

**Charakterisierung nanoskaliger Schichtstapel durch eine  
Kombination aus referenzprobenfreier Röntgenspektroskopie  
unter streifendem Einfall und der Röntgenreflektometrie**

vorgelegt von  
M.Sc.  
Philipp Werner Hönicke

Von der Fakultät IV - Elektrotechnik und Informatik  
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Bernd Tillack  
Berichter: Prof. Dr. Christian Boit  
Berichter: Prof. Dr. Birgit Kanngießer  
Berichter: Prof. Dr. Thomas Schröder  
Berichter: Dr. Burkhard Beckhoff

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14.10.2016

Berlin 2016



**Die selbständige und eigenhändige Anfertigung  
versichere ich an Eides statt.**

---

**Datum / Unterschrift**



# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung . . . . .	III
Abstract . . . . .	IV
Zugehörige Veröffentlichungen . . . . .	V
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse . . . . .	5
2.1.1 Quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse . . . . .	9
2.1.2 Experimentelle Bestimmung atomarer Fundamentalparameter . . . . .	12
2.1.3 Bestimmung optischer Konstanten aus Transmissionsmessungen . . . . .	14
2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Einfall . . . . .	15
2.2.1 Berechnung stehender Wellenfelder . . . . .	16
2.2.2 Berechnung des Raumwinkels der Detektion . . . . .	17
2.3 Röntgenreflektometrie . . . . .	18
2.3.1 Röntgenreflektometrie zur Bestimmung optischer Konstanten . . . . .	20
2.4 Verbindung von GIXRF und XRR . . . . .	20
<b>3 Verwendete Instrumentierung</b>	<b>23</b>
3.1 Strahlrohre der PTB . . . . .	23
3.1.1 Das Plangittermonochromator-Strahlrohr für Undulatorstrahlung . . . . .	23
3.1.2 Das Vierkristall-Monochromator-Strahlrohr . . . . .	25
3.1.3 Das 7-T-Wellenlängenschieber-Strahlrohr . . . . .	26
3.2 Instrumentierung für referenzprobefreie XRF . . . . .	27
3.2.1 Kammer für XRF-Experimente in Standardgeometrie . . . . .	28
3.2.2 Kammer für TXRF, GIXRF und XRR . . . . .	29
<b>4 Bestimmung atomarer Fundamentalparameter</b>	<b>31</b>
4.1 Spektrenentfaltung mit festen Liniensätzen . . . . .	33
4.2 Bestimmung von L-Unterschalen Photoionisationswechselwirkungsquerschnitten	36
4.3 Neubestimmung der Fluoreszenzausbeute von Sauerstoff . . . . .	43
4.3.1 Experimenteller Teil . . . . .	43
4.3.2 Vergleich der Ergebnisse mit bestehenden Daten . . . . .	46
4.3.3 Validierung der Ergebnisse . . . . .	48
4.4 Neubestimmung der Fluoreszenzausbeute von Aluminium . . . . .	49
<b>5 Charakterisierung der Nanolaminat-Schichtstapel</b>	<b>51</b>
5.1 Probensystem . . . . .	54
5.2 Durchgeführte Experimente . . . . .	55
5.2.1 Kombinierte GIXRF-XRR Messungen . . . . .	55

---

5.2.2	Reflektometriemessungen vom CEA-LETI . . . . .	57
5.2.3	Transmissionselektronenmikroskopie-Messungen . . . . .	57
5.3	GIXRF-XRR Modellierung . . . . .	58
5.3.1	Dichte basierte Parameterrelationen . . . . .	59
5.3.2	Footprint-Effekte bei kleinen Einfallswinkeln . . . . .	63
5.3.3	Tiefenabhängige Modellierung der Schichtstapel . . . . .	65
5.3.4	Reduktion der Subschichten . . . . .	68
5.3.5	Berechnung der Reflektions- und Fluoreszenzkurven . . . . .	69
5.3.6	Verwendete Optimierungsalgorithmen . . . . .	70
5.3.7	Wichtung der Messwerte . . . . .	72
5.4	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	74
5.4.1	Quantifizierungsvergleich zwischen XRF und XRR . . . . .	74
5.4.2	Ergebnisse der kombinierten GIXRF-XRR Modellierung . . . . .	78
5.4.3	Zeitliche Veränderung der Proben . . . . .	83
5.4.4	Anpassung des Modellierungsmodells . . . . .	86
5.4.5	Modellierungsergebnisse mit erweitertem Modell . . . . .	88
5.4.6	Konvergenzverhalten der Modellierung . . . . .	101
5.4.7	Verbesserungsmöglichkeiten . . . . .	103
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>105</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>109</b>
7.1	Artefakte energiedispersiver Röntgendetektoren . . . . .	109
7.1.1	Der Pile-Up Effekt . . . . .	109
7.1.2	Der Escape Effekt . . . . .	109
7.2	Unsicherheitsbetrachtung für die Bestimmung von L-Schalen Photoionisationsquerschnitten . . . . .	109
7.3	Unsicherheitsbetrachtung zur Sauerstoff-K Fluoreszenzausbeute . . . . .	111
7.4	Reflektometrieuntersuchungen vom LETI . . . . .	112
7.5	Verwendete tabellierte optische Konstanten . . . . .	112
7.6	Berechnung der Unsicherheiten für die Wichtungsfunktion . . . . .	114
<b>8</b>	<b>Danksagung</b>	<b>117</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>119</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>		<b>133</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>		<b>135</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>		<b>137</b>

## Zusammenfassung

Eine genaue und zerstörungsfreie tiefenabhängige Charakterisierung nanoskaliger Schichtsysteme ist ein essentielles Thema in vielen Bereichen der aktuellen Forschung. Besonders die sogenannten Nanolaminat-Schichten, wobei es sich um Stapel aus mehreren ultra dünnen Schichten handelt, sind technologisch für aktuelle und zukünftige elektronische Bauelemente sehr interessant. Allerdings erfordern die metrologischen Herausforderungen bei der tiefenabhängigen Charakterisierung derartiger Schichtstapel eine Weiterentwicklung der zur Verfügung stehenden analytischen Methoden.

Die kombinierte Analyse mittels Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Einfall (GIXRF) und Röntgenreflektometrie (XRR) konnte bereits mehrfach einen Beitrag zur Beantwortung derartiger Fragestellungen geben. Jedoch führt der dabei praktizierte konventionelle Ansatz, die Dichte  $\rho$ , die Dicke  $d$  und die Rauigkeit  $\sigma$  einer jeden Schicht als Modellparameter zu nutzen schnell zu einer Vielzahl von Modelfreiheitsgraden, was sich negativ auf die Zuverlässigkeit der extrahierten Ergebnisse auswirkt.

Im Rahmen dieser Arbeit ist deshalb eine neuartige kombinierte Methodik aus referenzprobenfreier GIXRF und XRR entwickelt worden. Durch den referenzprobenfreien Ansatz zur quantitativen Auswertung der GIXRF-Experimente, welcher auf der Nutzung radiometrisch kalibrierter Instrumentierung und der Kenntnis der atomaren Fundamentalparametern basiert, bietet diese neue Methodik Zugang zu den Massenbelegungen  $\rho d$  der interessierenden Elemente. Durch eine Kenntnis der Massenbelegungen kann die Anzahl der Modelfreiheitsgrade stark reduziert werden, wodurch die Zuverlässigkeit der modellierten GIXRF-XRR Ergebnisse deutlich erhöht wird. Das Verfahren wurde am Beispiel von verschiedenen Nanolaminat-Schichtstapeln aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{HfO}_2$ -Schichten entwickelt. Verschiedene relevante atomare Fundamentalparameter wurden in dedizierten Experimenten neu bestimmt, um die experimentellen Unsicherheiten der mit referenzprobenfreier GIXRF bestimmten Massenbelegungen reduzieren zu können.

## Abstract

The accurate and non-destructive in-depth characterization of nanoscale layer systems is an essential topic for today's developments in many fields of materials research. Especially nanolaminates, which are a stack of multiple thin layers, are technologically relevant for current and future electronic devices and other applications. However, the metrological challenges to sufficiently characterize such systems with respect to their in-depth elemental distributions require a further development of the current analytical techniques.

The combined analysis using Grazing Incidence X-ray Fluorescence (GIXRF) and X-Ray Reflectometry (XRR) as proposed by de Boer has already been shown to be capable of contributing to the in-depth analysis of nanoscaled materials. The general approach to model the experimental data using the density  $\rho$ , thickness  $d$  and roughness  $\sigma$  of each layer as the parameters can quickly result in numerous degrees of freedom and thus unreliable results.

In this work, XRR is combined with reference-free GIXRF, providing access to mass depositions ( $\rho d$ ) of relevant elements. This allows for a significant reduction of the degrees of freedom and thus improves the characterization reliability of the combined XRR-GIXRF methodology. Employing the in-house built instrumentation and radiometrically calibrated detectors at the laboratory of the Physikalisch-Technische Bundesanstalt at the BESSY II synchrotron radiation facility, the reference-free XRR-GIXRF method is applied to the in-depth analysis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{HfO}_2$  nanolaminate stacks. Relevant atomic fundamental parameters have been experimentally redetermined in order to reduce the uncertainties of the quantified mass depositions.

## Zugehörige Veröffentlichungen

Nachstehend aufgeführte Veröffentlichungen enthalten Teile der vorliegenden Arbeit:

- M. Kolbe, P. Hönicke, M. Müller, B. Beckhoff,  
*L-subshell fluorescence yields and Coster-Kronig transition probabilities with a reliable uncertainty budget for selected high- and medium-Z elements,*  
Physical Review A, **86**, (2012), 042512,  
[doi: 10.1103/PhysRevA.86.042512](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.86.042512)
- P. Hönicke, M. Kolbe, M. Müller, M. Mantler, M. Krämer, B. Beckhoff,  
*Experimental verification of the individual energy dependencies of the partial L-shell photoionization cross sections of Pd and Mo,*  
Physical Review Letters, **113(16)**, (2014), 163001,  
[doi: 10.1103/PhysRevLett.113.163001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.163001)
- P. Hönicke, B. Detlefs, M. Müller, E. Darlatt, E. Nolot, H. Grampeix, B. Beckhoff,  
*Reference-free and depth-dependent characterization of nanolayers and gradient systems with advanced grazing incidence X-ray fluorescence analysis,*  
Physica Status Solidi (A), **212(3)**, (2015), 523–528,  
[doi: 10.1002/pssa.201400204](https://doi.org/10.1002/pssa.201400204)
- P. Hönicke, M. Kolbe, B. Beckhoff,  
*What are the correct L-subshell photoionization cross sections for quantitative X-ray spectroscopy?,*  
X-ray Spectrometry, **45(4)**, (2016), 207-211,  
[doi: 10.1002/xrs.2691](https://doi.org/10.1002/xrs.2691)
- P. Hönicke, M. Kolbe, M. Krumrey, R. Unterumsberger, B. Beckhoff,  
*Experimental determination of the oxygen K-shell fluorescence yield using thin SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foils,*  
Spectrochim. Acta B, **124**, (2016), 94-98,  
[doi: 10.1016/j.sab.2016.08.024](https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.08.024)



# 1 Einleitung

Das Zeitalter der Nanotechnologie, in dem künstliche Nanomaterialien und Objekte mit nanoskaligen Strukturen nahezu allgegenwärtig sind, hat zweifelsohne bereits begonnen. Nicht nur Oberflächen, die vom Lotuseffekt inspiriert mit Nanostrukturen versehen werden um die gewünschten wasserabweisenden Eigenschaften zu erzielen, sind ein Beispiel dafür [1]. Auch nanostrukturierte Oberflächen für Batterien [2], Brennstoffzellen [3] und Solarzellen [4] ermöglichen deutliche Verbesserungen bei einer Vielzahl von Eigenschaften bzw. Funktionalitäten und sind daher ein Gegenstand intensiver Forschung. Weiterhin sind auch Nanopartikel verschiedenster Zusammensetzung, ob als Zusatz in Baustoffen [5] oder als Transportmittel für den gezielten und kontrollierten Einsatz von Medikamenten, z.B. in der Krebstherapie [6, 7] ein vielversprechendes Thema.

Auch die modernen Prozessoren und Speicherchips sind ein Paradebeispiel der Nanotechnologie. Moderne Transistoren werden zur Zeit mit minimalen Strukturweiten von 14 nm gefertigt [8]. Moderne Transistoren sind wahre Wunderwerke der modernen Nanotechnologie, da sie im Vergleich zu den noch vor wenigen Jahren verwendeten planaren Transistorstrukturen mittlerweile wahre 3D-Nanostrukturen sind. Die Gate-Elektrode liegt nicht mehr planar auf dem aktiven Bereich auf, sondern das Kanalmaterial ist eine vertikale Rippe, um die die Gate-Elektrode herum angeordnet ist (FinFET-Prinzip). Zukünftige Transistorkonzepte, basierend auf Kohlenstoffnanoröhren als Kanalmaterial werden sogar vollständig von der Gate-Elektrode umwickelt (Gate all around-Prinzip) [9, 10].

Einhergehend mit der stetigen Verkleinerung der Strukturen in der Nanotechnologie ist die steigende Relevanz von Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien bzw. der Grenzfläche zwischen der nanoskaligen Struktur und seiner Umgebung. Diese bestimmen bei Nanostrukturen maßgeblich deren Eigenschaften, da der Anteil des durch die Grenzflächen beeinflussten Volumens am Gesamtvolumen mit kleiner werdenden Strukturgrößen steigt. So sind z.B. in der Transistorrippe eines zukünftigen 5 nm-FinFET Transistors nur noch sehr wenige hundert Si-Atome innerhalb des aktiven Bereiches [11]. Abweichungen bei der Abscheidung und Strukturierung relevanter Schichten haben damit großen Einfluss auf die Funktionalität des Bauelementes.

Und auch für viele andere Anwendungen aus dem Bereich der Nanotechnologie ist es von entscheidender Bedeutung sehr dünne Schichten hochpräzise abzuscheiden. Dabei ist sowohl die laterale Homogenität als auch eine möglichst gute Kontrolle in vertikaler Richtung wichtig. Die

Grenzflächen zwischen zwei Materialien müssen aufgrund ihres großen Einflusses auf die Eigenschaften des Gesamtsystems möglichst gut bekannt und definiert sein. Dabei sind Parameter wie Interdiffusion, die chemische Bindung oder die Rauheit von Interesse. Ein Beispiel dafür ist die Oberflächenpassivierung von Germanium, ein vielversprechendes Material für Hochleistungshalbleiterbauelemente. Um störende Zustände an der Oberfläche des Ge-Kristalls vermeiden zu können, müssen einzelne Atomlagen, z.B. aus Schwefel an die Oberfläche gebracht werden [12].

Bei einer relativ neuen Klasse nanoskaliger Materialsysteme, den sogenannten Nanolaminaten, hängen die erreichbaren Eigenschaften direkt von den Verhältnissen an den Grenzflächen ab [13, 14]. Bei Nanolaminat-Schichten handelt es sich um hochorientierte Schichtstapel verschiedener Materialien mit Einzelschichtdicken im Bereich weniger Monolagen. Derartige Schichtsysteme werden u.a. zur Passivierung organischer Elektroniken [15] oder als Röntgen- und EUV-Optiken [16] verwendet. Auch in der Nanoelektronik finden solche Nanolamine aufgrund der mit ihnen erreichbaren Eigenschaften zahlreiche Anwendungen, z.B. als Dielektrikum in Hochleistungs-Kondensatoren [17] oder für neuartige Speicherkonzepte [18].

Für derartige Systeme ist ein hoher Aufwand zur Entwicklung und Optimierung der Abscheideparameter für die zuverlässige und reproduzierbare Herstellung erforderlich [19]. Auf der Entwicklungsebene werden dazu im allgemeinen einerseits lokale bildgebende Messverfahren wie z.B. Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl.: **atomic force microscope**), Atom-probe Tomographie (APT) [20, 21] oder Transmissionselektronen- (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (SEM, engl.: **scanning electron microscope**) an Querschnitten verwendet. Andererseits nutzt man auch globalere Verfahren wie z.B. Reflektometrie, Ellipsometrie oder auch Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF, engl.: **X-ray fluorescence analysis**) für derartige Fragestellungen.

Die lokalen Verfahren ermöglichen dabei in der Regel eine sehr hohe Auflösung bis in den Bereich einzelner Atome, jedoch erfordern sie eine meist sehr aufwendige Probenpräparation zur Herstellung der zu untersuchenden Querschnitte. Sie sind daher nur bedingt für die In-line Prozesskontrolle zur Überwachung des Schichtwachstums geeignet. Weiterhin bieten sie zwar Zugang zu sehr hochaufgelösten Informationen, allerdings sind diese sehr lokal (mit Dimensionen von einigen zehn Nanometern), so dass für eine globalere Aussage meist mehrere Einzelanalysen erforderlich sind.

Die globaleren Verfahren, wie z.B. die Reflektometrie oder die Röntgenfluoreszenzanalyse betrachten in der Regel immer einen größeren Probenbereich (einige zehn bis hundert Quadrat-mikrometer), so dass ihre Ergebnisse repräsentativer sind. Außerdem erfordern sie im Falle der Analyse nanoskaliger Schichten weitaus weniger bis keine präparativen Maßnahmen und ermöglichen eine zerstörungsfreie Analyse. Dadurch eignen sich diese Verfahren häufig deutlich

---

besser für In-line oder sogar On-line Prozessüberwachungen in entsprechenden Anlagen [22].

Mit Hilfe einer Variante der XRF, der sogenannten XRF unter steifendem Einfall (GIXRF, engl.: **grazing incidence X-ray fluorescence analysis**) [23, 24], bei der der Einfallswinkel zwischen dem anregenden Röntgenstrahl und der Probenoberfläche um den kritischen Winkel für externe Totalreflexion herum variiert wird, lassen sich auch tiefenabhängige Informationen über Elementverteilungen gewinnen. Aufgrund der sehr großen Ähnlichkeit zur Röntgenreflektometrie (XRR, engl.: **X-ray reflectometry**), bei der der Reflexionsgrad einer Probe einfallswinkelabhängig bestimmt wird, ist eine Verknüpfung von XRR und GIXRF naheliegend und förderlich für die Zuverlässigkeit der Messergebnisse [25]. Da beide Verfahren von der tiefenabhängigen Änderung der Elektronendichte bzw. des optischen Kontrastes abhängen, lassen sie sich mit einem identischen Modell basierend auf den Fresnel-Gleichungen beschreiben. Durch eine kombinierte Modellierung von XRR und GIXRF können so deutlich verkleinerte Unsicherheiten im Vergleich zum separaten Ansatz erreicht werden.

Es existiert eine Vielzahl von Anwendungsbeispielen für die kombinierte Modellierung beider Messverfahren [26–38], wobei üblicherweise die Dicke, die Dichte (zur Anpassung der optischen Konstanten) und die Rauigkeit einer jeden Schicht als Modellparameter genutzt werden. Auf etwaige verbleibende Diskrepanzen zwischen Experiment und Modell wird üblicherweise durch die Einführung von Zwischenschichten reagiert, so dass schnell eine große Zahl freier Modellparameter entsteht. Mit diesem Vorgehen werden i.d.R. sehr gut reproduzierte experimentelle Daten erreicht, aber die Frage, inwieweit diese Modelle durch Korrelationen oder Überbestimmtheit verfälschte Ergebnisse bedingen, bleibt meist unbeantwortet.

Hinzu kommt, dass bei diesem Vorgehen die Dicke  $d$  und Dichte  $\rho$  einer Schicht unabhängig voneinander variierbar sind. Das Produkt  $\rho d$ , also die Masse  $m$  pro Fläche  $F_i$  bzw. Massenbelegung  $\frac{m}{F_i}$  des Materials ist in der Praxis jedoch eine Konstante. Wäre diese Größe für die zu untersuchende Probe mit hinreichender Genauigkeit bekannt, könnten die Freiheitsgrade deutlich reduziert werden, da z.B. nur noch die Dichte  $\rho$  der Schicht frei variierbar wäre und die Schichtdicke sich entsprechend ergibt, so dass die Massenbelegung konstant bleibt. In der Praxis bleibt die Massenbelegung allerdings eine Unbekannte, da sie aufgrund des Fehlens geeigneter Referenzproben, nicht ausreichend genau bekannter atomarer Fundamentalparameter oder beidem nicht oder nur mit großen Unsicherheiten bestimmbar ist.

Die vorliegende Arbeit setzt genau an dieser Stelle an und beschreibt eine Weiterentwicklung der bekannten kombinierten XRR-GIXRF Methodik zu einer referenzprobenfreien XRR-GIXRF. Durch den Einsatz der, bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt zur Verfügung stehenden kalibrierten XRF-Instrumentierung [39] und dem Fundamentalparameteransatz [40] zur Quantifizierung können die Massenbelegungen relevanter Elemente hierbei be-

stimmt und zur Modellierung genutzt werden. Ausgehend von der bereits entwickelten tiefen-abhängigen Charakterisierung von Ionenimplantationsprofilen [41] mittels referenzprobenfreier GIXRF wird die Methodik in dieser Arbeit durch die Kombination mit der XRR auf die Charakterisierung von nanoskaligen Schichten erweitert. Am Beispiel eines Nanolaminat-Proben-systems, bestehend aus verschiedenen Anordnungen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{HfO}_2$ -Schichten wird das Verfahren entwickelt und demonstriert. Um möglichst geringe Unsicherheiten für die Bestimmung der Massenbelegungen zu erreichen werden relevante atomare Fundamentalparameter in dedizierten Experimenten neu bestimmt.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (engl.: X-ray fluorescence analysis, XRF) ist eine weit verbreitete Analysemethode zur qualitativen oder quantitativen Bestimmung von Elementgehalten oder Zusammensetzungen, ohne einen chemischen Aufschluss der Probe zu erfordern. Anwendungsfelder der Methode liegen unter anderem in der Geologie, der Minen-, Metall- und Zementindustrie [42], der Kunst- und Kulturguterhaltung [43], in der Forensik [44, 45] und der Medizin [46, 47] und Umweltanalytik [48] zu finden. Die Methode basiert auf der Anregung von Materie mittels Röntgen-, Elektronen-, Gamma- oder Ionenstrahlung. Als eine Folge dessen, emittiert die Probe charakteristische Röntgenstrahlung. Bei der PTB am Elektronenspeicherring BESSY II wird monochromatische Synchrotron- oder Undulatorstrahlung zur Anregung verwendet, weshalb diese Variante der Erzeugung von Fluoreszenzstrahlung näher erläutert werden soll.

Hat die einfallende Synchrotronstrahlung eine ausreichend hohe Photonenenergie, kann durch diese Röntgenphotonen (Primärphotonen) mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit eine Photoionisation von Atomen in der zu untersuchenden Probe erfolgen. Dabei werden Elektronen durch vollständige Absorption des Primärphotons angeregt, sodass sie energetisch ins Kontinuum angehoben werden und dabei ein Loch in der entsprechenden Schale hinterlassen. Da sich ein derart ionisiertes Atom in einem energetisch höheren und damit instabilen Zustand befindet, ist es bestrebt, diese Leerstelle wieder zu füllen. Ein Elektron aus einer höheren Schale füllt diese Leerstelle auf und gibt dabei die Energiedifferenz zwischen den beiden beteiligten Schalen ab. Dieser Energieübertrag kann entweder durch Emission eines Fluoreszenzphotons oder durch den Konkurrenzprozess, bei dem ein so genanntes Augerelektron entsteht, erfolgen. Als ein Spezialfall des Augerprozesses kann bei L-, M- und energetisch höheren Schalen auch der sogenannte Coster-Kronig Effekt [49] auftreten. Auf den Coster-Kronig Effekt wird später detailliert eingegangen.

Die Energie der emittierten Sekundär- bzw- Fluoreszenzphotonen ist dabei sowohl element- als auch übergangsspezifisch, wodurch das Spektrum durch eine geeignete Auswertung qualitative und quantitative Rückschlüsse über die Probenzusammensetzung zulässt. Mit Hilfe verschiedener atomarer FPs (**Fundamentalparameter**) können sämtliche Prozesse von der Absorption des Primärphotons bis hin zur Emission des Sekundärphotons beschrieben werden. Dabei be-

schreibt das Lambert-Beer'sche Gesetz zunächst, wie groß der transmittierte ( $I_T(E)$ ) Anteil der eingestrahlten Photonen ( $I_0(E)$ ) der Energie  $E$  beim Durchgang durch eine Schicht des chemischen Elements  $i$  mit der Dicke  $d$  ist:

$$I_T(E) = I_0(E) \exp [-\mu_i(E) \rho d / \sin \Psi_{in}] \quad (2.1)$$

Dabei ist  $\Psi_{in}$  der Einfallswinkel der Strahlung bzgl. der Schichtoberfläche und  $\mu_i(E)$  der sogenannte Massenschwächungskoeffizient (engl.: MAC, Mass Attenuation Coefficient). Dieser stellt den Wechselwirkungsquerschnitt für Strahlung der Energie  $E$  mit diesem Element dar. Er setzt sich zusammen aus den Wechselwirkungsquerschnitten für kohärente-  $\sigma_{i,Koh}(E)$  und inkohärente Streuung  $\sigma_{i,Incoh}(E)$  sowie dem für die Photoionisation  $\tau_i(E)$ :

$$\mu_i(E) = \tau_i(E) + \sigma_{i,Koh}(E) + \sigma_{i,Incoh}(E) \quad (2.2)$$

Dabei sind im für diese Arbeit relevanten Energiebereich die Streuanteile klein und der Anteil der Photoionisation dominant. Im linken Teil von Abb. 2.1 sind die photonenergieabhängigen Verläufe von  $\mu_i(E)$ ,  $\tau_i(E)$ ,  $\sigma_{i,Koh}(E)$ , und  $\sigma_{i,Incoh}(E)$  für Hafnium gezeigt. Deutlich erkennbar sind auch die Sprünge des Photoionisationsanteils an den jeweiligen M-, L- und K-Absorptionskanten. Die im Vergleich zur K-Kante kernferneren Absorptionskanten bestehen

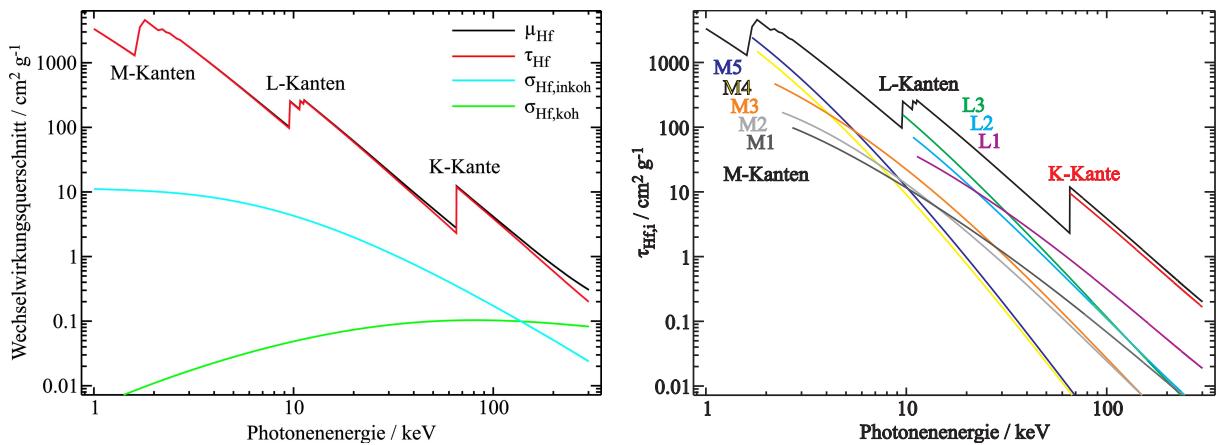


Abbildung 2.1: Photonenergieabhängige Verläufe von  $\mu_i(E)$ ,  $\tau_i(E)$ ,  $\sigma_{i,Koh}(E)$ , und  $\sigma_{i,Incoh}(E)$  (links) sowie die Verläufe von  $\tau_{Hf,i}(E)$  und den jeweiligen Unterkanten-Anteilen (rechts) für Hafnium nach [50]

dabei aus mehreren Unterkanten. In 2.1 ist eine Übersicht zu den verschiedenen M- und L-Unterschalen und den zugehörigen Energieniveaus dargestellt. Weiterhin lässt sich jeder Unterschale ein eigener Anteil am PIW (Photoionisationswirkungsquerschnitt) der Schale zuordnen. Dabei unterscheiden sich die Energieabhängigkeiten zwischen den einzelnen Unterschalen zum Teil deutlich voneinander. Im rechten Teil von Abb. 2.1 sind die verschiedenen M-, L- und K-PIWs für Hafnium nach [50] dargestellt

Absorptionskante	Energieniveau
M <sub>5</sub>	3d3/2
M <sub>4</sub>	3d1/2
M <sub>3</sub>	3p3/2
M <sub>2</sub>	3p1/2
M <sub>1</sub>	3s
L <sub>3</sub>	2p3/2
L <sub>2</sub>	2p1/2
L <sub>1</sub>	2s
K	1s

Tabelle 2.1: Übersicht über die verschiedenen Absorptionskanten und die zugehörigen Energieniveaus.

Bei einer Anregung oberhalb der L<sub>2</sub>-Kante bzw. oberhalb der L<sub>1</sub>-Kante kann es zu dem bereits erwähnten Coster-Kronig Effekt kommen, bei dem z.B. ein in der L<sub>1</sub>-Schale erzeugtes Loch aus der L<sub>3</sub>-Schale gefüllt wird bzw. in die L<sub>3</sub>-Schale wechselt. Die dabei frei werdende Energie wird an ein äußeres Elektron abgegeben. Innerhalb der L-Schalen sind dabei CK-Übergänge (**Coster-Kronig**) von L<sub>2</sub> nach L<sub>3</sub>, von L<sub>1</sub> nach L<sub>2</sub> und der bereits erwähnte von L<sub>1</sub> nach L<sub>3</sub> möglich. Jeder dieser CK-Übergänge hat dabei eine bestimmte Wahrscheinlichkeit. Daraus ergeben sich effektive PIWs, wenn die energetisch nächsthöhere Unterschale mit ionisiert werden kann:

$E_{L3} < E_0 < E_{L2}$ :

$$\tau_{L3,i,eff}(E_0) = \tau_{L3,i}(E_0) \quad (2.3a)$$

$$\tau_{L2,i,eff}(E_0) = 0.0 \quad (2.3b)$$

$$\tau_{L1,i,eff}(E_0) = 0.0 \quad (2.3c)$$

$E_{L2} < E_0 < E_{L1}$ :

$$\tau_{L3,i,eff}(E_0) = \tau_{L3,i}(E_0) + f_{2,3}\tau_{L2,i}(E_0) \quad (2.4a)$$

$$\tau_{L2,i,eff}(E_0) = \tau_{L2,i}(E_0) \quad (2.4b)$$

$$\tau_{L1,i,eff}(E_0) = 0.0 \quad (2.4c)$$

$E_{L1} < E_0$ :

$$\tau_{L3,i,eff}(E_0) = \tau_{L3,i}(E_0) + f_{2,3}\tau_{L2,i}(E_0) + [f_{1,3} + f_{1,2}f_{2,3}]\tau_{L1,i}(E_0) \quad (2.5a)$$

$$\tau_{L2,i,eff}(E_0) = \tau_{L2,i}(E_0) + f_{1,2}\tau_{L1,i}(E_0) \quad (2.5b)$$

$$\tau_{L1,i,eff}(E_0) = \tau_{L1,i}(E_0) \quad (2.5c)$$

Dabei sind  $f_{2,3}$ ,  $f_{1,2}$  und  $f_{1,3}$  die CK-Faktoren für den jeweiligen Übergang. Für die M-Unterschalen sind die CK-Übergänge ähnlich, wobei durch die deutlich mehr möglichen Übergänge die Darstellung sehr komplex wird. Die CK-Faktoren unterscheiden sich für jedes Element und können Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Die Wahrscheinlichkeit mit der ein entweder direkt erzeugtes Loch oder ein durch einen CK-Übergang entstandenes Loch durch einen strahlenden Übergang gefüllt wird, ist die sogenannte Fluoreszenzausbeute  $\omega_s$ . Diese unterscheidet sich je nach Absorptionskante  $s$  und kann ebenfalls Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Dabei ist die Summe aus Fluoreszenzausbeute, CK-Übergängen und der Auger-Ausbeute einer Schale genau 1.

Findet ein strahlender Übergang zur Relaxation des angeregten Zustandes statt, kann dieser immer über verschiedene Kanäle erfolgen. Das ist darin begründet, dass verschiedene Elektronen das Loch füllen können und somit verschiedene Energiedifferenzen abgestrahlt werden. Für jeden möglichen Übergang  $j$  zum Füllen des Loches in einer Schale gibt es eine entsprechende Wahrscheinlichkeit, die Übergangswahrscheinlichkeit  $T_{i,j}$ . Eine Übersicht der möglichen Hauptübergänge zur Relaxation eines Hf-L<sub>3</sub> Loches sind in Tab. 2.2 dargestellt.

Übergang	Fluoreszenzlinie	Linienenergie /eV	Übergangswahr- scheinlichkeit /%
L <sub>3</sub> -M <sub>1</sub>	$L\alpha$	6960.0	4.92
L <sub>3</sub> -M <sub>2</sub>	$L\beta$	7195.5	0.04
L <sub>3</sub> -M <sub>3</sub>	$L\gamma$	7453.3	0.04
L <sub>3</sub> -M <sub>4</sub>	$L\alpha_2$	7844.7	8.13
L <sub>3</sub> -M <sub>5</sub>	$L\alpha_1$	7899.1	71.78
L <sub>3</sub> -N <sub>1</sub>	$L\beta_6$	9022.8	0.86
L <sub>3</sub> -N <sub>4,5</sub>	$L\beta_{15,2}$	9345.0	13.86
L <sub>3</sub> -N <sub>6,7</sub>	$L\mu$	9525.0	0.04
L <sub>3</sub> -O <sub>1</sub>	$L\beta_7$	9495.8	0.17
L <sub>3</sub> -O <sub>4,5</sub>	$L\beta_5$	9554.6	0.14

Tabelle 2.2: Übersicht über die verschiedenen möglichen strahlenden Übergänge zur Relaxation eines Loches in der Hf-L<sub>3</sub> Schale, aus [51]

### 2.1.1 Quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse

Anhand der von einem Element emittierten Fluoreszenzlinien und deren Intensitäten lassen sich Rückschlüsse auf die entsprechenden Massenbelegung dieses Elementes bilden. Den Zusammenhang zwischen der gemessenen Fluoreszenzzählrate  $I_{i,j}$  des Elementes  $i$  und der Fluoreszenzlinie  $j$  und seines Gewichtsanteils  $W_i$  für eine unendlich dicke Schicht stellt dabei die Sherman-Gleichung her [52]:

$$I_{i,j} = I_0(E_0) \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_{Det}(E_{i,j}) \cdot W_i \frac{\tau_{s,i}(E_0)}{\sin \Psi_{in}} \omega_s T_{i,j} \int_0^\infty \exp \left( - \left[ \frac{\mu_i(E_0) \rho x}{\sin \Psi_{in}} + \frac{\mu_i(E_{i,j}) \rho x}{\sin \Psi_{out}} \right] \right) dx \quad (2.6)$$

Dabei ist  $I_0(E_0)$  der einfallende Photonenfluss,  $\frac{\Omega}{4\pi}$  der normierte Raumwinkel der Detektion und  $\varepsilon_{Det}(E_{i,j})$  die Effizienz des Detektors für Fluoreszenzphotonen des Elementes  $i$  und der Linie  $j$ . Die beteiligten Fundamentalparameter des Elementes  $i$  und der Linie  $j$  aus der Schale  $s$  sind im vorherigen Abschnitt erläutert.

Die in die Sherman-Gleichung eingehenden Parameter können dabei in zwei Gruppen unterteilt werden: Neben den bereits eingeführten atomaren Fundamentalparametern ist auch die Kenntnis über die instrumentellen bzw. experimentellen Parameter zur Quantifizierung erforderlich. In Tab. 2.3 ist eine Übersicht über die verschiedenen Parameter gezeigt.

Instrumentelle Parameter	Fundamental-parameter
$I_0(E)$	$\mu_P(E)$
$\frac{\Omega}{4\pi}$	$\omega_s$
$\varepsilon_{Det}(E_{i,j})$	$T_{i,j}$
$\sin \Psi_{in}$	$\tau_s(E)$
$\sin \Psi_{out}$	

Tabelle 2.3: Übersicht über die zur Quantifizierung erforderlichen instrumentellen Größen und die Fundamentalparameter.

#### 2.1.1.1 Kalibrierproben gestützte Quantifizierung

Die zumeist genutzte Art der quantitativen Bestimmung von Elementgehalten aus gemessenen Fluoreszenzspektren ist über die Verwendung von Kalibrierkurven [40, 53, 54], die mit Hilfe wohlbekannter Standard- oder Referenzproben bestimmt werden. Dabei wird die Fluoreszenzintensität einer Linie des zu quantifizierenden Elementes über verschiedenen Gewichtsanteilen dieses Elementes aufgetragen und es ergibt sich ein annähernd linearer Zusammenhang

zwischen der Fluoreszenzintensität und dem Gewichtsanteil (bei kleinen Änderungen des Gewichtsanteils).

Bei der zu untersuchenden Probe kann dann der zu bestimmende Gewichtsanteil durch die Lage der Fluoreszenzintensität auf der Kalibrierkurve bestimmt werden. Bei diesem Verfahren werden alle Abhängigkeiten des Fluoreszenzsignals eines Elementes von der Probenzusammensetzung bis auf den Gewichtsanteil  $W_i$  dieses Elements vernachlässigt bzw. sie kürzen sich durch die Verhältnisbildung raus. Damit ist die Quantifizierung bei dieser Methode, abgesehen von der relativen Änderung des einfallenden Photonenflusses, unabhängig von fast allen instrumentellen Größen und allen Fundamentalparametern.

Damit die aufgenommenen Kalibrierkurven sinnvoll zur Quantifizierung verwendbar sind, müssen die Kalibrier- oder Referenzproben eine möglichst identische Zusammensetzung der Probenmatrix wie die zu untersuchenden Proben aufweisen. Die Gewichtsanteile der einzelnen Elemente in der Probe dürfen sich außerdem nur in einem relativ engen Bereich ändern, um absorptions- oder sekundäranregungsbedingte Nichtlinearitäten in den Kalibrierkurven zu minimieren. Damit ist die Anwendbarkeit dieser Methode auf die Untersuchung von Proben, zu den wohl bekannte Kalibrierproben vorliegen, eingeschränkt.

Hauptanwendungsgebiete dieser Quantifizierungsmethode ist die Überwachung bzw. Analyse gleichartiger Proben im Rahmen einer Prozessüberwachung. Beispielhafte Anwendungen sind z.B. die Analyse von Spurenelementen in bekannten Matrizen [55] oder das Mineralgehaltmonitoring in Milch [56].

### 2.1.1.2 Fundamentalparameter gestützte Quantifizierung

Bei der Fundamentalparameter gestützten Quantifizierung werden im Gegensatz dazu die Abhängigkeiten der gemessenen Fluoreszenzintensitäten einer Linie von der gesamten Probenzusammensetzung berücksichtigt. Dabei erfolgt die Quantifizierung mit Hilfe der Sherman-Gleichung (2.6), wobei die notwendigen Fundamentalparameter aus geeigneten Datenbanken entnommen werden [57–60]. Eine Kalibrierung mittels Referenzproben muss allerdings trotzdem erfolgen, da mit deren Hilfe näherungsweise die instrumentellen Parameter des jeweiligen Gerätes bestimmt werden. Dazu sind die Anforderungen an die Ähnlichkeit zwischen Referenz- und zu untersuchender Probe weniger hoch. Allerdings ist beispielsweise zur Bestimmung der Nachweiseffizienz des verwendeten Detektors eine Referenzprobe mit den gleichen oder ähnlichen Fluoreszenzlinien erforderlich.

Diese Variante ist aufgrund der geringeren Anforderungen an die Ähnlichkeit zwischen Kalibrier-

und zu untersuchender Proben breiter anwendbar. Allerdings wird die Güte der Ergebnisse maßgeblich von der Güte der verwendeten atomaren Fundamentalparameter bestimmt, die besonders im Bereich kleiner Ordnungszahlen oder niederenergetischer Fluoreszenzlinien recht gering ist [61]. Außerdem wird diese Art der Quantifizierung in Fällen, bei denen Sekundäreffekte berücksichtigt werden müssen, schnell komplex.

### 2.1.1.3 Referenzprobenfreie Quantifizierung auf der Basis kalibrierter Instrumentierung

Eine referenzprobenfreie Quantifizierung gemessener Fluoreszenzzähleraten, basiert ebenfalls auf Kenntnis der fundamentalen Parameter, wobei hier die instrumentellen Parameter bekannt sein müssen und nicht näherungsweise bzw. ersatzweise durch Kalibrierproben bestimmt werden müssen. Referenzprobenfreie XRF [39] ist ein Alleinstellungsmerkmal der PTB. Die notwendigen instrumentellen Größen sind bei diesem Ansatz durch die Verwendung absolut kalibrierter Instrumentierung wohl bekannt oder absolut bestimmbar.

Der einfallende Photonenfluss  $I_0(E_0)$  für Photonen der Energie  $E_0$ , kann unter Nutzung kalibrierter Photodioden [62] aus dem Photostrom der Photodiode und ihrer spektralen Empfindlichkeit berechnet werden. Die Kalibrierung der Photodioden erfolgt dabei monochromatisch im relevanten Photonenergiebereich durch Vergleich mit einem primären Detektornormal, z.B. einem elektrischen Substitutionsradiometer [63, 64]. Dabei handelt es sich im Prinzip um einen Absorber, dessen Temperaturänderung durch die Strahlungsabsorption elektrisch bestimmt wird. Bei der PTB werden sogenannte Kryoradiometer zur Diodenkalibrierung verwendet [65]. Das sind elektrische Substitutionsradiometer, die bei Temperaturen geringfügig oberhalb des Siedepunktes von flüssigem Helium betrieben werden. Durch elektrisches Heizen wird der Absorber auf einer Referenztemperatur gehalten. Sobald Strahlung den Absorber trifft, lässt sich die zugeführte Heizleistung reduzieren, um die konstante Temperatur zu halten. Die reduzierte Heizleistung entspricht dabei der einfallenden Strahlungsleistung  $\Phi(E_0)$ . Mit Hilfe dieser Größe kann die spektrale Empfindlichkeit  $s(E_0)$  einer Photodiode dann durch

$$s(E_0) = \frac{I_{\text{Diode}}(E_0)}{\Phi(E_0)} \quad (2.7)$$

aus dem gemessenen Photostrom der Diode  $I_{\text{Diode}}(E_0)$  berechnet werden. Mit Hilfe dieser Größe ist der einfallende Photonenfluss  $I_0(E_0)$  für Photonen der Energie  $E_0$  dann nach Gl. 2.8 berechenbar.

$$I_0(E_0) = \frac{I_{\text{Diode}}(E_0)}{s(E_0) E_0 e} \quad (2.8)$$

Der effektive Raumwinkel des Detektors  $\frac{\Omega}{4\pi}$  kann in der XRF-Kammer (siehe auch Abschnitt 3.2.1) mit Hilfe einer kalibrierten Lochblende in einem wohl bekannten Abstand zum Quellpunkt der Fluoreszenzstrahlung festgelegt werden. In Verbindung mit einer Ein- und Austrittsblende, welche die  $45^\circ$ - $45^\circ$ -Messgeometrie bzw.  $\Psi_{in}$  und  $\Psi_{out}$ , festlegen, kann der Raumwinkel aus Blendendurchmesser und -abstand mit einer geringen Unsicherheit von 0.7 % berechnet werden.

Für die experimentelle Bestimmung der Detektoreffizienz  $\varepsilon_{Det}(E_{i,j})$  für Photonen der Energie  $E_{i,j}$  nutzt die PTB bei BESSY die Möglichkeit, sogenannte Hauptnutzerschichten durchzuführen. Das bietet den Vorteil, die Anzahl der gespeicherten Elektronen im Speicherring reduzieren zu können und damit die abgestrahlte Leistung über mehrere Größenordnungen hinweg gezielt einstellen zu können. Dadurch können die hier zur Detektion von Fluoreszenzstrahlung verwendeten Siliziumdrift-Detektoren (SDD) mit Hilfe der berechenbaren Synchrotronstrahlung kalibriert werden [66, 67]. Das kann entweder durch Verwendung berechenbarer [68] undispergierte Dipolstrahlung oder durch monochromatische Bestrahlung an einem der PTB-Strahlrohre durchgeführt werden. Bei der letzteren Variante erfolgt die Kalibrierung im Vergleich zu kalibrierten Photodioden [69]. Durch die Verwendung verschiedener monochromatischer Anregungsenergien, kann aus den Spektren außerdem die Detektoransprechfunktion abgeleitet werden [70].

Es sind folglich alle instrumentellen Parameter bekannt, wodurch eine indirekte Kalibrierung mit Referenzproben nicht mehr erforderlich ist. Die dadurch erreichte Unabhängigkeit der Kalibrierung von tabellierten FP verbessert die Zuverlässigkeit der referenzprobenfreien XRF-Analyse deutlich und erlaubt außerdem die Bestimmung von FP bei Verwendung von Proben mit bekannter Zusammensetzung wie z.B. Einelementfolien (siehe auch Abschnitt 2.1.2)

## 2.1.2 Experimentelle Bestimmung atomarer Fundamentalparameter

Durch die Verwendung absolut kalibrierter Instrumentierung [39] (siehe auch Abschnitt 3.2.1), wie z.B. kalibrierte Photodioden [62] oder kalibrierte Röntgendetektoren [69] sowie die Verwendung wohl bekannter Blenden zur Festlegung des Raumwinkels der Detektion ist es bei der PTB möglich, atomare Fundamentalparameter absolut zu bestimmen. Dazu werden in der Regel freitragende Einelementfolien oder Abscheidungen des zu untersuchenden Elementes auf einem geeigneten Trägermaterial genutzt. Die Dicke der Abscheidung bzw. der Folie muss dabei an den Photonenergiebereich der anregenden sowie der Fluoreszenzstrahlung angepasst sein, damit die Transmissons innerhalb des relevanten Energiebereichs vorzugsweise zwischen 10 % und 90 % liegt [71].

Die Sherman-Gleichung (siehe Gleichung 2.6) für eine Schicht der Dicke  $d$  kann auch nach dem, zu bestimmendem Fundamentalparameter umgestellt werden, so dass anstatt der Berechnung einer Schichtdicke oder einer Massenbelegung ein Fundamentalparameter berechnet werden kann. So ergibt sich z.B. für eine Bestimmung der Fluoreszenzausbeute folgender Zusammenhang:

$$\omega_s = \frac{I_{i,j} M_{Xi}(E_0, E_{i,j})}{I_0(E_0) \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon_{Det}(E_{i,j}) \frac{\tau_s(E_0)\rho d}{\sin\Psi_{in}} T_{i,j}} \quad (2.9)$$

Neben den bekannten instrumentellen Parametern, muss zur Berechnung der Fluoreszenzausbeute der Schale  $s$  folglich die Zählrate einer Fluoreszenzlinie des Elementes  $i$  und der Linie  $j$  aus der Schale  $s$  sowie der sogenannte Absorptionskorrekturterm  $M_{Xi}(E_0, E_{i,j})$  bekannt sein. Beide Größen können aus entsprechenden Messungen bestimmt werden, wodurch alle Parameter bekannt oder bestimmbar sind.

$$M_{Xi}(E_0, E_{i,j}) = \frac{\left[ \frac{\mu_P(E_0)}{\sin\Psi_{in}} + \frac{\mu_P(E_{i,j})}{\sin\Psi_{out}} \right] \rho d}{\left( 1 - \exp \left( - \left[ \frac{\mu_P(E_0)}{\sin\Psi_{in}} + \frac{\mu_P(E_{i,j})}{\sin\Psi_{out}} \right] \rho d \right) \right)} \quad (2.10)$$

Die Zählrate einer Fluoreszenzlinie wird dabei aus den gemessenen SDD-Spektren durch eine Entfaltung bestimmt. Dabei kommen sowohl die bestimmten Detektoransprechfunktionen [70] als auch relevante spektrale Untergrundanteile, wie z.B. resonante Ramanstreuung [72,73] oder Bremsstrahlung zum Einsatz.

Die experimentelle Bestimmung des Absorptionskorrekturterms basiert auf der Messung der Transmission der Metallfolie oder -Abscheidung. Dabei wird sowohl für die Photonenenergie, mit der die Fluoreszenzspektren angeregt werden, als auch für die relevanten Fluoreszenzlinienenergien die Transmission der Probe gemessen. Aus diesen Daten können für die jeweilige Energie die Produkte  $\mu_P(E_{i,j}) \rho d$  und  $\mu_P(E_0) \rho d$  bestimmt werden (siehe Gl. 2.1). Durch den Zusammenhang aus Gl. 2.2 kann aus diesen Produkten auch  $\tau_s(E_0) \rho d$  bestimmt werden. Dabei werden in der Regel tabellierte Streuquerschnitte [50,57] verwendet, oder die Streuung wird vernachlässigt, da sie für niedrige Photonenenergien deutlich kleiner als  $\tau_s(E_0) \rho d$  sind.

Mit Hilfe dieser Technik wurden bereits eine Reihe von atomaren Fundamentalparametern bei der PTB bestimmt. Dabei handelt es sich um Fluoreszenzausbeuten von K- und L-Schalen [39, 74–76] und Coster-Kronig Übergangswahrscheinlichkeiten für L-Schalen [75–77]. In anderen Arbeiten wurden Massenabsorptionskoeffizienten für verschiedene Elemente bestimmt

[74, 78]. Mit Hilfe hochauflöster Röntgenemissionsspektroskopie können Fundamentalparameter, z.B. Übergangswahrscheinlichkeiten, auch in Abhängigkeit chemischer Bindungen bestimmt werden [79].

### 2.1.3 Bestimmung optischer Konstanten aus Transmissionsmessungen

Einen experimentellen Zugang zu Massenabsorptionswirkungsquerschnitten (MACs) kann man mit Hilfe von Transmissionsmessungen herstellen. Dabei bestimmt man die Transmission einer Probe als Verhältnis zwischen dem transmittierten Photonenfluss zum einfallenden bei einer festen Photonenergie  $E$  nach Gl. 2.1. Aus diesem Verhältnis lässt sich das Produkt  $\mu_i(E)\rho d$  des Elementes  $i$  bei dieser Photonenergie berechnen. Durch Kenntnis oder Bestimmung [80] der Massenbelegung  $\rho d$  des Elementes können MACs bestimmt werden [39, 81, 82].

Der komplexe Brechungsindex eines Materials ist definiert als:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (2.11a)$$

$$= 1 - \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 n (f_1 + if_2) \quad (2.11b)$$

$$= 1 - \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 n f_1 - i \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 n f_2 \quad (2.11c)$$

wobei  $\delta$  und  $\beta$  die sogenannten optischen Konstanten sind. Diese lassen sich mit Hilfe der Streufaktoren  $f_1$  und  $f_2$ , der Wellenlänge der Strahlung  $\lambda$  sowie dem Elektronenradius  $r_e$  und der Atomanzahl pro Einheitsvolumen  $n$  darstellen. Mit  $n = \frac{N_A}{M}\rho$  ergeben sich

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \frac{N_A}{M} \rho f_1 \quad (2.12)$$

$$\beta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \frac{N_A}{M} \rho f_2 \quad (2.13)$$

$$\mu = f_2 2 r_e \lambda \frac{N_A}{M} \quad (2.14a)$$

$$= \frac{\beta 4\pi}{\lambda \rho} \quad (2.14b)$$

$$\beta = \frac{\mu \lambda \rho}{4\pi} \quad (2.15)$$

Der MAC kann mit Hilfe der Streufaktoren ebenfalls anders dargestellt werden [83], so dass

man einen direkten Zusammenhang zwischen  $\mu$  und  $\beta$  herstellen kann. Damit bieten Transmissionsmessungen nicht nur einen experimentellen Zugang zu den MACs, sondern gleichzeitig auch zum Streufaktor  $f_2$  sowie dem Extinktionskoeffizienten  $\beta$  eines Materials (siehe Gl. 2.15).

## 2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Einfall

Im Gegensatz zur konventionellen XRF, bei der die Anregungswinkel relativ groß sind (i.d.R.  $45^\circ$ ), wird die Anregungsstrahlung bei der XRF unter streifendem Einfall (engl.: **grazing incidence X-ray fluorescence, GIXRF**) in einem Winkelbereich um den kritischen Winkel für externe Totalreflexion variiert. Für Einfallswinkel unterhalb des kritischen Winkels für externe Totalreflexion, wird nahezu die gesamte Strahlung an der Probenoberfläche reflektiert und nur ein geringer Anteil dringt oberflächennah in die Probe ein. Das ermöglicht Fluoreszenzexperimente mit maximaler Oberflächensensitivität, da kaum störende Untergrundanteile durch eine Anregung des Substrates auftreten. Diese sogenannte Totalreflexions-XRF (engl.: **Total reflection X-ray fluorescence, TXRF**) wird unter anderem für die Ultraspurenanalytik, z.B. die Kontaminationsanalyse in der Halbleiterindustrie [84, 85], verwendet. Im Einfallwinkelregime zwischen dem kritischen Winkel und dem XRF-Bereich, wird die Strahlung nicht mehr vollständig an der Oberfläche reflektiert und ein winkelabhängiger Anteil dringt tiefer in die Probe ein. Die mittleren Eindringtiefen liegen bei der GIXRF je nach Anregungsenergie, Einfallswinkel und Material im Bereich weniger nm und einigen hundert nm bis hin zu mehreren  $\mu\text{m}$ .

In der GIXRF nutzt man außerdem ein weiteres Phänomen, das auftritt, wenn ein Röntgenstrahl an einer ebenen Grenzfläche reflektiert wird. Bei totaler externer Reflexion eines monochromatischen, parallelen Röntgenstrahls an einer sehr ebenen Grenzfläche entsteht durch Interferenz zwischen dem einfallenden und reflektierten Strahl oberhalb dieser Grenzfläche ein stehendes Wellenfeld (engl.: **X-Ray Standing Wave, XSW**). Es ist durch eine abwechselnde Folge von Intensitätsmaxima (Antinode) und -minima (Node) gekennzeichnet (siehe Abbildung 2.2) und modifiziert auch unterhalb der Grenzschicht die tiefenabhängige Intensität des evaneszenten Feldes. Durch eine Variation des Einfallswinkels, kann man sich diese Intensitätsüberhöhungen im Feld der stehenden Welle zu Nutze machen [23, 86]: Durch geeignete Anregungsbedingungen können beispielsweise dünne, an der Oberfläche befindliche oder auch vergrabene Schichten verstärkt angeregt werden, indem das Wellenfeld so verschoben wird, dass die Intensität innerhalb der zu untersuchenden Struktur maximal wird. Dadurch wird die Intensität entstehender Fluoreszenzstrahlung tiefenabhängig variiert.

Durch die starke Abhängigkeit der vertikalen Intensitätsverteilung von Einfallswinkel und Photonenenergie, kann das stehende Wellenfeld sehr gut als nanoskaliger Sensor verwendet werden,

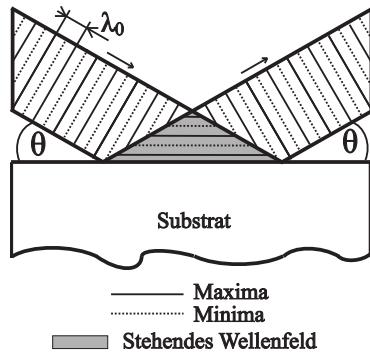


Abbildung 2.2: Interferenz zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl und das resultierende stehende Wellenfeld oberhalb der flachen Substrat- oder Reflektoroberfläche, aus [87].

um senkrecht zu Reflektoroberfläche die Verteilung von interessierenden Elementen zu untersuchen. Eine frühe Anwendung dieses Verfahrens war die Bestimmung von Arsen Implantationsprofilen in Silizium [88]. Aber auch bei der zerstörungsfreien Charakterisierung dünner Schichten [23, 27] und Elementverteilungen oberhalb der Reflektoroberfläche [89, 90] kann dieses Verfahren sehr gut angewendet werden. Durch zusätzliche Variation der Photonenergie der anregenden Strahlung kann das Verfahren mit der sogenannten Absorptionsspektroskopie (engl.: X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS) verbunden werden, um tiefenabhängig eine Speziation des chemischen Bindungszustandes zu bestimmen [91] oder gezielt eine vergrabene Schicht oder Grenzfläche zu untersuchen [92].

### 2.2.1 Berechnung stehender Wellenfelder

Für die Interpretation der gemessenen GIXRF Signale ist die Kenntnis der einfallswinkel- und photonenergieabhängigen Intensitätsverteilung im stehenden Wellenfeld von entscheidener Bedeutung. Zur Berechnung stehender Wellenfelder für GIXRF Experimente existieren verschiedene Programme, wie z.B. IMD [93], CATGIXRF [30], MXSW [94] oder das, in der PTB entwickelte Programm XSWini [95]. Im Rahmen dieser Arbeit wird hauptsächlich eine Version des Programms XSWini verwendet, da für dieses Programm eine direkte Einbindung in IDL (zur Datenauswertung verwendete Programmiersprache) zur Verfügung steht und die Software hinsichtlich ihrer Funktion, ihres Aufbaus bzgl des zugrunde liegendem Formelwerks und dessen Umsetzung bekannt ist. Außerdem konnten in [95] signifikante, energieabhängige Unterschiede zwischen berechneten Reflektivitäten aus IMD und XSWini gefunden werden. Deren Ursache konnte nicht abschließend geklärt werden, weil der Quellcode für IMD nicht einsehbar ist. Die Verwendung einer transparenten Software bietet sich daher an, so dass eine Rückführbarkeit gewährleistet und eine Abschätzung der Unsicherheiten möglich ist [95].

Unabhängig davon, welche Software zur Berechnung der Reflektivitäten und stehenden Wellen-

felder genutzt wird, ist der dahinter stehende Algorithmus in der Regel ein auf der Arbeit von Parratt [96] basierender Ansatz. Dieser hat einen rekursiven Algorithmus zu Bestimmung der reflektierten und transmittierten Anteile elektromagnetischer Wellen an den Grenzflächen eines Mehrschichtsystems entwickelt. Aus diesen Daten lässt sich dann die Reflektivität des Systems und die Intensität des stehenden Wellenfeldes berechnen. Eine detaillierte Beschreibung dieses rekursiven Algorithmus ist in [95] zu finden.

Neben den dimensionellen Größen des zu berechnenden Schichtsystems, sind natürlich auch die optischen Konstanten  $\delta$  und  $\beta$  für die gewählte Photonenenergie und die vorhandenen Materialien erforderlich. In der Regel werden diese aus Datenbanken, wie z.B. die Henke-Daten [57] oder aus X-raylib [59], entnommen. Es ist aber auch möglich, diese experimentell durch Transmissionsmessungen zu bestimmen (siehe Abschn. 2.1.3) bzw. in einer Modellierungsroutine zur Nachbildung gemessener Reflektometrie-Daten mit variieren zu lassen.

## 2.2.2 Berechnung des Raumwinkels der Detektion

Eine wichtige Einflussgröße bei der Interpretation von GIXRF Messungen ist der Raumwinkel der Detektion. Dieser ist entscheidend zur Umrechnung einer gemessenen Fluoreszenzintensität im Sichtfeld des verwendeten Detektors in die gesamte, von der Probe emittierten Intensität. Auch wenn man keine quantitativen Ergebnisse mit GIXRF bestimmen möchte und somit der absolute Raumwinkel der Detektion nicht zwingend bekannt sein muss, so ist eine Kenntnis der relativen Raumwinkeländerung mit dem Einfallswinkel auf die Probe erforderlich. Nur dann kann dessen Einfluss auf die winkelabhängig detektierte Fluoreszenzstrahlung von dem des XSW-Feldes entkoppelt werden.

Durch den zumeist sehr flachen Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Probenoberfläche kommt es zu einer starken Vergrößerung des projizierten Strahlprofils. Die senkrecht zur Probenoberfläche stehende Ausdehnung des einfallenden Strahls wird stark aufgeweitet. Das hat zur Folge, dass es einen Einfallwinkelbereich gibt, in dem diese Projektion länger als die eigentliche Probe bzw. größer als das Sichtfeld des Detektors ist. Da das Intensitätsprofil im anregenden Strahl ebenfalls eine Abhängigkeit vom Ort entlang der entsprechenden Strahldimension aufweist, muss das bei der Raumwinkelberechnung berücksichtigt werden. Das wird dadurch erreicht, in dem die winkelabhängige Projektion des Strahlprofils auf der Probe mit dem ortsabhängigen Raumwinkel gefaltet wird [84]. In Abschnitt 5.3.2 wird näher auf die Raumwinkelberechnung eingegangen.

## 2.3 Röntgenreflektometrie

Bei dem Verfahren der Röntgenreflektometrie (XRR, engl.: **X-ray Reflectometry**) handelt es sich um die Messung der spekular reflektierten Intensität einer Probe in Abhängigkeit des Einfallswinkels der Strahlung. Dabei wird der Einfallswinkel in kleinen Schritten im gewünschten Einfallwinkelbereich variiert. Der Detektor (i.d.R. eine Photodiode), der auf der selben Rotationsachse dreht, wird dabei jeweils auf den doppelten Einfallswinkel positioniert um die spekulare Reflektivität für diesen Winkel zu messen. Wie bei der GIXRF, ändert sich das untersuchte Probenvolumen durch die Einfallwinkelvariation. Die laterale Ausdehnung des Probenvolumens wird mit steigendem Einfallwinkel kleiner und die Eindringtiefe der Strahlung wird größer, wenn der Winkel erhöht wird. Sofern lateral homogene Proben untersucht werden, sind XRR Messungen somit sensitiv auf die senkrecht zur Oberfläche verlaufenden Probencharakteristika wie Schichtdicken, Grenzflächenrauigkeiten usw. In Abb. 2.3 ist eine schematische Darstellung über die Informationen, welche aus einer Reflektometriemessung extrahiert werden können, dargestellt.

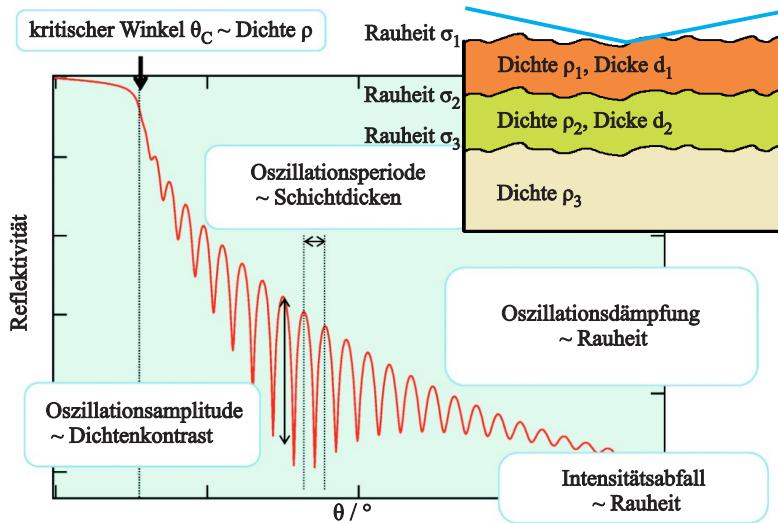


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der, aus einer XRR Kurve extrahierbaren Informationen, aus [97].

Die spekulare Reflektivität einer ein- oder mehrlagigen Probe kann wie bereits erwähnt, mit Hilfe des Parratt-Algorithmus [96] berechnet werden. Eine anschauliche Erklärung dieses Verfahrens ist z.B. in [98] zu finden. Verfügbare Programme zur Berechnung von Reflektivitäten oder zur Modellierung von experimentellen Daten sind die bereits erwähnten Programme IMD [93] und XSWini [95] oder z.B. auch GenX [99].

Wenn die experimentell bestimmte Reflektivitätskurve für eine Probe mit einer oder mehreren Schichten auf einem Substrat eine ausreichende Anzahl an sogenannten Kiessig-Oszillationen [100] enthält, kann man aus diesen Oszillationen die Schichtdicke bzw. die Dicken bestimmen

ohne die Materialeigenschaften des Systems kennen zu müssen. Bei einer Einzelschicht auf einem Substrat kann die Schichtdicke dabei aus der Periodenlänge der Oszillationen berechnet werden [101]. Dafür muss vorher der Einfallswinkel  $\theta$  in die vertikale Komponente  $q_z$  des Streuvektors  $\vec{Q}$  umgerechnet werden, wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Strahlung ist.

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (2.16)$$

Die Dicke  $d$  der Schicht kann dann aus dem Abstand zweier benachbarter Minima oder Maxima  $\Delta q_z$  berechnet werden.

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q_z} \quad (2.17)$$

Bei einer mehrlagigen Probe, kann man mit Hilfe einer Fourier-Transformation charakteristische Dicken der Probe bestimmen (aus [101, 102]). Dafür wird die Reflektivitätskurve zunächst auf die entsprechende Fresnel-Reflektivität (Reflektivität einer idealen Oberfläche) normiert und mit einer Fensterfunktion multipliziert, um den Einfluss der endlichen Signallänge zu reduzieren. Mit einem Standard FFT-Algorithmus (engl.: **fast Fourier transform**) kann die Fourier-Transformation einfach durchgeführt werden. Die absolute Quadrierung der komplexen Fourier-Amplitude liefert das sogenannte Leistungsdichespektrum (PSD, engl.: **Power Spectral Density**), dessen Maxima mit den charakteristischen vertikalen Längen der untersuchten Probe korrelieren. Dabei sind Maxima sowohl bei den einzelnen Schichtdicken als auch bei den Summendicken benachbarter Schichten zu finden.

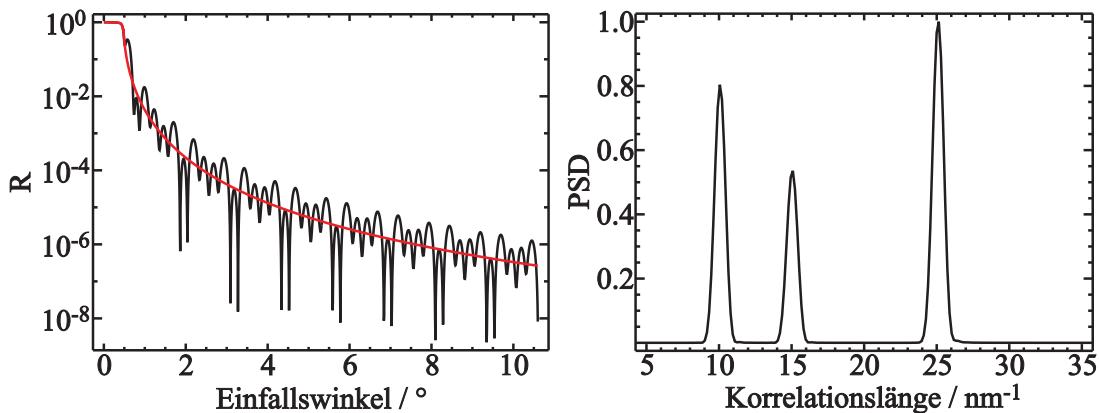


Abbildung 2.4: Im linken Teil ist eine berechnete Reflektivitätskurve [57] für 15 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf 10 nm HfO<sub>2</sub> auf Si bei 10 keV und die entsprechende Fresnel-Reflektivität und im rechten Teil der Abbildung ist die resultierende PSD dargestellt.

Im linken Teil von Abb. 2.4 ist eine berechnete Reflektivitätskurve [57] für 15 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf 10 nm HfO<sub>2</sub> auf Si bei einer Photonenergie von 10 keV gezeigt. In rot ist die entsprechende Fresnel-Reflektivität geplottet. Im rechten Teil der Abbildung ist die aus dieser Kurve bestimmte PSD mit den Maxima bei 10 nm, 15 nm und 25 nm dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung dieses Verfahrens ist in [101] zu finden.

### 2.3.1 Röntgenreflektometrie zur Bestimmung optischer Konstanten

Die Röntgenreflektometrie bietet auch einen experimentellen Zugang zur Bestimmung von optischen Konstanten. Dabei kann einerseits die Variante eines konstanten Einfalls winkels unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion und variierender Photonenergie gewählt werden. Das reflektierte Signal spiegelt dann in erster Näherung den Realteil des komplexen Brechungsindex wider. Mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relation kann dann auf den Imaginärteil geschlossen werden [103]. Ein großer Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass die Kramers-Kronig-Relation die Kenntnis über den Verlauf des Realteils im gesamten Spektralbereich voraussetzt, was experimentell praktisch nicht realisierbar ist. Notwendige Annahmen über die entfernt liegenden spektralen Abhängigkeiten können zu signifikanten Abweichungen bei den Ergebnissen der Kramers-Kronig-Transformation führen.

Eine andere Variante zur Bestimmung von optischen Konstanten ist es, die gemessene Reflektivität in einem größeren Einfalls winkelbereich bei der gewünschten Photonenergie von einer gut bekannten Probe zu modellieren. Dazu eignet sich z.B. eine Schicht mit einer Dicke von 100 nm auf einem Substrat (z.B. ein Si-Wafer). Mit einem geeigneten Modell, wobei die optischen Konstanten freie Parameter sind, kann die gemessene Kurve dann modelliert werden. Problematisch bei dieser Methode ist es, eine sehr gut bekannte Schicht des interessierenden Materials zu finden. Dadurch müssen weitere freie Parameter zur Modellierung herangezogen werden (Dicke, Rauigkeiten), was die Zuverlässigkeit der Ergebnisse negativ beeinflussen kann.

## 2.4 Verbindung von GIXRF und XRR

Eine Kombination von GIXRF und XRR wurde erstmals von DeBoer et al. [25] demonstriert und eine verlässlichere Interpretation der Messergebnisse durch die Kombination konnte gezeigt werden. Seither gibt es eine Vielzahl von Anwendungsbeispielen in der Literatur [26–38], bei denen durch eine Kombination aus XRR und GIXRF bessere Ergebnisse erzielt werden konnten als ohne eine solche Kombination. Seit einigen Jahren existieren auch kommerzielle Geräte [104], die in der Lage sind beide Verfahren zu verbinden.

Beide Methoden lassen sich sehr einfach miteinander kombinieren, da im Prinzip nur ein weiterer Röntgendetektor notwendig ist. Die Bewegung der Probe bzw. die Variation des Einfalls winkels der anregenden Strahlung ist bei beiden Methoden identisch, so dass beide Messungen zeitgleich durchgeführt werden können. Die Vorteile einer Verbindung der beiden Techniken liegen darin, dass beide Experimente sich mit dem identischen Modell beschreiben lassen, weil beide Verfahren von der tiefenabhängigen Änderung der Elektronendichte bzw. des optischen

Kontrastes abhängen. Bei der Reflektometrie führen die durch Elektronendichtevariationen hervorgerufenen Interferenzeffekte zu den charakteristischen Kissig-Oszillationen und die daraus resultierenden Intensitätsunterschiede im reflektierten Strahl manipulieren durch Interferenz mit dem einfallenden Strahl das stehende Wellenfeld und damit die emittierte Fluoreszenzintensität. Dadurch kann die kombinierte Modellierung mit deutlich kleinerer Unsicherheit im Vergleich zu separaten Ansätzen durchgeführt werden.

In bisherigen Arbeiten zum Thema, werden dabei üblicherweise die Dicke, die Dichte (zur Anpassung der optischen Konstanten) und die Rauigkeit einer jeden Schicht als Modellparameter variiert um die experimentellen GIXRF- und XRR-Kurven zu reproduzieren. Das führt zusammen mit verschiedenen notwendigen instrumentellen Parametern schon zu einer erheblichen Anzahl an Parametern. Diskrepanzen zwischen Modell und Experiment bei der Modellierung der nominellen Schichtstapel werden dann üblicherweise als zusätzliche Interfaceschichten interpretiert (siehe z.B. [35, 37]), die dann wiederum mit Dichte, Dicke und Rauigkeit ins Modell eingehen. Dadurch entstehen in der Regel sehr gut reproduzierte experimentelle Daten, aber die Frage, inwieweit diese Modelle durch Korrelationen zwischen den Parametern oder generell zu vielen freien Parametern verfälschte Ergebnisse liefern, bleibt bestehen. Dieser Ansatz wird im folgenden als konventioneller Ansatz bezeichnet.

Die vorliegende Arbeit setzt genau an dieser Stelle an: Denn durch die bei der PTB etablierte referenzprobenfreie XRF und GIXRF [39, 41, 84, 105, 106], besteht durch den Einsatz kalibrierter Instrumentierung und bekannten Fundamentalparametern ein direkter Zugang zur Bestimmung der Massenbelegung  $\frac{m}{F_i} = \rho d$  des untersuchten Elementes. In Kombination mit XRR erlaubt das die Einführung einer weiteren Beziehung. Das Produkt aus der Dichte und der Dicke eines Materials muss erstens konstant und zweitens, dem quantifizierten Wert im Rahmen seiner Unsicherheit entsprechen. Dadurch lassen sich verschiedene Parameter ineinander überführen bzw. koppeln, so dass sich die Anzahl der freien Parameter und dadurch mögliche Korrelationseffekte deutlich reduzieren lassen.

Tabelle 2.4: Vergleich der Ergebnisse für zwei identische Proben, wobei eine direkt gemessen (Probe C) und die andere bei 200 ° für 1 h getempert wurde (Probe D), aus [37].

C	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ag		D	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ag	
	d / nm	$\rho / \frac{g}{cm^3}$	d / nm	$\rho / \frac{g}{cm^3}$		d / nm	$\rho / \frac{g}{cm^3}$	d / nm	$\rho / \frac{g}{cm^3}$
<b>Schicht 1</b>	1.4	4.31	6	10.4		2	6.12	5.7	9.9
<b>Schicht 2</b>	15	6.95				16.3	7.18		
<b>Schicht 3</b>	40	6.99				40	7.47		
<b>Interface 1</b>						1.1	8.36		
<b>Interface 2</b>						0.6	7.47		
<b>m/F / <math>\frac{\mu g}{cm^2}</math></b>		38.99		6.24		43.49		6.33	

In Tabelle 2.4 ist ein Vergleich der Ergebnisse aus der Arbeit von Caby et al. [37], bei der Schichtstapel aus  $\text{In}_2\text{O}_3$  und Ag mittels kombinierter GIXRF/XRR untersucht wurden, gezeigt. Die dort untersuchten Proben C und D unterscheiden sich nur dadurch, dass Probe D für 1 h bei 200 ° getempert wurde. Zur Modellierung der XRR und GIXRF Kurven mussten bei dieser Probe zusätzliche Mischschichten an den Grenzflächen eingeführt werden. Errechnet man aus den bestimmten Dicken und Dichten die resultierenden Gesamtmassebelegung für beide Materialien und vergleicht diese, fällt auf, dass Probe D rund 10 % mehr  $\text{In}_2\text{O}_3$  enthält. Die beiden Interface-Schichten wurden dabei jeweils zur Hälfte dem  $\text{In}_2\text{O}_3$  und dem Silber zugeordnet. Da anzunehmen ist, dass sich die totale Massendeposition an  $\text{In}_2\text{O}_3$  durch die Temperung nicht erhöhen sollte, deutet diese Diskrepanz auf ein Modellierungsartefakt hin.

Die Ursache dafür ist sehr wahrscheinlich eine nicht berücksichtigte bzw. nicht ausreichend berücksichtigte Korrelation zwischen den einzelnen Parametern bei der Modellierung der Relektometriemessungen. Zur korrekten Modellierung werden in diesem Beispiel eine Vielzahl von Parametern für jede Schicht herangezogen, da jeweils ein Rauheitsparameter, eine Dichte sowie eine Dicke zur Modellierung genutzt werden. Durch Korrelationen zwischen den Parametern können diese sich leicht gegenseitig beeinflussen, so dass die Unsicherheiten der Parameter voneinander abhängen [107].

Durch Kenntnis der integralen, durch referenzprobenfreie XRF bestimmmbaren Massendepositionen können die Produkte aus Dicke und Dichte jedes Materials fixiert und damit die Freiheitsgrade des verwendeten Modells reduziert werden, um derartige Effekte zu vermeiden oder zumindest deutlich zu reduzieren. Da in der Regel keine ausreichend gleichartigen Referenzmaterialien zur Verfügung stehen und die Unsicherheit der quantifizierten Massendeposition minimal sein sollte, kommt dafür praktisch nur referenzprobenfreie GIXRF in Verbindung mit XRR in Frage. Im Rahmen dieser Arbeit werden zusätzlich die zur Quantifizierung relevanten Fundamentalparameter experimentell bestimmt, um eine weitere Reduktion des Unsicherheitsbudgets zu ermöglichen.

### 3 Verwendete Instrumentierung

Die röntgenspektrometrischen Analysemethoden, die in dieser Arbeit Verwendung finden, nutzen die durch Synchrotronstrahlungsquellen zur Verfügung gestellte Röntgenstrahlung. Bei BESSY II in Berlin-Adlershof handelt es sich um einen Elektronenspeicherring der dritten Generation für die Erzeugung von Synchrotronstrahlung. Diese Strahlung entsteht, wenn geladene relativistische Teilchen eine Ablenkung erfahren. Bei BESSY II durchlaufen Elektronen einen Speicherring mit einer kinetischen Energie von 1.7 GeV, was nahezu der Lichtgeschwindigkeit entspricht. Der gespeicherte Ringstrom bei BESSY beträgt typischerweise 20 mA bis 300 mA, je nach Betriebsmodus.

Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) betreibt bei BESSY II in ihrem Labor mehrere Strahlrohre [108]. Diese dienen einerseits zur radiometrischen Detektor- und Quellenkalibrierung [108] und andererseits für verschiedenste Experimente unter Verwendung von Methodiken wie Röntgenreflektometrie [109], Scatterometrie [110] und Röntgenfluoreszenzanalyse. Seit einigen Jahren betreibt die PTB in Kooperation mit BESSY auch einen kleineren Speichertring (Metrology Light Source [111]), der zugeschnitten auf die Bedürfnisse der PTB ist.

Die für diese Arbeit genutzten Strahlrohre der PTB, sowie ein Strahlrohr der BAM bei BESSY II sollen im Folgenden näher vorgestellt werden. Außerdem werden die verwendeten Vakuummesskammern zur Durchführung der Experimente an den verschiedenen Strahlrohren vorgestellt.

#### 3.1 Strahlrohre der PTB

##### 3.1.1 Das Plangittermonochromator-Strahlrohr für Undulatorstrahlung

Das PGM-Strahlrohr (**P**lang**g**itter-**M**onochromator) für Undulatorstrahlung im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung von 78 eV bis rund 1870 eV [112] ist an den Undulator U49 angeschlossen und ermöglicht Untersuchungen, die sowohl hohen Photonenfluss als auch hochgradig monochromatische Strahlung benötigen. Die erzielbaren Photonenflüsse liegen üblicherweise zwischen  $6 \cdot 10^9$  Photonen/s bei einer Anregungsenergie von 1.7 keV und  $6 \cdot 10^{11}$  Photonen/s bei 400 eV und einem Elektronenstrom im Speicherring von 200 mA [113]. Das Auflösungsvermögen  $E/\Delta E$  des PGM lässt sich mithilfe des Ein- und Austrittswinkels am Gitter zwischen

1000 und 9000 variieren [84].

Der Aufbau des Strahlrohrs ist in Abb. 3.1 gezeigt. Das erste optische Element ist ein horizontal ablenkender, mit Gold beschichteter Toroidspiegel (M1) zur Formung eines parallelen Strahlenbündels aus dem divergenten Undulatorstrahl. Der Planspiegel (M2) befindet sich 7 m hinter dem M1. Er besitzt eine zweigeteilte optisch aktive Oberfläche: Zum Einen ist ein Gold beschichteter Spiegel aufgebracht, um die höher energetischen Strahlungsanteile zu unterdrücken. Zum Anderen ist ein sog. Multilayerspiegel, um im Energiebereich oberhalb von 900 eV höhere Strahlungsleistungen zu reflektieren, vorhanden.

Der Planspiegel lenkt den Strahl auf das Plangitter (PG), das aus drei verschiedenen Beugungsgittern besteht: Ein Gitter mit 300 Linien/mm, je zur Hälfte Au bzw. SiC beschichtet, ein mit Au beschichtetes Gitter mit 1200 Linien/mm und ein mit Multilayerschichten bedecktes Substrat. Diese fächern die spektral bereits vorselektierte Strahlung des Undulators nochmals wellenlängendispersiv auf.

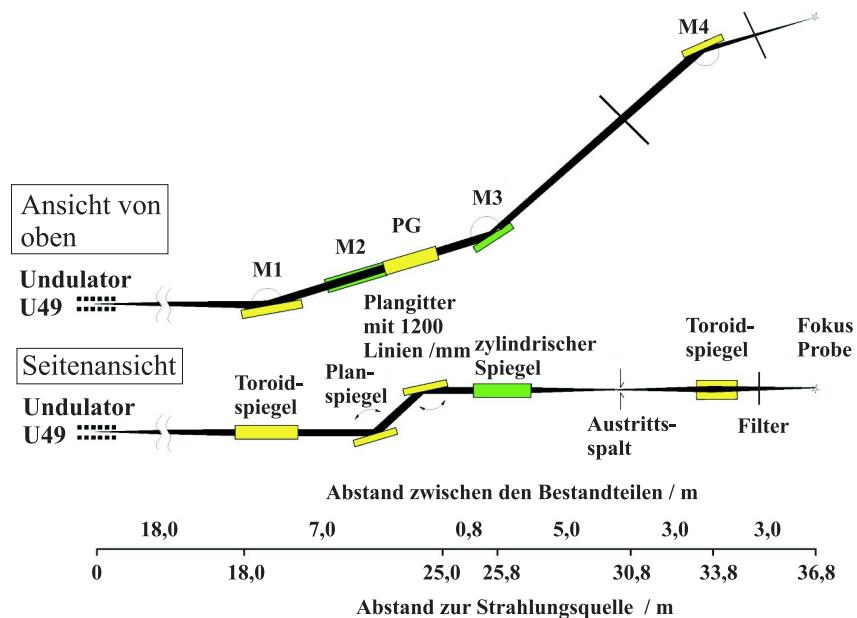


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der optischen Elemente des PGM-Strahlrohrs der PTB bei BESSY II, nach [112]

Hinter dem Monochromator trifft die Strahlung auf einen zylindrischen Spiegel (M3), der den Strahl in vertikaler Richtung auf den Austrittsspalt des Strahlrohrs fokussiert. Der Austrittsspalt wird durch einen weiteren Toroidspiegel (M4) am Ende des Strahlrohrs in vertikaler Richtung auf einen Punkt 1:1 abgebildet. An diesem Punkt befindet sich in der Regel die zu messende Probe. In der Horizontalen ist der Strahl nach dem Austrittsspalt parallel und wird durch den zweiten Toroidspiegel auf denselben Punkt wie in der Vertikalen fokussiert. In der Fokusebene hat der Strahl in horizontaler Richtung eine Ausdehnung von  $\approx 40 \mu\text{m}$ . Die Höhe des Strahls

in vertikaler Richtung wird von der Größe des Austrittsspalts bestimmt (typisch: 40  $\mu\text{m}$  bis 140  $\mu\text{m}$ ). Als letztes Element des Strahlrohrs steht rund 1 m vor dem Fokus eine Diagnoseeinheit mit verschiedenen Photodioden, Pinholes bzw. Blenden und Filterfolien zur Unterdrückung von Streustrahlung und Anteilen höherer Ordnungen.

### 3.1.2 Das Vierkristall-Monochromator-Strahlrohr

Das FCM Strahlrohr (engl.: Four Crystal-Monochromator) der PTB bei BESSY II nutzt als Quelle den Dipolmagneten D71 und deckt einen Photonenergiebereich von 1.75 keV bis rund 10.5 keV ab [114, 115]. Das zentrale Element ist der Vier-Kristall Monochromator, der mit vier InSb(111)- und vier Si(111)-Kristallen ausgestattet ist. Je nach gewünschtem Energiebereich kann zwischen den Kristallen gewechselt werden. Die Kristalle sind auf zwei Rädern montiert, wobei jedes Rad einen Kristall fest im Rotationszentrum und einen zweiten Kristall auf einem zweiten kleineren Rad enthält. Die einfallende Strahlung wird durch vier Bragg-Reflexionen monochromatisiert, wobei die gewünschte Ausgangsphotonenenergie durch die Einstellung der entsprechenden Drehwinkel der Haupträder gewählt werden kann. Durch diese Monochromatorgeometrie kann eine räumlich feste Strahllage ohne die Notwendigkeit translatorischer Bewegungen der Kristalle realisiert werden. Außerdem ist die Energieauflösung des Strahlrohrs durch die 4-fache Bragg Reflexion sehr hoch (ca.  $10^4 \text{ E}/\Delta E$  bei 9.9 keV [115]). Vor dem Mono-

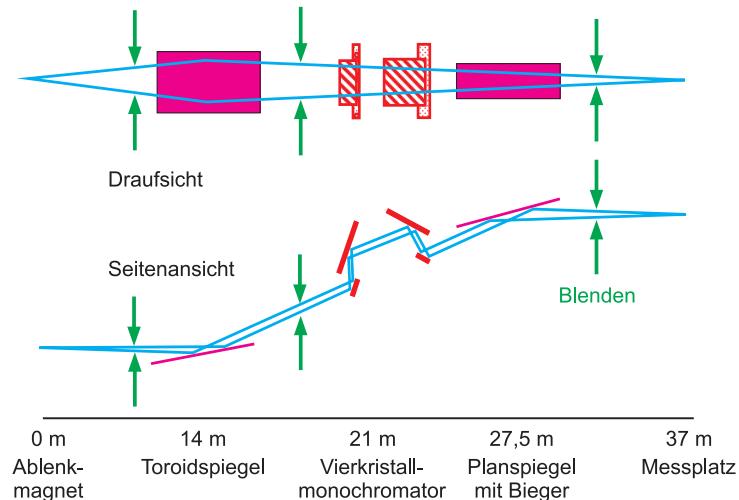


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der optischen Elemente des FCM-Strahlrohrs der PTB bei BESSY II, nach [116].

chromator befindet sich ein Toroidspiegel, um den Strahl in horizontaler Richtung zu fokussieren bzw. in vertikaler Richtung zu kollimieren. Hinter dem Monochromator befindet sich ein biegbare Planspiegel um den Strahl in vertikaler Richtung zu fokussieren. Dieser Spiegel hat zwei Beschichtungen ( $\text{MgF}_2$  und Pt) um höhere Ordnungen für Photonenergien unterhalb

von 4 keV zu unterdrücken bzw. die Reflektivität bei höheren Energien zu maximieren. Zusätzlich können Filter in den Strahl gefahren werden, um Streulicht-Anteile zu reduzieren und die eingestrahlte Leistung auf den ersten Monochromator-Kristall zu reduzieren.

Zur weiteren Konditionierung des Strahls stehen drei horizontale sowie vier vertikale Spalte zur Verfügung. Der erste befindet sich direkt am Anfang des Strahlrohres, um den Akzeptanzwinkel des Strahlrohrs einzustellen. Die weiter hinten befindlichen Spaltpaare werden zur Blockierung von Streulichtanteilen verwendet, in dem sie jeweils an den Strahl heran gefahren werden. Direkt hinter dem letzten Spalt befindet sich eine Lineardurchführung, mit der u.A. eine Transmissionsdiode in den Strahl gefahren werden kann. Diese dient dem Monitoring während einer Messung bei Photonenenergien oberhalb von 3 keV.

### 3.1.3 Das 7-T-Wellenlängenschieber-Strahlrohr

Das hier beschriebene WLS-Strahlrohr [117, 118] wird von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) betrieben und stellt Photonenenergien von 6 keV bis über 60 keV zur Verfügung. Die BAM nutzt das Strahlrohr hauptsächlich für Röntgenfluoreszenzexperimente, ortsaufgelöste Elementanalysen, Strukturuntersuchungen und Speziation mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie sowie für Mikrocomputertomographie.

Als Strahlungsquelle dient ein 7 T WLS (Wellenlängenschieber), der sich ebenfalls am Speicherring BESSY II befindet. Beim WLS handelt es sich dabei um eine spezielle Magnetkonstruktion, bestehend aus einem supraleitendem Hauptpol und zwei schwächeren Randpolen davor und dahinter (in Ausbreitungsrichtung der Elektronen) [119]. Der Elektronenstrahl wird dabei vom ersten Randpol ausgelenkt und vom folgenden Hauptpol sowie dem hinteren Randpol wieder auf die ursprüngliche Bahn gebracht. Die Elektronen strahlen im starken Magnetfeld des Hauptpols ein zu deutlich höheren Photonenenergien verschobenes Spektrum ab als die normalen Dipolmagneten im Speicherring. Deswegen wird das Gerät auch Wellenlängenschieber genannt.

Das vollständige WLS Strahlrohr befindet sich aufgrund der hochenergetischen Strahlung in einer Strahlenschutzhütte und endet in einer Experimentierhütte. Die Hauptkomponenten des Strahlrohrs sind in Abb. 3.3 gezeigt, wobei die Quelle auf der rechten und das Experiment auf der linken Bildseite zu finden sind. Verschiedene Spaltsysteme ermöglichen eine Konditionierung der Strahlgröße und eine Unterdrückung von räumlich getrenntem Falschlicht, das durch Streuung oder durch Reflexion niederenergetischer Strahlung z.B. an den Kristalloberflächen oder durch die Nebenpole des WLS entstehen kann. Zur Monochromatisierung der Strahlung stehen ein Doppel-Multischicht-Spiegel (DMM, engl.: **D**ouble **M**ultilayer **M**irror)

und ein Doppel-Kristall-Monochromator (DCM, engl.: **D**ouble **C**rystal **M**onochromator) zur Verfügung. Diese können sowohl einzeln als auch gemeinsam genutzt werden, wodurch eine weitestgehende Unterdrückung höherer Ordnungen erreicht werden kann.

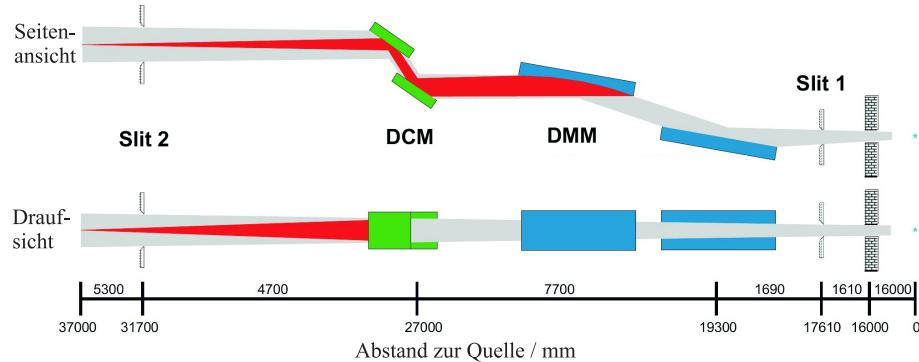


Abbildung 3.3: Strahlengang am WLS-Strahlrohr, aus [118].

Der DMM besteht aus einem Vakuumtank, in dem sich zwei vertikale Verschiebetische mit unabhängigen Goniometern befinden. Auf den Goniometern ist jeweils ein 30 cm langer Multilayer-Spiegel (W/Si-Multilayer) angebracht. Durch eine Translationen des zweiten Spiegels kann der Ausgangs-Strahlversatz bei einer Energieänderung konstant gehalten werden. Im Vakuumtank des DCM befindet sich ein Goniometer, auf dem ein vertikaler Verschiebetisch für den ersten und zwei gekreuzte Verschiebetische für den zweiten Kristall befestigt sind. Wahlweise können Si(111)- oder Si(311)-Kristalle eingebaut werden. Der zweite Kristall kann mit einem sagittalen Bieger gebogen werden, um eine horizontale Fokussierung zu erreichen. Bei beiden Monochromatoren ist der erste Kristall jeweils Wasser gekühlt. Das Strahlrohr wird in der Experimentierhütte durch ein doppeltes, differentiell gepumptes Kapton-Fenster abgeschlossen. Wahlweise vor oder hinter dem 3. Spaltsystem kann eine Ionisationskammer zur Normierung der Messsignale verwendet werden.

## 3.2 Instrumentierung für referenzprobenfreie XRF

Zur Durchführung der Röntgenfluoreszenz- und Reflektometrieexperimente ist in der Regel ultra-hoch Vakuum (UHV) erforderlich, da sowohl die anregende Strahlung als auch die Fluoreszenzstrahlung insbesondere im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung an Luft zu schnell absorbiert würde. Die dafür erforderlichen Vakuumkammern inkl. der darin befindlichen Einheiten für Probenmanipulation usw. werden speziell für die jeweiligen Anwendungen in der PTB entworfen und gebaut [120–123]. Für referenzprobenfreie Röntgenfluoreszenzexperimente in den verschiedenen Geometrien stehen daher mehrere Vakuumkammern zur Verfügung die im folgenden beschrieben werden.

### 3.2.1 Kammer für XRF-Experimente in Standardgeometrie

Die Instrumentierung für referenzprobenfreie XRF in Standardgeometrie (Einfallswinkel und Detektionswinkel betragen  $45^\circ$ ) besteht aus einer UHV-Kammer, die direkt an das zu verwendende Strahlrohr angeschlossen werden kann. Innerhalb der Kammer befindet sich ein XY-Probenmanipulator, der bis zu zehn Proben aufnehmen kann. Außerdem befindet sich in der Kammer ein Blendsystem, bestehend aus Ein- und Austrittsblende für den Strahl, sowie einer Blende vor dem energiedispersiven SDD-Detektor. Die Ein- und Austrittsblende dienen dabei zur Justage der Kammer bzgl. des einfallenden Strahls. Mit Hilfe einer Photodiode hinter der Kammer wird diese durch Drehung und XY-Verschiebung so ausgerichtet, dass der einfallende Strahl mittig durch die Blenden verläuft. Eine schematische Darstellung der Kammer ist in Abb. 3.4 zu finden.

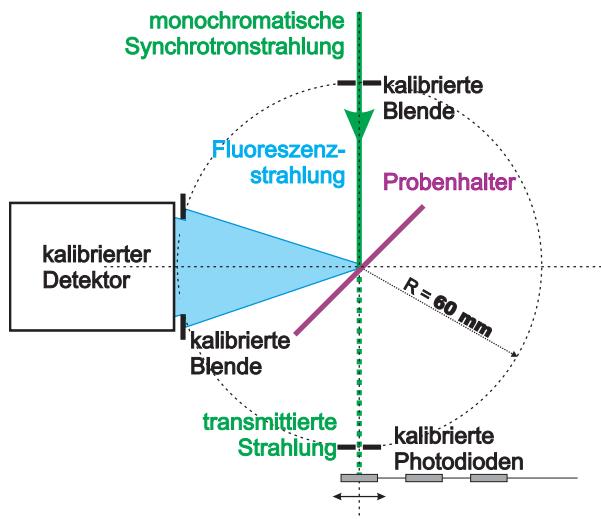


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Geometrie in der XRF-Kammer, nach [39].

Die Messgeometrie ist dabei konstruktionell so fest gelegt, dass zwischen dem einfallenden Strahl und den Fluoreszenzdetektor ein Winkel von  $90^\circ$  und zwischen der Probenoberfläche und dem Strahl bzw. dem Detektor ein Winkel von  $45^\circ$  vorliegt. Diese Geometrie resultiert aufgrund der linearen Polarisation der Synchrotronstrahlung in der Speicherringebene in minimalen spektralen Untergrundbeiträgen durch Compton- und Rayleighstreuung. Die Größe und Position der Blende vor dem Silizium-Driftdetektor (SDD) legen außerdem dessen erfassbaren Raumwinkel für die Detektion der Fluoreszenzstrahlung fest. Deshalb wurde der Durchmesser dieser Blende kalibriert. Der Durchmesser beträgt  $(1.500 \pm 0.005)$  mm und der Abstand der Blende zur bestrahlten Stelle beträgt  $(60.0 \pm 0.2)$  mm.

Die XRF-Kammer kann außerdem um  $45^\circ$  verdreht an ein Strahlrohr geschraubt werden, so dass Experimente in Totalreflexionsgeometrie möglich sind. Allerdings ist die XRF-Kammer nur bedingt für derartige Experimente einsetzbar, da es verschiedene Nachteile im Vergleich

zur moderneren RFA3.0 Kammer gibt (vgl. Abschn. 3.2.2). Hauptanwendungen dieser Kammer liegen deshalb im Bereich der Standard-XRF [124–126] und der FP-Bestimmung [75, 76, 127] an den PGM-, FCM- und WLS-Strahlrohren.

### 3.2.2 Kammer für TXRF, GIXRF und XRR

Zur Durchführung von Röntgenfluoreszenzexperimenten in verschiedenen Geometrien, wurde bei der PTB eine UHV-Messkammer entwickelt, welche die Vorteile der Standard-XRF Kammer adaptiert und gleichzeitig die bisherigen Messmöglichkeiten deutlich erweitert. Neben einem frei einstellbaren Anregungswinkel im Bereich von  $0^\circ$  bis rund  $60^\circ$  bzgl. der Probenoberfläche, ist es mit diesem Instrument auch möglich den Winkel zwischen der Polarisationsebene der Synchrotronstrahlung und der Probenoberfläche einzustellen. Außerdem beinhaltet diese Kammer einen Diodenarm, der in der Einfallsebene der anregenden Strahlung schwenkbar ist, so dass Reflektometriemessungen ermöglicht werden. Der zur Verfügung stehende Platz für Proben ist im Vergleich zur Standard-XRF Kammer größer, so dass entweder mehr Proben gleicher Größe oder größere Proben vermessen werden können. Eine schematische Darstellung der Kammer ist in Abb. 3.5a zu finden.

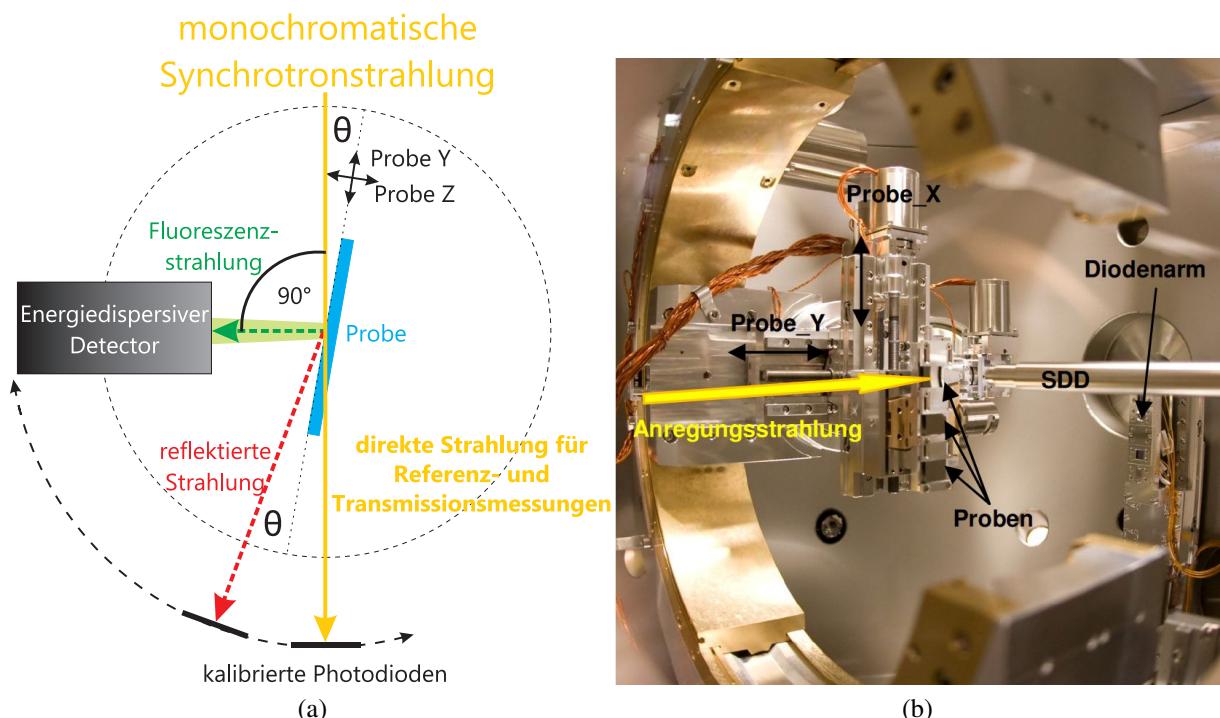


Abbildung 3.5: a) Schematische Darstellung der Geometrie in der RFA3.0-Kammer, nach [123], b) Innenansicht der Experimentierkammer, aus [128].

In Abb. 3.5b ist ein Foto des Kammerinneren gezeigt. Ein Probenhalter mit drei Proben, der

SDD Detektor und der Diodenarm mit den verschiedenen Photodioden im Hintergrund sind zu erkennen. Die Translationsachsen der Proben in der Experimentierstellung sind ebenfalls im Bild markiert.

Sofern es für die jeweiligen Experimente erforderlich ist, kann auch in dieser Kammer ein Blenden- system bestehend aus zwei Ein- bzw. Austrittsblenden und einer kalibrierten Detektorblende zur Festlegung des Raumwinkels der Detektion in den Strahl gefahren werden.

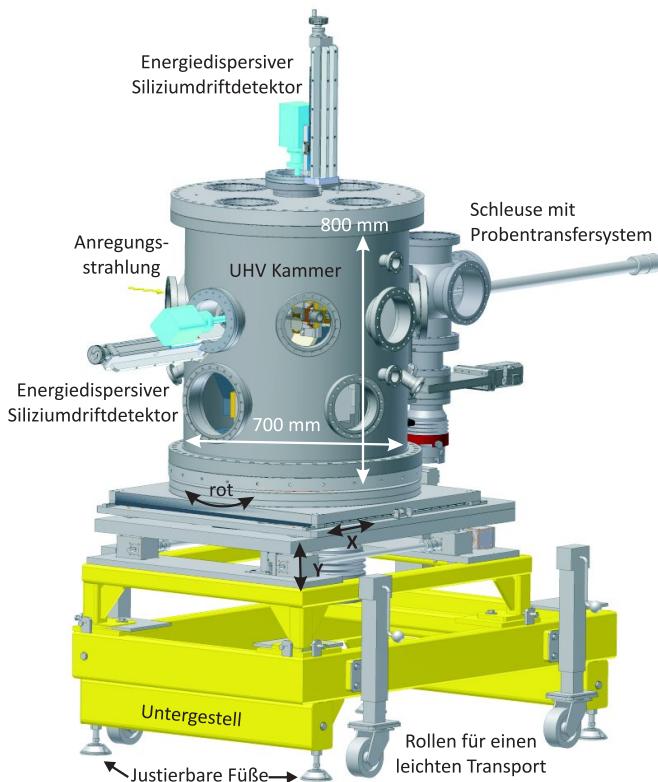


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Experimentierkammer auf ihrem Gestell und der Schleuse mit dem Probentransfersystem, nach [123].

Zur Reduzierung notwendiger Pumpzeiten bei den Probenwechseln, ist an der Kammer eine separate Schleuse angebracht. Mit Hilfe einer Transferstange können die bestückten Probenhalter zwischen der Schleuse und der Kammer bewegt werden. Zur Durchführung polarisationsabhängiger Messungen kann zusätzlich ein SDD oben auf die Kammer gebaut werden, wie in Abb. 3.6 dargestellt. Die gesamte Kammer inkl. der Schleuse steht auf einem Gestell mit zusätzlichen Freiheitsgraden für die Justage der Kammer. Aufgrund der Größe des Gesamtsystems ist es nicht möglich, mit dieser Kammer an der BAMline zu experimentieren.

Im Rahmen einer Diplomarbeit wurden sämtliche Achsen in der Kammer hinsichtlich ihrer Positioniereigenschaften umfangreich charakterisiert [128], so dass deren Einfluss auf die Messergebnisse berücksichtigt werden kann, sofern diese relevant sind. Eine detaillierte Beschreibung der Kammer ist in [123] zu finden.

## 4 Bestimmung atomarer Fundamentalparameter

Die zur quantitativen Beschreibung des Röntgenfluoreszenzprozesses von der Absorption des eingestrahlten Photons bis hin zur Emission des jeweiligen Fluoreszenzphotons notwendigen Wechselwirkungsquerschnitte und Parameter werden für praktische Anwendungen aus Datenbanken [57–60] entnommen. Diese Datenbanken beruhen teilweise auf experimentellen Daten, theoretisch errechneten Daten oder verschiedenen Interpolationen. Ein großes Problem dieser Daten ist, dass die verschiedenen Werte für einen beliebigen Fundamentalparameter in der Regel eine große Streuung aufweisen. Im Gegensatz dazu sind die jeweiligen relativen Unsicherheiten, sofern vorhanden, meist deutlich kleiner, so dass der Schluss, dass relevante Beiträge zur Unsicherheit fehlen, nahe liegt [129–131]. Für semi-empirische Interpolationen über Kompilationen der verschiedenen experimentellen Daten, z.B. [129, 130] oder theoretisch berechnete Werte, z.B. [132] existieren praktisch auch keine Unsicherheiten, so dass man dort in der Regel auf die Abschätzungen von Krause [61] zurückgreift (siehe Abb. 4.2).

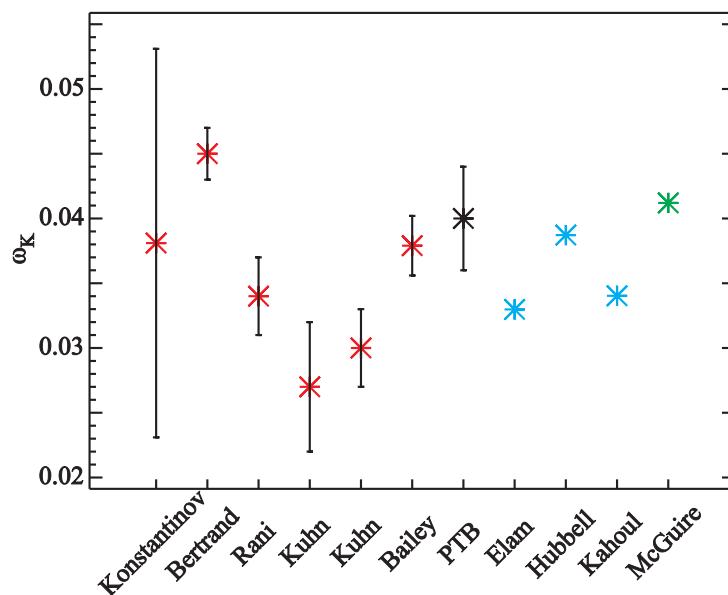


Abbildung 4.1: Vergleich verschiedener Literaturwerte für die Fluoreszenzausbeute der Aluminium K-Schale [39, 60, 129, 130, 133–135]. Die Werte von Konstantinov, Bertrand und Kuhn sind aus [130] entnommen.

Zur beispielhaften Veranschaulichung dieser Problematik, sind in Abb. 4.1 verschiedene Literaturwerte für die Fluoreszenzausbeute der Aluminium K-Schale dargestellt. Dabei handelt es sich bei den roten Punkten um experimentelle Werte, bei den blauen um semi-empirische

Interpolationsergebnisse und bei dem grünen Punkt um einen theoretisch berechneten Wert. Der schwarze Punkt repräsentiert ein experimentelles Ergebnis, welches mittels der kalibrierten Instrumentierung der PTB unter Berücksichtigung aller relevanten Unsicherheitsbeiträge bestimmt wurde [39]. Man erkennt deutlich, dass beispielsweise die beiden Werte von Kuhn et al. nicht im Rahmen der angegebenen Unsicherheiten mit dem PTB Wert übereinstimmen. Die Unsicherheit der theoretischen bzw. kompilierten Daten ist nach Krause 5 %-10 %, so dass eine Übereinstimmung vorliegt.

Die geschätzten Unsicherheiten von Krause [61] sind in Abb. 4.2 graphisch dargestellt. Man erkennt gut, dass mit weicherer Strahlung bzw. fallender Elementordnungszahl die geschätzten Unsicherheiten tabellierter Fundamentalparameter deutlich steigen. Für Elemente mit einem Z kleiner als Zehn, erreichen die geschätzten Unsicherheiten Werte von bis zu 40 %. Außerdem ist zu erkennen, dass die Unsicherheiten für die L-Schalen Fundamentalparameter deutlich größer sind als die für die K-Schalen.

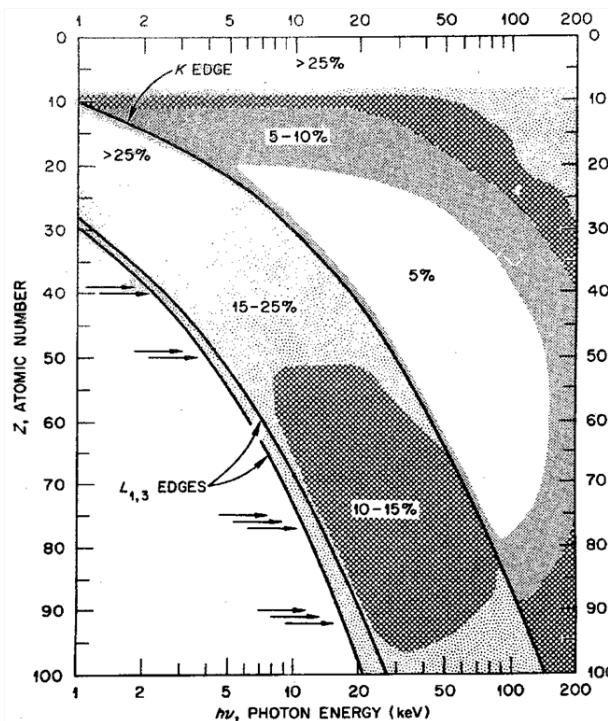


Abbildung 4.2: Geschätzte Unsicherheiten atomarer Fundamentalparameter in Abhängigkeit der Ordnungszahl Z und der Energie, aus [136]

Durch die stetig steigende Relevanz der Fundamentalparameter gestützten oder referenzprobenfreien Röntgenfluoreszenzanalyse steigt auch die Notwendigkeit diese Unsicherheiten zu validieren und zu reduzieren. Die Güte der mit Hilfe dieser Methode abgeleiteten quantitativen analytischen Ergebnisse kann dadurch deutlich verbessert werden. Ein Teil der atomaren Fundamentalparameter, die für die Arbeiten zur Modellierung der einfallswinkelabhängigen Fluoreszenzintensitäten im Abschnitt 5 notwendig sind, wurden im Rahmen dieser Arbeit experimen-

tell bestimmt. Die Entfaltung der Fluoreszenzspektren mit festen Liniensätzen als Werkzeug für diese Arbeiten wird ebenso vorgestellt, wie die experimentelle Bestimmung der L-Schalen Photoionisationswechselwirkungsquerschnitte am Beispiel von Molybdän und Palladium (Abschnitt 4.2) und der Fluoreszenzausbeute der Sauerstoff K-Schale (Abschn. 4.3).

## 4.1 Spektrenentfaltung mit festen Liniensätzen

Die Entfaltung der mit den energiedispersiven SDD Detektoren aufgenommenen Fluoreszenzspektren wird bei der PTB mit Hilfe experimentell bestimmter Detektorantwortfunktionen [69, 70] für jede im Spektrum befindliche Fluoreszenzlinie sowie relevante, modellierte Untergrundbeiträge wie Bremsstrahlung durch Photoelektronen oder resonante Ramanstreuung [73] durchgeführt. Der Beitrag jeder Komponente wird dann einzeln für jedes Spektrum bestimmt, in dem für jeden Kanal die Summe aller Beiträge an die gemessenen Ereignisse angepasst werden. Besonders bei Spektren mit sehr vielen Fluoreszenzlinien oder energetisch sehr nah gelegenen oder überlappenden Fluoreszenzlinien führt das zu hohen Unsicherheiten bei der Bestimmung der detektierten Ereignisse für die einzelnen Komponenten.

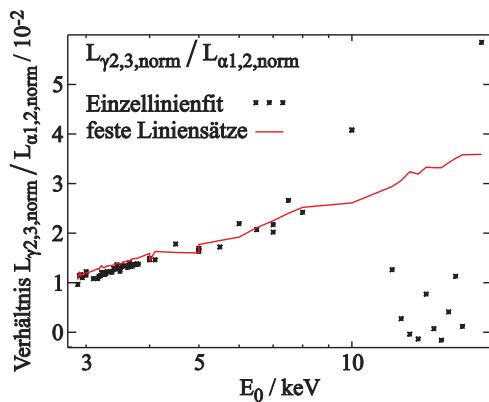


Abbildung 4.3: Vergleich der von entfalteten und normierten  $\frac{L_{\gamma 2,3}}{L_{\alpha 1,2}}$ -Linienverhältnisse auf einer 250 nm Mo Folie bei Entfaltung mit Einzellinien und mit festen Liniensätzen für verschiedene Anregungsenergien.

Bei der experimentellen Bestimmung atomarer Fundamentalparameter für die drei L- oder die fünf M-Absorptionskanten eines Elementes resultiert das in einem signifikanten Beitrag zum Unsicherheitsbudget, da die Fluoreszenzlinien der drei L-Schalen im betrachteten Photonenergiebereich sehr stark überlappen. Eine Nachbildung des gemessenen Spektrums mit Einzellinien resultiert dadurch in stark schwankenden extrahierten Zählraten, wie in Abb. 4.3 zu sehen ist. Dort ist jeweils das Verhältnis zwischen den normierten Zählraten der  $L_{\gamma 2,3}$  und der  $L_{\alpha 1,2}$  Linien dargestellt, wenn man die Spektren mit Einzellinien oder festen Liniensätzen entfaltet. Da es sich hierbei um Linien aus der  $L_1$ - bzw.  $L_3$ -Unterschale handelt, steigt deren Verhältnis

mit der Photonenenergie aufgrund des sich ebenso verhaltenden Verhältnis der jeweiligen Photoionisationswirkungsquerschnitte (siehe Abb. 2.1, rechter Teil). Besonders weit entfernt von den Absorptionskanten, wo wegen geringer Wechselwirkungsquerschnitte niedrigere Zählraten und damit eine niedrigere Zählstatistik in den Spektren erreicht wird, kann der Einzellinienfit zu stark schwankenden Ergebnissen führen. Bei Entfaltung unter Nutzung der festen Liniensätze ist das dargestellte Linienverhältnis deutlich stabiler.

Eine gute Möglichkeit, die Zahl der freien Parameter bei der Spektrenentfaltung zu reduzieren, ist es, die Linien einer Schale zusammenzufassen. Da die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten ( $T_{i,j}$ ) für die Linien einer Schale konstant sind, kann mit Hilfe dieser Parameter ein fester Liniensatz definiert werden. Anstatt die Beiträge der Linien einzeln zu bestimmen, werden die relativen Höhen vorgegeben und nur die Detektoransprechfunktion des festen Liniensatzes für die Spektrenmodellierung genutzt. Dazu können entweder tabellierte  $T_{i,j}$  benutzt werden, oder man bestimmt die  $T_{i,j}$  durch selektive Anregung der einzelnen L-Absorptionskanten. Da zur experimentellen Bestimmung anderer FPs für die L-Kanten eine selektive Anregung ebenso erforderlich ist und um die Abhängigkeit von Datenbanken zu reduzieren, werden im folgenden experimentell bestimmte Übergangswahrscheinlichkeiten genutzt. Dafür werden zunächst

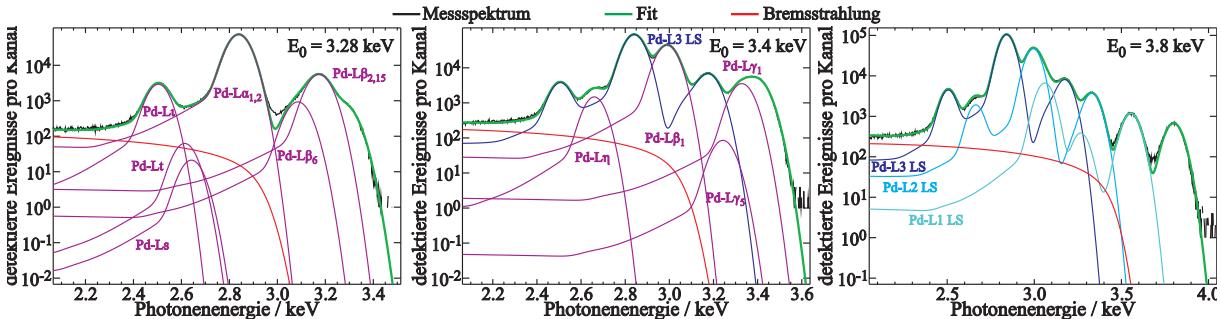


Abbildung 4.4: Spektren von Palladium mit verschiedenen Anregungsenergien: oberhalb der L<sub>3</sub>- aber unterhalb der L<sub>2</sub>-Absorptionskante und einer Entfaltung mit Einzellinien für die L<sub>3</sub>-Schale (links), oberhalb der L<sub>2</sub>- aber unterhalb der L<sub>1</sub>-Absorptionskante und einer Entfaltung mit einem experimentell bestimmten L<sub>3</sub>-Liniensatz und Einzellinien für die L<sub>2</sub>-Schale (mitte) und oberhalb der L<sub>1</sub>-Absorptionskante und einer Entfaltung mit experimentell bestimmten L<sub>3</sub>-, L<sub>2</sub> und L<sub>1</sub>-Liniensätzen (rechts).

Spektren mit einer Anregungsenergie oberhalb der L<sub>3</sub>- aber unterhalb der L<sub>2</sub>-Absorptionskante aufgenommen und mit Einzellinien entfaltet (siehe Abb. 4.4, linker Teil). Mit Hilfe der detektierten Ereignisse  $C_{i,j}$  der Einzellinien  $j$  können  $T_{i,j}$  bestimmt werden. Dazu werden die Ereignisse jeder Linie, normiert auf die entsprechende Detektoreffizienz und den Absorptionskorrekturfaktor für diese Linie  $M_{X_i}(E_0, E_{i,j})$ , in Relation zu den entsprechend normierten Ereignissen

aller Linien dieser Schale gesetzt.

$$T_{i,j} = \frac{C_{i,j}}{\varepsilon_{\text{Det}}(E_{i,j}) M_{Xi}(E_0, E_{i,j})} \sum_k \frac{\varepsilon_{\text{Det}}(E_{i,k}) M_{Xi}(E_0, E_{i,k})}{C_{i,k}} \quad (4.1)$$

Mit den so bestimmten  $T_{i,j}$  wird ein fester Liniensatz für die  $L_3$ -Schale erstellt, der zur Entfaltung der Spektren genutzt wird, die mit einer Anregungsenergie oberhalb der  $L_2$ -Absorptionskante, aber unterhalb der  $L_1$  aufgenommen werden. Zusätzlich zum  $L_3$ -Liniensatz werden die relevanten Einzellinien der  $L_2$ -Schale genutzt (siehe Abb. 4.4, mittlerer Teil). Mit den daraus bestimmten Ereignissen werden wieder  $T_{i,j}$  für die  $L_2$ -Schale und damit ein fester Liniensatz berechnet. Mit den  $L_3$ - und  $L_2$ -Liniensätzen werden dann genauso die  $L_1$ - $T_{i,j}$  bestimmt (siehe Abb. 4.4, rechter Teil). Für Anregungsenergien, die deutlich oberhalb der L-Kanten liegen, können die Spektren dann mit festen Liniensätzen für alle drei L-Kanten entfaltet werden.

Bei Proben, die eine nicht vernachlässigbare Absorption der einfallenden Strahlung bzw. Selbstabsorption der emittierten Fluoreszenzstrahlung aufweisen, müssen die absorptionsinduzierten Änderungen der Linienverhältnisse berücksichtigt werden. Das ist besonders relevant, wenn innerhalb der betrachteten Fluoreszenzlinienserie eine Absorptionskante vorhanden ist.

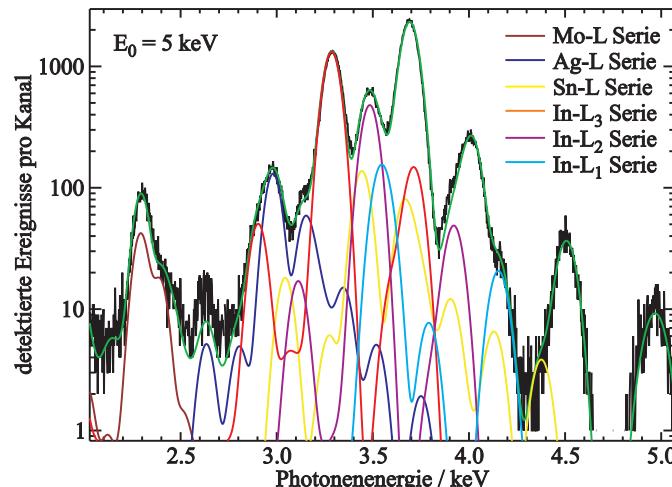


Abbildung 4.5: Ausschnitt aus einem Fluoreszenzspektrum einer organischen Solarzelle mit Elektroden aus Silber und Molybdän bzw. ITO (Indium-Zinn-Oxid). Zur Entfaltung der sehr stark überlagerten L-Serien dieser Elemente sind feste Liniensets zwingend erforderlich.

Die Verwendung der festen Liniensätze führt nicht nur zu einer numerisch stabileren Entfaltung der Fluoreszenzspektren. Man kann mit dieser Methode auch Spektren entfalten, die mit Einzellinien praktisch nicht sinnvoll entfaltbar wären. Das ist z.B. der Fall, wenn mehrere L-Kanten benachbarter Elemente angeregt werden. Die verschiedenen Fluoreszenzlinien dieser L-

Serien liegen so dicht beieinander, dass sie mit der Energieauflösung eines SDD-Detektors nicht vollständig bzw. gar nicht voneinander getrennt werden können. Eine Entfaltung ist aber mit Hilfe der festen L-Serien bzw. sogar aller L-Linien eines Elements in einem festen Liniensatz durchaus möglich. Ein Beispiel hierfür, ist in Abb. 4.5 dargestellt. In diesem Ausschnitt eines Spektrums, gemessen auf einer organischen Solarzelle mit Elektroden aus Silber und Molybdän bzw. ITO (Indium-Zinn-Oxid), werden zur Entfaltung feste Liniensätze für Mo-L<sub>321</sub>, Ag-L<sub>321</sub> und Sn-L<sub>321</sub> sowie die drei Liniensets für die Indium L-Kanten verwendet. Die kombinierten Liniensets wurden dabei mit Hilfe von angepassten Übergangswahrscheinlichkeiten aus [51], sowie den Coster-Kronig (aus [60]) korrigierten Photoionisationswahrscheinlichkeiten (siehe Gl. 2.5a) bei einer Photonenergie von 5 keV aus [50] berechnet.

## 4.2 Bestimmung von L-Unterschalen Photoionisationswechselwirkungsquerschnitten

Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Photon der Energie  $E_0$  ein Elektron in einer Schale  $s$  ins Kontinuum anregen kann, ist einer der zur FP-gestützten oder referenzprobenfreien Quantifizierung essentiellen Fundamentalparameter. Diese Photoionisationswahrscheinlichkeit (PIW)  $\tau_s(E_0)$  ist auch für quantitative Photoelektronenspektroskopie (XPS, engl.: X-ray photoelectron spectroscopy) von entscheidender Bedeutung [137]. Die PIW für die verschiedenen Schalen eines Atoms hängen neben der Photonenergie auch von der Elektronenkonfiguration des interessierenden Elementes ab. Für die Energieabhängigkeit der verschiedenen Unterschalen (z.B. L<sub>3</sub>, L<sub>2</sub> und L<sub>1</sub> oder M<sub>5</sub>, M<sub>4</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>2</sub> und M<sub>1</sub>) gibt es in der Literatur und den verschiedenen Datenbanken widersprüchliche Ansätze.

Einerseits existieren energieunabhängige konstante Verhältnisse zwischen den Unterschalen, also parallele Verläufe in Abhängigkeit der Photonenergie (siehe Abb. 4.6). Diese sogenannten Sprung-Faktoren (engl.: jump ratio) werden definiert, als das Verhältnis des Massenabsorptionskoeffizienten an der entsprechenden Absorptionskante. Sie werden benutzt, um die totale PIW bei einer bestimmten Photonenergie in die verschiedenen Unterschalenbeiträge aufzuteilen. Dieses Vorgehen ist relativ weit verbreitet und wird in verschiedenen Datenbanken [60, 138], in der Literatur [139, 140] verwendet. Dieser Ansatz wird auch von der IUPAC (engl.: International Union of Pure and Applied Chemistry) in ihrem Leitfaden zur analytischen Nomenklatur [141] immer noch als geeignete Vorgehensweise empfohlen.

Auf der anderen Seite stehen theoretische Rechnungen, die schon seit langem energieabhängige Verhältnisse zwischen den verschiedenen Unterkanten-PIWs, also verschiedene Verläufe in Abhängigkeit der Photonenergie (siehe Abb. 4.6) zeigen. Schon die Berechnungen von Ra-

kavy *et al.* [142] von 1967 zeigen, dass der Energieverlauf vom Orbitaltyp der entsprechenden Unterschale abhängt. Die Daten von Scofield [143] aus 1973 für alle besetzten Schalen der Elemente bis  $Z = 101$  sind in dieser Beziehung der erste systematische Datensatz, basierend auf nicht-relativistischen Dirac-Hartree-Slater Berechnungen. Auch diese Daten zeigen eine klar unterschiedliche Abhängigkeit von der Photoenenenergie und sind die Basis für verschiedene andere zur Quantifizierung verwendete Datenbanken [50, 58, 59]. Auch neuere Berechnungen durch Trzhaskovskaya *et al.* [144, 145] oder Sabbatucci [146] bestätigen im wesentlichen Scofield's Berechnungen.

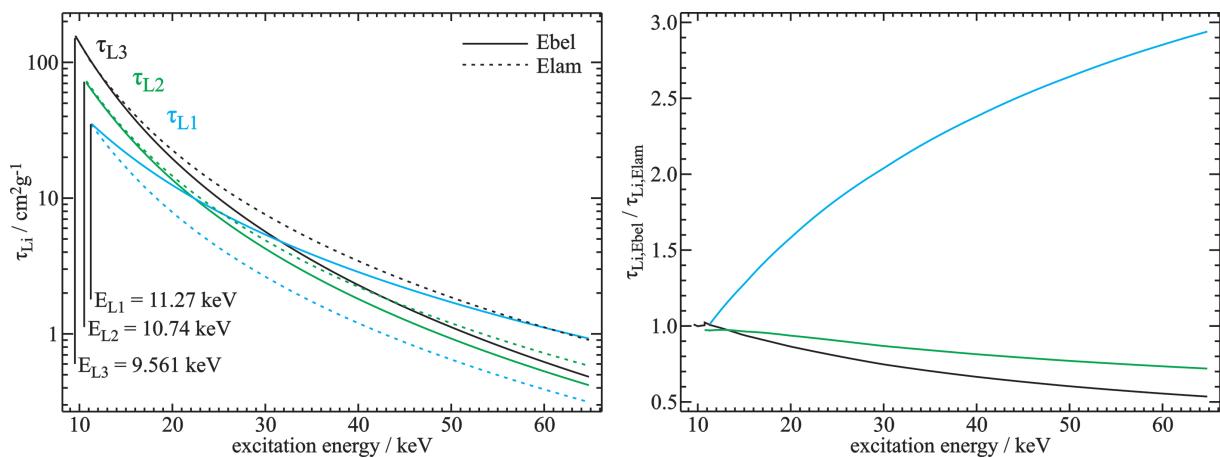


Abbildung 4.6: Vergleich der verschiedenen Ansätze zur Bestimmung der Unterkanten-PIWs nach Elam [60] (basiert auf Sprung-Faktoren) und Ebel [50] (basiert auf Scofield) für Hafnium.

Wie in Abb. 4.6 zu sehen ist, resultieren beide Ansätze in deutlich unterschiedlichen PIWs, je nach Abstand der Anregungsenergie zur jeweiligen Absorptionskante. Die im rechten Teil der Abbildung gezeigten Verhältnisse zeigen Abweichungen zwischen den Ansätzen von bis zu 300 % kurz unterhalb der Hf-K Absorptionskante. Für M-Unterschalen werden die Unterschiede noch gravierender.

Ein experimenteller Nachweis, welcher der beiden Ansätze der korrektere hinsichtlich der Energieabhängigkeiten und der absoluten Werte ist, fehlte bisher. Verschiedene Veröffentlichungen zum Thema deuten zwar darauf hin, dass die von Scofield berechneten Energieverläufe die richtigeren sind, aber abschließende Aussagen ließen sich in der Regel nicht treffen. Die Arbeiten von Mann *et al.* zur Bestimmung von L-Fluoreszenzproduktionsquerschnitten für verschiedene Anregungsenergien und verschiedene Elemente [147, 148] ermöglichen nur einen Vergleich für die  $L_3$ -Schale, da die anderen Schalen nicht isoliert betrachtet werden konnten. Außerdem lassen sich die Fluoreszenzproduktionsquerschnitte nicht unabhängig von Datenbankwerten für CK's und Fluoreszenzausbeuten umrechnen. Unsicherheiten in diesen Parametern wirken sich direkt auf die bestimmten Energieverläufe aus. Mit Hilfe der XPS haben Kunz *et al.* sowie Gorgoi *et al.* die Energieabhängigkeit der PIWs für äußere Schalen von Gold und Nickel be-

stimmt [149, 150]. Die bestimmten Verläufe stimmen gut mit Scofields Daten überein, allerdings differieren die betreffenden PIW-Absolutwerte um bis zu 300 %.

Zur experimentellen Validierung der von Scofield berechneten Energieverläufe, wurden im Rahmen dieser Arbeit die L-Unterschalen PIWs für Palladium und Molybdän mit Hilfe der kalibrierten Instrumentierung der PTB (siehe Abschnitt 3.2.1) experimentell bestimmt. Bei diesen beiden Elementen liegen die L- und K-Kanten energetisch sehr günstig bzgl. der verfügbaren Photonenenergien an den verschiedenen Strahlrohren (siehe Abschn. 3.1.2 und 3.1.3), so dass die notwendigen Experimente einfacher durchführbar waren als beispielsweise für Hf. Zur Bestimmung der L-Unterschalen PIWs wurden auf jeder Probe Fluoreszenzexperimente mit Anregungsenergien von unterhalb der jeweiligen L<sub>3</sub>-Absorptionskante bis kurz unterhalb der K-Kante am FCM- und WLS-Strahlrohr durchgeführt. Alle notwendigen Fundamentalparameter, um die gemessenen Fluoreszenzintensitäten aus der jeweiligen L-Unterschale in einen PIW umzurechnen, wurden im Vorfeld ebenfalls experimentell bestimmt, um möglichst unabhängige Ergebnisse zu erhalten [75].

Parameter	PTB [75]	Krause [61]	Puri <i>et al.</i> [132]	Chen [151]	Cullen [58]	Cao <i>et al.</i> [152]
$\omega_{L3,Mo}$	$0.032 \pm 0.001$	$0.037 \pm 0.007$	0.038	0.04	0.038	
$\omega_{L2,Mo}$	$0.032 \pm 0.001$	$0.034 \pm 0.009$	0.036	0.038	0.037	
$\omega_{L1,Mo}$	$0.009 \pm 0.001$	$0.01 \pm 0.003$	0.007	0.007	0.007	
$f_{23,Mo}$	$0.203 \pm 0.039$	$0.141 \pm 0.0282$	0.132	0.136	0.134	
$f_{12,Mo}$	$0.182 \pm 0.096$	$0.10 \pm 0.02$	0.056	0.067	0.063	
$f_{13,Mo}$	$0.57 \pm 0.14$	$0.61 \pm 0.061$	0.771	0.737	0.763	
$\omega_{L3,Pd}$	$0.05 \pm 0.002$	$0.049 \pm 0.01$	0.052	0.055	0.053	
$\omega_{L2,Pd}$	$0.046 \pm 0.002$	$0.047 \pm 0.01$	0.05	0.053	0.051	
$\omega_{L1,Pd}$	$0.015 \pm 0.001$	$0.014 \pm 0.004$	0.01	0.01	0.012	
$f_{23,Pd}$	$0.129 \pm 0.044$	$0.151 \pm 0.03$	0.154	0.153	0.156	$0.164 \pm 0.033$
$f_{12,Pd}$	$0.08 \pm 0.08$	$0.10 \pm 0.02$	0.065	0.058	0.075	$0.047 \pm 0.01$
$f_{13,Pd}$	$0.589 \pm 0.131$	$0.60 \pm 0.06$	0.75	0.751	0.723	$0.730 \pm 0.039$

Tabelle 4.1: Überblick über die bestimmten Fluoreszenzausbeuten und Coster-Kronig Faktoren für die L-Schalen von Palladium und Molybdän, aus [75].

Für die Experimente wurden Pd und Mo Schichten mit einer nominellen Dicke von 250 nm auf Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Membranen mit einer Dicke von 500 nm mittels Magnetron Sputtern abgeschieden. Die Proben wurden von der Firma AXO Dresden GmbH hergestellt. Durch die Verwendung der Trägermembranen, konnten, verglichen zu freitragenden Folien, lateral sehr homogene Metallschichten ohne relevante Falten oder sonstige Dickeninhomogenitäten erreicht werden. Das bietet den Vorteil, dass bei Änderung der bestrahlten Fläche der Probe keine signifikante Änderung der Massendeposition auftritt. Eine solche Änderung, hervorgerufen z.B. durch variierende Strahlprofile zwischen den Strahlrohren, würde zu unerwünschten störenden Effekten und einer

Erhöhung der erzielbaren Unsicherheiten führen. In Abb. 4.7 ist ein Bild einer beschichteten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Membran, eingebaut in einen Probenhalter gezeigt.

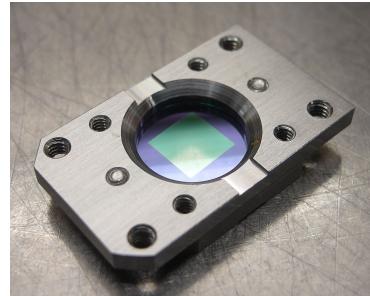


Abbildung 4.7: Bild einer mit Metall beschichteten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Membran, eingebaut in einen Probenhalter.

Die bei jeder Anregungsenergie aufgenommenen SDD-Spektren wurden mit Hilfe der bestimmten festen Liniensätze für jede L-Unterschale (siehe Abschnitt 4.1) und den relevanten anderen Fluoreszenzlinien und Untergrundanteilen entfaltet. Aus den so bestimmten energieabhängigen Zählraten für die einzelnen L-Kanten wurden mittels Gleichung 4.2 zunächst die effektiven Photoionisationswahrscheinlichkeiten für jede Schale  $s$  berechnet.

$$\tau_s(E_0) \rho d = \frac{I_{i,j} \left[ \frac{\mu_P(E_0)}{\sin \Psi_{in}} + \frac{\mu_P(E_{i,j})}{\sin \Psi_{out}} \right] \rho d}{I_0(E_0) \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon_{Det}(E_{i,j}) \omega_s \frac{1}{\sin \Psi_{in}} T_{i,j} \left( 1 - \exp \left( - \left[ \frac{\mu_P(E_0)}{\sin \Psi_{in}} + \frac{\mu_P(E_{i,j})}{\sin \Psi_{out}} \right] \rho d \right) \right)} \quad (4.2)$$

Diese Werte wurden entsprechend der Gleichungen 2.3a-2.5c um die Coster-Kronig Beiträge der anderen Schalen und den  $\rho d$ -Faktor der jeweiligen Probe korrigiert, um die PIW-Absolutwerte zu erhalten. Der  $\rho d$ -Faktor wurde für jede Probe durch Transmissionsmessungen im Energiebereich von 4 keV bis 7 keV und den Vergleich zu tabellierten Massenschwächungskoeffizienten (MAC) [50] bestimmt. Dieser Ansatz wurde validiert, indem experimentell bestimmte MAC-Werte für Molybdän vom CEA-LNHB benutzt wurden (Verfahren wie in [80]). Unter Annahme einer relativen Unsicherheit von 5 % [153] für die tabellierten Daten stimmen die daraus errechneten Massendepositionen überein.

$$\tau_{calc} = \exp \left( \sum_n A_n [\ln E_0]^n \right) \quad (4.3)$$

Die mit dieser Methodik bestimmten PIW für die drei L-Schalen von Mo und Pd sind in den Abbildungen 4.8 und 4.9 gezeigt (jeweils im linken Teil). Die experimentellen Werte sind jeweils mit Hilfe der von Ebel verwendeten Exponentialfunktion modelliert worden (siehe Gl. 4.3,  $E_0$  in keV,  $n = 0 \dots 5$ ). In den jeweils rechten Teilen der beiden Abbildungen sind die Verhältnis-

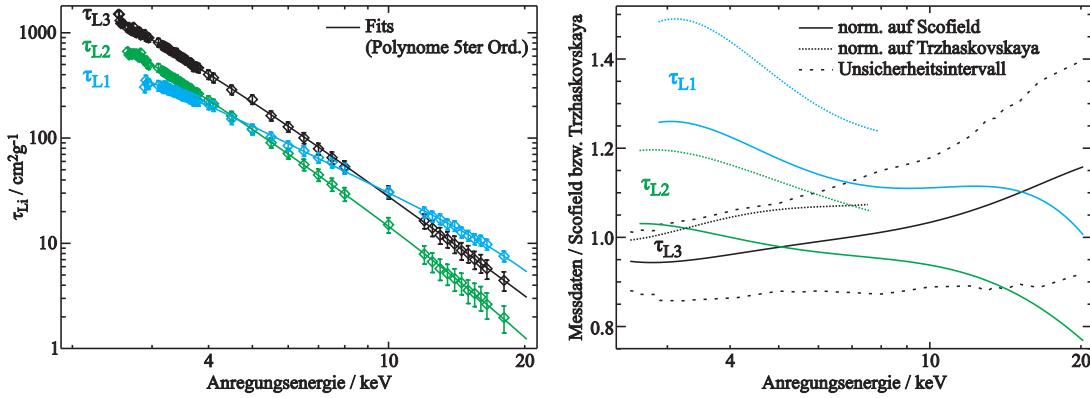


Abbildung 4.8: Experimentell bestimmte PIW für die drei L-Schalen von Molybdän. Im rechten Teil sind Verhältnisse zwischen den experimentellen Daten und Scofield [143] (durchgezogene Linien) bzw. Trzhaskovskaya [144, 145] (gepunktete Linien) dargestellt.

se zwischen den interpolierten  $\tau_{Li}$  dieser Arbeit und den auf die gleiche Weise interpolierten Daten von Scofield [143] (durchgezogene Linien) bzw. Trzhaskovskaya [144, 145] (gepunktete Linien) dargestellt.

Die experimentell bestimmten Unterschalen-PIWs für Molybdän (siehe Abb. 4.8) bestätigen die von Scofield und auch Trzhaskoskaya theoretisch berechneten Energieabhängigkeiten für Orbitale unterschiedlicher Symmetrie ( $L_1$  fällt schwächer ab als  $L_3$  und  $L_2$ ) und nicht den Ansatz energieunabhängiger bzw. konstanter Verhältnisse zwischen den einzelnen L-Kanten. Die Unsicherheiten der experimentellen Daten werden mit steigender Photonenenergie größer, da durch die Coster-Kronig-Kopplung zwischen den Kanten ein energieabhängiger Beitrag zur Gesamtunsicherheit berücksichtigt werden muss (siehe Abschnitt 7.2). Im rechten Teil der Abbildung, sind die Verhältnisse zwischen experimentellen Werten und den theoretisch berechneten Werten dargestellt. Die von Scofield berechneten Verläufe für die  $L_2$ - und  $L_3$ -Schale sind sehr gut von den experimentellen Daten wieder gegeben. Für die  $L_1$ -Schale sind Abweichungen festzustellen. Die Verlaufsabweichungen bei hohen Energien können von den höheren Unsicherheiten durch die CK-Kopplung zwischen den einzelnen Kanten herrühren. Die Scofield-Daten sind für Molybdän insgesamt besser vom Experiment wieder gegeben als die Trzhaskovskaya Daten. Ein entsprechendes Unsicherheitsintervall für das Verhältnis zwischen den experimentell bestimmten  $L_3$ -Werten und Scofields Daten ist durch die gestrichelten Linien dargestellt.

Auch bei den Ergebnissen für Palladium (siehe Abb. 4.9) entspricht der gemessene Verlauf sehr gut zu den theoretisch berechneten Werten. Die Übereinstimmung ist hier sogar noch besser als bei Molybdän. Die Verläufe der  $L_2$ - und  $L_3$ -Schalen unterscheiden sich nahezu im gesamten betrachteten Photonenenergiebereich um weniger als 10 %. Die Abweichungen bei hohen Photonenenergien können wie beim Molybdän, durch die CK-Kopplung verursacht sein. Für die  $L_1$ -Schale ist ein leichter Verlaufsunterschied zu erkennen. Dieser ist jedoch im Rahmen der ex-

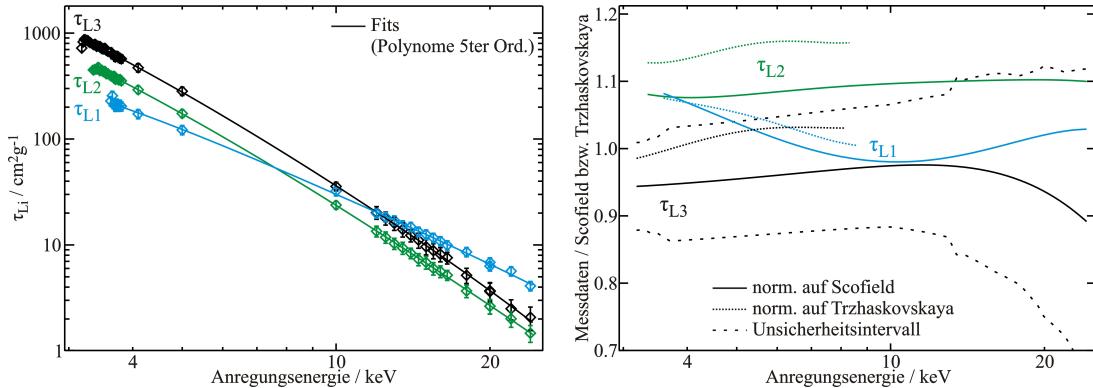


Abbildung 4.9: Experimentell bestimmte PIW für die drei L-Schalen von Palladium. Im rechten Teil sind Verhältnisse zwischen den experimentellen Daten und Scofield [143] (durchgezogene Linien) bzw. Trzhaskovskaya [144, 145] (gepunktete Linien) dargestellt

perimentellen Unsicherheiten und eventuell durch fehlende Messpunkte im Bereich zwischen 5 keV und 10 keV verursacht, da die zur Nachbildung verwendeten Polynome darauf sehr empfindlich reagieren. Insgesamt sind auch für Pd die Scofield-Daten besser vom Experiment wieder gegeben als die Daten von Trzhaskovskaya.

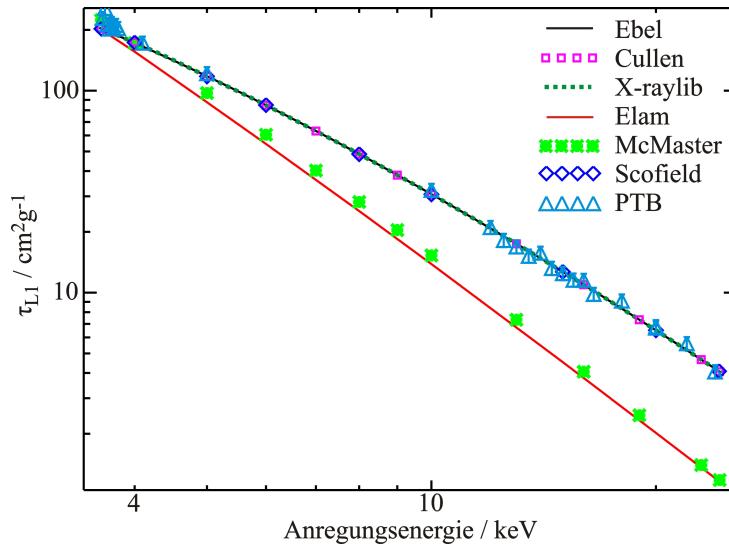


Abbildung 4.10: Vergleich der experimentellen Daten für den Photoionisationswechselwirkungsquerschnitt der Palladium L<sub>1</sub>-Schale mit den verschiedenen verfügbaren Datenbankwerten [50, 58–60, 138, 143].

Vergleicht man die experimentell bestimmten L<sub>1</sub>-Schalen PIWs von Pd mit den verschiedenen verfügbaren Datenbankwerten (siehe Abb. 4.10), lassen sich die Datenbanken in zwei Klassen unterteilen. Alle auf Scofields theoretisch berechneten Werten basierenden Datenbanken wurden durch die experimentellen Daten bestätigt. Alle anderen Datenbanken, die in der Regel auf dem, von der IUPAC empfohlenen Sprungfaktor-Ansatz zur Aufspaltung des Gesamt-Wechselwirkungsquerschnittes basieren, führen zu falschen Werten, was je nach Photonener-

gie zu sehr großen (bis zu 300 %) Abweichungen führen kann.

Da in den meisten Fällen für die Quantifizierung eines Elementes die intensivsten Linien im Spektrum genutzt werden, ist der Einfluss der Photoionisationswechselwirkungsquerschnitte in der Praxis geringer. Die intensivsten Linien entstammen meist der L<sub>3</sub>-Schale, für die der Unterschied im Ionisationswirkungsquerschnitt zwischen dem Sprungfaktoransatz und dem theoretisch berechneten weniger ausgeprägt ist als für die L<sub>1</sub>-Schale. Allerdings ist durch den Coster-Kronig-Transfer von Löchern aus der L<sub>1</sub>-Schale in die beiden anderen Schalen, bei Anregung oberhalb der L<sub>1</sub>-Absorptionskante immer eine Kopplung vorhanden. Um den Einfluss der Unterkanten-Ionisationsquerschnitte auf die letzten Endes interessierende Größe also die Massenbelegung oder die Schichtdicke eines Elementes darzustellen, wurden in Abb. 4.11 aus den Pd-Fluoreszenzintensitäten bei den verschiedenen Anregungsenergien Schichtdicken quantifiziert. Dafür wurden jeweils die neu bestimmten Fluoreszenzausbeuten und Coster-Kronig-Übergangsfaktoren [75], sowie die verschiedenen Modelle für die Unterkanten-Ionisationswirkungsquerschnitte verwendet. Die Ebel-Daten [50] repräsentieren dabei die Gruppe der Scofield basierten Datenbanken und die Elam-Daten [60] den Sprungfaktoransatz. Zusätzlich wurden die mittels der Polynomfunktion nachgebildeten PIW-Verläufe aus dieser Arbeit genutzt.

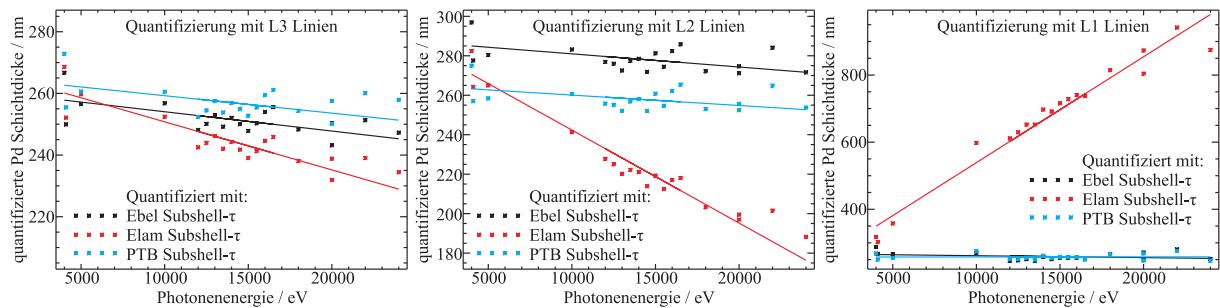


Abbildung 4.11: Aus den gemessenen Pd-Fluoreszenzintensitäten quantifizierte Schichtdicke (Punkte) unter Nutzung der neu bestimmten Fluoreszenzausbeuten und Coster-Kronig-Übergangsfaktoren [75], sowie der verschiedenen Modelle für die Unterkanten-Ionisationswirkungsquerschnitte. Zur besseren Vergleichbarkeit sind Geraden in die Werte gelegt.

Die nominelle Schichtdicke beträgt 250 nm, was durch die quantifizierten Werte (Punkte) aller drei Unterschalen bei kleinen Energien und für alle drei Ionisationsquerschnitt-Ansätze im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten auch bestimmt wird. Nur die mit den Ebel-Daten quantifizierten L<sub>2</sub>-Fluoreszenzintensitäten liefern eine leicht größere Schichtdicke. In Abb. 4.9 ist entsprechend dazu erkennbar, dass die Scofield-L<sub>2</sub> Daten um ca. 10 % unter den experimentell bestimmten liegen. Je weiter sich die Anregungsenergie von den L-Absorptionskanten entfernt, desto divergenter werden die Ergebnisse der Quantifizierung der Schichtdicke durch die unterschiedlichen Ansätze für die Ionisationsquerschnitte. Für die L<sub>3</sub>-Schale ist dieser Effekt am geringsten, beträgt aber kurz unterhalb der K-Absorptionskante immerhin fast 15 %. Bei der L<sub>2</sub>-Kante ist der Beitrag durch die CK-Kopplung aus den L<sub>1</sub>-Ionisationsquerschnitten höher, so

dass auch die Unterschiede größer werden. Die Abweichung unterhalb der K-Absorptionskante beträgt hier bereits 30 %. Bei einer Quantifizierung mit Hilfe der L<sub>1</sub>-Fluoreszenzintensitäten ist unterscheiden sich die bestimmten Schichtdicken um mehr als einen Faktor 3.

Mit Hilfe der Ausgleichsgeraden lässt sich auch gut der Verlauf über die Photonenergie vergleichen. Die Sprungfaktor-basierten Quantifizierungsergebnisse weisen bei allen Kanten die deutlichste Abhängigkeit auf. Die mit Ebel-Daten bestimmten Werte haben einen deutlich geringeren Abfall und die auf den hier bestimmten Werten basierenden Schichtdicken haben praktisch keine Energieabhängigkeit mehr.

## 4.3 Neubestimmung der Fluoreszenzausbeute von Sauerstoff

Ein sehr interessantes Element für die Überprüfung bzw. Neubestimmung relevanter atomarer Fundamentalparameter ist Sauerstoff. Das ist einerseits darin begründet, dass Sauerstoff in der Analytik sehr häufig anzutreffen ist. Andererseits liegt Sauerstoff als leichtes Element auch genau in dem Elementbereich, der die höchsten Unsicherheiten bei tabellierten Fundamentalparametern aufweist (siehe Abb. 4.2). Leider erschwert Sauerstoff die experimentelle Bestimmung seiner FPs, da er aufgrund seiner chemischen Eigenschaften nicht direkt als Einelementfolie untersuchbar ist. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, ist die Verwendung verschiedener Oxide in Form dünner Folien. Dabei bleibt das Messprinzip zur Bestimmung relevanter FPs gleich (siehe Abschnitt 2.1.2) und nur bei der Entfaltung der gemessenen Transmission zur Bestimmung der Sauerstoff-K PIWs müssen die jeweiligen Bindungspartner berücksichtigt werden.

### 4.3.1 Experimenteller Teil

Um die Fluoreszenzausbeute der K-Schale des Sauerstoffs neu bestimmen zu können, wurden Transmissions- und Fluoreszenzexperimente im Bereich der O-K Absorptionskante (500 eV bis ca. 750 eV) am PGM-Strahlrohr durchgeführt. Dazu wurden SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Folien mit nominalen Dicken von 100 nm und 500 nm von der Firma Lebow benutzt. Für jede Probe wurden drei Transmissionsmessungen durchgeführt, wobei der Photonenergiebereich in drei Teile geteilt wurde, um jeweils optimale Strahlbedingungen bzgl. des Streulichts und des Anteils höherer Beugungsordnungen gewährleisten zu können. Um die Feinstruktur in den Transmissionsmessungen gut aufzulösen, wurden diese Messungen mit sehr feiner Energieschrittweite durchgeführt. Für acht Anregungsenergien oberhalb der O-K Kante wurden zusätzlich die Transmission und jeweils ein Fluoreszenzspektrum aufgenommen. In Abb. 4.12 sind die durchgeführten Transmissionsmessungen jeweils durch kleine Punkte in verschiedenen Farben oder

große blaue Sterne gekennzeichnet.

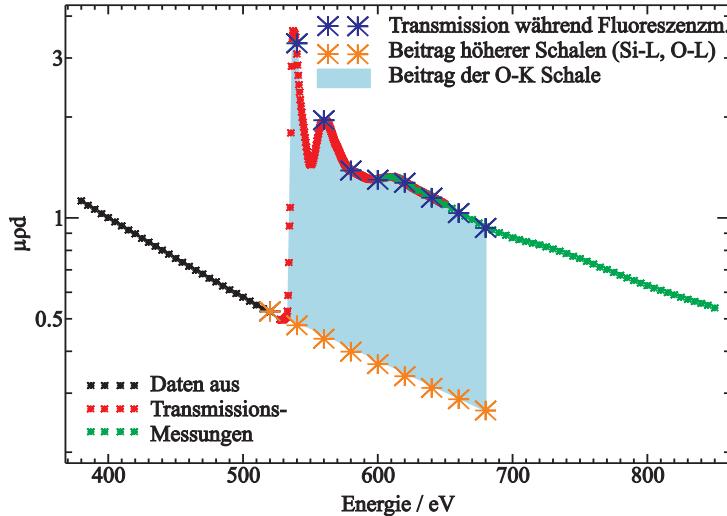


Abbildung 4.12: Experimentell bestimmte Absorption im Energiebereich der O-K Absorptionskante einer  $\text{SiO}_2$  Folie mit nominell 500 nm Dicke und die Aufspaltung in die Beiträge der O-K Kante und darunter liegenden Kanten (siehe Text).

Eine wichtige Größe bei der Bestimmung der Fluoreszenzausbeute einer Schale ist die Wahrscheinlichkeit, diese Schale bei der gewählten Anregungsenergie zu ionisieren. Diese PIW kann aus der gemessenen Transmission bestimmt werden [75]. Dazu wird aus der logarithmierten gemessenen Transmission, das Produkt  $\mu\rho d$  berechnet und je nach Energiebereich, um den Anteil kohärenter und inkohärenter Streuung korrigiert. Im hier relevanten Photonenenergiebereich sind die relativen Anteile der Streuung vernachlässigbar (siehe Abb. 2.1 in Abschnitt 2.1). Um aus dem dadurch erhaltenen Gesamt-PIW die Anteile der interessierenden Schale sowie die der weniger stark gebundenen Schalen zu bestimmen, kann man z.B. die von Ebel tabellierten Verläufe der jeweiligen Unterschalen-PIWs nutzen, um die Messdaten in die verschiedenen Anteile zu zerlegen.

Da es sich hier um Verbindungen mit jeweils zwei Atomen handelt, müssten dafür die Beiträge aller relevanten Unterschalen des Sauerstoffs und des jeweiligen Bindungspartners genutzt werden. Außerdem muss das Massenverhältnis bekannt bzw. bestimmt werden, um die Beiträge der beiden Elemente addieren zu können. Problematisch bei diesem Ansatz ist aber neben der genauen Bestimmung des Massenverhältnisses auch, dass die Ebel-Datenbank unterhalb von 1 keV durch Extrapolationen recht unzuverlässig wird. Das liegt hauptsächlich daran, dass die Scofield-Daten [143] als Grundlage für Ebels Interpolationen erst ab 1 keV und aufwärts zur Verfügung stehen.

Vergleicht man aber die tabellierten MAC der beiden Bindungspartner, etwa aus der Henke- [57] oder der Elam-Datenbank [60], zeigt sich ein nahezu konstantes Verhältnis bis unterhalb der O-K Absorptionskante (siehe Abb. 4.13). Die energieabhängigen Abweichungen im Verhältnis

bleiben im betrachteten Energiebereich innerhalb weniger Prozent für beide Datenbanken, so dass besonders bei den Elam-Daten davon ausgegangen werden kann, dass die Schwankung durch die Unsicherheiten der tabellierten Daten hervorgerufen wird. Aufgrund des nahezu konstanten Verhältnisses beider Parameter, besonders im Bereich knapp unterhalb der O-K Absorptionskante, kann daher die tabellierte Energieabhängigkeit des MAC des Bindungspartners genutzt werden, um im Bereich über der O-K Kante den Anteil des O-K PIW zu isolieren.

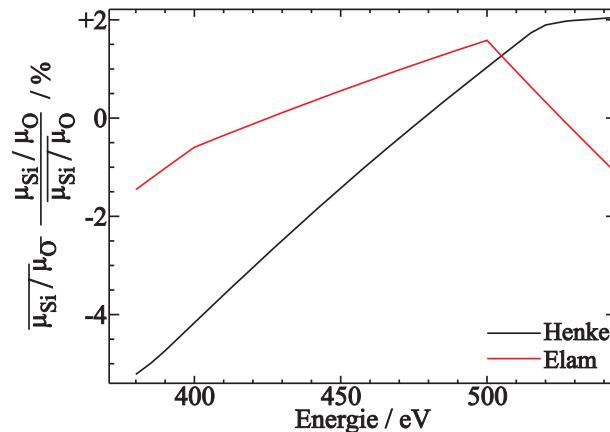


Abbildung 4.13: Normiertes Verhältnis der tabellierten MAC für Silizium und Sauerstoff im Energiebereich unterhalb der O-K Absorptionskante [57, 60].

Dazu wird im Energiebereich unter der O-K Kante ein mittlerer Quotient  $\frac{\mu\rho d_{Exp}}{\mu_{Si,tab}}$  bzw.  $\frac{\mu\rho d_{Exp}}{\mu_{Al,tab}}$  bestimmt. Die tabellierten PIW-Daten für Si bzw. Al im Bereich oberhalb der O-K Kante werden dann mit diesem Faktor multipliziert (gelbe Sterne in Abb. 4.12) und von dem, aus der Messung bestimmten  $\mu\rho d_{Exp}$  subtrahiert (blaue Sterne in Abb. 4.12). Da in diesem Energiebereich Streubeträge vernachlässigbar sind (siehe Abb. 2.1) ist diese Differenz der experimentell bestimmte PIW  $\tau\rho d_{Exp}$  für die K-Schale des Sauerstoffs und die jeweilige Probe (hellblaue Fläche in Abb. 4.12).

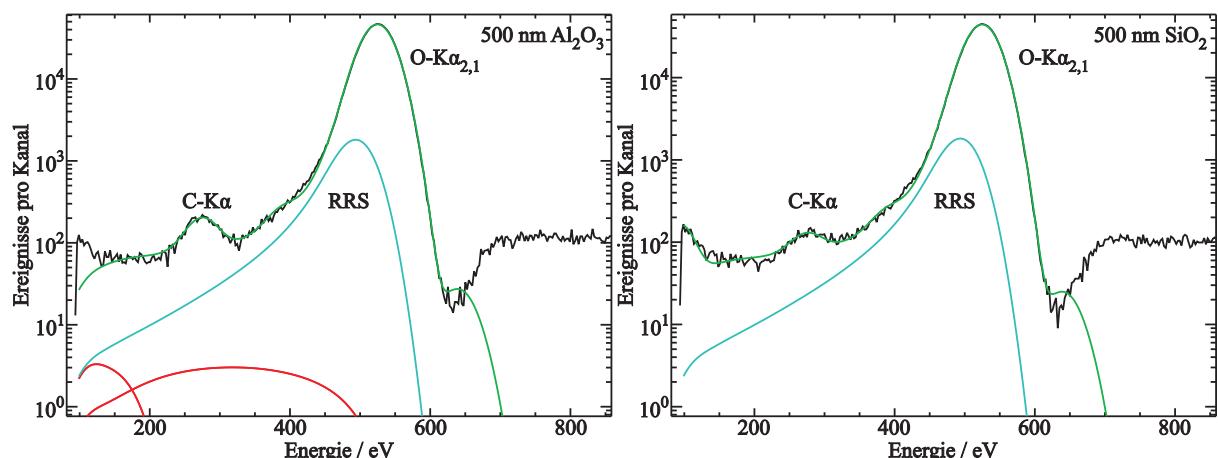


Abbildung 4.14: Bei einer Anregungsenergie von 640 eV aufgenommene SDD-Spektren von den 500 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - (links) und  $\text{SiO}_2$ -Folien, sowie die entfalteten Komponenten.

Die Zählrate der Sauerstoff-Fluoreszenzstrahlung, als zweite wichtige Größe zur experimentellen Bestimmung der Fluoreszenzausbeute für die K-Schale, wird aus den aufgenommenen SDD-Spektren durch Entfaltung mit Hilfe der Detektorresponsefunktionen gewonnen. In Abb. 4.14 sind exemplarisch Spektren der 500 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- (links) und SiO<sub>2</sub>-Folien (rechts) bei einer Anregungsenergie von 640 eV dargestellt. Die Spektren wurden jeweils mit den relevanten Fluoreszenzlinien (O-K $\alpha$ , C-K $\alpha$ , N-K $\alpha$ , sowie Si-L $\text{I}$  bei SiO<sub>2</sub>-Proben), einem Resonant-Raman-Streuuntergrund (RRS) [72] und Bremsstrahlungsbeiträgen entfaltet. Der RRS entsteht hier im wesentlichen durch die inelastische Streuung von O-K $\alpha$ -Fluoreszenzphotonen an anderen Sauerstoff-Atomen innerhalb der Probe. Die spektrale Form dieses RRS-Untergrundes besitzt seine maximale Energie in erster Näherung bei der Differenz aus Bindungsenergie der Sauerstoff-K Schale und der nächst höheren Schale. Die Verbreiterung wird durch die energetische Breite des 1s-Energieniveaus ( $\equiv$  der K-Schale) und der Faltung mit der Detektorresponse verursacht.

Prinzipiell ist derzeit nicht endgültig geklärt, ob dieser Beitrag im Spektrum von einem solchen „Selbst-Raman“-Prozess oder durch bisher unzureichend erfasste Effekte in der Detektorelektronik oder -datenverarbeitung hervorgerufen wird. Der RRS Untergrund verbessert allerdings sehr die Nachbildung der Spektren im Bereich der niederenergetischen Flanke der Sauerstoff-Linie. Da jedoch bereits geringe Abweichungen der tabellierten Absorptionskantenenergien großen Einfluss auf die Lage und Intensität des RRS-Untergrundes haben, muss dies bei der Unsicherheitsbetrachtung berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 7.3).

Die restlichen zur Berechnung der Fluoreszenzausbeute nötigen Parameter (siehe Gleichung 2.9) sind durch Verwendung der kalibrierten Instrumentierung bekannt. Beispielsweise ist der Raumwinkel der Detektion ( $\frac{\Omega}{4\pi}$ ) durch eine kalibrierte Blende in einem wohldefinierten Abstand zur Probe fest gelegt. Die Absorptionskorrektur für die O-K $\alpha$ -Fluoreszenzstrahlung kann nach Gl. 2.10 aus den gemessenen  $\mu\rho d_{Exp}$ -Werten berechnet werden.

### 4.3.2 Vergleich der Ergebnisse mit bestehenden Daten

In Tabelle 4.2 sind die bestimmten Fluoreszenzausbeuten für die Sauerstoff-K Schale im Vergleich zu ausgewählten Literaturdaten dargestellt. Die aus den vier verschiedenen Folien bestimmten Werte stimmen im Rahmen ihrer Unsicherheit gut miteinander überein. Es handelt sich dabei jeweils um die Mittelwerte, der mit den Anregungsenergien zwischen 560 eV und 680 eV (alle 20 eV) bestimmten Einzelwerte. Der geringfügig größere Wert für die 500 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Folie ist sehr wahrscheinlich durch O-K $\alpha$  Pile-Up-Ereignisse (siehe Abschnitt 7.1.1) und damit zusammenhängende Artefakte in der Detektorelektronik verursacht. Bei der Messung dieser Folie ist der Pile-Up am intensivsten. Die Pile-Up-Ereignisse wurden bei der Da-

tenauswertung berücksichtigt, aber es kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein Einfluss der Detektorelektronik auf die Spektren noch zusätzlich eine Rolle spielt. Sauerstoff-Fluoreszenz liegt energetisch in einem Bereich, in dem die interne Pile-Up-Erkennung in der Detektorelektronik noch nicht vollständig funktioniert. Daher wird ein Beitrag des Pile-Ups zum Gesamtunsicherheitsbudget berücksichtigt. Die Unsicherheitsbetrachtung ist im Anhang (Abschnitt 7.3) zu finden.

Tabelle 4.2: Vergleich der bestimmten Fluoreszenzausbeuten für die Sauerstoff K-Schale im Vergleich zu ausgewählten Literaturdaten.

	$\omega_K$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 100 nm	6.82E-3 $\pm$ 3.4E-04
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 500 nm	7.04E-3 $\pm$ 3.8E-04
$\text{SiO}_2$ 100 nm	6.79E-3 $\pm$ 3.4E-04
$\text{SiO}_2$ 500 nm	6.87E-3 $\pm$ 3.7E-04
Krause [61]	5.8E-3 $\pm$ 1.8E-3
Cullen [58]	5.7E-3
Tawara [154]	6.45E-03 $\pm$ 1.10E-3
McGuire [135]	9.4E-3

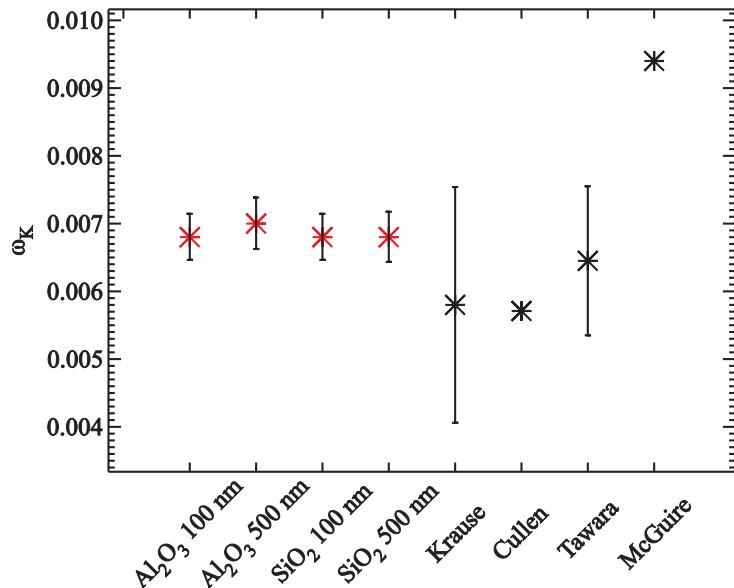


Abbildung 4.15: Vergleich der bestimmten Fluoreszenzausbeuten für die Sauerstoff K-Schale im Vergleich zu ausgewählten Literaturdaten [58, 61, 135, 154].

Im Vergleich zu existierenden K-Schalen Fluoreszenzausbeuten für Sauerstoff, liegen die hier bestimmten Werte geringfügig höher. Mit den Werten von Krause [61] und Tawara et al. [154], für die geschätzte bzw. bestimmte Unsicherheiten vorliegen, stimmen die Werte im Rahmen ihrer Unsicherheitsbudgets überein. Die Daten von Cullen [58] stimmen sehr gut mit den Krause Wert überein, so dass unter der Annahme einer ähnlich großen Unsicherheit, eine Übereinstim-

mung zu den experimentellen Daten vorliegt. Der Wert von McGuire [135], der mit Hilfe theoretisch berechneter Auger-Übergangswahrscheinlichkeiten die Fluoreszenzausbeuten bestimmt hat, liegt etwas höher als die hier bestimmten Werte.

### 4.3.3 Validierung der Ergebnisse

Um die neu bestimmte Fluoreszenzausbeute für die Sauerstoff K-Schale zu validieren, werden  $\text{SiO}_2$  Referenzproben verwendet. Im Rahmen des Avogadro-Projektes der PTB [155] wurden Si-Wafer mit verschiedenen  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicken beschafft, die mit Röntgenreflektometrie vermessen wurden, um die  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke zu verifizieren. Bei dieser Methode können absolute Unsicherheiten von 0.1 nm bis 0.2 nm erreicht werden [156]. Ein Vergleich der mit XRR bestimmten Schichtdicken zur Quantifizierung von XRF-Messungen auf diesen Proben ermöglicht eine direkte Validierung des hier neu bestimmten Wertes für die Fluoreszenzausbeute der Sauerstoff K-Schale.

Tabelle 4.3: Vergleich der quantifizierten  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicken mit XRR-Ergebnissen.

<b>nominelle dicke</b> / nm	<b>XRRWert</b> / nm	<b>XRF Krause</b> / nm	<b>XRF neu</b> / nm
2	3.6 $\pm$ 0.2	4.4 $\pm$ 1.4	3.7 $\pm$ 0.3
6	7.0 $\pm$ 0.2	8.4 $\pm$ 2.6	7.0 $\pm$ 0.5
10	9.2 $\pm$ 0.2	11.0 $\pm$ 3.4	9.2 $\pm$ 0.7

Dazu wurde ein Teil der Referenzproben mit nominellen  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicken von 2 nm, 6 nm und 10 nm bei einer Anregungsenergie von 684 eV in der Standard-RFA Geometrie mit jeweils 45 ° Einfalls- und Ausfallswinkel gemessen und die daraus bestimmten Sauerstoff-K Fluoreszenzintensitäten nach Gleichung 2.6 quantifiziert. Zum Vergleich wird die Quantifizierung einmal unter Nutzung der Sauerstoff-K Fluoreszenzausbeute von Krause [61] und einmal mit der hier neu bestimmten Ausbeute durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 gezeigt.

Aus dem Vergleich der mittels XRF quantifizierten  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicken mit den XRR-Ergebnissen sind zwei Aspekte zu erkennen. Einerseits liegen die mit dem neu bestimmten Wert für Sauerstoff-K Fluoreszenzausbeute deutlich näher an den mit XRR bestimmten Schichtdicken. Das macht deutlich, dass die hier experimentell bestimmte Fluoreszenzausbeute eine deutlich höhere Genauigkeit hat als der häufig verwendete Wert von Krause. Andererseits sind auch die durch referenzprobenfreie XRF erzielbaren Unsicherheiten bei der Quantifizierung von Sauerstoff deutlich reduziert, da die Krause Fluoreszenzausbeute eine geschätzte Unsicherheit von 30 % hat und damit das Unsicherheitsbudget dominiert.

## 4.4 Neubestimmung der Fluoreszenzausbeute von Aluminium

Mit Hilfe der in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Herangehensweise, wurde auch die Fluoreszenzausbeute der K-Schale von Aluminium im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmt. Dabei wurde eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Folie mit einer nominellen Dicke von 500 nm und eine Al-Folie mit einer nominellen Dicke von ebenfalls 500 nm verwendet. Die Messungen wurden bei einer Anregungsenergie von 1715 eV zusammen mit den Messungen an der Sauerstoff K-Kante durchgeführt.

Tabelle 4.4: Experimentell bestimmte Fluoreszenzausbeuten für die K-Schale des Aluminium auf freitragenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und Al-Folien mit einer nominellen Dicke von jeweils 500 nm im Vergleich zu einem älteren experimentellen Wert der PTB [39] und zwei älteren Literaturwerten [134, 157], die von Bambynek [158] als am belastbarsten bewertet werden.

	$\omega_K$
500 nm $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.0395 $\pm$ 0.0017
500 nm Al	0.0385 $\pm$ 0.0014
Beckhoff [39]	0.04 $\pm$ 0.004
Bailey [134]	0.0379 $\pm$ 0.0023
Konstantinov [157]	0.0381 $\pm$ 0.015

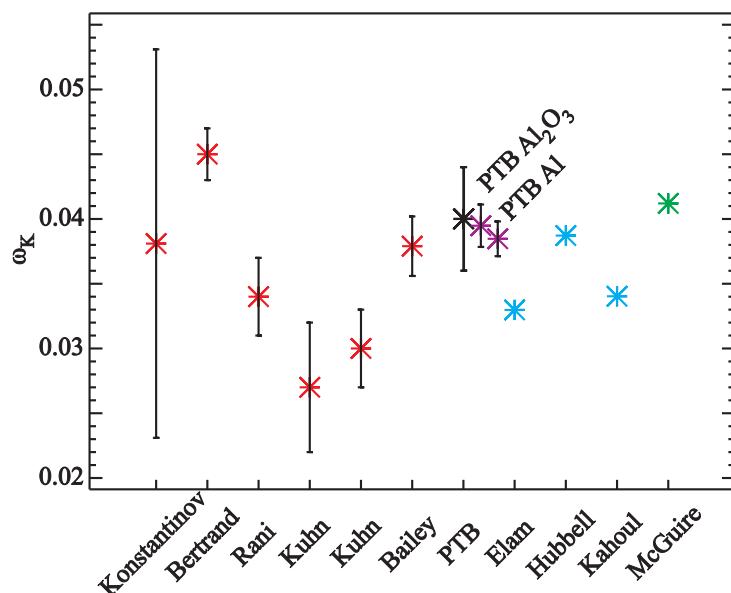


Abbildung 4.16: Vergleich der beiden hier bestimmten Werte für die Fluoreszenzausbeute der Al-K Schale im Vergleich zum älteren Wert der PTB [39] und anderen verfügbaren Literaturwerten [60, 129, 130, 133–135, 157]. Experimentelle Vergleichswerte sind in rot, interpolierte in blau und theoretisch berechnete in grün dargestellt.

In Tabelle 4.4 sind die hier bestimmten Werte für die Fluoreszenzausbeute der Aluminium K-Schale zusammen mit einem älteren experimentellen Wert der PTB [39] und zwei Literaturwerten [134, 157] aus den sechziger Jahren, die von Bambynek [158] als am belastbarsten bewertet werden, dargestellt. Alle Werte stimmen im Rahmen ihrer experimentellen Unsicherheiten sehr gut miteinander überein, wobei die erzielte Unsicherheit im Vergleich zum Wert von Beckhoff nochmal deutlich reduziert werden konnte. Aufgrund der nicht ganz optimalen Wahl der Anregungsenergie, die noch im Bereich der Absorptionskantenfeinstruktur liegt, weichen die beiden neuen Werte geringfügig voneinander ab.

## 5 Charakterisierung der Nanolaminat-Schichtstapel

Eine relativ neue Klasse nanoskaliger Materialsysteme sind sogenannte Nanolaminate [159, 160]. Dabei handelt es sich um hoch-orientierte Schichten mit Dicken im nanoskaligen Bereich, die aus einer alternierenden Folge verschiedener Materialien bestehen. Durch diese Anordnung der Einzelmaterialeien, erhalten die Nanolaminate besondere Eigenschaften, die die Grenzen anderweitig erreichbarer mechanischer, thermischer und optischer Materialeigenschaften erreichen oder sogar überschreiten. Als natürliches Vorbild für derartige Schichtsysteme und das erstmalige Auftauchen des Begriffs „Nanolaminat“ in der Literatur [161], stellt Schmidt [159] das Beispiel Perlmutt, welches aus einer Folge von  $\text{CaCO}_3$ - und Proteinschichten aufgebaut ist, vor. Durch die besondere Anordnung der einzelnen Bestandteile, erreicht Perlmutt besondere mechanische Eigenschaften.

Als Folge der herausragenden Eigenschaften derartiger Systeme und wegen den fortschreitenden Weiterentwicklungen in den verschiedenen Abscheideprozessen zur Herstellung solcher Schichtsysteme werden deren Anwendungen in Industrie und Forschung immer zahlreicher. Einige Anwendungsbeispiele aus der Veröffentlichung von Schmidt [159] sind die Forschung an sehr harten und abnutzungsfesten Materialien [162] oder an Materialien mit sehr geringer thermischer Leitfähigkeit über die einzelnen Grenzflächen [163, 164]. Weitere prominente Beispiele sind auch nanoskalige Schichtsysteme auf Röntgen- [16] oder EUV-Optiken [165] (Extrem Ultra Violet) oder die Verwendung als Diffusionsbarriere für Feuchtigkeit und Gase bei organischer Elektronik [15] und anderen Materialien [166, 167].

Auch in der Nanoelektronik finden solche Nanolaminate aufgrund der erreichbaren Eigenschaften zahlreiche Anwendungen. Der Hauptanwendungsbereich liegt dabei in der Erzeugung von Schichtstapeln mit möglichst hoher Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  zur Verwendung als Dielektrikum in Kondensator- und Gate-Strukturen integrierter Schaltungen [160]. Hierbei kommen Nanolaminat-Strukturen aber weniger wegen einer besonders hohen Dielektrizitätskonstante zur Anwendung, sondern vielmehr, weil sie z.B. ein hohes  $\epsilon$  auch bei einer Schichtdicke im Nanometerbereich bei gleichzeitig guter thermischer Stabilität aufweisen.

So ist z.B. amorphes  $\text{HfO}_2$  mit einer Dielektrizitätskonstante von 25 [168] ein sehr interessantes Material für die Verwendung als alternatives Dielektrikum. Neben der hohen dielektrischen Konstante, ist  $\text{HfO}_2$  außerdem in Verbindung mit Si thermodynamisch relativ stabil und es be-

sitzt eine große Bandlücke, was sich positiv auf Leckströme auswirkt [169–171]. Allerdings ist dessen geringe Kristallisationstemperatur von unter 500 °C [13] problematisch, denn kristallines HfO<sub>2</sub> weist deutlich höhere Leckströme entlang der Korngrenzen auf als amorphes HfO<sub>2</sub>. In Kombination mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entweder in Form einer homogenen Mischung oder in Form von Nanolaminat-Schichtstapeln kann die thermische Stabilität deutlich verbessert werden, so dass auch nach thermischen Prozessen noch gute elektrische Schichteigenschaften erhalten bleiben [13, 172]. Die Kombination von HfO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist außerdem vorteilhaft, weil das Aluminiumoxid die Grenzflächenqualität bei siliziumbasierten Technologien sehr verbessert [173] und die Diffusionsfestigkeit erhöht [174]. Bei Kombination dieser beiden Oxide als Nanolamine-Schichtstapel kann man im Vergleich zu einer gemischten Form nötige Kompromisse beim Schaltungsdesign entspannen [174].

Eine gut geeignete Herstellungsmethode für derartige Strukturen ist die sogenannte Atomlagenabscheidung (ALD, engl.: **A**tomic **L**ayer **D**eposition) [175]. Dabei handelt es sich um ein chemisches Abscheideverfahren, mit dem dünne Schichten hochpräzise und homogen auf großen Oberflächen abgeschieden werden können. Im Gegensatz zu anderen CVD-Verfahren (engl.: **c**hemical **v**apour **d**eposition), basiert die ALD auf einer alternierenden Zuführung der einzelnen Ausgangsstoffe mit anschließender Chemisorption auf der Substratoberfläche. Zwischen den einzelnen Schritten wird jeweils mit einem Inert-Gas gespült, so dass die Teilreaktionen voneinander getrennt sind und dadurch nur an der jeweils zu beschichtenden Oberfläche stattfinden.

Aufgrund der Tatsache, dass die gewünschten Eigenschaften von Nanolaminat-Schichtstapeln direkt von Parametern wie den Schichtdicken und den Grenzflächeneigenschaften abhängen [14, 176, 177], ist eine möglichst genaue Charakterisierung dieser zwingend erforderlich zur Entwicklung und Optimierung neuer Prozesse, neuer Materialkombinationen und deren Integration in vorhandene Prozessketten. Eine etablierte Methoden dafür ist z.B. die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), bei der relativ genaue, aber nur lokal begrenzte Aufnahmen des Schichtstapels angefertigt werden können. Globalere Informationen über die Schichteigenschaften können z.B. durch Röntgenreflektometrie gewonnen werden [178, 179], wobei eine hinreichende Güte der notwendigen Modellierung durch die mögliche, recht große Anzahl freier Parameter nicht immer gegeben ist.

Eine kombinierte GIXRF-XRR Analyse setzt genau an dieser Stelle an und kann durch den höheren Informationsgehalt auch verlässlichere Modellierungsergebnisse liefern als die beiden Methoden jeweils einzeln bereitstellen können. Zum Einen ist durch die Empfindlichkeit der GIXRF hinsichtlich der vertikalen Verteilung der zur detektierten Fluoreszenzstrahlung beitragenden Elemente auch eine Modellierung der Grenzflächeninterdiffusion möglich. Zum Anderen ist man durch die Kombination aus GIXRF und XRR in der Lage, über die Nutzung

tabellierter optischer Konstanten zur Berechnung des stehenden Wellenfeldes hinauszugehen. Dies ist im Falle von Nanolaminatschichten essentiell für eine GIXRF-Modellierung, da hier, wie bereits erwähnt, unter anderem die optischen Eigenschaften massiv von denen tabellierter Bulk-Daten abweichen [177, 180].

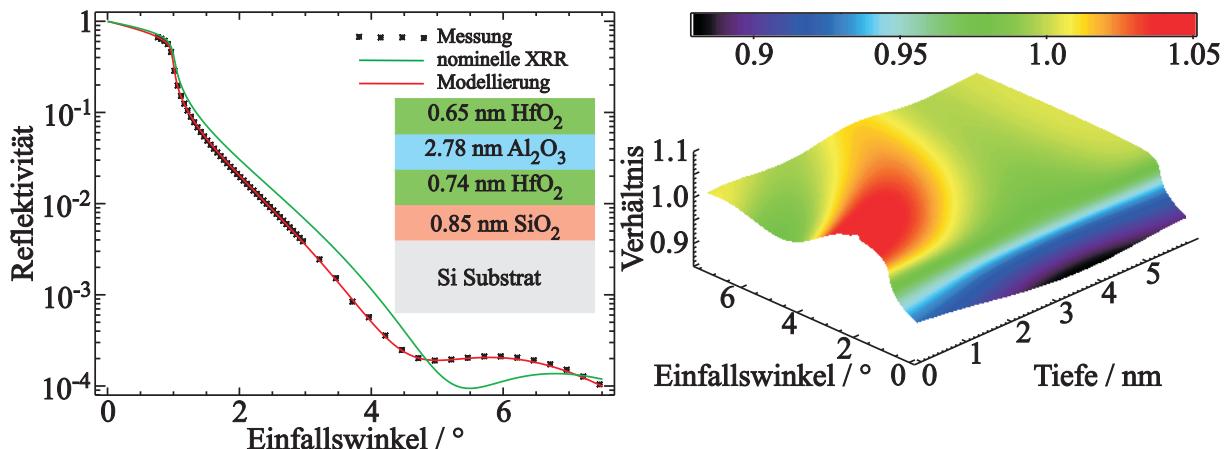


Abbildung 5.1: Vergleich der berechneten Reflektivität unter Verwendung der nominellen Schichtdicken und tabellierter optischer Konstanten (grüne Kurve) bei 1622 eV zu experimentellen Daten. Die rote Kurve repräsentiert eine Modellierung der Messung durch ausschließliche Variation der beteiligten optischen Konstanten. Im rechten Teil der Abbildung ist das Verhältnis der Wellenfelder für die entsprechenden Modelle gezeigt.

Eine grafische Visualisierung des Einflusses der tabellierten optischen Konstanten auf Reflektivitäten und berechnete Wellenfelder ist in Abb. 5.1 dargestellt. Im linken Teil der Abb. ist die gemessene Reflektivität des dargestellten Schichtstapels im Vergleich zur berechneten Reflektivität unter Verwendung nomineller Schichtdicken und der tabellierten optischen Konstanten (grüne Kurve) dargestellt. Durch eine Optimierung der optischen Konstanten (rote Kurve) kann eine deutlich bessere Übereinstimmung erzielt werden. Das ist im rechten Teil der Abb. dargestellt. Das Verhältnis der Wellenfelder für die beiden XRR-Modelle offenbart tiefenabhängige Intensitätsunterschiede, die sich natürlich auch auf die Modellierung von GIXRF Experimenten auswirken.

Der dargestellte Unterschied zwischen beiden Reflektivitäten kann in gewissem Maß aber auch durch Abweichungen zu den nominellen Schichtdicken oder durch Grenzflächeneffekte, wie z.B. Interdiffusion erklärt und modelliert werden. Das verdeutlicht, wie viele Freiheitsgrade bei einer Modellierung derartiger Proben existieren und angemessen berücksichtigt werden müssen. Im folgenden wird daher eine Methode zur Charakterisierung von Nanolaminat-Schichtstapeln unter Nutzung einer kombinierten Modellierung von referenzprobenfreier GIXRF und XRR Messungen vorgestellt.

## 5.1 Probensystem

Probe	Schichtfolge	therm. Behandlung
S1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HfO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> auf Si	— — —
S2	HfO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HfO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> auf Si	— — —
S3	[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HfO <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub> auf Si	— — —
S4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HfO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub> auf Si	— — —
S4_8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HfO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub> auf Si	40 s bei 800 °C
S4_9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HfO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub> auf Si	40 s bei 900 °C
S5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HfO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub> auf Si	— — —

Tabelle 5.1: Übersicht zu den verschiedenen Nanoschicht-Testproben.

Die in dieser Arbeit charakterisierten HfO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanolaminat Testproben sind in Tabelle 5.1 gezeigt. Es wurden verschiedene Schichtstapel mittels ALD im Rahmen eines Forschungsprojekts vom französischen CEA-LETI (Laboratoire de electronique des technologies de la information) auf 300 mm Silizium Wafern abgeschieden. Dazu wurden die beiden ALD Prozesse abwechselnd im gleichen Reaktor durchgeführt, um eine unerwünschte Kontamination der Proben durch Transfers zu vermeiden.

Für beide Materialien wurde Wasserdampf als Sauerstoffquelle und Stickstoff als Spülgas verwendet, um die gasförmigen Nebenprodukte aus der Prozesskammer zu entfernen. Sämtliche Prozessgase werden möglichst laminar über die gesamte Waferoberfläche herangeführt um homogene Reaktionsbedingungen zu gewährleisten. Durch eine gepulste Zuführung der Reaktionsdioden in hoher Dosis, wird eine vollständige Bedeckung der Oberfläche in einer sich selbstterminierenden Adsorption gewährleistet. Neben dem Wasserdampf als Sauerstofflieferant werden Trimethylaluminum (Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) bzw Hafnium(IV)-chlorid (HfCl<sub>4</sub>) verwendet. Beide ALD Prozesse wurden bei 300 °C mit Wachstumsraten von rund 1.0 Å/cycle für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. 0.5 Å/cycle für HfO<sub>2</sub> durchgeführt.

Nach der Herstellung wurden die Wafer in kleinere Stücke zerbrochen und zwei Proben jedes Satzes wurden in zwei verschiedenen Konfigurationen getempert, um eine Diffusion an den Grenzflächen zu induzieren. Dazu wurden Temperaturen und Prozesszeiten ähnlich zu [14] verwendet, da dort eine signifikante Diffusion beobachtet wurde. Exemplarisch sind für die Probe S4 die beiden getemperten Proben in Tab. 5.1 ergänzt.

## 5.2 Durchgeführte Experimente

### 5.2.1 Kombinierte GIXRF-XRR Messungen

Die Nanolaminat-Proben wurden jeweils bei zwei verschiedenen Photonenergien vermessen, um optimale Anregungsbedingungen für Al-K Fluoreszenzstrahlung (Anregungsenergie  $E_0 = 1622$  eV) und Hf-L<sub>3</sub> Fluoreszenzstrahlung ( $E_1 = 10$  keV) zu gewährleisten. Dabei bietet die Anregung des Hafnium bei 10 keV den Vorteil, dass durch die ausschließliche Anregung der L<sub>3</sub>-Orbitals keine Coster-Kronig Übergänge auftreten können. Die Anregung des Al mit einer Photonenergie unterhalb der Si-K Kante reduziert zum einen drastisch den Untergrund im Bereich der relevanten Al-K Fluoreszenzlinien, da zum Beispiel die K-Linien des Substrat-elements Si nicht angeregt werden. Diese wären besonders bei Einfallswinkeln oberhalb des kritischen Winkels sehr intensiv. Zum anderen entfallen mögliche Sekundäranregungsanäle für das Al durch Photoelektronen oder höherenergetische Fluoreszenzlinien, wie z.B. die Si-K $\alpha$  Linie. Durch diese Vorteile sind die Unsicherheitsbeiträge zur Quantifizierung der Al- und Hf-Massendepositionen minimiert.

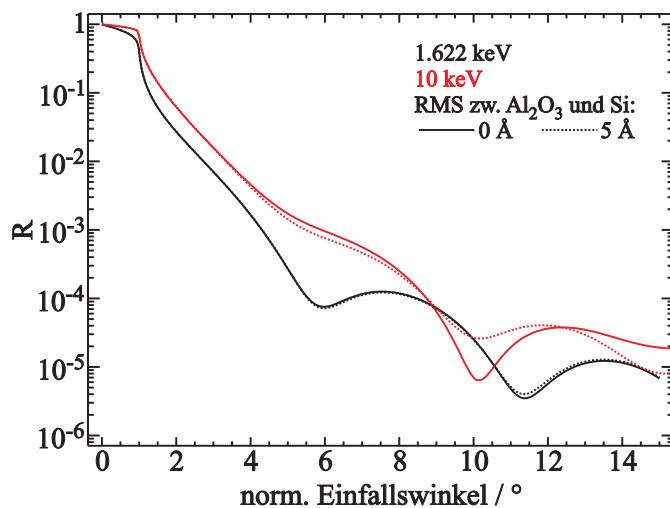


Abbildung 5.2: Vergleich berechneter Reflektivitäten für 2 nm HfO<sub>2</sub> auf 2 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Si für 1622 eV und 10 keV, und jeweils mit 5 Å und ohne Rauigkeit an der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si Grenzfläche, nach [57].

Hinsichtlich der Reflektometrie ergibt sich durch die Verwendung verschiedener Photonenergien der Vorteil, dass sich die einzelnen Schichtparameter je nach Photonenergie durch eine variierende effektive Elektronendichte unterschiedlich in der gemessenen Reflektivitätskurve niederschlagen. Ein Beispiel dafür ist eine Reflektivitätssmessung von SiO<sub>2</sub> auf Si bei einer Photonenergie unterhalb der Si-K Absorptionskante beider Materialien im Vergleich zu einer Messung mit einer Photonenergie zwischen den Absorptionskanten [181]. Für den zwei-

ten Fall ergibt sich ein deutlich höherer optischer Kontrast zwischen beiden Materialien, so dass z.B. die Dicke der Oxidschicht deutlich besser bestimmt werden kann. Auch für die hier verwendeten Proben führt beispielsweise der Einfluss einer möglichen Grenzschicht-Rauigkeit zwischen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und der unteren  $\text{HfO}_2$  bei 10 keV zu einem deutlich stärkeren Unterschied im Reflektogramm verglichen mit einer glatten Grenzschicht als bei 1622 eV (siehe Abb. 5.2).

Für jede Anregungsenergie wurde jeweils eine kombinierte GIXRF-XRR Messung, bei der sowohl die Fluoreszenzspektren als auch die Intensität des reflektierten Strahl gemessen wurde, durchgeführt. Die aufgenommenen Fluoreszenzspektren wurden dann unter Berücksichtigung der relevanten Fluoreszenzlinien und verschiedenen Untergrundanteilen mit Hilfe bekannter Detektorantwortfunktionen entfaltet, um eine Zählrate für die jeweilige Fluoreszenzlinie zu bestimmen.

Da bei einer Anregungsenergie von 10 keV der Dynamikbereich für die Reflektometrie bei Verwendung einer Photodiode (i.d.R. GaP-Dioden d. Firma Hamamatsu) als Detektor auf ca. fünf Größenordnungen limitiert ist (siehe Abb. 5.3), wurde ein Teil der Proben zusätzlich im Reflektometer der PTB [182] vermessen. Neben Photodioden hat dieses Instrument auch einen ungekühlten SDD Detektor auf dem  $2\theta$ -Arm. Dieser kann im Energiebereich zwischen 5 keV und 10 keV zur Messung des Reflektionsvermögens verwendet werden und bietet als Zählendetektor eine deutlich höhere Empfindlichkeit für sehr geringe Strahlintensitäten als die sonst verwendeten GaP-Photodioden. Dadurch ist es möglich, den Dynamikbereich auf bis zu 9 Größenordnungen auszudehnen. Das führt für die Nanoschichtproben zu deutlich mehr sichtbaren Kissig-Oszillationen (siehe Abb. 5.3).

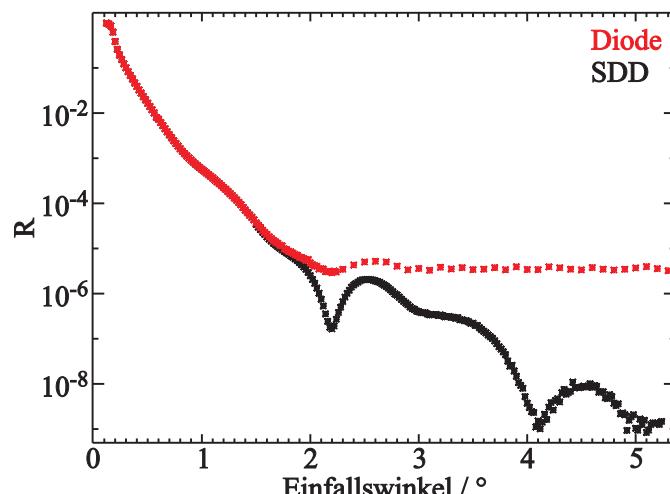


Abbildung 5.3: Vergleich der Reflektometriemessungen bei 10 keV auf Probe S4 mit einer Diode bzw. einem ungekühlten SDD als Detektor.

### 5.2.2 Reflektometriemessungen vom CEA-LETI

Direkt nach der Herstellung der Testproben, wurden vom CEA-LETI Reflektometriemessungen mit einem *Bruker D8 Fabline* Instrument auf dem 300 mm Wafer durchgeführt. Als Strahlungsquelle kam dabei eine Cu-Röntgenröhre zum Einsatz. Durch eine konventionelle Modellierung mit der *Bruker LEPTOS Software* [183] wurden Schichtdicken und -dichten sowie Grenzflächenrauigkeiten vom CEA-LETI ermittelt [106]. Die dabei bestimmten Ergebnisse für die Schichtdicken, Rauigkeiten und Dichten sind im Anhang (Abschnitt 7.4) zu finden.

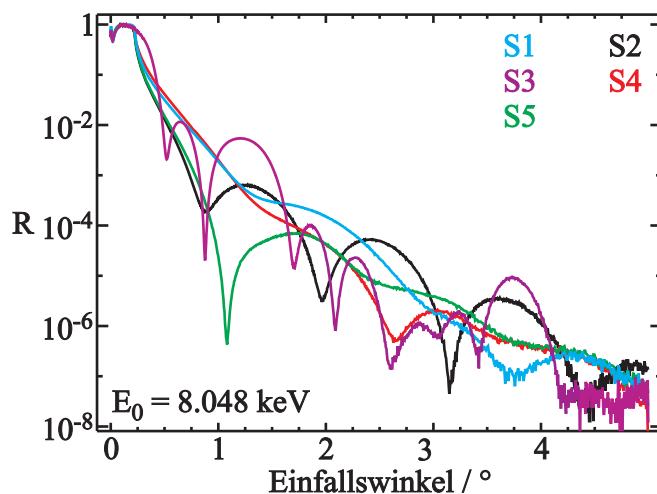


Abbildung 5.4: Vergleich der beim LETI gemessenen Reflektometriekurven für die Nanolaminatproben aus Tab. 5.1.

### 5.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie-Messungen

Für die Proben S4 und S4\_9 konnten außerdem Transmissionselektronenmikroskopie-Messungen (TEM) durchgeführt werden. Diese wurden vom Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) angefertigt, was sowohl die Präparation der Lamellen in einem FIB-Gerät (FIB, engl.: **Focused Ion Beam**) als auch die Aufnahme der TEM Bilder mit einschließt. Um die Lamellen für die TEM-Messungen herzustellen, wurde auf den Proben zunächst eine Gold-Palladium Legierungsschicht mit einer Dicke von rund 50 nm aufgesputtert und dann mit Ionenstrahlabscheidung eine 1  $\mu\text{m}$  bis 2  $\mu\text{m}$  dicke Platinschicht aufgebracht, um die spätere Lamelle zu Haltern und die Nanolaminat-Schicht zu schützen. Mit Hilfe der FIB (FEI Helios Nanolab 660) wird durch einen fokussierten 30 kV Ga-Ionenstrahl eine dünne Lamelle aus der Probe geschnitten. Die Lamelle wird nach der Entnahme noch fein poliert, durch eine sequentielle Reduzierung der Beschleunigungsspannung von 30 kV auf 2 kV.

### 5.3 GIXRF-XRR Modellierung

Für die Modellierung der gemessenen Reflektivitäten und winkelabhängigen Fluoreszenzzählraten muss der Schichtstapel hinsichtlich seiner Zusammensetzung und optischen Eigenschaften vollständig beschrieben werden. Analog zu den bereits vorgestellten Beispielen zur kombinierten GIXRF und XRR Modellierung aus Abschnitt 2.4 sind dazu neben den Dicken und Dichten der einzelnen Schichten natürlich auch die optischen Konstanten für die beiden verwendeten Anregungsenergien erforderlich. Um eine mögliche Interdiffusion an den Grenzschichten modellieren zu können, werden weitere Parameter zur tiefenabhängigen Variation der Zusammensetzung benötigt. Verschiedene experimentelle Parameter müssen außerdem berücksichtigt werden, da z.B. die Strahldivergenzen und die Offsets der Messwinkelachsen einen Einfluss auf die Auswertung der XRR- und GIXRF-Messungen haben.

In Tab. 5.2 ist eine Übersicht über die erforderlichen Modellparameter zu finden. Außerdem ist die entsprechende Anzahl an Parametern für die Modellierung eines Schichtsystems bestehend aus vier Einzelschichten bei zwei verschiedenen Anregungsenergien angegeben. Dadurch ergeben sich bereits 38 Modellparameter, die alle unabhängig voneinander variiert werden könnten, um die Messungen nachzubilden. Eine etwaige Kontaminationsschicht aus adsorbierten Wassermolekülen oder Kohlenwasserstoffen an der Probenoberfläche ist dabei noch nicht berücksichtigt.

Parameter	Bedeutung	Anzahl
$d_{1-4}$	Schichtdicken	4
$\rho_{1-4}$	Dichten	4
$\sigma_{1-4}$	Rauigkeiten	4
$\text{Mix}_{1-4}$	Intermixingfaktor	4
$n_{1-4}(E_0, E_1)$	Brechungsindizes	8
$k_{1-4}(E_0, E_1)$	Extinktionskoeff.	8
$\text{Div}(E_0, E_1)$	Strahldivergenz	2
$\theta_{off}(E_0, E_1)$	Winkeloffset	2
$R_{bg}(E_0, E_1)$	Untergrund XRR	2

Tabelle 5.2: Parameter zur simultanen Modellierung der GIXRF-XRR Messungen bei 1622 eV und 10 keV am Beispiel von Probe S2 mit vier Schichten.

In Abschnitt 2.4 konnte anhand der Arbeit von Caby et al. [37] bereits gezeigt werden, dass eine derart hohe Zahl unabhängiger Modellparameter mit hoher Wahrscheinlichkeit die Modellierungsergebnisse negativ beeinflussen kann und die Anzahl freier Modellparameter daher reduziert werden sollte.

### 5.3.1 Dichte basierte Parameterrelationen

Eine Möglichkeit, die Anzahl der Freiheitsgrade zu reduzieren, besteht darin, den Zusammenhang zwischen der Dichte eines Materials und seiner optischen Konstanten zu nutzen. Sowohl der Realteil  $\delta$  als auch der Imaginärteil  $\beta$  des komplexen Brechungsindex skalieren linear mit der Dichte (siehe Gleichungen 2.12 und 2.13) [184]. Folglich sollten die optischen Konstanten eines Materials nicht unabhängig von der Dichte variiert werden, sondern mit Hilfe des Verhältnisses aus modellierter und tabellierter Dichte aus den tabellierten optischen Konstanten berechnet werden.

Des weiteren kann aufgrund der hier im Gegensatz zur konventionellen Methodik verwendeten referenzprobenfreien XRF und GIXRF [39, 41, 84, 105, 106], die Massenbelegung  $\frac{m}{F_i} = \rho d$  eines Materials absolut quantifiziert werden. Daraus resultiert, dass das Produkt aus modellierter Dichte und Dicke eines Materials mit der quantifizierten Massenbelegung übereinstimmen muss oder die Dicke eines Materials aus der Massenbelegung und der modellierten Dichte berechnet werden kann.

Eine schematische Darstellung dieser Zusammenhänge bzgl. der Dichte eines Materials ist in Abb. 5.5 gezeigt.

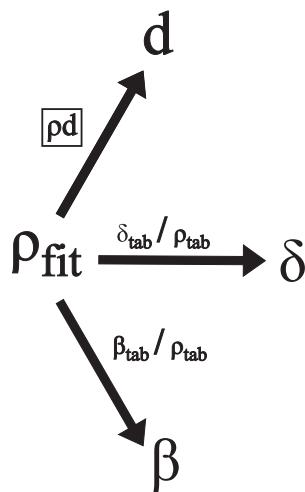


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Zusammenhänge bzgl. der Dichte einer Schicht und ihrer Dicke bzw. optischen Konstanten.

Mit Hilfe der referenzprobenfrei quantifizierten Massenbelegung der Elemente Aluminium, Hafnium und Sauerstoff ergibt sich je nach dem, welche Dichte durch die Modellierungsroutine festgelegt wird, die Dicke der entsprechenden Schicht. Wenn das quantifizierte Element in mehreren Schichten verteilt ist, muss das dabei natürlich berücksichtigt werden. Da jede quantifizierte Massenbelegung mit einer Unsicherheit behaftet ist, wird jeweils ein Variationsfaktor eingeführt. Mit Hilfe dieses Parameters, kann die Routine jede Massenbelegung innerhalb ihrer

relativen Unsicherheit anpassen. Weiterhin wird für die Umrechnung ausschließlich von stöchiometrischen Oxiden ausgegangen. Für Oxide, die mit ALD abgeschieden wurden, ist diese Annahme ausreichend genau, da die Stöchiometrie bei normalen ALD-Prozessen in der Regel sehr nah an der idealen Stöchiometrie liegt [185].

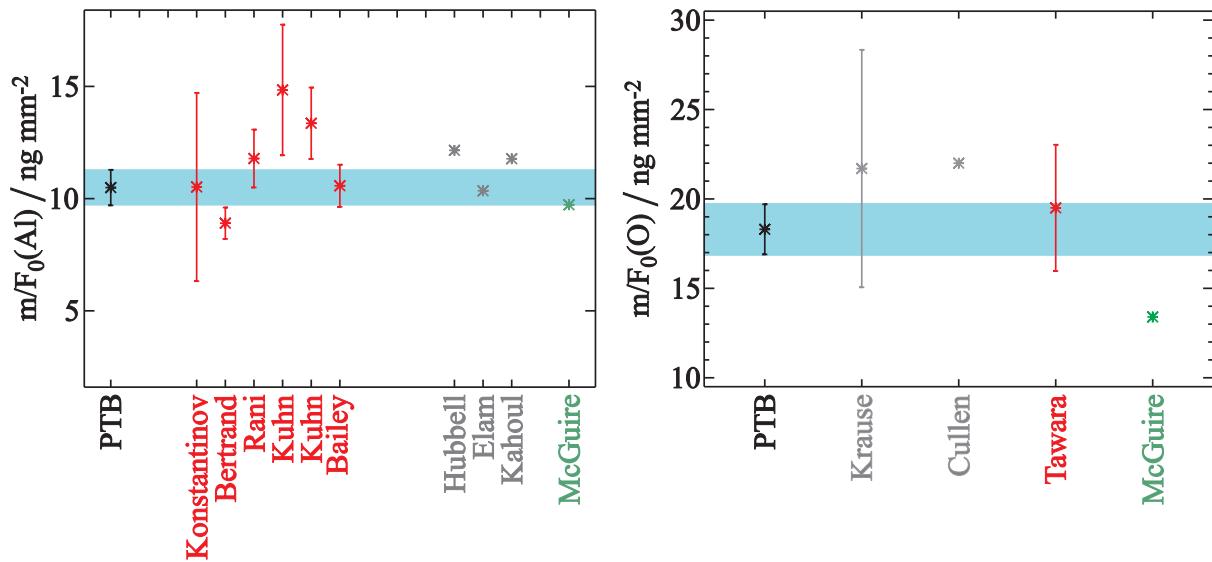


Abbildung 5.6: Vergleich quantifizierter Massenbelegungen für Aluminium und Sauerstoff bei 1622 eV auf Probe S3 in Abhängigkeit der verschiedenen verfügbaren Literaturwerte [58, 60, 129, 130, 133–135, 154, 157] und der neu bestimmten Werte für die Fluoreszenzausbeute der jeweiligen K-Schale.

Um die relative Unsicherheit der quantifizierten Massenbelegungen zu minimieren, werden die experimentell neu bestimmten Fundamentalparameter (siehe Abschnitt 4) zur Quantifizierung verwendet. Da die Unsicherheiten der Fundamentalparameter, z.B. die der Fluoreszenzausbeuten  $\omega_i$  das Unsicherheitsbudget der Quantifizierung massgeblich bestimmen, lässt es sich durch eine experimentelle Neubestimmung relevanter FPs auch deutlich reduzieren. In Abb. 5.6 ist ein Vergleich der quantifizierten Massenbelegungen für Aluminium und Sauerstoff auf Probe S3 in Abhängigkeit der verschiedenen verfügbaren Literaturwerte und der im Rahmen dieser Arbeit neu bestimmten Werte für die Fluoreszenzausbeute der jeweiligen K-Schale dargestellt. Durch Verwendung der neu bestimmten Fluoreszenzausbeuten kann die Unsicherheit der quantifizierten Massenbelegungen für Al und O deutlich reduziert werden, wodurch auch die jeweiligen zugehörigen Variationsparameter deutlich enger limitiert werden können.

Da auch die tabellierten optischen Konstanten bei 1622 eV und 10 keV für die verwendeten Oxide mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, werden für jeden Parameter Variationsfaktoren  $P_{Var,\delta,E_i}$  bzw.  $P_{Var,\beta,E_i}$  modelliert. Da die beiden verwendeten Anregungsenergien weit voneinander entfernt liegen und die Massenschwächungskoeffizienten und damit die optischen Konstanten im harten Röntgenbereich als besser bekannt gelten als im weichen Spektralbereich [153], werden verschiedene Variationsfaktoren für die beiden Energien verwendet. Durch

diese Parameterrelationen können die optischen Konstanten nicht mehr frei variiert werden, sondern nur noch innerhalb eines dichteabhängigen Bandes mit der Breite des jeweiligen Variationsfaktors (siehe Abb. 5.7). Für jedes Wertepaar aus Dichte und Variationsfaktor wird die effektive optische Konstante nach Gleichung 5.1 aus dem tabellierten Wert berechnet.

$$\delta_{eff} = \delta_{tab} \frac{\rho_{fit}}{\rho_{tab}} P_{Var,\delta\beta,E_i} \quad (5.1)$$

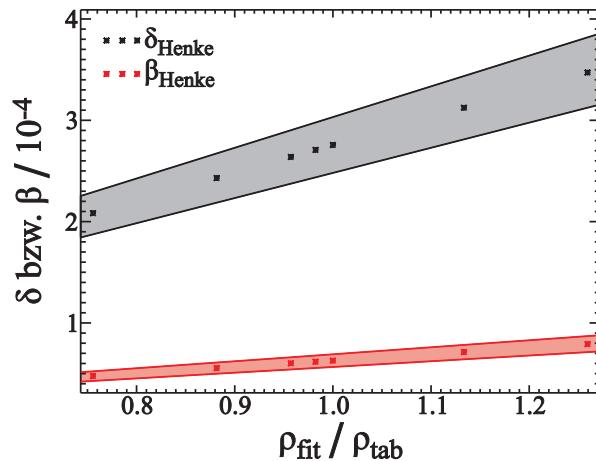


Abbildung 5.7: Grafische Darstellung der Parameterräume für  $\delta$  und  $\beta$  von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 1622 eV in Abhängigkeit der Dichte und eines Variationsfaktors von maximal  $\pm 10\%$ .

Um den Bereich, in dem der Variationsfaktor für die tabellierten optischen Konstanten variiert werden kann, sinnvoll begrenzen zu können, wurden experimentell bestimmte Massenschwächungskoeffizienten für Al, Hf und Si bei den beiden verwendeten Anregungsenergien verwendet. Mit Hilfe von Gl. 2.15 kann daraus  $\beta$  berechnet und somit experimentell bestimmt werden (siehe Tabellen 5.3, 5.4, und 5.5). Soweit nicht anders angegeben, wurden die bisher unveröffentlichten experimentellen MACs analog zu [82] bestimmt.

Tabelle 5.3: Aus experimentellen MACs (1622 eV: [78]) berechnete Werte für  $\beta$  im Vergleich zu Henke-Daten [57] für Silizium.

E keV	$\beta_{mess}$	$\beta_{tab}$	Abweichung %
1.622	5.78E-06	6.09E-06	-5.14
10	7.77E-08	7.17E-08	8.43

Ein Vergleich der auf diese Weise bestimmten Werte zu den jeweiligen tabellierten Daten (hier Henke-Daten [57]) ermöglicht eine Abschätzung der relativen Unsicherheit der tabellierten op-

tischen Konstanten für die jeweiligen Oxide, da diese sich aus den Werten der betreffenden Metalle und Sauerstoff zusammensetzen. Zusätzlich dazu, wird zur Abschätzung außerdem ein Vergleich unterschiedlicher Quellen für die tabellierten optischen Konstanten der Oxide herangezogen. Dieser ist im Anhang im Abschnitt 7.5 zu finden. Der Bereich in dem die Variationsfaktoren  $P_{Var,\delta,E_i}$  bzw.  $P_{Var,\beta,E_i}$  sich ändern können, wird für die Modellierung auf  $\pm 25\%$  festgesetzt, da aus diesen Vergleichen kein signifikante Abhängigkeit von der Photonenergie oder dem Element hervorgeht. Da für Sauerstoff keine experimentellen MAC-Daten zur Verfügung stehen, wird dessen möglicher Einfluss auf die Unsicherheit der optischen Konstante durch die Erhöhung auf  $\pm 25\%$  berücksichtigt.

Tabelle 5.4: Aus experimentellen MACs [39] berechnete Werte für  $\beta$  im Vergleich zu Henke-Daten [57] für Aluminium.

E keV	$\beta_{mess}$	$\beta_{tab}$	Abweichung %
1.622	6.01E-05	6.23E-05	-3.55
10	7.03E-08	6.60E-08	6.6

Da es sich bei den betrachteten Probensystemen um Nanolaminates mit einer Periode von 1 bzw. 1.5, d.h. nur einer bzw. der eineinhalbachen Folge der Schichtsequenz  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$  handelt, kann angenommen werden, dass die Grenzflächenrauigkeit im Schichtstapel überall gleich ist und der Rauigkeit des Wafermaterials entspricht. Das konnte in einer Untersuchung zum Verhalten der Grenzflächenrauigkeit bei der ALD Abscheidung dieser beiden Materialien bestätigt werden [186].

Tabelle 5.5: Aus experimentellen MACs berechnete Werte für  $\beta$  im Vergleich zu Henke-Daten [57] für Hafnium.

E keV	$\beta_{mess}$	$\beta_{tab}$	Abweichung %
1.622	1.05E-04	1.06E-04	-0.84
10	3.04E-06	3.08E-06	-1.38

Mit Hilfe dieser Beziehungen ist es möglich, die Anzahl der freien Parameter zu reduzieren bzw. die Wertebereiche, in denen Parameter variieren können, sinnvoll zu begrenzen. Die experimentellen Modellparameter, wie z.B. die beiden Strahldivergenzen können entweder aus existierenden Arbeiten [79] oder den Qualitätsmanagement-Dokumenten der PTB entnommen werden [116]. Parametergrenzen für die beiden Winkeloffsets und die Dunkelstrom-Untergründe bei den XRR-Messungen können aus dedizierten Experimenten während der Probenjustage abgeschätzt werden. Somit ergibt sich für die Modellierungen der referenzprobenfreien GIXRF-XRR Experimente in dieser Arbeit eine Parameterzahl von 32, wobei nur neun Parameter frei

variierbar sind und die restlichen Parameter nur in engen Grenzen variieren können. Eine Übersicht ist in Tab. 5.6 gezeigt.

Parameter	Typ	Anzahl
Dichten	Frei	4
$P_{Var,\rho d}$	Limitiert	3
$\sigma$	Rauigkeit	1
Intermixingfaktor	Frei	4
$P_{Var,\delta,E_i}$	Limitiert	8
$P_{Var,\beta,E_i}$	Limitiert	8
Strahldivergenz	Fest	2
Winkeloffset	Limitiert	2
Untergrund XRR	Limitiert	2

Tabelle 5.6: Parametersatz zur simultanen Modellierung der referenzprobenfreien GIXRF-XRR Messungen bei 1622 eV und 10 keV am Beispiel von Probe S2 mit vier Schichten und den eingeführten Parameterrelationen und Begrenzungen.

### 5.3.2 Footprint-Effekte bei kleinen Einfallswinkeln

Bei der Messung einfallswinkelabhängiger Größen, wie z.B. der Reflektivität oder der emittierten Fluoreszenzstrahlung, muss zur korrekten Interpretation der Messdaten der Einfluss der Probengröße bzw. -länge in Strahlrichtung berücksichtigt werden. Durch die senkrechte Position der Probe während der Messung wird die horizontale Ausdehnung des anregenden Synchrotronstrahls (üblicherweise ca. 150  $\mu\text{m}$  am PGM- und ca. 280  $\mu\text{m}$  am FCM-Strahlrohr) durch den streifenden Einfall auf die Probe bei flachen Winkeln extrem vergrößert und hat somit erstens ein Überstrahlen der Probe und zweitens ein Überstrahlen des vom SDD-Detektor aus sichtbaren Bereichs der Probe zu Folge. Dadurch werden sowohl die gemessene Probenreflektivität, als auch die detektierten Fluoreszenzintensitäten verringert.

Für eine korrekte Modellierung der gemessenen Daten ist eine Berücksichtigung dieses Effektes erforderlich. Dazu wird im Rahmen der Probenjustage und Vorbereitung der GIXRF-XRR Messung, die Breite des Strahls am Ort der Probe für die jeweiligen Einstellungen des Strahlrohrs gemessen. Dazu wird die parallel zum Synchrotronstrahl (in Strahlrichtung) ausgerichtete Probe in horizontaler Richtung (senkrecht zur Strahlrichtung) durch den Strahl gescannt, so dass ihr Schatten mit einer Photodiode dahinter gemessen werden kann. Durch Ableitung des gemessenen Signals, kann die zugehörige horizontale Strahlbreite als Halbwertsbreite (FWHM, engl.: Full Width at Half Maximum) bestimmt werden [126].

Mit Hilfe dieser so bestimmten Strahlbreite, kann der Einfluss der einfallswinkelabhängigen Strahlgröße auf den Raumwinkel der Detektion berechnet werden. Das in [84] vorgestellte Mo-

dell gilt für kleine Abstände zwischen SDD-Detektor und Probe, wodurch das Sichtfeld des Detektors kleiner ist als die Probe. Für größere Abstände zwischen Detektor und Probe, wodurch das Sichtfeld des Detektors u.U. größer als die Probe ist, limitiert die Probengröße den Raumwinkel der Detektion. Eine entsprechende Erweiterung der Raumwinkelberechnung wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt, so dass der Raumwinkel der Detektion auch für kleine Winkel genau berechnet werden kann. Im linken Teil von Abb. 5.8 sind die einfallswinkelabhängigen normierten Raumwinkelkurven für beide Fälle verglichen. Für normale Probengrößen und übliche Detektorabstände spielt dieser Effekt nur für Einfallswinkel kleiner als  $1^\circ$  eine Rolle.

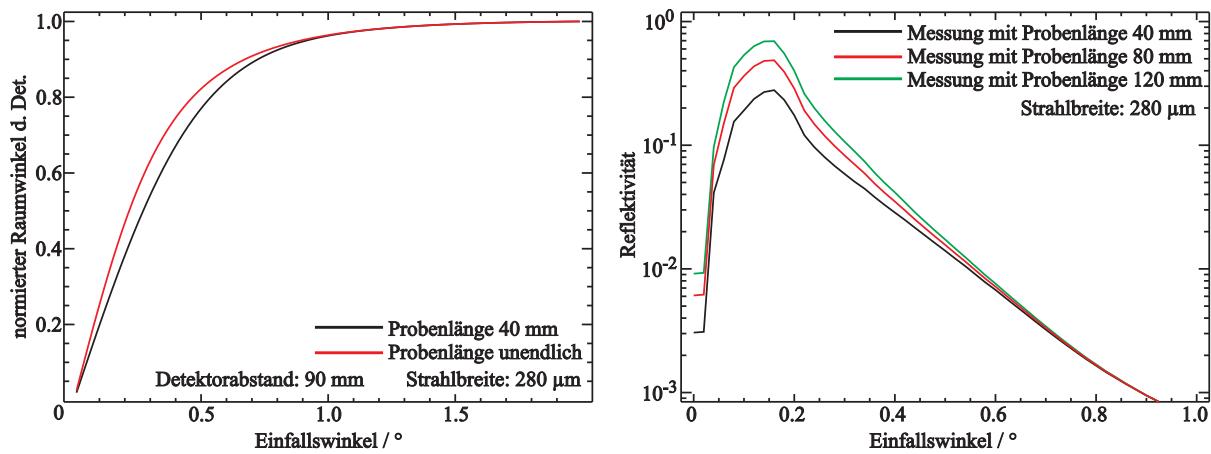


Abbildung 5.8: Einfluss der einfallswinkelabhängigen projizierten Strahlgröße bei endlicher Probengröße auf den Raumwinkel der Detektion (links) und die gemessene Reflektivität (rechts) in Abhängigkeit der Probengröße.

Bei der Reflektometrie ist dieser Effekt sehr störend. Besonders bei höheren Photonenenergien, wodurch der kritische Winkel sehr kleine Werte annimmt, wird nahezu die gesamte messbare Reflektivitätskurve durch den Überstrahlungseffekt überlagert, wie im rechten Teil von Abb. 5.8 zu sehen ist. Je flacher der Einfallswinkel auf die Probe, desto größer ist die Diskrepanz zwischen gemessener und berechneter Reflektivität. Je länger die Probe in Strahlrichtung ist, desto näher kommt die gemessene Kurve an den berechneten Verlauf heran. Bei höheren Einfallswinkeln, wo die gesamte Projektion des Strahls auf die Probe passt, liegen die Kurven aufeinander und geben die reale Reflektivität der Probe wieder. Ein großer Teil, der für die Modellierung interessanten Bereichs um den kritischen Winkel, ist jedoch verfälscht und eine geeignete Korrektur dieses Effektes muss angewendet werden.

Um den Effekt zu korrigieren und aus der gemessenen Reflektivität einer Probe mit endlicher Länge auf die reale rückschließen zu können, wird für jeden Einfallswinkel und dem bekannten vertikalen Strahlprofil das Verhältnis der integralen Gesamtintensität und der Intensität auf der Probe berechnet. Dieses Verhältnis ist dann der Korrekturfaktor, mit dem die gemessene Reflektivität bei diesem Einfallswinkel multipliziert werden muss.

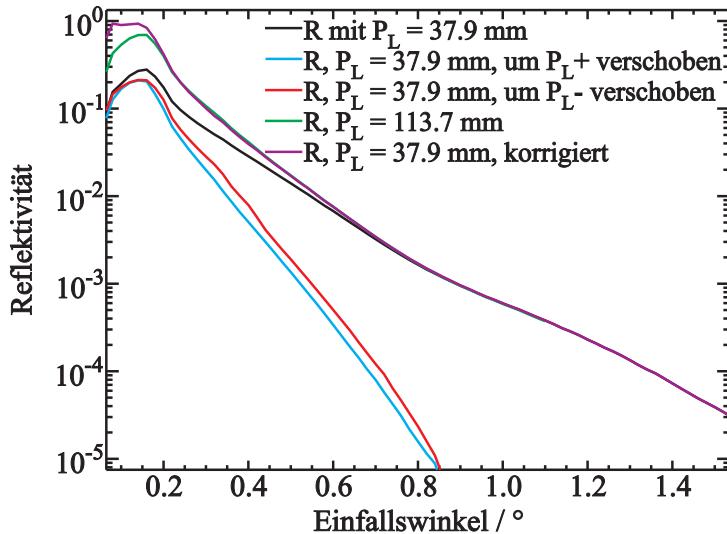


Abbildung 5.9: Vergleich zwischen der bei 10 keV gemessenen XRR auf Probe S4 (schwarz), der Footprint-Korrektur (violett) und der Validierung dieser Korrektur (grün, siehe Text).

In Abb. 5.9 ist als Beispiel die Reflektivitätsmessung auf Probe S4 bei 10 keV gezeigt (schwarze Kurve). Bei dieser Messung wurde eine Strahlbreite von  $288 \mu\text{m}$  und eine Probenlänge von 37.9 mm genutzt, um die Messkurve zu korrigieren. Beide Werte wurden im Rahmen der Probenjustage gemessen. Um die Korrektur zu validieren, wurden zwei weitere Reflektivitätsmessungen durchgeführt. Für diese Messungen wurde die Probe jeweils um ihre Länge in Strahlrichtung positiv bzw. negativ (entspricht  $P_L+$  bzw.  $P_L-$  in Abb. 5.9) verschoben. Dadurch wird ein Teil der Strahlung, welcher bei der eigentlichen Messung an der Probe vorbei geht, reflektiert, so dass durch eine Addition aller drei Kurven (schwarz, rot und blau) das Messergebnis einer Probe mit dreifacher Länge (grüne Kurve) entsteht. Man erkennt gut, dass selbst eine derart lange Probe im Bereich kleiner Winkel noch Abweichungen aufweist. In einem weiteren Bereich liegen diese Kurve und die korrigierte violette Kurve aber aufeinander, so dass die Korrektur hinreichend gut funktioniert.

### 5.3.3 Tiefenabhängige Modellierung der Schichtstapel

Bei Schichten mit Dicken im Bereich weniger Nanometer, besteht diese nur noch aus einigen wenigen atomaren Monolagen des Materials. Der durch Grenzflächeneffekte beeinflusste Bereich einer solch dünnen Schicht hat folglich einen signifikant höheren Volumenanteil als bei dicken Schichten. Dieser Umstand hat maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften der Schichten und muss somit bei der Modellierung berücksichtigt werden. Dazu wird an jeder Grenzfläche ein Parameter eingeführt, mit dessen Hilfe die Modellierungsroutine zwischen perfekten Rechtecktiefenprofilen und sukzessiv ineinander übergehenden Tiefenprofilen mit Über-

lappungsanteilen variieren kann.

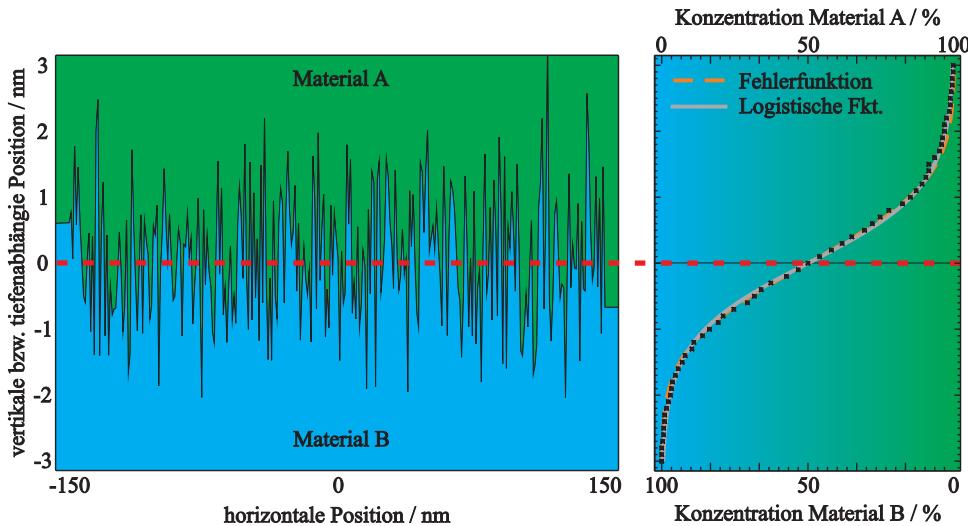


Abbildung 5.10: Grenzfläche mit Normal verteilter Rauigkeit (links) und das entsprechende tiefenabhängige Konzentrationsprofil (rechts, schwarze Punkte) bei Mittelung entlang der horizontalen Achse. Das Konzentrationsprofil lässt sich sowohl mit der Fehlerfunktion als auch mit einer logistischen Funktion hinreichend genau beschreiben.

Die Materialübergänge an der Grenzfläche werden dabei mit einer logistischen Funktion modelliert und bilden integrale Zusammensetzungsänderungen über die Tiefe z.B. durch Interdiffusion oder Grenzflächenrauigkeiten nach. In Abb. 5.10 ist eine Grenzfläche mit einer Normal verteilten Rauigkeit zwischen den beiden Materialien dargestellt. Mittelt man eine solche Grenzfläche parallel zur Grenzfläche (Interface), erhält man die sogenannte Abbott-Firestone Kurve (rechts), die die Materialzusammensetzung als Funktion der vertikalen Position darstellt. Für Normal verteilte Rauigkeiten ist diese durch eine Fehlerfunktion beschrieben und kann durch die logistische Funktion gut genähert werden, was Vorteile bei der Rechenzeit bietet.

Eine Interdiffusion an einer Grenzfläche, führt zu einer weiteren Verbreiterung des Übergangsbereichs. Prinzipiell kann bei der ausschließlichen Modellierung einer GIXRF-Kurve nicht zwischen beiden Beiträgen unterschieden werden. Das liegt an der Mittelung entlang der Grenzfläche, die durch den in Einfallsrichtung langen bestrahlten Bereich automatisch erfolgt. Durch gleichzeitige Modellierung der XRR-Kurven lässt sich die Sensitivität hinsichtlich der Grenzflächenrauigkeit erhöhen, da diese eine signifikante Dämpfung der winkelabhängigen Reflektivität zur Folge hat.

In Abb. 5.11 ist ein beispielhafter Schichtstapel zur Modellierung der Nanolaminatproben gezeigt. An der Oberfläche wird eine Vakuumsschicht eingeführt, um die Rauigkeit der ersten Schicht berücksichtigen zu können (fließender Übergang nötig). Die Grenzfläche zwischen der nativen  $\text{SiO}_2$ - und der Si-Schicht wird entweder mit einer festen Mischungskurve, die sich über

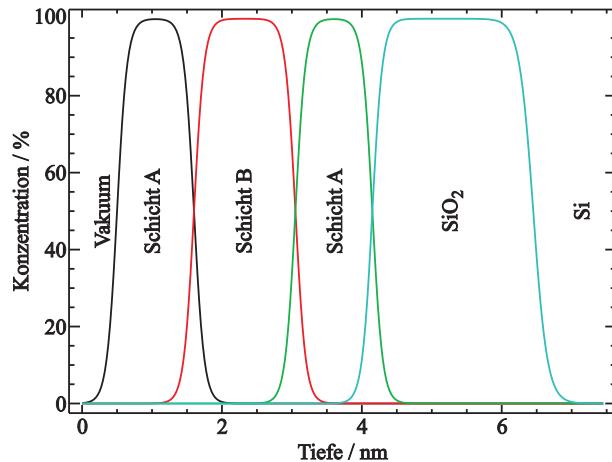


Abbildung 5.11: Schichtstapel zur Modellierung der Nanolaminatproben mit Mischung an den Grenzflächen zur Berücksichtigung von Interdiffusion und Grenzflächenrauigkeit.

1 nm ausdehnt modelliert. Damit werden die sich ausbildenden Suboxide an der Grenzfläche zwischen der nativen SiO<sub>2</sub>- und der Si-Schicht berücksichtigt [187, 188]. Alternativ kann der entsprechende Parameter und damit die Durchmischung an dieser Grenzschicht auch mit modelliert werden.

Die tiefenabhängigen Elementprofile übersetzen sich natürlich auch in tiefenabhängige optische Konstanten bzw. in einen graduellen Übergang zwischen den optischen Konstanten im Bereich der Grenzflächen. Diese Tiefenprofile der optischen Konstanten werden aus den Elementtiefenprofilen berechnet. Dazu müssen die Profile von elementbezogenen Atomprozent- in Gewichtsprozentanteile umgerechnet werden. In Abb. 5.12 sind die, zu den Elementtiefenprofilen aus Abb. 5.11 gehörenden Tiefenprofile für  $\delta$  und  $\beta$  für 1622 eV und 10 keV dargestellt.

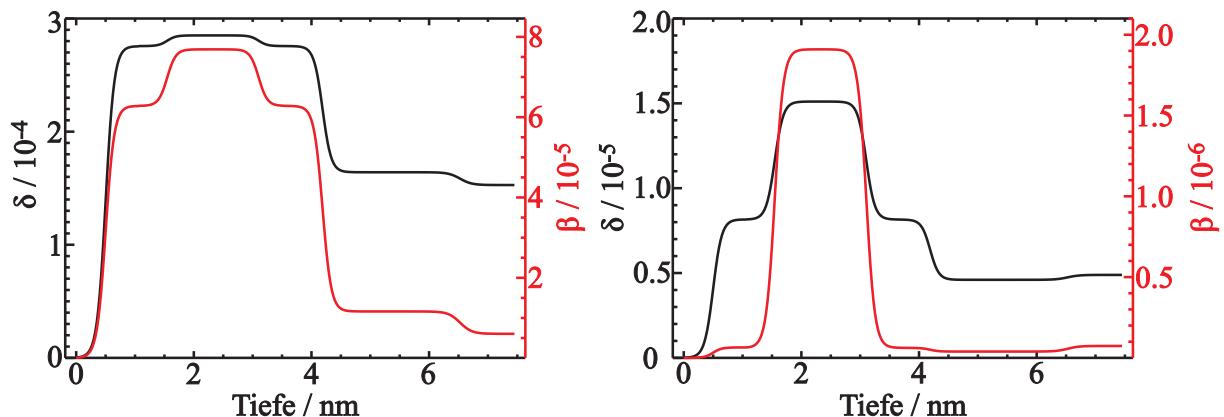


Abbildung 5.12: Tiefenprofile der optischen Konstanten  $\delta$  und  $\beta$  für die Elementtiefenprofile aus Abb. 5.11.

Grundsätzlich sind natürlich auch asymmetrische Grenzflächenprofile oder anderweitig hervorgerufene komplexere Formen für die Modellierung der Tiefenprofile beschreibbar. Allerdings

hat jede Erweiterung der Komplexität der Grenzflächenverläufe eine Erhöhung der Anzahl der freien Fitparameter zur Folge, was für die in dieser Arbeit vorgestellten Entwicklung der Methodik nicht vordergründig erforderlich ist und jederzeit nachträglich hinzugefügt werden kann.

Um etwaige Oberflächenkontaminationen der Proben, z.B. durch adsorbiertes Wasser bzw. Kohlenwasserstoffe berücksichtigen zu können, besteht zusätzlich die Möglichkeit, eine entsprechende Schicht an der Probenoberfläche einzubringen.

### 5.3.4 Reduktion der Subschichten

Der modellierte Schichtstapel wird zur Berechnung der Reflektivität und der Intensitätsverteilung im stehenden Wellenfeld in die bereits erwähnten Subschichten unterteilt, um die graduelle Änderung der optischen Konstanten ausreichend genau zu erfassen. Durch diese Aufteilung des gesamten Schichtstapels in Unterschichten entsteht leicht eine sehr große Anzahl an Schichten, was eine erhöhte Rechenzeit zur Folge hat. In den Bereichen ohne signifikante Änderung der optischen Konstanten, ist eine derartige Aufteilung nicht notwendig, so dass die Gesamtanzahl an Unterschichten reduziert werden kann.

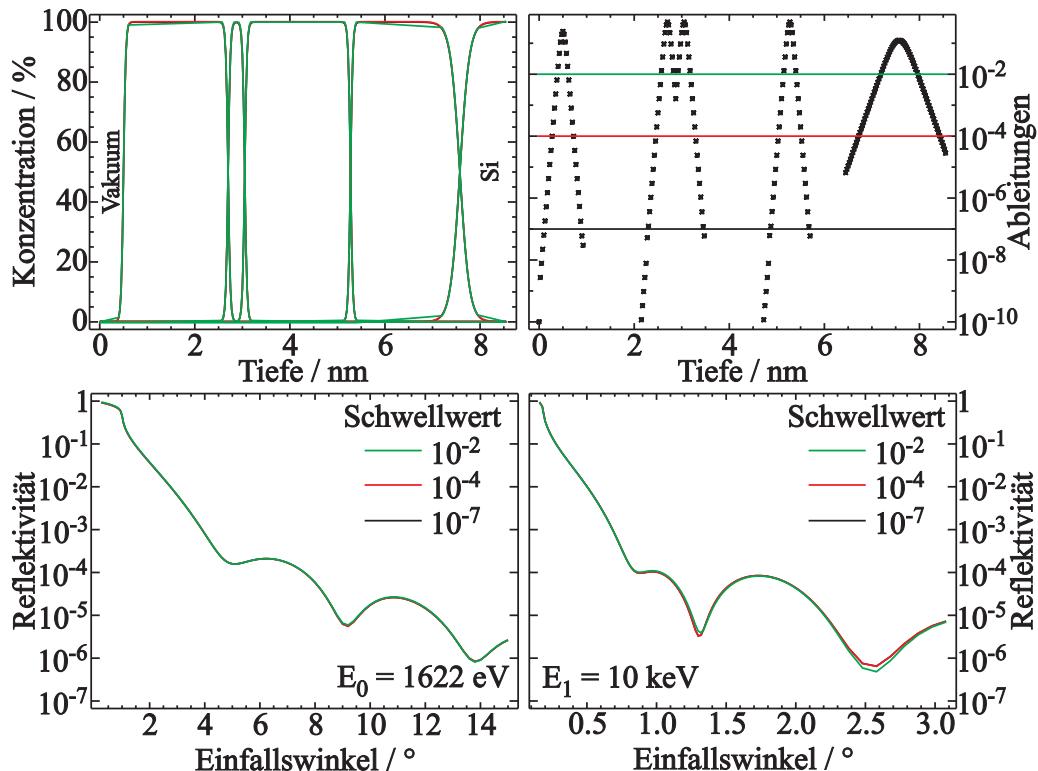


Abbildung 5.13: Darstellung der zusammengefassten Profile in Abhängigkeit des gewählten Schwellwertes zur Reduktion der notwendigen Subschichten (links oben) bzw. die entsprechenden Ableitungen (rechts oben) sowie die zugehörigen berechneten Reflektivitäten für 1622 eV (links unten) und 10 keV (rechts unten).

Dazu werden die Ableitungen der Konzentrationsprofile betrachtet und ein Schwellwert definiert. Unterschreitet die Ableitung diesen Schwellwert, werden alle folgenden Unterschichten zusammengefasst, bis die Ableitung den Schwellwert wieder überschreitet. Der Schwellwert muss so gewählt werden, dass die zusammengefassten Konzentrationsprofile möglichst gut die Ausgangsprofile wiedergeben und keine Artefakte in den Interfacebereichen entstehen. In den beiden oberen Bildern in Abb. 5.13 ist das grafisch dargestellt. Im linken Teil sind die resultierenden zusammengefassten Profile in Abhängigkeit des Schwellwertes übereinander geplottet, während im rechten Teil die entsprechenden Ableitungen dargestellt sind. Bei Reduzierung des Schwellwertes von  $10^{-4}$  auf  $10^{-2}$  sind Artefakte in den resultierenden Profilen zu erkennen.

Als zusätzliches Kriterium zur Auswahl eines optimalen Schwellwertes, werden die beiden Reflektivitätskurven bei 1622 eV und 10 keV aus den reduzierten Schichtstapeln berechnet. Diese sind unten links (für 1622 eV) bzw. unten rechts (für 10 keV) in Abb. 5.13 dargestellt. Auch hier ist in den Kissig-Minima gut zu erkennen, dass Schwellwerte unterhalb von  $10^{-4}$  noch zu sehr ähnlichen Kurven führen, während größere Werte Artefakte zur Folge haben. Daraus schlussfolgernd, wird für die Modellierungen ein Schwellwert von  $10^{-5}$  verwendet.

### 5.3.5 Berechnung der Reflektions- und Fluoreszenzkurven

Die so entstehenden Tiefenprofile für  $\delta$  und  $\beta$  müssen zur Berechnung des Reflektionsvermögens bzw. der XSW-Intensitätstiefenverteilung mit Hilfe der PTB-eigenen Implementierung des Rekursionsalgorithmus [95] in Einzelschichten aufgeteilt werden. Dazu wird der gesamte Schichtstapel in Subschichten der Dicke  $d$  aufgeteilt und die optischen Konstanten der jeweiligen Subschicht als Mittelwert der Tiefenprofile für  $\delta$  und  $\beta$  innerhalb jeder Subschicht  $d_i$  definiert. Dadurch erhält man einen neuen Schichtstapel, der bei genügend klein gewähltem  $d$  die in Abb. 5.12 gezeigten Tiefenprofile der optischen Konstanten gut nachbildet. Da bei der späteren Modellierung der experimentellen Kurven die XRR- und XSW-Berechnung bei jeder Iteration wiederholt wird, muss ein Kompromiss zwischen ausreichend guter Auflösung und sinnvollem Rechenaufwand bei der Wahl von  $d$  angestrebt werden.

Die vom Rekursionsalgorithmus [95] berechneten Reflektionskurven sind direkt mit den experimentellen Kurven vergleichbar, während zur Berechnung der einfallswinkelabhängigen Fluoreszenzzählrate  $F_{Imp}(\theta_i)$  noch ein weiterer Schritt notwendig ist. Dazu werden die Intensitäten im berechneten XSW  $I_{XSW}(\theta, t)$  für jeden Einfallsinkel  $\theta_i$  in jeder Tiefe  $t$  mit den vorher berechneten Konzentrationstiefenprofilen  $P(t)$  (siehe Abb. 5.11) multipliziert und numerisch integriert. Die daraus erhaltenen einfallswinkelabhängigen Kurven müssen dann noch mit einem Vorfaktor skaliert werden, um die experimentell bestimmten Fluoreszenzzählraten für Al und Hf absolut wiederzugeben. Der Vorfaktor  $G(\theta)$  enthält alle relevanten instrumentellen und

atomaren Fundamentalparameter und ist in Gleichung 5.3 beschrieben.

$$F_{Imp}(\theta_i) = G(\theta) \int_0^{t_{max}} P(t) \cdot I_{XSW}(t, \theta_i, E_0) dt \quad (5.2)$$

$$G(\theta_i) = \omega_{i,s} \tau_{i,s}(E_0) T_{i,j} \varepsilon_{Det}(E_{i,j}) W_i \frac{\Omega}{4\pi}(\theta_i) \frac{1}{\sin \theta_i} \quad (5.3)$$

Der Vorfaktor  $G(\theta_i)$  ergibt sich aus der Multiplikation der Fluoreszenzausbeute  $\omega_{i,s}$  des Elementes  $i$  und der Schale  $s$ , dem Photoionisationswechselwirkungsquerschnitt  $\tau_{i,s}(E_0)$  bei der Anregungsenergie  $E_0$ , der Übergangswahrscheinlichkeit  $T_{i,j}$  der Fluoreszenzlinie  $j$ , der Detektoreffizienz  $\varepsilon_{Det}(E_{i,j})$  für die Energie der Fluoreszenzlinie  $j$  des Elementes  $i$ , dem Gewichtsanteil  $W_i$  von Al bzw. Hf am entsprechenden Oxid, dem normierten effektiven Raumwinkel der Detektion  $\frac{\Omega}{4\pi}(\theta)$  und dem Kehrwert des Sinus des Einfallswinkels. Selbstabsorptionseffekte, welche die erzeugte Fluoreszenzstrahlung auf ihrem Weg durch die Probe zum Detektor abschwächt, kann hier aufgrund der nanoskaligen Schichtdicken und relativ hohen Fluoreszenzlinienenergien vernachlässigt werden.

### 5.3.6 Verwendete Optimierungsalgorithmen

#### 5.3.6.1 Levenberg-Marquardt Algorithmus

Der Levenberg-Marquardt Algorithmus [189] ist ein Optimierungsalgorithmus zur Lösung nicht-linearer Probleme unter Nutzung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ( $\chi^2$ ). Der Algorithmus ist im Vergleich zum Gauss-Newton Verfahren (GN) robuster, d.h. er weißt eine höhere Wahrscheinlichkeit zu konvergieren auf. Das bedeutet, der Algorithmus findet oft in ein Minimum der Fehlerquadrate, selbst wenn die Startwerte der Modellparameter weit entfernt von einer Lösung gewählt wurden. Das liegt hauptsächlich daran, dass der LM-Algorithmus weit entfernt vom Optimum sich eher wie der sog. Steepest-Descent Algorithmus verhält und erst in der Nähe des Optimums in einen GN-Algorithmus übergeht. Der Steepest-Descent Algorithmus ist verglichen zu GN zwar langsamer aber auch für weit vom Optimum entfernte Startwerte deutlich stabiler. Allerdings ist keinesfalls gewährleistet, dass es sich bei dem gefundenen Minimum auch um das globale und nicht nur ein lokales Minimum des jeweiligen Problems handelt.

Um zu überprüfen, ob es sich bei dem gefundenen Minimum um das globale handelt, kann man beispielsweise die Modellierung mehrmals mit jeweils verschiedenen Startparametersät-

zen durchführen [190]. Konvergiert der Algorithmus dabei immer in ein identisches Minimum, handelt es sich dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit um das globale Minimum. Es existieren verschiedene Ansätze zur weiteren Verbesserung der Konvergenzeigenschaften des Levenberg-Marquardt Algorithmus, aber das Problem limitierter Robustheit bzw. begrenzter Konvergenzwahrscheinlichkeit bei vertretbarem Rechenaufwand für das vorliegende Minimierungsproblem bleibt bestehen [191].

Im Rahmen dieser Arbeit, wurde eine IDL-Implementierung des Levenberg-Marquardt Algorithmus von Markwardt [192] verwendet.

### 5.3.6.2 Particle Swarm Optimierung

Ein anderer in dieser Arbeit eingesetzter Optimierungsalgorithmus ist der sogenannte Particle Swarm Algorithmus (PSO, engl.: **Particle Swarm Optimizer**) [193], der zur Klasse der evolutionären Optimierungsalgorithmen gehört. Die Funktion derartiger Programme ist von der Evolution natürlicher Lebensformen inspiriert. Der PSO ist dabei am sozialen Verhalten eines Vogelschwarm angelehnt. Jedes Partikel im Schwarm wird dabei bei seiner Bewegung durch den Parameterraum von seiner eigenen und der schwarmweit bisher besten erreichten Lösung beeinflusst. Die einzelnen Partikel werden dabei bei jeder Iteration in Richtung dieser Positionen bewegt. Eine detaillierte Beschreibung des PSO-Algorithmus ist in [193, 194] zu finden.

Der PSO-Algorithmus erfordert nur wenige oder keine Annahmen und kann auch sehr große Parameterräume absuchen. Da für die Bewegung der Partikel im Parameterraum keine Gradienten verwendet werden, ist die Differenzierbarkeit des Problems im Gegensatz zum LM-Algorithmus nicht erforderlich. Wie bei allen metaheuristischen Optimierungsalgorithmen ist es jedoch nicht gewährleistet, dass der PSO die optimale Lösung findet. Deshalb wird in dieser Arbeit eine LM-Optimierung nachgeschaltet und der gesamte Prozess mehrmals durchgeführt.

Zur Durchführung von PSO-basierten Modellierungen im Rahmen dieser Arbeit, wurde eine IDL Implementierung aus dem DAVE-Software Paket [195] benutzt. Dabei wurden Anpassungen zur Implementierung verschiedener zusätzlicher Funktionen aus der Literatur vorgenommen. Das beinhaltet u.a. das Handling der Parametergrenzen, zusätzlichen Einfluss des zweitbesten globalen Minimums [196] und die Form des Geschwindigkeitsupdates [197].

### 5.3.7 Wichtung der Messwerte

Bei der gleichzeitigen Modellierung von Reflektometrie- und GIXRF-Messungen hat die Wichtung der Messwerte bei der Modellierung eine besondere Bedeutung. Im Gegensatz zur Modellierung von nur einer Messkurve, z.B. einer GIXRF oder XRR Kurve, wobei es prinzipiell auch ausreicht, die Messwerte relativ zueinander korrekt zu wichteten, müssen die Messwerte im Falle verschiedener Messverfahren auch absolut zueinander richtig gewichtet werden.

Beide verwendeten Modellierungsroutinen optimieren die freien Parameter, indem sie versuchen, das globale normierte  $\chi^2$  zu minimieren. Dieses wird nach Gl. 5.4 berechnet, wobei  $N_y$  die Anzahl der experimentellen Datenpunkte und  $P_m$  die Anzahl der freien Modellparameter sind. An jedem Messpunkt  $i$  wird die Differenz aus Mess-  $\Upsilon_{Exp,i}$  und Modellwert  $\Upsilon_{Fit,i}$  quadriert und mit einem Wichtungsfaktor  $W_i$  multipliziert.

$$\chi^2 = \frac{1}{N_y - P_m} \sum_{i=1}^n (\Upsilon_{Exp,i} - \Upsilon_{Fit,i})^2 W_i \quad (5.4)$$

Bei der gleichzeitigen Modellierung aller Reflektometrie- und GIXRF-Messungen muss die Wichtung zwei Aufgaben erfüllen. Einerseits muss durch sie gewährleistet werden, dass die Dimensionsunterschiede zwischen den verschiedenen Messgrößen, also einem Reflektionsgrad und einer detektierten Fluoreszenzzählrate pro einfallendem Photon, kompensiert werden. Ansonsten weisen auch die Fehlerquadrate unterschiedliche Dimensionen auf und in der Folge würde die eine Messgröße stärker gewichtet in die Modellierung eingehen als die andere. Andererseits sollten die Messpunkte innerhalb einer XRR oder GIXRF Kurve unterschiedlich gewichtet werden, um z.B. unterschiedlichen Unsicherheiten bei kleinen oder großen Einfallswinkeln Rechnung zu tragen. Hinzu kommt, dass jede Teilmessung eine unterschiedlich große Anzahl an Messpunkten hat. Das muss bei der Berechnung des globalen  $\chi^2$  ebenfalls berücksichtigt werden.

Unter der Voraussetzung, dass die Unsicherheiten bei der experimentellen Bestimmung der winkelabhängigen Fluoreszenzzählraten und Reflektivitäten bekannt und normal verteilt sind, kann man das Fehlerquadrat  $(\Upsilon_{Exp,i} - \Upsilon_{Fit,i})^2$  an jedem Messpunkt auf dessen quadrierte absolute Unsicherheit wichteten. Dadurch erübrigts sich gleichzeitig das Problem unterschiedlicher Dimensionen und verschiedener Unsicherheiten bei kleinen und großen Einfallswinkeln. Wenn man die Normierung auf die Freiheitsgrade zusätzlich in die Wichtung integriert, so dass das  $\chi^2$  jeder Teilmessung auf die dafür relevanten Freiheitsgrade normiert wird, wird auch die unterschiedliche Anzahl der Datenpunkte berücksichtigt und jede Teilmessung trägt gleichberechtigt

zum globalen  $\chi^2$  bei.

$$W_{i,XRF,E} = \frac{1}{\Delta ZR_{i,norm,E}^2} \frac{1}{N_{y,XRF,E} - P_{m,XRF,E}} \quad (5.5)$$

$$W_{i,XRR,E} = \frac{1}{\Delta R_{i,E}^2} \frac{1}{N_{y,XRR,E} - P_{m,XRR,E}} \quad (5.6)$$

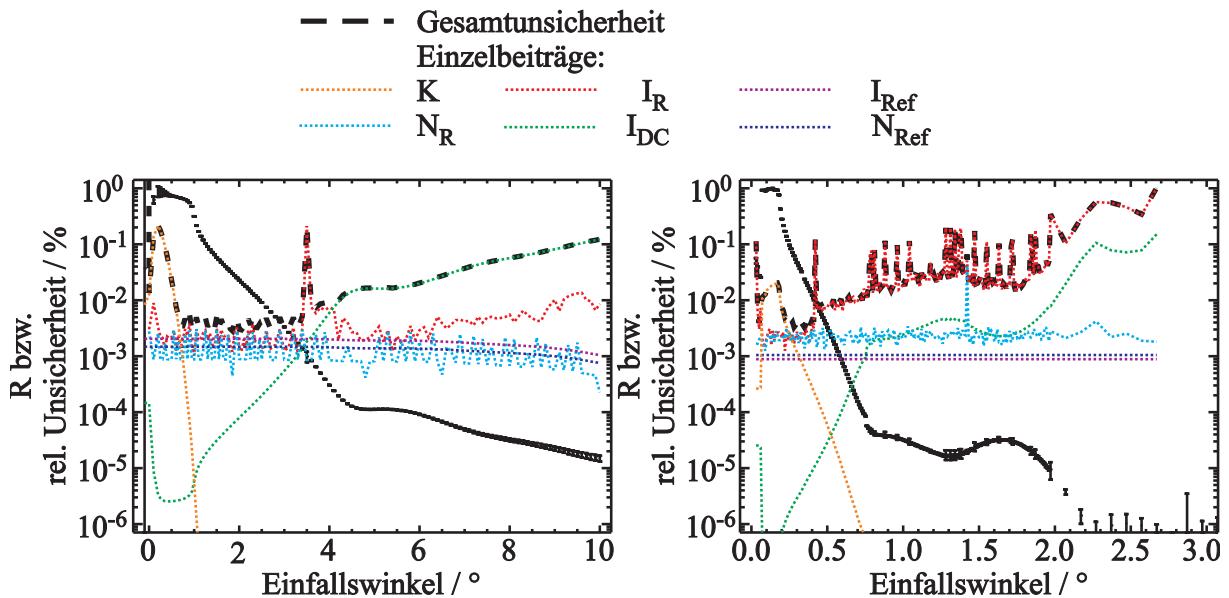


Abbildung 5.14: Gemessene Reflektivitäten von Probe S5 bei 1622 eV (links) und 10 keV (rechts) und die jeweiligen Beiträge zur relativen Unsicherheit des bestimmten Reflexionsgrades.

Die daraus resultierenden Wichtungsfunktionen für die Einzelmessungen bei der Photonenergie  $E$  sind in den Gl. 5.5 und 5.6 gezeigt. Dabei sind  $\Delta ZR_{i,norm,E}$  und  $\Delta R_{i,E}$  die Unsicherheiten der jeweiligen Messpunkte und  $N_{y,XRF,E}$  bzw.  $P_{m,XRF,E}$  die Anzahl der Messpunkte bzw. der freien Modellparameter. Eine genauere Beschreibung der Berechnung der jeweiligen Messunsicherheiten ist im Anhang im Abschnitt 7.6 zu finden. In Abb. 5.14 sind die resultierenden Unsicherheitsbeiträge, sowie die winkelabhängige Gesamtunsicherheit am Beispiel der Reflektivität der Probe S5 bei 1622 eV (links) und 10 keV (rechts) dargestellt. Die Hauptbeiträge zur Unsicherheit stammen aus der Korrektur  $K(\theta)$  der Probenüberstrahlung bei kleinen Einfallswinkeln (siehe Abschn. 5.3.2) und des Dunkelstromabzugs  $I_{DC}$  bei großen Einfallswinkeln. Die anderen, in die Berechnung des Reflexionsgrades eingehenden Größen sind der Fotostrom des reflektierten Strahls  $I_R$  und sein Normiersignal  $N_R$  und der normierte Fotostrom der Diode im einfallenden Strahl  $\frac{I_{ref}}{N_{ref}}$ .

## 5.4 Ergebnisse und Diskussion

### 5.4.1 Quantifizierungsvergleich zwischen XRF und XRR

Die aus den GIXRF Spektren entfalteten Zählraten für die Al-K $\alpha$  und Hf-L $\alpha_{1,2}$  Fluoreszenzlinien in Abhängigkeit vom Einfallswinkel können natürlich auch quantitativ ausgewertet werden, ohne dabei das stehende Wellenfeld und dessen Einfluss auf die Zählraten berücksichtigen zu müssen. Bei Einfallswinkeln, die deutlich größer als der kritische Winkel für externe Totalreflexion sind, ist der Einfluss des Wellenfeldes vernachlässigbar. Die von der Probe reflektierte Strahlungsintensität ist derart gering, dass praktisch keine Modulation der Intensitätsverteilung durch Interferenz zwischen einfallendem und reflektiertem Röntgenstrahl mehr stattfindet. Sodann man sich bei derart hohen Einfallswinkeln noch oberhalb der Nachweisgrenze der entsprechenden Elemente bewegt, kann mit Hilfe von Gleichung 5.7 eine Massenbelegung des jeweiligen Elementes ähnlich zu [105] bestimmt werden.

$$\frac{m}{F_0}(\theta, i) = \frac{I_{\theta,i,j} \sin \theta M_{X_i}(E_0, E_{i,j}, \theta)}{I_0(E_0) \tau_{s,i}(E_0) \frac{\Omega(\theta)}{4\pi} \epsilon_{Det}(E_{i,j}) \omega_s T_{i,j}} \quad (5.7)$$

Dabei werden Messungen bei einem Einfallswinkel  $\theta$  oberhalb des jeweiligen kritischen Winkels zur Quantifizierung verwendet, da dort der Einfluss des stehenden Wellenfeldes aufgrund der niedrigen reflektierten Intensität vernachlässigbar wird. Für derart dünne Schichten ist der Absorptionskorrekturterm  $M_{X_i}(E_0, E_{i,j}, \theta)$  in der Regel vernachlässigbar, was die Gleichung erheblich vereinfacht.

Die Massenbelegungen für Sauerstoff und Aluminium wurden dabei aus den bei 1622 eV aufgenommenen Spektren bestimmt, während für Hafnium die 10 keV Spektren verwendet wurden. Die durch referenzprobenfreie GIXRF quantifizierten Massenbelegungen [106] für alle Proben sind in den Tabellen 5.7, 5.8 und 5.9 im Vergleich zu den CEA-XRR Ergebnissen gezeigt. Diese wurden aus den, vom CEA-LETI aus deren XRR Messungen bestimmten Schichtdicken und -dichten unter Annahme stöchiometrischer Zusammensetzungen errechnet, da die Stöchiometrie bei normalen ALD-Prozessen in der Regel sehr nah an der idealen Stöchiometrie liegt [185].

Im oberen linken Teil der Abbildung 5.15 bzw. Tabelle 5.7 sind die jeweiligen durch GIXRF bestimmten Massendepositionen für Aluminium dargestellt. Dabei fällt auf, dass die Ergebnisse beider Methoden teilweise um mehr als die jeweiligen experimentellen (XRF) bzw. geschätzten (XRR) Unsicherheiten voneinander abweichen. Dies dürfte daran liegen, dass die vom CEA-LETI geschätzten Unsicherheiten [106] der Reflektometrie-Ergebnisse offenbar zu gering an-

Tabelle 5.7: Mit GIXRF und XRR (CEA-LETI) bestimmte Massendepositionen für Aluminium. Die experimentellen Unsicherheiten der XRR-Ergebnisse wurden durch das LETI abgeschätzt.

Probe	GIXRF ng mm <sup>-2</sup>	XRR ng mm <sup>-2</sup>	Verhältnis
S1	$3.1 \pm 0.25$	$2.65 \pm 0.25$	1.25
S1 800 °C	$3.1 \pm 0.25$		
S1 900 °C	$3.0 \pm 0.25$		
S2	$6.0 \pm 0.5$	$4.2 \pm 0.25$	1.45
S3*	$10.5 \pm 0.8$	$11.4 \pm 0.9$	0.92
S4*	$5.0 \pm 0.4$	$4.6 \pm 0.5$	1.07
S4 800 °C*	$5.0 \pm 0.4$		
S4 900 °C*	$5.0 \pm 0.4$		
S5*	$9.2 \pm 0.7$	$7.5 \pm 0.5$	1.23

\* Für die Proben S3, S4 and S5 ist die Summe beider Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten dargestellt

Tabelle 5.8: Mit GIXRF und XRR (CEA-LETI) bestimmte Massendepositionen für Sauerstoff. Die experimentellen Unsicherheiten der XRR Ergebnisse wurden durch das LETI abgeschätzt.

Probe	GIXRF ng mm <sup>-2</sup>	XRR ng mm <sup>-2</sup>	Verhältnis
S1	$5.8 \pm 0.5$	$6.8 \pm 0.6$	0.89
S1 800 °C	$8.4 \pm 0.7$		
S1 900 °C	$8.5 \pm 0.7$		
S2	$7.8 \pm 0.6$	$8.4 \pm 0.8$	0.92
S3	$18.3 \pm 1.4$	$19.6 \pm 1.5$	0.93
S4	$8.3 \pm 0.7$	$9.1 \pm 0.9$	0.92
S4 800 °C	$10.9 \pm 0.9$		
S4 900 °C	$11.1 \pm 0.9$		
S5	$9.8 \pm 0.8$	$11.6 \pm 0.9$	0.84

Die Summe aller Oxid-Schichten ist dargestellt

gegeben werden. Ein ähnliches Verhalten kann für die Ergebnisse für Hafnium und Sauerstoff (siehe Abb. 5.15 und Tab. 5.8 und 5.9) beobachtet werden. Die Ursache dafür ist die bereits erwähnte große Anzahl an Freiheitsgraden und die daraus folgenden Korrelationsmöglichkeiten [107] zwischen einzelnen Modellparametern (siehe Abschn. 2.4) was sich negativ auf die Unsicherheiten der extrahierten Modellparameter auswirkt.

Die totalen Massenbelegungen für Sauerstoff und Hafnium zeigen, verglichen mit den XRR Ergebnissen, ein vergleichbares Verhalten. Teilweise sind die Unterschiede bei Hafnium noch

größer. Für Sauerstoff besteht bei nahezu allen Proben, für die beide Methoden durchgeführt wurden, ein Überlapp im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten. Beim Vergleich der getemperten Proben zu den jeweils ungetemperten Proben fällt auf, dass sowohl die totale Al- als auch die Hf-Massenbelegungen sich, wie zu erwarten war, durch die Temperung nicht verändern. Die durch GIXRF quantifizierte totale Sauerstoff-Massenbelegung wird durch Temperung hingegen größer. Sowohl bei Probe S1 als auch bei Probe S4 steigt die quantifizierte Sauerstoffmenge um rund  $2.7 \frac{\text{ng}}{\text{mm}^2}$ . Die steigende Sauerstoffmenge durch die Temperung ist bei dünnen HfO<sub>2</sub>-Schichten auf Silizium ein bereits bekanntes Phänomen [198]. Das HfO<sub>2</sub> hat dabei eine katalytische Wirkung auf die Oxidation an der Grenzfläche zum Silizium, wodurch eine wachsende SiO<sub>2</sub> Schicht beobachtet wird [199]. Durch die katalytische Wirkung des HfO<sub>2</sub>, läuft diese Oxidation je nach Dicke der HfO<sub>2</sub> Schicht schneller ab als die gewöhnliche Oxidation einer Si-Oberfläche [198]. Die Quelle dieses zusätzlichen Sauerstoffs ist dabei einerseits das adsorbierte Wasser [200] an der Oberfläche und andererseits eine sehr geringe Sauerstoffkontamination in der verwendeten Stickstoffatmosphäre, da bereits sehr geringe Sauerstoffmengen ausreichen für diese Oxidation [198].

Tabelle 5.9: Mit GIXRF und XRR (CEA-LETI) bestimmte Massendepositionen für Hafnium. Die experimentellen Unsicherheiten der XRR Ergebnisse wurden durch das LETI abgeschätzt.

Probe	GIXRF ng mm <sup>-2</sup>	XRR ng mm <sup>-2</sup>	Verhältnis
S1	$7.4 \pm 0.6$	$9.8 \pm 0.8$	0.75
S2*	$5.1 \pm 0.4$	$8.6 \pm 1.2$	0.59
S3*	$33.1 \pm 2.7$	$41.9 \pm 2.5$	0.79
S4	$11.6 \pm 1.0$	$12.8 \pm 0.8$	0.90
S4 800 °C	$11.0 \pm 0.9$		
S4 900 °C	$10.9 \pm 0.9$		
S5	$2.7 \pm 0.2$	$4.4 \pm 0.6$	0.60

\* Für die Proben S2 and S3 ist die Summe beider HfO<sub>2</sub>-Schichten dargestellt

Im unteren linken Teil der Abb. 5.15 ist außerdem ein Vergleich zur Demonstration der Notwendigkeit, die relevanten Fundamentalparameter zu überprüfen, gezeigt. Es ist die, unter Nutzung der experimentell neu bestimmten Al-K Fluoreszenzausbeute (siehe Abschn. 4.4), quantifizierte Al-Massenbelegung auf Probe S3 im Vergleich zum XRR-Ergebnis und Massenbelegungen, welche auf den Fluoreszenzausbeuten aus der Literatur [39, 60, 129, 130, 133–135] (siehe Abb. 4.1) basieren, dargestellt. Sofern Unsicherheiten der Literaturwerte verfügbar sind, wird das resultierende Unsicherheitsbudget der Al-Massenbelegung angegeben. Das Unsicherheitsintervall des Ergebnisses aus Tab. 5.7 ist blau unterlegt. Es ist gut zu erkennen, dass ein Großteil der Literaturwerte zu signifikanten Abweichungen, teilweise größer als die entsprechende Unsicherheit, führt. Gute Übereinstimmung lässt sich für die von Bambynek [158] als am belastbarsten be-

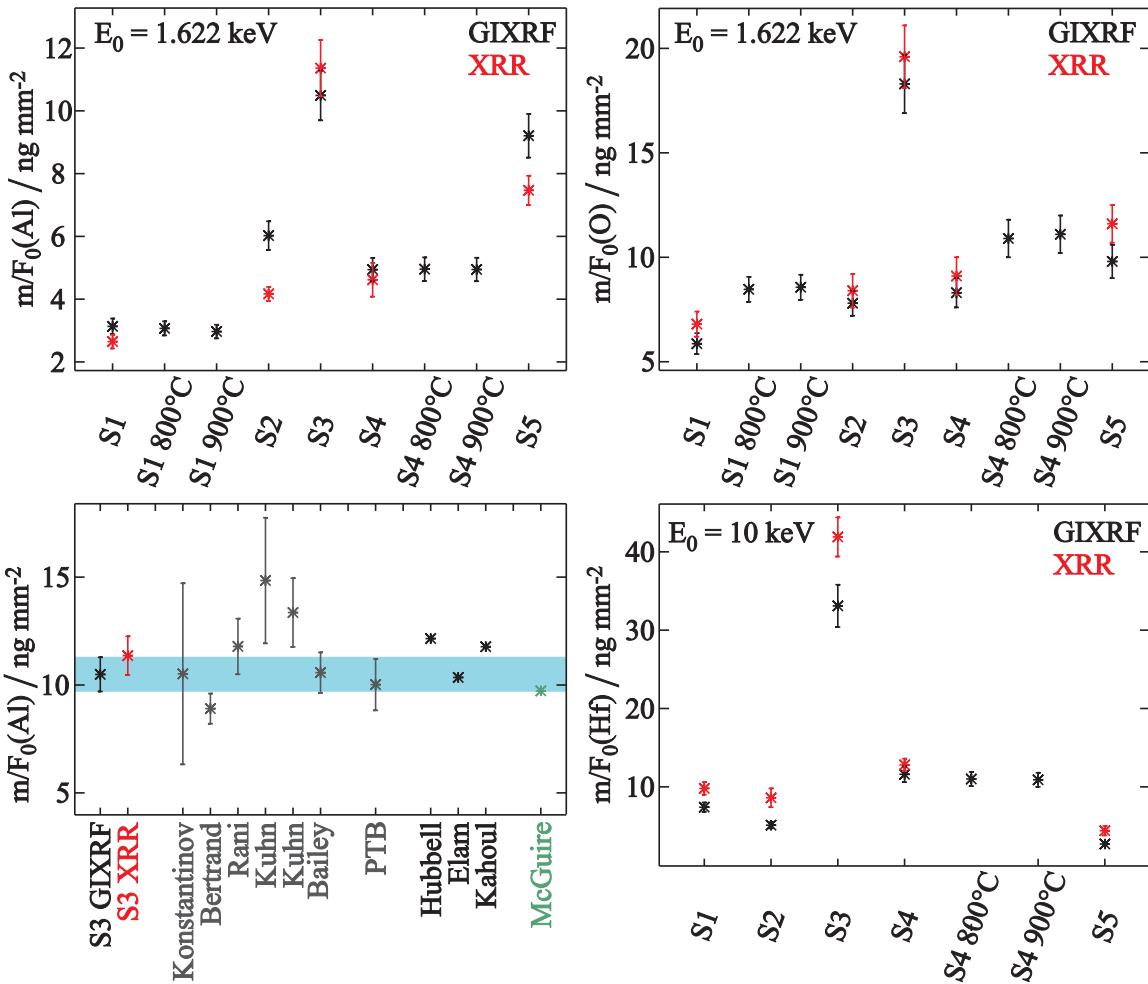


Abbildung 5.15: Vergleich der mittels referenzprobenfreier RFA bestimmten Massenbelegungen von Aluminium, Sauerstoff und Hafnium auf den verschiedenen Proben zu Werten, die aus den, vom CEA-LETI mit XRR bestimmten Schichtdicken und -dichten unter Annahme stöchiometrischer Zusammensetzungen [185] errechnet wurden. Im unteren linken Teil der Abbildung ist ein Vergleich der, mit der neu bestimmten Fluoreszenzausbeute quantifizierten Al-Massenbelegung auf Probe S3 im Vergleich zu XRR und Werten basierend auf den tabellierten Ausbeuten aus Abb. 4.1.

werteten Literaturwerte feststellen.

Weiterhin ist die erreichbare Unsicherheit bei der Quantifizierung durch Nutzung der hier bestimmten Fluoreszenzausbeute minimal. Beides ist, aufgrund der in dieser Arbeit eingeführten Kopplung zwischen den Schichtparametern und der Massenbelegung (siehe Abschn. 5.3.1) sehr wichtig für die Modellierung der GIXRF- und XRR Messungen. Gleches gilt für die ebenfalls bestimmten Fundamentalparameter für Sauerstoff und Hafnium.

#### 5.4.2 Ergebnisse der kombinierten GIXRF-XRR Modellierung

Die bei 1622 eV und 10 keV durchgeführten Reflektometrie- und GIXRF Messungen werden, wie im Abschnitt 5.3 beschrieben mit einem Schichtmodell modelliert. Dabei sind die Schichtparameter, wie z.B. die Dichten, Rauigkeiten und die Tiefenverteilung der verschiedenen Materialien die Optimierungsparameter. Zusätzlich werden noch experimentelle und instrumentelle Parameter wie z.B. die Strahldivergenzen der beiden Strahlrohre oder die Nullpunktoffsets der Winkelachsen mit modelliert, da diese Parameter nicht exakt bekannt oder genau genug bestimmbar sind. Durch die eingeführte Parameterrelation zwischen Schichtdichte, -dicke und Massenbelegung, sowie Dichte und optischen Konstanten werden dadurch auch die Schichtdicken und die optischen Konstanten in Abhängigkeit der jeweiligen Dichte berechnet. Um die Unsicherheiten der quantifizierten Massenbelegungen und der tabellierten optischen Konstanten für die verwendeten Materialien zu berücksichtigen, werden außerdem Skalierungsfaktoren (siehe Abschn. 5.3.1) mit modelliert.

In Abb. 5.16 sind die vier experimentellen Datensätze von Probe S4 im Vergleich zu den Modellierungsergebnissen gezeigt. Dabei wurde der Schichtstapel aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{HfO}_2$  /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{SiO}_2$  auf Silizium mit identischem Interdiffusionsparameter an jeder Grenzschicht modelliert. In Abb. 5.17 ist der zugehörige Verlauf der bestimmten Tiefenprofile für die jeweiligen Schichten dargestellt.

Die Übereinstimmung der modellierten mit den experimentellen Kurven ist, wie in Abb. 5.16 zu sehen, bis auf die 10 keV XRR-Messung sehr gut. Die Abweichungen zwischen Modell und Messung zwischen  $1.0^\circ$  und  $3.5^\circ$  deuten auf ein nicht in ausreichendem Maße komplexes Modell hin. Die Ursache dafür, ist eine inhomogene zeitliche Veränderung der Proben, worauf in Abschnitt 5.4.3 näher eingegangen wird. Diese Veränderung ist hier aus zwei Gründen problematisch: Erstens tritt eine Veränderung der tiefenabhängigen Probenzusammensetzung auf, welche vom angenommenen Modell unter Nutzung der vorgegebenen Freiheitsgrade offenbar nicht erfasst werden kann. Außerdem, werden die Messungen bei 1622 eV und 10 keV zwangsläufig (verschiedene Strahlrohre) auch zu verschiedenen Zeitpunkten durchgeführt, so dass eine instabile bzw. sich zeitlich verändernde Probe nicht zwingend zu beiden Messzeitpunkten identisch ist. Der Modellierungsroutine bleibt dann nur die Möglichkeit, einen möglichst guten Kompromiss zwischen beiden Anregungsenergien zu suchen.

In den Abb. 5.18 und 5.19 sind die vier experimentellen Datensätze von Probe S5 im Vergleich zu den Modellierungsergebnissen gezeigt. Auch hier wurde mit identischem Interdiffusionsparameter für jedes Interface modelliert. Die Qualität der Modellierungsergebnisse verhält sich sehr ähnlich zur Probe S4. Die modellierten Kurven passen, bis auf die 10 keV XRR-Messung, sehr gut zu den Messungen. Die Abweichungen sind hier allerdings kleiner, was hauptsächlich

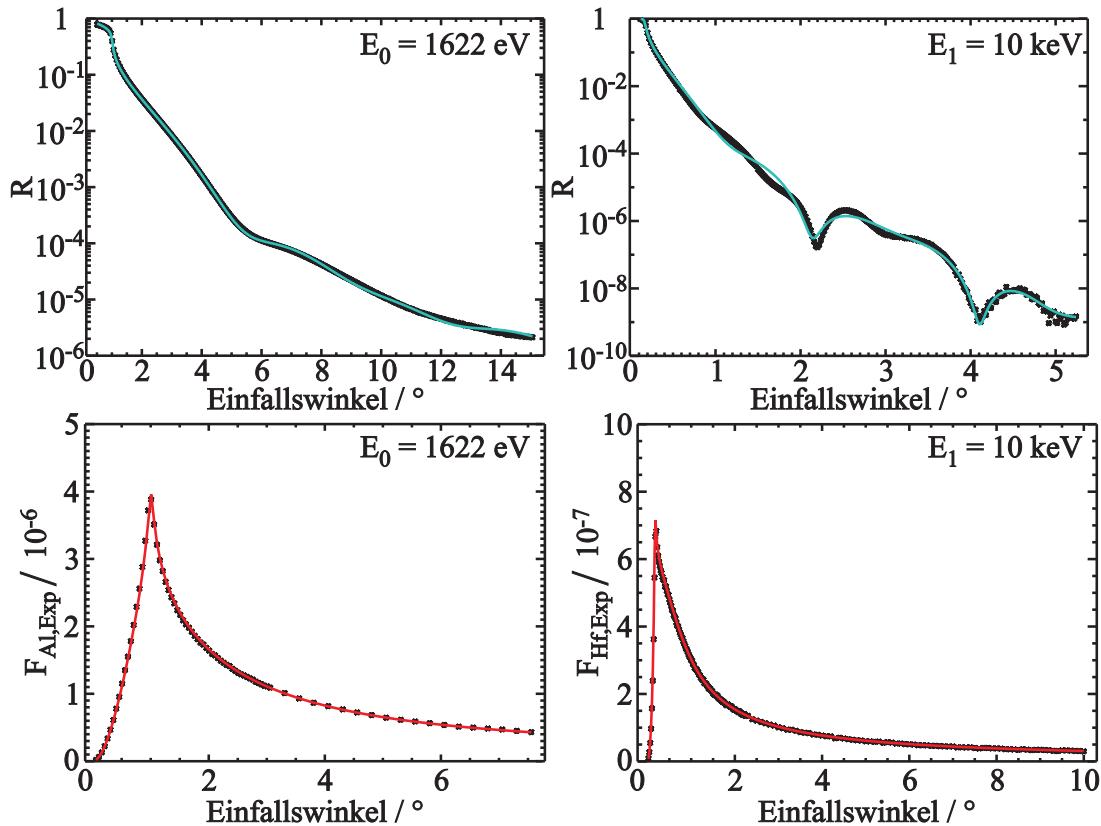


Abbildung 5.16: Vergleich der gemessenen Reflektivitäten und winkelabhängigen Fluoreszenzkurven (Punkte, normiert auf Integrationszeit und einfallendem Photonenfluss  $I_0(E_0)$ ) bei 1622 eV und 10 keV zu den berechneten Kurven für Probe S4 bei Modellierung mit einem Interdiffusionsparameter.

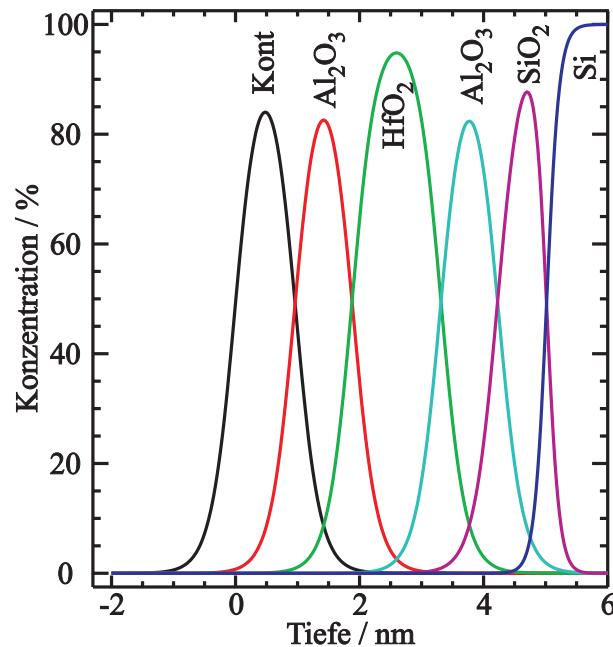


Abbildung 5.17: Tiefenprofil durch den Schichtstapel für die Modellierungsergebnisse in Abb. 5.16.

daran liegt, dass für Probe S5 keine XRR Messung mit dem SDD als Detektor durchgeführt werden konnte, was einen geringeren Dynamikbereich zur Folge hat. Der kritische Winkelbereich zwischen  $1.0^\circ$  und  $3.5^\circ$  ist dadurch stark vom Dunkelstromuntergrund der verwendeten Diode beeinflusst und enthält folglich weniger Information.

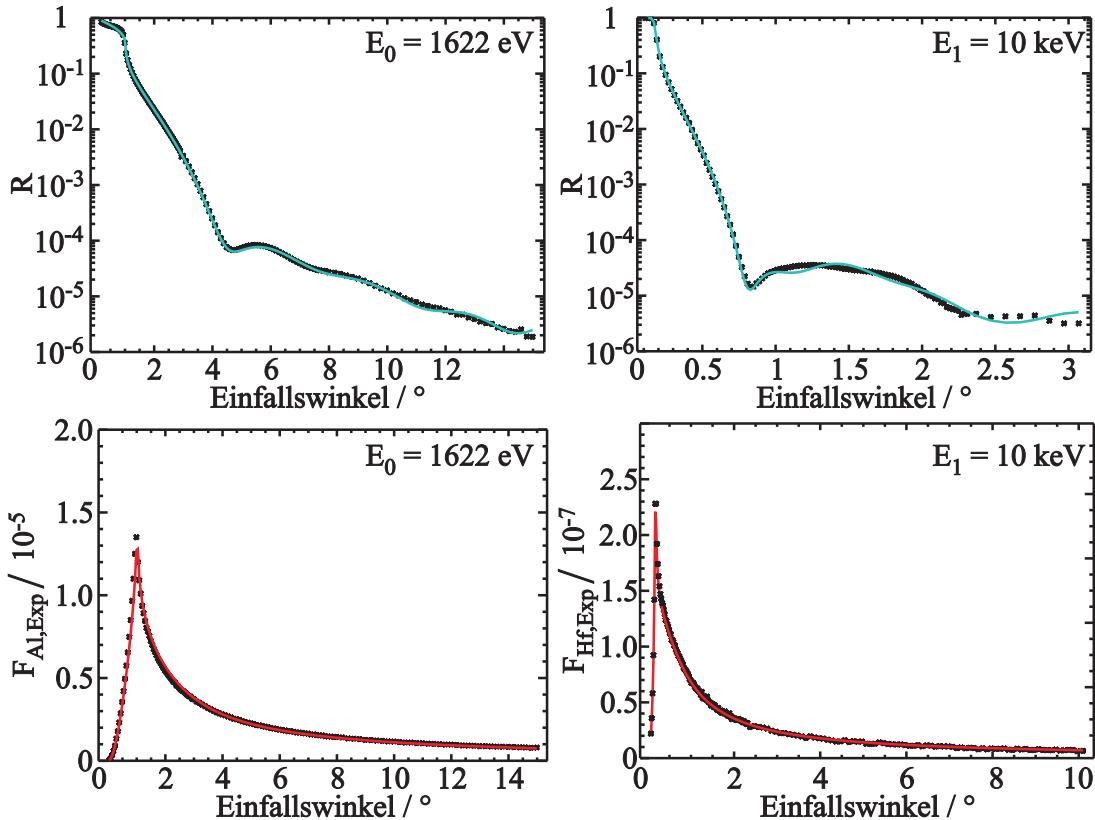


Abbildung 5.18: Vergleich der gemessenen Reflektivitäten und winkelabhängigen Fluoreszenzkurven (Punkte, normiert auf Integrationszeit und einfallendem Photonenfluss  $I_0(E_0)$ ) bei 1622 eV und 10 keV zu den berechneten Kurven für Probe S5 bei Modellierung mit einem Interdiffusionsparameter.

In Abb. 5.20 sind die modellierten Tiefenprofile auf den Proben S4 und der bei  $900\text{ }^\circ\text{C}$  getemperten Probe S4 dargestellt. Die Modellierung wurde hier mit verschiedenen Intermixingkoeffizienten an jeder Grenzfläche durchgeführt. Das GIXRF-XRR Modellierungsergebnis der getemperten Probe weist zwei wesentliche Unterschiede im Vergleich zur ungetemperten Probe auf. Einerseits ist die  $\text{SiO}_2$ -Schicht deutlich dicker verglichen mit der ungetemperten Probe S4 und andererseits bestimmt die Routine eine stark inhomogene Durchmischung. Das bestimmte Tiefenprofil der oberflächennahen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht ist nahezu identisch mit Probe S4, während die beiden darunter liegenden Schichten stark durchmischt sind.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den, im unteren Teil von Abb. 5.20 gezeigten TEM-Aufnahmen, kann zunächst nur die dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht betätigt werden. Auch in der TEM-Aufnahme ist eine deutlich dickere Siliziumoxidschicht, mit einer ähnlichen Dicke, wie der restliche Nanolaminatstapel zu erkennen. Diese Zunahme der totalen Massenbelegung des Sauer-

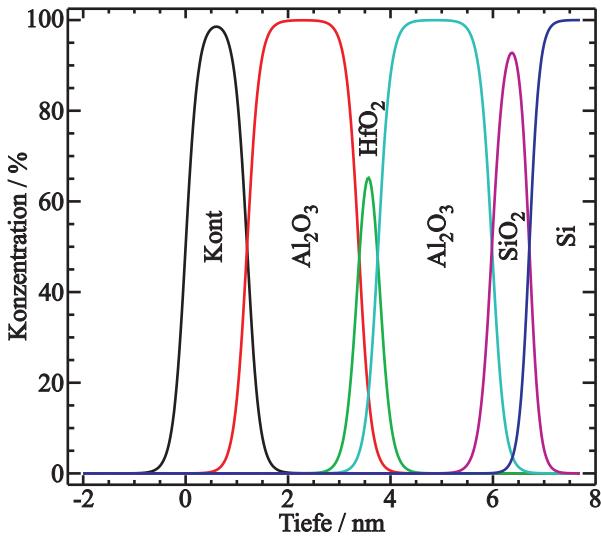


Abbildung 5.19: Tiefenprofil für die Modellierungsergebnisse in Abb. 5.18 bei Modellierung mit einem Interdiffusionsparameter.

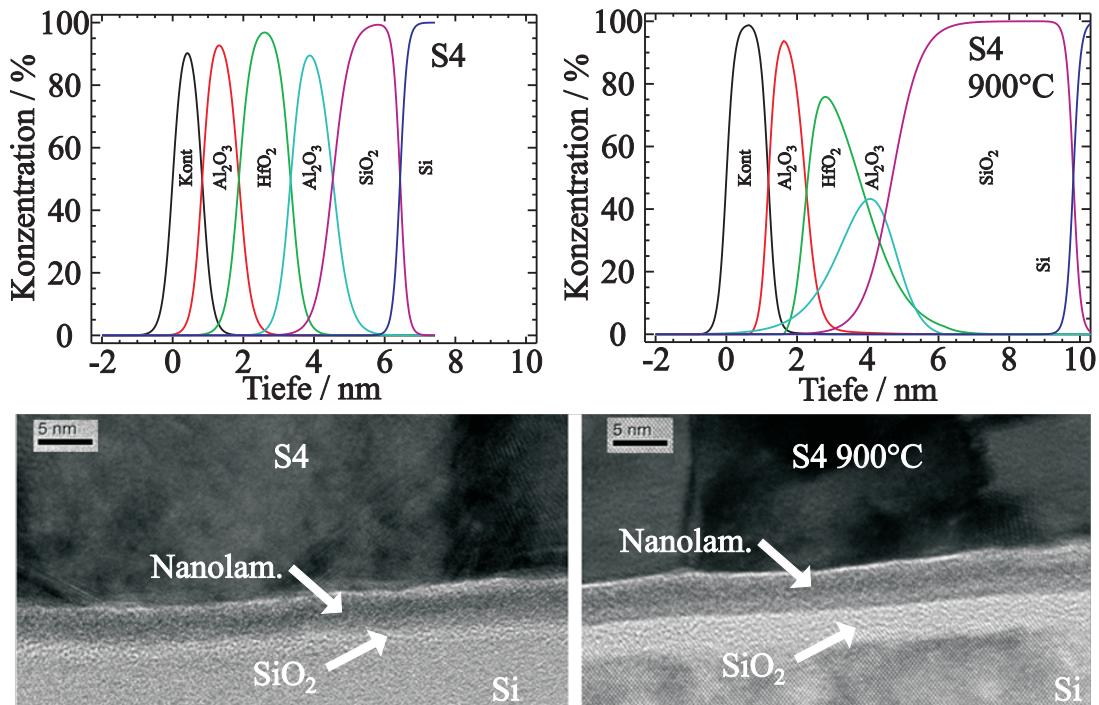


Abbildung 5.20: Modellierte Tiefenprofile für die Proben S4 und S4 900 °C bei Modellierung mit verschiedenen Interdiffusionsparametern an jeder Grenzschicht im Vergleich zu TEM-Aufnahmen dieser beiden Proben.

stoff wurde schon im Abschnitt 5.4.1 diskutiert und wird durch eine wachsende  $\text{SiO}_2$  Schichtdicke während der Temperung erklärt. Durch die hier eingeführten Randbedingungen (Kopplung zwischen der Massenbelegung und der Dichte sowie feste Stöchiometrie der Al- und Hf-Oxide) hat die Modellierungsroutine praktisch keine andere Möglichkeit, als den Sauerstoffzuwachs auf die  $\text{SiO}_2$ -Schicht zu verteilen. Die gute Übereinstimmung mit den TEM-Aufnahmen sowie den zugehörigen Literaturquellen [198–200] bestätigen jedoch die Richtigkeit dieser Re-

striktionen.

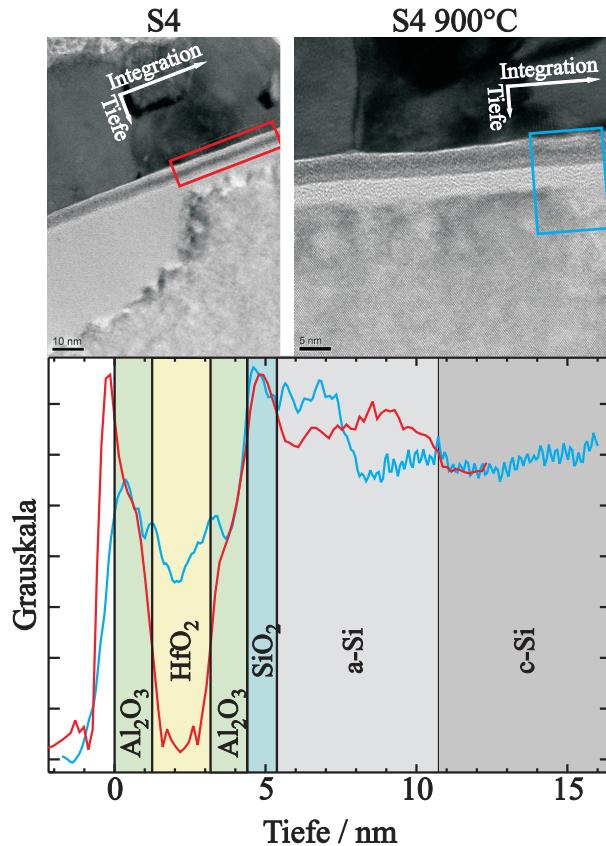


Abbildung 5.21: TEM-Aufnahmen des Schichtstapels von Probe S4 und der bei 900 °C getemperten Probe S4 im Vergleich sowie die Grauwertprofile (siehe Text) aus den farbig markierten Bildbereichen.

Um die Diffusionseffekte mit Hilfe der TEM-Aufnahmen zu validieren, kann man sich den zu erkennenden Kontrast zwischen der leichten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und der schweren HfO<sub>2</sub>-Schicht zu Nutze machen. Dafür integriert man in einem beliebigen Bildbereich die Grauwerte der Pixelreihen parallel zur Si-Oberfläche auf und stellt das Ergebnis in Abhängigkeit der Tiefe (senkrecht zur Si-Oberfläche) dar. In Abb. 5.21 sind die Ergebnisse dieses Verfahrens in den farbig markierten Bereichen der jeweiligen TEM-Aufnahmen gezeigt. Zur besseren Verständlichkeit, sind die daraus ableitbaren Positionen der Grenzflächen bezogen auf die nicht-getemperte Probe S4 (rote Kurve) mit dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass sich die Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten durch die Temperung sehr symmetrisch durchmischen, da das Grauwertprofil keine signifikanten Asymmetrien zeigt. Es ist also davon auszugehen, dass die bestimmte starke Durchmischung nur an den unteren Grenzflächen ein Artefakt der Modellierung ist.

Das kann einerseits an einer fehlenden Sensitivität für derartige Durchmischungseffekte liegen, jedoch ist ein Einfluss der, bereits in den Diskussionen zu den Diskrepanzen in den Abb. 5.16 und 5.18 beobachteten zeitlichen Veränderung der Proben ebenso wahrscheinlich. Die dadurch verursachten Änderungen der Probe können durch das Modell nicht direkt erfasst werden, so

dass die starke Durchmischung der unteren Grenzflächen auch ein Resultat dessen sein kann.

Um den Einfluss der zeitlichen Veränderung der Proben besser einschätzen und ggf. kompensieren zu können, werden diese Änderungen im folgenden genauer betrachtet.

### 5.4.3 Zeitliche Veränderung der Proben

Im Rahmen dieser Arbeit, wurden die GIXRF und XRR Messungen auf den Nanolaminatproben aus verschiedenen Gründen mehrmals wiederholt. Zusätzlich existieren die XRR-Messungen, die direkt nach der Herstellung und vor dem Sägen an den Wafern vom LETI mit einem Laborgerät durchgeführt wurden. Durch ein Vergleich der verschiedenen XRR Messungen einer Probe kann man die zeitliche Stabilität der Proben prüfen. Dazu müssen die Einfallswinkel wegen der verschiedenen verwendeten Photonenergien (hier 1622 eV und 10 keV, beim LETI 8.048 keV durch die Verwendung der charakteristischen Cu-K $\alpha$  Strahlung einer Röntgenröhre) in die z-Komponente des Wellenvektors (siehe Gl. 2.16) umgerechnet werden, um sie vergleichbar zu machen.

In Abb. 5.22 sind die gemessenen Reflektivitäten auf den Proben S4 (links) und S5 (rechts) zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. In schwarz sind dabei jeweils die LETI-XRR Kurven dargestellt, welche direkt nach der Herstellung der Proben aufgenommen wurden. Man erkennt deutlich, dass sich die Kurvenverläufe mit der Zeit verändern. Bei der Probe S5 sind die Veränderungen besonders signifikant, da dass Kiessig Minimum bei  $Q_z 1.5 \text{ nm}^{-1}$  vollständig verschwindet. Das deutet auf eine mit der Zeit steigende Durchmischung zwischen den Schichten hin.

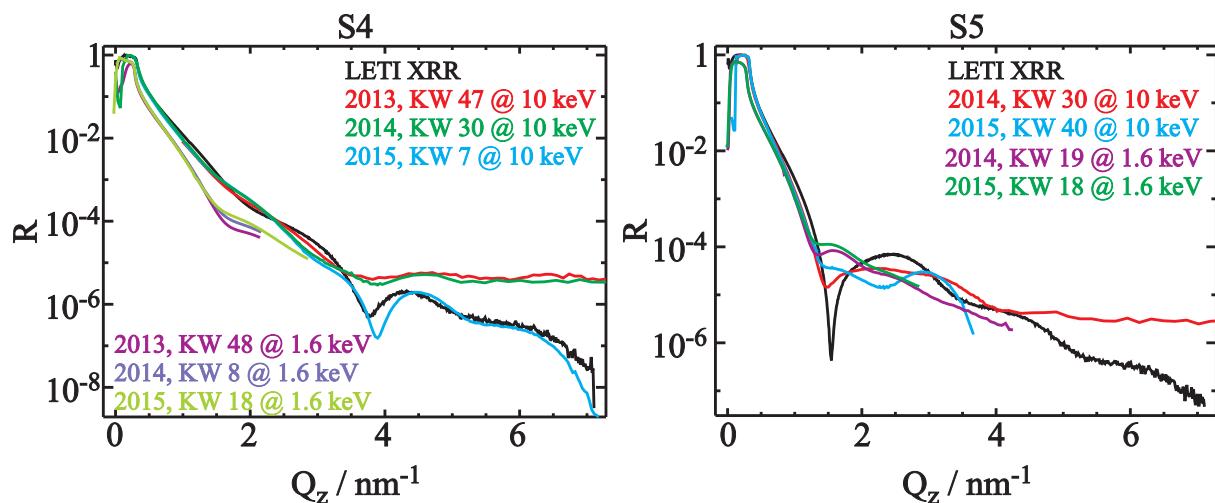


Abbildung 5.22: Vergleich von gemessenen Reflektivitäten auf den Proben S4 und S5 zu verschiedenen Zeitpunkten.

Mit Hilfe der TEM Aufnahmen, die an präparierten Lamellen auf den Proben S4 und S4<sub>9</sub> vom Fraunhofer IKTS durchgeführt wurden, lässt sich diese Annahme validieren. In Abb. 5.23 ist eine solche Aufnahme von S4 gezeigt. In der Mitte des linken Bildes ist der Nanolaminat-Stapel zu erkennen, darunter befindet sich die SiO<sub>2</sub>-Schicht und der Si-Wafer. Man erkennt deutlich, dass der Schichtstapel im rot umrahmten Bereich noch den Kontrast zwischen dem schweren HfO<sub>2</sub> und dem leichteren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufweist. Im blau umrahmten Bereich ist nahezu kein Kontrast mehr vorhanden, was auf eine starke Durchmischung hinweist. Zur besseren Visualisierung ist im rechten Teil der Abbildung ein Profil aus den beiden Bereichen dargestellt.

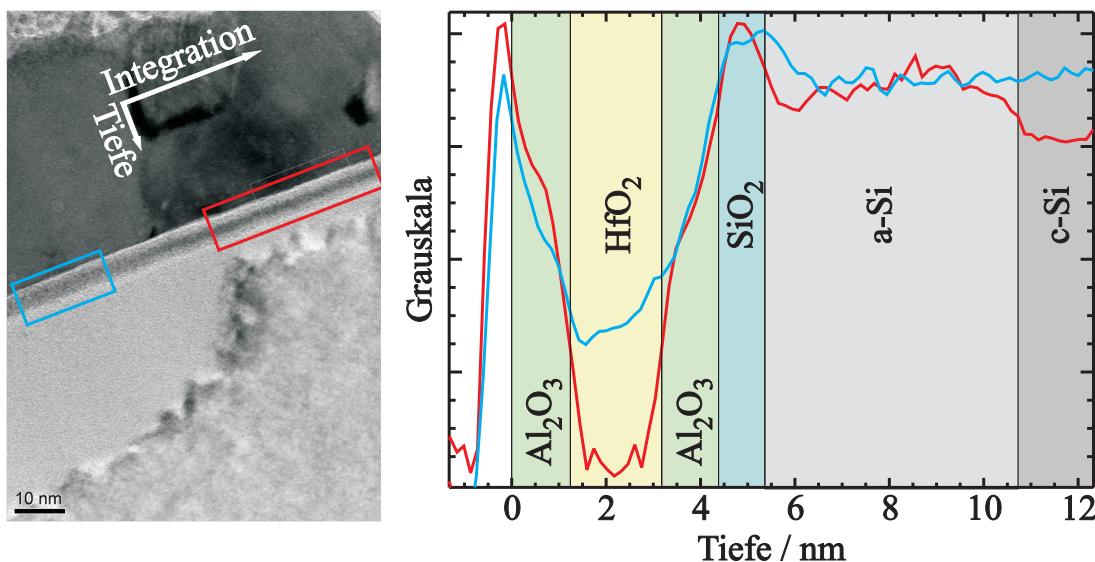


Abbildung 5.23: TEM-Aufnahme des Schichtstapels von Probe S4 sowie die Grauwertprofile aus den farbig markierten Bildbereichen. Der rot umrahmte Bereich enthält einen noch intakten Schichtstapel, während dieser im blauen Bereich deutliche Veränderungen aufweist.

In der TEM-Aufnahme ist ebenfalls eine sichtbare Amorphisierung des Siliziums unterhalb des durchmischten Nanolaminat-Schichtstapels zu erkennen. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um ein Artefakt aus der Lamellenpräparation. Diese wurde mit FIB durchgeführt und derartige Amorphisierungseffekte durch das sog. Ion-Milling sind bereits bekannt [201]. Die TEM Aufnahmen von Probe S4<sub>9</sub> zeigen eine vergleichbare Amorphisierung.

Da die hier abgeschiedenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten aufgrund der verwendeten ALD Prozesskonfiguration auf jeden Fall amorph [202] sind, ist eine mögliche Ursache für die zeitliche Veränderung der Proben und die lokale Durchmischung der Nanolaminat-Schichten die irreversible Phasenumwandlung von amorphem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in sogenanntes Böhmit [203, 204]. Dabei handelt es sich um ein Material aus der Klasse der Hydroxide mit der chemischen Formel AlO(OH). Es entsteht durch die chemische Reaktion mit adsorbierten Wassermolekülen und resultiert in einer Änderung des Volumens, wodurch die Änderungen der Durchmischung entstehen könnten. Um die Veränderung der Proben genauer zu untersuchen, wurde auf einem Teil der Proben eine

NEXAFS Messung (engl.: **near egde X-ray absorption fine structure**) durchgeführt.

Dabei wird die Photonenenergie der anregenden Strahlung über die Absorptionskante des interessierenden Elementes schrittweise variiert und an jedem Punkt z.B. die Intensität der zu dieser Schale gehörenden Fluoreszenzstrahlung bestimmt. Deren Intensitätsänderungen in Abhängigkeit der Energie kann Aufschluss über vorhandene gebundene und ungebundene Molekülorbitale und damit die chemische Bindung geben [205]. Die so erhaltenen NEXAFS-Messungen der Al-K Kante im Vergleich zu verschiedenen relevanten Al-Verbindungen aus der Literatur sind in Abb. 5.24 gezeigt.

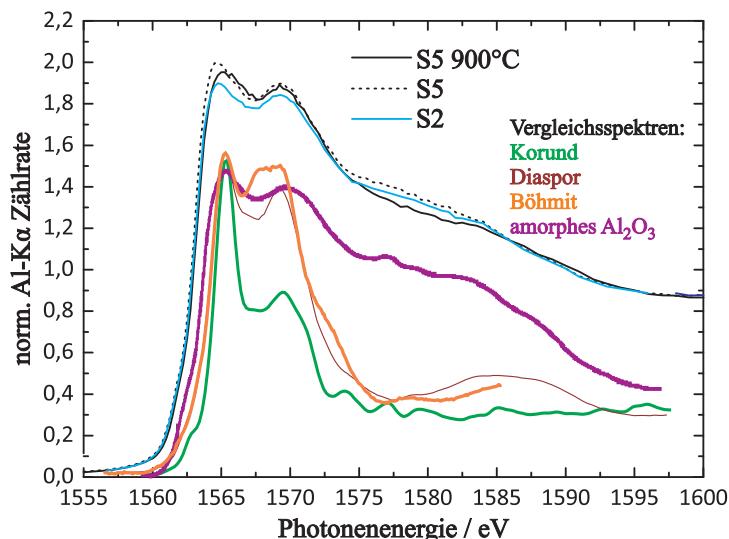


Abbildung 5.24: Vergleich der Al-K NEXAFS-Messungen an den Proben S2, S5 und der bei 900 °C getemperten Probe S5 im Vergleich zu skalierten Referenz-NEXAFS Spektren von Korund [206], Diaspor [206], Böhmit [207] und amorphem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [208].

Ein Vergleich der auf den Proben S2, S5 und der bei 900 °C getemperten Probe S5 gemessenen Al-K NEXAFS mit Literaturdaten [206–208] bestätigt zunächst die zuvor getroffene Annahme, es würde sich um amorphes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> handeln. Die gemessenen Kurven sind hinsichtlich ihrer Feinstruktur sehr ähnlich zur Referenz für amorphes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [208]. Da sich die NEXAFS-Signaturen von Böhmit und dem amorphem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur sehr wenig unterscheiden, lässt sich aus diesen Ergebnissen nicht sicher ableiten, ob sich Teile der Proben, wie vermutet, in Böhmit umgewandelt haben. Die geringen Unterschiede zwischen Probe S2 und S5 deuten aber darauf hin, da bei Probe S2 die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht mit HfO<sub>2</sub> bedeckt ist und die vermutete Umwandlung in Böhmit eher unwahrscheinlich ist.

#### 5.4.4 Anpassung des Modellierungsmodells

Um die GIXRF- und XRR Messung trotz dieser zeitlichen Degradation des Nanolaminat Schichtstapels modellieren zu können, wird das bisher in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell nochmals erweitert. Um die Freiheitsgrade des Modells aber nicht unnötig stark zu erhöhen, wird diese Erweiterung auf ein Mindestmaß beschränkt.

Der Grundgedanke bei dieser Modellerweiterung ist die stark inhomogene Degradation, die vereinfacht dargestellt zu zwei verschiedenen Bereichen auf der Probe führt. Der Schichtstapel ändert sich nicht gleichförmig auf der gesamten Probenoberfläche, sondern es entstehen Flächen mit durchmischem Schichtstapel, während andere Bereiche intakt zu bleiben scheinen. Die gesamte Probenoberfläche  $A_P$  setzt sich also aus der Summe der zwei Flächenanteile zusammen. Die insgesamt gemessene Reflektivität der Probe bzw. die insgesamt detektierte Fluoreszenzzählrate setzt sich dann für jeden Einfallswinkel nach den Gl. 5.8 und 5.9 zusammen.

$$R(\theta_{in}, A_P) = \frac{A_D}{A_P} R(\theta_{in}, A_D) + \frac{A_N}{A_P} R(\theta_{in}, A_N) \quad (5.8)$$

$$F_{Imp}(\theta_i, A_P) = \frac{A_D}{A_P} F_{Imp}(\theta_i, A_D) + \frac{A_N}{A_P} F_{Imp}(\theta_i, A_N) \quad (5.9)$$

Dabei werden die Einzelbeträge mit den degradierten ( $\frac{A_D}{A_P}$ ) bzw. intakten ( $\frac{A_N}{A_P}$ ) Flächenanteilen gewichtet und addiert, um die gesamten Reflektivitäten  $R(\theta_{in}, A_P)$  bzw. Fluoreszenzzählraten  $F_{Imp}(\theta_i, A_P)$  zu errechnen. Diesem Ansatz liegt die Annahme zu Grunde, dass das Verhältnis  $\frac{A_D}{A_N}$  unabhängig von der betrachteten Fläche  $A_P$  ist und sich somit nicht ändert, wenn sich der Einfallswinkel und damit die bestrahlte Fläche ändert. Schematisch ist das in Abb. 5.25 dargestellt. Die gemessene Reflektivität bzw. Fluoreszenzzählrate setzt sich somit aus den Beiträgen aus den beiden verschiedenen Bereichen zusammen.

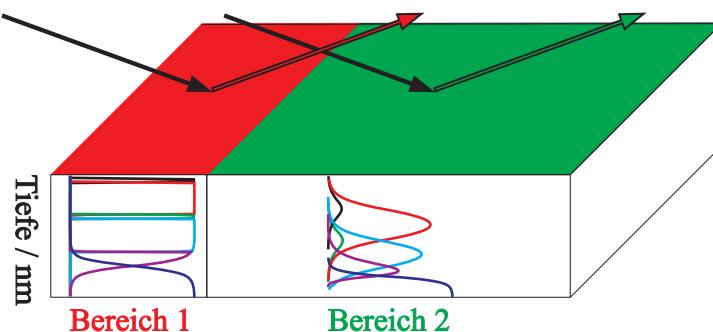


Abbildung 5.25: Schematische Darstellung der gleichzeitigen Modellierung von intakten (rot) und durchmischten (grün) Teilbereichen.

Die Teilsignale  $R(\theta_{in}, A_D)$  und  $R(\theta_{in}, A_N)$  bzw.  $F_{Imp}(\theta_i, A_D)$  und  $F_{Imp}(\theta_i, A_N)$  müssen separat berechnet werden, da sich jeweils die Elementtiefenprofile unterscheiden. Dadurch verdoppelt sich leider auch der Rechenaufwand.

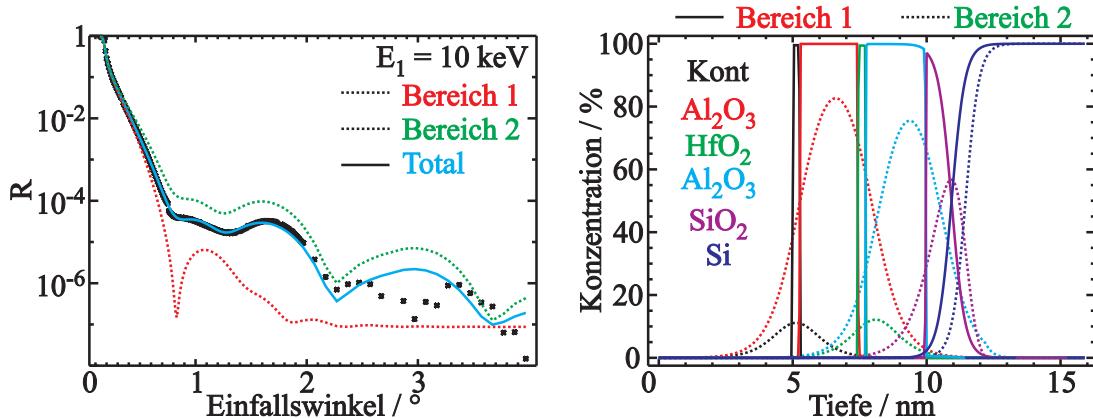


Abbildung 5.26: Ergebnis der Modellierung der 10 keV-XRR von Probe S5 mit den zwei Teilbereichen sowie die zugehörigen Tiefenprofile in diesen Teilbereichen.

Hinsichtlich der zur Modellierung verwendeten Parameter, sind die beiden Bereiche bis auf ihre Durchmischungskoeffizienten und ihre Dichten identisch. So ist die Anzahl der Modellparameter durch diese Erweiterung nur minimal größer. Hinzu kommt ein Parameter für das Flächenverhältnis  $\frac{A_D}{A_P}$ . Dadurch können sich die degradierten Bereiche nur durch den Grad der Durchmischung zwischen den Grenzflächen und die jeweiligen Schichtdicken von den intakten Bereichen unterscheiden. Diese Veränderungen sind aus den TEM-Aufnahmen (siehe Abb. 5.23) abgeleitet.

In Abb. 5.26 ist die 10 keV-XRR Messung von Probe S5 inkl. ihrer Modellierung und der bestimmten Tiefenprofile in den zwei Bereichen dargestellt. Die Farbe der gepunkteten Reflektometriekurven der beiden Teilbereiche ist dabei analog zur schematischen Darstellung in Abb. 5.25 gewählt. Im rechten Teil sind die zugehörigen bestimmten Tiefenprofile dargestellt, wobei die gepunkteten Kurven zum degradierten Bereich 2 gehören. Die Linearkombination der beiden Beiträge bildet die gemessene Reflektivität sehr gut nach. Vergleicht man außerdem die Kurve des intakten Bereiches (rot, gepunktet) mit der, im rechten Teil der Abb. 5.22 dargestellten Reflektivitätsmessung vom LETI (schwarze Kurve), die auf der frischen und undegradierten Probe S5 direkt nach der Herstellung durchgeführt wurde, erkennt man einen qualitativ sehr ähnlichen Verlauf. Das spricht dafür, dass die hier verwendete Näherung zur Modellierung der zeitlichen Änderung ausreichend genau ist.

### 5.4.5 Modellierungsergebnisse mit erweitertem Modell

#### 5.4.5.1 Probe S2

In den Abb. 5.27 und 5.28 sind die Modellierungsergebnisse für Probe S2 und die dazugehörigen Tiefenprofile in den beiden Bereichen dargestellt. Die Messdaten sind jeweils in schwarzen Punkten und die Modellierung in blau (XRR) bzw. rot (GIXRF) dargestellt. Zusätzlich sind die gewichteten Residuen in violetten Punkten dargestellt. Für die XRR Messung bei 10 keV sind außerdem die verschiedenen Reflektivitäten aus dem degradierten (grün) und dem intakten (rot) Probenbereich dargestellt.

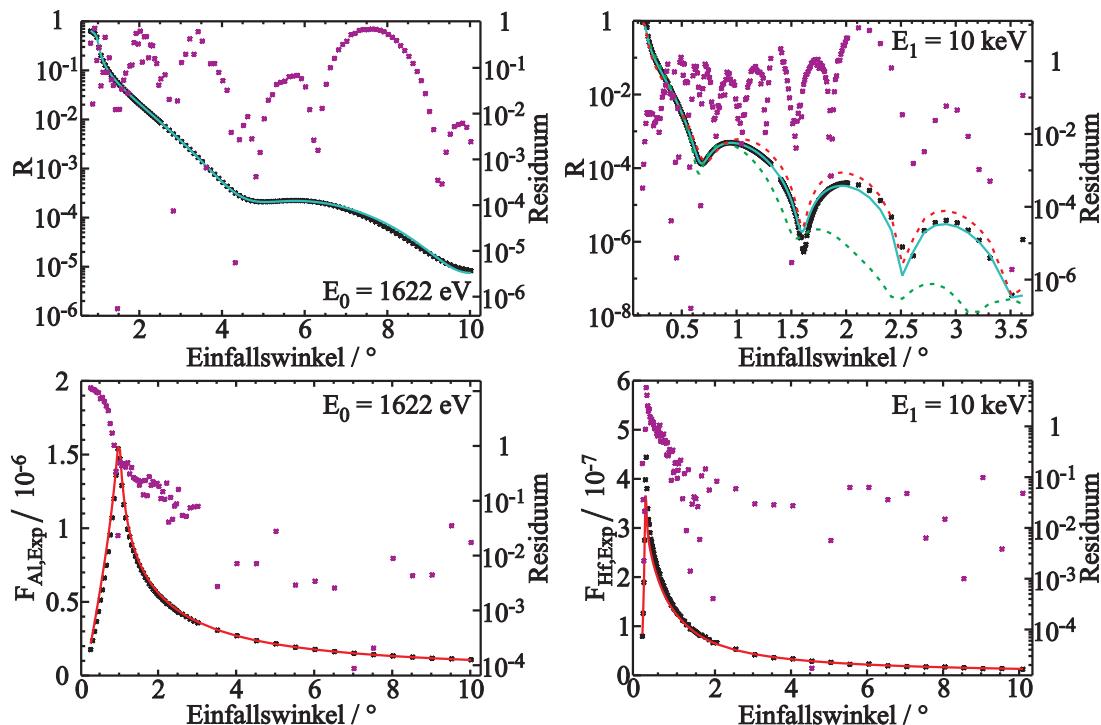


Abbildung 5.27: Modellierungsergebnisse mit erweitertem Modell für Probe S2 (Messdaten in schwarzen Punkten und die Modellierung in blau für XRR bzw. rot für GIXRF dargestellt). Die gewichteten Residuen sind in violetten Punkten dargestellt und beziehen sich jeweils auf die rechte y-Achse. Für die 10 keV-XRR Messung sind auch die Beiträge aus dem degradierten (grün) und dem intakten (rot) Probenbereich dargestellt.

Die Güte der modellierten Kurven ist sehr gut und alle wesentlichen Merkmale der Messdaten (Kiessig-Oszillationen bei der XRR, Lage und Form des Maximums bei der GIXRF) sind gut wiedergegeben. Kleinere Abweichungen im Bereich niedriger Reflexionsgrade bzw. hoher Einfallswinkel bei den Reflektivitätsdaten sind sehr wahrscheinlich auf die zeitlich veränderliche Probenbeschaffenheit zurückzuführen und könnten ggf. mit einer detaillierteren Modellierung verringert werden.

Die modellierten winkelabhängigen Fluoreszenzkurven (Punkte, normiert auf Integrationszeit und einfallendem Photonenfluss  $I_0 (E_0)$ ) weisen kleinere Abweichungen im Bereich sehr kleiner Einfallswinkel auf. In diesem Winkelbereich ist die Überstrahlung der Probe durch die starke Aufweitung des Strahls maximal und nur ein sehr geringer Anteil trifft auf die Probe und erzeugt ein entsprechendes Fluoreszenzsignal. Prinzipiell ist dieser Effekt in der Berechnung des normierten Raumwinkels der Detektion (siehe Abschn. 5.3.2) berücksichtigt. Allerdings wird dabei von einem gaussförmigen Intensitätsprofil im anregenden Strahl ausgegangen, was nur in erster Näherung stimmt. Weiterhin ist die relative Unsicherheit bei der Berechnung des Raumwinkels der Detektion für diese kleinen Einfallswinkel auch am größten, was in der Wichtung der Messdaten bisher vernachlässigt wurde. Folglich sind die diskutierten Abweichungen im wesentlichen durch die Güte der Raumwinkelberechnung bestimmt.

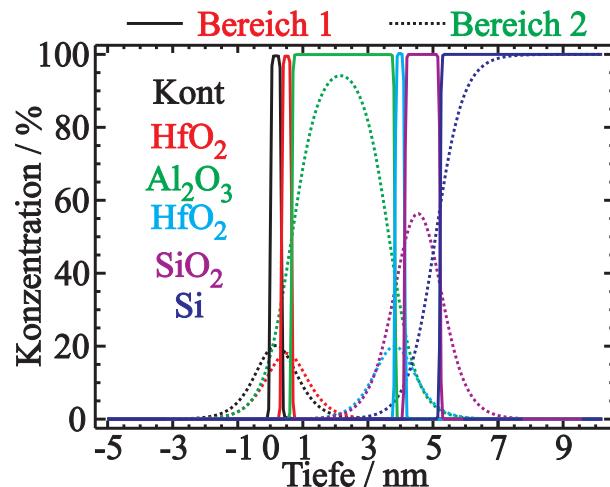


Abbildung 5.28: Bestimmte Tiefenprofile von Probe S2 in den zwei Teilbereichen.

In Abb. 5.28 sind die zugehörigen Tiefenprofile durch den Schichtstapel dargestellt. Dabei entsprechen die durchgezogenen Profile dem Schichtstapel in nicht-degradierten Bereichen und die gepunkteten dem im degradierten Bereich. Dort ist eine deutlich höhere Durchmischung festzustellen, was bei den TEM-Vergleichsmessungen auf den Proben S4 und S4 900 °C bereits festgestellt wurde (siehe auch Abb. 5.23). Die Modellierung erfolgte hier mit identischem Durchmischungskoeffizienten an jeder Grenzfläche und einer 5 nm dicken Vakumschicht.

Vergleicht man die aus den modellierten Tiefenprofilen bestimmmbaren Schichtdicken für die beiden Probenbereiche mit den Schichtdicken aus der konventionellen Reflektometriemodellierung vom LETI (siehe Tab. 5.10) ist ein unterschiedliches Verhalten zwischen den beiden  $\text{HfO}_2$ - und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht zu erkennen: die beiden  $\text{HfO}_2$ -Schichten sind in der GIXRF-XRR Modellierung nur rund halb so dick, während die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichtdicke größer ist als in den LETI Ergebnissen. Zusätzlich kann man die PSD-Profilen charakteristischer Längen aus den XRR-Kurven bestimmen (siehe Abschn. 2.3). In Abb. 5.29 sind die PSD-Profilen der LETI-XRR- und der 10 keV Messung dargestellt. Es ist ein Peak bei rund 3.75 nm (LETI-XRR) bzw.

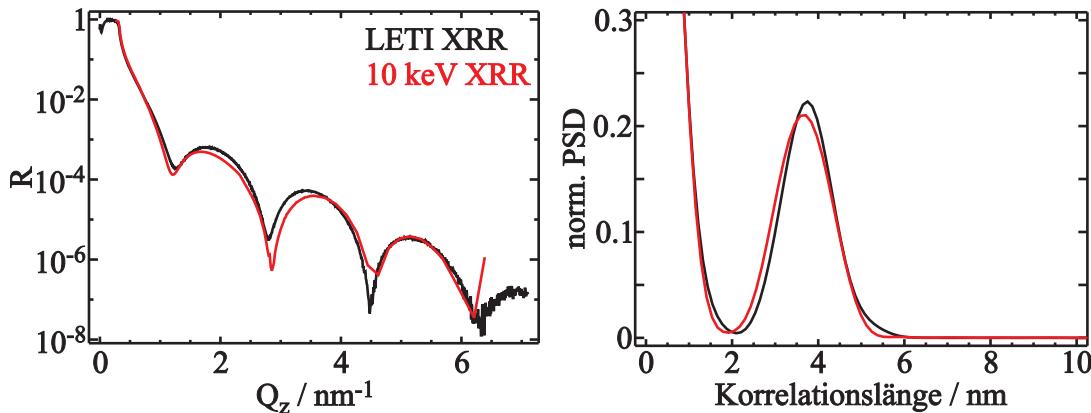


Abbildung 5.29: Im linken Teil der Abbildung ist ein Vergleich zwischen der Probenreflektivität direkt nach der Herstellung gemessen (siehe Abschn. 5.2.2) und der hier gemessenen Reflektivität (bei 10 keV) gezeigt. Im rechten Teil ist das daraus bestimmte normierte Leistungsdichespektrum (PSD) dargestellt.

3.65 nm (10 keV Messung) zu erkennen. Die anderen Schichten sind offenbar zu dünn, um sie im PSD-Plot separiert erkennen zu können. Die modellierte Schichtdicke der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht ist zwar kleiner als die so extrahierte charakteristische Länge, jedoch ist der Unterschied bedeutend geringer als beim Vergleich der mit konventioneller XRR-Modellierung bestimmten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichtdicke zur PSD. Trotz der beobachteten zeitlichen Probendegradation liefert die kombinierte Modellierung offenbar verlässlichere Ergebnisse.

Tabelle 5.10: Aus den in Abb. 5.28 gezeigten modellierten Tiefenprofilen bestimmte Schichtdicken für den intakten und degradierten Probenbereich im Vergleich zu den Relektometriergebnissen vom LETI.

Schicht	S2 Dicken		LETI Ergebnisse
	intakt	degradiert	
$\text{HfO}_2$	0.30 nm	1.16 nm	0.65 nm
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.21 nm	3.01 nm	2.78 nm
$\text{HfO}_2$	0.31 nm	1.16 nm	0.74 nm
$\text{SiO}_2$	1.07 nm	1.39 nm	0.86 nm

#### 5.4.5.2 Probe S4

In Abb. 5.30 sind die Modellierungsergebnisse für Probe S4 dargestellt. Auch hier erfolgte die Modellierung mit identischem Durchmischungskoeffizienten an jeder Grenzfläche. Die Abweichungen zwischen Modell und den Messdaten verhalten sich sehr ähnlich zu den bereits bei Probe S2 beobachteten Abweichungen. Auch hier sind die stärksten Abweichungen bei sehr kleinen Einfallswinkeln zu beobachten. Offenbar ist das unabhängig von der betrachteten Probe, was für einen systematischen Fehler spricht und auf den vermuteten und bereits zuvor

beschriebene Raumwinkeleffekt bei sehr kleinen Einfallswinkeln hindeutet.

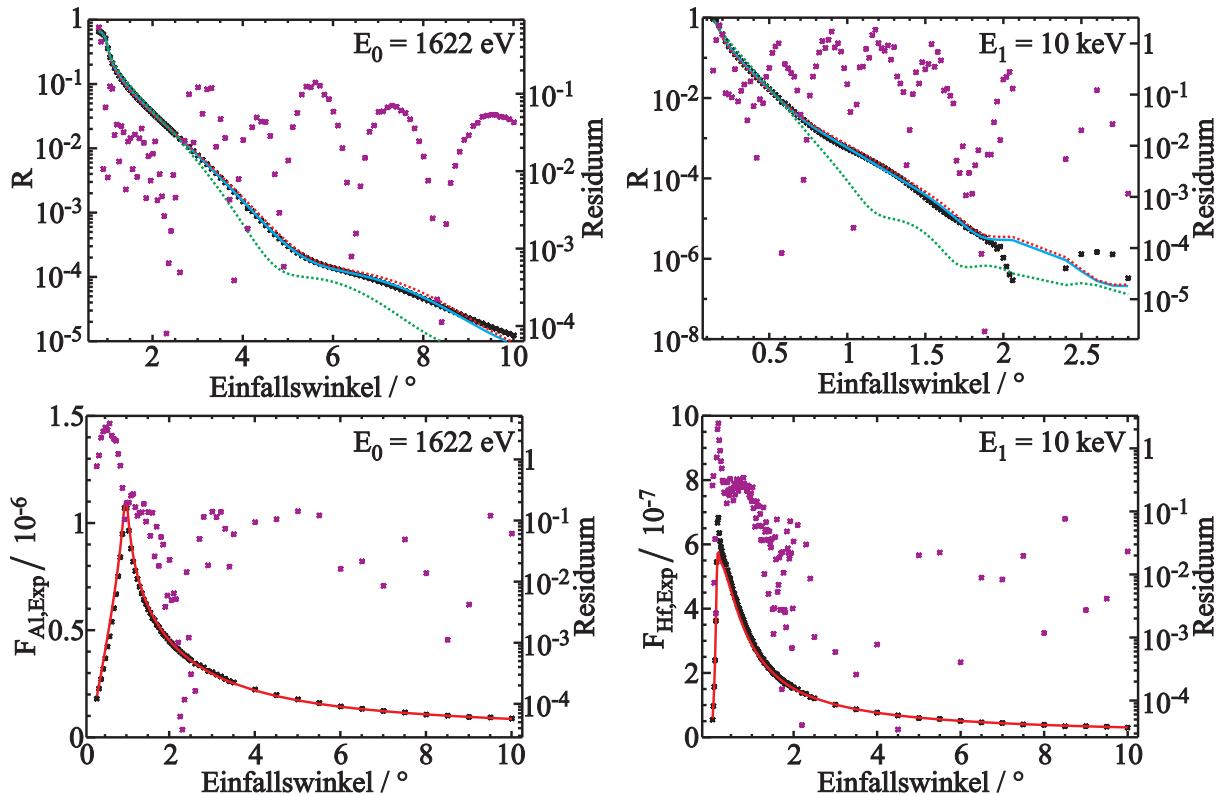


Abbildung 5.30: Modellierungsergebnisse mit erweitertem Modell für Probe S4 (Messdaten in schwarzen Punkten, Modellierung in blau für XRR bzw. rot für GIXRF dargestellt). Die gewichteten Residuen sind in violetten Punkten dargestellt und beziehen sich jeweils auf die rechte y-Achse. Für die 10 keV-XRR Messung sind auch die Beiträge aus dem degradierten (grün) und dem intakten (rot) Probenbereich dargestellt.

Abgesehen davon, verhält sich die Modellierung für Probe S4 sehr ähnlich zur Probe S2. Auch die in Abb. 5.31 gezeigten Tiefenprofile zeigen wieder nahezu keine Interdiffusion an den Grenzflächen im intakten Probenbereich, was aufgrund der Herstellungsparameter auch zu erwarten wäre [209]. Starke Durchmischung wird nur im degradierten Probenbereich fest gestellt. Die Interdiffusion im intakten Probenteil ist hier sogar noch geringer als bei Probe S2, wobei dieser Unterschied nicht signifikant ist. Um das zu validieren, wurde die Modellierung von Probe S4 mit festen Vielfachen des bestimmten Intermixingparameters und den anderen Parametern als Startwerten ein zweites Mal gestartet. Die dadurch erreichten globalen  $\chi^2$  Werte weisen erst ab einer Variation des Intermixingparameters um den Faktor 10 deutliche Unterschiede auf (siehe Tab. 5.11).

In Abb. 5.32 sind die Modellierungsergebnisse unter Nutzung der 10 keV-XRR Messung mit dem SDD für Probe S4 gezeigt. Durch die Verwendung eines ungekühlten SDD als Detektor für die Reflektometrie kann der Dynamikbereich und damit der Informationsgehalt der Messung bei 10 keV deutlich erhöht werden. Die drei anderen Messkurven sind im Vergleich zu den

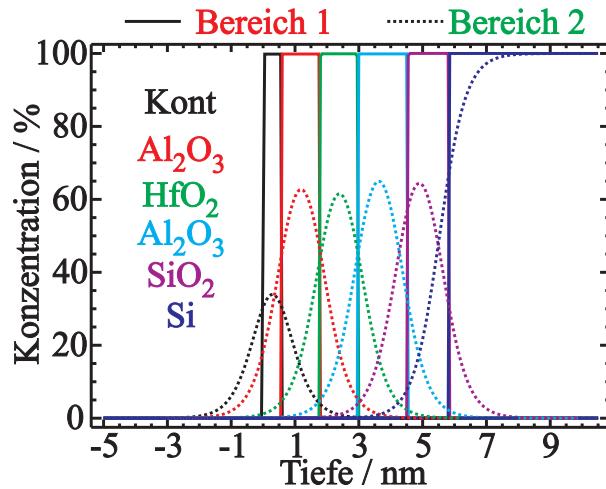


Abbildung 5.31: Bestimmte Tiefenprofile auf Probe S4 in den zwei Teilbereichen.

Tabelle 5.11: Variation des globalen  $\chi^2$  bei Optimierung mit einem fixen Vielfachen des Imix-Parameters aus Abb. 5.31.

$Imix/Imix_{opt}$	$(\chi^2 - \chi^2_{opt})/\chi^2_{opt}$
1	0%
5	20%
10	32%
50	71%
100	143%

in Abb. 5.30 gezeigten Ergebnissen identisch. Allein durch die Ersetzung der 10 keV-XRR Messung ändert sich das Modellierungsergebnis drastisch (siehe Abb. 5.33) und sowohl im degradierten als auch im eigentlich intakten Probenbereich wird eine deutliche Durchmischung an den Grenzflächen modelliert.

Außerdem fällt auf, dass die Modellierungsroutine keinen Parametersatz bestimmen kann, welcher alle vorliegenden Merkmale der gemessenen Reflektivität bei 10 keV richtig nachbildet. Die Modellierung wurde dabei mit identischen Freiheitsgraden, also mit identischem Durchmischungskoeffizienten an jeder Grenzfläche durchgeführt. Um zu überprüfen, ob diese Limitierung der Freiheitsgrade die Diskrepanzen zwischen dem Modell und der 10 keV-XRR Messung verursacht, wurde die Modellierung zusätzlich mit freien Durchmischungskoeffizienten wiederholt. Dabei wurden die Ergebnisse der vorherigen Modellierung als Startwerte genutzt. Trotzdem reichen die zusätzlichen Freiheitsgrade nicht aus, um die vorliegenden Diskrepanzen signifikant zu reduzieren.

Die deutliche Durchmischung auch im intakten Probenbereich bei Verwendung der SDD-Reflektometriedaten, deutet darauf hin, dass die Modellierung der zeitlichen Degradation unzureichend ist. Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich das Verhältnis der degradierten zur

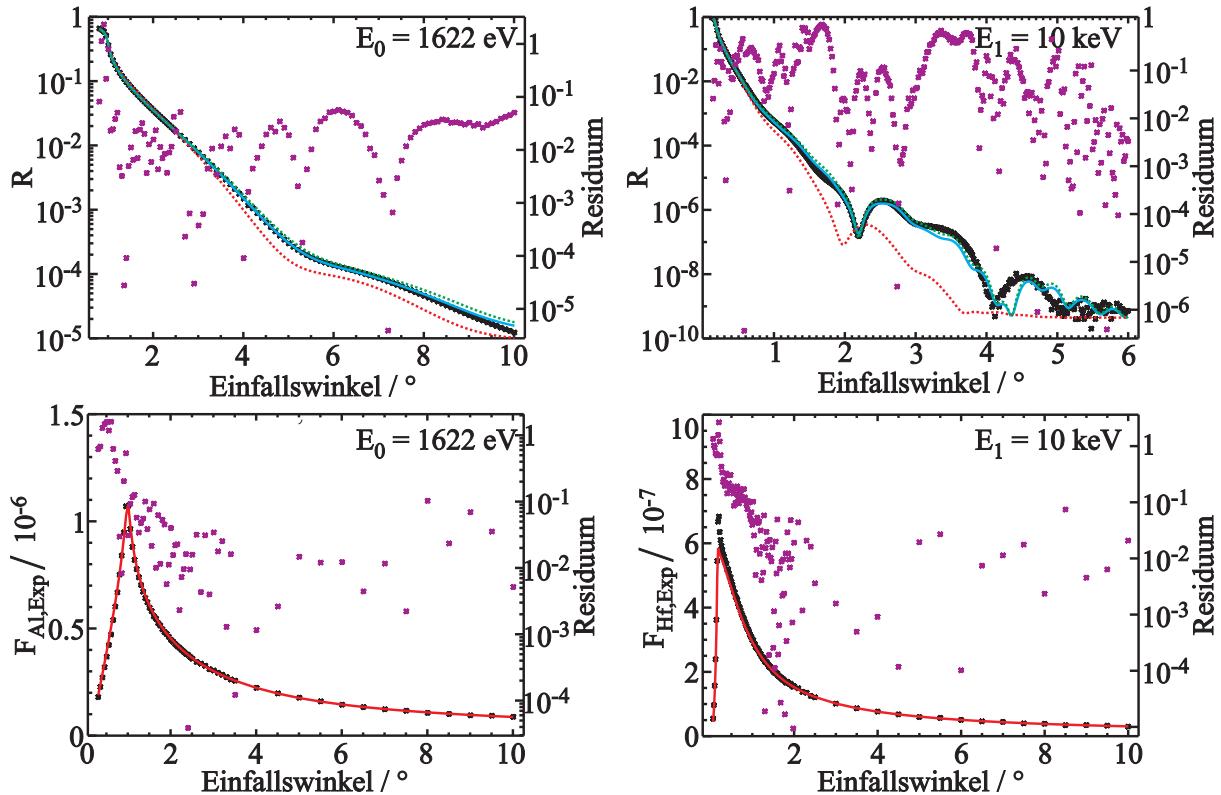


Abbildung 5.32: Modellierungsergebnisse mit erweitertem Modell für Probe S4 mit Nutzung der 10 keV-XRR Messung mit dem SDD (Messdaten in schwarzen Punkten, Modellierung in blau für XRR bzw. rot für GIXRF dargestellt). Die gewichteten Residuen sind in violetten Punkten dargestellt und beziehen sich jeweils auf die rechte y-Achse. Für die 10 keV-XRR Messung bei sind auch die Beiträge aus dem degradierten (grün) und dem intakten (rot) Probenbereich dargestellt.

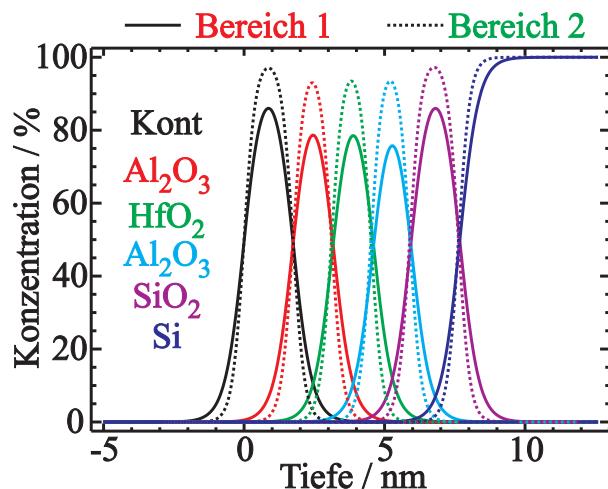


Abbildung 5.33: Bestimmte Tiefenprofile auf Probe S4 bei Verwendung der 10 keV-XRR Messung mit dem SDD in den zwei Teilbereichen.

intakten Fläche mit steigendem Einfallsinkel nicht ändert und auch bei beiden verwendeten Photonenenergien identisch ist (siehe Abschn. 5.4.4). Da sich der bestrahlte und damit analy-

sierte Bereich der Probe aber mit steigendem Einfallsinkel aufgrund des kleiner werdenden Footprintes verändert, ist diese Näherung möglicherweise unzureichend. Bei einem Einfallsinkel von  $2.5^\circ$  wird der einfallende Strahl mit einer Halbwertsbreite von rund  $300\ \mu\text{m}$  auf rund  $6.9\ \text{mm}$  FWHM auf der Probenoberfläche vergrößert, während er bei einem Einfallsinkel von  $6^\circ$  nur auf rund  $2.9\ \text{mm}$  FWHM aufgeweitet wird. Aufgrund der signifikanten Unterschiede zwischen den jeweiligen berechneten Reflektivitäten aus degradierten und intakten Probenbereichen kann ein dadurch variierendes Verhältnis in deutlichen Abweichungen zwischen experimenteller und modellierter Kurve resultieren.

Des Weiteren ist es denkbar, dass die XRR-Messung mit dem SDD noch durch Detektorartefakte verfälscht ist. So ist beispielsweise das Verhältnis zwischen Input- und Outputzählrate bei SDD-Detektoren nicht konstant, so dass bei sehr hohen Inputzählraten deutlich niedrigere Output-Zählraten erreicht werden [210]. Da bei einer XRR-Messung der Dynamikbereich und damit die zu detektierende Input-Zählrate sich über mehrere Größenordnungen ändert, muss das ggf. berücksichtigt werden, da es den Abfall des Signals über dem Einfallsinkel beeinflussen bzw. verfälschen würde. Die detektorspezifische Abhängigkeit der Output-Zählrate von der Input-Zählrate könnte beispielsweise in den sogenannten Hauptnutzerschichten, in denen die PTB den Speicherring BESSY II mit wenigen oder nur einem Elektron betreiben kann [108], dediziert untersucht werden. Dadurch kann der einfallende Photonenfluss gezielt über viele Größenordnungen variiert werden.

#### 5.4.5.3 Probe S4 800 °C

Die Modellierungsergebnisse mit dem erweiterten Modell für die bei  $800\ ^\circ\text{C}$  getemperte Probe S4 sind in Abb. 5.34 dargestellt. Auch hier wurde die 10 keV-XRR-Messung mit dem SDD verwendet und die Modellierung zuerst mit identischem Durchmischungskoeffizienten durchgeführt. Wie bereits bei Probe S4, wurde die Modellierung zusätzlich mit freien Durchmischungskoeffizienten wiederholt, wobei die Ergebnisse der vorherigen Modellierung als Startwerte genutzt wurden.

Auch bei dieser Probe sind Abweichungen zwischen den modellierten und experimentellen XRR-Kurven bei hohen Einfallswinkeln zu erkennen. Auf mögliche Ursachen wurde schon in der Diskussion der Ergebnisse von Probe S4 eingegangen. Die zugehörigen bestimmten Tieftiefenprofile sind in Abb. 5.35 gezeigt. Im Gegensatz zu den zuvor betrachteten ungetemperten Proben S2 und S4, ist hier auch im intakten Probenbereich eine signifikante Durchmischung an den Grenzflächen bestimmt worden. Im Gegensatz zu den vorher gezeigten Ergebnissen (siehe Abb. 5.20), die ohne das erweiterte Modell bestimmt wurden, ist die thermisch induzierte Interdiffusion hier auch deutlich symmetrischer. Das ist im Vergleich zu Untersuchungen an sehr

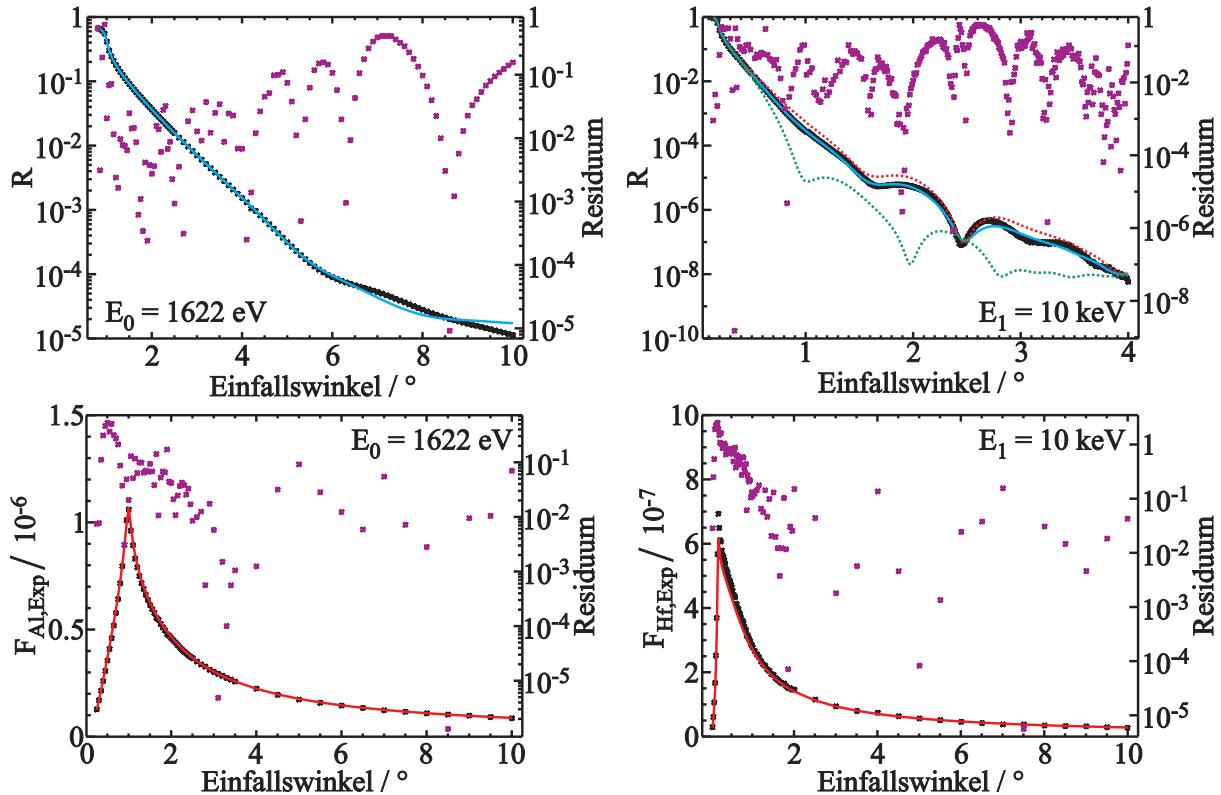


Abbildung 5.34: Modellierungsergebnisse mit erweitertem Modell für die bei 800 °C getemperten Probe S4 (Messdaten in schwarzen Punkten, Modellierung in blau für XRR bzw. rot für GIXRF dargestellt). Die gewichteten Residuen sind in violetten Punkten dargestellt und beziehen sich jeweils auf die rechte y-Achse. Für die 10 keV-XRR Messung sind auch die Beiträge aus dem degradierten (grün) und dem intakten (rot) Probenbereich dargestellt.

ähnlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{HfO}_2$ -Nanolaminatsystemen [14, 211] auch deutlich wahrscheinlicher, als die zuvor modellierte asymmetrische Diffusion.

Der direkte Vergleich der modellierten Tiefenprofile für die Proben S4 und die bei 800 °C getemperte Probe S4 ist in Abb. 5.36 gezeigt. Dazu wurden nur die Tiefenprofile aus den intakten Probenbereichen verglichen. Da unterschiedlich dicke Kontaminationsschichten bestimmt wurden, wurden die Profile der Probe S4\_8 so verschoben, dass die beiden Grenzflächen der oberen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht jeweils übereinander liegen. Es ist gut zu erkennen, dass die nahezu abrupten Grenzflächen der ungetemperten Probe sich durch die Temperung bei 800 °C nahezu symmetrisch durchmischen. Damit ist das bestimmte Diffusionsverhalten mit dem erweiterten Modell in sehr guter Übereinstimmung zur Arbeit von Lan *et al.* [14], die ihre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{HfO}_2$ -Nanolaminatschichten auch für 40 s bei 800 °C getempert haben.

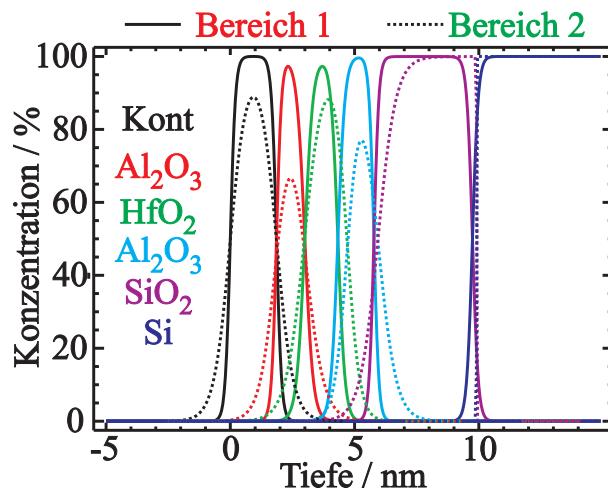


Abbildung 5.35: Bestimmte Tiefenprofile auf der bei 800 °C getemperten Probe S4 in den zwei Teilbereichen.

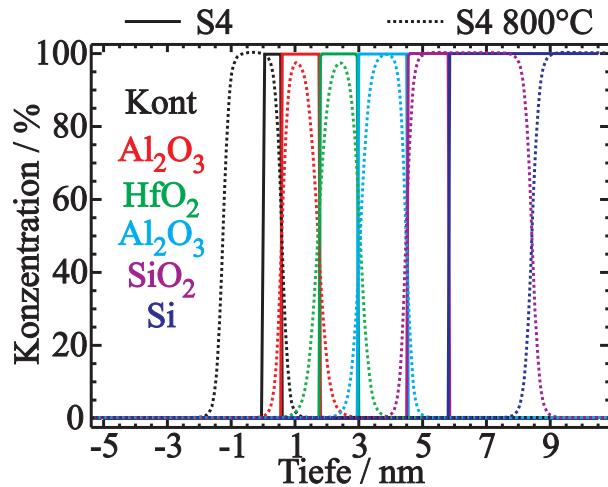


Abbildung 5.36: Vergleich der bestimmten Tiefenprofile auf Probe S4 zu den Profilen der bei 800 °C getemperten Probe S4 (gepunktete Profile). Es werden jeweils die Profile in den intakten Bereichen verglichen.

#### 5.4.5.4 Probe S4 900 °C

Für die bei 900 °C getemperte Probe S4 konnte keine sinnvolle Modellierung bei Einbeziehung der 10 keV-XRR Messung mit SDD erreicht werden. Selbst bei maximal möglichen Freiheitsgraden (verschiedene Durchmischungskoeffizienten, Variationsparameter der optischen Konstanten ohne Begrenzung) konnte keine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen berechneter und experimenteller 10 keV-XRR erreicht werden.

Daraus wird gefolgert, dass die thermisch induzierten zusammen mit den auftretenden zeitlichen Alterungseffekte die Probe soweit verändern, dass das hier verwendete Schichtmodell die Probe nicht mehr ausreichend genau beschreiben kann. Bereits die grafische Auswertung der TEM-Bilder dieser Probe offenbarten massive Diffusion, so dass praktisch nicht mehr von drei

separierten Schichten ausgegangen werden kann (siehe Abb. 5.21, blaue Kurve). Des Weiteren treten bei 900 °C neben den Diffusionsprozessen bereits signifikante Kristallisationsprozesse in den amorphen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und HfO<sub>2</sub>-Schichten auf [211]. Außerdem wurden bei Annealing-Temperaturen im Bereich von 900 °C bis 1000 °C auch signifikante Dekompositionsprozesse und in der Folge starke Diffusion der Metalle bzw. Desorption von Sauerstoff beobachtet [212, 213].

Diffusion von Al ins Si kann bei diesen Temperaturen auch nicht mehr ausgeschlossen werden, so dass die grundsätzliche Modell-Annahme von stöchiometrischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, HfO<sub>2</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Schichten hier wahrscheinlich nicht mehr gegeben ist. Dadurch verändern sich neben den Elementtiefenverteilungen auch die optischen Konstanten derart massiv, dass das zugrunde liegende Modell diese Änderungen nicht mehr erfassen kann. Eine sinnvolle Modellierung dieser thermisch induzierten Prozesse ist folglich nur mit entsprechenden Modellerweiterungen (z.B. nicht-stöchiometrische Zusammensetzungen zulassen, verschiedenartiges Diffusionsverhalten für jedes Material u.ä.) möglich, worauf aufgrund der bereits beobachteten zeitlichen Degradation der Proben hier verzichtet wurde.

#### 5.4.5.5 Probe S5

In Abb. 5.37 sind die Modellierungsergebnisse für Probe S5 dargestellt. Analog zu den Proben S2 und S4 wurde auch hier mit identischem Durchmischungskoeffizienten an jeder Grenzfläche modelliert. Die zugehörigen Tiefenprofile sind in Abb. 5.38 gezeigt. Auch für diese Probe zeigen die Tiefenprofile aus dem intakten Bereich nahezu keine Interdiffusion an den Grenzflächen, während eine starke Durchmischung im degradierten Probenbereich vorliegt. Die Übereinstimmung zwischen den modellierten und den experimentellen Daten ist bis auf die vom Diodendunkelstrom dominierten Bereiche der Reflektometrie bei dieser Probe sehr gut.

Bei dieser Probe ist verglichen mit Probe S4 eine sehr dünne HfO<sub>2</sub>-Schicht zwischen zwei sehr dicken Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten eingebettet. Die auf dieser Probe quantifizierte Massenbelegung für Hafnium entspricht unter Annahme stöchiometrischen HfO<sub>2</sub> genau einer Monolage (nach [214]). Bei Probe S4 sind es im Vergleich dazu rund vier bis fünf Monolagen. Auffällig ist auch, dass die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und modellierten einfallswinkelabhängigen Fluoreszenzkurve für Hafnium bei Probe S5 im Bereich des Maximums mit Abstand am besten ist. Das deutet darauf hin, dass die angenommenen Profilformen zumindest für die HfO<sub>2</sub>-Schichten noch nicht genau stimmen (z.B. weil die Interdiffusion eher asymmetrisch ist) und die Modellierungsroutine die Hf-Tiefenverteilung dadurch nicht exakt nachbilden kann. Infolgedessen werden die tiefenabhängigen optischen Konstanten und damit die beiden Reflektivitäts- und Fluoreszenzkurven nicht richtig modelliert. Bei Probe S5 ist die geringe Menge Hafniumoxid

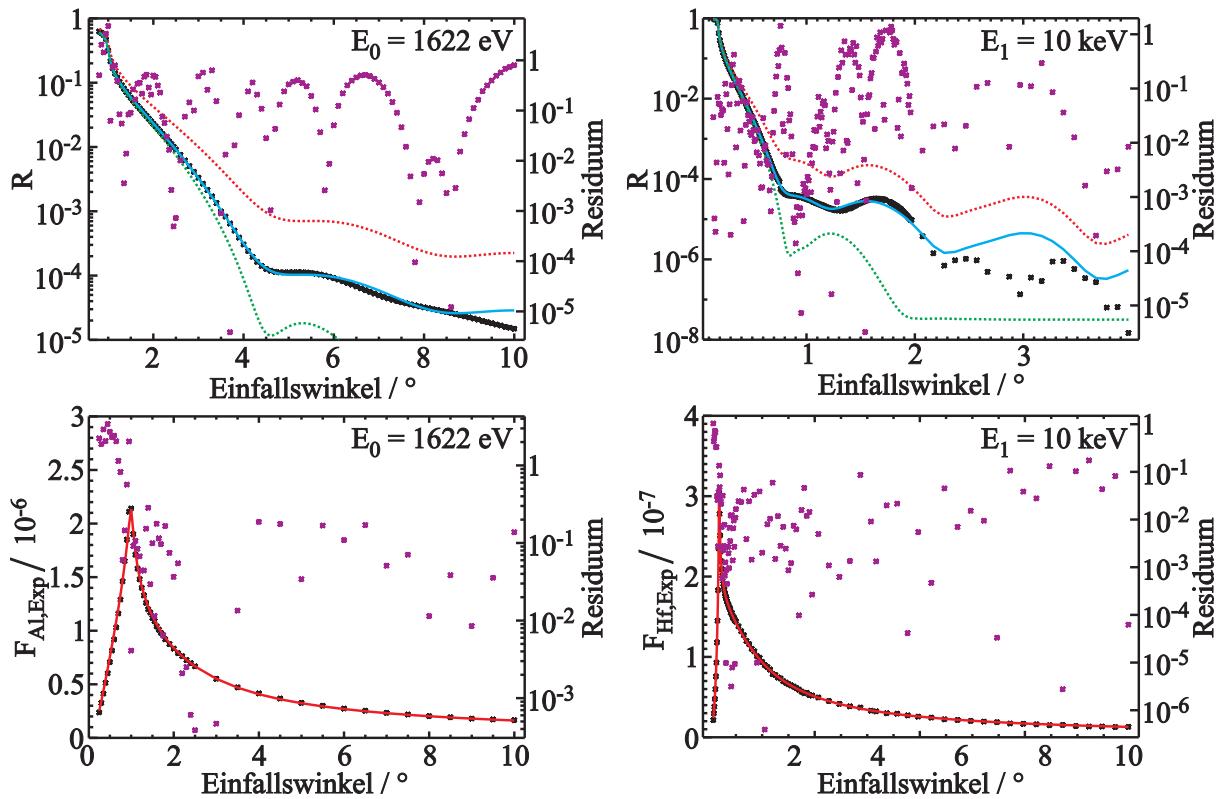


Abbildung 5.37: Modellierungsergebnisse mit erweitertem Modell für Probe S5 (Messdaten in schwarzen Punkten, Modellierung in blau für XRR bzw. rot für GIXRF dargestellt). Die gewichteten Residuen sind in violetten Punkten dargestellt und beziehen sich jeweils auf die rechte y-Achse. Für die 10 keV-XRR Messung sind auch die Beiträge aus dem degradierten (grün) und dem intakten (rot) Probenbereich dargestellt.

zwischen den beiden Aluminiumoxidschichten für das sich ausbildende XSW-Feld nahezu vernachlässigbar, so dass diese Diskrepanzen bei dieser Probe nicht so relevant sind.

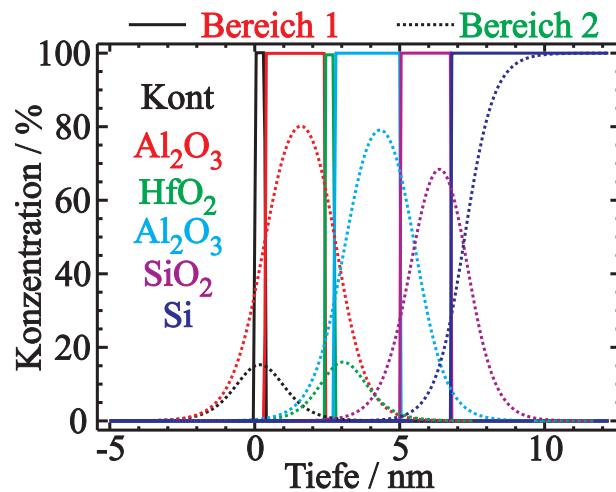


Abbildung 5.38: Bestimmte Tiefenprofile auf Probe S5 in den zwei Teilbereichen.

Ein Teilaспект dieser nicht ausreichend genau berücksichtigten Tiefenprofilformen könnten die

von Adelmann et al. [211] beobachteten schichtdickenabhängigen Durchmischungseigenschaften von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{HfO}_2$ -Nanolaminatstapeln sein. Dort wurden je nach Dicke der  $\text{HfO}_2$ -Schichten verschiedene Diffusionsprozesse beobachtet. Bei sehr dünnen Hafniumoxid-Schichten, was Probe S5 entspricht, tritt Interdiffusion so wie hier angenommen auf. Bei dickeren  $\text{HfO}_2$ -Schichten kristallisieren diese in eine Phase, die kein  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufnimmt und Interdiffusion dadurch unterdrückt. Zwar treten diese Kristallisations- und Interdiffusionsprozesse erst bei höheren Temperaturen auf, aber möglicherweise verursacht die hier beobachte zeitabhängige Degradation der Proben ähnliche Effekte, so dass in der Folge die angenommenen Tiefenprofilformen bei den Proben mit dickeren  $\text{HfO}_2$ -Schichten nicht mehr ausreichend sind. Durch eine Modellierung mit einer komplexeren Profilform könnte diese Vermutung validiert und die Abweichungen ggf. reduziert werden.

#### 5.4.5.6 Vergleich mit konventioneller Modellierung

Es konnte bereits demonstriert werden, dass die hier vorgestellte kombinierte Modellierungsroutine nicht in der Lage ist die XRR-Messungen bei 10 keV, die mit dem SDD als Detektor aufgenommen wurden, vollständig nachzubilden. Das liegt, wie bereits diskutiert, einerseits an der zeitlichen Degradation der Proben, die durch das zugrunde liegende Modell nicht vollständig erfasst werden kann. Andererseits kommen bei der mit 900 °C getemperten Probe verschiedene Diffusions- und Kristallisationsprozesse zum Tragen, welche die Probe so gravierend verändern, dass das vorliegende Modell nicht mehr anwendbar ist.

Trotzdem können die 10 keV XRR-Messungen genutzt werden, um den Vorteil der hier entwickelten und vorgestellten kombinierten Methodik aus referenzprobenfreier GIXRF und XRR zu demonstrieren. Die durch die Quantifizierbarkeit der Massenbelegungen, eingeführten Parameterrelationen schränken die Freiheitsgrade der Modellierung soweit ein, dass Abweichungen zwischen dem angenommenen und dem realen Probenmodell nicht einfach kompensiert werden können. Durch die Degradation und die Temperung verhalten sich die Proben anders als durch das Modell angenommen und es können keine oder nicht alle Bereiche der experimentellen Daten modelliert werden (siehe Abb. 5.16, bzw. Abschn. 5.4.5.4). Anders ausgedrückt sieht man daran also relativ schnell, dass, obwohl z.B. die Massenbelegungen zeitlich konstant sind, sich trotzdem etwas an den Proben verändert und kann ggf. das Modell so wie in dieser Arbeit geschehen weiter anpassen.

Verwendet man jedoch den bisher üblichen konventionellen Ansatz zur Modellierung der GIXRF-XRR Messungen, erhält man z.B. die in Abb. 5.39 gezeigten Modellierungen für die gemessenen Reflektivitäten bei 10 keV von der Probe S4 und der, bei 900 °C getemperten Probe S4. Im Gegensatz zur hier eingeführten Kopplung zwischen Schichtdicken und -dichten über die Mas-

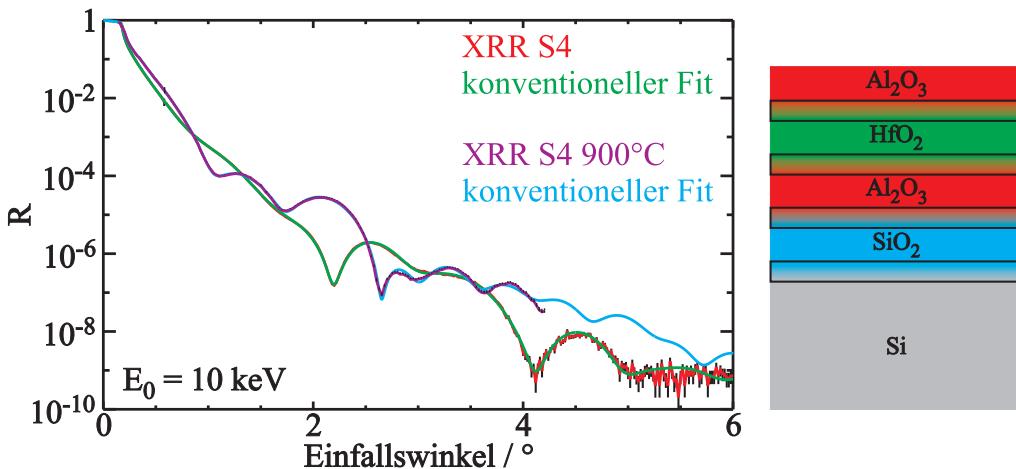


Abbildung 5.39: Modellierung der gemessenen Reflektivitäten bei 10 keV von den Proben S4 und der, bei 900 °C getemperten Probe S4 mit der konventionellen Herangehensweise und dem rechts dargestellten Schichtmodell.

senbelegung sind bei der konventionellen Modellierung die Dicke, die Dichte und die Rauigkeit jeder Schicht freie und unabhängige Modellparameter. Effekte an den Schichtgrenzflächen, wie z.B. Interdiffusion o.ä. werden durch zusätzliche Mischschichten mit weiteren freien Dicken, Dichten und Rauigkeiten versucht zu berücksichtigen. Ein entsprechender Schichtstapel für die Nanolaminatproben würde also so wie in Abb. 5.39 dargestellt aussehen. Dieser bietet natürlich deutlich mehr Freiheitsgrade, da z.B. die Dicke und Dichte unabhängig voneinander variiert werden können. Allerdings führt das u.U. zu physikalisch falschen Ergebnissen bzw. zu deutlich erhöhten Unsicherheiten.

Tabelle 5.12: Darstellung der berechneten Massenbelegungen  $\frac{m_{Fit}}{F_0}$  für Al, Hf und O aus den konventionell modellierten Schichtdicken und -dichten aus Abb. 5.39 (im linken Teil) und Vergleich zu den mit referenzprobenfreier GIXRF quantifizierten Werten  $\frac{m_{Quant}}{F_0}$  (siehe Abschn. 5.4.1).

Massenbel. konv. Mod. $\frac{m_{Fit}}{F_0}$ ng/mm <sup>2</sup>	S4		S4 900 °C		$\frac{m_{Fit}}{F_0} / \frac{m_{Quant}}{F_0}$	Verhältnisse	
	S4	S4 900 °C	S4	S4 900 °C		S4	S4 900 °C
Al	7.1	8.0	Al	1.44	1.62		
Hf	10.2	10.0	Hf	0.88	0.92		
O	8.1	20.4	O	0.97	1.83		

Als Ergebnis einer solchen konventionellen Modellierung lassen sich trotz der zeitlichen Degradation deutlich bessere Übereinstimmungen zwischen Modell und Experiment erzielen als mit der referenzprobenfreien GIXRF-XRR-Methodik (vergleiche Abb. 5.39 und Abb. 5.32). Nutzt man dann aber die auf diese Weise modellierten Dicken und Dichten um die daraus resultierenden Massenbelegungen für Al, Hf und O zu berechnen und vergleicht diese mit den referenzprobenfrei quantifizierten Werten aus den Tab. 5.7, 5.8 und 5.9 erhält man signifikante

Abweichungen. Die entsprechenden Werte sind in Tab. 5.12 zusammengefasst. Die modellierten Kurven bilden die experimentellen zwar nahezu perfekt nach, aber da die zugehörigen Massenbelegungen massiv abweichen, so ist dies nur aufgrund der vielen Freiheitsgrade möglich und stellt kein zuverlässiges Ergebnis dar.

Es wäre somit also keineswegs sichergestellt, dass die zeitliche Degradation der Proben bei dieser Art der Datenmodellierung auffällt. Auch wenn die hier vorgestellte kombinierte Methodik aus referenzprobenfreier GIXRF und XRR aufgrund eines nicht exakt passenden Modells nicht in der Lage ist die experimentellen Daten in vollem Umfang zu beschreiben, so ist sie dennoch besser als die konventionelle Methodik, da sie nicht durch zu viele Freiheitsgrade ein ungenaues oder falsches Modell maskiert und als Folge falsche Ergebnisse liefert.

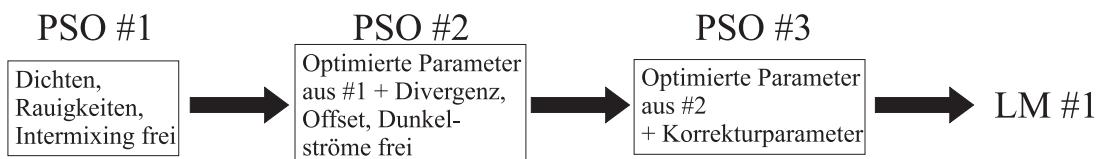
#### 5.4.6 Konvergenzverhalten der Modellierung

Bei der hier vorgestellten gleichzeitigen Modellierung von Reflektivitäts- und GIXRF-Messungen bei jeweils zwei Photonenenergien ist es recht schwierig ein stabiles Konvergenzverhalten zu erreichen. Bei der Verwendung des weit verbreiteten Levenberg-Marquardt Algorithmus (siehe Abschn. 5.3.6.1) findet die Modellierung bei den hier verwendeten Startwerten (tabellierte Werte für Dichten, optische Konstanten, quantifizierte Schichtdicken) nicht zuverlässig in das globale Minimum. Eine Verbesserung kann erreicht werden, indem abwechselnd die Strukturparameter des Schichtstapels (Dichten, Rauigkeit, Intermixing) und die Variationsparameter für die tabellierten optischen Konstanten optimiert werden, anstatt alle Parameter gleichzeitig variieren zu lassen. Zusätzlich wird diese iterative Optimierung mehrfach wiederholt. Aber auch dann ist eine Konvergenz in das globale Minimum nicht in jedem Fall gegeben. Die Hauptursache dafür ist das unterschiedliche Einflussvermögen der verschiedenen Modellparameter. So können z.B. die Offsets der Einfallsinkelachsen und die Variationsfaktoren der optischen Konstanten für Silizium im Zusammenspiel mit den anderen Parametern das Konvergenzverhalten negativ beeinflussen.

Das Konvergenzverhalten könnte verbessert werden, indem die Levenberg-Marquardt-Optimierung mit verschiedenen zufälligen Startparametersätzen wiederholt wird. Allerdings wurde hier wegen des dafür notwendigen hohen Rechenaufwands auf eine Untersuchung des Konvergenzverhaltens in Abhängigkeit der Startparameter verzichtet und stattdessen mit dem sogenannten Particle-Swarm Algorithmus (PSO, siehe Abschn. 5.3.6.2) gearbeitet. Dieser, zur Klasse der evolutionären Optimierungsalgorithmen gehörende Algorithmus, variiert die Parameter jedes Partikels durch ein Zusammenspiel aus Partikel-eigenem und globalem Optimum. Eine zufällige Variation der Startparameter ist durch die Verwendung des PSO gegeben, da zu Beginn jedes Partikels im Schwarm mit zufälligen Startwerten ausgestattet wird.

Leider führt auch die Verwendung des PSO-Algorithmus nicht in jedem Fall zu einem zufriedenstellenden Konvergenzverhalten. Trotz verschiedener implementierter Erweiterungen (Berücksichtigung des zweitbesten globalen Minimums [196], Form des Geschwindigkeitsupdates [197]) lässt sich auch mit dem PSO nur eine geringfügige Verbesserung des Konvergenzverhaltens erreichen. Daher wurden die hier gezeigten Modellierungen durch eine Sequenz mehrerer PSO-Durchläufe in Kombination mit einer Levenberg-Marquardt-Optimierung ausgehend von den PSO-optimierten Modellparametern erreicht. Dazu wurden zwei verschiedene Herangehensweisen getestet, die schematisch in Abb. 5.40 dargestellt sind.

Variante A



Variante B

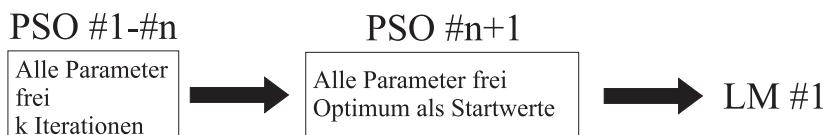


Abbildung 5.40: Schematische Darstellung der zwei verschiedenen verwendeten Modellierungsserien.

In der Variante A wird zunächst eine PSO-Optimierung durchgeführt, in der nur die relevanten Dichten, die Rauigkeit und die Intermixingkoeffizienten optimiert werden. Alle anderen Parameter bleiben fest bei ihren Startwerten. Der dadurch bestimmte Parametersatz wird dann in einer zweiten PSO-Optimierung als Startwert genutzt und zusammen mit den experimentellen Korrekturparametern (Strahldivergenzen, Winkeloffsets, Dunkelströme) weiter optimiert. Danach wird noch eine PSO-Optimierung gestartet, die zusätzlich auch noch die Variationsparameter für die quantifizierten Massenbelegungen und die tabellierten optischen Konstanten anpassen kann. Am Ende wird mit dem PSO-optimierten Parametersatz eine Levenberg-Marquardt Optimierung gestartet.

In der Variante B wird eine PSO-Optimierung aller relevanter Modellparameter durchgeführt, die nach k-Iterationen neu gestartet wird. Dabei werden auch die Informationen zum individuellen und globalen Minimum der einzelnen Partikel gelöscht, so dass es einem Neustart des PSO-Algorithmus gleichzusetzen ist. In der Regel wird das sieben Mal mit jeweils 750 Iterationen durchgeführt. Danach wird der Parametersatz mit dem kleinsten  $\chi^2$  aller n einzelnen PSOs als Startwert für einen weiteren Durchlauf genutzt. Dieser sucht mit deutlich mehr Iterationen in dieser Richtung weiter und versucht das  $\chi^2$  zu reduzieren. Am Schluss wird auch in dieser Variante eine Levenberg-Marquardt Optimierung durchgeführt.

Ein starker Einfluss auf das Konvergenzverhalten innerhalb der vorgestellten Modellierung wird durch die Wichtung der verschiedenen experimentellen Daten ausgeübt. Aufgrund der kombinierten Modellierung von XRR- und GIXRF-Daten kommt der Wichtung hier besondere Bedeutung zu (siehe auch Abschn. 5.3.7) und Änderungen an ihr haben einen großen Einfluss auf das Konvergenzverhalten. So ist zum Beispiel der Beitrag der relativen Unsicherheit des Raumwinkels der Detektion bisher vernachlässigt, was aber bei sehr kleinen Einfallswinkeln nicht ausreichend genau zu sein scheint (siehe z.B. Abb. 5.27 und Diskussion dazu). Des Weiteren ist der Dunkelstrombeitrag zum gemessenen XRR Signal aufgrund der Verwendung einer großflächigen Photodiode als Detektor ggf. noch nicht ausreichend implementiert. Bisher wird von einem konstanten, einfallswinkelunabhängigen Beitrag zum Dunkelstrom von der Photodiode ausgegangen. Allerdings detektiert die  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  große Diode auch von der Probe stammende Fluoreszenzstrahlung, was einen einfallswinkelabhängigen Beitrag zur Folge hat.

Durch dedizierte Experimente zur Validierung und genaueren Untersuchung des Verhaltens des Raumwinkels bei sehr kleinen Einfallswinkeln und der Verwendung einer Spaltdiode (Reduktion der Detektorfläche und damit des Beitrags von Fluoreszenzstrahlung zum Dunkelstrom) oder gar eines SDD Detektors (Möglichkeit der energetischen Unterscheidung von Fehllichtanteilen) als Detektor für die reflektierte Strahlung ist eine Verbesserung dieser beiden Einflussgrößen zu erwarten.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass das generelle Konvergenzverhalten ohne die festgestellte zeitliche Degradation der Proben sicherlich besser wäre. Zum einen kann diese Veränderung der lokalen Zusammensetzung auch bei simultaner Modellierung nicht mit höchster Genauigkeit berücksichtigt werden. Sowohl die nanoskaligen lokalen Strukturveränderungen als auch der Einfluss der vermuteten veränderten chemischen Zusammensetzung und die daraus resultierende Änderung der optischen Konstanten könnte nur durch eine drastische Erhöhung der freien Parameter modelliert werden, worauf hier verzichtet wurde. Zum anderen ist aufgrund der immer vorhandenen zeitlichen Differenz zwischen den Experimenten bei 1622 eV und 10 keV (verschiedene Strahlrohre erforderlich) nicht auszuschließen, dass die Degradation des Nanolaminat-Schichtstapels weiter voran schreitet. Für eine abschließende Beurteilung des Konvergenzverhaltens der hier entwickelten kombinierten Modellierung sollte daher ein neues und stabileres Probensystem, z.B. durch eine zusätzliche möglichst inerte Deckschicht genutzt werden.

#### **5.4.7 Verbesserungsmöglichkeiten**

Unabhängig vom Einfluss der zeitlichen Degradation, können weitere Verbesserungen der hier vorgestellten kombinierten Modellierung von Reflektometrie und referenzprobenfreier GIXRF

in verschiedenen Richtungen erfolgen. Einerseits können Erweiterungen am verwendeten PSO-Algorithmus zur weiteren Verbesserung der Konvergenz implementiert werden. Verschiedene Ansätze, z.B. zur Behandlung der Bewegungsgeschwindigkeiten der Partikel [215] oder zu einer Modifikation der Umsetzung der Partikel für die nächste Iteration [216,217] sind in der Literatur zu finden und könnten in den bestehenden Algorithmus implementiert werden.

Eine weitere naheliegende Verbesserung der hier vorgestellten Methode wäre die vollständige Implementierung der einfallswinkelabhängigen Fluoreszenzzählrate des Sauerstoffs in die Modellierung. Bisher wird nur die referenzprobenfrei quantifizierte Massenbelegung das Sauerstoffs genutzt, um aus den entsprechenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{HfO}_2$ -Dicken und der Massenbelegung eine resultierende  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke zu berechnen. Der einfallswinkelabhängige Verlauf der Sauerstofffluoreszenzintensität, ggf. sogar aufgenommen bei einer dritten Anregungsenergie, würde noch mehr Informationen einbringen und dadurch die Modellierung weiter stabilisieren. Da diese Erweiterung den Rechenaufwand jedoch weiter erhöhen würde, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit darauf verzichtet.

Zusätzlich könnte mit sogenannten resonanten XRR Messungen [218,219] die Empfindlichkeit für einzelne Elemente und deren Verteilung erhöht werden. Dabei wird die Photonenenergie der einfallenden Strahlung so gewählt, dass sie in der Nahkanten-Feinstruktur des interessierenden Elementes liegt. Dadurch kann der optische Kontrast zwischen den verschiedenen Schichten z.T. drastisch erhöht werden. Allerdings müssten die optischen Konstanten des resonant angeregten Elementes für diese Photonenenergie dann separat bestimmt werden, da die tabellierten Daten die Feinstruktur an den Absorptionskanten zumeist nicht adäquat berücksichtigen.

Durch eine isolierte Bestimmung verschiedener experimenteller Parameter, wie z.B. der Strahldivergenzen oder z.B. der optischen Konstanten der beteiligten Materialien bei den verwendeten Photonenenergien, würde einer weitere Einschränkung der entsprechenden Freiheitsgrade bzw. sogar einer Fixierung der entsprechenden Parameter während der Modellierung erlauben. Dadurch könnten die noch immer vorhandenen Abhängigkeiten, z.B. zwischen Winkeloffset und den optischen Konstanten des Substrats weiter reduziert werden, wodurch ein positiver Einfluss auf das Konvergenzverhalten erwartet werden kann.

Zur Validierung der Tiefenprofile, die mit der hier entwickelten referenzprobenfreien GIXRF-XRR Methodik bestimmt werden wären neben der klassischen TEM auch weitere Verfahren geeignet. Ein sehr interessante Methodik wäre z.B. eine Kombination aus TEM und der Röntgenfluoreszenzanalyse [220]. Um die hierfür notwendige Ortsauflösung im Bereich weniger Angström zu erreichen und trotzdem Fluoreszenzsignale ausreichender Intensität detektieren zu können, ist allerdings ein deutlich erhöhter instrumenteller Aufwand erforderlich [221].

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Eine zerstörungsfreie und zuverlässige tiefenabhängige Charakterisierung von nanoskaligen Schichtsystemen stellt eine große Herausforderung für die Analytik dar. Insbesondere sogenannte Nanolaminat-Schichtstapel, bei denen es sich um hoch-orientierte Schichtstapel verschiedener Materialien mit Einzelschichtdicken im Bereich weniger Monolagen handelt, müssen Parameter wie die Grenzschichtdurchmischung, die Rauigkeiten und die Schichtdicken möglichst genau bekannt sein, da die gewünschten Eigenschaften bzw. Funktionalitäten sehr stark von diesen Parametern abhängen [14, 176, 177].

Neben den etablierten Messverfahren zur metrologischen Überwachung derartiger Parameter, wie den mikroskopischen Verfahren (TEM, u.a.) eignet sich auch die Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Einfall für die tiefenabhängige Charakterisierung von Nanoschichten oder auch Ionenimplantationsprofilen im Nanometerbereich [105, 222]. Bei diesem Verfahren wird das sich an flachen Grenzflächen ausbildende stehende Wellenfeld als nanoskaliger Tiefensensor verwendet und durch Variation des Einfallswinkels der anregenden Strahlung entstehen charakteristische Verläufe für die emittierte Fluoreszenzstrahlungsintensität des interessierenden Elementes. Durch eine geeignete Modellierung kann daraus die Tiefenverteilung gewonnen werden.

Aufgrund der großen methodischen Ähnlichkeit zur Röntgenreflektometrie (beide Verfahren basieren auf einer Variation des Einfallswinkels und der tiefenabhängigen Änderung der Elektronendichte bzw. des optischen Kontrastes) ist eine Verknüpfung beider Verfahren naheliegend und bereits mehrfach angewendet worden [26–38]. Üblicherweise werden dabei die Dicken, die Dichten (zur Anpassung der optischen Konstanten) und die Rauigkeiten jeder Schicht als Modellparameter benutzt um die GIXRF- und die XRR-Messung zu modellieren. Zusätzlich werden dabei häufig weitere Interfaceschichten eingeführt, um die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment zu verbessern. In der Folge entstehen sehr gut reproduzierte experimentelle Daten, wobei aber hinsichtlich der Zuverlässigkeit der erzielten Ergebnisse aufgrund der sehr vielen Freiheitsgrade i.d.R. Fragen offen bleiben.

In dieser Arbeit wurde ein kombinierter Ansatz aus Röntgenreflektometrie und der, bei der PTB etablierten referenzprobenfreien GIXRF [41, 105, 106] entwickelt, angewandt und validiert. Dadurch kann eine Beziehung zwischen der Massenbelegung  $\frac{m}{F_i}$  eines Elementes und der entsprechenden Schichtdicke  $d$  und Dichte  $\rho$  hergestellt werden. Durch den Einsatz wohlbekannter Synchrotronstrahlung, kalibrierter Instrumentierung [39, 84] und der Kenntnis der atomaren

Fundamentalparameter kann die Massenbelegung als Produkt aus Dicke und Dichte hier direkt bestimmt werden und zur Reduzierung der Freiheitsgrade des Modells genutzt werden.

Den größtmöglichen Vorteil aus dieser Verknüpfung von Dichte, Dicke und Massenbelegung kann man ziehen, wenn man die Massenbelegung mit einer experimentellen Unsicherheit von wenigen Prozent quantifizieren kann. Da für die meisten zu untersuchenden Nanoschichtsysteme nicht in ausreichendem Maße hinreichend ähnliche und gut bekannte Referenzmaterialien zur Verfügung stehen, ist das praktisch nur durch den Einsatz des referenzprobenfreien Ansatzes als physikalische Rückführung möglich. Hierbei stellt die Unsicherheit der verwendeten atomaren Fundamentalparameter den limitierenden Faktor dar. Für die, in dieser Arbeit verwendeten Modellsysteme aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{HfO}_2$ -Schichten wurden die relevanten atomaren Fundamentalparameter in dedizierten Experimenten mit zum Teil deutlich reduzierten Unsicherheiten neu bestimmt [75, 127, 223]. Am Beispiel des Sauerstoffs, konnte durch die Neubestimmung der Fluoreszenzausbeute der K-Schale die experimentelle Unsicherheit des Massenbelegung von rund 30 % auf etwa 7 % reduziert werden.

Mit Hilfe der experimentell bestimmten atomare Fundamentalparameter konnten die Massenbelegungen mit geringen Unsicherheiten bestimmt und der entwickelte kombinierte Ansatz aus referenzprobenfreier GIXRF und XRR erfolgreich auf die hier betrachteten Nanolaminat-Schichtstapel aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{HfO}_2$ -Schichten angewendet werden. Verschiedene Schichtfolgen wurden mit ALD abgeschieden und untersucht. Um dediziert eine Interdiffusion an den Grenzflächen zu erzeugen, wurden außerdem getemperte Proben hergestellt. Durch die gemeinsame Modellierung von jeweils einer XRR- und einer GIXRF Messung bei 1622 eV und 10 keV konnten Elementtiefenprofile bestimmt werden. Aufgrund einer mit der Zeit voranschreitenden und lateral recht inhomogenen Degradation der Proben, musste eine Erweiterung des zugrunde liegenden Schichtmodells durch eine Unterteilung in zwei verschiedenartige Bereiche, die beide zum gemessenen Signal beitragen, implementiert werden.

Für die ungetemperten Proben konnten Tiefenprofile bestimmt werden, die praktisch keine Interdiffusion an den Grenzflächen zwischen den Schichten aufweisen. Das stimmt gut mit anderen vergleichbaren Studien überein [14, 209] und konnte auch durch TEM-Messungen an den hier verwendeten Proben verifiziert werden. Die Tiefenprofile auf der bei 800 °C getemperten Probe zeigen eine sehr symmetrische Interdiffusion, was ebenfalls gut mit vergleichbaren Untersuchungen übereinstimmt [14, 211]. Die auf der bei 900 °C getemperten Probe gemessenen GIXRF- und XRR-Kurven konnten mit dem implementierten Schichtmodell nicht erfolgreich modelliert werden. Die Veränderungen am Schichtstapel aufgrund der thermischen Behandlung und der auftretenden zeitlichen Degradation sind bei dieser Probe derart massiv, dass das hier entwickelte Modell sich durchmischender aber diskreter Schichten nicht mehr der Realität entspricht.

Im Vergleich mit der konventionellen Methode zur GIXRF-XRR Modellierung, bietet der hier neu entwickelte kombinierte Ansatz aus referenzprobenfreier GIXRF und XRR mit der eingeführten Parameterkopplung über die Massendepositionen deutlich verlässlichere Tiefeninformationen. Das konnte am Beispiel der bei 900 °C getemperten Probe indirekt nachgewiesen werden, denn eine Nachbildung der Messungen bei Verwendung des hier vorgestellten Ansatzes ist für diese Probe nicht möglich. Im Gegensatz dazu, liefert eine Modellierung analog zum konventionellen Ansatz (Dicken, Dichten und Rauigkeiten als Modellparameter, zusätzliche Interfaceschichten wenn nötig/sinnvoll), eine nahezu perfekte Nachbildung. Allerdings offenbart ein Vergleich der daraus resultierenden Massenbelegungen ( $\rho d$ ) mit den referenzprobenfrei quantifizierten Daten massive Abweichungen, so dass die gute Nachbildung nur aufgrund der höheren Zahl der Freiheitsgrade erreicht wird, die Ergebnisse jedoch falsch sind. Das für beide Ansätzen verwendete Modell sich durchmischender aber diskreter Schichten entspricht bei dieser Probe aufgrund der hohen Temperatur nicht mehr der Realität [211–213]. Das fällt allerdings nur bei Verwendung des hier entwickelten Ansatzes auf, während es bei der Verwendung der konventionellen Methode durch die falschen Freiheitsgrade maskiert wird.

Die Kombination von referenzprobenfreier Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Einfall und der Röntgenreflektometrie ermöglicht eine deutlich zuverlässigere tiefenabhängige Charakterisierung von Nanoschichtsystemen als es die konventionelle Variante erlaubt. Trotz des hohen experimentellen Aufwandes unter Nutzung kalibrierter Instrumentierung und der Erfordernis von wohl bekannter monochromatischer Synchrotronstrahlung kann diese Methode substantiell zur Forschung und Entwicklung derartiger Schichtsysteme beitragen. Weiterhin sollte es auch möglich sein, die hier entwickelte Methode zu nutzen, um geeignete Referenzproben für ein interessierendes Schichtsystem zu qualifizieren. Damit könnte der Ansatz, die Massenbelegungen zur Reduzierung der Freiheitsgrade zu nutzen auch auf Laborgeräte übertragen werden.

Derartige, mittels referenzprobenfreier GIXRF-XRR wohl charakterisierte Schichtsysteme wären auch für die Entwicklung und Validierung anderer Messverfahren, wie z.B. Atom-Probe Tomographie (APT) sehr vorteilhaft. Die APT ermöglicht sowohl die Identifikation als auch die Lokalisation einzelner Atome, die von einer sehr scharfen Spitze aus einem elektrisch leitenden Material mittels Feldverdampfung abgelöst werden. Die verwendeten Rekonstruktionsalgorithmen zur Errechnung der 3D-Elementverteilung ausgehend von den experimentellen Daten sind allerdings relativ komplex und nehmen in der Regel eine halbkugelförmige Spitze an. Besonders an den Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien ist das nicht zwingend der Fall, so dass derartige Proben die Entwicklung und Überprüfung der Rekonstruktionsalgorithmen substantiell unterstützen kann.



# 7 Anhang

## 7.1 Artefakte energiedispersiver Röntgendetektoren

### 7.1.1 Der Pile-Up Effekt

Wenn zwei oder mehrere Photonen in einem ausreichend geringen Zeitabstand zueinander im Detektormaterial absorbiert werden, kann die Detektorelektronik nicht zwischen den jeweiligen Signalen differenzieren. Die Pulse werden vom Pulsformer addiert und als Ergebnis tritt im Spektrum ein Peak bei der Summenenergie auf. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Pile-Ups kann als Funktion der gezählten Ereignisse in der oder den verursachenden Fluoreszenzlinien im Spektrum beschrieben werden und ist in Gleichung 7.1 dargestellt [224]. Die Zählrate im Pile-Up Peak  $Z_{PileUp}$  ist abhängig vom Produkt aus der quadrierten Zählrate  $Z_{f,i}^2$  der Fluoreszenzlinie  $f$  vom Element  $i$  und des Pile-Up Faktors  $C_{PU}$ . In erster Näherung ist  $C_{PU}$  eine Konstante, die unabhängig von Photonenergie und Eingangszählrate ist [224].

$$Z_{PileUp} = C_{PU} \cdot Z_{f,i}^2 \quad (7.1)$$

### 7.1.2 Der Escape Effekt

Der Escape Effekt [224] entsteht nur beim Nachweis von Photonen, deren Energie größer ist als die Bindungsenergie kernnaher Elektronen im Detektormaterial. Im Falle von Silizium-Drift Detektoren (SDD) sind das die Si-1s bzw. Si-K Elektronen mit einer Bindungsenergie von 1.839keV [59]. Durch die Absorption energiereicherer Photonen können Si-Atome im Detektor durch Photoionisation der kernnahen Elektronen angeregt werden. Diese angeregten Zustände können durch den Röntgenfluoreszenzprozess (siehe Abschn. 2.1) unter Emission eines Si-K $\alpha$  Photons strahlend relaxieren. Je näher die ursprüngliche Absorption des zu detektierenden Photons an der Detektoroberfläche stattfand, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass dieses Si-K $\alpha$  Photon den Detektor verlässt. Dadurch geht dessen Energie verloren und als Resultat entsteht im Spektrum ein zweiter Peak mit der Energie  $E_{esc}$ . Diese ist die Differenz aus der Energie des ursprünglichen Photons  $E_N$  und der Si-K $\alpha$  Photons  $E_{Si-K\alpha}$ .

## 7.2 Unsicherheitsbetrachtung für die Bestimmung von L-Schalen Photoionisationsquerschnitten

Aufgrund der Coster-Kronig Kopplung zwischen den einzelnen L-Unterschalen ist die Berechnung der einzelnen Unterschalenionisationsquerschnitte recht komplex. Außerdem sind die Unsicherheitsbudgets der L<sub>2</sub>-Schale von den Unsicherheiten der L<sub>1</sub>-Schale und die der L<sub>3</sub>-Schale

von beiden anderen abhängig. Exemplarisch ist im folgenden die Unsicherheitsbetrachtung für den Photoionisationswechselwirkungsquerschnitt der L<sub>3</sub>-Schale  $\tau_{L3}(E_0)$  dargestellt.

$$\begin{aligned} \tau_{L3}(E_0) &= \frac{\sin \Psi_{in}}{\Phi_0(E_0) \frac{\Omega}{4\pi}} \left[ \frac{\Phi_{L3}^{MP}(E_0) M_{L3}^{MP}(E_0)}{\omega_{L3}} \right. \\ &\quad \left. - f_{23} \left( \frac{\Phi_{L2}^{MP}(E_0) M_{L2}^{MP}(E_0)}{\omega_{L2}} - f_{12} \frac{\Phi_{L1}^{MP}(E_0) M_{L1}^{MP}(E_0)}{\omega_{L1}} \right) - f_{13} \frac{\Phi_{L1}^{MP}(E_0) M_{L1}^{MP}(E_0)}{\omega_{L1}} \right] \end{aligned} \quad (7.2)$$

$$\tau_{L3}(E_0) = \tau_{L3}^{MP} - f_{23} \tau_{L2} - (f_{13} + f_{12} f_{23}) \tau_{L1} \quad (7.3)$$

$$= \tau_{L3}^{MP} - f_{23} (\tau_{L2}^{MP} - f_{12} \tau_{L1}) - f_{13} \tau_{L1} \quad (7.4)$$

$$= A - f_{23} (B - f_{12} C) - f_{13} C \quad (7.5)$$

Der Photoionisationswechselwirkungsquerschnitt der L<sub>3</sub>-Schale  $\tau_{L3}(E_0)$  wird nach Gl. 7.2 aus den experimentell bestimmten Fluoreszenzintensitäten der L<sub>3</sub>-Schale  $\Phi_{L3}^{MP}(E_0)$ , dem Absorptionskorrekturterm  $M_{L3}^{MP}(E_0)$ , der Fluoreszenzausbeute der L<sub>3</sub> Schale  $\omega_{L3}$  , dem einfallenden Photonenfluss  $\Phi_0(E_0)$  und dem normierten Raumwinkel der Detektion  $\frac{\Omega}{4\pi}$  berechnet. Die durch Coster-Kronig Kopplung enthaltenen Beiträge aus der L<sub>1</sub>- und L<sub>2</sub>-Schale werden analog dazu berechnet und abgezogen (siehe auch Gl. 7.3).

Das Unsicherheitsbudget für  $\tau_{L3}(E_0)$  berechnet sich dann nach Gl. 7.6 aus der Wurzel der Summe der quadrierten Fehlerbeiträge. Die Einzelbeiträge werden dabei nach den Gl. 7.7-7.9 berechnet.

$$\Delta \tau_{L3}(E_0) = \sqrt{\Delta A^2 + ([f_{12}C - B]\Delta f_{23})^2 + (-f_{23}\Delta B)^2 + (f_{23}C\Delta f_{12})^2 + (-C\Delta f_{13})^2 + (-f_{13}\Delta C)^2} \quad (7.6)$$

mit

$$\frac{\Delta A}{A} = \sqrt{\left( \frac{\Delta \Phi_{L3}^{MP}(E_0)}{\Phi_{L3}^{MP}(E_0)} \right)^2 + \left( \frac{\Delta M_{L3}^{MP}(E_0)}{M_{L3}^{MP}(E_0)} \right)^2 + \left( \frac{\Delta \Phi_0(E_0)}{\Phi_0(E_0)} \right)^2 + \left( \frac{\Delta \omega_{L3}}{\omega_{L3}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta \Omega}{\Omega} \right)^2} \quad (7.7)$$

$$\frac{\Delta B}{B} = \sqrt{\left( \frac{\Delta \Phi_{L2}^{MP}(E_0)}{\Phi_{L2}^{MP}(E_0)} \right)^2 + \left( \frac{\Delta M_{L2}^{MP}(E_0)}{M_{L2}^{MP}(E_0)} \right)^2 + \left( \frac{\Delta \Phi_0(E_0)}{\Phi_0(E_0)} \right)^2 + \left( \frac{\Delta \omega_{L2}}{\omega_{L2}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta \Omega}{\Omega} \right)^2} \quad (7.8)$$

$$\frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\Phi_{L1}^{MP}(E_0)}{\Phi_{L1}^{MP}(E_0)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M_{L1}^{MP}(E_0)}{M_{L1}^{MP}(E_0)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\Phi_0(E_0)}{\Phi_0(E_0)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\omega_{L1}}{\omega_{L1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega}\right)^2} \quad (7.9)$$

Die Unsicherheiten der verwendeten experimentell bestimmten Fluoreszenzausbeuten und Coster-Kronig Faktoren sind aus [75]. Deren Berechnung wurde analog zu [121] durchgeführt.

### 7.3 Unsicherheitsbetrachtung zur Sauerstoff-K Fluoreszenzausbeute

Die Unsicherheit der bestimmten Fluoreszenzausbeuten ergibt sich aus der Formel für ihre Berechnung (7.10) mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung aus der Wurzel der aufsummierten quadrierten relativen Unsicherheiten der Einflussgrößen (siehe Formel 7.11).

$$\omega_K = \frac{I_{O,K\alpha} M_{Xi}(E_0, E_{O,K\alpha})}{I_0(E_0) \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon_{Det}(E_{O,K\alpha}) \frac{\tau_s(E_0)\rho d}{\sin\Psi_{in}} T_{O,K\alpha}} \quad (7.10)$$

$$\frac{\Delta\omega_s}{\omega_s} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I_{O,K\alpha}}{I_{O,K\alpha}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M_{Xi}}{M_{Xi}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I_0}{I_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \frac{\Omega}{4\pi}}{\frac{\Omega}{4\pi}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \epsilon_{Det}}{\epsilon_{Det}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \tau_K(E_0)\rho d}{\tau_K(E_0)\rho d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_{O,K\alpha}}{T_{O,K\alpha}}\right)^2} \quad (7.11)$$

Für die Bestimmung des Photoionisationswechselwirkungsquerschnitts (PIW)  $\tau_K(E_0)\rho d$  aus der Transmissionsmessung ergibt sich wegen der Differenz aus gesamtem PIW  $\tau_g(E_0)\rho d$  und dem Beitrag schwächer gebundener Schalen  $\tau_u(E_0)\rho d$  folgender Ausdruck:

$$\Delta\tau_K(E_0)\rho d = \sqrt{[\Delta\tau_g(E_0)\rho d]^2 + [\Delta\tau_u(E_0)\rho d]^2} \quad (7.12)$$

In die Unsicherheit von  $\tau_u(E_0)\rho d$  geht dabei auch die Unsicherheit des aus der Datenbank entnommenen energetischen Verlaufs ein. Aus einer Abschätzung mittels der Werte unterhalb der Sauerstoff-K Kante werden hierfür 5 % angenommen. Die relativen Unsicherheiten für  $\tau_K(E_0)\rho d$  liegen daraus folgend zwischen 1.5 % und 2.75 %.

Die Unsicherheit der Zählrate der Sauerstoff-K $\alpha$  Fluoreszenzstrahlung ergibt sich aus:

$$\frac{\Delta I_{O,K\alpha}}{I_{O,K\alpha}} = \sqrt{\frac{1}{\sqrt{7}} \left(\frac{\Delta I_{ZR,norm}}{I_{ZR,norm}}\right)^2 + \frac{1}{\sqrt{7}} \left(\frac{2I_{PU}}{I_{O,K\alpha}}\right)^2 + (D_{Spek})^2} \quad (7.13)$$

Dabei wird neben der Zählstatistik in der Fluoreszenzlinie  $\frac{\Delta I_{ZR,norm}}{I_{ZR,norm}}$  und einem Unsicherheits-

beitrag durch die Entfaltung anderer spektraler Anteile im Spektrum  $D_{Spek}$  hier auch ein Unsicherheitsbeitrag durch den Pile-Up berücksichtigt. Dabei wird das Verhältnis aus detektierten Pile-Up Ereignisse und Ereignissen in der Sauerstoff-K Linie verwendet. Dadurch skaliert der Beitrag zur Gesamtunsicherheit mit der Pile-Up Intensität, so dass ein intensiver Pile-Up eine große Unsicherheit zur Folge hat. Beide Beiträge skalieren mit dem Faktor  $\sqrt{7}^{-1}$ , da jeweils über 7 verschiedene Anregungsenergien gemittelt wird. Für die in Abschnitt 4.3 vorgestellten Ergebnisse liegt dieser Unsicherheitsbeitrag zwischen 1.5 % für die beiden dünnen Oxid-Folien und 4.5 % für die 500 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Folie. Der Unsicherheitsbeitrag der Entfaltung der Fluoreszenzspektren wird hier aufgrund des großen Einflusses des RRS-Untergrundes auf 3.0 % anstatt der üblichen 1.5 % erhöht.

Tabelle 7.1: Unsicherheitsbeiträge für die Bestimmung der Fluoreszenzausbeute der Sauerstoff K-Schale, nach [76].

Einflussgröße	rel. Unsicherheit
$\Delta M_{Xi}/M_{Xi}$	2.0 %
$\Delta I_0/I_0$	1.0 %
$\Delta \frac{\Omega}{4\pi}/\Delta \frac{\Omega}{4\pi}$	0.7 %
$\Delta \varepsilon_{Det}/\varepsilon_{Det}$	1.5 %
$D_{Spek}$	3.0 %
$\Delta \tau_g(E_0) \rho d / \tau_g(E_0) \rho d$	1.25 %

Zusammen, mit den in Tab. 7.1 dargestellten Unsicherheitsbeträgen und nach Mittelung über die sieben höchsten Anregungsenergien ergeben sich für die vier bestimmten Sauerstoff-K Fluoreszenzausbeuten Gesamtunsicherheiten zwischen 5.0 % und 5.5 %.

## 7.4 Reflektometrieuntersuchungen vom LETI

Direkt nach der Herstellung der Testproben, wurden vom CEA-LETI Reflektometriemessungen mit einem *Bruker D8 Fableine* Instrument auf dem 300 mm Wafer durchgeführt. Als Strahlungsquelle kam dabei eine Cu-K $\alpha$  Röntgenröhre zum Einsatz. Durch Modellierung mit der *Bruker LEPTOS Software* [183] wurden Schichtdicken und -dichten vom CEA-LETI ermittelt [106]. Dabei wurde die Dichte des Si-Substrates beim nominellen Wert von 2.328 g/cm<sup>3</sup> fest gehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 zu finden.

## 7.5 Verwendete tabellierte optische Konstanten

Zur Modellierung der GIXRF- und XRR Messungen werden die optischen Konstanten für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> und Si bei 1622 eV und 10 keV benötigt. In Tab. 7.3 sind die entsprechenden Daten aus der Henke- [57] und der X-raylib-Datenbank [59] für stöchiometrische Schichten mit Standarddichte im Vergleich zueinander dargestellt.

Tabelle 7.2: Modellierungsergebnisse der Reflektometriemessungen vom LETI.

	S01			S02		
	Dicke nm	Dichte $g/cm^3$	Rauigkeit nm	Dicke nm	Dichte $g/cm^3$	Rauigkeit unitnm
<b>Substrat</b>			0.2			0.3
<b>SiO</b>	1.10	2.02	0.39	0.86	1.86	0.41
<b>Erste Schicht</b>	1.28	8.99	0.21	0.74	6.98	0.23
<b>Zweite Schicht</b>	1.82	2.75	0.30	2.78	2.84	0.28
<b>Dritte Schicht</b>				0.65	7.53	0.29
<b>Fitparameter</b>	10			13		
	S03			S04		
	Dicke nm	Dichte $g/cm^3$	Rauigkeit nm	Dicke nm	Dichte $g/cm^3$	Rauigkeit nm
<b>Substrat</b>			0.3			0.2
<b>SiO</b>	1.03	1.90	0.44	1.32	2.20	0.61
<b>Erste Schicht</b>	1.65	10.30	0.30	1.30	3.57	0.28
<b>Zweite Schicht</b>	1.83	3.79	0.31	1.64	9.24	0.18
<b>Dritte Schicht</b>	1.63	10.00	0.25	1.29	3.18	0.46
<b>Vierte Schicht</b>	1.79	3.60	0.22			
<b>Fünfte Schicht</b>	1.75	9.20	0.16			
<b>Dritte Schicht</b>	2.27	3.56	0.24			
<b>Fitparameter</b>	22			13		
	S05					
	Dicke nm	Dichte $g/cm^3$	Rauigkeit nm			
<b>Substrat</b>			0.2			
<b>SiO</b>	1.13	2.08	0.49			
<b>Erste Schicht</b>	2.34	2.97	0.39			
<b>Zweite Schicht</b>	0.70	7.40	0.20			
<b>Dritte Schicht</b>	2.48	2.88	0.46			
<b>Fitparameter</b>	13					

Tabelle 7.3: Vergleich der optische Konstanten für die jeweiligen Schichten aus Henke [57] und X-raylib [59].

	<b>Henke</b>		<b>X-raylib</b>		<b>Abweichung</b>		
	<b>1622 eV</b>	<b>10 keV</b>	<b>1622 eV</b>	<b>10 keV</b>	<b>1622 eV</b>	<b>10 keV</b>	
$\delta$	2.76E-04	8.15E-06	2.78E-04	8.11E-06	-2%	1%	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$\beta$	6.28E-05	6.18E-08	6.03E-05	6.50E-08	5%	-5%	
$\delta$	2.85E-04	1.51E-05	3.58E-04	1.51E-05	-26%	-1%	$\text{HfO}_2$
$\beta$	7.69E-05	1.91E-06	7.44E-05	1.87E-06	4%	2%	
$\delta$	1.64E-04	4.60E-06	1.63E-04	4.59E-06	1%	1%	$\text{SiO}_2$
$\beta$	1.16E-05	3.91E-08	1.16E-05	4.13E-08	1%	-5%	
$\delta$	1.53E-04	4.89E-06	1.51E-04	4.89E-06	2%	1%	$\text{Si}$
$\beta$	6.05E-06	7.38E-08	6.15E-06	7.79E-08	-3%	-6%	

## 7.6 Berechnung der Unsicherheiten für die Wichtungsfunktion

Die Modellierungsroutine versucht die normierten Fluoreszenzzählraten  $ZR_{norm}$  für Al-K $\alpha$  und Hf-L $\alpha$  zu reproduzieren. Diese ergeben sich aus den entfalteten Fluoreszenzereignissen im Spektrum  $ZR$ , die normiert werden auf den einfallenden Photonenfluss  $I_0$  und die Integrationszeit des Spektrums  $LT$  (siehe Gl. 7.14). Für die GIXRF-Messdaten ergibt sich dann die Unsicherheit nach den Gl. 7.15 und 7.16.

$$ZR_{norm} = \frac{ZR}{I_0 LT} \quad (7.14)$$

$$\Delta ZR_{norm} = \sqrt{\left(\left|\frac{\partial ZR_{norm}}{\partial ZR}\right| \Delta ZR\right)^2 + \left(\left|\frac{\partial ZR_{norm}}{\partial I_0}\right| \Delta I_0\right)^2 + \left(\left|\frac{\partial ZR_{norm}}{\partial LT}\right| \Delta LT\right)^2} \quad (7.15)$$

$$\Delta ZR_{norm} = \sqrt{\left(\left|\frac{1}{I_0 LT}\right| \sqrt{ZR}\right)^2 + \left(\left|-\frac{ZR}{I_0^2 LT}\right| \Delta I_0\right)^2 + \left(\left|-\frac{ZR}{I_0 LT^2}\right| \Delta LT\right)^2} \quad (7.16)$$

Die relative Unsicherheit des mit einer kalibrierten Fotodiode bestimmten Photonenfluxes ist dabei 1 % [76]. Die Integrationszeit des Spektrums wird aus den Ereignissen im Nullpeak des Spektrums bestimmt. Die Unsicherheit dabei ist in der Regel vernachlässigbar klein.

Für die XRR-Messdaten ist die Unsicherheitsberechnung etwas komplexer, da der Dunkelstrom der Fotodiode und die Korrektur der Probenüberstrahlung bei kleinen Einfallswinkeln (siehe Abschn. 5.3.2) berücksichtigt werden muss. Der Reflektionsgrad errechnet sich aus der Differenz des Fotostroms des reflektierten Strahls  $I_R$  und des Dunkelstroms der verwendeten Diode  $I_{DC}$  normiert auf den Ringstrom oder ein anderweitig geeignetes Normiersignal  $N_R$ , dividiert durch den normierten Fotostrom der Diode im einfallenden Strahl  $\frac{I_{ref}}{N_{ref}}$  (siehe Gl. 7.17). Bei kleinen Winkeln, wird die Überstrahlung der Probe außerdem durch den Korrekturfaktor  $K(\theta)$

berücksichtigt.

$$R = \frac{(I_R - I_{DC})N_{ref}}{N_R I_{ref}} K(\theta) \quad (7.17)$$

$$\Delta R = \sqrt{\left( \left| \frac{N_{ref}K(\theta)}{N_R I_{ref}} \right| \Delta I_R \right)^2 + \left( \left| -\frac{N_{ref}K(\theta)}{N_R I_{ref}} \right| \Delta I_{DC} \right)^2 + \left( \left| \frac{(I_{DC}-I_R)N_{ref}K(\theta)}{N_R^2 I_{ref}} \right| \Delta N_R \right)^2 + \left( \left| \frac{(I_{DC}-I_R)N_{ref}K(\theta)}{N_R^2 I_{ref}^2} \right| \Delta I_{ref} \right)^2 + \left( \left| \frac{(I_R-I_{DC})K(\theta)}{N_R I_{ref}} \right| \Delta N_{ref} \right)^2 + \left( \left| \frac{(I_R-I_{DC})N_{ref}}{N_R I_{ref}} \right| \Delta K(\theta) \right)^2} \quad (7.18)$$

Die Unsicherheit der XRR-Messdaten ergibt sich dann nach Gl. 7.18, wobei die Beiträge zur Gesamtunsicherheit von  $I_{ref}$ ,  $N_{ref}$  und  $N_R$  (rel. Unsicherheiten von  $10^{-4}\%$  [84] bzw.  $1.4 \cdot 10^{-4}\%$  [225]) praktisch vernachlässigbar sind (siehe auch Abb. 5.14). Die relative Unsicherheit von  $I_R$  beträgt  $10^{-4}\%$  [84], die Unsicherheit der Dunkelstrombestimmung wird mit der Standardabweichung der Werte bei hohen Einfallswinkeln abgeschätzt und die relative Unsicherheit des Korrekturfaktors wird auf 10 % geschätzt.



## 8 Danksagung

Ohne die Hilfsbereitschaft und die tatkräftige Unterstützung der im folgenden erwähnten Menschen wäre die vorgestellte Arbeit nicht in dieser Form zustande gekommen.

Ich bedanke mich daher sehr herzlich bei

- Prof. Dr.-Ing. Christian Boit und Prof. Dr. Birgit Kanngießer von der TU Berlin, sowie Prof. Dr. Thomas Schroeder vom IHP Frankfurt/Oder und Herrn Dr. Burkhard Beckhoff von der PTB für die Unterstützung und Begutachtung meines Promotionsverfahrens.
- Dr. Gerhard Ulm und Dr. Thomas Schurig für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt.
- Dr. Beatrix Pollakowski und Janis Eilbracht für die Bereitstellung der XSW-Berechnungssoftware XSWini und des perfekt optimierten IDL-Interfaces.
- Dr. Blanka Detlefs für die tatkräftige Unterstützung bei den Messungen und zahlreiche intensive Diskussionen zur Auswertung und Modellierung des Experiments.
- Dr. Emanuel Nolot und Helen Grampeix vom CEA-LETI für die Bereitstellung der Nanolaminat-Proben und die durchgeführten Reflektometriemessungen.
- Dr. Michael Kolbe für die großartige Unterstützung bei der Durchsicht dieser Arbeit und die Unterstützung beim Verfassen der zugehörigen Publikationen.
- allen aktuellen und früheren Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe 7.24 (Röntgenspektrometrie), die mich bei der Vorbereitung und der Durchführung der verschiedenen Messzeiten für diese Arbeit immer engagiert unterstützt haben.
- den Mitgliedern AG 7.11 (Röntgenradiometrie) für die Bereitstellung des FCM-Strahlrohres und die Unterstützung bei meinen Experimenten.
- dem Ingenieurs-Team der AG 7.12 (EUV-Radiometrie), für zahlreiche ersparte Spätschichten im Labor.
- Prof. Dr. Michael Mantler und Dr. Matthias Müller für die initiale Diskussionen zu Unterschalenionisationsquerschnitten und die Unterstützung beim Verfassen der dadurch initiierten Publikation.

Abschließen möchte ich mit einem ganz besonderen Dankeschön an meine Eltern Manuela und Werner Hönische, ohne deren langjährige und großartige Unterstützung ich mit Sicherheit nicht bis zu diesem Punkt gekommen wäre. Besonders meinem verstorbenen Vater widme ich daher diese Arbeit.



# Literaturverzeichnis

- [1] Y. Yan, N. Gao, W. Barthlott, *Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces*, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **169**(2), (2011), 80–105, doi: [10.1016/j.cis.2011.08.005](https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.08.005).
- [2] K. Lee, J. Cho, *Roles of nanosize in lithium reactive nanomaterials for lithium ion batteries*, *Nano Today*, **6**(1), (2011), 28–41, doi: [10.1016/j.nantod.2010.11.002](https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.11.002).
- [3] S. Guo, E. Wang, *Noble metal nanomaterials: Controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors*, *Nano Today*, **6**(3), (2011), 240–264, doi: [10.1016/j.nantod.2011.04.007](https://doi.org/10.1016/j.nantod.2011.04.007).
- [4] Q. Zhang, G. Cao, *Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells*, *Nano Today*, **6**(1), (2011), 91–109, doi: [10.1016/j.nantod.2010.12.007](https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.12.007).
- [5] F. Sanchez, K. Sobolev, *Nanotechnology in concrete - A review*, *Construction and Building Materials*, **24**(11), (2010), 2060–2071, doi: [10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014).
- [6] C. Deng, Y. Jiang, R. Cheng, F. Meng, Z. Zhong, *Biodegradable polymeric micelles for targeted and controlled anticancer drug delivery: Promises, progress and prospects*, *Nanotoday*, **7**(5), (2012), 467–480, doi: [10.1016/j.nantod.2012.08.005](https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.005).
- [7] R. Cheng, F. Meng, C. Deng, Z. Zhong, *Bioresponsive polymeric nanotherapeutics for targeted cancer chemotherapy*, *Nano Today*, **10**(5), (2015), 656–670, doi: [10.1016/j.nantod.2015.09.005](https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.09.005).
- [8] S. Natarajan, M. Agostinelli, S. Akbar, M. Bost, A. Bowonder, V. Chikarmane, S. Chouksey, A. Dasgupta, K. Fischer, Q. Fu, T. Ghani, M. Giles, S. Govindaraju, R. Grover, W. Han, D. Hanken, E. Haralson, M. Haran, M. Heckscher, R. Heussner, P. Jain, R. James, R. Jhaveri, I. Jin, H. Kam, E. Karl, C. Kenyon, M. Liu, Y. Luo, R. Mehandru, S. Morarka, L. Neiberg, P. Packan, A. Paliwal, C. Parker, P. Patel, R. Patel, C. Pelto, L. Pipes, P. Plekhanov, M. Prince, S. Rajamani, J. Sandford, B. Sell, S. Sivakumar, P. Smith, B. Song, K. Tone, T. Troeger, J. Wiedemer, M. Yang, K. Zhang, *A 14nm logic technology featuring 2nd-generation FinFET, air-gapped interconnects, self-aligned double patterning and a 0.0588  $\mu\text{m}^2$  SRAM cell size*, *Electron Devices Meeting (IEDM)*, 2014 IEEE International, (2014), 3.7.1 – 3.7.3, doi: [10.1109/IEDM.2014.7046976](https://doi.org/10.1109/IEDM.2014.7046976).
- [9] S. Datta, *Recent Advances in High Performance CMOS Transistors: From Planar to Non-Planar*, *ECS Interface*, **22**(1), (2013), 41–46.
- [10] R. Clark, *Emerging Applications for High K Materials in VLSI Technology*, *Materials*, **7**, (2014), 2913–2944, doi: [10.3390/ma7042913](https://doi.org/10.3390/ma7042913).
- [11] H. Lee, L. E. Yu, S. W. Ryu, J. W. Han, K. Jeon, D. Y. Jang, K. H. Kim, J. Lee, J. H. Kim, S. Jeon, G. Lee, J. Oh, Y. Park, W. Bae, H. Lee, J. Yang, J. Yoo, S. Kim, Y. K. Choi, *Sub-5nm All-Around Gate FinFET for Ultimate Scaling*, *VLSI Technology*, 2006. Digest of Technical Papers, (2006), 58–59, doi: [10.1109/VLSIT.2006.1705215](https://doi.org/10.1109/VLSIT.2006.1705215).
- [12] C. Fleischmann, S. Sioncke, S. Couet, K. Schouteden, B. Beckhoff, M. Müller, P. Hönicke, M. Kolbe, C. V. Haesendonck, M. Meuris, K. Temst, A. Vantomme, *Towards Passivation of Ge(100) Surfaces by Sulfur Adsorption from a (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S Solution: A Combined NEXAFS, STM and LEED Study*, *J. Electrochem. Soc.*, **158**(5), (2011), H589–H594, doi: [10.1149/1.3566846](https://doi.org/10.1149/1.3566846).
- [13] P. Park, E.-S. Cha, S.-W. Kang, *Interface effect on dielectric constant of HfO<sub>2</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanolaminate films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition*, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, (2007), 232906, doi: [10.1063/1.2746416](https://doi.org/10.1063/1.2746416).
- [14] X. Lan, X. Ou, Y. Cao, S. Tang, C. Gong, B. Xu, Y. Xia, J. Yin, A. Li, F. Yan, Z. Liu, *The effect of*

- thermal treatment induced inter-diffusion at the interfaces on the charge trapping performance of  $HfO_2/Al_2O_3$  nanolaminate-based memory devices*, J. Appl. Phys., **114**, (2013), 044104, doi: [10.1063/1.4816463](https://doi.org/10.1063/1.4816463).
- [15] J. Meyer, P. Görn, F. Bertram, S. Hamwi, T. Winkler, H.-H. Johannes, T. Weimann, P. Hinze, T. Riedl, W. Kowalsky,  *$Al_2O_3/ZrO_2$  Nanolaminates as Ultrahigh Gas-Diffusion Barriers - A Strategy for Reliable Encapsulation of Organic Electronics*, Advanced Materials, **21(18)**, (2009), 1845–1849, doi: [10.1002/adma.200803440](https://doi.org/10.1002/adma.200803440).
- [16] F. Hertlein, S. Kroth, C. Michaelsen, A. Oehr, J. Wiesmann, *Nanoscaled Multilayer Coatings for X-Ray Optics*, Adv. Eng. Mater., **10(7)**, (2008), 686–691, doi: [10.1002/adem.200800062](https://doi.org/10.1002/adem.200800062).
- [17] G. Lee, B.-K. Lai, C. Phatak, R. Katiyar, O. Auciello, *Interface-controlled high dielectric constant  $Al_2O_3/TiO_x$  nanolaminates with low loss and low leakage current density for new generation nanodevices*, J. Appl. Phys., **114(2)**, (2013), 027001, doi: [10.1063/1.4811810](https://doi.org/10.1063/1.4811810).
- [18] L.-G. Wang, X. Qian, Y.-Q. Cao, Z.-Y. Cao, G.-Y. Fang, A.-D. Li, D. Wu, *Excellent resistive switching properties of atomic layer-deposited  $Al_2O_3/HfO_2/Al_2O_3$  trilayer structures for non-volatile memory applications*, Nanoscale Research Letters, **10**, (2015), 135, doi: [10.1186/s11671-015-0846-y](https://doi.org/10.1186/s11671-015-0846-y).
- [19] S. King, H. Simka, D. Herr, H. Akinaga, M. Garner, *Research Updates: The three M's (materials, metrology, and modeling) together pave the path to future nanoelectronic technologies*, APL Materials, **1**, (2013), 040701, doi: [10.1063/1.4822437](https://doi.org/10.1063/1.4822437).
- [20] D. Larson, T. Prosa, D. Perea, K. Inoue, D. Mangelinck, *Atom probe tomography of nanoscale electronic materials*, MRS Bulletin, **41(1)**, (2016), 30–34, doi: [10.1557/mrs.2015.308](https://doi.org/10.1557/mrs.2015.308).
- [21] R. Estivill, M. Juhel, M. Gregoire, A. Grenier, V. Delaye, D. Blavette, *Atomic scale investigation of arsenic segregation in high-k metal gate stacks*, Scripta Materialia, **113**, (2016), 231–235, doi: [10.1016/j.scriptamat.2015.10.034](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.10.034).
- [22] K. Devloo-Casier, K. Ludwig, C. Detavernier, J. Dendooven, *In situ synchrotron based x-ray techniques as monitoring tools for atomic layer deposition*, J. Vac. Sci. Technol. A, **32**, (2014), 010801, doi: [10.1116/1.4851716](https://doi.org/10.1116/1.4851716).
- [23] D. de Boer, A. Leenaers, W. van den Hoogenhof, *Glancing-incidence x-ray analysis of thin-layered materials: A review*, X-Ray Spectrom., **24(3)**, (1995), 91–102, doi: [10.1002/xrs.1300240304](https://doi.org/10.1002/xrs.1300240304).
- [24] K. Stoev, K. Sakurai, *Review on grazing incidence X-ray spectrometry and reflectometry*, Spectrochim. Acta B, **54**, (1999), 41–82.
- [25] D. de Boer, W. van den Hoogenhof, *Total reflection X-ray fluorescence of single and multiple thin-layer samples*, Spectrochim. Acta B, **46(10)**, (1991), 1323–1331, doi: [10.1016/0584-8547\(91\)80181-2](https://doi.org/10.1016/0584-8547(91)80181-2).
- [26] W. van den Hoogenhof, D. de Boer, *Glancing-incidence X-ray analysis*, Spectrochim. Acta B, **48(2)**, (1993), 277–284, doi: [10.1016/0584-8547\(93\)80034-R](https://doi.org/10.1016/0584-8547(93)80034-R).
- [27] A. Leenaers, D. de Boer, *Applications of Glancing Incidence X-Ray Analysis*, X-Ray Spectrom., **26**, (1997), 115–121, doi: [10.1002/\(SICI\)1097-4539\(199705\)26:3<115::AID-XRS219>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4539(199705)26:3<115::AID-XRS219>3.0.CO;2-Y).
- [28] J. Spear, H. Murakami, S. Terada, *Advances in Xray Reflectivity (XRR) and Xray Fluorescence (XRF) Measurements Provide Unique Advantages for Semiconductor Applications*, AIP Conference Proceedings, **683**, (2003), 646–650, doi: [10.1063/1.1622539](https://doi.org/10.1063/1.1622539).
- [29] S. Kim, G. Kioseoglou, S. Huang, Y. Kao, Y. Soo, X. Zhu, K. Wang, *Characterization of nanostructure in  $Si_{1-x}Ge_x$  epilayers using x-ray reflectivity and fluorescence techniques*, J. Appl. Phys., **98**, (2005), 074309, doi: [10.1063/1.2073976](https://doi.org/10.1063/1.2073976).
- [30] M. Tiwari, G. Lodha, K. Sawhney, *Applications of the ‘CATGIXRF’ computer program to the grazing incidence X-ray fluorescence and X-ray reflectivity characterization of thin films and surfaces*, X-Ray Spectrom., **39(2)**, (2010), 127–134, doi: [10.1002/xrs.1215](https://doi.org/10.1002/xrs.1215).
- [31] E. Arac, D. Burn, D. Eastwood, T. Hase, D. Atkinson, *Study of focused-ion-beam-induced structural and compositional modifications in nanoscale bilayer systems by combined gra-*

- zing incidence x ray reflectivity and fluorescence, J. Appl. Phys., **111**, (2012), 044324, doi: [10.1063/1.3689016](https://doi.org/10.1063/1.3689016).
- [32] P. Hönische, Y. Kayser, B. Beckhoff, M. Müller, J. Dousse, J. Hoszowska, S. Nowak, Characterization of ultra shallow aluminum implants in silicon by grazing incidence and grazing emission X-ray fluorescence spectroscopy, J. Anal. At. Spectrom., **27**, (2012), 1432–1438, doi: [10.1039/C2JA10385K](https://doi.org/10.1039/C2JA10385K).
- [33] X. Yang, W. Li, J. Zhu, X. Li, Z. Wang, Structural characterization of multilayer using the analysis combining GIXRF with GIXRR method, Proc. SPIE, **9068**, doi: [10.1117/12.2053960](https://doi.org/10.1117/12.2053960).
- [34] D. Ingerle, M. Schiebl, C. Streli, P. Wobraushek, Combination of grazing incidence x-ray fluorescence with x-ray reflectivity in one table-top spectrometer for improved characterization of thin layer and implants on/in silicon wafers, Rev. Sci. Instrum., **85**, (2014), 083110, doi: [10.1063/1.4893383](https://doi.org/10.1063/1.4893383).
- [35] A. Lesnik, J. Bläsing, J. Hennig, A. Dadgar, A. Krost, Characterization of AlInN/AlN/GaN FET structures using x-ray diffraction, x-ray reflectometry and grazing incidence x-ray fluorescence analysis, J. Phys. D: Appl. Phys., **47(35)**, (2014), 355106, doi: [10.1088/0022-3727/47/35/355106](https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/35/355106).
- [36] G. Das, S. Kane, A. Khooha, A. Singh, M. Tiwari, Simultaneous measurements of X-ray reflectivity and grazing incidence fluorescence at BL-16 beamline of Indus-2, Rev. Sci. Instrum., **86**, (2015), 055102, doi: [10.1063/1.4919557](https://doi.org/10.1063/1.4919557).
- [37] B. Caby, F. Brigidi, D. Ingerle, E. Nolot, G. Pepponi, C. Streli, L. Lutterotti, A. André, G. Rodriguez, P. Gergauda, M. Morales, D. Chateigner, Study of annealing induced inter diffusion in  $In_2O_3/Ag/In_2O_3$  structures by a combined X-ray reflectivity and grazing incidence X-ray fluorescence analysis, Spectrochim. Acta B, **113**, (2015), 132–137, doi: [10.1016/j.sab.2015.09.008](https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.09.008).
- [38] D. Ingerle, G. Pepponi, F. Meirer, P. Wobraushek, C. Streli, JGIXA - A software package for the calculation and fitting of grazing incidence X-ray fluorescence and X-ray reflectivity data for the characterization of nanometer-layers and ultra-shallow-implants, Spectrochim. Acta B, **118**, (2016), 20–28, doi: [10.1016/j.sab.2016.02.010](https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.02.010).
- [39] B. Beckhoff, Reference-free X-ray spectrometry based on metrology using synchrotron radiation, J. Anal. At. Spectrom., **23**, (2008), 845 – 853, doi: [10.1039/b718355k](https://doi.org/10.1039/b718355k).
- [40] M. Mantler, J. Willis, G. Lachance, B. Vrebos, K.-E. Mauser, N. Kawahara, R. Rousseau, P. Brouwer, Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Kap. Quantitative Analysis, Springer Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-28603-5, 2006, S. 309–410, doi: [10.1007/978-3-540-36722-2](https://doi.org/10.1007/978-3-540-36722-2).
- [41] P. Hönische, B. Beckhoff, M. Kolbe, D. Giubertoni, J. van den Berg, G. Pepponi, Depth profile characterization of ultra shallow junction implants, Anal. Bioanal. Chem., **396(8)**, (2010), 2825–2832, doi: [10.1007/s00216-009-3266-y](https://doi.org/10.1007/s00216-009-3266-y).
- [42] M. West, A. Ellis, P. Potts, C. Streli, C. Vanhoofe, P. Wobraushek, 2014 Atomic Spectrometry Update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry, J. Anal. At. Spectrom., **29**, (2014), 1516–1563, doi: [10.1039/c4ja90038c](https://doi.org/10.1039/c4ja90038c).
- [43] M. Mantler, M. Schreiner, X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology, X-Ray Spectrom., **29(1)**, (2000), 3–17, doi: [10.1002/\(SICI\)1097-4539\(200001](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4539(200001).
- [44] J. Kawai, Forensic analysis of arsenic poisoning in Japan by synchrotron radiation X-ray fluorescence, X-Ray Spectrom., **43(1)**, (2013), 2–12, doi: [10.1002/xrs.2462](https://doi.org/10.1002/xrs.2462).
- [45] I. Nakai, S. Furuya, W. Bong, Y. Abe, K. Osaka, T. Matsumoto, M. Itou, A. Ohta, T. Ninomiya, Quantitative analysis of heavy elements and semi-quantitative evaluation of heavy mineral compositions of sediments in Japan for construction of a forensic soil database using synchrotron radiation X-ray analyses, X-Ray Spectrom., **43(1)**, (2013), 38–48, doi: [10.1002/xrs.2496](https://doi.org/10.1002/xrs.2496).
- [46] J. Börjesson, M. Isaksson, S. Mattsson, X-ray fluorescence analysis in medical sciences: a review, Acta Diabetologica, **40(1)**, (2003), 39–44, doi: [10.1007/s00592-003-0024-z](https://doi.org/10.1007/s00592-003-0024-z).
- [47] D. Chettle, X-ray spectroscopy in medicine, X-Ray Spectrom., **37(1)**, (2008), 1–2, doi:

- 10.1002/xrs.1008.
- [48] J. Osán, S. Török, B. Beckhoff, G. Ulm, H. Hwang, C.-U. Ro, C. Abete, R. Fuoco, *Nitrogen and sulfur compounds in coastal Antarctic fine aerosol particles—an insight using non-destructive X-ray microanalytical methods*, Atmospheric Environment, **40**, (2006), 4691–4702, doi: [10.1016/j.atmosenv.2006.04.033](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.04.033).
- [49] D. Coster, R. L. Kronig, *New type of auger effect and its influence on the x-ray spectrum*, Physica, **2**, (1935), 13–24, doi: [10.1016/S0031-8914\(35\)90060-X](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(35)90060-X).
- [50] H. Ebel, R. Svagera, M. Ebel, A. Shaltout, J. Hubbell, *Numerical description of photoelectric absorption coefficients for fundamental parameter programs*, X-Ray Spectrom., **32**, (2003), 442–451, doi: [10.1002/xrs.667](https://doi.org/10.1002/xrs.667).
- [51] G. Zschornack, *Handbook of X-ray data*, Springer-Verlag, 2007.
- [52] J. Sherman, *The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures*, Spectrochim. Acta, **7**, (1955), 283–306, doi: [10.1016/0371-1951\(55\)80041-0](https://doi.org/10.1016/0371-1951(55)80041-0).
- [53] R. Rousseau, J. Willis, A. Duncan, *Practical XRF Calibration Procedures for Major and Trace Elements*, X-Ray Spectrom., **25**(4), (1996), 179–189, doi: [10.1002/\(SICI\)1097-4539\(199607\)25:4<179::AID-XRS162>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4539(199607)25:4<179::AID-XRS162>3.0.CO;2-Y).
- [54] J. de Vries, B. Vrebos, *Handbook of X-ray Spectrometry*, Kap. Quantification of Infinitely Thick Specimens by XRF Analysis, Marcel Dekker, Inc. New York, 2001, S. 341–406.
- [55] C. Oprea, O. Maslov, M. Gustova, A. Belov, P. Szalanski, I. Oprea, *IGAA and XRF methods used in oil contamination research*, Vacuum, **83**, (2009), 162–169, doi: [10.1016/j.vacuum.2009.01.053](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.01.053).
- [56] L. Perring, D. Andrey, *ED-XRF as a Tool for Rapid Minerals Control in Milk-Based Products*, J. Agric. Food Chem., **51**(15), (2003), 4207–4212, doi: [10.1021/jf034158p](https://doi.org/10.1021/jf034158p).
- [57] B. Henke, E. Gullikson, J. Davis, *X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92*, Atom. Data Nucl. Data, **54**(2), (1993), 181–342, doi: [10.1006/adnd.1993.1013](https://doi.org/10.1006/adnd.1993.1013).
- [58] D. Cullen, J. Hubbell, L. Kissel, *EPDL97: the evaluated photo data library*, UCRL-50400-Vol.6-Rev.5, doi: [10.2172/295438](https://doi.org/10.2172/295438).
- [59] T. Schoonjans, A. Brunetti, B. Golosio, M. S. del Rio, V. Solé, C. Ferrero, L. Vincze, *The xraylib library for X-ray–matter interactions. Recent developments*, Spectrochim. Acta B, **66**, (2011), 776 – 784, doi: [10.1016/j.sab.2011.09.011](https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.09.011).
- [60] W. Elam, B. Ravel, J. Sieber, *A new atomic database for X-ray spectroscopic calculations*, Rad. Phys. Chem., **63**, (2002), 121–128, doi: [10.1016/S0969-806X\(01\)00227-4](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00227-4).
- [61] M. Krause, *Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L shells*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **8**(2), (1979), 307–327, doi: [10.1063/1.555594](https://doi.org/10.1063/1.555594).
- [62] M. Krumrey, E. Tegeler, *Self-calibration of semiconductor photodiodes in the soft x-ray region*, Rev. Sci. Instrum., **63**(1), (1992), 797–801, doi: [10.1063/1.1143800](https://doi.org/10.1063/1.1143800).
- [63] A. Gottwald, U. Kroth, M. Krumrey, M. Richter, F. Scholze, G. Ulm, *The PTB high-accuracy spectral responsivity scale in the VUV and x-ray range*, Metrologia, **43**, (2006), 125–, doi: [10.1088/0026-1394/43/2/S25](https://doi.org/10.1088/0026-1394/43/2/S25).
- [64] A. Gottwald, U. Kroth, M. Krumrey, P. Müller, F. Scholze, *Empfängergestützte Radiometrie mit Kryoradiometern und monochromatisierter Synchrotronstrahlung*, PTB Mitteilungen, **124**, (2014), 21–26.
- [65] M. Gerlach, *Entwicklung und Anwendung der Kryoradiometrie mit harter Röntgenstrahlung*, Dissertation, TU Berlin, 2008.
- [66] R. Thornagel, R. Klein, G. Ulm, *The electron storage ring BESSY II as a primary source standard from the visible to the the X-ray range*, Metrologia, **38**(5), (2001), 385–389, doi: [10.1088/0026-1394/38/5/3](https://doi.org/10.1088/0026-1394/38/5/3).
- [67] R. Klein, R. Thornagel, G. Ulm, *Die Elektronenspeicherringe MLS und BESSY II als primäre Strahlernormale*, PTB Mitteilungen, **124**, (2014), 8–15.
- [68] J. Schwinger, *On the Classical Radiation of Accelerated Electrons*, Phys. Rev., **75**, (1949), 1912–

- 1925, doi: [10.1103/PhysRev.75.1912](https://doi.org/10.1103/PhysRev.75.1912).
- [69] F. Scholze, M. Procop, *Measurement of detection efficiency and response functions for an Si(Li) x-ray spectrometer in the range 0.1–5 keV*, X-Ray Spectrom., **30**, (2001), 69–76, doi: [10.1002/xrs.472](https://doi.org/10.1002/xrs.472).
- [70] F. Scholze, M. Procop, *Modelling the response function of energy dispersive X-ray spectrometers with silicon detectors*, X-Ray Spectrom., **38(4)**, (2009), 312–321, doi: [10.1002/xrs.1165](https://doi.org/10.1002/xrs.1165).
- [71] B. Nordfors, *The statistical errors in x-ray absorption measurements*, Ark. Fys., **18**, (1960), 37–47.
- [72] R. M. Martin, L. M. Falicov, *Resonant Raman scattering*, Topics in Applied Physics, **8**, (1983), 79–145, doi: [10.1007/3-540-11913-2\\_3](https://doi.org/10.1007/3-540-11913-2_3).
- [73] M. Müller, B. Beckhoff, G. Ulm, Kanngießer, *Absolute determination of cross sections for resonant Raman scattering on silicon*, Phys. Rev. A, **74**, (2006), 012702, doi: [10.1103/PhysRevA.74.012702](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.74.012702).
- [74] B. Beckhoff, G. Ulm, *Determination of fluorescence yields using monochromized undulator radiation of high spectral purity and well known flux*, Advances in X-Ray Analysis, **44**, (2001), 349–354 (37196).
- [75] M. Kolbe, P. Hönicke, M. Müller, B. Beckhoff, *L-subshell fluorescence yields and Coster-Kronig transition probabilities with a reliable uncertainty budget for selected high- and medium-Z elements*, Phys. Rev. A, **86**, (2012), 042512, doi: [10.1103/PhysRevA.86.042512](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.86.042512).
- [76] M. Kolbe, P. Hönicke, *Reliable determination of fundamental parameters of Zr and Ti for a reliable quantitative X-ray fluorescence analysis*, X-Ray Spectrom., **44(4)**, (2015), 217–220, doi: [10.1002/xrs.2603](https://doi.org/10.1002/xrs.2603).
- [77] M. Müller, B. Beckhoff, R. Fliegauf, B. Kanngießer, *Ni L<sub>III</sub> fluorescence and satellite transition probabilities determined with an alternative methodology for soft-x-ray emission spectrometry*, Phys. Rev. A, **79**, (2009), 032503, doi: [10.1103/PhysRevA.79.032503](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.79.032503).
- [78] T. Hopman, C. Heirwegh, J. L. Campbell, M. Krumrey, F. Scholze, *An accurate determination of the K-shell X-ray fluorescence yield of silicon*, X-Ray Spectrom., **41(3)**, (2012), 164–171, doi: [10.1002/xrs.2378](https://doi.org/10.1002/xrs.2378).
- [79] R. Unterumsberger, *Effiziente hochauflösende Röntgenemissionsspektrometrie mit Synchrotronstrahlung*, Dissertation, TU Berlin, 2014.
- [80] J. Sampaio, T. I. Madeira, J. P. Marques, F. Parente, A. M. Costa, P. Indelicato, J. P. Santos, M.-C. Lépy, Y. Ménesguen, *Approaches for theoretical and experimental determinations of K-shell decay rates and fluorescence yields in Ge*, Phys. Rev. A, **89**, (2014), 012512, doi: [10.1103/PhysRevA.89.012512](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.89.012512).
- [81] Y. Ménesguen, M.-C. Lépy, *Characterization of the Metrology beamline at the SOLEIL synchrotron and application to the determination of mass attenuation coefficients of Ag and Sn in the range  $3.5 \leq E \leq 28$  keV*, X-Ray Spectrom., **40**, (2011), 411–416, doi: [10.1002/xrs.1366](https://doi.org/10.1002/xrs.1366).
- [82] Y. Ménesguen, M. Gerlach, B. Pollakowski, R. Unterumsberger, M. Haschke, B. Beckhoff, M.-C. Lépy, *High accuracy experimental determination of copper and zinc mass attenuation coefficients in the 100 eV to 30 keV photon energy range*, Metrologia, **53(1)**, (2015), 7–17, doi: [10.1088/0026-1394/53/1/7](https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/1/7).
- [83] M. de Jonge, C. Tran, C. Chantler, Z. Barnea, B. Dhal, D. Paterson, E. Kanter, S. Southworth, L. Young, *Measurement of the x-ray mass attenuation coefficient and determination of the imaginary component of the atomic form factor of tin over the energy range of 29–60 keV*, Phys. Rev. A, **75**, (2007), 032702, doi: [10.1103/PhysRevA.75.032702](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.75.032702).
- [84] B. Beckhoff, R. Fliegauf, M. Kolbe, M. Müller, J. Weser, G. Ulm, *Reference-Free Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis of Semiconductor Surfaces with Synchrotron Radiation*, Anal. Chem., **79**, (2007), 7873–7882, doi: [10.1021/ac071236p](https://doi.org/10.1021/ac071236p).
- [85] M. Müller, A. Nutsch, R. Altmann, G. Borionetti, T. Holz, C. Mantler, P. Hönicke, M. Kolbe, B. Beckhoff, *Reliable quantification of inorganic contamination by TXRF*, Solid State Phenomena, **187**, (2012), 291–294, doi: [10.4028/www.scientific.net/SSP.187.291](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.187.291).

- [86] D. de Boer, *Angular dependence of X-ray fluorescence intensities*, X-Ray Spectrom., **18**, (1989), 119–129, doi: [10.1002/xrs.1300180309](https://doi.org/10.1002/xrs.1300180309).
- [87] P. Hönicke, *Methodische Weiterentwicklung der quantitativen Charakterisierung von ultralfachen Implantationsprofilen mit Röntgenspektrometrie unter streifendem Einfall*, Diplomarbeit, TU Berlin, 2010.
- [88] A. Iida, K. Sakurai, A. Yoshinaga, Y. Gohshi, *Grazing Incidence X-ray Fluorescence Analysis*, Nucl. Instrum. Meth. A, **246**, (1986), 736–738, doi: [10.1016/0168-9002\(86\)90182-8](https://doi.org/10.1016/0168-9002(86)90182-8).
- [89] M. Lommel, P. Hönicke, M. Kolbe, M. Müller, F. Reinhardt, P. Möbus, E. Mankel, B. Beckhoff, B. O. Kolbesen, *Preparation and Characterization of Self-Assembled Monolayers on Germanium Surfaces*, Solid State Phenomena, **145-146**, (2009), 169–172, doi: [10.4028/3-908454-03-4](https://doi.org/10.4028/3-908454-03-4).
- [90] M. Brücher, P. Jacob, A. von Bohlen, J. Franzke, C. Sternemann, M. Paulus, R. Hergenröder, *Analysis of the Ion Distribution at a Charged Solid-Liquid Interface Using X-ray Standing Waves*, Langmuir, **26(2)**, (2010), 959–966, doi: [10.1021/la902385d](https://doi.org/10.1021/la902385d).
- [91] B. Pollakowski, B. Beckhoff, F. Reinhardt, S. Braun, P. Gawlitza, *Speciation of deeply buried TiO<sub>x</sub> nanolayers with grazing-incidence x-ray fluorescence combined with a near-edge x-ray absorption fine-structure investigation*, Phys. Rev. B, **77**, (2008), 235408, doi: [10.1103/PhysRevB.77.235408](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235408).
- [92] B. Pollakowski, P. Hoffmann, M. Kosinova, O. Baake, V. Trunova, R. Unterumsberger, W. Ensinger, B. Beckhoff, *Nondestructive and Nonpreparative Chemical Nanometrology of Internal Material Interfaces at Tunable High Information Depths*, Anal. Chem., **85**, (2013), 193–200, doi: [10.1021/ac3024872](https://doi.org/10.1021/ac3024872).
- [93] D. Windt, *IMD—Software for modeling the optical properties of multilayer films*, Comput. Phys., **12(4)**, (1998), 360–370, doi: [10.1063/1.168689](https://doi.org/10.1063/1.168689).
- [94] M. Krämer, A. von Bohlen, C. Sternemann, M. Paulus, R. Hergenröder, *X-ray standing waves: a method for thin layered systems*, J. Anal. At. Spectrom., **21**, (2006), 1136–1142, doi: [10.1039/B607252F](https://doi.org/10.1039/B607252F).
- [95] B. Pollakowski, *Entwicklung und Validierung der Methode GIXRF-NEXAFS zur Analyse von tief vergraben Nanoschichtsystemen*, Dissertation, TU Berlin, 2011.
- [96] L. Parratt, *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*, Phys. Rev., **95(2)**, (1954), 359–369, doi: [10.1103/PhysRev.95.359](https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359).
- [97] M. Yasaka, *X-ray thin-film measurement techniques*, The Rigaku Journal, **26(2)**, (2010), 1–9.
- [98] J. Nielsen, D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics 2nd Ed.*, John Wiley & Sons, 2011, ISBN 978-0-470-97395-0.
- [99] M. Björck, G. Andersson, *GenX: an extensible X-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution*, J. Appl. Cryst., **40**, (2007), 1174–1178, doi: [10.1107/S0021889807045086](https://doi.org/10.1107/S0021889807045086).
- [100] H. Kiessig, *Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten*, Ann. Physik, **402(7)**, (1931), 769–788, doi: [10.1002/andp.19314020702](https://doi.org/10.1002/andp.19314020702).
- [101] J. Wernecke, *When size does matter: Dimensional metrology of nanostructured layers and surfaces using X-rays*, Dissertation, TU Berlin, 2015.
- [102] J. Wernecke, A. Shard, M. Krumrey, *Traceable thickness determination of organic nanolayers by X-ray reflectometry*, Surf. Interface Anal., **46(10-11)**, (2014), 911–914, doi: [10.1002/sia.5371](https://doi.org/10.1002/sia.5371).
- [103] E. Filatova, V. Lukyanov, R. Barchewitz, J.-M. André, M. Idir, P. Stemmler, *Optical constants of amorphous SiO<sub>2</sub> for photons in the range of 60-3000 eV*, J. Phys.: Condens. Matter, **11(16)**, (1999), 3355, doi: [10.1088/0953-8984/11/16/016](https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/16/016).
- [104] S. Terada, H. Furukawa, H. Murakami, K. Nishihagi, *A Grazing Incidence X-ray Fluorescence analysis of the composition of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> (BST), and SrRuO<sub>3</sub> (SRO) stack films*, Adv. X-Ray Anal., **43**, (2000), 504–509.
- [105] M. Müller, P. Hönicke, B. Detlefs, C. Fleischmann, *Characterization of high-k nanolayers by grazing incidence X-ray spectrometry*, Materials, **7(4)**, (2014), 3147–3159, doi: [10.3390/ma7043147](https://doi.org/10.3390/ma7043147).

- 10.3390/ma7043147.
- [106] P. Hönische, B. Detlefs, M. Müller, E. Darlatt, E. Nolot, H. Grampeix, B. Beckhoff, *Reference-free, depth-dependent characterization of nanolayers and gradient systems with advanced grazing incidence X-ray fluorescence analysis*, Physica Status Solidi (A), **212**(3), (2015), 523–528, doi: [10.1002/pssa.201400204](https://doi.org/10.1002/pssa.201400204).
  - [107] J. Tiilikainen, V. Bosund, M. Mattila, T. Hakkarainen, J. Sormunen, H. Lipsanen, *Fitness function and nonunique solutions in x-ray reflectivity curve fitting: crosserror between surface roughness and mass density*, J. Phys. D: Appl. Phys., **40**, (2007), 4259–4263, doi: [10.1088/0022-3727/40/14/023](https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/14/023).
  - [108] B. Beckhoff, A. Gottwald, R. Klein, M. Krumrey, R. Müller, M. Richter, F. Scholze, R. Thornagel, G. Ulm, *A quarter-century of metrology using synchrotron radiation by PTB in Berlin*, Physica Status Solidi (B), **246**, (2009), 1415–1434, doi: [10.1002/pssb.200945162](https://doi.org/10.1002/pssb.200945162).
  - [109] M. Krumrey, G. Gleber, F. Scholze, J. Wernecke, *Synchrotron radiation-based x-ray reflection and scattering techniques for dimensional nanometrology*, Meas. Sci. Technol., **22**, (2011), 094032, doi: [10.1088/0957-0233/22/9/094032](https://doi.org/10.1088/0957-0233/22/9/094032).
  - [110] V. Soltwisch, J. Wernecke, A. Haase, J. Probst, M. Schoengen, F. Scholze, J. Pomplun, S. Burger, M. Krumrey, *Determination of line profile on nanostructured surfaces using EUV and x-ray scattering*, Proc. SPIE, **9235**, (2014), 92351D–92351D–9, doi: [10.1117/12.2066165](https://doi.org/10.1117/12.2066165).
  - [111] R. Klein, G. Brandt, R. Fliegauf, A. Hoehl, R. Müller, R. Thornagel, G. Ulm, M. Abo-Bakr, J. Feikes, M. v. Hartrott, K. Holldack, G. Wüstefeld, *Operation of the Metrology Light Source as a primary radiation source standard*, Phys. Rev. ST Accel. Beams, **11**, (2008), 110701, doi: [10.1103/PhysRevSTAB.11.110701](https://doi.org/10.1103/PhysRevSTAB.11.110701).
  - [112] F. Senf, U. Flechsig, F. Eggenstein, W. Gudat, R. Klein, H. Rabus, G. Ulm, *A plane-grating monochromator beamline for the PTB undulators at BESSY II*, J. Synchrotron Rad., **5**, (1998), 780–782, doi: [10.1107/S0909049597020323](https://doi.org/10.1107/S0909049597020323).
  - [113] B. Beckhoff, R. Fliegauf, G. Ulm, J. Weser, G. Pepponi, C. Streli, P. Wobrauschek, T. Ehmann, L. Fabry, S. Pahlke, B. Kanngießer, W. Malzer, *TXRF Analysis of Low Z Elements, TXRF-NEXAFS Speciation of Organic Contaminants on Silicon Wafer Surfaces Excited by Monochromatized Undulator Radiation*, Solid State Phenomena, **92**, (2003), 165–170, doi: [10.4028/www.scientific.net/SSP.92.165](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.92.165).
  - [114] M. Krumrey, *Design of a Four-Crystal Monochromator Beamline for Radiometry at BESSY II*, Journal of Synchrotron Radiation, **5**(1), (1998), 6–9, doi: [10.1107/S0909049597011825](https://doi.org/10.1107/S0909049597011825).
  - [115] M. Krumrey, G. Ulm, *High-accuracy detector calibration at the PTB four-crystal monochromator beamline*, Nucl. Instrum. Meth. A, **467-468**, (2001), 1175–1178, doi: [10.1016/S0168-9002\(01\)00598-8](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)00598-8).
  - [116] PTB, *Qualitätsmanagement-Dokument Vierkristall-Monochromator-Strahlrohr*, 7.1-QM-S05.
  - [117] W. Görner, M. Hentschel, B. Müller, H. Riesemeier, M. Krumrey, G. Ulm, W. Diete, U. Klein, R. Frahm, *BAMline: the first hard X-ray beamline at BESSY II*, Nucl. Instrum. Meth. A, **467-468**(1), (2001), 703 – 706, doi: [10.1016/S0168-9002\(01\)00466-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)00466-1).
  - [118] A. Rack, S. Zabler, B. Müller, H. Riesemeier, G. Weidemann, A. Lange, J. Goebbel, M. Hentschel, W. Görner, *High resolution synchrotron-based radiography and tomography using hard X-rays at the BAMline (BESSY II)*, Nucl. Inst. Meth. A, **586**(2), (2008), 327–344, doi: [10.1016/j.nima.2007.11.020](https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.11.020).
  - [119] M. Scheer, *Beschleunigerphysik und radiometrische Eigenschaften supraleitender Wellenlängenschieber*, Dissertation, HU Berlin, 2008.
  - [120] B. Beckhoff, R. Fliegauf, J. Weser, G. Ulm, *A Novel Instrumentation for Contamination, Deposition Control on 300 mm Silicon Wafers Employing Synchrotron Radiation Based TXRF, EDXRF Analysis*, Solid State Phenomena, **92**, (2003), 89–92, doi: [10.4028/www.scientific.net/SSP.92.89](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.92.89).
  - [121] M. Müller, *Hochauflösende Röntgenemissionsspektrometrie im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung*, Dissertation, TU Berlin, 2009.

- [122] I. Holfelder, A. Nutsch, P. Hönicke, B. Beckhoff, G. Roeder, P. Petrik, R. Fliegauf, J. Weser, *Complementary Methodologies for Thin Film Characterization in One Tool – a Novel Instrumentation for 450 mm Wafers*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **28(4)**, (2013), 549–557, doi: [10.1039/C3JA30324A](https://doi.org/10.1039/C3JA30324A).
- [123] J. Lubeck, B. Beckhoff, R. Fliegauf, I. Holfelder, P. Hönicke, M. Müller, B. Pollakowski, F. Reinhardt, J. Weser, *A novel instrument for quantitative nanoanalytics involving complementary X-ray methodologies*, *Rev. Sci. Instrum.*, **84**, (2013), 045106, doi: [10.1063/1.4798299](https://doi.org/10.1063/1.4798299).
- [124] M. Kolbe, B. Beckhoff, M. Krumrey, G. Ulm, *Thickness determination for Cu and Ni nanolayers: Comparison of reference-free fundamental-parameter based X-ray fluorescence analysis and X-ray reflectometry*, *Spectrochimica Acta B*, **60**, (2005), 505–510, doi: [10.1016/j.sab.2005.03.018](https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.03.018).
- [125] B. Beckhoff, M. Kolbe, O. Hahn, A. G. Karydas, C. Zarkadas, D. Sokaras, M. Mantler, *Reference-free x-ray fluorescence analysis of an ancient Chinese ceramic*, *X-Ray Spectrom.*, **37**, (2008), 462–465, doi: [10.1002/xrs.1073](https://doi.org/10.1002/xrs.1073).
- [126] R. Unterumsberger, M. Müller, B. Beckhoff, P. Hönicke, B. Pollakowski, S. Bjeoumikhova, *Focusing of Soft X-ray Radiation and Characterization of the Beam Profile enabling X-Ray Emission Spectrometry at Nanolayered Specimens*, *Spectrochim. Acta B*, **78**, (2012), 37–41, doi: [10.1016/j.sab.2012.10.001](https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.10.001).
- [127] P. Hönicke, M. Kolbe, M. Müller, M. Mantler, M. Krämer, B. Beckhoff, *Experimental verification of the individual energy dependencies of the partial L-shell photoionization cross sections of Pd and Mo*, *Phys. Rev. Lett.*, **113(16)**, (2014), 163001, doi: [10.1103/PhysRevLett.113.163001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.163001).
- [128] J. Lubeck, *Charakterisierung und Inbetriebnahme eines neuen Messplatzes zur referenzprobenfreien Nanoanalytik mittels Röntgenspektrometrie*, Diplomarbeit, Technischen Hochschule Wildau (FH), 2011.
- [129] J. Hubbell, P. Trehan, N. Singh, B. Chand, D. Mehta, M. Garg, R. Garg, S. Singh, S. Puri, *A review, bibliography and tabulation of K, L and higher atomic shell X-ray fluorescence yields*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **23(2)**, (1994), 339–364, doi: [10.1063/1.555955](https://doi.org/10.1063/1.555955).
- [130] A. Kahoul, A. Abassi, B. Deghfel, M. Nekkab, *K-shell fluorescence yields for elements with  $6 \leq Z \leq 99$* , *Rad. Phys. Chem.*, **80(3)**, (2011), 369–377, doi: [10.1016/j.radphyschem.2010.11.011](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.11.011).
- [131] T. Papp, *A critical analysis of the experimental L-shell Coster-Kronig and fluorescence yields data*, *X-Ray Spectrom.*, **41(3)**, (2012), 128–132, doi: [10.1002/xrs.2367](https://doi.org/10.1002/xrs.2367).
- [132] S. Puri, D. Mehta, B. Chand, N. Singh, P. N. Trehan, *L shell fluorescence yields and Coster-Kronig transition probabilities for the elements with  $25 < Z < 96$* , *X-Ray Spectrom.*, **22(5)**, (1993), 358–361, doi: [10.1002/xrs.1300220507](https://doi.org/10.1002/xrs.1300220507).
- [133] A. Rani, R. Koshal, S. Chaturvedi, N. Nath, *Photon-excited K X-ray fluorescence cross-section measurements for some low-Z-elements*, *X-Ray Spectrom.*, **17(2)**, (1988), 53–54, doi: [10.1002/xrs.1300170205](https://doi.org/10.1002/xrs.1300170205).
- [134] L. Bailey, J. Swedlund, *X-Ray Fluorescence Yields of Al, Cl, Ar, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Y, and Ag*, *Phys. Rev.*, **158**, (1967), 6–13, doi: [10.1103/PhysRev.158.6](https://doi.org/10.1103/PhysRev.158.6).
- [135] E. McGuire, *K-Shell Auger Transition Rates and Fluorescence Yields for Elements Ar-Xe*, *Phys. Rev. A*, **2**, (1970), 273–278, doi: [10.1103/PhysRevA.2.273](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.2.273).
- [136] M. Krause, C. Nestor, C. Sparks, E. Ricci, *X-ray fluorescence cross sections for K and L X-rays of the elements*, Oak Ridge National Laboratory, **Report No.: ORNL-5399**.
- [137] A. Jablonski, B. Lesiak, L. Zommmer, M. F. Ebel, H. Ebel, Y. Fukuda, Y. Suzuki, S. Tougaard, *Quantitative analysis by XPS using the multiline approach*, *Surf. Interface Anal.*, **21(10)**, (1994), 724–730, doi: [10.1002/sia.740211008](https://doi.org/10.1002/sia.740211008).
- [138] W. McMaster, N. D. Grande, J. Mallett, J. Hubbell, *Compilation of x-ray cross sections UCRL-50174, sections I, II revision 1, III, IV*, *Atom. Data Nucl. Data*, **8(4-6)**, (1970), 443–444, doi: [10.1016/S0092-640X\(70\)80026-2](https://doi.org/10.1016/S0092-640X(70)80026-2).
- [139] B. Sidhu, A. Dhaliwal, K. Mann, K. Kahlon, *EDXRF technique: An alternative methodology for*

- measuring  $L_{III}$  subshell absorption edge jump factor and jump ratio of some high Z elements, Rad. Phys. Chem., **80**(6), (2011), 688–691, doi: [10.1016/j.radphyschem.2011.02.008](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.02.008).
- [140] E. Cengiz, N. Saritas, *Determination of  $L_{III}$  subshell absorption jump ratio and jump factor of wolfram*, Rad. Phys. Chem., **97**, (2014), 142–146, doi: [10.1016/j.radphyschem.2013.11.010](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.11.010).
- [141] J. Inczedy, T. Lengyel, A. Ure, A. Gelencsér, A. Hulanicki, *Compendium of Analytical Nomenclature - definitive rules*, Blackwell Science, 1998, ISBN 0-632-05127-2.
- [142] G. Rakavy, A. Ron, *Atomic Photoeffect in the Range  $E=1$ -2000 keV*, Phys. Rev., **159**, (1967), 50–56, doi: [10.1103/PhysRev.159.50](https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.50).
- [143] J. Scofield, *Theoretical photoionisation cross sections from 1 to 1500 keV*, UCRL-51326, doi: [10.2172/4545040](https://doi.org/10.2172/4545040).
- [144] M. Trzhaskovskaya, V. Nefedov, V. Yarzhemsky, *Photoelectron angular distribution parameters for elements  $Z=1$  to  $Z=54$  in the photo electron energy range 100 eV to 5000 eV*, Atom. Data Nucl. Data, **77**, (2001), 97–159, doi: [10.1006/adnd.2000.0849](https://doi.org/10.1006/adnd.2000.0849).
- [145] M. Trzhaskovskaya, V. Nefedov, V. Yarzhemsky, *Photoelectron angular distribution parameters for elements  $Z=55$  to  $Z=100$  in the photo electron energy range 100 eV to 5000 eV*, Atom. Data Nucl. Data, **82**, (2002), 257–311, doi: [10.1006/adnd.2002.0886](https://doi.org/10.1006/adnd.2002.0886).
- [146] L. Sabbatucci, F. Salvat, *Theory and calculation of the atomic photoeffect*, Radiat. Phys. Chem., **121**, (2015), 122–140, doi: [10.1016/j.radphyschem.2015.10.021](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.10.021).
- [147] K. Mann, K. Kahlon, H. Aulakh, N. Singh, R. Mittal, K. Allawadhi, B. Sood, *Determination of L-shell X-ray production cross-sections in holmium by 10-40 keV photons*, Pramana - J. Phys., **37**(3), (1991), 293–302, doi: [10.1007/BF02847483](https://doi.org/10.1007/BF02847483).
- [148] K. Mann, N. Singh, R. Mittal, B. Sood, K. Allawadhi,  *$L_I$ ,  $L\alpha$ ,  $L\beta$  and  $L\gamma$  X-Ray Production Cross-Sections in Elements  $57 \leq Z \leq 92$  by 8-50 keV Photons*, X-Ray Spectrom., **23**(5), (1994), 208–217, doi: [10.1002/xrs.1300230505](https://doi.org/10.1002/xrs.1300230505).
- [149] C. Kunz, S. Thiess, B. Cowie, T.-L. Lee, J. Zegenhagen, *Outer sub-shell photoabsorption cross-sections determined by X-ray photoelectron spectroscopy up to 14.5 keV*, Nucl. Inst. Meth. A, **547**, (2005), 73–86, doi: [10.1016/j.nima.2005.05.014](https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.05.014).
- [150] M. Gorgoi, F. Schäfers, S. Svensson, N. Mårtensson, *Relative sub-shell photoionization cross-sections of nickel metal determined by hard X-ray high kinetic energy photoemission*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., **190**(B), (2013), 153–158, doi: [10.1016/j.elspec.2013.01.004](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2013.01.004).
- [151] M. Chen, B. Crasemann, H. Mark, *Widths and fluorescence yields of atomic L-shell vacancy states*, Phys. Rev. A, **24**, (1981), 177, doi: [10.1103/PhysRevA.24.177](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.24.177).
- [152] W. Cao, J. Hoszowska, J.-C. Dousse, Y. Kayser, M. Kavčič, M. Žitnik, K. Bučar, A. Mihelič, J. Szlachetko, K. Ślabkowska, *L-subshell Coster-Kronig yields of palladium determined via synchrotron-radiation-based high-resolution x-ray spectroscopy*, Phys. Rev. A, **80**, (2009), 012512, doi: [10.1103/PhysRevA.80.012512](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.80.012512).
- [153] P. Caussin, *Comparing Existing Mac Tables – Hints To Possible Developments*, Powder Diffraction, **28**(2), (2013), 90–94, doi: [10.1017/S0885715613000250](https://doi.org/10.1017/S0885715613000250).
- [154] H. Tawara, K. Harrison, F. D. Heer, *X-ray emission cross sections and fluorescence yields for light atoms and molecules by electron impact*, Physica, **63**(2), (1973), 351–367, doi: [10.1016/0031-8914\(73\)90321-2](https://doi.org/10.1016/0031-8914(73)90321-2).
- [155] B. Andreas, Y. Azuma, G. Bartl, P. Becker, H. Bettin, M. Borys, I. Busch, M. Gray, P. Fuchs, K. Fujii, H. Fujimoto, E. Kessler, M. Krumrey, U. Kuettgens, N. Kuramoto, G. Mana, P. Manson, E. Massa, S. Mizushima, A. Nicolaus, A. Picard, A. Pramann, O. Rienitz, D. Schiel, S. Valkiers, A. Waseda, *Determination of the Avogadro Constant by Counting the Atoms in a 28Si Crystal*, Phys. Rev. Lett., **106**, (2011), 030801, doi: [10.1103/PhysRevLett.106.030801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.030801).
- [156] I. Busch, Y. Azuma, H. Bettin, L. Cibik, P. Fuchs, K. Fujii, M. Krumrey, U. Kuettgens, N. Kuramoto, S. Mizushima, *Surface layer determination for the Si spheres of the Avogadro project*, Metrologia, **48**, (2011), S62–S82, doi: [10.1088/0026-1394/48/2/S10](https://doi.org/10.1088/0026-1394/48/2/S10).
- [157] A. Konstantinov, V. Perepelkin, T. Sazonova, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser., **28**, (1964), 103.
- [158] W. Bambynek, B. Crasemann, R. Fink, H.-U. Freund, H. Mark, C. Swift, R. Price, P. V. Rao, *X-ray*

- Fluorescence Yields, Auger and Coster-Kronig Transition Probabilities*, Rev. Mod. Phys., **44(4)**, (1972), 716–813, doi: [10.1103/RevModPhys.44.716](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.44.716).
- [159] D. Schmidt, *Nanolaminates - Bioinspired and beyond*, Materials Letters, **108**, (2013), 328–335, doi: [10.1016/j.matlet.2013.07.004](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.07.004).
- [160] J. Azadmanjiri, C. Berndt, J. Wang, A. Kapoor, V. Srivastava, C. Wen, *A review on hybrid nanolaminate materials synthesized by deposition techniques for energy storage applications*, J. Mater. Chem. A, **2**, (2014), 3695–3708, doi: [10.1039/C3TA14034B](https://doi.org/10.1039/C3TA14034B).
- [161] M. Sarikaya, I. Aksay, *Structure, Cellular Synthesis and Assembly of Biopolymers*, Bd. 19, Kap. Nacre of Abalone Shell: a Natural Multifunctional Nanolaminated Ceramic-Polymer Composite Material, Springer, ISBN 978-3-540-47207-0, 1992, S. 1–26, doi: [10.1007/978-3-540-47207-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-540-47207-0_1).
- [162] P. Yashar, W. Sproul, *Nanometer scale multilayered hard coatings*, Vacuum, **55(3-4)**, (1999), 179–190, doi: [10.1016/S0042-207X\(99\)00148-7](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00148-7).
- [163] J. Alvarez-Quintana, L. Peralba-Garcia, J. Lábár, J. Rodríguez-Viejo, *Ultra-Low Thermal Conductivity in Nanoscale Layered Oxides*, Journal of Heat Transfer, **132(3)**, (2010), 032402, doi: [10.1115/1.4000052](https://doi.org/10.1115/1.4000052).
- [164] N. Gabriel, J. Talghader, *Thermal conductivity and refractive index of hafnia-alumina nanolaminates*, J. Appl. Phys., **110**, (2011), 043526, doi: [10.1063/1.3626462](https://doi.org/10.1063/1.3626462).
- [165] E. Louis, A. Yakshin, T. Tsarfati, F. Bijkerk, *Nanometer interface and materials control for multilayer EUV-optical applications*, Progress in Surface Science, **86(11-12)**, (2011), 255–294, doi: [10.1016/j.progsurf.2011.08.001](https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2011.08.001).
- [166] D. Heidary, C. Randall, *Evaluation of Atomic Layer Deposition coating as gas barrier against hydrogen gas and humidity*, Scripta Materialia, **107**, (2015), 30–33, doi: [10.1016/j.scriptamat.2015.05.013](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.05.013).
- [167] D. Fryauf, A. Phillips, N. Kobayashi, *Corrosion barriers for silver-based telescope mirrors: comparative study of plasma-enhanced atomic layer deposition and reactive evaporation of aluminum oxide*, J. Astron. Telesc. Instrum. Syst., **1(4)**, (2015), 044002, doi: [10.1117/1.JATIS.1.4.044002](https://doi.org/10.1117/1.JATIS.1.4.044002).
- [168] J. McPherson, J. Kim, A. Shanware, H. Mogul, J. Rodrigues, *Trends in the ultimate breakdown strength of high dielectric-constant materials*, IEEE Trans. Electron Devices, **50**, (2003), 1771–1778, doi: [10.1109/TED.2003.815141](https://doi.org/10.1109/TED.2003.815141).
- [169] M. Balog, M. Schieber, M. Michman, S. Patai, *Chemical vapor deposition and characterization of  $HfO_2$  films from organo-hafnium compounds*, Thin Solid Films, **41(3)**, (1977), 247–259, doi: [10.1016/0040-6090\(77\)90312-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90312-1).
- [170] K. Hubbard, D. Schlom, *Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon*, J. Mater. Res., **11**, (1996), 2757, doi: [10.1557/JMR.1996.0350](https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0350).
- [171] G. Wilk, R. Wallace, J. Anthony, *High- $\kappa$  gate dielectrics: Current status and materials properties considerations*, J. Appl. Phys., **89**, (2001), 5243, doi: [10.1063/1.1361065](https://doi.org/10.1063/1.1361065).
- [172] M.-H. Cho, Y. Roh, C. Whang, K. Jeong, H. Choi, S. Nam, D.-H. Ko, J. Lee, N. Lee, K. Fujihara, *Dielectric characteristics of  $Al_2O_3$ - $HfO_2$  nanolaminates on Si(100)*, Appl. Phys. Lett., **81**, (2002), 1071, doi: [10.1063/1.1499223](https://doi.org/10.1063/1.1499223).
- [173] P. Ye, B. Yang, K. K. Ng, J. Bude, G. Wilk, S. Halder, J. Hwang, *GaN metal-oxide-semiconductor high-electron-mobility-transistor with atomic layer deposited  $Al_2O_3$  as gate dielectric*, Appl. Phys. Lett., **86**, (2005), 063501, doi: [10.1063/1.1861122](https://doi.org/10.1063/1.1861122).
- [174] D. Cao, X. Cheng, L. Zheng, D. Xu, Z. Wang, C. Xia, L. Shen, Y. Yu, D. Shen, *Low-temperature plasma-enhanced atomic layer deposition of  $HfO_2$ / $Al_2O_3$  nanolaminate structure on Si*, J. Vac. Sci. Technol. B, **33**, (2015), 01A101, doi: [10.1116/1.4895010](https://doi.org/10.1116/1.4895010).
- [175] M. Leskelä, M. Ritala, *Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures*, Thin Solid Films, **409(1)**, (2002), 138–146, doi: [10.1016/S0040-6090\(02\)00117-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00117-7).
- [176] W. Li, Z. Chen, R. Premnath, B. Kabijs, O. Auciello, *Controllable giant dielectric constant in  $AlOx/TiOy$  nanolaminates*, J. Appl. Phys., **110**, (2011), 024106, doi: [10.1063/1.3603002](https://doi.org/10.1063/1.3603002).

- [177] I. Iatsunskyi, E. Coy, R. Viter, G. Nowaczyk, M. Jancelewicz, I. Baleviciute, K. Załęski, S. Jurga, *Study on Structural, Mechanical, and Optical Properties of  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  Nanolaminates Prepared by Atomic Layer Deposition*, *J. Phys. Chem. C*, **119**(35), (2015), 20591–20599, doi: [10.1021/acs.jpcc.5b06745](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06745).
- [178] L. Salmi, E. Puukilainen, M. Vehkämäki, M. Heikkilä, M. Ritala, *Atomic Layer Deposition of  $Ta_2O_5$ /Polyimide Nanolaminates*, *Chem. Vap. Deposition*, **15**(7-9), (2009), 221–226, doi: [10.1002/cvde.200906770](https://doi.org/10.1002/cvde.200906770).
- [179] S. Sintonen, S. Ali, O. E. Ylivaara, R. Puurunen, H. Lipsanen, *X-ray reflectivity characterization of atomic layer deposition  $Al_2O_3$ / $TiO_2$  nanolaminates with ultrathin bilayers*, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **32**, (2014), 01A111, doi: [10.1116/1.4833556](https://doi.org/10.1116/1.4833556).
- [180] A. Chaaya, R. Viter, I. Baleviciute, M. Bechelany, A. Ramanavicius, Z. Gertnere, D. Erts, V. Smyntyna, P. Miele, *Tuning Optical Properties of  $Al_2O_3$ / $ZnO$  Nanolaminates Synthesized by Atomic Layer Deposition*, *J. Phys. Chem. C*, **118**(7), (2014), 3811–3819, doi: [10.1021/jp411970w](https://doi.org/10.1021/jp411970w).
- [181] M. Krumrey, M. Hoffmann, G. Ulm, K. Hasche, P. Thomsen-Schmidt, *Thickness determination for  $SiO_2$  films on Si by X-ray reflectometry at the Si K edge*, *Thin Solid Films*, **459**(1-2), (2004), 241–244, doi: [10.1016/j.tsf.2003.12.100](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.12.100).
- [182] D. Fuchs, M. Krumrey, P. Müller, F. Scholze, G. Ulm, *High precision soft x-ray reflectometer*, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, (1995), 2248–2250, doi: [10.1063/1.1145720](https://doi.org/10.1063/1.1145720).
- [183] A. Ulyanenkov, *LEPTOS: a universal software for x-ray reflectivity and diffraction*, *Proc. SPIE*, **5536**, (2004), 1–15, doi: [10.1117/12.563302](https://doi.org/10.1117/12.563302).
- [184] M. Jerman, Z. Qiao, D. Mergel, *Refractive index of thin films of  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ , and  $HfO_2$  as a function of the films' mass density*, *Appl. Optics*, **44**(15), (2005), 3006–3012, doi: [10.1364/AO.44.003006](https://doi.org/10.1364/AO.44.003006).
- [185] K. Kukli, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, M. Leskelä, *Atomic Layer Deposition of Hafnium Dioxide Films from Hafnium Tetrakis(ethylmethyleamide) and Water*, *Chem. Vap. Deposition*, **8**(5), (2002), 199–204, doi: [10.1002/1521-3862\(20020903\)8:5<199::AID-CVDE199>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3862(20020903)8:5<199::AID-CVDE199>3.0.CO;2-U).
- [186] P. Premkumar, A. Delabie, L. Rodriguez, A. Moussa, C. Adelmann, *Roughness evolution during the atomic layer deposition of metal oxides*, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **31**, (2013), 061501, doi: [10.1116/1.4812707](https://doi.org/10.1116/1.4812707).
- [187] P. Grunthaner, M. Hecht, F. Grunthaner, N. Johnson, *The localization and crystallographic dependence of Si suboxide species at the  $SiO_2$ /Si interface*, *J. Appl. Phys.*, **61**(2), (1987), 629–638, doi: [10.1063/1.338215](https://doi.org/10.1063/1.338215).
- [188] K.-O. Ng, D. Vanderbilt, *Structure and oxidation kinetics of the  $Si(100)$ - $SiO_2$  interface*, *Phys. Rev. B*, **59**, (1999), 10132, doi: [10.1103/PhysRevB.59.10132](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.10132).
- [189] J. Pujol, *The solution of nonlinear inverse problems and the Levenberg-Marquardt method*, *Geophysics*, **72**(4), (2007), W1–W16, doi: [10.1190/1.2732552](https://doi.org/10.1190/1.2732552).
- [190] Y. Kayser, *Synchrotron radiation based high-resolution grazing emission X-ray fluorescence*, Dissertation, University of Fribourg, Dep. of Physics, 2011.
- [191] M. Transtrum, J. Sethna, *Improvements to the Levenberg-Marquardt algorithm for nonlinear least-squares minimization*, ArXiv e-prints.
- [192] C. Markwardt, *Non-linear Least Squares Fitting in IDL with MPFIT*, *Proc. ADASS XVIII, ASP Conf. Ser.*, **411**, (2009), 251–255.
- [193] J. Kennedy, R. Eberhart, *Particle Swarm Optimization*, Proceedings of IEEE International Conference on Neural Networks IV, (1995), 1942–1948, doi: [10.1109/ICNN.1995.488968](https://doi.org/10.1109/ICNN.1995.488968).
- [194] R. Poli, J. Kennedy, T. Blackwell, *Particle swarm optimization*, *Swarm Intelligence*, **1**(1), (2007), 33–57, doi: [10.1007/s11721-007-0002-0](https://doi.org/10.1007/s11721-007-0002-0).
- [195] R. Dimeo, R. Azuah, L. Kneller, Y. Qiu, P. W. Tregenna-Piggott, C. Brown, J. D. Copley, *DAVE: A Comprehensive Software Suite for the Reduction, Visualization, and Analysis of Low Energy Neutron Spectroscopic Data*, *Journal of Research of NIST*, **114**(6), (2009), 341–358, doi: [10.6028/jres.114.003](https://doi.org/10.6028/jres.114.003).

- 10.6028/jres.114.025.
- [196] Y.-B. Shin, E. Kita, *Effect of Second Best Particle Information for Particle Swarm Optimization*, Procedia Computer Science, **24**, (2013), 76–83, doi: [10.1016/j.procs.2013.10.029](https://doi.org/10.1016/j.procs.2013.10.029).
  - [197] A. Carlisle, G. Dozier, *An off-the-shelf PSO*, Proceedings of the Workshop on Particle Swarm Optimization, (2001), 1–6.
  - [198] N. Miyata, M. Ichikawa, T. Nabatame, T. Horikawa, A. Toriumi, *Thermal Stability of a Thin HfO<sub>2</sub>/Ultrathin SiO<sub>2</sub>/Si Structure: Interfacial Si Oxidation and Silicidation*, Japanese Journal of Applied Physics, **42(2)**, (2003), L138–L140, doi: [10.1143/JJAP.42.L138](https://doi.org/10.1143/JJAP.42.L138).
  - [199] H. Shimizu, K. Kita, K. Kyuno, A. Toriumi, *Kinetic Model of Si Oxidation at HfO<sub>2</sub>/Si Interface with Post Deposition Annealing*, Japanese Journal of Applied Physics, **44(8)**, (2005), 6131–6135, doi: [10.1143/JJAP.44.6131](https://doi.org/10.1143/JJAP.44.6131).
  - [200] S. Ferrari, M. Fanciulli, *Diffusion Reaction of Oxygen in HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si Stacks*, J. Phys. Chem. B, **110 (30)**, (2006), 14905–14910, doi: [10.1021/jp061788w](https://doi.org/10.1021/jp061788w).
  - [201] Z. Han, M. Vehkämäki, M. Leskelä, M. Ritala, *Combining focused ion beam and atomic layer deposition in nanostructure fabrication*, Nanotechnology, **25(11)**, (2014), 115302, doi: [10.1088/0957-4484/25/11/115302](https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/11/115302).
  - [202] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, R. Puurunen, *Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends*, Journal of Applied Physics, **113**, (2013), 021301, doi: [10.1063/1.4757907](https://doi.org/10.1063/1.4757907).
  - [203] I. Emmer, Z. Hájek, P. Řepa, *Surface adsorption of water vapor on hydrated layers of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Surface Science, **162(1-3)**, (1985), 303–309, doi: [10.1016/0039-6028\(85\)90912-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90912-4).
  - [204] Z. Chen, M.-C. Jin, C. Zhen, G.-H. Chen, *Properties of Modified Anodic-Spark-Deposited Alumina Porous Ceramic Films as Humidity Sensors*, J. Am. Ceram. Soc., **74(6)**, (1991), 1325–1330, doi: [10.1111/j.1151-2916.1991.tb04106.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04106.x).
  - [205] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Series in Surface Sciences, Bd. 25, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992, ISBN 978-3-642-08113-2, doi: [10.1007/978-3-662-02853-7](https://doi.org/10.1007/978-3-662-02853-7).
  - [206] D. Cabaret, C. Brouder, *Origin of the pre-edge structure at the Al K-edge: The role of atomic vibrations*, Journal of Physics: Conference Series, **190(1)**, (2009), 012003, doi: [10.1088/1742-6596/190/1/012003](https://doi.org/10.1088/1742-6596/190/1/012003).
  - [207] Y. Hu, R. Xu, J. Dynes, R. Blyth, G. Yu, L. Kozak, P. Huang, *Coordination nature of aluminum (oxy)hydroxides formed under the influence of tannic acid studied by X-ray absorption spectroscopy*, Geochim. Cosmochim. Acta, **72(8)**, (2008), 1959–1969, doi: [10.1016/j.gca.2008.02.002](https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.02.002).
  - [208] C. Senemaud, M. Lima, *X-ray photoabsorption in metallic aluminium, polycrystalline and amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, J. Phys. Chem. Solids, **37(1)**, (1976), 83–87, doi: [10.1016/0022-3697\(76\)90185-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(76)90185-2).
  - [209] M. Knez, *Diffusion phenomena in atomic layer deposition*, Semicond. Sci. Technol., **27**, (2012), 074001, doi: [10.1088/0268-1242/27/7/074001](https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/7/074001).
  - [210] T. Eggert, *Die spektrale Antwort von Silizium-Röntgendetektoren*, Dissertation, Technische Universität München, 2004.
  - [211] C. Adelmann, J. Kesters, K. Opsomer, C. Detavernier, J. Kittl, S. V. Elshocht, *Interdiffusion and crystallization in HfO<sub>2</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) superlattices*, Appl. Phys. Lett., **95(9)**, (2009), 091911, doi: [10.1063/1.3223616](https://doi.org/10.1063/1.3223616).
  - [212] L. Miotti, C. Driemeier, F. Tatsch, C. Radtke, I. Baumvol, *Metal transport and loss in ultrathin hafnium aluminate films on silicon studied by low, medium, and high energy ion beam analyses*, Appl. Phys. Lett., **89**, (2006), 012904, doi: [10.1063/1.2219150](https://doi.org/10.1063/1.2219150).
  - [213] L. Miotti, R. P. Pezzi, M. Copel, C. Krug, I. Baumvol, *Atomic transport and integrity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.0 nm)/HfO<sub>2</sub> (2.5 nm) gate stacks on Si*, Appl. Phys. Lett., **90**, (2007), 052913, doi: [10.1063/1.2437708](https://doi.org/10.1063/1.2437708).
  - [214] M. Green, A. Allen, X. Li, J. Wang, J. Ilavsky, A. Delabie, R. Puurunen, B. Brijs, *Nucleation of atomic-layer-deposited HfO<sub>2</sub> films, and evolution of their microstructure, studied by grazing*

- incidence small angle x-ray scattering using synchrotron radiation*, Appl. Phys. Lett., **88**, (2006), 032907, doi: [10.1063/1.2164417](https://doi.org/10.1063/1.2164417).
- [215] S. Helwig, F. Neumann, R. Wanka, *Particle Swarm Optimization with Velocity Adaptation*, Adaptive and Intelligent Systems, 2009. ICAIS '09. International Conference on, (2009), 146 – 151, doi: [10.1109/ICAIS.2009.32](https://doi.org/10.1109/ICAIS.2009.32).
- [216] M. Pant, R. Thangaraj, A. Abraham, *Innovations in Hybrid Intelligent Systems*, Kap. A New PSO Algorithm with Crossover Operator for Global Optimization Problems, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007, S. 215–222, doi: [10.1007/978-3-540-74972-1\\_29](https://doi.org/10.1007/978-3-540-74972-1_29).
- [217] M. Pant, R. Thangaraj, V. Singh, *Particle Swarm Optimization with Crossover Operator and its Engineering Applications*, IAENG International Journal of Computer Science, **36(2)**.
- [218] N. Kemik, M. Gu, F. Yang, C.-Y. Chang, Y. Song, M. Bibee, A. Mehta, M. Biegalski, H. Christen, N. Browning, Y. Takamura, *Resonant x-ray reflectivity study of perovskite oxide superlattices*, Appl. Phys. Lett., **99**, (2011), 201908, doi: [10.1063/1.3660719](https://doi.org/10.1063/1.3660719).
- [219] S. Macke, A. Radi, J. Hamann-Borrero, A. Verna, M. Bluschke, S. Brück, E. Goering, R. Sutarto, F. He, G. Cristiani, M. Wu, E. Benckiser, H.-U. Habermeier, G. Logvenov, N. Gauquelin, G. Botton, A. Kajdos, S. Stemmer, G. Sawatzky, M. Haverkort, B. Keimer, V. Hinkov, *Element Specific Monolayer Depth Profiling*, Advanced Materials, **26**, (2014), 6554–6559, doi: [10.1002/adma.201402028](https://doi.org/10.1002/adma.201402028).
- [220] P. Lu, J. Xiong, M. V. Benthem, Q. Jia, *Atomic-scale chemical quantification of oxide interfaces using energy-dispersive X-ray spectroscopy*, Appl. Phys. Lett., **102**, (2013), 173111, doi: [10.1063/1.4804184](https://doi.org/10.1063/1.4804184).
- [221] H. von Harrach, P. Dona, B. Freitag, H. Soltau, A. Niculae, M. Rohde, *An integrated Silicon Drift Detector System for FEI Schottky Field Emission Transmission Electron Microscopes*, Microscopy and Microanalysis, **15(S2)**, (2009), 208–209, doi: [10.1017/S1431927609094288](https://doi.org/10.1017/S1431927609094288).
- [222] P. Hönicke, M. Müller, B. Beckhoff, *X-Ray induced depth profiling of ion implantations into various semiconductor materials*, Solid State Phenomena, **195**, (2013), 274–276, doi: [10.4028/www.scientific.net/SSP.195.274](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.195.274).
- [223] P. Hönicke, M. Kolbe, B. Beckhoff, *What are the correct L-subshell photoionization cross sections for quantitative X-ray spectroscopy?*, X-Ray Spectrom., **45(4)**, (2016), 207–211, doi: [10.1002/xrs.2691](https://doi.org/10.1002/xrs.2691).
- [224] P. van Espen, *Handbook of X-ray Spectrometry*, Kap. Spectrum Evaluation, Marcel Dekker, Inc. New York, 2001, S. 239–339.
- [225] PTB, *Qualitätsmanagement-Dokument Messung des Elektronenstroms*, 7.1-AA-001c.



# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

---

AFM .....	engl.: <b>a</b> tomic <b>f</b> orce <b>m</b> icro <b>s</b> cope
ALD .....	engl.: <b>A</b> ttomeric <b>L</b> ayer <b>D</b> eposition
APT .....	engl.: <b>A</b> tom- <b>p</b> robe <b>T</b> omographie
BAM .....	<b>B</b> undes <b>a</b> nstalt für <b>M</b> aterialforschung und -prüfung
CEA .....	franz.: <b>C</b> ommisariat à l' <b>é</b> nergie <b>a</b> tomique et aux é <b>é</b> nergies alternatives
CK .....	<b>C</b> oster- <b>K</b> ronig
CVD .....	engl.: <b>c</b> hemical <b>v</b> apour <b>d</b> eposition
DCM .....	<b>D</b> ouble <b>C</b> rystal <b>M</b> onochromator
DMM .....	<b>D</b> ouble <b>M</b> ultilayer <b>M</b> irror
EUV .....	<b>E</b> xtrum <b>U</b> ltra <b>V</b> iolett
FCM .....	<b>F</b> our <b>C</b> rystal- <b>M</b> onochromator
FFT .....	engl.: <b>f</b> ast <b>F</b> ourier <b>t</b> ransform
FIB .....	engl.: <b>F</b> ocused <b>I</b> on <b>Beam</b>
FP .....	<b>F</b> undamental <b>p</b> arameter
FWHM .....	engl.: <b>F</b> ull <b>W</b> idth at <b>H</b> alf <b>M</b> aximum
GIXRF .....	engl.: <b>g</b> razing <b>i</b> ncidence <b>X</b> -ray <b>f</b> luorescence
GN .....	<b>G</b> auss- <b>N</b> ewton Verfahren
IUPAC .....	engl.: <b>I</b> nternational <b>U</b> nion of <b>P</b> ure and <b>A</b> pplied <b>C</b> hemistry
Leti .....	franz.: <b>L</b> aboratoire d'electronique des technologies de l'information
MAC .....	engl.: <b>M</b> ass <b>A</b> ttenuation <b>C</b> oefficient
PGM .....	<b>P</b> langitter- <b>M</b> onochromator
PIW .....	<b>P</b> hotoionisationswirkungsquerschnitt
PSD .....	engl.: <b>P</b> ower <b>S</b> pectral <b>D</b> ensity
PSO .....	engl.: <b>P</b> article <b>S</b> warm <b>O</b> ptimizer
RRS .....	<b>R</b> esonant- <b>R</b> aman-Streuung
SDD .....	<b>S</b> ilizium <b>D</b> rift <b>d</b> etektor

- SEM ..... engl.: scanning electron **m**icroscope
- TEM ..... Transmissionselektronen**m**ikroskopie
- TXRF ..... engl.: Total reflection **X**-ray fluorescence
- UHV ..... **u**ltra-**h**och Vakuum
- WLS ..... Wellenlängenschieber
- XAS ..... engl.: **X**-Ray Absorption Spectroscopy
- XPS ..... engl.: **X**-ray photoelectron spectroscopy
- XRF ..... engl.: **X**-ray fluorescence analysis
- XRR ..... engl.: **X**-ray reflectometry
- XSW ..... engl.: **X**-Ray Standing Wave

# Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Vergleich verschiedener Wechselwirkungsquerschnitte von Hf . . . . .	6
Abb. 2.2	Schematische Darstellung XSW . . . . .	16
Abb. 2.3	Aus XRR extrahierbare Informationen . . . . .	18
Abb. 2.4	Berechnete XRR und entsprechende PSD . . . . .	19
Abb. 3.1	Optischen Elemente des PGM-Strahlrohrs . . . . .	24
Abb. 3.2	Optischen Elemente des FCM-Strahlrohrs . . . . .	25
Abb. 3.3	Strahlengang am WLS-Strahlrohr, aus [118]. . . . .	27
Abb. 3.4	Schematische Darstellung der Geometrie in der XRF-Kammer, nach [39].	28
Abb. 3.5	a) Schematische Darstellung der Geometrie in der RFA3.0-Kammer, nach [123], b) Innenansicht der Experimentierkammer, aus [128]. . . . .	29
Abb. 3.6	Schematische Darstellung der RFA3.0 Kammer . . . . .	30
Abb. 4.1	Verschiedene Literaturwerte für die Al-K Fluoreszenzausbeute . . . . .	31
Abb. 4.2	Geschätzte FP-Unsicherheiten . . . . .	32
Abb. 4.3	Vergleich verschieden entfalteter Linienverhältnisse . . . . .	33
Abb. 4.4	Spektren zur selektiven Anregung von Palladium und Entfaltung mit festen Liniensätzen . . . . .	34
Abb. 4.5	Beispiespektrum zur Entfaltung mit festen Liniensets . . . . .	35
Abb. 4.6	Vergleich der Unterkanten-PIW Modelle . . . . .	37
Abb. 4.7	Bild einer mit Metall beschichteten Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Membran, eingebaut in einen Probenhalter. . . . .	39
Abb. 4.8	Experimentell bestimmte PIW für die Mo-L Schalen . . . . .	40
Abb. 4.9	Experimentell bestimmte PIW für die Pd-L Schalen . . . . .	41
Abb. 4.10	Vergleich der PIW der Pd L <sub>1</sub> -Schale . . . . .	41
Abb. 4.11	Quantifizierte Pd-Schichtdicke für versch. Unterkanten-PIW . . . . .	42
Abb. 4.12	Absorption einer SiO <sub>2</sub> Folie im Bereich der O-K Absorptionskante . . . . .	44
Abb. 4.13	Verhältnis der tabellierten MAC für Silizium und Sauerstoff . . . . .	45
Abb. 4.14	SDD-Spektren von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> . . . . .	45
Abb. 4.15	Vergleich der bestimmten Fluoreszenzausbeuten für die O-K Schale . . . . .	47
Abb. 4.16	Vergleich der Al-Fluoreszenzausbeuten . . . . .	49
Abb. 5.1	Einfluss von tabellierten und modellierten optischen Konstanten auf XRR und XSW . . . . .	53
Abb. 5.2	Berechnete XRR mit und ohne Grenzflächenrauigkeit . . . . .	55
Abb. 5.3	Vergleich von XRR mit Diode und SDD als Detektor . . . . .	56
Abb. 5.4	Vergleich der LETI XRR Messungen . . . . .	57
Abb. 5.5	Zusammenhänge zwischen Dichte, Dicke und optischen Konstanten . . . . .	59
Abb. 5.6	Vergleich quantifizierter Massenbelegungen für Al und O in Abhängigkeit der verwendeten Fluoreszenzausbeuten . . . . .	60

Abb. 5.7	Parameterräume für $\delta$ und $\beta$ . . . . .	61
Abb. 5.8	Einfallwinkelabhängigkeit des Raumwinkels . . . . .	64
Abb. 5.9	Validierung der Footprintkorrektur bei der XRR . . . . .	65
Abb. 5.10	Modell zur Grenzflächenrauigkeit . . . . .	66
Abb. 5.11	Schichtstapel zur Modellierung der Nanolaminatproben . . . . .	67
Abb. 5.12	Tiefenprofile der optischen Konstanten $\delta$ und $\beta$ für die Elementtiefenprofile aus Abb. 5.11. . . . .	67
Abb. 5.13	Schwellwertabhängige Aufteilung der Tiefenprofile in Subschichten . . . . .	68
Abb. 5.14	Gemessene Reflektivitäten von Probe S5 und Beiträge zur relativen Unsicherheit . . . . .	73
Abb. 5.15	Vergleich der quantifizierten Massenbelegungen für Al, O und Hf mit den LETI XRR-Ergebnissen . . . . .	77
Abb. 5.16	Modellierungsergebnisse für Probe S4 . . . . .	79
Abb. 5.17	Tiefenprofil durch den Schichtstapel für die Modellierungsergebnisse in Abb. 5.16. . . . .	79
Abb. 5.18	Modellierungsergebnisse für Probe S5 . . . . .	80
Abb. 5.19	Tiefenprofil für die Modellierungsergebnisse in Abb. 5.18 bei Modellierung mit einem Interdiffusionsparameter. . . . .	81
Abb. 5.20	Modellierte Tiefenprofile für die Proben S4 und S4 900 °C . . . . .	81
Abb. 5.21	TEM-Aufnahmen des Schichtstapels der Proben S4 und S4 900 °C . . . . .	82
Abb. 5.22	Vergleich von gemessenen Reflektivitäten auf den Proben S4 und S5 zu verschiedenen Zeitpunkten. . . . .	83
Abb. 5.23	TEM-Aufnahme des Schichtstapels von Probe S4 . . . . .	84
Abb. 5.24	Vergleich der Al-K NEXAFS-Messungen . . . . .	85
Abb. 5.25	Schematische Darstellung der gleichzeitigen Modellierung von intakten (rot) und durchmischten (grün) Teilbereichen. . . . .	86
Abb. 5.26	Ergebnis der Modellierung der 10 keV-XRR von Probe S5 mit den zwei Teilbereichen sowie die zugehörigen Tiefenprofile in diesen Teilbereichen. . . . .	87
Abb. 5.27	Modellierungsergebnisse mit erweitertem Modell für Probe S2 . . . . .	88
Abb. 5.28	Bestimmte Tiefenprofile von Probe S2 in den zwei Teilbereichen. . . . .	89
Abb. 5.29	XRR-Vergleich für Probe S2 und PSD-Auswertung . . . . .	90
Abb. 5.30	Modellierungsergebnisse mit erweitertem Modell für Probe S4 . . . . .	91
Abb. 5.31	Bestimmte Tiefenprofile auf Probe S4 in den zwei Teilbereichen. . . . .	92
Abb. 5.32	Modellierungsergebnisse mit erweitertem Modell für Probe S4 mit Nutzung der 10 keV-XRR Messung mit SDD . . . . .	93
Abb. 5.33	Bestimmte Tiefenprofile auf Probe S4 bei Verwendung der 10 keV-XRR Messung mit dem SDD in den zwei Teilbereichen. . . . .	93
Abb. 5.34	Modellierungsergebnisse mit erweitertem Modell für Probe S4 800 °C . . . . .	95
Abb. 5.35	Tiefenprofile für Probe S4 800 °C . . . . .	96
Abb. 5.36	Vergleich der Tiefenprofile für die Proben S4 und S4 800 °C . . . . .	96
Abb. 5.37	Modellierungsergebnisse mit erweitertem Modell für Probe S5 . . . . .	98
Abb. 5.38	Bestimmte Tiefenprofile auf Probe S5 in den zwei Teilbereichen. . . . .	98
Abb. 5.39	Konventionelle Modellierungsergebnisse der 10 keV XRR auf den Proben S4 und S4 900 °C . . . . .	100
Abb. 5.40	Schematische Darstellung der zwei verschiedenen verwendeten Modellierungsserien. . . . .	102

# Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Übersicht über die verschiedenen Absorptionskanten und die zugehörigen Energieniveaus . . . . .	7
Tab. 2.2	Übersicht über die verschiedenen möglichen strahlenden Übergänge zur Relaxation eines Loches in der Hf-L <sub>3</sub> Schale, aus [51] . . . . .	8
Tab. 2.3	Übersicht über die zur Quantifizierung erforderlichen instrumentellen Größen und die Fundamentalparameter . . . . .	9
Tab. 2.4	Vergleich der Ergebnisse aus [37] . . . . .	21
Tab. 4.1	Experimentell bestimmte L-Schalen FPs für Mo und Pd . . . . .	38
Tab. 4.2	Vergleich der bestimmten Fluoreszenzausbeuten für die Sauerstoff K-Schale im Vergleich zu ausgewählten Literaturdaten . . . . .	47
Tab. 4.3	Vergleich der quantifizierten SiO <sub>2</sub> -Schichtdicken mit XRR-Ergebnissen . .	48
Tab. 4.4	Experimentell bestimmte Fluoreszenzausbeuten für die Al K-Schale . . . .	49
Tab. 5.1	Übersicht zu den verschiedenen Nanoschicht-Testproben . . . . .	54
Tab. 5.2	Parameter zur konventionellen Modellierung der GIXRF-XRR Messungen	58
Tab. 5.3	Aus experimentellen MACs (1622 eV: [78]) berechnete Werte für $\beta$ im Vergleich zu Henke-Daten [57] für Silizium . . . . .	61
Tab. 5.4	Aus experimentellen MACs [39] berechnete Werte für $\beta$ im Vergleich zu Henke-Daten [57] für Aluminium . . . . .	62
Tab. 5.5	Aus experimentellen MACs berechnete Werte für $\beta$ im Vergleich zu Henke-Daten [57] für Hafnium . . . . .	62
Tab. 5.6	Parameter zur hier verwendeten Modellierung der GIXRF-XRR Messungen	63
Tab. 5.7	Mit GIXRF und XRR (CEA-LETI) bestimmte Massendepositionen für Aluminium . . . . .	75
Tab. 5.8	Mit GIXRF und XRR (CEA-LETI) bestimmte Massendepositionen für Sauerstoff . . . . .	75
Tab. 5.9	Mit GIXRF und XRR (CEA-LETI) bestimmte Massendepositionen für Hafnium . . . . .	76
Tab. 5.10	Vergleich bestimmter Schichtdicken für Probe S2 . . . . .	90
Tab. 5.11	Variation des globalen $\chi^2$ bei Optimierung mit einem fixen Vielfachen des Imix-Parameters aus Abb. 5.31 . . . . .	92
Tab. 5.12	Massenbelegungen aus konventioneller Modellierung und GIXRF . . . . .	100
Tab. 7.1	Unsicherheitsbeiträge für die Bestimmung der Fluoreszenzausbeute der Sauerstoff K-Schale, nach [76] . . . . .	112
Tab. 7.2	Modellierungsergebnisse der Reflektometriemessungen vom LETI . . . . .	113
Tab. 7.3	Vergleich der optischen Konstanten für die jeweiligen Schichten aus Henke [57] und X-raylib [59] . . . . .	114