

Realstrukturaufklärung  
polykristalliner dünner Schichten  
mittels Röntgenbeugung

Habilitationsschrift zur  
Erlangung der *venia legendi*  
vorgelegt beim Fachbereich Materialwissenschaft  
der Technischen Hochschule Darmstadt

von  
Thomas Wieder

Darmstadt

22. September 1996

**Wieder, Thomas**

Realstrukturaufklärung polykristalliner dünner Schichten mittels Röntgenbeugung.  
Universität Gesamthochschule Kassel, Habilitation, 1996

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlags unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

ISBN 3-933146-01-1

© 1998, Kassel University Press GmbH, Kassel



*Für Marlies und Magdalena*

# Vorwort

Die vorliegende Schrift entstand aus dem Vorhaben, meine Arbeiten zur Röntgenbeugung an polykristallinen dünnen Schichten darzustellen. Gegenstand dieser Arbeiten ist die Realstruktur der Schichten, darunter verstehe ich die Morphologie, die Eigenspannungen, Texturen und Gitterbaufehler. Den Schwerpunkt bildet dabei die röntgenographische Eigenspannungsermittlung (RSE). Demgemäß macht die RSE den Hauptteil dieser Schrift aus.

Wissenschaftliche Untersuchungen erfolgen im Regelfall nicht ansatzlos, sondern stehen in einem inhaltlichen Zusammenhang mit Fragestellungen oder Ergebnissen anderer Untersuchungen. Dies gilt auch für meine Arbeiten. Die Röntgenbeugung an dünnen Schichten ist ein etabliertes Verfahren und kann ihrerseits auf die Röntgenbeugung an ein- und vielkristallinen Materialien zurückgreifen. Allerdings sind längst nicht alle Probleme gelöst, das gilt insbesondere für die RSE an dünnen Schichten. Um meine Beiträge in den Stand der Forschung einzuordnen, wurden die entsprechenden Beiträge anderer Autoren in diese Schrift einbezogen. Auf diese Weise konnte das Gesamtgebiet der röntgenographischen Charakterisierung polykristalliner dünner Schichten dargelegt werden. Die Schrift nahm so beabsichtigtermaßen auch einen Lehrbuchcharakter an, denn das behandelte Gebiet hatte bisher noch keine zusammenfassende Darstellung erfahren.

Wie jede andere Methode auch, weist die Röntgenbeugung Vor- und Nachteile auf. Zu letzteren gehört ihre geringe Anschaulichkeit. Röntgenaufnahmen liefern zunächst nur Aussagen im reziproken Raum, die in Aussagen im Ortsraum umgewandelt werden müssen. Die einfachste diesbezügliche Umrechnungsvorschrift ist die Braggsche Gleichung, welche die Berechnung von Netzebenenabständen aus Winkellagen gestattet. Doch sind leider auch wesentlich aufwendigere Auswertungen vonnöten. Ein Beispiel ist die Fourieranalyse von Reflexprofilen zum Zwecke der Bestimmung von Mikrodehnungen und Kristallitgrößenverteilungen. Zu den Vorteilen der Röntgenbeugung zählen ihre experimentelle Einfachheit, ihre Zerstörungsfreiheit, und vorallendingen die Vielfalt an zugänglichen Informationen über die Struktur des untersuchten Materials. Diese Vielfalt soll hier vorgeführt werden.

Das didaktische Anliegen der Schrift ist die Zusammenstellung der Auswerteverfahren der Pulverbeugung in Bezug auf dünne Schichten. Einige Verfahren werden exemplarisch ausführlich hergeleitet. Das ist aus Raumgründen nicht bei allen Verfahren möglich, die ausgewählten Verfahren sind entweder von grundlegender Bedeutung oder in ihrem Wesen beispielhaft für eine Gruppe von Verfahren. Mit diesen Beispielherleitungen wird der Leser in den Stand versetzt, auch eigene Herleitungen zu unternehmen.

Zumeist aber geht es in der Anwendung nicht um die Entwicklung neuer Meß- und Auswerteverfahren, sondern um den Zugriff auf möglichst einfache Verfahren, am liebsten in Gestalt von Formeln, die auf dem Taschenrechner durchgetippt werden können, oder in Form von Computerprogrammen. Auf die Anwendbarkeit der dargestellten Verfahren wurde entsprechend Wert gelegt, einige elaboriertere Modelle und Verfahren wurden von der Darstellung ausgeschlossen.

Als Leser sind fortgeschrittene Studenten und Wissenschaftler angesprochen, die einen Einstieg in die röntgenographische Charakterisierung polykristalliner dünner Schichten

suchen oder bereits auf diesem Feld tätig sind. An Vorwissen werden Kenntnisse grundlegender Tatsachen der Kristallographie und der Röntgenbeugung vorausgesetzt. Auf die Einführung und Erläuterung der vielen in der Realstrukturanalyse gebräuchlichen Begriffe wurde Wert gelegt. Ein mit der Realstrukturanalyse weniger vertrauter Leser sollte von dieser Ausführlichkeit profitieren können.

## Gliederung

Das Buch besteht im wesentlichen aus drei Teilen. Im ersten Teil wird die röntgenographische Ermittlung von makroskopischen Spannungen, kurz die röntgenographische Spannungsermittlung (RSE), behandelt. Kapitel 2 geht auf das Hookesche Gesetz für den Vielkristall und die Problematik der röntgenographischen Elastizitätskonstanten ein.

Ausgangspunkt meiner Arbeiten war die Einführung des streifenden Strahleinfalls als eine für dünne Schichten geeignete Meßmethode. Streifender Strahleinfall war zwar schon seit den siebziger Jahren als geeignet erkannt, jedoch nur vereinzelt angewendet worden. Auch waren zeitgleich andere Gruppen mit dem Einsatz des streifenden Strahleinfalls beschäftigt. Dennoch blieben und bleiben genügend Fragestellungen für eigene Arbeiten. Ein Blick in einschlägige wissenschaftliche Zeitschriften bestätigt die Aktualität dieser Meßmethode [VanAc94, Malho96].

Die Nutzung des streifenden Strahleinfalls für die Ermittlung vollständiger Dehnungs- oder Spannungstensoren war als erste Aufgabe zu bewältigen. Andere Gruppen hatten zwar schon RSE mit streifendem Strahleinfall betrieben, doch unter einschränkenden Annahmen über die Spannungsverhältnisse. Eine Bestimmung eines vollständigen Dehnungs- oder Spannungstensors bedarf der sogenannten allgemeinen Transformationsgleichung, die ich in Abschnitt 4.1 für alle denkbaren Diffraktometergeometrien angebe.

Die Transformationsgleichung für den streifenden Strahleinfall unterscheidet sich zwar nicht wesentlich von der schon lange bekannten Transformationsgleichung für das sogenannte  $\Phi$ - $\Psi$ -Verfahren der RSE, dennoch sind die zugrundeliegenden Diffraktometergeometrien wesentlich verschieden, was zu ganz unterschiedlichen Strategien der Messung führt. Für den streifenden Strahleinfall haben wir am Beispiel der Seemann-Bohlin-Geometrie (SBG) ein Meß- und Auswerteverfahren entwickelt, daß ohne Probenverkipfung die Bestimmung der vollständigen Tensoren erlaubt. Das Verfahren wird in Abschnitt 4.6.1 vorgestellt, Vorläuferverfahren und verwandte Verfahren werden ebenfalls in Kapitel Cha-Dehnungsmessung erläutert.

Eine Anwendung findet die RSE bei streifendem Strahleinfall in der Ermittlung von Tiefenabhängigkeiten. Tatsächlich waren vermutete strukturelle Tiefenabhängigkeiten in ionenimplantierten Metalloberflächen der Ausgangspunkt, nach tiefenauflösenden Meßverfahren zu suchen. Im Abschnitt 4.6.1 werden eigene tiefenaufgelöste Messungen an ionenplatierten TiN-Schichten und ionenimplantierten Ti-Oberflächen angeführt.

Breiten Raum nimmt die wichtige Frage nach der Bestimmung von dehnungsfreien Gitterkonstanten ein. Dieses Problem kann als das Fundamentalproblem der RSE bezeichnet werden. In der Literatur sind viele Versuche zur Lösung des Fundamentalproblems bekannt, die wichtigsten werden im Abschnitt 4.3 und 4.4 beschrieben.

Für dünne Schichten stellt sich das Fundamentalproblem bei unbekannter Stöchiometrie, beispielsweise bei unter- oder überstöchiometrischem TiN. Für die Lösung des Fundamentalproblems im Falle der dünnen Schichten bot sich eine Modifikation des bekannten Modells von Witt und Vook zum Dehnungs- und Spannungszustand dünner Schichten an, das in Abschnitt 4.5.2 behandelt wird. Meine Erweiterung des Modells ist im Abschnitt 5.4 ausgeführt. Mit dem erweiterten Modell ist die simultane Bestimmung von sowohl Dehnungs- und Spannungstensor als auch von dehnungsfreien Gitterkonstanten möglich. Aus Sicht der Struktur dünner Schichten gehört das Modell von Witt und Vook zu dem Problemkreis der Gitterkonstantenanisotropie, welcher der Abschnitt 4.5 gewidmet ist.

Doch man ist an einer möglichst allgemeinen Lösung des Fundamentalproblems der RSE interessiert, gültig nicht nur für dünne Schichten, sondern für alle kristallinen Proben. Mein Lösungsvorschlag aus Abschnitt 4.6.4 greift auf die allgemeine Transformationsgleichung zurück. Die gemessenen Reflexlagen enthalten genügend Information, um sowohl den Dehnungs- oder Spannungstensor in allgemeiner Form als auch die dehnungsfreien Gitterkonstanten zu bestimmen.

Dünne Schichten sind oftmals stark texturiert. Diese Tatsache wirft Probleme bei der röntgenographischen Messung und Auswertung von Dehnungen auf. Kapitel 5 betrifft diesen Problemkreis. Das  $\Phi$ -Integralverfahren wird vorgestellt, ebenso wie das Kristallitgruppenverfahren. Für die RSE sind die texturgewichteten Elastizitätskonstanten von besonderer Bedeutung. Deren Berechnung wird in Abschnitt 5.3 ausführlich dargelegt. Zwar sind die zugrundeliegenden Rechenvorschriften schon von massiven Proben bekannt, doch liegen für dünne Schichten immer noch zu wenige Spannungsermittlungen unter Berücksichtigung der Textur vor. Im Abschnitt 5.3.2 wird eine eigene, diesbezügliche Arbeit angeführt. Die Erweiterung des Modells von Witt und Vook wird erst in Kapitel 5 vollzogen, da die Orientierungsverteilungsfunktion wesentlich in die Erweiterung mit eingeht. Auch das Problem der Gitterkonstantenanisotropie findet in Kapitel 5 weitere Behandlung, unter Einbezug von Textur und Stapelfehlern. Schließlich wird aus meßtechnischer Sicht noch ein Probenhalter vorgestellt, der Textur- und Spannungsmessung an dünnen Schichten bei streifendem Strahleinfall und während der Messung konstanter Eindringtiefe gestattet.

Die Tiefenabhängigkeit von Dehnungen und Spannungen in dünnen Schichten ist Gegenstand des Kapitels 6. Die Taylorentwicklung des Dehnungs- oder Spannungstensors ist nützlich für die Beschreibung von Tiefenabhängigkeit. Eine alternative Beschreibung nutzt die Laplacetransformation. Fremdatome liegen oftmals mit einer tiefenabhängigen Konzentration in einer Schicht vor, man hat es also mit einem Fremdatomgradienten zu tun. Fremdatomgradienten können röntgenographisch bestimmt werden aus einer Analyse der durch sie hervorgerufenen Reflexverbreiterung, wie in Kapitel 7 vorgeführt wird. Dabei wird sowohl mit Abtragung der Schicht als auch zerstörungsfrei gearbeitet. Eine eigene Streuformel zur Simulation der Reflexprofile von Proben mit Konzentrationsgradienten wird in Abschnitt 7.2.3 wiedergegeben.

Im zweiten Teil der Schrift kommen röntgenographische Verfahren zur Analyse der Mikrostruktur einer Schicht zur Sprache. Dafür gibt der Abschnitt 8.1 eine allgemeine Einleitung in die Vorstellungen der Reflexprofilanalyse. Die Bedeutung des Gitterfaktors der kinematischen Theorie wird ausführlich gewürdigt. Instrumentelle Reflexverbreiterung und

Entfaltung von Reflexen dürfen bei einer Einführung in die Profilanalyse nicht fehlen. Kern des Kapitels 8 ist die Fourieranalyse des Reflexprofils nach Warren. Sie gewährt Zugang zur Mikrodehnung, einem konzeptionell schwierigen Begriff. Die Fourieranalyse läßt sich unterteilen ein Ein- und Mehrreflexverfahren, für die Anwendungsbeispiele an dünnen Schichten gegeben werden. Auch die Profilanpassung tritt bei Einreflexverfahren zum ersten Mal auf.

Im Kapitel 9 wird dann auf mikrostrukturelle Größen, nämlich Versetzungen, Stapelfehler, Kristallitgröße, Mikrodehnung näher eingegangen. All diese Größen spielen wichtige Rollen im Verständnis der Strukturen dünner Schichten. Verfahren zur Bestimmung von Versetzungsdichten und Stapelfehlerwahrscheinlichkeiten werden eingeführt. Kristallitgrößen und Mikrodehnung können aus der einfach durchzuführenden Williamson–Hall–Auftragung entnommen werden. Eine eigene Modifikation der Williamson–Hall–Auftragung ist in Abschnitt 9.3.3 zu finden. Diese Modifikation war angeregt worden durch die häufigen Schwierigkeiten mit der Williamson–Hall–Auftragung mit eigenen Proben. Auch Kristallitgrößenverteilungen können gefunden werden. Eine weitere, allerdings weniger gebräuchliche Auswertung nutzt die Varianz des Reflexprofils.

Weiter fortgeschrittenere Verfahren sind die Auswertung von Profilkfunktionen, die Diffraktogrammanpassung und die Rietveld–Analyse, welche im Kapitel 10 angesprochen werden. Verschiedene Profilkfunktionen sind gebräuchlich, für die Mikrostrukturanalyse ist die Voigt–Funktion besonders nützlich. Aus der Anpassung von Profilkfunktionen an ein gesamtes Diffraktogramm kann eine umfassende Unterrichtung über die Realstruktur, einschließlich Texturen und Eigenspannungen, gewonnen werden. Das Rietveld–Verfahren gestattet sogar die Hinzunahme der Idealstruktur, zumindest ihrer Verfeinerung ausgehend von einem Startmodell, in die Analyse. Ein Beispiel zur Profilsimulation aus eigenen Arbeiten bietet der Abschnitt 10.6, in dem die Dehnungsrelaxation in Schichten mit säulenartigem Aufbau nachgebildet wird.

Der dritte Teil der Schrift macht den Anhang aus. Dieser stellt bekannte Tatsachen der Mathematik und Kristallographie zusammen, welche zwar in der RSE zur Anwendung kommen, aber in der Literatur nur an verstreuten Stellen zu finden sind. Desweiteren ist ein Zugang zu meinen Computerprogrammen angegeben, in denen ein gut Teil meiner Auswerteverfahren implementiert sind. Dabei handelt es sich hauptsächlich um nur zwei Programme, die aber mit einer Anzahl an Unterprogrammen ausgestattet sind.

Schließlich sei auch noch das umfangreiche Literaturverzeichnis erwähnt. Hier findet der interessierte Leser einen Einstieg in die Originalarbeiten. Dabei wurde einerseits auch ältere Literatur berücksichtigt, soweit dies zum Verständins der Grundlagen notwendig erschien, zum anderen wurde Wert auf Berücksichtigung der neueren Arbeiten gelegt, um somit den aktuellen Stand der Forschung wiederzugeben [Eigen95, Hauk95]. Weitere Literatur ist aus den Zusammenstellungen von Hauk zu finden [Hauk,J.87, Hauk,J.90, Hauk,J.92, Hauk,J.94].

Für jede Schrift muß eine Auswahl aus dem vorhandenen Stoff getroffen werden. Die vorliegende Schrift betrifft aus der Sicht der röntgenographischen Methodik die Auswertung von Reflexlage, Reflexbreite und Reflexprofil der Diffraktogramme polykristalliner Materialien zum Zwecke der Charakterisierung ihrer Realstruktur. Die Auswertung beruht auf



der kinematischen Theorie und soll möglichst einfach zu verstehen und zu handhaben sein. Doch selbst innerhalb dieses abgegrenzten Forschungsgebiets ist die Literatur kaum noch oder wohl gar nicht mehr zu überschauen. So sind dem Autor dieser Schrift sicherlich viele wertvolle Arbeiten entgangen, die betreffenden Autoren werden um Nachsicht gebeten.

## Danksagung

Herr Prof. Dr. H. Fueß gab mir gleich nach Eintritt in sein Institut die Gelegenheit zur Anfertigung dieser Arbeit und hat mich darüber hinaus in vielfältiger Weise unterstützt. Für diese Förderung bin ich Herrn Fueß dankbar verbunden. Den Herren Prof. Dr. H.-E. Exner und Prof. Dr. J. Rödel, Th Darmstadt, danke ich für ihre Hinweise und für ihre Kritiken an dieser Schrift. Ein gut Teil der hier vorgestellten Ergebnisse entstanden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Herrn Prof. Dr. H. Gärtner, Universität Gesamthochschule Kassel. Herr Gärtner, mein Doktorvater, gewährte mir Mitgliedschaft in seiner Gruppe und seine Unterstützung auch noch nach meiner Zeit als Doktorand und Postdoktorand, wofür ich ihm großen Dank schulde. Mein Dank gilt auch meinen dortigen Kollegen Herrn Dr. K. Thoma und Herrn Dipl.-Ing. J. Zendebrud für jahrelange Zusammenarbeit. Nach Herrn Gärtners plötzlichem Tod hat es Herr Prof. Dr. K. Röll, Universität Gesamthochschule Kassel, übernommen, die Nachwuchswissenschaftler der Gruppe Gärtner zu betreuen. Auch mir stand Herr Röll bei Abfassung dieser Schrift mit Rat und Kritik zur Seite, wofür ich ebenfalls sehr dankbar bin.

Schließlich bleibt meiner Frau Marlies Korell–Wieder zu danken. Immerhin paukten wir schon als Schüler zusammen Physik (Schwingungen und Wellen). Zu Vor- und Hauptdiplom hörten wir einander gegenseitig ab. Mein Doktorat und die Zeit als Postdoktorand in Haifa waren weitere gemeinsame Stationen. Während schwieriger beruflicher Zeiten gab Marlies mir Zuversicht. Nicht zuletzt hat Marlies mir bei der Anfertigung der Bilder und dem Satz der Schrift etliches an Arbeit abgenommen.

Darmstadt und Kassel, 3. Oktober 1997

Thomas Wieder

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der röntgenographischen Spannungsermittlung (RSE)</b>	<b>8</b>
2.1	Das Hookesche Gesetz . . . . .	8
2.2	Transformationen von Tensoren . . . . .	10
2.3	Hookesches Gesetz für den Vielkristall und RSE . . . . .	11
2.3.1	Elastische Moduln durch Mittelung über alle Kristallite . . . . .	12
2.3.2	Elastische Moduln durch Mittelung über reflektierende Kristallite . . . . .	14
2.3.3	Die Mittelung längs des Strahlweges . . . . .	14
2.3.4	Formulierung des Hookeschen Gesetzes für den Vielkristall in der RSE . . . . .	15
2.4	Auswertung des Hookeschen Gesetzes in der RSE . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Diffraktometer</b>	<b>22</b>
3.1	Bragg–Brentano–Geometrie (BBG) . . . . .	22
3.2	Seemann–Bohlin–Geometrie (SBG) . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Dehnungsmessung und RSE an dünnen Schichten</b>	<b>29</b>
4.1	Grundgleichung der RSE . . . . .	29
4.1.1	Aufstellung der Transformationsmatrix $U^{\mathcal{L}\mathcal{P}}$ . . . . .	29
4.1.2	Aufstellung der Grundgleichungen . . . . .	34
4.2	Das $\sin^2 \Psi$ -Gesetz . . . . .	38
4.3	Bestimmung von $d_0$ . . . . .	40
4.4	Zweiachsiger Spannungszustand in dünnen Schichten . . . . .	43
4.4.1	Das Modell von Feder und Berry . . . . .	43
4.4.2	Gitterkonstantenextrapolation nach Feder und Berry . . . . .	44
4.4.3	Spannungsermittlung und Gitterkonstantenextrapolation nach Haase . . . . .	46

4.4.4	Spannungsermittlung und Gitterkonstantenextrapolation nach Valvoda et al. . . . .	48
4.4.5	Spannungsermittlung für SBG nach Yu Ligen, Sun Hailin, Xu Kewei und He Jiawen . . . . .	55
4.4.6	Ein Korrekturverfahren für radialen Probenversatz . . . . .	57
4.5	Gitterkonstantenanisotropie in dünnen Schichten . . . . .	59
4.5.1	Das Modell von Rafaja, Valvoda und Kužel . . . . .	59
4.5.2	Das Modell von Witt und Vook . . . . .	62
4.5.3	Das Modell von Murakami und Yogi . . . . .	67
4.6	Dreiachsiger Spannungszustand . . . . .	70
4.6.1	Bestimmung des vollständigen Dehnungstensors mittels SBG nach Wieder . . . . .	71
4.6.2	Bestimmung des vollständigen Dehnungstensors mittels BBG nach Evenschor und Hauk . . . . .	78
4.6.3	Bestimmung des vollständigen Dehnungstensors mittels Bildplatte (IP) nach Schubert et al. . . . .	82
4.6.4	Gleichzeitige Bestimmung des vollständigen Dehnungs- oder Spannungstensors und der dehnungsfreien Gitterkonstanten . . . . .	86
4.7	Dehnungsmessung im Einkristall . . . . .	92
4.7.1	Grundlagen . . . . .	92
4.7.2	Eine äquivalente Formulierung . . . . .	95
<b>5</b>	<b>Dehnungsmessung und RSE an dünnen Schichten mit Textur</b>	<b>96</b>
5.1	Das $\Phi$ -Integralverfahren . . . . .	97
5.2	Das Kristallitgruppenverfahren . . . . .	103
5.2.1	Der Vielkristall erscheint als Einkristall . . . . .	103
5.2.2	Das eigentliche Kristallitgruppenverfahren . . . . .	107
5.2.3	Anwendungen des Kristallitgruppenverfahrens . . . . .	110
5.3	RSE mittels texturgewichteter elastischer Moduln . . . . .	116
5.3.1	Die Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) . . . . .	116
5.3.2	Texturgewichtete elastische Moduln . . . . .	119
5.4	Erweiterung des Modells von Witt und Vook nach Wieder . . . . .	127
5.4.1	Das erweiterte Modell . . . . .	127
5.4.2	Der Geltungsbereich des Modells . . . . .	130
5.4.3	Anwendungen des erweiterten Modells . . . . .	131
5.4.4	Diskussion des erweiterten Modells . . . . .	140

5.5	Richtungen von Netzebenennormalen im Proben-system . . . . .	144
5.6	Ein Probenhalter für Texturmessung an dünnen Schichten . . . . .	147
5.6.1	Geometrie des Probenhalters . . . . .	148
5.6.2	Intensitätskorrekturen . . . . .	151
<b>6</b>	<b>Tiefenabhängige Tensoren</b>	<b>153</b>
6.1	Die Eindringtiefe . . . . .	153
6.2	Die Bedeutung von $\langle \Theta \rangle$ . . . . .	155
6.3	Verfahren mittels Taylorentwicklung . . . . .	157
6.3.1	Entwicklung in eine Taylorreihe . . . . .	157
6.3.2	Auswertung der Taylorentwicklung . . . . .	158
6.3.3	Auswertung nach Sasaki und Hirose . . . . .	160
6.4	Verfahren mittels Laplacetransformation . . . . .	165
<b>7</b>	<b>Fremdatomgradienten</b>	<b>168</b>
7.1	Bestimmung von Fremdatomgradienten mittels Abtragung . . . . .	169
7.2	Bestimmung von Fremdatomgradienten mittels Reflexprofilanalyse oder Reflexprofilsimulation . . . . .	172
7.2.1	Reflexprofilsimulation nach Houska . . . . .	172
7.2.2	Reflexprofilanalyse nach Wiedemann und Unnam . . . . .	178
7.2.3	Reflexprofilsimulation nach Wieder, Thoma und Gärtner . . . . .	182
7.2.4	Eine Streuformel nach Rao und Houska . . . . .	188
7.2.5	Konzentrationsgradienten und RSE . . . . .	192
<b>8</b>	<b>Profilanalyse mittels Fourieranalyse</b>	<b>195</b>
8.1	Einführung in die Profilanalyse . . . . .	195
8.2	Instrumentelle Verbreiterung . . . . .	198
8.2.1	Entfaltung nach Stokes . . . . .	199
8.2.2	Entfaltung nach Siska . . . . .	201
8.3	Fourieranalyse nach Warren . . . . .	202
8.3.1	Größen- und Störungskoeffizienten . . . . .	202
8.3.2	Kristallitgröße und Mikrodehnung . . . . .	209
8.3.3	Anwendungsbeispiele . . . . .	212
<b>9</b>	<b>Versetzungen, Stapelfehler, Kristallitgröße, Mikrodehnung</b>	<b>227</b>
9.1	Versetzungen . . . . .	227

9.2	Stapelfehler . . . . .	231
9.2.1	Stapelfehler und Reflexverbreiterung . . . . .	232
9.2.2	Stapelfehler und Reflexverschiebung . . . . .	234
9.3	Kristallitgröße und Mikrodehnung . . . . .	238
9.3.1	Definitionen und Korrekturvorschriften . . . . .	238
9.3.2	Scherrersche Gleichung . . . . .	239
9.3.3	Williamson–Hall–Plot . . . . .	239
9.3.4	Gitterkonstantenänderung an der Kristallitoberfläche . . . . .	244
9.4	Varianzanalyse . . . . .	247
9.5	Kristallitgrößenverteilung . . . . .	252
9.5.1	Fourieranalyse . . . . .	252
9.5.2	Maximale Entropie . . . . .	254
9.6	Schichtdicken . . . . .	255
9.7	Debyesche Temperatur $\theta_M$ . . . . .	256
<b>10</b>	<b>Profilfunktionen, Diffraktogrammanpassung, Rietveld</b>	<b>261</b>
10.1	Einführung in die Profilanalyse, Teil II . . . . .	261
10.2	Profilanpassung . . . . .	262
10.3	Kristallitgröße, Mikrodehnung, Voigt–Funktion . . . . .	266
10.4	Diffraktogrammgesamtanpassung . . . . .	270
10.4.1	Diffraktogrammgesamtanpassung und Texturkorrektur . . . . .	274
10.4.2	Diffraktogrammgesamtanpassung und Eigenspannungsbestimmung . . . . .	275
10.5	Das Rietveld–Verfahren . . . . .	278
10.6	Profilsimulation . . . . .	283
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>289</b>
<b>A</b>	<b>Mathematische Ergänzungen</b>	<b>293</b>
A.1	Kovariante und kontravariante Tensoren . . . . .	293
A.2	Rotationen . . . . .	295
A.3	Methode der kleinsten Quadrate . . . . .	297
A.4	Verteilungen . . . . .	298
<b>B</b>	<b>Kristallographische Formeln</b>	<b>299</b>
B.1	Braggsches Gesetz . . . . .	299
B.2	Das reziproke Gitter . . . . .	300

B.3	Einige kristallographische Formeln . . . . .	301
B.3.1	Quadratische Formen . . . . .	301
B.3.2	Winkel zwischen Gittergeraden . . . . .	302
B.3.3	Die Netzebenennormale . . . . .	304
B.4	Transformationsmatrizen . . . . .	306
B.4.1	Matrizen der elastischen Konstanten und Moduln . . . . .	306
B.4.2	Matrizen $F : \mathcal{K} \rightarrow \mathcal{C}$ und $E : \mathcal{C} \rightarrow \mathcal{K}$ . . . . .	309
B.4.3	Metriken des Gitters und des reziproken Gitters . . . . .	311
B.5	Streuformel für einen idealen Kristall . . . . .	311
<b>C</b>	<b>Ergänzungen aus der Mechanik</b>	<b>316</b>
<b>D</b>	<b>Quellen einiger Computerprogramme</b>	<b>320</b>
<b>E</b>	<b>Fortran-Programm zur Reflexentfaltung</b>	<b>321</b>
<b>F</b>	<b>Verzeichnis der Bezeichnungen</b>	<b>326</b>
<b>G</b>	<b>Verzeichnis der Abkürzungen</b>	<b>335</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die vorliegende Arbeit behandelt Verfahren der Röntgenbeugung an dünnen, polykristallinen Schichten zur Charakterisierung ihrer Realstruktur, insbesondere Verfahren zur Bestimmung der Eigenspannungen. Die Herstellung der Schichten wird nicht im einzelnen besprochen, entsprechende Darlegungen sind zu finden in [Röll90, Haefn87]. Die in dieser Arbeit erwähnten Schichten, bei denen es sich oftmals um Hartstoffschichten handelt, wurden zumeist mittels eines PVD-Verfahrens (Physical Vapour Deposition), wie etwa Aufdampfen oder Kathodenzerstäubung (Sputtern), produziert. Doch sind die vorgestellten Röntgenverfahren auch auf Schichten und Oberflächen anderer Herstellungsverfahren anwendbar, beispielsweise auf CVD-Schichten (Chemical Vapour Deposition) oder auch auf ionenimplantierte Werkstoffoberflächen.

Jedenfalls sollen die Schichten polykristallin sein, damit kommt aus Sicht der Röntgenbeugung die sogenannte Pulverbeugung in Betracht. Die Methoden der Pulverbeugung beruhen auf der kinematischen Theorie der Röntgenbeugung nach von Laue [Fried12, Laue13, Laue62]. Demgegenüber kommt die dynamische Theorie der Röntgenbeugung bei einkristallinen Materialien zur Anwendung [Darwi14, Ewald17, Ewald20, Laue62]. Einkristalline Schichten werden jedoch hier nicht besprochen. Auch die aus monokristallinen Einzelschichten aufgebauten Vielfachschichten sind von der Diskussion ausgeschlossen.

Die Pulverbeugung kann Aussagen sowohl zu der Ideal- als auch zu der Realstruktur eines Materials treffen [Louer93]. Unter Idealstruktur ist seine Kristallstruktur, also die Symmetrie des Kristallgitters und die Anordnung der Atome in der Elementarzelle zu verstehen. Allerdings wird man zur Strukturaufklärung wo immer möglich die Röntgenreflexe eines Einkristalls des betreffenden Materials messen und gemäß den Methoden der Kristallstrukturanalyse auswerten [Hauss79, Fueß95]. Die Untersuchung der Idealstruktur ist nicht Gegenstand dieser Arbeit, vielmehr wird die Kristallstruktur der betrachteten Schicht als bekannt vorausgesetzt.

Die Realstruktur umfaßt zum einen alle Abweichungen der tatsächlichen Kristallstruktur von der Idealstruktur, also die Gitterbaufehler, als auch zum anderen die strukturellen Besonderheiten des Vielkristalls, also die endlichen Größen und verschiedenen Gestalten der ihn konstituierenden Kristallite, sowie ihre Anordnung und mechanische Wechselwirkung [Klima88, Oette90]. Realstrukturanalyse ist somit bei Einkristallen und bei Vielkristallen

möglich. Zur Untersuchung der Gitterbaufehler des Einkristalls muß dann die dynamische Theorie der Röntgenbeugung am gestörten Einkristall hinzugezogen werden [Takag62]. Für die Untersuchung der Kristallbaufehler in den Kristalliten eines Vielkristalls kann aber wegen der Kleinheit der Kristallite doch die kinematische Theorie benutzt werden.

Bei der Messung von Röntgenbeugung an dünnen Schichten ist man vor das Problem der geringen Dicke der Schichten von wenigen Mikrometern gestellt. Die geringe Dicke führt zu niedriger Intensität der Röntgenreflexe und zu Überlagerung von Schichtreflexen mit Substratreflexen. Abhilfe schafft hier die Messung bei streifendem Einfall der Röntgenstrahlen. Hierbei sind hauptsächlich zwei Anordnungen zu unterscheiden. Zum einen kann die übliche, symmetrische Bragg–Brentano–Geometrie (BBG) in die asymmetrische Anordnung überführt werden, man spricht dann von asymmetrischer Bragg–Beugung [Huang90, Kuzel94]. Die Überführung geschieht einfach, indem die Probe um eine senkrecht auf der Beugungsebene stehenden Achse gekippt wird, so daß entweder einfallende oder auch die ausfallenden Strahlen unter kleinem Winkel zur Probenoberfläche verlaufen. Diese Anordnung wird in der klassischen röntgenographischen Eigenspannungsermittlung (RSE)  $\Omega$ –Diffraktometer genannt [Hauk84]. Man kann aber auch die Probe um eine in der Beugungsebene liegende Achse verkippen, man gelangt so zum  $\Psi$ –Diffraktometer [Hauk84].

Eine andere Geometrie stellt die Seemann–Bohlin–Geometrie (SBG) mit streifendem Strahleinfall dar. Die SBG wird zusammen mit der BBG in dem Kapitel 3 vorgestellt. Ihre Nützlichkeit für die Eigenspannungsmessung in dünnen Schichten ist mehrfach demonstriert worden [Valvo90, Zende93, Kuzel94, VanAc94]. Viele der in diesem Buch behandelten Messungen wurden in SBG durchgeführt.

Neben der Beugung der Röntgenstrahlen nutzt man auch ihre Brechung. Bei den üblichen Einfallswinkeln der BBG spielt Brechung höchstens bei der Präzisionsgitterkonstantenbestimmung eine Rolle, man muß dann eine Brechungskorrektur ausführen [Sagel58]. Doch bei Einfallswinkeln unterhalb des kritischen Winkels  $\omega_c$  tritt Totalreflexion ein. Diese kann ausgenutzt werden, um sehr geringe Eindringtiefen in die Probe zu erzielen. Messung bei oder unterhalb von  $\omega_c$  heißt Reflektometrie. Die Reflektometrie wird ausgiebig für die Untersuchung dünner Schichten betrieben [Huang90, Fuoss92, Wulff95, Pirli95]. Doch in der vorliegenden Arbeit wird Reflektometrie nicht weiter besprochen werden.

Aus der Sicht der Schichtherstellung kann die Röntgenbeugung Antworten zu einer ganzen Reihe von Fragen liefern. Wurde eine Schicht niedergeschlagen, dann interessiert man sich zunächst für die in ihr vorhandenen Phasen. Phasenanalyse ist eine der wesentlichen Leistungen der Pulverbeugung, aber hier soll dieser Problemkreis nicht weiter betrachtet werden. Oftmals liegt doch nur eine Phase vor, dann ist vielmehr die Abweichung der Schicht von der idealen Stöchiometrie von Belang. Ein wichtiges Beispiel ist das Titanitrid  $\text{TiN}_{1-x}$ , dessen Eigenschaften wie die Farbe von der Stöchiometrie abhängen. In derartigen Fällen kann die Röntgenbeugung durch Bestimmung der Gitterkonstanten Auskunft über die Stöchiometrie geben.

Nachdem die Schicht auf das Substrat aufgebracht wurde, wünscht man gute Haftung der Schicht. Dieses Problem ist wohl das drängendste aus Sicht des Schichtherstellers. Die Schichthaftung wird ganz entscheidend durch die Eigenspannungen in der Schicht bestimmt [Choll88], allerdings ist der zweifellos bestehende Zusammenhang trotz jah-



relanger Forschung noch nicht vollständig verstanden [Hirsc92]. Eigenspannungen sind röntgenographisch nicht meßbar, aber die mit ihnen verknüpften Dehnungen der Schicht. Die röntgenographische Dehnungsmessung bildet den Kern der vorliegenden Arbeit. Dabei ist allerdings zu unterscheiden zwischen den makroskopischen Dehnungen, die mit den makroskopischen Eigenspannungen über das Hookesche Gesetz des Vielkristalls miteinander verknüpft sind, und den mikroskopischen Dehnungen, die nur lokal wirksam sind. Dehnungsmessung an dünnen Schichten kann auch mittels des Biegebalkens ausgeführt werden [Röll75, Doern88]. Ein Vergleich beider Methoden ist in [Noyan90] zu finden.

Die Eigenspannungen in dünnen Schichten werden unterteilt in extrinsische und intrinsische Spannungen [Noyan92]. Die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht verursacht extrinsische Spannung [Murak91]. Bei epitaktischen Schichten zählt die durch die Gitterfehlpassung hervorgerufene Spannung ebenfalls zu den extrinsischen Spannungen [Segmü87]. Die intrinsische Spannung ist verbunden mit Gitterfehlern, die während des Schichtwachstums in die Kristallite eingebaut werden, und mit den Wechselwirkungen der Kristallite untereinander [Windi91]. Eine quantitative Definition ist für intrinsische Spannungen bisher nicht zu geben. Besonders schwierig ist die wünschenswerte Trennung beider Spannungsanteile im Rahmen einer röntgenographischen Eigenspannungsmessung. Dieses Problem hat bisher noch keine Lösung gefunden.

Selbstverständlich treten Eigenspannungen auch in CVD-Schichten auf, doch spielen hier zumeist nur extrinsische Spannungen eine Rolle. In PVD-Schichten entstehen im Zuge des Schichtwachstums hohe intrinsische Spannungen. Die atomaren Mechanismen ihrer Entstehung sind noch Gegenstand der Diskussion. Einen Überblick über die Spannungsverhältnisse in dünnen PVD-Schichten geben Thornton und Hoffman [Thorn89]. Diese Autoren diskutieren die Beobachtungen im Rahmen des Strukturzonenmodells nach Thornton [Thorn75, Thorn86].

Demnach läßt sich die Morphologie der PVD-Schichten, also Größe, Form, Anordnung und Zusammenhang der Kristallite, in einem zweidimensionalen Diagramm aufzeichnen mit den beiden Achsen  $P_{Ar}$ , dem Argondruck während der Beschichtung, und  $T/T_m$ , dem Quotienten aus Substrattemperatur  $T$  während der Beschichtung und Schmelzpunkt  $T_m$  des Schichtmaterials. Vier Zonen sind zu unterscheiden. Bei  $T/T_m < 0,25 - 0,3$  befindet man sich in Zone 1, deren Kristallite keulen- bis säulenförmig sind, nicht dicht gepackt stehen, und eine rauhe Schichtoberfläche bilden. Bei  $0,25 - 0,3 < T/T_m < 0,45$  gerät man in Zone II mit säulenförmigen Kristalliten und glatter Oberfläche. Die Zone III erreicht man bei  $T/T_m > 0,5$ , sie besteht aus Kristalliten mit im Mittel in allen Richtungen gleichen Ausdehnungen. Ihre Größe nimmt mit der Temperatur aufgrund von Volumendiffusion immer weiter zu. Die Zonen I, II und III gelten für aufgedampfte und gesputterte Schichten, bei letzteren tritt noch eine Übergangszone T von I nach II auf, bestehend aus dicht gepackten, fasrigen Kristalliten.

Die Größe  $T/T_m$  wird von Thornton und Hoffman zur Klassifizierung der Schichtmaterialien hinsichtlich ihrer Eigenspannungen verwendet. Bei weichen Materialien mit niedrigem Schmelzpunkt, wie etwa Aluminium, herrscht üblicherweise ein hohes  $T/T_m$ . Dann relaxiert Volumendiffusion die Baufehler, also die intrinsischen Spannungen. Jedoch nimmt dann die thermische Spannung zu. In harten Materialien mit höheren Schmelzpunkten,

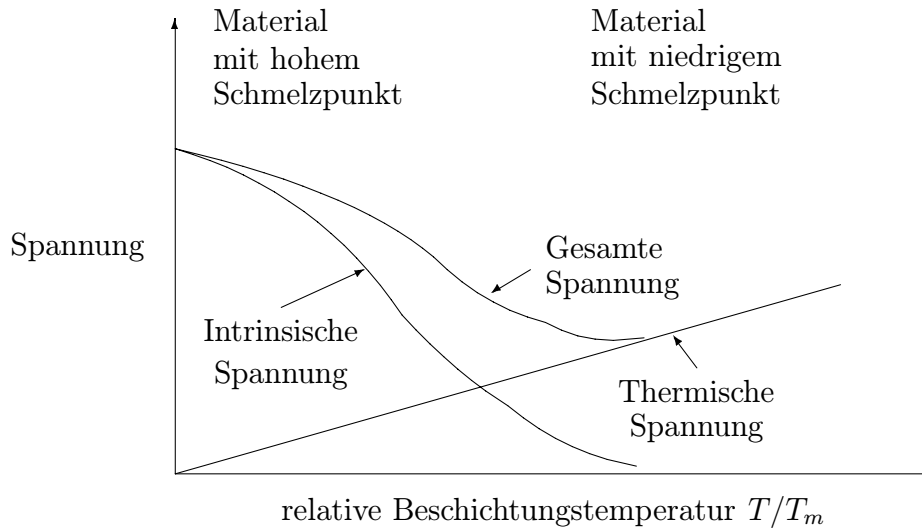


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Beiträge von thermischer und intrinsischer Eigenspannung. Entnommen aus Thornton und Hoffman (1989), Fig. 2.

wie etwa Chrom, liegen üblicherweise niedrige  $T/T_m$  vor. Unter diesen Bedingungen kann sich intrinsische Spannung aufbauen. Eine qualitative Darstellung der Verhältnisse gibt Abbildung 1.1.

Allerdings können Abweichungen vom  $T/T_m$ -Verhalten aufgrund des Beschusses durch auftreffende Teilchen hervorgerufen werden, worauf Thornton [Thorn86] hinweist. Demnach sind Energie und Fluß der Teilchen die entscheidenden Größen zur Charakterisierung des Teilchenbeschusses. Beispielsweise kann ein energiereicher Teilchenbeschuss die Ausbildung der unerwünschten Morphologie der Zone I unterdrücken. Energie und Teilchenfluß werden auch von anderen Autoren als wesentliche Größen angesehen. Kadlec et al. [Kadle90] arbeiten mit einem Parameter  $E_p$ , der Energie und Teilchenfluß kombiniert und definiert ist als die Energie der einfallenden Ionen bezogen auf die Zahl der kondensierenden Atome.

Volumenänderungen eines Materials sind immer mit Eigenspannungen verbunden. Dieser Gedanke leitet die Ausführungen von D'Heurle und Harper [DHeur89]. Diese Autoren beziehen sich auf die Beobachtung, daß aufgedampfte metallische Schichten so gut wie immer Zugspannungen, also Eigenspannungen mit positivem Vorzeichen tragen. Für aufgedampfte Schichten erwarten die Autoren wegen ihrer Herstellung unter Übersättigung und ihres Aufwachsens auf relativ kalte Substrate einen Zustand größerer Unordnung ihrer Gitterstruktur. Ohne diesen Zustand näher kennzeichnen zu müssen, folgt, daß jede Umordnung, die Autoren sprechen von Relaxation, in einen geordneteren Zustand mit einer Volumenabnahme und daher mit der Entstehung von Zugspannungen verbunden ist.

Für gesputterte Schichten werden jedoch zumeist Druckspannungen gefunden. Diese Erscheinung führen D'Heurle und Harper auf den Beschuss der aufwachsenden Schicht mit Ionen und Neutralatomen des Prozeßgases zurück. Der Effekt, von den Autoren peening genannt, erinnert an das Kugelstrahlen von Stahloberflächen [Schol91]. Der Beschuss ver-

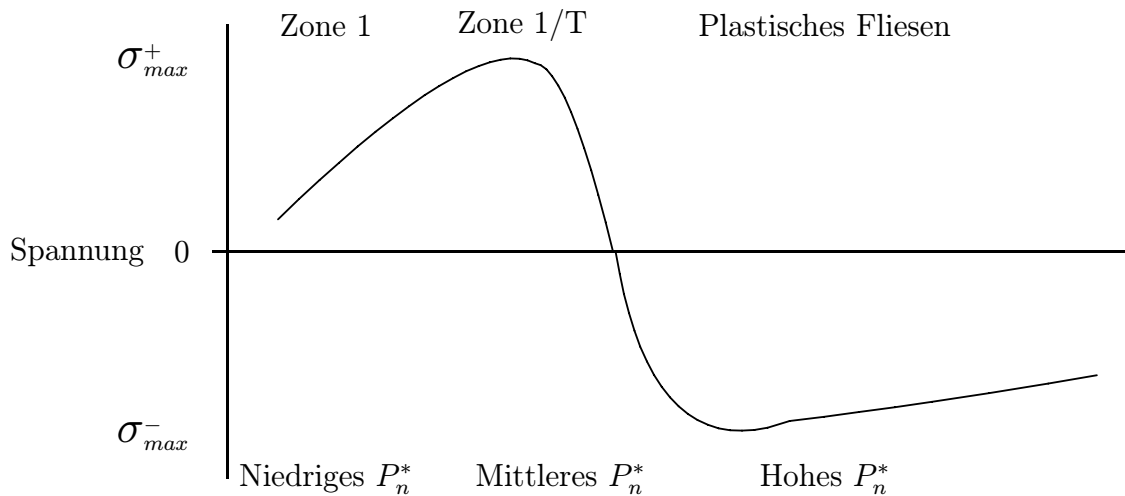


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Spannung gesputterter Schichten von dem normalisierten Impuls des Ionenbeschusses. Entnommen aus Windischmann (1991), Fig. 1.

ichtet die aufwachsenden Schichten, die Atome werden mit einer größeren Dichte in der aufwachsenden Schicht gepackt, als ohne Beschuß. Das Modell läßt sich quantifizieren anhand der Vorwärtsstreuung von Atomen des Schichtmaterials durch die einfallenden Ionen und Atome. Man gelangt zu der Abschätzung, daß die Druckspannung proportional  $\sqrt{E}$  der Energie  $E$  der einfallenden Teilchen sein sollte, was auch beobachtet wurde.

Demgegenüber sieht Windischmann den Impuls der einfallenden Teilchen als die bestimmende Größe für die Entwicklung von intrinsischen Spannungen in gesputterten Schichten an [Windi91]. Als physikalischen Prozeß, der zur Bildung von Druckdehnungen führt, betrachtet dieser Autor die Verdichtung der Schichten infolge des Beschusses. Diese Verdichtung hält der Autor für bestimmt durch den Impuls. Bezeichne  $E$  die Energie eines einfallenden Ions,  $M$  seine Masse in atomaren Masseneinheiten und  $\gamma$  das Verhältnis aus Zahl der einfallenden Ionen zur Zahl der einfallenden Atome, dann ist nach Windischmann die Größe  $P_n^* = 2,29 \times 10^{-23} \gamma \sqrt{ME}$  ein Impuls.  $P_n^*$  liegt in der Größenordnung von  $4 - 25 \times 10^{-23}$  kg m/s. Bild 1.2 zeigt in idealisierender Weise die Abhängigkeit der Eigenspannung  $\sigma$  von  $P_n^*$  und auch die Änderung der Morphologie mit  $P_n^*$ .

Im Zusammenhang mit den Eigenspannungen sind auch die Texturen dünner Schichten wichtig [Houtt93]. Darüber hinaus bilden sie einen Gegenstand eigener Forschung. Texturen gehen in die elastischen Moduln des Vielkristalls ein, welche in dem Hookeschen Gesetz auftreten. Daher werden Texturen soweit es für die Eigenspannungsmessung notwendig ist, hier behandelt. Kristallitgröße und -gestalt sind ebenfalls von Bedeutung für die Ausbildung von Eigenspannungen, als auch von eigenem Interesse, etwa in Hinsicht auf Schichthärten. Die Pulverbeugung kann Aussagen machen zu mittleren Kristallitgrößen und, mit etwas mehr Aufwand an Auswertung, sogar zu Kristallitgrößenverteilungen.

Unter Mikrostruktur eines polykristallinen Materials wird sowohl dessen Morphologie, also

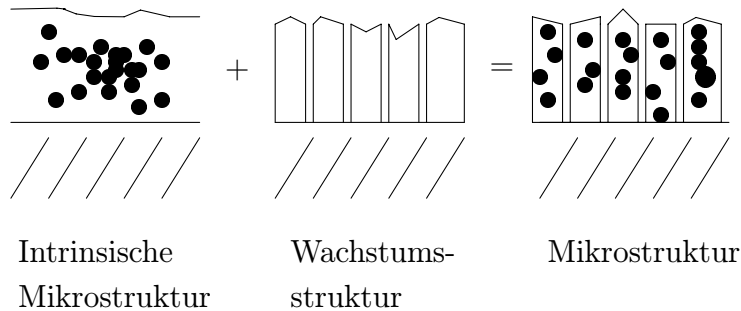


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Überlagerung von kristalleigenen Baufehlern mit der Wachstumsstruktur zur Mikrostruktur einer dünnen Schicht. Entnommen aus Thornton (1986), Fig. 1a.

Größe, Form, Anordnung und Zusammenhang der Kristallite, als auch die Realstruktur der konstituierenden Kristallite, also deren Kristallbaufehler, verstanden. Der Vorsatz mikro soll darauf hinweisen, daß die in Rede stehenden Strukturen in der Größenordnung von Mikrometern und darunter angesiedelt sind. Für dünne Schichten veranschaulicht Thornton [Thor86] das Zustandekommen der Mikrostruktur als Summe der kristalleigenen Baufehler, von Thornton intrinsische Mikrostruktur genannt, und der Morphologie der aufwachsenden Schicht, in diesem Zusammenhang von Thornton Wachstumsstruktur genannt. Das Bild 1.3 gibt die Vorstellung wieder.

Die Pulverbeugung verfügt schon seit der Untersuchung kaltverformter Metalle über ein Repertoire an Verfahren zur Aufklärung der Mikrostruktur von polykristallinen Materialien [Brill38, Warre52, Wagne64, Langf88]. Diese Verfahren wurden auf dünne Schichten übertragen. Allerdings waren teilweise auch Modifikationen nötig [Oette88]. Umgekehrt hat die Auseinandersetzung mit dünnen Schichten auch die Entwicklung neuer Verfahren der Pulverbeugung angeregt. Die Summe aus Mikrostruktur und makroskopischen Eigenspannungen und Texturen, sowie der Schichtdicke, wird in dieser Schrift als die Realstruktur dünner Schichten verstanden. Etliche diesbezügliche Verfahren werden hier vorgestellt.

Insbesondere die Mikrostruktur von Hartstoffschichten, voralendingen TiN, sind Gegenstand von röntgenographischen Untersuchungen. Eine Übersicht geben Kužel et al. [Kužel94]. Auch von Picostruktur ist die Rede [Perry94], hier meint man strukturelle Eigenschaften in atomarer Größenordnung, wie die Bildung von Versetzungen und die Einlagerung von Prozeßgasatomen, meist Argon, in das Kristallgitter.

Im Gitter von TiN-Schichten ist eine Anisotropie der Gitterdehnung beobachtet worden [Perry89, Laor93, Kužel94, Elstn94]. Die Gitterkonstante, berechnet aus dem Netzebenenabstand der (111)-Netzebenen, ist größer als die aus den übrigen Netzebenenabständen folgenden Gitterkonstanten. Modelle der Mikro- und Picostruktur werden zur Erklärung der Anisotropie herangezogen. Der Beitrag der Elastizität des Gitters zur Anisotropie wird hier zur Sprache kommen.

Schichtstrukturen sind nicht unveränderlich, sie sind den Einflüssen von Umgebung und Alterung unterworfen. Eigenspannungen können relaxieren. Die Relaxation von Eigenspannungen rückt in die Aufmerksamkeit der Forschung [Kooi92, Verme95]. Diese Thematik konnte in der vorliegenden Schrift nicht aufgegriffen werden.

Über die Röntgenbeugung hinaus werden selbstverständlich auch weitere Methoden der Strukturuntersuchung und der Schichtcharakterisierung verwendet. Eine Übersicht für Hartstoffschichten, die auch die Farben der Schichten anspricht, wird von Perry gegeben [Perry88]. Elektronenmikroskopische Untersuchungen werden dargestellt in [Vuori88, Wolfe88]. Methoden der Spektroskopie sind bei Sundgren et al. [Sundg86] zu finden. Tribologische Eigenschaften sind bei dünnen Schichten von besonderem Interesse, ihre Bestimmung ist in [Kelly88] dargestellt. Auf diese Methoden wird in der vorliegenden Schrift allerdings nicht näher eingegangen.