichkeit von Substrat und Schichtma-

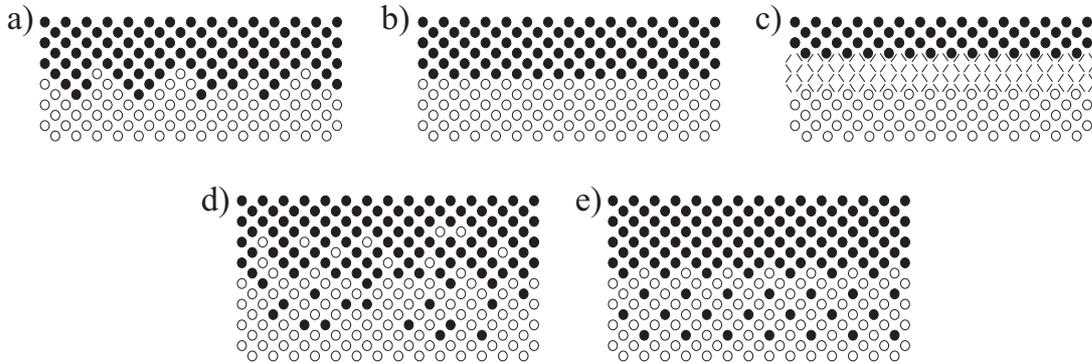


Abbildung 1.19: Schematische Darstellung der Übergangszonen zwischen Schicht und Substrat, nach R. Haefer [Hae87]; a) raues Substrat, b) glattes Substrat, c) chemische Verbindung, d) Interdiffusion und e) Pseudodiffusionsübergang.

terial kommt es zur Interdiffusion (d). Es bildet sich ein kontinuierlicher Übergang zwischen Schicht und Substrat. Interdiffusion kann auch nach der Schichtherstellung stattfinden und wird durch erhöhte Temperatur begünstigt. Dabei werden Gitterparameter verändert und Spannungen in der Übergangsschicht verringert. Treffen bei fehlender gegenseitiger Löslichkeit hochenergetische Ionen oder Atome auf das Substrat, kommt es zum Pseudodiffusionsübergang (e), bei dem die Atome in das Gitter des Substrats eindringen und dort verweilen, ohne dass Diffusion ihre Lage weiter verändern kann. [Hae87]

Das Zonenmodell

Beim Sputtern entstehen in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T und dem Arbeitsgasdruck p Schichten, die sich in ihrem strukturellen Aufbau stark unterscheiden. Für eine qualitative Beschreibung dieser Unterschiede wurde von Thornton das 4-Zonen-Modell eingeführt. Hierfür verwendete er Untersuchungen an $25\ \mu\text{m}$ bis $250\ \mu\text{m}$ dicken Schichten aus Ti, Cr, Fe, Cu, Mo und Al-Legierungen auf Glas- und Metallsubstraten [Tho77]. Die Aktivierungsenergie der Oberflächen- und Volumendiffusion der Schichtatome ist für viele reine Metalle proportional zu ihrem Schmelzpunkt T_M [Lie35]. Daher wird die Temperatur T im Zonenmodell in Abbildung 1.20 auf die Schmelztemperatur T_M normiert. Nach diesem Modell entstehen bei niedrigen Substrattemperaturen und hohem Argondruck, also geringer Oberflächendiffusion der Adatome, aus wenigen Keimen nadelförmige Kristallite, die mit zunehmender Höhe breiter werden und sich zu auf der Spitze stehenden Kegeln mit konvexen Basisflächen entwickeln. Diese Schichten sind sehr porös (Zone 1).

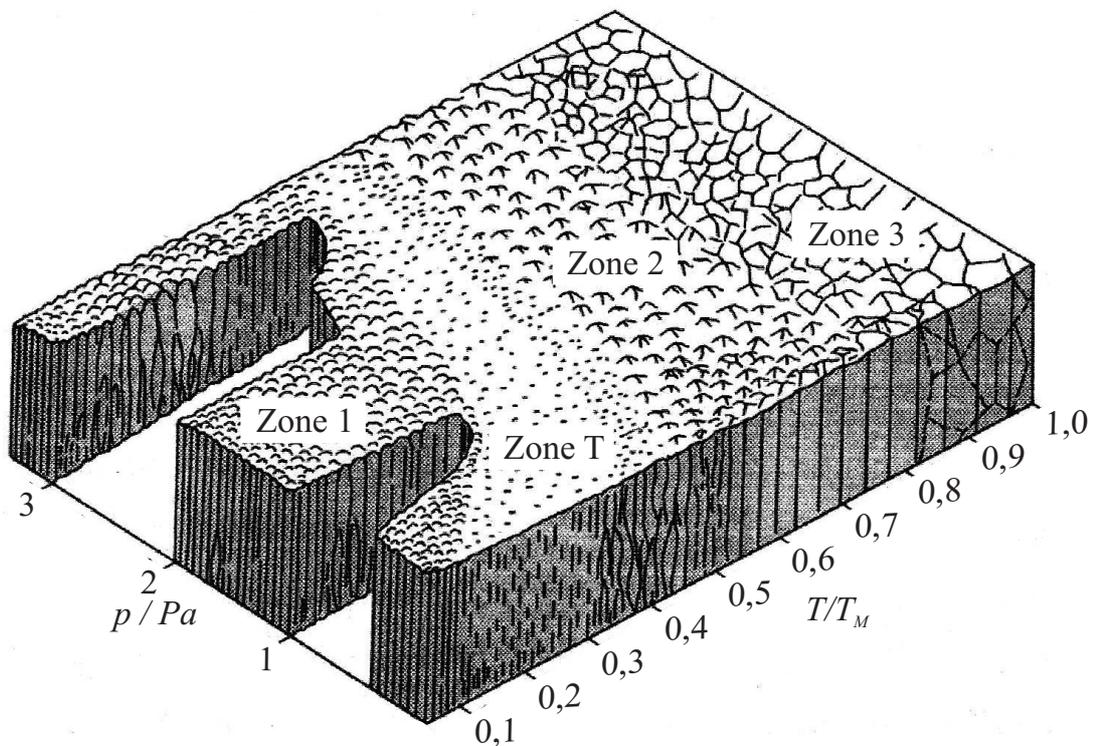


Abbildung 1.20: Das Zonenmodell nach J. A. Thornton [Tho77].

Wird die Substrattemperatur bzw. der Gasdruck entsprechend verändert, so folgt durch die erhöhte Oberflächendiffusion eine dichte, faserige Struktur mit sehr glatter Oberfläche (Zone T). In Zone 2 folgt eine säulenartige Schichtstruktur, deren Säulendurchmesser mit der Substrattemperatur anwächst. Hier dominiert die Oberflächendiffusion das Aufwachsen der Schicht. Der Übergang zu Zone 3 ist fließend und vor allem durch die hohe Substrattemperatur bestimmt. Die dadurch auftretende Volumendiffusion ist in erster Linie für den Schichtaufbau verantwortlich. Es kommt zu Relaxationen und Rekristallisationen, was zu einer dichten, polykristallinen Schicht führt. [Tho74] [Tho77]

Kapitel 2

Die Doppel-Magnetron-Sputterzelle

Die Entwicklung der Doppel-Magnetron-Sputterzelle für die in-situ Charakterisierung dünner Schichten erfolgte anhand der Gegebenheiten, die das bestehende Labordiffraktometer bereitstellt. Ausgehend von dessen Geometrie und Ausstattung ergaben sich Grenzmaße und notwendige Vorgaben für die Zellengeometrie und die Einbindung in das System zur Steuerung und Datenerfassung. Weiterhin zeigten Vorversuche zusätzliche Kriterien auf, die für das Design und notwendige Detaillösungen zur Konstruktion der Zelle Beachtung fanden.

2.1 Stand der Wissenschaft

Vor der Entwicklung einer eigenen Sputterkammer zur in-situ Charakterisierung dünner Schichten mit Röntgenmethoden wurde der aktuelle Stand der Wissenschaft recherchiert. Es gibt diverse in-situ Röntgenexperimente, in denen eine Sputterbeschichtungszelle eingesetzt wurde [Zhe91] [Pay92] [You93] [Fer95] [Wil96] [You96] [Ell01] [Mat01] [Lee02] [Ell03]. Die meisten dieser Zellen, von denen bisher berichtet wurde, bestehen aus großen Vakuumkammern, die aufgrund ihrer mechanischen Abmessungen nicht für die Verwendung in Labordiffraktometern oder -reflektometern geeignet sind.

Zum Beispiel hat die Sputterkammer von W. Matz und Kollegen [Mat01] einen Durchmesser von etwa 300 mm in der Ebene der Substratoberfläche, aber sie ist mehr als 700 mm hoch. Ein Foto dieses Experiments ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Sie ist in ein Sechskreisgoniometer montiert und beinhaltet zwei kommerzielle Magnetron-Sputterköpfe mit Shuttern. Abgesehen davon, dass diese Kammer nicht in ein Labordiffraktometer passt, verfügt sie nicht über Probendreher und Substrat-

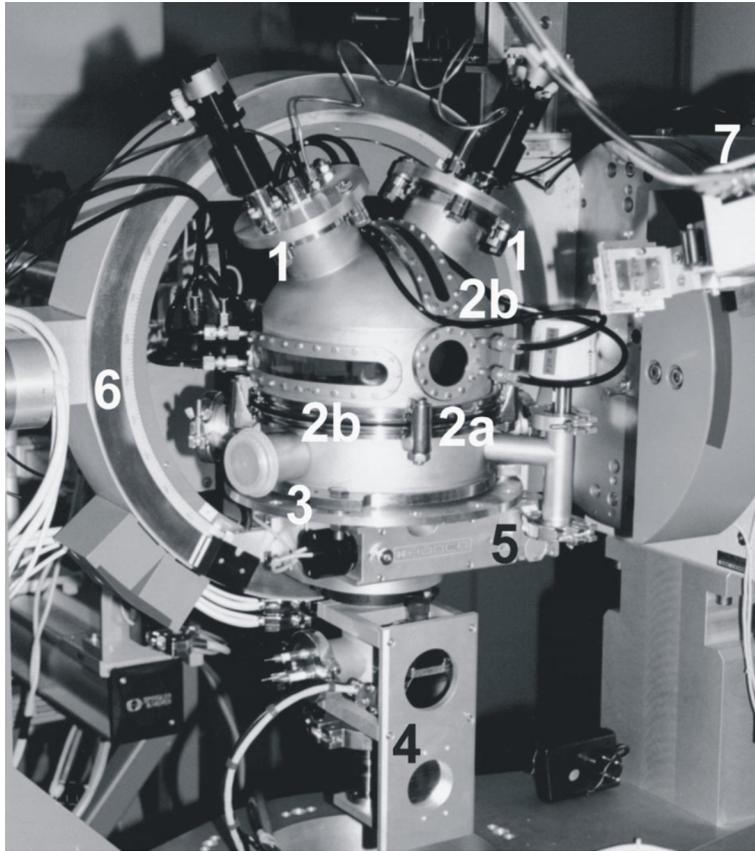


Abbildung 2.1: Foto der Sputterkammer von W. Matz und Kollegen [Mat01] — sie ist in ein Huber Sechskreisgoniometer eingebaut und verfügt über zwei Magnetron-Sputterquellen.

Shutter. Daher kann die laterale Homogenität der Schichtdicke nicht gewährleistet werden. Weiterhin sind zwar die Fenster vor der Wärmeeinwirkung der Substratheizung und der Kontamination beim Sputtern durch Aluminiumfolien geschützt, jedoch lagert sich auf deren Oberflächen Beschichtungsmaterial ab, was zu einer zusätzlichen, vom Targetmaterial und der Beschichtungsdauer abhängigen, Röntgenabsorption führt.

Als ein weiteres Beispiel haben J. Q. Zheng und Mitarbeiter [Zhe91] eine kleine Sputterzelle mit einem Vakuumvolumen von kleiner 1 dm^3 zur Deposition von Hochtemperatursupraleitern verwendet. Diese Kammer ist mit zwei rechtwinklig zum Substrat orientierten Sputterquellen ausgerüstet, um die Ablagerung von negativen Ionen auf der Probe zu vermindern. Beide Targets sind gegenüberliegend platziert und verfügen über keine Shutter. Diese Geometrie ist nicht dafür geeignet,

verschiedene Materialien zu Sputtern — es soll lediglich die Wachstumsrate durch Verwendung von zwei Quellen erhöht werden.

Allen bisher in der Literatur beschriebenen Sputterkammern ist gemeinsam, dass sie einzelne Detaillösungen verwirklichen (z.B. Shutter, Fenster-Abschottung etc.). Jedoch vereint keine dieser Zellen alle, für langfristig uneingeschränkte Experimente, nötigen Ausstattungen. Weiterhin sind die meisten Sputterkammern zu groß für die Verwendung in einem Labordiffraktometer. Daraus folgt, dass große Goniometer verwendet werden müssen, um eine präzise Probenmanipulation in einem in-situ Experiment zu gewährleisten. Daher sind diese Experimente nur an Synchrotronstrahlungsquellen einsetzbar, wie zum Beispiel am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) oder der Europäischen Synchrotronstrahlungsquelle (ESRF).

2.2 Das Labordiffraktometer

Das Philips¹ X'Pert PRO Diffraktometer ist eine Basisplattform für vielfältige wissenschaftliche und industrielle Forschungsanwendungen in der Röntgendiffraktometrie. In seinem Vollschutzgehäuse ist ein stehendes θ - θ -Goniometer mit einem Radius von 240 mm und einer minimalen Schrittweite von 0,001° integriert. Am θ -Arm des Goniometers sind das Röhrenschutzgehäuse und die Haltevorrichtung für die Primärstrahloptiken befestigt. Der 2θ -Arm ist für zwei Detektionswege mit Halterungen für Empfangsoptiken und Detektoren bestückt. Beide Pfade sind zueinander um 16,319° versetzt. In der θ - θ -Konfiguration werden die Probenstationen am Goniometer ortsfest montiert und können nicht um die Goniometerachse rotiert werden. Dadurch bleibt die Ausrichtung der Probenoberfläche horizontal und die Streuebene ist folglich vertikal. Das System ist modular aufgebaut, so dass eine Vielzahl von Anwendungen durch den Austausch weniger Komponenten abgedeckt werden kann. Nahezu alle Röntgenoptiken, Probenstationen, Detektoren sowie weiteres Zubehör werden mittels des PreFIX-Konzepts (Pre-aligned Fast Interchangeable X-Ray modules) in das System integriert. Der Vorteil dieses Systems liegt in der Austauschbarkeit der Module, ohne dass eine aufwendige Neujustierung der Komponenten notwendig sein soll. Im Unterbau des Diffraktometers befinden sich der Hochspannungsgenerator, die zentrale Steuerelektronik und weitere Kontroll- und Regelgeräte für Hoch- und Tieftemperatur-Probenstationen. Das System ist über einen PC weitgehend automatisiert steuerbar. Als Steuerungs- und Auslesesoftware steht der X'Pert Data Collector Version 2.2 zur Verfügung.

¹Mittlerweile ist der Zweig Philips Analytical aus dem Unternehmen ausgegliedert worden und in die Firma PANalytical B.V. übergegangen.



Abbildung 2.2: Das Philips X'Pert PRO Diffraktometer

Für zusätzliche — vom Hersteller nicht vorgesehene — Anwendungen bzw. Experimente wurden im Innenraum des Vollschutzgehäuses und außen am Diffraktometer Patch-Panel mit Bananenbuchsen, $50\ \Omega$ Koaxialbuchsen und Sub-D-Buchsen installiert. Weiterhin sind eine 230 V Steckdosenleiste, eine geschirmte Hochspannungsleitung, Schläuche für Kühlwasser- und Gasversorgung und ein DN 25 ISO-KF Vakuum-Wellschlauch über Labyrinth in den Innenraum des Vollschutzgehäuses hineingeführt. Aufgrund des großzügig ausgelegten Gehäuses können ein 10 l Stickstoff-Dewar und weitere Geräte, wie z.B. eine kleine Turbomolekularpumpe inklusive Kontrollgerät, im Innenraum des Strahlenschutzgehäuses aufgestellt werden.

2.3 Machbarkeitsstudien

Vor der Entwicklung der Doppel-Magnetron-Sputterzelle erfolgten Versuche zur Machbarkeit eines solchen Experimentes. Zunächst stand innerhalb der Arbeitsgruppe ein kommerzielles Magnetron-Sputtersystem der Firma Quorum Technologies des Typs Polaron SC7620 Mini Sputter Coater zur Verfügung, das im Rahmen einer Diplomarbeit modifiziert wurde [Bru04]. Um den Sputterprozess in-situ mit Hilfe von Röntgenmethoden untersuchen zu können, wurde die Vakuumkammer von der Kontrolleinheit getrennt. Der Unterbau der Vakuumkammer wurde mit zwei DN 16 ISO-KF Flanschen für den Vakuumpumpenanschluss und die Prozessgaseinleitung ausgestattet. Der Glasrezipient erhielt zwei DN 40 ISO-KF Flansche, die mit Kaptonfenstern versehen wurden, um den Einfall und den Austritt der Röntgenstrahlen zu ermöglichen und zwei weitere DN 16 ISO-KF Flansche für elektrische Durchführungen zum Anschluss einer Substratheizung. Um das Aufheizen der Kathode zu minimieren, wurde der Deckel mit einem Kühlkörper versehen. Dieser Aufbau kam im Rahmen der Diplomarbeit an der Synchrotron-Beamline BW1 am HASYLAB in Hamburg zum Einsatz [Bru04].

Mit nur wenigen Modifikationen — vor allem Kürzen der Glasflansche mit den Kaptonfenstern — passte dieses Experiment auch in das Labordiffraktometer. Der entsprechende Aufbau ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Um der Einschränkung der

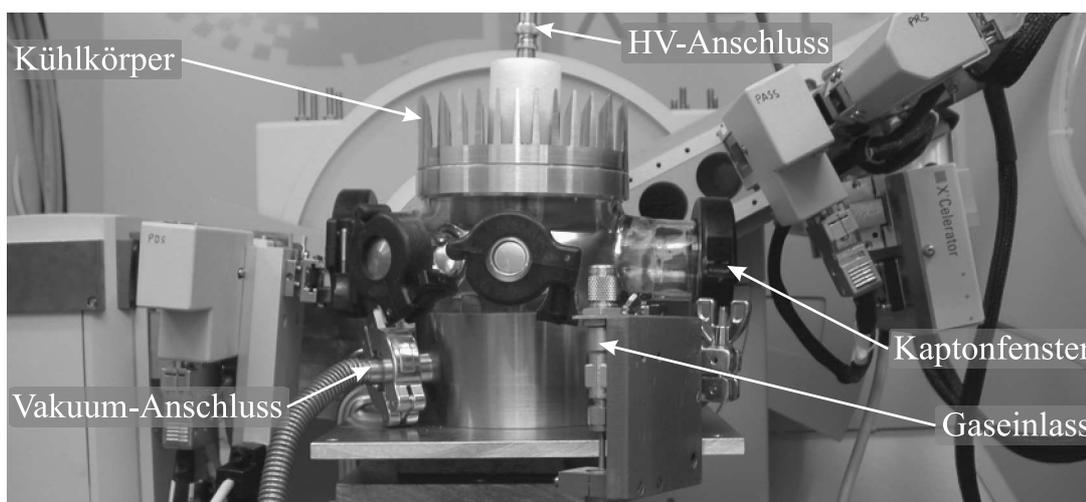


Abbildung 2.3: Aufbau des in-situ Beugungsexperiments während des Aufputterns von Goldschichten mit der modifizierten Vakuumkammer des Polaron SC7620 Mini Sputter Coaters im X'Pert PRO Diffraktometer.

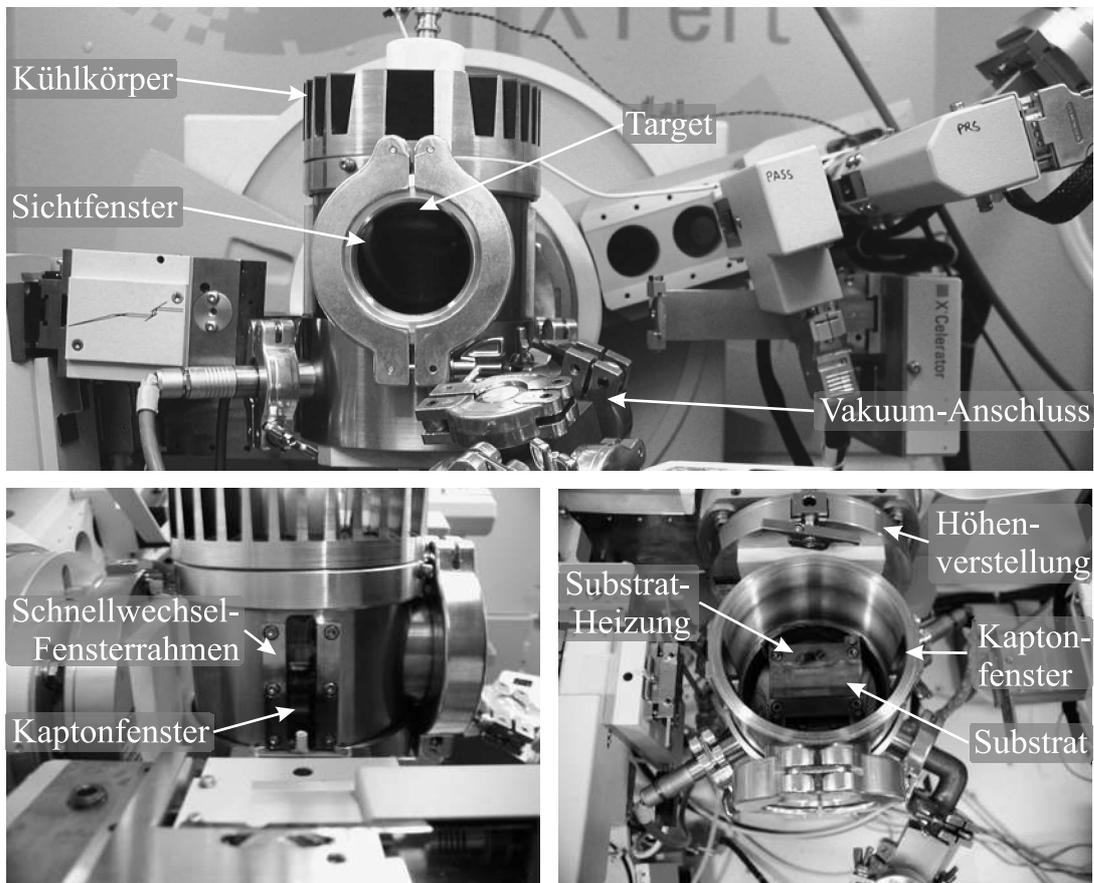


Abbildung 2.4: Aufbau des weiter modifizierten in-situ Experimentes. Oben ist die Frontalansicht des gesamten Setups zu sehen. Links unten ist die Seitenansicht aus Richtung der Röntgenröhre dargestellt und rechts unten die Draufsicht in die geöffnete Kammer.

geringen Einfallswinkel von ca. 20° durch die Kaptonfenster entgegenzuwirken, erfolgten in-situ Beugungsexperimente während des Aufspüterns von Goldschichten mit einer Mo-Anode (K_α -Dublett mit 17.4793 keV bzw. 17.3743 keV [LBNL01]) [Lüt05].

Da das Labordiffraktometer vor allem mit zusätzlichen Optiken für die Cu-Anode ausgestattet ist, erfolgte eine weitere Modifikation der Vakuumkammer; in Abbildung 2.4 ist auch dieser Aufbau zu sehen. Der Glasrezipient wurde durch einen Edelstahl-Rezipienten ersetzt. Dieser ist mit schnell wechselbaren Kaptonfenstern ausgestattet, da sie durch den Sputterprozess ebenfalls beschichtet werden und ihre Transmittivität somit sehr rasch nachlässt. Sie erlauben Ein- und Ausfalls-

winkel von bis zu 39° . In dieser Konfiguration wurden sowohl Beugungs- als auch Reflektometrie- und diffuse Streuexperimente durchgeführt.

Grundsätzlich konnte mit diesen Experimenten gezeigt werden, dass die in-situ Charakterisierung von dünnen Schichten während ihrer Herstellung möglich ist. Jedoch hat sich auch gezeigt, dass diese Sputterzellen diverse Unzulänglichkeiten aufweisen: Aufgrund der fixen Lage des Substrats gegenüber der Kathode lassen sich keine Schichten mit lateral homogener Schichtdicke herstellen. Weiterhin kann lediglich ein einzelnes Material versputtert werden. Daher sind Schichtsysteme unter Erhaltung der Prozessbedingungen, speziell ohne Brechung des Vakuums, nicht herstellbar. Außerdem fehlt die Möglichkeit, ungewollt oxidierte Targets, wie es z.B. bei einem Ventilmaterial wie Aluminium unvermeidbar ist, vor dem eigentlichen Beschichtungsprozess frei zu sputtern. Auch das oben schon erwähnte Problem der Beschichtung der Kaptonfenster führt unter Umständen bei langwierigen Prozessen zu mangelhaften Messergebnissen. Und letztlich sollte die Geometrie der Zelle an die Rotationssymmetrie eines Goniometers angepasst sein, um möglichst große Streuwinkel für Diffraktionsmessungen zu erlauben.

2.4 Entwicklung der Sputterzelle

Unter den obengenannten Erkenntnissen und grundsätzlicher Überlegungen sollte die zu entwickelnde Doppel-Magnetron-Sputterzelle folgende Kriterien erfüllen: Zunächst sollten zwei Kathoden in der Vakuumkammer Platz finden, um Mehrschichtsysteme in-situ herstellen und charakterisieren zu können. Weiterhin sollte sie einen Fenster-Shutter besitzen, um Kontaminationen der Fenster mit Schichtmaterial zu vermeiden und so die Messqualität auch über längere Beschichtungsprozesse hinweg zu gewährleisten zu können. Außerdem muss ein Substratdreher dafür Sorge tragen, laterale Schichtdickeninhomogenitäten zu vermeiden. Um einer Kontamination oder chemischen Reaktionen der wechselweise verwendeten Targets zu begegnen, sollte das Substrat mit einem Shutter vor dem eigentlichen Beschichtungsprozess für ein Freisputtern der Targets abgeschottet werden können. Zusätzlich sollte die vorhandene Temperature Control Unit TCU 100 zusammen mit dem Liquid Nitrogen Controller LNC der Firma Anton Paar für die Regulierung der Substrattemperatur verwendet werden. Diese Ausstattung — vom Hersteller des Labordiffraktometers vollständig in das System integriert — dient ursprünglich zur Regelung der Tieftemperaturkammer TTK-450 von Anton Paar und ist daher über die X'Pert Data Collector Software zu bedienen bzw. auszulesen. Sie ist dafür ausgelegt, Proben Temperaturen zwischen 80 K und 723 K zu kontrollieren.

Bei der Entwicklung der Doppel-Magnetron-Sputterzelle gab der zur Verfügung stehende Platz im Labor-Diffraktometer die äußeren Maße der Vakuumkammer vor. Aufgrund der im Primär- und Detektorstrahlengang verwendeten Optiken ergab sich ein maximaler Zellendurchmesser von 160 mm und ein horizontaler Abstand von der PreFIX-Probenhalterung zur Streuebene (Probenmitte) von $116,4\text{ mm}$. Zusammen mit der vorhandenen, fernbedienbaren Höhenverstelleinrichtung Typ Alignment Stage der Firma Anton Paar und des für die Zelle benötigten Adapterstücks verbleiben 73 mm bis zur Streuebene. Das Hauptgehäuse der Sputterkammer (siehe auch Abbildung 2.5) wurde somit auf $\varnothing 160\text{ mm}$ und 146 mm Tiefe festgelegt. Zur Vermeidung unnötig vieler Möglichkeiten für Undichtigkeiten oder virtueller Lecks sollte es möglichst aus einem Stück X5CrNi18-10 (1.4301) Edelstahl gefertigt werden. Der Flansch für den Probenhalter sowie die DN ISO-KF Flansche wurden jedoch konstruktionsbedingt eingeschweißt. Ein großes Sichtfenster an der Front der Kammer soll zum einen eine optische Inspektion des montierten Innenlebens als auch des gezündeten Plasmas zulassen. Weiterhin ermöglicht das ausgebaute Fenster einen schnellen, großzügigen Zugriff auf die inneren Komponenten. Die Kaptonfenster mit ihren Montagerahmen für die ein- bzw. austretenden Röntgenstrahlen dürfen nicht über den Außendurchmesser der Kammer hervorstehen. Um die Rahmen in der Kammerwand versenken zu können, wurde diese mit 12 mm vergleichsweise dick ausgelegt, was zu einem hohen Gesamtgewicht beiträgt. Jedoch überwiegen die Vorteile einer soliden Konstruktion und das höhere Gewicht der Zelle kann durch eine entsprechende zusätzliche Federaufhängung kompensiert werden.

Alle Bau- und Funktionsgruppen, wie z.B. die Fenster und Sputterköpfe oder die Probenhalterung mit Heizung und Kühlung, sollten an bzw. in das Hauptgehäuse durch wenige Handgriffe montierbar und gegebenenfalls leicht austauschbar sein, damit eventuelle Modifikationen leicht realisierbar sind. Dementsprechend wurde auch hier eine solide Ausführung gegenüber einer gewichtsparenden filigranen Lösung bevorzugt.

2.4.1 Die Sputterköpfe

Aufgrund der horizontalen, nach oben gerichteten Probenoberfläche bietet sich eine Position der Sputterköpfe möglichst senkrecht über dem Substrat an. Es wäre zwar auch eine kollaterale Lage der Targets denkbar, allerdings wird in diesem Fall die Abschottung des Substrats durch einen Shutter erschwert. Die Position oben in der Zelle bedingte jedoch eine schlanke Konstruktion der Sputterköpfe, um möglichst hohe Beugungswinkel zu ermöglichen.

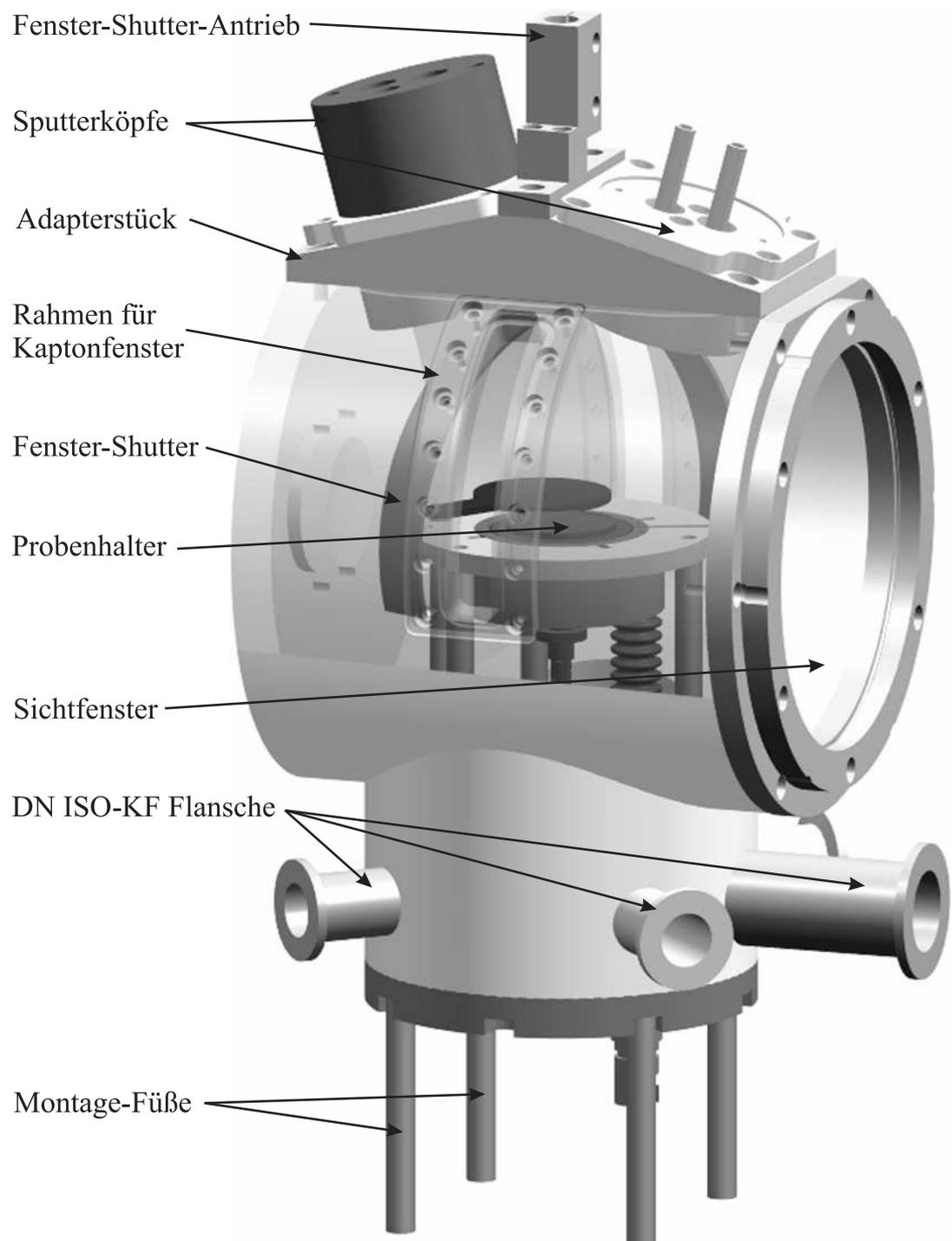


Abbildung 2.5: Teilweise transparente Konstruktionsdarstellung der Doppel-Magnetron-Sputterzelle

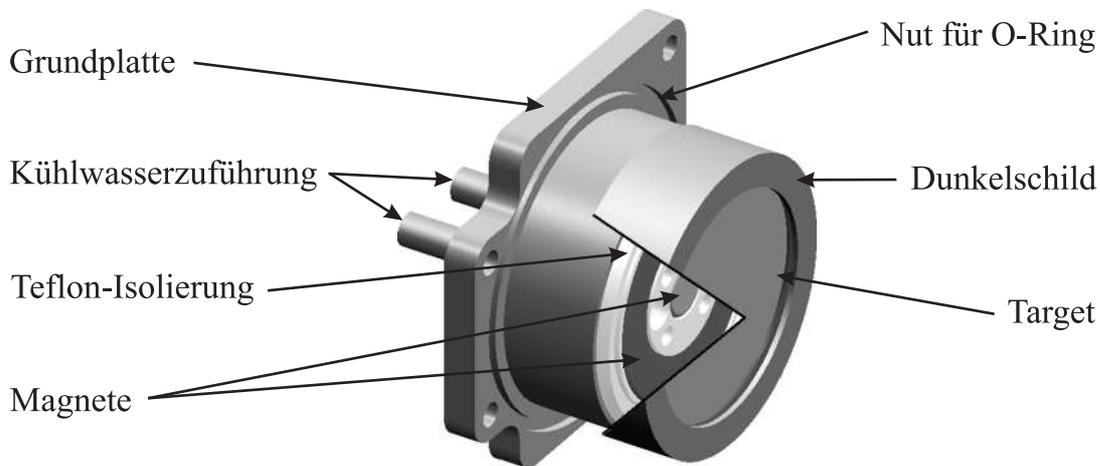


Abbildung 2.6: Teilweise transparente Konstruktionsdarstellung eines Sputterkopfes

In die $65\text{ mm} \times 66\text{ mm}$ messende Edelstahl-Grundplatte (siehe Abbildung 2.6) ist eine Teflon-Isolierung eingelassen, die auch die koaxial angeordneten Magnete trägt. Darauf ist die Edelstahl-Kathode montiert. Sie misst $\text{Ø } 46\text{ mm} \times 5,5\text{ mm}$, ist innen hohl und hat zwei Anschlussrohre für die Kühlwasserversorgung. Diese werden auch als Anschluss für die Hochspannung verwendet. Auf der Kathode ist das Target mit einem Überwurfring aufgespannt. Darüber wird der Edelstahl-Dunkelschild mit einem Innendurchmesser von 42 mm auf die Grundplatte aufgeschraubt. Sowohl der Ringmagnet mit den Maßen $\text{Ø}_a 40\text{ mm} \times \text{Ø}_i 23\text{ mm} \times 6\text{ mm}$, als auch der $\text{Ø } 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ messende Stabmagnet bestehen aus nickelbeschichtetem Neodym (NdFeB); beide sind axial magnetisiert. Eine PVC-Haube sorgt für den Berührungsschutz der unter Hochspannung stehenden außenliegenden Teile. Je nach Anordnung der Magnete — gegensinnig oder gleichsinnig gepolt — wird in dieser Arbeit zwischen Magnetron- und Non-Magnetron-Mode unterschieden. Tatsächlich weisen beide Modi zunächst die Vorteile der Magnetron Kathoden auf, jedoch sind die Abtragsraten und die partielle Erosion der Targets entsprechend stark unterschiedlich. Vor allem bei der kombinierten Verwendung magnetischer und unmagnetischer Targets ist der Non-Magnetron-Mode für die zwei Kathoden sinnvoll.

Beide Sputterköpfe sind auf einem Adapterstück montiert. Durch den Adapter sind die Sputterköpfe um 15° zum Substrat hin geneigt. Die Mittelachsen der Magnetfelder treffen die Substratebene 6 mm neben der Probenmitte. Diese experimentell gefundene Neigung gewährleistet die lateral homogene Beschichtung des Substrats. Der Adapter haltet zusätzlich den Antrieb für den Fenster-Shutter.

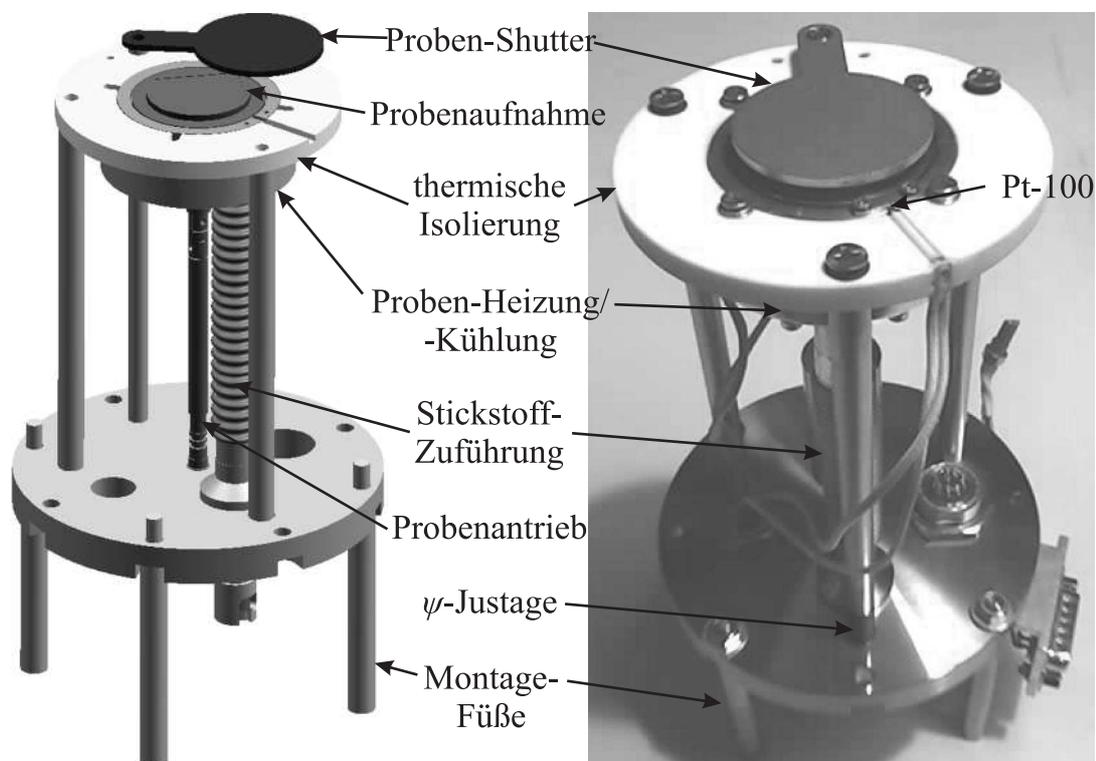


Abbildung 2.7: Der Probenhalter

2.4.2 Der Probenhalter

An den Probenhalter sind besondere Anforderungen gestellt. Er muss nach dem Beschichtungsprozess für eine sorgfältige Ablage der Probe in der Messposition ausgelegt sein und eine stabile Lage über längere Zeit hinweg gewährleisten. Wegen des angestrebten Temperaturbereichs spielt die Wärmeausdehnung der zu verwendenden Materialien und deren Verbindungen eine entscheidende Rolle.

In Abbildung 2.7 ist eine 3D-Konstruktionsansicht und ein Foto des Probenhalters dargestellt, anhand derer die wichtigsten Details erklärt werden sollen. Kernstück ist die zentrale Probenaufnahme mit integrierter Heizung und einem Reservoir für flüssigen Stickstoff. Die Probe wird auf einem Teller gehalten, der für die Probendrehung über eine thermisch und elektrisch isolierte Achse sowohl angehoben als auch rotiert wird. Der Teller liegt, mit einem Gewicht an der Achse beschwert (in der 3D-Ansicht nicht enthalten), auf dem Heiz-/Kühlblock auf. Zur Temperaturmessung ist unmittelbar neben der Auflagefläche ein Pt-100 Widerstandsthermometer in den Kupferblock eingelassen. Die Heizung besteht aus einem isolierten, edelstahlumhüll-

ten Ni-Cr-Heizdraht, der eine maximale Heizleistung von 150 W abgeben kann². Sie ist unmittelbar unter der Tellerablagefläche in den Kupferblock eingelassen. Wiederum darunter befindet sich das Stickstoffreservoir mit einem Volumen von $\approx 5 \text{ cm}^3$. Durch ein koaxiales Rohr-/Wellschlauchsystem kann der flüssige Stickstoff zu- bzw. abgeführt werden. Da das Stickstoffreservoir und dessen Anschlüsse hartgelötet werden mussten, wurde die durch das Lot kontaminierte Oberfläche galvanisch vernickelt. So wird ein Ausgasen des Lots im Vakuum bei höheren Temperaturen vermieden. Der Heiz-/Kühlblock ist über Tellerfedern an einer Macor³ Halteplatte verschraubt. Sie dient als thermische und auch, für den Fall, dass ein Bias an das Substrat gelegt werden soll, als elektrische Isolierung. Wiederum mittels Tellerfedern ist sie durch drei Füße auf einem Flansch montiert. Der vordere Fuß ist von Außen in der Höhe verstellbar und erlaubt so eine ψ -Justage des Substrats. An den Flansch sind von unten die beiden Motoren für den Probendreher und Substrat-Shutter montiert. Die Welle des Proben-Shutters hebt und senkt zusätzlich über einen Hebel-Gleitmechanismus die Probenachse.

2.5 Das gesamte Setup der Sputterapparatur

Die Doppel-Magnetron-Sputterzelle ist einerseits in das Diffraktometer-System integriert, andererseits benötigt sie zum Betrieb eine weitergehende Infrastruktur. Anhand von Abbildung 2.8 sollen nun Integration und Versorgung der gesamten Apparatur beschrieben werden.

Alle elektromechanisch angetriebenen Komponenten wie Motoren und Positionsschalter der Kammer werden durch den Mess-PC des Diffraktometers über eine Multi-I/O Box vom Typ RedLab 1008 der Firma Meilhaus angesprochen bzw. ausgelesen. Ebenso werden der Sputter-Coater und der Hochspannungs-Umschalter zur Auswahl der Sputterköpfe über die Multi-I/O-Box gesteuert. Entsprechende Software steuert die funktionellen Abläufe der Shutter, des Probendrehers, des Target-Umschalters und des Coaters unter Berücksichtigung der Experimentparameter. Eine Protokollierung des Sputterstroms muss wegen der notwendigen galvanischen Trennung mittels eines Optokopplers erfolgen. Über einen Parallelwiderstand wird der Messwert einem ISO122 Isolation Amplifier der Firma Burr-Brown zugeführt,

²Grundsätzlich ist die Kammer auch bei höheren Substrattemperaturen als 723 K zu betreiben; lediglich die Kompatibilität zur Steuerungs-Software setzt hier das obere Limit.

³Macor ist eine spanend bearbeitbare Glaskeramik, deren Ausdehnungskoeffizient von $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 73 K bis Raumtemperatur und darüber von $12,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bis 873 K mit denen von Metallen vergleichbar ist.

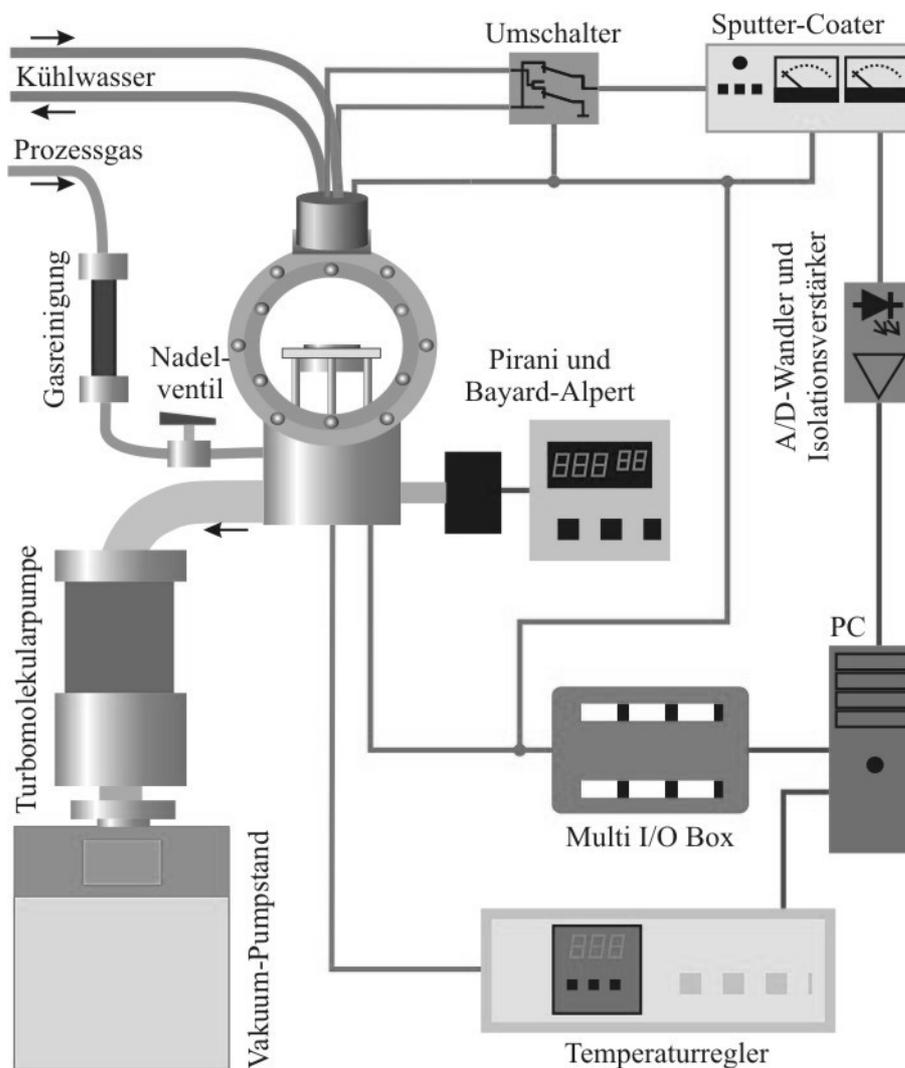


Abbildung 2.8: Das Setup der Sputterzelle — für Details siehe Text.

der ausgangseitig eine Spannung von 0 V bis 10 V ausgibt. So ist eine Isolation bis zu 1500 V gewährleistet. Nach der A/D-Wandlung stehen die Daten an einer RS-232 Schnittstelle zur Verfügung. Der Temperaturregler TCU 100 (in Verbindung mit dem LNC) von Anton Paar ist, wie oben schon erwähnt, in die Data Collector Software integriert und daher auch über den Mess-PC ansprechbar. Die Zelle wird durch ein mehrstufiges Pumpensystem evakuiert. Ein TSU 261 Pumpstand der Firma Pfeiffer, bestehend aus einer Membran-Vorpumpe und einer Turbomolekularpumpe, erzeugt über einen Welschlauch von außerhalb des Diffraktometers das Vorvakuum. Eine weitere, kompakte Turbomolekularpumpe vom Typ Turbovac 150

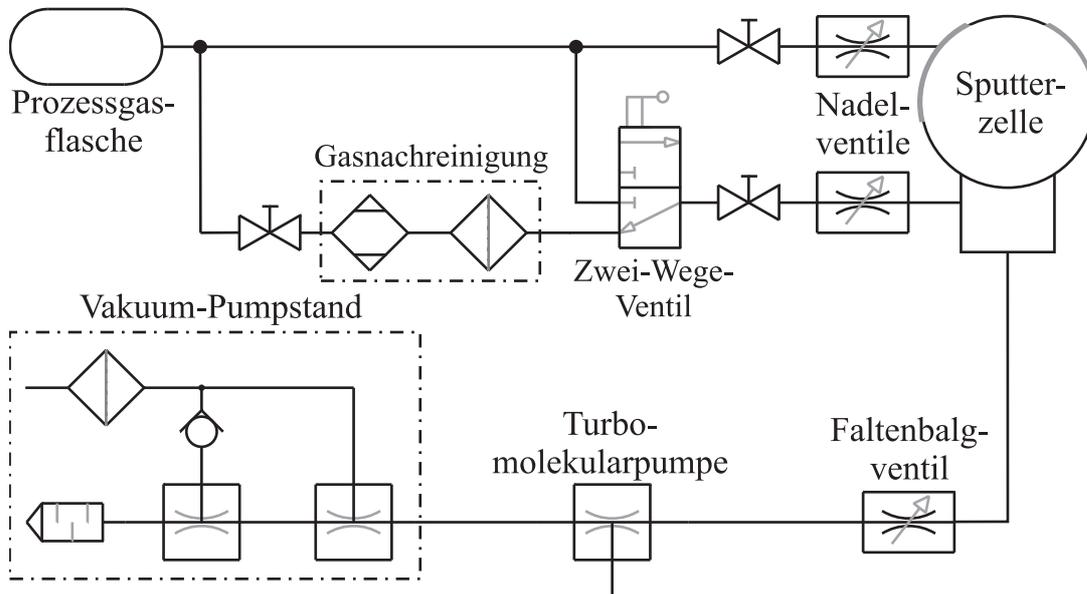


Abbildung 2.9: Der Pneumatikplan des Setups

von Leybold-Heraeus befindet sich nahe an der Kammer innerhalb des Diffraktometers. In dieser Konfiguration wird ein Basisdruck von $\approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ erreicht, der über ein Atmion Wide Range Manometer ATMS 0402-40 mit entsprechendem Anzeigergerät der Firma Vacom ausgelesen werden kann. Die Prozessgaszuführung erfolgt wahlweise über eine Gasnachreinigungspatrone des Typs Oxysorb von Air Liquide — um Spuren von Restsauerstoff und Feuchtigkeit zu entfernen — oder über einen Bypass. Da die Kaptonfenster die vakuumtechnischen Schwachstellen der Zelle darstellen, wurden diese doppelwandig ausgelegt und ihre Hohlräume mit ungereinigtem Prozessgas gespült, so dass durch sie keine Umgebungsatmosphäre eindringen kann. Das Prozessgas wird durch Absperrventile und Feindosierventile entsprechend der benötigten Durchflüsse manuell verteilt und die Saugleistung der Pumpen kann durch ein Faltenbalgventil reduziert werden. Ein detaillierter Pneumatikplan ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

Kapitel 3

Experimentelle Details und Auswertung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst zahlreiche Messungen durchgeführt, die der Justage des Diffraktometers und der Doppel-Magnetron-Sputterzelle dienten. Um die angestrebten Beschichtungsexperimente mit den verschiedenartigen Röntgenstreuungsmethoden automatisiert durchführen zu können, war es wichtig, dass keinerlei Umbauten der Diffraktometer-Hardware erforderlich waren. Daher musste eine Konfiguration gefunden werden, die flexibel ist und zugleich hochaufgelöste Messungen zulässt. Wie sich weiterhin zeigte, ist das PreFIX-System nicht vollständig wartungsfrei und eine grundlegende Neujustage des Diffraktometers wurde erforderlich, um qualitativ hochwertige Messungen zu ermöglichen. Anhand von Referenzmessungen an Beschichtungsexperimenten getemperter Au-Schichten sollte anschließend die Leistungsfähigkeit des gesamten Systems gezeigt werden. Im Anschluss wurden weitere Untersuchungen an reaktiv gesputterten SnN-Schichten sowie an einem Au/SnN-Schichtsystem durchgeführt. Desweiteren wurden Fe-Al-Multischichtsysteme präpariert und analysiert.

3.1 Verwendete Diffraktometer-Hard- und Software

Für alle Messungen wurde eine $1,8\text{ kW}$ Cu-Keramik-Röhre mit einem Linienfokus von $12\text{ mm} \times 0,4\text{ mm}$ verwendet, die mit maximal 50 kV Beschleunigungsspannung betrieben werden kann. Weiterhin kam bei den meisten Messungen ein Hybrid-Monochromator, bestehend aus einem parabolischen Röntgenspiegel mit einem Akzeptanzwinkel von $0,8^\circ$ und einem asymmetrischen Ge(220) zweifach Channel-Cut-

Kristall-Monochromator zum Einsatz. Vor dem parabolischen Spiegel wurde der Strahl mit einem $1/16^\circ (0,1\text{ mm})$ Divergenz-Schlitz begrenzt und hinter dem Monochromator folgte ein $0,13\text{ mm}$ Schlitz zur Ausblendung unerwünscht gestreuter Primärstrahlung. Der Take-Off-Winkel des Hybrid-Monochromators beträgt $2,19^\circ$. Der quasi-parallele, auf $\text{Cu-}K_{\alpha_1}$ -Strahlung monochromatisierte Röntgenstrahl hat eine Halbwertbreite (FWHM – Full Width at Half Maximum) von $0,007^\circ$ des (111)-Reflexes eines Si-Einkristalls (siehe auch Abbildung 3.3). Als nächstes durchlief der Strahl einen steuerbaren $0,125\text{ mm}$ Ni-Abschwächer, der am Gehäuse des Hybrid-Monochromators befestigt und über den Data Collector in verschiedenen Modi — abhängig vom Detektor — zuschaltbar war. Der Schwächungsfaktor für $\text{Cu-}K_{\alpha_1}$ beträgt $160,2$.

Der 2θ -Arm war an den zwei Detektionswegen zum einen mit einem Proportionalzähler und zum anderen mit einem Halbleiter Streifenzähler (RTMS – Real Time Multiple Strip) ausgestattet. Vor dem Proportionalzähler befanden sich programmierbare Anti-Streu- und Empfangs-Schlitze, die für die meisten Messungen auf $0,07\text{ mm}$ eingestellt wurden. Vor dem RTMS-Detektor mit seinen 127 Kanälen befand sich eine 5 mm breite Anti-Streu-Blende und ein $0,02\text{ rad}$ ($1,15^\circ$) Soller-Schlitz. Der Streifenzähler kann in drei verschiedenen Modi betrieben werden: a) Scanning – Die Software sammelt bei kontinuierlicher Variation des Winkels die Intensitäten der einzelnen Kanäle und summiert sie nach überstreichen der vollen Detektorbreite von $2,122^\circ$ positionsabhängig auf. b) Static – Die Software behandelt jeden Kanal als eigenständigen Detektor, wobei die Winkellage des Detektors konstant bleibt. c) Receiving Slit – Die Kanäle des Streifenzählers werden von dem mittleren Kanal symmetrisch ausgehend als ein Detektor aufgefasst und ihre Intensitäten aufsummiert. Die Breite des Empfangsschlitzes beträgt minimal $0,07\text{ mm}$ und ist schrittweise um $0,14\text{ mm}$ auf maximal $8,89\text{ mm}$ erweiterbar. Der Vorteil des Streifenzählers gegenüber dem Proportionalzähler liegt in der Zeitersparnis der Messungen. Im Static-Modus liegt diese praktisch bei einem Faktor von 127 bei einer minimalen Auflösung von $0,0167^\circ$. Diese Auflösung kann durch Superresolution¹ [Zal04] noch verbessert werden. Der Zeitersparnisfaktor im Scanning-Modus liegt bei ≈ 100 , da hier die Datenauslese etwas Zeit in Anspruch nimmt. Die feinste Auflösung ist durch die Diffraktometer-Software auf $0,0021^\circ$ festgelegt — hier wird die Superresolution

¹Diese Methode beinhaltet die Aufnahme von N Messungen, wobei zwischen je zwei Messungen der Detektor mit der Streifenbreite Δx um $\Delta x/N$ verschoben wird. Die Daten werden anschließend mittels einer *Fourier-Transformation* aufbereitet und durch die *Fourier-Transformierte* der Streifenform dividiert. Nach Anwenden der inversen *Fourier-Transformation* stehen die Daten mit der N -fach verbesserten Auflösung zur Verfügung. Je nach Art der Daten sollte N nicht viel größer als 10 gewählt werden.

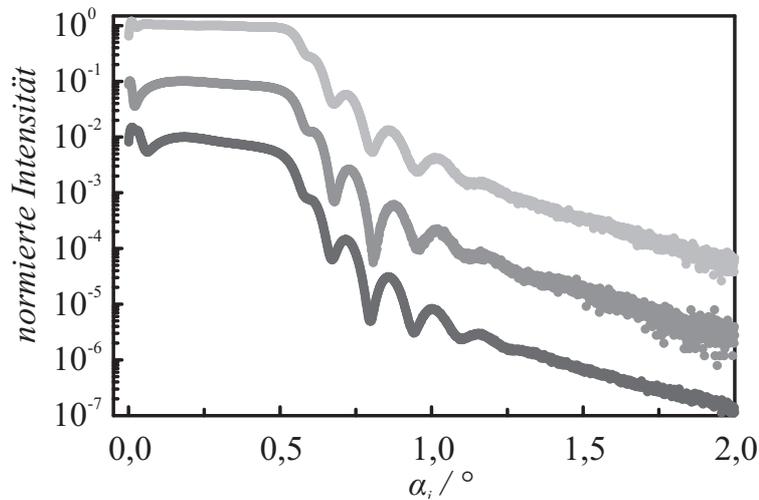


Abbildung 3.1: Reflektivitätskurven unter Verwendung verschiedener Hardwarekonfigurationen — der obere Graph ist mit dem RTMS-Detektor im Receiving-Slit-Modus bei $0,21\text{ mm}$ Empfangsschlitzbreite, einem Anti-Streu-Schlitz von $1/32^\circ$ und primärstrahlseitig eines programmierbaren Schlitzblendensystems ($1/32^\circ$ Divergenz-Schlitz, $1/16^\circ$ Anti-Streu-Schlitz) gemessen worden. Für die Reflektivitätskurve in der Mitte wurde die Primäroptik durch den Hybrid-Monochromator ersetzt und der untere Graph ist mit Hybrid-Monochromator und Proportionalzähler aufgenommen worden. Hier waren die programmierbaren Anti-Streu- und Empfangsslitze auf $0,1\text{ mm}$ eingestellt. Die Kurven sind zur verbesserten Darstellung um je eine Größenordnung nach unten verschoben.

schon softwareseitig ausgenutzt. Ein Nachteil des Halbleiterzählers gegenüber dem Proportionalzähler ist der geringere Dynamikbereich. Während der Proportionalzähler bis $5 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$ im linearen Bereich arbeitet, gilt dies für den Streifenzähler nur bis $4 \cdot 10^4\text{ s}^{-1}$.

Im Vorfeld der in-situ Untersuchungen dünner Schichten wurde mit verschiedenen Hardwarekonfigurationen eine Goldschicht ex-situ vermessen. Drei dieser Messungen sind in Abbildung 3.1 zum Vergleich dargestellt. Es zeigte sich, dass die Verwendung des Hybrid-Monochromators wie erwartet ein Optimum an Datenqualität gewährleistet. Auch der RTMS-Detektor liefert hier eine sehr gute Auflösung, jedoch wurde aufgrund des größeren Dynamikbereichs der Proportionalzähler verwendet, wenn die Zeitersparnis des Streifenzählers nicht ausgenutzt werden konnte.

Zur Höhenverstellung der Doppel-Magnetron-Sputterzelle und somit zur Justage der Probenoberfläche auf die Goniometerachse diente die Alignment Stage der Firma Anton Paar. Die Ansteuerung erfolgt von außerhalb des Diffraktometers und

ist nicht in die Diffraktometer-Software eingebunden. Daraus folgt, dass bei automatisiert ablaufenden Beschichtungsexperimenten keine Korrektur der Probenhöhe vorgenommen werden kann. Sie erlaubt einen maximalen Hub von 6 mm und kann mittels eines Potentiometers in variabler Geschwindigkeit verfahren werden.

Nahezu das gesamte Experiment kann direkt bzw. indirekt von der X'Pert Data Collector Software des Diffraktometers kontrolliert und ausgelesen werden. Die Messprogramme der Software sind in Kategorien unterteilt, die verschiedene Steuerungs- und Datenerfassungsabläufe ermöglichen. In dieser Arbeit wurden folgende Kategorien verwendet:

Relative scan	Die Messung erfolgt relativ zum aktuellen Wert der unabhängigen Variablen.
Absolute scan	Die Messung erfolgt innerhalb festgelegter Grenzen der unabhängigen Variablen.
2-Axes measurement	Ein Relative scan wird sukzessive unter Variation einer zweiten unabhängigen Variablen wiederholt.
Optimize programm	Nach einem Relative scan erfolgt eine Korrektur der unabhängigen Variablen auf ein auswählbares Kriterium, wie z.B. auf die Position des absoluten Maximums der Messung.

In jeder Kategorie sind verschiedene Streugeometrien² auswählbar. Mit Hilfe eines Stapelverarbeitungsprogramms (General batch) können die Messprogramme automatisiert gestartet werden. Zusätzlich lassen sich Timer aufrufen, relative oder absolute Positionen anfahren, Offsets ändern und Hochspannungsparameter variieren. Durch eine weitere Funktion des Data Collectors lassen sich auch externe Programme oder Betriebssystemfunktionen starten.

²Siehe auch Anhang B.1

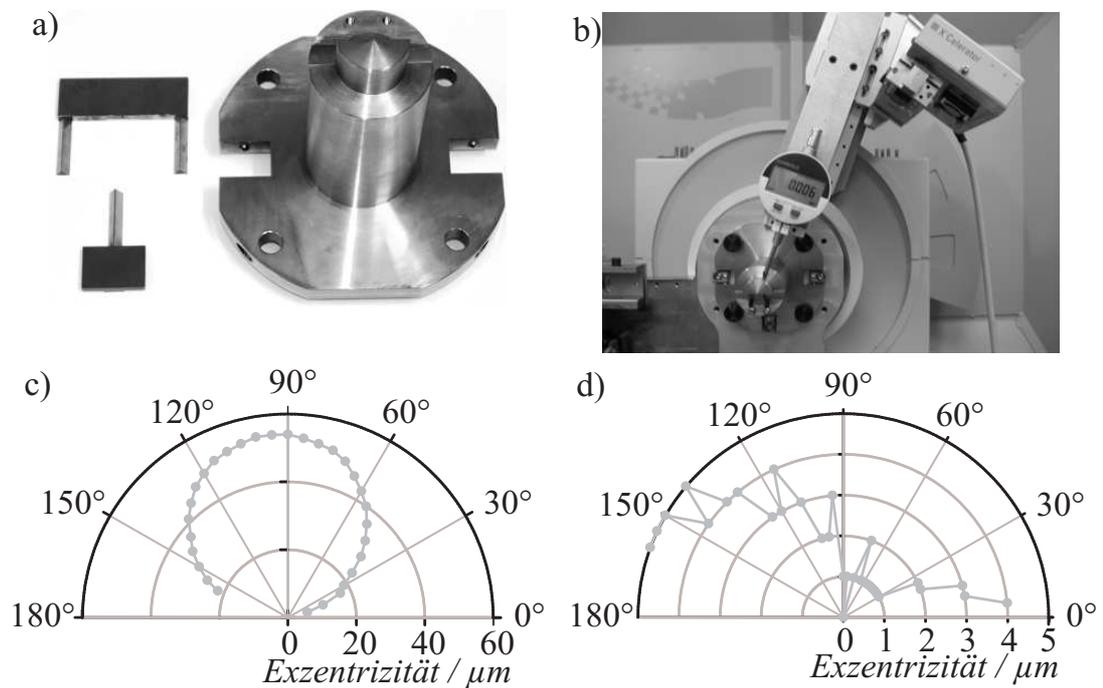


Abbildung 3.2: Fotos und Diagramme zur Justage des Diffraktometers: a) die Justierhilfe mit einem einfachen und einem Doppelmesser, b) bei der Justage auf den 2θ -Arm, c) Exzentrizität des θ -Arms, d) Exzentrizität des 2θ -Arms — Hier ist die Radialskalierung der beiden Polarplots zu beachten.

3.2 Justage und grundlegende Messungen

3.2.1 Justage des Diffraktometers

Bevor die Doppel-Magnetron-Sputterzelle in das Diffraktometer montiert wurde, erfolgte eine vollständige Neujustierung aller verwendeten PreFIX-Module. Dazu wurde eine Justierhilfe angefertigt, die im Wesentlichen der Flat-Sample-Stage des Diffraktometers entspricht, jedoch mit einer zulässigen Maßtoleranz von $\pm 0,001 \text{ mm}$. Die Maßhaltigkeit wurde anschließend mit einer Koordinaten-Messmaschine überprüft. Diese Justierhilfe wurde mittels einer Messuhr, die an den Goniometerarmen befestigt war, auf die Goniometerachse zentriert. Aus Abbildung 3.2 ist zu ersehen, dass jedoch lediglich der 2θ -Arm eine vernünftige Justage zulässt. Die Streuung der Exzentrizität ist hier vor allem durch die Lager des Goniometers bedingt. Unter dem Gewicht der Röntgenröhre bzw. ihres Strahlenschutzgehäuses verformt sich der θ -Arm elastisch. Die maximale Verformung bei 95° korreliert mit dem Schwerpunkt

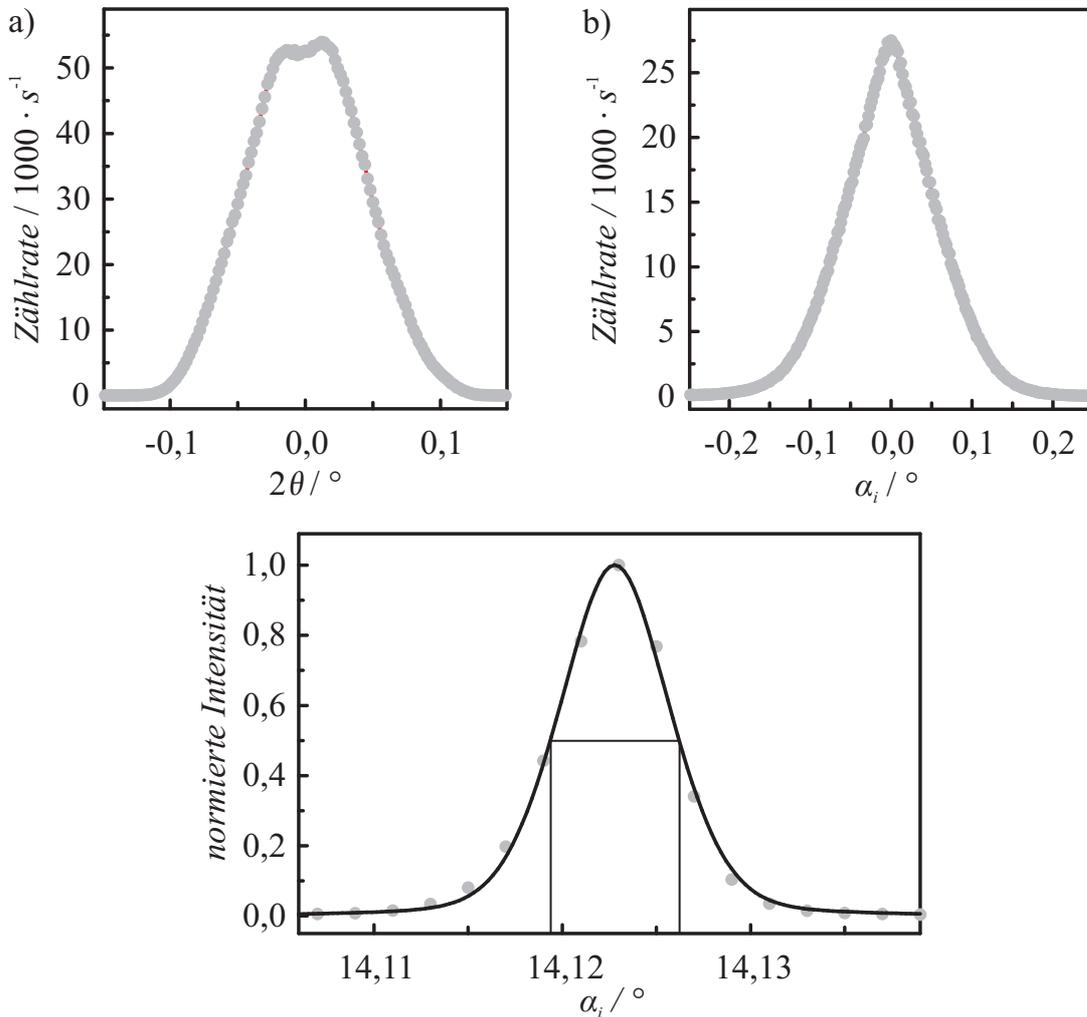


Abbildung 3.3: Oben: Ergebnisse der Justage: a) Das Strahlprofil des Hybrid-Monochromators, wie es sich bei stehender Anode und variierendem 2θ -Arm zeigt. Der Empfangsschlitz und der Anti-Streu-Schlitz des Proportionalzählers sind auf $0,1\text{ mm}$ eingestellt. b) Das zugehörige Abschattungs-dreieck über das Doppelmesser in einem Rocking-Scan des direkten Strahls bei $2\theta = 0^\circ$.

Unten: Rocking-Scan des (111)-Peaks eines massiven Si-Einkristalls. Der auf die normierten Daten angepasste Pseudo-Voigt-Fit hat eine Halbwertbreite von $0,007^\circ$. Die (111)-Ebene des Kristalls ist bezüglich der Oberfläche um $0,098^\circ$ verkippt. Daher befindet sich der Reflex nicht bei dem erwarteten Winkel von $14,221^\circ$.

des Armes, der im Ruhezustand unterhalb der Armmittelachse liegt. Anschließend diente die Justierhilfe als Referenz für die Justage aller PreFIX-Optiken. In Abbildung 3.3 oben ist das Strahlprofil des Hybrid-Monochromators und die Abschattung

über dem Doppelmesser nach der Justage dargestellt. Der Strahl hat demnach am Empfangsschlitz des Detektors eine Breite von $0,25\text{ mm}$ und das symmetrisch um $\theta = 0^\circ$ liegende Abschattungs-dreieck belegt die korrekt justierte Höhe auf die Goniometerachse.

In Abbildung 3.3 unten ist ein Rocking-Scan des (111)-Peaks eines massiven Si-Einkristalls dargestellt, der die Halbwertbreite von $0,007^\circ$ und damit die exakte Justage des Hybrid-Monochromators bestätigt. Lediglich die absolute Winkelposition des Peaks ist durch eine kleine Fehlorientierung der (111)-Ebene bezüglich der Oberfläche um $0,098^\circ$ verschoben. Diese Verkippung wurde durch weitere Messungen verifiziert und liegt in einem, für die Waferherstellung, typischen Bereich.

3.2.2 Reproduzierbarkeit der Probenablage

Da der Probenhalter während des Beschichtungsprozesses angehoben und gedreht wird, ist die Reproduzierbarkeit der Ablage des Proben-tellers für die nachfolgenden Messungen von großer Bedeutung. Innerhalb eines etwa vier Tage dauernden Experiments wurde eine Probe wiederholt beschichtet und vermessen. Das Ergebnis der Rocking-Scans bei $2\theta = 0^\circ$ ist in Abbildung 3.4 links dargestellt. Rechts ist die

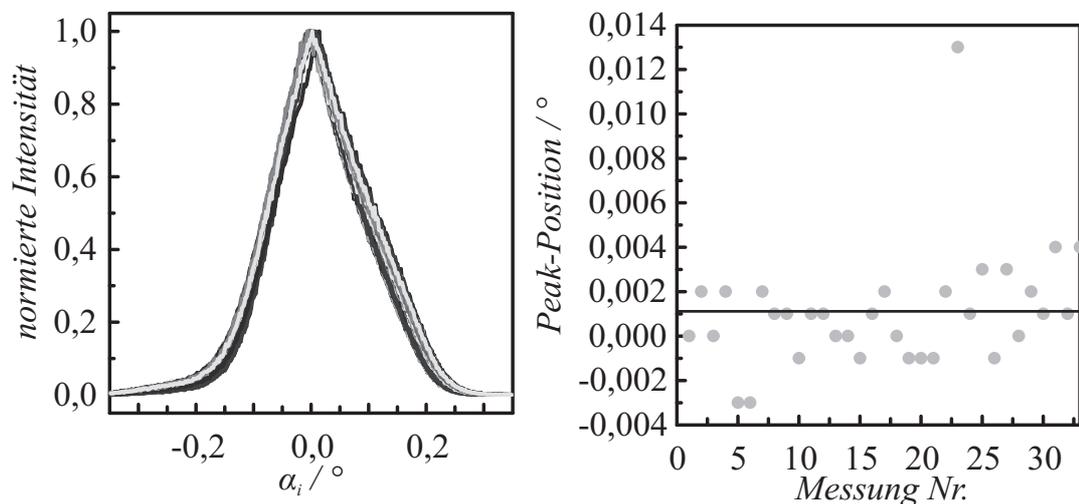


Abbildung 3.4: Abschattungs-dreiecke einer Messreihe bei wiederholter Drehung und Ablage der Probe. Rechts ist die Abweichung der Maxima von der ursprünglichen Justage aufgetragen. Die Daten stammen aus einem etwa vier Tage dauernden Beschichtungsexperiment und zeigen die bis auf $\approx 0,003^\circ$ reproduzierbare Probenablage, wie auch die Langzeitstabilität.

Abweichung der Maxima — also die Verkippung der Probe zur justierten Initialposition — aufgetragen. Die Standardabweichung beträgt $0,0027^\circ$ bei einer mittleren Verkippung von $0,0011^\circ$. Das zeigt, dass sowohl die reproduzierbare Probenablage nach der Beschichtung als auch die Langzeitstabilität gewährleistet sind.

3.3 Die Substrate

Als Substrate standen für alle Beschichtungsexperimente Si(111)-Wafer zur Verfügung. Diese sind schwach mit Phosphor dotiert, einseitig poliert und $400\ \mu\text{m}$ dick. In Rechtecke von $27 \times 21\ \text{mm}^2$ geschnitten, wurden sie unmittelbar vor jedem Experiment bei $353\ \text{K}$ in Aceton gereinigt, anschließend mit Ethanol kalt gespült und einem fusselfreien Tuch getrocknet. Vor jeder Beschichtung erfolgte eine Reflektivitätsmessung, um die Qualität des Substrates zu überprüfen. Stellvertretend sind in Abbildung 3.5 drei Reflektivitätskurven aus verschiedenen Beschichtungsexperimenten dargestellt. Die Graphen zeigen bei $\alpha_i \approx 0^\circ$ die hohe Intensität des Primärstrahls. Mit steigendem Einfallswinkel α_i nimmt die Intensität trotz externer Totalreflektion zunächst ab, da die Probe noch nicht vom gesamten einfallenden Strahl beleuchtet wird. Sie steigt dann bis zum kritischen Winkel α_c wieder an. Erst bei $\alpha_i = 0,32^\circ$ trifft der gesamte Strahl das Substrat. Diese geometrische Korrektur der Probenbeleuchtung ist in die Simulation mit einbezogen. Es zeigte sich, dass etwa jedes dritte Substrat ungeeignet war, da schon bei diesen Messungen Oszillationen oder von Abbildung 3.5 stark abweichende Reflektivitäten gemessen wurden. Diese Waferstücke waren entweder nicht gründlich genug gereinigt oder aufgrund von Verspannungen gekrümmt und wurden daher nicht für Beschichtungsexperimente verwendet.

Aus den Reflektivitäten wurde mittels der Software X'Pert Reflectivity [Pan04] die Dichte des Substratmaterials zu $\rho = (2,168 \pm 0,004)\ \text{g cm}^{-3}$ und die Rauheit zu $\sigma = (0,423 \pm 0,022)\ \text{nm}$ durch Fits und Mittelung über die verwendeten Substrate bestimmt. Die Korrelationslänge $\xi_{||} = (450 \pm 50)\ \text{nm}$ und der *Hurst-Parameter* $h = 0,7 \pm 0,1$ sind aus Detektor-Scans einiger Substrate ermittelt worden. Es ist zwar wahrscheinlich, dass die Wafer sehr dünne Oxidschichten auf ihren Oberflächen aufweisen. Diese konnten jedoch in den Simulationen nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Da in der Literatur eine höhere Dichte für einkristallines Silizium angegeben wird ($2,33\ \text{g cm}^{-3}$ [Hen93]), ist die Dichte der Wafer noch anhand einer Pyknometer-Bestimmung an Wafer-Bruchstücken ermittelt worden. Diese Messung bestätigte den Literaturwert. Dennoch wurden die aus den Reflektivitäten ermittelte Dichte und Rauheit für alle Simulationen verwendet.

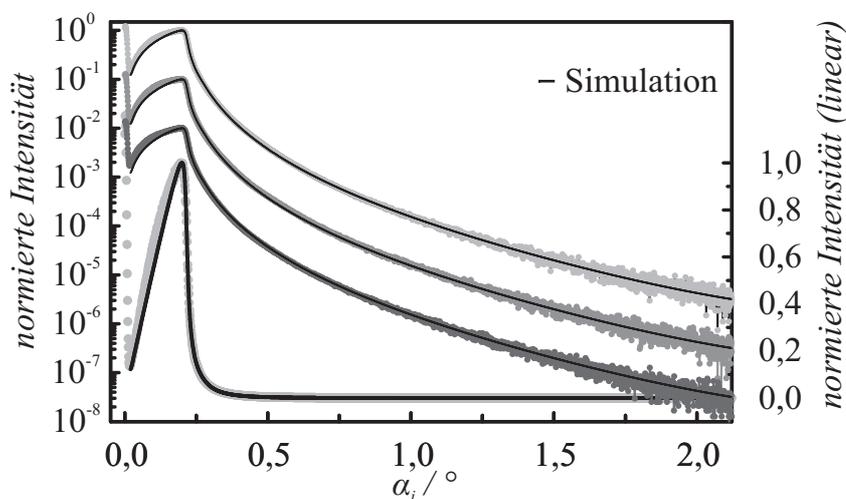


Abbildung 3.5: Normierte Reflektivitätskurven dreier Si(111)-Substrate — sie sind repräsentativ für die Messungen aller Substrate, die zur weiteren Verwendung eingesetzt wurden (siehe Text) und sind der Übersicht halber um je eine Größenordnung versetzt aufgetragen. Die Simulation mit $\rho = 2,168 \text{ g cm}^{-3}$ und $\sigma = 0,423 \text{ nm}$ ist für alle Graphen identisch. Die korrekte Position des kritischen Winkels kann zusätzlich für die oberste Reflektivität an der linear skalierten Darstellung verifiziert werden. Die hohe Intensität bei $\alpha_i = 0^\circ$ kommt vom direkt in den Detektor fallenden Primärstrahl.

3.4 Getemperte Goldschichten

Die Herstellung dünner Metallschichten mit definierten Volumenstrukturen und Oberflächen ist in der Materialforschung von fundamentalem Interesse. Elektrische, magnetische und optische Eigenschaften der Metallschichten hängen stark von ihrer inneren Homogenität und der Rauheit ihrer Oberflächen ab. Beispielsweise wird der elektrische Widerstand polykristalliner Metallschichten von der Rauheit der Oberfläche beeinflusst: durch Grenzflächen-Streuung kommt es zum Anstieg des Widerstandes, sobald die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen vergleichbar mit der Schichtdicke ist [Jac90]. In ähnlicher Weise tragen die Schichtcharakteristika auch zur Veränderung anderer physikalischer Eigenschaften bei [Ohr92]. Da sowohl die Depositionsparameter als auch nachträgliches Tempern entscheidenden Einfluss auf die Schichtparameter haben [Hec94] [Cha03] [Mar03], wurden Goldschichten bei verschiedenen Beschichtungstemperaturen hergestellt und anschließend getempert.

Zunächst wurde eine Goldschicht bei Raumtemperatur hergestellt. Das Sputtern im Non-Magnetron-Mode erfolgte mit einem Target der Reinheit 99,99 % für 1446 s unter einem Argon-Druck (Argon 5.0) von $\approx 9,5 \text{ Pa}$ bei einem zeitintegrierten

	$\rho / \frac{g}{cm^3}$	d / nm	σ / nm	$\rho d / \frac{g}{10^7 cm^2}$	d_{Peak} / nm
nach Herst.	$18,2 \pm 0,4$	$72,0 \pm 1,5$	$3,5 \pm 0,7$	1310 ± 40	—
nach 403 K	$18,70 \pm 0,15$	$66,2 \pm 0,5$	$1,7 \pm 0,3$	1238 ± 14	$65,3 \pm 0,6$
nach 473 K	$18,70 \pm 0,14$	$66,4 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,2$	1242 ± 13	$65,5 \pm 0,6$

Tabelle 3.1: Die Schichtparameter der ersten getemperten Goldschicht wurden mit dem Fit-Algorithmus der Software X’Pert Reflectivity bzw. anhand der (111)-Beugungspeaks (siehe unten) ermittelt. Weiterhin ist das Produkt ρd zum Verifizieren der Ausheilung des Gefüges eingetragen.

Plasmastrom von $31,98 A \cdot s$. Anschließend wurde die Probe durch das Optimierungsprogramm bei $\alpha_i = 0,2^\circ$ auf den spekulären Reflex eingestellt und die Justierung überprüft. Danach folgte ein Reflektivitäts-Scan von $\alpha_i = 0^\circ$ bis $\alpha_i = 2,122^\circ$ und eine Serie von Rocking-Scans um die zu den Einfallswinkeln $\alpha_i = 0,4^\circ, 0,5^\circ, 0,6^\circ, 0,7^\circ$ und $0,8^\circ$ gehörigen spekulären Reflexe. Scans der (111), (200), (220) und (311) Au-Reflexe in *Bragg-Brentano-Geometrie*, eine Serie von Scans in der asymmetrischen *Bragg-Geometrie* der (111) und (200) Au-Reflexe von $\alpha_i = 0^\circ$ bis $\alpha_i = 1,984^\circ$ und eine vollständige Messreihe für eine reziproke Karte komplettierten das Messprogramm bei diesen Untersuchungen. Anschließend wurde die Probe bei 403 K für zwei Stunden getempert und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit den gleichen Messungen wie oben erneut untersucht. Diese Temperatur wurde gewählt, da eine Aktivierung von Ausheilprozessen ab etwa 370 K erwartet wurde [Mar03]. Daraufhin folgte eine weitere Wärmebehandlung bei 473 K — das ist die maximale Temperatur, bei der die Schicht noch nicht zerstört wird [Mar03] — für drei Stunden mit anschließender Messreihe bei Raumtemperatur.

In Abbildung 3.6 sind die Reflektivitätskurven und deren zugehörigen Fits der Schicht nach der Herstellung und nach dem Tempern bei 403 K bzw. 473 K dargestellt. Anhand der Zunahme der Anzahl der Schichtdickenoszillationen ist deutlich zu erkennen, dass die Schicht nach dem ersten Tempern eine wesentlich geringere Oberflächenrauheit σ aufweist, als nach der Herstellung und der kritische Winkel und damit die Dichte ρ zunimmt. Anhand der Abstände der *Kiessig-Oszillationen* kann zudem eine geringfügige Abnahme der Schichtdicke d abgelesen werden. Nach dem zweiten Tempern ist eine weitere Zunahme der Anzahl der messbaren Schichtdickenoszillationen zu beobachten, was wieder auf eine Abnahme der Oberflächenrauheit schließen lässt. In Tabelle 3.1 sind die Schichtparameter aus den Simulationen zu-

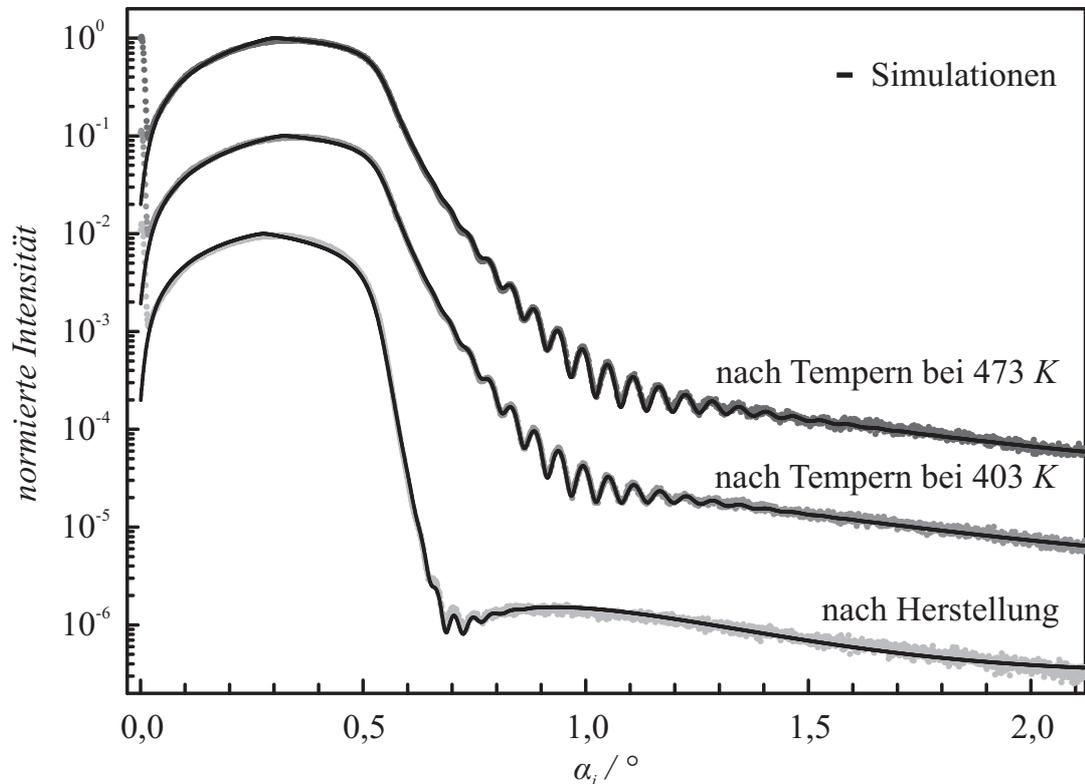


Abbildung 3.6: Normierte Reflektivitätskurven und zugehörige Fits der ersten getemperten Goldschicht; sie sind bei Raumtemperatur gemessen und zwecks verbesserter Darstellung um je eine Größenordnung vertikal zueinander verschoben. Deutlich sind die Veränderungen der Schicht nach dem ersten und zweiten Tempern zu erkennen: Die Zunahme der Reflektivitäten oberhalb der kritischen Winkel und der Anzahl der *Kiessig-Oszillationen* lassen auf eine Abnahme der Oberflächenrauheit σ nach jedem Tempern schließen. Weiterhin zeigt das Verringern der Schichtdickenszillationsfrequenz, dass die Schichtdicke d abgenommen hat. Eine Zunahme der Dichte ρ zeigt sich anhand der Verschiebung des kritischen Winkels.

sammengefasst. Wenn davon ausgegangen wird, dass sich die Schicht beim Tempern vertikal verdichtet, also keine relevante laterale Flächenänderung stattfindet, sollte das Produkt ρd konstant sein. Die Abnahme des Produktes ρd nach dem ersten Tempern zeigt, dass schwach gebundene Adatome von der Schicht desorbiert sein müssen; die erhöhte Dichte lässt dennoch auf eine Ausheilung des Gefüges schließen³. Nach der zweiten Temperprozedur bleibt das Produkt im Rahmen der Messgenauigkeit

³Es gibt jedoch zusätzlich eine Verspannung innerhalb der Schicht, die eine Abnahme der Schichtdicke erklärt (siehe unten).

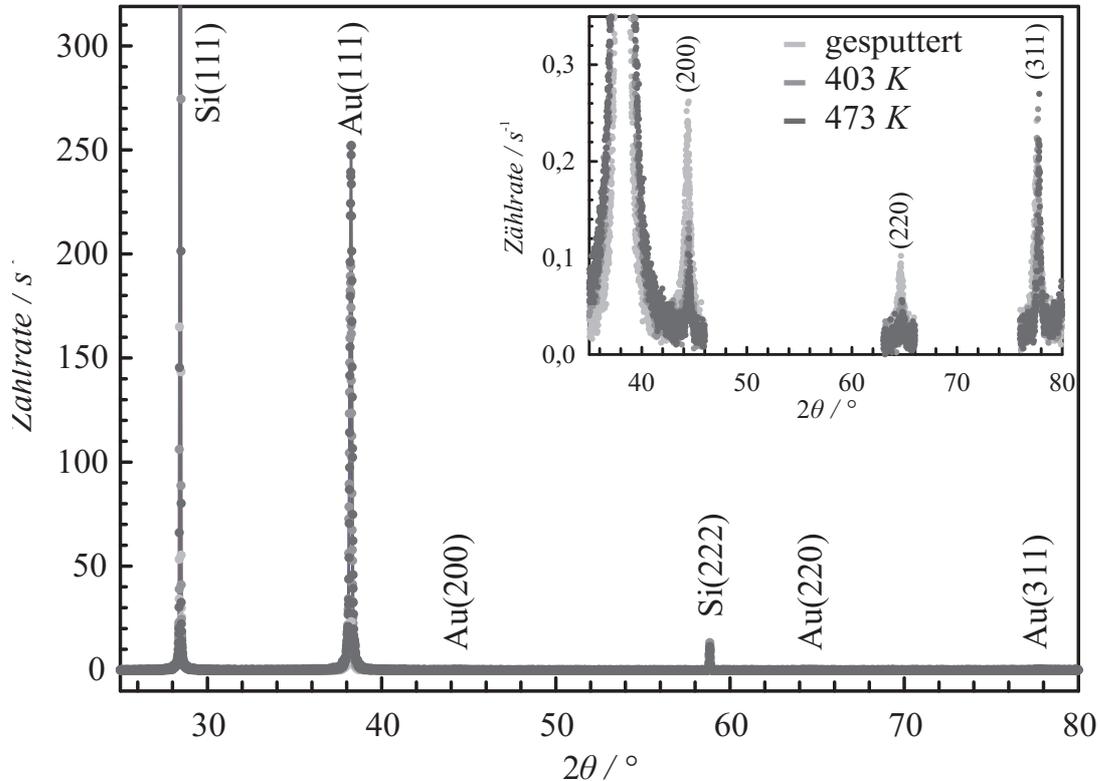


Abbildung 3.7: Diffraktometriedaten der ersten getemperten Goldschicht — im Einschub sind hochaufgelöste und zeitlich länger integrierte Scans der aufgrund der Zellengeometrie erreichbaren Au-Beugungspeaks dargestellt. (Der (111)-Beugungspeak des Diffraktogramms „gesputtert“ hat ein Maximum von 23 s^{-1} .) Schon nach Herstellung der Schicht ist die (111)-Vorzugsorientierung deutlich ausgeprägt. Nach dem Tempern nahm sie noch erheblich zu.

Das Vorhandensein des theoretisch verbotenen Si(222)-Peaks ist durch thermische Vibrationen der Gitteratome zu erklären. Das Verhältnis der Intensitäten des Si(111)- zum Si(222)-Peak beträgt ≈ 420 .

konstant. Jedoch wird die Dichte des Festkörpers von $19,32 \text{ g cm}^{-3}$ [Hen93] nicht erreicht. Die Wachstumsrate der initialen Schicht betrug $(2,99 \pm 0,06) \text{ nm min}^{-1}$ unter den oben aufgeführten Herstellungsparametern.

Die Auswirkungen des Temperns sind auch in den Diffraktometriedaten deutlich zu erkennen. In Abbildung 3.7 ist die (111)-Vorzugsorientierung nach der Herstellung zu sehen, wie es für kubisch-flächenzentrierte Metalle, zumindest bei aufgedampften Schichten, zu erwarten ist [Wis82] [Hec94]. Diese prägte sich nach dem ersten Tempern bei 403 K weiter aus. Der folgende Temperprozess bei 473 K führte zu einer

	(111)	(200)	(220)	(311)
nach Herstellung	1 (96,712 %)	$6,7 \cdot 10^{-3}$ (0,648 %)	$2,1 \cdot 10^{-3}$ (0,203 %)	$5,6 \cdot 10^{-3}$ (0,542 %)
nach 403 K	1 (99,614 %)	$4,9 \cdot 10^{-4}$ (0,049 %)	$1,3 \cdot 10^{-4}$ (0,013 %)	$9,9 \cdot 10^{-4}$ (0,099 %)
nach 473 K	1 (99,755 %)	$2,3 \cdot 10^{-4}$ (0,023 %)	$7,5 \cdot 10^{-5}$ (0,007 %)	$7,0 \cdot 10^{-4}$ (0,070 %)
simuliert	1	0,494	0,330	0,398

Tabelle 3.2: Beugungsintensitäten der ersten getemperten Goldschicht im Vergleich untereinander und simulierte Daten für ein einkristallines Pulver. Die Beugungsintensitäten sind auf den jeweiligen Au(111)-Peak normiert und per *Pseudo-Voigt-Fit* ermittelt. Weiterhin sind die prozentualen Anteile der Kristallitorientierungen parallel zur Oberfläche der Probe angegeben.

weiteren, minimalen Ausheilung. In Tabelle 3.2 ist eine Übersicht der einzelnen — und mittels PCW [PCW00] für ein einkristallines Pulver simulierten — Beugungsintensitäten gegeben.

Das Tempern bewirkte wie erwartet eine Ausheilung von Fehlstellen im Schichtgefüge. Durch die erhöhte Mobilität kam es zum beschleunigten Einbau der Atome in bereits vorhandene Kristallite. Es fand eine Ausheilung zugunsten der (111)-Orientierung unter Abnahme der geometrischen Abmessungen, vor allem der (200)- und (220)-orientierten Kristallite statt [Wis82], da die (111)-Vorzugsorientierung bereits nach der Herstellung bei Raumtemperatur stark ausgeprägt war. Insgesamt wurde die Schicht dadurch dünner, bei gleichzeitiger Zunahme der Dichte. Die Oberflächenrauheit nahm ab, da die Adatome durch Oberflächendiffusion leichter an energetisch günstige Orte in der Potentialenergieoberfläche gelangen konnten.

Ein Vergleich der Schichtdicken d kann anhand der hochaufgelösten Diffraktometriedaten des Au(111)-Beugungspeaks erfolgen. Wie in Abbildung 3.8 zu sehen, bilden sich Nebenmaxima aus, deren Abstände zur Ermittlung der Schichtdicke herangezogen werden können. Die ungetemperte Schicht weist aufgrund ihrer höheren Rauheit keine Nebenmaxima auf [Fis82]. Wie in Abbildung 3.8 zu sehen ist, treten jedoch nach den Wärmebehandlungen Nebenminima und -maxima auf, die sich

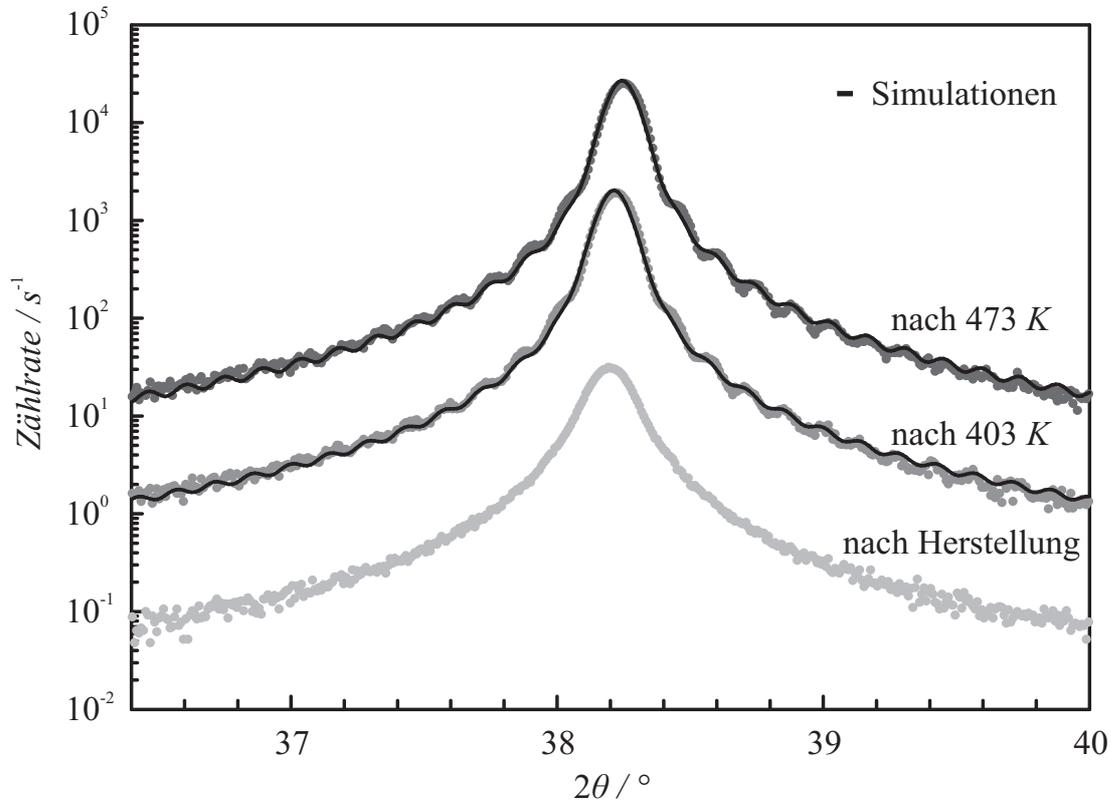


Abbildung 3.8: Hochauflöste Diffraktogramme der Au(111)-Beugungspeaks. Während nach der Herstellung, aufgrund der hohen Rauheit der Schicht, noch keine Nebenmaxima zu erkennen sind bilden sich diese nach dem Tempern deutlich aus. Die Simulationen erfolgten mittels erweiterten *Pseudo-Voigt-Funktionen* (siehe Text). Der Übersicht halber ist der Graph „nach 473 K“ um eine Größenordnung nach oben verschoben.

durch einen erweiterten *Pseudo-Voigt-Fit*

$$f(x) = PV(x - x_0) + c_1 \frac{\sin^2 \left(\frac{x-x_0}{c_2} \right)}{\left(\frac{x-x_0}{c_2} \right)^2} \quad (3.1)$$

quantitativ beschreiben lassen. Durch Vergleich der Formel 1.54 lässt sich hieraus die Schichtdicke d_{Peak} bestimmen, die in Tabelle 3.1 zum Vergleich eingetragen sind. Sie stimmen mit den durch die Reflektivitätsmessungen gefundenen Werten quantitativ gut überein.

Weiterhin ist bei diesen hochaufgelösten Messungen gut zu erkennen, dass die Maxima der drei Peaks nicht an der gleichen Winkelposition zu finden sind. Das kann durch eine Verspannung des Gitters erklärt werden (siehe zum Beispiel [Voo66]). Da Gold einen höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten als Silizium aufweist, dehnen sich bei der Erwärmung der Probe das Substrat und die Goldschicht unterschiedlich aus. Während des Temperns findet dann eine Entspannung der dünnen Goldschicht statt, was wiederum dazu führt, dass beim Erkalten der Probe eine laterale Streckung der Schicht erfolgt und sich daraus eine vertikale Stauchung ergibt. Um diese Zusammenhänge quantitativ zu analysieren, werden aus den verschiedenen Diffraktionsmessungen die Gitterparameter der Goldschichten in den verschiedenen Phasen der Präparation bestimmt. Beispielhaft sind in Abbildung 3.9 die einzelnen gefitteten Beugungspeaks für die ungetemperte Schicht dargestellt. Die zugehörigen Gitterkonstanten

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.2)$$

als Funktion von $\cos^2 \theta (\sin \theta)^{-1}$ sind in Abbildung 3.10 zu sehen. Eine Extrapolation gegen $\cos^2 \theta (\sin \theta)^{-1} = 0$ liefert eine Präzisionsbestimmung von a [Klu74]. Allerdings sind die Intensitäten der oberen drei Beugungspeaks so schwach, dass sich die Daten nicht für eine Präzisionsbestimmung eignen, obwohl *Bragg-Peaks* bei höheren Winkeln grundsätzlich besser zur Bestimmung der Gitterparameter geeignet sind. Das Verfahren soll jedoch trotzdem angewendet werden. Das so verspannte Gitter kann im Rahmen einer exakten kristallographischen Beschreibung nicht mehr als kubisch flächenzentriert behandelt werden, da alle drei Gittervektoren senkrecht aufeinander stehen müssen und die korrekte mikroskopische Lage aller Atome berücksichtigt werden müsste. Zusätzlich ist die Diffraktometrie lediglich auf vertikale Gitterabstände sensitiv — die laterale Veränderung ist mit den vorgenommenen Messungen nicht zugänglich. Jedoch kann aufgrund der extrem geringen Verzerrung die laterale Streckung δa bei Erhaltung des Volumens

$$V = \text{const} = (a + \delta a)^2 (a - x \cdot \delta a) \quad \text{mit} \quad x \approx 2 \quad (3.3)$$

in erster Näherung linear in eine vertikale Stauchung $x \cdot \delta a$ überführt werden und somit ist die Gegenüberstellung in Tabelle 3.3 gerechtfertigt. Die Positionierung der Probe bei den drei Messungen wurde anhand des Si(111)-Beugungspeaks des Substrats überprüft. Ihre Veränderung liegt innerhalb der Auflösung des Diffraktometers. Die Verspannung der Schicht wird jedoch vom Substrat zur Oberfläche hin

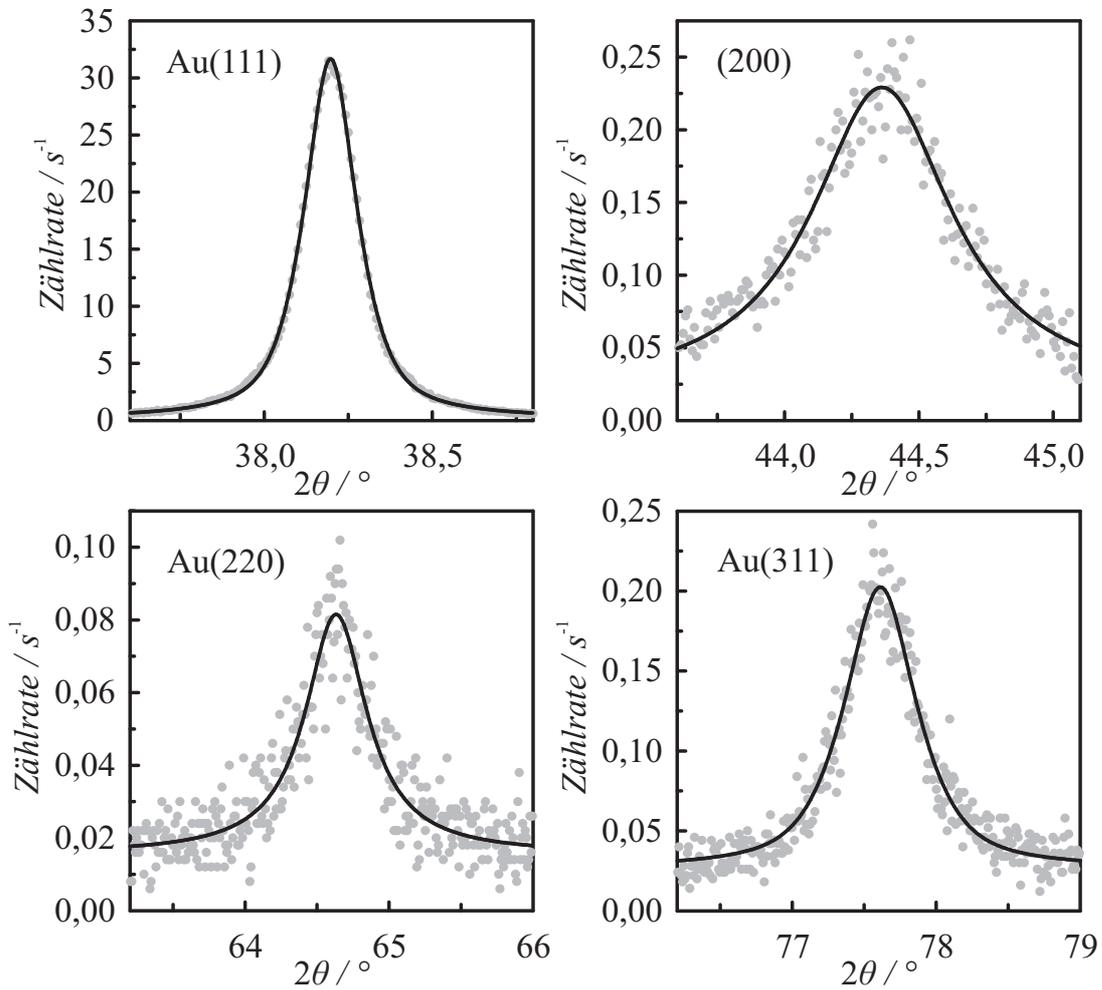


Abbildung 3.9: Stellvertretend für alle Messreihen sind hier die *Pseudo-Voigt-Fits* der Beugungspeaks für die ungetemperte Goldschicht dargestellt.

	a / nm	$\delta a_{Peak} / nm$	$\delta a_{\Delta l} / nm$
nach Herstellung	$0,4074 \pm 0,0004$	—	—
nach 403 K	$0,4071 \pm 0,0006$	$0,0003 \pm 0,0007$	0,0004
nach 473 K	$0,4065 \pm 0,0007$	$0,0009 \pm 0,0008$	0,0007

Tabelle 3.3: Die aus den Diffraktionsdaten gewonnen Gitterparameter und deren vertikale Abweichung δa_{Peak} zu der ungetemperten Schicht sind denen der lateralen Längenausdehnungsdifferenz $\delta a_{\Delta l}$ zwischen Gold und Silizium gegenübergestellt.

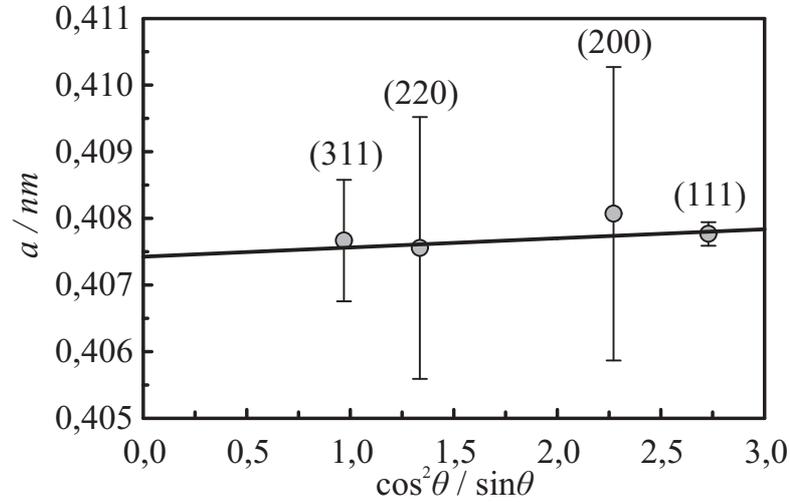


Abbildung 3.10: Die Gitterkonstanten a_{khl} der Beugungspeaks sind als Funktion von $\cos^2\theta(\sin\theta)^{-1}$ aufgetragen. Die gewichtete lineare Regression liefert als Achsenabschnitt die Präzisionsbestimmung von a .

abnehmen, daher ist der Faktor $x = 2$ in den Messungen nicht zu erwarten. Trotzdem lassen die Ergebnisse auf die Verspannungen innerhalb der Schicht schließen und deren Existenz weist andererseits auch auf eine gute Adhäsion der Schicht auf dem Substrat hin [Voo65].

Weiterhin können die Messergebnisse aus den asymmetrischen *Bragg-Scans* zur Überprüfung des kritischen Winkels α_c und der Dispersions- und Absorptionskorrektur δ bzw. β herangezogen werden. In Abbildung 3.11 ist die gemessene Abweichung $\Delta 2\theta$ vom (111)-*Bragg-Winkel* aus dem *Pseudo-Voigt-Fit* (Abbildung 3.9) als Funktion des einfallenden Winkels α_i der ungetemperten Schicht aufgetragen. Die Position des Maximums lässt auf den kritischen Winkel α_c schließen, während sich mit der maximalen Abweichung $\Delta 2\theta_{max}$ die Absorption berechnen lässt. Weiterhin ist die Anpassung der Daten mittels [Ton89]

$$f(x) = \alpha_i - \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} + \alpha_i^2 - \alpha_c^2} \quad (3.4)$$

dargestellt. Die aus den Anpassungen ermittelten Parameter sind in Tabelle 3.4 denen aus den Reflektivitätsmessungen ermittelten gegenübergestellt, wobei letztere aus der Kenntnis der Dichte ρ mittels der Tabellen „Atomic Data and Nuclear Data Tables“ [Hen93] bestimmt wurden. Zum Vergleich sind noch die Werte für einen Gold-Festkörper angegeben. Durch die Simulation der Daten lässt sich die

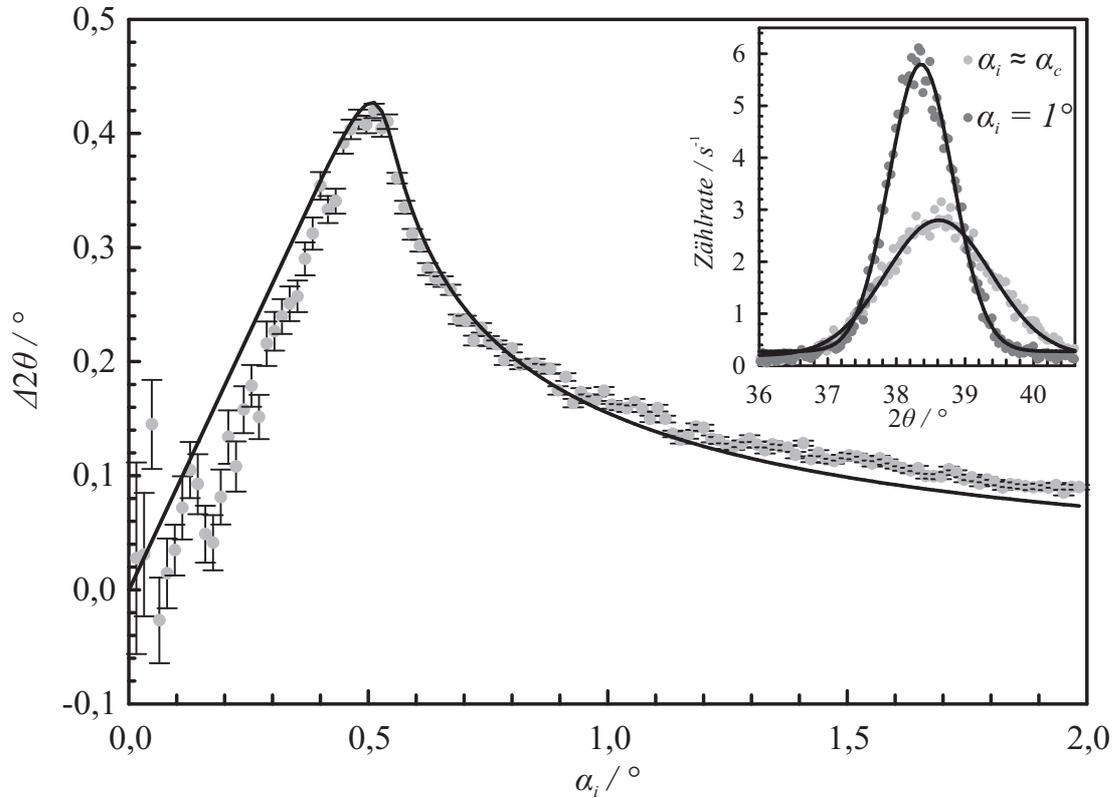


Abbildung 3.11: Die Winkelverschiebung $\Delta 2\theta$ des (111)-Beugungspeaks der unge-tempernten Schicht als Funktion des einfallenden Winkels α_i in der asymmetrischen *Bragg-Geometrie*. Die Position des Maximums liegt nahe dem kritischen Winkel α_c und mittels der maximalen Abweichung $\Delta 2\theta_{max}$ kann die Absorptionskorrektur β bestimmt werden. Der durchgezogene Graph stellt den Fit der Ergebnisse aus Tabelle 3.4 dar. Im Einschub sind an den Beispielen von $\alpha_i \approx \alpha_c$ und $\alpha_i = 1^\circ$ die Verschiebung der *Bragg-Reflexe* gezeigt.

Dispersionskorrektur δ relativ gut bestimmen. Sie wird durch die Position des kritischen Winkels α_c dominiert und ist mit einer geringen Unbestimmtheit zu fitten. Die Absorptionskorrektur β hingegen lässt sich durch den relativ großen Fehler in $\Delta 2\theta$ weniger genau ermitteln. Wie auch Abbildung 1.5 erkennen lässt, zeigt der Quotient $\beta/\delta \approx 0,1$, dass die Reflektivität und Transmittivität im Bereich unterhalb des kritischen Winkels α_c stark ausgerundet sind und die Eindringtiefe deutlich herabgesetzt ist. Während die Simulation der Reflektivität in X'Pert Reflectivity anhand der Dichte erfolgt — also die Dispersions- und Absorptionskorrekturen über die *Kramers-Kronig-Relationen* miteinander verknüpft sind — kann die Ermittlung von δ und β bei den asymmetrischen *Bragg-Geometrie-Messungen* unabhängig vonein-

	$\alpha_c / ^\circ$	$\delta / 10^{-5}$	$\beta / 10^{-6}$	β/δ
asymmetrische <i>Bragg-Geometrie</i>				
nach Herstellung	$0,54 \pm 0,02$	$4,36 \pm 0,03$	$4,2 \pm 0,1$	$0,096 \pm 0,04$
nach 403 K	$0,55 \pm 0,02$	$4,45 \pm 0,03$	$4,6 \pm 0,1$	$0,103 \pm 0,04$
nach 473 K	$0,55 \pm 0,02$	$4,46 \pm 0,03$	$4,6 \pm 0,1$	$0,103 \pm 0,04$
Reflektometrie				
nach Herstellung	$0,54 \pm 0,01$	$4,4 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$	$0,104 \pm 0,1$
nach 403 K	$0,547 \pm 0,005$	$4,56 \pm 0,04$	$4,70 \pm 0,05$	$0,103 \pm 0,04$
nach 473 K	$0,547 \pm 0,004$	$4,56 \pm 0,03$	$4,70 \pm 0,04$	$0,103 \pm 0,03$
Atomic Data and Nuclear Data Tables				
Festkörper	0,553	4,715	4,854	0,103

Tabelle 3.4: Vergleich der kritischen Winkel α_c , der Dispersions- und Absorptionskorrekturen δ bzw. β und der Quotienten β/δ zwischen den Ergebnissen der asymmetrischen *Bragg-Scans*, der Reflektivitäten und den Werten für einen Gold-Festkörper.

ander erfolgen. Bei der Simulation der Reflektivität wird somit ein freier Parameter eingespart, was für eine aussagekräftige physikalische Interpretation der Messungen sinnvoll ist. Die korrekten Relationen von δ und β konnten hier anhand der asymmetrischen Beugungsmessungen gezeigt werden.

Die Anpassung der nichtspekulären Röntgenstreuungsmessungen war im Rahmen der DWBA nicht zufriedenstellend möglich, das heißt unter Verwendung der in Kapitel 1.1.6 dargestellten Theorie ließen sich Rocking- und Detektor-Scans nicht quantitativ beschreiben. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, dass das Kriterium von S. K. Sinha und Kollegen: $q_z\sigma \ll 1$ [Sin88] für keines der behandelten Stadien der Schicht erfüllt ist. Der Vollständigkeit halber ist in Abbildung 3.12 die reziproke Karte nach dem Tempern bei 403 K dargestellt, in der ebenfalls alle Daten aus den diffusen Scans enthalten sind (siehe Anhang B.1).

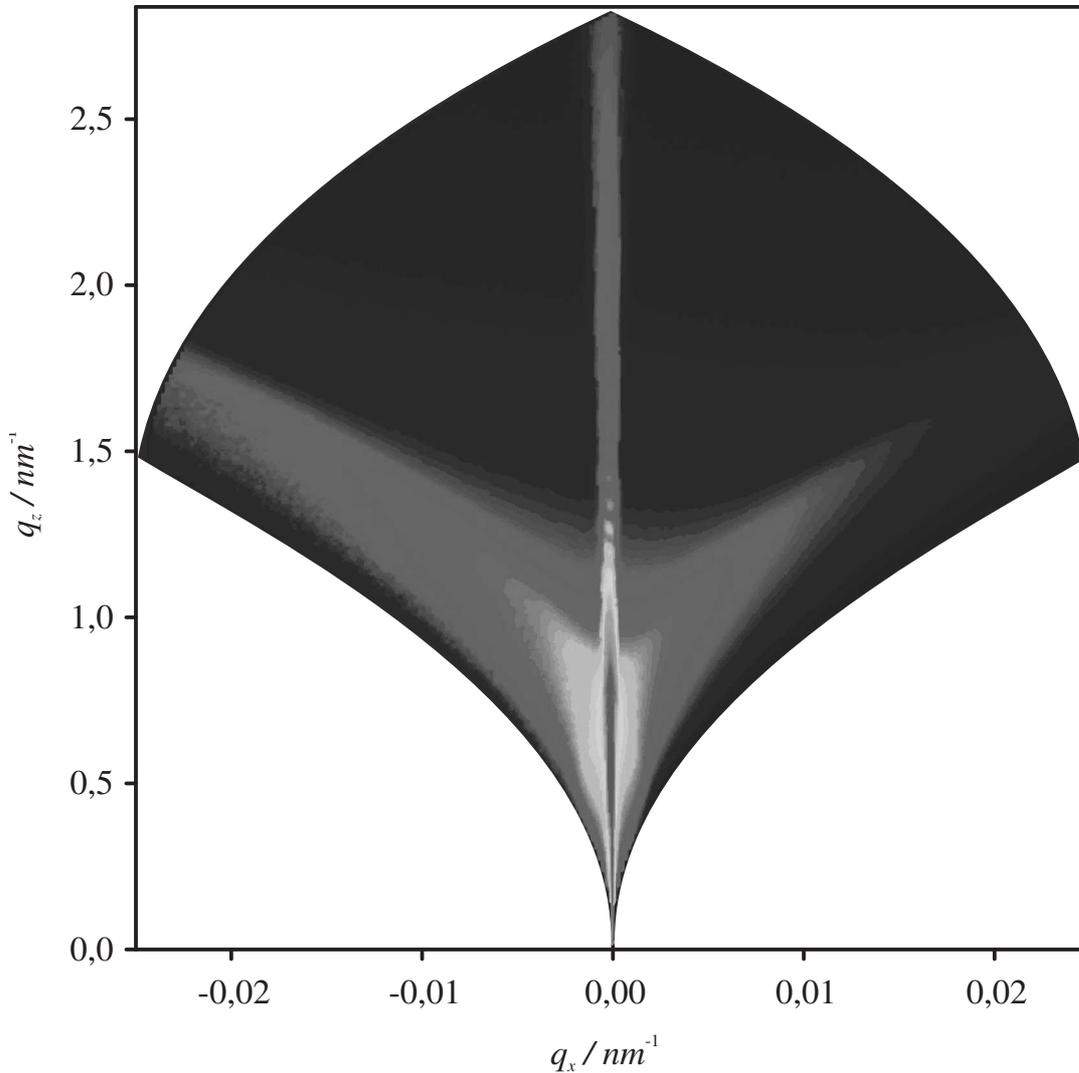


Abbildung 3.12: In der reziproken Karte der bei 403 K getemperten Goldschicht sind im Bereich der spekulären Reflektivität deutlich die Schichtdickenoszillationen zu erkennen. Weiterhin zeigen sich auch die *Yoneda-Wings* [Yon63] für $\alpha_i = \alpha_c$ und $\alpha_r = \alpha_c$.

Nach dem zuletzt beschriebenen Experiment wurde bei einer Substrattemperatur von 353 K eine weitere Goldschicht gesputtert, da ein Minimum der Oberflächenrauheit für diese Herstellungstemperatur zu erwarten ist [Mar06]. Die Schichtherstellung erfolgte unter identischen Bedingungen wie auch schon die vorherige Goldschicht, lediglich die Sputterzeit betrug 721 s bei einem zeitintegrierten Plasmastrom von $15,45\text{ A} \cdot \text{s}$, so dass insgesamt eine um etwa 50% niedrigere Schichtdicke, verglichen

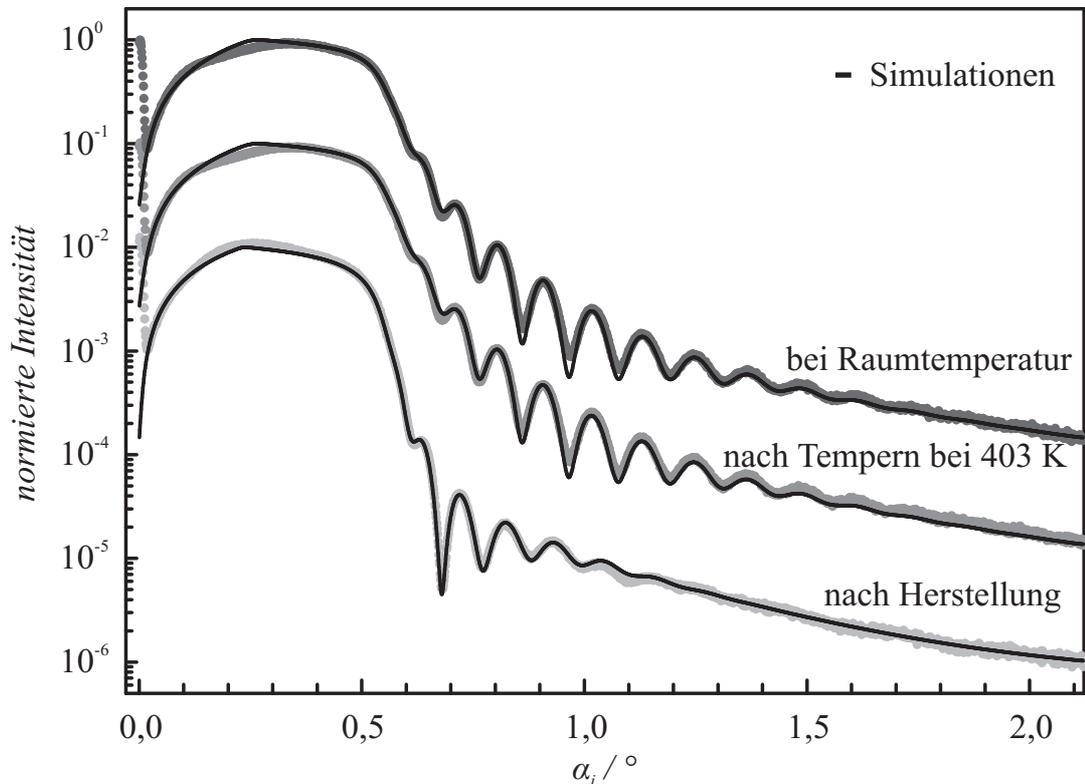


Abbildung 3.13: Normierte Reflektivitätskurven und zugehörige Fits der warm hergestellten und getemperten Goldschicht; sie sind zwecks verbesserter Darstellung um je eine Größenordnung vertikal zueinander verschoben. Deutlich sind die Veränderungen der Schicht nach dem Tempern zu erkennen: Die Zunahme der Reflektivitäten oberhalb der kritischen Winkel und der Anzahl der *Kiessig-Oszillationen* lassen ebenfalls auf eine Abnahme der Oberflächenrauheit σ nach dem Tempern schließen. Auch hier bedeutet das Verringern der Schichtdickenoszillationsfrequenz, dass die Schichtdicke d abgenommen hat. Die Schicht wurde bei 353 K hergestellt und vermessen. Auch nach der Wärmebehandlung erfolgte die Messung bei 353 K .

mit der ersten Schicht, zu erwarten war. Es folgten identische Messungen wie zuvor, jedoch bei 353 K Probertemperatur. Die Probe wurde ebenfalls bei 403 K getempert, allerdings für 6 h , gefolgt von einer weiteren Messreihe bei 353 K . Abschließend — um die Daten mit der ersten getemperten Goldschicht vergleichen zu können — wurde noch ein vollständiges Messprogramm bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Reflektivitätskurven und die zugehörigen Fits dieser Schicht sind in Abbildung 3.13 nach der Herstellung, nach dem Tempern bei 403 K und aus der Messreihe bei Raumtemperatur dargestellt. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass die Schicht

	$\rho / \frac{g}{cm^3}$	d / nm	σ / nm	$\rho d / \frac{g}{10^7 cm^2}$	d_{Peak} / nm
nach Herst.	$18,91 \pm 0,19$	$34,1 \pm 0,6$	$2,0 \pm 0,4$	645 ± 13	$33,0 \pm 0,5$
nach 403 K	$18,94 \pm 0,10$	$33,37 \pm 0,32$	$1,35 \pm 0,22$	633 ± 7	$32,9 \pm 0,5$
bei T_{Raum}	$18,98 \pm 0,10$	$33,34 \pm 0,31$	$1,35 \pm 0,22$	—	$32,5 \pm 0,5$

Tabelle 3.5: Auch die Schichtparameter der zweiten getemperten Goldschicht wurden mit dem Fit-Algorithmus der Software X'Pert Reflectivity bzw. anhand der Au(111)-Beugungspeaks (siehe unten) ermittelt. Die Schicht wurde bei 353 K hergestellt und vermessen. Auch nach der Wärmebehandlung erfolgte die Messung bei 353 K. (Der Vergleich der Produkte ρd ist selbstverständlich nur für Messungen bei gleicher Temperatur zulässig.)

nach dem Tempern eine wesentlich geringere Oberflächenrauheit σ aufweist als nach der Herstellung. Wie bei der ersten getemperten Goldschicht zeigt die Frequenz der *Kiessig-Oszillationen* ebenfalls eine Abnahme der Schichtdicke d an. Die Veränderungen zur kalt vermessenen Schicht sind nicht so offensichtlich und können lediglich anhand der Auswertung nachvollzogen werden.

Die Ergebnisse der Simulationen sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Die erwartete, geringere Oberflächenrauheit der Schicht bei der Herstellung aufgrund der erhöhten Temperatur, wurde nach den Modellen der zufälligen Deposition, der Sedimentation, der ballistischen Deposition und des begrenzten „solid-on-solid“ Modells⁴ bestätigt. Innerhalb dieser vier Modelle ergäbe sich für die gemessene Schichtdicke eine Rauheit von 2,4 nm bis 3,2 nm während der Herstellung bei Raumtemperatur. Weiterhin hatte diese Schicht schon bei der Herstellung eine wesentlich höhere Dichte als die kalt produzierte Schicht. Sie ist sogar höher als die Dichte der getemperten ersten Goldschicht. Trotzdem zeigte sich nach dem Tempern der warm gesputterten Schicht noch ein Ausheileffekt, so dass deren Dichte bis auf 0,2% an den Festkörperwert herankommt. Durch die Herstellung unter erhöhter Temperatur können offensichtlich Fehlstellen im Gefüge schon frühzeitig von den Adatomen gefüllt werden. Allerdings zeigt sich auch hier, dass schwach gebundene Adatome beim Tempern desorbieren. Die verbleibenden Vakanzen wurden dann weiter aufgefüllt bzw. durch Umstrukturierung der Kristallite zugunsten der (111)-Orientierung größtenteils ausgeheilt. Wie in Abbildung 3.14 und Tabelle 3.6 zu sehen ist, fand die oben schon gefundene Zunahme der Dominanz der (111)-Kristallite auch hier statt.

⁴Siehe Anhang B.2

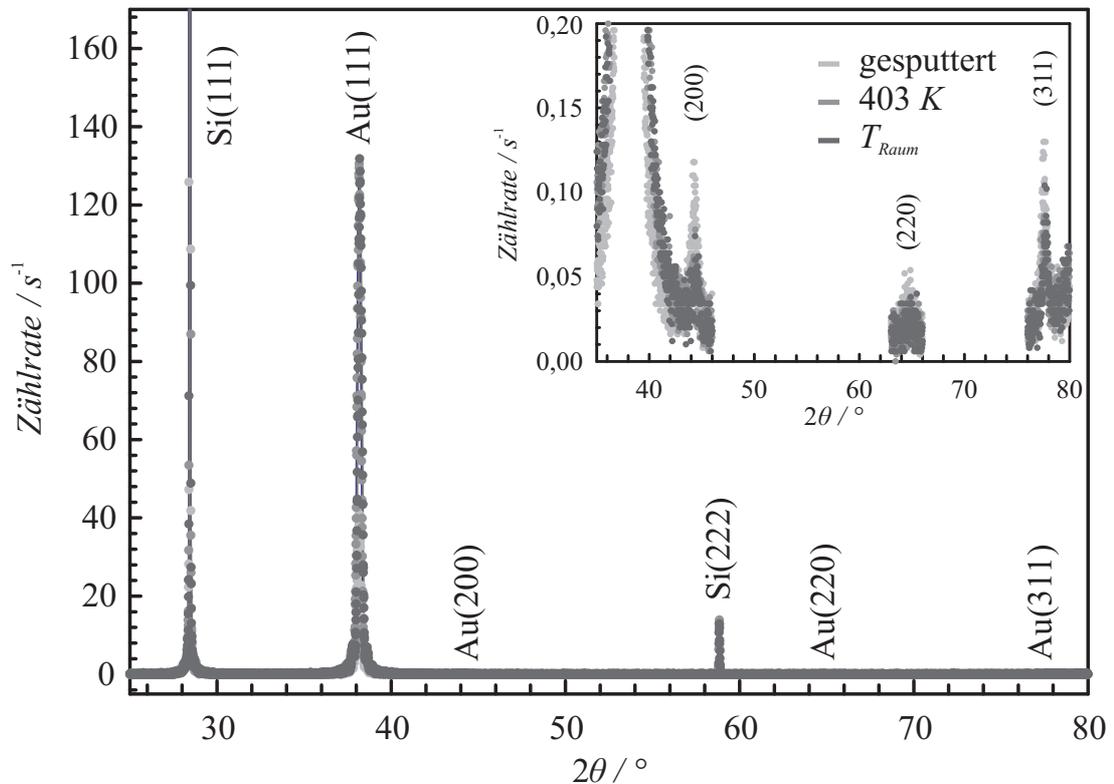


Abbildung 3.14: Diffraktometriedaten der zweiten getemperten Goldschicht; auch hier zeigt sich die (111)-Vorzugsorientierung nach der Herstellung und deren Zunahme nach dem Tempern. (Die Maximalintensität des Au(111)-Peaks „gesputtert“ beträgt 53 s^{-1} .) Im Einschub sind hochaufgelöste und zeitlich länger integrierte Scans der erreichbaren Au-Beugungspeaks dargestellt. Die Schicht wurde bei 353 K hergestellt und vermessen. Auch nach der Wärmebehandlung erfolgte die Messung bei 353 K .

Die maximale Intensität der Beugungsreflexe ist hier, verglichen mit der ersten getemperten Goldschicht, nur etwa halb so groß. Das ist auf die geringere Schichtdicke zurückzuführen, da hier nur halb so viele Netzebenen am Streuprozess teilnehmen. Weiterhin zeigte sich in der Dichte ρ und Schichtdicke d der getemperten, verglichen mit der kalt gemessenen Schicht, die Konstanz $V(T)\rho(T) = \text{const}$ mit $V = d^3$. Die zu erwartende Änderung der Dichte bzw. der Schichtdicke bei $\Delta T = 58 \text{ K}$ war $\Delta\rho_{58 \text{ K}} = 0,048 \text{ g cm}^{-3}$ bzw. $\Delta d_{58 \text{ K}} = 0,027 \text{ nm}$. Die Wachstumsrate betrug unter den oben aufgeführten Herstellungsparametern $(2,84 \pm 0,05) \text{ nm min}^{-1}$.

Aus den hochaufgelösten Diffraktogrammen der Au(111)-Peaks wurden für die zweite getemperte Schicht ebenso die Schichtdicken bestimmt und in Tabelle 3.5 den aus den Reflektometriedaten gewonnenen Schichtdicken gegenübergestellt. Diese

	(111)	(200)	(220)	(311)
nach Herstellung	1 (99,247 %)	$1,3 \cdot 10^{-3}$ (0,129 %)	$6,4 \cdot 10^{-4}$ (0,064 %)	$1,2 \cdot 10^{-3}$ (0,119 %)
nach 403 K	1 (99,836 %)	$2,3 \cdot 10^{-4}$ (0,023 %)	$7,3 \cdot 10^{-5}$ (0,007 %)	$4,8 \cdot 10^{-4}$ (0,038 %)
bei T_{Raum}	1 (99,847 %)	$2,0 \cdot 10^{-4}$ (0,020 %)	$5,6 \cdot 10^{-5}$ (0,006 %)	$3,8 \cdot 10^{-4}$ (0,038 %)
nach Herst. bei T_{Raum}	1 (96,712 %)	$6,7 \cdot 10^{-3}$ (0,648 %)	$2,1 \cdot 10^{-3}$ (0,203 %)	$5,6 \cdot 10^{-3}$ (0,542 %)

Tabelle 3.6: Beugungsintensitäten der zweiten getemperten Goldschicht im Vergleich untereinander. Die Beugungsintensitäten sind auf den jeweiligen (111)-Peak normiert und per *Pseudo-Voigt-Fit* ermittelt. Schon nach der Herstellung der Schicht ist die (111)-Vorzugsorientierung deutlicher ausgeprägt als bei der kalt gesputterten Goldschicht. Nach dem Tempern nahm sie noch einmal deutlich zu. Weiterhin sind die prozentualen Anteile der Kristallorientierungen parallel zur Oberfläche der Probe angegeben. Die Schicht wurde bei 353 K hergestellt und vermessen. Auch nach der Wärmebehandlung erfolgte die Messung bei 353 K.

Ergebnisse sind gleichfalls in guter Übereinstimmung untereinander. Die zugehörigen Graphen und Simulationen sind in Abbildung 3.15 dargestellt.

Auch an dieser Goldschicht wurden die Gitterparameter ausgewertet. In Tabelle 3.7 sind diese Ergebnisse zusammengefasst und zeigen wie oben eine Gitterverspannung. Da jedoch von einer teilweisen Entspannung des Gitters bei erhöhter Temperatur (353 K) ausgegangen werden muss, wäre der Effekt weniger stark zu erwarten. Andererseits ist hier die Schichtdicke geringer und die Verspannung wird die Gitterbasis bis hin zur Oberfläche vergleichsweise stärker dominieren, als es bei der ersten Schicht der Fall war. Beim Vergleich der Gitterparameter der getemperten und der kalt vermessenen Schicht ist außerdem auch die Wärmeausdehnung mit zu berücksichtigen: unter Verwendung eines thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $14,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ würde die Längenausdehnung mit $\Delta a = 0,0003 nm$ zu Buche schlagen, während die Wärmeausdehnungsdifferenz ein $\Delta a_{\Delta l} = 0,0002 nm$ ergibt. Unter Verwendung der linearen Näherung aus Gleichung 3.3 ergibt sich somit ein erwartetes $\Delta a_{ges} = 0,0007$, jedoch müsste unter diesen Umständen eine vollständige Entspannung der Schicht vor dem Abkühlen stattgefunden haben — was nicht zu

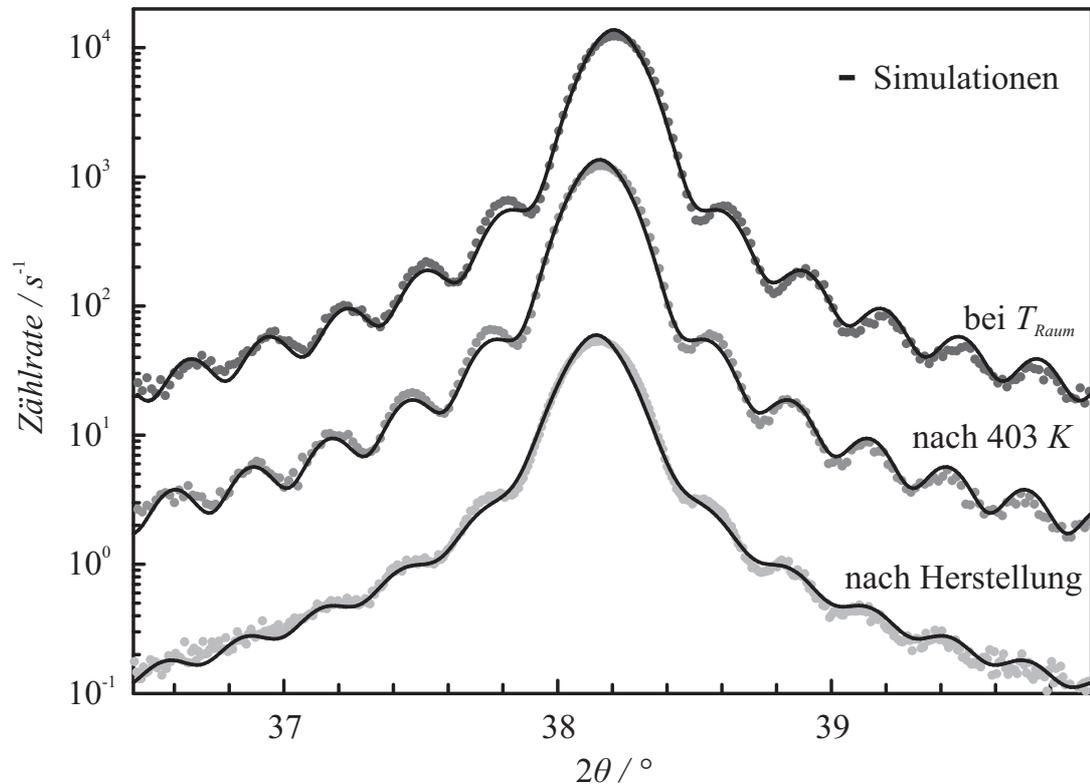


Abbildung 3.15: Hochauflöste Diffraktogramme der Au(111)-Beugungspeaks — die Simulationen erfolgten wie schon oben mittels erweiterter *Pseudo-Voigt-Funktionen*. Der Übersicht halber sind die Graphen um je eine Größenordnung nach oben verschoben. Die Schicht wurde bei 353 K hergestellt und vermessen. Auch nach der Wärmebehandlung erfolgte die Messung bei 353 K.

erwarten war. Der Anteil der Verspannung kann unter Beachtung der Unsicherheit folglich nicht eindeutig aufgelöst werden.

Als letztes sollen nun noch die Ergebnisse aus den asymmetrischen *Bragg-Geometrie-Messungen* in Tabelle 3.8 aufgelistet und mit den Reflektometriedaten verglichen werden.

Die Ergebnisse aus den Messungen an den beiden getemperten Goldschichten zeigen die prinzipiellen Möglichkeiten mittels verschiedener röntgenanalytischer Methoden, Vergleiche zwischen den Schichtparametern anzustellen. Jedoch ist wohl nach wie vor die Messung der Reflektivität für die Bestimmung der äußeren Schichtparameter zu bevorzugen. Die mathematisch-analytische Anpassung mittels des *Parratt-Algorithmus* liefert die zuverlässigsten Ergebnisse. Andererseits kann nur

	a / nm	$\delta a_{Peak} / nm$	$\delta a_{\Delta l} / nm$
nach Herstellung	$0,4077 \pm 0,0006$	—	—
nach 403 K	$0,4074 \pm 0,0008$	$0,0003 \pm 0,0010$	0,0002
bei T_{Raum}	$0,4068 \pm 0,0012$	$0,0006 \pm 0,0014$	0,0002

Tabelle 3.7: Die aus den Diffraktionsdaten gewonnenen Gitterparameter und deren vertikale Abweichung δa_{Peak} untereinander ist der lateralen Längenausdehnungsdifferenz $\delta a_{\Delta l}$ zwischen Gold und Silizium gegenübergestellt. Die Schicht wurde bei 353 K hergestellt und vermessen. Auch nach der Wärmebehandlung erfolgte die Messung bei 353 K. Hier kann selbstverständlich zunächst nur zwischen Schichten bei gleicher Vermessungstemperatur verglichen werden (siehe Text).

	$\alpha_c / ^\circ$	$\delta / 10^{-5}$	$\beta / 10^{-6}$	β/δ
asymmetrische Bragg-Geometrie				
nach Herstellung	$0,55 \pm 0,02$	$4,61 \pm 0,03$	$4,8 \pm 0,1$	$0,104 \pm 0,04$
nach 403 K	$0,55 \pm 0,02$	$4,64 \pm 0,03$	$4,6 \pm 0,1$	$0,099 \pm 0,04$
bei T_{Raum}	$0,55 \pm 0,02$	$4,66 \pm 0,03$	$4,7 \pm 0,1$	$0,101 \pm 0,04$
Reflektometrie				
nach Herstellung	$0,550 \pm 0,006$	$4,61 \pm 0,05$	$4,75 \pm 0,05$	$0,103 \pm 0,05$
nach 403 K	$0,551 \pm 0,003$	$4,622 \pm 0,024$	$4,759 \pm 0,025$	$0,103 \pm 0,03$
bei T_{Raum}	$0,551 \pm 0,003$	$4,632 \pm 0,024$	$4,769 \pm 0,025$	$0,103 \pm 0,03$
Atomic Data and Nuclear Data Tables				
Festkörper	0,553	4,715	4,854	0,103

Tabelle 3.8: Vergleich der kritischen Winkel α_c , der Dispersions- und Absorptionskorrekturen δ bzw. β und der Quotienten β/δ zwischen den Ergebnissen der asymmetrischen Bragg-Scans, der Reflektivitäten und den Werten für einen Gold-Festkörper. Die Schicht wurde bei 353 K hergestellt und vermessen. Auch nach der Wärmebehandlung erfolgte die Messung bei 353 K.

die Diffraktometrie Aufschluss über die kristalline Struktur und deren Eigenschaften liefern. Nur die Kombination beider Methoden lässt eine Interpretation der Veränderungen der Schicht durch die Temperprozesse zu: stünde nur die Reflektivitätsmessung zur Verfügung, wären die Verspannungen der Schichten unerkannt geblieben. Die Diffraktometriedaten liefern hingegen keine schlüssigen Aussagen über die Dichten, zeigen aber deutlich die Rekristallisation und die nach dem Tempern stark erhöhte (111)-Texturierung der Schichten. Um jedoch detailliertere Aussagen über die einzelnen Effekte treffen zu können — insbesondere die Unterscheidung von Spannungen, die durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten hervorgerufen werden, und solche, die durch Schichtwachstumsprozesse induziert wurden — müsste zum Beispiel ein Substrat mit vergleichbaren thermischen Expansionseigenschaften wie das untersuchte Gold verwendet werden. Durch Vergleich mit den hier vorgestellten Messungen, bei denen die Effekte überlagert waren, sind diese zwar messbar, aber im Rahmen der Messgenauigkeit nicht für eine exakte quantitative Aussage ausreichend bzw. es ist keine eindeutige Interpretation möglich.

3.5 Reaktiv gesputterte Zinnitrid-Schichten

Wegen der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Si_3N_4 [Lan91] sind Nitride von Elementen der vierten Hauptgruppe in das Interesse der Materialwissenschaften gekommen. Für die Mikroelektronik sind Sn_xN_y Dünnschichten wegen ihrer einstellbaren halbleitenden Eigenschaften interessant: Je nach Details des Herstellungsprozesses (hier ist speziell der Stickstoffpartialdruck bzw. dessen chemische Aktivität bedeutsam) lassen sich sowohl p- als auch n-leitende Zinnitride präparieren. Weiterhin sind sie elektrochrom und zur Anwendung in optischen Schaltern und Speichermedien geeignet [Mar96] [Ino98] [Tak03]. Zinnitrid-Schichten werden auch als passivierende Komponente in Biochips eingesetzt [May03] [Sti02]. Sie können in verschiedenen Herstellungsverfahren synthetisiert werden. Unter anderem sind sowohl kristalline als auch amorphe Schichten durch reaktives Magnetron-Sputtern auf Glassubstraten abgeschieden und untersucht worden [Mar95] [Lüt05a].

Zur Untersuchung der Schichteigenschaften nach der Herstellung bzw. nach dem Tempern wurde zunächst eine Sn_xN_y -Schicht in einer reinen Stickstoffatmosphäre ($1,88 \text{ Pa}$) für 360 s bei einem zeitintegrierten Plasmastrom von $4,68 \text{ A} \cdot \text{s}$ reaktiv gesputtert. Als Target diente eine Zinn-Folie der Reinheit 99,99%. Nach der Reflektivitätsmessung, einer Serie von Rocking-Scans und einer Messung in *Bragg-Brentano-Geometrie* erfolgte eine Wärmebehandlung bei 473 K für drei Stun-

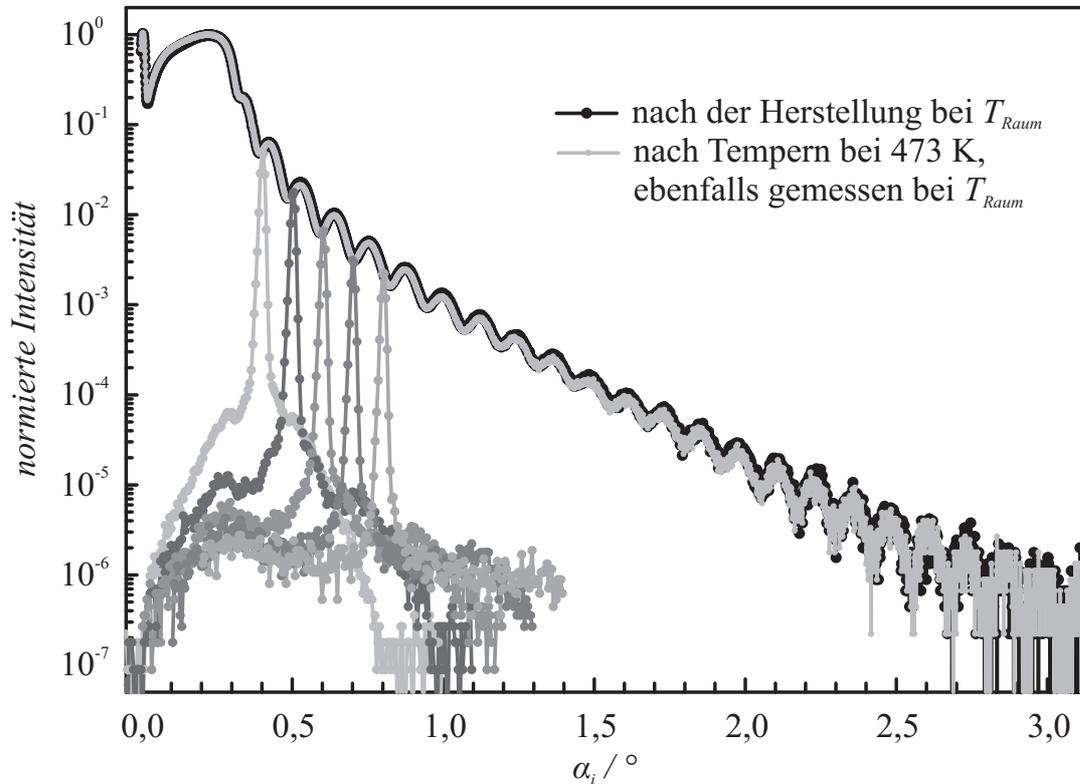


Abbildung 3.16: Vergleich der Reflektivitätskurven einer Sn_xN_y -Schicht vor und nach dem Tempern bei 473 K . Weiterhin sind die Rocking-Scans der ungetemperten Schicht dargestellt.

den und die gleiche Messreihe wie zuvor. Wie Abbildung 3.16 zeigt, hat sich die Schicht während des Temprens nicht messbar verändert. Aus der Simulation mittels X'Pert Reflectivity konnten die Schichtdicke zu $d = (34,93 \pm 0,12)\text{ nm}$, die Rauheit zu $\sigma = (0,43 \pm 0,07)\text{ nm}$ und die Dichte zu $\rho = (4,87 \pm 0,06)\text{ g cm}^{-3}$ bestimmt werden. In der Literatur werden kristalline Zinnnitride mit einer Dichte von $5,9 - 6,4\text{ g cm}^{-3}$ [Sco99] [Lüt01] angegeben. Der deutlich niedrigere Wert weist auf eine poröse, amorphe Schicht hin, was auch durch das Fehlen von *Bragg-Peaks* in den Diffraktogrammen belegt wird. Die Wachstumsrate beträgt unter den oben aufgeführten Prozessparametern $(5,82 \pm 0,02)\text{ nm min}^{-1}$.

Um die Rauheit und deren Skalenverhalten mit der Schichtdicke zu bestimmen, wurden weiterhin mehrere Sn_xN_y -Schichten bei sonst gleichen Parametern mit zunehmend steigender Sputterzeit hergestellt. Der Prozessdruck von $1,90\text{ Pa}$ konnte bei allen Beschichtungen auf $\pm 0,02\text{ Pa}$ konstant gehalten werden. Die insgesamt sechs Schichten wurden für 61 s , 106 s , 195 s , 361 s , 573 s und 890 s bei zeitinte-

Nr.	$\rho / \frac{g}{cm^3}$	d / nm	σ / nm	h	$\xi_{ } / nm$
1	$4,91 \pm 0,09$	$6,00 \pm 0,10$	$0,33 \pm 0,07$	$0,27 \pm 0,01$	$75,0 \pm 1,0$
2	$4,93 \pm 0,08$	$10,34 \pm 0,19$	$0,38 \pm 0,06$	$0,142 \pm 0,005$	$35,8 \pm 0,5$
3	$4,61 \pm 0,05$	$18,93 \pm 0,17$	$0,40 \pm 0,08$	$0,95 \pm 0,05$	$53 \pm 1,0$
4	$4,88 \pm 0,05$	$34,98 \pm 0,08$	$0,51 \pm 0,05$	$0,111 \pm 0,001$	$6,3 \pm 0,1$
5	$4,85 \pm 0,06$	$55,57 \pm 0,07$	$0,59 \pm 0,05$	$0,102 \pm 0,001$	$6,1 \pm 0,1$
6	$4,88 \pm 0,05$	$86,29 \pm 0,07$	$0,54 \pm 0,05$	$0,112 \pm 0,001$	$5,8 \pm 0,1$

Tabelle 3.9: Schichtparameter der Serie von Zinnitrid-Schichten — neben der Dichte ρ , der Schichtdicke d , der Rauheit σ sind auch der *Hurst-Parameter* h und die laterale Korrelationslänge $\xi_{||}$ angegeben.

grierten Plasmaströmen von $0,80 A \cdot s$, $1,39 A \cdot s$, $2,52 A \cdot s$, $4,69 A \cdot s$, $7,44 A \cdot s$ und $11,54 A \cdot s$ bei Raumtemperatur deponiert. Anschließend folgte jeweils eine Reflektivitätsmessung und drei Rocking-Scans um die zu den spekulären Reflexen gehörenden Einfallswinkel von $0,4^\circ$, $0,6^\circ$ und $0,8^\circ$

In Abbildung 3.17 sind die normierten Reflektivitätskurven der sechs Schichten inklusive ihrer Fits dargestellt. Auf den ersten Blick weisen alle Schichten eine sehr geringe Rauheit auf, da die Schichtdickenoszillationen bis oberhalb von $\alpha_i = 3^\circ$ messbar sind. Deutlich ist auch die Zunahme der Schichtdicke zu erkennen. In Tabelle 3.9 sind die aus den Simulationen der Reflektivitäten und der Rocking-Scans (siehe Abbildung 3.18) gewonnenen Schichtparameter aufgeführt. Es zeigt sich, dass die Dichte unabhängig von der Schichtdicke im Rahmen der Fehler konstant bleibt. Im Zusammenhang mit der fehlenden Ausheilung beim Tempern im vorherigen Experiment lässt das auf eine geringe Diffusion der Monomere nach dem Auftreffen auf dem Substrat bzw. der Schicht schließen. Die Volumenstruktur ändert sich offensichtlich nicht mit der Sputterzeit. Aus den Schichtdicken ermittelte sich eine durchschnittliche Wachstumsrate von $(5,811 \pm 0,001) nm \cdot min^{-1}$. Die Rauheiten wurden mittels der Simulationen der Reflektivitätskurven bestimmt und durch die Auswertung der Rocking-Scans bestätigt — sie sind zum Beispiel im Vergleich mit den zuvor in dieser Arbeit vorgestellten Goldschichten deutlich kleiner. Vergleichbar kleine Werte wurden ebenfalls bei der CVD (Chemical Vapor Deposition) von Zinnitrid-Schichten gefunden [Tak03]. Sie nehmen im Wesentlichen mit der Schichtdicke zu

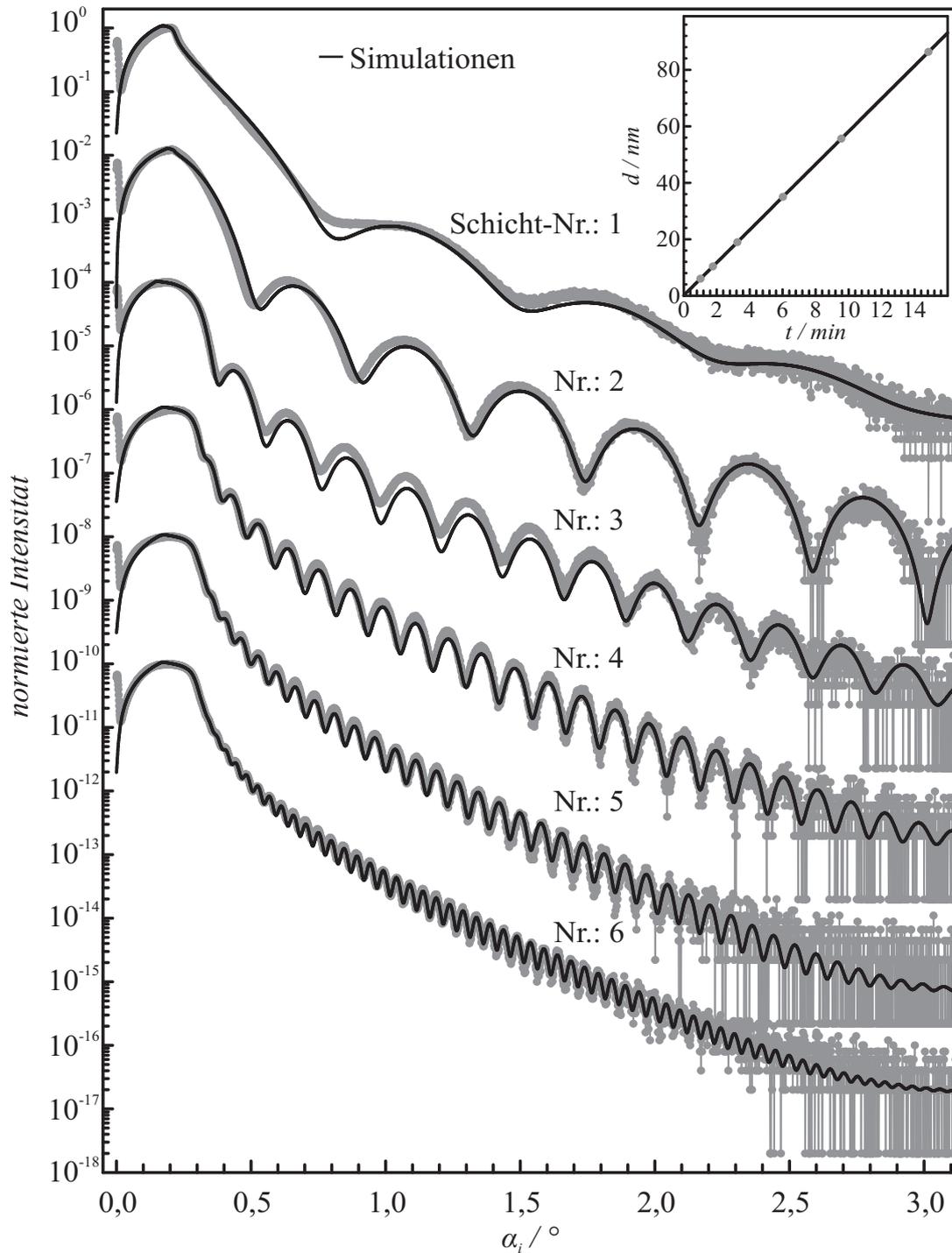


Abbildung 3.17: Vergleich der Reflektivitätskurven einer Serie von Zinnnitrid-Schichten und deren Simulationen — zur besseren Darstellung sind die normierten Graphen um je zwei Größenordnungen verschoben. Im Einschub ist die Schichtdicke als Funktion der Sputterzeit dargestellt (für Details siehe Text).

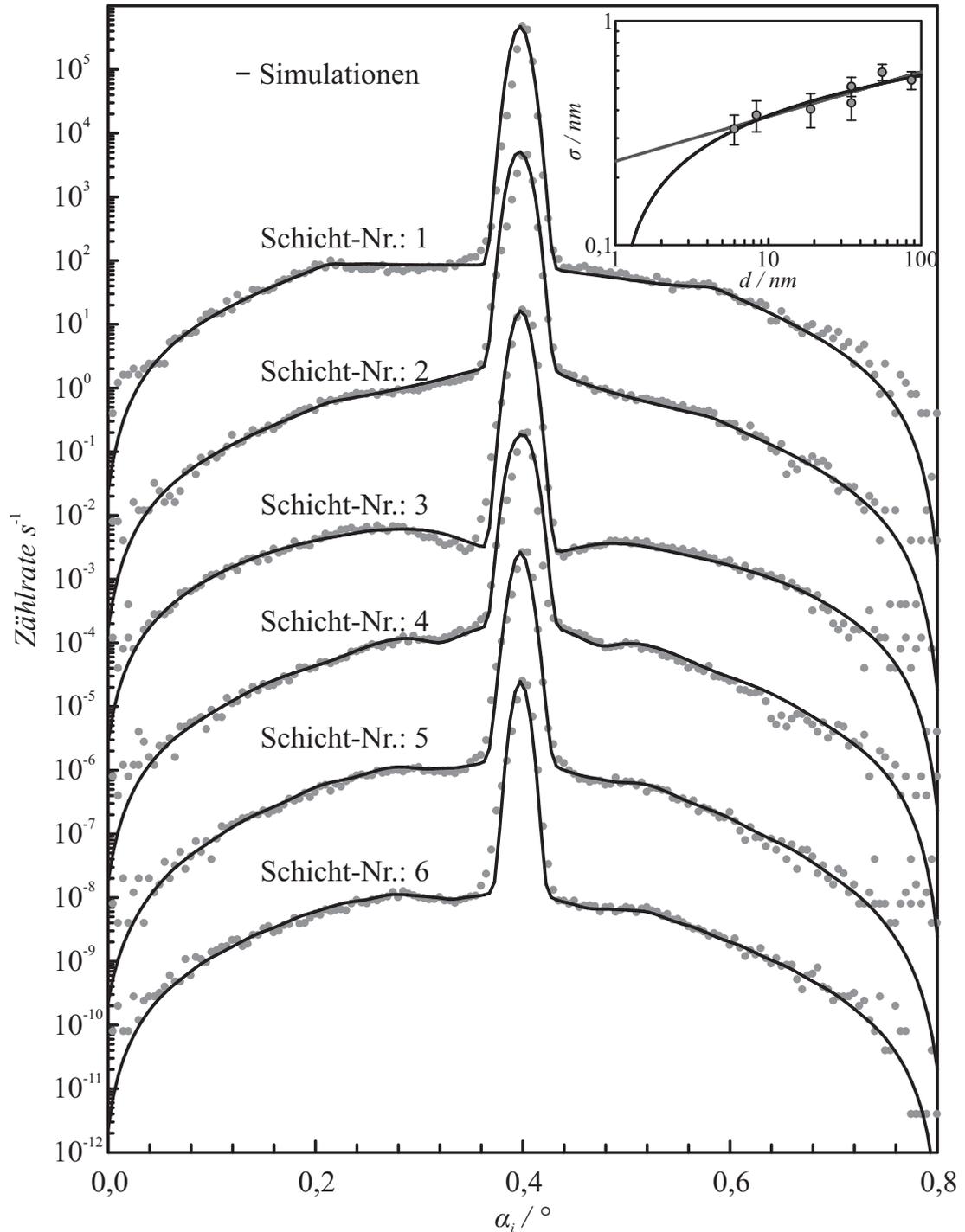


Abbildung 3.18: Vergleich der Rocking-Scans einer Serie von Zinnnitrid-Schichten und deren Simulationen — zur besseren Darstellung sind die normierten Graphen um je zwei Größenordnungen verschoben. Im Einschub ist das Skalenverhalten der Rauheit als Funktion der Schichtdicke dargestellt (für Details siehe Text).

und die Daten können durch einen Vergleich mit den für Schichtwachstumsphänomene typischen Skalenverhalten $\sigma \propto (\ln d)^\gamma$ und $\sigma \propto d^\beta$ mit $\gamma = 0,60 \pm 0,13$ bzw. $\beta = 0,20 \pm 0,04$, wie im Einschub in Abbildung 3.18 zu erkennen, angepasst werden. (In diesem Diagramm ist ein zusätzlicher Wert aus der in Abbildung 3.16 dargestellten Messung aufgenommen worden.) Jedoch kann innerhalb der Unsicherheiten bei Messung und Auswertung nicht eindeutig auf die Sedimentation ($\gamma = 0,5$), die ballistische Deposition ($\beta \approx 0,21$) oder das begrenzte „solid-on-solid“ Modell mit $\beta \approx 0,24$ (siehe Anhang B.2) geschlossen werden. Weiterhin ist nicht zu erwarten, dass die Modelle eine korrekte Beschreibung des Skalenverhaltens im Bereich kleiner Schichtdicken liefern: Zum einen wird die Rauheit des Substrats letztlich das Verschwinden der Rauheit der Schicht für kleiner werdende Schichtdicken unterdrücken. Zum anderen ist für das Modell der Sedimentation eine verschwindende Rauheit bei einer Schichtdicke von Eins physikalisch nicht zu rechtfertigen. Das heißt, dass zur Überprüfung der Skalenrelationen weitere Untersuchungen an größeren Schichtdicken erforderlich wären. Aufgrund der geringen Dichte sind Kavitäten im Volumen zu erwarten und daher wird die ballistische Deposition mit $\beta \approx 0,21$ zunächst am ehesten geeignet sein, das hier vorliegende Schichtwachstum zu beschreiben. In diesem Modell werden senkrecht einfallende Partikel entweder durch Auftreffen auf oder durch seitliche Bindung an den obersten schon gebundenen Partikel einer bereits vorhandenen Säule in das Gefüge eingebunden. Es scheint jedoch fragwürdig, ob mit diesem Modell auch das Wachstum amorpher Schichten beschrieben werden kann. In Abbildung 3.19 ist zur Illustration ein kristallines und ein amorphes Gefüge

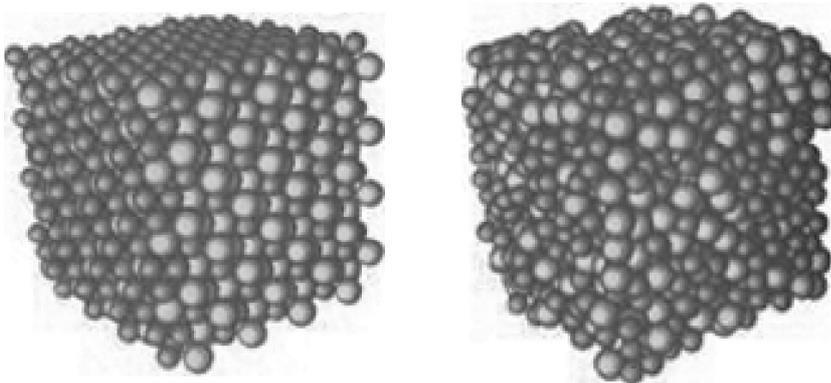


Abbildung 3.19: Strukturmodelle für eine binäre Verbindung: links ist eine geordnete kristalline Struktur zu sehen, rechts eine amorphe Struktur.

aus je zwei chemischen Elementen dargestellt. Während das ballistische Modell eher eine kristalline Struktur mit Vakanzen im Gitter erzeugt, liegt bei der vorhandenen

Schicht ein amorphes Gefüge vor. Wenn andererseits davon ausgegangen wird, dass die chemische Reaktion von Zinn und Stickstoff teilweise schon in der Gasphase stattfindet, treffen bereits gebundene Cluster auf dem Substrat bzw. der Oberfläche der Schicht auf, deren außenliegende Atome chemische Bindungen mit schon fest verankerten Atomen eingehen können. Unter diesen Umständen scheint eine Diffusion der Cluster bei der gewählten Substrattemperatur während der Herstellung unwahrscheinlich und die Anlagerung der Monomere kann zumindest prinzipiell ähnlich erfolgen, wie es der Grundgedanke der ballistischen Deposition vorgibt. Das Ausbleiben der Ausheilung beim Tempern lässt ebenfalls auf eine starre, chemische Verankerung der Monomere ohne weitere Diffusionsmöglichkeiten schließen. Bei *in-situ* Untersuchungen dünner Sn_xN_y -Schichten mit einer anderen Magnetron- und somit Plasmageometrie ist ein Skalenexponent von $\beta \approx 0,5$ gefunden worden [Lüt05a] — diese Schichten zeigen jedoch auch erheblich höhere Rauheiten bzw. höhere Dichten und sie weisen zum Beispiel auch andere mechanische und Langzeiteigenschaften auf. Während die hier untersuchten Schichten auch nach mehr als einem halben Jahr ihre bräunliche Farbe beibehielten und gegen mechanische Einflüsse sehr robust waren, wurden andere Schichten mit der Zeit transparent und ließen sich leicht vom Substrat abreiben [Lüt05a]. Daher ist davon auszugehen, dass die in der vorliegenden Arbeit abgeschiedenen Schichten prinzipiell andere chemische Konfigurationen aufweisen als bei der zum Vergleich herangezogenen Arbeit von D. Lützenkirchen-Hecht und Mitwirkenden.

Bei den Korrelationslängen $\xi_{||}$ und den *Hurst-Parametern* h der einzelnen Schichten fällt auf, dass sie mit zunehmender Schichtdicke abnehmen (ausgenommen Schicht 3 — siehe unten). Bei geringer Schichtdicke beeinflusst bzw. dominiert die Art der Rauheit des Substrats zunächst die Oberflächeneigenschaften der Zinnitrid-Schichten. Nimmt die Schichtdicke jedoch zu, so ergeben sich fraktale Oberflächen mit hohen Box-Dimensionen $D_B = 3 - h$ (siehe Anhang A.2) und geringen Korrelationslängen.

Schicht Nr. 3 zeigt gerade beim *Hurst-Parameter* und der Korrelationslänge ein vollständig anderes Bild als die übrigen Schichten. Diese Veränderung — vor allem in den Oberflächeneigenschaften, aber geringfügig auch in der Dichte zu erkennen — ist während der Datennahme nicht aufgefallen und hat sich erst durch die Datenanalyse der diffusen Streumessungen gezeigt. Auch die Farbe der Probe ließ keinen Verdacht auf eine Variation der Schicht zu, sie war ebenso bräunlich wie auch die anderen. Es ist davon auszugehen, dass ein wesentlicher Beschichtungs-Parameter bei der Herstellung dieser einen Schicht verändert wurde. Alle protokollierten Parameter sind jedoch im Rahmen der Vorgaben geblieben. Da Zinnitrid-Schichten mit

geringer fraktaler Box-Dimension, also langwelliger Rauheit, wünschenswert sind, wäre die Kenntnis des vermeintlichen Fehlers enorm wichtig.

Weitere Messungen, bei denen auf ein und dasselbe Substrat wiederholt Sn_xN_y abgeschieden wurde, also eine dickere Schicht aus mehreren dünnen Schichten hergestellt und schrittweise vermessen wurden, zeigten, dass sich die so gewonnene Schicht nicht messbar von einer unterbrechungsfrei gesputterten Schicht unterschied, das heißt, die die Schicht aufbauenden Atome haben unmittelbar nach ihrem Auftreffen nicht genügend Energie, um signifikante Wege diffus zurück legen zu können. Das wird ebenfalls durch das Fehlen einer Ausheilung beim Tempern bekräftigt und ist schon zuvor beobachtet worden [Lüt05a].

Um die Strukturänderungen an einer vergleichsweise dicken Zinnnitrid-Schicht bei intensiverer Wärmebehandlung zu untersuchen, wurde bei einem zeitintegrierten Plasmastrom von $\approx 100 \text{ A} \cdot \text{s}$ eine hochgerechnet etwa 750 nm dicke Sn_xN_y -Schicht gesputtert. Nach der Aufnahme der Reflektivitätskurve und eines Diffraktogramms wurde die Schicht bei 723 K für 10 h getempert. Anschließend erfolgte eine weitere Messung in der *Bragg-Brentano-Geometrie*. Während die Reflektometriedaten — wegen fehlender *Kiessig-Fringes* — keinen Aufschluss über die Schichtdicke liefern, sind die beiden Diffraktogramme in Abbildung 3.20 dargestellt. Da nur die *Bragg-Reflexe* des Si-Substrats nachweisbar sind, zeigen diese Daten deutlich, dass die ungetemperte Schicht vollständig amorph ist. Jedoch erfolgte nach der Wärmebehandlung keine Strukturänderung zu kristallinem Sn_3N_4 , sondern zu teilweise kristallinem Zinn, wobei der amorphe Anteil nach wie vor dominiert, was an dem weiterhin erhöhten Untergrund des Diffraktogramms zu erkennen ist. Daraus folgt, dass sich die Zinnnitrid-Schichten bei dieser Temperatur zumindest teilweise nach $\text{Sn}_x\text{N}_y \rightarrow x \cdot \text{Sn} + 1/2 y \cdot \text{N}_2$ zersetzen. Aus der vollen Halbwertsbreite der detektierten (200)-, (220)-, (101)- und (211)-Peaks ($\Delta 2\theta$) des metallischen Zinns wurde die mittlere Kristallitgröße der Sn-Partikel mit Hilfe der *Scherrer-Formel*

$$d_{(hkl)} = \frac{0,89\lambda}{\cos \theta \Delta 2\theta} \quad (3.5)$$

unter Berücksichtigung der apparativen Auflösung zu $d_{(hkl)} = (29,5 \pm 3,6) \text{ nm}$ bestimmt. Offensichtlich haben sich also kleine metallische Zinn-Nanopartikel innerhalb der nitridischen Matrix gebildet. Im Einklang mit den durch Röntgenbeugung gefundenen strukturellen Änderungen wurde nach dem Tempern bei 723 K auch eine leichte farbliche Veränderung der Schicht festgestellt.

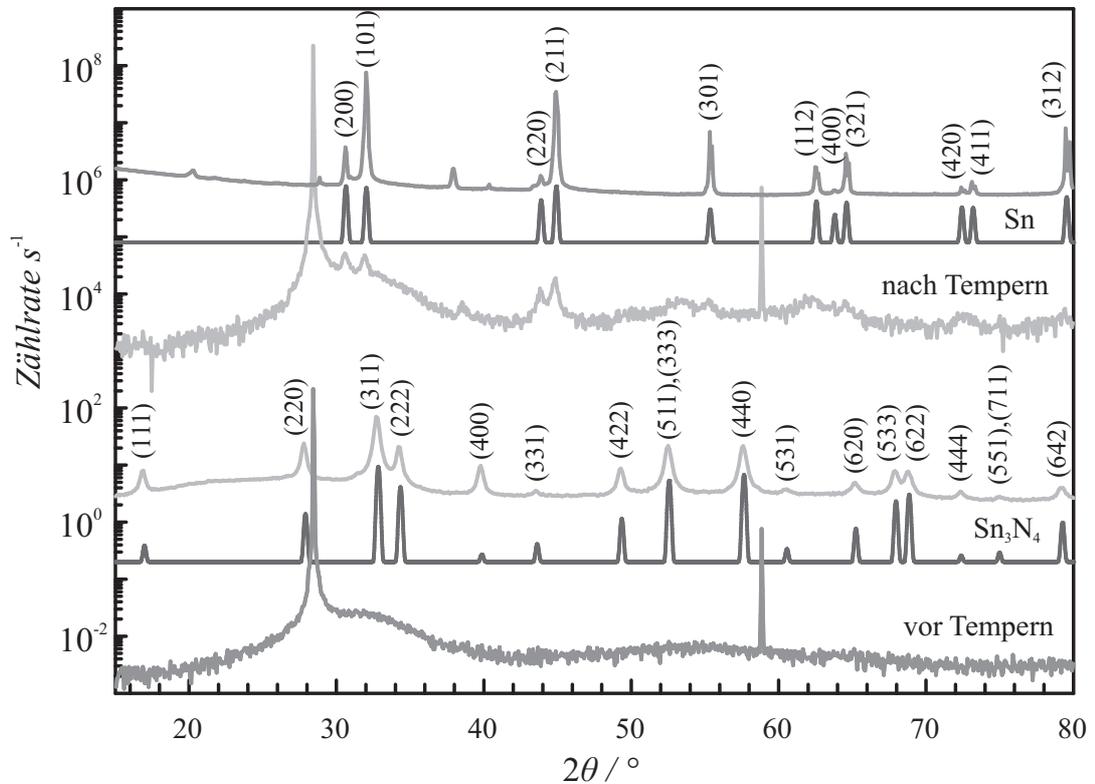


Abbildung 3.20: Diffraktogramme der ungetemperten Zinnnitrid-Schicht (von unten nach oben), der Simulation eines Sn_3N_4 -Pulvers mittels PCW und dessen Diffraktogramm, das Diffraktogramm der bei 723 K für 10 h getemperten Zinnnitrid-Schicht und die Simulation bzw. das Diffraktogramm von Zinn; deutlich ist die Strukturänderung von amorphem Sn_xN_y zu teilweise kristallinem Zinn nachzuvollziehen. Zur besseren Übersicht sind die Graphen in der Höhe gegeneinander verschoben.

Zusammenfassend konnten amorphe Zinnnitrid-Schichten mit sehr geringer Rauheit und stabilen Volumeneigenschaften angefertigt werden. Sie haften abriebfest auf dem Substrat und lassen sich nur mit einem harten Gegenstand beschädigen bzw. entfernen. Genaue Analysen der chemischen Zusammensetzung sind hier nicht erfolgt, da die geeigneten Mittel, wie zum Beispiel ein XPS, nicht funktionstüchtig zur Verfügung standen. Jedoch scheinen sie langzeitstabil zu sein, da sie innerhalb eines halben Jahres an Umgebungsatmosphäre keine optischen Veränderungen zeigten.

3.6 Ein Gold-Zinnitrid-Schichtsystem

Für ein weiteres in-situ Experiment wurde ein Schichtsystem aus Gold und Zinnitrid auf einem Si(111)-Wafer hergestellt. Die Beschichtung des Substrats mit Gold erfolgte im Magnetron-Mode bei Raumtemperatur in einer Argon-Atmosphäre bei $1,39 \text{ Pa}$ für 200 s . Der zeitintegrierte Sputterstrom betrug dabei $3,87 \text{ A} \cdot \text{s}$. Anschließend wurde die Schicht bei 473 K für $1,5 \text{ h}$ getempert. Wieder auf Raumtemperatur abgekühlt erfolgte eine Reflektivitätsmessung und die Aufnahme eines Diffraktogramms in *Bragg-Brentano-Geometrie*. Anschließend wurde Zinnitrid, ebenfalls im Magnetron-Mode, für 539 s bei $1,20 \text{ Pa}$ reaktiv in Stickstoff gesputtert. Hier betrug der zeitintegrierte Sputterstrom $4,27 \text{ A} \cdot \text{s}$. Es folgten ein Reflektivitäts-Scan, eine Serie von fünf Rocking-Scans, ein θ - 2θ -Scan und die Aufnahme einer vollständigen reziproken Karte.

Die Reflektivitätskurven aus beiden Beschichtungsschritten sind in Abbildung 3.21 nebst den zugehörigen Simulationen aufgetragen. An der Reflektivitätskurve des Schichtsystems sind deutlich die zwei kritischen Winkel, resultierend aus den Brechungsindex-Änderungen der Vakuum- Sn_xN_y - (bei $\alpha_i \approx 0,3^\circ$) bzw. Sn_xN_y -Au-Grenzflächen (bei $\alpha_i \approx 0,45^\circ$), zu erkennen. Zwischen diesen beiden Flanken befinden sich bereits die ersten *Kiessig-Oszillationen* der Zinnitrid-Schicht. Oberhalb des kritischen Winkels der Goldschicht zeigt sich dann die Modulation beider Schichtdickenoszillationen. Weiterhin sind im Einschub die *Fourier-Transformation* der Messdaten (nach Kapitel 1.1.5) und *Pseudo-Voigt-Fits* der Peaks dargestellt. Das lokale Maximum bei $d \approx 18 \text{ nm}$ gehört zu der Dicke der Goldschicht und das lokale Maximum bei $d \approx 28 \text{ nm}$ ergibt sich aus der Dicke der Zinnitrid-Schicht. Der Peak bei $d \approx 47 \text{ nm}$ gibt die gesamte Schichtdicke beider Schichten wieder und der kleine Peak bei $d \approx 9 \text{ nm}$ entsteht durch die Korrelation beider Schichtdicken untereinander. Die Ergebnisse der so ermittelten Schichtdicken sind nicht exakt mit denen aus den Simulationen der Reflektivitäten gewonnenen Parametern verträglich, jedoch liefern sie als Startwerte für die Fit-Prozedur hinreichend gute Ausgangsbedingungen, um zu einer schnellen und zuverlässigen Anpassung zu gelangen.

Aus den Simulationen der Reflektivitäten ergeben sich die in Tabelle 3.10 aufgelisteten Schichtparameter. Der Vergleich der obersten Zeile mit den Ergebnissen für die Goldschicht im simulierten Schichtsystem zeigt keine Abweichungen der ermittelten Dichten und Rauheiten. Die Wachstumsrate der Goldschicht beträgt $(5,37 \pm 0,04) \text{ nm min}^{-1}$ und ist damit knapp doppelt so groß wie bei den Goldschichten, die im Non-Magnetron-Mode gesputtert wurden. Allerdings zeigt sich unter diesen Prozessparametern eine deutlich dichtere Schicht und eine geringere Rauheit,

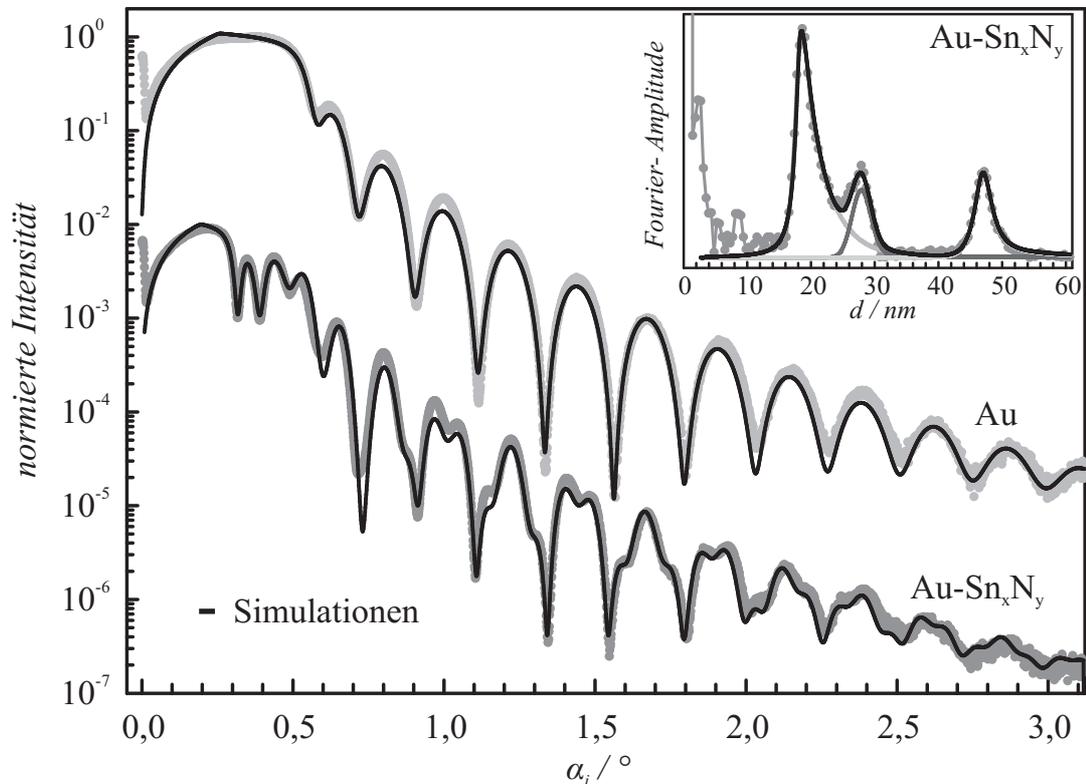


Abbildung 3.21: Reflektivitätskurven des Gold-Zinnnitrid-Schichtsystems — im Einschub sind die *Fourier-Transformation* der gemessenen Daten und *Pseudo-Voigt-Fits* der Peaks dargestellt. Für Details siehe Text.

die Diffraktometriedaten zeigen jedoch die gleiche Au(111)-Vorzugsorientierung im Vergleich mit der ersten getemperten Goldschicht aus Kapitel 3.4. Die Zinnnitrid-Schicht ist mit einer Wachstumsrate von $(3,29 \pm 0,02) \text{ nm min}^{-1}$ etwas mehr als halb so schnell gesputtert worden wie die Schichten aus Kapitel 3.5 und zeigt keine nennenswert anderen Parameter im Vergleich.

Die in Tabelle 3.10 aufgeführten *Hurst-Parameter* h und Korrelationslängen ξ_{\parallel} sind aus der Anpassung der Rocking-Scans aus Abbildung 3.22 ermittelt worden. Hierbei zeigte sich deutlich, dass in einem komplexeren Schichtsystem nicht die Anpassung einer einzelnen Messung der diffusen Streuung zum Erfolg führt. Vielmehr müssen die verschiedenen Scans simultan gefittet werden, da erst so die Minimierung der Fitnorm eine in sich geschlossene Beschreibung des Schichtsystems zulässt. Da keine Software für die simultane Ermittlung der Schichtparameter zur Verfügung stand, erfolgte die Anpassung der Daten durch eine zeitaufwendige, aber nur wenig zufriedenstellende, schrittweise simultane, manuelle Simulation innerhalb der

X'Pert Reflectivity Software. Zusätzlich wurde mit der Software IMD 4.1.1 von D. L. Windt [XOP07] der Rocking-Scan um $2\theta = 1,4^\circ$ per Fit-Algorithmus angepasst. Das Ergebnis, im Einschub in Abbildung 3.22 dargestellt, zeigt vollständig andere Parameter als die Simulation mit X'Pert Reflectivity. Die ermittelten Größen sind in Tabelle 3.11 gegenübergestellt. Um die Dimension des Parameterraums möglichst klein zu halten, wurden die Rauheiten und die Dichten des Schichtsystems konstant gehalten. Da die Software IMD nicht den spekulären Anteil innerhalb der DWBA mitberechnet, fehlt dieser in der Simulation. Als ein weiterer Parameter wurde noch die Primärintensität gefittet, um die absolute Intensität der Daten zu berücksichtigen.

	$\rho / \frac{g}{cm^3}$	d / nm	σ / nm	h	$\xi_{ } / nm$	d_{Fou} / nm
Au	$18,84 \pm 0,08$	$17,89 \pm 0,12$	$0,53 \pm 0,05$	—	—	—
Au	$18,94 \pm 0,08$	$18,04 \pm 0,13$	$0,55 \pm 0,06$	0,15	31	18,3
Sn_xN_y	$4,72 \pm 0,09$	$29,60 \pm 0,15$	$0,56 \pm 0,07$	0,15	5	27,8

Tabelle 3.10: Schichtparameter des Gold-Zinnitrid-Schichtsystems — in der obersten Zeile sind die Ergebnisse aus der Simulation der Daten nach Herstellung der Goldschicht angegeben. Die Analyse des Schichtsystems ergab für die Goldschicht geringfügig abweichende Parameter, die jedoch im Rahmen der Fehler mit den zuvor gewonnenen Ergebnissen verträglich sind. Weiterhin sind für das Schichtsystem die Ergebnisse der Auswertung der Rocking-Scans angegeben. Außerdem sind die Schichtdicken, gewonnen aus der Auswertung der *Fourier-Transformierten*, in der letzten Spalte eingetragen.

	IMD			X'Pert Reflectivity		
	h	$\xi_{ } / nm$	ξ_{\perp} / nm	h	$\xi_{ } / nm$	ξ_{\perp} / nm
Si/Au	0	4,8	109,5	0,15	8	26
Au/ Sn_xN_y	0,68	188,8		0,15	31	
Sn_xN_y /Vakuum	0,99	44,4		0,15	5	

Tabelle 3.11: Vergleich der Parameter, gewonnen aus der Simulation der IMD Software, mit denen aus den Anpassungen in X'Pert Reflectivity.

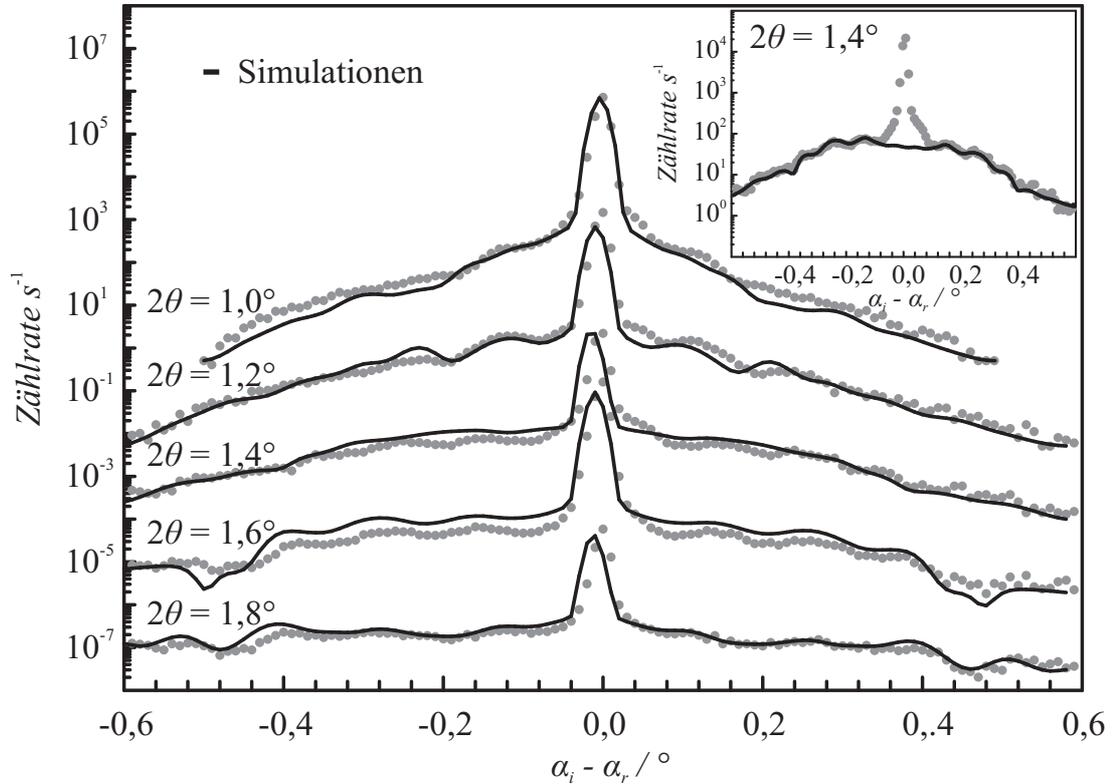


Abbildung 3.22: Rocking-Scans des Gold-Zinnitrid-Schichtsystems und die simultan angepassten Simulationen — im Einschub ist das Fitergebnis der IMD Software für den Scan bei $2\theta = 1,4^\circ$ dargestellt.

Aufgrund der vollständig unterschiedlichen Ergebnisse ist es fragwürdig, welcher der Parametersätze das Schichtsystem besser beschreibt. Ein Nachteil der X'Pert Reflectivity Software ist zum Beispiel, dass für alle Grenzflächen lediglich ein gemeinsamer *Hurst-Parameter* verwendet wird, wobei im Allgemeinen nicht von identischen Box-Dimensionen auszugehen ist, selbst wenn die Schichten eine hohe vertikale Korrelation ξ_{\perp} besitzen. Andererseits geht durch das Fehlen des spekulären Anteils im Programm IMD die Information über das Verhältnis der spekulären Streuung zur diffusen Streuung verloren, was eine quantitative Aussage über die Rauheiten der Grenzflächen erschwert. Insgesamt scheinen die mit der X'Pert Reflectivity Software ermittelten Zahlenwerte physikalisch sinnvoller, auch wenn der *Hurst-Parameter* ungewöhnlich niedrig erscheint. Andererseits sind die für in-plane- und out-of-plane-Korrelationslängen ermittelten Größen von $\xi_{\parallel} = 31 \text{ nm}$ bzw. $\xi_{\perp} = 26 \text{ nm}$ mit der physikalischen Schichtstruktur der Au-Schicht bzw. den Schichtdicken der gesputterten Schicht verträglich. Speziell die vertikale Korrelationslänge von mehr als

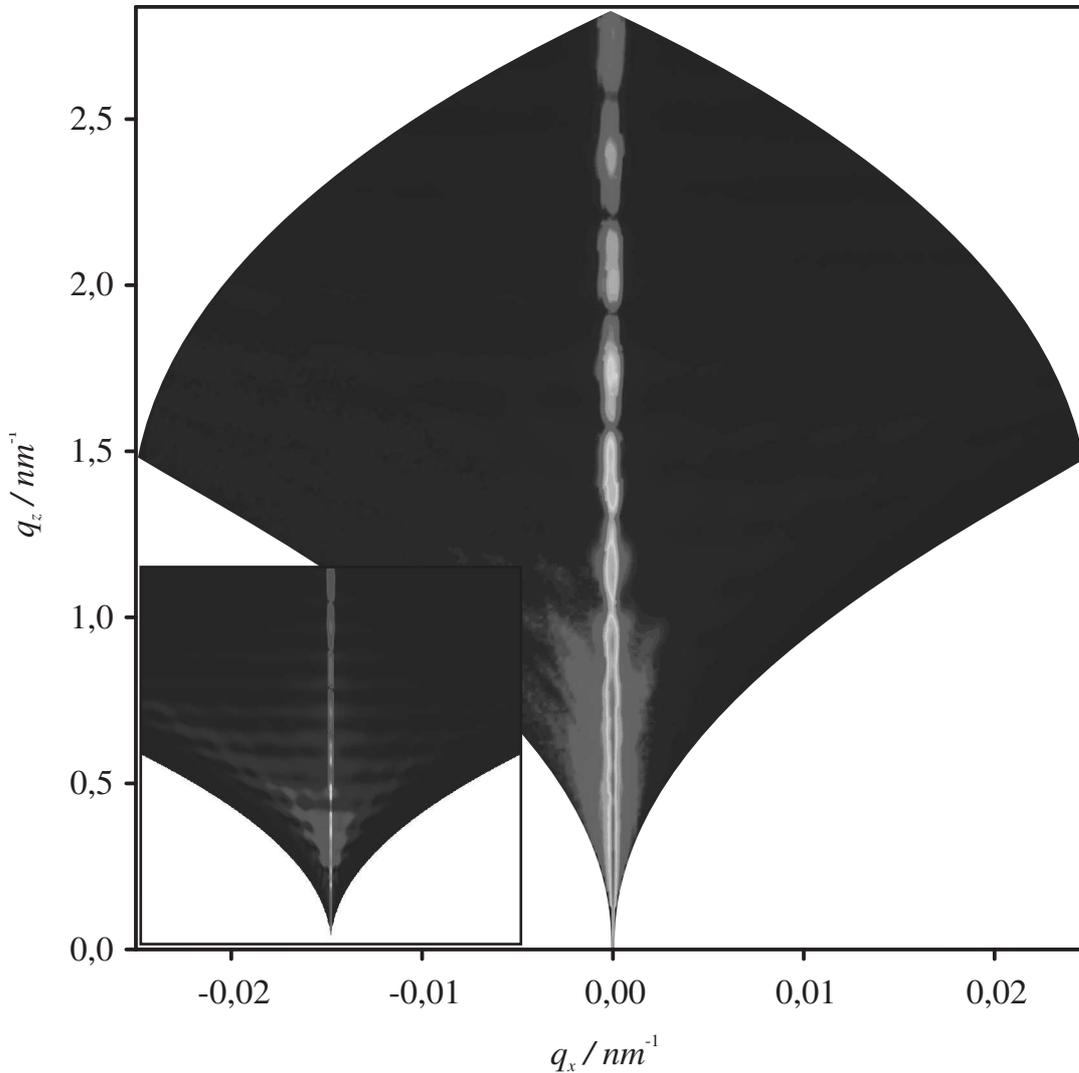


Abbildung 3.23: In der reziproken Karte des Gold-Zinnitrid-Schichtsystems sind im Bereich der spekulären Reflektivität deutlich die Schichtdickenoszillationen zu erkennen. Weiterhin zeigen sich auch die *Yoneda-Wings* [Yon63] für $\alpha_i = \alpha_c$ und $\alpha_r = \alpha_c$ und die für eine vertikale Korrelation typischen *Bragg-Like-Peaks*.

100 nm im Falle der IMD-Anpassung ist physikalisch nicht sinnvoll zu interpretieren, ebenso wie die stark variierenden *Hurst-Parameter* in diesem Modell.

Zuverlässiger wäre die Simulation einer reziproken Karte, wie sie in Abbildung 3.23 dargestellt ist. Diese wurde im Rahmen der Messungen aus insgesamt 500 einzelnen Detektor-Scans mit dem RTMS-Detektor im Static-Mode rekonstruiert und hatten eine Auflösung von $\approx 0,008^\circ$ in α_i und α_r . Die Integrationszeit betrug bei

jedem Scan 80 s. Wegen der hohen spekulären Reflektivität im Bereich bis oberhalb des kritischen Winkels von Gold sind die ersten 95 Scans (bis $\alpha_i = 0,75^\circ$) mit einem Strahlabschwächer aufgenommen worden. Das zeigt sich in der Karte im linken, unteren Bereich durch eine verschlechterte Intensitätsauflösung. Die so gewonnenen 63500 Datenpunkte sind in knapp 16 Stunden aufgenommen worden. Unter Verwendung eines einkanaligen Detektors müsste dieser 59 Tage messen, um die gleichen Daten zu produzieren — und dabei ist die Zeit für das Anfahren jeder neuen Messposition noch nicht mit eingerechnet. Im Einschub ist eine simulierte reziproke Karte dargestellt, deren Parameter nach visueller Übereinstimmung und der vorherigen Versuche einer simultanen Simulation gefunden wurden.⁵ Diese Anpassung erhebt nicht den Anspruch auf Richtigkeit bzw. Minimierung der Fitnorm, sie soll lediglich zeigen, dass eine sinnvolle Simulation bei der Vielzahl der Parameter nur durch einen Fit-Algorithmus, der auf die gesamte Karte angewendet wird, zuverlässige Aussagen zulässt. Gegenüber den in Tabelle 3.11 aufgeführten Werten wurden für diese Simulation lediglich der *Hurst-Parameter* auf 0,2 und die Rauheit des Substrats auf 0,05 nm geändert.

3.7 Ein sukzessive gesputtertes Eisen-Aluminium-Schichtsystem

Um den Wachstumsprozess erneut genauer zu untersuchen wurde ein Experiment an einem Eisen-Aluminium-Schichtsystem sukzessive in mehrere Beschichtungsschritte für jede Schicht unterteilt durchgeführt. Da das Fe-Target (99,95 %) das Magnetfeld der Kathode abschirmt wurde das Aluminium (99,999 %) ebenfalls im Non-Magnetron-Mode bei $\approx 5 Pa$ und Raumtemperatur gesputtert. Jeder Beschichtungsprozess dauerte 120 s bei einem zeitintegrierten Plasmastrom von $2,4 A \cdot s$ für die Eisenschicht und $1,56 A \cdot s$ für die Aluminiumschicht. Vor jedem Beschichtungsvorgang wurden die Targets jeweils für 360 s freigesputtert und jede der beiden Schichten setzte sich aus insgesamt 16 Unterschichten zusammen. Nach jedem Beschichtungsvorgang erfolgte eine Reflektivitätsmessung und ein Diffraktogramm in *Bragg-Brentano-Geometrie*.

In Abbildung 3.24 sind die insgesamt 33 Reflektivitätskurven dargestellt. Sie zeigen die Zunahme der Schichtdicke durch das Auftreten bzw. die Veränderung der

⁵Hierbei ist anzumerken, dass die X'Pert Reflectivity Software, mit der die Simulation erstellt wurde, eine etwas anders abgestufte Intensitätsskalierung verwendet als die Software, mit der die gemessenen Daten dargestellt wurden.

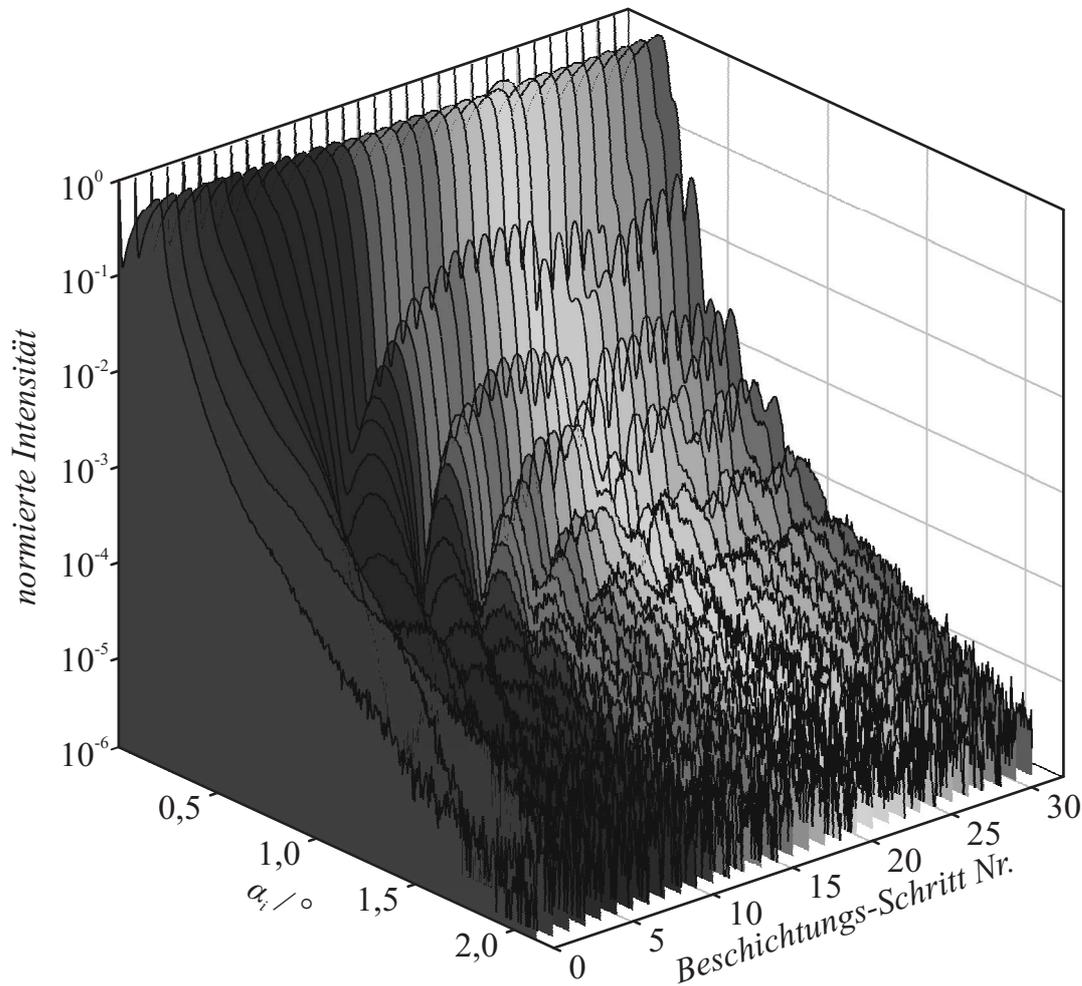


Abbildung 3.24: Reflektivitätskurven des sukzessive gesputterten Fe-Al-Schichtsystems; mit jedem Beschichtungsschritt ist die Zunahme der *Kiessig-Oszillationsfrequenz*, also der Schichtdicke, sowie des kritischen Winkels und damit der Dichte zu erkennen. Ab dem 16. Beschichtungsschritt wurde Aluminium als Target verwendet und die Reflektivitätskurven weisen modulierte Schichtdickenoszillationen auf.

Kiessig-Oszillationen bereits ab dem ersten Beschichtungsschritt, wobei der erste Scan am unbeschichteten Substrat erfolgte. Weiterhin ist die Zunahme des kritischen Winkels α_c während der Beschichtung mit Fe deutlich zu erkennen. Nach der 16. Beschichtung wurde auf das Aluminium-Target gewechselt und die Schichtdickenoszillationen werden mehr und mehr durch das Aufwachsen der Aluminiumschicht moduliert. Leider ist für keine der Aluminium-Schichtstadien eine Simulation der Reflektivitäten zufriedenstellend gelungen — es wird vermutet, dass neben der Oxidation während des Beschichtens (siehe unten) jede Subschicht nachträglich an der Oberfläche weiteroxidierte. Das führt zu einem Multilagensystem innerhalb der

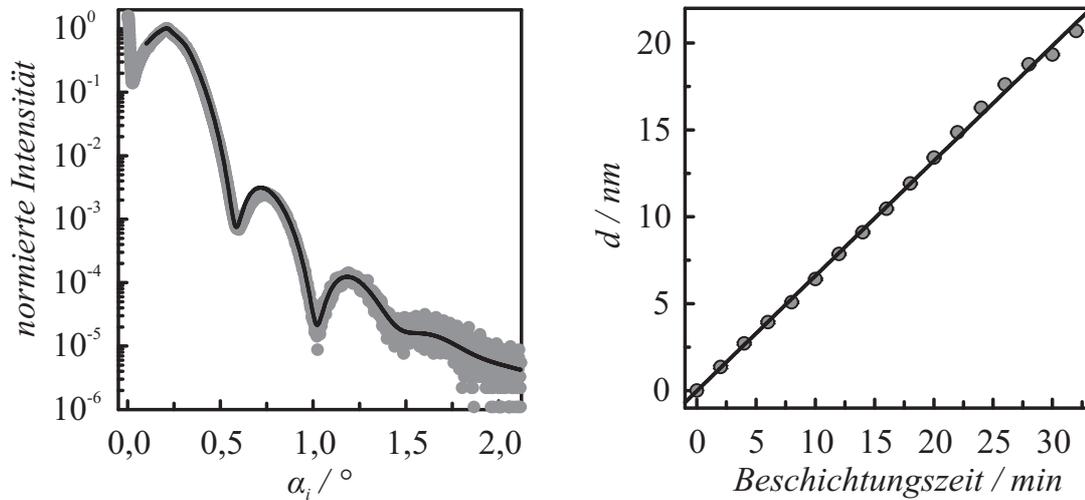


Abbildung 3.25: Stellvertretend ist die Reflektivitätskurve nach dem achten Beschichtungsschritt mit Eisen links dargestellt. Rechts ist die Zunahme der Schichtdicke als Funktion der Beschichtungszeit aufgetragen.

mit Aluminium gesputterten Subschichten. Diese weisen jedoch einen sehr geringen Brechungsindexunterschied auf, was die Simulation eines solchen Schichtsystems erschwert. Weiterhin steigt die Anzahl der zu fittenden Parameter mit jeder Subschicht an und eine Simulation mittels des Fit-Algorithmus der X'Pert Reflectivity Software war nicht möglich, da diese einen Fehler in der Behandlung von Abhängigkeiten zwischen einzelnen Parametern aufweist. Daher wird im Folgenden lediglich die Eisenschicht näher diskutiert.

Beispielhaft ist die nach der achten Beschichtung gewonnene Reflektivitätskurve nebst ihrer Simulation in Abbildung 3.25 dargestellt. Im zweiten Diagramm ist die Entwicklung der Schichtdicke als Funktion der Zeit und die zugehörige lineare Regression aufgetragen. Die Wachstumsrate beträgt danach $(0,66 \pm 0,01) \text{ nm min}^{-1}$. Weiterhin ist in Abbildung 3.26 das Skalenverhalten der Rauheit mit der Schichtdicke dargestellt. Der Einschub zeigt die Dichte der Schicht in Abhängigkeit der Schichtdicke. Da die aus den Reflektivitätskurven bestimmten Dichten von im Mittel $\rho = (4,6 \pm 0,2) \text{ g cm}^{-3}$ deutlich unterhalb der von kristallinem Eisen ($\rho = 7,9 \text{ g cm}^{-3}$) liegen, muss auf die Deposition von Eisenoxid, vermutlich Fe_2O_3 ($5,5 \text{ g cm}^{-3} - 5,6 \text{ g cm}^{-3}$), geschlossen werden. Der etwas geringere Wert der hier hergestellten Schicht im Vergleich zur Eisenoxiddichte, ist schon in Kapitel 3.5 für amorphe Schichten beobachtet worden. Auch das Fehlen von Beugungspeaks in den *Bragg-Brentano-Messungen* zeigt, dass die Schichten amorph sind. An dieser Stelle kann die gegenseitige Abhängigkeit der Rauheit und Dichte in der Simulation der Reflektivitäten ausgeschlossen werden, da zum Einen die Rauheit vergleichsweise ge-

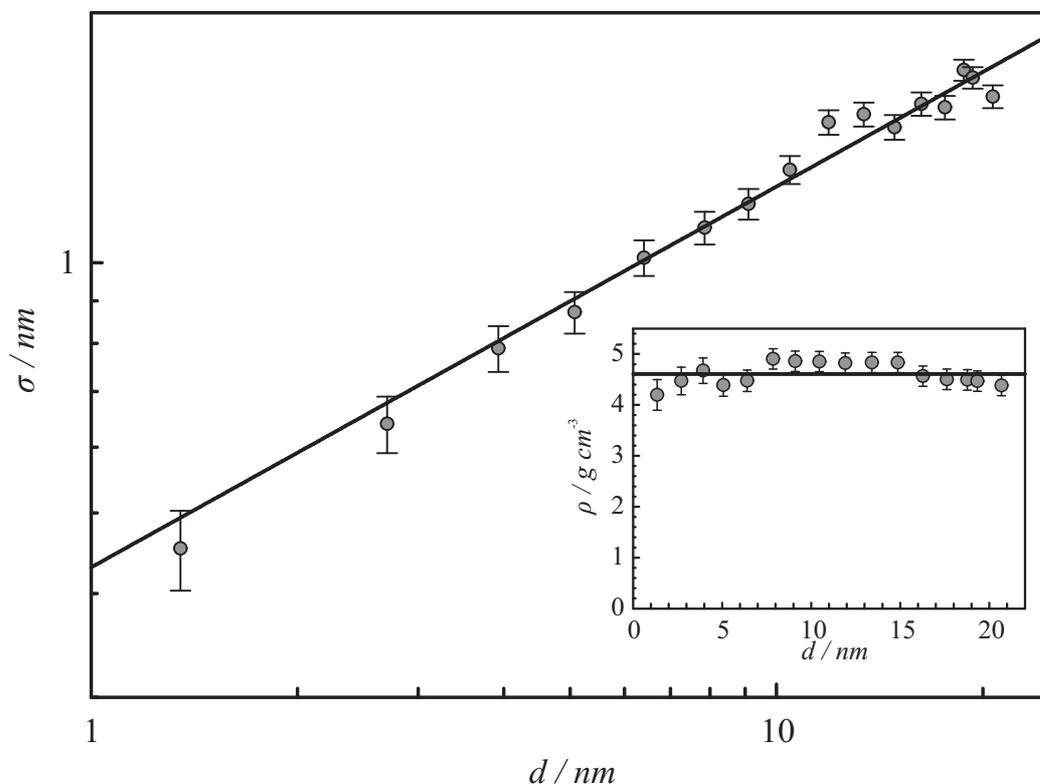


Abbildung 3.26: In doppelt logarithmischer Darstellung ist das Skalensverhalten der Eisenschicht aufgetragen. Im Einschub ist weiterhin die Dichte als Funktion der Schichtdicke dargestellt.

ring ist und praktisch die Position des kritischen Winkels nicht beeinflusst und zum Anderen das *Névo-Croce-Rauheitsmodell* [Nev80] für den gesamten Scanbereich gültig ist. Reste von Sauerstoff im Prozessgas reichen offensichtlich aus, die Eisenatome im Plasma zu oxidieren. Eine Kontamination des Targets kann aufgrund des intensiven Freisputterns vor jedem Beschichtungsschritt ausgeschlossen werden. Trotz des verwendeten sehr reinen Argons und einer Gasnachreinigung konnte das Vorhandensein von Sauerstoff im Prozessgas durch eine optische Spektralanalyse des Plasmas mit einem HR 4000 Spektrometer der Firma Ocean Optics bestätigt werden.

Die Analyse der Rauheiten zeigt ein Skalensverhalten von $\sigma \propto d^\beta$ mit $\beta = (0,46 \pm 0,03)$ und lässt damit auf das Wachstumsmodell der zufälligen Deposition schließen. Aufgrund der Tatsache, dass die Rauheiten nach diesem Skalengesetz zunehmen, kann weiterhin auf eine stabile Schicht nach jedem Depositionsschritt geschlossen werden, das heißt, dass nach dem Abscheiden kaum Diffusionsprozesse bei dieser Beschichtungstemperatur stattfanden.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine miniaturisierte Doppel-Magnetron-Sputterquelle für in-situ Messungen mit einem Labordiffraktometer konstruiert und angefertigt. Die Beschichtungskammer wurde so ausgelegt, dass die beengten Platzverhältnisse im Diffraktometer optimal genutzt werden können und gleichzeitig Röntgenstreu- und Röntgenbeugungsexperimente über weite Winkelbereiche für Ein- und Ausfallswinkel ermöglicht werden. Neben automatisch kontrollierbaren Shuttern für die Ein- und Austrittsfenster, die entsprechende Kontaminationen verhindern, ermöglicht ein weiterer Shutter zwischen den Sputter-Targets und dem Substrat sowohl das Einsputtern der Quellen als auch deren Reinigung. Die Proben-temperatur kann Computer-kontrolliert zwischen $\approx 80\text{ K}$ und etwa 723 K variiert werden, was zum Beispiel zur in-situ Beobachtung von Strukturänderungen der bei verschiedenen Temperaturen deponierten Schichten während eines Tempervorgangs ausgenutzt wurde. Zur Minimierung lateraler Inhomogenitäten wird das Substrat während des Beschichtungsvorgangs kontinuierlich rotiert. Durch gezielte Variation der Prozessgase ließen sich mit dieser Anordnung sowohl metallische als auch reaktiv gesputterte Oxid- und Nitrid-Schichten sowie Schichtsysteme synthetisieren und in-situ charakterisieren.

Zur Demonstration und Überprüfung der Leistungsfähigkeit des gesamten Messaufbaus — was auch das gesamte Röntgendiffraktometer beinhaltet — wurden zunächst Goldschichten verschiedener Dicke auf entsprechend gereinigten Si(111)-Wafeln deponiert. Anhand von Beugungsmessungen konnte die (111)-Vorzugsorientierung dieser Schichten verifiziert werden, die sich durch Präparation auf geheizte Substrate und einen nachfolgenden Temperprozess nahezu vollständig ausprägte. Die Goldschichten wiesen generell Rauheiten zwischen $1,35\text{ nm}$ und $3,5\text{ nm}$ auf, wobei auch hier durch die Wärmebehandlung eine Optimierung der Oberflächenparameter erreicht werden konnte. Die nach diesen Wärmebehandlungen mittels Röntgenbeugung nachgewiesenen Verspannungen des Kristallgitters in den Schichten lassen indirekt auf eine gute Haftung der Schichten auf dem Sub-

strat schließen. Solche, nahezu vollständig texturierten Schichten mit sehr glatten Oberflächen und einer guten Substrathaftung sind von entscheidender Bedeutung in den Materialwissenschaften, zum Beispiel im Hinblick auf die Realisierung von zukünftigen nanoelektronischen Bauelementen wie Einelektronentransistoren.

Amorphe Zinnitrid-Schichten wurden durch reaktives Sputtern in Stickstoff-Atmosphären hergestellt. Bei diesen Schichten zeigte sich, dass Tempern bei 473 K zu keiner messbaren Änderung der Schichteigenschaften (Rauheit, Dichte, Kristallinität) führte. Generell wiesen die im Rahmen dieser Arbeit präparierten Zinnitrid-Schichten sehr geringe Rauheiten unterhalb von 0,6 nm auf, wobei ein geringfügiger Anstieg der Rauheit mit zunehmender Schichtdicke beobachtet wurde. Die Interpretation dieses Verhaltens im Rahmen von Schichtwachstumsmodellen erlaubte jedoch keine eindeutige Zuordnung: sowohl die Sedimentation als auch das „solid-on-solid“ Modell wären im Rahmen der Messungenauigkeiten bzw. der Fehler bei der modellmäßigen Beschreibung der experimentellen Daten denkbar. Wie Röntgenbeugungsmessungen zweifelsfrei belegen, zersetzen sich die abgeschiedenen amorphen Schichten während der Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 723 K; in diesem Falle entsteht nanokristallines metallisches Zinn. Weiterhin ist ein Gold-Zinnitrid-Schichtsystem präpariert worden, wie es in der Praxis zum Beispiel in Biosensoren eingesetzt wird. Bei diesem Schichtsystem konnte anhand von nicht-spekulären Röntgenstreuungsmessungen die hohe vertikale Korrelation der Grenzflächen untereinander nachgewiesen werden.

Während der Deposition von Eisen-Aluminium-Schichten gelang in keinem Fall die Präparation metallischer Schichten, obwohl hochreines Argon mit einer Gasnachreinigung bzw. ein reduzierendes Ar-H₂-Gasgemisch verwendet wurde. Offensichtlich reichen bereits Spuren von Restsauerstoff im Plasma, um ausschließlich oxidische Schichten herstellen zu können. Anhand von Röntgenreflektivitätsmessungen konnte das Aufwachsen der amorphen Eisenoxid-Schicht im Rahmen einer statistischen Deposition interpretiert werden — die Rauheit der Schichten nahm näherungsweise proportional zu $d^{0,5}$ zu. Die deutlichen Änderungen der Röntgenreflektivitäten nach der Aluminium-Deposition entzogen sich allerdings einer quantitativen Beschreibung. Hier sind weitere — auch nicht-spekuläre — Messungen notwendig.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass der hier realisierte Experimentaufbau eine große Flexibilität zur Präparation einer Vielzahl verschiedenartiger Schichten und Schichtsystemen bietet und deren in-situ Untersuchung mit Röntgenmethoden erlaubt. Es konnten detaillierte Informationen über die Struktur der Schichten an der Oberfläche und im Volumen ermittelt werden und auch das dynamische Verhalten des Schichtwachstums charakterisiert werden. Ziel weiterführender

Arbeiten sollte zunächst die Optimierung der Prozessbedingungen, speziell die Reinhaltung des Arbeitsgases sein. Dafür scheint vor allem eine Verbesserung des Basiskammerdrucks essentiell. Mittels plasmaspektroskopischer Messungen ließe sich dann die Gaszusammensetzung im Sputterplasma während des Beschichtungsvorgangs protokollieren. Für mehrelementige Dünnschichten ist ein intensiver Einsatz von Röntgenfluoreszenzmessungen (auch unter streifendem Einfall) wichtig. Aufgrund der niedrigen Anregungsenergie der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Cu-Quelle ist die Fluoreszenzanalyse auf wenige Elemente eingeschränkt, so dass die Verwendung einer Mo- oder Ag-Anode mit entsprechenden Primäroptiken für solche Experimente anzuraten wäre. Außerdem legen die präsentierten Ergebnisse nahe, dass in Zukunft weitere systematische in-situ Untersuchungen an ähnlichen Schichten und Schichtsystemen durchgeführt werden sollten. So sollten die im Falle des Zinnnitrids bei erhöhten Temperaturen beobachteten Zersetzungsreaktionen näher untersucht werden — hier ist auch die Dynamik des Zersetzungsprozesses sowie das Wachstum der metallischen Nanopartikel von großem fundamentalen Interesse.

Anhang A

Ergänzungen zu den Grundlagen

A.1 Kristalle

Die Periodizität der Atomanordnung in Kristallen spiegelt sich in ihren physikalischen Eigenschaften wieder. Das Kristallgitter lässt sich durch Verschiebung einer Basiseinheit entlang von linear unabhängigen Basisvektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 aufbauen. Jeder Punkt des Gitters wird durch einen Gittervektor

$$\mathbf{R} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3 \quad m_1, m_2, m_3 = 0, \pm 1, 2, 3 \dots \quad (\text{A.1})$$

beschrieben, der sich als Linearkombination der drei Basisvektoren darstellen lässt. Die Basisvektoren spannen die Elementarzelle des Gitters auf. Durch die Aneinanderreihung von Elementarzellen entlang der drei Raumrichtungen entsteht wiederum der Kristall. Die verschiedenen Raumgitter werden zunächst gemäß den Relationen der Basisvektoren \mathbf{a}_i , d.h. ihrer Länge und der eingeschlossenen Winkel α_i zueinander, in sieben Klassen eingeteilt, die in Tabelle A.1 aufgelistet sind. Zusätzlich können die Elementarzellen noch primitiv, flächenzentriert, raumzentriert oder basiszentriert sein. Da nur bestimmte Kombinationen dieser Zentrierungen der Elementarzelle zu neuen Gittertypen führen, ergeben sich insgesamt nur 14 *Bravais-Gitter*. Weiterhin können sich die Kristalle noch nach möglichen Symmetrieeoperationen (Translation, Drehung, Spiegelung, Inversion) unterscheiden. Jeder Kristall wird letztlich durch Angabe des Gittertyps, der Basis und seiner Gitterkonstanten identifiziert.

Gitter	Basisvektoren	Winkel
kubisch	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$
tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$
orthorhombisch	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$
monoklin	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ, \alpha_3 \neq 90^\circ$
triklin	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$
trigonal (rhomboedrisch)	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 < 120^\circ, \neq 90^\circ$
hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ, \alpha_3 = 120^\circ$

Tabelle A.1: Klasseneinteilung der Kristalle; nach R. Frahm [Fra06].

Eine hilfreiche Konstruktion für Beugungsexperimente an Kristallen ist der reziproke Raum. Punkte im reziproken Gitter, die im Realraum Streuzentren entsprechen, können durch einen Vektor

$$\mathbf{G} = h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2 + l\mathbf{g}_3 \quad h, k, l = 0, \pm 1, 2, 3 \dots \quad (\text{A.2})$$

dargestellt werden. Aus Gründen der Translationsinvarianz muss er für alle Gittervektoren \mathbf{R} aus Gleichung A.1 die Bedingung $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m$, ($m = 0, \pm 1, 2, 3 \dots$) erfüllen. Als Linearkombination seiner unabhängigen Basis $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$ muss für sie dann $\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{r}_j = 2\pi\delta_{ij}$ gelten, wobei δ_{ij} das *Kroneckersymbol* ist. Diese Basisvektoren \mathbf{g}_i spannen das reziproke Gitter auf, dass durch die eindeutige Abbildung die gleichen Symmetrien wie das reale Gitter aufweist. Sie können mittels

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (\text{A.3})$$

und zyklischer Vertauschung erhalten werden.

Da die Beugung mathematisch durch eine *Fourier-Transformation* beschrieben werden kann, ist das Beugungsbild ein Ausschnitt aus dem reziproken Raum. Daher erfolgt die Nomenklatur von Richtungen und Ebenen im Kristall über deren reziproken Gittervektoren. Eine Richtung im Kristall entspricht einem Gittervektor \mathbf{G} , der

im reziproken Raum die *Miller-Indizes* h, k, l , entsprechend der Projektion auf die Koordinatenachsen hat. Zur Angabe von Richtungen im Kristall werden die *Miller-Indizes* des entsprechenden Vektors in eckigen Klammern (z.B. [111]) geschrieben, während Netzebenen durch runde Klammern (z.B. (111)) gekennzeichnet sind.

[Ash01] [Fra06]

A.2 Beschreibung stochastisch-rauer Grenzflächen

Für das Verständnis der diffusen Röntgenstreuung ist die Beschreibung der Grenzflächen von großer Bedeutung. Da der Detektor Informationen über einen großen Probenbereich integriert, sind statistische Beschreibungen der Grenzfläche notwendig und sinnvoll. Die Morphologie dieser Grenzflächen kann durch eine Konturfunktion $z_j(x, y)$ erfolgen, welche die statistische Abweichung der Höhe von der glatten Grenzfläche z_j — die parallel zur x - y -Ebene¹ liegt — bei den Koordinaten (x, y) beschreibt. Wird weiterhin angenommen, dass $[z_j(x', y') - z_j(x, y)]$ *gaußverteilt* ist und dass sie nur von den relativen Koordinaten $(X, Y) = (x' - x, y' - y)$ abhängt, dann beschreibt

$$g_j(R) = g_j(X, Y) = \langle [z_j(x', y') - z_j(x, y)]^2 \rangle \quad (\text{A.4})$$

eine strukturelle Mittelung über alle möglichen Paare von Punkten (x, y) und (x', y') , die den Abstand $R = \sqrt{X^2 + Y^2}$ haben. Dabei wurde vorausgesetzt, dass die Grenzfläche isotrop in der x - y -Ebene ist, was für viele physikalische Fälle zutrifft. Die Konturfunktion hat einen verschwindenden Mittelwert $\langle z_j(x, y) \rangle = 0$ und die vertikale rms-Rauheit (root-mean-square roughness) ergibt sich aus der Varianz der lateralen Mittelung zu $\sigma_j^2 = \langle (z_j(x, y))^2 \rangle$. Hiermit kann durch die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion

$$C_j(R) = C_j(X, Y) = \langle z(x', y')z(x, y) \rangle \quad \text{mit} \quad C_j(0) = \sigma_j^2 \quad (\text{A.5})$$

die Grenzfläche vollständig beschrieben werden. Sie bietet ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, die gleiche Höhe $z_j(x, y)$ im Abstand R von einem Punkt (x, y) wiederzufinden. Festkörperoberflächen bzw. Grenzflächen können oft durch selbstaffine fraktale Modelle beschrieben werden. Da sie in z - und die x - y -Richtungen unterschiedlich skalieren, ist kein fraktales Verhalten im eigentlichen Sinne vorzufinden.

¹Zur Definition des Koordinatensystems siehe auch Abbildung 1.8.

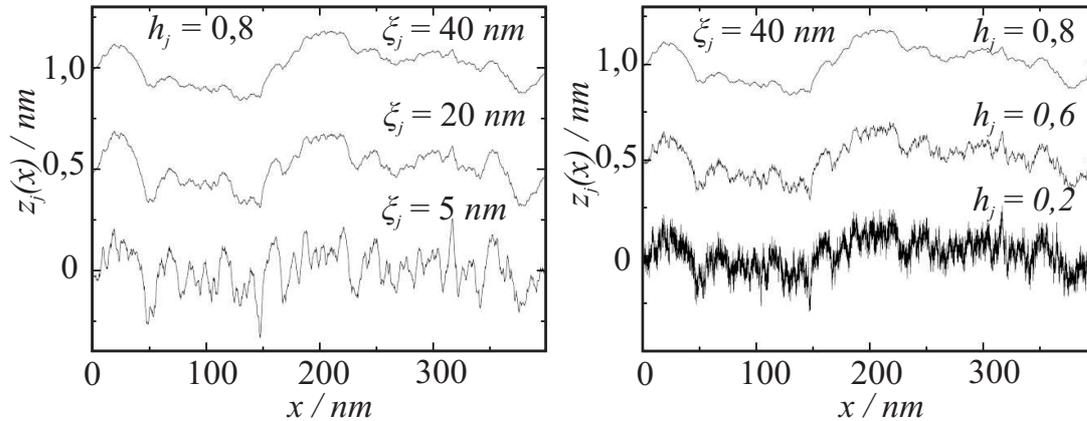


Abbildung A.1: Eindimensionale Grenzflächenrauheit $z_j(x)$ in Abhängigkeit des Hurst-Parameters h_j und der Korrelationslänge ξ_j . Sie sind für $\sigma_j = 0,1 \text{ nm}$ berechnet.

Auf mikroskopischer Ebene sind sie rau und aus makroskopischer Sicht erscheinen sie glatt. Für viele physikalische Grenzflächen hat sich

$$g_j(R) = 2\sigma_j^2 \left(1 - e^{-\left(\frac{R}{\xi_j}\right)^{2h_j}} \right) \quad (\text{A.6})$$

zur Beschreibung der selbstaffinen fraktalen Rauheit bewährt² und mittels der Beziehung $g_j(X,Y) = 2\langle (z(x,y))^2 \rangle - 2\langle z_j(x',y')z_j(x,y) \rangle$ folgt für die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion

$$C_j(R) = \sigma_j^2 e^{-\left(\frac{R}{\xi_j}\right)^{2h_j}}. \quad (\text{A.7})$$

Die Grenzfläche wird also letztlich durch ihre rms-Rauheit σ_j , die laterale Korrelationslänge ξ_j und einen Rauheitsexponenten h_j , auch *Hurst-Parameter* genannt, statistisch beschrieben. Die laterale Korrelationslänge gibt den lateralen Abstand an, bei dem die Höhen-Höhen-Korrelation $C_j(R)$ auf $1/e$ abgefallen ist. Sie bezeichnet die Längenskala ($\xi_j \ll R$), unterhalb der selbstaffines fraktales Verhalten beobachtbar ist. Der *Hurst-Parameter* ist ein Maß für die Art der Rauheit. Bedingt durch die fraktale Box-Dimension $D_B = 3 - h_j$ [Man91] ist er auf das Intervall $0 < h_j \leq 1$ beschränkt. Kleine Werte für h_j beschreiben eine stark zerklüftete Oberfläche, während Werte nahe bei 1 sanfte Hügel und Täler wiedergeben. In Abbildung A.1 ist diese Abhängigkeit für verschiedene *Hurst-Parameter* und Korrelationslängen gezeigt. [Sin88] [Sto97] [Kei05]

²Weitere mögliche Korrelationsfunktionen werden in Arbeiten von G. Palasantzas [Pal93], [Pal93a], [Pal94] diskutiert.

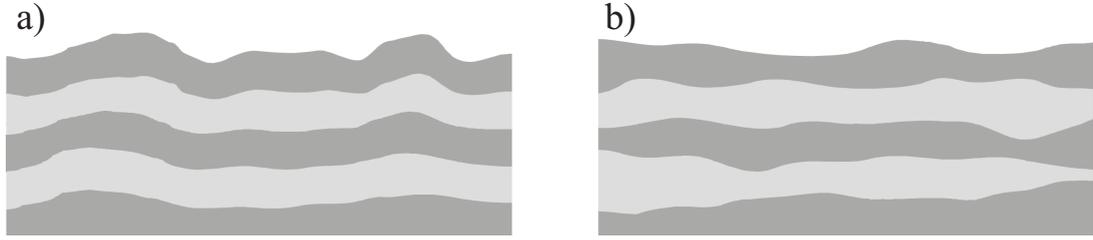


Abbildung A.2: Schematische Darstellung der Korrelation der Rauheit von Schichtsystemen: a) teilweise Korrelation, b) keine Korrelation der Rauheit

Bei einem System aus mehreren Schichten ist jedoch unter Umständen zu erwarten, dass sich Strukturen unterer Grenzflächen in darüberliegende Grenzflächen abbilden. In diesem Fall ist es nicht mehr ausreichend, jede Schichtgrenze lediglich durch ihre Höhen-Höhen-Korrelation $C_j(R)$ darzustellen, da eine Korrelation der Grenzflächen untereinander vorliegt. Durch die Kreuzkorrelationsfunktion

$$C_{jk}(R) = C_{jk}(X, Y) = \langle z_j(x', y') z_k(x, y) \rangle \quad (\text{A.8})$$

wird die Abhängigkeit der Grenzflächen untereinander wiedergegeben (siehe auch Abbildung A.2). Für den konkreten Fall der gewählten Höhen-Höhen-Korrelation aus Gleichung A.7 kann sie durch [Nit96]

$$C_{jk}(R) = \frac{\sigma_j \sigma_k}{2} \left(e^{-\left(\frac{R}{\xi_j}\right)^{2h_j}} + e^{-\left(\frac{R}{\xi_k}\right)^{2h_k}} \right) e^{-\frac{|z_j - z_k|}{\xi_{\perp_{jk}}}} \quad (\text{A.9})$$

dargestellt werden. Die hier eingeführte vertikale Korrelationslänge $\xi_{\perp_{jk}}$ ist die senkrechte Distanz, bei der die Korrelation der j -ten und k -ten Schicht um den Faktor $1/e$ abgefallen ist. Für $\xi_{\perp_{jk}} = 0$ liegt keinerlei Korrelation vor, wohingegen für $\xi_{\perp_{jk}} \gg |z_j - z_k|$ starke Korrelation besteht.

Für die Anwendung der Korrelationsfunktionen auf Röntgenexperimente ist oft der Wechsel in den reziproken Raum sinnvoll. Das erfolgt durch die *Fourier-Transformationen*

$$\mathcal{C}(q) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C(R) e^{-iqR} dR \quad (\text{A.10})$$

der Korrelationsfunktionen.
[Sch95] [Kei05]

Anhang B

Ergänzungen zu den experimentellen Details

B.1 Streugeometrien

Zur Messung der spekulären und diffusen Streuintensitäten sind verschiedene Streugeometrien möglich, die im reziproken Raum entsprechend unterschiedliche Schnitte beschreiben. In Abbildung B.1 ist der reziproke Raum in der q_x - q_z -Ebene dargestellt.

Reflektivitäts-Scan Beim θ - 2θ Scan haben Einfallswinkel α_i und Ausfallswinkel α_r die gleiche Größe. Der Impulsübertrag $q = 2k \sin \alpha_i$ hat lediglich eine z -Komponente und ist somit nur auf die vertikale Struktur der Probe sensitiv. Mit diesem Scan werden sowohl die spekuläre Reflektivität als auch ein diffuser Streuanteil abgebildet.

Offset-Scan Wird bei einem θ - 2θ Scan der Einfallswinkel und Ausfallswinkel um einen kleinen Offset $\delta\alpha$ verkippt, handelt es sich um einen longitudinal diffusen Scan. Dieser liefert Informationen über die vertikale Korrelation der einzelnen Grenzschichten eines Schichtsystems, da die laterale Komponente des Impulsübertrages klein ist. Der Offset-Scan kann zur Untergrundkorrektur eines Reflektivitäts-Scans verwendet werden, wenn der spekuläre Anteil gerade ausgeblendet ist.

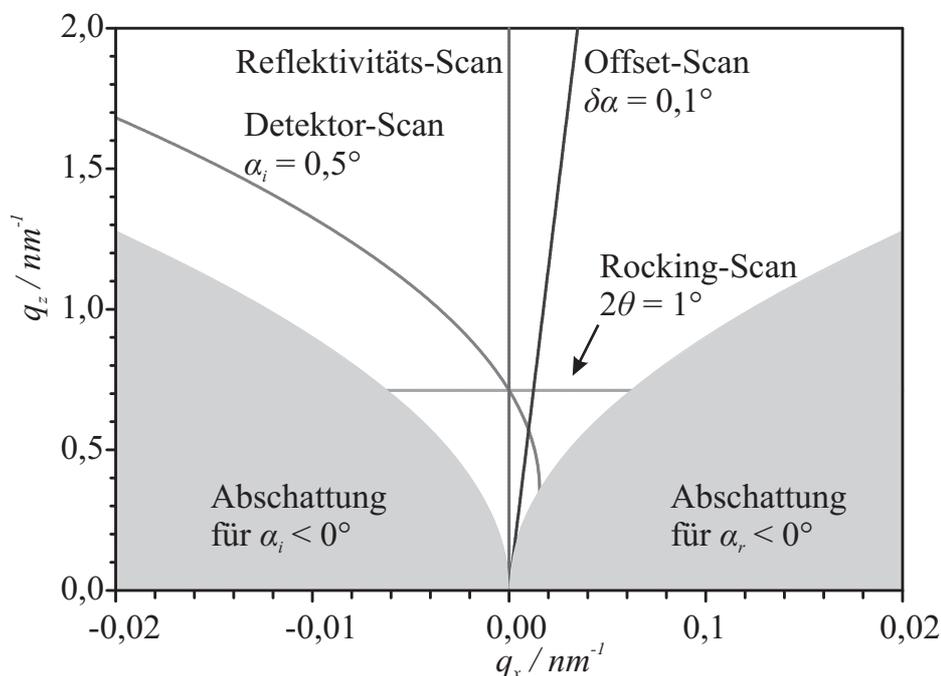


Abbildung B.1: In der q_x - q_z -Ebene ergeben sich bei verschiedenen Streugeometrien unterschiedliche Schnitte. Die hier dargestellten Scan-Geometrien sind für die Cu- K_{α_1} Linie eingetragen.

Rocking-Scan Hier wird der Winkel 2θ zwischen Einfallswinkel α_i und Ausfallswinkel α_r konstant gehalten und die Probe um die Goniometerachse gedreht. Der Impulsübertrag ist in q_z -Richtung nahezu konstant, so dass dieser transversal diffuse Scan hauptsächlich Informationen über die laterale Struktur der Probe liefert.

Detektor-Scan Wird der Einfallswinkel α_i konstant gehalten und lediglich der Ausfallswinkel α_r variiert, wird ein parabolischer Schnitt im reziproken Raum beschrieben. Dieser radial diffuse Scan liefert folglich Informationen über die laterale Struktur und die vertikale Korrelation der Grenzflächen.

Da die Probe senkrecht zur Streuebene liegt, sind die Bereiche für $\alpha_i < 0$ und $\alpha_r < 0$ nicht erreichbar. Wird die Streuung auch in q_y betrachtet, lässt sich diese Einschränkung minimieren [Dos92].

B.2 Wachstumsmodelle

Um das Wachstum von Schichten und als Folge deren Oberflächenbeschaffenheit zu beschreiben, sind verschiedene Modelle eingeführt worden, die mittels Simulationen näher parametrisiert wurden [Fam90]. Als Grundgedanke wird vom quadratischen Mittel einer Höhenfluktuation

$$w(L,t) = \sqrt{\langle d^2 \rangle - \langle d \rangle^2} \quad (\text{B.1})$$

ausgegangen, wobei L die Probenfläche und d die Schichtdicke an einem Punkt auf dieser Fläche sind. In den Modellen wird angenommen, dass die Wachstumszeit t in die Höhenfluktuation $w(L,t) \propto t^\beta$ mit einem Potenzgesetz eingeht. Da $w(L,t)$ im Wesentlichen der Rauheit σ entspricht und die Schichtdicke d proportional zur Zeit t wächst, gibt

$$\sigma \propto d^\beta \quad (\text{B.2})$$

die Rauheit als Funktion der Schichtdicke wieder. Diese Überlegungen führen zu verschiedenen Potenzen β je nach verwendetem Modell und Simulationsdimension [Fam90] [Kar96]:

Zufällige Deposition Partikel fallen senkrecht zu L ein und verharren unbeweglich am (diskreten) Ort des Auftreffens. Sie stapeln sich zufällig im Sinne von einzelnen Säulen aufeinander und bilden so die Schicht. Da keine Korrelation zwischen den Säulen besteht, folgen ihre Höhen einer *Poisson-Verteilung* und es gilt entsprechend $\beta = 1/2$. Dieses Modell führt zu einem vollständig gefüllten Gefüge unterhalb der zerklüfteten Oberfläche.

Sedimentation Die Partikel fallen wie bei der zufälligen Deposition auf die Oberfläche, jedoch dürfen sie sich in einer definierten Distanz von der Säule auf der sie auftrafen diffus bewegen, bis sie auf einer Säule mit geringster Höhe ein unveränderlicher Teil der Schicht werden. Das führt zu einer Relaxation der Oberfläche und der Exponent wird in drei Dimensionen zu $\beta = 0$. Hier greift ein erweitertes Skalenverhalten $w(L,t) \approx L^\alpha f(t/L^{\alpha/\beta})$ mit $f(x) \approx x^\beta$ für $x \ll 1$ und $f(x) = \text{const}$ für $x \gg 1$. Wird $z = \alpha/\beta$ ersetzt und die *Langevin-Gleichung* gelöst, gilt $\beta = \alpha = 0$ und $z = 2$. Hier skaliert die Rauheit logarithmisch mit t und L . Für $d \ll L$ haben S. F. Edwards und D. R. Wilkinson $\sigma \propto \sqrt{\ln(d)}$ gefunden [Jul87].

Ballistische Deposition Bei der ballistischen Deposition fallen die Partikel ebenfalls zufällig senkrecht ein. Beim ersten Kontakt mit dem Substrat oder der Schicht verharren sie. Das kann auf dem obersten Partikel einer der Säulen sein oder an einem Partikel der Nächsten-Nachbar-Säulen. Simulationen ergeben asymptotisch einen Wert von $\beta \approx 0,21$. Dieses Modell wird ein Gefüge mit Vakanzen erzeugen.

Begrenztes „solid-on-solid“ Modell Hier liegt im Wesentlichen die zufällige Deposition vor, jedoch können Partikel nur dann einen Gitterplatz einnehmen, wenn die Höhendifferenz zu den Nächsten-Nachbarn nicht größer als ein definierter Wert wird. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, desorbiert der Partikel. Hier zeigen Simulationen einen Exponenten von $\beta \approx 0,24$. Das Gefüge ist ebenso wie die beiden Ersten dicht gepackt.

Experimentelle Ergebnisse bestätigen den Exponenten zwischen $\beta = 0,2$ und $\beta = 0,5$ (siehe z.B. [Ell96] [Rin07] [You93]).

B.3 Röntgenfluoreszenz unter streifendem Einfall

Um die Möglichkeit der Fluoreszenzanalyse im Vorfeld der Messungen mit der Doppel-Magnetron-Sputterzelle auszuloten, wurde ein Gold-Titanoxid-Schichtsystem auf einem Floatglas-Substrat hergestellt und ex-situ ohne monochromatisierten Primärstrahl vermessen. Die Schichtdicken, die aus den durchgeführten Reflektivitäts-Scans gewonnen wurden, belaufen sich auf $d_{Au} = 40,8 \text{ nm}$ und $d_{TiO_x} = 3,7 \text{ nm}$. Unter streifendem Einfall wurden an diesem System bei $\alpha_i = 0,2^\circ$, $\alpha_i = 0,5^\circ$ und $\alpha_i = 1,0^\circ$ und einer Röhrenspannung von 25 kV Fluoreszenzmessungen mit einem energiedispersivem Si-Detektor des Typs XR-100 und dem MCA-8000 Multi-Channel-Analyzer der Firma Amptek vorgenommen. Die in Abbildung B.2 dargestellten Spektren zeigen deutlich die Tiefensensitivität der Messungen. Für $\alpha_i = 0,2^\circ$ ist das Signal der nur ca. 4 nm dicken Ti-Schicht nahezu halb so intensiv wie das der darunterliegenden, ca. 40 nm dicken Goldschicht. Für $\alpha_i = 0,5^\circ$ ist die $Au_{L\alpha}$ -Linie bereits achtmal so stark ausgeprägt. Ebenso nehmen die Sn-Peaks des Floatglas-Substrats bei etwa $3,5 \text{ keV}$ mit zunehmendem Einfallswinkel an Intensität zu: Geschmolzenes Glas schwimmt auf einem Zinnbad und härtet auf diesem aus, so dass Floatglas in der Regel eine zinnbehaftete Oberfläche besitzt.

Die ausgeprägte $Cu_{K\alpha}$ -Linie resultiert aus elastischer *Bragg-Streuung* der Probe. Die ebenfalls erkennbaren Spektrallinien von Argon und Eisen sind auf die Einlagerung von Sputtergasatomen in die Titanoxid-Schicht bzw. auf die Edelstahlopti-

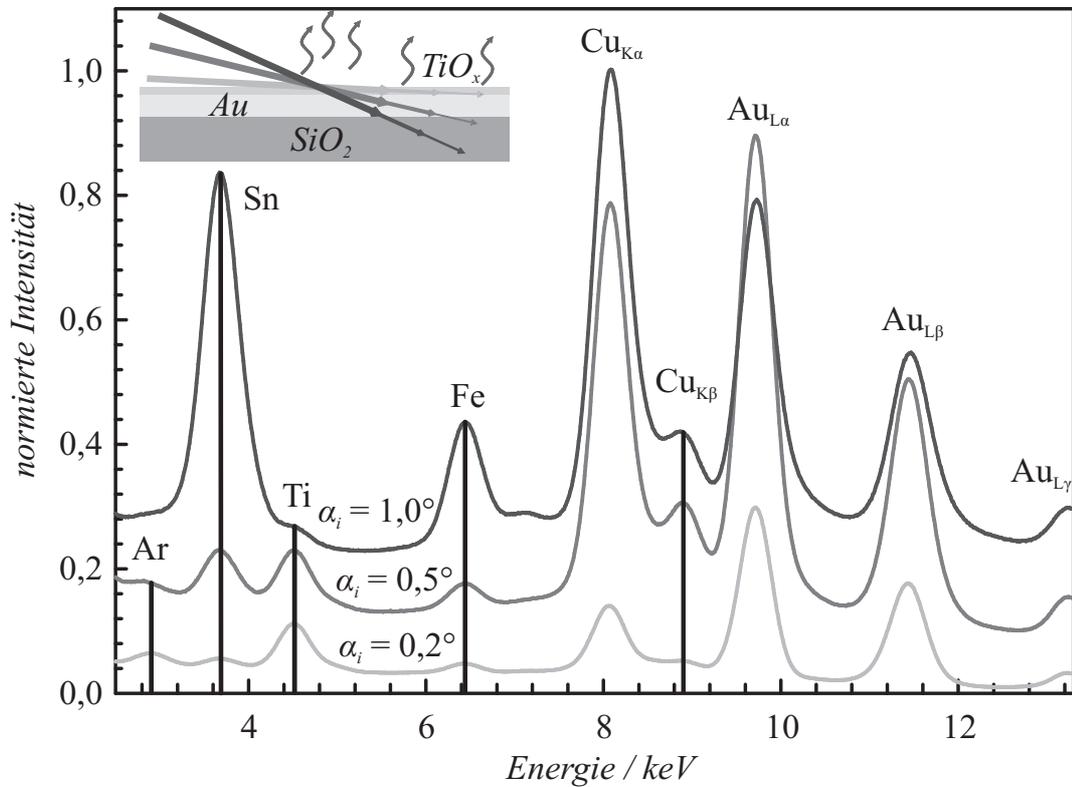


Abbildung B.2: Röntgenfluoreszenz unter streifendem Einfall; die drei energiedispersiven Messungen zeigen deutlich die Tiefensensitivität der Messgeometrien.

ken des Diffraktometers zurückzuführen. Öffensichtlich ist der verwendete Detektor empfindlich genug, um auch sehr schwache Signalintensitäten messen zu können. Da die Eindringtiefe des Primärstrahls mit zunehmendem Einfallswinkel entsprechend zunimmt, sind dem Substrat zuzuordnende Elemente dementsprechend nur bei größeren Winkeln nachweisbar, während die Intensitäten von nur an der Oberfläche der untersuchten Probe existierenden Elementen entsprechend kleiner werden. Bei dem hohen Einfallswinkel von $\alpha_i = 1,0^\circ$ dominiert das Sn-Signal aus dem Substrat das Spektrum. Aufgrund der externen Totalreflektion der Röntgenstrahlung unterhalb des kritischen Winkels sind die Fluoreszenzsignale tiefer liegender Schichten stark unterdrückt, so ist bei $\alpha_i = 0,5^\circ$ nur ein kleines Sn-Signal messbar, da dieser Winkel noch im Bereich der Totalreflektion der Goldschicht liegt, während für $\alpha_i = 0,2^\circ$ fast kein Sn-Signal detektierbar ist, da hier sowohl an TiO_x als auch an Au der kritische Winkel unterschritten ist.

Wird jedoch der Primärstrahl auf die Cu_{K α} -Linie monochromatisiert, wie es bei allen Messungen mit dem vorgestellten Setup der Fall war, wird der detektier-

bare Fluoreszenzbereich auf etwa $2,8\text{ keV}$ bis 8 keV eingeschränkt — das untere Limit ergibt sich aus der Absorption niederenergetischer Photonen in Luft bzw dem Röntgenfenster der Sputterzelle. Daraus folgt, dass lediglich *K*-Linien von Argon bis Kobalt und *L*-Linien von Rhodium bis Dysprosium gemessen bzw. angeregt werden können. Dieser Bereich ließe sich im Rahmen eines vollständig automatisierten Experiments durch Verwendung einer Molybdän- oder Silber-Anode mit entsprechenden Röntgenoptiken deutlich erweitern.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Wirkungsquerschnitte im harten Röntgenbereich	6
1.2	Klassische Beschreibung der Röntgenstreuung	8
1.3	Dispersionskorrekturen	11
1.4	Das <i>Snellius'sche Brechungsgesetz</i> und der kritische Winkel	14
1.5	<i>Fresnel-Reflektivität</i> und <i>-Transmittivität</i> und die Eindringtiefe	15
1.6	Reflektion an einer dünnen Schicht	17
1.7	<i>Kiessig-Oszillationen</i> einer dünnen Schicht	18
1.8	Definition der Notation beim <i>Parratt-Algorithmus</i>	19
1.9	Raue und graduelle Schichten	20
1.10	Brechungsindexprofil und Autokorrelations-Funktion	22
1.11	Streugeometrie bei der diffusen Streuung	23
1.12	Wellenvektoren in der DWBA	25
1.13	<i>Bragg-Bedingung</i>	29
1.14	<i>Ewald-Konstruktion</i>	30
1.15	Feinstruktur des <i>Bragg-Reflexes</i> einer dünnen Schicht	31
1.16	Asymmetrische <i>Bragg-Geometrie</i>	32
1.17	Schematische Darstellung einer Sputterzelle	34
1.18	<i>Paschen-Kurven</i>	35
1.19	Übergangszonen zwischen Schicht und Substrat	42
1.20	Zonenmodell	43
2.1	Foto der Sputterkammer von W. Matz und Kollegen	46
2.2	Das Philips X'Pert PRO Diffraktometer	48
2.3	Aufbau eines in-situ Beugungsexperiments	49
2.4	Aufbau eines weiteren in-situ Experiments	50

2.5	Konstruktionsansicht der Sputterzelle	53
2.6	Detailansicht der Sputterköpfe	54
2.7	Der Probenhalter	55
2.8	Setup der Sputterzelle	57
2.9	Pneumatikplan des Setups	58
3.1	Reflektivitätskurven unter Verwendung verschiedener Hardwarekonfigurationen	61
3.2	Justage des Diffraktometers	63
3.3	Ergebnisse der Justage	64
3.4	Reproduzierbarkeit der Probenablage	65
3.5	Reflektivitätskurven der Si(111)-Substrate	67
3.6	Reflektivitätskurven der ersten getemperten Goldschicht	69
3.7	Diffraktometriedaten der ersten getemperten Goldschicht	70
3.8	Hochaufgelöste Diffraktogramme der Au(111)-Peaks	72
3.9	Fits der Beugungspeaks	74
3.10	Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten	75
3.11	Winkelverschiebung in der asymmetrischen <i>Bragg-Geometrie</i>	76
3.12	Reziproke Karte der getemperten Goldschicht	78
3.13	Reflektivitätskurven der ersten getemperten Goldschicht	79
3.14	Diffraktometriedaten der zweiten getemperten Goldschicht	81
3.15	Hochaufgelöste Diffraktogramme der (111)-Peaks	83
3.16	Vergleich vor und nach dem Tempern einer SnN-Schicht	86
3.17	Reflektivitätskurven einer Serie von Zinnnitrid-Schichten	88
3.18	Rocking-Scans einer Serie von Zinnnitrid-Schichten	89
3.19	Strukturmodelle für eine binäre Verbindung	90
3.20	Diffraktogramme einer dicken Zinnnitrid-Schicht	93
3.21	Reflektivitätskurven des Gold-Zinnnitrid-Schichtsystems	95
3.22	Rocking-Scans des Gold-Zinnnitrid-Schichtsystems	97
3.23	Reziproke Karte des Gold-Zinnnitrid-Schichtsystems	98
3.24	Reflektivitätskurven eines sukzessive gesputterten Fe-Al-Schichtsystems	100
3.25	Eine Reflektivitätskurve der Fe-Schicht	101
3.26	Skalenverhalten der Fe-Schicht	102

A.1	Grenzflächenrauheit in Abhängigkeit des <i>Hurst-Parameters</i> und der Korrelationslänge	110
A.2	Korrelation von Schichtsystemen	111
B.1	Streugeometrien im reziproken Raum	114
B.2	Röntgenfluoreszenz unter streifendem Einfall	117

Tabellenverzeichnis

1.1	Analytische Fortsetzungen und zugehörige Streuvektoren	26
3.1	Parameter der ersten getemperten Goldschicht	68
3.2	Beugungsintensitäten der ersten getemperten Goldschicht	71
3.3	Gitterparameter der getemperten Goldschicht	74
3.4	Vergleich der Brechungsindizes	77
3.5	Parameter der warm gesputterten Goldschicht	80
3.6	Beugungsintensitäten der zweiten getemperten Goldschicht	82
3.7	Gitterparameter der getemperten Goldschicht	84
3.8	Vergleich der Brechungsindizes	84
3.9	Schichtparameter der Serie von Zinnnitrid-Schichten	87
3.10	Schichtparameter des Gold-Zinnnitrid-Schichtsystems	96
3.11	Vergleich der Parameter der diffusen Streuungen	96
A.1	Klasseneinteilung der Kristalle	108

Literaturverzeichnis

- [Alm61] O. Almén, G. Bruce; *Collection and sputtering experiments with noble gas ions*, Nucl. Instr. Meth. **11**, 257 (1961)
- [Als01] J. Als-Nielsen, D. McMorrow; *Elements of Modern X-ray Physics*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2001)
- [Ash01] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin; *Festkörperphysik*, Oldenburg Wissenschaftsverlag GmbH, München (2001)
- [Ban04] S. Banerjee, S. Ferrari, D. Chateigner, A. Gibaud; *Recent advances in characterization of ultra-thin films using specular X-ray reflectivity technique*, Thin Solid Films **450**, 23 (2004)
- [Bir46] L. S. Birks, H. Friedman; *Particle Size Determination from X-Ray Line Broadening*, J. Appl. Phys. **17**, 687 (1946)
- [Boe94] D. K. G. de Boer; *Influence of the roughness profile on the specular reflectivity of x rays and neutrons*, Phys. Rev. B **49**, 5817 (1994)
- [Boe94a] D. K. G. de Boer, A. J. G. Leenaers, W. W. van den Hoogenhof; *Influence of roughness profile on reflectivity and angle-dependent X-ray fluorescence*, J. Phys. III France **4**, 1559 (1994)
- [Boe95] D. K. G. de Boer, A. J. G. Leenaers, W. W. van den Hoogenhof; *Glancing-Incidence X-Ray Analysis of Thin-Layered Materials: a Review*, X-Ray Spectrometry **24**, 91 (1995)
- [Boe95a] D. K. G. de Boer; *X-ray reflection and transmission by rough surfaces*, Phys. Rev. B **51**, 5297 (1995)
- [Boe96] D. K. G. de Boer; *X-ray scattering and x-ray fluorescence from materials with rough interfaces*, Phys. Rev. B **53**, 6048 (1996)

- [Bri83] D. Briggs; *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (1983)
- [Bri94] F. Bridou; *Curvature effect in grazing X-ray reflectometry*, J. Phys. III France **4**, 1513 (1994)
- [Bri94a] F. Bridou, B. Pardo; *Use of Fourier transform in grazing X-ray reflectometry*, J. Phys. III France **4**, 1523 (1994)
- [Bru04] K. Bruder; *In situ Untersuchungen der Präparation von Sputterschichten mit Röntgenmethoden*, Diplomarbeit WU D 04-01, Bergische Universität, Wuppertal (2004)
- [Bun94] R. F. Bunshah; *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, Noyes Publications, Park Ridge (1994)
- [Cha03] A. M. Chaplanov, M. I. Markevich; *Recrystallation Behavior of Thin Metal Films during Isothermal and Pulsed Annealing*, Inorganic Materials **39**, 257 (2003)
- [Com35] A. H. Compton, S. K. Allison; *X-Rays in Theory and Experiment* (second edition), D. Van Nostrand Company, New York (1935)
- [Cre85] D. Creagh; *Theoretical and Experimental Techniques for the Determination of X-ray Anomalous Dispersion Corrections*, Aust. J. Phys. **38**, 371 (1985)
- [Cro62] P. Croce, G. Devant, M. Gandis, A. Marraud; *Etudes de la structure de raies de diffraction des rayons X par des couches minces d'or*, Acta Cryst. **15**, 424 (1962)
- [Dai99] J. Daillant, A. Gibaud; *X-ray and neutron reflectivity: principles and applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1999)
- [Dai00] J. Daillant, M. Alba; *High-resolution x-ray scattering measurements: I. Surfaces*, Rep. Prog. Phys. **63**, 1725 (2000)
- [Dan98] A. D. Dane, A. Veldhuis, D. K. G. de Boer, A. J. G. Leenaers, L. M. C. Buydens; *Application of genetic algorithms for characterization of thin film layered materials by glancing incidence X-ray reflectometry*, Physica B **98**, 254 (1998)

- [Dos92] H. Dosch; *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1992)
- [Dur04] O. Durand; *Characterization of multilayered materials for optoelectronic components by high-resolution X-ray diffractometry and reflectometry: contribution of numerical treatments*, *Thin Solid Films* **450**, 51 (2004)
- [Eis07] C. Eisenmenger-Sittner; *Technologie Dünner Schichten*, http://www.ifp.tuwien.ac.at/forschung/duenne_schichten/german/index_g.htm (2007)
- [Ell96] W. C. Elliot, P. F. Miceli, T. Tse, P. W. Stephens; *Orientation dependence of homoepitaxy: an in situ X-ray scattering study of Ag*, *Physica B* **221**, 65 (1996)
- [Ell01] K. Ellmer, R. Mientus, V. Weiß, H. Rossner; *Setup for in situ X-ray diffraction studies of thin film growth by magnetron sputtering*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **467-468**, 1041 (2001)
- [Ell03] K. Ellmer, R. Mientus, V. Weiß, H. Rossner; *In situ energy-dispersive x-ray diffraction system for time-resolved thin-film growth studies*, *Meas. Sci. Technol.* **14**, 336 (2003)
- [Fam90] F. Family; *Dynamic scaling and phase transitions in interface growth*, *Physica A* **168**, 561 (1990)
- [Fer95] S. Ferrer, F. Comin; *Surface diffraction Beamline at ESRF*, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1674 (1995)
- [Few94] P. F. Fewster; *Thin layer diffraction*, *J. Phys. III France* **4**, 1533 (1994)
- [Few96] P. F. Fewster; *X-ray analysis of thin films and multilayers*, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1339 (1996)
- [Fey01] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands; *Feynman Vorlesungen über Physik — Band II: Elektromagnetismus und Struktur der Materie* (3. Auflage), Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München (2001)
- [Fis82] W. Fischer, P. Wißmann; *Determination of surface roughness from x-ray diffraction measurements on thin films*, *Appl. Surf. Sci.* **11**, 109 (1982)
- [Fra06] R. Frahm; *Vorlesung Festkörperphysik*, Bergische Universität, Wuppertal (2006)

- [Glo95] D. A. Glockner; *Handbook of thin films process technology*, Institute of physics publishing, Bristol and Philadelphia (1995)
- [Gra03] L. Grave de Peralta, H. Temkin; *Improved Fourier Method of thickness determination by x-ray reflectivity*, J. Appl. Phys. **93**, 1974 (2003)
- [Hae87] R. Heafer; *Oberflächen- und Dünnschichttechnologie* Band 1, Springer Verlag, Berlin (1987)
- [Häu84] K. Häupl, P. Wißmann; *Quantitative Analysis of the Investigation of Interference Fringes of X-Ray Diffraction Line Profiles*, Z. Naturforsch. **39a**, 481 (1984)
- [Häu86] K. Häupl, M. Lang, P. Wissmann; *X-Ray Diffraction Investigations on Ultra-thin Gold Films*, Surface and Interface Analysis **9**, 27 (1986)
- [Hec94] D. Hecht, D. Stark; *Electrical and structural properties of thin gold films on glass substrates*, Thin Solid Films **238**, 258 (1994)
- [Hen93] B. L. Henke, E. M. Gullikson, J.C. Davis; *X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92*, Atomic Data and Nuclear Data Tables **54**, 181 (1993)
- [Hol93] V. Holý, J. Kuběna, I. Ohlídal, K. Lischka, W. Plotz; *X-ray reflection from rough layered systems*, Phys. Rev. B **47**, 15896 (1993)
- [Hol94] V. Holý, T. Baumbach; *Nonspecular x-ray reflection from rough multilayers*, Phys. Rev. B **49**, 10668 (1994)
- [Hol99] V. Holý, U. Pietsch, T. Baumbach; *High Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1999)
- [Hot98] I. Hotový, J. Huran, J. Janik, A. P. Kobzev; *Deposition and properties of nickel oxide films produced by DC reactive magnetron sputtering*, Vacuum **51**, 157 (1998)
- [Ino98] Y. Inoue, M. Nomiya, O. Takai; *Physical properties of reactive sputtered tin-nitride thin films*, Vacuum **51**, 673 (1998)
- [Jac90] U. Jacob, J. Vancea, H. Hoffmann; *Surface-roughness contributions to the electrical resistivity of polycrystalline metal films*, Phys. Rev. B **41**, 11852 (1990)

- [Jac06] J. D. Jackson; *Klassische Elektrodynamik* (4. Auflage), Walter de Gruyter, Berlin (2006)
- [Jam62] R. W. James; *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, Ox Bow Press, Woodbridge (1962)
- [Jul87] R. Jullien, P. Meakin; *Simple Three-Dimensional Models for Ballistic Deposition with Restructuring*, Erophys. Lett. **4**, 1385 (1987)
- [Kal27] H. Kallmann, H. Mark; *Über die Dispersion und Streuung von Röntgenstrahlung*, Ann. d. Phys. **82**, 585 (1927)
- [Kar96] M. Kardar; *Dynamic scaling phenomena in growth processes*, Physica B **221**, 60 (1996)
- [Kar07] M. Karolewski; *Simulation of Atomic Collisions in Solids*, <http://www.geocities.com/karolewski/simkit.htm> (2007)
- [Kei05] P. Keil; *Neue Methoden oberflächenempfindlicher Röntgenabsorptionsspektroskopie bei streifendem Einfall*, Cuvillier Verlag, Göttingen (2005)
- [Kei05a] P. Keil, D. Lützenkirchen-Heccht, R. Frahm; *Grazing incidence XAFS under non-specular conditions*, Physica B **357**, 1 (2005)
- [Kie31] H. Kiessig; *Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten*, Ann. d. Phys. **7**, 769 (1931)
- [Kla94] J. G. E. Klappe, P. F. Fewster; *Fitting of rocking curves from ion-implanted semiconductors*, J. Appl. Cryst. **27**, 103 (1994)
- [Klu74] H. P. Klug, L. E. Alexander; *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York (1974)
- [Kon88] D. C. Konigsberger, R. Prins; *X-Ray Absorption*, John Wiley & Sons, New York (1988)
- [Kra26] H. A. Kramers; *Some remarks on the theory of absorption and refraction of x-rays*, Nature **117**, 775 (1926)
- [Kro26] R. de L. Kronig; *On the theory of dispersion of x-rays*, J. Opt. Soc. Am. **12**, 547 (1926)

- [Kro28] R. de L. Kronig, H. A. Kramers; *Zur Theorie der Absorption und Dispersion in den Röntgenspektren*, Zeit. f. Phys. A **48**, 174 (1928)
- [Krü91] K. -D. Krüger, D. Stark; *Diffusion processes on thin metal films: Migration of single silver adatoms on silver (111) - terraces*, Le Vide, les Couches Minces - Supplément au n° **259**, 77 (1991)
- [Lan91] H. Lange, G. Wötting, G. Winter; *Siliziumnitrid – vom Pulver zum keramischen Werkstoff*, Angew. Chemie **103**, 1606 (1991)
- [LBNL01] A. C. Thompson, D. Vaughan; *X-ray data booklet* (Second edition), Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley (2001)
- [Lee97] A. J. G. Leenaers, J. J. A. M. Vrakking, D. K. G. de Boer; *Glancing incidence X-ray analysis: more than just reflectivity!*, Spectrochimica Acta B **52**, 805 (1997)
- [Lee00] A. van der Lee; *Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment and applications*, Solid State Sci. **2**, 257 (2000)
- [Lee02] S. L. Lee, D. Windover, T.-M. Lu, M. Audino; *In situ phase evolution study in magnetron sputtered tantalum films*, Thin Solid Films **420-421**, 287 (2002)
- [Len92] B. Lengeler; *Röntgenreflexion und diffuse Streuung an Grenzflächen*, Forschungszentrum Jülich GmbH, 23. IFF-Ferienkurs (1992)
- [Lie35] J. A. M. van Liempt; *Die Berechnung der Auflockerungswärme der Metalle aus Rekrystallisationsdaten*, Z. Phys. **96**, 534 (1935)
- [Lüt01] D. Lützenkirchen-Hecht, N. Scotti, H. Jacobs, R. Frahm; *XAFS investigations of tin nitrides*, J. Synchrotron Rad. **8**, 698 (2001)
- [Lüt05] D. Lützenkirchen-Hecht, K. Bruder, U. Haake, P. Keil, C. Markert, C. Ringpfeil, R. Frahm; *Miniaturized multipurpose cell for in situ investigation of sputtered thin films with x-ray techniques*, Rev. Sci. Instrum **76**, 073905 (2005)
- [Lüt05a] D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm; *Structure of reactively sputter deposited tin-nitride thin films: A combined X-ray photoelectron spectroscopy, in situ X-ray reflectivity and X-ray absorption spectroscopy study*, Thin Solid Films **493**, 67 (2005)

- [Lüt06] D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm; *Time-Resolved in situ investigations of reactive sputtering processes by grazing incidence X-ray absorption spectroscopy*, Surf. Sci. **600**, 4380 (2006)
- [Man91] B. B. Mandelbrot; *Die fraktale Geometrie der Natur*, Birkhäuser, Basel (1991)
- [Mar91] C. Marlière, D. Renard, J. P. Chauvineau; *Study of interface roughness and crystallographic structure of Au/Co/Au sandwiches*, Thin Solid Films **201**, 317 (1991)
- [Mar95] T. Maruyama, T. Morishita; *Tin nitride films prepared by radio-frequency reactive sputtering*, J. Appl. Phys. **77**, 6641 (1995)
- [Mar96] T. Maruyama, T. Morishita; *Copper nitride and tin nitride thin films for write-once optical recording media*, Appl. Phys. Lett. **69**, 890 (1996)
- [Mar03] C. Markert; *Rasterkraftmikroskopische Untersuchung dünner Goldschichten*, Diplomarbeit, Bergische Universität, Wuppertal (2003)
- [Mar06] C. Markert, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm; *Structural and electrical properties of thin d.c. magnetron-sputtered gold films deposited on float glass*, Surf. Interface Anal. **38**, 715 (2006)
- [Mat01] W. Matz, N. Schell, W. Neumann, J. Böttiger, J. Chevallier; *A two magnetron sputter deposition chamber for in situ observation of thin film growth by synchrotron radiation scattering*, Rev. Sci. Inst. **72**, 3344 (2001)
- [May03] C. Mayer, V. Matyushin, G. Bauer, A. Leitner, F. Aussenegg, T. Schalkhammer; *Robust nano cluster layers for structural amplified fluorescence biochips*, Rev. Adv. Mat. Sci. **5**, 53 (2003)
- [Mey91] K. Meyberg, P. Vachenauer; *Höhere Mathematik 2*, Springer-Verlag, Berlin (1991)
- [Nev75] L. Nénot, P. Croce; *Sur l'étude des couches superficielles monoatomiques par réflexion 'rasante' (spéculaire ou diffuse) de rayons X, par la méthode de l'empilement 'sandwich'*, J. Appl. Crystallogr. **8**, 304 (1975)
- [Nev80] L. Nénot, P. Croce; *Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l'étude du polissage de quelques verres silicates*, Rev. Phys. Appl. **15**, 761 (1980)

- [Nit96] V. Nitz, M. Tolan, J.-P. Schlomka, O. H. Seeck, J. Stettner, W. Pree, M. Stelzle, E. Sackmann; *Correlations in the interface structure of Langmuir-Blodgett films observed by x-ray scattering*, Phys Rev. B **54**, 5038 (1996)
- [Ohr92] M. Ohring; *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press inc, San Diego (1992)
- [Pak96] M. Pakala, R. Y. Lin; *Reactive sputter deposition of chromium nitride coatings*, Surf. Coat. Technol. **81**, 233 (1996)
- [Pal93] G. Palasantzas, J. Krim; *Effect of the form of the height-height correlation funktion on the diffuse x-ray scattering from a self-affine surface*, Phys. Rev. B **48**, 2873 (1993)
- [Pal93a] G. Palasantzas; *Roughness spectrum and surface width of self-affine fractal surfaces via the K-correlation model*, Phys. Rev. B **48**, 14472 (1993)
- [Pal94] G. Palasantzas; *Finite-size effects on self-affine fractal surfaces due to domains*, Phys Rev. B **49**, 10544 (1994)
- [Pan04] PANalytical Software; *X'Pert Reflectivity*, PANalytical B.V., Almelo, Version 1.1 (2004)
- [Par54] L. G. Parratt, C. F. Hempstead; *Anomalous Dispersion and Scattering of X-Rays*, Phys. Rev. **94**, 1593 (1954)
- [Par54a] L. G. Parrett; *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*, Phys. Rev. **95**, 359 (1954)
- [Pat39] A. L. Patterson; *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination*, Phys. Rev. **56**, 978 (1939)
- [Pay92] A. P. Payne, B. m. Clemens, S. Brennan; *An apparatus for studying sputter deposition with x rays*, Rev. Sci. Instrum. **63**, 1147 (1992)
- [PCW00] W. Kraus, G. Nolze; *PowderCell für Windows*, <http://www.bam.de/de/service/publikationen/powder-cell.htm>, Version 2.3 (2000)
- [Ram64] C. E. Ramer, M. A. Narasimham, H. K. Reynolds, J. C. Allred; *Sputtering of Polycrystalline Copper and Silver by 30–170 keV Argon Ions*, J. Appl. Phys. **35**, 1673 (1964)

- [Rin07] C. Ringpfeil, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm; *In-Situ Investigations of Magnetron Sputtering Processes with Laboratory X-Ray Equipment*, Thin Solid Films **515**, 5597 (2007)
- [Rin07a] C. Ringpfeil, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm; *A magnetron sputter deposition chamber for in-situ investigation of multilayer film growth using a state of the art laboratory diffractometer*, Phys. Stat. Sol. (a) **204**, 2792 (2007)
- [San97] M. K. Sanyal, A. Datta, S. Benerjee, A. K. Srivastava, B. M. Arora, S. Kanakaraju, S. Mohan; *X-ray Reflectivity Study of Semiconductor Interfaces*, J. Synchrotron Rad. **4**, 185 (1997)
- [Sch64] R. L. Schwoebel; *Condensation of gold on gold single crystals*, Surf. Sci. **2**, 356 (1964)
- [Sch86] W. Schlemminger, D. Stark; *The influence of deposition temperature on the crystalline and electrical properties of thin silver films*, Thin Solid Films **137**, 49 (1986)
- [Sch87] W. Schlemminger, D. Stark; *The influence of deposition temperature on the electrical resistance of Cu films*, Surf. Sci. **189/190**, 1103 (1987)
- [Sch92] D. Schubert; *Surface scattering experiments with conduction electrons*, Springer Tracts in Modern Physics (1992)
- [Sch93] M. Schubert, G. Weber; *Quantentheorie: Grundlagen und Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg Berlin Oxford (1993)
- [Sch95] J.-P. Schlomka, M. Tolan, L. Schwalowsky, O.H. Seeck, J. Stettner, W. Press; *X-ray diffraction from Si/Ge layers: Diffuse scattering in the region of total external reflection*, Phys. Rev. B **51**, 2311 (1995)
- [Sch98] C. Schug, P. Lamparter, S. Steeb; *X-ray reflection and diffuse scattering from sputtered gold films*, Physica B **248**, 62 (1998)
- [Sch03] N. Schell, T. Jensen, J. H. Petersen, K. P. Andreasen, J. Böttiger, J. Chevallier; *The nanostructure evolution during and after magnetron deposition of Au films*, Thin Solid Films **441**, 96 (2003)
- [Sco99] N. Scotti; *Wege zum Zinn(IV)-nitrid*, Dissertation, Universität Dortmund (1999)

- [Sig69] P. Sigmund; *Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets*, Phys. Rev. **184**, 383 (1969)
- [Sin88] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley; *X-ray and neutron scattering from rough surfaces*, Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988)
- [Siv91] D. S. Sivia, W. A. Hamilton, G. S. Smith, T. P. Rieker, R. Pynn; *A novel experimental procedure for removing ambiguity from the interpretation of neutron and x-ray reflectivity measurements: "Speckle holography"*, J. Appl. Phys. **70**(2), 732 (1994)
- [Sta92] F. Stanglmeier, B. Lengeler, W. Weber; *Determination of the Dispersive Correction $f'(E)$ to the Atomic Form Factor from X-ray Reflection*, Acta. Cryst. A **48**, 626 (1992)
- [Ste96] S. A. Stepanov, E. A. Kondrashkina, M. Schmidbauer, R. Köhler, J.-U. Pfeiffer, T. Jach, A. Y. Souvorov; *Diffuse scattering from interface roughness in grazing-incidence x-ray diffraction*, Phys. Rev. B **54**, 8150 (1996)
- [Sti02] N. Stich, A. Gandhum, V. Matyushin, J. Raats, C. Mayer, Y. Alguel, T. Schalkhammer; *Phage Display Antibody-Based Proteomic Device Using Resonance-Enhanced Detection*, J. Nanosci. Nanotech. **2**, 1 (2002)
- [Sto97] K. Stoev, K. Sakurai; *Recent theoretical models in grazing incidence x-ray reflectometry*, The Rikagu Journal **14**, 22 (1997)
- [Sto99] K. Stoev, K. Sakurai; *Review on grazing incidence X-ray spectrometry and reflectometry*, Spectrochimica Acta B **54**, 41 (1999)
- [Str07] U. Stroth; *Materialien zu Vorlesungen der Plasmaphysik*, <http://www.ifp.uni-stuttgart.de/lehre/plasmaphys/plasma.html> (2007)
- [Tak03] N. Takahashi, K. Terada, T. Takahashi, T. Nakamura, W. Inami, Y. Kawata; *Optical Response of Tin Nitride Thin Films Prepared by Halide Chemical Vapor Deposition under Atmospheric Pressure*, J. Electron. Mater. **32**, 268 (2003)
- [Tar87] R. D. Tarey, R. S. Rastogi, K. L. Chopra; *Characterization of thin films by glancing incidence x-ray diffraction*, The Rikagu Journal **4**, 11 (1987)

- [Tho74] J. A. Thornton; *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*, J. Vac. Sci. Technol. **11**, 666 (1974)
- [Tho77] J. A. Thornton; *High rate thick film growth*, Ann. Rev. Mater. Sci. **7**, 239 (1977)
- [Tol99] M. Tolan; *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1999)
- [Ton89] M. F. Toney, S. Brennan; *Observation of the effect of refraction on x rays diffracted in a grazing-incidence asymmetric Bragg geometry*, Phys. Rev. B **39**, 7963 (1989)
- [Vin82] G. H. Vineyard; *Grazing-incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces*, Phys. Rev. B **26**, 4146 (1982)
- [Voo65] R. W. Vook, F. Witt; *Thermally Induced Strains in Evaporated Films*, J. Appl. Phys. **36**, 2169 (1965)
- [Vog97] H. Vogel; *Gerthsen Physik* (19. Auflage), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1997)
- [Voo66] R. W. Vook, F. Witt; *Quantitative, in situ, x-ray diffractometer investigations of evaporated Metal Films*, Proceed. Intern. Symp. Clausthal-Göttingen 1965, p. 188, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen (1966)
- [Wac98] A. Wachter, H. Hoerber; *Repetitorium Theoretische Physik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1998)
- [Wag06] M. Wagemaker, D. R. Simon, E. M. Kelder, J. Schoonman, C. Ringpfeil, U. Haake, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm and F. M. Mulder; *A Kinetic Two-Phase and Equilibrium Solid Solution in Spinel $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$* , Adv. Mater. **18**, 3169 (2006)
- [Wil96] S. M. Williams, S. Maglic, C. Thomas, C. T. Lin, M. J. Wagoner, R. P. H. Chang, J. B. Ketterson; *Growth and in situ x-ray characterization of $YBa_2Cu_3O_x/LaAlO_3$ superlattices*, Appl. Phys. Lett. **68**, 1485 (1996)
- [Wis82] P. Wißmann, H. Zitzmann; *Strukturuntersuchungen an aufgedampften Silberfilmen*, Vakuum-Technik **7**, 195 (1982)

- [Won94] C. W. Wong; *Mathematische Physik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1994)
- [Woi04] J. F. Woitok; *Application of X-ray scattering methods to the analysis of Si-based heterostructures*, Thin Solid Films **450**, 138 (2004)
- [Woi06] persönliche Korrespondenz mit J. F. Woitok; PANalytical B.V., Almelo (2006)
- [XOP07] ESRF, APS; X-ray Oriented Programs, <http://esrf.eu/computing/scientific/xop2.1/extensions.html>
- [Yon63] Y. Yoneda; *Anomalous Surface Reflection of X Rays*, Phys. Rev. **131**, 2010 (1963)
- [Yoo97] K. H. Yoon, J.-W. Choi, D.-H. Lee; *Characteristics of ZnO thin films deposited onto Al/Si substrates by r.f. magnetron sputtering*, Thin Solid Films **302**, 116 (1997)
- [You93] H. You, R. P. Chiarello, H. K. Kim, K. G. Vandervoort; *X-Ray Reflectivity and Scanning-Tunneling-Microscope Study of Kinetic Roughening of Sputter-Deposited Gold Films during Growth*, Phys. Rev. Lett. **70**, 2900 (1993)
- [You96] H. You, K. G. Huang, R. T. Kampwirth; *Off-specular reflectivity study of sputter-deposition of platinum during growth*, Physica B **221**, 77 (1996)
- [Zal04] Z. Zalevsky, D. Mendlovic; *Optical Superresolution*, Springer-Verlag, New York (2004)
- [Zhe91] J. Q. Zheng, M. C. Shih, X. K. Wang, S. Williams, P. Dutta, R. P. H. Chang, J. B. Ketterson; *A miniature x-ray compatible sputtering system for studying in situ high T_c thin film growth*, J. Vac. Sci. Technol. A **91**, 128 (1991)
- [Zho92] X.-L. Zhou, S.-H. Chen, G. P. Felcher; *Improved analytical formulas for x-ray and neutron reflection from surface films*, Phys. Rev. A **46**, 1839 (1992)
- [Zho94] X.-L. Zhou, L. He; *Weighted-superposition approximation for x-ray and neutron reflectance*, Phys. Rev. E **49**, 5354 (1994)

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Ronald Frahm für die Anregung zu dem Thema der Dissertation und für die Möglichkeit, sie in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen. Er unterstützte die Arbeit in ihrem Fortgang durch anregende Diskussionen und die Bereitstellung der erforderlichen Sachmittel und Geräte kontinuierlich und räumte mir viel Freiraum für die Bearbeitung des Themas ein.

Herrn Prof. Dr. Hartwin Bomsdorf danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und viele kritische und wertvolle Hinweise während der Anfertigung dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht, der diese Arbeit kontinuierlich begleitet hat und mit vielen Diskussionen, Anregungen und konstruktiver Kritik eine unschätzbare Aufgabe übernommen hat. Selbstverständlich danke ich auch allen anderen — auch ehemaligen — Mitgliedern der Arbeitsgruppe: Benjamin Bornmann, Katrin Bruder, Martin Brücher, Sascha Gertz, Bernd Griesebock, Ulrich Haake, Dr. Patrik Keil, Daniel Krämer, Christian Markert, Jan Stötzel, Ralph Wagner und Iwona Wüster, dass ich diese Arbeit in einem angenehmen und produktiven Arbeitsklima durchführen konnte.

Ich danke Herrn Manfred Balkow, Herrn Jörg Danz, Herrn Dr. Martin Fehrentz, Herrn Jürgen Görtelmeyer und Herrn Dr. Detlef Opper von der Firma PANalytical GmbH für zahlreiche organisatorische und technische Hilfestellungen bezüglich des Diffraktometers. Teile dieser Arbeit wurden durch die Firma PANalytical GmbH gefördert bzw. durch Sachmittel unterstützt. Weiterhin bin ich Herrn Dr. Martijn J. Fransen, Dr. Uli Riedl und Dr. Joachim Woitok von der Firma PANalytical B.V. für detaillierte Diskussionen über die Hard- und Software des Diffraktometers dankbar.

Die Si-Wafer für die Probensubstrate wurden freundlicherweise von der Firma Siltronic AG zur Verfügung gestellt.

Einen herzlichen Dank richte ich auch an Herrn Norbert Leisner für das Lektorat dieser Arbeit.

Ich danke meiner Mutter, dass ich heute nicht etwa Architekt bin.

