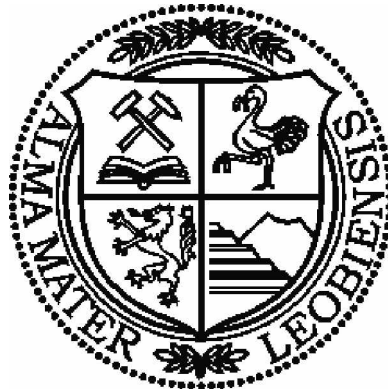


Montanuniversität Leoben

DIPLOMARBEIT

**Eigenspannungsgradienten in  
kugelgestrahlten TiN und TiCN  
Schichten charakterisiert mittels  
Hochtemperatur Röntgenbeugung**



von

Matthias Bartosik

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

Leoben, Februar 2009

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an 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, Februar 2009

## Danksagung

Ich möchte meinen Eltern Gertrude und Dipl.-Ing. Dr. Heinrich Bartosik danken, die mir mein Studium ermöglicht haben. Sie haben mich nicht nur finanziell sondern auch sonst in jeder erdenklichen Art und Weise unterstützt. Meinem Bruder Hannes Bartosik danke ich für das gute Verhältnis, das wir zueinander haben, und die Hilfestellungen in Latex.

Meinen Freunden für die schöne Zeit, die wir miteinander verbracht haben und sicherlich noch verbringen werden ein herzliches Dankeschön! Ihr wart mir immer ein großer Rückhalt!

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Priv.-Doz. Dr. Jozef Keckes für die hervorragende, intensive Unterstützung in allen Phasen der Diplomarbeit. Seine Begeisterung an der Wissenschaft und an der Untersuchung neuer Methoden war sehr motivierend.

Unserem Institutsvorstand Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Gerhard Dehm danke ich für die Möglichkeit, dass ich meine Diplomarbeit am Erich Schmid Institut der Österreichischen Akademie der Wissenschaften und am Department für Materialphysik der Montanuniversität Leoben durchführen konnte.

Bei meinen Freunden und Bürokollegen Dipl.-Ing. Dr. Klaus Martinschitz und Dipl.-Ing. Christoph Kirchlechner möchte ich mich für die zahlreichen Diskussionen, Erklärungen, Tipps und Hilfestellungen während meiner gesamten Diplomarbeitszeit aufrichtig bedanken.

Ich möchte auch Dipl.-Ing. Dr. Stefan Massl für die FIB-Präparationen der Proben, Philipp Thomma für die REM-Aufnahmen und allen Kolleginnen und Kollegen, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben, danken.

Last but not least gilt mein Dank Dipl.-Ing. Reinhard Pitonak der Firma Boehlerit für die Bereitstellung der Proben sowie den Verantwortlichen an der Beamline EDDI am Berliner Synchrotron BESSY für ihre Unterstützung.

## Abstract

In this thesis residual stress gradients in shot peened TiN and TiCN coatings deposited by chemical vapor deposition are characterized using in-situ X-ray diffraction in a temperature range of 25-1100°C. The stress gradients are measured using the  $\sin^2\psi$  method and evaluated by applying inverse Laplace transformation. The experimental results show a tensile stress of about  $0.6 \times 10^9$  Pa across the whole thickness of  $9 \times 10^{-6}$  m of the as-deposited coatings. By shot peening high compressive stress can be produced up to a depth of about  $2 \times 10^{-6}$  m. In the rest of the coating however the original tensile stress remains. The magnitude of the compressive stress strongly depends on the pressure used during the shot peening process. In-situ experiments indicate that the temperature at which the relaxation of the peening-induced compressive stresses starts is influenced by the stress magnitude itself: in coatings with higher compressive stress a lower temperature is required to initiate relaxation processes. Qualitative analysis via focused ion beam workstation and scanning electron microscope reveals cracks in the as-deposited coatings.

## Kurzfassung

In dieser Arbeit werden Eigenspannungsgradienten in kugelgestrahlten, über Chemical Vapor Deposition hergestellten TiN- und TiCN-Schichten mittels in-situ Röntgenbeugung in einem Temperaturbereich von 25-1100°C charakterisiert. Die Spannungsgradienten werden unter Anwendung der  $\sin^2\psi$ -Methode gemessen und über die inverse Laplace-Transformation bestimmt. Die Messergebnisse belegen, dass die Schichten nach der Schichtherstellung eine Zugspannung von etwa  $0.6 \times 10^9$  Pa über die gesamte Schichtdicke von  $9 \times 10^{-6}$  m aufweisen. Durch Kugelstrahlen kann eine hohe Druckspannung bis zu einer Tiefe von etwa  $2 \times 10^{-6}$  m eingebracht werden. In der übrigen Schicht hingegen, bleibt die ursprünglich vorhandene Zugspannung erhalten. Die Höhe der Druckspannung hängt stark vom verwendeten Strahldruck beim Kugelstrahlen ab. In-situ Experimente zeigen, dass die Temperatur, ab der es zu einem Abbau der durch das Kugelstrahlen eingebrachten Druckspannung kommt, von der Höhe der Druckspannung abhängt: in Schichten mit höherer Druckspannung sind niedrigere Temperaturen notwendig, um Erholungsvorgänge zu starten. Qualitative Untersuchungen mit der Focused Ion Beam -Workstation und dem Raster-Elektronen-Mikroskop zeigen Risse in den Schichten nach der Schichtherstellung.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Experimentelle Methoden</b>	<b>4</b>
2.1. Winkeldispersive Messung von Eigenspannungsgradienten - inverse Laplace-Methode auf Basis der $\sin^2\psi$ -Methode . . . . .	4
2.2. Energiedispersive Messung von Eigenspannungsgradienten . . . . .	9
2.3. Wichtige Punkte bei der Bestimmung von Eigenspannungsgradienten mittels der inversen Laplace-Methode . . . . .	12
2.4. Berechnung von $a\text{-}\sin^2\psi$ und $a\text{-}\psi$ Kurven für angenommene Eigenspannungstiefenverläufe $\sigma_{  }(z)$ . . . . .	13
<b>3. Beschreibung der Experimente</b>	<b>16</b>
3.1. Probenherstellung und Probenpräparation . . . . .	16
3.2. Labormessungen am ESI und am Dep. Materialphysik (Leoben) . . . . .	16
3.3. Synchrotronmessungen an der EDDI-Beamline am BESSY (Berlin) . . . . .	19
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>21</b>
4.1. Ergebnisse und Diskussion der Labormessungen . . . . .	21
4.1.1. Qualitative Untersuchungen mittels FIB und REM . . . . .	21
4.1.2. Raumtemperaturmessungen . . . . .	24
4.1.3. In-situ Hochtemperatur-Eigenspannungsmessungen . . . . .	29
4.2. Ergebnisse und Diskussion der Synchrotronmessungen . . . . .	36
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>39</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>41</b>
A.1. Polfiguren einer nicht kugelgestrahlten TiCN-Schicht . . . . .	41
A.2. Aufnahmen FIB präparierter TiCN-auf-WC-Proben . . . . .	42
A.3. REM-Aufnahmen von TiN- und TiCN-Schichten . . . . .	43
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>52</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>54</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>55</b>

# 1. Einleitung

Titannitrid (TiN)-Schichten finden eine breite technische Anwendung in der Industrie. Sie werden unter anderem als Verschleißschutzschichten von Schneidwerkzeugen, als Dünnschichtwiderstände, als Diffusionsbarrieren und als dekorative Beschichtungen eingesetzt. Im Falle der Verschleißschutzschichten werden der hohe Verschleißwiderstand, die chemische Stabilität und der geringe Reibungskoeffizient genutzt. Damit kann die Lebensdauer der Werkzeuge erheblich gesteigert und Kosten eingespart werden [1]. Titancarbonitrid (TiCN)-Schichten werden ebenfalls als Verschleißschutzschichten eingesetzt und weisen im Vergleich zu TiN-Schichten eine höhere Härte und Verschleißbeständigkeit auf [2], [3].

Physical Vapor Deposition (PVD) und Chemical Vapor Deposition (CVD) stellen die beiden Standardverfahren zur Herstellung dünner Schichten dar. Im Falle von PVD wird das Ausgangsmaterial physikalisch in die Dampfphase übergeführt, welches anschließend auf dem Substrat kondensiert. Beim CVD-Verfahren findet eine chemische Reaktion statt, wobei sich das Reaktionsprodukt auf dem Substrat abscheidet [4, S.6ff]. Die Vorteile des CVD-Verfahrens liegen unter anderem in der Möglichkeit komplizierte geometrische Formen zu beschichten, dicke Schichten herzustellen und die Zusammensetzung während der Abscheidung ändern zu können [5, S.27].

Die Abscheidung dünner Schichten ist zumeist mit der Bildung von Eigenspannung verbunden. Intrinsische Eigenspannung entsteht unter anderem durch den Einbau von Verunreinigungen und Strukturdefekten während des Schichtwachstums. Sie ist im Falle von CVD-Schichten aufgrund der hohen Abscheidetemperatur gering. Extrinsische Eigenspannung entsteht durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat. Ist der thermische Ausdehnungskoeffizient des Substrates geringer als jener der Schicht, entsteht Zugeigenspannung beim Abkühlen von der Abscheidetemperatur auf Raumtemperatur. Zugeigenspannung kann zur Bildung von Rissen und vorzeitigem Versagen des Werkstückes führen [6, S.126ff], [7].

Durch Kugelstrahlen kann hohe Druckeigenspannung eingebracht werden [8]. Diese ist nahe der Oberfläche stark ausgeprägt und nimmt in Richtung des Interfaces rasch ab. Es entsteht ein Eigenspannungsgradient, welcher im Falle harter Schichten erwünscht ist. Hohe oberflächennahe Druckeigenspannung trägt zu hoher Härte und Widerstand gegen abrasiven Verschleiß bei, während eine geringe Eigenspannung nahe dem Film-Substrat-Interface eine ausreichende Adhäsion der

Schicht garantiert [9, S.276]. Bei steigender Temperatur setzen jedoch Erholungsvorgänge ein [10]. Die positiven Effekte des Kugelstrahlens gehen verloren.

Mittels Röntgenbeugung kann Eigenspannung zerstörungsfrei gemessen werden. Das Standardverfahren hierfür ist die  $\sin^2\psi$ -Methode [11], welche auf der Messung des Netzebenenabstandes eines kristallinen Materials bei verschiedenen Kippwinkeln  $\psi$  basiert. Die Gitterkonstante wird als Funktion von  $\sin^2\psi$  aufgetragen und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate linear gefittet. Aus der Steigung der Geraden wird auf die in-plane Eigenspannung geschlossen. Dabei erhält man einen über die Schichtdicke gemittelten Eigenspannungswert.

Die Eigenspannung kann auch als Funktion der Tiefe unter der Oberfläche bestimmt werden, indem die Werkstoffoberfläche schichtweise elektrolytisch abgetragen und nach jedem Abtrag die Eigenspannung gemessen wird. Diese Methode hat den Nachteil, dass sie nicht zerstörungsfrei ist. Zudem bewirkt der Abtrag eine Änderung des makroskopischen Eigenspannungszustandes [12, S.32]. Das Abtragsverfahren ist nur für langreichweitige Spannungsgradienten geeignet. Im Falle kugelgestrahlter Hartstoffschichten ändert sich die Eigenspannung jedoch innerhalb weniger  $10^{-6}$  m.

Der Eigenspannungstiefenverlauf kann aus den Messdaten über die so genannte inverse Laplace-Methode bestimmt werden. Dabei wird die tiefenabhängige Eigenspannung bei verschiedenen Eindringtiefen der Röntgenstrahlung ermittelt. Bei der Verwendung monochromatischer Röntgenstrahlung wird die Eindringtiefe über die Geometrie des Strahlenganges variiert. Dabei muss der Strahlengang nicht symmetrisch sein - vgl. Grazing Incidence Diffraction (GID) [9, S.282ff]. Für stark texturierte Proben kann die Streuvektor-Methode verwendet werden, bei der die Probe um den Streuvektor  $\eta$  gedreht wird [9, S.284ff], [13]. Bei der energiedispersiven Messung wird weiße Röntgenstrahlung verwendet, deren Eindringtiefe von der Wellenlänge abhängig ist und damit Information aus unterschiedlichen Eindringtiefen liefert.

Aufgrund der exponentiellen Dämpfung der Röntgenstrahlung ist der gemessene Eigenspannungstiefenverlauf (für dicke Schichten und Bulkmaterialien) die Laplace-Transformierte des realen Eigenspannungstiefenverlaufes. Letzterer kann aus der inversen Laplace-Transformation bestimmt werden. Dies ist jedoch oft nur numerisch möglich. Ein alternativer Ansatz ist, im Realraum einen physikalisch sinnvollen Spannungsverlauf in Form einer Funktion anzunehmen und in den Laplace-Raum zu transformieren. Fitten der Messdaten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die so erhaltene Funktion liefert Fitparameter, welche den realen Spannungsverlauf festlegen [9, S.276ff].



Es gibt Veröffentlichungen über die Bestimmung von Eigenspannungstiefenverläufen bei Raumtemperatur [14], [15]. Es ist jedoch nicht bekannt, wie sich die Eigenspannungstiefenverläufe als Funktion der Temperatur verändern. Doch gerade das Einsetzen von Erholungsvorgängen ist der limitierende Faktor von kugelgestrahlten Werkstücken und daher besonders interessant für den technischen Einsatz.

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurden CVD beschichtete TiN- beziehungsweise TiCN-Schichten mit Zugeigenspannung kugelgestrahlt. Der Strahlendruck wurde von  $1.5$  bis  $4.8 \times 10^5$  Pa variiert. Die Messungen wurden einerseits am Erich Schmid Institut (ESI) und am Department Materialphysik in Leoben und andererseits an der Energy Dispersive Diffraction (EDDI)-Beamline am Berliner Elektronenspeicherring - Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H. (BESSY) durchgeführt. Folgende Punkte wurden im Detail untersucht:

- Die Änderung der Zugeigenspannung in den CVD-Schichten durch Kugelstrahlen in Abhängigkeit des Strahlendruckes. Es sollte geklärt werden, inwiefern die nach der Abscheidung der Schicht vorliegende Zugeigenspannung durch Kugelstrahlen reduziert beziehungsweise Druckeigenspannung eingebracht werden kann. Hierfür wurde die Eigenspannung als Funktion der Tiefe unter der Oberfläche und des Strahlendruckes mit Hilfe der inversen Laplace-Methode bestimmt. Aus den Eigenspannungstiefenverläufen des jeweiligen Strahlendruckes wurde jeweils eine über die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung gemittelte Eigenspannung bestimmt. Qualitative Untersuchungen wurden mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) und der Focused Ion Beam (FIB)-Workstation durchgeführt.
- Die Entwicklung der durch Kugelstrahlen eingebrachten Eigenspannung als Funktion der Temperatur. Es sollte geklärt werden, ob es eine kritische Einsatztemperatur gibt, ab der Erholungsvorgänge einsetzen. Zu diesem Zweck wurden in-situ Hochtemperatur-Eigenspannungsmessungen mit Hilfe einer Thermokammer durchgeführt. Die Proben wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre bis  $1100^\circ C$  geheizt und anschließend abgekühlt, wobei in Temperaturschritten von  $50$  beziehungsweise  $100^\circ C$  die Eigenspannung isotherm gemessen wurde. Mittels REM-Aufnahmen wurde die Oberflächenmorphologie nach dem Thermozyklus qualitativ untersucht.

## 2. Experimentelle Methoden

### 2.1. Winkeldispersive Messung von Eigenspannungsgradienten - inverse Laplace-Methode auf Basis der $\sin^2\psi$ -Methode

Bei der winkeldispersiven Messung wird die Intensität als Funktion des  $2\theta$ -Winkels aufgezeichnet. Bei gewissen  $2\theta$ -Winkeln interferieren die monochromatischen Röntgenstrahlen für die Netzebenen ( $hkl$ ) konstruktiv, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist [16, S.87].

$$\lambda = 2d(hkl)\sin\theta \quad (2.1)$$

Ein Intensitätspik entsteht, wenn zudem der Strukturfaktor  $\neq 0$  ist [16, S.164]. Aus der Position des Intensitätspiks wird der Bragg-Winkel bestimmt. Bei bekannter Wellenlänge kann auf den Netzebenenabstand  $d(hkl)$  geschlossen werden.

Eigenspannung bewirkt eine Änderung des Netzebenenabstandes. Ist der unverspannte Netzebenenabstand  $d_0(hkl)$  bekannt, so kann die Dehnung  $\epsilon_{33}^{L_3}(hkl)$  entlang des Streuvektors  $\vec{Q}(hkl) \parallel \vec{L}_3$  bestimmt werden [16, S.117] (Abb. 2.1).

$$\epsilon_{33}^{L_3}(hkl) = \frac{d(hkl) - d_0(hkl)}{d_0(hkl)} \quad (2.2)$$

Der Zusammenhang zwischen den bei verschiedenen Kippwinkeln  $\psi$  und Azimutwinkeln  $\phi$  gemessenen Dehnungen und der Spannung  $\sigma_\phi$  in Richtung  $\vec{S}_\phi$  ist im Falle eines biaxialen Spannungszustandes wie folgt gegeben ( $d_{\phi\psi}(hkl) \equiv d(hkl)$ ) [16, S.122]:

$$\frac{d_{\phi\psi}(hkl) - d_0(hkl)}{d_0(hkl)} = \frac{1 + \nu(hkl)}{E(hkl)} \sigma_\phi \sin^2\psi - \frac{\nu(hkl)}{E(hkl)} (\sigma_{11} + \sigma_{22}). \quad (2.3)$$

Die röntgenographischen elastischen Konstanten können durch den röntgenographischen Elastizitätsmodul und die röntgenographische Querkontraktionszahl ausgedrückt werden [9, S.260].

$$\frac{1}{2}s_2(hkl) \rightarrow \frac{1 + \nu(hkl)}{E(hkl)}, \quad s_1(hkl) \rightarrow -\frac{\nu(hkl)}{E(hkl)} \quad (2.4)$$

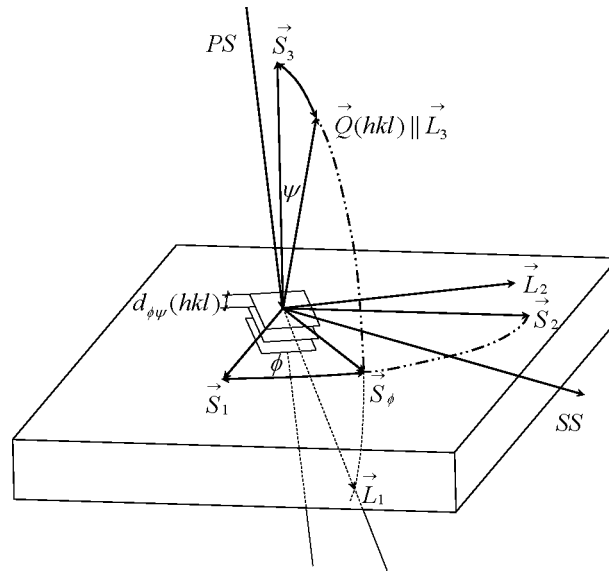


Abbildung 2.1.: Laborkoordinatensystem  $\vec{L}_i$  und Probenkoordinatensystem  $\vec{S}_i$ . Der Primärstrahl PS, der Sekundärstrahl SS und die Normale auf die beugenden Netzebenen  $\vec{L}_3$  liegen in einer Ebene.

In Gl. (2.3) wird ein linearer Zusammenhang von  $d(hkl)$  als Funktion von  $\sin^2\psi$  vorausgesagt. Bei der  $\sin^2\psi$ -Methode wird im quasiisotropen Fall die mittlere Eigenspannung in Richtung  $\vec{S}_\phi$  aus der Steigung der mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate linear an die Daten  $d(hkl)$ - $\sin^2\psi$  gefitteten Geraden bestimmt [11], [16, S.122].

$$\frac{\partial d_{\phi\psi}}{\partial \sin^2\psi}(hkl) = \frac{1}{2} s_2(hkl) \sigma_\phi d_0(hkl) \quad (2.5)$$

Im Falle eines äquibiaxialen Spannungszustandes ist die Spannung  $\sigma_\phi$  unabhängig vom Azimutwinkel  $\phi$ . Es muss daher nur entlang einer beliebigen Richtung  $\phi$  gemessen werden. Dies ist für fasertexturierte, dünne Schichten erfüllt. Im Folgenden wird statt  $\sigma_\phi$  die in-plane Spannung  $\sigma_{||}$  verwendet. Für den unverspannten Netzebenenabstand kann bei der  $\sin^2\psi$ -Methode näherungsweise der Netzebenenabstand bei  $\psi=0^\circ$  verwendet werden [16, S.126ff].

Anstelle des Netzebenenabstandes kann auch die Gitterkonstante beziehungsweise die Gitterdehnung als Funktion von  $\sin^2\psi$  aufgetragen werden. Der mathematische Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand  $d(hkl)$  und der Gitter-

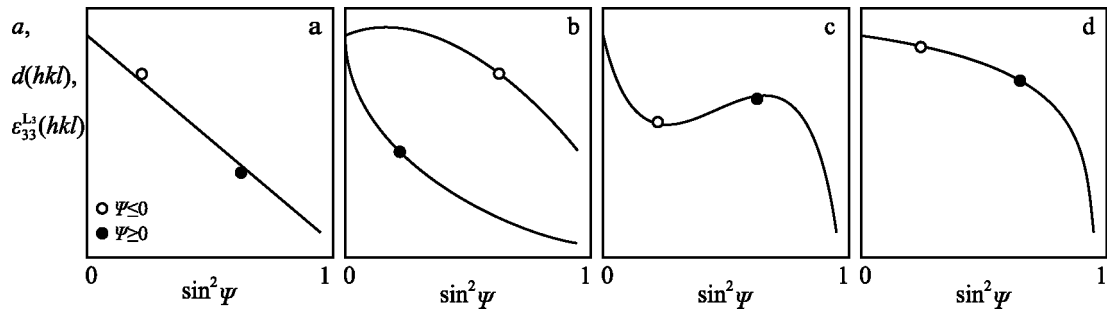


Abbildung 2.2.: Typen von  $\sin^2\psi$ -Verteilungen. (a) Lineare Verteilung (Idealfall), (b)  $\psi$ -Aufspaltung durch Scherspannung, (c) Oszillationen infolge von Texturen sowie plastischer Verformung, (d) gekrümmter Verlauf durch sehr steile Spannungsgradienten  $\sigma_{||}(z)$ . Abbildung in Anlehnung an [12, S.23].

konstante  $a$  ist für kubische Materialien über Gl. (2.6) gegeben [16, S.31].

$$\frac{1}{[d(hkl)]^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (2.6)$$

Es werden auch Abweichungen vom linearen Verhalten der  $d(hkl)$ - $\sin^2\psi$  Abhängigkeit beobachtet. Man unterscheidet daher folgende Typen von  $\sin^2\psi$ -Verteilungen (Abb. 2.2):

- (a) Lineare Verteilung (Idealfall),
- (b)  $\psi$ -Aufspaltung durch Scherspannung,
- (c) Oszillationen infolge von Texturen sowie plastischer Verformung,
- (d) gekrümmter Verlauf durch sehr steile Spannungsgradienten  $\sigma_{||}(z)$ .

Mit Hilfe der Röntgenbeugung ist es möglich die in-plane Eigenspannung tiefen aufgelöst zu bestimmen. Aufgrund der exponentiellen Dämpfung der Röntgenstrahlung in Materie muss zwischen realen Dehnungstiefenverläufen und den experimentell zugänglichen Laplace-Raum Dehnungstiefenverläufen unterschieden werden.

Bei dem Verfahren auf Basis der  $\sin^2\psi$ -Methode werden die Laplace-Raum Dehnungen  $\epsilon_\psi(hkl, \tau)$  aus der Änderung des Netzebenenabstandes mit dem Kippwinkel  $\psi$  bestimmt [9, S.277].

$$\epsilon_\psi(hkl, \tau) = \frac{d_\psi(hkl, \tau)}{d_0(hkl)} - 1 = \frac{1}{d_0(hkl)} \frac{\int_0^\infty d_\psi(hkl, z) e^{-\frac{z}{\tau}} dz}{\int_0^\infty e^{-\frac{z}{\tau}} dz} - 1 \quad (2.7)$$

Dabei gilt der rechte Teil von Gl. (2.7) unter der Voraussetzung, dass die Schichtdicke  $t \gg \tau$  ist. Diese Voraussetzung ist für dicke Schichten und Bulkmaterialien erfüllt. Die Eindringtiefe  $\tau_{63} \equiv \tau$ , aus der 63 % der gesamten detektierten Intensität stammt [9, S.156], ist eine Funktion des Kippwinkels  $\psi$  [9, S.282] (Abb. 2.3).

$$\tau(\psi) = \frac{1}{2\mu} \sin\theta \cos\psi \quad (2.8)$$

Die beiden Parameter  $\mu$  und  $\theta$  sind für die winkeldispersive Methode konstant. Der Absorptionskoeffizient  $\mu$  hängt neben dem zu untersuchenden Material nur von der Wellenlänge (Energie) der Röntgenstrahlung ab. Der Winkel  $\theta$  wird bei der winkeldispersiven  $\theta/2\theta$ -Messung nur um einige Grad geändert und kann daher ebenfalls näherungsweise als konstant betrachtet werden.

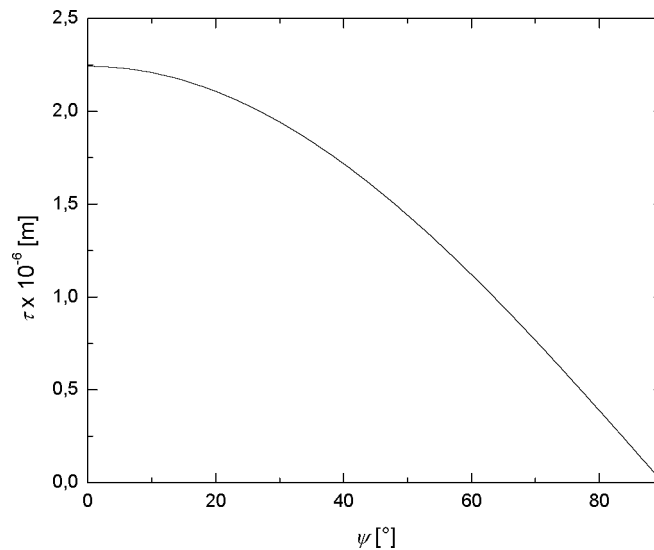


Abbildung 2.3.: Abhängigkeit der Eindringtiefe  $\tau$ , aus der 63 % der gesamten detektierten Intensität stammt, vom Kippwinkel  $\psi$  für  $\theta=18.3^\circ$  und  $\mu(\text{TiCN}, E=8\text{keV})=7 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ .

Die Spannung im Laplace-Raum  $\sigma_{||}(\tau)$  berechnet sich gemäß Gl. (2.9), wobei der Spannungsfaktor  $F_{||}(hkl, \psi)$  für quasiisotrope Materialien über Gl. (2.10) gegeben ist [9, S.277].

$$\sigma_{||}(\tau) = \frac{\epsilon_{\psi}(hkl, \tau)}{F_{||}(hkl, \psi)} \quad (2.9)$$

$$F_{||}(hkl, \psi) = \frac{1}{2}s_2(hkl)\sin^2\psi + 2s_1(hkl) \quad (2.10)$$

Der Zusammenhang zwischen dem experimentell ermittelten Eigenspannungstiefenverlauf im Laplace-Raum  $\sigma_{||}(\tau)$  und dem realen Eigenspannungstiefenverlauf  $\sigma_{||}(z)$  berechnet sich unter der Voraussetzung, dass die Schichtdicke  $t \gg \tau$  ist, über:

$$\sigma_{||}(\tau) = \frac{\int_0^{\infty} \sigma_{||}(z)e^{-\frac{z}{\tau}} dz}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{z}{\tau}} dz}. \quad (2.11)$$

Der Zähler in Gl. (2.11) ist die Laplace-Transformierte des realen Eigenspannungstiefenverlaufes [9, S.277]. Der Nenner dient der Normierung [9, S.158].

Der reale Eigenspannungstiefenverlauf  $\sigma_{||}(z)$  kann über die inverse Laplace-Transformation  $\mathcal{L}^{-1}$  berechnet werden. Die Berechnung ist jedoch meist nur numerisch möglich. Ein alternativer Ansatz zur Bestimmung von  $\sigma_{||}(z)$  besteht darin, einen physikalisch sinnvollen Spannungsverlauf  $\sigma_{||}(z)$  im Realraum analytisch anzunehmen. Üblicherweise wird eine exponentiell gedämpfte Funktion oder eine Polynomfunktion verwendet. Aus der Modellfunktion wird die Laplace-Transformierte  $\sigma_{||}(\tau)$  gebildet.

$$\sigma_{||}(z) = \tilde{a} + \tilde{b}e^{-\tilde{c}z} \leftrightarrow \sigma_{||}(\tau) = \tilde{a} + \frac{\tilde{b}}{\tilde{c}\tau + 1} \quad (2.12)$$

Die Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und der Funktion  $\sigma_{||}(\tau)$  auf die experimentell bestimmten Daten liefert die Parameter  $\tilde{a}$ ,  $\tilde{b}$ ,  $\tilde{c}$ , welche auch den realen Spannungsverlauf  $\sigma_{||}(z)$  festlegen [9, S.277, S.278].

## 2.2. Energiedispersive Messung von Eigenspannungsgradienten

Bei der energiedispersiven Messung wird die Intensität bei festem  $2\theta$ -Winkel als Funktion der Photonenenergie aufgezeichnet. Die konstruktive Interferenz gewisser Wellenlängen führt zu Intensitätsmaxima an bestimmten Energiepositionen  $E(hkl)$  im Spektrum (Abb. 2.4). Der Zusammenhang zwischen der Lage der

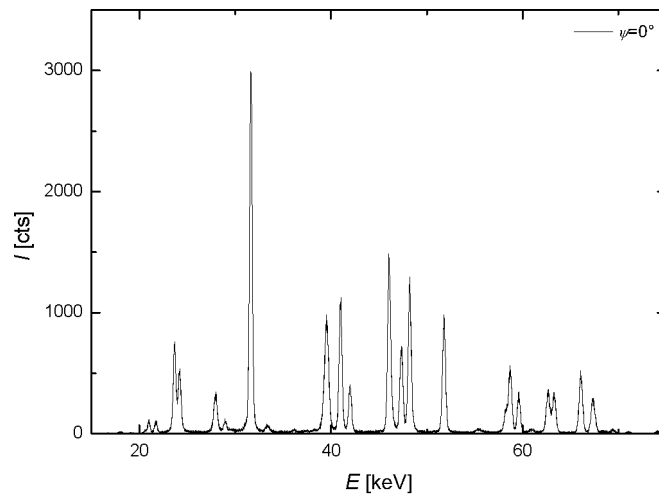


Abbildung 2.4.: Energiedispersives Beugungsspektrum einer mit  $4.8 \times 10^5$  Pa kugelgestrahlten TiCN-auf-WC-Probe, gemessen an der EDDI-Beamline am BESSY.

einzelnen Intensitätsmaxima  $E(hkl)$  und den zugehörigen Netzebenenabständen  $d(hkl)$  ist durch das modifizierte Bragg'sche Gesetz gegeben ( $h$ -Planckkonstante,  $c$ -Lichtgeschwindigkeit) [17].

$$d(hkl) = \frac{hc}{2\sin\theta E(hkl)} = \text{const.} \frac{1}{E(hkl)} \quad (2.13)$$

Da Photonen unterschiedlicher Energie verschieden große Eindringtiefen besitzen, kann jedem Intensitätsmaximum eine gewisse Eindringtiefe  $\tau$  zugeordnet werden. Die Energieabhängigkeit der Eindringtiefe wird über den Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  beschrieben (Abb. 2.5). Die Eindringtiefe ist zudem eine Funktion des Kippwinkels  $\psi$  und des fest vorgegebenen  $\theta$ -Winkels [17], [20].

$$\tau(hkl, \psi, \theta) = \frac{1}{\mu k} = \frac{\sin\theta}{2\mu [E(hkl, \theta)]} \cos\psi \quad (2.14)$$

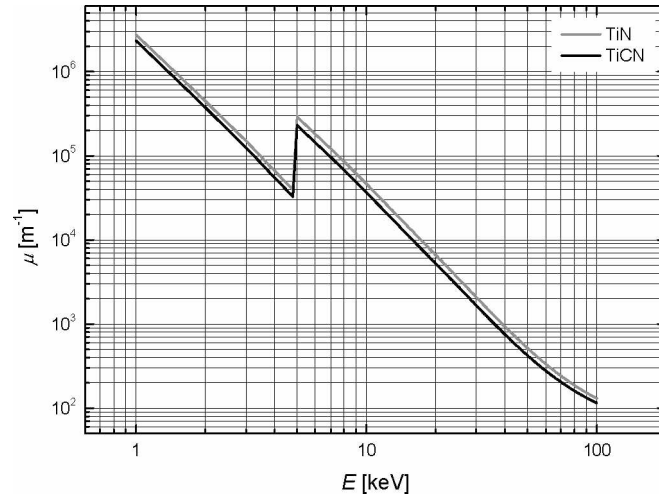


Abbildung 2.5.:  $\mu(E)$  für TiN und TiCN [18], vgl. auch [19].

Analog zur winkeldispersiven Messung kann aus den Energiewerten  $E_\psi(hkl, \tau) \equiv E(hkl)$  der Intensitätsmaxima bei verschiedenen Kippwinkeln  $\psi$  die Dehnung  $\epsilon_\psi(hkl, \tau)$  für die einzelnen Reflexe  $hkl$  bestimmt werden.  $E_0(hkl)$  ist der dem unverspannten Netzebenenabstand  $d_0(hkl)$  entsprechende Energiewert  $E_0(hkl)$  [17].

$$\epsilon_\psi(hkl, \tau) = \frac{E_0(hkl)}{E_\psi(hkl, \tau)} - 1 = \frac{d_\psi(hkl, \tau)}{d_0(hkl)} - 1 \quad (2.15)$$

Die Eigenspannungswerte  $\sigma_{||}(\tau)$  werden aus den Dehnungswerten  $\epsilon_\psi(hkl, \tau)$  der einzelnen Reflexe gemäß Gln. (2.9) und Gl. (2.10) berechnet und gemeinsam im so genannten Universalplot [21, S.684] über  $\tau$  aufgetragen. Die Fitparameter  $\tilde{a}$ ,  $\tilde{b}$  und  $\tilde{c}$  werden durch die Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und der Modellfunktion  $\sigma_{||}(\tau)$  auf die Messdaten bestimmt und ergeben in  $\sigma_{||}(z)$  eingesetzt das Realraumprofil. Als Modellfunktion kann Gl. (2.12) verwendet werden.

Die Bedingung  $t \gg \tau$  ist im Falle dünner Schichten bei der Anwendung hochenergetischer Synchrotronstrahlung nicht erfüllt. Daher wird anstelle der Eindringtiefe die mittlere Informationstiefe  $\bar{\tau}$  angenommen [9, S.156].

$$\bar{\tau} = \frac{\int_0^t z e^{-\mu z k} dz}{\int_0^t e^{-\mu z k} dz} = \frac{1}{\mu k} + \frac{t}{1 - e^{\mu t k}} \quad (2.16)$$



Die Schichtdicke  $t$  wird als obere Integrationsgrenze in Gl. (2.11) gesetzt und hat daher nicht mehr die Form einer Laplace-Transformation.

$$\sigma_{||}(\tau) = \frac{\int_0^t \sigma_{||}(z) e^{-\frac{z}{\tau}} dz}{\int_0^t e^{-\frac{z}{\tau}} dz} \quad (2.17)$$

Für den Spannungsverlauf im Realraum wird ein Polynomansatz angenommen, dessen inverse Transformation bekannt ist [18].

$$\sigma_{||}(z) = \sum_{n=1}^{N+1} \frac{1}{(n-1)!} a_n z^{n-1} \leftrightarrow \sigma_{||}(\tau) = \left(\frac{1}{\tau}\right)^{-n} \left[ (n-1)! - \Gamma\left(n, \frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (2.18)$$

### 2.3. Wichtige Punkte bei der Bestimmung von Eigenspannungsgradienten mittels der inversen Laplace-Methode

1. Es gibt einige physikalisch sinnvolle Funktionen um Spannungsverläufe im Realraum  $\sigma_{||}(z)$  darzustellen [9, S.278]. Eine davon wurde in Gl. (2.12) angegeben. Die verschiedenen Ansätze können zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen führen.
2. Der Nenner von Gl. (2.9) wird in der dehnungsfreien Richtung  $\psi=\psi^*$  beziehungsweise  $\tau=\tau^*$  null. Dies führt zu einer starken Streuung der  $\sigma_{||}(\tau)$  Werte in diesem Bereich [14, S.195]. Wird nur ein Reflex zur Bestimmung des Eigenspannungstiefenverlaufes herangezogen, so kann die Singularität vermieden werden, indem anstelle von  $\sigma_{||}(\tau)$  die Gitterkonstante  $a$  als Funktion von  $\psi$  mit den entsprechend umgeformten Gln. (2.6) bis (2.10) und (2.12) gefittet wird. Die Auftragung über  $\psi$  statt über  $\sin^2\psi$  hat den Vorteil, dass die Steigung im Bereich hoher Kippwinkel  $\psi$  (nahe  $90^\circ$ ) endlich bleibt [14, S.196].
3. Um Eigenspannungstiefenverläufe berechnen zu können, benötigt man den unverspannten Netzebenenabstand  $d_0$ . Das ist jener Netzebenenabstand, der in der dehnungsfreien Richtung  $\psi^*$  bestimmt wird [14, S.194].

$$\sin^2\psi^*(hkl) = -\frac{4s_1(hkl)}{s_2(hkl)} \quad (2.19)$$

4. Chemische Gradienten werden ausgeschlossen. Daher dürfen  $d_0(hkl)$ ,  $\mu(E, \text{Material})$  sowie  $\frac{1}{2}s_2(hkl)$  und  $s_1(hkl)$  keine Funktionen von  $z$  sein [9, S.277].

## 2.4. Berechnung von $a\text{-sin}^2\psi$ und $a\text{-}\psi$ Kurven für angenommene Eigenspannungstiefenverläufe $\sigma_{\parallel}(z)$

Die folgenden Fallbeispiele sollen verdeutlichen, welchen Einfluss der Eigenspannungstiefenverlauf  $\sigma_{\parallel}(z)$  auf die  $a\text{-sin}^2\psi$  Kurven beziehungsweise  $a\text{-}\psi$  Kurven<sup>1</sup> hat. Drei charakteristische Eigenspannungstiefenverläufe wurden angenommen (Abb. 2.6).

1.  $\sigma_{\parallel}(z) = +0.5 \times 10^9 \text{ Pa}$
  2.  $\sigma_{\parallel}(z) = (-0.5 - 1.5e^{-\tilde{c}z}) \times 10^9 \text{ Pa}$
  3.  $\sigma_{\parallel}(z) = (-1.5 - 4.5e^{-\tilde{c}z}) \times 10^9 \text{ Pa}$
- (2.20)

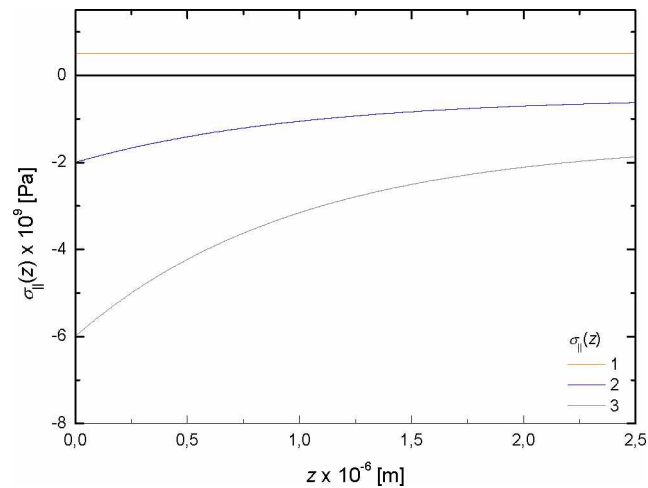


Abbildung 2.6.: Darstellung der angenommenen Eigenspannungstiefenverläufe.

Der erste Eigenspannungstiefenverlauf ist eine über die Schichtdicke homogen verteilte Zugeigenspannung. Der zweite und dritte Eigenspannungstiefenverlauf sind zwei unterschiedlich steile Druckeigenspannungsgradienten. Letztere haben die Form  $\sigma_{\parallel}(z) = \tilde{a} + \tilde{b}e^{-\tilde{c}z}$ , wobei  $\tilde{c} = (1 \times 10^{-6} \text{ m})^{-1}$ .

Die Berechnung erfolgte gemäß Gln. (2.6) bis (2.10) und (2.12), wobei der 111 Reflex und  $\theta = 18.305^\circ$  verwendet wurde. Die Materialkonstanten von TiCN sind in Tab. 2.1 angeführt. Für die röntgenographischen elastischen Konstanten von TiCN wurden die Werte von TiN verwendet.

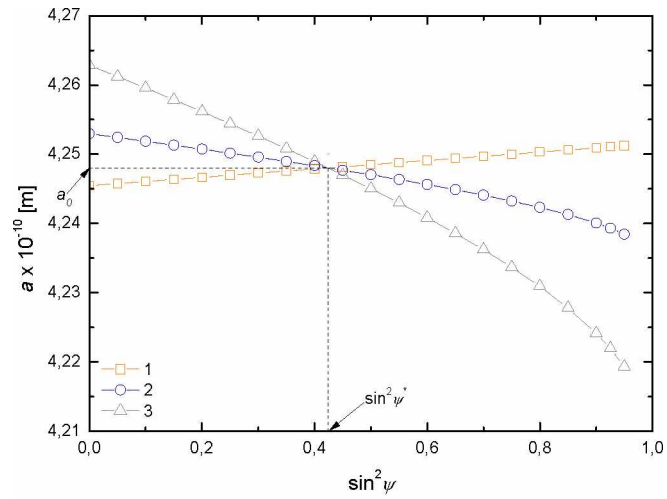
<sup>1</sup>Die Abhängigkeit  $a\text{-}\psi$  wird bei der Auswertung der Labormessungen zur Bestimmung des Eigenspannungstiefenverlaufes verwendet (vgl. Kap. 2.3, Pkt. 2)

Tabelle 2.1.: Materialkonstanten zur Berechnung von  $a\text{-sin}^2\psi$  und  $a\text{-}\psi$  Kurven für angenommene Eigenspannungstiefenverläufe  $\sigma_{\parallel}(z)$ .

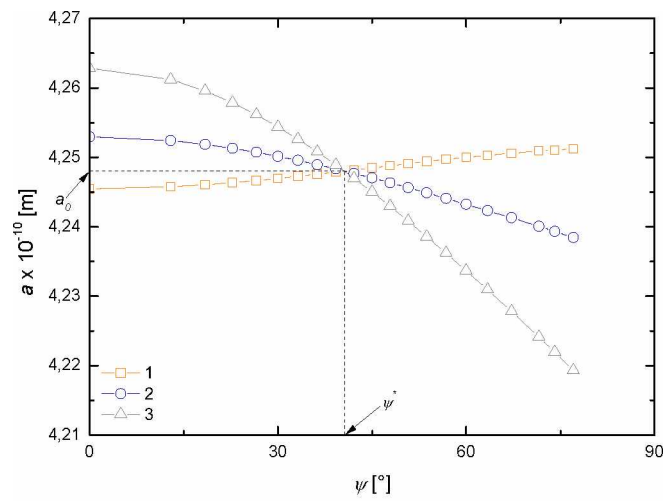
$s_1(\text{TiN}, 111)$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$\frac{1}{2}s_2(\text{TiN}, 111)$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$\mu(\text{TiCN}, E=8\text{keV})$ [m <sup>-1</sup> ]	$a_0(\text{TiN})$ [m]
$-0.0605 \times 10^{-11}$ [22]	$0.2855 \times 10^{-11}$ [22]	$7 \times 10^4$ [19]	$4.248 \times 10^{-10}$

Die  $a\text{-sin}^2\psi$  und  $a\text{-}\psi$  Graphen der Eigenspannungstiefenverläufe sind in Abb. 2.7 zu sehen. Folgende Aussagen können bezüglich der berechneten  $a\text{-sin}^2\psi$  beziehungsweise der  $a\text{-}\psi$  Abhängigkeiten gemacht werden:

- Die beiden Eigenspannungsgradienten weisen eine Abweichung von der linearen  $a\text{-sin}^2\psi$  Abhängigkeit auf, welche beim steileren Eigenspannungsgradienten ausgeprägter ist. Die Steigung der  $a\text{-sin}^2\psi$  Kurven ist gemäß Gl. (2.5) proportional zur Eigenspannung. Die Zugeigenspannungsverteilung weist eine positive Steigung auf, die Druckeigenspannungsgradienten weisen negative Steigungen auf.
- Die  $a\text{-}\psi$  Kurve des über die Schichtdicke homogen verteilten Eigenspannungsverlaufes ist teils konkav, teils konvex gekrümmt, die der beiden Spannungsgradienten ist ausschließlich konvex gekrümmt.
- Die Abszisse des Schnittpunktes im  $a\text{-sin}^2\psi$  beziehungsweise im  $a\text{-}\psi$  Graphen ist die dehnungsfreie Richtung  $\text{sin}^2\psi^*$  beziehungsweise  $\psi^*$ . Die Ordinate ist die unverspannte Gitterkonstante  $a_0$ .



(a)



(b)

Abbildung 2.7.: Aus den in Gl. (2.20) angenommenen Eigenspannungstiefenverläufen berechnete  $a\text{-}\sin^2\psi$  (a) und  $a\text{-}\psi$  Kurven (b) von TiCN für den 111 Reflex.

## 3. Beschreibung der Experimente

### 3.1. Probenherstellung und Probenpräparation

TiN- und TiCN-Schichten der Firma Boehlerit wurden über CVD auf Wolframcarbid (WC)-Substraten abgeschieden. Die Abscheideparameter sind in Tab. 3.1 aufgelistet, wobei  $p_{\text{dep}}$  der Abscheidedruck,  $T_{\text{dep}}$  die Abscheidetemperatur,  $t_{\text{dep}}$  die Abscheidedauer und  $t$  die Schichtdicke sind. Die Schichten wurden bei Boehlerit Kapfenberg nass kugelgestrahlt. Der Durchmesser der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Strahlkugeln betrug etwa  $50 \times 10^{-6}$  m. Der Strahldruck wurde in  $0.5 \times 10^5$  Pa Schritten variiert: (1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 und  $4.8 \times 10^5$  Pa. Ein Satz nicht kugelgestrahlter Proben diente als Referenz.

Tabelle 3.1.: CVD-Prozessparameter und Schichtdicken von TiN und TiCN.

Schicht	Substrat	$\text{CH}_4$ [%]	$\text{N}_2$ [%]	$\text{H}_2$ [%]	$\text{TiCl}_4$ [%]	$p_{\text{dep}}$ [Pa]	$T_{\text{dep}}$ [°C]	$t_{\text{dep}}$ [s]	$t$ [m]
TiN	WC	-	40	55	5	$6 \times 10^4$	900	$2.52 \times 10^4$	$9 \times 10^{-6}$
TiCN	WC	3	30	58	9	$3 \times 10^4$	950	$2.52 \times 10^4$	$9 \times 10^{-6}$

### 3.2. Labormessungen am ESI und am Dep.

#### Materialphysik (Leoben)

Die winkeldispersiven Röntgenbeugungsmessungen wurden mit einem Seifert PTS 3000 4-Kreis-Goniometer mit  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54 \times 10^{-10}$  m) durchgeführt (Abb. 3.1). Das Diffraktometer war primärseitig mit einer Polykapillare, sekundärseitig mit Soller-Slits, einem Graphit-Monochromator sowie einem Szintillations-Detektor ausgestattet. Alle Labormessungen erfolgten in der Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$ -Geometrie [9, S.15ff]. Es wurde immer der 111 Reflex gemessen. Die Raumtemperatur-Messungen wurden im  $\sin^2\psi$ -Bereich von 0 bis 0.95 in  $\Delta\sin^2\psi = 0.05$  Schritten durchgeführt.



Abbildung 3.1.: Seifert PTS 3000 4-Kreis-Goniometer.



Abbildung 3.2.: DHS 1100 Heizkammer von Anton Paar [23].

Tabelle 3.2.: Materialkonstanten von TiN und TiCN zur Berechnung der Eigenspannungstiefenverläufe.

$s_1(\text{TiN}, 111)$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$\frac{1}{2}s_2(\text{TiN}, 111)$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$\mu(\text{TiN}, E=8\text{keV})$ [m <sup>-1</sup> ]	$\mu(\text{TiCN}, E=8\text{keV})$ [m <sup>-1</sup> ]
$-0.0605 \times 10^{-11}$	$0.2855 \times 10^{-11}$	$8 \times 10^4$	$7 \times 10^4$
[22]	[22]	[19]	[19]

In-situ Hochtemperatur-Eigenspannungsmessungen wurden mit Hilfe der Heizkammer DHS 1100 von Anton Paar (Abb. 3.2) [23] durchgeführt. Diese besteht aus einer Heizplatte und einer luftgekühlten Graphitkuppel, welche die Messung unter N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre erlaubt. Bei den Thermozyklen wurden die Proben bis 1100°C geheizt und anschließend abgekühlt. Die Eigenspannungsmessung erfolgte isotherm alle  $\Delta T=50^\circ\text{C}$  beziehungsweise  $\Delta T=100^\circ\text{C}$  Schritte. Die Messzeit pro Temperaturschritt betrug in etwa  $1.8 \times 10^3$  s bei der Messung des  $\sin^2\psi$ -Bereiches von 0 bis 0.95 in  $\Delta\sin^2\psi=0.1$  Schritten und  $6 \times 10^2$  s wenn bei vier  $\psi$ -Winkeln gemessen wurde.

Die Materialkonstanten von TiN und TiCN zur Berechnung der Eigenspannungstiefenverläufe sind in Tab. 3.2 zu sehen. Diese wurden sowohl für die Raumtemperatur- als auch für die Hochtemperatur-Messungen verwendet, da es in der Literatur, nach Kenntnis des Autors, keine entsprechenden Hochtemperaturdaten gibt. Für TiCN wurden die röntgenographischen elastischen Konstanten  $s_1(hkl)$  und  $\frac{1}{2}s_2(hkl)$  von TiN verwendet.



### 3.3. Synchrotronmessungen an der EDDI-Beamline am BESSY (Berlin)

Moderne Synchrotronanlagen bieten einzigartige Untersuchungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der Werkstoffwissenschaft. Synchrotronstrahlung zeichnet sich durch ein breites Energiespektrum, eine hohe Brillanz sowie durch einen um viele Größenordnungen höheren Photonfluss im Vergleich zu konventionellen Röntgenstrahlungsquellen aus. Die Messungen der vorliegenden Diplomarbeit wurden an der EDDI-Beamline des BESSY durchgeführt, welche für die energiedispersive Messung ausgelegt ist.

Der Aufbau der Beamline ist schematisch in Abb. 3.3 dargestellt. Die von einem 7 T Multipole Wiggler erzeugte, weiße Synchrotronstrahlung gelangt polychromatisch in die Kammer. Der Strahlquerschnitt kann über Blendensysteme, die Strahlabschwächung über ein Al-Filterssystem und zusätzliche Dämpfer aus C, Cu, Al und Fe beeinflusst werden. Es wird ein 4-Kreis-Diffraktometer der Firma Seifert (Abb. 3.4) verwendet. Der rückgestreute Strahl gelangt über zwei sekundärseitig angebrachte Blenden zum energiedispersiven Detektor.

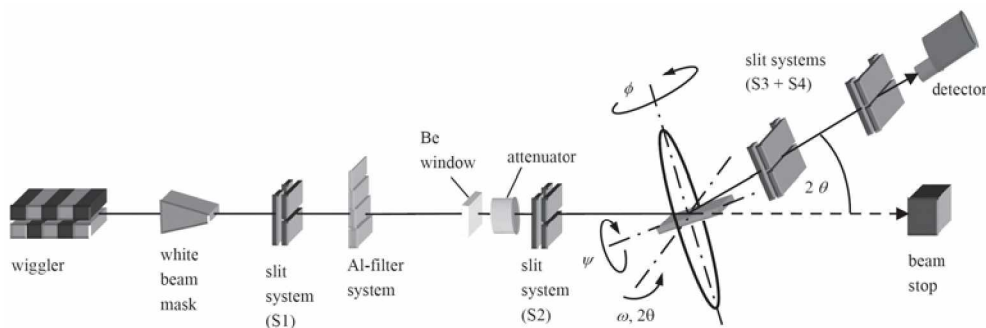


Abbildung 3.3.: Schematischer Aufbau der EDDI-Beamline [17].

Folgende Messparameter wurden gewählt: Messzeit=90 s,  $\sin^2\psi$ -Bereich von 0 bis 0.95 in  $\Delta\sin^2\psi=0.05$  Schritten, zusätzlich bei  $\psi=74.11, 79, 81^\circ$ . Für den  $2\theta$ -Winkel wurden  $12^\circ$  gewählt. Der  $2\theta$ -Winkel ändert die Position der Peaks auf der Energieskala. Es muss ein Kompromiss zwischen einer großen Anzahl von Peaks pro Energieintervall und der Trennbarkeit der Schicht-, Substrat- und Fluoreszenzpeaks gefunden werden. Die Abhängigkeit  $\mu(E)$  wird in Abb. 2.5 (vgl. Kap. 2.2) gezeigt. Die röntgenographischen elastischen Konstanten von TiN der einzelnen Reflexe sind in Tab. 3.3 angeführt.

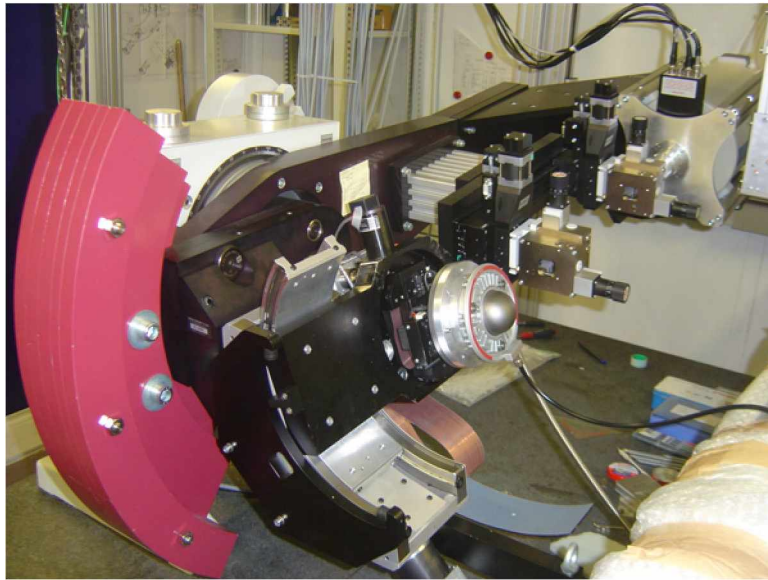


Abbildung 3.4.: 4-Kreis-Diffraktometer mit den beiden sekundärseitig angebrachten Blenden sowie dem energiedispersiven Detektor.

Tabelle 3.3.: Röntgenographische elastische Konstanten von TiN nach [22].

$hkl$	$s_1(\text{TiN})$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$\frac{1}{2}s_2(\text{TiN})$ [Pa <sup>-1</sup> ]
111	$-0.0605 \times 10^{-11}$	$0.2855 \times 10^{-11}$
200	$-0.0457 \times 10^{-11}$	$0.2410 \times 10^{-11}$
220	$-0.0568 \times 10^{-11}$	$0.2743 \times 10^{-11}$

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Ergebnisse und Diskussion der Labormessungen

Die TiN- und TiCN-Schichten wurden mit Hilfe der FIB-Workstation und dem REM qualitativ untersucht. Die Eigenspannungsmessungen wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch in-situ bei hohen Temperaturen bis 1100°C durchgeführt.

#### 4.1.1. Qualitative Untersuchungen mittels FIB und REM

Eine nicht kugelgestrahlte TiCN-auf-WC-Probe wurde mittels FIB präpariert. Dabei wurde ein Teil der Schicht und des Substrates mittels Gallium-Ionen abgetragen. Abbildung 4.1 zeigt einen Riss, welcher von der Schichtoberfläche über die gesamte Schichtdicke verläuft und bis ins Substrat reicht.

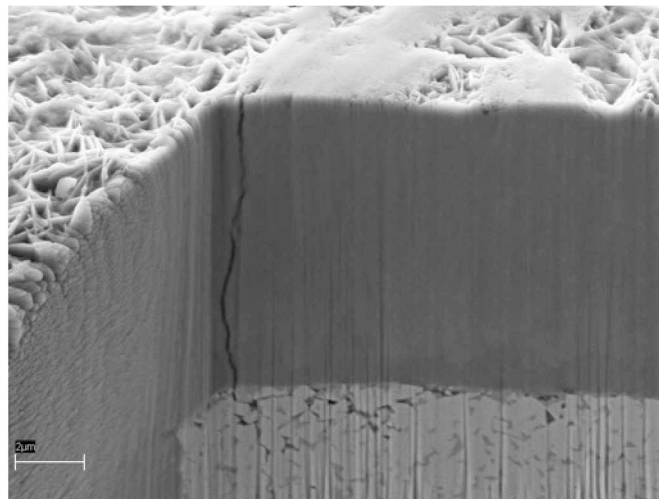


Abbildung 4.1.: FIB präparierte, nicht kugelgestrahlte TiCN-auf-WC-Probe. Ein Riss verläuft von der Oberfläche über die gesamte Schichtdicke und reicht bis ins Substrat.

Ein möglicher Grund für das Vorhandensein von Rissen liegt in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der Schichten TiN und TiCN ist größer als der des WC-Substrates ( $\alpha_{th}(\text{TiN}) \approx 4.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{th}(\text{WC}) \approx 9.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [24]),

wodurch sich beim Abkühlen von der Abscheidetemperatur auf Raumtemperatur eine Zugeigenspannung ausbildet. Die intrinsische Eigenspannung ist bei CVD-Schichten aufgrund der mit der hohen Abscheidetemperatur einhergehenden Erholungsvorgänge gering [7].

Die Oberflächenmorphologie wurde mit dem REM untersucht. Dabei zeigt sich, dass die TiN-Schicht eine regelmäßige, sternförmige Oberflächenmorphologie besitzt (Abb. 4.2). Die Sternstrukturen sind in etwa  $(1 \text{ bis } 2) \times 10^{-6} \text{ m}$  groß und weisen eine fünffache Symmetrie auf. In der Literatur ist diese Oberflächenstruktur als ikosaederförmige Oberflächenmorphologie bekannt [1]. Ein möglicher Wachstumsmechanismus einer ikosaederförmigen Phase wird in [25] beschrieben.

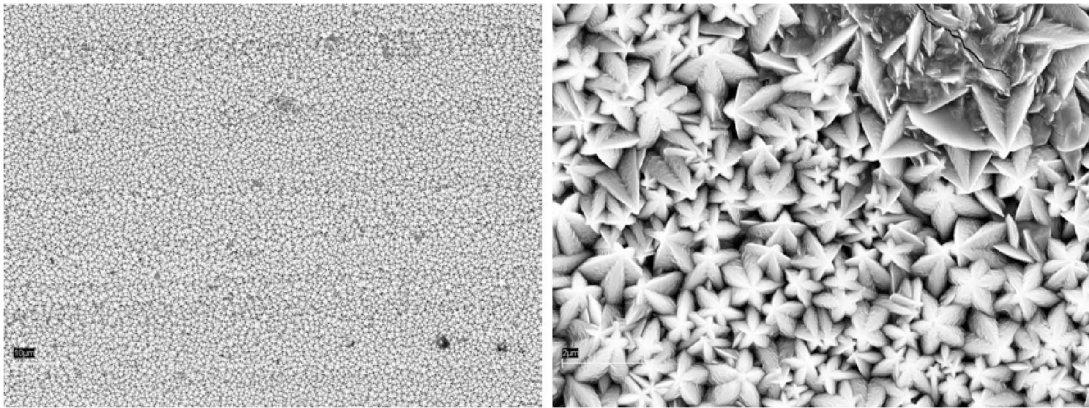
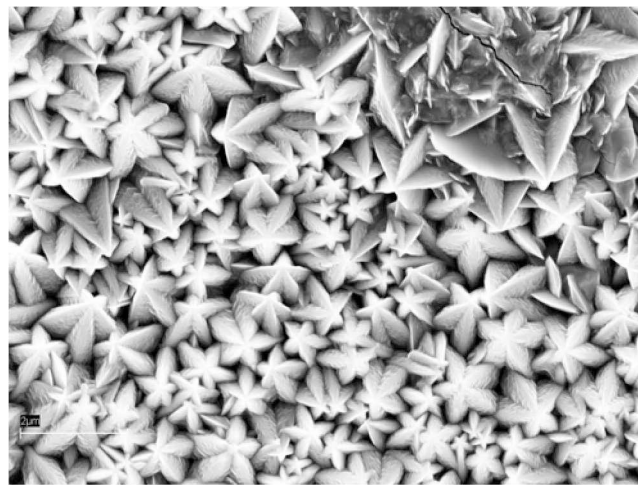
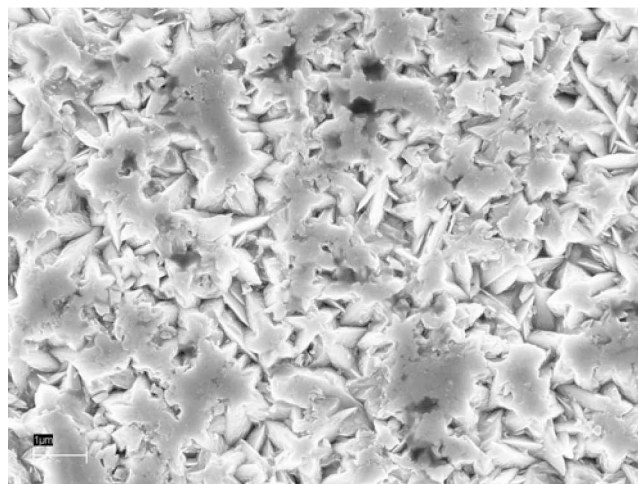


Abbildung 4.2.: Die TiN-Schicht weist nach der Schichtherstellung eine regelmäßige, sternförmige Oberflächenmorphologie auf.

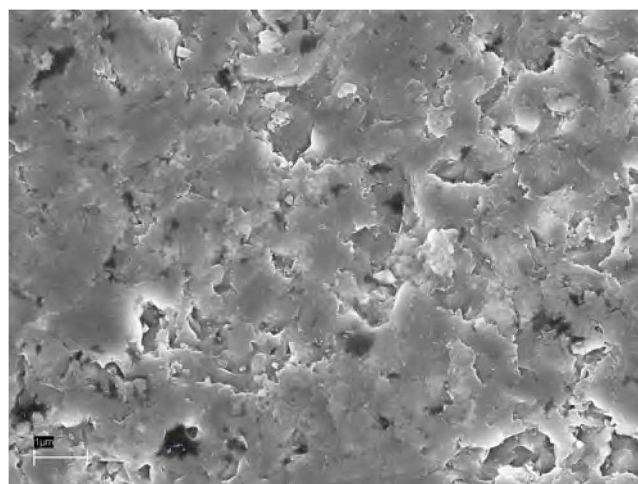
Kugelstrahlen führt zu einer Änderung der Oberflächenmorphologie, welche je nach verwendetem Strahldruck unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Abbildung 4.3 vergleicht die Oberflächenmorphologie der TiN-Schichten vor dem Kugelstrahlen (a) und nach dem Kugelstrahlen mit  $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$  (b) beziehungsweise  $4.8 \times 10^5 \text{ Pa}$  (c). Weitere REM-Aufnahmen auch von den TiCN-auf-WC-Proben sind im Anhang A.3 beigefügt.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.3.: REM-Aufnahmen von TiN-Schichten vor (a) und nach dem Kugelstrahlen mit  $1.5 \times 10^5$  (b) und  $4.8 \times 10^5$  Pa (c).

Nach dem Thermozyklus sind vermehrt Risse in den Schichten zu erkennen. Abbildung 4.4 zeigt eine REM-Aufnahme einer mit  $4.8 \times 10^5$  Pa kugelgestrahlten TiCN-auf-WC-Probe, welche bis  $1100^\circ\text{C}$  geheizt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

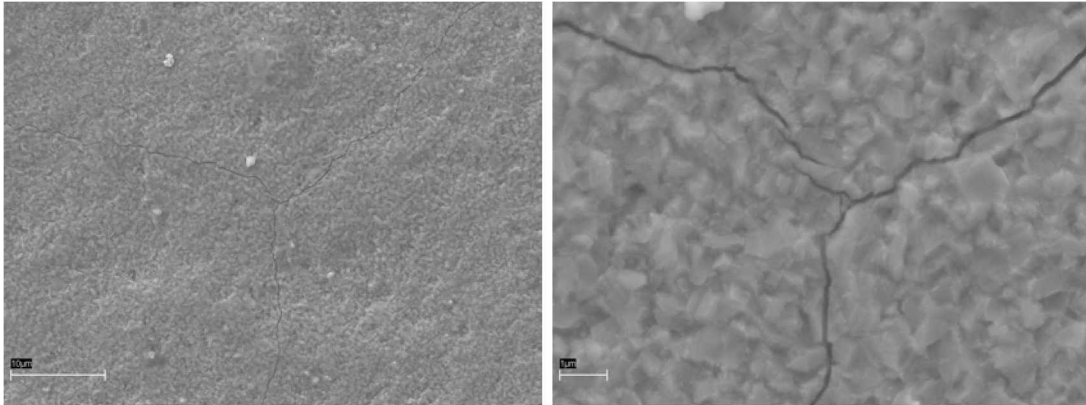


Abbildung 4.4.: REM-Aufnahme einer mit  $4.8 \times 10^5$  Pa kugelgestrahlten TiCN-auf-WC-Probe nach dem Thermozyklus.

#### 4.1.2. Raumtemperaturmessungen

Zur Bestimmung der Eigenspannungsgradienten in den kugelgestrahlten Schichten wurde jeweils die Gitterkonstante bei verschiedenen Kippwinkeln  $\psi$  gemäß der  $\sin^2\psi$ -Methode bestimmt (vgl. Kap. 2.1). In Abb. 4.5 (a) ist die Gitterkonstante als Funktion von  $\sin^2\psi$  der mit verschiedenem Strahldruck kugelgestrahlten TiCN-Schichten dargestellt. Die  $a$ - $\sin^2\psi$  Abhängigkeiten stimmen qualitativ mit den simulierten Verläufen (vgl. Kap. 2.4) überein, abgesehen von der Gitterkonstante  $a$  bei  $\sin^2\psi=0^\circ$ . Die nicht kugelgestrahlte TiCN-Schicht weist eine lineare Abhängigkeit von  $\sin^2\psi$  auf. Bei den kugelgestrahlten Proben ist eine Krümmung der  $a$ - $\sin^2\psi$  Graphen zu erkennen. Alle Kurven schneiden sich in der dehnungsfreien Richtung bei  $\sin^2\psi^*=0.4$ . Die Ordinate des Schnittpunktes ist die unverspannte Gitterkonstante  $a_0$ .

Die Gitterkonstante einer  $4.8 \times 10^5$  Pa kugelgestrahlten TiCN-Schicht wurde auch bei negativen  $\psi$ -Winkeln bestimmt (Abb. 4.5 (b)). Dies liefert einen deckungsgleichen Verlauf. Daraus kann geschlossen werden, dass keine Scherspannung senkrecht zur Oberfläche vorhanden ist. Eine Scherspannung würde einen konvexen oder einen konkaven  $a$ - $\sin^2\psi$  Verlauf abhängig von der positiven oder negativen Richtung von  $\psi$  bewirken (vgl. Kap. 2.1, Abb. 2.2 (b)).

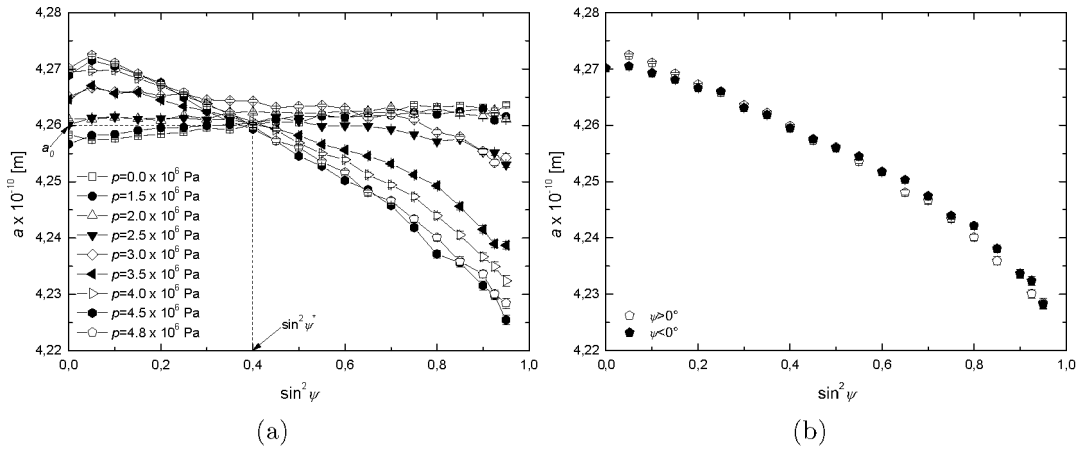


Abbildung 4.5.: (a)  $a$  als Funktion von  $\sin^2 \psi$  der TiCN-Schichten. Typisch für das Vorhandensein von Eigenspannungsgradienten ist der gekrümmte  $a$ - $\sin^2 \psi$  Verlauf der kugelgestrahlten Schichten. (b) Vergleich der Messwerte, welche bei positiven und negativen Kippwinkeln  $\psi$  ermittelt wurden, einer mit  $4.8 \times 10^5$  Pa kugelgestrahlten TiCN-Schicht. Es liegt keine  $\psi$ -Aufspaltung vor.

Die realen Eigenspannungstiefenverläufe  $\sigma_{||}(z)$  wurden nun bestimmt, indem die gemessenen Gitterkonstanten über  $\psi$  aufgetragen (Abb. 4.6) und die Gln. (2.6) bis (2.10) und (2.12) (vgl. Kap. 2.1) angewandt wurden. Die verwendeten Materialkonstanten sind in Tab. 3.2 (vgl. Kap. 3.2) angeführt. Für die unverspannte Gitterkonstante wurde die Gitterkonstante der dehnungsfreien Richtung verwendet (Gl. (2.19), vgl. Kap. 2.1), welche für TiCN ( $hkl=111$ ):  $\psi^*=40.62^\circ$  beträgt. Die nächstgelegenen, tatsächlich gemessenen Gitterkonstanten liegen bei  $\psi=39.23^\circ$  und wurden bei der Berechnung der Eigenspannungstiefenverläufe verwendet. Für  $\theta$  in Gl. (2.8) wurde der Mittelwert der experimentell bestimmten  $\theta(\psi)$ -Werte gesetzt.

Das Ergebnis der Berechnung ist in Abb. 4.7 zu sehen. Die nicht kugelgestrahlte TiCN-Schicht weist eine über die Schichtdicke homogen verteilte in-plane Zugeigenspannung von etwa  $0.6 \times 10^9$  Pa auf. Bei den kugelgestrahlten Proben ist im Bereich der Oberfläche eine Druckeigenspannung vorhanden, welche mit steigendem Strahldruck größere Werte annimmt.

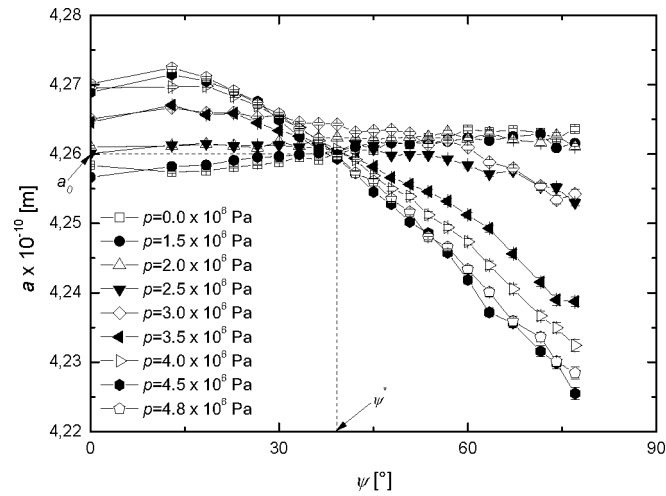


Abbildung 4.6.: Gemessene Gitterkonstanten  $a$  als Funktion von  $\psi$  der TiCN-Schichten. Diese Daten werden für die Berechnung der Eigenspannungstiefenverläufe verwendet.

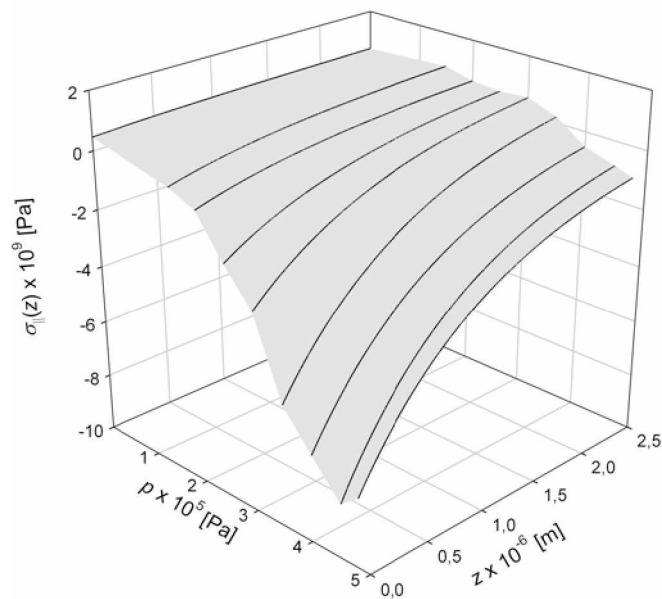


Abbildung 4.7.: Aus den  $a$ - $\psi$  Kurven (Abb. 4.6) berechnete Eigenspannungstiefenverläufe der TiCN-Schichten als Funktion des Strahldruckes. Die über die Schichtdicke homogen verteilte Zugeigenspannung von etwa  $0,6 \times 10^9$  Pa geht mit steigendem Strahldruck in einen zunehmend steiler werdenden Druckeigenspannungsgradienten über.



Die Druckeigenspannung liegt in der Größenordnung von einigen  $10^9$  Pa und nimmt innerhalb der ersten  $(1 \text{ bis } 2) \times 10^{-6}$  m unter der Schichtoberfläche stark ab. Für alle Eigenspannungstiefenverläufe  $\sigma_{\parallel}(z)$  wurde jeweils eine über die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung gemittelte Eigenspannung gemäß Gl. (4.1) berechnet.

$$\langle \sigma_{\parallel}(z) \rangle = \frac{1}{\tau_{max}} \int_0^{\tau_{max}} \sigma_{\parallel}(z) dz \quad (4.1)$$

Die maximale Eindringtiefe aus der 63 % der gesamten detektierten Intensität stammt, liegt bei der verwendeten Cu- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda=1,54 \times 10^{-10}$  m) bei etwa  $2 \times 10^{-6}$  m (vgl. Kap. 2.1, Abb. 2.3). In Abb. 4.8 ist die so berechnete mittlere Eigenspannung als Funktion des Strahldruckes zu sehen. Vor dem Kugelstrahlen liegt eine mittlere Zugeigenspannung von etwa  $0.6 \times 10^9$  Pa vor. Kugelstrahlen mit einem Strahl Druck bis zu  $1.5 \times 10^5$  Pa bewirkt nur eine geringe Änderung der Eigenspannungsverhältnisse (bei der gleichen eingestellten Strahlzeit). Der Wechsel von Zug- auf Druckeigenspannung erfolgt bei etwa  $2 \times 10^5$  Pa. Es folgt ein Bereich starker Zunahme der Druckeigenspannung mit dem Strahl Druck, welcher ab etwa  $4.5 \times 10^5$  Pa eine Sättigung erreicht.

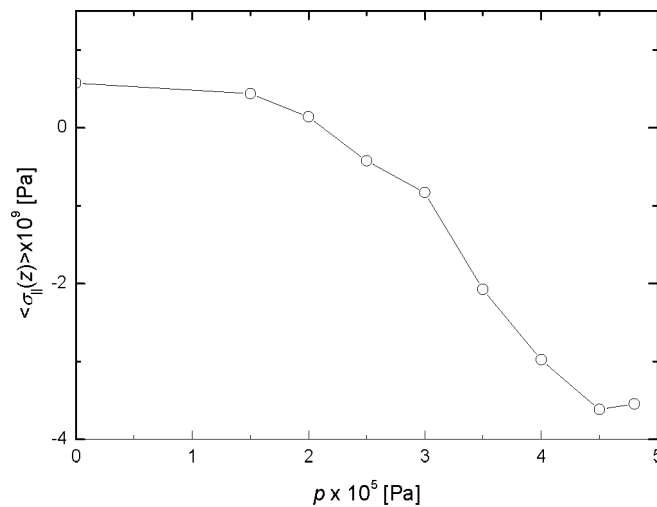


Abbildung 4.8.: Die über  $2 \times 10^{-6}$  m gemittelte Spannung als Funktion des Strahl Druckes. Strahl drücke über  $1.5 \times 10^5$  Pa führen zu einer Reduktion der mittleren Zugeigenspannung beziehungsweise zur Bildung einer Druckeigenspannung.

Im Folgenden wird die Halbwertsbreite (*FWHM*) der 111 Diffraktionspeaks der TiCN-Schichten qualitativ diskutiert. Die *FWHM* wird durch die Größe der kohärent streuenden Domänen eines kristallinen Materials, durch die Eigenspan-

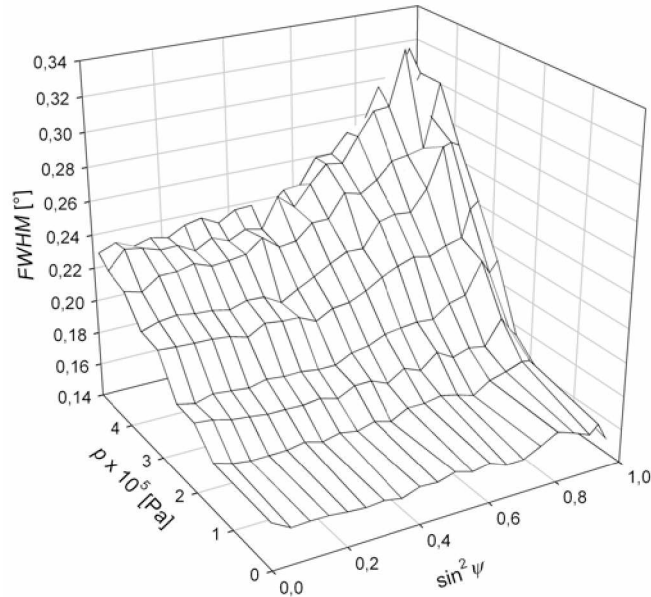


Abbildung 4.9.:  $FWHM(\sin^2\psi, p)$  der TiCN-Schichten. Die  $FWHM$  einer nicht kugelgestrahlten TiCN-Schicht ist unabhängig von  $\sin^2\psi$ . Mit steigendem Strahlendruck und höheren  $\sin^2\psi$ -Werten nimmt die  $FWHM$  zu.

nung zweiter und dritter Art sowie durch die Messanordnung beeinflusst [26]. Abbildung 4.9 zeigt die  $FWHM$  als Funktion von  $\sin^2\psi$  der mit verschiedenem Strahlendruck kugelgestrahlten TiCN-Schichten. Der  $\sin^2\psi$ -Wert ist mit der Eindringtiefe  $\tau$  über Gl. (2.8) verknüpft (vgl. Kap. 2.1). Die  $FWHM$  einer nicht kugelgestrahlten TiCN-Schicht ist unabhängig von  $\sin^2\psi$ . Daraus kann geschlossen werden, dass der Einfluss der Messanordnung bezüglich  $\psi$  konstant ist und die Eigenspannung zweiter und dritter Art homogen über die Schichtdicke verteilt ist. Die  $FWHM$  der Diffraktionspeaks der kugelgestrahlten Schichten nimmt mit steigendem Strahlendruck und höheren  $\sin^2\psi$ -Werten zu. Das bedeutet, dass durch Kugelstrahlen Defekte in die Schicht eingebracht werden, wobei die Defektdichte nahe der Oberfläche (hohe  $\sin^2\psi$ -Werte) am größten ist und mit zunehmender Tiefe unter der Oberfläche (in Richtung kleinerer  $\sin^2\psi$ -Werte) abnimmt.

### 4.1.3. In-situ Hochtemperatur-Eigen Spannungsmessungen

Die Entwicklung des Eigenspannungsgradienten als Funktion der Temperatur wurde mittels in-situ Hochtemperatur-Eigen Spannungsmessungen untersucht (vgl. Kap. 3.2). Abbildung 4.10 zeigt die  $a\text{-sin}^2\psi$  Kurve als Funktion der Temperatur einer mit  $4.0 \times 10^5$  Pa kugelgestrahlten TiCN-auf-WC-Probe beim Aufheizen und beim Abkühlen. Die Krümmung und die negative Steigung der  $a\text{-sin}^2\psi$  Kurve nehmen stetig mit steigender Temperatur beim Aufheizen ab. Beim Abkühlen ist die Änderung der Krümmung und der Steigung gering.

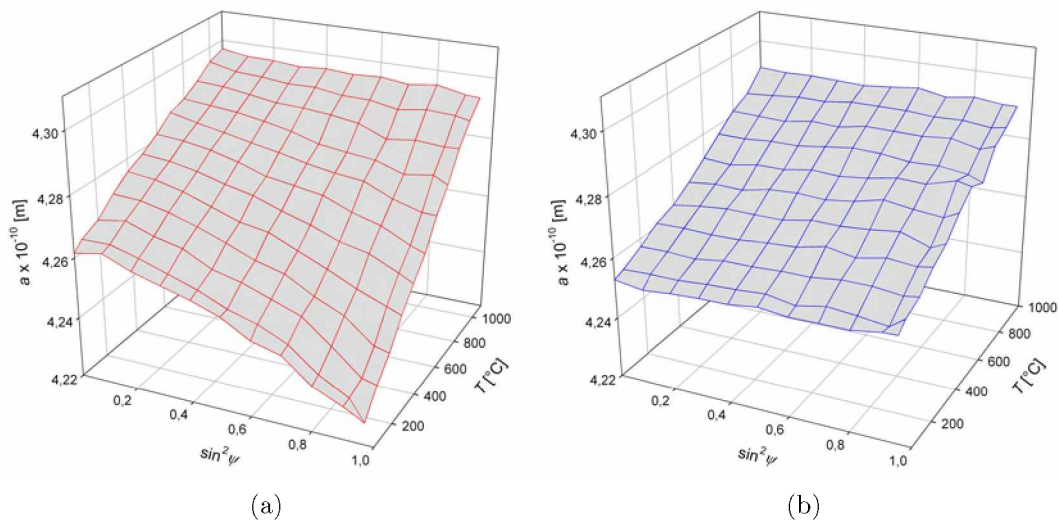


Abbildung 4.10.: (a)  $a\text{-sin}^2\psi$  Kurve als Funktion der Temperatur beim Aufheizen einer mit  $4.0 \times 10^5$  Pa kugelgestrahlten TiCN-auf-WC-Probe. Die Krümmung und die negative Steigung der  $a\text{-sin}^2\psi$  Kurve nehmen mit steigender Temperatur stetig ab. (b) Die selbe Probe beim Abkühlen. Die Änderung der Krümmung und der Steigung ist verhältnismäßig gering.

Die vertikale Verschiebung der  $a\text{-sin}^2\psi$  Kurven beim Aufheizen und beim Abkühlen ist auf die thermische Ausdehnung des Kristallgitters zurückzuführen. Abbildung 4.11 zeigt die unverspannte Gitterkonstante als Funktion der Temperatur beim Aufheizen und beim Abkühlen. Die Messwerte liegen nahezu deckungsgleich übereinander.

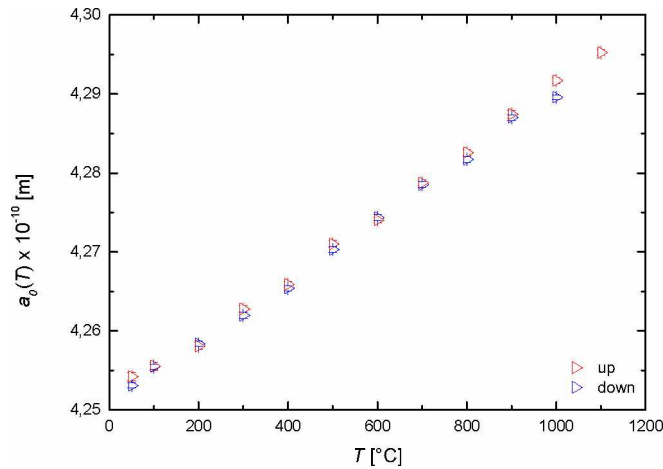


Abbildung 4.11.:  $a_0(T)$  beim Aufheizen (rote Messpunkte) und beim Abkühlen (blaue Messpunkte). Die Änderung der Gitterkonstante mit der Temperatur ist auf die thermische Ausdehnung des Kristallgitters zurückzuführen.

Aus der  $a$ - $\psi$  Auftragung der Messdaten beim Aufheizen wurde der Eigenspannungstiefenverlauf  $\sigma_{||}(z)$  für den jeweiligen Temperaturschritt bestimmt (Abb. 4.12). Dazu wurden die Gln. (2.6) bis (2.10) und (2.12) (vgl. Kap. 2.1) verwendet. Für die unverspannte Gitterkonstante  $a_0$  wurde die bei  $\psi=39.23^\circ$  gemessene Gitterkonstante der jeweiligen Temperatur verwendet. Das ist in etwa die Gitterkonstante der dehnungsfreien Richtung (genau:  $\psi^*=40.62^\circ$ , vgl. Gl. (2.19), Kap. 2.1). Es zeigt sich, dass beim Aufheizen einer kugelgestrahlten Probe der Druckeigenspannungsgradient nahe der Schichtoberfläche, welcher durch Kugelstrahlen eingebracht wurde, stetig abgebaut wird.

Der Abbau der Druckeigenspannung ist in keramischen Nitridschichten vorwiegend auf die Wanderung, Umordnung und Ausheilung von Punktdefekten zurückzuführen [10]. Abbildung 4.13 (a) zeigt die stetige Abnahme der  $FWHM$ - $\sin^2\psi$  Kurve mit steigender Temperatur für den 111 Reflex (Achtung: bei der Temperaturachse sind aus Darstellungsgründen die höheren Temperaturen im Vordergrund). Vor dem Heizen ist die Eigenspannung zweiter und dritter Art vorwiegend nahe der Oberfläche (hohe  $\sin^2\psi$ -Werte) vorhanden. Bei  $1100^\circ\text{C}$  ist diese gleichmäßig über die Schichtdicke verteilt - die  $FWHM$  ist bezüglich  $\sin^2\psi$  konstant. Beim Abkühlen (Abb. 4.13 (b)) bleibt die  $FWHM$  und damit die Anzahl und Verteilung der Defekte konstant.

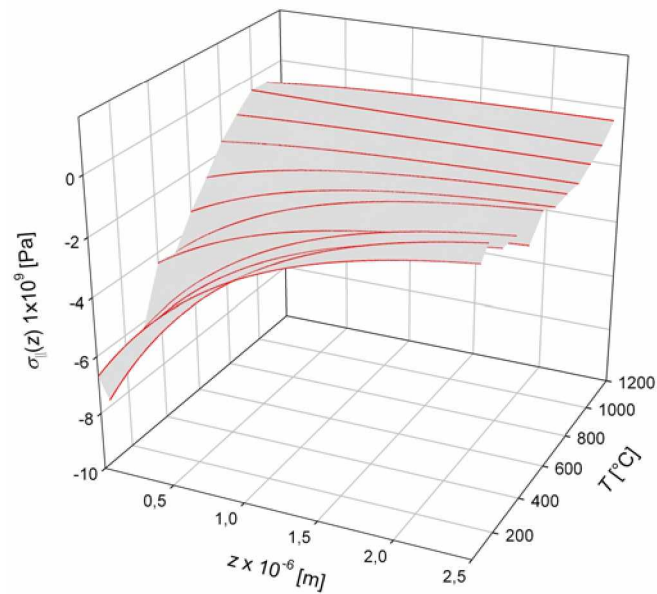


Abbildung 4.12.: Aus der  $\alpha$ - $\psi$  Auftragung der Messdaten (Abb. 4.10 (a)) berechneter Eigenspannungstiefenverlauf  $\sigma_{||}(z)$  als Funktion der Temperatur beim Aufheizen. Es kommt zu einem Abbau der Druckeigenspannungsgradienten.

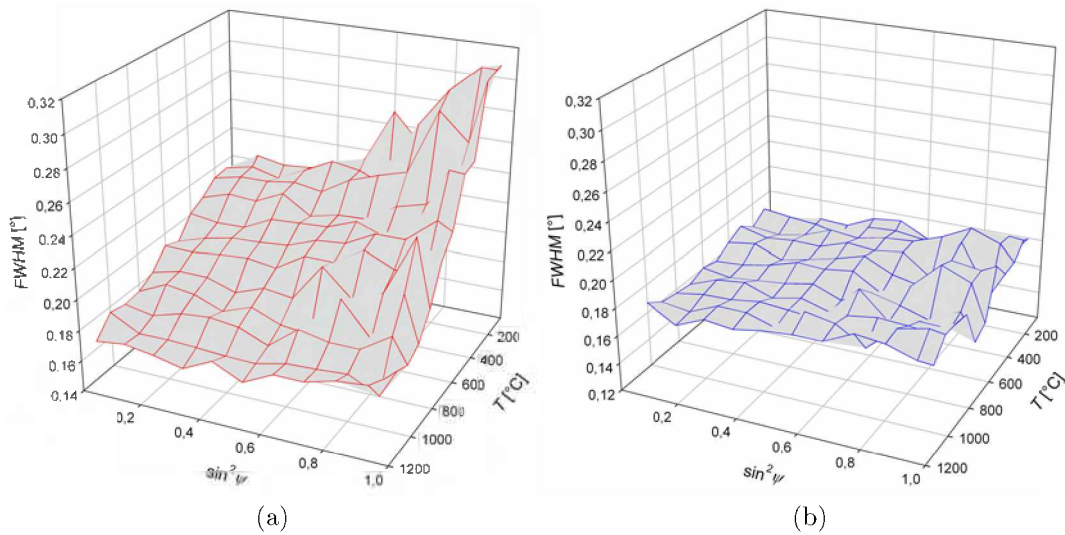


Abbildung 4.13.:  $FWHM(\sin^2\psi, T)$  des 111 Reflexes beim Aufheizen (a) und beim Abkühlen (b) der mit  $4 \times 10^5$  Pa kugelgestrahlten TiCN-auf-WC-Probe. Achtung: bei der Temperaturachse sind aus Darstellungsgründen die höheren Temperaturen im Vordergrund.

Neben dem oben beschriebenen Thermozyklus wurden weitere Thermozyklen an den TiCN-auf-WC-Proben durchgeführt. Aus Gründen der Messzeit wurde die Anzahl der  $\psi$ -Winkel bei denen gemessen wurde auf vier reduziert. Die Eigenspannung des jeweiligen Temperaturschrittes wurde gemäß der  $\sin^2\psi$ -Methode aus der Steigung der linear an die  $a\text{-}\sin^2\psi$  Daten gefitteten Geraden bestimmt. Dazu wurden Gln. (2.5) und (2.6) (vgl. Kap. 2.1) verwendet. Die so bestimmte Eigenspannung stellt eine Art mittlere Eigenspannung dar. Die Messwerte sind jedoch aufgrund der Krümmung der  $a\text{-}\sin^2\psi$  Graphen mit einem gewissen Fehler behaftet.

Abbildung 4.14 zeigt einen Thermozyklus einer mit  $4.5 \times 10^5$  Pa kugelgestrahlten TiCN-auf-WC-Probe. In rot wird der Aufheizvorgang in blau der Abkühlvorgang dargestellt.

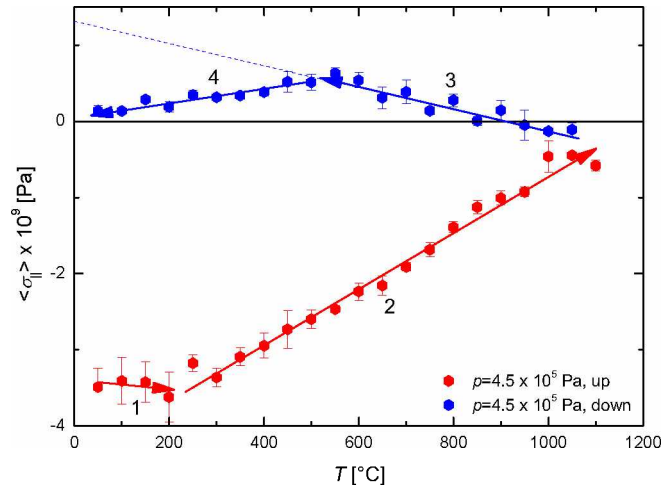


Abbildung 4.14.: Thermozyklus einer mit  $4.5 \times 10^5$  Pa kugelgestrahlten TiCN-auf-WC-Probe. Beim Aufheizen (rot eingezeichnet) bleibt die Eigenspannung bis zu einer kritischen Temperatur konstant (Bereich 1). Über der kritischen Temperatur kommt es zu einem Abbau der Druckeigenspannung (Bereich 2). Das Abkühlen (blau eingezeichnet) erfolgt thermoelastisch (Bereich 3), ab etwa  $0.6 \times 10^9$  Pa weicht die  $\sigma_{\parallel}(T)$  Kurve jedoch vom thermoelastischen Verlauf ab. Ein möglicher Grund dafür könnte die Bildung von Rissen sein.

Bei Raumtemperatur liegt eine mittlere in-plane Druckeigenspannung von etwa  $-3.5 \times 10^9$  Pa vor. Das Aufheizen bis zu einer kritischen Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  bewirkt keine wesentliche Änderung der Eigenspannung (Bereich 1). Über der kritischen Temperatur kommt es zu einer starken Abnahme der Eigenspannung

(Bereich 2). Bei der maximalen Aufheiztemperatur  $T_{max}$  beträgt die Druckeigenspannung nur noch etwa  $-0.5 \times 10^9$  Pa. Die Eigenspannung wird beim Aufheizen durch zwei gegenläufige Beiträge beeinflusst: Einerseits entsteht beim Aufheizen Druckeigenspannung bedingt durch den größeren thermischen Ausdehnungskoeffizient der TiCN-Schicht im Vergleich zum WC-Substrat, andererseits führen Erholungsvorgänge zu einer Verringerung des Schichtvolumens und damit zu Zugeigenspannung [10]. In Abb. 4.15 ist die  $FWHM$  ( $hkl=111$ ,  $\psi=18.43^\circ$ ) als Funktion der Temperatur zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die  $FWHM$  schon bei geringer Erwärmung abnimmt. Das bedeutet, dass Erholungsvorgänge schon bei sehr niedrigen Temperaturen starten.

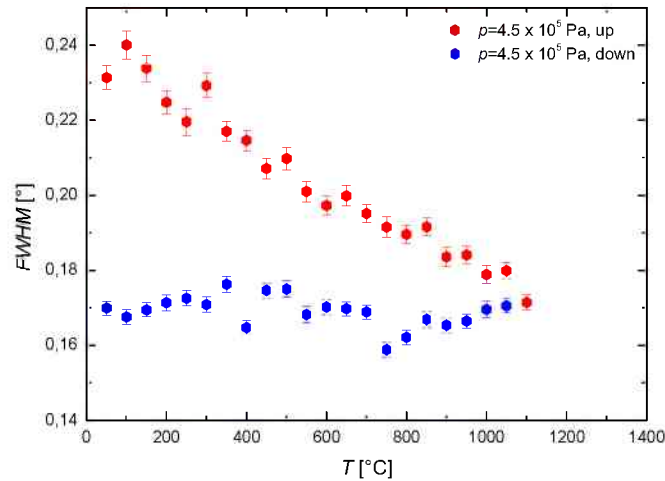


Abbildung 4.15.:  $FWHM$ - $T$  Kurve ( $hkl=111$ ,  $\psi=18.43^\circ$ ) der mit  $4.5 \times 10^5$  Pa kugelgestrahlten TiCN-auf-WC-Probe. Beim Aufheizen (rot eingezeichnet) beginnt die Abnahme der  $FWHM$  schon bei sehr niedrigen Temperaturen. Beim Abkühlen (blau eingezeichnet) bleibt die  $FWHM$  konstant.

Der Abkühlvorgang erfolgt thermoelastisch (Abb. 4.14 - Bereich 3). Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat entsteht beim Abkühlen Zugeigenspannung. Ab einer mittleren Zugeigenspannung von etwa  $0.6 \times 10^9$  Pa weicht die  $\sigma_{||}(T)$  Kurve vom thermoelastischen Verlauf ab. Weiteres Abkühlen bewirkt eine geringfügige Abnahme der Eigenspannung (Abb. 4.14 - Bereich 4). Ein möglicher Grund dafür könnte die Bildung von Rissen sein (vgl. Abb. 4.4). In Abb. 4.16 werden Thermozyklen mit unterschiedlichen, maximalen Aufheiztemperaturen (900, 1000 und 1100°C) gezeigt. Die Abkühlkurve des Thermozyklus, bei dem die Probe bis  $T_{max}=1000^\circ\text{C}$  geheizt wurde, weicht wiederum ab einem kritischen Wert von etwa  $0.6 \times 10^9$  Pa

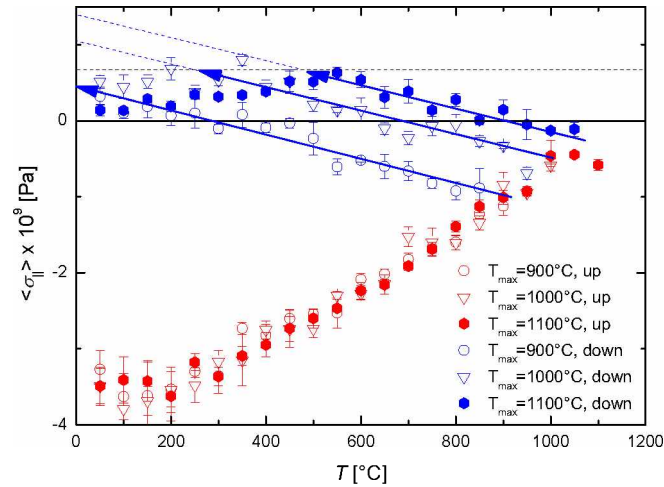


Abbildung 4.16.: Thermozyklen mit unterschiedlichen  $T_{max}$  einer mit  $4.5 \times 10^5 \text{ Pa}$  kugelgestrahlten TiCN-auf-WC-Probe. Wird ein kritischer Zugspannungswert erreicht, treten Risse auf.

vom linear elastischen Verlauf ab. Beim Aufheizen der Probe bis  $T_{max}=900^\circ\text{C}$  liegt ein durchgehend linearer Abkühlverlauf vor, da der kritische Wert von etwa  $0.6 \times 10^9 \text{ Pa}$  nicht erreicht wird. Die  $FWHM$  bleibt während des Abkühlvorganges annähernd konstant (Abb. 4.14).

In der folgenden Abb. werden die Thermozyklen aller TiCN-auf-WC-Proben gegenübergestellt (Abb. 4.17). Die thermische Stabilität der Schichten nimmt mit der Höhe der Druckeigenspannung und der Defektdichte ab. Bei den mit hohem Strahldruck kugelgestrahlten Proben reichen schon sehr niedrige Temperaturen aus, um thermisch aktivierte Erholungsvorgänge und damit den Abbau der Druckeigenspannung zu starten. Die mit niedrigem Strahldruck kugelgestrahlten Proben sind bis zu deutlich höheren Temperaturen thermisch stabil. Die Änderung der  $FWHM$  ( $hkl=111$ ,  $\psi=18.43^\circ$ ) mit der Temperatur beim Aufheizen ist proportional zum Strahldruck (Abb. 4.18). Alle  $FWHM-T$  Kurven scheinen sich in etwa zwischen  $1300^\circ\text{C}$  und  $1400^\circ\text{C}$  zu schneiden. Ab dieser Temperatur ist die Defektdichte unabhängig von der Vorgeschichte. Das Abkühlen erfolgt bei allen TiCN-auf-WC-Proben bis zu einem kritischen Zugeigenspannungswert thermoelastisch, danach wird die Eigenspannung durch die Bildung von Rissen abgebaut.



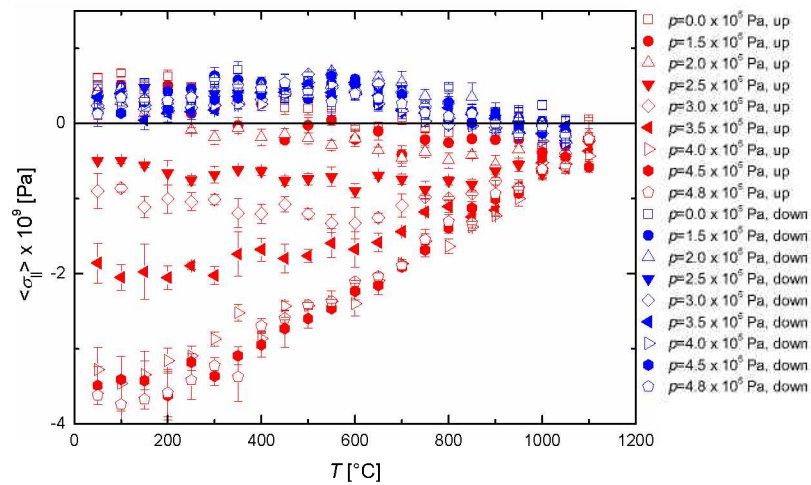


Abbildung 4.17.:  $\langle \sigma_{\parallel} \rangle(T)$  der TiCN-auf-WC-Proben. Die kritische Temperatur ab der es zu einem Abbau der Druckeigenspannung kommt, nimmt mit steigendem Strahldruck ab. Alle  $\langle \sigma_{\parallel} \rangle$ - $T$  Kurven weichen bei Erreichen eines kritischen Zugeigenspannungswertes beim Abkühlen vom thermoelastischen Verhalten ab.

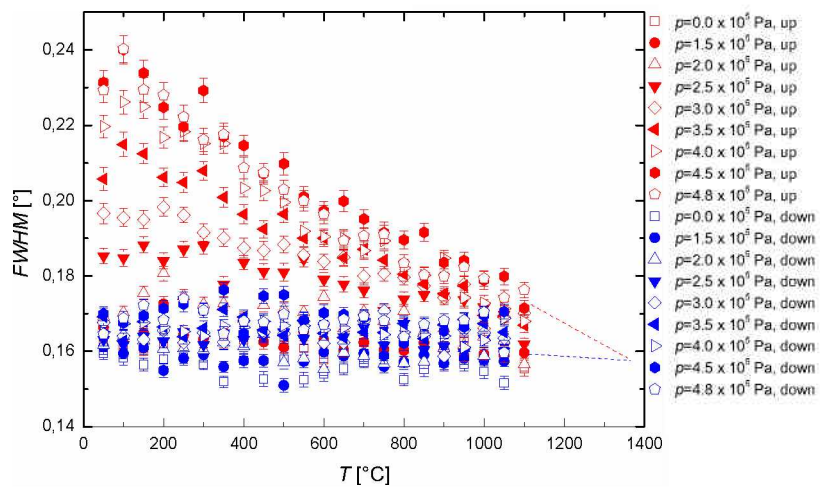


Abbildung 4.18.:  $FWHM$ - $T$  Kurve ( $hkl=111$ ,  $\psi=18.43^\circ$ ) der TiCN-auf-WC-Proben. Die Änderung der  $FWHM$  mit der Temperatur beim Aufheizen ist proportional zum Strahldruck. Alle  $FWHM$ - $T$  Kurven scheinen sich in etwa zwischen  $1300^\circ\text{C}$  und  $1400^\circ\text{C}$  zu schneiden.

Die TiN-auf-WC-Proben wurden ebenfalls teilweise sowohl bei Raumtemperatur als auch in-situ bis 1100°C gemessen. Diese weisen keine signifikanten Unterschiede zu den untersuchten TiCN-auf-WC-Proben auf. Für die nicht kugelgestrahlte TiCN-auf-WC-Probe wurden auch Polfiguren gemessen. Es zeigt sich, dass diese eine 220 Textur besitzt (vgl. Anhang A.1).

## 4.2. Ergebnisse und Diskussion der Synchrotronmessungen

An der EDDI-Beamline am BESSY wurde unter anderem der Eigenspannungstiefenverlauf von TiCN-auf-WC bei Raumtemperatur untersucht. Für die röntgenographischen elastischen Konstanten von TiCN wurden die Werte von TiN verwendet. Diese sind in Tab. 3.3 (vgl. Kap. 3.3) angeführt. Die Abhängigkeit  $\mu(E)$  ist in Abb. 2.5 (vgl. Kap. 2.2) dargestellt.

Abbildung 4.19 zeigt zwei überlagerte Beugungsspektren gemessen bei  $\psi=0^\circ$  beziehungsweise  $\psi=77.08^\circ$  einer mit  $4.8 \times 10^5$  Pa kugelgestrahlten TiCN-auf-WC-Probe. Die Intensitätsmaxima der beiden Beugungsspektren sind aufgrund der vorliegenden Eigenspannung verschoben.

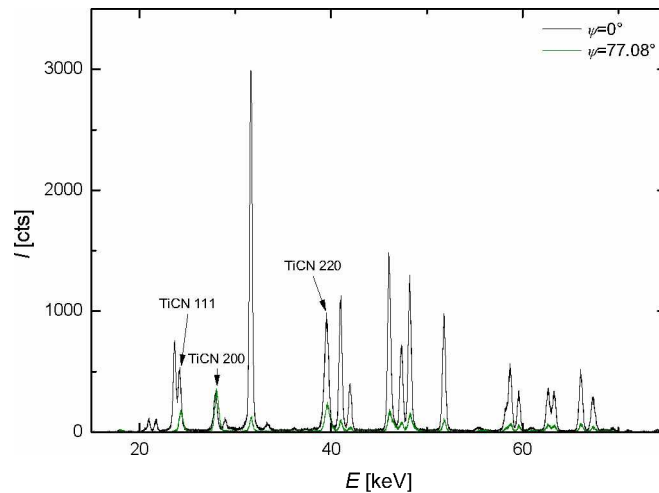


Abbildung 4.19.: Zwei überlagerte EDDI-Beugungsspektren gemessen bei  $\psi=0^\circ$  beziehungsweise  $\psi=77.08^\circ$  einer mit  $4.8 \times 10^5$  Pa kugelgestrahlten TiCN-auf-WC-Probe. Die Intensitätsmaxima sind aufgrund der vorliegenden Eigenspannung verschoben.

In Abb. 4.20 (a) werden die Energiewerte der Intensitätsmaxima als Funktion von  $\sin^2\psi$  für den 111 Reflex gezeigt. Aus den  $E$ - $\sin^2\psi$  Daten wurde gemäß Gl. (2.13)  $d(hkl)$  als Funktion von  $\sin^2\psi$  bestimmt (Abb. 4.20 (b)). Die Krümmung des  $d(hkl)$ - $\sin^2\psi$  Graphen ist typisch für das Vorhandensein eines Eigenspannungsgradienten (vgl. Kap. 2.1).

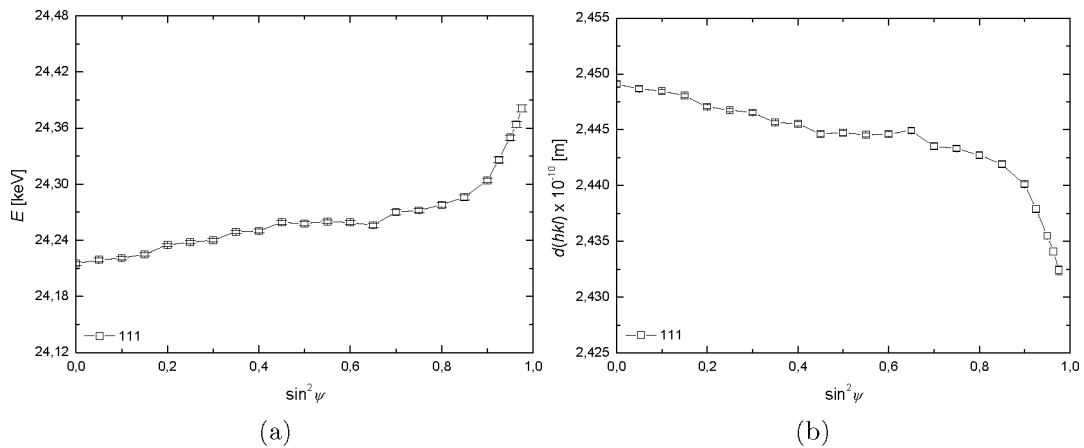


Abbildung 4.20.: (a)  $E$ - $\sin^2\psi$  Kurve des 111 Reflexes und (b) die daraus berechnete  $d(hkl)$ - $\sin^2\psi$  Kurve einer mit  $4,8 \times 10^5$  Pa kugelgestrahlten TiCN-auf-WC-Probe.

Unter Verwendung der Gln. (2.9), (2.10) (vgl. Kap. 2.1) und Gl. (2.15) (vgl. Kap. 2.2) wurde aus den  $d(hkl)$ - $\sin^2\psi$  Daten die Eigenspannung im Laplace-Raum  $\sigma_{||}(\tau)$  berechnet. Aufgrund der hohen Eindringtiefe der Synchrotronstrahlung im Vergleich zur Schichtdicke, muss anstelle der Eindringtiefe  $\tau$  die mittlere Informationstiefe  $\bar{\tau}$  Gl. (2.16) (vgl. Kap. 2.2) verwendet werden. Die Berechnung der Laplace-Raum-Werte wurde analog für den 200 und den 220 Reflex durchgeführt. Alle  $\sigma_{||}(\tau)$  Daten der Reflexe werden in den Universalplot eingetragen und mit der Modellfunktion Gl. (2.18) mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gefittet. Die Modellfunktion ist eine Polynomfunktion von der die inverse Transformation, welche die endliche Schichtdicke berücksichtigt, bekannt ist. Die Fitparameter legen den realen Eigenspannungstiefenverlauf  $\sigma_{||}(z)$  fest (Abb. 4.21).

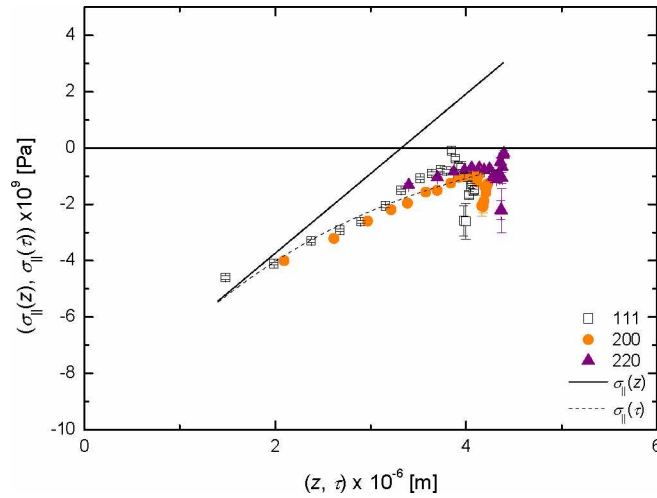


Abbildung 4.21.: Universalplot der  $\sigma_{\parallel}(\tau)$  Daten aller Reflexe und der berechnete reale Eigenspannungstiefenverlauf  $\sigma_{\parallel}(z)$ .

Der in Abb. 4.21 gezeigte reale Eigenspannungstiefenverlauf  $\sigma_{\parallel}(z)$  beschreibt eine hohe Zugeigenspannung in der Größenordnung von einigen  $10^9$  Pa in den Schichten. Dies erscheint unrealistisch. In Kap. 4.1.3 wurde beobachtet, dass eine Zugeigenspannung über etwa  $0.6 \times 10^9$  Pa durch die Bildung von Rissen abgebaut wird. Die energiedispersive Messung mittels Synchrotronstrahlung ist aufgrund ihrer hohen Eindringtiefe nur bedingt für die Bestimmung von sehr steilen Eigenspannungstiefenverläufen in dünnen Schichten geeignet ist.

## 5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Eigenspannungstiefenverläufe von nass kugelgestrahlten CVD TiN- und TiCN-Schichten mittels Röntgenbeugung untersucht. Bei den Labormessungen wurde die inverse Laplace-Methode auf Basis der  $\sin^2\psi$ -Methode verwendet. Aufgrund der exponentiellen Dämpfung der Röntgenstrahlung entspricht der gemessene Eigenspannungstiefenverlauf nicht dem realen Eigenspannungstiefenverlauf, sondern (für dicke Schichten und Bulkmaterialien) dessen Laplace-Transformierten. Der reale Eigenspannungstiefenverlauf wurde bestimmt, indem an den gemessenen Eigenspannungstiefenverlauf eine Funktion gefittet wurde, deren analytische inverse Laplace-Transformierte bekannt ist. Das Realraumprofil wurde direkt durch die Fitparameter festgelegt. Bei der energiedispersiven Messung am Synchrotron wurde ebenfalls die inverse Laplace-Methode verwendet, wobei die unterschiedliche Eindringtiefe der verschiedenen Wellenlängen des weißen Energiespektrums genutzt wurde, um Informationen aus verschiedenen Tiefen unter der Oberfläche zu erhalten. Die Synchrotronstrahlung ist aufgrund ihrer hohen Eindringtiefe nur bedingt geeignet, um sehr steile Eigenspannungsgradienten in dünnen Schichten zu untersuchen.

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde gezeigt, dass die untersuchten CVD-Schichten nach der Abscheidung auf dem WC-Substrat eine über die Schichtdicke homogen verteilte in-plane Zugeigenspannung von etwa  $0.6 \times 10^9$  Pa aufweisen. Die Zugeigenspannung entsteht bei der Abkühlung von der Abscheidetemperatur ( $T_{\text{dep}}(\text{TiN})=900^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{dep}}(\text{TiCN})=950^\circ\text{C}$ ) auf Raumtemperatur aufgrund des größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht im Vergleich zum Substrat. Aus den Untersuchungen geht zudem hervor, dass durch Kugelstrahlen in Abhängigkeit des Strahldruckes die Zugeigenspannung der CVD-Schichten oberflächennahe reduziert, beziehungsweise eine hohe Druckeigenspannung eingebracht werden kann. Die Druckeigenspannung nimmt innerhalb der ersten  $(1 \text{ bis } 2) \times 10^{-6}$  m unter der Schichtoberfläche stark ab. Es entstehen steile Eigenspannungsgradienten. Anhand der *FWHM* der Diffraktionspeaks wurde qualitativ gezeigt, dass durch Kugelstrahlen Eigenspannung zweiter und dritter Art eingebracht wird, welche mit steigendem Strahldruck, insbesondere an der Oberfläche, stark zunimmt.

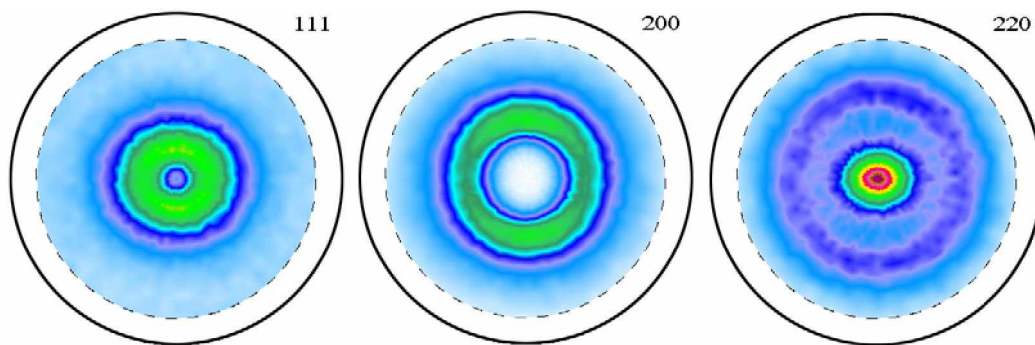
Aus den in-situ Hochtemperatur-Eigenspannungsmessungen bis  $1100^\circ\text{C}$  geht hervor, dass die Druckeigenspannungsgradienten der kugelgestrahlten Proben mit der Temperatur abgebaut werden, wobei die kritische Temperatur, ab welcher der

thermisch aktivierte Abbau startet, von der Höhe der durch das Kugelstrahlen eingebrachten Druckeigenspannung abhängt: in Schichten mit höherer Druckeigenspannung sind niedrigere Temperaturen notwendig, um Erholungsvorgänge zu starten. Beim Abkühlen der Proben von 1100°C auf Raumtemperatur im Zuge des Thermozyklus wurden ab einem kritischen Zugeigenspannungswert von etwa  $0.6 \times 10^9$  Pa Abweichungen vom thermoelastischen Verhalten beobachtet, welche auf die Entstehung von Rissen zurückgeführt wurde.

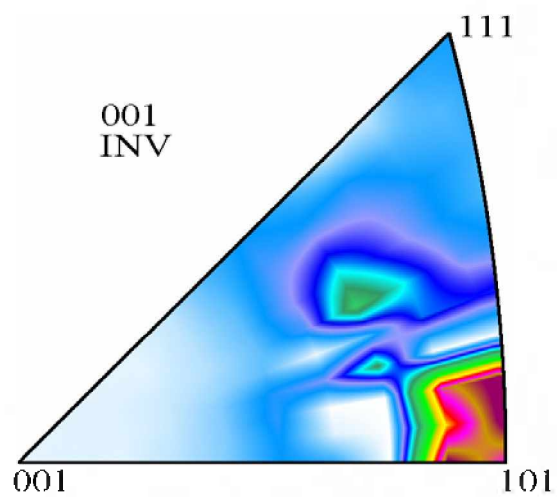
Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass Kugelstrahlen eine einfache Möglichkeit darstellt, um Zugeigenspannung in CVD-Schichten abzubauen beziehungsweise eine hohe, oberflächennahe Druckeigenspannung einzubringen. Die thermische Beständigkeit der entstandenen Defekte ist jedoch gering. Daher sollte im Einsatz der Werkzeuge die Temperatur möglichst niedrig gehalten werden. Beim CVD-Beschichtungsprozess könnte die Anzahl der Risse, welche aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat beim Abkühlen entstehen, durch eine Absenkung der Abscheidetemperatur reduziert, und somit die Lebensdauer der Werkzeuge gesteigert werden.

## A. Anhang

### A.1. Polfiguren einer nicht kugelgestrahlten TiCN-Schicht

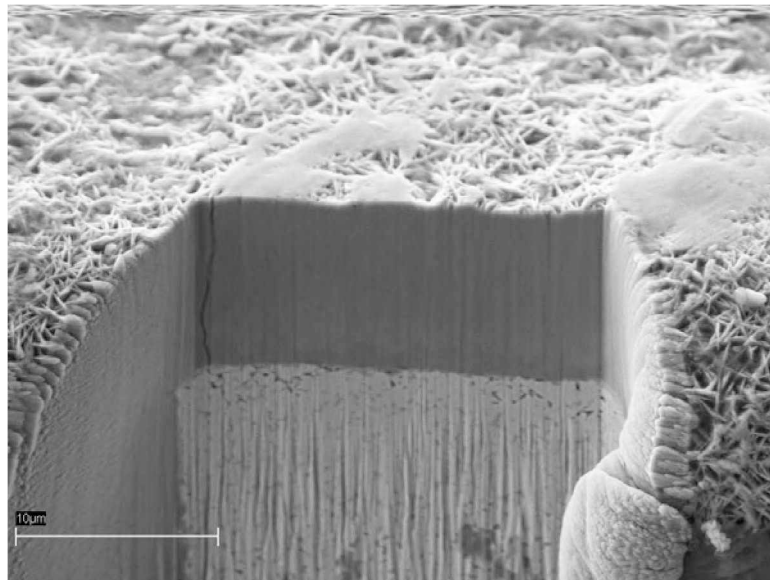


Die Polfiguren zeigen eine 220 Textur.

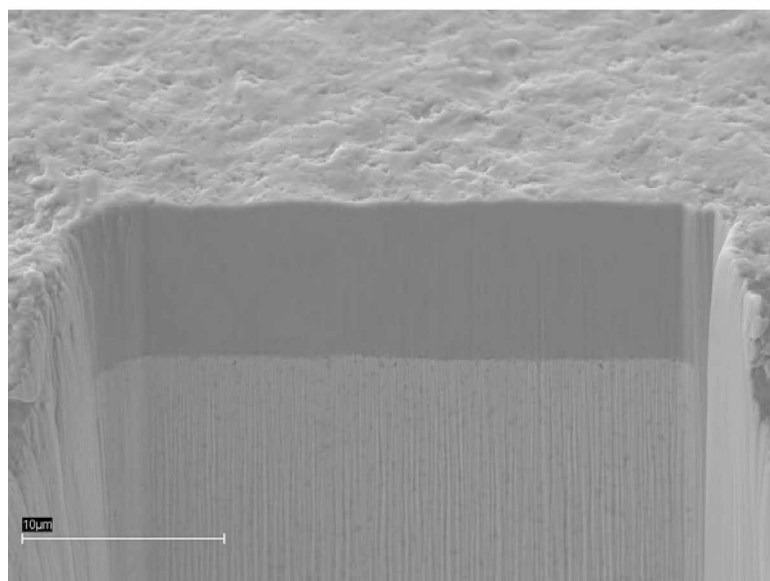


Inverse Polfigur.

## A.2. Aufnahmen FIB präparierter TiCN-auf-WC-Proben



(a) nicht kugelgestrahlt

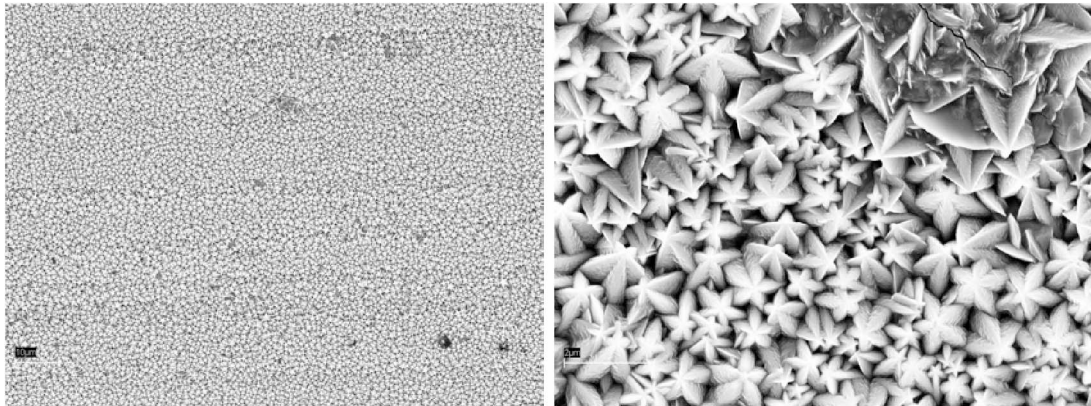


(b)  $p=4.8 \times 10^5$  Pa

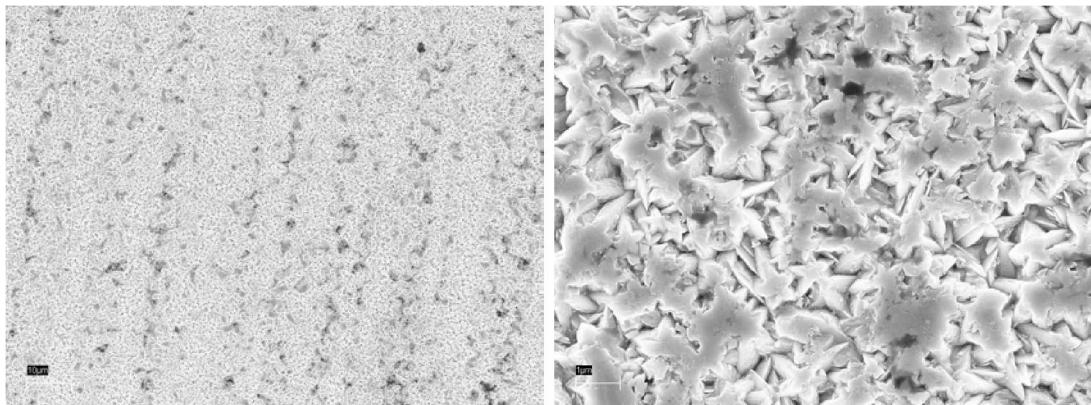


### A.3. REM-Aufnahmen von TiN- und TiCN-Schichten

TiN-Schichten vor und nach dem Kugelstrahlen

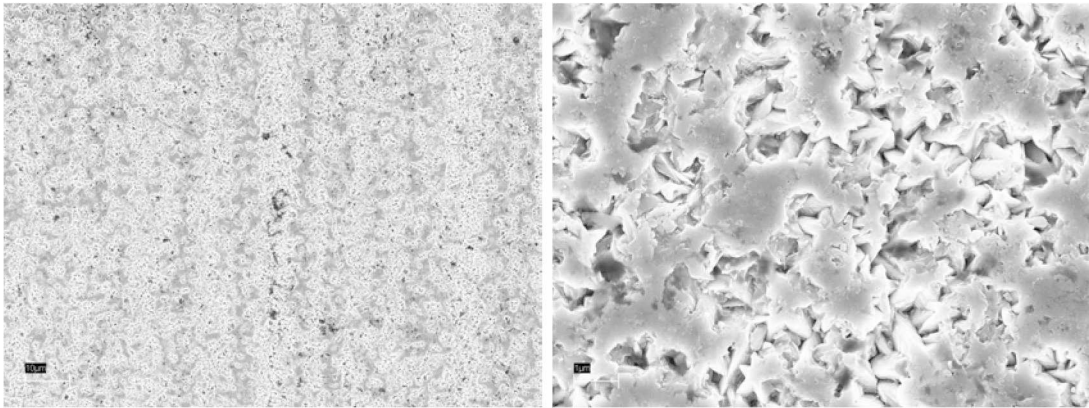
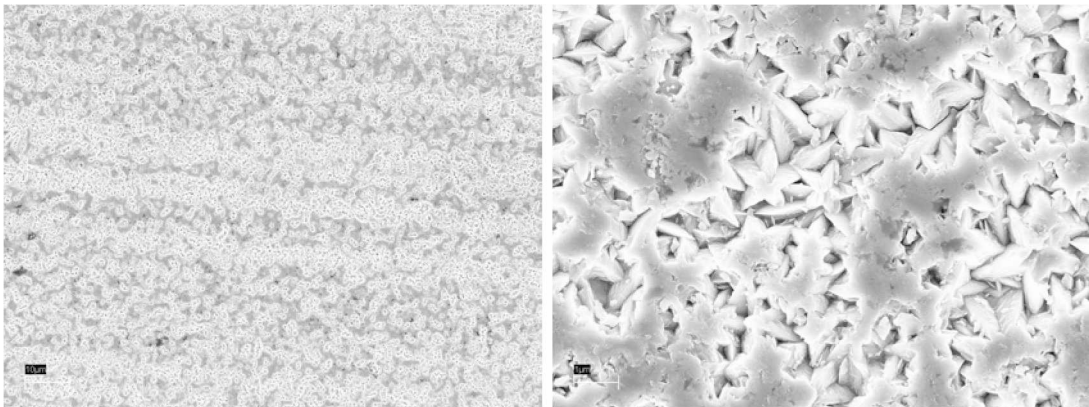
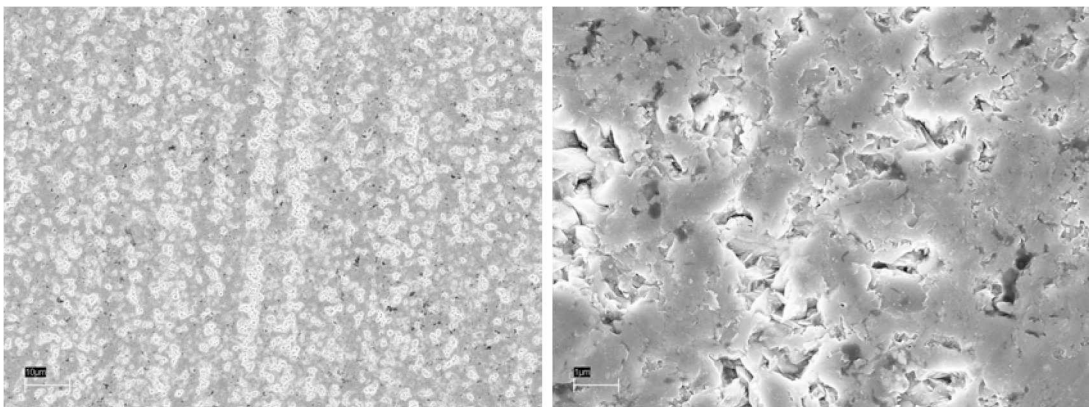


(a) nicht kugelgestrahlt

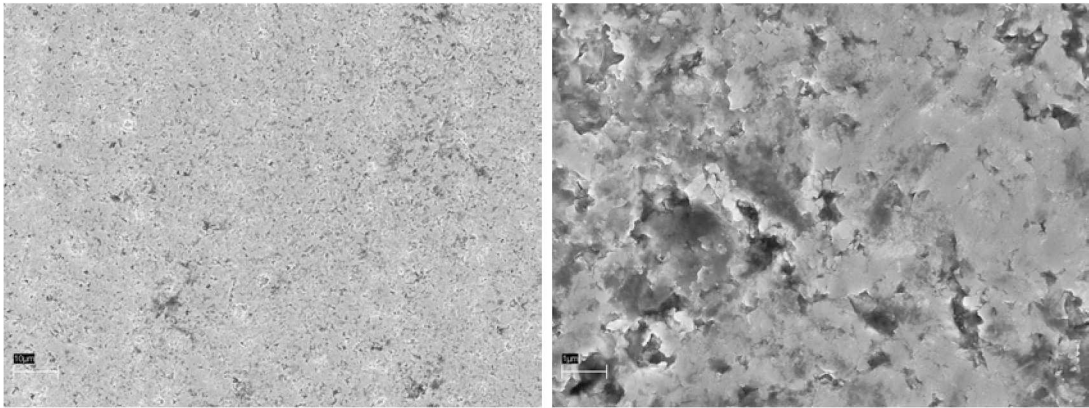
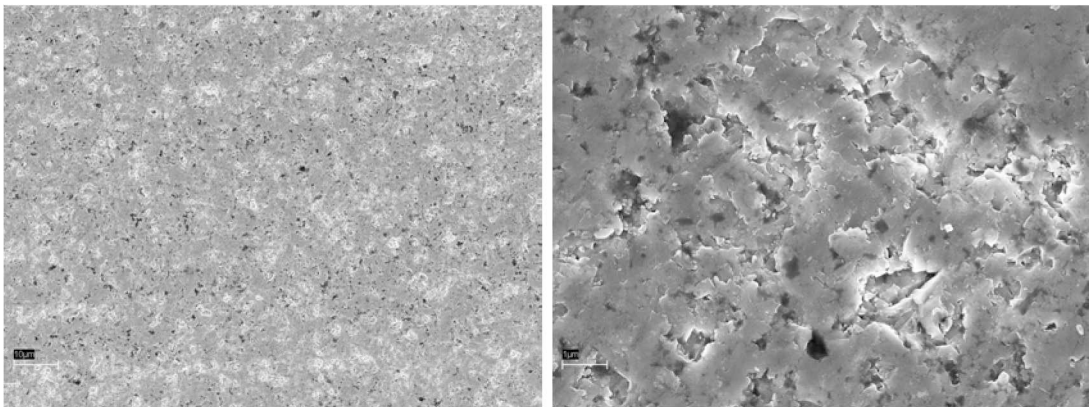
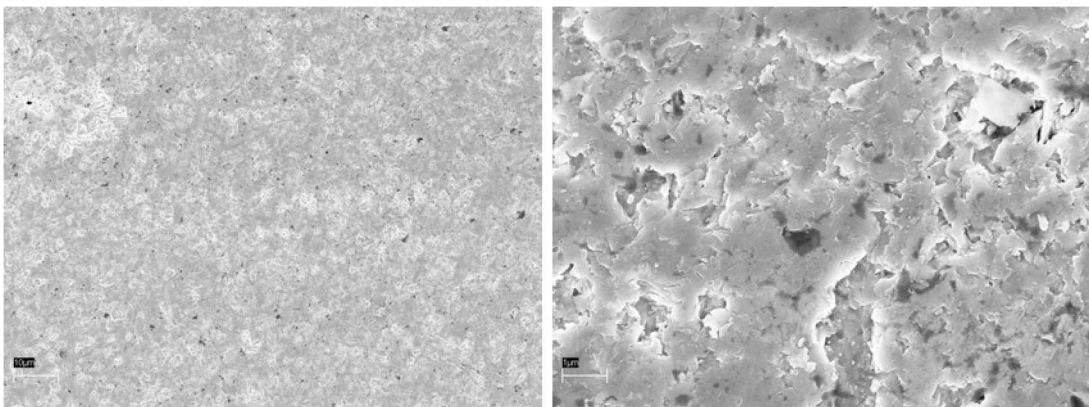


(b)  $p=1.5 \times 10^5$  Pa

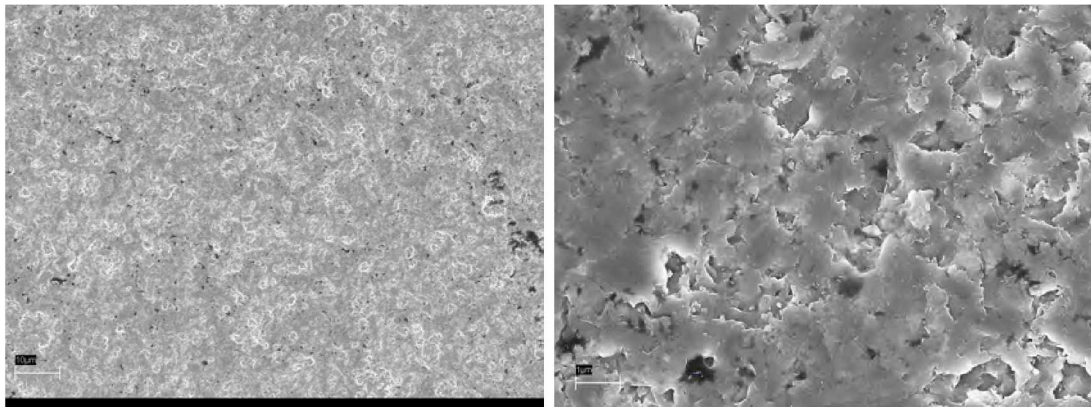
TiN-Schichten vor und nach dem Kugelstrahlen mit unterschiedlichem Strahl-  
druck.

(c)  $p=2.0 \times 10^5$  Pa(d)  $p=2.5 \times 10^5$  Pa(e)  $p=3.0 \times 10^5$  Pa

(Fortsetzung) TiN-Schichten nach dem Kugelstrahlen mit unterschiedlichem Strahlendruck.

(f)  $p=3.5 \times 10^5$  Pa(g)  $p=4.0 \times 10^5$  Pa(h)  $p=4.5 \times 10^5$  Pa

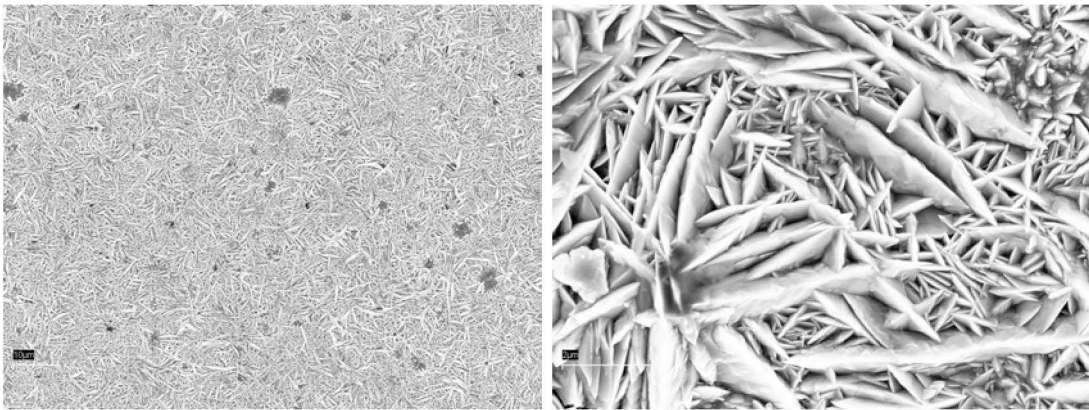
(Fortsetzung) TiN-Schichten nach dem Kugelstrahlen mit unterschiedlichem Strahlendruck.



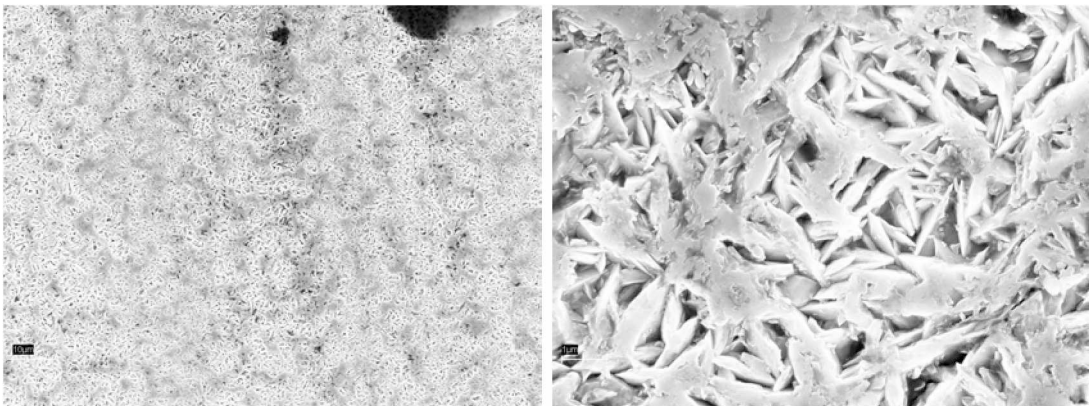
(i)  $p=4.8 \times 10^5$  Pa

(Fortsetzung) TiN-Schichten nach dem Kugelstrahlen mit unterschiedlichem Strahlendruck.

## TiCN-Schichten vor und nach dem Kugelstrahlen

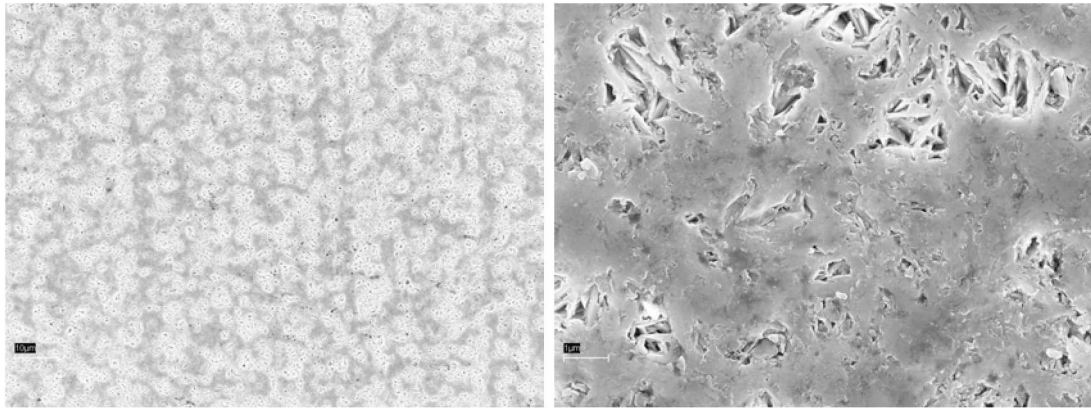
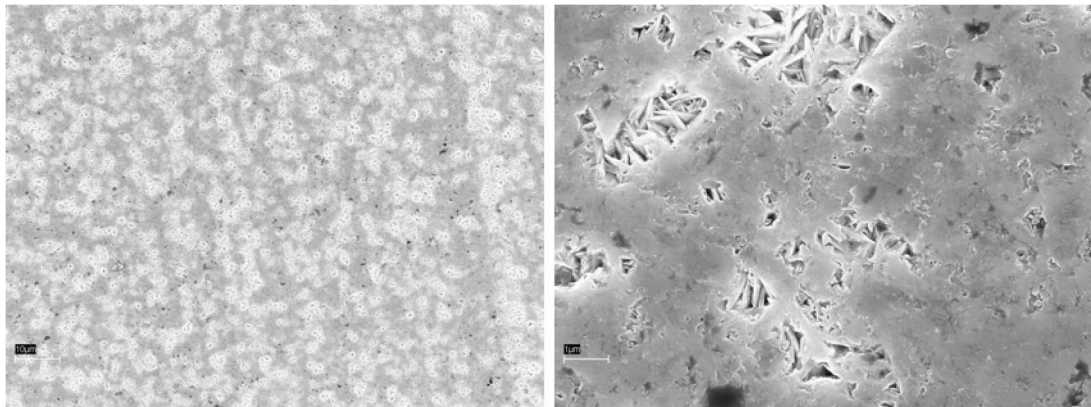
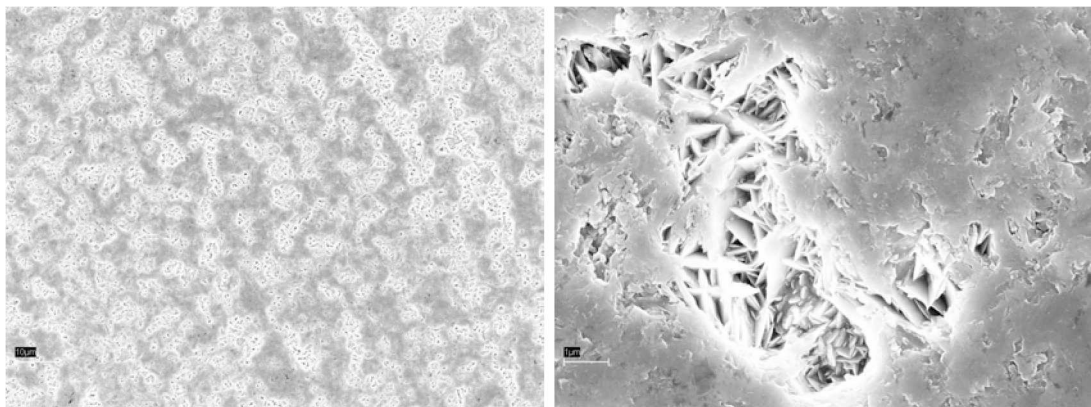


(a) nicht kugelgestrahlt

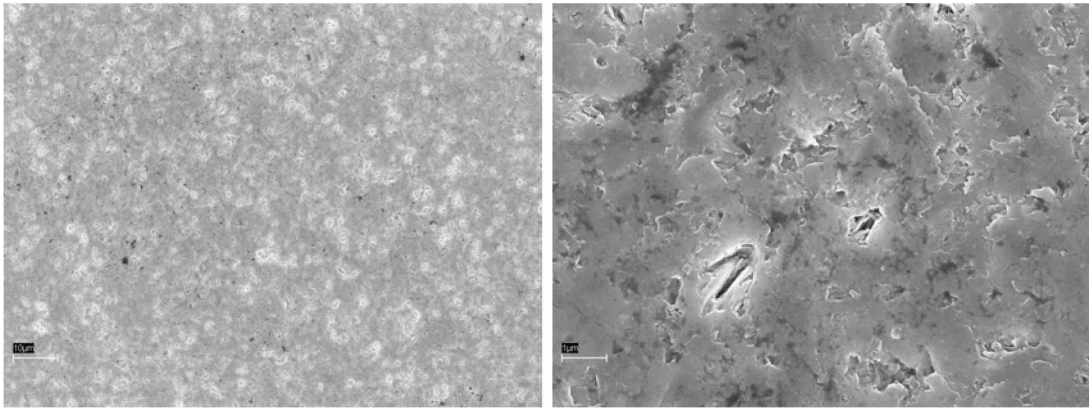
(b)  $p=1.5 \times 10^5$  Pa

TiCN-Schichten vor und nach dem Kugelstrahlen mit unterschiedlichem Strahl-  
druck.

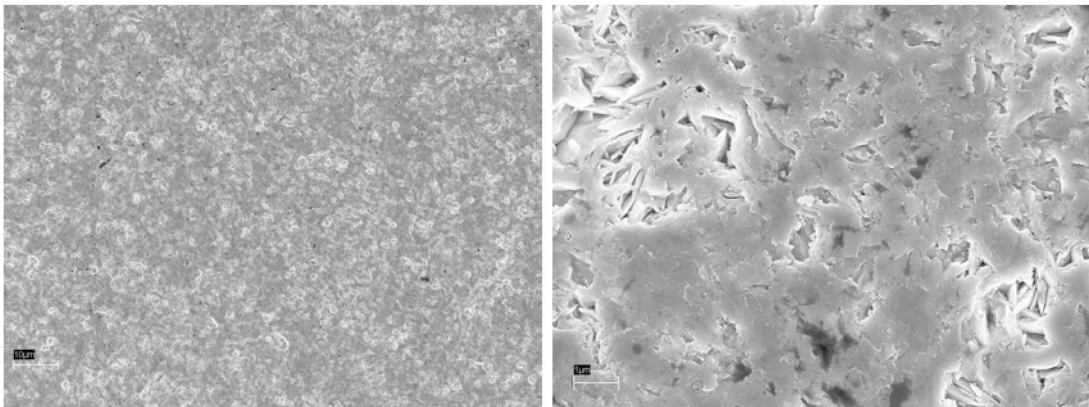


(c)  $p=2.0 \times 10^5$  Pa(d)  $p=2.5 \times 10^5$  Pa(e)  $p=3.0 \times 10^5$  Pa

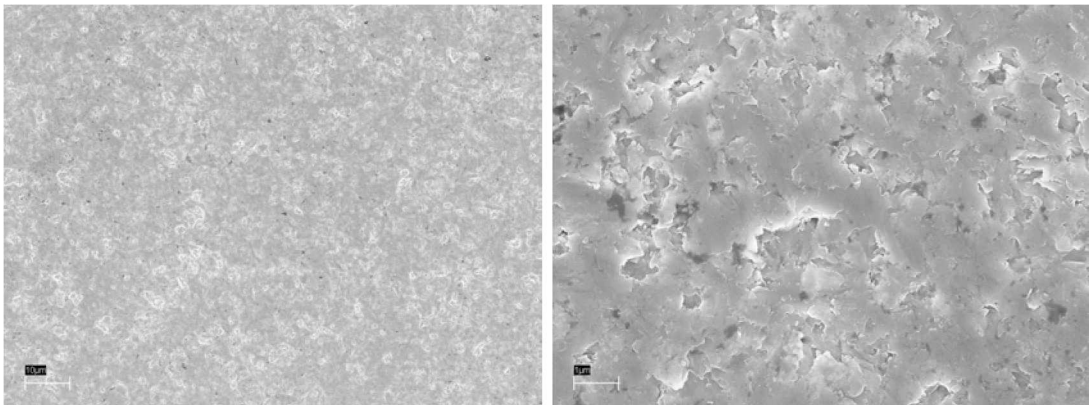
(Fortsetzung) TiCN-Schichten nach dem Kugelstrahlen mit unterschiedlichem Strahlendruck.



(f)  $p=3.5 \times 10^5$  Pa

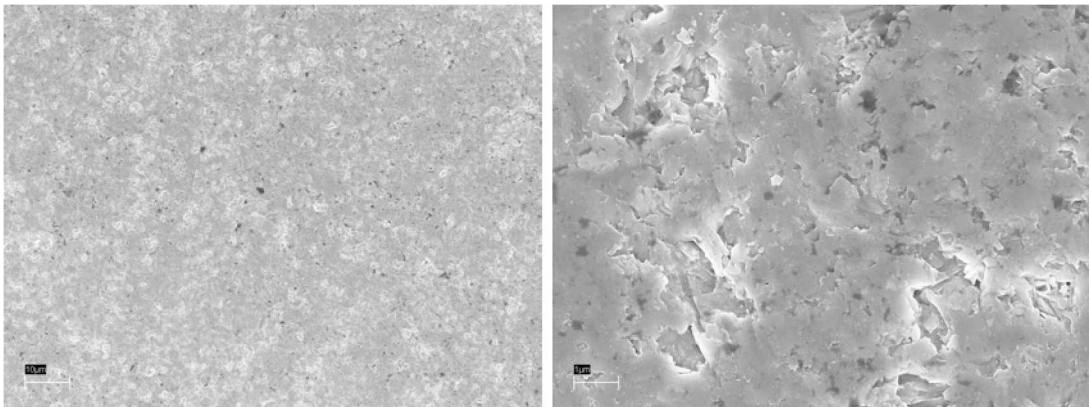


(g)  $p=4.0 \times 10^5$  Pa



(h)  $p=4.5 \times 10^5$  Pa

(Fortsetzung) TiCN-Schichten nach dem Kugelstrahlen mit unterschiedlichem Strahldruck.

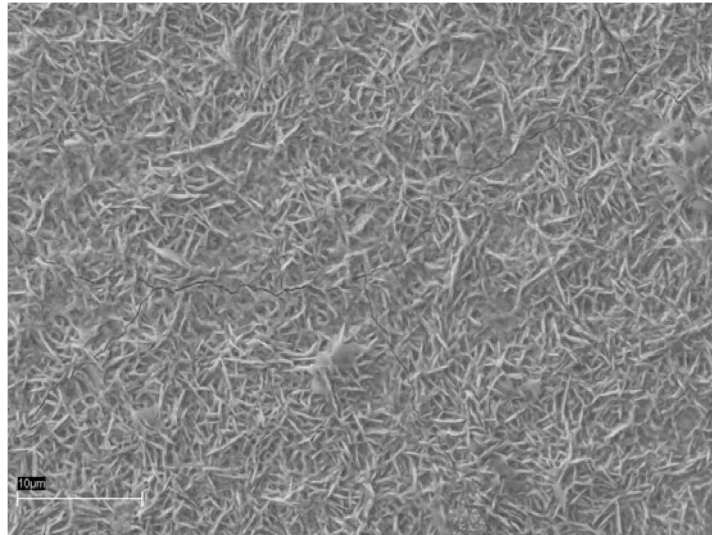


(i)  $p=4.8 \times 10^5$  Pa

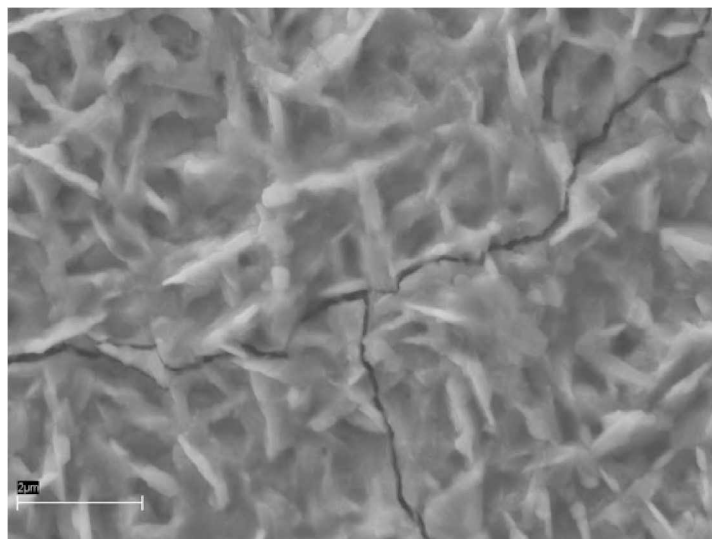
(Fortsetzung) TiCN-Schichten nach dem Kugelstrahlen mit unterschiedlichem Strahldruck.



REM Aufnahmen einer nicht kugelgestrahlten TiCN-Schicht nach dem Thermozyklus



(a)



(b)

TiCN-Schicht (nicht kugelgestrahlt) nach dem Thermozyklus bis 1100°C.

## Abbildungsverzeichnis

2.1.	Laborkoordinatensystem $\vec{L}_i$ und Probenkoordinatensystem $\vec{S}_i$ . . .	5
2.2.	Typen von $\sin^2\psi$ -Verteilungen. . . . .	6
2.3.	$\tau_{63}(\psi)$ . . . . .	7
2.4.	Energiedispersives Beugungsspektrum (EDDI/BESSY). . . . .	9
2.5.	$\mu(E, \text{TiN/TiCN})$ [18], vgl. auch [19]. . . . .	10
2.6.	Angenommene charakteristische Eigenspannungstiefenverläufe. . .	13
2.7.	Berechnete $a(\sin^2\psi)$ , $a(\psi)$ von TiCN. . . . .	15
3.1.	Seifert PTS 3000 4-Kreis-Goniometer. . . . .	17
3.2.	DHS 1100 Heizkammer von Anton Paar [23]. . . . .	17
3.3.	Schematischer Aufbau der EDDI-Beamline [17]. . . . .	19
3.4.	4-Kreis-Diffraktometer mit den beiden sekundärseitig angebrachten Blenden sowie dem energiedispersiven Detektor, EDDI/BESSY. . . . .	20
4.1.	FIB präparierte TiCN-auf-WC-Probe (nicht kugelgestrahlt). . . .	21
4.2.	REM-Aufnahmen einer TiN-Schicht nach der Schichtherstellung. .	22
4.3.	REM-Aufnahmen von TiN-Schichten vor und nach dem Kugelstrahlen ( $p=1.5, 4.8 \times 10^5$ Pa). . . . .	23
4.4.	REM-Aufnahme nach dem Thermozyklus bis $1100^\circ\text{C}$ von TiCN-auf-WC ( $p=4.8 \times 10^5$ Pa). . . . .	24
4.5.	$a(\sin^2\psi)$ aller TiCN-Schichten, $a(\sin^2\psi)$ bei $\psi > 0$ , $\psi < 0$ . . . . .	25
4.6.	$a(\psi)$ aller TiCN-Schichten. . . . .	26
4.7.	$\sigma_{\parallel}(z, p)$ der TiCN-Schichten. . . . .	26
4.8.	$\langle \sigma_{\parallel}(z) \rangle(p)$ der TiCN-Schichten. . . . .	27
4.9.	$FWHM(\sin^2\psi, p)$ der TiCN-Schichten. . . . .	28
4.10.	$a(\sin^2\psi, T)$ von TiCN-auf-WC ( $p=4.0 \times 10^5$ Pa). . . . .	29
4.11.	$a_0(T)$ von TiCN-auf-WC ( $p=4.0 \times 10^5$ Pa). . . . .	30
4.12.	$\sigma_{\parallel}(z, T)$ von TiCN-auf-WC ( $p=4.0 \times 10^5$ Pa). . . . .	31
4.13.	$FWHM(\sin^2\psi, T)$ von TiCN-auf-WC ( $p=4.0 \times 10^5$ Pa). . . . .	31
4.14.	Thermozyklus von TiCN-auf-WC ( $p=4.5 \times 10^5$ Pa). . . . .	32
4.15.	$FWHM(T)$ von TiCN-auf-WC ( $p=4.5 \times 10^5$ Pa). . . . .	33
4.16.	Thermozyklen mit unterschiedlichen $T_{max}$ (900, 1000, $1100^\circ\text{C}$ ) von TiCN-auf-WC ( $p=4.0 \times 10^5$ Pa). . . . .	34
4.17.	Thermozyklen aller TiCN-auf-WC-Proben. . . . .	35

---

4.18. $FWHM(T)$ aller TiCN-auf-WC-Proben ( $hkl=111$ , $\psi=18.43^\circ$ ). . . .	35
4.19. EDDI-Beugungsspektren von TiCN-auf-WC ( $p=4.8 \times 10^5$ Pa) . . .	36
4.20. $E(\sin^2\psi)$ , $d(\sin^2\psi)$ von TiCN-auf-WC ( $p=4.8 \times 10^5$ Pa), für 111. . .	37
4.21. $\sigma_{  }(\tau)$ aller Reflexe, $\sigma_{  }(z)$ von TiCN-auf-WC ( $p=4.8 \times 10^5$ Pa) . . .	38

## Tabellenverzeichnis

2.1. Materialkonstanten zur Berechnung von $a(\sin^2\psi)$ , $a(\psi)$ für angenommene Eigenspannungstiefenverläufe $\sigma_{  }(z)$ . . . . .	14
3.1. CVD-Prozessparameter und Schichtdicken von TiN und TiCN. . .	16
3.2. Materialkonstanten von TiN und TiCN zur Berechnung der Eigenspannungstiefenverläufe. . . . .	18
3.3. Röntgenographische elastische Konstanten von TiN nach [22]. . .	20

## Literaturverzeichnis

- [1] H. E. Rebenne and D. G. Bhat. Review of CVD TiN coatings for wear-resistant applications - Deposition processes, properties and performance. *Surface & Coatings Technology*, 63(1):1–13, (1994).
- [2] S. J. Bull, D. G. Bhat, and M. H. Staia. Properties and performance of commercial TiCN coatings. Part 1: coating architecture and hardness modelling. *Surface & Coatings Technology*, 163:499–506, (2003).
- [3] S. J. Bull, D. G. Bhat, and M. H. Staia. Properties and performance of commercial TiCN coatings. Part 2: tribological performance. *Surface & Coatings Technology*, 163:507–514, (2003).
- [4] L. B. Freund and S. Suresh. *Thin film materials: Stress, defect formation and surface evolution*. Cambridge University Press, Cambridge, (2003).
- [5] Hugh O. Pierson. *Handbook of chemical vapor deposition (CVD): Principles, technology, and applications (second edition)*. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., (1999).
- [6] I. C. Noyan, T. C. Huang, and B. R. York. Residual-stress strain analysis in thin-films by X-ray-diffraction. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 20(2):125–177, (1995).
- [7] S. Eroglu and B. Gallois. Residual-stresses in chemically vapor-deposited coatings in the Ti-C-N system. *Journal De Physique Iv*, 3(C3):155–162, (1993).
- [8] W. Pfeiffer and T. Frey. Strengthening of ceramics by shot peening. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(13):2639–2645, (2006).
- [9] M. Birkholz. *Thin film analysis by X-ray scattering*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2006).
- [10] L. Hultman. Thermal stability of nitride thin films. *Vacuum*, 57(1):1–30, (2000).
- [11] E. Macherauch and P. Müller. Das  $\sin^2\psi$ -Verfahren der röntgenographischen Spannungsmessung. *Zeitschrift für angewandte Physik*, 13(7):305–312, (1961).

- 
- [12] C. Genzel. *Entwicklung eines Mess- und Auswerteverfahrens zur röntgenographischen Analyse des Eigenspannungszustandes im Oberflächenbereich vielkristalliner Werkstoffe*. Hahn-Meitner-Institut, Berlin, (1999). Habilitationsschrift.
- [13] C. Genzel. Formalism for the evaluation of strongly nonlinear surface stress-fields by X-ray-diffraction performed in the scattering vector mode. *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 146(2):629–637, (1994).
- [14] H. Ruppertsberg, I. Detemple, and J. Krier.  $\sigma_{xx}(z)$  and  $\sigma_{yy}(z)$  stress-fields calculated from diffraction experiments performed with synchrotron radiation in the  $\omega$ -mode and  $\psi$ -mode techniques. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 195(3-4):189–203, (1991).
- [15] C. Genzel and W. Reimers. Depth-resolved X-ray residual stress analysis in PVD (Ti, Cr) N hard coatings. *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 94(6):655–661, (2003).
- [16] I. C. Noyan and J. B. Cohen. *Residual stress: measurement by diffraction and interpretation*. Springer Verlag, New York, (1987).
- [17] C. Genzel, I. A. Denks, J. Gibmeler, M. Klaus, and G. Wagener. The materials science synchrotron beamline EDDI for energy-dispersive diffraction analysis. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 578(1):23–33, (2007).
- [18] C. Genzel. Auswertesoftware an der Beamline EDDI am BESSY.
- [19] NIST: National Institute of Standards and Technology. <http://physics.nist.gov/>.
- [20] C. Genzel, C. Stock, and W. Reimers. Application of energy-dispersive diffraction to the analysis of multiaxial residual stress fields in the intermediate zone between surface and volume. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 372(1-2):28–43, (2004).
- [21] H. Ruppertsberg, I. Detemple, and J. Krier. Evaluation of strongly nonlinear surface-stress fields  $\sigma_{xx}(z)$  and  $\sigma_{yy}(z)$  from diffraction experiments. *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 116(2):681–687, (1989).

- 
- [22] J. O. Kim, J. D. Achenbach, P. B. Mirkarimi, M. Shinn, and S. A. Barnett. Elastic-constants of single-crystal transition-metal nitride films measured by line-focus acoustic microscopy. *Journal of Applied Physics*, 72(5):1805–1811, (1992).
- [23] Anton Paar GmbH. <http://anton-paar.com/>.
- [24] L. Karlsson, A. Horling, M. P. Johansson, L. Hultman, and G. Ramanath. The influence of thermal annealing on residual stresses and mechanical properties of arc-evaporated  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  ( $x=0, 0.15$  and  $0.45$ ) thin films. *Acta Materialia*, 50(20):5103–5114, (2002).
- [25] M. Hillert and J. Agren. A possible growth-mechanism of an icosahedral phase. *Acta Metallurgica*, 33(9):1621–1624, (1985).
- [26] Robert L. Snyder, Jaroslav Fiala, and Hans J. Bunge. *Defect and microstructure analysis by diffraction*. Oxford University Press Inc., New York, (1999).