

## **7 IN SITU-EDXRD WÄHREND DES MAGNETRONSPUTTERNS**

### **7.1 IN SITU-RÖNTGENBEUGUNG**

Röntgenbeugungsmethoden werden in der Festkörperforschung standardmäßig zur Charakterisierung von kristallinen Materialien verwendet, um physikalische und chemische Fragestellungen hinsichtlich der Struktur zu lösen. Solche Fragen betreffen z.B. Zusammenhänge der Herstellung und der Eigenschaften von Pulvern, polykristallinen Schichten oder Nanopartikeln. Anwendungsgebiete der untersuchten Feststoffe finden sich in der Farbstoffindustrie, der Halbleitertechnologie, der Katalyse oder der Verwendung als optoelektronische bzw. magnetische Speichermedien. Die Lösung der untersuchten Probleme ist dabei allerdings meist begrenzt auf Fragen im stationären Zustand. Wachstumsmechanismen und andere Prozesse wie z.B. Katalysereaktionen können nur mit einer geringen Zeitauflösung untersucht werden, was häufig unzureichend ist, weil die zu untersuchenden Vorgänge zu schnell ablaufen. Eine Möglichkeit, die Zeitauflösung zu verbessern, ist es, die Präparation oder die Reaktion nach unterschiedlich langen Zeitintervallen abubrechen und die Produkte anschließend röntgenographisch zu analysieren. Dazu bedarf es einer sehr guten Reproduzierbarkeit der Prozeßparameter und geeigneter Methoden, die Produkte bis zur anschließenden Untersuchung zu konservieren. Zusätzlich kann das Abbrechen einer Reaktion z.B. durch Abschrecken von Reaktionsprodukten deren Struktur verändern und somit die Ergebnisse verfälschen kann. Metastabile Verbindungen sind so nur zum Teil einer Untersuchung zugänglich. Bei anderen Lösungsversuchen werden transportable Vakuumkammern benutzt, um die Probe zwischen Präparation und Charakterisierung nicht der Luftatmosphäre aussetzen zu müssen. Alle Lösungsansätze, die auf die Verwendung von ex situ-Untersuchungen setzen, beinhalten weiterhin das Problem, viele langwierige Messungen durchführen zu müssen, ohne entscheiden zu können, ob die zugrundegelegte Fragestellung mit der entsprechenden Methode überhaupt zufriedenstellend zu lösen ist.

Die Bereitstellung von Synchrotronstrahlungsquellen für Röntgenbeugungsuntersuchungen schuf die Voraussetzung für die Lösung dieser grundlegenden Schwierigkeiten. Ihre außerordentlich hohe Strahlungsintensität erlaubt insbesondere kurze Meßzeiten, d.h. eine hohe Zeitauflösung. Seitdem sind entsprechende Techniken entwickelt worden, um z.B. Phasenübergänge bei hohen Temperaturen und/oder hohen Drücken oder während chemischer Reaktionen<sup>[28]</sup> in situ zu untersuchen. Auch die

---

Untersuchung komplexer Materialien und Vorgänge, wie z.B. die Kontraktion biologischer Kollagen-Proben ist mit Synchrotronstrahlung in situ möglich geworden, um die mechanischen und strukturellen Eigenschaften dieses im menschlichen Körper allgegenwärtigen Gewebes besser zu verstehen<sup>[188]</sup>. Die Beobachtung des Schichtwachstum durch in situ-Beugungsmethoden mit Synchrotronstrahlung ist seit mindestens zehn Jahren etabliert<sup>[147,148,150,155,189-191]</sup> und ermöglichte neue Einblicke in Wachstumsprozesse, weil Beugung mit konventionellen Röntgenröhren bis dahin durch die serielle Datenaufnahme nur mit einer maximalen Zeitauflösung in Größenordnungen von einigen Minuten möglich war. Andere in situ-Schichtcharakterisierungen sind die Röntgenreflektometrie<sup>[190,192-196]</sup> mit Synchrotronstrahlung oder konventionellen Röntgenröhren, Elektronenbeugung<sup>[197]</sup> sowie die optischen Methoden wie Raman- und Infrarotspektroskopie und Ellipsometrie.

Die Methode der in situ-Röntgenbeugungsuntersuchung während der Abscheidung durch reaktives Magnetronspütern wurde deshalb gewählt, um den häufig beobachteten Texturumschlag beim Wachstum von dünnen Schichten aus Molybdän- bzw. Wolframsulfid besser zu verstehen.

## 7.2 EDXRD UND WDXRD

Soll das Wachstum von polykristallinen Schichten mittels Röntgenbeugung in situ untersucht werden, bieten sich prinzipiell zwei Methoden an. Die standardmäßige experimentelle Anordnung, die seit Jahrzehnten zur Identifizierung und Analyse polykristalliner Materialien dient, ist die winkeldispersive Röntgenbeugung in der symmetrischen Bragg-Brentano-Geometrie, bei der mit monochromatischer Röntgenstrahlung gearbeitet wird. Eine solche Anordnung kann bei geeignetem kleinem Versuchsaufbau und kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten sogar in handelsüblichen Röntgendiffraktometern zur in situ-Untersuchung von Prozessen oder Reaktionen benutzt werden und ist somit auch im Labor zugänglich<sup>[178]</sup>. Eine weitere wichtige Voraussetzung für die Bragg-Brentano-Geometrie ist allerdings eine ausreichende Strahlungsintensität der Röntgenquelle, um die zu untersuchende Reaktion, das zu untersuchende Schichtwachstum oder andere dynamische Vorgänge mit ausreichend kleinen Meßzeiten verfolgen zu können. Laufen die interessierenden Prozesse zu schnell ab, um mit konventionellen Röntgenröhren untersucht werden zu können, kann Synchrotronstrahlung mit ihrer extrem hohen Strahlungsintensität benutzt werden. Eine zweite Möglichkeit, schnelle Prozesse in Echtzeit zu analysieren, ist die Methode der energiedispersiven Röntgenbeugung<sup>[28]</sup>.

Die energiedispersive Röntgenbeugung (EDXRD) ist dadurch gekennzeichnet, daß Interferenzen durch polychromatische Röntgenstrahlung an den untersuchten Materialien erzeugt werden und die Interferenzspektren simultan bei einem oder wenigen Beugungswinkeln gemessen werden<sup>[198]</sup>. Im Gegensatz dazu wird winkeldispersive Röntgenbeugung (WDXRD) im allgemeinen bei einer Wellenlänge und durch die Bewegung des Röntgendetektors über einen größeren Winkelbereich durchgeführt. Die Verwendung des Begriffs "Spektrum" für das Meßergebnis eines Beugungsexperimentes ist deshalb bei EDXRD zulässig, während bei winkelaufgelöster Beugung "Diffraktogramme" erhalten werden. Die EDXRD hat das winkeldispersiver Verfahren zwar nicht abgelöst, dennoch sollen die Vorteile im Folgenden zusammengefaßt werden:

- Kurze Meßzeiten und der vereinfachte Versuchsaufbau (Der Detektor und die Probe müssen nicht bewegt werden.) ermöglichen dynamische Untersuchungen bei unterschiedlichen experimentellen Parametern (Druck, Temperatur, etc.).
- Durch Messungen bei einem festen Beugungswinkel können zerstörungsfreie Untersuchungen ausgedehnter Probenoberflächen durchgeführt werden.
- Der Aufbau mit festem Beugungswinkel benötigt nur zwei röntgendurchlässige (Eintritts- und Austritts-) Fenster, die entsprechend schmal sein können.
- Durch den Einsatz eines Halbleiterdetektors wird das Spektrum simultan über den gewünschten Energiebereich aufgenommen.

Bei Beobachtung von Abscheideprozessen erlaubt das Auftreten von Fluoreszenzlinien gleichzeitig eine Schichtdickenkontrolle. Die energiedispersive Beugung wurde erstmals von Giessen und Gordon<sup>[199]</sup> für die schnelle strukturelle Analyse von Pulverproben benutzt. Einige Nachteile der Methode bestehen

- in der Notwendigkeit hoher Strahlungsintensität, weshalb EDXRD meist nur an Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführt wird.
- im geringeren Auflösungsvermögen im reziproken Gitter gegenüber der gewöhnlichen WDXRD.
- im Auftreten zusätzlicher Signale, der Escape-Signale. Sie können zu unerwünschten Überlagerungen mit anderen Beugungsreflexen führen.

Prinzipiell kann EDXRD mit Synchrotron- oder Bremsstrahlung (d.h. ist auch mit einer herkömmlichen Röntgenröhre) durchgeführt werden. Wird an einer Synchrotronstrahlungsquelle gearbeitet, sind meist Einschränkungen in der Geometrie oder des Platzangebots für das Experiment am entsprechenden Meßplatz zu berücksichtigen. Limitierend kann sich auch die Tragkraft des zur Probenjustierung notwendigen Goniometers auswirken.

Die grundlegende Gleichung für die energiedispersive Röntgenbeugung ist wie für den winkeldispersiven Aufbau das Bragg'sche Gesetz. In Einheiten der Energie wird sie wie in (7.1) formuliert<sup>[199]</sup>. Der Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  verhält sich umgekehrt proportional zur energetischen Signallage  $E_{hkl}$  sowie dem Sinus des festen Beugungswinkels  $\theta_0$ :

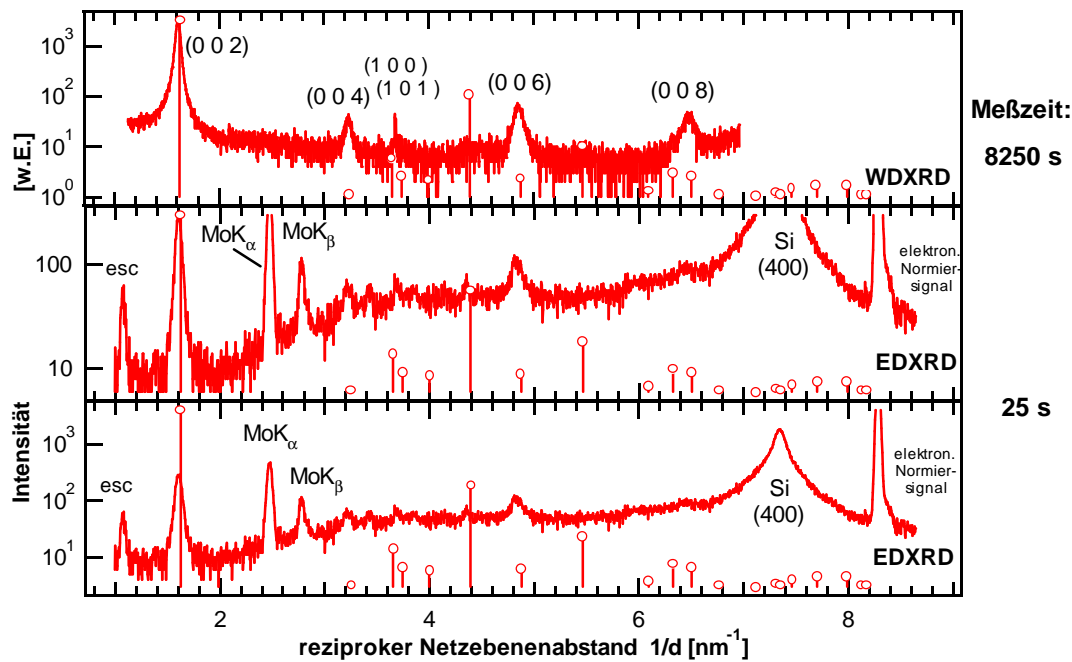


Abb. 7.1: Vergleich der winkeldispersiv (oben) und energiedispersiv (Mitte und unten mit verschiedenen Intensitätsmaßstäben) gemessenen Röntgenbeugungsdiagramme derselben  $\text{MoS}_x$ -Schicht auf oxidiertem Silizium in Einheiten des reziproken Netzebenenabstandes  $1/d$ . Zusätzlich zu den Beugungssignalen sind in der energiedispersiven Aufnahme die  $\text{MoK}_\alpha$ - und  $\text{MoK}_\beta$ -Fluoreszenzen, das escape-Signal der  $\text{MoK}_\alpha$ -Fluoreszenz und das elektronische Normiersignal zu erkennen, denen physikalisch keine reziproken Netzebenenabstände zugeordnet werden können. Die reziproken Netzebenenabstände der JCPDS-Datei 37-1492 für 2H- $\text{MoS}_2$  sind durch senkrechte Balken und Kreise ebenfalls eingezeichnet. Abscheidebedingungen:  $50 W_{\text{HF}}$  (13,56 MHz);  $p = 0,04$  mbar;  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$ ;  $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub}}$  = schwebend, Stöchiometrie  $\text{MoS}_{1,4}$ .

$$d_{\text{hkl}} [\text{nm}] = \frac{0,6199}{E_{\text{hkl}} [\text{keV}] \sin \theta_0} \quad (7.1)$$

Einen direkten Vergleich von winkeldispersiver und energiedispersiver Röntgenbeugung am konkreten Beispiel einer  $\text{MoS}_x$ -Schicht stellt Abb. 7.1 dar. Durch die Umrechnung der  $2\theta$ -Werte eines winkeldispersiven Diffraktogramms und der Energieskala eines energiedispersiven Spektrums derselben Schicht auf oxidiertem Silizium in reziproke Netzebenenabstände  $1/d$  [ $\text{nm}^{-1}$ ] können die beide Messungen übereinandergestellt werden. Die obere Kurve entspricht einer WDXRD-Messung von  $10^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ . Der (400)-Siliziumreflex liegt bei höheren  $2\theta$ -Werten und ist nicht gemessen worden, da seine hohe Intensität den Röntgendetektor übersteuert. Die mittlere und die untere Kurve sind zwei Darstellungen einer EDXRD-Messung mit unterschiedlichem Maßstab der Intensitätsskala. Das Escape-Signal bei  $1/d = 1,05 \text{ nm}^{-1}$ , die  $\text{MoK}_\alpha$ - und  $\text{MoK}_\beta$ -Fluoreszenzlinien und das elektronische Normiersignal entsprechen in dieser Darstellung keinen Beugungslinien, gehören aber zum vollständigen Spektrum. Der Silizium-(400)-Reflex ist sehr breit, da ein  $3^\circ$

fehlorientiertes Si (100)-Substrat verwendet wurde. Anzumerken ist, daß die Einheit des reziproken Netzebenenabstandes  $1/d$  [ $\text{nm}^{-1}$ ] mit der des  $q$ -Vektors im reziproken Raum übereinstimmt.

Das EDXRD-Spektrum zeichnet sich durch eine drastisch kürzere Meßzeit von nur 25 s aus. Die WDXRD-Messung wurde dagegen über etwa 2,5 h aufgenommen. Deutlich erkennbar ist der höhere Untergrund im EDXRD-Spektrum bei  $1/d > 2 \text{ nm}^{-1}$ , der durch die Intensitätsverteilung des primären Synchrotronstrahl hervorgerufen wird. Aus den EDXRD-Spektren ist insbesondere die Auswertung des (008)-Reflexes nur bei sehr großen Reflexintensitäten möglich gewesen.

### 7.3 SYNCHROTRONSTRAHLUNG

Synchrotronstrahlung entsteht bei der beschleunigten Bewegung von Elektronen oder Positronen, die sich mit nahezu Lichtgeschwindigkeit auf einer durch Dipolmagneten bestimmten Kreisbahn bewegen. Die Bahn der Teilchen ist dabei vertikal auf wenige Mikrometer beschränkt. Die Emission der Strahlung erfolgt tangential in Richtung der Teilchenbewegung nahezu exakt in der Ebene des Umlaufs, weshalb das Licht vollständig linear in dieser Ebene polarisiert ist. Um Ereignisse in zeitlichen Dimensionen atomarer Prozesse verfolgen zu können, werden die Teilchen zudem in Paketen auf ihre Bahn geschickt, so daß Synchrotronstrahlung in kurzen Pulsen abgegeben wird, deren Zeitstruktur je nach Anforderung solcher Experimente bestimmt werden kann<sup>[200]</sup>. Synchrotronstrahlung hat hinsichtlich vieler Eigenschaften Vorteile gegenüber der Strahlung konventioneller Röntgenröhren, welche sie zu einem vielseitigen Werkzeug machen. Insbesondere weist Synchrotronstrahlung hohe Intensität und gute Fokussierbarkeit auf, zusammenfassend als Brillanz bezeichnet. Die hohe Brillanz wird u.a. durch die starke Bündelung und das minimale Quellvolumen bestimmt<sup>[201]</sup>.

Das emittierte Spektrum beinhaltet nicht nur die Zyklotron-Frequenz  $\omega$ , sondern ein breites Frequenzspektrum bis zur Maximalfrequenz  $\omega_{\text{max}} = c \cdot \gamma^3 / R$  mit  $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ , wobei  $R$  der Bahnradius,  $v$  die Teilchengeschwindigkeit und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist<sup>[185]</sup>. Die Energieabhängigkeit der Intensitätsverteilung der in dieser Arbeit verwendeten Synchrotronstrahlung ist in Abb. 7.3 b dargestellt.

In situ-EDXRD-Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung wurden an den unterschiedlichsten Materialklassen durchgeführt. Dabei wurde z.B. die Wachstumsgeschwindigkeit einer KBr-Hochdruckphase bei Drücken von 2 GPa<sup>[175]</sup>, die Kristallisation von Schichtperovskiten während einer Festkörperreaktion bzw. aus der Schmelze bei jeweils 800°C<sup>[202]</sup> untersucht. Andere Arbeiten behandeln die Bildung von SnS<sub>2</sub>, Manganthioantimonat oder Zeolithen unter hydrothermalen Synthesebedingungen<sup>[27,176,203]</sup>, Lade- und Entladezyklen von Lithiuminterkalationsbatterien<sup>[204]</sup>, das Löschen von Zement im Autoklaven<sup>[205]</sup>, das Sulphurisieren von metallischen Cu/In-Schichten zu CuInS<sub>2</sub>-Solarzellenabsorbern in einer Schwefelatmosphäre<sup>[155,206]</sup> oder Schichtabscheidungen von ZnO und (In, Sn)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch reaktives Sputtern mit Sauerstoff<sup>[30,207,208]</sup>.

## 7.4 SYNCHROTRONSTRAHLUNGSQUELLE HASYLAB

Die Synchrotronstrahlungsquelle HASYLAB beim DESY in Hamburg liefert für etwa 40 Experimente Synchrotronstrahlung mit einem durchschnittlichen Positronenstrom von 100 mA und einer Energie von 4,5 GeV. Ursprünglich für die Elementarteilchenforschung gebaut und genutzt, wurde sie später parasitär und wird inzwischen ausschließlich als Quelle für reine Synchrotronstrahlungsexperimente benutzt. Der Speicherring DORIS von HASYLAB ist in Abb. 7.2 schematisch dargestellt.

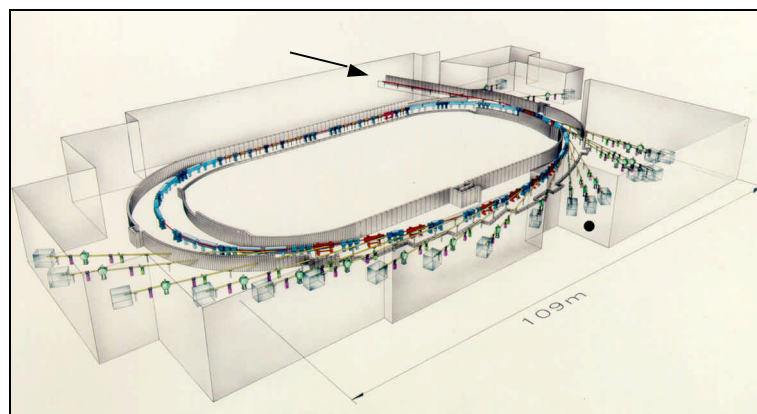


Abb. 7.2: Anordnung der Meßplätze am Speicherring DORIS der Synchrotronstrahlungsquelle HASYLAB (Bildquelle: DESY, Hamburg). Positronen werden aus einem Linearbeschleuniger injiziert (Pfeil) und durch Ablenkmagneten in eine Umlaufbahn gezwungen. Der Strahl F mit dem Meßplatz F3 ist mit einem Kreis (·) markiert.

Tabelle 7.1: Spezifikation des Speicherrings DORIS

Positronenenergie	4,45 GeV
Umfang des Speicherrings	289,2 m
Anzahl an Positronen-Paketen	2 oder 5
Energiestreuung des Positronenstrahl	0,11%
Krümmungsradius der Ablenkmagneten	12,1849 m
Magnetflußdichte der Ablenkmagneten	1,2182 T
Kritische Photonenenergie am Ablenkmagneten	16,04 keV

Tabelle 7.2: Charakteristik des Synchrotronstrahls F. Die Werte entsprechen unteren Grenzwerten für den Strahlteil F3, da er noch etwa 10 m vom Strahlteiler F entfernt liegt.

horizontale Strahlausdehnung [mm]	vertikale Strahlausdehnung [mm]	horizontale Strahldivergenz [mrad]	vertikale Strahldivergenz [mrad]
1,224	0,510	0,400	0,0238

Der benutzte Meßplatz F3 liegt an einem Ablenkmagneten mit den in Tabelle 7.1 angegebenen Spezifikationen<sup>[209]</sup>. Die Energie der verwendeten Synchrotronstrahlung betrug 6 - 60 keV. Das entspricht einem Wellenlängenbereich von 0,02 bis 0,2 nm. Die unteren Grenzen der Strahldimensionen sind Tabelle 7.2 zu entnehmen. Die Halbwertsbreite der tatsächlichen vertikalen Positronenstrahldivergenz beträgt 0,11 mrad.

Der Strahl hat beim Eintritt in die Bleihütte F3 einen Durchmesser von 300 µm, definiert durch eine feste Blende in der Wand. Danach folgen bewegliche Wolfram-Kollimatoren (C1, C2), die den Strahl auf bis zu 20 x 20 µm begrenzen können, und Schlitze (S1, S2), die die Comptonstreuung von der Sputterkammer verringern. Ein Huber-Goniometer ermöglicht Translation, Rotation und Verkippung der Probe. Es ist auf einer schweren Granitplatte positioniert. Die Genauigkeit der Translationsbewegung ist besser als 1 µm, die von Rotation und Verkippung 0,5 Milligrad. Das Goniometer kann mit etwa 80 kg belastet werden, was etwa der Masse der verwendeten Sputterkammer entspricht. Der Strahl wird, wo der Aufbau es ermöglicht, in heliumgespülten Messingrohren (Beam Pipes) geführt. (s. Abb. 7.3 a)

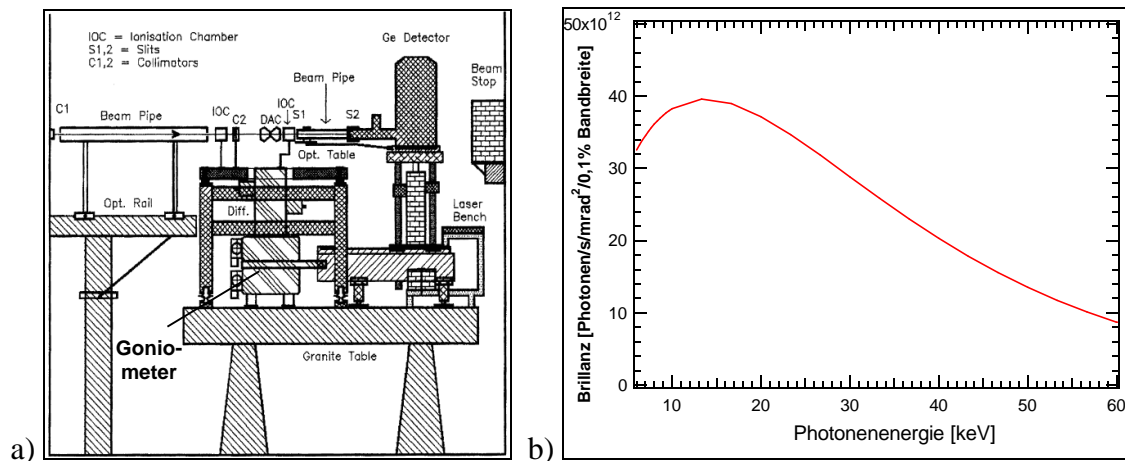


Abb. 7.3: a) Frontale Ansicht von Aufbau und Ausstattung des HASYLAB-Meßplatzes F3. An Stelle der eingezeichneten Diamantstempel für Hochdruckexperimente (DAC) wurde auf dem Goniometer eine Sputterkammer montiert. b) Intensitätsverteilung der Synchrotronstrahlung im Energiebereich von 6 bis 60 keV für in situ-EDXRD (nach <sup>[209]</sup>).

Die berechnete Intensitätsverteilung der Synchrotronstrahlung am Strahl F in Abhängigkeit von der Photonenergie im benutzten Meßbereich des Röntgendetektors ist in Abb. 7.3 b wiedergegeben. Die Brillanz hat etwa bei 13 keV ein Maximum und fällt bei höheren Photonenergien bis auf 22% des Maximalwertes ab. Diese Verteilung ist bei der absoluten Beurteilung von Röntgenbeugungsreflexintensitäten zu berücksichtigen. Intensitäten von Beugungssignalen, die durch Netzebenenscharen mit kleinen Abständen (kleine d-Werte) sind schwächer als die von Ebenenscharen mit großen Abständen, weil die Primärintensität des Synchrotronstrahls die gezeigte Charakteristik aufweist.

Der Meßplatz F3<sup>[209-211]</sup> wird vor allem für Untersuchungen der Struktur von Phasen und Phasenübergängen unter hohen Drücken (bis 2 Mbar) und extremen Temperaturen ( $8 < T < 4000$  K; z.B. <sup>[28,212]</sup>) aber auch für kinetische Analysen von chemischen Reaktionen (z.B. unter solvothermischen Bedingungen <sup>[27]</sup>) benutzt. Seine Ausstattung ermöglicht energiedispersive Röntgenbeugung in der horizontalen Ebene mit Beugungswinkeln  $0 < \theta_0 < 15^\circ$ .



## 7.5 DAS EDXRD-EXPERIMENT

### 7.5.1 EXPERIMENTELLER AUFBAU

Für die *in situ* - EDXRD-Untersuchungen des Schichtwachstums der Schichtgitterhalbleiter  $\text{MoS}_2$  und  $\text{WS}_2$ , wurde eine Sputteranlage am Strahlrohr F3 der Synchrotronstrahlungsquelle HASYLAB in Hamburg aufgebaut. Mit der Beugungsgeometrie, die in Abb. 7.4 gezeigt wird, konnte der Abscheideprozeß in Zeitintervallen von 10 - 30 s zeitaufgelöst verfolgt werden. Der Primärstrahl trifft auf die vertikal angeordnete Probe, wird an ihr gebeugt und anschließend mit dem Germanium-Detektor energiedispersiv analysiert. Man erhält Spektren, die zusätzlich zu den Beugungssignalen auch die Fluoreszenzlinien der beteiligten Elemente aufweisen, sofern sie im untersuchten Energiebereich von ca. 6 - 60 keV liegen. Das Beugungsmuster kann durch Wahl des Beugungswinkels  $\theta_0$  (etwa  $1^\circ - 7^\circ$ ) relativ zu den Fluoreszenzlinien so verschoben werden, daß störende Überlagerungen minimiert werden. Es zeigt bei dünnen Schichten meist nicht das Muster des Pulverdiffraktogramms, sondern das bevorzugte Auftreten von ausgewählten Reflexen und entsprechend das völlige Fehlen anderer Pulverreflexe. Der Primärstrahl und der gebeugte Strahl werden vor bzw. hinter der Kammer durch die Schlitze S0 bis S3 horizontal und vertikal begrenzt.

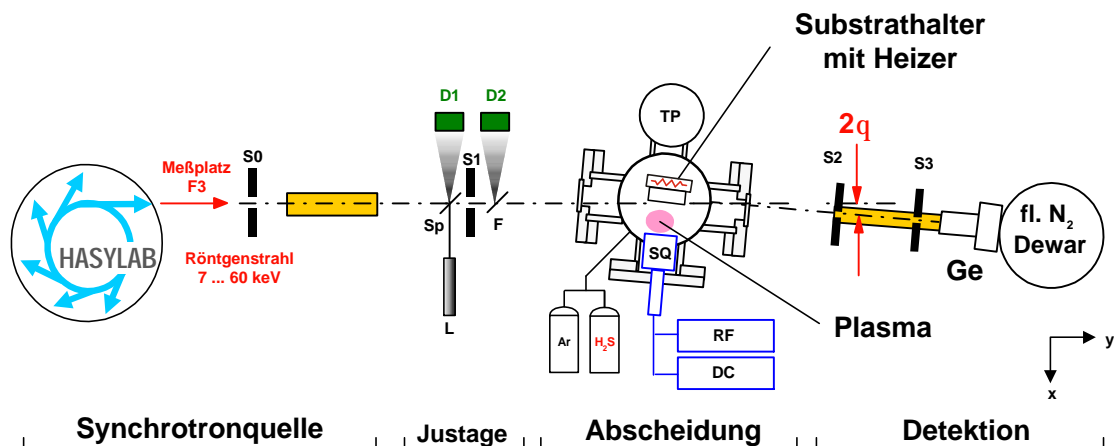


Abb. 7.4: Aufbau des *in situ* EDXRD-Experiments mit "weißer" Synchrotronstrahlung mit der Sputterkammer (mit Turbopumpe, TP, Magnetronsputterquelle, SQ, mit RF- oder DC-Netzteil)<sup>[34]</sup>. Mit Hilfe des Lasers (L) und des Spiegels (Sp, Si-Scheibe), die den Synchrotronstrahl simulieren, kann die gesamte Kammer mit der Probe schnell positioniert werden. Die Photodioden (D1,D2) dienen in Verbindung mit den Streufolien (Sp,F) zur Detektion der Primärstrahlintensität. Die Schlitze (S0-S3) dimensionieren den Primär- bzw. den gebeugten Strahl. Die Detektion erfolgt durch einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Germaniumdetektor (Ge).

Abb. 7.5 gibt den EDXRD-Aufbau am Meßplatz F3 des HASYLABs mit der Sputterkammer für die in situ-Untersuchung wieder. Der Synchrotronstrahl tritt von links in die Bleihütte und wird durch heliumgespülte Messingrohre bis nahe an die Sputterkammer geführt. Die Strahlgröße wurde in unseren Experimenten auf  $160\ \mu\text{m}$  vertikal und  $200\ \mu\text{m}$  horizontal eingestellt, so daß typische Zählraten von  $5000\ \text{s}^{-1}$  erzielt wurden, die einerseits die Totzeit des Detektor nicht zu hoch werden ließ und andererseits eine ausreichende Zählstatistik für die Spektren ermöglichte (Schlitze S1 bis S3 in Abb. 7.4). Durch ein Kaptonfolienfenster trifft der Strahl auf die Probe mit der wachsenden  $\text{MoS}_x$ - bzw.  $\text{WS}_x$ -Schicht. Links ist der weiße Dewar des Röntgendetektors zu erkennen, der den an der Probe gebeugten Röntgenstrahl registriert.

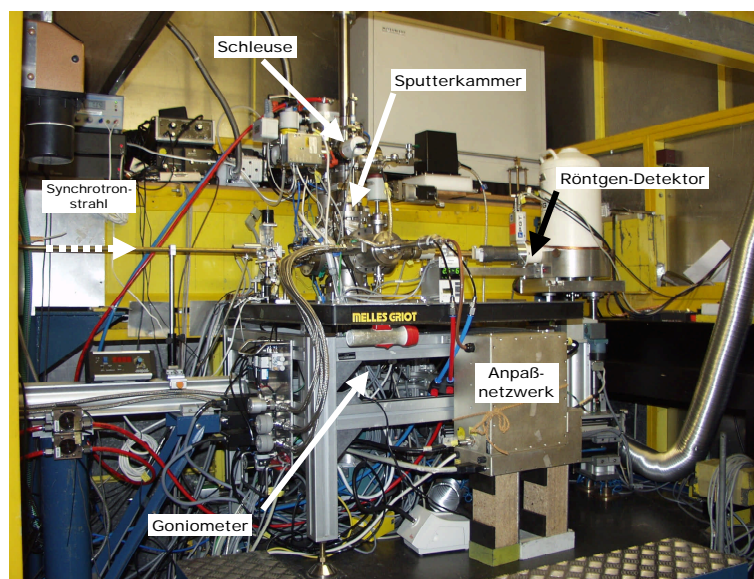


Abb. 7.5: Ansicht der Sputterkammer für in situ EDXRD-Messungen am Meßplatz F3 des HASYLABs.

## 7.5.2 AUSWERTEELEKTRONIK UND INTENSITÄTSNORMIERUNG

Die in einem Elektronen- oder Positronenspeicherring erzeugte Synchrotronstrahlung variiert in ihrer Intensität durch die regelmäßige Neuinjektion von Teilchenpaketen. Nach einer Injektion fällt die Intensität kontinuierlich ab, bedingt durch Stöße der gespeicherten Positronen mit dem Restgas im evakuierten Speicherring (typisches Speicherringvakuum:  $1 \cdot 10^{-9}$  -  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar). Je nach Stromstärke der injizierten Teilchen (80-120 mA) und Zustand des Vakuumsystems beträgt die Lebensdauer des Strahls am HASYLAB zwischen 10 und 25 Stunden. Um für die Aufnahme einer Serie von

EDXRD-Spektren jeweils eine konstante Strahlungsdosis zu gewährleisten, wurde eine Streufolie F in den primären Röntgenstrahl gestellt, die einen kleinen Teil der Primärstrahlung zur Photodiode D2 streut (s. Abb. 7.4). Der Photostrom der Diode D2 wird mit einem Strom-Frequenzwandler in ein 4 V-Signal (TTL-Signal; "Transistor-Transistor-Logik") transformiert, dessen Frequenz proportional zum Photostrom ist. Das TTL-Signal wird verstärkt und zum Meßsignal des Germanium-Detektors addiert (Abb. 7.6 a). Die Impulshöhen des Summensignal werden mit einem Vielkanalanalysator ermittelt. Rechnergesteuert läßt sich dann der Teil des Spektrums, der durch das Normiersignal erzeugt worden ist, integrieren und das gesamte Spektrum so lange akkumulieren, bis das Normiersignal eine festgelegte Größe erreicht hat. In Abhängigkeit von der abfallenden Primärintensität des Röntgenstrahls werden so pro Spektrum immer längere Aufnahmezeiten notwendig<sup>[34]</sup>. In Abb. 7.6 b ist diese Verlängerung der Meßzeit an einem Beispiel demonstriert. Von einer Probe wurden im stationären Zustand, d.h. ohne Abscheidung, über insgesamt 8 Stunden 266 Spektren intensitätsnormiert aufgenommen. Nach ca. 7,5 Stunden erfolgt für ein einziges Spektrum eine starke Vergrößerung der Meßzeit auf 450 s, weil zu diesem Zeitpunkt neue Positronen in den Speicherring injiziert wurden und der Synchrotronstrahl dazu abgeschaltet wird. Die Abschaltung dauerte etwa 370 s, so daß von der Photodiode D2 erst danach wieder ein Meßstrom zur Intensitätsnormierung registriert wird. Der Abfall der Aufnahmezeit von 130 s vor auf 80 s nach der Injektion wird durch die erhöhte Intensität der Synchrotronstrahlung verursacht.

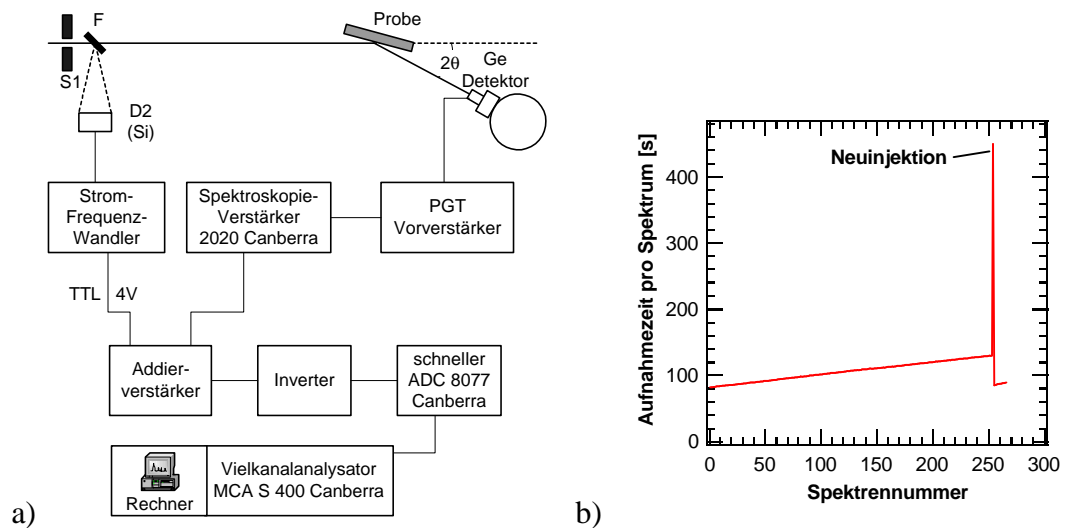


Abb. 7.6: a) Verwendete Auswerteelektronik der EDXRD-Experimente am HASYLAB-Strahl F3. Zum Beugungsspektrum des Detektors wurde ein elektronisches Signal addiert, dessen Fläche proportional zur primären Röntgenstrahlintensität ist und das zum Normieren auf konstante Strahlungsdosen benutzt wurde. b) Aufnahmezeit von 266 intensitätsnormierten Spektren einer Probe über eine Neuinjektion am Speicherring hinweg.

Abb. 7.7 zeigt das Prinzip der Dosisnormierung anhand einer EDXRD-Spektrenserie, die während des Magnetronsputters von einer  $WS_x$ -Schicht auf einem Si (111)-Substrat aufgenommen wurde. Die integrierte Intensität des elektronischen Normiersignals ist konstant, seine maximale Intensität schwankt über die gezeigten 70 Spektren nur minimal. Auch der breite (111)-Reflex des Siliziumsubstrats bei ca. 25 keV zeigt eine ausgezeichnete Stabilität, was belegt, daß sich das Substrat aufgrund thermischer Expansion relativ zum Röntgenstrahl nicht merklich bewegt. Die Breite des Substratreflexes rührt von der Wahl eines  $3^\circ$  fehlorientierten Siliziumsubstrates, die gewährleistet, daß der benutzten Röntgendetektor nicht durch eine sehr hohe Substratreflexintensität übersteuert wird. Die anderen Beugungs- und Fluoreszenzsignale gehören zur wachsenden  $WS_x$ -Schicht, die bei diesem Beispiel nur schlecht kristallisierte.

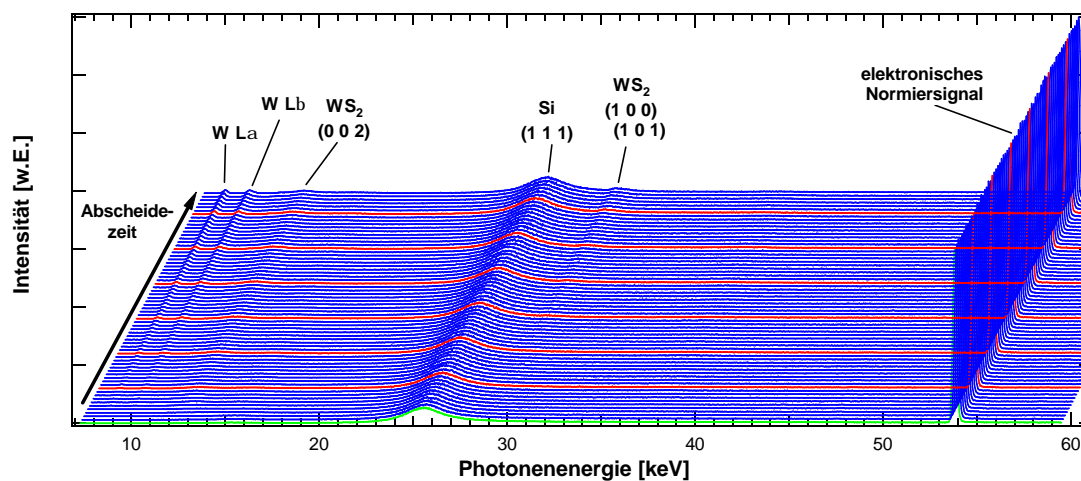


Abb. 7.7: Darstellung eines in situ-Experiments mit 65 EDXRD-Spektren, die während des reaktiven Magnetronsputters einer  $WS_x$ -Schicht auf einem Si (111)-Substrat gemessen wurden. Deutlich erkennbar ist das elektronische Normiersignal bei 55 keV. Die Intensität des Si (111)-Substratreflexes ist ebenfalls konstant. Die wachsende Schicht (in diesem Fall von schlechter Kristallinität) führt zu Beugungs- und Fluoreszenzsignalen, deren Intensitätsverläufe von den Abscheideparametern Sputterleistung, Sputterdruck, Substrattemperatur,  $H_2S$ -Partialdruck und Substratvorspannung abhängen. Die Meßzeit pro Spektrum betrug im Mittel 18,4 s.

### 7.5.3 JUSTAGE DER PROBE IM POLYCHROMATISCHEN RÖNTGENSTRAHL

Nach Montage der Sputterkammer auf dem Goniometer wurde zunächst ein kleiner Laser (L) benutzt, um die Kammer grob in die gewünschte Beugungsposition zu bringen (s. Abb. 7.4). Sein Licht wird durch einen Spiegel (Sp) in die Richtung des Synchrotronstrahls gelenkt und simuliert diesen zum sicheren Grobjustieren bei ausgeschaltetem Röntgenstrahl. Fällt das von einer eingebauten Probe gespiegelte Laserlicht exakt auf den Detektoreintrittsspalt, ist die Kammer in etwa für die Röntgenbeugungsexperimente in Position gebracht.

Das Substrat, auf dem eine Schicht mit Dicken  $\leq 5 \mu\text{m}$  abgeschieden werden soll, muß genau im Schnittpunkt von Primärröntgenstrahl und Detektorsichtstrahl positioniert werden. Abb. 7.8 zeigt die Notwendigkeit der genauen Positionierung des Substrates im Röntgenstrahl, die nach jedem Einschleusen eines neuen Substrates wiederholt werden muß. Am einfachsten wird dazu der Synchrotronstrahl benutzt, weshalb einkristalline Substrate ausgewählt wurden, die möglichst nur einen Beugungsreflex aufweisen, wie z.B. einkristalline Siliziumscheiben von etwa  $300 \mu\text{m}$  Dicke und die so das Schichtspektrum nicht überlagern (bevorzugt (100)-Silizium). Der Röntgenstrahl ist durch die Schlitze S0 und S1 auf  $50\text{-}200 \mu\text{m}$  Breite begrenzt. Der Schnittpunkt mit dem ebenfalls in dieser Größenordnung begrenzten "Sichtstrahl" des Detektors weist demzufolge nur ein Detektionsvolumen von etwa  $2 \cdot 10^{-4} \text{mm}^3$  auf, wenn der Beugungswinkel  $5^\circ$  beträgt. Anhand der Beugungsreflexintensität des einkristallinen Substrats wird es so justiert, daß das Beugungsspektrum der entstehenden Schicht maximale Intensität aufweist. Um die entstehende dünne Schicht mit der vollständigen Dicke im Schnittpunkt von Röntgenstrahl und "Sichtstrahl" des Detektors zu erfassen, wurde in Vorbereitung der Experimente eine bereits abgeschiedenen Schicht mit Schrittmotoren in der Beugungsebene und senkrecht zum Strahl, d.h. in x-Richtung, durch diesen hindurchbewegt.

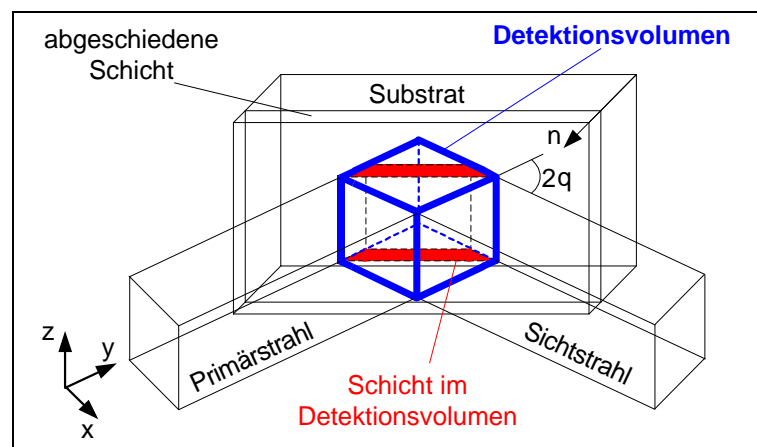


Abb. 7.8: Skizze des Substrates mit der wachsenden Schicht im Schnittpunkt von Röntgenstrahl und "Sichtstrahl" des Detektors. Angegeben ist das Koordinatensystem relativ zu dem in Abb. 7.4. Die Substratnormale ist mit  $n$  bezeichnet.

Aus den bei der x-Verschiebung (siehe Koordinatensystem in Abb. 7.8) erhaltenen Spektren wurden integrierte Reflexintensitäten für das Si(100)-Substrat bestimmt und gegen die Koordinaten der Verschiebungsachse aufgetragen. In Abb. 7.9 a,b ist eine solche Messung an einer  $\text{WS}_x$ -Schicht dargestellt. Die maximale Intensität der Beugungssignale der Schicht wird etwa bei der x-Position der Probe erreicht, an der die Intensität des Si(400)-Substratsignals noch  $2/3$  der maximalen Intensität aufweist. Dieses Verhalten wurde mehrfach auch an anderen Schichten bestätigt<sup>[33,34]</sup> und konnte

deshalb als Regel zum Einstellen unbeschichteter Silizium-Substrate angewendet werden.

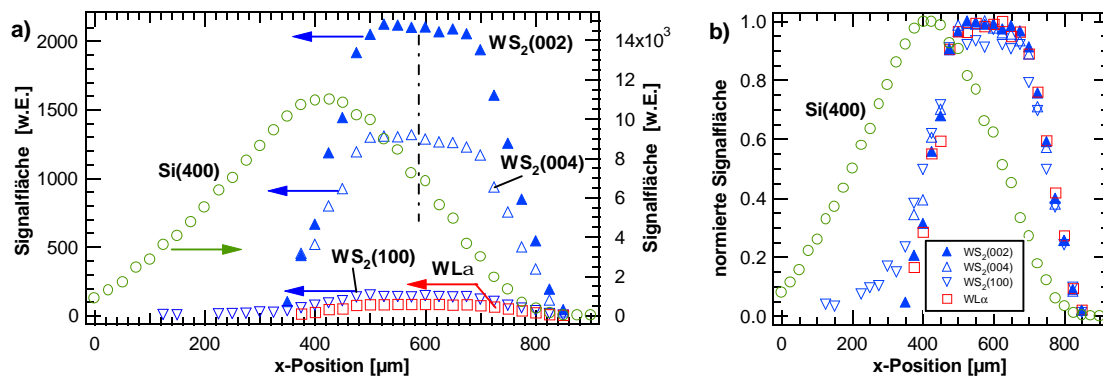


Abb. 7.9: a) Fluoreszenzsignal- und Beugungsreflexintensität einer  $WS_x$ -Schicht beim Verfahren der Probe senkrecht zum Röntgenstrahl ( $x$ -Richtung). Die maximale Intensität der Schichtsignale wurde etwa bei der  $x$ -Position erhalten, bei der der Silizium-(400)-Reflex 2/3 der maximalen Intensität aufweist (strichpunktierte Linie). b) Dieselben Kurven aus a) normiert auf den jeweiligen Maximalwert.

#### 7.5.4 RÖNTGENDETEKTOR UND ENERGIEKALIBRIERUNG

Wird Pulverröntgenbeugung mit polychromatischer Röntgenstrahlung betrieben, ist zur Aufnahme der Beugungsspektren ein energieauflösender Detektor nötig. Seit etwa 40 Jahren werden dafür Halbleiterdetektoren verwendet, die im Prinzip Photodioden mit einer sehr dicken Raumladungszone darstellen. Der aktive Bereich besteht aus hochreinem einkristallinem Silizium, Germanium oder CdTe und ist auf einer Seite mit einem p-leitenden auf der anderen mit einem n-leitenden Kontakt versehen. Wird zwischen den Kontakten eine Hochspannung angelegt, können die von einem Röntgenquant erzeugten freien Elektronen-Loch-Paare getrennt und als elektrisches Signal gemessen werden. Da die Zahl der Elektronen-Loch-Paare direkt proportional zur Energie des Photons ist, ist es möglich, ein energieaufgelöstes Röntgenspektrum zu erhalten<sup>[213]</sup>. Um das thermische Rauschen zu unterdrücken und so ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten, wird der Detektorkristall mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die elektronische Energieauflösung des Ge-Detektors beträgt etwa 220 eV.

Das begrenzte Volumen des Röntgendetektors führt bei den Messungen zum Auftreten sogenannter "escape"-Peaks. Ein Röntgenquant der Energie  $E_0$  aus gebeugter oder Fluoreszenzstrahlung, das in den Detektor gelangt, kann bei ausreichender Energie mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit im Germaniumdetektorkristall neben der Bildung von Elektronen-Loch-Paaren auch zur Fluoreszenzanregung hauptsächlich der K-Schale führen. Derartige  $GeK_{\alpha,\beta}$ -Photonen haben eine endliche Wahrscheinlichkeit, den Detektor zu verlassen, so daß dieser Energiebeitrag des ursprünglichen Photons nicht im

Detektor deponiert wird. Das führt dazu, daß neben dem Signal bei  $E_0$  ein weiteres Signal bei der Energie  $E_{\text{esc}}$  ( $E_{\text{esc}} = E_0 - E_{\text{GeK}}$ ) registriert wird, d.h. um 9,9 keV zu niedrigeren Energien relativ zum "Muttersignal" verschoben auftritt. Die dadurch erzeugten Escape-Signale sind bei exakter quantitativer Auswertung dem Signal bei der Ursprungsenergie  $E_0$  zuzuordnen.

Die Energie der Fluoreszenzlinien ist durch die Energieniveaus der fluoreszierenden Atome definiert und damit unabhängig von experimentellen Bedingungen (Geometrie). Außerdem unterliegen die Fluoreszenzlinien im Gegensatz zu den energiedispersiv gemessenen Beugungssignalen einer Probe nicht der Verbreiterung durch kleine Spaltöffnungen. Aus diesem Grund läßt sich deren Signalposition im Spektrum exakter bestimmen. Diese Tatsache wird zur Energiekalibrierung des Detektorsystems ausgenutzt.

Eine elegante Methode zur Energiekalibrierung des Röntgendetektors stellt die Benutzung einer amorphen Probe aus Verbindungen, vorzugsweise der Oxide, mehrerer Schwermetalle dar<sup>[214]</sup>. Sie macht die Verwendung radioaktiver Präparate zu diesem Zweck überflüssig. Die amorphe Probe liefert keine oder wenig Beugungsreflexe jedoch die Fluoreszenzsignale aller enthaltenen Elemente entsprechend hoher Ordnungszahl verteilt über den für die Beugungsexperimente gewünschten Energiebereich. In unserem Fall wurde das Kalibrierglas aus  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}_2$  und  $\text{WO}_3$  hergestellt. Diese Glasprobe wurde auch für Stabilitätsmessungen des Detektorsignals benutzt. Ein Spektrum der Probe, das als Energieachse die Kanalzahl angibt, ist in Abb. 7.10 gezeigt.

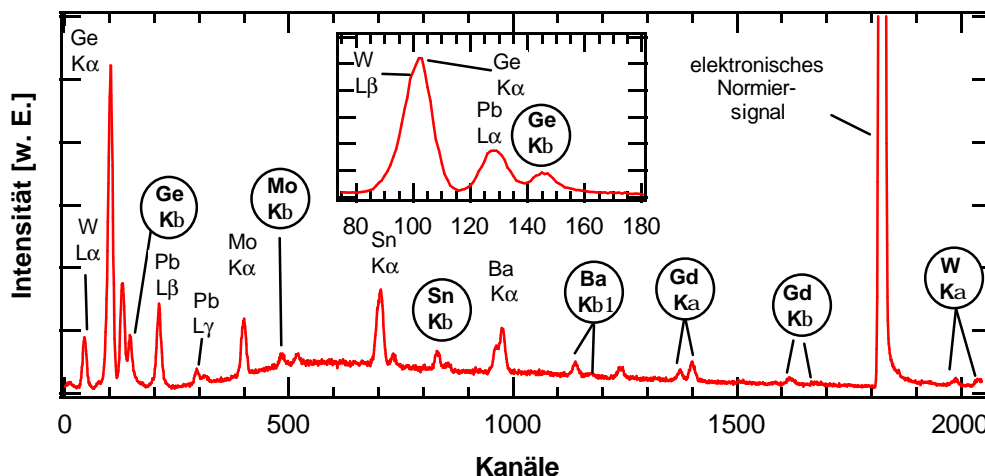


Abb. 7.10: Spektrum der aus  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}_2$  und  $\text{WO}_3$  hergestellten Glasprobe zur Energiekalibrierung des Detektorsystems. Über den gesamten Energiebereich, den der Vielkanalanalysator in Kanalzahlen darstellt, sind Fluoreszenzlinien zu erkennen. Die eingekreisten Linien wurden bei der Kalibrierung berücksichtigt, da sie nicht durch Überlagerungen verfälscht sind.

Die Energiekalibrierung wurde regelmäßig durchgeführt, um Fehler in der Genauigkeit der Energieskala der EDXRD-Spektren durch ein Driften der Elektronik zu verhindern. Aus dem Spektrum in Abb. 7.10 wurde durch eine Gaußanpassung der über den gesamten Bereich des Spektrums ausgewählten Fluoreszenzsignale die Lage in Kanalzahlen ermittelt. Wie aus Abb. 7.11 ersichtlich, ergibt das Auftragen der Energie der Fluoreszenzsignale, die Naturkonstanten sind, über der Kanalzahl eine Gerade, deren Achsenabschnitt und Steigung als Kalibrierparameter für alle EDXRD-Experimente diene.

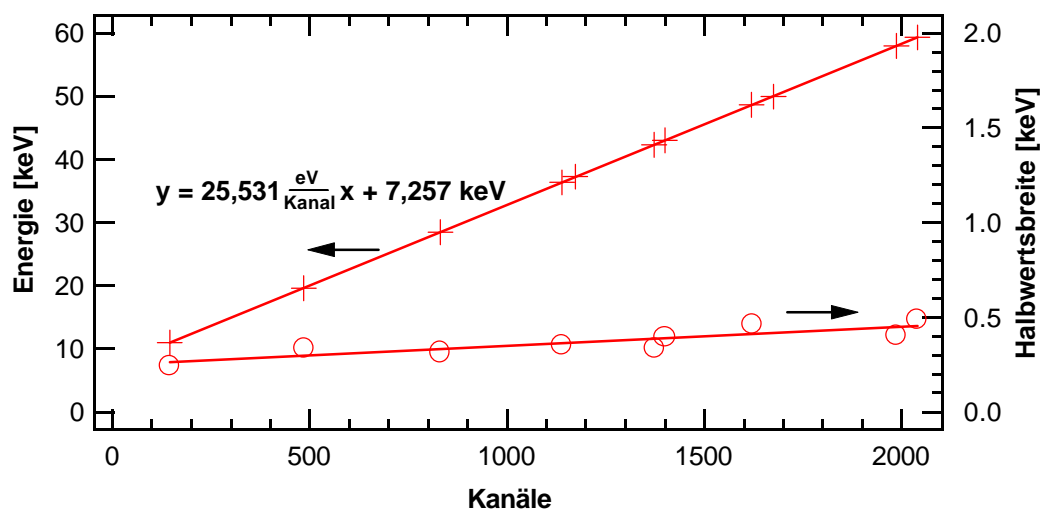


Abb. 7.11: Energiekalibrierung durch Auftragen der Energie der berücksichtigten Fluoreszenzlinien aus dem Spektrum in Abb. 7.10. Die lineare Regression ergibt aus Achsenabschnitt und Steigung die Kalibriergleichung für die EDXRD-Spektren. Die rechte Achse gibt die entsprechenden Halbwertsbreiten an, die, durch den Detektor bedingt, energieabhängig sind.

### 7.5.5 BESTIMMUNG DES BEUGUNGSWINKELS

Wenn die Netzebenenabstände (Gitterparametern) von den gesputterten Schichten aus der energetischen Lage zuverlässig berechnet werden sollen, muß der Beugungswinkel  $\theta_0$  exakt bekannt sein. Nach der Energiekalibrierung des Detektors erfolgte deshalb regelmäßig zwischen den Sputterabscheidungen eine Bestimmung von  $\theta_0$ . Dazu wurde ein kristallines Pulver aus ZnO verwendet, dessen Reflexe nicht durch Korngrößeneffekte verbreitert sind. Es wird genau an dem Ort plaziert, an dem sich während der Abscheidungen das (Silizium-) Substrat befindet. Ein EDXRD-Spektrum wird aufgenommen, die energetische Lage der Reflexe bestimmt und  $\theta_0$  nach der Bragg'schen Gleichung (7.1) berechnet. Abb. 7.12 gibt als Beispiel ein EDXRD-Spektrum des ZnO-Pulvers wieder, aus Tabelle 7.3 ist ersichtlich, wie sich aus der Lage der (100)-, (002)- und (101)-Reflexe ein Beugungswinkel  $\theta_0 = 4,4842^\circ \pm 0,0005^\circ$  (Fehler: 0,01%) berechnen läßt.



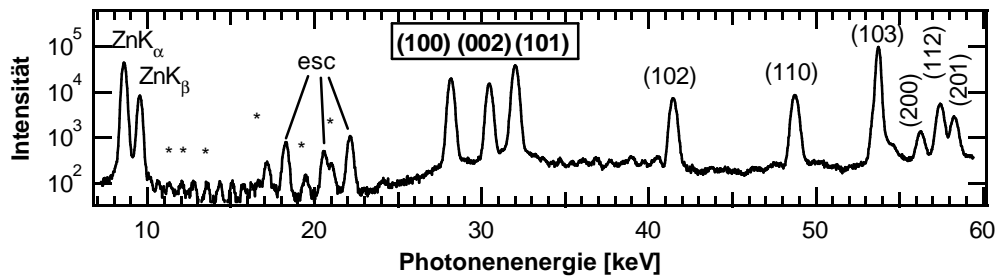


Abb. 7.12: EDXRD-Spektrum eines ZnO-Pulvers zur Bestimmung des Beugungswinkels  $q_0$ . Das Pulver wurde auf einem Si-Substrat aufgebracht, so daß es sich an derselben Position, wie ein zu beschichtendes Substrat befindet. Aus der energetischen Lage der drei markierten Reflexe (Kasten) wurde  $q_0$  zu  $4,4842^\circ$  bestimmt. Alle Signale im Energiebereich zwischen 10 und 24 keV entstehen durch Übersteuerung der Detektorelektronik (hohe Detektorzählrate durch Verwendung eines Pulvers) bzw. sind escape-Signale der drei intensivsten Beugungsreflexe. Aufnahmezeit: 111s.

Tabelle 7.3: Bestimmung des Beugungswinkels  $q_0$  aus den Reflexen eines ZnO-Pulvers

Miller-Indizierung $hkl$	$d_{hkl}$ [nm] nach JCPDS-Datei 36-1451	$E_{hkl}$ [keV] aus dem EDXRD-Spektrum in Abb. 7.12	$E_{hkl} \cdot d_{hkl}$ [keV · nm]	$\theta_0$ nach Gleichung (7.1) [°]
1 0 0	0,2814	28,172	7,9276	
1 0 1	0,2603	30,4678	7,93077	
0 0 2	0,24759	32,0211	7,9281	
Mittelwert $E_{hkl} \cdot d_{hkl} =$			$7,929 \pm 0,001$	$4,4842 \pm 0,0005$

Der für die in situ-EDXRD-Experimente während der  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Abscheidung gewählte Beugungswinkel betrug typischerweise zwischen  $4,46^\circ$  und  $5,16^\circ$ . Zur Identifizierung der auftauchenden Reflexe wird in Tabelle 7.4 für diesen Winkelbereich die energetische Lage aller relevanten Reflexe der beiden JCPDS-Dateien für 2H- $\text{MoS}_2$  und 2H- $\text{WS}_2$ .

Tabelle 7.4: Verwendete Beugungswinkel  $q_0$  für in situ-Untersuchung mit energiedispersiver Röntgenbeugung und für die beiden jeweiligen Mittelwerte von  $q_0$  berechnete energetische Lage der Beugungsreflexe für 2H- $\text{MoS}_2$  (JCPDS-Datei 37-1492) und 2H- $\text{WS}_2$  (JCPDS-Datei 8-237).

	Beugungswinkel $\theta_0$	Energetische Lage der Pulverreflexe [keV]										
		(002)	(004)	(100)	(101)	(102)	(103)	(006)	(105)	(106)	(110)	(008)
$\text{MoS}_x$ -Schichten	$5,04^\circ - 5,16^\circ$	11,33	22,69	25,47	26,10	27,88	30,63	34,02	38,11	42,48	44,12	45,36
$\text{WS}_x$ -Schichten	$4,46^\circ - 4,49^\circ$	12,86	25,72	29,09	29,79	31,81	34,89	38,56	43,33	48,28	50,34	51,40

## 7.6 AUSWERTUNG DER IN SITU-EDXRD-SPEKTREN

Aus den EDXRD-Spektren können für die abgeschiedenen kristallinen Schichten aus den Beugungssignalen strukturelle Größen, wie die Gitterparameter, die Korngrößen und die Mikrospannung bestimmt werden. Die Intensität der Beugungssignale zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Abscheidung gibt das Beugungsvolumen der entsprechend orientierten Kristallite an<sup>[36]</sup>. Intensitätsverhältnisse verschiedener (hkℓ)-Reflexe geben so Auskunft über die Verteilung der Kristallitorientierungen (Textur).

Die integrale Intensität eines (hkℓ)-Reflexes  $A_{\text{hkl}}$  und dessen Halbwertsbreite  $\Delta E_{\text{hkl}}^{\text{Hw}}$  wird aus den gaußförmigen energiedispersiven Beugungssignalen berechnet, indem die durch den Anpassungsalgorithmus ermittelte Signalhöhe  $I_{\text{hkl}}$  und -breite  $\Delta E_{\text{hkl}}$  benutzt wird:

$$A_{\text{hkl}} = \sqrt{\pi} I_{\text{hkl}} \Delta E_{\text{hkl}} \quad (7.2)$$

$$\Delta E_{\text{hkl}}^{\text{Hw}} = 2 \sqrt{\ln 2} \Delta E_{\text{hkl}} \quad (7.3)$$

### 7.6.1 KORNGRÖÖE UND VARIATION DES C-GITTERPARAMETERS

Bei stark texturierten Schichten kann die Größe  $d_g$  der Kristallite senkrecht zum Substrat sowie die Mikrospannungen  $e = \Delta c/c$  aus der Linienverbreiterung der Beugungssignale (0 0 2l) bestimmt werden<sup>[34,215]</sup> (vgl. Abb. 5.3). Da die Beugungssignale zusätzlich zum Einfluß der Kristallitgröße und der Mikrospannung auch durch den Röntgendetektor verbreitert werden, muß die Linienbreite  $\partial E_{\text{hkl}}$  um die Detektorverbreiterung  $\partial E_{\text{det hkl}}$  korrigiert werden. Die Detektorverbreiterung ist energieabhängig und wurde aus den Halbwertsbreiten der Signale von EDXRD-Experimenten von Pulverproben bestimmt. Abb. 7.13 zeigt die Abhängigkeit der Detektorverbreiterung von der Photonenenergie an drei Pulverproben. Bei der Ermittlung der Korngröße  $d_g$  und der Variation des c-Gitterparameters  $\Delta c/c$  nach den Gleichungen (7.4)-(7.6) wurde die Energieabhängigkeit der Detektorverbreiterung nach Mittelwerten der Geradensteigungen und der Achsenabschnitte der drei Anpassungsgeraden verwendet (vgl. Tabelle 7.5).

Mit

$$\partial E_{\text{hkl}}^2 - \partial E_{\text{det hkl}}^2 = \left( \frac{0,6199 \cdot k}{d_g \sin \theta} \right)^2 + \left( 2 \frac{\Delta c}{c} E_{\text{hkl}} \right)^2 \quad (7.4)$$

wird  $(\partial E_{\text{hkl}}^2 - \partial E_{\text{det hkl}}^2) = y$  gegen  $E_{\text{hkl}}^2 = x$  aufgetragen und  $d_g$  [nm] aus dem Achsenabschnitt sowie  $e = \Delta c/c$  [%] aus der Steigung der Geradenanpassung ( $y=a+bx$ ) bestimmt:

$$d_g = \frac{0,6199 \cdot 0,9}{\sin \theta \sqrt{a}} \quad (7.5)$$

$$e = \frac{\Delta c}{c} = 100 \cdot \frac{\sqrt{b}}{2} \quad (7.6)$$

## 7.6.2 DETEKTORVERBREITERUNG

Für die Bestimmung der Korngröße nach Gleichung (7.4) ist die Ermittlung der energieabhängigen Verbreiterung der Signale durch die Detektionselektronik notwendig. Zu diesem Zweck wird das energiedispersive Beugungsspektrum eines Pulvers aufgenommen, weil die Beugungssignale eines Pulvers nicht durch Effekte verbreitert werden, die aus der polykristallinen Schichtstruktur herrühren. Aus praktischen Gründen wurden diese Messungen von Pulverproben gemacht, die durch Aufschwemmen auf einem Siliziumsubstrat gewonnen wurden. So war es möglich, dieselbe Probenposition in der Sputterkammer zu benutzen, die für die in situ-Röntgenbeugung während der Schichtabscheidung benutzt wurde. Abb. 7.13 zeigt die Abhängigkeit der Signalhalbwidthsbreite von der energetischen Beugungssignallage, die an je einem MoS<sub>2</sub>-, WS<sub>2</sub>- und einem ZnO-Pulver ermittelt wurde.

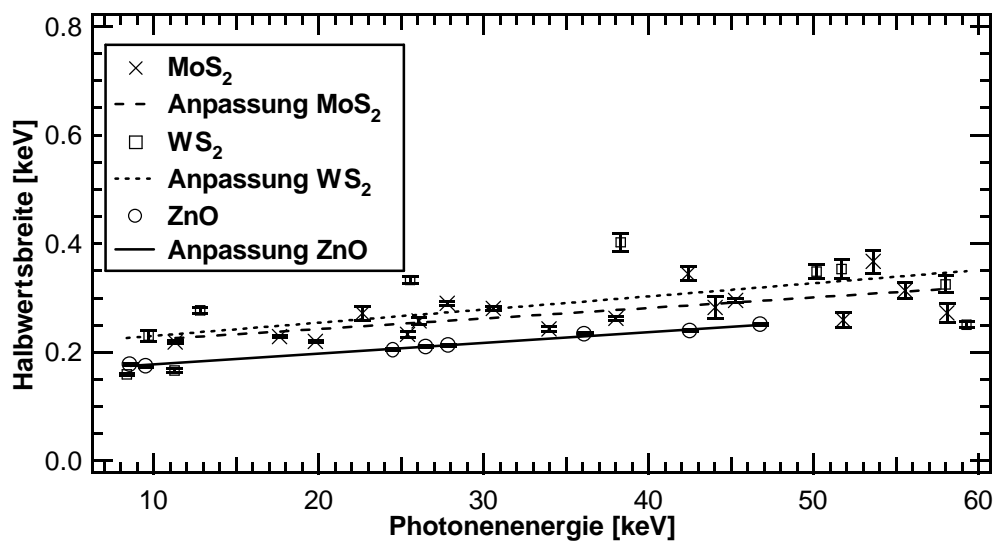


Abb. 7.13: Energieabhängigkeit des Anteils der Linienverbreiterung, der durch den Röntgendetektor hervorgerufen wird. Dargestellt sind die Verbreiterungen der Signale von einer MoS<sub>2</sub>-, einer WS<sub>2</sub>- und einer ZnO-Pulverprobe.

Es ist leicht erkennbar, daß eine lineare Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Energie, bei der die Signale erscheinen, vorliegt. Durch lineare Regression konnten drei Anpaßgeraden ermittelt werden, deren Steigungen und Achsenabschnitte in Tabelle 7.5 zusammengefaßt sind. Die jeweiligen Mittelwerte dienen als Korrekturparameter für die Verbreiterung von Beugungssignalen von dünnen MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten. Auch die Halbwertsbreiten der Fluoreszenzlinien der Glasprobe, die zur Energiekalibrierung des Detektorsystems benutzt wurde, eignen sich nach dem gleichen Verfahren zur Bestimmung dieser Korrekturparameter (vgl. Abb. 7.11).

*Tabelle 7.5: Geradensteigung und Achsenabschnitt der drei Anpassungsgeraden aus Abb. 7.13 zur Bestimmung der energieabhängigen Verbreiterung des Röntgendetektors. Für die Berechnung der Korngrößen und Variation des Gitterparameters  $c$  wurde der tabellierte Mittelwert verwendet.*

Pulver	Geradensteigung b	$\Delta b$	Achsenabschnitt a [keV]	$\Delta a$ [keV]
MoS <sub>2</sub>	0,0019	0,0005	0,20	0,02
WS <sub>2</sub>	0,002	0,001	0,21	0,04
ZnO	0,00199	$7 \cdot 10^{-5}$	0,157	0,002
<b>Mittelwert</b>	<b>0,002</b>		<b>0,19</b>	

## 7.7 RÖNTGENFLUORESZENZ

Die Verwendung der energiedispersiven Röntgenbeugung als Untersuchungsmethode für das Schichtwachstum erlaubt es, neben der Beugung zusätzlich die Röntgenfluoreszenz für die Schichtcharakterisierung zu nutzen. Bei der herkömmlichen winkeldispersiven Bragg-Brentano-Messung kann die Röntgenfluoreszenz nicht gemessen werden, da kein energiedispersiver Detektor verwendet wird. Die Röntgenfluoreszenz trägt hier nur zum Untergrund bei. In den Experimenten mit energiedispersiver Röntgenbeugung (EDXRD) wurde die Intensität der MoK<sub>α</sub>- bzw. WL<sub>α</sub>-Fluoreszenzstrahlung zur Normierung der Abscheiderate der Schichten bei unterschiedlichen Abscheidebedingungen benutzt. Die Bestimmung der Abscheiderate aus der nachträglichen Schichtdickenbestimmung hat sich bei den betrachteten Schichten als nicht praktikabel erwiesen, da aus REM-Aufnahmen ersichtlich war, daß sie einen Gradienten in der Porosität von der Grenzfläche am Substrat bis zur Schichtoberfläche aufweisen.

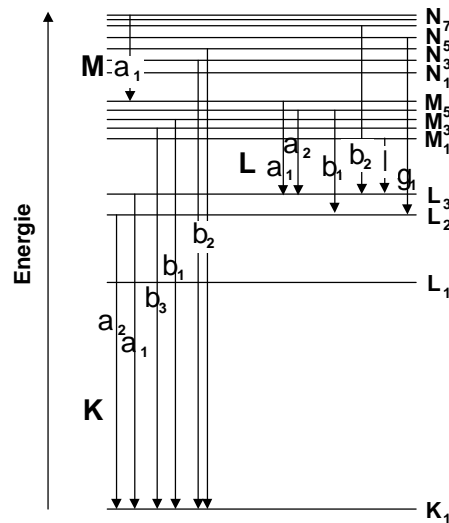


Abb. 7.14: Schematische Darstellung der Energieniveaus und der Fluoreszenzübergänge.

Fluoreszenz entsteht, wenn Elektronen einer kernnahen Schale z.B. durch Röntgenstrahlung mit so hoher Energie angeregt werden, daß sie das entsprechende Atom verlassen können. Fallen Elektronen höherer Schalen in das entstandene Loch, wird dabei die charakteristische Fluoreszenzstrahlung abgegeben. Der Übergang eines L-Elektrons in ein Loch in der K-Schale wird  $K_\alpha$ -Fluoreszenz, der eines  $M_5$ - oder  $M_4$ -Elektrons in die  $L_3$ -Unterschale  $L_\alpha$ -Fluoreszenz genannt (Abb. 7.14). Mit der Rekombination durch Fluoreszenz konkurriert ein nichtstrahlender Übergang, der Auger-Prozeß, bei dem die freiwerdende Energie beim Füllen des Lochs mit Elektronen aus einer höheren Schale zur Entfernung eines Valenzschalenelektrons aus dem Coulombfeld des Kerns führt.

### 7.7.1 INTENSITÄT

Die Intensität der  $MoK_\alpha$ - bzw.  $W_{L_\alpha}$ -Fluoreszenzstrahlung  $A_{MoK_\alpha}$  bzw.  $A_{WL_\alpha}$  einer Schicht der Dicke  $d$  ist in Gleichung (7.7) angegeben<sup>[216]</sup>:

$$A_{MoK_\alpha} = \frac{c_{Mo} K_E}{\mu_E} (1 - \exp[-\mu_E \rho d]) \quad (7.7)$$

$c_{Mo}$  ist der Massenanteil des in der Schicht enthaltenen Molybdäns,  $K_E$  beinhaltet alle Konstanten der energieabhängigen Fluoreszenzwahrscheinlichkeit, d.h. die Ionisationswahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron aus der K-Schale herausgelöst wird, und die Fluoreszenzausbeute, d.h. der Anteil an herausgelösten K-Elektronen, der tatsächlich zu einem Fluoreszenzereignis und zwar genau der  $MoK_\alpha$ -Fluoreszenz führt. Außerdem ist  $K_E$  abhängig von der Energie der anregenden Röntgenstrahlung und von der

Detektoreffizienz bei der Energie der  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung.  $\mu_E$  ist der energieabhängige Massenabsorptionskoeffizient der gesamten Schicht und  $\rho$  deren Dichte.

Der Werte des Massenabsorptionskoeffizient  $\mu_E$  [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ] sind in Abhängigkeit von der Energie für die unterschiedlichen Elemente z.B. in <sup>[217]</sup> tabelliert. Für Verbindungen oder Legierungen  $\text{A}_x\text{B}_y$  wird  $\mu_E$  entsprechend

$$\mu_E = \frac{x \mu_A + y \mu_B}{x + y} \quad (7.8)$$

berechnet.

Die Gleichung (7.7) gilt nur für senkrechten Einfall der Strahlung und für die Anregung mit polychromatischer Röntgenstrahlung. Aus Gründen der Vereinfachung wird die Intensitätsverteilung der anregenden Synchrotronstrahlung in Abhängigkeit von der Energie hier nicht berücksichtigt (vgl. Abb. 7.3). Eine genaue Behandlung der detektierten Fluoreszenzintensität mit der Integration über die Energie der anregenden Röntgenstrahlung erfolgt in <sup>[218,219]</sup>. Für den verwendeten Versuchsaufbau mit kleinem Ein- und Ausfallswinkeln muß jedoch  $\theta = \theta_0$ , unter dem die Fluoreszenzstrahlung registriert wird, berücksichtigt werden:

$$A_{\text{MoK}\alpha} = \frac{c_{\text{Mo}} K_E}{\mu_E} \left( 1 - \exp \left[ - \frac{\mu_E \rho d}{\sin \theta_0} \right] \right) \quad (7.9).$$

Unter der Bedingung  $d/\sin \theta_0 \ll \mu_E \cdot d$  kann die e-Funktion entwickelt werden, so daß man eine lineare Abhängigkeit zwischen der Fluoreszenzintensität und der Schichtdicke erhält.

$$A_{\text{MoK}\alpha} = \frac{c_{\text{Mo}} K_E \rho d}{\sin \theta_0} \quad (7.10)$$

Da der Beugungswinkel  $\theta_0$  konstant ist und  $c_{\text{Mo}} \cdot \rho \cdot d$  die Masse der Mo-Atome pro Flächeneinheit [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ] beschreibt, verhält sich  $A_{\text{MoK}\alpha}$  in erster Näherung proportional zur Mo-Atomflächendichte  $D_{\text{Mo}}$  [ $\text{cm}^{-2}$ ].

$$A_{\text{MoK}\alpha} \sim D_{\text{Mo}} \quad (7.11)$$

Entsprechend wurde die  $\text{WL}_\alpha$ -Fluoreszenz für die Normierung unterschiedlicher Abscheidungen von  $\text{WS}_x$ -Schichten benutzt.

### 7.7.2 SELBSTABSORPTION

Werden Schichten so dick abgeschieden, daß die Intensität der einfallenden und der gebeugten Röntgenstrahlung durch Absorption geschwächt wird, spricht man von Selbstabsorption. Dieser Effekt muß berücksichtigt werden, wenn die integrale Intensität von Fluoreszenzsignalen oder Beugungsreflexen quantitativ ausgewertet werden soll.

Die Intensität  $I$  eines Röntgenstrahls nach dem Durchtritt durch eine Schicht der Dicke  $d$  unter einem Winkel  $\theta$  relativ zur Substratoberfläche aus einem Material mit der Dichte  $\rho$  und dem Massenabsorptionskoeffizienten  $\mu$  verhält sich zur Eintrittsintensität  $I_0$  nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz wie folgt:

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{\mu \rho d}{\sin \theta}} \quad (7.12)$$

Für  $\text{MoS}_2$  und  $\text{WS}_2$  ergeben sich die in Tabelle 7.6 aufgelisteten Massenabsorptionskoeffizienten im von uns untersuchten Energiebereich sowie die Schichtdicke  $d_{99\%}$ , bei dem die Fluoreszenzintensität unter einem Einfallswinkel von  $5^\circ$  durch Selbstabsorption auf 99% abgeschwächt wird.

Tabelle 7.6: Massenabsorptionskoeffizienten  $\mu$  von  $\text{MoS}_2$  und  $\text{WS}_2$  für Photonenergien der in dieser Arbeit ausgewerteten Fluoreszenzlinien  $\text{MoK}_\alpha$  und  $\text{WL}_\alpha$ . Die Werte von  $d_{99\%}$  gelten für einen Einfallswinkel  $\theta_0$  von  $5^\circ$ .

	Photonenenergie, für die $\mu$ ermittelt wurde [keV]	Röntgendichte $\rho$ (nach JCPDS) [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Massenabsorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ] <sup>[220]</sup>	$d_{99\%}$ [nm]
$\text{MoS}_2$	17,4	5,06	381	120
$\text{WS}_2$	8,4	7,73	8365	8

Es ist erkennbar, daß  $\text{WS}_x$ -Schichten eine deutlich stärkere Selbstabsorption erwarten lassen als  $\text{MoS}_x$ -Schichten.

### 7.7.3 NORMIERUNG DER SCHICHTDICKE BZW. DER ABSCHIEDERATE

Um Ergebnisse aus in situ-EDXRD-Experimenten während unterschiedlicher Schichtabscheidungen miteinander zu vergleichen, war es nachteilig, die tatsächliche Abscheidezeit als Zeitvariable zu verwenden. Schichten, die bei unterschiedlichen Abscheideraten hergestellt werden, können besser verglichen werden, wenn dazu die Schichtdicke verwendet wird. Bei gesputterten Schichtgittermaterialien tritt allerdings teilweise ein poröses Wachstum auf, das sich von kompakten Schichten deutlich unterscheidet. Es wurde deshalb als Zeitvariable die (normierte) Atomflächendichte

verwendet. Sie wurde nach Gleichung (7.11) aus den integralen Intensitäten der MoK $_{\alpha}$ - und WL $_{\alpha}$ -Fluoreszenzlinien bestimmt und diente als relative Zeitachse, weil eine Normierung auf absolute Atomflächendichten [cm $^{-2}$ ] nicht zuverlässig möglich war.