

Erkenntnisgewinn durch spannende XRD- Untersuchungen aus den letzten Vier Jahrzehnten an der TU Ilmenau

Prof. Dr.-Ing. habil. L. Spieß

Ziel aller Untersuchungen - Gliederung

Struktur ↔ Gefüge ↔ Eigenschaften

jeder
farbliche/Grau-
stufen-Bereich ist
ein Kristallit –
ein kleiner
Einkristall

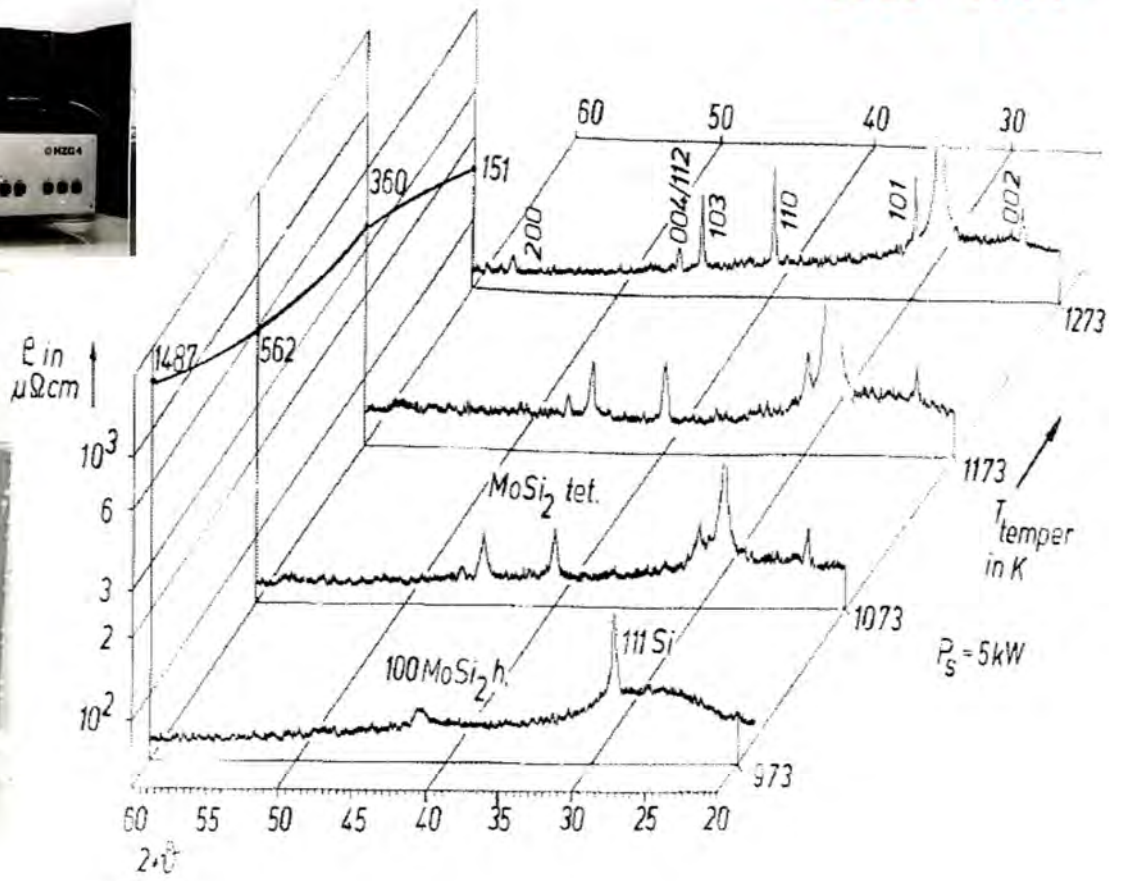


alle Kristallite
bilden über das
Gefüge ein
**polykristallines
Material**

Regelmäßige Atomanordnungen → Beugung von Röntgenstrahlen → XRD

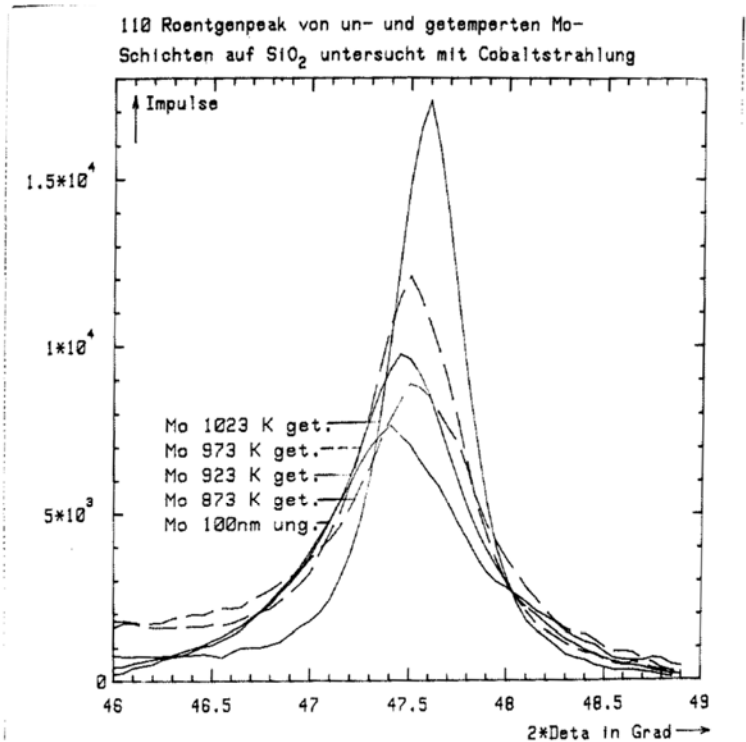
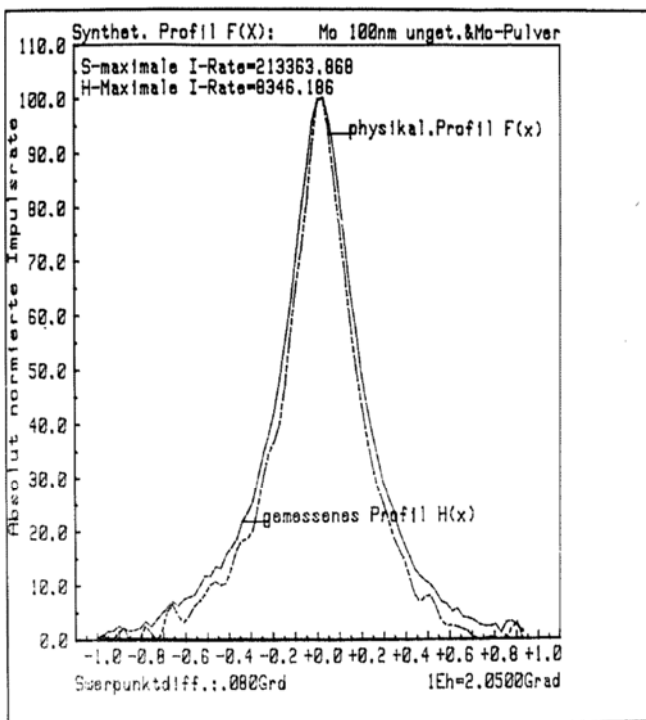
1. Einleitung
2. Silizidschichtuntersuchungen 1982 – 1995
3. Reflektometrie
4. Goebelspiegel und Parallelstrahlanordnung
5. GID-Untersuchungen Nickeloxid-/Pt-Schichten
6. Textur-Untersuchungen an Pferdemaulkorb
7. Derzeitige Arbeiten und Hilfsmittel
8. Zusammenfassung

Messungen von Silicidschichten mit HZG3 bzw. HZG4 1983 -1994



3

Profilanalyse – Fouriersynthese von Schwermetall- und Sicidschichten Messdaten auf Lochstreifen und Auswertung auf einem HP-Rechner, Programmiersprache – HP-Basic – grafikfähig, hier auf Plotter 1986- 1994



4

Röntgenfeinstrukturanalyse

Zweck: Bestimmung von Korngröße und relativen Spannungen

Methode: Entfaltung des gemessenen Röntgenbeugungspeaks (um das physikalische Profil zu erhalten)

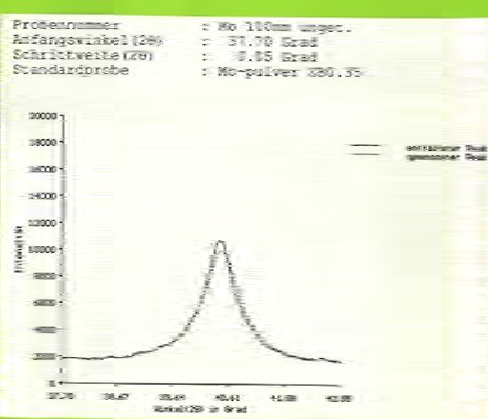
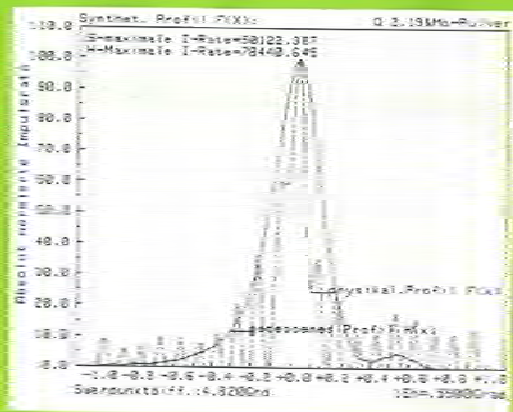
- Berechnung von Korngröße und relativen Spannungen aus der Breite des entfalteten Peaks

Ergebnisse: Entfaltung mittels

Fourieranalyse

Lagrangeintegral

Voigtfunktion



reine numerische Näherungsmethode ohne Grafik

gute Ergebnisse

teils starke Oszillation am Untergrund

gute Ergebnisse

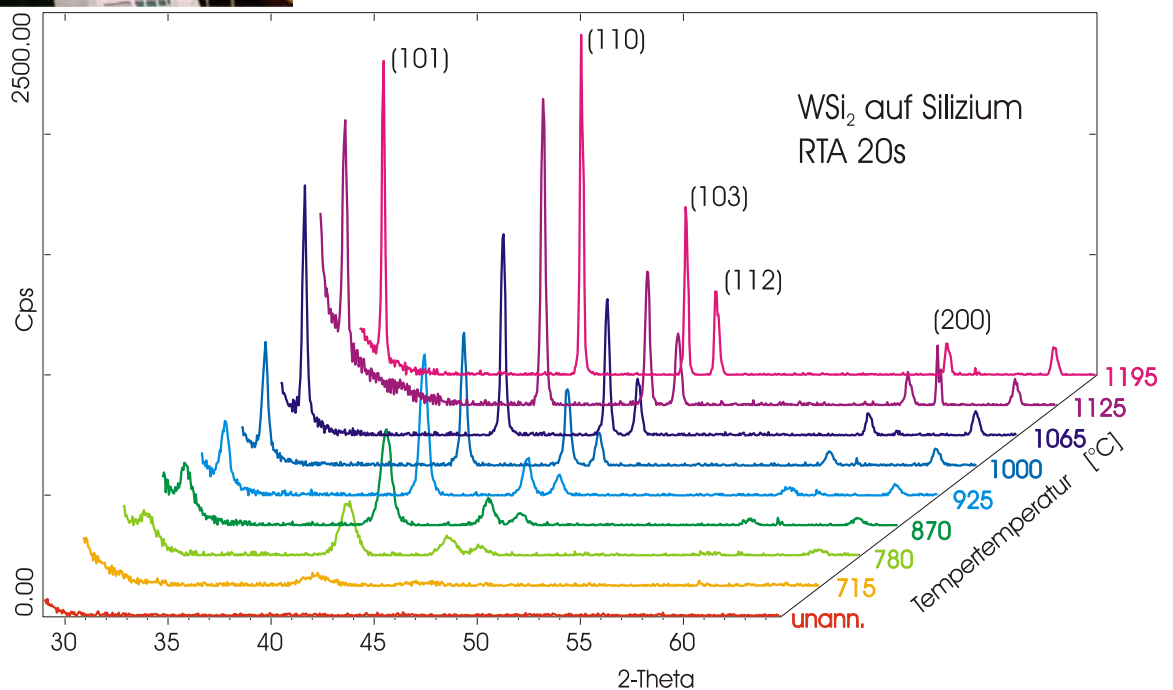
gilt nur für Singletts

Torsten Straßburger - 1992

5

Beugungsdiagramm – Bragg-Brentano – $\text{WSi}_2 \sim \text{T}_T$ -Diffrac-AT

D5000 mit Eulerwiege, Diffrac AT, PDF-2, Schwermetallsilicidschichten, ab 1994



6

Kristallitgröße als Funktion Tempertemperatur WSi₂

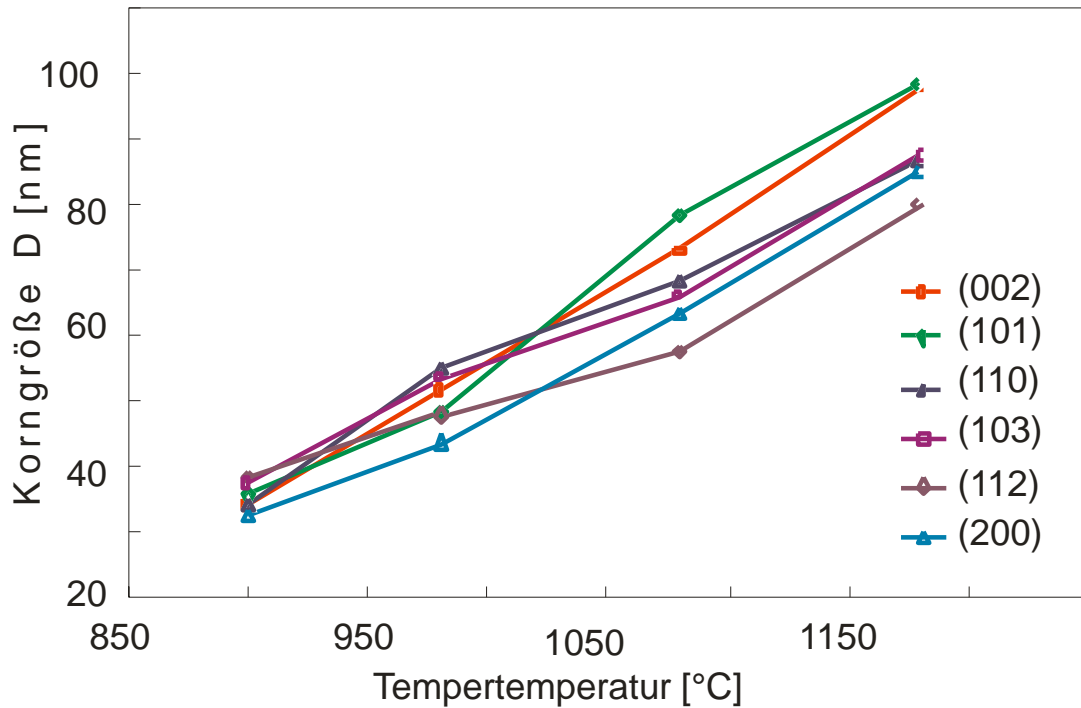
$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_{hkl}}$$

Scherrer-Gleichung

$$K = 1 \rightarrow B = IB$$

$$K = 0,89 \rightarrow B = FWHM$$

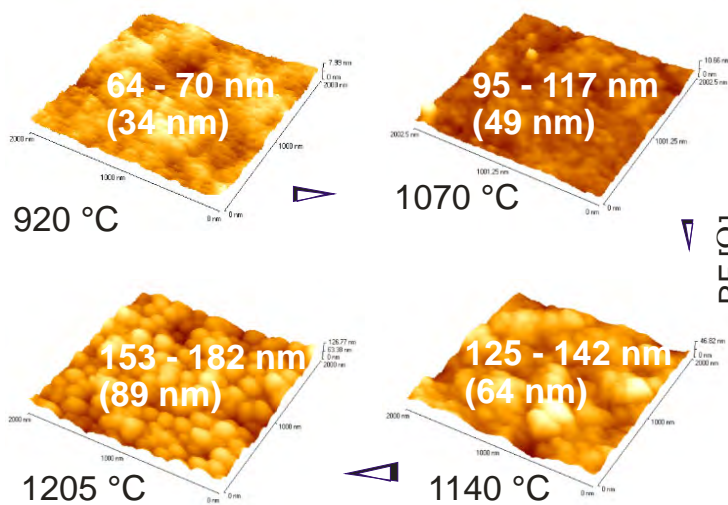
$$K = ? \rightarrow \text{Mosazität}$$



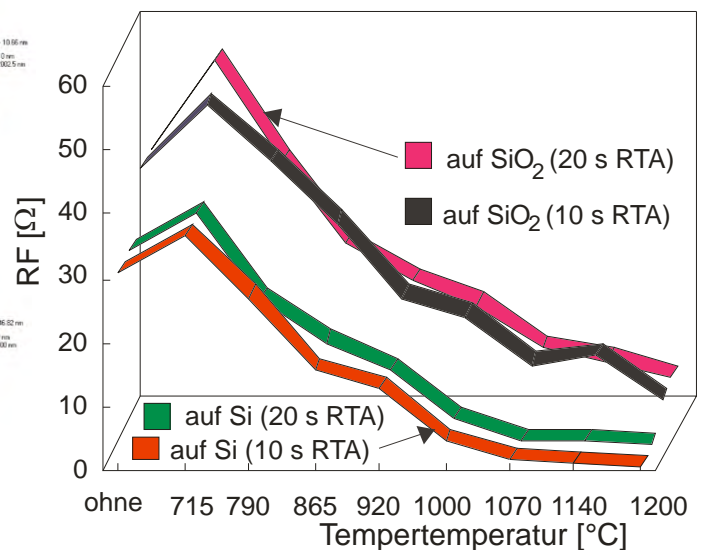
7

Kristallitgröße (xx nm) aus XRD – Beispiel WSi₂

XRD – Kristallitgröße – kohärent streuenden Bereiche – Ausdehnung in die Tiefe



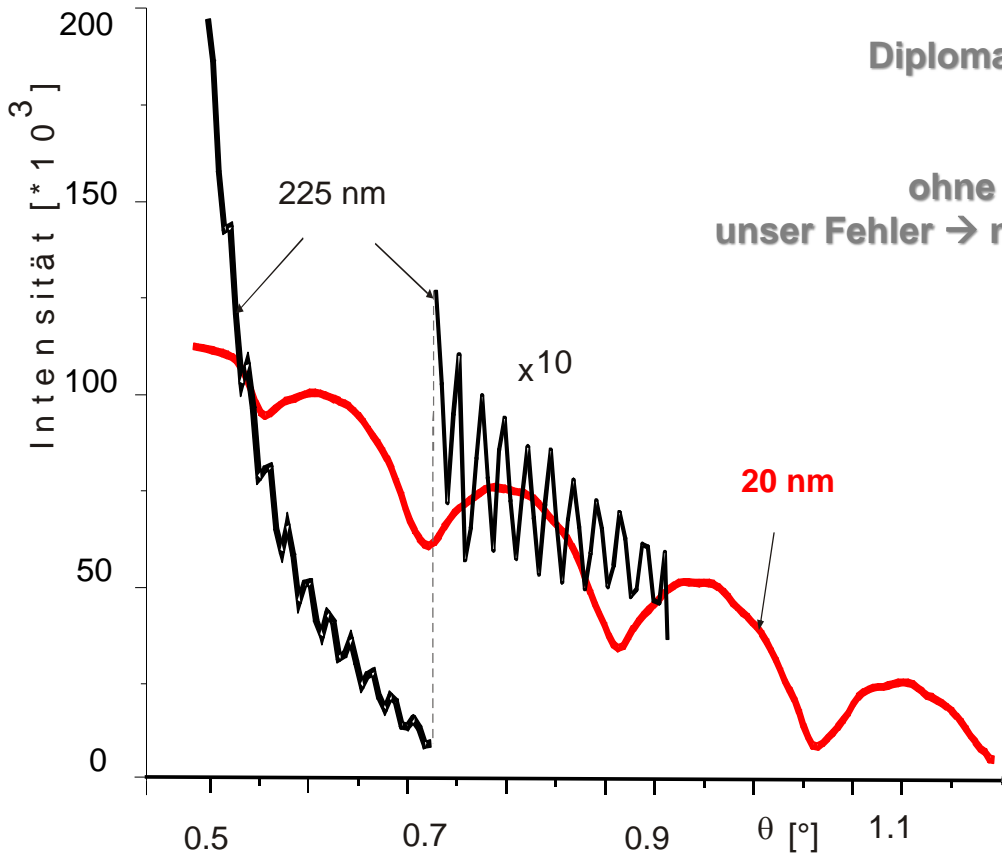
a) AFM-Aufnahmen seit 1994



b) Widerstand als Funktion Kristallitgröße (elektrische Eigenschaften seit Diplomarbeit 1981)

8

Gemessene MoSi₂-Schichten auf Silizium (20 nm und 225 nm)

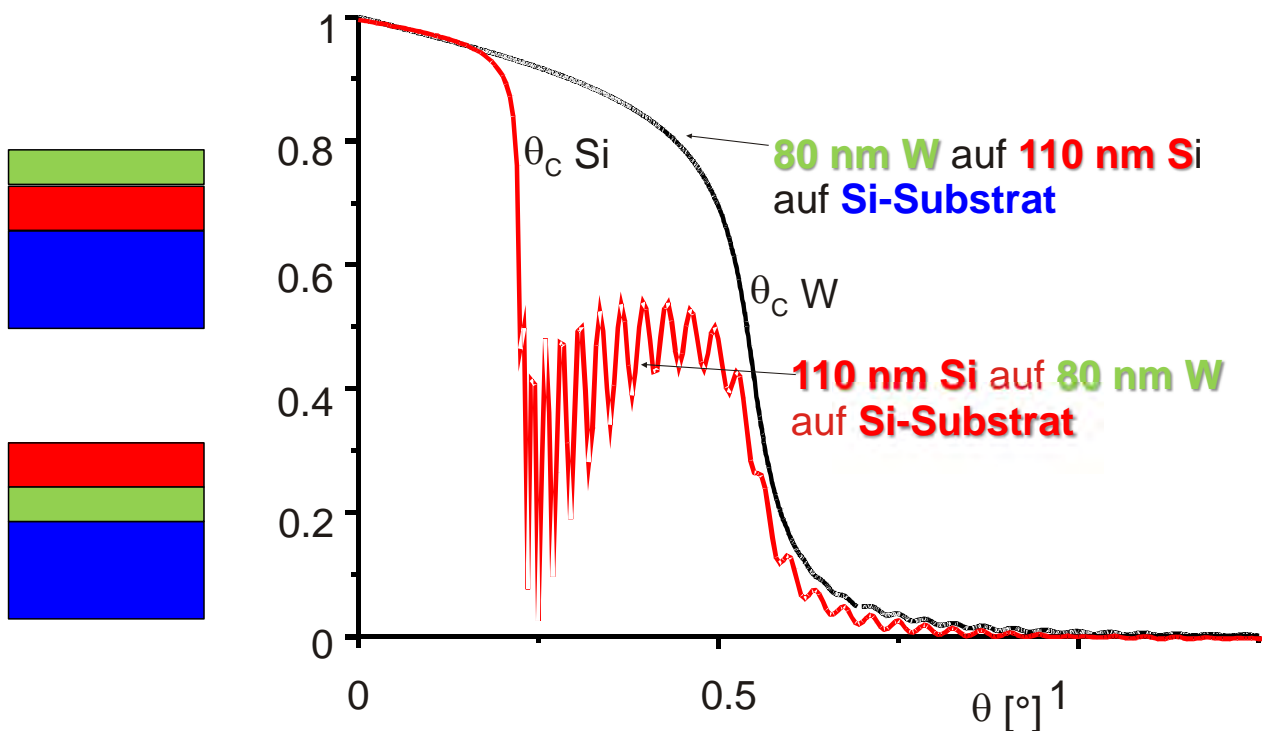


Diplomarbeit Rhode (1993)
 noch mit HZG4,
 ohne Knife-Edge,
 ohne Leptos-Programm,
 unser Fehler \rightarrow nur linearer Auftrag

9

Messung erfolgreich oder gescheitert

Frings und ihr Auftreten hängt von Dichteverlauf über Tiefe ab!

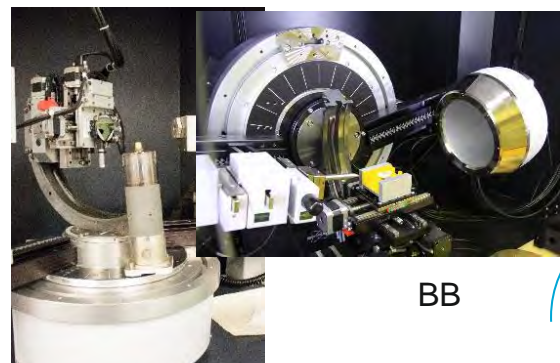


10

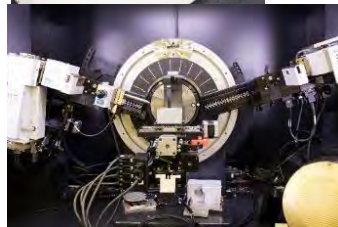
Grobabschätzung Probenstatistik und Detektoreigenschaften

- nur jedes ca. 10000ste Korn trägt zur Beugung in BB-Anordnung bei
- bei Schichten → in meisten Konfigurationen → Eindringtiefe Strahlung größer als Schichtdicke, Si-Wafer – 111 oder 400 Einkristallreflex sehr stark
- 50% unserer untersuchten Proben sind Schichten auf Chipgröße 5 x 5 mm² bis 15 x 15 mm²
- GID nur erfolgreich mit vollständiger Parallelstrahlanordnung, seit 1994 waren wir eine der Ersten, die Multilayerspiegel hatten
- pBB – kleinere bestrahlte Probenbereiche, bei vollständiger Parallelanordnung, keine Fokussierungsprobleme – keine Höhenabhängigkeit Winkellage
- neuestes Diffraktometer D8 Davinci (2017) und Halbleiterstreifendetektor, kein Metallfilter und 192 Streifen → „Fast PSD“ Mode → ca. 400 mal höhere Intensität, damit schnellere Messung möglich
- Modus „Constant Length“ bei dünnen Schichten liefert vergleichbare / manchmal bessere Resultate zu GID!
- Halbleiterstreifendetektor – filtert Fluoreszenzstrahlung von Fe, Cr ... Proben bei Verwendung von Cu-K α weg
- Flächenzähler VANTEC – wegen größerem Chi-Bereich mehr Körner in Beugungsstellung, aber Verhalten wie Szintillationszähler
- Probenbeschaffenheit und Probenhalter haben Einfluß auf Ergebnis

11



BB



BB konstante Probenlänge



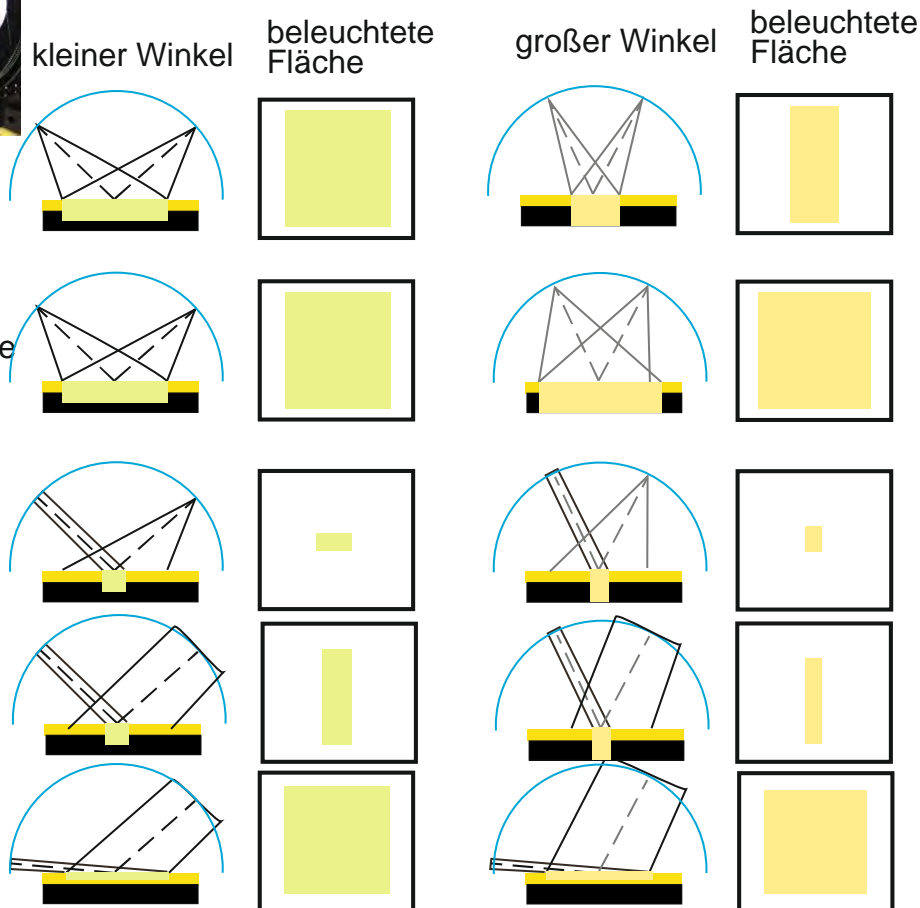
pBB Snout



pBB Goebelspiegel

GID

Diffraktometer-Konfigurationen



Exceltabelle zur Abschätzung Anzahl beugender Kristallite

Punktfokus Durchmesser d [mm]	Snout [mm]	Theta Beginn [°]	Theta Ende [°]	Eindringtiefe μ [cm ⁻¹]	Eindringtiefe G [20° 2Theta]	[80° 2Theta]	Abstand Fokus Blende [mm]
0.05	0.05	10	20	0.224	0.043	0.044	50
0.1	0.1	20	40	0.443	0.081	0.087	80
0.3	0.3	40	80	0.885	0.115	0.128	100
0.5	0.5	60	120	1.319	0.168	0.207	120

Blende d [mm]	Länge L [mm]	weiterer Wert	Probenlänge l [mm]	Schichtdicke [nm]	Div-Blende db [mm]	Goniometer Radius R [mm]
0.05	8	8	0	0.2	217	
0.1	10	10	20	0.34	300	
0.3	12	12	60	0.5	420	
0.5	2	2	60	0.6		

Parallelstrahl Punktfokus	Auswahl Snout d [mm]	Eingabe Theta [°]	2Theta [°]	bestrahlte Länge [mm]	bestrahlte Fläche [mm ²]	bestrahltes Volumen [mm ³]	bestrahltes Volumen [μm ³]	Eindringtiefe (63%)	Schichtdicke [nm]	Volumen Schicht [μm ³]	berücksichtigte Eindringtiefe (63%)	Anzahl Körner	in Beugungsrichtung	Anzahl Körner	in Beugungsrichtung
2.00	2.00	10.0	20.0	11.52	23.04	0.000461	5 159 858	0.234	20	460 702	0.02 μm	57 587 704 831	888 699	57 587 705	889
2.00	2.00	20.0	40.0	5.85	11.70	0.000234	5 169 286	0.462	20	233 904	0.02 μm	29 238 044 002	451 204	29 238 044	451
2.00	2.00	40.0	80.0	3.11	6.22	0.000124	5 165 003	0.923	20	124 458	0.02 μm	15 557 238 269	240 081	15 557 238	240
2.00	2.00	60.0	120.0	2.31	4.62	0.000092	5 168 440	1.119	20	92 376	0.02 μm	11 547 005 384	178 195	11 547 005	178

Parallelstrahl Strichfokus	Auswahl Strichfokus d [mm]	Auswahl Strichfokus L [mm]	Eingabe Theta [°]	2Theta [°]	bestrahlte Länge [mm]	bestrahlte Fläche [mm ²]	bestrahltes Volumen [mm ³]	bestrahltes Volumen [μm ³]	Eindringtiefe (63%)	Schichtdicke [nm]	Volumen Schicht [μm ³]	berücksichtigte Eindringtiefe (63%)	Anzahl Körner	in Beugungsrichtung	Anzahl Körner	in Beugungsrichtung
0.00	0.00	10	10	20	3.46	34.55	0.000691	7 739 788	0.234	20	691 052	0.02 μm	86 381 557 247	1 333 049	86 381 557	1 333
0.00	0.00	10	20	40	1.75	17.54	0.000351	7 753 929	0.462	20	350 857	0.02 μm	43 857 066 002	676 807	43 857 066	677
0.00	0.00	10	40	80	0.93	9.33	0.000187	7 747 505	0.923	20	186 687	0.02 μm	23 335 857 403	360 121	23 335 857	360
0.00	0.00	10	60	120	0.69	6.93	0.000139	7 752 659	1.119	20	138 564	0.02 μm	17 320 508 076	267 292	17 320 508	267

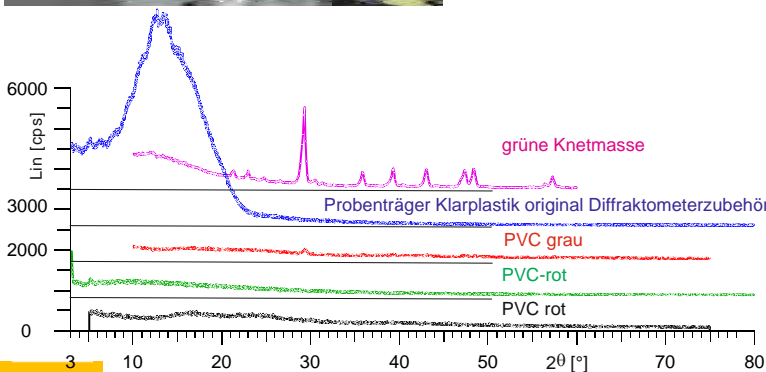
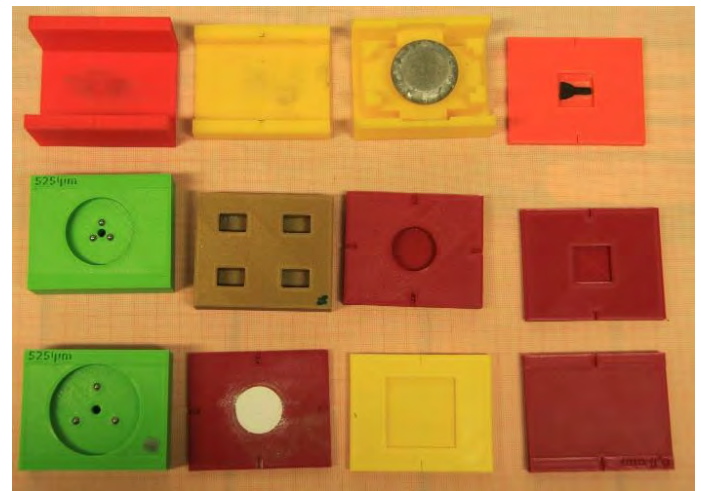
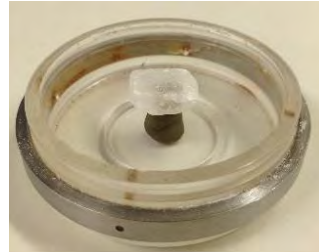
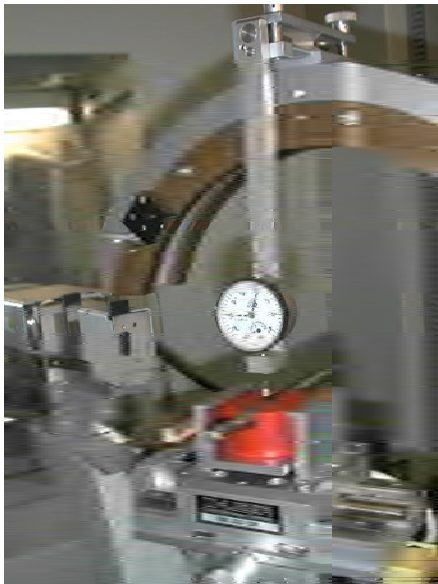
Divergenter Strahl	Auswahl konst. Probenlänge l [mm]	Auswahl Strichfokus L [mm]	Eingabe Theta [°]	2Theta [°]	bestrahlte Länge [mm]	bestrahlte Fläche [mm ²]	bestrahltes Volumen [mm ³]	bestrahltes Volumen [μm ³]	Eindringtiefe (63%)	Schichtdicke [nm]	Volumen Schicht [μm ³]	berücksichtigte Eindringtiefe (63%)	Anzahl Körner	in Beugungsrichtung	Anzahl Körner	in Beugungsrichtung
420	10	10	10	20	10.00	100.00	0.002000	22 400 000	0.234	20	2 000 000	0.02 μm	250 000 000 000	3 858 025	250 000 000	3 858
420	10	10	20	40	10.00	100.00	0.002000	44 200 000	0.462	20	2 000 000	0.02 μm	250 000 000 000	3 858 025	250 000 000	3 858
420	10	10	40	80	10.00	100.00	0.002000	83 000 000	0.923	20	2 000 000	0.02 μm	250 000 000 000	3 858 025	250 000 000	3 858
420	10	10	60	120	10.00	100.00	0.002000	111 900 000	1.119	20	2 000 000	0.02 μm	250 000 000 000	3 858 025	250 000 000	3 858

Auswahl Goniometer-radius [mm]	Auswahl Divergenz-blende [mm]	Auswahl Strichfokus L [mm]	Eingabe Theta [°]	2Theta [°]	bestrahlte Länge [mm]	bestrahlte Fläche [mm ²]	bestrahltes Volumen [mm ³]	bestrahltes Volumen [μm ³]	Eindringtiefe (63%)	Schichtdicke [nm]	Volumen Schicht [μm ³]	berücksichtigte Eindringtiefe (63%)	Anzahl Körner	in Beugungsrichtung	Anzahl Körner	in Beugungsrichtung
420	0.34	10	10	20	8.22	82.24	0.001645	18 420 748	0.234	20	1 644 710	0.02 μm	205 588 700 400	3 172 665	205 588 700	3 173
420	0.34	10	20	40	4.18	41.75	0.000835	18 454 405	0.462	20	835 041	0.02 μm	104 380 118 744	1 610 804	104 380 119	1 611
420	0.34	10	40	80	2.22	22.22	0.000444	18 439 114	0.923	20	444 316	0.02 μm	55 539 501 128	857 091	55 539 501	857
420	0.34	10	60	120	1.65	16.45	0.000330	18 451 383	1.119	20	329 783	0.02 μm	41 222 928 354	636 156	41 222 928	636

GID mit realer Probenlänge [mm]	Auswahl Strichfokus d [mm]	Auswahl Strichfokus L [mm]	Eingabe Theta [°]	2Theta [°]	bestrahlte Länge [mm]	bestrahlte Fläche [mm ²]	bestrahltes Volumen [mm ³]	bestrahltes Volumen [μm ³]	Eindringtiefe (63%)	Schichtdicke [nm]	Volumen Schicht [μm ³]	berücksichtigte Eindringtiefe (63%)	Anzahl Körner	in Beugungsrichtung	Anzahl Körner	in Beugungsrichtung
10	0.80	10	1.0	2.0	45.84	100.00	0.002000	4 400 000	0.644	20	2 000 000	0.02 μm	250 000 000 000	3 858 025	250 000 000	3 858
10	0.80	10	2.0	4.0	22.92	100.00	0.002000	8 700 000	0.087	20	2 000 000	0.02 μm	250 000 000 000	3 858 025	250 000 000	3 858
10	0.80	10	3.0	6.0	15.29	100.00	0.002000	12 800 000	0.128	20	2 000 000	0.02 μm	250 000 000 000	3 858 025	250 000 000	3 858
10	0.80	10	5.0	10.0	9.18	91.75	0.001836	19 000 469	0.207	20	1 835 794	0.02 μm	229 474 264 913	3 541 270	229 474 265	3 541

13

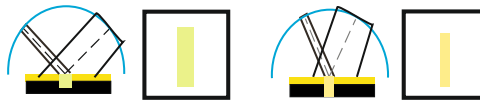
Probenhalter aus Kunststoff (amorph), z.T. mit 3D-Drucker



14

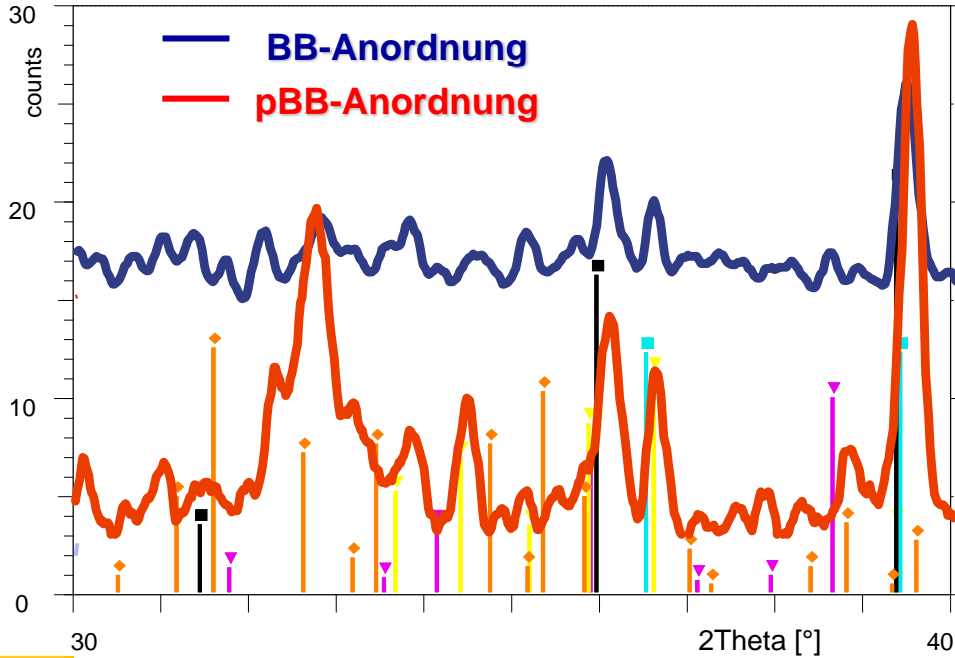


Asbestnachweis – Bauschutt – unebene Proben (Messungen aus Jahr 1997 - Goebelspiegel)



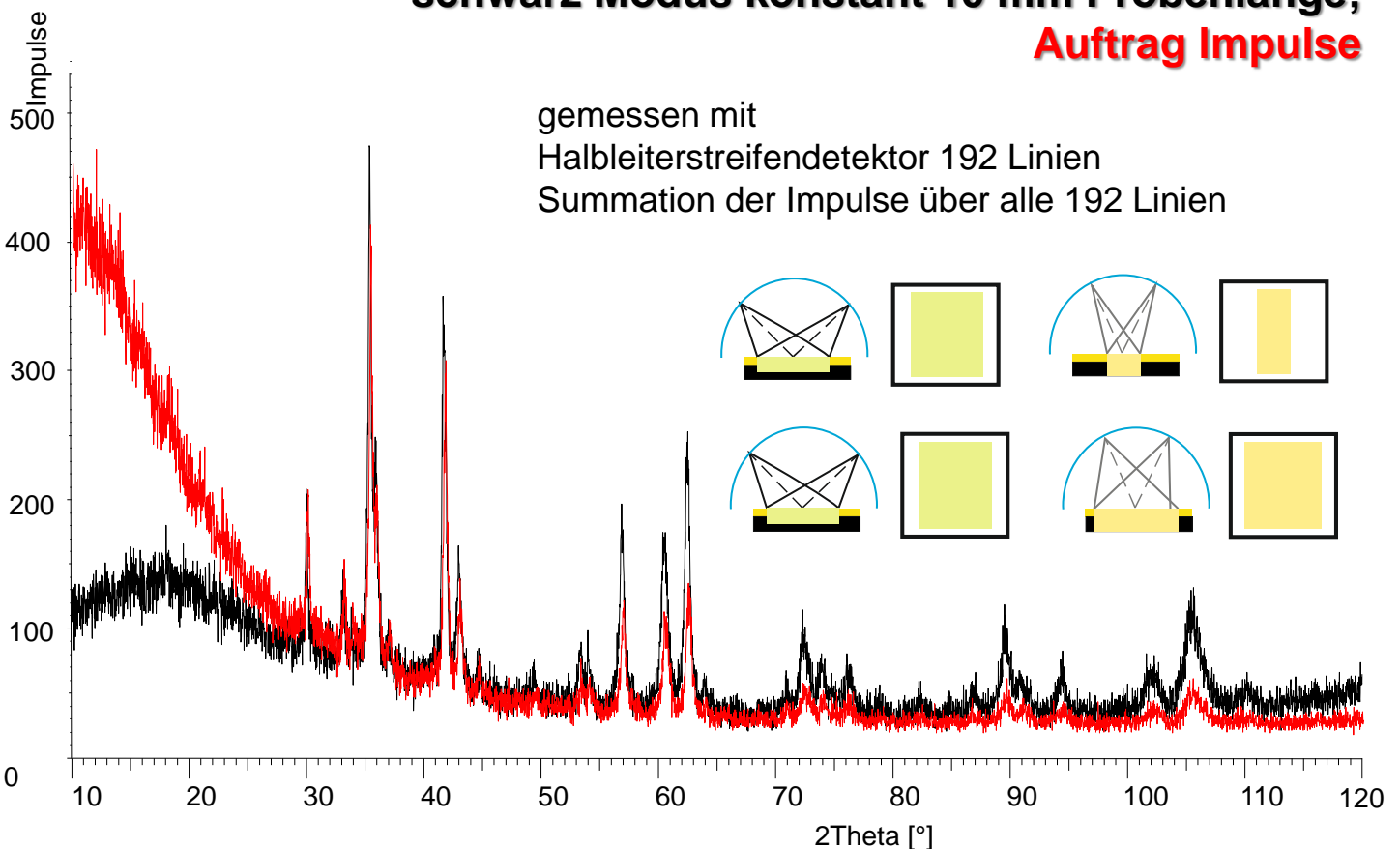
Asbest in Baustoffen?
 grobes unebenes Material
Bestandteile:

- Quarz ■
- Calcite ■
- Asbestphasen:**
- Orthochrysotile ◆
- Clinochrysotile ◆
- Anthophyllite ◆



Trotz stark unebener Proben sind Asbestphasen nachweisbar

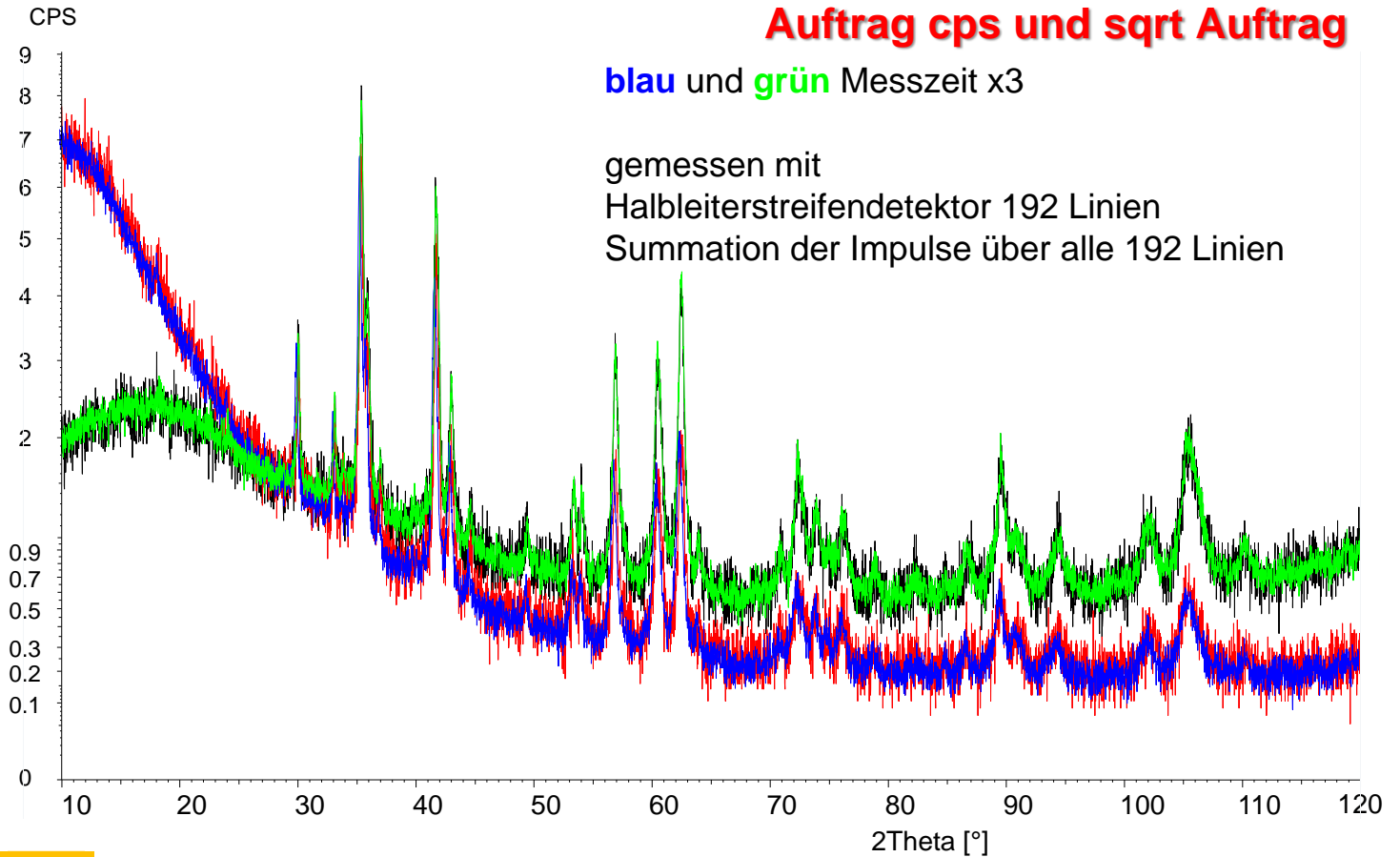
rot Modus konstanter Öffnungswinkel 0,34° schwarz Modus konstant 10 mm Probenlänge; Auftrag Impulse



**rot (blau) Modus konstanter Öffnungswinkel degree 0,34°
schwarz (grün) Modus konstant 10 mm Probenlänge;
Auftrag cps und sqrt Auftrag**

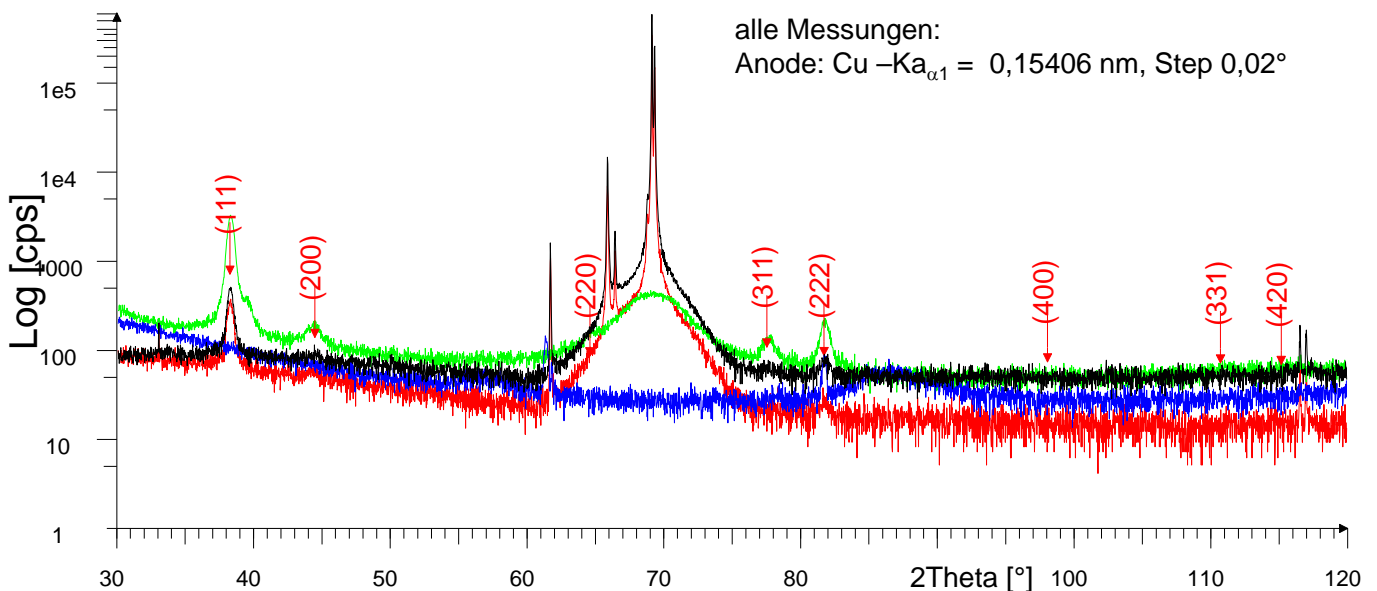
blau und grün Messzeit x3

gemessen mit
Halbleiterstreifendetektor 192 Linien
Summation der Impulse über alle 192 Linien



17

20 nm Goldschicht – GID und konstante Probenlänge



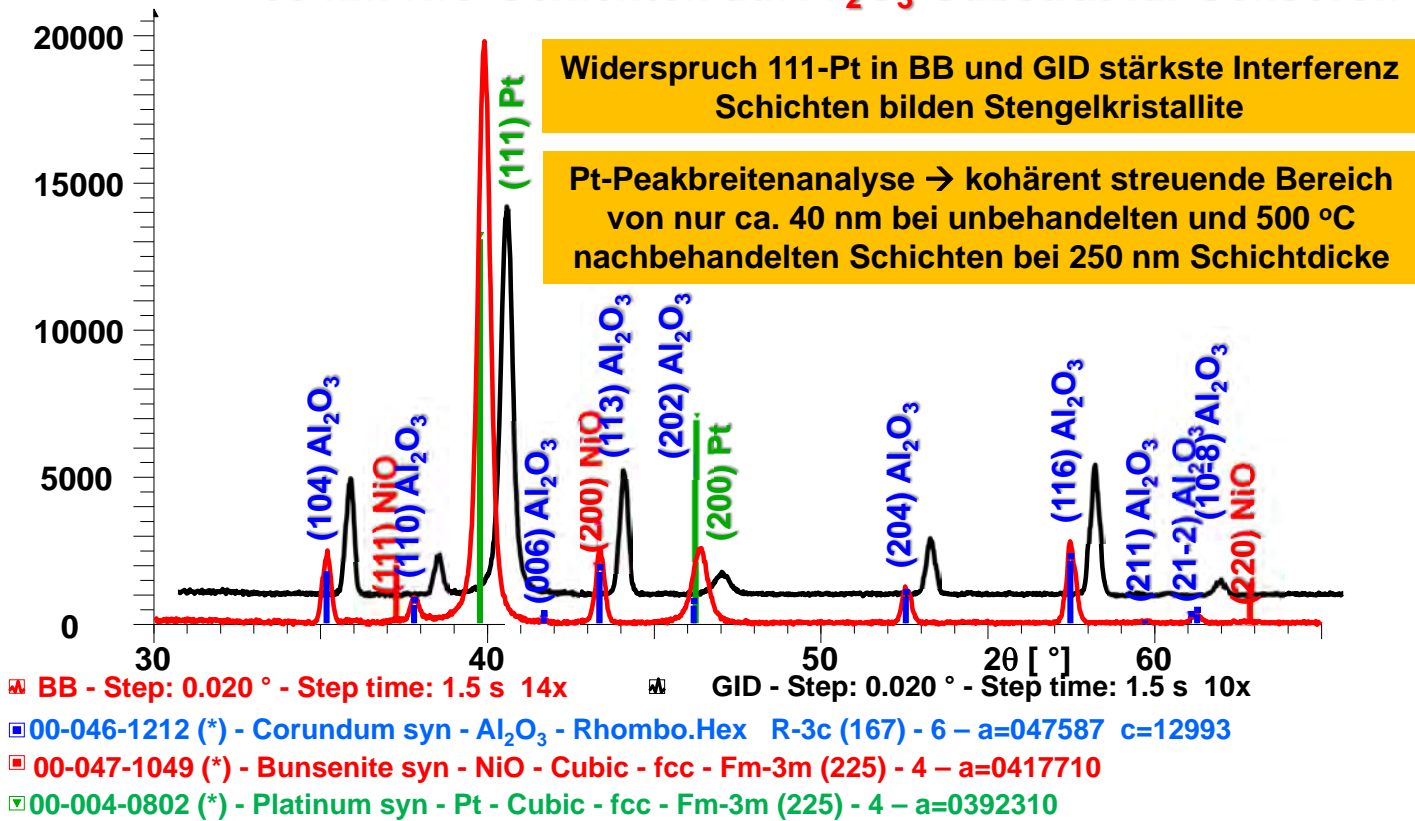
alle Messungen:
Anode: Cu - $K\alpha_1 = 0,15406$ nm, Step 0,02°

- ☒ 0,34° Eingangs-Blende , 420 mm Goniometerradius, 11 min - 0,1 s/Step Step time: 19.2 s
- ☒ 10 mm konst. Length 11 min - 0,1 s/Step Step time: 19.2 s
- ☒ pBB – Szintilationszähler, 217 mm Goniometerradius, 150 min. Step time: 2 s
- ☒ GID 4° Einstrahlwinkel Szintilationszähler - Step time: 2 s

Wenn (Gold)-Schicht 111 texturiert vorliegt, dann bei GID kaum Intensitäten, da konstante Probenlänge bessere Wahl

18

BB und GID – Untersuchungen an 250 nm Pt und 50 nm NiO-Schichten auf Al₂O₃-Substrat für Sensoren

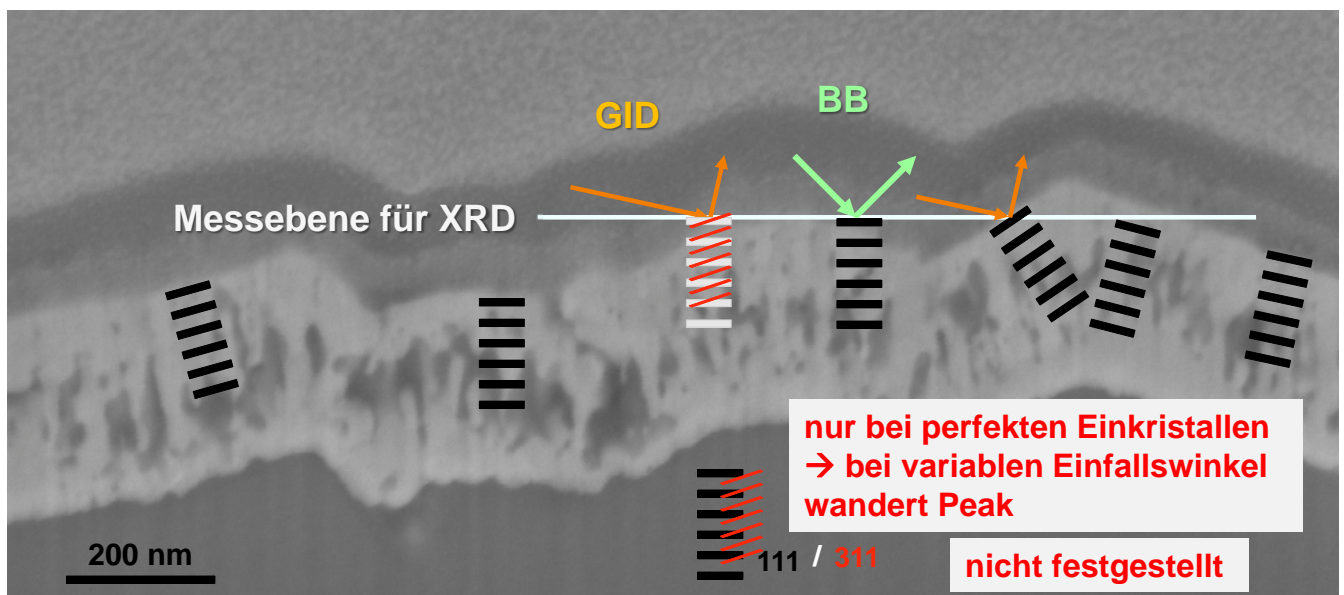


19



NiO-Schichten – Zusammenarbeit mit TU Bratislava (1993 – 2022)

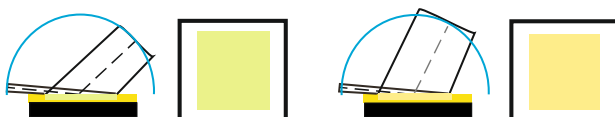
FIB-Schnitt u. Erklärung der Beugungsergebnisse



Pt-Peakbreitenanalyse → 40 nm → Ursache poröse Pt-Schicht

raues Al₂O₃ Substrat ist Ursache für hohe 111-Pt-Intensität bei BB und GID

20

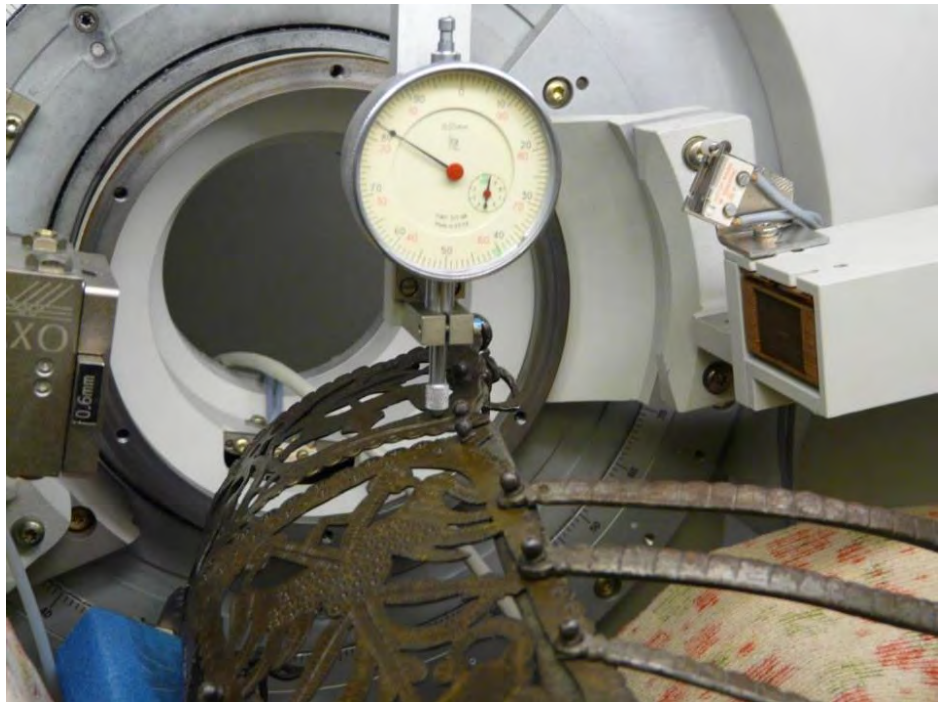


Röntgendiffraktometrische Untersuchungen Pferdemaulkorb (2010)

Göbelspiegel erlaubt größere Toleranz Abweichung vom Fokussierkreis

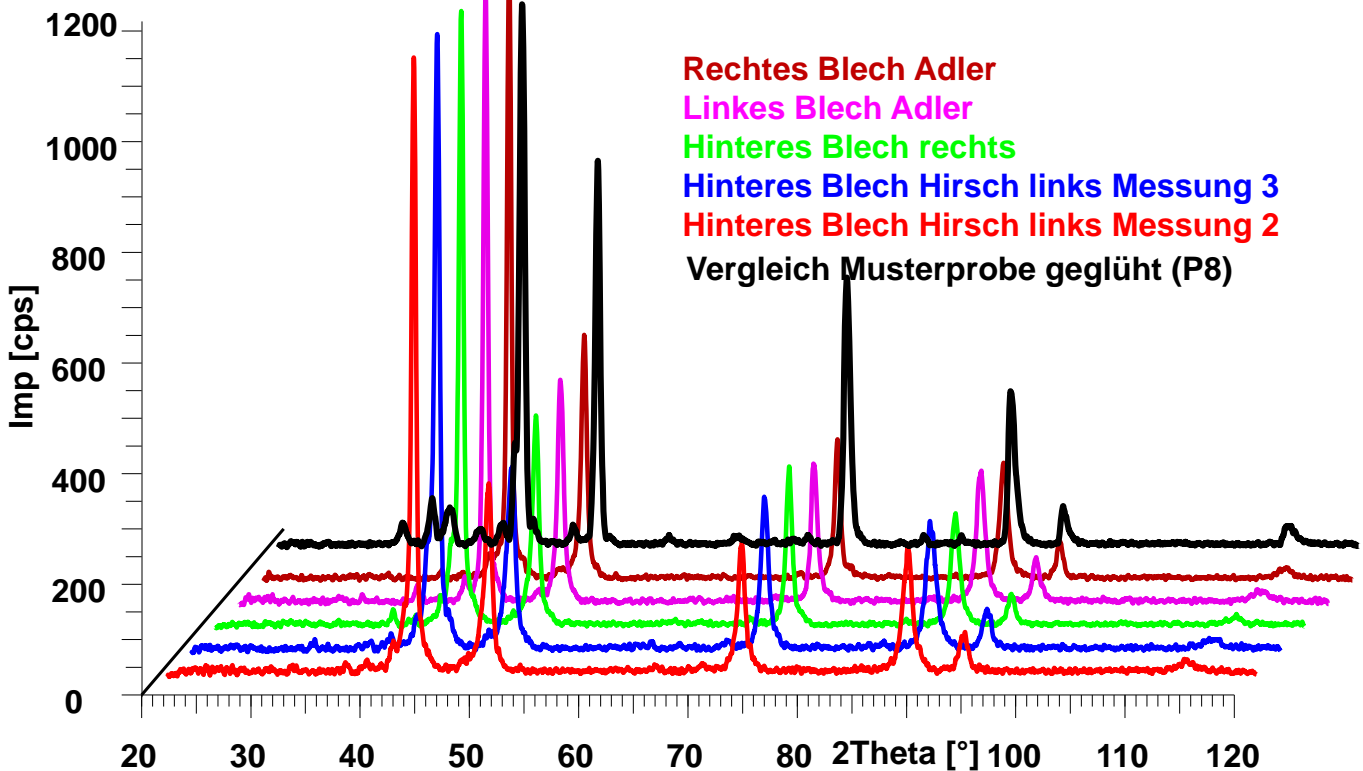
Fragestellung:
Messingblech,
um 1596
gehämmert oder
schon gewalzt?

Musterproben
angefertigt und
Textur- und BB-Auf-
nahmen und Peak-
Breitenanalyse
Vergleiche



21

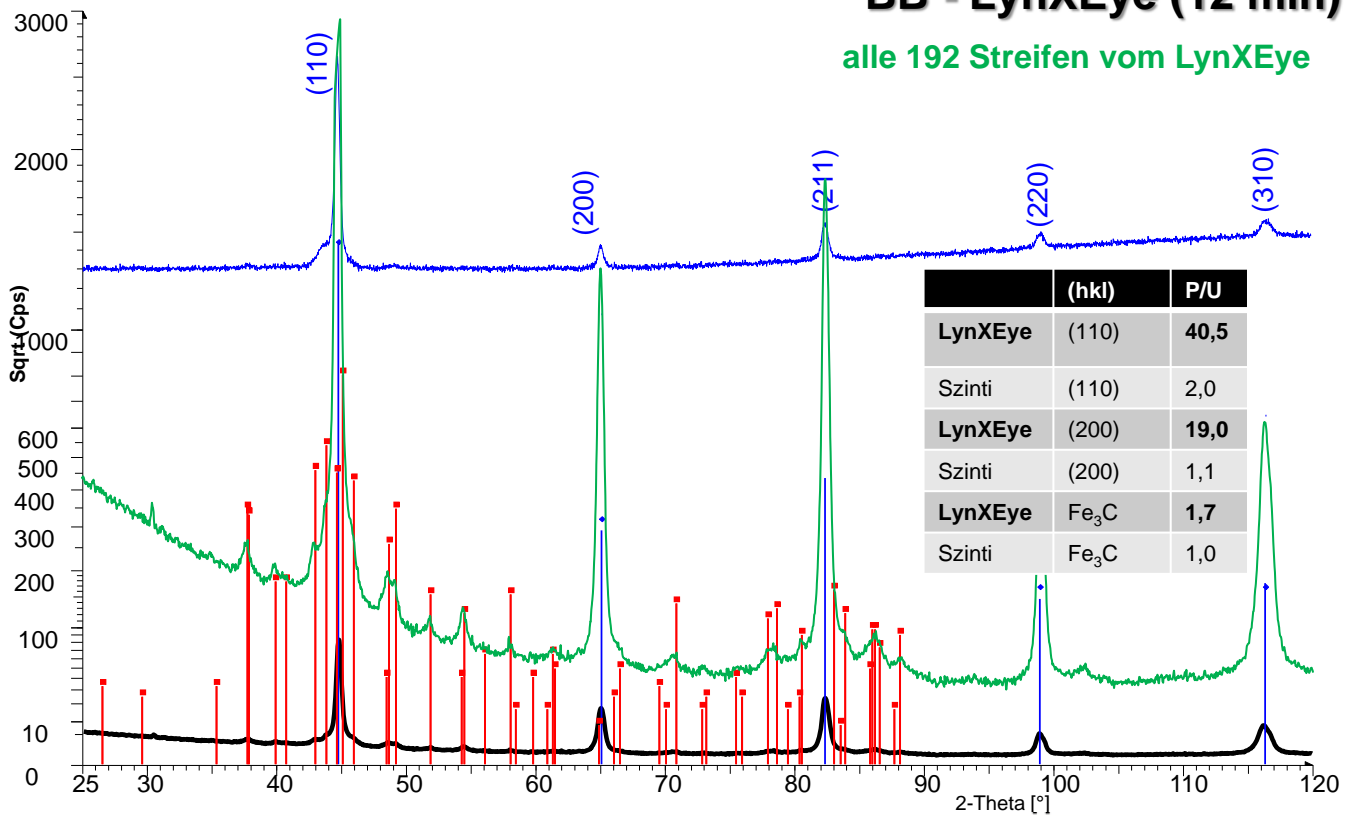
Diffraktogramme Maulkorb – einheitlich – keine Textur



Peaks der gehämmerten Proben P5 und P2 breiter –
höhere Versetzungsdichte
Übereinstimmung mit Messungen Pferdemaulkorb –
besteht aus gehämmerten Messing

SRM 493 – Fe und Fe₃C – pBB - Szintilationszähler (9h) und BB - LynXEye (12 min)

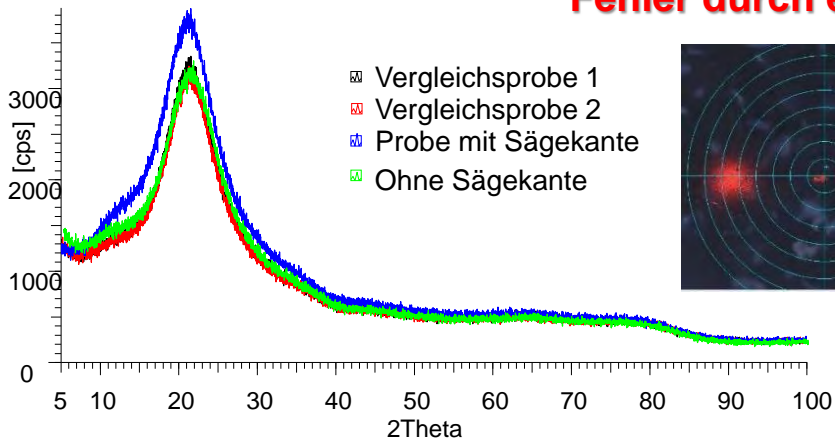
alle 192 Streifen vom LynXEye



Halbleiterstreifendetektor → bessere Energieauflösung, kein Metallfilter notwendig → Eisenproben mit Cu-Strahlung untersuchbar → Achtung → Eindringtiefe nur um 1 µm

23

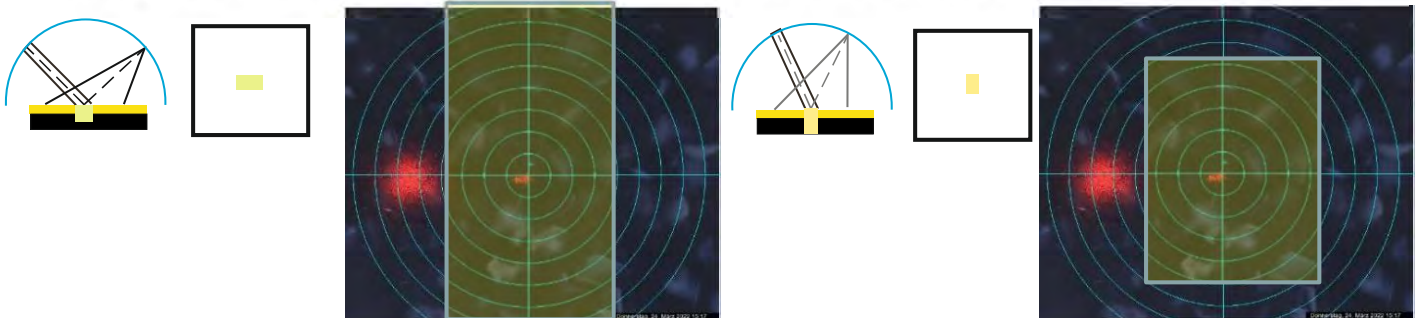
Teilweise Fehljustage – Probe als Disk hatte eine Schmittecke Fehler durch exzentrischen Präparatesitz



Probe 1 u. 2 Durchmesser 25 mm; Probe 3 Durchmesser 30 mm

~~leicht erhöhte Werte bei Probe 3 wegen Anfangs größerer bestrahlten Länge?~~

pBB nur einseitig → immer noch Fokushöhenabhängigkeit

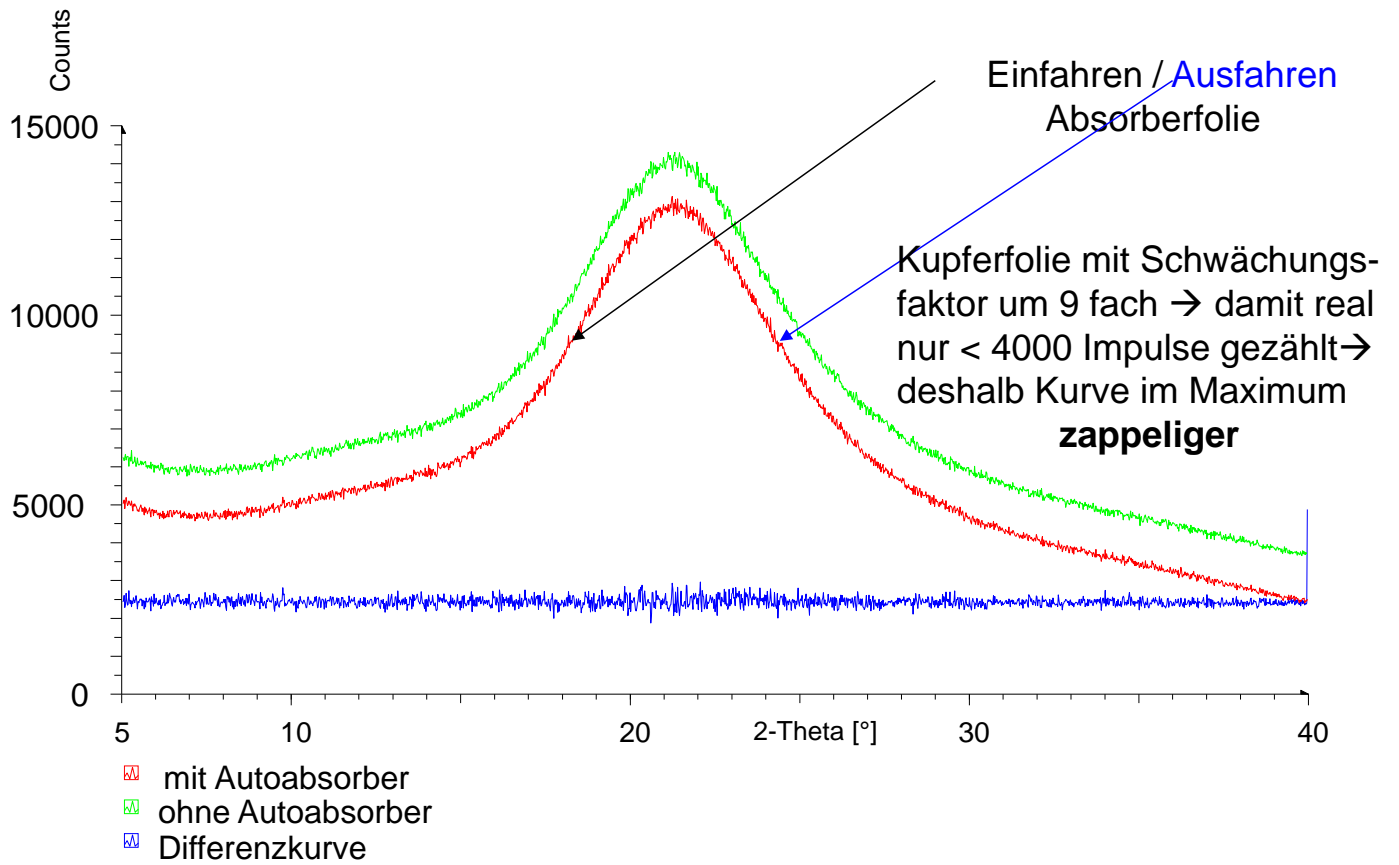


Bestrahlte Bereiche 2Theta 10° = 22,6 mm

2Theta 100° = 2,6 mm

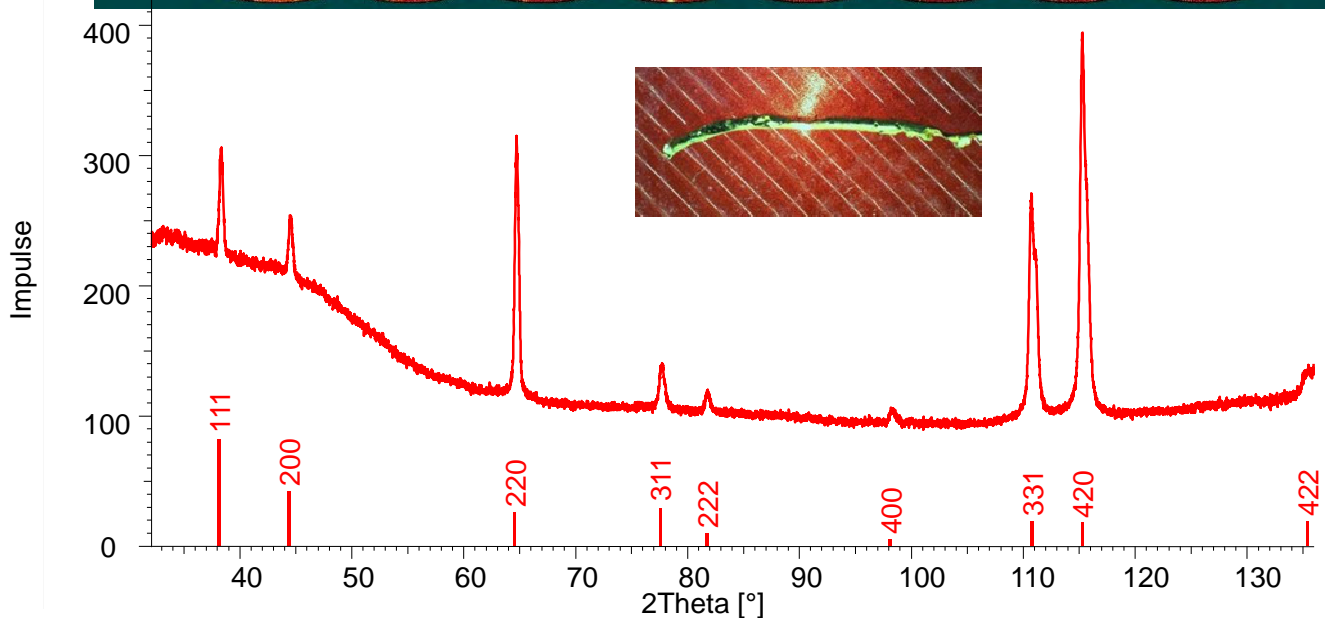
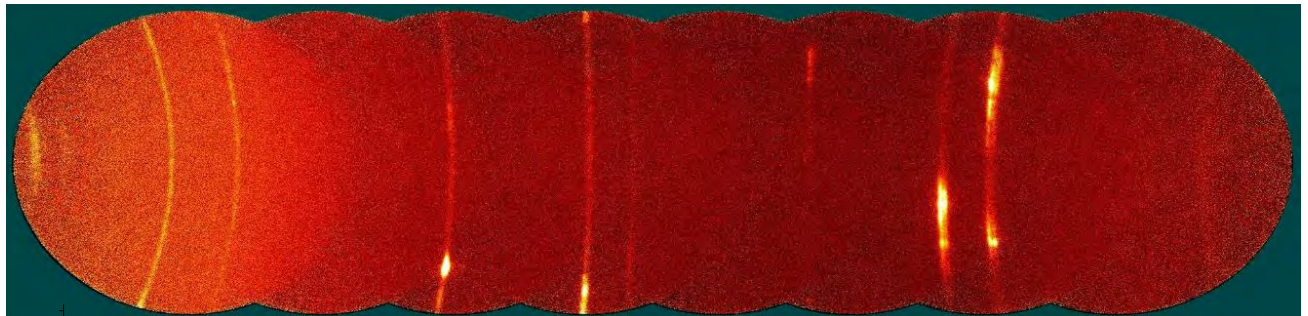
24

Einfluß Intensitätsabsorber auf Peakverlauf



25

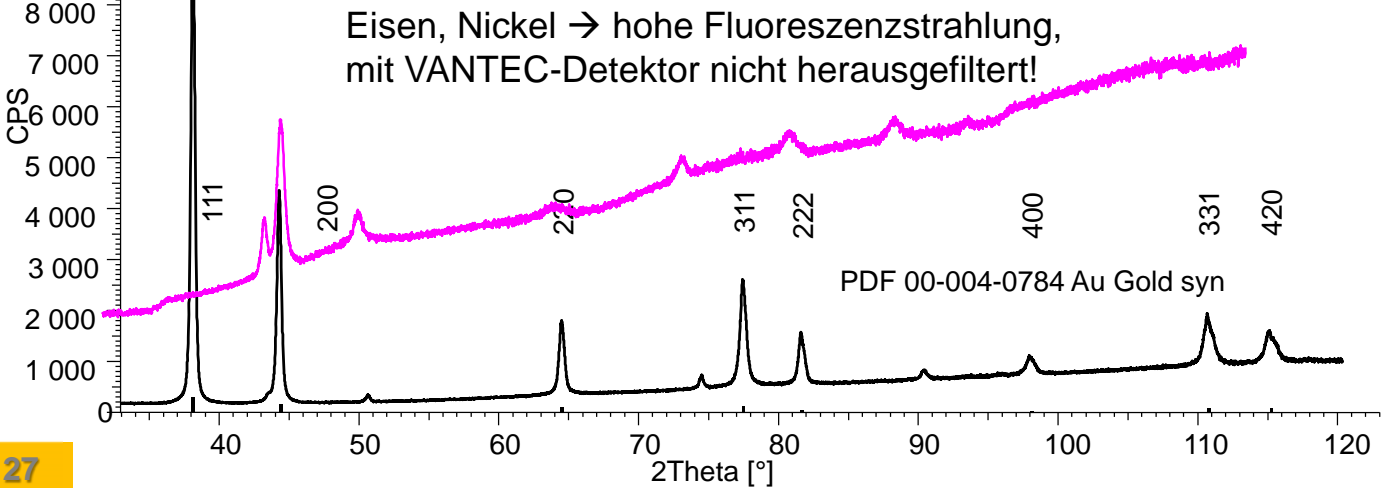
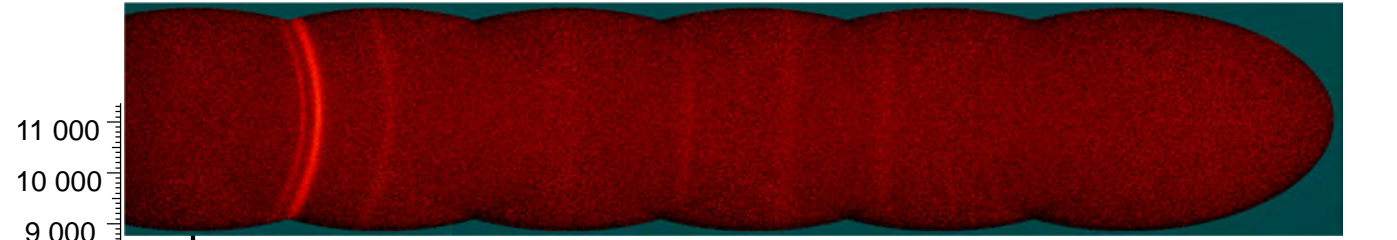
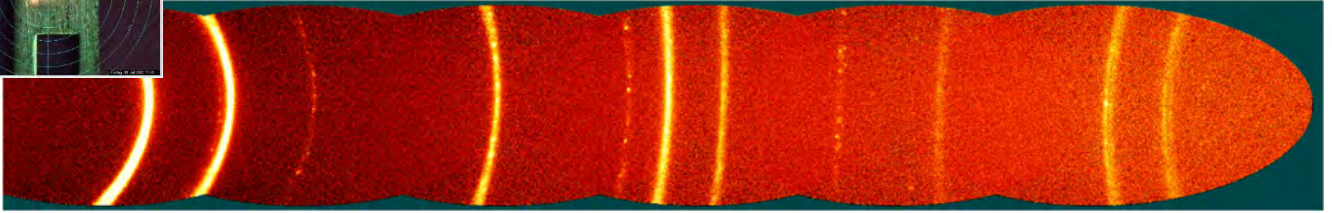
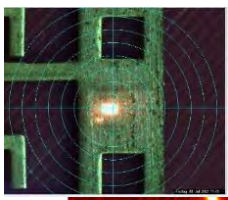
Golddraht



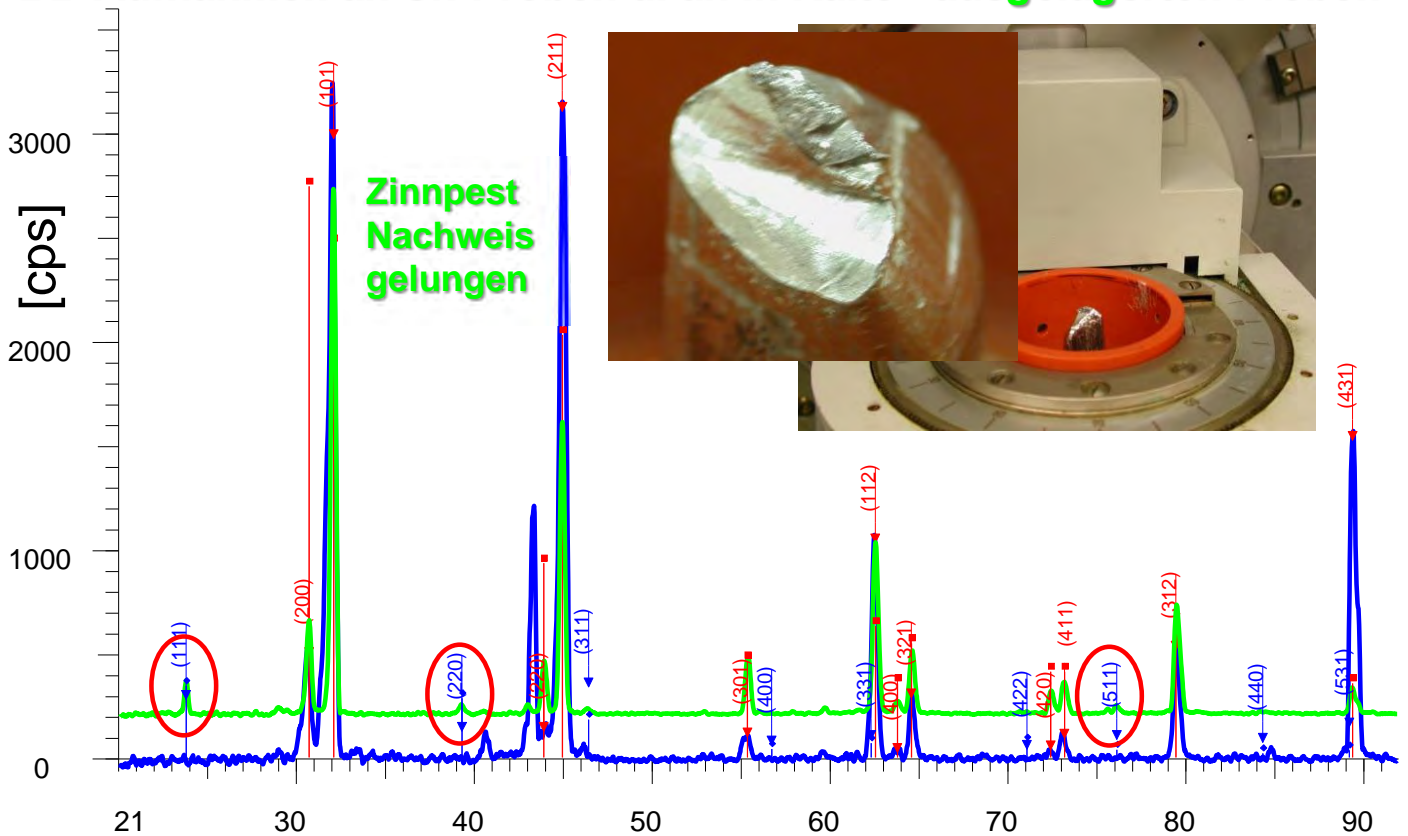
26

Drahtziehen → Auftreten von Textur – sehr schneller Nachweis mit VANTEC

Goldschicht auf Trägerstreifen + -rückseite

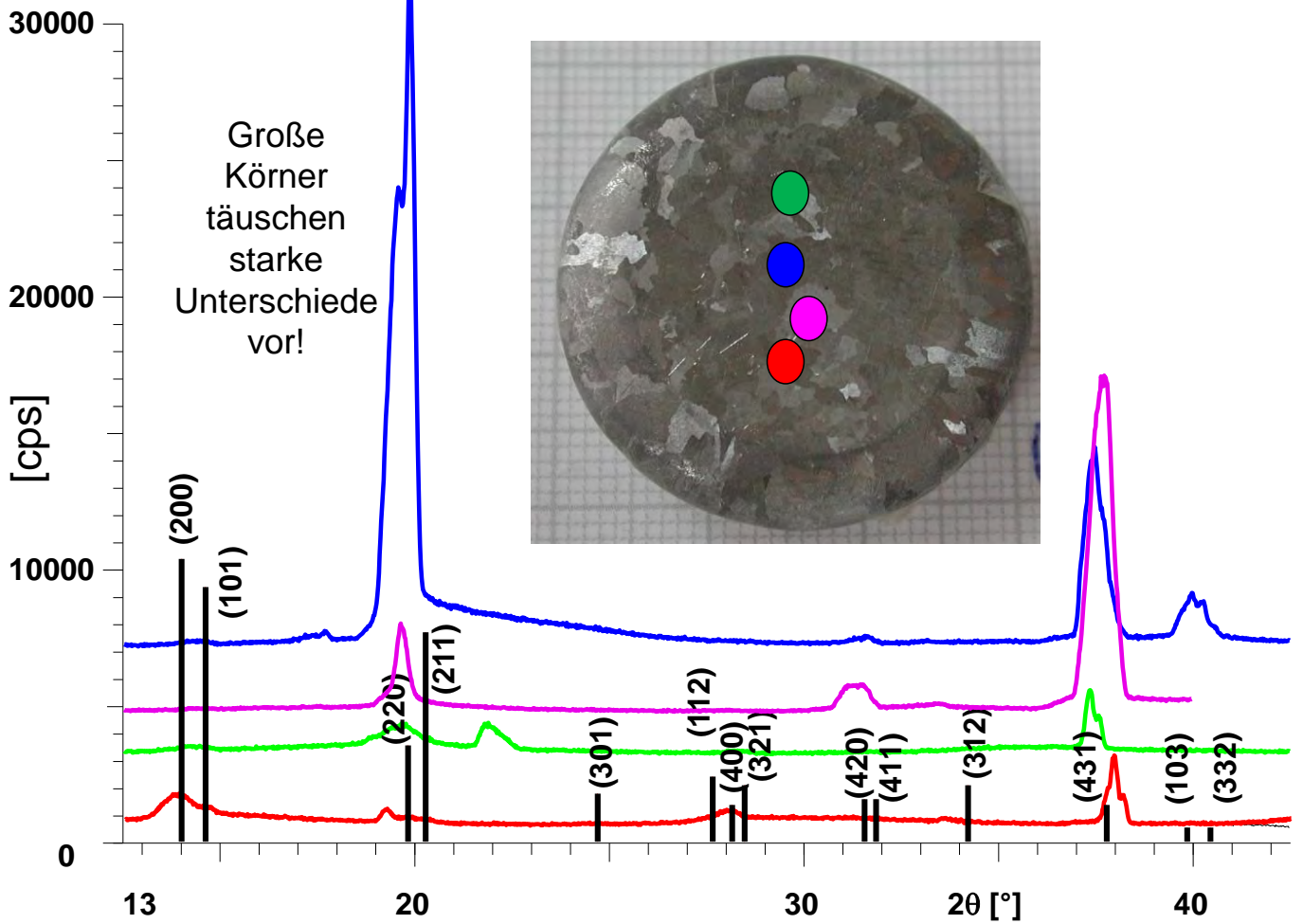


BB-Aufnahmen an Sn-Proben u. an in Kälte - ausgelagerten Proben

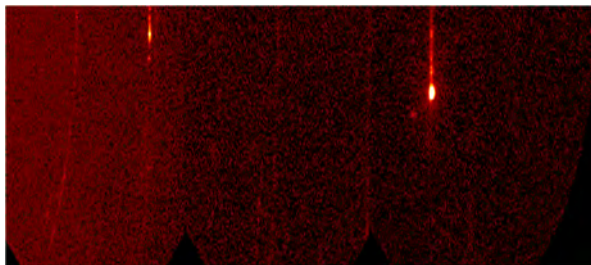


- Zinn unbehandelt - Step: 0.020 ° - Step time: 0.2 s:
- Zinn mit Pest - Step: 0.020 ° - Step time: 1.5 s
- 00-004-0673 (*) - Tin syn - Sn - Tetragonal - a = 0.583100 nm - c = 0.318200 nm
- 00-005-0390 (*) - Tin - alpha-Sn - Cubic - a = 0.648900 nm

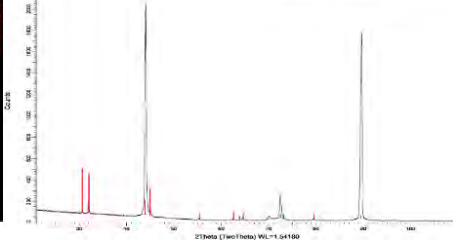
tet.-Sn-Pulver-Daten (00-004-0673) RGR 141 und Sn-Probe – MoK α (2011)



Grobkristallinität Sn-Probe – Cu-Str..



2D Detektor 6 min Messzeit

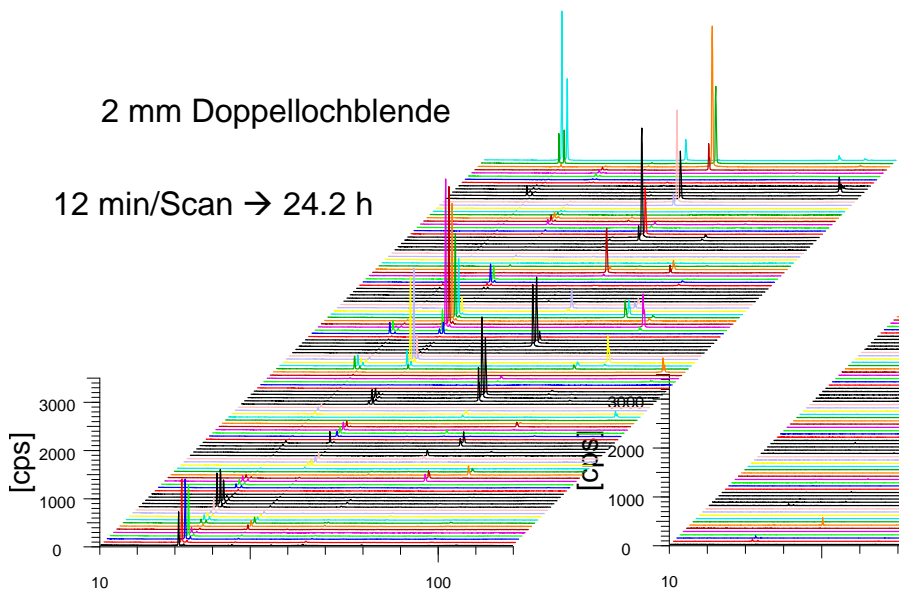


-8 – +8 mm Step 1.6 mm

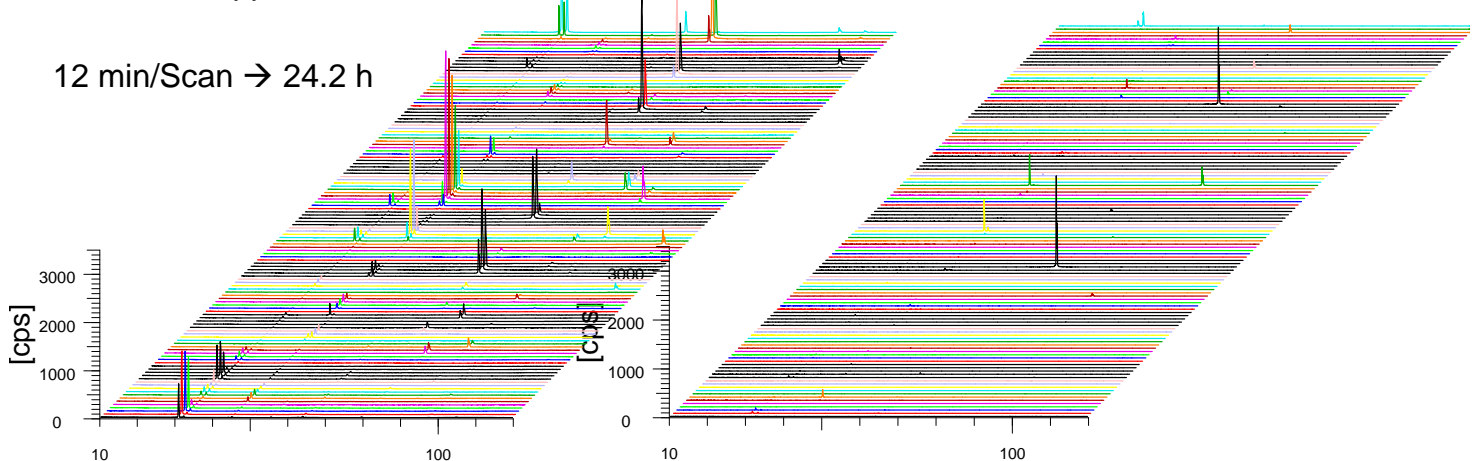
Halbleiterdetektor

2 mm Doppellochblende

12 min/Scan → 24.2 h



0.1 mm Doppellochblende

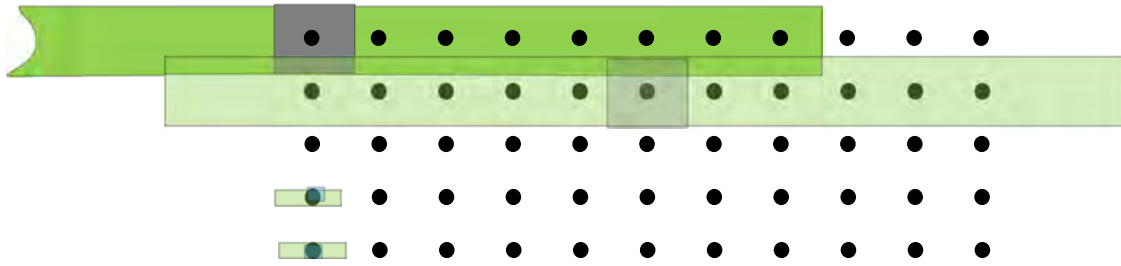


Messraster • und bestrahlte Fläche/Volumina

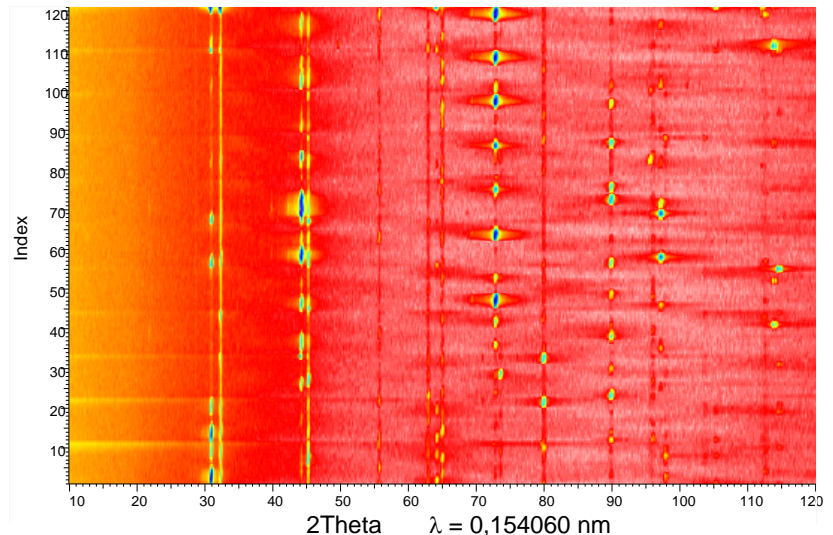
-8 mm bis 8 mm in x und y mit Schrittweite 1,6 mm 10° bis 120° vermessen

2θ → 2 mm Lochblende **bestrahlte Länge 23 mm** - 2,3 mm V = 0,00011 mm³

0,1 mm Lochblende **bestrahlte Länge 1,14 mm** - 0,115 mm V = 0,00000027 mm³



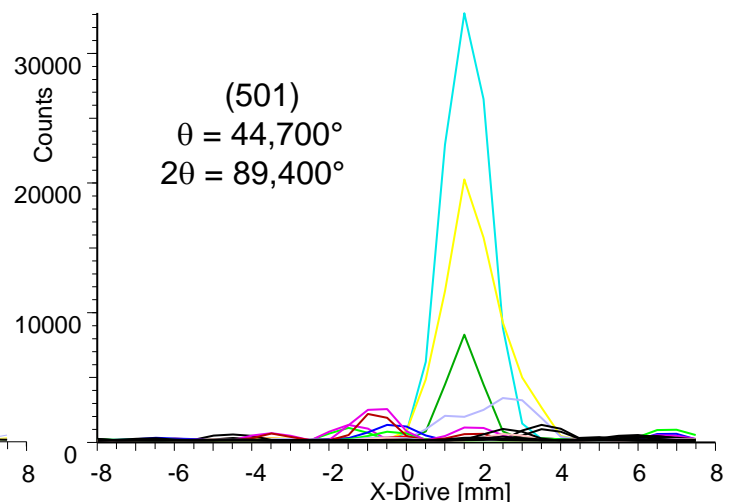
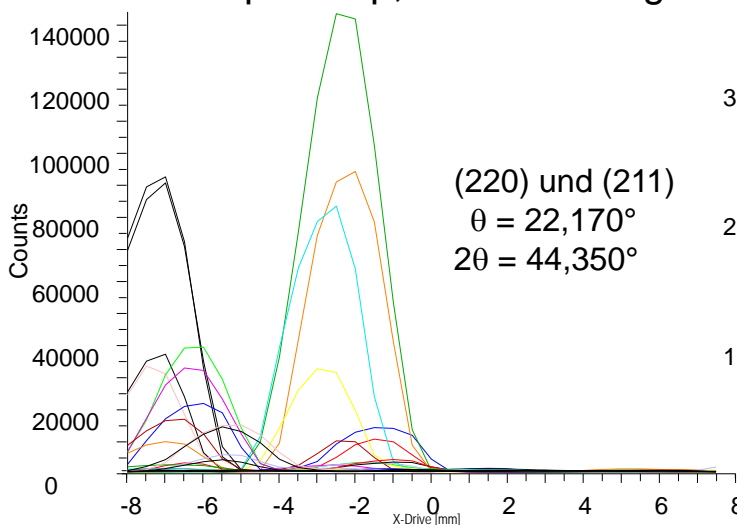
11 x 11 Scans mit 2 mm Snout –
komprimierte Darstellung
unübersichtlich und
stellt nicht Kristallitverteilung
dar!



31

X-Scans, beispielhaft für (220) und (501)

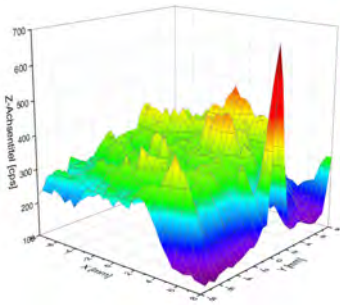
- θ - 2θ auf (hkl) fest eingestellt; Lochblende 2 mm, langer Sollerspalt, PSD-0D; -8 bis +8 mm in x und y Richtung mit Stepsize 0,5 mm, 3s/Step
- 55 min. pro Map; Wiederholung mit Probenrotation um $\Phi = 90^\circ$



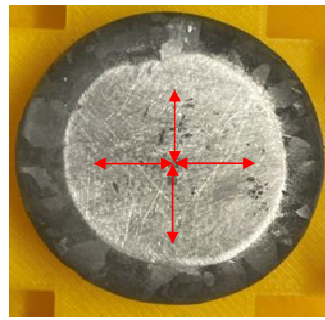
- Python-Script zum Export UXD-Files in Excel
- in Excel Überlagerung der Maps für $\Phi = 0^\circ$ und $\Phi = 90^\circ$
- Export in Origin für 3D- und Histogrammdarstellung

32

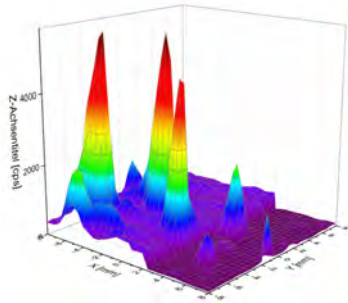
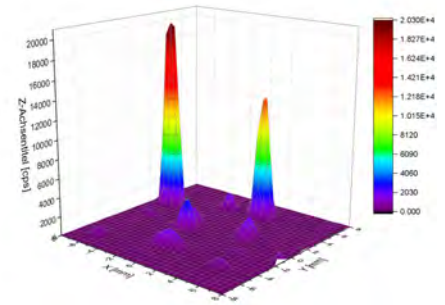
Jede der 6 Ebenen (hkl) hier auf maximale Intensität skaliert



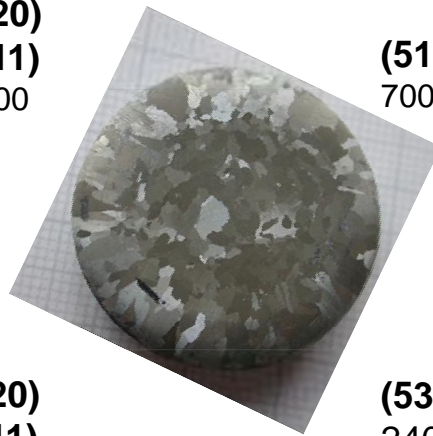
(200)
(101)
691



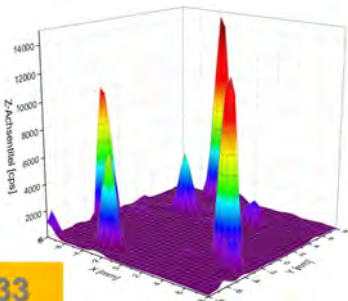
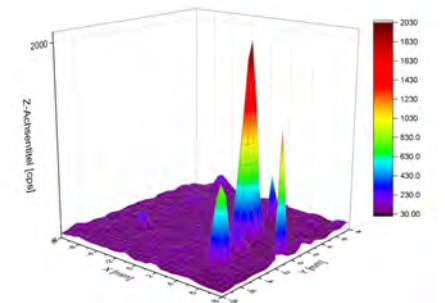
(501)
21000



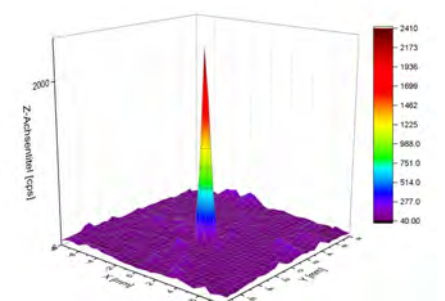
(220)
(211)
5600



(512)
700

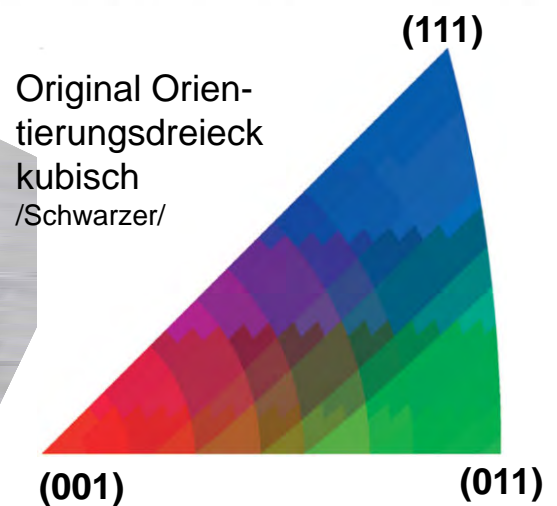
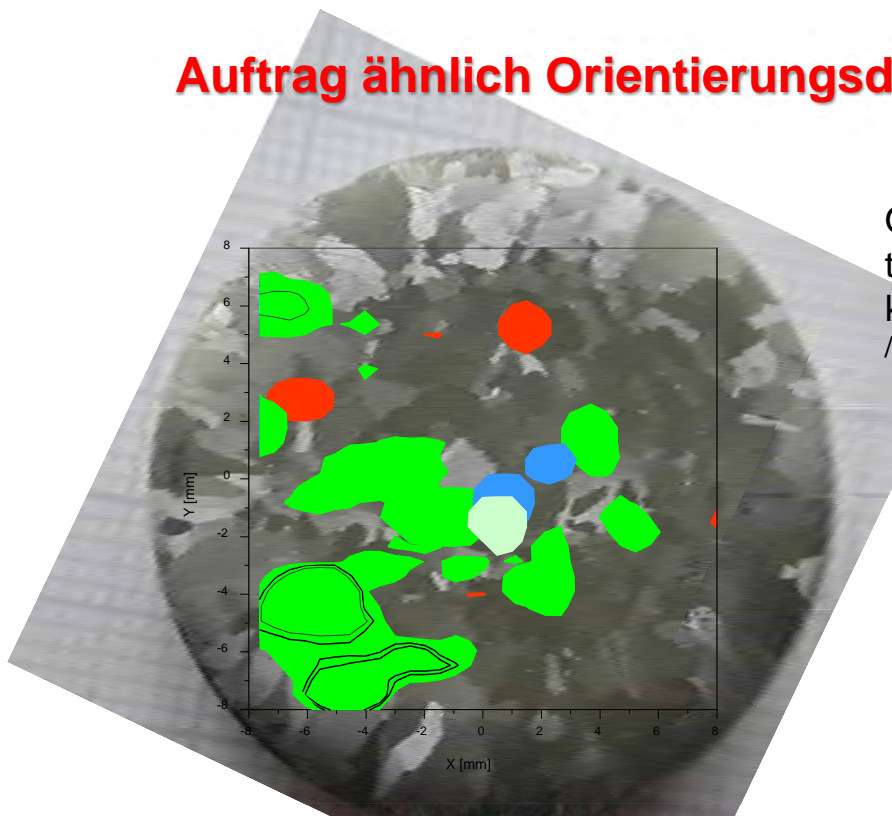


(420)
(411)
15000



(532)
2400

Auftrag ähnlich Orientierungsdreieck EBSD (kubisch)



Verwendete überschlägliche Darstellung

(501) → (100) hellrot
(220) → (110) grün
(512) → (110) hellgrün
(532) → (111) blau

Verwendete überschlägliche Transformation für tetragonale Struktur

(100) Rot
(110) Grün
(111) Blau

kein abschließendes Schlusswort

Nichts hier ausgeführt zu durchgeführten und umfangreichen:

- Spannungsmessungen
- Restaustenitbestimmung
- Rietveldanalyse - Fundamentalparameteranalyse
- Phasenumwandlung Gips- und Zementaushärtung
- Reziproke Spacemaps
- Bei Verwendung VANTEC traten systematische Störpeaks bei Einkristalluntersuchungen auf, Ursachen nach 2 Jahren herausgefunden → demnächst Veröffentlichung

Wichtig bei allen Untersuchungen zu beachten:

- Diffraktometeranordnung, bestrahlte Fläche
- verwendete Detektoren und deren Energiebreite
- Filterung der Strahlung
- Wechselwirkung Strahlung mit Probe, Eindringtiefe → Untersuchungsvolumen
- BB nur jedes 10000 Korn in Beugungsstellung, GID – „schiefe Körner“
- Röntgenographische Korngröße ist die Messung in Tiefe
- **XRD - Präzisionstechnik –
eigentlich Anwendung von Picometertechnik**

35

Danksagung

Danke auch den Mitarbeitern von Bruker AXS

- Dr. Reil, Herr Kandler, Dr. Pitschke und Herr Adler
- Dr. Kern, Dr. Brügemann, Dr. Brechbühl, Dr. Erlacher, Dr. B. He, Herr Siebenmorgen und Herr Welsch
- Herr Giebler und Herr Ebert

Vor allen aber auch Dank den Mitarbeitern, Studenten, Doktoranden und vielen Fachkollegen in den letzten 41 Jahren

36

Nächsten Ziele



2005 (523 S.)



2009 (564 S.)



2019 (635 S.)

- Zu erarbeitende Veröffentlichungen (Störpeaks bei Vantec und Einkristall; Restaustenit X-Y-Maps; Spannungsmessungen-Messstatistik)
- Erarbeitung Ergänzungsband „Moderne Röntgenbeugung“ Ziel Fertigstellung Sep. 2023
- 4. Auflage und eventuell auch englische Version
- Umsetzung mancher Methoden in Programmscripte
Excel-Tabelle - mail: lothar.spieess@tu-ilmenau.de