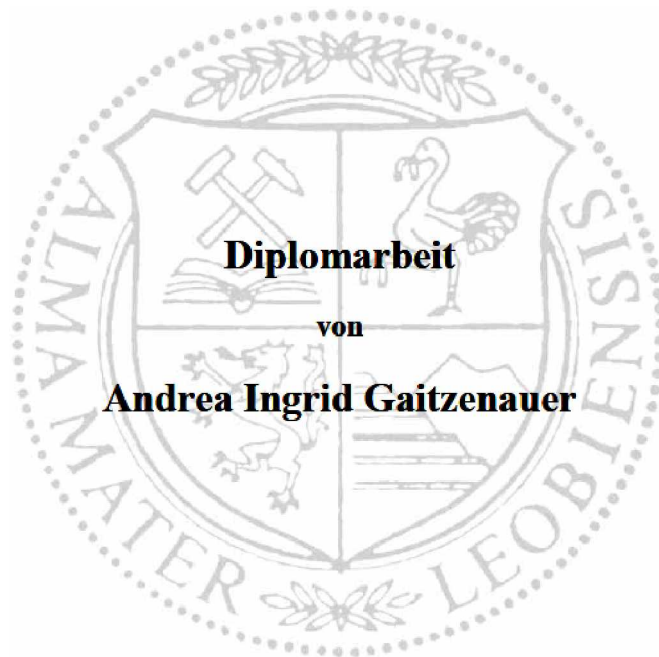


Montanuniversität Leoben

Synchrotron X-Ray Nanobeam  
Experimente an CrN-Schichten zur  
Bestimmung von  
Mikrostrukturgradienten



Diese Arbeit wurde am Erich Schmid Institut für Materialwissenschaft der  
Österreichischen Akademie der Wissenschaften und am Department  
Materialphysik der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Leoben, September 2011

### **Eidesstattliche Erklärung:**

Ich erkläre des Eides Statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

### **Affidavit**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

**Leoben, September 2011**

Andrea Ingrid Gaitzenauer

## Danksagung

Während des Studiums und der Erarbeitung der vorliegenden Arbeit haben mich viele Personen begleitet und unterstützt. Dafür möchte ich mich ganz herzlich bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt:

Meinem Reinhard, der mit viel Geduld meine Launen während des gesamten Studiums ertragen hat. Für das Verständnis und die Liebe, die er mir in all den Jahren entgegengebracht hat.

Meinen Schwestern Christina und Elisabeth, meiner Mutter Ingrid und Walter, sowie meiner gesamten Verwandtschaft, die mir immer einen sicheren Rückhalt bieten.

Meinen Freunden für die Zeit in Leoben, die sie zu einer schönen Zeit gemacht haben.

Meinen Bürokollegen Dipl.-Ing. Matthias Bartosik, der sehr bemüht war meine Arbeit voranzutreiben, Mag. Josef Kreith, ohne dessen Hilfe die Verfassung dieser Arbeit in Latex nicht möglich gewesen wäre, Marlene Kapp und Dipl.-Ing. Christoph Kirchlechner, die immer für interessante Diskussionen zur Verfügung standen.

Meinen Betreuer Priv.-Doz. Dr. Jozef Keckes für die Unterstützung, die mich bei der Ausarbeitung der Diplomarbeit immer wieder einen Schritt weiter brachten. Unserem Institutsvorstand Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Gerhard Dehm möchte ich für die Möglichkeit danken, dass ich meine Diplomarbeit am Erich Schmid Institut der Österreichischen Akademie der Wissenschaften und am Department für Materialphysik der Montanuniversität Leoben erarbeiten durfte.

Bei Gabriele Moser möchte ich mich bedanken für die Hilfestellung während der Probenpräparation und bei Dr. Rostislav Daniel für die Herstellung der Beschichtungen. Des Weiteren möchte ich allen Kolleginnen, Kollegen und Verantwortlichen an der Beamline ID13 am Synchrotron in Grenoble danken die zu der Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

## Abstract

In the present thesis complex gradients of microstructure and residual stresses of CrN thin films are evaluated. For that a CrN coating was deposited by magnetron sputtering on a steel substrate applying a bias voltage of -40, -120 and -40 V for every 5  $\mu\text{m}$  sublayer. The motivation of this thesis is the possibility to determine local texture, residual stress and crystallite size at the cross section of 15  $\mu\text{m}$  thick CrN nanocrystalline coating. On the ID 13 Micro-focus Beamline of the European Synchrotron Radiation Facility in Grenoble, France, the coating was characterized using cross-section scanning wide-angle X-ray diffraction performed in transmission geometry with a 100 nm focused beam. By evaluating Debye-Scherrer-rings collected at different coating depths, it was possible to determine crystallographic texture of CrN crystallites across the coating. The analysis shows that the coating grows with a 001 orientation on the substrate. With further distance from the substrate the 001 orientation changes to 101 orientation. The changing of bias results in a mixed 001/101 texture. Towards the surface a 101 preferred orientation was observed. The entire coating exhibits comprehensive residual stresses which are pronounced especially in the region deposited with a bias voltage of -120 V. The crystallites form alters with increasing distance from the substrate from a spherical to a columnar shape. The new approach opens the possibility to map the structural properties of thin films on the submicron scale in compositionally graded nanostructures and provides a unique opportunity to correlate thin films performance and actual nanostructural design.

## Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden komplexe Verläufe von Mikrostruktur und Eigenspannung an dünnen CrN-Schichten evaluiert. Dafür wurde eine CrN-Beschichtung durch Magnetronspütern auf ein Stahlsubstrat mit einer Biasspannung von -40, -120 bzw. -40 V (jeweils 5  $\mu\text{m}$ ) abgeschieden. Die Motivation dieser Arbeit ist die Möglichkeit lokale Textur, Eigenspannungen und Kristallitgröße über den Querschnitt der 15  $\mu\text{m}$  dicken nanokristallinen CrN-Beschichtung zu bestimmen. An der ID 13 Microfocus Beamline der European Synchrotron Radiation Facility in Grenoble, Frankreich, wurde die Beschichtung über den Querschnitt durch Weitwinkel Röntgenstreuung, in Transmissionsgeometrie mit einem Strahldurchmesser von 100 nm, charakterisiert. Durch die Auswertung, der in verschiedenen Schichtdicken gemessenen Debye-Scherrer-Ringen, war es möglich die kristallographische Textur der CrN-Kristallite über den Querschnitt der Beschichtung zu bestimmen. Die Auswertung zeigt, dass die Beschichtung mit einer 001 Orientierung auf dem Substrat aufwächst. Mit weiterer Entfernung zum Substrat geht die 001 Orientierung in eine 101 Orientierung über. Aus der Änderung der Biasspannung ergibt sich eine 001/101 Mischorientierung. Zu der Oberfläche hin findet sich eine bevorzugte 101 Orientierung. Die gesamte Beschichtung zeigt Druckeigenspannungen, die besonders im Bereich einer Biasspannung von -120 V ausgeprägt ist. Die Untersuchung der Kristallitform ergab eine Änderung von einer Kugelform zu einer Stängelform mit zunehmender Entfernung vom Substrat. Der neue Ansatz ermöglicht die Vermessung von strukturellen Eigenschaften dünner Schichten auf einer Submikrometer-Skala in Nanostrukturen mit einem Gradienten in der Zusammensetzung und bietet eine einzigartige Möglichkeit der Korrelation von Nanodesign und Dünnschichteigenschaften.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>vi</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Beschreibung der Experimente</b>	<b>4</b>
2.1. Herstellung der CrN-Beschichtung . . . . .	4
2.2. Probenpräparation . . . . .	5
2.3. Synchrotronmessungen an der ESRF . . . . .	10
2.3.1. ID13 Microfocus Beamline an der ESRF . . . . .	10
2.4. Datenauswertung . . . . .	14
<b>3. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>23</b>
3.1. Synchrotronmessungen . . . . .	23
3.1.1. Vorauswertung . . . . .	23
3.1.2. Texturauswertung . . . . .	25
3.1.3. Eigenspannungsauswertung . . . . .	29
3.1.4. Halbwertsbreitenbestimmung . . . . .	32
3.2. Laboruntersuchungen . . . . .	33
3.3. Interpretation . . . . .	33
<b>4. Zusammenfassung</b>	<b>37</b>
<b>A. Anhang I</b>	<b>I</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>VIII</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>X</b>

## Abkürzungsverzeichnis

CVD	Chemical Vapor Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung
EH	Experimental hutches
FReLoN	Fast-Readout Low-Noise
CCD	Charge-coupled Device
OD	Orientierungsverteilung
ODF	Orientierungsverteilungsfunktion
REM	Rasterelektronmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
XRD	X-Ray Diffraction

# 1. Einleitung

Chromnitrid (CrN)-Schichten werden in verschiedenen technischen Anwendungen eingesetzt, hauptsächlich als harte Verschleißschutzschichten für Schneidwerkzeuge, aber auch als Diffusionsbarrieren in mikroelektronischen Bauelementen, oder als korrosions- und abrasionsbeständige Beschichtungen in optischen und mechanischen Komponenten. Sie zeichnen sich durch ihre hohe Härte, mechanische Festigkeit, chemische Beständigkeit, niedrigen Reibwert, Korrosionsbeständigkeit und Hochtemperaturstabilität aus [1, 2, 3]. CrN-Schichten finden meist Anwendung mit Zwischenschichten aus Chrom, um die Zähigkeit zu erhöhen. Solche Multilayerschichten stellen die dritte Generation [4] in der Beschichtungstechnik dar. Es gibt eine Vielzahl von Beschichtungstechniken und jede hat variable Parameter die den Schichtaufbau beeinflussen. Wenn die Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern und den Eigenschaften bekannt sind, können die Oberflächenrauigkeit, Orientierung, Eigenspannung usw. gezielt eingestellt werden. Somit lässt sich die Lebensdauer kontrollieren, die durch große thermische und mechanische Belastung beeinflusst wird.

Die häufigsten Methoden um Beschichtungen zu erzeugen sind das galvanische Abscheiden, chemical vapor deposition (CVD) und physical vapor deposition (PVD). Beim galvanischen Abscheiden werden krebserregende Dämpfe von sechswertigen Chrom frei, die aus dem  $\text{CrO}_3$  im Bad stammen. Daher erweist sich dieses Herstellungsverfahren als inakzeptabel [2]. Das CVD-Verfahren eignet sich vor allem um komplizierte geometrische Formen zu beschichten. Bei diesem Verfahren scheidet sich das Beschichtungsmaterial durch eine chemische Reaktion von gasförmigen Ausgangsstoffen auf dem Substrat ab. Beim PVD-Verfahren hingegen findet die Überführung in die Dampfphase physikalisch statt. Das Material wird Atom für Atom von einer oder mehreren Quellen auf eine Oberfläche transportiert. Eine detaillierte Beschreibung der gängigsten PVD-Beschichtungsverfahren findet sich in [3]. Die Kathodenzerstäubung, das sogenannte Sputtern, zählt zu



den PVD-Verfahren und wurde in der vorliegenden Arbeit als Beschichtungsverfahren verwendet. Die Atome der so hergestellten Schichten besitzen ein hohes Oberflächendiffusionsvermögen [5, S.6ff]. Durch das PVD-Verfahren hergestellte Beschichtungen zeigen eine ausgezeichnete Haftung auf Stahl [6]. Die Abscheidung dünner Schichten führt meist zu Eigenspannungen in den Schichten.

Ein wichtiger Prozessparameter beim Sputtern ist die Biasspannung, die Schichteigenschaften wie Härte, Eigenspannungen, Kornwachstum, Grad der Orientierung oder Gitterparameter maßgeblich beeinflusst. Eine zunehmende Biasspannung bewirkt zum Beispiel eine Verringerung der Korngröße, eine Erhöhung der Druckspannungen und die zunehmende Ausbildung einer einzelnen Orientierung [7]. Die Biasspannung übt einen direkten Einfluss auf die Ionenenergie aus. Eigenspannungen beeinflussen maßgeblich die Lebensdauer, wobei sich Druckspannungen positiv auswirken. Hohe Druckeigenspannung von 4 bis 6 GPa und höher werden im Allgemeinen bei der Herstellung durch Magnetronsputtern beobachtet [8].

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an der ID13 Microfocus Beamline der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) durchgeführt. Das Synchrotron in Grenoble gehört zu den drei stärksten Quellen der Welt und bezeichnet sich als das größte in Europa. Synchrotronstrahlung besteht aus elektromagnetischen Wellen die tangential austreten, wenn Elektronen oder Positronen, die sich mit nahezu Lichtgeschwindigkeit bewegen, durch Dipolmagnete abgelenkt und somit auf einer vorgegebenen Kreisbahn bewegt werden. Im Gegensatz zu konventionellen Röntgenstrahlungsquellen weist Synchrotronstrahlung eine sehr hohe Brillanz, ein breites Energiespektrum und einen wesentlich höheren Photonenfluss auf [9]. Die Messung mit Röntgenstrahlung ermöglicht die zerstörungsfreie Analyse der Probe. Synchrotronstrahlung eignet sich für Untersuchungen auf der Größenskala von Atomen oder Molekülen und hat sich als unabdingbares Untersuchungsmittel in der Werkstoffwissenschaft etabliert. An der ID13 Microfocus Beamline besteht die Möglichkeit den Strahl auf geringe Durchmesser zu fokussieren. Somit werden Messungen über sehr kleine Proben volumina ermöglicht, was als primäre Voraussetzung für die vorliegende Arbeit galt. Der vom Synchrotron erzeugte Strahl erfährt eine Fokussierung über einen Kirkpatrick-Baez Spiegel und trifft mit 100 nm auf die Probe auf. Um sich einen

---

Überblick über die Fokussierung zu schaffen, bietet sich Artikel [9] von Ice an. Ein Nanostrahl hat eine ausgezeichnete Ortsauflösung und wird zum Beispiel für Dehnungsanalysen eingesetzt. Auch für die Bestimmung der lokalen Mikrostruktur wie kristallographische Textur, Kristallitgröße und Zusammensetzung kann ein Nanostrahl dienen.

In dieser Arbeit werden Debye-Scherrer-Ringe detektiert um daraus die Textur zu berechnen. Die Motivation dieser Arbeit liegt in der Möglichkeit einen Röntgenstrahl auf 100 nm zu fokussieren um eine lokale Messung durchzuführen. Ein Nanostrahl erfasst nur ein geringes Volumen und bringt ein ortsaufgelöstes Beugungsexperiment an einzelnen Körnern zur Anwendung. Das ergibt eine geringe Statistik für die Auswertung, die optimiert werden sollte. Das Ziel war es eine Texturbestimmung in Bezug auf die Tiefe der Beschichtung durchzuführen, sowie die Eigenspannung und die Kristallitgröße zu charakterisieren. Weiters soll gezeigt werden, dass die Biasspannung einen starken Einfluss auf die Schicht hat. Schlussendlich sollte gezeigt werden, dass die Texturbestimmung mittels Nanostrahl einen beeindruckenden Einblick in die Mikrostruktur einer Beschichtung bringt und dass die Eigenschaften in einer Beschichtung keineswegs konstant über die Tiefe sind.

## 2. Beschreibung der Experimente

### 2.1. Herstellung der CrN-Beschichtung

Alle Beschichtungen erfolgten am Christian Doppler Laboratory for Advanced Hard Coatings in Leoben.

Die Schichten wurden durch Magnetronsputtern in einer Vakuumkammer hergestellt. Als Target diente heißisostatisch gepresstes Chrom. Als Substrat wurde austenitischer Stahl verwendet. Dieser wurde poliert und erfuhr danach eine Ultraschallreinigung in Aceton und Isopropylalkohol, für 5 Minuten. Die Montage der Substrate erfolgte in einer Entfernung von 20 cm zum Target auf einem Probenhalter aus Edelstahl. Während der Evakuierung der Beschichtungskammer auf einen Basisdruck von  $5 \times 10^{-4}$  Pa, wurde das Substrat auf 350 °C durch eine Kombination von Strahlungswärme und umfangreichem Elektronenbombardement, von einer zusätzlichen Bogenentladung, geheizt. Anschließend wurde die Oberfläche durch Sputtern in Argonplasma für 20 Minuten geätzt, um jegliche Oxidschichten auf der Oberfläche zu entfernen [10].

Für eine Untersuchung der Veränderung von Struktur und Eigenspannung kann man mehrere Parameter bei der Herstellung variieren. In dieser Arbeit wurde der Gesamtdruck von 1 Pa (ein kapazitives Manometer reguliert den Stickstoffpartialdruck auf 0.25 Pa und füllt mit Argon auf den Gesamtdruck auf), eine Targetleistung von 6 kW, eine Temperatur von 350 °C und eine Biasspannung von -40 V und -120 V eingestellt [10].

Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Schichtaufbau. Auf einem Stahlsubstrat finden sich drei CrN-Schichten zu je 5 µm die mit unterschiedlicher Biasspannung abgeschieden wurden. Als "b" wird in dieser Abbildung die Probendicke bezeichnet, die für die Intensität der Röntgenbeugungsmessung ausschlaggebend ist und bei der hier verwendeten Probe 20 µm beträgt.

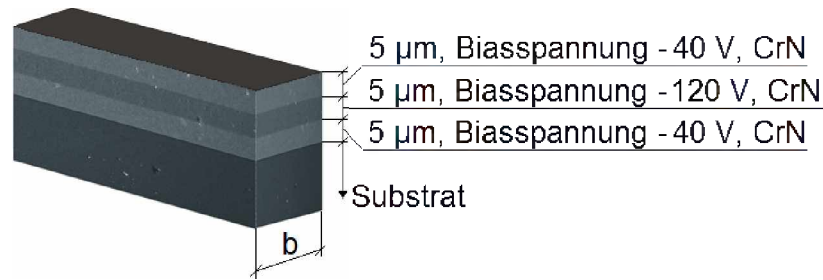


Abbildung 2.1.: Aufbau der Beschichtung

## 2.2. Probenpräparation

Am Erich Schmid Institut wurde die weitere Vorbereitung der Proben für die Röntgendiffraktionsversuche durchgeführt. Als ersten Schritt fügte man ein Siliziumplättchen auf die zu letzt abgeschiedene CrN-Schicht, die wie im obigen Kapitel beschrieben hergestellt wurde, um die Beschichtung während der folgenden mechanischen Weiterverarbeitung zu schützen. Dazu wurden die Oberfläche des Siliziumplättchen und die der obersten CrN-Schicht, die nach dem Fügen in Kontakt stehen, mit Aceton gereinigt, siehe Abbildung 2.2(b). Das Siliziumplättchen wurde mit einem M-BOND 610 ADHESIVE KIT [11] (Mischverhältnis 1:1) benetzt (Abbildung 2.2(c)), auf die oberste CrN-Schicht gelegt und so in eine Spannvorrichtung (Abbildung 2.2(d)) eingespannt, um auf die Plättchen Druck auszuüben. Um den Kleber auszuhärten musste diese Spannvorrichtung bei 130 °C für 45 Minuten auf eine Heizplatte gelegt werden, siehe Abbildung 2.2(e). Wenn die Adhäsion zwischen Trägermaterial und Beschichtung ausreicht und kein Abplatzen droht, könnte das Siliziumplättchen als Schutzschicht weggelassen werden.

Da die Beschichtung von mechanischen Einflüssen nun geschützt war, wurde eine Probe mit einer Diamantdrahtsäge (Abbildung 2.4) aus dem Verbund herausgeschnitten. Dazu wurde Wachs auf einen Messinghalter aufgeschmolzen, der Verbund aufgelegt, alles abgekühlt, die Oberfläche mit einem Klebeband (Abbildung 2.3) überzogen, um ein Abspringen der herausgeschnittenen Probe zu verhindern und mit dem Halter in die Säge (Abbildung 2.4) eingespannt.

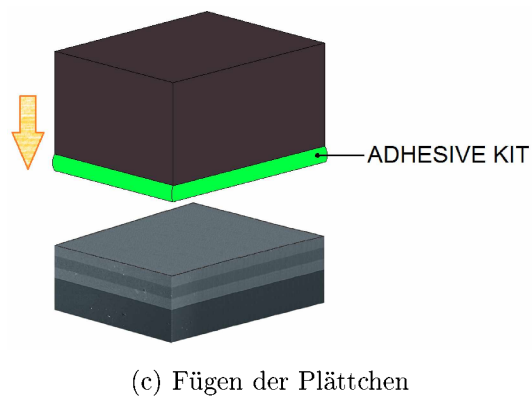
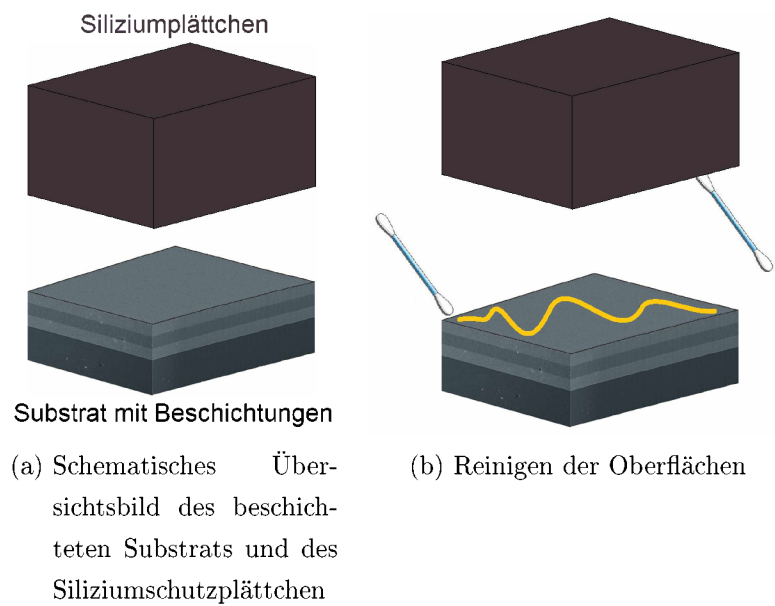


Abbildung 2.2.: Aufbringung der Schutzschicht

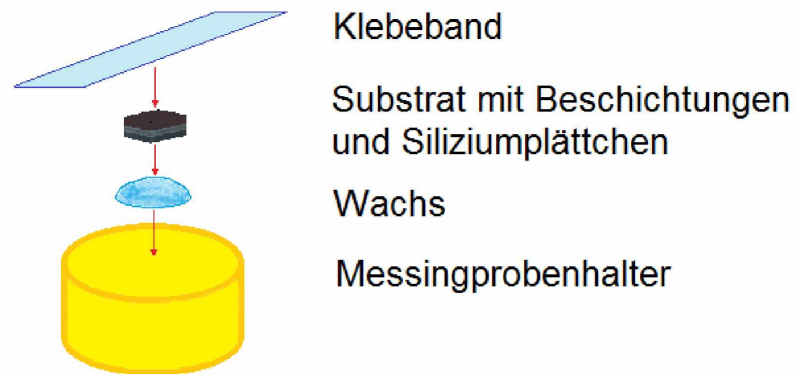


Abbildung 2.3.: Schematische Skizze die den Aufbau des Messinghalters zeigt



Abbildung 2.4.: Diamantdrahtsäge

Um einen Schnitt durchzuführen löste man eine Arretierung. Das ist notwendig, da sonst der Sägedraht durch einen Seilzug mit Gegengewicht in Richtung der Probe fährt. Danach stellte man die Schnittgeschwindigkeit über ein Drehrad auf Stufe 6 (ab Stufe 7 können Schäden an der Maschine auftreten) und löste den Schlitten aus der Arretierung. Dieser wurde von Hand langsam an die Probe angenähert. Als erstes wurde ein bündiger Abschluss des Verbundes geschaffen indem der erste Schnitt in Randnähe erfolgte. Nun wurde mit der Mikrometerschraube der Abstand zum zweiten Schnitt eingestellt, der ca. 2 mm betragen sollte. Nach dem Durchschneiden der Probe wurde der Schlitten in der Ruhelage fixiert und der Probenhalter entfernt.

Nach dem Schneiden folgte das Schleifen. Die zusammengeklebten Plättchen wurden normal zur Beschichtung auf einem runden Glasplättchen mit Wachs aufgebracht, dieses befestigte man in einer Halterung, siehe Abbildung 2.5, um mit dem Schleifvorgang beginnen zu können. Das Abtragen erfolgte auf einem BUEHLER Beta GRINDER-POLISHER und startete mit einer 600er Körnung bis die Mitte der ursprünglichen Probendicke erreicht war. Anschließend kam eine 1200er Körnung zum Einsatz. Um eine gute Sichtbarkeit der einzelnen abgeschiedenen Schichten unter dem Mikroskop zu erreichen, musste die Oberfläche poliert werden. Da das Siliziumplättchen sehr spröde ist, kann bei jeglicher schlagartiger Bewegung während des Schleifvorganges ein Sprung in der Schicht entstehen. Somit gilt ein besonderes Augenmerk beim Schleifen der Hantierung. Die erste bearbeitete Seite erfüllte nun alle Anforderungen. Zur Bearbeitung der zweiten brachte man die Probe auf die polierte Oberfläche auf. Die vorigen Schritte wurden wiederholt. Die entstandene dünne Folie konnte durch Aufschmelzen des Wachses abgezogen und dann in Aceton zur Reinigung eingelegt werden. Falls sie zu dünn und instabil war, wurde sie mit dem Glasplättchen in Aceton eingelegt.

Abbildung 2.6 zeigt eine schematische Skizze der fertiggestellten Probe. Um eine gute Manipulierbarkeit und Schutz zu garantieren musste die gesamte Probe auf einer Messingscheibe aufgeklebt werden. Dazu kam ein M-BOND AE-15 ADHESIVE KIT [11] (Mischverhältnis Resin-G1 zu Hardener-G1 10:1) zum Einsatz. Wie auf der Abbildung 2.7 erkennbar ist, wurden zwei sehr kleine Klebstofftropfen auf die zukünftige Endposition der Probe gegeben. Danach wurde die Probe

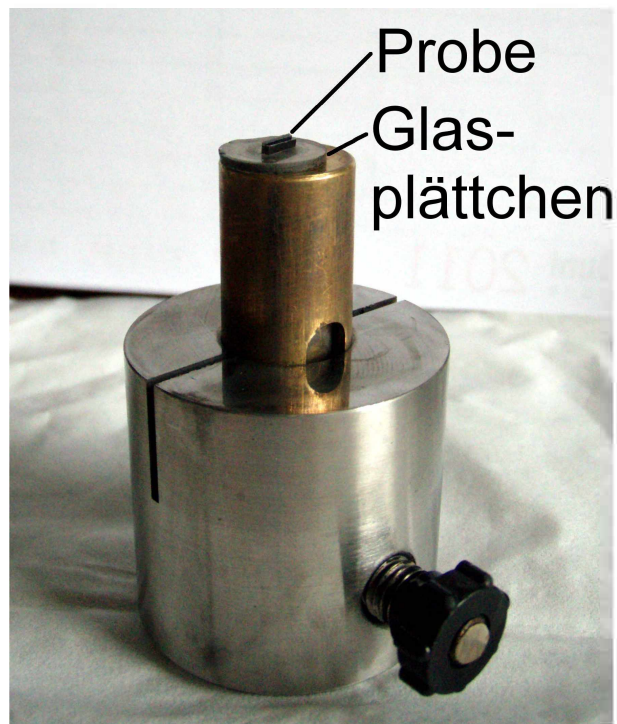


Abbildung 2.5.: Schleifvorrichtung mit Probenhalter

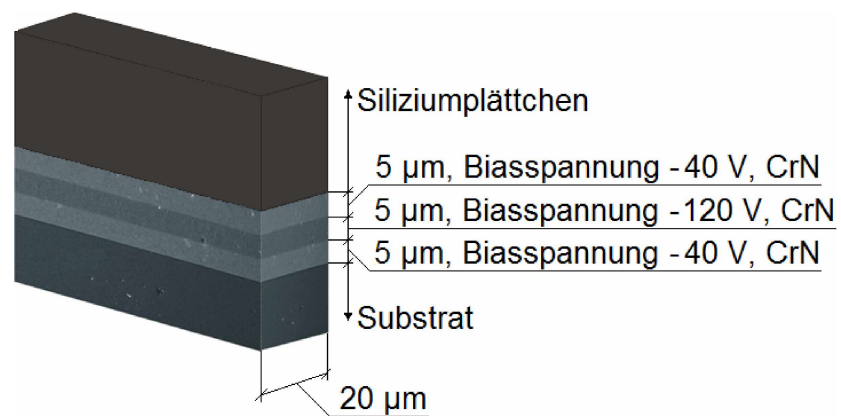


Abbildung 2.6.: Fertiggestellte Probe



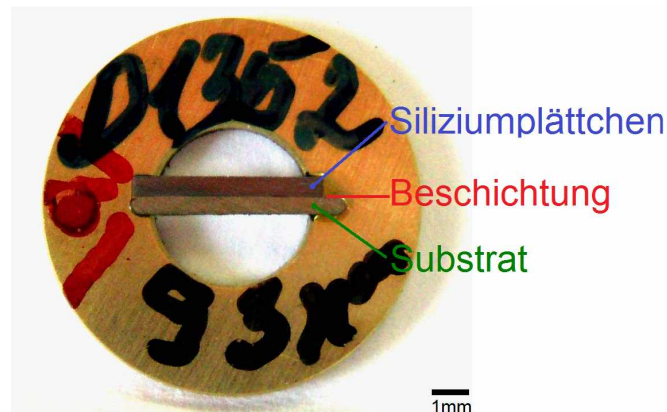


Abbildung 2.7.: Darstellung einer Messingscheibe mit geklebter Probe

quer über die Ausnehmung platziert. Zu große Klebstofftropfen führen beim anschließenden Aushärten, auf der Heizplatte bei 150 °C für drei Stunden, zu einem Verzug.

## 2.3. Synchrotronmessungen an der ESRF

### 2.3.1. ID13 Microfocus Beamline an der ESRF

#### Messplatz

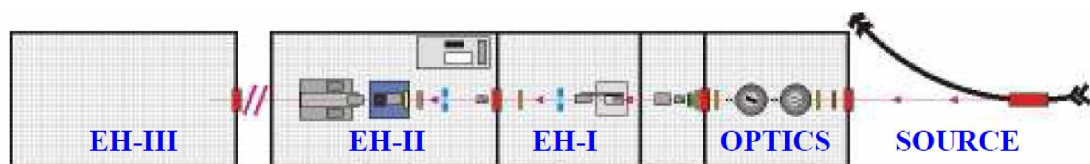


Abbildung 2.8.: Layout ID13 [12]

Das Hauptziel des Strahlengang ist es einen kleinen Strahl mit einer niedrigen Divergenz für die Röntgendiffraktion und die Röntgenkleinwinkelstreuung anzubieten. Der gesamte Strahlengang der ID13 besteht aus drei Messhütten, den experimental hutches (EH), die tangential von der Synchrotronquelle angeordnet sind. Den gesamten Aufbau der Anlage stellt Abbildung 2.8 schematisch dar. Die Fachgebiete der einzelnen Messhütten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- EH I: Protein Kristallographie
- EH II: Mikrofokussierte Röntgenbeugung mit komplexer Versuchsanordnung
- EH III: Hochstabiler nanofokussierter Röntgenstahl für orts aufgelöste Röntgenbeugung

Die Messungen dieser Arbeit wurden an der Messhütte für hochstabile nanofokussierte Röntgenstrahlen für orts aufgelöste Röntgenbeugung durchgeführt. Neben dem für alle Synchrotrons dritter Generation typischen Fluss, zeichnet sich dieses Instrument durch die Möglichkeit der Erzielung eines sehr kleinen Strahlfokus aus. Als Quelle dient ein in vacuo Undulator mit einer Periode von 18 mm, der für eine Energie von 13 keV optimiert ist, sowie ein ex vacuo Undulator mit einer Periode von 46 mm. Die einzelnen Energien liegen zwischen 5 keV und 17 keV, dies entspricht Wellenlängen von  $2.5 \text{ \AA}$  bis  $0.73 \text{ \AA}$ . Die Selektion der zur Messung verwendeten Wellenlänge erfolgt über zwei in Serie geschaltete Monochromatoren, deren Verwendung sich gegenseitig ausschließt. Der von der Synchrotronquelle aus gesehene erste Silizium-111-Doppelmonochromator wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Der zweite Silizium-Monochromator wurde speziell für nanofokussierte Anwendungen entwickelt und bietet eine hohe Stabilität. Zur weiteren Fokussierung der Synchrotronstrahlen dienen ein ellipsoider Spiegel und ein Schlitzsystem sowie Kollimatoren bzw. Glaskapillaren, die gestaffelte Strahlgrößen von  $20 \mu\text{m}$  bis hinunter zu  $2 \mu\text{m}$  ermöglichen. Die Fokussierung unter einem Mikrometer erfolgt mit Hilfe eines Wellenleiters und eines Kirkpatrick-Baez-Spiegelsystems. Durch die lange Fokussiereinrichtungen erfährt die Synchrotronstrahlung eine niedrige Divergenz [12].

Die Qualität des Synchrotronstrahls wird über die Brillianz  $B_n$  beschrieben, die durch den Photonenfluss pro Phasenraumeinheit und Bandbreite gegeben ist. Die Brillianz wird in der Einheit  $\text{s}^{-1} \cdot \text{mrad}^{-2} \cdot \text{mm}^{-2}$  angegeben und kann für einen Undulator durch Gleichung 2.1

$$B_n = \frac{F_n}{4\pi^2 \sigma_x \sigma'_x \sigma_y \sigma'_y} \quad (2.1)$$

dargestellt werden [13].  $F_n$  ist der Photonenfluss in Photonen  $\text{s}^{-1} (0.1\% \text{ Bandbreite})^{-1}$ ,  $\sigma_x, \sigma_y$  ist die Größe und  $\sigma'_x, \sigma'_y$  die Divergenz des Strahls in transversaler Richtung. Die Intensität am Probenort beträgt zum Beispiel bei einer

Strahlgröße von  $2\ \mu\text{m}$  etwa  $5 \times 10^{12}$  Photonen/s bei einer Divergenz von  $2.3\ \text{mrad}$  [14, S55ff.]. Dies entspricht einer Brillianz von  $6 \times 10^{12}\ \text{s}^{-1} \cdot \text{mrad}^{-2} \cdot \text{mm}^{-2}$ .

Als Detektor steht die von der ESRF eigens entwickelte *FReLoN* CCD (Fast-Readout Low-Noise Charge-coupled Device)-Kamera zur Verfügung, die schon in mehreren Strahlengängen zum Einsatz kam. Die Vorteile dieser Kamera sind eine Auslesefrequenz von  $10\ \text{Hz}$  und die Fähigkeit bis auf ein Photon genau zu zählen. Die kürzeren Bestrahlungszeiten führen zu einer Verringerung der Strahlenschäden wodurch weniger robuste Materialien, die durch die Strahlung zerstört werden würden, zum Einsatz gebracht werden können.

Um eine präzise Ausrichtung der Probe im Strahl des Instrumentes zu ermöglichen, verfügt die ID13 über ein Zoommikroskop, das parallel zum Primärstrahl angeordnet ist. Als Strahlfänger dient ein aus Blei gefertigter Zylinder, der durch seine geringen, auf die Strahlgröße angepassten, Abmessungen die Abschattung des Streubildes minimiert und an einer Glaskapillare angebracht ist [14, S57ff.].

Für die Messung im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Strahlgröße von  $100\ \text{nm}$  bei einer Wellenlänge von  $0.886\ \text{\AA}$ , entsprechend einer Energie von  $13.997\ \text{keV}$ , verwendet.

### Messung an der Microfocus Beamline ID13

Die Messung am ESRF fand mit einem  $100\ \text{nm}$  Strahl statt. Der Strahl rastert die Sublayerschichten beginnend von der Beschichtungsoberfläche bis zum Substrat in  $0.2\ \mu\text{m}$  Schritten ab, wobei die Messzeit für eine Messung  $0.5$  Sekunden beträgt. Den Messring mit Probe fixiert man auf einem Halter (Abbildung 2.9). Dieser wird durch einen Magneten auf dem Probenstisch gehalten (Abbildung 2.10). Die Ausrichtung der Schichtoberflächen erfolgt parallel zum Strahl und normal zum Detektor.

Mit einem Mikroskop, das sich über dem Messtisch befindet, lässt sich die Stelle auf der der Strahl auftritt bestimmen und der Messbereich definieren. Es erfolgt der Linienscan normal zur Schichtoberfläche.



Abbildung 2.9.: Probenhalter der ID13 mit halbrunder Messingscheibe und geklebter Probe

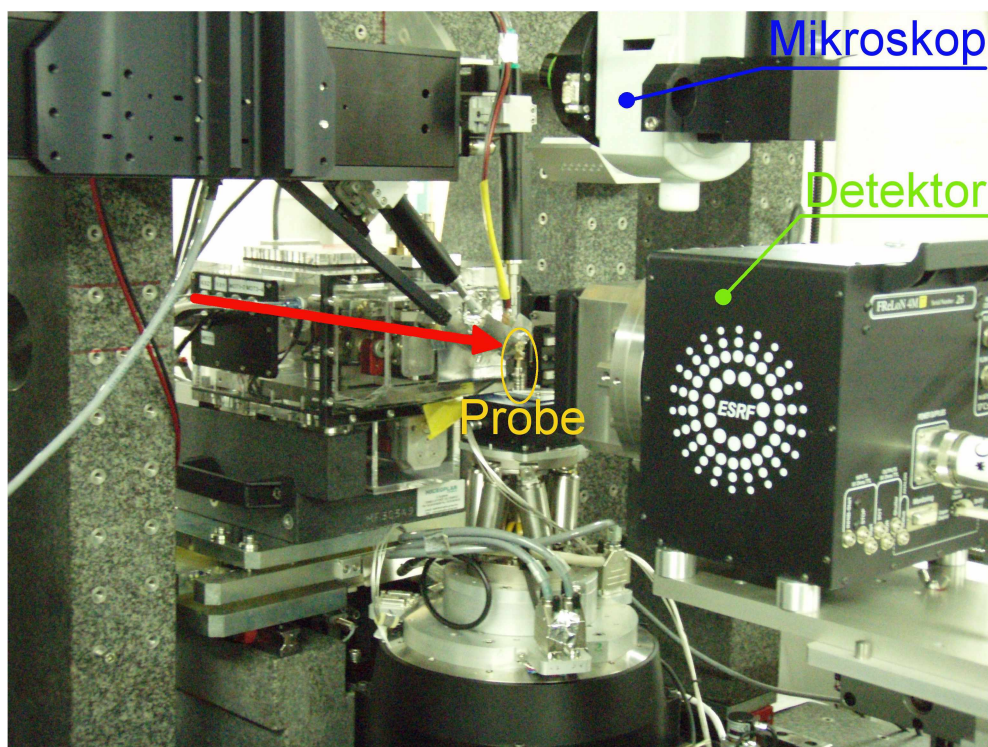


Abbildung 2.10.: Messraum der ID13 mit Mikroskop, Detektor und Probe. Der auf die Probe gerichtete Pfeil symbolisiert den einfallenden Strahl.

## 2.4. Datenauswertung

### Grundlagen zur Texturbestimmung

Fällt ein Röntgenstrahl, fein kollimiert, monochromatisch und mit einer Wellenlänge  $\lambda \approx$  Netzebenenabstand  $d_{hkl}$ , auf eine Pulverprobe mit regelloser Orientierungsverteilung, erfüllen immer einige Kristallite die Braggsche-Gleichung (Gleichung 2.2 [15, S90])

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad \text{wobei } n \in \mathbb{N} \quad (2.2)$$

und liefern einen Beitrag zu einem Reflex. Der Beitrag ist sowohl charakteristisch für die Orientierung, als auch proportional zum Volumenanteil des Kristalliten. In Abbildung 2.11 erkennt man die Lage des Beugungsreflex auf einem Kegelmantel mit dem halben Öffnungswinkel  $2\theta_{hkl}$ . Die Beugungsvektoren  $\vec{Q}_{hkl}$  fallen mit den Normalvektoren  $\vec{h}_{hkl}$  zusammen, wodurch sich ein Kegelmantel mit einem halben Öffnungswinkel von  $90^\circ - \theta_{hkl}$  ergibt. Die Kristalle die einen Beitrag zum Beugungsreflex liefern, werden durch die Braggsche-Gleichung und die notwendige Spiegelbedingung  $\vec{Q}_{hkl} \parallel \vec{h}_{hkl} \perp (hkl)$  bestimmt [15, S387ff]. Auf der rechten Ebene wird das Beugungsdiagramm abgebildet. Hier erzeugen die einzelnen Beugungsreflexe einen Ring, den so genannten Debye-Scherrer-Ring. Je nach Ordnung  $(hkl)$  bilden sich konzentrische Ringe ab.

In Abbildung 2.11 umschließt eine Kugel die Probe an der gestreut wird. Diese Kugel nennt man Lagekugel. Auf der Lagekugel entstehen Pole wenn der Streuvektor  $\vec{Q}_{hkl}$  diese durchsticht. Wiederholt sich dieser Vorgang entsteht eine Dichteverteilung von Polen auf der Lagekugel. Die Dichteverteilung kann durch eine stereographische Projektion (linke Ebene in der Abbildung) wiedergegeben werden. Man erhält eine Polfigur.

Die Dichteverteilung ist proportional der Netzebenen die die Beugungsbedingung erfüllen und somit der Intensität. Gleichung 2.3 gibt die Intensität des Beugungsmaxima bei einer Wellenlänge  $\lambda$  wieder [15, S387].

$$I_{hkl}(\alpha, \beta) = K \cdot G(\alpha, \beta) \cdot e^{l/\mu} \cdot P_{hkl}(\alpha, \beta) \quad (2.3)$$

K eine von der Probe abhängige Konstante

$G(\alpha, \beta)$  Geometriefaktor

$\alpha, \beta$	Probenkippwinkel
$l$	Wegstrecke des Strahls in der Probe
$\mu$	Absorptionskonstante
$P_{hkl}$	Volumenanteil der Kristallite, die eine Flächennormale $\langle hkl \rangle$ in der Bezugsrichtung $\vec{Q}_{hkl}$ der untersuchten Probe haben

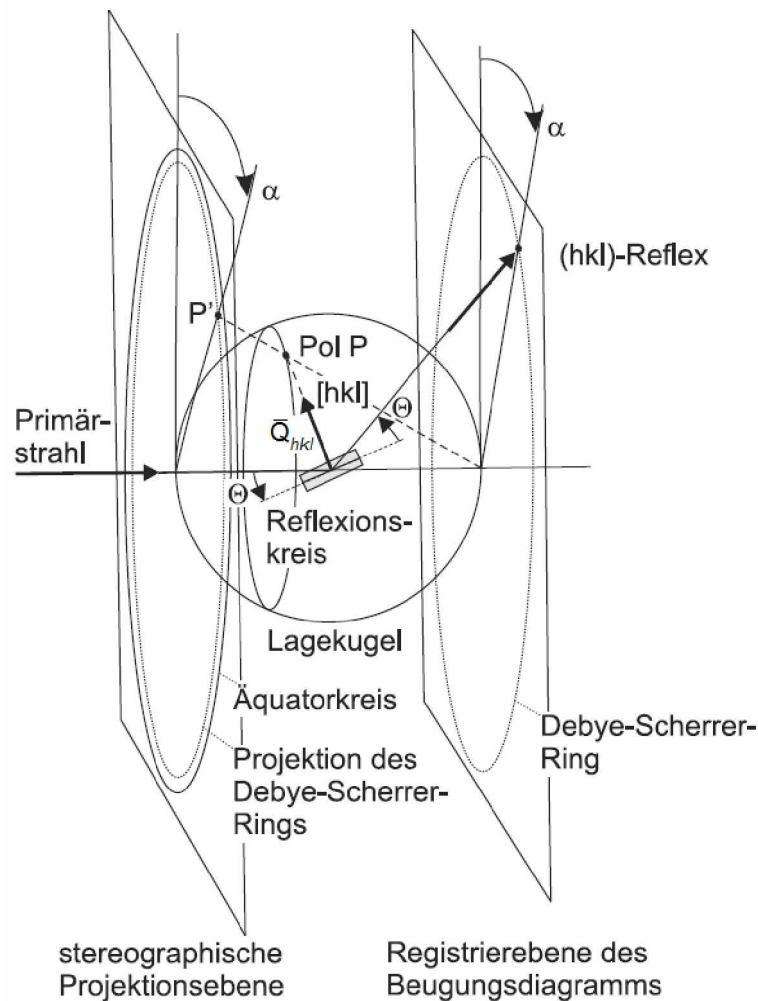


Abbildung 2.11.: Lage eines Beugungsreflexes ( $hkl$ ) auf der Registrierebene und des zugehörigen Pols P auf dem Reflexionskreis sowie eine stereographische Projektion für eine Schar ( $hkl$ )-Netzebenen in Bragg-Stellung. [15, S388]

Für eine feste Wellenlänge können die von der Probe abhängigen Konstanten, die Intensität des Primärstrahls, der vom Braggwinkel  $\theta$  abhängigen Polarisations-

und Lorentz-Faktor, der Flächenhäufigkeitsfaktor und das mittlere Verrückungsquadrat der thermischen Schwingung senkrecht zur Netzebene ( $hkl$ ) zu einer Konstante  $K$  zusammengefasst werden. Der Geometriefaktor  $G(\alpha, \beta)$  berücksichtigt das beugende Probenvolumen, d. h. die Querschnittsfläche des Primärstrahlbündels auf der Probe mal der Informationstiefe, die Defokussierung und die Änderung des Polfigurfensters, in Abhängigkeit von den Probenkippwinkeln  $(\alpha, \beta)$  [15, S386ff]. Bei der Polfigurmessung in Transmission vereinfacht sich der Sachverhalt, da das Probenfenster eine konstante Größe besitzt und die Abschwächung des Primärstrahls über die Messung konstant bleibt.

### Polfigur

Eine Polfigur ist, wie oben erwähnt, eine stereographische Projektion. Die eine angegebene Orientierung relativ zur Probe hat und den Wechsel der Poldichte für eine ausgewählte Gruppe von Netzebenen angibt. Sie beschreibt die Textur und wurde das erste Mal in der Metallurgie von Wever eingesetzt [16, S297]. Um die Orientierung der Kristalliten im kubischen Kristallsystem festzulegen berechnet man Polfiguren von zwei Netzebenen, sei es von der gleichen oder einer anderen  $hkl$ -Familie einer Netzebene [15, S389]. In dieser Arbeit werden zur Bestimmung der Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) die Netzebenen 111 und 200 herangezogen.

Die Flächenpole aller Netzebenen einer  $hkl$ -Familie liegen in der selben Polfigur. Um eine quantitative Texturanalyse darstellen zu können sollte ein möglichst großer Bereich der Lagekugel abgebildet sein. Dies geschieht durch Rotation (bei der Reflexionsmessung) in möglichst alle Raumrichtungen relativ zum Primärstrahl, daraus ergibt sich die ( $hkl$ -)Poldichtefunktion  $P_{hkl}$  oder (gewöhnliche) ( $hkl$ -)Polfigur genannt, die durch Gleichung 2.4 definiert ist. Der Winkel  $\alpha$  bezeichnet hier den Probenkippwinkel und  $\beta$  den Azimutwinkel der von  $0^\circ$  bis  $360^\circ$  läuft und  $V$  das Volumen [15, S388ff.].

$$\frac{dV}{V} = P_{hkl}(y)dy \quad \text{mit} \quad dy = \sin \alpha \, d\alpha \, d\beta \quad (2.4)$$

Die Polfiguren lassen sich in direkte bzw. gewöhnliche und in indirekte bzw. inverse Polfiguren unterteilen. Direkte Polfiguren stellen die Verteilung einer kristallographischen Richtung relativ zu einer definierten Probenrichtung dar. Inverse

Polfiguren geben die Orientierung einer ausgewählten Richtung in der Probe bezüglich der Kristallachsen wieder. Die Projektionsebene einer inversen Polfigur ist daher eine Standardprojektion des Kristalls, von der nur das stereographische Einheitsdreieck gezeigt werden muss [16, S319]. Sie bieten vor allem bei Drähten den Vorteil mit einer Polfigur die gesamte Vorzugsorientierung und ihre Streubereiche darzustellen [17, S18ff, S35ff, S64ff]. Da diese Drähte Fasertexturen aufweisen.

## **Textur**

Die Textur beschreibt die Gesamtheit der Orientierungen der Kristallite eines vielkristallinen Festkörpers. Je nach Grad der Vorzugsorientierung spricht man von Textur [15, S213]. Die Beschichtung in dieser Arbeit weist eine axiale Symmetrie (Fasertextur) [6] auf, die durch die Herstellung vorgegeben wird. "Wenn die Mehrzahl der Kristallite einer Probe derart orientiert sind, dass sie mit einer gemeinsamen kristallographischen Richtung  $\langle uvw \rangle$  (fast) parrallel zu einer äußeren Richtung liegen, so spricht man von einer Fasertextur"[15, S384ff.]. Dünne Schichten weisen im Allgemeinen zwei Typen von Texturen auf, in den meisten Fällen eine Fasertextur oder eine biaxiale Textur [18, S.184]. Da Röntgenstrahlen von Materie stark absorbiert werden, kann die Texturbestimmung in Transmission nur an sehr dünnen Folien oder Drähten ( $<100 \mu\text{m}$ ) und an Materialien mit schwacher Absorption durchgeführt werden [19]. Deswegen ist es notwendig die Proben einer Vorbereitung zu unterziehen und sie zu dünnen.

## **Polfigurberechnung von Debye-Scherrer-Ringen**

Hans-Rudolf Wenk führte 1963 Texturuntersuchungen an Gesteinsdünnschliffen mit Hilfe einer Gefüge-Röntgenkamera [20] durch und zeigte, dass Röntgendiffraktometrie die Bestimmung von Polfiguren ermöglicht, woraus die Orientierungsverteilung (OD) berechnet werden kann. Voraussetzung für die Durchführbarkeit war eine Fasertextur. Das war einer der ersten Ansätze zur Berechnung von Polfiguren aus Debye-Scherrer-Ringen mit fasertexturierten Proben. 1999 analysierten Heidelberg, Riekel und Wenk quantitativ die Textur kleiner Domänen an feinkörnigen polykristallinen Materialien (Knochen und Metallen) durch Synchrotron-



strahlung und gaben eine Berechnungsmöglichkeit der Polfigur aus Streubildern von Proben ohne Symmetrie vor [21]. Abbildung 2.12 zeigt den Versuchsaufbau für die Texturexperimente.

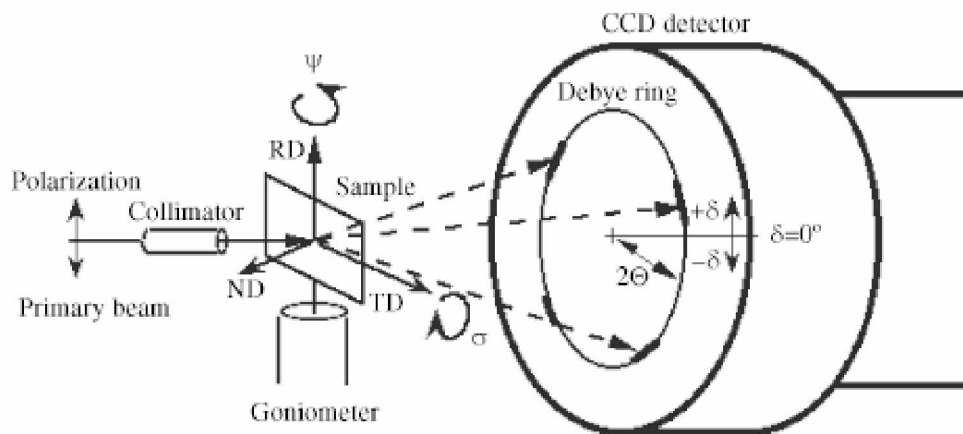


Abbildung 2.12.: Versuchsaufbau für Texturexperimente. Der Doppelpfeil auf der linken Seite gibt die Polarisation des einfallenden Strahl an, der kollimiert ist. [21]

Eine schematische Betrachtung der Probe mit einfallendem und ausfallendem Strahl, den Winkelbeziehungen und die Detektorposition gibt Abbildung 2.13 wieder. Der Strahl liegt in der Ebene des Papiers und wird gebeugt.  $\bar{Q}$  bezeichnet den Streuvektor der durch einen Einheitsvektor in Richtung des Primärstrahls (einfallender Strahl) und einen Einheitsvektor in Richtung des gestreuten Strahls (ausfallender Strahl) gebildet wird. Die Streuvektoren  $\bar{Q}_1$  und  $\bar{Q}_2$  sollen auf die unterschiedlichen Netzebenen an denen gebeugt wird hinweisen.

Die Berechnung der Polfiguren von den gemessenen Diffraktionsringen (Debye-Scherer Ringe, Abbildung 2.14) beginnt mit dem Abzug der Hintergrundintensität einer Referenzmessung ohne Probe. Anschließend erfolgte eine Integration um die Intensitätsverteilung entlang des Debye-Scherrer-Rings (2.15) zu erhalten. Die Integration erfolgt mit der Software *Fit2d* [22] mittels 2-THETA-Scan. Dabei wird der Scan sowie der gesamte Befehlsablauf in einem sogenannten Makro gespeichert. Das Makro besteht aus einem Text-File indem immer wiederkeh-

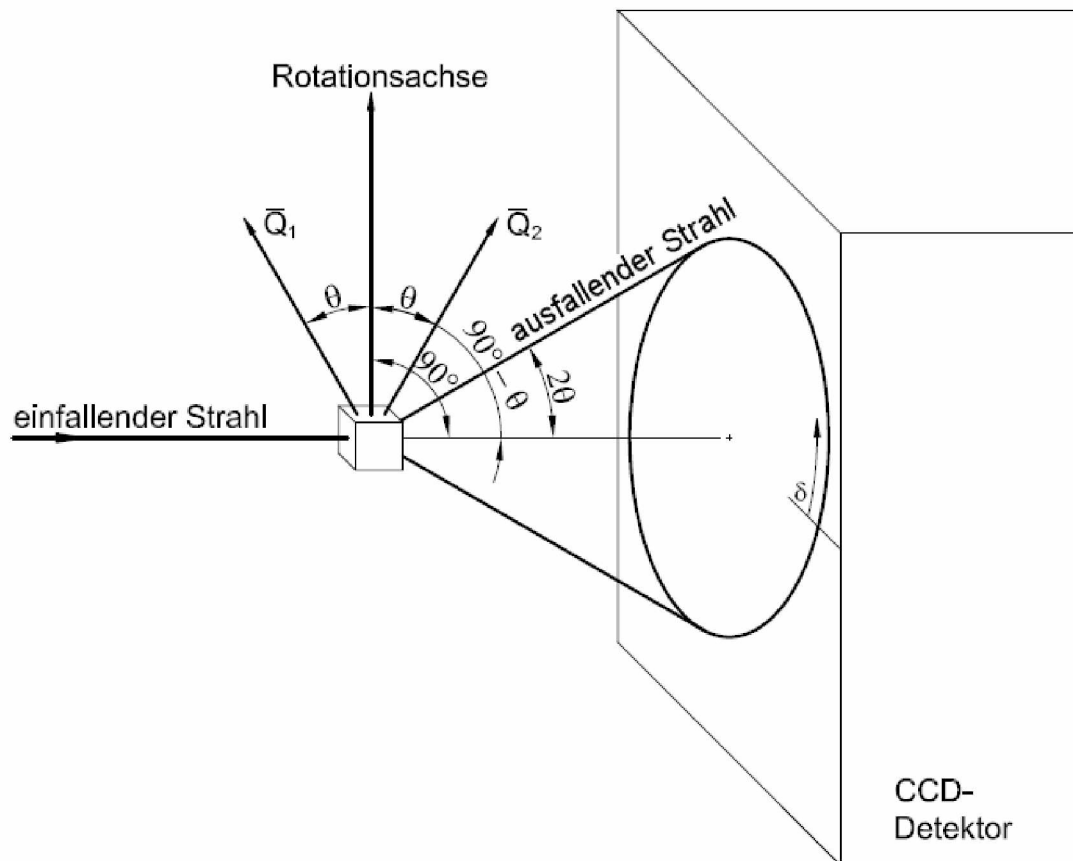


Abbildung 2.13.: Schematische Darstellung der Winkelbeziehungen des einfallenden Strahls und der entstandenen Debye-Scherrer-Ringen auf einem CCD Detektor. Der Würfel steht stellvertretend für die Probe.

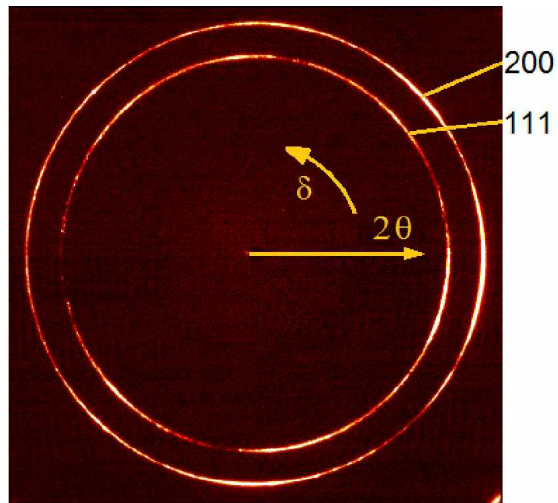
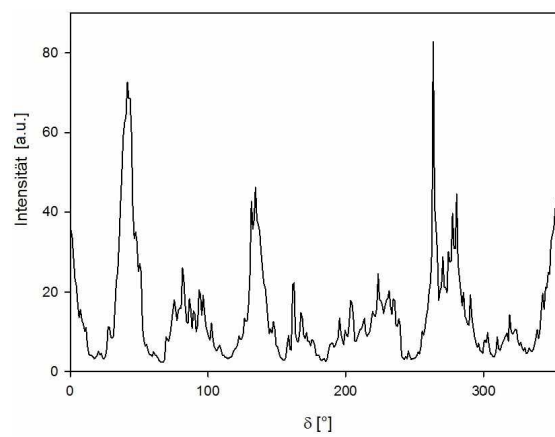


Abbildung 2.14.: Debye-Scherrer-Ringe

Abbildung 2.15.: Intensitätsverteilung eines Debye-Scherrer-Rings über den Azimutwinkel  $\delta$

rende Fragmente der Befehlskette niedergeschrieben sind. Der Zusammenhang zwischen dem Azimutwinkel  $\delta$  und den Polfigurwinkeln  $\chi$  (Polabstand) und  $\phi$  (Polfigur-Azimutwinkel) ist über Gleichung 2.5 - 2.7 [20, 21] gegeben. Der Winkel der Probenkipfung  $\sigma$ , des Bragg-Winkel  $\theta$  und der Probenrotation  $\psi$  sind in unseren Fall konstant (Abbildung 2.12).

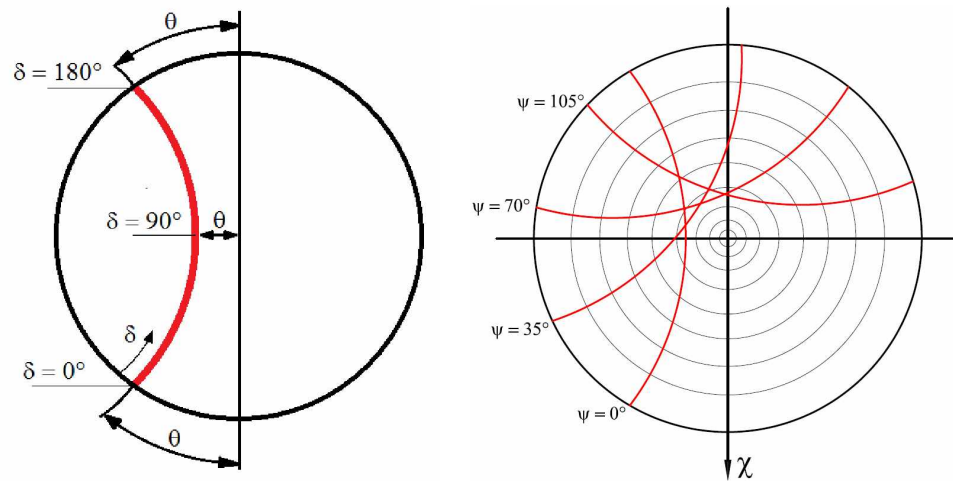
$$\cos \chi = \cos c \cdot \sqrt{\left\{1 - \frac{\sin^2 \theta \cdot \sin^2 \delta}{1 - \cos^2 c}\right\} \cdot \left\{1 - \frac{\sin^2 \sigma \cdot \sin^2 \delta}{1 - \cos^2 c}\right\} - \frac{\sin \sigma \cdot \sin \theta \cdot \sin^2 \delta}{1 - \cos^2 c}} \quad (2.5)$$

$$\cos c = \cos \Theta \cdot \cos \sigma + \sin \theta \cdot \sin \sigma \cdot \cos \delta \quad (2.6)$$

$$\phi = \psi + \arccos\left\{\frac{\sin(\theta - \sigma)}{\sin \chi}\right\}. \quad (2.7)$$

Um eine grafische Übersicht über den Berechnungsvorgang zu geben dient Abbildung 2.16. Das Bild 2.16(a) zeigt den Streuvektor in einer stereographischen Projektion mit einem Winkelabstand  $\theta$  bezogen auf die Rotationsachse. Dies entspricht in Abbildung 2.13 dem Streuvektor  $\overline{Q}_1$ . Für die Transformation in Polfigurkoordinaten werden die integrierten Daten von mehrere Quadranten addiert. Das ist auf Grund der kubischen Symmetrieeigenschaften möglich und verbessert die Statistik. Die Polfigurkoordinatentransformation selbst würde nur einen Quadranten für die Berechnung benötigen, da wie in Abbildung 2.16(a) ersichtlich, die Intensität bei  $\delta = 0^\circ$  und bei  $\delta = 180^\circ$  den gleichen radialen Abstand und auf Grund der Fasertextur somit den gleichen Wert besitzt. Die Abbildung 2.16(b) zeigt einen Streuvektor bei abweichenden Probenrotationswinkel  $\psi$  (Abbildung 2.12), sowie den Polabstand  $\chi$ . In regelmäßigen Schritten von  $\Delta\chi = 5^\circ$  wird die Intensität den Polfigurkoordinaten zugeordnet und nach der oben beschriebenen Methode transformiert. Hier möchte ich explizit darauf hinweisen, dass sich in Abbildung 2.16(b) der Abstand zwischen den konzentrischen Kreisen mit zunehmender radialer Entfernung vergrößert (vergleichbar mit einem Wulff-Net). Die daraus gewonnenen Daten werden zur Berechnung der Orientierungsverteilungsfunktion und der Polfiguren genutzt. In der hier vorliegenden Arbeit wurde die Probe weder gekippt noch gedreht, der Probenkippwinkel  $\sigma$  und der Probenrotationswinkel  $\psi$  hat somit einen Wert von  $0^\circ$ .

Genauso wie das oben erwähnte Makro wird auch die Transformation in Polfigurkoordinaten in einem Programm mit der Software *Mathematica* [23] generiert.



(a) Verlauf eines Streuvektors in einer stereographischen Abbildung (b) Stereographische Abbildung eines Streuvektors mit unterschiedlichen Probenrotationswinkeln  $\psi$ .

Abbildung 2.16.: Übersichtsbild über den Verlauf des Streuvektors

Für das Makro bildet ein Mathematicaprogramm Schleifen aus den Fragmenten um die gesamten Daten in den gewünschten Parametern durchzulaufen. Als gewünschte Parameter gilt der Scan-Type, die Schrittweite, das File das als Hintergrund dient und von jedem geladenen File abgezogen wird und der Bereich indem die Integration erfolgt. Für die Transformation in Polfigurkoordinaten wurde ein Mathematicaprogramm geschrieben, das sich nach F. Heidelberg [20, 21] richtet und die Gleichungen 2.5 - 2.7 beinhaltet (siehe Anhang A). In diesem Programm werden die Daten in einem für *LaboTex* [24] benötigten Format abgespeichert. Die Schrittweite der Winkel  $\chi$  und  $\phi$  beträgt jeweils  $5^\circ$ , somit entstehen 72 Werte für  $\phi$  und 16 Ringe mit einem Abstand von  $5^\circ$  aus  $\chi$ . Die Software *LaboTex* ist eine Textursoftware und berechnet die Orientierungsdichteverteilung, sowie Polfiguren und inverse Polfiguren. Sie arbeitet nach der Arbitrarily Defined Cells (ADC) Methode (vgl. [25]). Somit ergibt sich die Möglichkeit Polfiguren zu generieren.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchung der Schichten erfolgte an der Synchrotronbeamline ID13 an der ESRF und am Seifert XRD 3000 PTS Röntgendiffraktometer am Erich Schmid Institut.

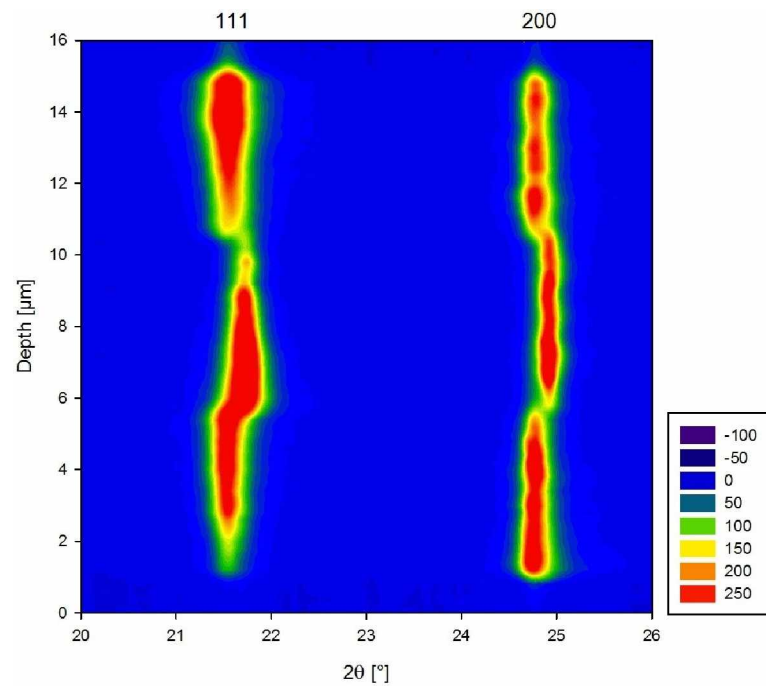
### 3.1. Synchrotronmessungen

#### 3.1.1. Vorauswertung

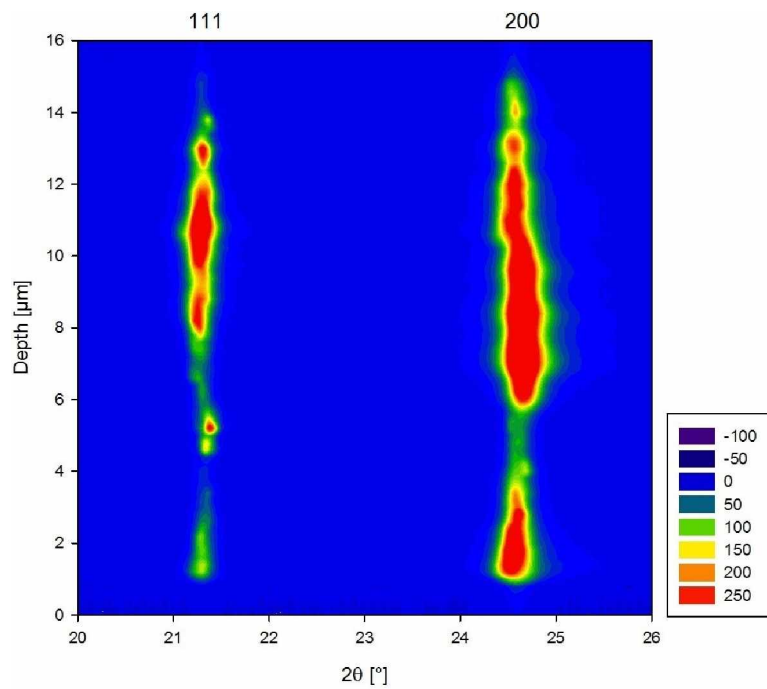
Die Daten wurden an der ERSF gemessen, siehe Kapitel 2.3.1. Sie stellen Debye-Scherrer-Ringe dar wie in Abbildung 2.14 repräsentativ dargestellt, wobei  $\theta$  für den Beugungswinkel und  $\delta$  für den Azimutwinkel steht. Der innere Ring zeigt den 111 Reflex und der äußere den 200 Reflex.

Die bei einer Biasspannung von  $-120\text{ V}$  abgeschiedene CrN-Schicht nimmt einen Bereich von  $5.5\ \mu\text{m}$  bis  $10.5\ \mu\text{m}$  ein. Was sich hier sehr gut sehen lässt ist der  $2\theta$  Versatz der Intensitätsmaxima um  $1.5^\circ$ , bezogen auf die anderen beiden Schichten. Die Intensitätsmaxima vom 111 Reflex (Abbildung 3.1(a)) der ersten und dritten Schicht sind bei  $2\theta = 21.5^\circ$ , die von  $\phi = 0^\circ$  bei  $2\theta = 21.3^\circ$ . Das gleiche Verhalten zeigen der 111 und 200 Reflex. Das bedeutet, dass der Netzebenenabstand bei  $\phi = 90^\circ$  geringer ist als bei  $\phi = 0^\circ$ . Der Netzebenenabstand ist inversproportional zu den  $2\theta$ -Werten, was aus der Bragg Gleichung (Gleichung 2.2) hervor geht. Dies lässt das Vorhandensein von Eigenspannungen erkennen. In der Abbildung 3.1(b) lässt sich das vorhin beschriebene Verhalten schwerer erkennen, aber auch hier zeigt sich eine Krümmung des Intensitätsverlaufs als Funktion der Tiefe, verursacht durch die mittlere Schicht.

Durch den sehr klein fokussierten Röntgenstrahl kann eine hohe Ortsauflösung erreicht werden. Darunter leidet aber die Statistik da nur wenige Körner



(a) Auswertung der Debye-Scherrer-Ringe bei einem Azimut von  $90^\circ$



(b) Auswertung der Debye-Scherrer-Ringe bei einem Azimut von  $0^\circ$

Abbildung 3.1.: Vorauswertung der Debye-Scherer-Ringe

erfasst werden und es zu einer unterbrochenen Intensitätsverteilung kommt. Auch die Kristallitgröße spielt eine wichtige Rolle, denn breite Peaks mit geringen Intensitätsmaxima deuten auf eine nanokristalline Struktur hin. Eine Erhöhung der Biasspannung führt zu einer Verbreiterung des Beugungsreflexes, die auch eine höhere Defektdichte und eine kleinere Korngröße interpretiert werden kann [26]. Die Oberfläche nimmt ebenfalls Einfluss auf die Intensitätsverteilung der Messung. Durch das Polieren der Proben entstehen Oberflächenfehler.

Schon durch die Vorauswertung ist die Textur ersichtlich. Wenn man Abbildung 3.1(a) betrachtet dann erkennt man bei ca.  $1\ \mu\text{m}$ , dass der 111 Reflex eine niedrigere Intensität besitzt als der 200 Reflex. Dadurch zeigt sich eine 001 Orientierung in Substratnähe (d.h. bei einer niedrigeren Frame-Nummer).

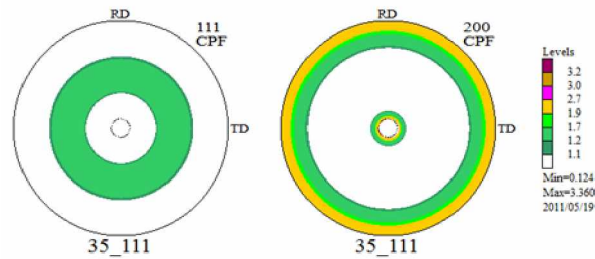
Die Debye-Scherrer-Ringe weisen eine ungleiche Intensitätsverteilung innerhalb der Quadranten auf. Die Intensität der linken Seite ist schwächer im Vergleich zur rechten. So ein Verhalten kann mehrere Ursachen haben. Zum einen hängt das mit der Montage der Probe zusammen, aber auch der Detektor spielt eine Rolle da er sich aus zwei Teilen aufbaut.

### 3.1.2. Texturauswertung

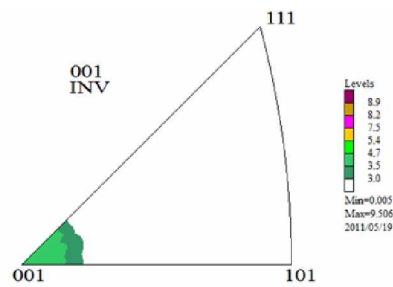
Die erste abgebildete Polfigur hat die Framenummer 35, Abbildung 3.2, sie stammt aus einer Messung mit einem Abstand von  $0.4\ \mu\text{m}$  vom Stahl-Substrat. Hier zeigt sich eine 001 Orientierung. Die Beschichtung weist eine axiale Symmetrie (Fasertextur) auf, die aufgrund des Herstellungsverfahrens entsteht. In weiterer Folge bildet sich eine zusätzliche 101 Orientierung und eine Mischorientierung entsteht, (Abbildung 3.3). Dies geschieht in einer Schichtdicke von  $1.4\ \mu\text{m}$ . Noch im selben Layer wechselt die Orientierung auf eine vollständige 101 Orientierung, Abbildung 3.4. Die erste Grenzsicht von  $-40\ \text{V}$  auf  $-120\ \text{V}$  wird überschritten und die Orientierung bleibt unverändert. Abgesehen davon, dass die Pole nicht mehr auf einer kleinen Fläche konzentriert sind (Abbildung 3.5). Das verursacht eine geringfügige Kippung der 101 Netzebenen. In Abbildung 3.6 entsteht wieder eine Mischorientierung mit einem 001 und 101 Anteil, allerdings ist die 101 Orientierung noch stärker ausgeprägt. Bis zur Framenummer 75 in einem Abstand von  $8.4\ \mu\text{m}$  vom Substrat hebt sich die 001 Orientierung hervor. Danach findet sich nur noch eine



101 Orientierung mit einem Streubereich, wie in Abbildung 3.7 sichtbar.



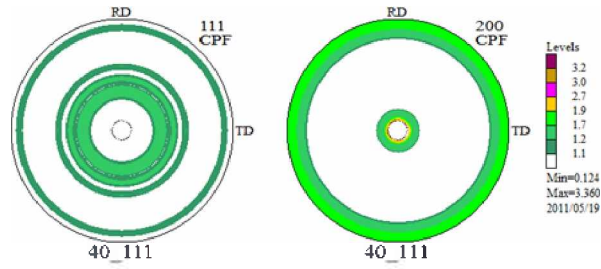
(a) Polfigur Framenumber 35



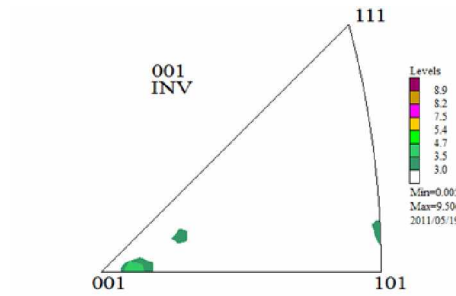
(b) Inverse Polfigur Framenumber 35

Abbildung 3.2.: Darstellung der Textur in Framenumber 35 durch direkte und inverse Polfiguren

Inverse Polfiguren beziehen sich von einer Probenrichtung auf das Kristallsystem. In dieser Arbeit bezieht sich die 001 Probenrichtung, das entspricht der Normalen auf die Probe, auf das Kristallsystem. Das beschreibt ein Vermerk links oberhalb des Einheitsdreieckes. Die 001 Richtung ist die Betrachtung der Probe normal auf die Oberfläche. Das entspricht der Richtung die die gestrichelte Linie in Abbildung 3.8 hat. Das heißt die 001  $hkl$  Ebenen stehen parallel zu der 001 Ebene der Probe.

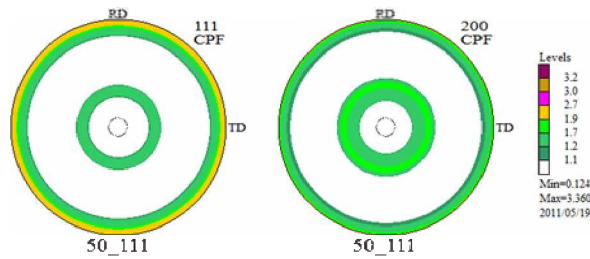


(a) Polfigur Framenumber 40

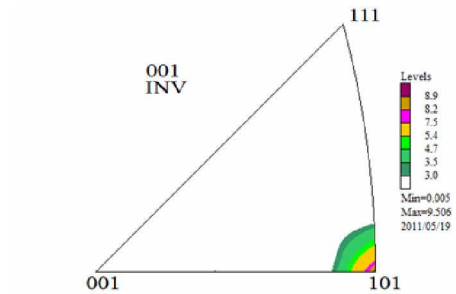


(b) Inverse Polfigur Framenumber 40

Abbildung 3.3.: Darstellung der Textur in Framenumber 40 durch direkte und inverse Polfiguren

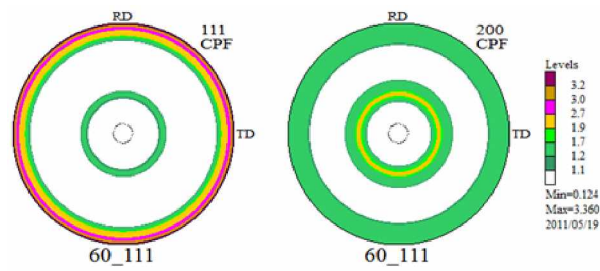


(a) Polfigur Framenumber 50

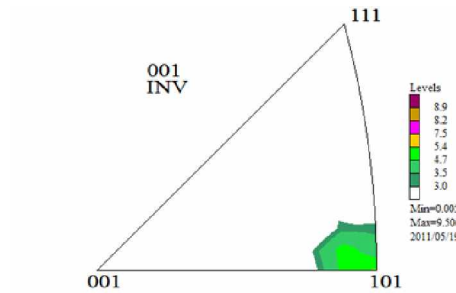


(b) Inverse Polfigur Framenumber 50

Abbildung 3.4.: Darstellung der Textur in Framenumber 50 durch direkte und inverse Polfiguren

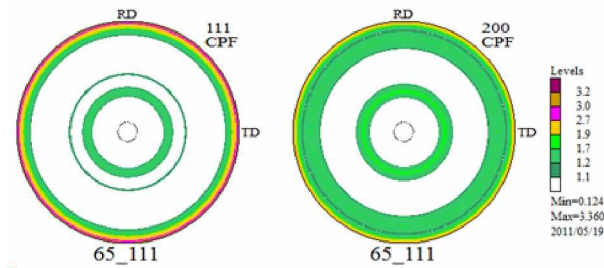


(a) Polfigur Framenumber 60

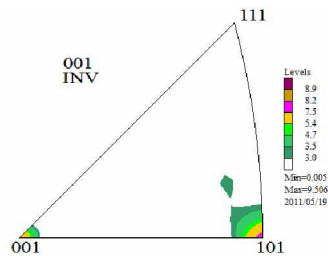


(b) Inverse Polfigur Framenumber 60

Abbildung 3.5.: Darstellung der Textur in Framenumber 60 durch direkte und inverse Polfiguren

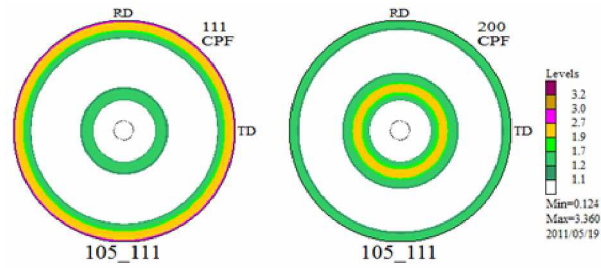


(a) Polfigur Framenumber 65

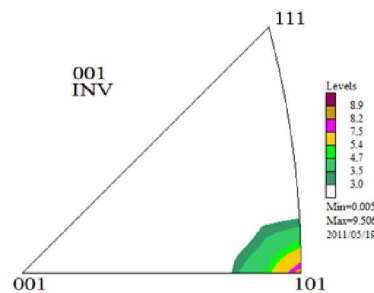


(b) Inverse Polfigur Framenumber 65

Abbildung 3.6.: Darstellung der Textur in Framenumber 65 durch direkte und inverse Polfiguren



(a) Polfigur Framenumber 105



(b) Inverse Polfigur Framenumber 105

Abbildung 3.7.: Darstellung der Textur in Framenumber 105 durch direkte und inverse Polfiguren

Abbildung 3.8 bietet einen Überblick über die Orientierungsänderung entlang der Tiefe der Beschichtung und fasst den oben erwähnten Orientierungsverlauf zusammen. Ebenfalls sind die oben beschriebenen Messpunkte mit Tiefenangabe eingetragen. Deutlich zeigt sich in dieser Abbildung die anfängliche 001 Orientierung mit der anschließenden 101 Mischorientierung. Die 101 Orientierung bleibt über die restliche Schichtdicke erhalten.

Die Grenzflächen bei den Schichtübergängen sind nicht eindeutig erkennbar, da der Strahl eine räumliche Ausdehnung besitzt und auch die Messparameter, wie Kippung der Probe, nicht eindeutig bestimmt sind. Es kann zu einer Schiefstellung der Schichtoberflächen durch die Probenpräparation kommen, d.h. die Probenoberfläche der Probe steht nicht normal auf die Schichtoberfläche.

### 3.1.3. Eigenspannungsauswertung

Abbildung 3.9 zeigt den Parameter "k" über die Frame-Nummer (gleichzusetzen mit der Tiefe) dargestellt, wobei k eine Proportionalitätskonstante und direkt

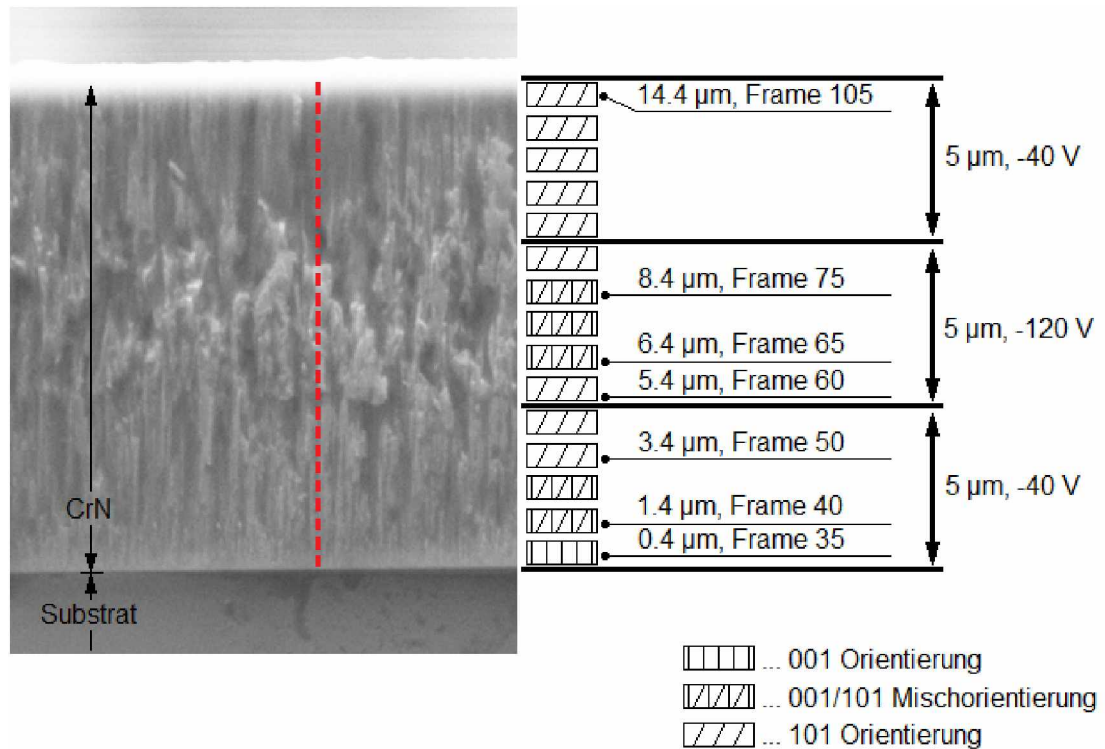


Abbildung 3.8.: REM- Aufnahme vom Querschnitt der Beschichtung mit Linien-Scanverlauf der aufgenommenen Debye-Scherrer-Ringe, siehe rote Linie und übersichtsmäßiger Orientierungsdarstellung

proportional zur Eigenspannung ist. Die Spannung wird hier durch die Abweichung der Debye-Scherrer-Ringe von einer Referenzprobe zu denen der gemessenen Daten ermittelt. Die Debye-Scherrer-Ringe verlaufen nicht perfekt kreisförmig, da Eigenspannungen und der Detektor eine Verzerrung hervorrufen. Die somit entstandenen Ellipsen werden berechnet und die Abweichung zur Referenzprobe gemessen. Zur besseren Anschaulichkeit möchte ich auf die Abbildung 3.10 verweisen.

Auf dem erstem halben  $\mu\text{m}$  der Schichttiefe findet eine Erhöhung der Spannung statt. Vom Substrat in Richtung Schichtoberfläche nimmt die Spannung ab bis zur mittleren Schicht, an der die höchste Biasspannung bei der Herstellung angelegt wurde. Hier zeigt sich eine sprunghafte Spannungsänderung und eine anschließende Abnahme beim Erreichen der dritten Schicht. Ein sehr interessanter Aspekt sind die drei Oszillationen in dem Plateau der zweiten Schicht.

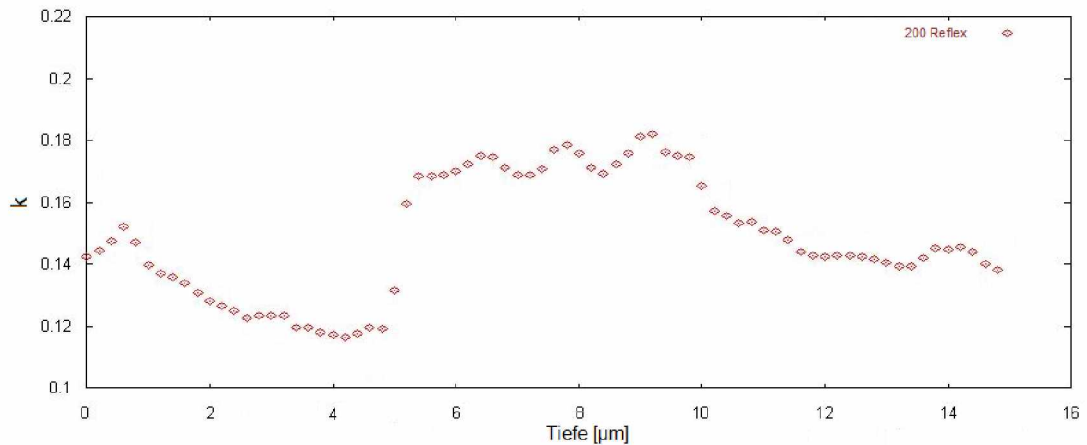


Abbildung 3.9.: Elliptische Eigenspannungsmessung

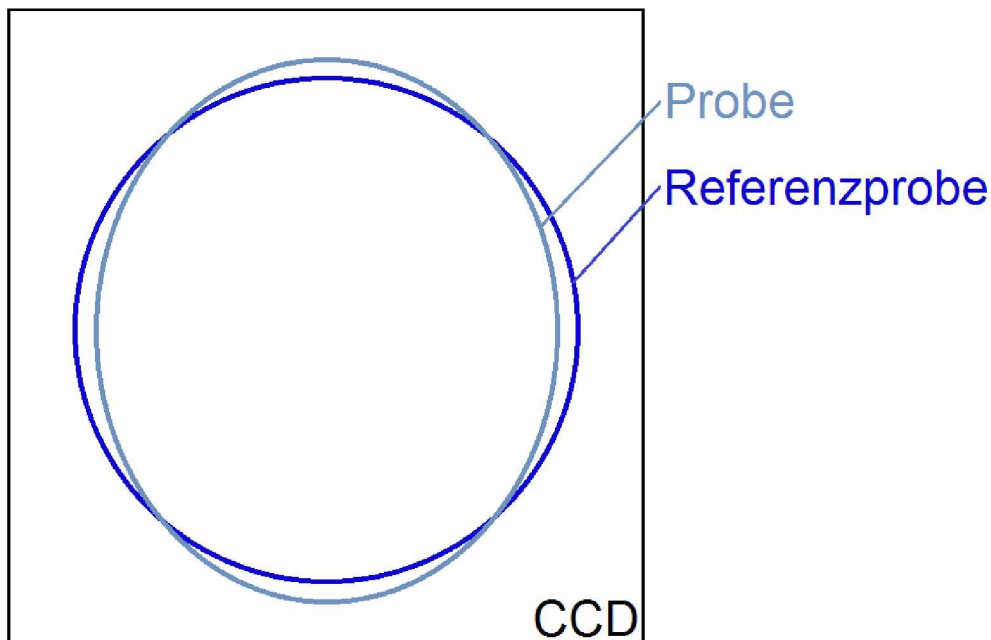


Abbildung 3.10.: Schematische Darstellung der Debye-Scherrer-Ringe einer Referenzprobe und der Probe

Wovon diese Schwingungen im Spannungsverlauf kamen, konnte nicht festgestellt werden, aber die Amplitude der Schwingungen nimmt anscheinend mit der Tiefe zu. In der dritten Schicht nimmt die Eigenspannung mit weiterer Entfernung ab, allerdings mit einem kleineren Abfall als im ersten Teil der Schicht. Die Eigenspannungen nehmen bei PVD Beschichtungen mit zunehmender Schichtdicke ab [27].

### 3.1.4. Halbwertsbreitenbestimmung

Die Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum, FWHM) ist abhängig von:

- Kristallitgröße (bzw. den kohärent streuenden Bereichen)
- Spannung (zweiter, aber vor allem dritter Ordnung, also Mikrospannung)
- diffuser Streuung an kohärenten Ausscheidungen
- kleinen Fehlpassungen zwischen Phasen mit leicht unterschiedlichen chemischen Komponenten (einschließlich kohärenten Ausscheidungen)

Die Ursache einer breiteren FWHM lassen sich nicht einfach zuordnen, da sich die Ursachen überlagern [28, S165]. In dieser Arbeit wird jedoch nur auf den Zusammenhang mit der Kristallitgröße Stellung genommen. Aus der Halbwertsbreite kann die Korngröße mittels der Scherrer Formel (Gleichung 3.1 [15, S276]) abgeschätzt werden.

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (3.1)$$

$D_{hkl}$	Ausdehnung der kohärent streuenden Bereiche
K	Form der Kristallausdehnung
$\lambda$	verwendete Wellenlänge des monochromatischen Strahls
B	FWHM
$\theta_{hkl}$	Beugungswinkel

Die Halbwertsbreite ist indirekt proportional zur Korngröße.

In Abbildung 3.11 sind die FWHM der beiden Reflexe vom ersten Quadranten ( $\delta = 0^\circ - 90^\circ$ ) abgebildet. Eine höhere Intensität in der Abbildung bedeutet eine Zunahme der Halbwertsbreite. Eine Zunahme der Halbwertsbreite hat ein kleines Korn als Ursache. In der ersten Schicht zeigt sich eine minimale Verlängerung der Körner. Diese nimmt mit der Entfernung zum Substrat stetig zu und zeigt in der Nähe der Oberfläche stäbchenförmige Körner. Bei den Schichtgrenzflächen zeigen sich im gesamten Volumen verkleinerte Körner.

## 3.2. Laboruntersuchungen

Zur Bestätigung der Messungen an der ID13 Microfocus Beamline hat eine makroskopische Messung auf einem Seifert XRD 3000 PTS Röntgenstrahl-Diffraktometer am Erich Schmid Institut stattgefunden. In folgender Abbildungen 3.12 sind direkte Polfiguren und eine inverse dargestellt. Abbildung 3.12(a) zeigt die Polfigur des 111 Reflex von CrN und es zeigt sich eine 101 Orientierung. Ebenso beim 200 (Abbildung 3.12(b)) und 220 Reflex (Abbildung 3.12(c)). Die 220 Orientierung entspricht im Fall dieser Arbeit der 101 Orientierung. Durch diese Messungen bestätigen sich die Ergebnisse von der Synchrotronmessung. Man kann zwar nicht die 001 Orientierung beim Substrat erkennen, allerdings die 101 Orientierung die über die gesamte Schichtdicke dominant ist. Bei der konventionellen Röntgendiffraktionsmessung können nur die gemittelten Polfigurinformationen über die gesamte Schichtdicke erfasst werden. Die Beobachtung der lokalen Synchrotronmessung, den Verlauf der Orientierung, kann hier nicht bestimmt werden.

## 3.3. Interpretation

Das flächenzentrierte CrN wurde hier als Einzelphase und nahezu stöchiometrisch 1:1 abgeschieden. Es besitzt eine B1-NaCl Struktur und die betrachteten Beugungsreflexe (111) und (200) befinden sich auf einem  $2\text{-}\theta$  Wert von  $37.60^\circ$  bzw.  $43.69^\circ$ . Das Schichtwachstum bestimmen überwiegend kinetische Beschränkungen anstatt von thermodynamischen (durch die relativ niedrige Abscheidetemperatur von  $350^\circ\text{C}$ ) [10]. Die Mikrostruktur des CrN-Filmwachstums ergibt sich durch atomare Prozesse an den wachsenden Oberflächen, durch Oberflächenreaktivität und Diffusivität der adsorbierten Spezies [27].

### Ausbildung einer 001 Orientierung

Zu Beginn des Schichtwachstums bildet sich eine 001 Orientierung auf dem Substrat aus. Diese lässt sich auf hohe Diffusionsgeschwindigkeit von Cr-Adatome auf (200) Oberflächen zurückführen. Somit stellen CrN-Moleküle auf (200) Ober-



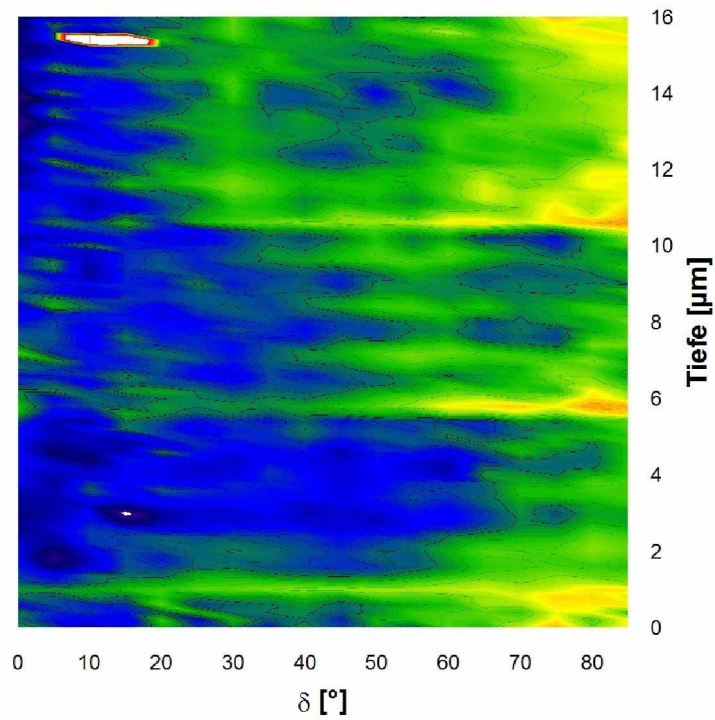
flächen einen Energiegewinn dar. Dies ist bei -40V die bevorzugte Orientierung [27].

### **Ausbildung einer 101 Orientierung**

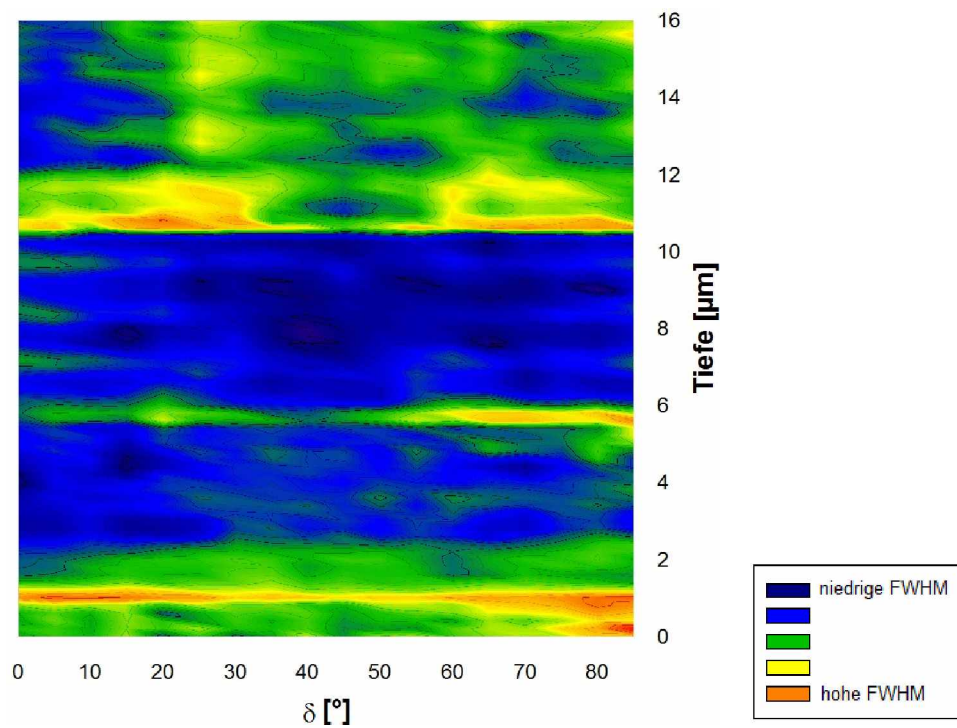
Eine vollständige 101 Orientierung kommt auf der verwendeten CrN-Beschichtung ab einer Schichtdicke von  $3.4\ \mu\text{m}$  zum ersten Mal vor. Den Übergang zur Bildung von 101 Ebenen führte Gautier et. al. zum größten Teil auf folgenden Mechanismus [29] zurück. Energetisch neutrale Teilchen, die von der Neutralisation und Reflexion von Argonionen vom Target stammen, treffen auf die wachsende Schicht auf. Diese Teilchen sind in der Lage die wachsende Oberfläche der Beschichtung zu zerstäuben (vergleichbar mit Ionen beim Sputtern). Hier werden die dichtest gepackten Ebenen die parallel zur Substratoberfläche liegen bevorzugt aufgelöst, zum Beispiel die (200) Ebene die 4 Atome in der Fläche der Einheitszelle hat. Im Gegensatz dazu ist die (220) Ebene (2.83 Atome in der Fläche der Einheitszelle) weniger dicht gepackt und erlaubt das Eindringen von Teilchen und somit eine geringere Zerstörung dieser Ebene. Die (111) Ebene besitzt eine noch geringere Dichte der Packung, da aber die gesamte Ebene mit Stickstoff belegt wird erfährt sie eine stärkere Abtragung (Stickstoffatome werden stärker abgetragen als Chromatome). Aus diesem Grund bildet sich eine 220 Vorzugsorientierung die äquivalent mit der 101 Vorzugsorientierung ist.

### **Erneute Ausbildung einer 001 Orientierung**

Bei  $6.4\ \mu\text{m}$  bildet sich neben der 101 Orientierung wieder eine 001 Orientierung aus. Es entsteht eine 001/101 Mischorientierung. Die wird gebildet wenn die einfallenden Ionen eine hohe Energie besitzen [27]. Daher bildet sich in der Schicht, die mit einer Biasspannung von -120 V hergestellt wurde eine 001 Orientierung aus.



(a) Halbwertsbreite über die Tiefe und den Azimutwinkel  $\delta$  vom 111 Reflex



(b) Halbwertsbreite über die Tiefe und den Azimutwinkel  $\delta$  vom 200 Reflex

Abbildung 3.11.: Halbwertsbreite über die Tiefe und den Azimutwinkel  $\delta$

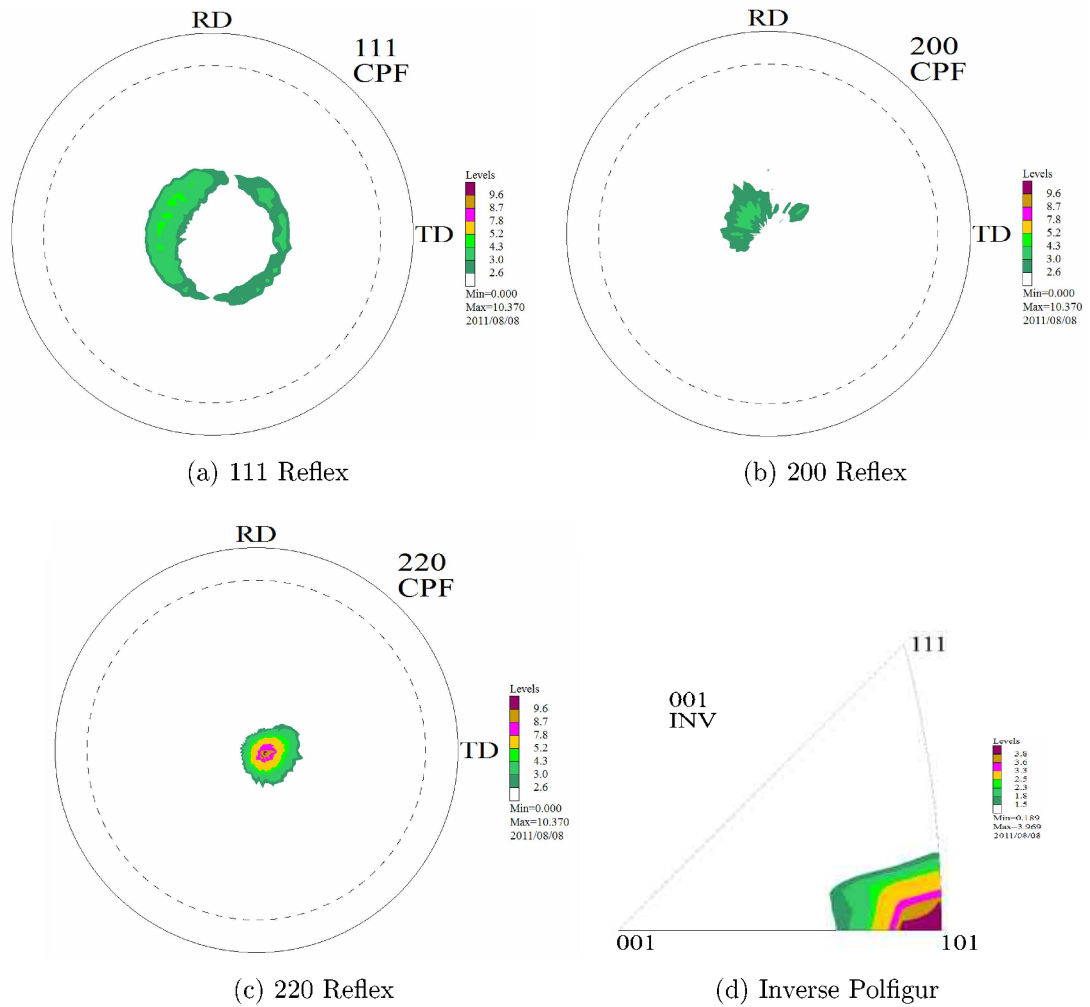


Abbildung 3.12.: Polfiguren gemessen auf einem konventionellen Röntgendiffraktometer

## 4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden CrN Layer mit einer Schichtdicke von jeweils  $5\ \mu\text{m}$  (Gesamtdicke  $15\ \mu\text{m}$ ) auf einem Stahlsubstrat mittels Magnetronspütern abgeschieden. Dabei wurde eine Biasspannung von  $-40\ \text{V}$ ,  $-120\ \text{V}$  bzw.  $-40\ \text{V}$  verwendet. Die Proben wurden in einem speziellen Verfahren (ähnlich der TEM Präparation) bearbeitet.

Die Charakterisierung der Probe erfolgte am Synchrotron ESRF Nanofocus-beamline ID13. Die Schichtoberfläche der Probe wurde parallel zum einfallenden Strahl ausgerichtet und in Transmission mit einem Nanobeam (Strahlendurchmesser nominell  $100\ \text{nm}$ ) entlang des Schichtquerschnittes abgerastert. Aus der Intensitätsverteilung entlang der Debye-Scherrer-Ringe ( $hkl\ 111$ ,  $hkl\ 200$ ) wurden Polfiguren als Funktion der Schichtdicke bestimmt. Die Synchrotronmessungen ergaben eine anfängliche 001 Orientierung mit einer 001/101 Mischorientierung und einer zu der Beschichtungsoberfläche hin ausgeprägten 101 Orientierung. Die gesamte Beschichtung weist eine durch die Herstellung vorgegebene Fasertextur auf. Mittels einer makroskopischen XRD (X-Ray Diffraction) Laboruntersuchung in den Reflexionen wurde diese bestätigt.

Bei der Eigenspannungsanalyse wurde der Verlauf der Spannungen über die gesamte Beschichtung beobachtet. In der zweiten abgeschiedenen CrN-Schicht zeigte sich eine sprunghafte Spannungsänderung aufgrund der veränderten Biasspannung von  $-120\ \text{V}$ . Während dieser Änderung kommt es zu einer Oszillation der Spannung mit zunehmender Schichtdicke mit zunehmender Amplitude im weiteren Verlauf der Schicht. In der dritten Schicht nimmt der Wert der Spannung wieder ab.

Die Halbwertsbreite der Beugungsreflexe wurde ausgewertet um auf die Korngröße und Form zu schließen. In der Beschichtung entwickelt sich eine stängelartige Struktur, die nahe dem Substrat schwach ausgebildet ist. Mit steigender Schichtdicke nimmt die Länge der Kristallite zu. Zwischen jeder Schicht befanden

sich kleinere Kristalle als in den einzelnen Schichten.

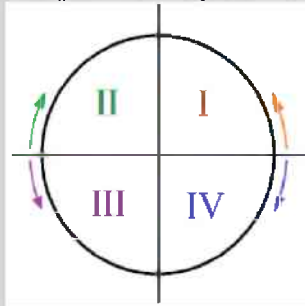
Messungen mittels Nanostrahl ermöglichen die Mikrostruktur ortsaufgelöst zu untersuchen. Dadurch wurde die Texturanalyse in Abhängigkeit der Schichtdicke ermöglicht.

## A. Anhang I

### "Calculation pole figures from Debye diffractions rings "

Orientation informations transformed into pole-figure coordinates by delta  $\delta$  and intensity of the input data. Delta (and other angle resulting from test arrangement such as sigma  $\sigma$ , psi  $\psi$  and theta  $\theta$ ) cosChi and phi is calculated (cosChi corresponds to a radius, phi is like an angle). The output file contains Chi  $\chi$ , phi  $\phi$  and intensity, which is stored as `.asc`.

This file can be opened with Labotex now.



**directory:** This is the start directory.

**resultsfolder:** Where data is stored.

**reflex:** Shows the reflex.

**name:** Is the beginning of the start file.

**numberBeg:** Is the starting number of startfile.

**numberEnd:** Is the ending number of startfile.

**$\chi$ Beg:** Is the initial angle of the pole figure.

**$\chi$ End:** Is the end angle of the pole figure. (!!Attention!! There must be a point after the number. ToString[number.]!!!)

**$\theta$ :** cone angle, results from energy = 14 keV

**$\sigma$ :** sample tilt

**$\psi$ :** sample rotation

**$\phi$ Beg:** Is the initial azimuth angle.

**$\phi$ End:** Is the end azimuth angle.

```
directory = "D:\\Diplomarbeit\\...\\";
resultsfolder = "D:\\Diplomarbeit\\...\\";
reflex = "111";
name = "out_111_";
numberBeg = 1;
numberEnd = 201;
\\[Chi]Beg = ToString[10.];
\\[Chi]End = ToString[90.];
\\[Theta] = 11*Pi/180;(* 2theta=22Grad *)
\\[Sigma] = 0;
\\[Psi] = 0;
\\[Phi]Beg = ToString[0.];
\\[Phi]End = ToString[360.];
\\[Phi]step = 5; (* Schrittbreite *)
Verschiebung =
    0;(* angenommene Verdrehung, Abweichung von der 0° Position, alles \\
das damit in Verbindung steht wurde kursiv geschrieben *)

\\[CapitalDelta]\\[Phi]Number = (ToExpression[\\[Phi]End] -
    ToExpression[\\[Phi]Beg])/\\[Phi]step;(* gibt die Anzahl der \\
Schritte in \\[Phi]-Richtung wieder *)
CreateDirectory[
    StringJoin[resultsfolder,
        "polefigure"]; (* erstellt einen Ordner namens polefigure *)
laufvariable = {};
temp {};
data1 = {}; (* data... dient für die Addierung der Quadranten, hier \\
wird die Symmeetrie der Polfigur für die Auswertung genutzt *)
data2 = {};
data3 = {};
data4 = {};
data5 = {};
For[ m = numberBeg, m <= numberEnd, m++, (*
    Die einzelnen Files werden nacheinander durchlaufen *)
    laufvariable = ToString[m];
    temp =
```

```

Import[StringJoin[directory, name, laufvariable, ".dat"],
  "Table"];(* Die Daten werden importiert *)
\[Delta] = {};
\[Delta] = Table[{temp[[k, 1]]}, {k, 1, Length[temp]}*Pi/180 ;(*
Die erste Spalte der Daten, der Winkel \[Phi],
wird als \[Delta] übernommen *)
(* Print[Length\[Delta]];
gibt die Anzahl der Zeilen von der Spalte \[Delta] aus *)
data1 =
  Table[{temp[[Verschiebung + j, 1]],
    temp[[Verschiebung + j, 2]]}, {j, 0, 90}];(*
Gibt den ersten Quadranten um eine "Verschiebung" an *)
data2 =
  Table[{temp[[Verschiebung + j, 1]],
    temp[[Verschiebung + j, 2]] +
    temp[[Verschiebung + 180 + j, 2]]}, {j, 0, 90}];(*
Gibt den ersten Quadranten addiert mit dem dritten Quadranten um \
eine "Verschiebung" an *)
data3 =
  Table[{temp[[Verschiebung + j, 1]],
    temp[[Verschiebung + j, 2]] + temp[[Verschiebung + 180 + j, 2]] +
    temp[[Verschiebung + 180 - j, 2]]}, {j, 0, 90}];(*
Gibt den ersten Quadranten addiert mit dem dritten und dem zweiten \
(von 180° Richtung 90°) Quadranten um eine "Verschiebung" an *)
(*Eine weitere Variation um die Quasranten zu addieren *)
data4 =
  Table[{temp[[Verschiebung - 1 + i, 1]],
    temp[[Verschiebung - 1 + i, 2]] +
    temp[[Verschiebung - i, 2]]}, {i, 1, Verschiebung - 1}];
data5 =
  Table[{temp[[2*(Verschiebung - 1) + j, 1]],
    temp[[2*(Verschiebung - 1) + j, 2]] + temp[[361 - j, 2]]}, {j, 1,
    91 - Verschiebung}];
q1p4 = Flatten[Join[data4, data5]];
q1p4part = Partition[q1p4, 2];

```



```

cosCt = {};
cos\[Chi]t = {};
\[Phi]t = {};
For[i = 1, i <= Length[temp], i++, (*
  ab hier beginnt die Umrechnung nach Wink *)
  cosC =
    Cos\[Theta]*Cos\[Sigma] +
    Sin\[Theta]*Sin\[Sigma]*Cos\[Delta][[i]];
  cosCt = Append[cosCt, cosC];
  cos\[Chi] =
    cosCt[[i]]*((1 - ((Sin\[Theta]^2*Sin\[Delta][[i]]^2)/(1 -
      cosCt[[i]]^2)))*(1 - ((Sin\[Sigma]^2*
      Sin\[Delta][[i]]^2)/(1 - cosCt[[i]]^2))))^(1/
      2) - (Sin\[Sigma]*Sin\[Theta]*Sin\[Delta][[i]]^2)/(1 -
      cosCt[[i]]^2);
  cos\[Chi]t = Append[cos\[Chi]t, cos\[Chi]];

  \[Phi] =
    \[Psi] +
    ArcCos[Sin\[Theta] - \[Sigma]]/Sin[ArcCos[cos\[Chi]t[[i]]]];
  \[Phi]t = Append\[Phi]t, \[Phi]];
];

ergebnis =
  Table[Flatten[{temp[[k, 1]], temp[[k, 2]], cos\[Chi]t[[k]],
    ArcCos[cos\[Chi]t[[k]]], \[Phi]t[[k]], N[cosCt[[k]]]}], {k, 1,
    Length[temp}}];
(* Die "ergebnis"-Tabelle besteht aus
1.Spalte: \[Phi] , 2.Spalte: Intensität , 3.Spalte: cos\[Chi] ,
4.Spalte: \[Chi] , 5.Spalte: \[Phi] , 5.Spalte:
natürlche Zahl von \[Chi] *)
chiInt =
  Table[{180/Pi*ergebnis[[k, 4]], ergebnis[[k, 2]]}, {k, 1, 90}];
(*"chiInt"-Tabelle gibt \[Chi][°] an und die Intensität,
allerdings nur vom ersten Quadranten, die ersten 90 Werte *)

```

```

chiInt1 =
  Table[{180/Pi*ergebnis[[k, 4]], data1[[k, 2]]}, {k, 1, 90}];
chiInt2 =
  Table[{180/Pi*ergebnis[[k, 4]], data2[[k, 2]]}, {k, 1, 90}];
chiInt3 =
  Table[{180/Pi*ergebnis[[k, 4]], data3[[k, 2]]}, {k, 1, 90}];
chiInt4 =
  Table[{180/Pi*ergebnis[[k, 4]], q1p4part[[k, 2]]}, {k, 1, 90}];
g1 = ListPlot[chiInt, PlotLabel -> laufvariable, Joined -> True,
  ImageSize -> 300, Mesh -> Full];
g2 = ListPlot[chiInt1,
  PlotLabel -> laufvariable "1.Q & Verschiebung", Joined -> True,
  PlotStyle -> Red, ImageSize -> 200, Mesh -> Full];
g3 = ListPlot[chiInt2,
  PlotLabel -> laufvariable "2.Q & Verschiebung", Joined -> True,
  PlotStyle -> Green, ImageSize -> 200, Mesh -> Full];
g4 = ListPlot[chiInt3,
  PlotLabel -> laufvariable "3.Q & Verschiebung", Joined -> True,
  PlotStyle -> Orange, ImageSize -> 200, Mesh -> Full];
g5 = ListPlot[chiInt4,
  PlotLabel -> laufvariable "1.Q plus 4.Q & Verschiebung",
  Joined -> True, PlotStyle -> Gray, ImageSize -> 200, Mesh -> Full];
g6 = ListPlot[{chiInt1, chiInt2, chiInt3, chiInt4},
  PlotStyle -> {Red, Green, Orange, Gray}, ImageSize -> 600,
  Joined -> True];
Print[g1, g2, g3, g4, g5, g6];

AndreaInter = Interpolation[chiInt];
(* Durch eine Funktion wird chiInt interpoliert *)
intensityfromchi11 =
  Table[IntegerPart[chiInt[[1, 2]]], {i,
    1, \[CapitalDelta]\[Phi]Number}];
(* als Intensität für 11° wird die Intensität von 11.0112° \
angenommen *)
intensityinterpolated = {};
For[j = 0, j <= 14, j++,

```

```

For[i = 1, i <= \[CapitalDelta]\[Phi]Number, i++,
  intensityinterpolated =
    Append[intensityinterpolated,
      IntegerPart[AndreaInter[15 + \[Phi]step*j]]];
  (* 15 Werte, von 10° bis 80° durch die Schrittbreite *)
];
];
intensityfromchi89 =
  Table[IntegerPart[chiInt[[Length[chiInt], 2]]], {i,
    1, \[CapitalDelta]\[Phi]Number}];
unknownfactors = Table[0, {i, 1, \[CapitalDelta]\[Phi]Number}];
result =
  Join[intensityfromchi11, intensityinterpolated, intensityfromchi89,
    unknownfactors];
resultpart = Partition[result, 10];
subString = "";
counter1 = 0;

```

(\* Der folgende Part dient zur hinzufügen von Leerzeichen zwischen \ den Ausgabewerten um Labotex-kompatibilität zu ermöglichen \*)

```

For[i = 1, i <= Length[resultpart], i++,
  For[j = 1, j <= Length[resultpart[[i]]], j++,
    subString =
      StringJoin[subString, ToString[resultpart[[i, j]]], " "];
    counter1++;
    If[counter1 == 10,
      subString = StringJoin[subString, "\n"];
      counter1 = 0;
    ];
  ];
subString = StringJoin[subString, "\n"];
];

```

(\* Hier wird der Header kreiert, die Berechneten Danten hinzugefügt und exportiert \*)

```

exportString =

```

```

StringJoin[
  "***** texture data of interval 1 \
*****\n circle      format 10F12.0      CRLF \n\
  alpha =      ", ToString[\[Chi]Beg], " - ",
ToString[\[Chi]End],
  "      step  5.00000  \n      beta =      ",
ToString[\[Phi]Beg], " - ", ToString[\[Phi]End],
  "      step  ", ToString[\[Phi]step],
  ".00000  \n*** background data *** \n0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. \
0.\n0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. \n*** ", "pole ", "figure ", "data ", "***",
  "\n", subString];
Export[
  StringJoin[resultsfolder, "polefigure\\", laufvariable, "_",
  reflex, ".ASC"], exportString, "Table"];
];
(* Nun kann die ausgegebene Datei von Labotex gelesen und \
weiterverarbeitet werden *)

```

## Abbildungsverzeichnis

2.1. Aufbau der Beschichtung . . . . .	5
2.2. Aufbringung der Schutzschicht . . . . .	6
2.3. Schematische Skizze die den Aufbau des Messinghalters zeigt . . .	7
2.4. Diamantdrahtsäge . . . . .	7
2.5. Schleifvorrichtung mit Probenhalter . . . . .	9
2.6. Fertiggestellte Probe . . . . .	9
2.7. Darstellung einer Messingscheibe mit geklebter Probe . . . . .	10
2.8. Layout ID13 [12] . . . . .	10
2.9. Probenhalter der ID13 mit halbrunder Messingscheibe und geklebter Probe . . . . .	13
2.10. Messraum der ID13 mit Mikroskop, Detektor und Probe. Der auf die Probe gerichtete Pfeil symbolisiert den einfallenden Strahl. . .	13
2.11. Lage eines Beugungsreflexes ( $hkl$ ) auf der Registrierebene und des zugehörigen Pols P auf dem Reflexionskreis sowie eine stereographische Projektion für eine Schar ( $hkl$ )-Netzebenen in Bragg-Stellung. [15, S388] . . . . .	15
2.12. Versuchsaufbau für Texturexperimente. Der Doppelpfeil auf der linken Seite gibt die Polarisation des einfallenden Strahl an, der kollimiert ist. [21] . . . . .	18
2.13. Schematische Darstellung der Winkelbeziehungen des einfallenden Strahls und der entstandenen Debye-Scherrer-Ringen auf einem CCD Detektor. Der Würfel steht stellvertretend für die Probe. . .	19
2.14. Debye-Scherrer-Ringe . . . . .	20
2.15. Intensitätsverteilung eines Debye-Scherrer-Rings über den Azimutwinkel $\delta$ . . . . .	20
2.16. Übersichtsbild über den Verlauf des Streuvektors . . . . .	22
3.1. Vorauswertung der Debye-Scherer-Ringe . . . . .	24

---

3.2. Darstellung der Textur in Framenumber 35 durch direkte und inverse Polfiguren . . . . .	26
3.3. Darstellung der Textur in Framenumber 40 durch direkte und inverse Polfiguren . . . . .	27
3.4. Darstellung der Textur in Framenumber 50 durch direkte und inverse Polfiguren . . . . .	27
3.5. Darstellung der Textur in Framenumber 60 durch direkte und inverse Polfiguren . . . . .	28
3.6. Darstellung der Textur in Framenumber 65 durch direkte und inverse Polfiguren . . . . .	28
3.7. Darstellung der Textur in Framenumber 105 durch direkte und inverse Polfiguren . . . . .	29
3.8. REM- Aufnahme vom Querschnitt der Beschichtung mit Linien-Scanverlauf der aufgenommenen Debye-Scherrer-Ringe, siehe rote Linie und übersichtsmäßiger Orientierungsdarstellung . . . . .	30
3.9. Elliptische Eigenspannungsmessung . . . . .	31
3.10. Schematische Darstellung der Debye-Scherrer-Ringe einer Referenzprobe und der Probe . . . . .	31
3.11. Halbwertsbreite über die Tiefe und den Azimutwinkel $\delta$ . . . . .	35
3.12. Polfiguren gemessen auf einem konventionellen Röntgendiffraktometer . . . . .	36

## Literaturverzeichnis

- [1] M.J. Jung, K.H. Nam, Y.M. Jung, and J.G. Han. Nucleation and growth behavior of chromium nitride film deposited on various substrates by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 171(1-3):59–64, 2003. cited By (since 1996) 9.
- [2] J.J. Olaya, S.E. Rodil, S. Muhl, and E. Sanchez. Comparative study of chromium nitride coatings deposited by unbalanced and balanced magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 474(1-2):119–126, 2005. cited By (since 1996) 34.
- [3] P.J. Kelly and R.D. Arnell. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3):159–172, 2000. cited By (since 1996) 251; Conference of Meeting on Recent Advances in Surface Engineering; Conference Date: 31 March 1999 through 31 March 1999; Conference Code: 56558.
- [4] C. Subramanian and K.N. Strafford. Review of multicomponent and multi-layer coatings for tribological applications. *Wear*, 165(1):85–95, 1993. cited By (since 1996) 92.
- [5] L.B. Freund and S. Suresh. *Thin Film Materials*. Cambridge University Press, 2003.
- [6] Münz W.-D.a Hultman L.b Helmersson U.b Petrov I.c Ehiasarian, A.P.a. High power pulsed magnetron sputtered crnx films. *Surface and Coatings Technology*, 163-164:267–272, 2003. cited By (since 1996) 101.
- [7] Q. Kong, L. Ji, H. Li, X. Liu, Y. Wang, J. Chen, and H. Zhou. Influence of substrate bias voltage on the microstructure and residual stress of crn films deposited by medium frequency magnetron sputtering. *Materials*

- Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 176(11):850–854, 2011. cited By (since 1996) 0.
- [8] D. Levchuk. Plasma assisted techniques for deposition of superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(13):6071–6077, 2007. cited By (since 1996) 6.
- [9] G.E. Ice. Microbeam-forming methods for synchrotron radiation. *X-Ray Spectrometry*, 26(6):315–326, 1997. cited By (since 1996) 36.
- [10] R. Daniel, K.J. Martinschitz, J. Keckes, and C. Mitterer. The origin of stresses in magnetron-sputtered thin films with zone t structures. *Acta Materialia*, 58(7):2621 – 2633, 2010.
- [11] Vishay. The vishay home page: <http://www.vishay.com/>, August 2001.
- [12] R.J. Davies, M. Burghammer, and C. Riekel. An overview of the esrf’s id13 microfocus beamline. *ESRF’s ID13 microfocus beamline / Synchrotron Radiation in Natural Science*, Vol. 5:96–99, 2006.
- [13] Albert C. Thompson, David T. Attwood, Eric M. Gullikson, Albert C. (Hrsg.) Thompson, and Douglas (Hrsg.) Vaughan. X-ray data booklet. Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, Januar 2001. 2nd ed.
- [14] Klaas Kölln. Morphologie und mechanische eigenschaften von zellulosefasern untersuchung mit röntgen- und neutronenbeugung. Master’s thesis, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2004.
- [15] Lothar Spieß, Robert Schwarzer, Herfried Behnken, and Teichert Gerd. *Moderne Röntgenbeugung*. B. G. Teubner Verlag, 2005.
- [16] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., second edition edition, 1978.
- [17] G. Wassermann and Grewem J. *Texturen metallischer Werkstoffe*. Springer - Verlag, B. G. T., 2nd edition, May 1962.
- [18] Mario Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.



- 
- [19] U.F. Kocks, C.N. Tome, and H.-R. Wenk. *Texture and Anisotropy*. Cambridge University Press, 1998.
- [20] H.-R. Wenk. Eine gefüge-röntgenkamera. *Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 43, 1963.
- [21] F.a Heidelberg, C. Riekel, and H.-R. Wenk. Quantitative texture analysis of small domains with synchrotron radiation x-rays. *Journal of Applied Crystallography*, 32(5):841–849, 1999. cited By (since 1996) 26.
- [22] fit2d. <http://www.esrf.eu/computing/scientific/fit2d/>, June 2011.
- [23] Wolfram. <http://www.wolfram.com/mathematica/>, August 2011.
- [24] LaboSoft s.c. <http://www.labosoft.com.pl/>, 2011 July. LaboTex.
- [25] K. Pawlik. Determination of the orientation distribution function from pole figures in arbitrarily defined cells. *physica status solidi (b) Volume 134, Issue 2, pages 477–483, 1 April 1986*.
- [26] O. Zywitzki, K. Goedicke, and H. Morgner. Structure and properties of al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> layers deposited by plasma activated electron beam evaporation. *Surface and Coatings Technology*, 151-152:14–20, 2002. cited By (since 1996) 12.
- [27] R. Daniel, K.J. Martinschitz, J. Keckes, and C. Mitterer. Texture development in polycrystalline crn coatings: The role of growth conditions and a cr interlayer. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(7), 2009. cited By (since 1996) 0.
- [28] Robert L. Snyder, Jaroslav Fiala, and Hans J. Bunge. *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*. OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1999.
- [29] Moussaoui H.-Eltner F. Machet J. Gautier, C. Comparative study of mechanical and structural properties of crn films deposited by d.c. magnetron sputtering and vacuum arc evaporation. *Surface and Coatings Technology*, 86-87(PART 1):254–262, 1996. cited By (since 1996) 44.