

RUDOLF BAUMBUSCH

*PLASTIZITÄT NANOKRISTALLINER  
PALLADIUMSCHICHTEN* BEOBACHTET  
MITTELS RÖNTGENBEUGUNG IM ZUGVERSUCH



Karlsruher Institut für Technologie  
Fakultät für Maschinenbau

**Plastizität nanokristalliner  
Palladiumschichten beobachtet mittels  
Röntgenbeugung im Zugversuch**

Dissertation

Von der Fakultät für Maschinenbau des KIT genehmigte Abhandlung  
zur Erlangung des Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften.

Vorgelegt von Rudolf Peter Baumbusch aus Wiesbaden.

Dekan:	Prof. Dr.-Ing. Jürgen Fleischer
Erster Referent:	Prof. Dr. rer. nat. Oliver Kraft
Zweiter Referent:	Prof. Dr.-Ing. Martin Heilmaier

Tag der Einreichung bei der Fakultät: 29. Juli 2013

Tag der mündlichen Prüfung: 23. September 2013

urn:nbn:de:swb:90-369578

*Gewidmet ist diese Arbeit meiner Mutter, Frau Waltraud Baumbusch,  
denn meine Mutter verhält sich unabhängig von jedem modischen Zeitgeist  
und lässt sich stattdessen in ihrem zutiefst friedfertigen Wesen  
ausschließlich durch Dinge leiten, die ihr Verstand und Gewissen eingeben.*

### **Diese Arbeit wurde finanziert durch:**

- Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)  
im Rahmen der Förderung der Forschergruppe FOR 714
- Das Land Baden-Württemberg  
im Rahmen meiner Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft am KIT-IAM
- Frau Waltraud Baumbusch, meine Mutter  
durch private Sicherung meines Lebensunterhaltes in Zeiten geringen Einkommens
- Frau Helma Frenz, meine Tante  
durch private Sicherung meines Lebensunterhaltes in Zeiten geringen Einkommens

### **Wissenschaftlich betreut wurde diese Arbeit von:**

- Prof. Dr. Oliver Kraft  
Professor Kraft hat die Betreuungsverantwortung für meine wissenschaftliche Arbeit übernommen und meine Aufnahme als Doktorand an der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe ermöglicht. Außerdem hat er mich in die wissenschaftliche Gemeinschaft eingebunden, sowohl an dem von ihm geleiteten Forschungsinstitut als auch im Rahmen der Zusammenarbeit mit befreundeten Forschungseinrichtungen, sowie durch die Gelegenheit zur Teilnahme an internationalen Konferenzen mit intensivem Forschungsbezug und besten Weiterbildungsmöglichkeiten durch die Diskussion von Fragen der Wissenschaft. Professor Kraft hat diese Arbeit wissenschaftlich begleitet und die vorliegende Dissertationsschrift inhaltlich redigiert.
- Dr. Patric Gruber  
Dr. Gruber stieß im zweiten Projektjahr zur Forschergruppe 714. Seither hat er als direkter Vorgesetzter meine materialwissenschaftliche Aus- und Weiterbildung gewährleistet und zwar durch persönliche Unterweisung, sowie intensive Diskussion aller Fragestellungen, die in direktem sowie in weitergefasstem Zusammenhang mit meiner Arbeit standen. Dr. Gruber hat seine Verantwortung kontinuierlich, mit großem Engagement und freundschaftlich ausgeübt. Die vorliegende Dissertationsschrift hat er, von der Struktur bis zu einzelnen Formulierungen, akribisch geprüft. Seine Hilfestellung war richtungsweisend und in zahlreichen Details maßgeblich.
- Dr. Jürgen Markmann  
Dr. Markmann, der seinerzeit an der Universität des Saarlandes angesiedelt war, hat im Rahmen der FOR-714-Kooperation meine Arbeit durch fachlich tiefgreifende Diskussionen zur Röntgenbeugung unterstützt. Seine Hilfestellung hat Dr. Markmann unkompliziert und großzügig gestaltet. Er hat mehrere selbst geschriebene Computerprogramme zur Verfügung gestellt und den Code sowie die wissenschaftlichen Zusammenhänge im Detail erläutert, um die Nutzbarkeit für mich zu maximieren. Auf dieser Grundlage konnte ich eigene Computerprogramme zu den Methoden von Warren-Averbach sowie Williamson-Hall schreiben.
- Dr. Klaus Eichhorn  
Ohne an dem Projekt offiziell beteiligt gewesen zu sein, hat Dr. Eichhorn mir im Sinne guter Hochschulpraxis Hilfe gewährt. Seine präzisen Vorlesungsskripte im Fach Kristallographie und ebensolche Programmierkurs-Anleitungen sind Eckpfeiler für Lernende. Außerdem hat Dr. Eichhorn sich die Fragestellung dieses Projektes darlegen lassen und er erklärte mir röntgenographische und kristallographische Grundlagen im Detail.
- Dr. Stephen Doyle  
Zu Beginn des Projektes wurde die Messmethode an der „powder diffraction beamline“ (Synchrotron ANKA am KIT) unter der Anleitung von Dr. Doyle evaluiert. Dank seiner Erfahrung, Hilfsbereitschaft und seines Engagements konnte das Messverfahren an der PDIFF-Beamline für das Projekt nutzbar gemacht werden.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung / Abstract</b>	<b>1</b>
<b>1 EINFÜHRUNG UND LITERATURÜBERBLICK</b>	<b>3</b>
1.1 Verformungsmechanismen nanokristalliner Metalle .....	3
1.2 Fragestellung und Untersuchungsmethode.....	8
<b>2 GRUNDLAGEN DER KRISTALLMECHANIK</b>	<b>11</b>
2.1 Elastizität des Einkristalls.....	11
2.2 Mittelung der Elastizität in einem Polykristall.....	17
2.2.1 Modelle der Kopplung von Spannung und Dehnung.....	17
2.2.2 Röntgenographische elastische Konstanten .....	21
2.3 Thermische Aktivierbarkeit der Plastizität.....	24
<b>3 GRUNDLAGEN DER RÖNTGENBEUGUNG</b>	<b>27</b>
3.1 Beugungsmodell eines eindimensionalen Gitters .....	27
3.2 Beugung am Kristallgitter.....	38
3.3 Korngröße und Mikroverzerrung.....	48
3.3.1 Warren-Averbach-Methode.....	50
3.3.2 Williamson-Hall-Methode.....	53
<b>4 MESSVERFAHREN</b>	<b>59</b>
4.1 Proben.....	59
4.2 In situ Zugversuch am Synchrotron .....	64
4.3 Entfernung des Diffraktogramm-Untergrundes .....	66
4.4 Profilfunktion .....	68
4.5 Optische und röntgenographische Dehnungsmessung .....	72
<b>5 MESSERGEBNISSE</b>	<b>79</b>
5.1 Optisch gemessene Dehnungen längs und quer in der Schichtebene .....	79
5.2 Beugungsreflexe im Zugversuch bei Raumtemperatur .....	80
5.2.1 Entwicklung der Form, Breite und Position eines Reflexprofils .....	82
5.2.2 Röntgenographische Dehnungen längs und quer in der Schichtebene .....	85
5.2.3 Reflexverschiebung bei Rissbildung .....	92
5.3 Vergleich mit simulierten Reflexprofilformen.....	95
5.3.1 Verzerrungsbehaftetes 1D-Gitter.....	101
5.3.2 Verzerrungsbehaftetes 3D-Gitter.....	104
5.4 Vergleich mehrerer Reflexe .....	108
5.4.1 Röntgenographische Dehnungen und Profilformen .....	108
5.4.2 Ergebnisse der Williamson-Hall-Analyse .....	111
5.4.3 Ergebnisse der Warren-Averbach-Analyse .....	113
5.4.4 Spannungs-Dehnungs-Kopplung der Kristallite .....	118

5.5	Wärmebehandeltes Material .....	120
5.5.1	Gefügebilder der wärmebehandelten Proben.....	120
5.5.2	Änderung der Reflexintensitäten durch (111)-Fasertexturbildung.....	123
5.5.3	Reflexprofil-Verhalten nach Wärmebehandlung.....	126
5.5.4	Gitterdehnungen nach Wärmebehandlung .....	132
5.5.5	Ergebnisse der Williamson-Hall- und Warren-Averbach-Analyse .....	133
5.5.6	Verhalten der stärker gewachsenen Kornfraktion .....	139
5.6	Zugversuch bei variierter Dehnrate und Temperatur .....	143
<b>6</b>	<b>DISKUSSION</b> .....	<b>149</b>
6.1	Beobachtbarkeit der Mikrostruktur mittels Röntgenbeugung .....	149
6.2	Einfluss der elastischen Anisotropie auf die Beugungsprofile .....	152
6.3	Untersuchung auf Zwillinge und Stapelfehler .....	154
6.4	Analyse der Plastizität anhand eines einzelnen Reflexprofils .....	157
6.4.1	Profilbreite .....	160
6.4.2	Profilform .....	162
6.4.3	Profil-Asymmetrie .....	164
6.4.4	Stadien der Plastizität .....	166
6.4.5	Nichtlinearer Rückgang der Gitterdehnung bei Entlastung .....	172
6.4.6	Plastifizierende Metallschicht auf elastischem Substrat.....	175
6.5	Verformungsverhalten nach Wärmebehandlung .....	176
6.6	Verformungsverhalten bei variierter Dehnrate und Temperatur .....	182
6.7	Schlussfolgerungen .....	184
<b>7</b>	<b>APPENDIX</b> .....	<b>189</b>
7.1	Kenngrößen der elastischen Anisotropie.....	189
7.2	Parameter der Spannungs-Dehnungs-Kopplung im Gefüge .....	191
7.3	Kenngrößen der thermischen Aktivierbarkeit.....	193
7.4	Bestimmung von E-Modul und Querszahl aus dem Zugversuch .....	195
7.5	Beugungsprofile in komplexer Fourierreihendarstellung.....	197
7.6	Warren-Averbach Methode mit komplexen Fourierkoeffizienten .....	204
7.7	Gitterdehnung der ersten 10 Reflexe im Zugversuch an nc-Pd .....	207
7.8	Profilbreite der ersten 10 Reflexe im Zugversuch an nc-Pd .....	212
	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>217</b>



---

## Kurzfassung

Plastische Verformung von Metallen basiert meistens auf Versetzungsaktivität. Die Festigkeit eines Einkristalls sowie eines Polykristalls hängen dann in weiten Grenzen von den diversen Hindernisarten ab, welche eine Versetzungsbewegung hemmen. Metallgefüge erreichen bei verminderter Korngröße höhere Festigkeit. Mit der Kornfeinung steigt der Korngrenzgehalt in einem gegebenen Volumen. Den begleitenden Festigkeitszuwachs erklärt das Hall-Petch-Modell mit einem häufigeren Versetzungsaufstau vor Korngrenzen. Wie diese Festigkeitssteigerung auf atomarer Ebene tatsächlich zustandekommt, ist nicht immer mit dem Modell des Versetzungsaufstaus zu erklären, denn die Festigkeitszunahme besteht bis hinab zu Korngrößen von 10 nm, und es gilt als gesichert, dass Körner unter 50 nm keine oder nur sehr wenige Versetzungen in ihrem Inneren gespeichert halten. Die Plastizität der mit Korngrößen unter 100 nm als nanokristallin bezeichneten Metallgefüge ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt, da ein komplexes Zusammenspiel des Korninneren mit den Korngrenzen vorliegt. In Simulationen und Experimenten wurden diverse verformungsrelevante Mechanismen an nanokristallinen Metallen beobachtet, wie die Emission von Partialversetzungen aus Korngrenzen, Zwillingsbildung, Migration freien Volumens in der Korngrenze, Kornrotation mit Korngrenzgleiten, etc. Es stellt sich die Frage, durch welche mikrostrukturellen Merkmale die einzelnen Mechanismen jeweils begünstigt werden, und wie eventuell mehrere Mechanismen zusammenwirken. Korngrenzplastizität basiert eventuell auf transienten Defektstrukturen in der Korngrenze. Auch verformungsinduzierte Gitterverzerrungen im Korninneren nanokristalliner Metalle haben bekanntermaßen einen teilweise transienten oder reversiblen Charakter. Zur experimentellen Untersuchung eignen sich daher in situ Methoden.

In dieser Arbeit wurden Zugversuche an substratbasierten Palladiumschichten durchgeführt, begleitet von röntgenographischer in situ Messung der kristallographischen Gitterdehnung und Mikroverzerrung. Der Probenaufbau als dünne Schicht dient der Durchstrahlbarkeit und erlaubt die Herstellung mittels Kathodenzerstäubung — einem physikalischen Abscheideverfahren, das reine und porenfreie nanokristalline Gefüge liefert, hier mit einer mittleren Korngröße von 30 nm. Der Gitterdehnungsverlauf bei fortschreitender Probenbelastung zeigt einen allmählichen Übergang von elastischem zu vollplastischem Verhalten. Der Verlauf der Beugungsprofilbreite zeigt eine zunehmende Mikroverzerrung, die bei Entlastung reversibel ist. Während der Belastung fehlt eine Signatur von Versetzungen im Kristallinneren. Die Indizien deuten auf Versetzungen, welche die Körner schlagartig durchqueren. Die vorangehende Nukleation solcher extrinsischen Versetzungen in den Korngrenzen bedingt offenbar eine Inhomogenisierung des Kontaktes zwischen den Körnern. Wahrscheinlich führt dies zu der unter Last röntgenographisch beobachteten Mikroverzerrungszunahme. Umgekehrt können in einem lastfreien Gefüge die Kerne der extrinsischen Korngrenzversetzungen aufspreizen, was die Verzerrungen mindert, welche in die Körner ragen. Dementsprechend zeigen wärmebehandelte Proben eine verminderte Beugungsprofilbreite. Je stärker die Korngrenzen konsolidiert sind, desto geringer die Neigung zur Versetzungsnukleation. Tatsächlich entwickeln wärmebehandelte Proben mit ihren stärker konsolidierten Korngrenzen geringere plastische Verformungsanteile.

---

## Abstract

The plastic deformation of metals is mostly based on dislocation activity. The strength of a single crystal or a polycrystalline microstructure may be modified to a broad extent by various types of obstacles retarding the movement of dislocations. Metallic microstructures reach higher levels of strength at smaller grain sizes. Refining the grain size raises the amount of grain boundaries in a given volume. According to the Hall-Petch model the enhanced flow stress can be attributed to enhanced prevalence of dislocation pile-ups in front of the grain boundaries. The true structural origin of this strengthening effect may however not invariably be ascribed to the dislocation pile-up model, as the strengthening continuously prevails if the grain size is refined down to 10 nm, whereas it may be taken for granted that grains below a size limit of about 50 nm cannot retain any dislocations within their core regions. The plasticity of the so-called nanocrystalline metals, featuring a mean grain size below 100 nm, today still remains to be clarified, due to the complex interplay between the grain boundaries and the bulk of the grains. Simulations and experiments have revealed various particular mechanisms relevant to the deformation of nanocrystalline metals, such as the emission of partial dislocations from grain boundaries, twinning, grain boundary free volume migration, grain rotation with grain boundary sliding, and so on. This raises the question by which microstructural attribute each respective mechanism is promoted and to which extent several mechanisms may mutually interact. Grain boundary plasticity is possibly based on transient crystallographic defect structures within the boundary region. Similarly, the microstrain arising inside the grains during deformation of a nanocrystalline metal is known to be partially of transient or reversible nature. Experimental investigations thus demand for in situ capabilities.

The current work reports on tensile tests of substrate-based, nanocrystalline Palladium thin-films, accompanied by in situ X-ray measurement of the crystallographic lattice strain and microstrain. The choice of a thin-film geometry facilitates X-ray penetrability and permits the specimen to be manufactured by means of sputter deposition — a physical deposition method capable of yielding nanocrystalline structures with high purity and low porosity. The current films have a mean grain size of 30 nm. The lattice strain evolution plotted vs. the total tensile strain shows a smoothed-out transition from elastic to fully plastic behaviour. The behaviour of the diffraction profile width indicates rising microstrain, which is reversible upon load removal. There is no evident diffraction signature from dislocations inside the grains. It is most plausible that dislocations are crossing the grains abruptly. The preceding nucleation of these extrinsic dislocations in the grain boundaries obviously causes some inhomogenization of the contact among the grains. This may induce the gain of microstrain under applied load as observed by X-ray diffraction. Conversely, in the unstressed state, the extrinsic grain boundary dislocations may spread their cores, thus lowering the distortions which extend into the grain interior. Accordingly, annealed specimen exhibit a reduced diffraction profile width. Grain boundaries in a more strongly consolidated condition are less disposed to nucleate dislocations. Indeed, annealed specimen presumably featuring a state of advanced grain boundary consolidation, do exhibit smaller shares of plasticity upon deformation.

---

# 1 EINFÜHRUNG UND LITERATURÜBERBLICK

## 1.1 Verformungsmechanismen nanokristalliner Metalle

Die Plastizität von Metallen wird gewöhnlich durch Versetzungen getragen. Die Versetzungsaktivität kann durch verschiedene Hindernisarten gehemmt werden, so dass sich die Festigkeit eines Gefüges auf entsprechend vielfältige Weise steigern lässt, etwa durch Mischkristallhärtung, Kaltverfestigung, Kornfeinung oder Teilchenhärtung, wie im Buch von Rösler zusammengefasst (Rösler, 2008 S. 198 ff.). Der metallische Vielkristall erreicht offenbar aufgrund seiner Korngrenzen eine höhere Fließspannung als der entsprechende Einkristall, diskutiert z.B. im Buch von Cottrell unter Bezugnahme auf Theorie und Experiment sowie auf die grundlegenden Arbeiten der vorangegangenen Jahrzehnte u.a. die von Heyn, Masing, Taylor und Sachs (Cottrell, 1958 S. 116 ff.). Kornfeinung wirkt wegen des volumenbezogen höheren Korngrenzgehaltes hemmend auf die Plastizität. Das Hall-Petch-Modell beschreibt, wie sich Versetzungen, die hintereinander in einer gemeinsamen Gleitebene auf die Korngrenze zulaufen, vor der Korngrenze aufstauen. Gemäß diesem Modell ist die Festigkeitssteigerung bei abnehmendem Korndurchmesser  $d$  proportional zu  $1/\sqrt{d}$ , eine kurze Diskussion zum Hall-Petch-Modell findet sich im Buch von Rösler (Rösler, 2008 S. 200 ff.). Steigende Festigkeit zeigt sich bei Kornfeinung im Korngrößenregime oberhalb  $100\ \mu\text{m}$ , und ebenso fortgesetzt bei Kornverfeinerung in den feinkörnigen und den ultrafeinkörnigen Bereich (Korngrößen einige  $10\ \mu\text{m}$  bzw. einige  $\mu\text{m}$ ). Auch Kornverfeinerung innerhalb des nanokristallinen Größenbereichs (mittlere Korngröße unterhalb  $100\ \text{nm}$ ) ergibt eine weitere Festigkeitssteigerung, die sich bis hinab zu etwa  $10\ \text{nm}$  fortsetzt. Problematisch wird hierbei das Modell des Versetzungsaufbaus vor Korngrenzen, denn in Nanokristalliten sind, wenn überhaupt, nur sehr wenige Versetzungen enthalten. Selbst bei einer (für nicht-nanokristalline Metalle) sehr hohen Versetzungsdichte von  $10^{15}\ \text{1/cm}^2$  (Macherauch, 1985) enthält ein Korn mit  $30\ \text{nm}$  Durchmesser, statistisch gesehen, nur noch ein bis zwei Versetzungen. Geht man davon aus, dass die Versetzungen nur als Ringe innerhalb der Körner auftreten (also keine Versetzungslinien zwischen den Kornoberflächen verlaufen), ist das Auftreten solcher Versetzungsringe unterhalb einer kritischen Korngröße unmöglich, weil die entsprechende Krümmung der Versetzungslinie Spannungen erfordert, welche die theoretische Schubfestigkeit überschreiten würden (Zhu, 2005) (Arzt, 1998). Vor dem Hintergrund, dass Nanokristallite kaum Versetzungen enthalten können, stellt sich die Frage, wie es hier zu dem Festigkeitsanstieg bei Kornfeinung kommt. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Festigkeitszunahme und Kornfeinung gemäß dem Hall-Petch-Modell kann formal für jedes beliebige Korngrößenregime berechnet werden. Die meisten Metalle liefern innerhalb eines breiten Korngrößenpektrums einen konstanten, materialspezifischen Wert dieses Proportionalitätsfaktors. Jedoch ändert sich beim Eintritt in das nanokristalline Regime der bis dahin konstante Wert des Hall-Petch-Faktors, wie im Buch von Chen, Ma und Hemker gezeigt (Chen, 2006 S. 514). Daran ist zu erkennen,

dass die im nanokristallinen Regime vorgefundene Festigkeitssteigerung auf einem spezifischen Mechanismus beruht, den es aufzuklären gilt (Kumar, 2003 S. 5744).

Nicht nur die Wechselwirkung mit der Korngrenze hemmt die versetzungsgetragene Plastizität, sondern auch die geringe Versetzungsanzahl im Kristallit bei Unterschreiten einer gewissen Korngröße. In einem Nanokristall ist die Wahrscheinlichkeit gering, dass Versetzungen auf ausreichend vielen verschiedenen orientierten Gleitebenen vorhanden sind, um jede beliebige Formänderung durch Versetzungsbewegung akkommodieren zu können. Erforderlich wären hierzu 5 unterschiedlich orientierte Gleitsysteme (Taylor, 1938) (Bunge, 1970). Selbst wenn 5 Gleitsysteme aktiv sind, kann eine beliebige Verformung des Kristallits nur erreicht werden, wenn eine Vielzahl von Versetzungen aktiv ist. Erst durch die statistische Überlagerung zahlreicher Versetzungsbewegungen wird eine makroskopisch glatte Verformung erzielt.

Nanokristalline Metalle haben nicht nur eine erhöhte Festigkeit gegenüber ihren grobkristallinen Pendanten, sondern zeigen ein grundsätzlich anderes Verformungsverhalten, das sich durch einen allmählichen Übergang von der elastischen zur plastischen Verformung auszeichnet — ohne einen ausgeprägten Fließpunkt aufzuweisen (Sanders, 1997). Während fortschreitender Deformation nanokristalliner Materialien ist es offenbar typisch, dass in einigen Gefügebereichen bereits plastische Prozesse ablaufen, und gleichzeitig die globale Gitterdehnung weiter ansteigt. Um die Inhomogenität der plastischen Prozesse zu verdeutlichen, wurde der Begriff „Mikroplastizität“ eingeführt (Saada, 2011).

Scherprozesse, welche die Verformung eines Festkörpers akkommodieren, können u.a. durch Zwillingsbildung realisiert werden (Macherauch, 1985 S. 20). Versetzungsgleiten und Zwillingsbildung können konkurrierend aber auch kumulativ zur Plastizität beitragen (Weissmüller, 2005). Metalle mit hdp Kristallstruktur, wie Zink oder Magnesium, neigen aufgrund der geringen Zahl aktivierbarer Gleitsysteme zu verformungsinduzierter Zwillingsbildung (Schmid, 1935 S. 317) (Rösler, 2008 S. 224). Auch kfz Metalle können bei der Verformung Zwillinge bilden unter der notwendigen (aber nicht hinreichenden) Bedingung, dass das betreffende Material eine geringe Stapelfehlerenergie und entsprechend niedrige Verzwillingungsspannung aufweist (Venables, 1961). Nanokristallines Kupfer bildet ein hohes Maß verformungsinduzierter Zwillinge (Dao, 2006) (Lu, 2009-Januar). Nanokristallinität erschwert die Versetzungsplastizität derart, dass sogar Verformungszwillinge in nanokristallinem kfz Al auftreten, obwohl Al in grobkristalliner Form aufgrund seiner niedrigen Stapelfehlerenergie normalerweise keine Verformungszwillinge ausbildet (Chen, 2003). Bei der Verformung stark texturierter Pd-Schichtproben, die mittels Elektrodeposition hergestellt waren, wurde Verzwillingung beobachtet, sie erwies sich aber in derselben Arbeit als wenig maßgeblich für die Verformung isotroper Pd-Schichten, die mittels Kathodenzerstäubung hergestellt waren (Wang, 2012). Zwillingsbildung wurde auch in anderen Verformungsexperimenten an nanokristallinem Pd nachgewiesen (Rösner, 2010), jedoch führen offenbar nicht direkte Umklappprozesse, sondern Partialversetzungsaktivität zur Ausbildung lamellenartiger Mehrfachzwillingsstrukturen (Rösner, 2004), manchmal auch als „Microtwins“ bezeichnet (Barrett, 1966). In den vorgenannten Untersuchungen konnte Zwillingsbildung nicht als alleiniger maßgeblicher Mecha-

## 1.1 Verformungsmechanismen nanokristalliner Metalle

---

nismus für die Raumtemperaturplastizität nanokristallinen Palladiums nachgewiesen werden, wie Weissmüller erläutert (Weissmüller, 2005).

Aufgrund des hohen Volumenanteils von korngrenznahem Material in einem nanokristallinen Gefüge ist es denkbar, dass Atomdiffusion entlang der Korngrenzen eine Rolle bei der Verformung spielt (Schaefer, 1995). Für nanokristalline Gefüge wurden diffusionsbasierte Kriechmechanismen in Kombination mit Korngrenzgleiten diskutiert (Wei, 2007). Diffusion ist ein statistischer Prozess, dessen Ablaufwahrscheinlichkeit sich proportional zur Temperatur und invers proportional zur Dehnrates verhält. Das für nanokristallines Material typischerweise gefundene Aktivierungsvolumen von einigen zehn  $b^3$  (Kubik-Burgersvektoren) liegt näher an dem für diffusionskontrollierte Mechanismen typischen Maß von einigen  $b^3$  als an dem für Versetzungsplastizität typischen Maß von einigen hundert  $b^3$  (Asaro, 2005). Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass Kriechen wahrscheinlich kein relevanter Mechanismus für die Raumtemperaturverformung nanokristallinen Palladiums bei mittleren bis hohen Dehnrates ist (Nieman, 1990). Weertman erläutert, dass in nanokristallinem Pd bzw. Cu bei Raumtemperatur die Diffusionsrate entlang der Korngrenzen (darauf basiert das sogenannte „Coble-Kriechen“) keine ausreichend intensive Kriechplastizität ermöglichen, um damit die Probenverformung zu akkommodieren (Weertman, 1993).

Bedingt durch den hohen Anteil korngrenznaher Atome, liegt es nahe, die Eigenschaften der Korngrenzen nanokristalliner Metalle zu untersuchen. Es gibt jedoch keine Möglichkeit, die Korngrenzstrukturen im Inneren des Gefüges während der Verformung ortsaufgelöst zu beobachten. Mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) wurden Pd-Proben während eines Zugversuchs beobachtet, und es fanden sich einzelne verformungsinduzierte Zwillinge und Versetzungsaktivität (Rösner, 2010). Für hochauflösende HRTEM-Untersuchungen darf die Metallschicht nicht dicker als wenige 10 nm sein, daher bieten TEM-Proben den Kristalliten nicht dieselben mechanischen Randbedingungen wie ein Vollmaterial.

Ein historisches Modell postulierte aufgrund von XAFS-Untersuchungen, dass nanokristalline Gefüge eine amorphe Struktur nahe den Korngrenzen ausbilden, und dass diese Schicht mehrere Atomlagen dick sei (Gleiter, 1989). Für die postulierte amorphe Phase wurden abweichende mechanische Eigenschaften gegenüber dem kristallinen Material angenommen. Mit dem Modell einer amorphen Phase, die sich wie eine Hülle um die korninneren Bereiche legt, lassen sich die beobachteten mechanischen Eigenschaften nanokristalliner Gefüge in ein einfaches mikromechanisches Modell fassen, ohne die atomare Struktur der Korngrenze exakt beschreiben zu müssen. Allerdings widerlegten experimentelle Befunde das Vorhandensein amorpher Korngrenzschichten in nanokristallinen Metallen (Fitzsimmons, 1991) (Stern, 1995) (Boscherini, 1998) (Zhao, 1999). Diese Experimente deuten auch darauf hin, dass die Korngrenzen nanokristalliner Materialien keine größere Dicke haben als die Korngrenzen grobkristalliner Gefüge.

Die Eigenschaften der Korngrenzen hängen stark vom Herstellungsprozess ab, wie Murty in einem Review erläutert (Murty, 2003). Nanokristalline Schichten aus physikalischen Abscheidungsverfahren haben unmittelbar nach der Herstellung Korngrenzen mit großem thermodynamischem Ungleichgewicht, erklärbar mit den niedrigen

Prozesstemperaturen dieser Herstellungsverfahren. Im Ungleichgewichtszustand sind die Grenzflächenatome nicht in der energieärmsten Anordnung konsolidiert (Valiev, 1986). Ein solcher Korngrenzzustand fördert atomare Umordnungsprozesse zur Konsolidierung und Absenkung der inneren Energie. Der Ungleichgewichts-Zustand kann meistens schon bei Raumtemperatur oder mäßiger Wärmebehandlung deutlich relaxieren (Tschöpe, 1992) (Tschöpe, 1993) (Sanders, 1993) (Moelle, 1995) (Eastman, 1995) (Weissmüller, 1995) (Gärtner, 1996) (Otto, 2000) (Qian, 2002) (Klemm, 2002). Untersuchungen haben gezeigt, dass das Kornwachstum stets erst nach dem Abbau der Mikroverzerrung beginnt (Natter, 2000) (Lu, 2001) (Ames, 2008) (Pantleon, 2010). Offenbar werden durch thermisch aktivierte Relaxationsprozesse der Korngrenzen die Mikroverzerrung des Korninneren abgebaut und gleichzeitig die Voraussetzungen für Kornwachstum geschaffen (Tschöpe, 1993). Vermutlich konsolidieren die Korngrenzen eines frisch hergestellten nanokristallinen Gefüges dergestalt, dass der Kontakt zwischen den Körnern mechanisch homogener wird. Diese Annahme ist auch kompatibel zu dem experimentellen Befund, dass Mikroverzerrung, die sich während eines Zugversuchs aufbaut, unter gehaltener mechanischer Last wieder zurückgeht, wenn man die Versuchstemperatur erhöht (Zhao, 2007). Neben Wärmebehandlung beeinflussen auch mechanische Behandlung, wie Zyklieren (Rupert, 2012-Januar) oder HPT-Umformung (Julia Ivanissenko: noch nicht veröffentlichte Ergebnisse) den Zustand der Korngrenzen eines nanokristallinen Metallgefüges. Hierauf hat Hemker unter Bezugnahme auf die Messungen von Budrovic hingewiesen (Hemker, 2004).

Die für die Konsolidierung einer Korngrenze relevanten atomaren Umordnungsprozesse, auch „atomic shuffling“ genannt, sind nur mit sehr kurzreichweitigem Massetransport verbunden (Kumar, 2003). Stattzufinden scheint weniger eine Verdichtung der Korngrenze — etwa durch diffusive Emission freien Volumens in das Korninnere — als vielmehr eine atomare Kontakthomogenisierung aneinandergrenzender Kristallite. Experimente zur Koaleszenz flüssigkeitsdispersierter, nanokristalliner Goldpartikel zeigen, dass nach erster Kontaktbildung zwischen den Partikeln ein Stadium der Energieminimierung der Kontaktflächen auftritt, und erst danach Kornwachstum beginnt (Ingham, 2011). Aufgrund der lösungsmittelbasierten Herstellungsmethode ist das von Ingham untersuchte Material allerdings nur sehr begrenzt mit einem Gefüge vergleichbar, das mittels Kathodenzerstäubung abgeschieden wurde.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen (HRTEM) von Jang und Atzmon an nanokristallinem Eisen erbrachten direkte Evidenz für Konsolidierungsprozesse in Korngrenzen (Jang, 2003) (Jang, 2006). Die HRTEM-Bilder zeigen Korngrenzen, die sich nach geringfügiger Wärmebehandlung restrukturiert haben, so dass die Körner inniger miteinander verzahnt sind. Zu diesem Zweck lokalisiert sich ein Teil des in der Korngrenze verfügbaren freien Volumens in Form von intrinsischen Korngrenzversetzungen, zwischen denen Korngrenzabschnitte mit homogener und verzerrungsarmer Kontaktqualität entstehen.

Der Korngrenzzustand beeinflusst die plastische Verformbarkeit eines nanokristallinen Gefüges. Eine Wärmebehandlung nanokristalliner Eisenproben bei nur 80°C änderte in einer Untersuchung von Jang den Parameter „strain rate sensitivity“

## 1.1 Verformungsmechanismen nanokristalliner Metalle

---

signifikant, bei nahezu konstanter Korngröße (Jang, 2005). Der Parameter „strain rate sensitivity“ charakterisiert das Phänomen der thermischen Aktivierbarkeit plastischer Prozesse, siehe Abschnitt 2.3, S. 24. Schwache Wärmebehandlung von nanokristallinem Ni-W mit einer Korngröße unter 10 nm zeitigt einen signifikanten Einfluss auf die Festigkeit des Materials, was ebenfalls auf Korngrenzrelaxation zurückgeführt wurde (Rupert, 2012-Mai). Untersuchungen von Gianola haben gezeigt, dass es in nanokristallinem Aluminium zu Verschiebung der Korngrenzen und zu Kornwachstum kommen kann, wenn das Gefüge mechanisch belastet wird (Gianola, 2007 S. 82 ff.). Gianola folgert, dass Migration von Korngrenzen zum Spannungsabbau und damit zur Plastizität eines Gefüges beitragen kann.

Eine atomistische Simulation nanokristallinen Palladiums (Bachurin, 2012) legt nahe, dass bei der Probenverformung eine Migration freien Volumens über längere Abschnitte der Korngrenzen stattfindet und so direkt einen Beitrag zur makroskopischen Verformung leistet. Eine makroskopisch ins Gewicht fallende Korngrenzdehnung ist jedoch nur bei relativ dicken Korngrenzbereichen und sehr kleinen Körnern zu erwarten. Allgemein ist anzumerken dass das Verhalten atomistischer Simulationen stark von der Anfangsstruktur der Korngrenzatome und von der gewählten Potentialfunktion abhängt. Angesichts der an nanokristallinen Metallen experimentell nachgewiesenen, fast atomar scharfen Korngrenzen (Fitzsimmons, 1991) (Stern, 1995) (Boscherini, 1998) (Zhao, 1999) (Kumar, 2003 S. 5748), ist es eher unwahrscheinlich, dass ein großer Anteil der makroskopischen Verformung in den Korngrenzen selbst akkommodiert wird. Nichtsdestoweniger sind atomare Umordnungs- und Relaxationsprozesse in Korngrenzstrukturen möglich, die eine gewöhnliche Dicke aufweisen. Relevant eher die atomare Struktur im Kern der Korngrenze und die Verteilung des freien Volumens. Möglicherweise ist die Verschiebung freien Volumens in den Korngrenzen relevant für eine Emission von Versetzungen aus den Korngrenzen bei entsprechend hoher Spannung (Chen, 2006).

Atomistische Simulationen von Derlet (van Swygenhoven, 2002) (Derlet, 2003) deuten darauf hin, dass atomic shuffling, kombiniert mit spannungsgetriebener Migration freien Volumens, eine Vorstufe der Versetzungsemission aus Korngrenzen darstellen könnte. Dieser Nukleationsmechanismus würde auf indirekte Weise die Volumenplastizität fördern, wenn in den Körnern keine Versetzungen für Scherprozesse zur Verfügung stehen. Die Emission von Partialversetzungen aus den Korngrenzen wurde als Plastizitätsmechanismus für nanokristalline kfz Metalle vorgeschlagen (Asaro, 2003) (van Swygenhoven, 2004). Die in diesen Arbeiten zitierten Simulationen zeigen bei einachsiger Belastung die aufeinanderfolgende Nukleation zweier Partialversetzungen in einer Korngrenze, wobei die voreilende Partialversetzung das Kornvolumen durchquert, und die nacheilende Partialversetzung zunächst in der Korngrenze verbleibt, so dass der zwischen den Partialversetzungen aufgespannte Stapelfehler als flächiger Defekt im Korninneren liegt. Bald durchquert auch die nacheilende Partialversetzung das Korn, wonach sich keine Versetzung und kein Stapelfehler mehr im Korninneren befinden. Stapelfehler und Versetzungen können röntgenographisch nachgewiesen werden, indem die Beugungsreflexe kristallrichtungsspezifische Änderungen der Profilbreite und Profilposition zeigen. Gemäß dem Modell von

Versetzungen, welche die Körner schnell durchqueren (van Swygenhoven, 2004) wäre allerdings bei Röntgenbeugungs-Messungen keine Signatur der Versetzungen zu erwarten, weil diese nur sehr kurze Zeit innerhalb des Kornes existieren. Die röntgenographische Messung einer Versetzungs- oder Stapelfehlersignatur wird außerdem erschwert durch die überlagerte, ebenfalls reflexspezifische Wirkung der elastischen Anisotropie (Stephens, 1999) (Singh, 2001) (Brandstetter, 2008).

## 1.2 Fragestellung und Untersuchungsmethode

Von Budrovic wurde nachgewiesen, dass die Röntgenreflexe nanokristallinen Nickels bei mechanischer Belastung breiter werden und nach Entlastung zur ursprünglichen Reflexbreite zurückkehren (Budrovic, 2004); die mikrostrukturelle Ursache der Reflexverbreiterung bezeichnet Budrovic in ihrer Arbeit als offene Frage. In situ Röntgenbeugung während der Deformation nanokristalliner Metalle zeigte auch in anderen Untersuchungen eine mit der Last zunehmende Reflexverbreiterung, welche bei Entlastung teilweise oder vollständig reversibel war (Davydov, 2008). Obwohl klar ist, dass die Verbreiterung durch inhomogene Gitterdehnung hervorgerufen wird, erlauben die Röntgenprofile keine örtliche Auflösung der mikroskopischen Gitterdehnungen. Defekte, wie Stapelfehler oder Zwillinge, erzeugen röntgenographische Signaturen. Post mortem Untersuchungen deformierter nanokristalliner Metallproben sind wenig aussagekräftig, da der Verformungsmechanismus auf transienten Prozessen basieren kann. Aber auch die Röntgenmessungen von Budrovic konnten keine eindeutige Signatur solcher Defekte während der Deformation nachweisen. Wie Hemker hervorhebt (Hemker, 2004) ist es keinesfalls ausgeschlossen, dass Versetzungsprozesse während des Experiments von Budrovic aktiv waren, da eine Versetzung möglicherweise in kürzester Zeit ein Korn vollständig durchqueren kann. Röntgenographisch würde der kurze Moment nicht ins Gewicht fallen, während dessen das Korninnere die Versetzung enthält. Im Beugungsmuster wäre quasi ausschließlich der Zustand des Kornes vor und nach einer mutmaßlichen Versetzungsdurchquerung zu bemerken. Denkbar sind im Allgemeinen auch Verformungsmechanismen, die ohne Versetzungsaktivität auskommen, wie z.B. Diffusion kombiniert mit Korngrenzgleiten. Vor diesem Hintergrund bleibt zu klären, wie sich die Mikroplastizität in einem nanokristallinen Gefüge während fortschreitender Belastung entwickelt, und inwieweit die Korngrenzen aktiv die Verformung akkommodieren bzw. indirekt am Verformungsmechanismus beteiligt sind (Kumar, 2011).

In situ Untersuchungen im Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) sind nur eingeschränkt zielführend, denn die zur Probendünnung notwendige Präparation mit dem Ionenstrahl verändert durch ihren Energieeintrag wahrscheinlich die instabile Korngrenzstruktur eines nanokristallinen Metallgefüges, außerdem unterscheiden sich die mechanischen Randbedingungen in einer dünnen TEM Lamelle grundlegend von der Situation in einem Vollmaterial. Dagegen erlaubt Röntgenbeugung eine Untersuchung nanokristalliner Metallschichten in wie-hergestelltem Zustand. Beugungsmethoden sind örtlich mittelnnde Messverfahren, die keine örtliche Abbildung des Gefüges erlauben (Schwartz, 1977). Mit Röntgenbeugung ist zum einen die mittlere Gitterdeh-

## 1.2 Fragestellung und Untersuchungsmethode

---

nung im Messvolumen messbar (anhand der Beugungsprofil-Verschiebung), zum anderen die Mikroverzerrung der Körner (anhand der Beugungsprofil-Verbreiterung). Beugungsprofilverbreiterung ist ganz allgemein die Folge einer anwachsenden Mikroverzerrung des Beugungsgitters. Beispielsweise stören Verzerrungsfelder von Versetzungen das Kristallgitter, worauf die Beugungsprofile mit Verbreiterung reagieren. Je kürzerreichweitig die mikroskopischen Gitterweitenänderungen sind, desto mehr wandelt sich ihre Wirkung auf die Beugungsprofile von einer Profilverbreiterung hin zu einer bloßen Intensitätsminderung, ähnlich der Wirkung von Gitterfehlstellen. Fällt der Gradient der Gitterverzerrung schneller ab als ein kritisches Grenzmaß von etwa  $1/r^2$  ( $r$  ist der Abstand vom Zentrum des Defektes), so werden die Beugungsreflexe kaum noch verbreitert, sondern hauptsächlich geschwächt (Krivoglaz, 1969 S. 143), vergleichbar mit der Wirkung thermischer Gitterpunktschwingungen, deren Reflexabschwächung durch den Debye-Waller Faktor beschrieben wird (Als-Nielsen, 2001 S. 139). Punktweise, statische Kristallgitterstörungen können z.B. durch interstitielle Atome verursacht werden. Entsprechende röntgenographische Untersuchungen wurden beispielsweise an Ti-O Mischkristallen durchgeführt (Schoening, 1965a). Eine theoretische Arbeit von Stukowski untersucht Mikroverzerrungen chemisch reiner, nanokristalliner Metallgefüge hinsichtlich der Fragestellung, inwieweit die Gitterverzerrungen verbreiternd oder lediglich abschwächend auf die Beugungsprofile wirkt (Stukowski, 2009). Das untersuchte, virtuelle Gefüge wurde keiner mechanischen Last ausgesetzt. Die Untersuchung ergab, dass in den versetzungsfreien Kristalliten des äußerlich unbelasteten Gefüges eine Mikroverzerrung auftritt, deren Gitterdehnungen sich jeweils über größere Bereiche der Kristallite erstrecken. Stukowski erläutert, dass solche Mikroverzerrungen für die typischerweise beobachtete Beugungsprofilverbreiterung verantwortlich seien, dass aber die Ursache dieser Mikroverzerrungen nicht bekannt sei.

In der vorliegenden Arbeit wurde mittels Röntgenbeugung untersucht, ob korninnere Defektstrukturen während der plastischen Verformung nanokristalliner Gefüge nachweisbar sind, und außerdem, ob sich röntgenographische Indizien für korngrenznahe, plastizitätsrelevante Prozesse finden. Bei den verwendeten, etwa  $1\ \mu\text{m}$  dicken Schichtproben wäre eine Oxidschicht störend, weil sie die mechanischen Eigenschaften der Probe ändert. Um eine Oxidschicht zu vermeiden, sind Proben aus Edelmetall vorteilhaft. Die Untersuchung soll an einem kfz Metall erfolgen, dessen Korngröße bei Raumtemperatur stabil ist. Die kritische Temperatur für beginnendes Kornwachstum in frisch kathodenzerstäubten, nanokristallinen Schichten liegt bei Metallen wie Gold und Silber unterhalb der Raumtemperatur (wenn keine Verunreinigungen enthalten sind). Entsprechend dem höheren Schmelzpunkt von Pd liegt dessen kritische Temperatur höher, was eine Probenaufbewahrung ohne Stickstoffkühlung ermöglicht. In dieser Arbeit wurden auch wärmebehandelte Pd-Schichten untersucht, deren veränderte Korngrenzstruktur Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Gefüges hat.



## 2 GRUNDLAGEN DER KRISTALLMECHANIK

Um das elastische Verhalten eines Polykristalls zu modellieren, muss zunächst der Einkristall beschrieben werden. Anschließend ist der mechanische Kopplungscharakter der in einem Gefüge aneinandergrenzenden Kristallite zu berücksichtigen.

### 2.1 Elastizität des Einkristalls

Die Beschreibung der elastischen Eigenschaft eines allgemeinen Festkörpers kann gleichwertig in einer Steifigkeits- oder in einer Nachgiebigkeitsformulierung erfolgen. Die Elastizitäts-Eigenschaft ist durch einen Steifigkeits-Tensor oder einen Nachgiebigkeits-Tensor jeweils vierter Stufe darstellbar. Der Dehnungszustand und der Spannungszustand entsprechen jeweils Tensoren zweiter Stufe. Zu Beginn der mathematischen Beschreibung wird das Probenvolumen als ein kleines würfelförmiges Volumenelement definiert. Das allgemeine Hooke'sche Gesetz verknüpft den Spannungs- mit dem Dehnungszustand und lautet in Tensorschreibweise:

$$\underbrace{\sigma_{kl} = C_{klmn} \varepsilon_{mn}}_{\text{Steifigkeits-Tensorform}}, \quad \underbrace{\varepsilon_{kl} = S_{klmn} \sigma_{mn}}_{\text{Nachgiebigkeits-Tensorform}} \quad k, l, m, n \text{ jeweils } 1 \dots 3 \quad (2.1)$$

Wegen der am kleinen Volumenelement der Festigkeitslehre geforderten Nullsumme aller Drehmomente ist eine Symmetrie der Elemente des Spannungszustands gegeben, die unter den 81 Elementen des Tensors  $S_{klmn}$  nur maximal 36 unabhängige Werte zulässt. Außerdem sind dann in den Tensoren  $\varepsilon_{kl}$  sowie  $\sigma_{mn}$  von den jeweils 9 Elementen nur 6 unabhängig (Nye, 1985 S. 137). Betrachtet man nur die verbliebenen 36 bzw. 6 Freiheitsgrade, kommt zur Beschreibung des Problems auch eine Darstellung durch 36 Elemente in Form einer Matrix in Frage. Die Voigt'sche Matrixschreibweise des Hooke'schen Gesetzes lautet (Nye, 1985 S. 138):

$$\underbrace{\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j}_{\text{Steifigkeits-Matrixform}}, \quad \underbrace{\varepsilon_i = S_{ij} \sigma_j}_{\text{Nachgiebigkeits-Matrixform}} \quad i, j \text{ jeweils } 1 \dots 6 \quad (2.2)$$

$C_{ij}$  Steifigkeitsmatrix-Konstanten (engl. *elastic constants of stiffness*)

$S_{ij}$  Nachgiebigkeitsmatrix-Konstanten (engl. *elastic constants of compliance*)

Wegen einer physikalischen Bedingung aus der Bilanzierung elastisch gespeicherter Energie können in einem Festkörper maximal 21 der 36 Elemente unabhängig sein. Allgemein sind dem Volumenelement zunächst noch keine Materialeigenschaften eines Kristalls zugeordnet, dann enthält die Nachgiebigkeits- bzw. die Steifigkeitsmatrix die genannten 21 unabhängigen Elemente. Fordert man, dass das Material bei jeder beliebigen Orientierung einer sonst unveränderten einachsigen Zugspannungslast stets mit derselben elastischen Nachgiebigkeit reagiert, dann stellt man gleichbedeutend die Forderung nach einem elastisch isotropen Material. Im Buch von Nye ist beschrieben, wie sich hierdurch die Anzahl der unabhängigen elastischen Konstanten in der Voigt'schen Matrixschreibweise auf 2 reduziert.

Auf natürliche Weise ist die Anzahl der unabhängigen Matrixeinträge bei kristallinen Festkörpern reduziert und zwar abhängig vom Grad der Kristallsymmetrie. Bei der hochsymmetrischen kubischen Kristallstruktur verbleiben anstelle der 21 unabhängigen elastischen Konstanten des allgemeinen Festkörpers lediglich 3 unabhängige Konstanten, diese Einschränkung bedingt allerdings noch kein Vorliegen elastischer Isotropie. Im Besonderen können die Werte der drei elastischen Konstanten so ausgeprägt sein, dass ein Material kubischer Kristallstruktur quasi keinen Gebrauch macht von der strukturell möglichen elastischen Anisotropie und stattdessen ein isotropes Verhalten zeigt, so der Fall bei kurz Wolfram. Im allgemeinen kubischen Einkristall hängt der sich bei einachsiger Spannungsbelastung ausbildende Dehnungszustand jedoch davon ab, wie die Kristallstruktur des Probenkörpers relativ zur Lastachse orientiert ist. Die Nachgiebigkeitsmatrix-Einträge sind konventionsgemäß für einen kubischen Kristall gegeben, der so geschnitten ist, dass seine auf den (100)-Kristallebenen senkrecht stehenden Achsen [100] koinzident sind mit dem kartesischen Achsenkreuz des Lastspannungszustandes (Schmid, 1935 S. 19).

Zur Messung der Elastizität wird üblicherweise eine einachsige Spannungslast aufgebracht (Zug/Druck oder Torsion). Ist die jeweilige Lastachse koinzident mit der Normalenrichtung einer (100)-Kristallebene der kubischen Kristallstruktur im Probenkörper (oft wird eine zylindrische Probenform gewählt), spricht man von einem „(100)-geschnittenen“ Kristall, manche Literaturangaben verwenden auch die Schreibweise „[100]-geschnittener“ Kristall. Der Unterschied zwischen den Koordinatentripeln in runden bzw. eckigen Klammern besteht in den Bezugsachsen der Koordinaten: In eckigen Klammern notierte Koordinaten beschreiben einen Vektor mit Bezugnahme auf die Basisvektoren der kristallographischen Elementarzelle, dagegen beschreiben in runden Klammern notierte Koordinaten einen Vektor unter Bezugnahme auf die Basisvektoren der reziproken Elementarzelle, wie in Abschnitt 3.2 erläutert. Die elastische Reaktion des Einkristalls gegenüber einer einachsigen Lastspannung ist nur dann einfach zu beschreiben, wenn eine Kristallebenen-Normale exakt entlang der Lastachse orientiert ist. Die Orientierung des Kristalls relativ zur Lastachse ist daher am treffendsten mittels der Miller-Indizes jener Kristallebenen-Normalen zu beschreiben, also mit Indizes in runden Klammern. Die auf die reziproke Elementarzelle bezogenen Miller-Indizes ( $hkl$ ) einer Ebenenschar-Normalen sind im allgemeinen werteverchieden von den Indizes  $[uvw]$ , welche dieselbe Richtung im Kristall unter Bezugnahme auf die Achsen der Ortsraum-Elementarzelle beschreiben. Nur bei kubischer Kristallsymmetrie sind die Miller-Indizes ( $hkl$ ) einer Kristallebenen-Normalenrichtung zahlenwertgleich mit den Indizes  $[uvw]$  derselben Raumachse (Hammond, 1997 S. 81). Deshalb ist es bei kubischer Symmetrie scheinbar einerlei, welche Klammerschreibweise gewählt wird.

Die Elastizitätseigenschaft eines (100)-geschnittenen zylindrischen Probenkörpers aus kubischem Kristallmaterial gegenüber einer Spannungslast wird durch eine Nachgiebigkeitsmatrix beschrieben, deren Komponenten definitionsgemäß als  $S_{11}, S_{12}, S_{44}$  bezeichnet werden. Die entsprechenden Komponenten der Steifigkeitsmatrix lauten  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ .

## 2.1 Elastizität des Einkristalls

---

Die Umrechnung zwischen den Komponenten lautet bei kubischer Kristallsymmetrie:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}, & C_{12} &= \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}, & C_{44} &= \frac{1}{S_{44}} \\ S_{11} &= \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}, & S_{12} &= \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}, & S_{44} &= \frac{1}{C_{44}} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Unter der gegebenen Spannungslast ist die Dehnungsantwort eines Einkristalls unterschiedlich, je nachdem wie die Kristallstruktur innerhalb des Probenvolumens orientiert ist. Für eine anders als (100)-geschnittene Kristallprobe nehmen die elastischen Konstanten der Nachgiebigkeitsmatrix entsprechend andere Werte an, gekennzeichnet durch einen Apostroph am Variablennamen:  $S'_{11}, S'_{12}, S'_{44}$ .

Die Elastizitätseigenschaft eines isotropen Materials kann auch mittels der im Ingenieurwesen üblichen Größen beschrieben werden, diese sind der E-Modul  $E$ , der Schubmodul  $G$  und die Poissonzahl  $\nu$ . Der reziproke E-Modul  $1/E$  ist die elastische Nachgiebigkeit einer zylindrischen Probe gegenüber einer Zugspannung entlang der Zylinderachse (z.B. als „1“-Achse definiert). Experimentell ist eine einachsige Zugspannung am Probenkörper leicht zu realisieren. Der reziproke Schubmodul  $1/G$  ist die elastische Nachgiebigkeit gegenüber einem Torsionsmoment um die Zylinderachse, welches Schubspannungen in der Querebene zur Torsionsachse bewirkt. Der Schubmodul wird experimentell nicht durch Aufbringen einer direkten Schublast sondern durch eine Torsionslast angesprochen. Der Grund, weshalb nicht direkt eine würfelförmige Probe mit einem gegenläufigen Kräftepaar auf Scherung beansprucht wird, liegt darin, dass ein einfaches Schubkräftepaar ein Drehmoment erzeugt, zu dessen Ausgleich ein zweites Kräftepaar notwendig wäre. Beim Torsionsversuch entstehen im Zylinderquerschnitt die gewünschten Schubspannungen in jedem der infinitesimal kleinen Volumenelemente, die einen radialen Abstand von der Torsionsachse aufweisen, außerdem ist der gegenseitige Momentenausgleich aller Schubspannungen im Torsionsversuch gewährleistet. Zu beachten ist, dass der Torsions-Lastfall zwar für Schubspannungen im Probenquerschnitt sorgt, dabei aber innerhalb der Querebene implizit eine Mittelung über die verschiedenen möglichen Orientierungen der Schubspannung relativ zur Kristallstruktur erfolgt. In diesem Lastfall wird also nicht differenziert, wie die Schubspannungsnachgiebigkeit des Materials mit dem Azimut innerhalb der Querebene variiert, obwohl sie das bei Einkristallen in den allermeisten Kristallebenen tut. Die Poissonzahl  $\nu$  schließlich ist definiert als Quotient, bestehend aus der Dehnung, die entlang einer beliebigen Richtung innerhalb der zur Lastachse quer stehenden Ebene verläuft, bezogen auf die Dehnung entlang der Zylinderachse. Augenfällig ist die implizite Voraussetzung, dass die Dehnung entlang jeder beliebigen Richtung innerhalb der Querebene gleich sei, was aber in einem Kristall nur in einigen Kristallebenen zutrifft. Um eine einzige Nenn-Poissonzahl zu schaffen, werden alle unterschiedlichen Dehnungen in der Kristallebene quer zur Lastachse gemittelt, und dieser Mittelwert wird auf die Dehnung in Lastrichtung bezogen. Man geht bei der ingenieurmäßigen Definition der Kenngrößen  $E$ ,  $G$ , und  $\nu$  von einem isotropen Materialverhalten aus, nur dann gilt der Zusammenhang  $G = E/(2 \cdot (1 + \nu))$  wie im Buch von Nye gezeigt (Nye, 1985 S. 143). Außerdem sind in

isotropem Material die Dehnungen entlang aller Querrichtungen zur Lastspannungsachse identisch, und in allen Querrichtungen herrscht dieselbe Schubspannungsnachgiebigkeit. Beides ist bei einer Einkristall-Probe im Allgemeinen nicht der Fall. Daher sind für Einkristall-Proben die Definitionen von Schubmodul und Querszahl zu erweitern, indem jeweils eine kristallographische Querrichtung angegeben wird, entlang derer ein Schubmodul bzw. eine Querszahl des Einkristalls betrachtet wird. Folgende Größen werden für Einkristall-Proben eingeführt (Grimvall, 1999 S. 36 ff.).

- Der Einkristall-E-Modul  $E_{(hkl)}$ . Mittels der Miller-Indizes  $(hkl)$  wird die Kristallebenen-Normale angegeben, entlang derer die Zugspannungsachse orientiert ist.
- Der Einkristall-Schubmodul  $G_{(hkl)[uvw]}$ . Mittels der Miller-Indizes  $(hkl)$  wird die Kristallebenen-Normale angegeben, innerhalb derer das Schubspannungspaar liegt. Zweitens wird mittels der Indizes  $[uvw]$  diejenige Kristallrichtung angegeben, entlang derer die betrachtete Scherung verläuft.
- Die Einkristall-Poissonzahl  $\nu_{(hkl)[uvw]}$ . Mittels der Miller-Indizes  $(hkl)$  wird die Kristallebenen-Normale angegeben, entlang derer die Zugspannungsachse orientiert sind. Zweitens wird mittels der Indizes  $[uvw]$  diejenige Kristallrichtung angegeben, entlang derer die betrachtete Querdehnung verläuft.

Diese für den Einkristall definierten, nicht über verschiedene Querrichtungen gemittelten Größen sind im Buch vom Grimvall als Funktionen der elastischen Konstanten des (100)-geschnittenen kubischen Kristalls  $S_{11}, S_{12}, S_{44}$  gegeben, außerdem als Funktionen der elastischen Konstanten eines allgemein geschnittenen kubischen Kristalls  $S'_{11}, S'_{12}, S'_{44}$ , der Richtungscosinus zwischen Lastachse und Kristallachsen sowie der Richtungscosinus zwischen betrachteter Last-Querrichtung und Kristallachsen. Im Folgenden werden Größen definiert, bei denen die Last-Querrichtung nicht kristallographisch spezifiziert ist.

Der Torsionslastfall erlaubt keine Messung eines einzelnen Einkristall-Schubmoduls  $G_{(hkl)[uvw]}$ , sondern lediglich eine Messung desjenigen Schubmoduls, der sich als Mittelwert über alle quer zu Torsionsachse laufenden Scherrichtungen  $[uvw]$  des Kristalls ergibt. Als Bezeichnung für den so gemittelten Schubmodul wird  $G_{hkl}$  gewählt. Für die Größe  $E_{(hkl)}$ , die nicht über Querrichtungen zu mitteln ist, wird passend zu  $\nu_{hkl}$  und  $G_{hkl}$  ebenfalls eine Schreibweise ohne Klammern gewählt, und zwar  $E_{hkl}$ . Um eine Poissonzahl zu definieren, die analog zu den Größen  $E_{hkl}$  und  $\nu_{hkl}$  lediglich von der kristallographischen Ebenen-Normale abhängt, entlang derer eine Spannungslast anliegt, wird eine über alle Querrichtungen  $[uvw]$  gemittelte Poissonzahl  $\nu_{hkl}$  eingeführt. Der Verzicht auf die Klammern erfolgt in dieser Arbeit, wie meistens in der Literatur, um eine möglichst einfache Schreibweise zu erhalten. Nachfolgend sind die über vorhandene Querrichtungen gemittelten Größen  $E_{hkl}$ ,  $G_{hkl}$  und  $\nu_{hkl}$  kubischer Kristalle gegeben als Funktionen der elastischen Konstanten  $S_{11}, S_{12}, S_{44}$  und der Richtungscosinus zwischen Lastachse und Kristallachsen (durch die Mittelung entfällt die explizite Abhängigkeit von den Richtungscosinus zwischen einer Last-Querachse und den Kristallachsen):

## 2.1 Elastizität des Einkristalls

$$\frac{1}{E_{hkl}} \triangleq S'_{11} \quad (\text{Schmid, 1935 S. 23}) \quad (2.4)$$

Im Buch von Schmid ist  $S'_{33}$  statt  $S'_{11}$  notiert. Dies hängt von der Definition ab, ob die Lastachse des Proben-Koordinatensystems die „3“-Achse oder die „1“-Achse sein soll. Die neuere Literatur enthält häufiger die hier gezeigte Notation (Nye, 1985 S. 143).

$$\nu_{hkl} \triangleq -\frac{\frac{1}{2}(S'_{12} + S'_{13})}{S'_{11}} \quad (\text{Tromans, 2011 S. 467}) \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{G_{hkl}} \triangleq \frac{1}{2}(S'_{44} + S'_{55}) \quad (\text{Schmid, 1935 S. 23}) \quad (2.6)$$

Der Matrix-Kalkulus bildet nicht die Transformationseigenschaften eines Tensors vierter Stufe bei Bezugsbasisrotation ab. Die Koordinatentransformation der  $S_{11}, S_{12}, S_{44}$  eines (100)-geschnittenen Kristalls zu den  $S'_{11}, S'_{12}, S'_{44}$  eines anders geschnittenen Kristalls kann nur nach vorheriger Rücktransformation in die Tensorschreibweise erfolgen, nicht aber direkt in der Voigt'schen Matrixnotation. Die mathematischen Operationen sind sehr umfangreich und die Literatur nennt folgende Transformationsergebnisse (Schmid, 1935 S. 23):

$$\frac{1}{E_{hkl}} = S'_{11} = S_{11} - (\gamma_1^2 \gamma_2^2 + \gamma_1^2 \gamma_3^2 + \gamma_2^2 \gamma_3^2) \cdot (2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) \quad (2.7)$$

mit den Richtungscosinus zwischen der Lastspannungsachse und jeder der drei Achsen der kubischen Elementarzelle

$$\gamma_1 = \cos((hkl), [100]), \quad \gamma_2 = \cos((hkl), [010]), \quad \gamma_3 = \cos((hkl), [001])$$

Der in Gl.(2.7) enthaltene Term der Richtungscosinus wird *Orientierungsfaktor der kubischen Kristallstruktur* genannt. Bei entsprechend geschnittenen Kristallen lässt sich  $\Gamma_{hkl}$  auch durch die Miller'schen Indizes der Kristallorientierung relativ zur Lastachse ausdrücken:

$$\Gamma_{hkl} \triangleq \gamma_1^2 \gamma_2^2 + \gamma_1^2 \gamma_3^2 + \gamma_2^2 \gamma_3^2 = \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (2.8)$$

Verwendet man den Variablennamen  $\Gamma_{hkl}$  und außerdem die Kurzschreibweise

$$S_0 = S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44} \quad (2.9)$$

wird aus Gl.(2.7):

$$\frac{1}{E_{hkl}} = S_{11} - \Gamma_{hkl} \cdot (2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) \xrightarrow{\text{Kurzform}} S_{11} - \Gamma_{hkl} \cdot 2S_0 \quad (2.10)$$

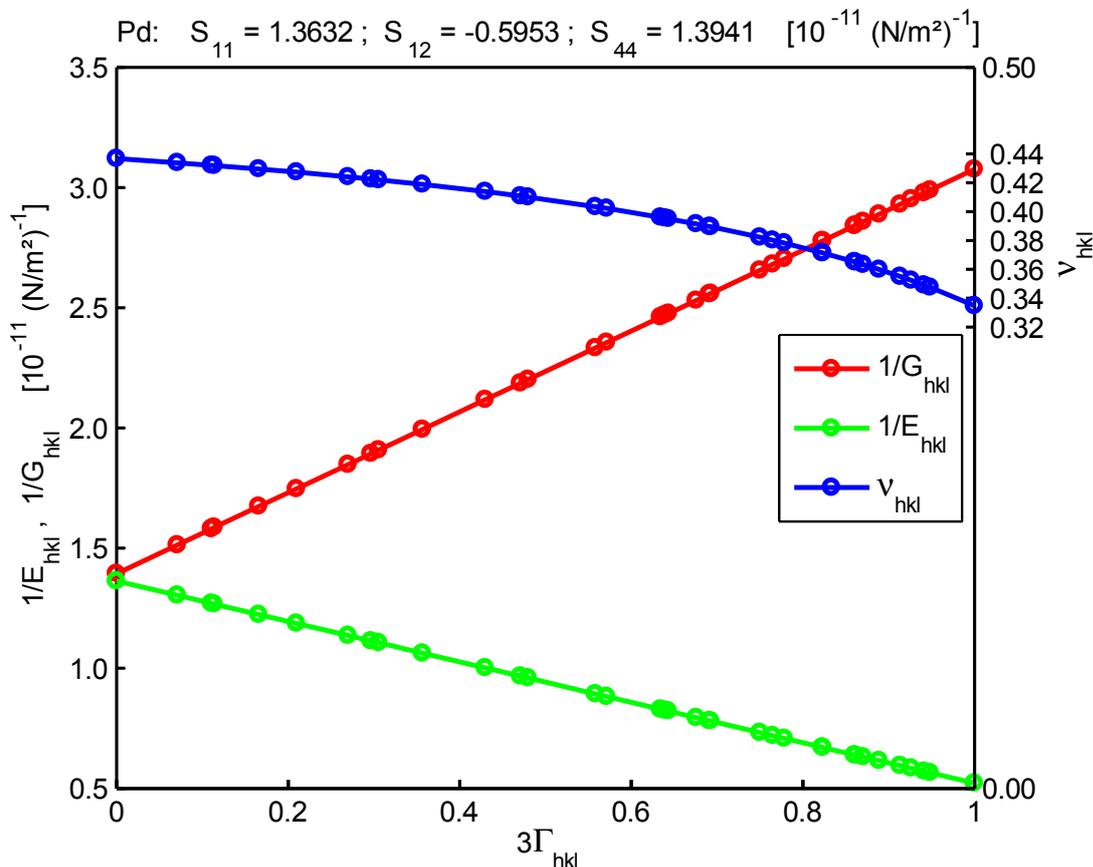
Für die azimuthal gemittelte Poissonzahl in einem anders als (100)-geschnittenen Kristall ergibt sich (Hutchings, 2005 S. 228):

$$\nu_{hkl} = \frac{-\frac{1}{2}(S'_{12} + S'_{13})}{S'_{11}} = \frac{-S_{12} - \Gamma_{hkl} \cdot \frac{1}{2}(2S_{11} - 2S_{12} - S_{44})}{S_{11} - \Gamma_{hkl} \cdot (2S_{11} - 2S_{12} - S_{44})} \xrightarrow{\text{Kurzform}} \frac{-S_{12} - \Gamma_{hkl} \cdot S_0}{S_{11} - \Gamma_{hkl} \cdot 2S_0} \quad (2.11)$$

Für die azimuthal gemittelte Schubspannungsnachgiebigkeit in einem anders als (100)-geschnittenen Kristall ergibt sich (Schmid, 1935 S. 23):

$$\frac{1}{G_{hkl}} = \frac{1}{2}(S'_{44} + S'_{55}) = S_{44} + \Gamma_{hkl} \cdot 2(2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) \xrightarrow{\text{Kurzform}} S_{44} + \Gamma_{hkl} \cdot 4S_0 \quad (2.12)$$

Die Gln.(2.10)-(2.12) beschreiben das elastische Verhalten des Einkristalls unter Zug- bzw. Schubspannungslasten entlang beliebiger Kristallebenen-Normalen. **Abb. 1** zeigt die Werte der drei elastischen Kenngrößen für Pd über dem Orientierungsfaktor  $\Gamma_{hkl}$ . Zu größeren Werten des Orientierungsfaktors hin — entsprechend der Hinwendung von der Kristallebenen-Normalen (100) nach (111) — nimmt die Schubspannungsnachgiebigkeit  $1/G_{hkl}$  des Pd linear zu, während  $1/E_{hkl}$  linear abnimmt, und  $\nu_{hkl}$  nichtlinear abnimmt. In anderen Materialien können die Werte von  $S_{11}, S_{12}, S_{44}$  bei steigendem  $\Gamma_{hkl}$  ein fallendes  $E_{hkl}$  und ein steigendes  $\nu_{hkl}$  bedingen.



**Abb. 1** Kristallebenen-spezifische Elastizitätskonstanten von Pd, dargestellt über dem dreifachen Orientierungsfaktor  $3\Gamma_{hkl}$  der kubischen Kristallstruktur.  
**Rot:** Azimutal um die jeweilige Torsionsachse gemittelte Schubspannungsnachgiebigkeit  $1/G_{hkl}$ .  
**Grün:** Zugspannungsnachgiebigkeit  $1/E_{hkl}$ .  
**Blau:** Azimutal um die jeweilige Zugachse gemittelte Querkzahl  $\nu_{hkl}$ .

## 2.2 Mittelung der Elastizität in einem Polykristall

### 2.2.1 Modelle der Kopplung von Spannung und Dehnung

Die Art der Lastübertragung zwischen den Körnern wird in dieser Arbeit als *Kornkopplungscharakter* bezeichnet. Der Fall identischer Spannung in jedem der Körner heißt *Iso-Spannungs-Bedingung* oder *Reuss-Fall*. Mit der Kopplung nach Reuss gehen Dehnungssprünge an den Korngrenzen einher, was dem realen Polykristall nicht gerecht wird, da dieser bei elastischer Verformung weder Lücken noch Durchdringung an den Korngrenzen zulässt. Das Reuss-Modell ist die mathematisch einfachste Kopplungsart mehrerer Kristallite zu einem Polykristall. Das Reuss-Modell ignoriert, dass sich reale Körner im eigentlichen Sinn berühren, stattdessen wird die Last gedanklich als Spannung aufgebracht, die für alle Körner als identisch postuliert wird. Auf eine Lastspannung würde jeder einzelne Kristallit genauso auch außerhalb des Gefüges mit der ihm in der belasteten Kristallebenen-Normalen eigenen Nachgiebigkeit reagieren. Die Kornkopplung mit identischer Dehnung in jedem der Körner heißt *Iso-Dehnungs-Bedingung* oder *Voigt-Bedingung*. Mit der Kopplung nach Voigt gehen Spannungssprünge an den Korngrenzen einher, was dem realen Polykristall nicht gerecht wird, da dessen Kräftegleichgewicht an der Kontaktfläche zweier Körner die beidseitige Gleichheit der Spannung bedingt. Eine physikalisch besser zutreffende Mittelungsrechnung wurde von Kröner angegeben.

Ein pseudo-isotropes Polykristall hat zwei elastische Freiheitsgrade (Wittenburg, 2001), z.B. parametrisiert durch  $E^P$  und  $\nu^P$  (der Index „P“ kennzeichnet in dieser Arbeit das Polykristall). Misst man Dehnungen im Polykristall an verschiedenen Kristallebenen-Normalen, ergeben sich Größen  $E_{hkl}^P$  bzw.  $\nu_{hkl}^P$ , die von  $E^P$  und  $\nu^P$  verschieden sind. Betrachtet man den Reuss-Fall, bei dem sich  $dS_0 = 0$  die Körner unabhängig voneinander dehnen können, dann sind die  $E_{hkl}^P$  bzw.  $\nu_{hkl}^P$  identisch mit den jeweiligen  $E_{hkl}$  bzw.  $\nu_{hkl}$  von Einkristallen. Die Wertestreuung von  $E_{hkl}^P$  bzw.  $\nu_{hkl}^P$  über  $(hkl)$  verschwindet von sich aus, wenn  $S_0 = 0$  ist, also bei isotropen konstituierenden Kristalliten (z.B. Wolfram). Im Fall  $S_0 \neq 0$  können geometrische Kompatibilitätszwänge des Gefüges die Variationsbreite des  $E_{hkl}^P$  bzw.  $\nu_{hkl}^P$  bei verschiedenen  $(hkl)$  schmälern, bis schließlich im Voigt-Fall die  $(hkl)$ -apparenten Werte  $E_{hkl}^V$  und  $\nu_{hkl}^V$  für alle  $(hkl)$  identisch sind. Beide Größen entsprechen dann auch den mechanisch messbaren polykristallinen Mittelwerten des Voigt-Falls  $E^P \rightarrow E^V$  und  $\nu^P \rightarrow \nu^V$ . Das Voigt'sche Mittelwertpaar des Polykristalls  $E^V$  und  $\nu^V$  findet sich im Einkristall wieder und zwar entlang einer Kristallebenen-Normalen  $(hkl)$ , die von den elastischen Konstanten des jeweiligen Materials abhängt. Das Reuss'sche polykristalline Mittelwertpaar  $E^R$  und  $\nu^R$  ist ebenfalls im Einkristall wiederzufinden, wiederum entlang einer einzelnen Kristallebenen-Normalen, die jedoch eine andere ist, als im Voigt-Fall. Analog sind auch die Kröner-Mittelwerte  $E^K$  und  $\nu^K$  des pseudo-isotropen Polykristalls in einer bestimmten Kristallebenen-Normalen des Einkristalls wiederzufinden. Daran zeigt sich, dass durch die eine oder andere elastische Mittelung im Polykristall festgelegt ist, welches Einkristall-Wertepaar  $E_{hkl}$  und  $\nu_{hkl}$  mit den makroskopischen Mittelwerten des Polykristalls übereinstimmt.

Um die makroskopische Elastizität des Polykristalls zu beschreiben, muss die Elastizitätseigenschaft der konstituierenden Einkristalle gemittelt werden. Die Hooke'sche Elastizitätsmatrix eines Einkristalls kubischer Kristallstruktur enthält 3 unabhängige Konstanten. Soll die Elastizitätsmatrix eines Polykristalls berechnet werden, muss die entlang der Probenrichtungen gegebene Orientierungs-Häufigkeitsverteilung der Kristallebenen-Normalen (Textur) berücksichtigt werden, ebenso wie der Kornkopplungscharakter. Ohne Textur resultiert eine pseudo-isotrope Elastizität des Polykristalls. Die Nachgiebigkeitsmatrix  $C_{ij}^P$  des Polykristalls enthält dann nur noch zwei unabhängige Matrixkonstanten. Nachfolgend wird das Hooke'sche Gesetzes eines isotropen Polykristalls in der Steifigkeits-Formulierung notiert. Diese Form ist für die Umrechnung des röntgenographisch gemessenen Dehnungszustandes in den entsprechenden Spannungszustand relevant.

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11}^P & C_{12}^P & C_{12}^P & 0 & 0 & 0 \\ C_{12}^P & C_{11}^P & C_{12}^P & 0 & 0 & 0 \\ C_{12}^P & C_{12}^P & C_{11}^P & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}^P + C_{12}^P}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}^P + C_{12}^P}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}^P + C_{12}^P}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

Die Konstanten  $C_{11}^P, C_{12}^P$  des isotropen Polykristalls folgen je nach Kornkopplungscharakter in unterschiedlicher Weise aus den Konstanten  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  des kubischen Einkristalls. Ein Bezeichnungskürzel bei der Polykristall-Steifigkeitsmatrix kennzeichnet die der Berechnung zugrundegelegte Mittelungsmethode: „R“ für Reuss / „K“ für Kröner / „V“ für Voigt / „P“ für nicht näher bezeichnete Polykristall-Mittelung. Die Gl.(2.13) ist bezüglich des kartesischen Koordinatensystems eines quaderförmigen Volumens und für einen allgemeinen Lastfall definiert. Beim Zugversuch fällt gewöhnlich die Belastungsrichtung in eine Hauptachse der Probengeometrie, wodurch der Spannungszustand des isotropen Materials in diesem Koordinatensystem keine Scherkomponenten beinhaltet,  $\sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$ , und nur der obere linke Teil der Matrix erhalten bleibt. Im Folgenden wird nur noch dieser Ausschnitt des Gleichungssystems betrachtet. Die Steifigkeitsmatrix des pseudo-isotropen Polykristalls lautet in der Parametrisierung mit  $E^P$  und  $\nu^P$ :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{E^P(1-\nu^P)}{(1+\nu^P)(1-2\nu^P)} & \frac{E^P\nu^P}{(1+\nu^P)(1-2\nu^P)} & \frac{E^P\nu^P}{(1+\nu^P)(1-2\nu^P)} \\ \text{sym.} & \frac{E^P(1-\nu^P)}{(1+\nu^P)(1-2\nu^P)} & \frac{E^P\nu^P}{(1+\nu^P)(1-2\nu^P)} \\ \text{sym.} & \text{sym.} & \frac{E^P(1-\nu^P)}{(1+\nu^P)(1-2\nu^P)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

## 2.2 Mittelung der Elastizität in einem Polykristall

Die Matrixeinträge in Gl.(2.14) werden in der Elastizitätslehre mit den Lamé-Konstanten abgekürzt, was aber für die vorliegende Rechnung hinderlich wäre. Der Zusammenhang mit den  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  der konstituierenden Einkristalle kann aus Gl.(2.14) direkt hergestellt werden, wenn der Spezialfall Reuss'scher Kornkopplung angenommen wird. Gemäß diesem uneigentlichen Interaktionsmodell sind die Körner ohne physikalische Berührung in das Gefüge eingebunden. Die Kopplung besteht lediglich in der identischen Spannungslast, mit der alle Körner modellgemäß beaufschlagt sind. Ungeachtet irgendwelcher Durchdringung von Nachbarkristalliten dehnt sich jeder Kristallit ausschließlich gemäß seiner eigenen Elastizitätseigenschaft. In diesem Fall kann die Mittelungsrechnung der Elastizitäts-Eigenschaft auf einfache Weise durch geometrische Mittelung der Einkristall-Elastizitätseigenschaft über alle Kristallebenen-Orientierungen  $\Gamma_{hkl}$  erfolgen. Im Reuss-Modell gilt  $E_{hkl} \equiv E_{hkl}^R$  sowie  $\nu_{hkl} \equiv \nu_{hkl}^R$ . Die gemäß den Gln.(2.10)-(2.11) für einen Einkristall gegebenen  $E_{hkl}, \nu_{hkl}$  sind im Reuss-Fall wie folgt für die Berechnung polykristalliner Steifigkeitsmatrizen verwendbar.  $E_{hkl} \equiv E_{hkl}^R$  und  $\nu_{hkl} \equiv \nu_{hkl}^R$  liegen in den Gln.(2.10)-(2.12) als Funktionen von  $S_{11}, S_{12}, S_{44}, \Gamma_{hkl}$  vor. Zunächst werden die vom Orientierungsfaktor  $\Gamma_{hkl}$  abhängigen Gln.(2.10)-(2.11) in die Steifigkeitsmatrix Gl.(2.14) eingesetzt, und die  $S_{11}, S_{12}, S_{44}$  durch Ausdrücke von  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  gemäß Gl.(2.3) ersetzt. Das liefert die folgenden kristallrichtungsspezifischen Steifigkeitsmatrix-Konstanten  $C_{11}^{R,hkl}$  und  $C_{12}^{R,hkl}$  eines orientierungsisotropen Reuss-Polykristalls:

$$C_{11}^{R,hkl} = \frac{\Gamma_{hkl}C_{11} - C_{11} + 2\Gamma_{hkl}C_{12}}{(3\Gamma_{hkl} - 1)} - \frac{2\Gamma_{hkl}(C_{11} - C_{12})^2}{(3\Gamma_{hkl} - 1)(3\Gamma_{hkl}C_{11} - 3\Gamma_{hkl}C_{12} + C_{44}(6\Gamma_{hkl} - 2))} \quad \uparrow (2.15)$$

$$C_{12}^{R,hkl} = \frac{\Gamma_{hkl}C_{11} - C_{11} + 2\Gamma_{hkl}C_{12}}{(3\Gamma_{hkl} - 1)} + \frac{\Gamma_{hkl}(C_{11} - C_{12})^2}{(3\Gamma_{hkl} - 1)(3\Gamma_{hkl}C_{11} - 3\Gamma_{hkl}C_{12} + C_{44}(6\Gamma_{hkl} - 2))} \quad \uparrow (2.16)$$

Die Steifigkeitskonstanten des Reuss-Gefüges entsprechen für jedes  $\Gamma_{hkl}$  den Steifigkeitskonstanten eines Einkristalls, das mit einer Kristallebenen-Normalen ( $hkl$ ) entlang der Zugspannungsachse orientiert ist. In einem Polykristall sind Kristallite mit alle möglichen Orientierungen der Kristallstruktur zur Lastachse vorhanden so dass sich eine mechanische Mittelung der Elastizität aller Kristalle ergibt. Speziell bei der Reuss'schen Iso-Spannungs-Kopplung entspricht dieser Mittelwert demjenigen Elastizitätswert, den ein Einkristall unter dem kristallographischen Orientierungsfaktor  $\Gamma_{hkl} = 1/5$  zur Lastachse aufweist (Peiser, 1960). Einsetzen des Wertes  $\Gamma_{hkl} = 1/5$  in die Gln.(2.15)-(2.16) führt auf die mechanisch gemittelten Steifigkeitsmatrix-Konstanten des isotropen Polykristalls bei Reuss'scher Kornkopplung:

$$C_{11}^R = 2C_{11} - C_{12} - \frac{5(C_{11} - C_{12})^2}{(3C_{11} - 3C_{12} + 4C_{44})} \quad (2.17)$$

$$C_{12}^R = \frac{-C_{11}}{2} + \frac{3C_{12}}{2} + \frac{5(C_{11} - C_{12})^2}{2(3C_{11} - 3C_{12} + 4C_{44})} \quad (2.18)$$

Analog erfolgt bei  $\Gamma_{hkl} = 1/5$  auch die Reuss'sche Mittelung der Größen in den Gln.(2.10)-(2.12). Bei allen nicht-Reuss'schen Modellen gibt es eine Rückkopplung des Gefüges auf den einzelnen Kristallit, die den Zusammenstoß bei geometrisch inkompatibler Verformung berücksichtigt. Die Kristallite dehnen sich wegen der Rückkopplung nicht mehr ausschließlich gemäß ihrer jeweils entlang der Last vorhandenen Einkristall-Nachgiebigkeitseigenschaft. Die mechanische Mittelung der Einkristall-Größen  $E_{hkl}, \nu_{hkl}$  kann dann nicht mehr mittels rein geometrischer Orientierungsmittelung über die Kristallebenen-Normalen des Einkristalls geleistet werden, weil die Größen  $E_{hkl}^P, \nu_{hkl}^P$  nicht mehr mit den Einkristall-Größen  $E_{hkl}, \nu_{hkl}$  zusammenfallen:  $E_{hkl}^P \neq E_{hkl}$  bzw.  $\nu_{hkl}^P \neq \nu_{hkl}$ . Zwar gibt es analog zum Reuss-Fall einen Orientierungsparameterwert  $\Gamma_{hkl}$ , für den die elastischen Eigenschaften  $E_{hkl}, \nu_{hkl}$  einer Kristallebenen-Normalen zufällig identisch sind mit denen des Polykristalls  $E_{hkl}^P, \nu_{hkl}^P$ , allerdings ist diese Strukturrichtung nicht a priori bekannt.

Als geeignet für die Berechnung der makroskopischen elastischen Steifigkeit eines Polykristalls erweist sich die Elastizitäts-Parametrisierung durch den Kompressionsmodul und den Schubmodul, denn die Mittelungsrechnungen können für die beiden Größen separat vorgenommen werden (Noyan, 1987 S. 63 ff.). Kompressions- und Schubmodul des pseudo-isotropen Polykristalls werden hier als  $K^P, G^P$  notiert. Mit diesen Parametern lautet die Steifigkeitsmatrix des Hooke'schen Gesetzes für den pseudo-isotropen Polykristall:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K^P + \frac{4}{3}G^P & K^P - \frac{2}{3}G^P & K^P - \frac{2}{3}G^P \\ \text{sym.} & K^P + \frac{4}{3}G^P & K^P - \frac{2}{3}G^P \\ \text{sym.} & \text{sym.} & K^P + \frac{4}{3}G^P \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

Der Kompressionsmodul ist in der kubischen Kristallstruktur unabhängig von der Kristallebenen-Normalen, hier verdeutlicht durch die Schreibweise  $K_{hkl}$ . Dementsprechend hängt  $K_{hkl}$  in der kubischen Kristallstruktur nicht von der Kopplungsbedingung der Körner ab. Die Mittelungsrechnung der  $G_{hkl}$  über alle  $(hkl)$  unter Einbeziehung je einer bestimmten Kopplungsbedingung, ergibt folgendes:

- Kornkopplung gemäß Reuss (Hutchings, 2005 S. 224)

$$K^R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2.20)$$

$$G^R \triangleq G_{hkl}^R \left( \text{bei } \Gamma_{hkl} \rightarrow \frac{1}{5} \right) = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (2.21)$$

- Kornkopplung gemäß Kröner (Noyan, 1987 S. 68)

$$K^K = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2.22)$$

$$G^K = G^V \cdot \left( 1 - \frac{12}{125} \cdot \frac{ax^2}{1 - \frac{2}{25}ax - \frac{24}{625}a^2x^2} \right) \quad (2.23)$$

## 2.2 Mittelung der Elastizität in einem Polykristall

$$\text{mit } a = \frac{3K^K + 6G^V}{3K^K + 4G^V}$$

$$\text{und } x = \frac{5S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44}}{3S_{11} - 3S_{12} + S_{44}} = \frac{C_{44}(13C_{11} + 18C_{12})}{2(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})} - \frac{1}{2}$$

➤ Kornkopplung gemäß Voigt (Hutchings, 2005 S. 223)

$$K^V = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2.24)$$

$$G^V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (2.25)$$

Werden z.B. bei Voigt'scher Kornkopplung die Größen  $K^P \rightarrow K^V$  und  $G^P \rightarrow G^V$  gemäß den Gln.(2.24)-(2.25) in der Steifigkeitsmatrix Gl.(2.19) ersetzt, ergibt sich für die Steifigkeitsmatrix-Konstanten des isotropen Voigt'schen Polykristalls:

$$C_{11}^V = \frac{3C_{11}}{5} + \frac{2C_{12}}{5} + \frac{4C_{44}}{5} \quad (2.26)$$

$$C_{12}^V = \frac{C_{11}}{5} + \frac{4C_{12}}{5} - \frac{2C_{44}}{5} \quad (2.27)$$

Ersetzt man ebenfalls gemäß den Gln.(2.24)-(2.25) die Größen  $K^P \rightarrow K^V$  und  $G^P \rightarrow G^V$  in den Umrechnungsformeln  $E^P = 9K^P G^P / (3K^P + G^P)$  und  $\nu^P = (3K^P - 2G^P) / (6K^P + 2G^P)$ , die für jedes makroskopisch isotrope Material gültig sind, liefert das den makroskopischen E-Modul und die makroskopische Querszahl, welche das Polykristall im Voigt-Fall mechanisch aufweist.

$$E^V = \frac{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{2C_{11} + 3C_{12} + C_{44}} \quad (2.28)$$

$$\nu^V = \frac{C_{11} + 4C_{12} - 2C_{44}}{4C_{11} + 6C_{12} + 2C_{44}} \quad (2.29)$$

Auf die gleiche Weise können die Steifigkeitsmatrix-Komponenten sowie der makroskopische E-Modul und die makroskopische Querszahl auch für jeden anderen Kopplungscharakter berechnet werden, z.B. im Kröner-Fall durch Ersetzen von  $K^P \rightarrow K^K$  bzw.  $G^P \rightarrow G^K$  gemäß den Gln.(2.22) bzw. (2.23) in der Steifigkeitsmatrix Gl.(2.19) sowie in den beiden Umrechnungsformeln des vorigen Absatzes.

### 2.2.2 Röntgenographische elastische Konstanten

Für die röntgenographische Messung von Spannungs-Dehnungszuständen an Polykristallen sind spezielle elastische Konstanten definiert, die je nach Kornkopplungscharakter unterschiedlich ausgeprägt sind (van Leeuwen, 1999). Diese Größen  $S_1^{P,hkl}$  und  $\frac{1}{2}S_2^{P,hkl}$  werden als *röntgenographische elastische Konstanten (REK)* bezeichnet, um sie von den *elastischen Nachgiebigkeitsmatrix-Konstanten*  $S_{ij}$  abzugrenzen. Die eigentliche röntgenographische Messgröße sind Dehnungen jeweils in der Normalenrichtung einer Kristallebenenschar ( $hkl$ ). Die in verschiedenen Kristallebenen-Normalen messbaren Dehnungen sind nicht allein durch die jeweilige Nachgiebigkeit

$1/E_{hkl}$  bestimmt, sondern auch durch den Kristallit-Kopplungscharakter. In einem mechanisch belasteten Polykristall bewirkt der Kornkopplungscharakter eine mehr oder weniger starke Aufspreizung der Dehnungen verschiedener Kristallebenen-Normalen um das makroskopische Dehnungsmittel. Aus einer einzelnen, an Kristallebenen ( $hkl$ ) des Polykristalls gemessenen Dehnung kann selbst bei bekannter makroskopischer Spannung weder auf die Nachgiebigkeit  $1/E_{hkl}$  eines Einkristalls dieser Materialsorte in der Strukturrichtung ( $hkl$ ) geschlossen werden, noch auf die mittlere mechanische Nachgiebigkeit des Polykristalls  $1/E^P$ . Experimentell werden REK durch Bezug der röntgenographischen Dehnung auf den Lastspannungszustand bestimmt. Der Lastspannungszustand muss mittels einer Kraftmessung erfasst werden (Hauk, 1984). Oft zeigt sich, dass das arithmetische Mittel von REK, die zuvor jeweils aus den Bedingungen nach Reuss bzw. Voigt berechnet wurden, gute Übereinstimmung mit den experimentellen REK aufweist. Die als *Methode von Hill* bekannte arithmetische Mittelung sowie die physikalisch motivierte Methode von Eshelby-Kröner führen oft auf ähnliche REK, die beide gut mit gemessenen REK übereinstimmen. Die an Kristallebenen des Polykristalls messbaren Größen  $E_{hkl}^P, \nu_{hkl}^P$  können in  $S_1^{P,hkl}$  und  $\frac{1}{2}S_2^{P,hkl}$  umgerechnet werden. Dazu müssen mindestens zwei Messwertpaare von  $E_{hkl}^P, \nu_{hkl}^P$  an unterschiedlichen Ebenentypen erfasst werden. Nachfolgend sind die REK für die drei Kopplungsmodelle nach Reuss, Voigt und Kröner angegeben.

- Im Reuss'schen Kornkopplungsmodell entstehen keine Reaktionskräfte, wenn die unterschiedliche Dehnung zweier benachbarter Kristallite geometrisch zu Überschneidungen führt. In diesem Modell erfolgen unterschiedliche Dehnungen der elastisch unterschiedlich nachgiebigen Kristallebenen-Normalen einzig nach der Maßgabe, dass die Spannung überall konstant bleibt. Der im Polykristall an Braggebenen ( $hkl$ ) wahrnehmbare röntgenographische E-Modul und die röntgenographische Querszahl lauten bei Reuss-Kornkopplung  $E_{hkl}^R, \nu_{hkl}^R$ . Nur in diesem Kopplungsfall sind der röntgenographische E-Modul und die röntgenographische Querszahl identisch mit den Größen  $E_{hkl}, \nu_{hkl}$ , die an entsprechend geschnittenen Einkristallen äußerlich messbar sind.

$$S_1^{R,hkl} = S_{12} + \Gamma_{hkl} \cdot S_0 \equiv \frac{-\nu_{hkl}^R}{E_{hkl}^R} \equiv \frac{-\nu_{hkl}}{E_{hkl}} \quad (2.30)$$

$$\frac{1}{2}S_2^{R,hkl} = S_{11} - S_{12} - 3\Gamma_{hkl} \cdot S_0 \equiv \frac{1 + \nu_{hkl}^R}{E_{hkl}^R} \equiv \frac{1 + \nu_{hkl}}{E_{hkl}} \quad (2.31)$$

- Bei Kornkopplung gemäß Kröner gibt es eine Rückkopplung des Gefüges auf den einzelnen Kristallit, so dass sich eine Mischung aus Iso-Spannungs- und Iso-Dehnungs-Bedingung einstellt. Die Kröner-REK können als Funktion der Nachgiebigkeitsmatrix-Konstanten geschrieben werden oder als Funktion der im Polykristall entlang der Braggebenen-Normale ( $hkl$ ) wahrnehmbaren, röntgenographischen Querszahl  $\nu_{hkl}^K$  kombiniert mit dem röntgenographischen E-Modul des Kröner-Falls  $E_{hkl}^K$ . Die röntgenographisch entlang der Kristallebenen-Normalen ( $hkl$ ) wahrnehmbaren  $E_{hkl}^K, \nu_{hkl}^K$  eines Polykristalls, das die Kröner-Kopplung beinhaltet, sind weder identisch mit den Größen  $E_{hkl}, \nu_{hkl}$  des Einkristalls, noch mit

## 2.2 Mittelung der Elastizität in einem Polykristall

den Größen  $E^K, \nu^K$  des Polykristalls. Zu den Parametern  $A, B$  und  $C$  siehe die Veröffentlichung von Kröner (Kröner, 1958).

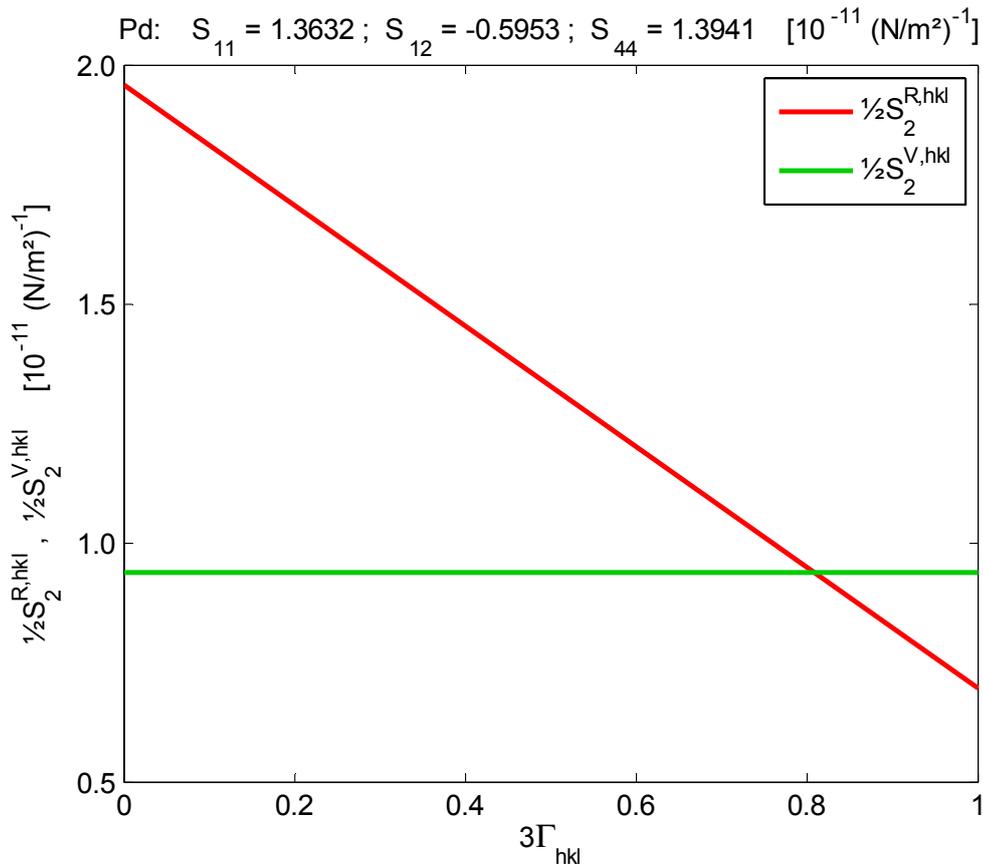
$$S_1^{K,hkl} = S_{12} + \frac{A+B}{3} \Gamma_{hkl} (B-C) \equiv \frac{-\nu_{hkl}^K}{E_{hkl}^K} \quad (2.32)$$

$$\frac{1}{2} S_2^{K,hkl} = S_{11} - S_{12} + B - 3\Gamma_{hkl} (B-C) \equiv \frac{1+\nu_{hkl}^K}{E_{hkl}^K} \quad (2.33)$$

- Bei Kornkopplung gemäß Voigt sind Dehnungsverschiedenheiten ausgeschlossen, und jedes Korn erfährt die makroskopische Dehnung des Gefüges. Dementsprechend sind kristallrichtungsapparenter E-Modul nebst Querszahl entlang aller Kristallebenen-Normalen identisch, hier verdeutlicht durch die Schreibweise mit durchgestrichenem Index  $\overline{hkl}$ . In diesem Fall lauten die Voigt-REK als Funktion der Nachgiebigkeitsmatrix-Konstanten bzw. als Funktion der makroskopischen Größen  $E^V, \nu^V$  des pseudo-isotropen Polykristalls.

$$S_1^{V,\overline{hkl}} = \frac{2S_0(S_{11} + 2S_{12}) + 5S_{12}S_{44}}{6S_0 + 5S_{44}} \equiv \frac{-\nu_{\overline{hkl}}^V}{E_{\overline{hkl}}^V} \equiv \frac{-\nu^V}{E^V} \quad (2.34)$$

$$\frac{1}{2} S_2^{V,\overline{hkl}} = \frac{5(S_{11} - S_{12})S_{44}}{6S_0 + 5S_{44}} \equiv \frac{1+\nu_{\overline{hkl}}^V}{E_{\overline{hkl}}^V} \equiv \frac{1+\nu^V}{E^V} \quad (2.35)$$



**Abb. 2** Kristallebenen-spezifische Werte der röntgenographischen elastischen Konstanten  $\frac{1}{2} S_2^{P,hkl}$  von Pd, für die Kopplungsarten der Körner nach Reuss bzw. Voigt, dargestellt über dem dreifachen Orientierungsfaktor  $3\Gamma_{hkl}$  der kubischen Kristallstruktur. **Rot:**  $\frac{1}{2} S_2^{R,hkl}$  bei Reuss-Kornkopplung. **Grün:**  $\frac{1}{2} S_2^{V,hkl}$  bei Voigt-Kornkopplung.

Die Werte von  $\frac{1}{2}S_2^{R,hkl}$  und  $\frac{1}{2}S_2^{V,hkl}$  über dem Orientierungsfaktor  $3\cdot\Gamma_{hkl}$  sind für Pd in **Abb. 2** gezeigt. Ursächlich für die Differenz zwischen den  $S_1^{P,hkl}$ ,  $\frac{1}{2}S_2^{P,hkl}$  des Polykristalls und den  $S_1^{R,hkl}$ ,  $\frac{1}{2}S_2^{R,hkl}$  des Einkristalls ist der mechanische Kopplungscharakter des Vielkristalls. Ein entsprechender Parameter zur Charakterisierung der Kornkopplung wird in Abschnitt 7.1 vorgestellt.

Speziell für Schichtproben wurde von Vook und Witt ein gemischtes Modell der Kornkopplung vorgeschlagen (Vook, 1965), das in der Schichtebene einen Voigt'schen Iso-Dehnungs-Charakter annimmt und entlang der Schicht-Normalen einen Reuss'schen Iso-Spannungs-Charakter. Die Annahme von Vook-Witt ist meistens dann zutreffend, wenn die Schichtdicke nur sehr wenige Korndurchmesser umfasst (Lamparter, 2000).

### 2.3 Thermische Aktivierbarkeit der Plastizität

In einem Verformungsexperiment beeinflusst die Variation von Dehnrates und Temperatur meistens den Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve. Die Reaktion der Spannungs-Dehnungskurve ist zur Identifikation plastischer Prozesse verwendbar. Der Grad an thermischer Aktivierbarkeit der Plastizität wird durch das Aktivierungsvolumen quantifiziert. Das Aktivierungsvolumen entspricht demjenigen Kristallvolumen, das ein kristallographischer Defekt überstreicht, bis er die Potentialbarriere eines Bewegungshindernisses überwunden hat. Das Aktivierungsvolumen steigt einerseits mit der Defektgröße, andererseits mit der Tiefe der Barriere. Wird beispielsweise eine Versetzung gegen eine Potentialbarriere vorangetrieben, reduziert die thermische Schwingungsenergie der Atome den mechanisch aufzubringenden Energiebetrag und damit die sonst nötige mechanische Spannung. Dieser Effekt wird als thermisch aktivierte Hindernisüberwindung bezeichnet. Thermische Aktivierung senkt die Fließspannung. Nicht nur Versetzungsbewegung, sondern auch andere Prozesse, wie z.B. die Atomdiffusion, können thermisch aktiviert werden. Je nach Hindernisart kann dessen Potentialbarriere über zahlreiche oder nur sehr wenige Atomabstände reichen. Je kurzreichweitiger eine Potentialbarriere, und je geringer die Zahl der Atome, die gleichzeitig die Potentialbarriere überwinden sollen, desto nutzbarer ist die thermische Schwingungsenergie der Atome. Bei der Hindernisüberwindung gibt es einen nicht thermisch überwindbaren Barriereanteil und einen durch thermische Aktivierung überwindbaren Anteil. Die beispielsweise im Rahmen eines Zugversuchs in einem Metall erreichte Fließschubspannung  $\tau$  besteht aus einem nicht thermisch beeinflussbaren Anteil  $\tau^{\text{atherm}}$  und einem thermisch aktivierten Anteil  $\tau^*$ . Der athermische Anteil  $\tau^{\text{atherm}}$  ist die Spannung der Versetzung gegenüber Hindernissen, deren Überwindung ohne die spannungssenkende Wirkung thermischer Energie ablaufen muss. Der thermisch aktivierbare Anteil  $\tau^*$  entspricht der effektiven Spannung, die eine Versetzung gegen ein Hindernis ausübt, das sie mit Hilfe thermischer Unterstützung überwinden kann. Durch die thermische Aktivierung muss die Versetzung nicht die volle Spannung ausüben, die gegen dieses Hindernis am Temperaturnullpunkt aufzubringen wäre. Die letztendlich bei der thermisch unterstützten Überwindung dieses Hindernisses effektiv an ihm wirksame Spannung  $\tau^*$  ist temperaturabhängig. Dass sich an einem Hindernis

### 2.3 Thermische Aktivierbarkeit der Plastizität

die thermische Energie der schwingenden Atome in einem Augenblick überdurchschnittlich konzentriert, ist ein zufälliges Ereignis. Je mehr Schwingungszyklen man abwartet, desto größer die Chance, dass die genannte Energiekonzentration am Ort des Hindernisses zufällig vorliegt. Weil diese Konzentration thermischer Energie am Ort eines Defektes ein zufälliges Ereignis ist, macht sich die thermische Unterstützung bei hohen Dehnraten weniger bemerkbar, da in der kürzeren zur Verfügung stehenden Zeit weniger Schwingenspiele der Atome ablaufen. Daher zeigt der Spannungsanteil  $\tau^*$  auch eine Dehnratenempfindlichkeit:

$$\tau = \tau^{\text{atherm}} + \tau^*(T, \dot{\gamma}_p) \quad (2.36)$$

Die Wirkung der Korngrenzen auf die Versetzungen im Korninneren bewirkt nach Hall-Petch eine Erhöhung der Fließ-Normalspannung im einachsigen Zugversuch um den Faktor  $Kd^{-0.5}$ , bzw. eine Erhöhung der Fließ-Schubspannung um den Faktor  $K'd^{-0.5}$ , siehe Abschnitt 17.4.1.1.1 im Buch von Chen (Chen, 2006 S. 514). Die korngrenzbedingte Fließspannungskomponente wird im Zusammenhang mit der thermischen Aktivierung meist als athermisch aufgefasst, also als Bestandteil der Spannung  $\tau^{\text{atherm}}$ . Einige Modelle zur Korngrenzwirkung beinhalten eine Temperaturabhängigkeit von  $K'(T)$ , so dass die Hall-Petch-Komponente separat zu schreiben ist, wie im Buch von Zackay  $\tau = \tau^{\text{atherm}} + \tau^*(T, \dot{\epsilon}) + K'(T)d^{-0.5}$  (Zackay, 1965 S. 447). Zu erwähnen ist auch das Modell  $\tau = \tau^i + \tau^*(T, \dot{\epsilon})$ , welches im Buch von Rösler (Rösler, 2008 S. 188) verwendet wird, wobei „i“ für innere Reibkräfte steht, die bei Versetzungsbewegung u.a. auf der Peierls-Spannung beruhen. Rösler weist darauf hin, dass in  $\tau^i$  alle Barrierearten zusammengefasst werden, die außer einer einzigen, in der Untersuchung gerade interessierenden, thermisch überwindbaren Barriereart existieren (an letzterer liegt dann effektiv die Spannung  $\tau^*(T, \dot{\gamma}_p)$  an). Problematisch an dieser Auffassung ist, dass die Peierls-Spannung eigentlich ebenfalls durch thermische Aktivierung zu beeinflussen ist, und somit die Trennung zwischen athermischen und thermisch aktivierbaren Vorgängen formal mit der Notation  $\tau = \tau^i + \tau^*(T, \dot{\epsilon})$  nicht mehr ganz eingehalten wird. In der vorliegenden Arbeit wird das Modell gemäß Gl.(2.36) verwendet.

Ausgehend von einer am Zugstab während des Plastifizierens gemessenen Normalspannung  $\sigma$  lässt sich mittels Gl.(7.23) die Schubspannung  $\tau = \sigma/\sqrt{3}$  berechnen, welche in den Ebenen maximaler Schubspannung auf die dort gleitenden Versetzungen wirkt. Weiterhin trifft man die Annahme, die Dehnungen seien gemäß  $\gamma^p = \epsilon^p \cdot \sqrt{3}$  umrechenbar. Einsetzen dieser Faktoren in Gl.(7.22) führt auf folgende Ausdrücke für das apparente Aktivierungsvolumen  $V^{\text{ap}}$  und die Dehnratenempfindlichkeit  $m$

$$V^{\text{ap}} \approx \sqrt{3}kT \left. \frac{\Delta \ln(\dot{\epsilon}^p)}{\Delta \sigma} \right|_T \quad \text{und} \quad m \approx \left. \frac{\Delta \ln(\sigma)}{\Delta \ln(\dot{\epsilon}^p)} \right|_T \quad (2.37)$$

wobei zwischen beiden Größen der folgende Zusammenhang besteht

$$m = \frac{\sqrt{3}kT}{\sigma V^{\text{ap}}} \quad (2.38)$$



---

## 3 GRUNDLAGEN DER RÖNTGENBEUGUNG

### 3.1 Beugungsmodell eines eindimensionalen Gitters

Die Röntgenbeugung ist eine über das Messvolumen mittelnde Methode. Beugung kann an Einkristallen ebenso wie an sogenannten „Pulverproben“ erfolgen (Agglomerat von Pulverteilchen oder festes Gefüge aus vielen Kristalliten). In jedem Fall stammt das Messsignal aus einem die Probe durchdringenden Messvolumen, wobei die Ortsstruktur des Materials nicht als örtliches Abbild erfasst wird. Stattdessen werden die in dem Kristall auftretenden Periodizitäten gemäß ihrer Raumfrequenz erfasst. Jedes kristalline Material weist räumliche Periodizitäten auf. Die Röntgenbeugung ist daher zur Charakterisierung kristalliner Strukturen nutzbar.

Endet eine periodische Struktur nach einigen Wiederholungen, so ist die Periodizität nicht überall entlang der (unendlichen) Raumachse vorhanden, was sich in einer Unschärfe der wahrgenommenen Raumfrequenz niederschlägt, dementsprechend reduziert sich die Schärfe des Ausschlags der gebeugten Intensität über der Raumfrequenz-Skala. Anhand der Stärke dieser Raumfrequenz-Verwischung ist die Länge des Raumbereichs bestimmbar, über den sich die Gitterstruktur erstreckt.

Zur Untersuchung kristalliner Materialgefüge wird meist ein Parallelstrahl aus monochromatischem Röntgenlicht verwendet. Trifft der Strahl auf einen Kristall, entsteht ein Diffraktionsmuster aus gebeugter Röntgenlichtintensität auf einem Beobachtungsschirm, beispielsweise auf einem flächigen Röntgenfilm oder auch auf einem linienförmigen Detektor, oder indem ein Punktdetektor die Beugungswinkelskala abtastet. Allen Messverfahren ist gemeinsam, dass eine Modulation der Röntgenlicht-Bestrahlungsstärke an Detektions-Ortspunkten erfasst wird. Die Begriffe Bestrahlungsstärke und Intensität werden synonym verwendet. Am Detektor werden die Intensitätswerte zunächst auf Pixeln (=Ortspunkten) erfasst. Geometrisch entspricht jeder Detektor-Ortspunkt einem Beugungswinkelwert. Für den Beugungsprozess ist der Beugungswinkel die charakteristische Größe, daher wird die auf dem Detektor gemessene Intensitätsverteilung anstatt über Pixelkoordinaten über einer Skala aus Beugungswinkeln dargestellt, bezeichnet als Diffraktogramm. Für die Umrechnung der Detektionsorte in Beugungswinkel muss der Probe-Detektorabstand bekannt sein. Das typische Beugungsmaximum im Diffraktogramm eines kristallinen Metallgefüges besteht aus einem Intensitätsprofil mit beiderseits steilen Flanken. Das Profil erhebt sich über einem Beugungswinkelbereich, der je nach Wellenlänge, Beugungsordnung und Probenmaterial wenige Zehntel eines Winkelgrades ausmachen, oder bis zu mehreren Winkelgrad reichen kann. Ein Intensitätsprofil kann im Allgemeinen auch asymmetrisch sein, oder unregelmäßige Intensitätsschwankungen in den Flanken aufweisen.

Die Diffraktion an einem Kristall ähnelt dem Huygens'schen Modell der Wellenausbreitung. Im allgemeineren Fall des Huygens'schen Modells sind auf den sich fortpflanzenden Wellenfronten unendlich viele, unendlich dicht gepackte virtuelle Elementarwellensender angeordnet. Hingegen sind bei der Diffraktion an Kristallen die

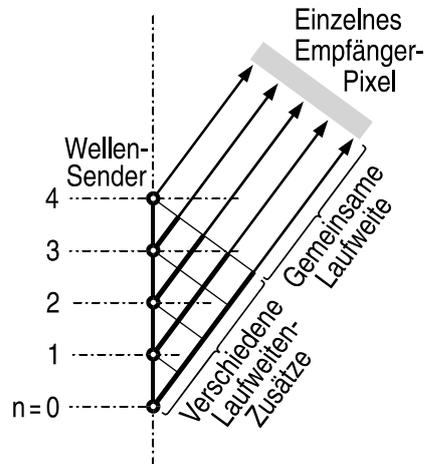
Atome diskrete Ausgangspunkte von Elementarwellen. Im einfachsten Modell werden die Atome durch die einfallenden Wellenfronten zur Emission von Kugelwellen angeregt. Dieser Vorgang wird als Streuung bezeichnet, die angeregten Atome als Streuzentren. Eine Wellenfront ist ein Gebiet gleicher Phase relativ zum Ort des Senders. Die Leistungsdichte der von den Streuzentren ausgehenden Kugelwellenfronten ist im einfachsten Fall in allen Raumrichtungen identisch, weist dann eine Kugelcharakteristik auf. Das Modell von Streuzentren mit kugelförmiger Sendeleistung und kugelförmigen Wellenfronten ist für die Berechnung der Beugungsprofilform hinreichend genau. Bleibt beim Streuprozess die Wellenlänge der einfallenden Strahlung unverändert, handelt es sich um einen „elastischen“ Streuprozess, und das Modell wird als „kinematische Beugung“ bezeichnet.

Sind die Streuzentren periodisch angeordnet, können in bestimmten Raumrichtungen Intensitätsmaxima auftreten. Dieses sogenannte Beugungsmuster lässt sich durch Zusammenwirken der beiden Effekte Streuung sowie gegenseitige Interferenz der Streuwellen erklären. Der durch die Atome verursachte Effekt ist eigentlich nur die Streuung, sprich die Ablenkung einfallender Strahlung von ihrer ursprünglichen Ausbreitungsrichtung in andere Raumrichtungen. Erst durch das Hinzutreten des Interferenzeffekts zwischen verschiedenen Streuwellen, die an einem Beobachtungspunkt eintreffen, ist dort besonders viel oder wenig Intensität zu beobachten, je nachdem ob es dort zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz kommt. Das Zustandekommen konstruktiver oder destruktiver Interferenz an einem Beobachtungspunkt hängt von den dort bestehenden Phasenrelationen zwischen den Wellen ab, die von den verschiedenen Streuzentren kommend dort eintreffen. An jedem Beobachtungspunkt auf einem Beobachtungsschirm sind die Phasenrelationen verschieden, so dass auf dem Schirm ein Beugungsmuster entstehen kann. Als Voraussetzung für das Entstehen eines stationären Beugungsmusters müssen die Streuzentren aus einer Lichtquelle bestrahlt werden, die kohärente Strahlung aussendet, damit alle Wellen die Lichtquelle mit identischer Phasenlage verlassen, und Phasenunterschiede nur durch die Streuung am Beugungsgitter erzeugt werden.

Die Phasenrelation zweier Wellen, die von der Lichtquelle über verschiedene Streuzentren laufend zum selben Detektorpunkt gelangen, ergibt sich aus dem Streckenunterschied der beiden Wege. Dieser Streckenunterschied variiert geometrisch je nach Blickrichtung eines Beobachtungspunktes auf das Beugungsgitter. Illustriert ist solch ein Laufstreckenunterschied in **Abb. 3** für den vereinfachten Fall einer Reihe aus Wellensendern, die synchron und kohärent Kugelwellen abstrahlen. Wenn die hier als „Sender“ eingezeichneten Punkte ihrerseits durch die einfallende Strahlung einer externen Lichtquelle angeregt werden, müssen zusätzlich die Laufwegsunterschiede von der externen Lichtquelle je zu den verschiedenen Streuzentren eingezeichnet werden. Jeder Beobachtungspunkt des Detektorschirms blickt unter einem leicht anderen Raumwinkel auf das Kristallgitter und lässt daher andere Phasenrelationen zwischen den Wellenzügen entstehen. Unter bestimmten Beobachtungswinkeln bewirken die Phasenrelationen konstruktive Interferenz sämtlicher dort eintreffender Wellen. An dem entsprechenden Punkt auf dem Beobachtungsschirm entsteht ein Beugungsmaximum. Ist im Vergleich zur Beugungsgittergröße der Abstand zum

### 3.1 Beugungsmodell eines eindimensionalen Gitters

Detektor sehr groß, verlaufen die Sichtlinien der Gitterpunkte zu ein und demselben Beobachtungspunkt nahezu parallel, was als *Fraunhofersche Fernfeldgeometrie* bezeichnet wird und die mathematische Behandlung stark vereinfacht.



**Abb. 3** Laufstreckenunterschiede von Wellenpfaden, die von verschiedenen auf einer Linie angeordneten Sendern zu einem weit entfernten Beobachtungspixel führen.

Röntgenwellenstreuung findet an den Elektronenhüllen der Atome statt. Die räumliche Verteiltheit der Elektronen in der Atomhülle bewirkt, dass der Wellenscheitel der vom Streuzentrum abgehenden Welle nicht in allen Raumrichtungen gleich hoch ist. Dieser Effekt betrifft die Abstrahlcharakteristik der Sendeleistung, aber nicht die Raumlage der Wellenscheitel. Die Beschreibung als Kugelwellen bleibt bezüglich der Phasenlagen valide und ist nur bezüglich der Amplituden unzutreffend. Die zu höheren Beugungswinkeln hin vorhandene Intensitätsabnahme der Röntgenreflexe wird vom Modell kugelcharakteristischer Sendeleistung nicht abgebildet. Allerdings ist die Amplitude in dem schmalen Winkelbereich eines einzelnen Beugungsprofils nahezu konstant, so dass die Profilform innerhalb ihres kleinen Winkelbereiches keine nennenswerte Modulation erfährt. Die beugungswinkelabhängige Skalierung der Streuwellenamplitude kann berücksichtigt werden durch den *Lorentzfaktor*, den *Polarisationsfaktor* und den *Pulver-Faktor* (Fultz, 2002 S. 39 ff.). Die Intensitätsverhältnisse zwischen den Reflexen geben Aufschluss über die Atomstruktur innerhalb der Elementarzelle, sind also zur Aufklärung der Kristallstruktur relevant. Dagegen sind Gefügeeigenschaften wie Eigenspannungen und Korngrößenverteilung nicht aus den Profilhöhenverhältnissen zu gewinnen, sondern aus den Profilparametern der Position und Breite (Birkholz, 2006).

#### *Beugungsmaxima aus Streuwellenüberlagerung*

Die Beugungsmessung beobachtet einen Profilverlauf gebeugter Intensität bei verschiedenen Blickwinkeln auf ein näherungsweise punkartiges, beugendes Probenvolumen. Verschiedene Blickwinkel sind an den unterschiedlichen Punkten eines zum (punkartigen) Beugungsvolumen hin orientierten Beobachtungsschirmes gegeben. Um die Intensität bei verschiedenen Aufsichtswinkeln zu messen, können somit die

verschiedenen Pixel eines Flächendetektors verwendet werden, oder man bewegt ein punktförmiges, einzelnes Detektorpixel räumlich entlang einer Bahn derart, dass verschiedene Aufsichtswinkel auf das punktförmige Beugungsvolumen nacheinander angefahren werden. Die auf einem Pixel messbare Größe ist eine elektromagnetische Bestrahlungsstärke (synonym Intensität). Diese Bestrahlungsstärke wird verursacht durch die  $N$  Streuzentren, die im beugenden Probenvolumen enthalten sind. Das beugende Probenvolumen ist derjenige Teil der Probe, welcher von dem einfallenden Röntgenstrahl durchdrungen wird, und dessen Atome durch den einfallenden Strahl zur Streuwelenausendung angeregt werden. Jedes der angeregten Atome wird als ein Punktsender modelliert und stellt ein sogenanntes Streuzentrum dar. Im Folgenden interessiert der Fall von gitterartig angeordneten Streuzentren. Der Einfachheit halber wird zunächst ein 1D-Beugungsgitter betrachtet, also eine gerade Linie mit regelmäßig angeordneten Gitterpunkten, ähnlich wie im Buch von Schwartz (Schwartz, 1977 S. 89 ff.). Das Beobachtungspixel sei so weit vom Beugungsgitter entfernt, dass die gesamte Pixelfläche in guter Näherung als ein einziger Beobachtungspunkt diskretisiert werden kann, was die mathematische Behandlung erleichtert. Die Bestrahlungsstärke auf dem Detektorpixel — also an dem diskreten Beobachtungspunkt — soll als Funktion von Einzelbeiträgen aller Streuzentren geschrieben werden. Die Intensitätsberechnung an einem Empfangspunkt erfolgt durch phasengerechte Überlagerung aller eintreffenden Feldstärkewellen zu einer Gesamtfeldstärke  $E_{\text{res.}}$ , um erst anschließend aus dieser Gesamtfeldstärke die Intensität zu berechnen.

Wenn der Empfangspunkt weit von dem Ensemble der kugelwellen-emittierenden Streuzentren entfernt ist, kann eine dort eintreffende elektromagnetische Kugelwellenfront lokal als annähernd ebene Wellenfront modelliert werden. Aufgrund der relativ zur Gitterererstreckung großen Empfangspunktentfernung haben alle Verbindungslinien — je von einem Gitterpunkt zum Empfangspunkt verlaufend — nahezu dieselbe Orientierung. Sämtliche aus den verschiedenen Gitterpunkten kommenden, am Empfangspunkt eintreffenden Wellen können daher als ebene Wellen mit derselben Ausbreitungsrichtung betrachtet werden. Die räumlich-zeitliche Schwingung des elektrischen Feldstärkevektors einer ebenen Welle lautet

$$E = \xi_0 e^{i(kx - \omega t)} = \xi_0 e^{i2\pi \cdot \text{rad}(\kappa x - \nu t)} \quad (3.1)$$

- $\xi_0$  Amplitude der Welle am Empfangspunkt
- $k$  Kreis-Wellenzahl (in rad/m);     $\kappa$  Wellenzahl (in 1/m)
- $\omega$  Kreis-Zeitfrequenz (in rad/s);     $\nu$  Zeitfrequenz (in 1/s)
- $x$  Wegstrecke, gemessen vom Sender aus in Richtung der Wellenausbreitung
- $t$  Zeit (das negative Vorzeichen vor  $\omega t$  resultiert aus der Konvention, dass sich die ganze Welle in positiver  $x$ -Richtung verschieben soll, wenn  $t$  anwächst.)

Das Produkt  $\omega t$  in Gl.(3.1) ist eine mit der Variablen  $t$  anwachsende Größe. Bei Betrachtung der Welle zu einem festen Zeitpunkt ist  $\omega t$  eine an allen Orten  $x$  identische Konstante. Bei räumlicher Betrachtungsweise wird die Zeit auf den Wert  $t = 0$  gesetzt, so dass der Phasenanteil  $\nu t$  wegfällt, und nur noch der Phasenanteil  $\kappa x$  verbleibt. Zur weiteren Vereinfachung wird die Amplitude als Einheitsamplitude geschrieben. Dies ist zulässig, wenn in dem Winkelfenster eines Reflexprofils nahezu

### 3.1 Beugungsmodell eines eindimensionalen Gitters

keine Feldstärk modulation der von den Streuzentren abgestrahlten Wellen spürbar ist, und außerdem, wenn die mit der Beobachtungsdistanz skalierende Feldstärkeabschwächung für sämtliche Wellen nahezu identisch ausfällt. Beides ist erfüllt, wenn die Abstände aller Gittersender zum Empfangspunkt sehr ähnlich sind. In diesem Fall darf Gleichheit der Amplituden der verschiedenen eintreffenden Wellen angenommen werden, und die Amplituden  $\xi_0$  können alle auf den Wert 1 normiert werden. Damit verbleibt als Modell der entlang einer Raumachse betrachteten ebenen Feldstärkewelle mit Einheitsamplitude der folgende Ausdruck

$$E \propto e^{i2\pi\text{rad}\cdot\kappa x} \quad (3.2)$$

Gl.(3.2) ist ein *komplexer Zeiger* der Zeigerlänge 1. Solch ein Zeiger wird *Phasenfaktor* genannt. Im komplexen Exponenten steht der *Phasenwinkel*  $\varphi = 2\pi\text{rad}\cdot\kappa x$ . Der dimensionslose Term  $\kappa x$  beziffert eine von der Welle zurückgelegte Strecke  $x$  als Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$ , zu berechnen durch  $\kappa x \triangleq x/\lambda$ . Der Term  $\kappa x$  kann als *Gangzahl von Wellenperioden* bezeichnet werden. Der Phasenwinkel  $\varphi$  ist die in ein Kreiswinkelmaß umgerechnete Gangzahl von Wellenperioden. Die Umrechnung in das Kreiswinkelmaß erfolgt, weil Funktionen zur Wellenbeschreibung, z.B.  $\sin(\varphi)$  oder  $\cos(\varphi)$  oder  $\exp(i\varphi)$ , mit Drehungen am Einheitskreis assoziiert sind — folglich erwarten diese Funktionen ihr Argument in einer Einheit des Kreiswinkels, z.B. in Radiant.

Handelt es sich bei der Strecke  $x$  speziell um einen Streckenunterschied  $D$ , der zwischen einem Strahlenweg und einem anderen Strahlenweg besteht, so wird die Größe  $\kappa D \triangleq D/\lambda$  als *Gangunterschied* bezeichnet. Die Streckenvariable  $x$  hat hier die physikalische Bedeutung eines Streckenunterschieds, verdeutlicht durch die Zuweisung des speziellen Variablennamens  $x \rightarrow D$ . Der Gangunterschied beschreibt den Streckenunterschied zweier Strahlenwege als Vielfaches der Wellenlänge. Der Gangunterschied  $D/\lambda$  (ohne Einheit) ist eine wellenlängennormierte, dimensionslose Größe und nicht zu verwechseln mit dem Streckenunterschied  $D$  (in m) der beiden Strahlenwege. Die Multiplikation mit  $2\pi\text{rad}$  transformiert den dimensionslosen Gangunterschied in den entsprechenden *Phasenunterschied*  $\varphi_D$  (in rad). Letzterer ist ein Winkelmaß und gibt an, um welchen Winkel am Einheitskreis zu drehen ist, damit sich die mit der Einheitskreisdrehung assoziierte Welle um das gegebene Gangunterschied-Fache der Wellenlänge vorwärtsbewegt. Das zur Beschreibung von Phasengrößen verwendete Kreiswinkelmaß definiert man als das Verhältnis einer Einheitskreis-Umlaufstrecke  $2\pi\text{m}$  zur Radiuslänge  $1\text{m}$

$$\frac{2\pi\text{m (am Kreisumfang)}}{1\text{m (am Radius)}} = 2\pi\text{rad} \quad (3.3)$$

Mit der Definition Gl.(3.3) ist die Welle anhängig vom Kreiswinkel definiert, es ist aber noch nicht gesagt, um wie viele Meter sich die vom Einheitskreisumlauf abgeleitete Welle entlang ihrer Ausbreitungsrichtung vorwärtsbewegt, da eine Wellenausbreitungsrichtung beim rotierenden Einheitskreis nicht vorliegt. Die Verknüpfung der Winkel-drehung mit einem gleichzeitig stattfindenden Vorschub in Wellenausbreitungsrichtung erfolgt erst durch die Definition, dass eine Welle in ihrer Ausbreitungsrichtung eine

Strecke  $\lambda$  (in m) zurücklegt, während sich der Kreiswinkel um das Maß einer vollen Umdrehung, nämlich  $2\pi$ -rad, ändert. Dementsprechend kann auch für jede andere Wellenlaufstrecke  $x$  (in m) der Welle berechnet werden, welches Kreiswinkelmaß der Wellenlaufstrecke  $x$  entspricht. Nach den Regeln des Dreisatzes folgt

$$\varphi(\text{in rad}) = 2\pi \cdot \text{rad} \cdot \frac{x(\text{in m})}{\lambda(\text{in m})} \quad (3.4)$$

Im Folgenden wird, wie in der Literatur üblich, die Einheit rad nicht angeschrieben. Diese formale Unrichtigkeit hat keine Konsequenzen, da die Pseudoeinheit rad keine physikalische Dimension darstellt. Das Argument einer trigonometrischen Funktion bzw. einer komplexen Exponentialfunktion wird bei Fehlen einer Dimensionskennzeichnung als Wert in der Einheit Radiant angenommen.

Handelt es sich bei dem Laufweg  $x$  speziell um einen Streckenunterschied aus der Laufstrecke einer Welle abzüglich der Laufstrecke einer Referenzwelle, so kann das durch den Streckennamen  $x \rightarrow D$  verdeutlicht werden. Gemäß Gl.(3.4) übersetzt sich der Streckenunterschied  $D$  in einen entsprechenden Phasenunterschied  $\varphi_D = 2\pi \cdot D / \lambda$  der Welle bezüglich der Referenzwelle. Der Streckenunterschied  $D$  sowie der resultierende Phasenunterschied  $\varphi_D$  sind Variablen, die positive oder negative Zahlenwerte annehmen können, je nachdem ob die betrachtete Welle relativ zur Referenzwelle vor- oder nachholt. In der Wellen-Darstellung über einer Abszissenachse aus Phasenwinkeln  $\varphi$  bewirkt das Hinzufügen eines positiven Phasenunterschiedes  $\varphi_D$  in  $\sin(\varphi + \varphi_D)$ , dass sich der Graph der phasenveränderten Welle nach links verschiebt, bzw. bei negativwertigem  $\varphi_D < 0$  in  $\sin(\varphi + \varphi_D)$  nach rechts. Legt die betrachtete Welle einen kürzeren Weg bis zum Zielpunkt zurück als die Referenzwelle, dann hat der Streckenunterschied  $D$  einen negativen Wert. Dementsprechend verschiebt sich der Graph von  $\sin(2\pi \cdot x / \lambda + 2\pi \cdot D / \lambda)$ , dargestellt über Phasenwinkel-Abszissen, bei Werten von  $D < 0$  nach rechts. Für die phasenrichtige Addition aller über verschiedene Laufwege zum Empfänger gelangenden Feldstärkewellen erweisen sich einzig die Laufstreckenunterschiede  $D$  als relevant, so dass für eine jede Feldstärkewelle nur der vereinfachte Term  $E \propto \sin(2\pi \cdot D / \lambda)$  zu beachten ist. Bezüglich der Interferenz können die Wellen ergebnisneutral mit einem beliebigen Phasenoffset beaufschlagt werden, solange dieser für alle Wellen identisch ist. In diesem Sinn kann anstelle der Sinusfunktion auch direkt die Cosinusfunktion verwendet werden oder die komplexe Exponentialfunktion  $E \propto \exp(i \cdot 2\pi \cdot D / \lambda)$ . Der Gangunterschied  $D / \lambda$  zwischen zwei über verschiedene Laufwege zum Detektor gelangenden Wellen wird allgemein mittels der Vektorrechnung berechnet, siehe Gl.(3.30).

Die Bestrahlungsstärke eines Beobachtungspunktes hängt quadratisch von der dort herrschenden Gesamtfeldstärke ab. Die Gesamtfeldstärke an einem Empfangspunkt resultiert aus der Überlagerung sämtlicher eintreffenden, aus verschiedenen Sendern stammenden Einzel-Feldstärkewellen. Die am Empfangsort herrschenden gegenseitigen Phasenrelationen der eintreffenden Wellen entscheiden über deren gegenseitige Interferenzwirkung. Beide Informationen einer jeden ebenen Welle, die Amplitude und die Phasenlage, sind im jeweiligen Phasenfaktor enthalten. Die vektorartige Additivität der komplexen Zeiger bildet die Überlagerung gegeneinander

### 3.1 Beugungsmodell eines eindimensionalen Gitters

phasenverschobener Feldstärkewellen mathematisch ab. Die Gesamtfeldstärke an einem Empfangspunkt ergibt sich durch komplexe Aufsummierung aller Phasenfaktoren, die von den Gittersendern kommend dort eintreffen.

$$E_{\text{res.}} = \sum_n E_n \quad \in \mathbb{C} \quad (3.5)$$

Die Ermittlung der Gesamtfeldstärke aus gleichfrequenten Teilwellen kann auch als Vektoraddition in der komplexen Ebene erfolgen, bekannt als „Argand-Diagramm“ (Taylor, 1961) (Hammond, 1997 S. 222). Die Phasenwerte der  $E_n$  sind lediglich nötig, um bei der Phasenfaktor-Addition die Lage der Wellen relativ zueinander zu berücksichtigen. Der zum Zweck dieser Phasenfaktor-Addition willkürlich zugrundegelegte Phasennullpunkt bedingt auch den Wert, der sich für die Phasenlage der resultierenden Gesamtfeldstärkewelle ergibt. Eine Welle für sich betrachtet hat keine ihr innewohnende Phaseeigenschaft. Dementsprechend ist die aus der Gesamtfeldstärke an einem Empfangspunkt berechnete Intensität unabhängig von dem rein formalen Phasenwert der Gesamtfeldstärkewelle. Der für die Intensitätsberechnung am Empfangspunkt überflüssige Phasenwinkel des Gesamtfeldstärkevektors wird fallengelassen, und nur der Modul des Vektors quadriert, was auf die reellwertige Bestrahlungsstärke führt

$$I = |E_{\text{res.}}|^2 \quad \in \mathbb{R} \quad (3.6)$$

Das Fallengelassen des komplexen Phasenwinkels wird auch als „Zurückdrehen“ des komplexen Gesamtfeldstärkezeigers auf die reelle Achse des Zeigerdiagramms bezeichnet. Mathematisch gleichwertig zur Quadrierung des reellen Moduls ist die Modulbildung nach komplexer Quadrierung der komplexen Gesamtfeldstärke:

$$I(E_{\text{res.}}) = |E_{\text{res.}}|^2 = |E_{\text{res.}}|^2 \quad (3.7)$$

Die Vertauschbarkeit der Operationen folgt daraus, dass die Multiplikation komplexer Zeiger zwar ein komplexwertiges Ergebnis liefert, aber in dessen Modulwert ausschließlich die Moduln der beteiligten Zeiger eingehen und nicht deren Phasen. Daher können die komplexen Zeiger auch gleich zu Beginn auf ihre Moduln reduziert werden, um anschließend die Moduln lediglich reell zu multiplizieren. Das Betragsquadrat einer komplexen Zahl lautet

$$|z|^2 = z \cdot z^* \quad \text{mit} \quad z = re^{i\varphi} \quad \text{und} \quad z^* = re^{-i\varphi} \quad (3.8)$$

Bei Multiplikation zweier komplexer Zeiger sind deren Moduln zu multiplizieren, und die Phasen zu addieren. Bei Einheitslänge aller beteiligten Zeiger ist nur deren Phasenaddition nötig, denn der Modul behält den Wert 1. Zunächst wird das Beugungsprofil einer Gittersäule aus  $N$  Atomen betrachtet. Die Phasenlage der von einem  $n$ -ten Sender der Gittersäule stammenden Welle wird in der vorliegenden Arbeit als  $\varphi_L(n)$  bezeichnet ( $L$  „lattice“). Die Bestrahlungsstärke an einem Empfangspunkt, hervorgerufen durch die  $N$  Wellensender der Gittersäule, lautet

$$I(\varphi_L) \propto \left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{i\varphi_L(n)} \right|^2 \quad (3.9)$$

$n \in \mathbb{N}_0$     Zählvariable der Gitterpunkte  
 $N$             Anzahl der Gitterpunkte

Die Phasenlage  $\varphi_L(n)$  ist eine Winkelgröße in der Einheit Radiant, weshalb im Eulerzahl-Exponenten der Faktor  $2\pi$  nicht explizit auftritt.

Die zur Beschreibung aller Phasenlagen  $\varphi_L(n)$  gewählte Referenzwelle kann beliebig gewählt werden, hier wird die Welle gewählt, die über den untersten der Gitterpunkte läuft (in der vertikalen Darstellung als Gittersäule), und dieser Punkt mit dem Indexwert  $n=0$  benannt. Als positive Durchlaufrichtung der Gitterlinie wird die Richtung nach oben in der vertikal dargestellten Gittersäule definiert. Die Welle des Gitterpunktes  $n=1$ , der einen Schritt nach dem Gitterstartpunkt folgt, also nach der Strecke einer Zellweite  $1 \cdot c$  in positiver Gitterdurchlaufrichtung, hat den Phasenunterschied  $\varphi_{1c}$  gegenüber der Welle vom Gitterstartpunkt. Der Phasenunterschied  $\varphi_{1c}$  kann dabei positive oder negative Werte aufweisen. Wenn die Entfernung des Empfangspunktes vom Gitter sehr groß ist (verglichen mit der Länge des Gitters), verlaufen sämtliche Sichtlinien, die von jeweils einem der Gitterpunkte zu dem Detektorpixel führen, quasi parallel zueinander, ebenso laufen zuvor alle Linien von der weit entfernten Punktlichtquelle zu den Gitterpunkten nahezu parallel zueinander. Der Beugungsprozess bei sogenannter *Fernfeld-Geometrie* wird auch als *Fraunhofer-Beugung* bezeichnet. In Fernfeld-Geometrie hat nicht nur die Welle aus dem Sender  $n=1$  den Phasenunterschied  $\varphi_{1c}$  gegenüber dem Sender  $n=0$ , sondern auch jeder beliebige andere Sender der Gitterlinie hat denselben Phasenunterschied  $\varphi_{1c}$  bezüglich seines jeweils vorangehenden Gitternachbarn („vorangehend“ bezieht sich auf die willkürlich als positiv definierte Gitterdurchlaufrichtung). In diesem Fall sendet ein  $n$  Schritte vom Gitternullpunkt entfernter Sender mit dem Phasenunterschied  $n\varphi_{1c}$  relativ zur Gitternullpunktswelle. Die an einem Empfangspunkt beobachteten Phasenabstände  $n\varphi_{1c}$  der eintreffenden Wellen bezüglich der (willkürlich definierten) Referenzwellenlage werden als Phasenlagen  $\varphi_L(n)$  der Wellen am Empfangspunkt verwendet.

$$\varphi_L(n) = n\varphi_{1c} \quad (3.10)$$

Als Referenzwelle wurde hier die Welle gewählt, die durch den untersten Gitterpunkt läuft. Gemäß Gl.(3.10) ist die an einem Empfangspunkt sichtbare Beugungsintensität einer Gittersäule in Fraunhofer-Näherung vollständig bestimmt durch den Phasenunterschied  $\varphi_{1c}$  eines beliebigen Senders bezüglich seines zum Gitternullpunkt hin gelegenen nächsten Nachbarn. Von einem anderen Detektorpixel aus ist der Sichtwinkel auf die Gitterlinie ein anderer, allerdings wiederum nahezu identisch für alle einzelnen Punkte der Gittersäule. Der dort entsprechend andere Wert von  $\varphi_{1c}$  ist wiederum für alle Paare aufeinanderfolgender Gitternachbarn nahezu identisch.

Die Größe des Phasenunterschieds  $\varphi_{1c}$  skaliert nicht nur mit dem Sichtwinkel auf die Gitterlinie, sondern auch mit der Gitterweite und der Wellenlänge. Bei Röntgenbeugung an Kristallen wird meist der Aufsichtswinkel auf die Probe variiert, um das Beugungsprofil über verschiedenen Abszissenwerten  $\varphi_{1c}$  abzutasten. Obwohl sich  $\varphi_{1c}$  durch Parameter der Messgeometrie und der Probe ausdrücken lässt, erfolgt hier zunächst gemäß Gl.(3.10) die Ersetzung  $\varphi_L(n) \rightarrow n\varphi_{1c}$  in dem Beugungsintensitätsausdruck Gl.(3.9).

### 3.1 Beugungsmodell eines eindimensionalen Gitters

Damit lautet die Bestrahlungsstärke aus den Sendern einer Gittersäule ( $\hat{=}$  bei einem Wert von  $\varphi_{1c}$ ) an einem entfernten Empfangspunkt:

$$I(\varphi_{1c}) \propto \left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{in\varphi_{1c}} \right|^2 \quad (3.11)$$

- $N$  Anzahl der Gitterpunkte  
 $\varphi_{1c}$  Am Empfangsort vorliegender Phasenunterschied der Welle eines Gitterpunktes relativ zur Welle desjenigen Nachbarpunktes, der einen Schritt entgegen der positiv definierten Gitterausbreitungsrichtung verschoben liegt.

Gl.(3.11) ist mithilfe der Rechenregeln für geometrische Reihen und mit der Euler-Formel (Taylor, 1961 S. 129)(Gerthsen, 1999 S. 144) in einen geschlossenen Ausdruck überführbar:

$$I(\varphi_{1c}) \propto \frac{\sin^2\left(N\varphi_{1c} \frac{1}{2}\right)}{\sin^2\left(\varphi_{1c} \frac{1}{2}\right)} \quad 1D\text{-Gitterfunktion} \quad (3.12)$$

Diese 1D-Gitterfunktion beschreibt das eindimensionale Beugungsmuster einer Gittersäule in Fraunhofer-Geometrie. Der Graph der 1D-Gitterfunktion enthält unendlich viele Hauptmaxima identischer Form und Höhe. Zwischen je zwei Hauptmaxima liegen  $N-2$  Nebenmaxima. Häufig wird die Gitterfunktion auf die Höhe ihrer Hauptmaxima normiert, also auf den Wert  $N^2$ . So erhalten die Gitterfunktionen unterschiedlich langer Gittersäulen dieselbe Einheitshöhe, und die Breiten sind visuell besser miteinander vergleichbar.

$$\frac{I}{I_{\max}}(\varphi_{1c}) \propto \frac{1}{N^2} \cdot \frac{\sin^2\left(N\varphi_{1c} \frac{1}{2}\right)}{\sin^2\left(\varphi_{1c} \frac{1}{2}\right)} \quad \text{normierte 1D-Gitterfunktion} \quad (3.13)$$

Die beiden Ausdrücke Gl.(3.11) und Gl.(3.12) beschreiben denselben Funktionsverlauf, jedoch ist nur die offene Reihenform Gl.(3.11) dergestalt erweiterbar, dass einzelne Phasenwerte (und damit Gitterpunktlagen) verändert werden können, um Gitterstörungen in das Modell einzubeziehen. Im Folgenden wird die geschlossene Form der 1D-Gitterfunktion Gl.(3.12) vereinfacht, so dass statt der unendlich vielen Hauptmaxima nur noch ein einziges Beugungsmaximum in dem vereinfachten Modell enthalten bleibt.

*Näherung der Profilform eines einzelnen der 1D-Gitterfunktions-Hauptmaxima durch die  $\text{sinc}^2(\varphi)$ -Funktion*

Hinsichtlich der Analyse eines einzelnen Hauptmaximums bietet die normierte Gitterfunktion Gl.(3.12) den Vorteil, dass sie analytisch in einen Ausdruck überführbar ist, der statt der unendlich vielen Hauptmaxima des Beugungsmusters einer 1D-Gittersäule nur noch ein einzelnes dieser Beugungsmaxima abbildet. Die Vereinfachung

chung wird in der Nachbarschaft einer beliebigen der Hauptmaxima-Positionen hergeleitet. Zum Beispiel liegt ein Hauptmaximum bei  $\varphi_{1c} = 0$  vor. Der Zählersinus der 1D-Gitterfunktion schwankt um ein  $N$ -faches schneller als der Nennersinus, siehe Zähler- und Nennerargumente  $N\varphi_{1c}/2$  und  $\varphi_{1c}/2$  in Gl.(3.13). Während bei großer werdendem Argument  $\varphi_{1c}$  der Zählersinus bereits den ersten Schwingungszyklus absolviert hat, steigt der Nennersinus noch nahezu linear von Null aus an. Die Gesamtfunktion wird also bei wenig über Null ansteigendem Argumentwert hauptsächlich durch die Veränderungen des Zählersinus moduliert, während sich der Nennersinus nahezu linear ändert. Daher kann im Bereich der ersten Zählerschwingungen der Nennersinus durch die Kleinwinkelapproximation ersetzt werden,  $\sin(\varphi_{1c}/2) \approx \varphi_{1c}/2$ , so dass Gl.(3.13) approximiert wird durch

$$\frac{I}{I_{\max}}(\varphi_{1c}) \approx \frac{\sin^2\left(N\varphi_{1c} \frac{1}{2}\right)}{\left(N\varphi_{1c} \frac{1}{2}\right)^2} \quad \begin{array}{l} \text{lokale Approximation der} \\ \text{normierten 1D-Gitterfunktion im} \\ \text{Bereich eines ihrer Hauptmaxima} \end{array} \quad (3.14)$$

(valide jeweils im Argumentbereich  $\varphi_{1c} \approx m \cdot 2\pi$ ,  $m \in \mathbb{N}_0$ )

Die Approximation Gl.(3.14) ist in einem gegebenen Argumentbereich von  $\varphi_{1c}$  um so besser, je größer  $N$  ist. Gl.(3.14) enthält einen Term der Form  $\sin(\varphi)/(\varphi)$ , der als *Sinus Cardinalis*, kurz  $\text{sinc}(\varphi)$ , bezeichnet wird, aufgrund seiner Entwickelbarkeit in eine Kardinalreihe. Gl.(3.14) hat die Form  $\text{sinc}^2(\varphi)$ .

Die  $\text{sinc}^2(\varphi)$ -Funktion entspricht auch dem normierten Intensitätsprofil bei Wellenbeugung an einem Einzelspalt. Der Einzelspalt ist charakterisiert durch seine beiden Randpunkte „0“ und „1“, zwischen denen die Spaltweite  $d_{\text{Slit}|0\text{-}1}$  gemessen wird sowie eine Phasendifferenz  $\varphi_{\text{Slit}|0\text{-}1}$ , die zusätzlich vom Aufsichtswinkel abhängt), siehe (Tipler, 1994 S. 1129) (Föllinger, 2003 S. 227)

$$\frac{I}{I_{\max}}(\varphi_{\text{Slit}|0\text{-}1}) = \frac{\sin^2\left(\varphi_{\text{Slit}|0\text{-}1} \frac{1}{2}\right)}{\left(\varphi_{\text{Slit}|0\text{-}1} \frac{1}{2}\right)^2} \quad \text{normierte Spaltfunktion} \quad (3.15)$$

In der Literatur wird die *normierte Spaltfunktion* oft nur als *Spaltfunktion* bezeichnet. Der kontinuierliche Spalt der Weite  $d_{\text{Slit}|0\text{-}1}$  kann aufgefasst werden als Gittersäule aus  $N$  Gitterzellen der Weite  $c$ , also  $d_{\text{Slit}|0\text{-}1} \rightarrow N \cdot c$ . Analog wird der Phasenunterschied  $\varphi_{\text{Slit}|0\text{-}1}$  des Spalt-Endes gegenüber dem Spaltanfang aufgefasst als  $N$ -faches des Phasenunterschieds  $\varphi_{1c}$  eines Gitterpunktes zu seinem unmittelbaren Vorgänger, also  $\varphi_{\text{Slit}|0\text{-}1} \rightarrow N \cdot \varphi_{1c}$ . Einsetzen von  $\varphi_{\text{Slit}|0\text{-}1} \rightarrow N \cdot \varphi_{1c}$  in die normierte Spaltfunktion Gl.(3.15) führt zu Gl.(3.14). Die Form jedes der Hauptmaxima der normierten 1D-Gitterfunktion ähnelt dem  $\text{sinc}^2(\varphi)$ -Beugungsprofil eines Spaltes, dessen Spaltbreite  $d_{\text{Line}|0\text{-}1}$  der Gittersäulenlänge  $N \cdot c$  entspricht. Die Ähnlichkeit beider Profildfunktionen steigt mit der Anzahl  $N$  der Gitterpunkte. Die Spaltfunktion weist nur ein einziges zentrales Hauptmaximum auf, weil ihr Nenner keinen trigonometrischen Ausdruck enthält, der einen weiteren Nulldurchgang des Nenners hat, durch den er ein neues Hauptmaximum der Gesamtfunktion bewirken könnte. Folglich ist die normier-

### 3.1 Beugungsmodell eines eindimensionalen Gitters

---

te Spaltfunktion — im Gegensatz zur normierten Gitterfunktion — analytisch integrierbar. Auf der integralen Beugungsprofilbreite  $\beta$  basieren die kompakten Formeln der sogenannten *Integralbreiten-Methode* zur Berechnung der Korngröße und der Mikroverzerrung, siehe Abschnitt 3.3. Sowohl die Gitterfunktion als auch die Spaltfunktion implizieren mit ihren trigonometrischen Termen strenge Gitterperiodizität, und es ist unmöglich, Gitterstörungen zu berücksichtigen. Die Funktionsparameter  $N$  und  $\varphi_{1c}$  erlauben lediglich eine Breiten- sowie Höhenskalierung aller Maxima und eine Veränderung der Anzahl an Nebenmaxima zwischen den Hauptmaxima, ansonsten ist die Profilform der Gitterfunktion unveränderlich. Reale Gitterstörungen können die Profilform grundlegend ändern. Für die Beugungsprofilberechnung realer Kristallgitter mit Gitterstörungen ist nur die offene Reihenform gemäß Gl.(3.11) geeignet und führt auf die *Fouriermethoden* der Profilanalyse. Nun folgt die Verknüpfung der Phase  $\varphi_{1c}$  mit den Parametern des Messaufbaus und der Probe.

*Der Phasenunterschied  $\varphi_{1c}$  als Funktion der Wellenlänge und des Wegunterschieds benachbarter Strahlenwege*

Mit dem Ziel, die Phasenlage  $\varphi_L(n)$  als Funktion der Parameter des Probenmaterials und des Röntgenlichts zu beschreiben, wird die Phasenlage  $\varphi_L(n)$  jeder einzelnen Feldstärkewelle gemäß Gl.(3.10) als  $n\varphi_{1c}$  ausgedrückt, also als Funktion des Phasenunterschiedes zweier Wellenpfade, die über zwei benachbarte Gitterpunkte zum gemeinsamen Empfangsort laufen. Im tiefgestellten Index von  $\varphi_{1c}$  verdeutlicht das Kürzel „1c“, dass der Phasenunterschied zweier einschrittig voneinander entfernter Gitterpunkte gemeint ist („one cell step“). Die Variable  $\varphi_{1c}$  besteht aus einem Betrag mit Vorzeichen. Das Vorzeichen gibt an, ob die Welle — relativ zur Nachbarwelle des vorangegangenen Gitterpunkts — den Empfangsort mit einem Phasenvorsprung erreicht oder mit einem Phasenrückstand. Trifft die betrachtete Welle am Empfangsort mit einem Phasenvorsprung gegenüber der benachbarten Bezugswelle ein, dann nimmt der Phasenunterschied der betrachteten Welle relativ zur Bezugswelle einen negativen Wert  $\varphi_{1c} < 0$  an. Gleichbedeutend ist dann der Graph der betrachteten, voreilenden Welle ein Stück entlang der Wellenausbreitungsrichtung verschoben.

Ein Phasenunterschied ergibt sich geometrisch infolge der unterschiedlichen Laufstrecken, die die zwei verglichenen Wellen von der gemeinsamen Punktlichtquelle ausgehend bis zum gemeinsamen Überlagerungspunkt zurücklegen. Maßgeblich für den Phasenunterschied  $\varphi_{1c}$  ist also der Wegunterschied  $D_{1c}$ , welcher die beiden Strahlenwege voneinander unterscheidet, die jeweils von der Punktlichtquelle zu demselben Empfangspunkt führen, dabei jedoch über zwei benachbarte Punkte der Gittersäule verlaufen. Der Unterschied  $D_{1c}$  beider Lauflängen ist analog zum Phasenunterschied definiert, nämlich als Differenz aus demjenigen Strahlenweg, dessen Gitterpunkt weiter fortgeschritten in der (willkürlich als positiv definierten) Gitterdurchlaufrichtung liegt, abzüglich des Strahlenweges, dessen Gitterpunkt vom eben genannten um einen Schritt in negativer Gitterdurchlaufrichtung entfernt liegt. Trifft beispielsweise die zu beschreibende Welle auf kürzerem Weg im Detektor ein als die über den Nachbarpunkt verlaufende Bezugswelle, dann ist der Wegunterschied  $D_{1c} < 0$ , woraus sich ein Phasenunterschied  $\varphi_{1c} < 0$  ergibt. Ein Phasenunterschied  $\varphi_{1c} < 0$

entspricht einer Verschiebung der betrachteten Welle in Wellenausbreitungsrichtung. Für die Interferenz sind die Gangunterschiede der verschiedenen am Empfangsort eintreffenden Wellen relevant. Der Gangunterschied drückt den Wegunterschied zweier vergleichener Licht-Laufwege als Vielfaches der Wellenlänge aus. Der physikalisch aus dem Wegunterschied resultierende Gangunterschied zweier Wellenlaufwege wird durch Multiplikation mit  $2\pi$ -rad in einen Phasenunterschied umgerechnet, weil die wellenbeschreibenden Funktionen ihr Eingabeargument in der Form eines Phasenunterschiedes (in rad) erfordern, anstatt eines dimensionslosen Gangunterschiedes. Der Phasenunterschied ist eine Winkelgröße am Einheitskreis. Der dimensionslose Gangunterschied ist nicht zu verwechseln mit dem in der Einheit Meter gegebenen Wegunterschied der beiden Laufwege.

Der Gangunterschied wird hervorgerufen durch den Wegunterschied  $D$  und wird skaliert durch die Wellenlänge  $\lambda$ . Für die hier betrachteten Gittersäulen ist der Wegunterschied  $D_{1c}$  relevant, der gemessen wird zwischen der über einen Gitterpunkt laufenden Welle und derjenigen Welle, die über den in negativer Gitterdurchlaufrichtung nächstbenachbarten Gitterpunkt verläuft. Der entsprechende Gangunterschied ist der auf die Wellenlänge  $\lambda$  normierte Wegunterschied  $D_{1c}$ . In Radiant umgerechnet folgt der Phasenunterschied

$$\varphi_{1c} = 2\pi \cdot \text{rad} \cdot \frac{D_{1c}}{\lambda} \quad (3.16)$$

Bei Wellenbeugung an einer isoliert stehenden Gittersäule muss nicht zwingend die Bragg-Geometrie erfüllt sein, um gebeugte Röntgenstrahlen zu erhalten. Bei schiefem Einfall der ebenen Wellen stellt sich unter mehreren, ebenfalls schiefen Ausfallwinkeln stets ein Ensemble von Beugungsmaxima ein. Die Beziehung des Wegunterschiedes  $D_{1c}$  zum Beugungswinkel und der Gitterweite folgt nach dem Übergang zum dreidimensionalen Beugungsgitter, am Ende des Abschnittes 3.2.

### 3.2 Beugung am Kristallgitter

Dieser Abschnitt basiert auf der Literatur sowie auf Erläuterungen durch Dr. Klaus Eichhorn (am Laboratorium für Applikationen der Synchrotronstrahlung, KIT-LAS).

Im Vergleich zum 1D-Beugungsgitter zeichnet sich der am 3D-Gitter stattfindende Beugungsprozess monochromatischen Lichtes dadurch aus, dass für die allermeisten Einstrahlrichtungen (der anregenden ebenen Wellen) überhaupt kein Beugungsmuster entsteht. Das eindimensionale Beugungsgitter erzeugt ein Beugungsmuster mit mehreren scharf ausgeprägten Intensitätsmaxima in speziellen Richtungen. Ursächlich für das Vorhandensein von Beugungsmaxima nur in speziellen Raumrichtungen ist die gegenseitige destruktive Interferenz, welche die von den einzelnen Streuzentren ausgehenden Kugelwellen in den meisten Raumrichtungen gesehen gegenseitig auslöscht. Nur in bestimmten Raumrichtungen gesehen treten Beugungsmaxima auf, wobei die vorgegebene Orientierung des einfallenden Strahles zur 1D-Gittersäule darüber entscheidet, unter welchen Winkelkippen von der 1D-Gittersäule die Beugungsmaxima auftreten. Dabei entsteht wohlgemerkt für jede beliebige Einfall-

### 3.2 Beugung am Kristallgitter

strahl-Orientierung ein Ensemble von Beugungsmaxima unter Ausfallwinkeln, deren Größen eine Funktion der Einfallstrahlrichtung sind, so dass in jedem der Maxima die Bedingung für konstruktive Interferenz erfüllt ist (allgemein beeinflussen auch die Wellenlänge und die Gitterkonstante den Ausfallwinkel der Beugungsmaxima, diese Parameter gelten aber als fixiert, weil ihr Einfluss hier nicht studiert werden soll).

Bei einem dreidimensionalen Beugungsgitter wirken die Effekte destruktiver Interferenz noch stärker einschränkend auf die Ausbildung gebeugter Intensitätsmaxima, als das bei einer 1D-Gittersäule der Fall ist. Die Ausbildung eines Beugungsmaximums ist beim dreidimensionalen Gitter seltener, weil es hier schwieriger ist, eine Raumrichtung zu finden, in der die Wellen aller Streuzentren gegenseitige Phasenabstände aufweisen, die gleichzeitig zur konstruktiven Interferenz sämtlicher Wellen führen. Nur für wenige Einstrahlrichtungen auf das Kristallgitter findet in einer bestimmten dazu passenden Ausfallrichtung eine konstruktive Interferenz aller Streuwellen statt. Dies ist der Fall, wenn die Phasenbeziehungen aller Streuwellen ganzzahlige Vielfache der Wellenlänge sind. Die geometrische Konstellation, welche konstruktive Interferenz zulässt, ist als Bragg'sche Spiegelreflexion bekannt. Diese Geometrie ist gekennzeichnet durch eine Anordnung aus Einfallstrahl, gebeugtem Strahl und Kristallebenenschar, worin die beiden Strahlrichtungen symmetrisch orientiert sind zur Normalenrichtung der mit dem Beugungsreflex assoziierten Kristallebene. Die Bragg'sche Bedingung spiegelnder Geometrie ist äquivalent zur sogenannten Laue-Bedingung, siehe Gl.(3.28) Der einfallende Strahl ist zur Bragg'schen Spiegelebene um den *Braggwinkel*  $\theta$  inkliniert, und unter einem gleichgroßen Winkel steigt der gebeugte Strahl aus der Spiegelebene. Der gebeugte Strahl wird daher als *Reflex* an einer spiegelnd reflektierenden Ebenenschar aufgefasst. Die Orientierung des reflektierten Strahls wird relativ zum Einfallstrahl angegeben, und dieser Winkel als *Beugungswinkel* bezeichnet. Zwischen dem Beugungswinkel und dem Braggwinkel  $\theta$  besteht die Relation

$$\text{Beugungswinkel} = 2\theta \quad (3.17)$$

Die Bragg'sche Bedingung für das Zustandekommen eines Röntgenreflexes  $\mathbb{O}$ -ter Beugungsordnung an Miller-indizierten Kristallebenen ( $hkl$ ) des Ebenenabstandes  $d_{(hkl)}$  lautet

$$\mathbb{O} \cdot \lambda = 2d_{(hkl)} \sin(\theta) \quad (3.18)$$

In der Literatur wird das Bragg'sche Gesetz teilweise ohne Nennung der Beugungsordnung formuliert (Guinier, 1994 S. 95) (Fultz, 2002). Dazu wird ausgenutzt, dass eine Reflexion  $\mathbb{O}$ -ter Ordnung an einer Kristallebenenschar der Periode  $d_{(hkl)}$  mathematisch gleichwertig ist zu einer Reflexion erster Ordnung an einer nicht-kristallographischen Ebenenschar des engeren Ebenenabstandes  $d$ :

$$\mathbb{O} \cdot d = 1 \cdot d_{(hkl)} \quad (3.19)$$

Mit dem Abstandsmaß  $d$  aus Gl.(3.19) ergibt sich folgende Form der Bragg-Gleichung, die den Beugungsordnungs-Faktor  $\mathbb{O}$  nicht explizit enthält:

$$\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.20)$$

In dieser Arbeit kennzeichnet  $d$  den Abstand der Braggebenen. Die Braggebenenschar kann, je nach Beugungsordnung, engere Ebenenabstände aufweisen als die zugehörige Kristallebenenschar. Der Abstand zwischen Kristallebenen wird in dieser Arbeit mit  $d_{(hkl)}$  bezeichnet. Gl.(3.19) besagt, dass der Abstand  $d_{(hkl)}$  der einen Reflex erzeugenden Kristallebenenschar nur im Fall von  $\mathbb{O}=1$  übereinstimmt mit dem Abstand  $d$  der dem Reflex zugeordneten Braggebenenschar.

Röntgenreflexe werden mit sogenannten Laue-Indizes bezeichnet, welche die Raumfrequenz der Braggebenen beschreiben und die Orientierung der Braggebenen in der Kristallstruktur. Die Laue-Indizes eines Reflexes sind, wie die Miller-Indizes, Koordinaten bezüglich der Reziprokraum-Vektorbasis. Die Laue-Indizes eines Reflexes stimmen nicht notwendig mit den Miller-Indizes der in Reflexionsbedingung befindlichen kristallographischen Ebene überein, sondern können ganzzahlige Vielfache der letzteren sein. Die bei den Laue-Indizes möglichen, nichtkristallographischen Raumfrequenzen dienen zur Benennung von Reflexen höherer Ordnung. Nur beim 1D-Gitter treten Beugungsmaxima höherer Ordnung gleichzeitig auf. Auch eine kristallographische Ebenenschar ermöglicht Reflexe höherer Ordnung, jedoch treten diese nie gleichzeitig auf, sondern es gibt spiegelgeometrisch zum einfallenden Strahl stets nur jeweils einen gebeugten Strahl, wie durch das Bragg-Modell veranschaulicht. Ohne eine ganz bestimmte Orientierung des Einfallstrahles relativ zu der potentiell reflexionsfähigen 3D-Gitterebene tritt überhaupt kein Beugungsmaximum auf.

An dieser Stelle interessiert die Frage, ob das einzige, am 3D-Gitter verbleibende Beugungsmaximum eine andere Profilform aufweist, verglichen mit einem beliebigen der (untereinander formgleichen) Beugungsmaxima der 1D-Gittersäule. Tatsächlich kann ein dreidimensionales, kartesisches Beugungsgitter aufgefasst werden als Anordnung vieler paralleler Gittersäulen, die nebeneinander auf einer Grundfläche stehen. Das Beugungsmuster einer virtuell vereinzelt gedachten Gittersäule ändert sich durch die hinzugefügten Nachbar-Gittersäulen dahingehend, dass destruktive Interferenz allgemein alle Beugungsmaxima der einzelnen Säule auslöscht. Speziell im Bragg-Fall wird nur ein einziges Beugungsmaximum nicht ausgelöscht, sondern von allen Gittersäulen gleichzeitig verstärkt. Die Bragg'sche spiegelartige Geometrie liegt vor, wenn der Streuvektor parallel zu den Gittersäulenachsen der parallel zueinander aufgestellten Säulen verläuft. Im Vergleich zur einzelnen Gittersäule ist das von allen Gittersäulen des Säulenensembles aufgebaute Beugungsmaximum entsprechend stärker, die Intensität steigt quadratisch mit der Vervielfachung der Gitterpunkte. Normiert man das am 3D-Gitter im Bragg-Fall entstehende Beugungsprofil auf seinen Höchstwert, zeigt sich aber stets dieselbe Profilform, unabhängig davon, wie viele Säulen parallel zugeschaltet werden, vorausgesetzt, dass sämtliche Säulen gleich lang sind und auf einer ebenen Grundfläche aufgestellt sind (so dass das Säulenensemble eine Platte darstellt). Wenn die Höhe der Säulen variiert, überlagern sich die Wellenbeiträge der einzelnen Gittersäulen dergestalt, dass das Beugungsprofil eine andere Form aufweist, als bei mehreren gleich langen Gittersäulen. Mit der Reihendarstellung Gl.(3.11) lässt sich die Form des Beugungsprofils abhängig von der Säulenhöhen-Verteilung und den Gitterstörungen berechnen. Um aus einem gemessenen

### 3.2 Beugung am Kristallgitter

---

Beugungsprofil auf die Kristallitgröße zu schließen, ist die Säulenhöhen-Verteilung in Messrichtung zu berücksichtigen, die im Allgemeinen unbekannt ist.

Bei der Diffraktion kommen elektromagnetische Wellen und kristalline Festkörper miteinander in Wechselwirkung. Für die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen ist das beiden gemeinsame Merkmal der Periodizität relevant. Daher lassen sich im Modell des Diffraktionsprozesses die beiden beteiligten Objekte, Kristall und ebene Welle, auf ihre jeweilige Periodizität reduzieren. Die räumlichen periodischen Strukturen des Kristalls sowie der ebenen Welle beinhalten gerichtete Raumfrequenzen. Eine orientierte Raumfrequenz ist mathematisch durch einen Vektor beschreibbar, dessen Komponenten vorteilhaft bezüglich der Vektorbasis des sogenannten Frequenzraums (synonym Reziprokraum) angegeben werden. Die Reflexionsbedingung wird durch das Bragg'sche Modell im Ortsraum beschrieben. Das analoge Modell im Reziprokraum ist die Ewald'sche Konstruktion (Azároff, 1968 S. 144) (Spieß, 2005 S. 84). Die Kristallebenenscharen und die ebene Röntgenlichtwelle werden wie folgt im Reziprokraum beschrieben.

Eine ebene, monochromatische Feldstärkewelle kann nach deBroglie durch einen Impulsvektor beschrieben werden. Dessen Länge berechnet sich aus der Kreis-Wellenzahl  $k = 2\pi/\lambda$  ( $\lambda$  ist die Wellenlänge) multipliziert mit einer Proportionalitätskonstante  $\hbar$ . Die Konstante  $\hbar$  ist für die Diffraktion unerheblich und wird weggelassen. Die Kreis-Wellenzahl  $k$  hat die Einheit rad/m. Der Vektor  $\mathbf{I}_{\mathbf{K}_0}$  ist ein dimensionsloser Einheitsvektor in Wellenausbreitungsrichtung des einfallenden Strahles. Damit lautet der Kreis-Wellenzahlvektor der einfallenden, ebenen Welle (der Index „0“ kennzeichnet den noch nicht gebeugten Strahl):

$$\mathbf{K}_0 = 2\pi \text{ rad} \cdot \frac{1}{\lambda} \mathbf{I}_{\mathbf{K}_0} \quad (3.21)$$

Auch seitens des Kristalls kann dessen einzige für das kinematische Diffraktionsmodell relevante Eigenschaft — die Periodizität — durch einen Frequenzvektor im Reziprokraum beschrieben werden. Entlang bestimmter Richtungen durch den Kristall blickend, ist jede Kristallstruktur durch periodisch übereinandergestapelte atombesetzte Gitterebenen gekennzeichnet. Je nach Blickrichtung durch den Kristall sind unterschiedliche solcher Ebenenstapel erkennbar. Jeder Ebenenstapel weist eine bestimmte Raumfrequenz entlang der Kristallebenen-Normalenrichtung auf. Alle ganzzahligen Vielfachen der Kristallebenen-Frequenzvektoren werden als Vektoren  $\mathbf{H}$  bezeichnet. Die von den Pfeilspitzen sämtlicher Vektoren  $\mathbf{H}$  bezeichneten Punkte bilden eine Gitterstruktur. Dieses Gitter aus Punkten im Reziprokraum wird reziprokes Gitter genannt, um es vom direkten Gitter des Kristalls zu unterscheiden, welches im Ortsraum besteht und dort die Translationsinvarianz der Kristallstruktur repräsentiert. Es ist zu betonen, dass die entlang der Kristallebenen-Normalen gerichteten Frequenzvektoren  $\mathbf{H}$  nicht durch Bezugnahme auf die Basisvektoren der kristallographischen Elementarzelle beschrieben werden, sondern durch Bezugnahme auf die Basisvektoren des Reziprokraums. Die Basisvektoren der im Ortsraum definierten Elementarzelle werden in der Kristallographie mit  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  bezeichnet (Hammond, 1997 S. 51), in der Festkörperphysik häufig mit  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ . Es existieren zwei um den Faktor  $2\pi$ -rad

voneinander abweichende Definitionen, wie die Basisvektoren des Reziprokraums aus denen des Ortsraums abzuleiten sind (Fultz, 2002 S. 235). Die beiden Definitionen lauten am Beispiel des ersten Reziprokraum-Basisvektors als Funktion der Ortsraum-Basisvektoren:

$$\underbrace{\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}}_{\text{Kristallographie}} \quad \text{bzw.} \quad \underbrace{\mathbf{a}_1^* = 2\pi \cdot \text{rad} \cdot \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}}_{\text{Festkörperphysik}} \quad (3.22)$$

Die Definition aus der Festkörperphysik (Gerthsen, 1999 S. 758) zielt auf die Darstellung von Kreis-Wellenzahlvektoren, welche den Faktor  $2\pi$ -rad enthalten. Die Definition aus der Kristallographie (Hammond, 1997 S. 100) (Barrett, 1966 S. 84) beschreibt eine Raumfrequenz (in  $1/\text{m}$ ) als inverse Größe zu einer Periodenlänge (in  $\text{m}$ ) des Ortsraums. Die Einheit  $2\pi$ -rad/ $\text{m}$  ist kristallographisch unerwünscht, weil die Periodenlänge der Kristallebenen nichts mit Kreis-Wellenzahlen zu tun hat. Diese Arbeit folgt der kristallographischen Konvention:

<b>Ortsraum-Basis</b>	$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$	(in $\text{m}$ )	(auch „Direktraum-Basis“)
<b>Frequenzraum-Basis</b>	$\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$	(in $1/\text{m}$ )	(auch „Reziprokraum-Basis“)

Zusammenfassend wird festgestellt, dass jedes  $\mathbf{H}$  entlang einer Kristallebenen-Normalen orientiert ist und einen Vektor vom Nullpunkt der Reziprokraum-Basis zu einem Reziprokraum-Punkt darstellt, wobei die Länge von  $\mathbf{H}$  einem ganzzahligen Vielfachen der Kristallebenen-Raumfrequenz entspricht. Die Darstellung von  $\mathbf{H}$  bezüglich der Reziprokraum-Basis lautet

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad \text{mit Laue-Indizes } h, k, l \in \mathbb{N} \quad (3.23)$$

Die auf die reziproken Basisvektoren bezogenen Koordinaten  $hkl$  des Vektors  $\mathbf{H}$  werden Laue-Indizes genannt. Die Laue-Index-Tripel werden zur Bezeichnung der Beugungsreflexe verwendet, mit denen stets Kristallebenen-Normalen assoziiert sind.

In dieser Arbeit werden Laue-Indizes ohne Klammern geschrieben, Miller-Indizes dagegen mit Klammern, wie auch im Buch von Barrett und Massalski (Barrett, 1966) und im Buch von Hammond (Hammond, 1997). Die mit Miller-Indizes ( $hkl$ ) bezeichneten kristallographischen Ebenen sind so definiert, dass auf jeder von ihnen Atome des Kristalls angeordnet sind, und keine der durch die Miller-Indizes bezeichneten Ebenen unbesetzt von Atomen bleibt. Wäre ein kleinster gemeinsamer Faktor in den Miller-Indizes ( $hkl$ ) enthalten, so beschriebe das Index-Tripel eine höhere Raumfrequenz, als sie der Periodizität atombesetzter Ebenen in der betrachteten Ebenen-Normalenrichtung entspricht. Miller-Indizes welche nur die tatsächlich mit Atomen besetzten Netzebenen in der Kristallstruktur beschreiben sollen, enthalten keinen gemeinsamen Teiler, wenn eine primitive Elementarzelle gewählt wurde.

Laue-Indizes  $hkl$  beschreiben nicht nur atombesetzte Kristallebenen und dürfen deshalb einen gemeinsamen Teiler haben. Ein Beugungsmaximum erster Ordnung hat Laue-Indizes  $hkl$ , die gleichlauten wie die Miller-Indizes ( $hkl$ ) der reflektierenden Kristallebenenschar. Ein mit derselben Kristallebenenschar assoziierter Reflex höherer Beugungsordnung hat Laue-Indizes, die — entsprechend der Beugungsordnung —

### 3.2 Beugung am Kristallgitter

Vielfache der Miller-Indizes der reflexerzeugenden Kristallebenenschar darstellen. Eine Ausnahme bildet z.B. die nicht-primitive kfz Elementarzelle, weil hier zwischen zwei gegenüberliegenden Elementarzell-Oberflächen eine weitere Ebene existiert, die mit ebensovielen Atomen wie die Elementarzell-Oberflächen besetzt ist, so dass die Zwischenebene genauso wie jede der beiden Oberflächen an der Bildung desjenigen Röntgenreflexes beteiligt ist, dessen Streuvektor senkrecht auf dieser Ebenen-Normale steht. Aufgrund der Zwischenebene beträgt der röntgenographisch relevante Kristallebenenabstand nur die halbe Elementarzellweite. Die Ebenenschar aus aufeinanderfolgenden Oberflächen und Zwischenebenen hat die Miller-Indizes (200). Weil entlang einer kfz-Elementarzellkante gesehen die kleinste röntgenographisch relevante Ebenenfrequenz nicht die Miller-Indizes (100) sondern die Miller-Indizes (200) hat, ist es in diesem besonderen Fall zutreffend, den 200-Reflex als Reflex erster Beugungsordnung an den (200)-Ebenen aufzufassen (Hammond, 1997 S. 80).

Bei kinematischer Fraunhofer-Beugung eines einfallenden Parallelstrahls am 3D-Gitter und Erfülltsein der Bragg-Bedingung entsteht ein einziger gebeugter Strahl. Der kinematische Beugungsprozess lässt sich wie folgt als Vektoraddition des Kreis-Streuvektors  $\mathbf{Q}$  auf den Kreis-Wellenzahlvektor  $\mathbf{K}_0$  der einfallenden Welle formulieren. Der Streuvektor stellt diejenige Wellenvektor-Änderung dar, die erforderlich ist, um den einfallenden Wellenvektor in den gebeugten Wellenvektor zu verändern. Die Unveränderlichkeit der Wellenlänge im kinematischen Beugungsmodell bedingt, dass der Vektor  $\mathbf{K}_0$  der einfallenden Welle und der Vektor  $\mathbf{K}$  der gebeugten Welle gleich lang sind.

$$\mathbf{K}_0 + \mathbf{Q} = \mathbf{K} \quad \dots \text{in rad/m, wobei } |\mathbf{K}_0| = |\mathbf{K}| = \frac{2\pi \cdot \text{rad}}{\lambda} \quad (3.24)$$

Die Frequenzgrößen  $\mathbf{Q}$ ,  $\mathbf{K}$  und  $\mathbf{K}_0$  sind in der Einheit rad/m gegeben, sie beziffern also nicht eine Menge von Gitterperioden pro Einheitslänge, sondern sie stellen eine Zahl von Einheitskreis-Winkelumläufen dar. Der Kreis-Streuvektor  $\mathbf{Q}$  kann gemäß  $\mathbf{S} = \mathbf{Q}/(2\pi \cdot \text{rad})$  in die Form des Streuvektors  $\mathbf{S}$  in der Einheit 1/m überführt werden. Ausgehend von Gl.(3.24) folgt nach Kürzen des Faktors  $2\pi \cdot \text{rad}$

$$\frac{1}{\lambda} \mathbf{1}_{\mathbf{K}_0} + \mathbf{S} = \frac{1}{\lambda} \mathbf{1}_{\mathbf{K}} \quad (3.25)$$

Umstellen von Gl.(3.25) liefert die Definition des Streuvektors  $\mathbf{S}$

$$\mathbf{S} = \frac{\mathbf{1}_{\mathbf{K}} - \mathbf{1}_{\mathbf{K}_0}}{\lambda} \quad (3.26)$$

Die Variantenvielfalt der für den Streuvektor  $\mathbf{S}$  in der Literatur verwendeten Formelzeichen ist enorm. Guinier rechnet mit dem Streuvektor und verwendet als Symbol  $s$  (Guinier, 1994 S. 7), desgleichen im Buch von Schwartz und Cohen (Schwartz, 1977 S. 101). Barrett und Massalski vermeiden ein eigenes Formelzeichen für den Streuvektor, indem sie die Differenz aus gebeugtem minus einfallendem Wellenvektor dividiert durch die Wellenlänge explizit ausschreiben (Barrett, 1966 S. 86). Fultz verwendet für den Streuvektor (der keinen Faktor  $2\pi$  enthält) im Teil seines Buches nach Seite 235 das Symbol  $\Delta \mathbf{k}$  (Fultz, 2002), jedoch meint er mit demselben Symbol  $\Delta \mathbf{k}$  im Teil

seines Buches bis Seite 235 den Kreis-Streuvektor (der den Faktor  $2\pi$  enthält). Das Symbol  $s$  verwendet Fultz für den in der Elektronenmikroskopie auftretenden sogenannten „Abweichungsvektor“ reziproker Gitterpunkte (Fultz, 2002 S. 258). Kittel sowie Gerthsen rechnen mit dem Kreis-Streuvektor und bezeichnen diesen mit  $\Delta\mathbf{k}$  (Kittel, 2006) (Gerthsen, 1999 S. 757). Als-Nielsen verwendet ebenfalls den Kreis-Streuvektor und bezeichnet ihn mit  $\mathbf{Q}$  (Als-Nielsen, 2001 S. 5), Krivoglaz notiert ihn mit einem  $q$  (Krivoglaz, 1969 S. 118).

Die Komponentenschreibweise von  $\mathbf{S}$  bezüglich der Frequenzraum-Basis lautet

$$\mathbf{S} = h_1 \mathbf{a}^* + h_2 \mathbf{b}^* + h_3 \mathbf{c}^* \quad (3.27)$$

wobei  $h_1, h_2, h_3$  *kontinuierliche* Koordinaten sind, die mit den ganzzahligen Laue-Indizes  $h, k, l$  eines reziproken Gitterpunktes koinzident sein können, aber nicht müssen. Die Bedingung für das Zustandekommen eines Beugungsreflexes am 3D-Gitter ist in Frequenzvektor-Schreibweise erfüllt, wenn der Streuvektor  $\mathbf{S}$  zur Überlappung kommt mit einem reziproken Gittervektor  $\mathbf{H}$  (Schwartz, 1977 S. 104)

$$\mathbf{S} \equiv \mathbf{H} \quad \text{Laue-Reflexionsbedingung} \quad (3.28)$$

Diese vektorielle Bedingung kann auch in Form dreier skalarer Gleichungen geschrieben werden, die als Laue-Gleichungen bekannt sind.

Der Beugungsprozess erzeugt aus einer einfallenden, ebenen Welle eine ausfallende ebene Welle mit geänderter Ausbreitungsrichtung; verantwortlich dafür ist die Raumfrequenz der beugenden kristallographischen Ebenenschar. Die an dem Prozess beteiligten Größen sind Raumfrequenzen, daher ist zur vektoriellen Darstellung des Prozesses eine Darstellung in Raumfrequenz-Einheiten sinnvoll. Das der Bragg'schen Geometrie entsprechende Konstrukt auf der rechten Seite von **Abb. 4** stellt die Reflexionsbedingung mit Raumfrequenzvektoren dar. Der Wellenvektor der gebeugten Welle minus den Wellenvektor der einfallenden Welle liefert die stattgefundenen Wellenvektoränderung  $\mathbf{S}$ . Damit sich beim 3D-Gitter die Streubeiträge aus lateral benachbarten Gitterpunkten nicht gegenseitig auslöschen, muss der Streuvektor  $\mathbf{S}$  parallel zu einer Gitterebenen-Normalen verlaufen. Dies ist der Grund für die Spiegelsymmetrie des Bragg-Modells einer am 3D-Gitter zustandekommenden Röntgenreflexion. Die herrschende Spiegelsymmetrie führt auch auf folgenden Zusammenhang:

$$|\mathbf{S}| = \left| \frac{\mathbf{1}_K - \mathbf{1}_{K_0}}{\lambda} \right| \xrightarrow{\text{im Bragg-Fall}} \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda} \quad (3.29)$$

Für das Zustandekommen konstruktiver Interferenz müssen die Raumfrequenz in Ebenen-Normalenrichtung des Beugungsgitters und die dorthin projizierte Raumfrequenz des Streuvektors bis auf einen ganzzahligen Faktor übereinstimmen.

Zeichnet man den Wellenvektor  $1/\lambda \cdot \mathbf{1}_{K_0}$  mit seiner Pfeilspitze auf den Ursprung der reziproken Basis zeigend ein, und außerdem den gebeugten Wellenvektor  $1/\lambda \cdot \mathbf{1}_K$  beginnend am selben Startpunkt wie  $1/\lambda \cdot \mathbf{1}_{K_0}$ , dann zeigt der Streuvektor  $\mathbf{S}$  vom Endpunkt von  $1/\lambda \cdot \mathbf{1}_{K_0}$  zum Endpunkt  $1/\lambda \cdot \mathbf{1}_K$ . Durch Variation des Beugungswinkels zwischen  $1/\lambda \cdot \mathbf{1}_{K_0}$  und  $1/\lambda \cdot \mathbf{1}_K$  kann der Schließvektor zwischen den beiden, nämlich  $\mathbf{S}$ , überall auf einer Kugeloberfläche des Radius  $1/\lambda$  zu liegen kommen. Diese Kugel

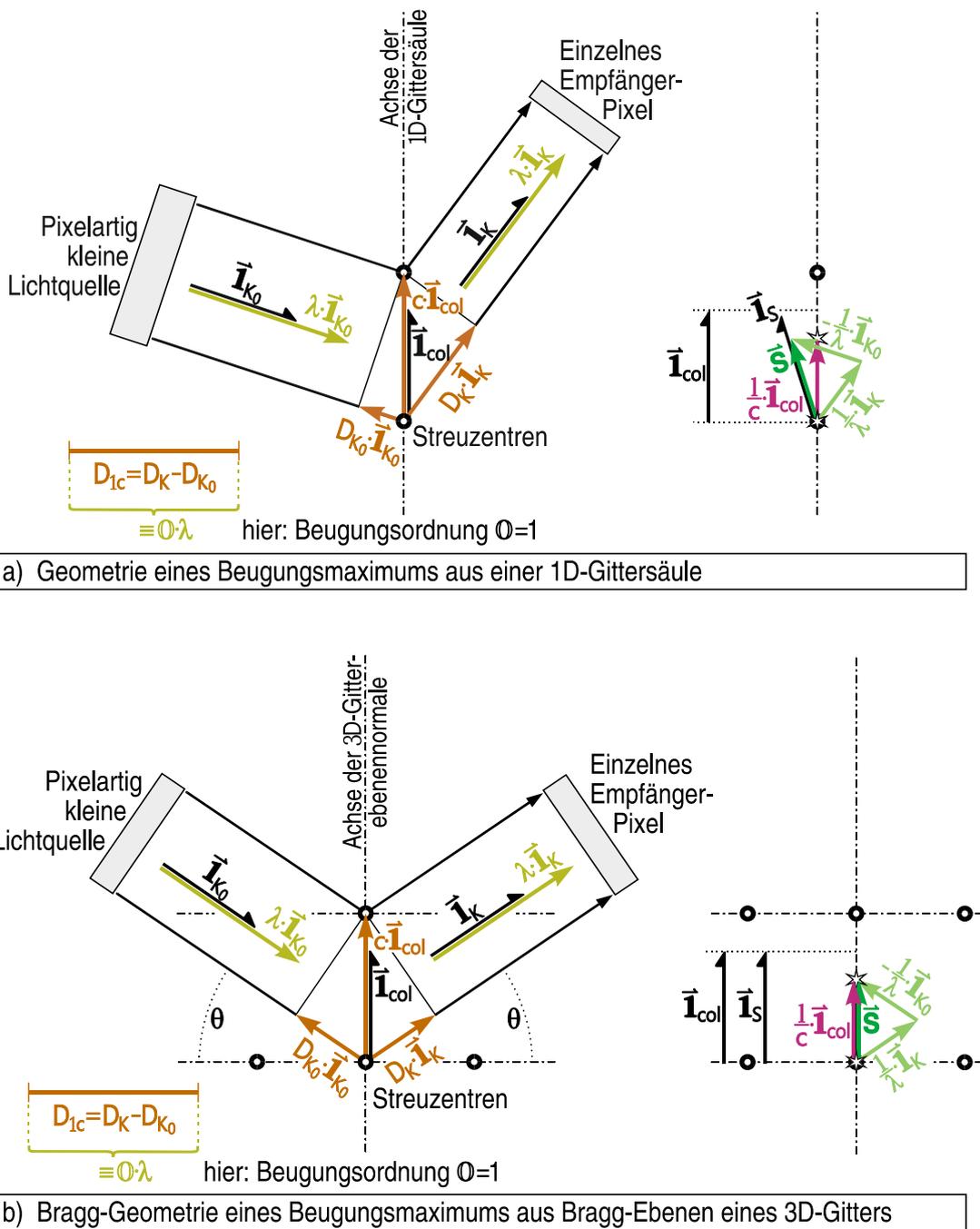
### 3.2 Beugung am Kristallgitter

---

wird als Ewald-Kugel bezeichnet. Eine Koinzidenz von  $\mathcal{S}$  mit einem Reziprokgitterpunkt  $\mathbf{H}$  bedeutet, dass an der betreffenden Stelle die Ewald-Kugel einen Reziprokgitterpunkt schneidet (Guinier, 1994 S. 7). Dabei liegt ein Reflex erster Beugungsordnung vor, wenn die Koordinaten des getroffenen Reziprokgitterpunktes den Miller-Indizes  $(hkl)$  einer kristallographischen Ebenenschar entsprechen, hingegen liegt ein Reflex höherer Ordnung  $\mathbb{O} > 1$  vor, wenn die Koordinaten des vom Streuvektor  $\mathcal{S}$  getroffenen Reziprokgitterpunktes  $\mathbf{H}$  ein  $\mathbb{O}$ -faches eines Miller-Index-Tripels darstellen. An derselben kristallographischen Ebenenschar können also durch Variation von  $\mathcal{S}$  Beugungsreflexe verschiedener Ordnung  $\mathbb{O}$  erzielt werden. Die den Streuvektor beeinflussenden Parameter, Wellenlänge sowie Einstrahl- und Beobachtungsrichtung relativ zum Kristall, sind in der Hand des Experimentators.

Die **Abb. 4** zeigt die Geometrie beim Zustandekommen eines Beugungsmaximums an einer Gittersäule bzw. einem 3D-Gitter. Die Gitterweite wird in beiden Fällen einheitlich als  $c$  bezeichnet. In kristallographischer Nomenklatur würde beim 3D-Gitter anstelle der Gitterzellweite  $c$  die Bezeichnung  $d_{(hkl)}$  verwendet, für den Abstand zwischen den horizontal eingezeichneten Gitterebenenkanten. Die  $(hkl)$  wären dann die Miller-Indizes einer reflexerzeugenden kristallographischen Ebenenschar. Betrachtet man im Bragg-Fall (**Abb. 4**, unterer Teil) den Wegunterschied  $D_{1c}$  zweier Wellenpfade, welche über zwei benachbarte Gitterpunkte verlaufen (in einer beliebigen der Gittersäulen, aus denen man sich das 3D-Gitter aufgebaut denken kann), so lässt sich dieser Wegunterschied  $D_{1c}$  ausdrücken als Funktion des Braggwinkels  $\theta$  und der Zellweite  $c$  in Gittersäulenrichtung:  $D_{1c} = 2c \sin(\theta)$  oder nach Wechsel zur kristallographischen Nomenklatur  $D_{(hkl)} = 2d_{(hkl)} \sin(\theta)$ .

Wohlgermerkt ist mit der Berechnung von  $D_{(hkl)}$  bei dem durch das Gitter gegebenen  $d_{(hkl)}$  für ein beliebiges  $\theta$  noch nicht gesagt, ob ein Beugungsmaximum entsteht. Nur wenn das Verhältnis  $D_{(hkl)}/\lambda$ , also  $2d_{(hkl)} \sin(\theta)/\lambda$  eine Ganzzahl liefert, tritt ein Maximum auf, wobei die Ganzzahl die Beugungsordnung  $\mathbb{O}$  darstellt. Die Bragg'sche Gleichung  $\mathbb{O} = 2d_{(hkl)} \sin(\theta)/\lambda$  kann auch mit versteckter Ordnungsziffer  $\mathbb{O}$  geschrieben werden, nämlich  $1 = 2d \sin(\theta)/\lambda$ , mit dem nicht notwendig kristallographischen Ebenenabstand  $d = d_{(hkl)}/\mathbb{O}$ .



**Abb. 4** Geometrie beim Zustandekommen eines Beugungsmaximums (a) an einer isolierten 1D-Gittersäule bzw. (b) an einem 3D-Gitter. **Rechts** ist der Beugungsprozess im reziproken Raum mit Streuvektor und Wellenvektoren dargestellt. Die reziproken Gitterpunkte sind mit Sternsymbolen eingezeichnet. Die Länge der Vektoren  $1/c \cdot \mathbf{i}_{col}$  (magenta) ist proportional zur Raumfrequenz in Gittersäulenrichtung bzw. in Gitterebenen-Normalenrichtung. Die Wegdifferenz  $D_{K_0}$  hat bei der gezeigten Einstrahlrichtung einen negativen Wert, wodurch sich  $D_{1c} = D_K - D_{K_0}$  vergrößert. Die Bragg'sche Symmetrie von (b) kann zufällig auch bei Beugung an der Gittersäule in (a) erfüllt sein, allerdings ist sie hier keine Bedingung für das Auftreten eines Beugungsmaximums.

### 3.2 Beugung am Kristallgitter

Der Phasenunterschied  $\varphi_{1c}$  als Funktion des Braggwinkels  $\theta$  und des kristallographischen Ebenenabstandes  $d_{(hkl)}$ .

Die Multiplikation einer Raumfrequenz mit einer Periodenweite liefert den dimensionslosen Gangunterschied. Zur Berechnung des Gangunterschiedes zweier über unterschiedliche Streuzentren laufenden Wellenpfade ist es vorteilhaft, einerseits den räumlichen Abstand zweier Streuzentren durch einen Ortsvektor  $\mathbf{R}$  darzustellen und weiterhin den Änderungsimpuls vom einfallenden zum gebeugten Röntgenstrahl mit dem Streuvektor  $\mathbf{S}$ , siehe Gl.(3.26). Der Gangunterschied der Welle des Senders am Ende von  $\mathbf{R}$  bezogen auf die Welle des Senders am Ursprung von  $\mathbf{R}$  berechnet sich durch innere Vektormultiplikation des Vektors  $\mathbf{R}$  mit dem Streuvektor  $\mathbf{S}$ , also  $\mathbf{R} \cdot \mathbf{S}$ . Das innere Produkt  $\mathbf{R} \cdot \mathbf{S}$  zweier Vektoren entspricht der Multiplikation beider Vektorlängen miteinander und der Skalierung um den Cosinus des eingeschlossenen Winkels, also  $\mathbf{R} \cdot \mathbf{S} = |\mathbf{R}| |\mathbf{S}| \cos(\angle \mathbf{R}, \mathbf{S})$ . Die Ortsraum-Größe  $\mathbf{R}$  wird in Koordinaten bezüglich der Ortsraum-Basis  $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$  dargestellt und der Frequenzgröße  $\mathbf{S}$  bezüglich der Frequenzraum-Basis  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$ . Damit lautet der dimensionslose Gangunterschied allgemein

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{S} = (u_1 \mathbf{a} + u_2 \mathbf{b} + u_3 \mathbf{c}) (h_1 \mathbf{a}^* + h_2 \mathbf{b}^* + h_3 \mathbf{c}^*) \quad (3.30)$$

Die Strecke  $\mathbf{R}$  ist in **Abb. 4** gegeben durch den Vektor  $c \cdot \mathbf{1}_{\text{col}}$ . Beim Zustandekommen eines gebeugten Strahles an einem 3D-Beugungsgitter liegt die Bragg-Geometrie vor. Wegen der im Bragg-Fall gegebenen Parallelität von  $c \cdot \mathbf{1}_{\text{col}}$  und  $\mathbf{S}$  geht das innere Vektorprodukt  $c \cdot \mathbf{1}_{\text{col}} \cdot \mathbf{S}$  über in das einfache Skalarprodukt  $|c \cdot \mathbf{1}_{\text{col}}| \cdot |\mathbf{S}|$ . Substituiert man den Streuvektorbetrag  $|\mathbf{S}|$  gemäß der im Bragg-Fall gültigen Gl.(3.29) und schreibt man  $|c \cdot \mathbf{1}_{\text{col}}| = c$ , ergibt sich für den Phasenunterschied zwischen zwei benachbarten Gitterpunkten in einer beliebigen Gittersäule

$$\varphi_{1c} = -2\pi \cdot c \cdot \mathbf{1}_{\text{col}} \cdot \mathbf{S} \xrightarrow{\text{im Bragg-Fall}} -2\pi \cdot |c \cdot \mathbf{1}_{\text{col}}| \cdot |\mathbf{S}| = -2\pi \cdot c \cdot \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda} \quad (3.31)$$

Der Phasenunterschied  $\varphi_{1c}$  gilt für die Welle, die durch den Gitterpunkt am Ende des Vektorpfeils  $c \cdot \mathbf{1}_{\text{col}}$  läuft, unter Bezugnahme auf die Welle, die durch den Punkt am Ursprung des Vektorpfeils läuft. Das negative Vorzeichen resultiert daraus, dass das Streuzentrum am Ende des  $c \cdot \mathbf{1}_{\text{col}}$ -Vektorpfeils einen Phasenvorsprung im Vergleich zum Referenz-Streuzentrum hat, wenn  $c \cdot \mathbf{1}_{\text{col}}$  gleichsinnig mit  $\mathbf{S}$  orientiert ist.

Das Intensitätsprofil  $I(\varphi_L)$  einer Gittersäule mit N Sendern ist in Gl.(3.9) als komplexe Fourierreihe dargestellt. Um für den über einen Gittersender  $n$  verlaufenden Strahlengang den Phasenwert  $\varphi_L(n)$  der Welle zu erhalten, welcher bezüglich eines willkürlich gewählten Referenzstrahlengangs vorliegt, muss man den Wegunterschied kennen, den der Strahlengang  $n$  gegenüber dem Referenzstrahlengang aufweist. Die Phasenwertberechnung kann für eine Gittersäule in Bragg-Bedingung mittels der Gl.(3.31) vorgenommen werden.

Gemäß der in Gl.(3.31) zugrundegelegten Vereinfachung soll die Bragg-Bedingung gelten. Zu beachten sind dann nur Gitterzellweiten entlang der Braggebenen-Normalen, also entlang des Streuvektors. Weil das Bragg'sche Beugungsmodell quasi eindimensional ist, können lediglich Gitterstörungen längs des

Streuvektors, also entlang der Gittersäulenachse, beschrieben werden. In Gl.(3.31) kann statt  $c$  auch jede beliebige andere Strecke zwischen zwei Punkten längs der Gitterachse eingesetzt werden, um so die Phasenverschiebung zwischen den gewählten Punkten zu berechnen. Nötig ist diese Vorgehensweise, wenn kein ideales Gitter vorliegt, sondern jeder Abstand zwischen zwei Gitterpunkten eine Störung aufweisen kann. In diesem Fall muss das Beugungsprofil berechnet werden, indem in Gl.(3.31) nacheinander alle Gitterpunkte  $n$  abgegangen werden, und für jeden Punkt sein individueller Abstand vom Referenzpunkt umgerechnet wird in eine entsprechende Phasenlage. Die Fourierreihe Gl.(3.31), welche die Beugungsintensität des Gitters unter jedem einzelnen Beugungswinkelwert liefert, kann bei Gitterweitenstörungen nicht durch einen analytischen Ausdruck ersetzt werden, sondern jedes einzelne Reihenglied muss numerisch aufsummiert werden. Die Gitterzellweite kann auf unterschiedliche Weise mit Störungen beaufschlagt werden. Verschiedene Störungstopologien einer Gittersäule sind in (Guinier, 1994 S. 297) beschrieben.

### 3.3 Korngröße und Mikroverzerrung

Die Breite eines Reflexprofils enthält vom Streuvektorbetrag abhängige sowie unabhängige Komponenten. Der vom Streuvektorbetrag unabhängige Breitenanteil resultiert aus dem Abbruch der Gitterstruktur nach endlicher Länge und wird Finitheits-Verbreiterung genannt (Englisch: „finite-size broadening“). Der vom Streuvektorbetrag abhängige Breitenanteil resultiert aus Gitterweitenschwankungen und wird Verzerrungs-Verbreiterung genannt (Englisch: „strain broadening“). Zur Analyse der beiden Profilbreitenanteile werden die Methoden nach Williamson-Hall (Williamson, 1953) bzw. nach Warren-Averbach (Warren, 1959) (Warren, 1990 S. 264 ff.) verwendet.

Bei einem dreidimensionalen Beugungsgitter ist zu überlegen, welche Gitterlänge für die Finitheitsverbreiterung des Beugungsprofils relevant ist. Hierzu wird das Bragg'sche Spiegelmodell betrachtet: Relevant sind gleichzeitig alle Längen sämtlicher auf der Braggebene stehenden Gittersäulen, in welche jedes der beugenden Kristalle bei Bragg-Reflexion virtuell eingeteilt werden kann. Keine Rolle für das Finitheits-Reflexprofil spielt es, wo die einzelnen parallelen Säulen auf der Bragg'schen Spiegelebene stehen. Wahrgenommen wird also eine überlagerte Finitheits-Verbreiterung, aus der ein Mittelwert als Nennlänge gewonnen werden kann. Es wird integral die Gesamtwirkung aller finiten Gittersäulen (gleichzeitig aus allen Körnern in Reflexionsbedingung) erfasst. Nicht auflösbar ist die Anordnung der einzelnen Säulen, ebensowenig die Zugehörigkeit der Säulen zu den verschiedenen Kristalliten, die gleichzeitig die Reflexionsbedingung erfüllen. Dementsprechend ist auch der aus der Integralbreite bestimmbare Mikroverzerrungsparameter lediglich ein Mittelwert der Gitterverzerrungen sämtlicher in Beugungsbedingung befindlicher Kristallite.

Die Gitterverzerrungen eines Kristallits können z.B. durch Defekte oder durch geometrische Inkompatibilität mit den Nachbarkörnern entstehen. Die örtliche Struktur der Gitterverzerrungen kann sehr unterschiedlich ausfallen und ist entscheidend für die Form der Beugungsreflexe. Die einfachste Variante besteht in einer linearen Skalierung der integralen Profilbreiten über dem Streuvektorbetrag  $|S|$ . Dieses

### 3.3 Korngröße und Mikroverzerrung

---

Verhalten liegt nur für Gitterschwankungen vor, bei denen längere Abschnitte unterschiedlicher, jeweils konstanter Gitterweite aneinandergrenzen und die verschiedenen auftretenden Gitterweiten einer Gauss'schen stochastischen Häufigkeitsverteilung entsprechen (Stokes, 1944). Auch eine andere Topologie ist denkbar, nämlich dass das Gitter über sehr kurze Strecken mit Gitterweitenschwankungen behaftet ist. In diesem Fall skalieren die integralen Profilbreiten anders über dem Streuvektorbetrag  $|\mathcal{S}|$  als nach der Stokes-Wilson-Annahme. Die Topologie der Verzerrungen wird bei (van Berkum, 1996) charakterisiert durch den Quotienten der Verzerrungsfeldweite  $w$  bezogen auf den durchschnittlichen Abstand  $\langle D_{\text{defect}} \rangle$  zweier Defekte  $w_r = w / \langle D_{\text{defect}} \rangle$ . Das bei der Williamson-Hall sowie Warren-Averbach-Methoden vorausgesetzte lineare Skalierungsverhalten der integralen Profilbreiten über dem Streuvektorbetrag  $|\mathcal{S}|$  ist in guter Näherung nur für  $w_r \gg 0.3$  gegeben (van Berkum, 1996). Sind mindestens drei Beugungsordnungen aus derselben Kristallebenen-Normalen verfügbar, kann die Skalierung der Integralbreite über  $|\mathcal{S}|$  auf Linearität überprüft werden.

Sind die Annahmen des Stokes-Wilson-Modells erfüllt, können die Methoden nach Williamson-Hall sowie nach Warren-Averbach angewendet werden, um zwei in einem Beugungsprofil vereinigte Subprofile voneinander zu trennen, nämlich die vom Streuvektorbetrag abhängigen bzw. -unabhängigen Subprofile. In jedem Reflex ist ein finitheitsbedingtes Subprofil enthalten. Es ist unabhängig vom Wert des Streuvektors  $|\mathcal{S}|$ . Gibt es außerdem Gitterverzerrungs-Effekte, so tritt an jedem Ort der  $|\mathcal{S}|$ -Skala ein zusätzliches Teilprofil auf, dessen Breite linear mit dem jeweiligen Streuvektorbetrag  $|\mathcal{S}|$  skaliert. Bei  $|\mathcal{S}|=0$  ist dieses Teilprofil also nicht vorhanden. Die Reflexe an verschiedenen  $|\mathcal{S}|$ -Skalenorten enthalten somit einen variierenden Profilanteil aus Gitterverzerrungen, dessen Breite zu größeren  $|\mathcal{S}|$ -Werten anwächst und einen Profilanteil aus der Kristallfinitheit, dessen Breite konstant ist. Nach entsprechender Profilseparation können aus den Teilprofilen die Gitterlänge und die Mikroverzerrung berechnet werden. Die Mikroverzerrung ist stochastisch durch die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Dehnungsverteilung beschreibbar. Röntgenographisch ist lediglich das zweite Zentralmoment (die Varianz) dieser Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion messbar, daher trifft man typischerweise die Annahme, dass die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion einer Gauss-Funktion entspricht, weil die Gauss-Funktion keine Freiheitsgrade in ihren höheren statistischen Momenten besitzt. Als Kennzahl der Mikroverzerrung wird die Standardabweichung (engl. „RMS“-Wert) der Verteilung aller mikroskopischen Gitterdehnungen angegeben. Das aus der Mikroverzerrung resultierende Beugungsprofil existiert über der Frequenzraum-Skala  $|\mathcal{S}|$  und hat i.A. nicht dieselbe Profilform wie die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der mikroskopischen Dehnungen des Ortsraum-Gitters. Nur bei speziellen Mikroverzerrungstopologieen bildet sich die Form der Dehnungsverteilung identisch auf die Form des Verzerrungs-Reflexprofiles ab (Leineweber, 2010). Röntgenographisch ist es unerheblich, wie sich die einzelnen Laue-Indizes zwischen den Reflexen unterscheiden, wesentlich ist nur die Variation des Streuvektorbetrags.

In einer kubischen Kristallstruktur berechnet sich der Streuvektorbetrag an einem Reziprokgitterpunkt, also bei  $|\mathbf{S}| \equiv |\mathbf{H}|$ , aus den Laue-Indizes gemäß

$$|\mathbf{S}| \rightarrow |\mathbf{H}| = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.32)$$

Bei Reflexen steigender Beugungsordnung sind deren Laue-Indizes gemäß  $h_n k_n l_n = n \cdot h_1 k_1 l_1$ ,  $n \in \mathbb{N}$  miteinander verknüpft. Die für die Methoden nach Williamson-Hall und Warren-Averbach benutzten Reflexe müssen nicht von demselben Kristallebenentyp stammen. Da zur Anwendung der Separationsmethode lediglich die Streuvektorlänge der jeweiligen Reflexe variieren muss, sind prinzipiell beliebige Unterschiede zwischen den Laue-Indizes der herangezogenen Reflexe zulässig:  $h_n k_n l_n \neq f(h_1 k_1 l_1)$ . Reflexe aus nur einem Kristallebenentyp zu verwenden ist vorteilhaft, wenn die Reflexbreiten verschiedener Kristallebenentypen aufgrund kristallographischer Effekte variieren. Die WA-Methode bringt bezüglich des Beugungsgitters die sogenannte Korrelationslänge  $L$  ins Spiel und liefert mehrere Mikroverzerrungsparameter, von denen jeder zu einem anderen Wert von  $L$  gehört. Nur der Mikroverzerrungsparameter mit  $L=0$  hat die physikalische Entsprechung einer lokalen Materialverzerrung. Die Korrelationslänge  $L$  und die entsprechenden Mikroverzerrungsmaße werden in den folgenden Abschnitten erläutert. Die Methoden nach WA und WH liefern unterschiedlich definierte Mikroverzerrungs- und Korngrößenparameter (Lucks, 2004-April).

### 3.3.1 Warren-Averbach-Methode

Dieser Abschnitt basiert auf der Literatur sowie auf Erläuterungen von Dr. Jürgen Markmann (damals Universität des Saarlandes). Dr. Markmann hat dem Autor Hilfe zur Implementierung der WA-Methode in ein Computerprogramm gewährt.

Ein Kristallit in Reflexionsbedingung kann als Ensemble von Gittersäulen modelliert werden. Die Säulen stehen auf einer äquatorialen Grundfläche des Kristallits und ragen jeweils in eine der Kristallhemisphären empor. Die Säulen enden so, dass die Kristallit-Hüllkontur durch das Säulenensemble nachgezeichnet wird. Das Beugungsprofil entsteht durch Überlagerung der Feldstärken aller Gitterpunkte sämtlicher Säulen. Für ein Ensemble verschieden langer Gittersäulen, von denen eine jede Störungen enthalten kann, welche die einzelnen Gitterpunkte ohne Änderung der global gemittelten Gitterkonstante verschieben, lautet das Beugungsprofil nach Warren-Averbach (Warren, 1959) (Warren, 1990 S. 268)

$$I(|\mathbf{S}|) \propto N^{\text{total}} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \left[ A(j|c) \cos(2\pi j|c||\mathbf{S}|) + B(j|c) \sin(2\pi j|c||\mathbf{S}|) \right] \quad (3.33)$$

mit den Koeffizienten in der Schreibweise gemäß Warren-Averbach

$$A(j|c) \triangleq \frac{\langle N_{jc} \rangle_{\text{Vol}}}{\langle N \rangle_{\text{Vol}}} \cdot \langle \cos(2\pi Z_{jc} |\mathbf{S}|) \rangle_{\text{Vol}} \quad \text{und}$$

$$B(j|c) \triangleq - \frac{\langle N_{jc} \rangle_{\text{Vol}}}{\langle N \rangle_{\text{Vol}}} \cdot \langle \sin(2\pi Z_{jc} |\mathbf{S}|) \rangle_{\text{Vol}}$$

### 3.3 Korngröße und Mikroverzerrung

Darin ist  $N^{\text{total}}$  die Anzahl an Gitterpunkten im Beugungsvolumen,  $\langle N_{\text{jc}} \rangle_{\text{Vol}}$  ist die über das Probenvolumen gemittelte Anzahl von Punktpaaren des Nennabstandes  $j|c|$ , weiterhin ist  $\langle N \rangle_{\text{Vol}}$  die über das Probenvolumen gemittelte Anzahl von Gitterpunkten in einer durchschnittlichen Gittersäule. Die Herleitung von Gl.(3.33) bei Warren (Warren, 1990 S. 264 ff.) überspringt zahlreiche Schritte. Eine Herleitung, die für den eindimensionalen Fall einer einzelnen Gittersäule bis unmittelbar vor Gl.(3.33) führt, ist im Anhang 7.6 (S. 204) gegeben.

Obwohl das Beugungsprofil in Wirklichkeit nicht an unendlich vielen Punkten  $j$  abgetastet wird, ist die Fouriertransformation ab einer kritischen Abtastdichte frei von Informationsverlust, vorausgesetzt das abzutastende Profil enthält keine zu hohen Frequenzen (Abtasttheorem von Shannon). Anstelle der Formulierung durch eine Sinus- und eine Cosinus-Teilreihe kann auch eine einzige Reihe komplexer e-Funktionen geschrieben werden, deren Koeffizienten ebenfalls komplex sind und mit  $C(j|c|)$  bezeichnet werden. Bei symmetrischen Profilverläufen  $I(|S|)$  werden in der Sinus-und-Cosinus-Reihenschreibweise die Koeffizienten der Sinus-Reihe Null,  $B(j|c|) \rightarrow 0$ . Analog dazu verschwindet in den Koeffizienten der komplexen Fourierreihe der Imaginärteil,  $\text{Im}\{C(j|c|)\} \rightarrow 0$ .

Gl.(3.33) beschreibt das Beugungsprofil  $I(|S|)$  eines endlichen, verzerrten Gitters, dessen Störungen nicht geometrisch vollständig in  $A(j|c|)$  und  $B(j|c|)$  beschrieben sind, aber durch statistisch gemittelte Parameter in  $A(j|c|)$  und  $B(j|c|)$  eingehen. Intensitätsprofile  $I(|S|)$  können eine asymmetrische Form aufweisen, dann sind die Profilkoeffizienten  $B(j|c|) \neq 0$ . Asymmetrische Formanteile werden bei der WA-Methode fallengelassen, und nur die Koeffizienten  $A(j|c|)$  des symmetrischen Formanteils analysiert. Die bezüglich der Ortsraum-Basis  $L$  gegebenen Koeffizienten  $A(j|c|)$  enthalten sowohl einen durch die Gitterlänge bestimmten Faktor als auch einen Faktor, der von der Mikroverzerrung des Gitters abhängt.

$$A(j|c|) \triangleq \underbrace{\frac{\langle N_{\text{jc}} \rangle_{\text{Vol}}}{\langle N \rangle_{\text{Vol}}}}_{A^{\text{Size}}(j|c|)} \cdot \underbrace{\langle \cos(2\pi Z_{\text{jc}} |S|) \rangle_{\text{Vol}}}_{A^{\text{Dist.}}(j|c|)} \quad (3.34)$$

Um die  $A^{\text{Size}}(j|c|)$  und  $A^{\text{Dist.}}(j|c|)$  aus gemessenen Profilen  $I(|S|)$  zu erhalten, müssen zunächst die  $A(j|c|)$  berechnet werden, indem man die gemessenen  $I(|S|)$  fouriertransformiert. Die diskrete Fouriertransformation der Koeffizienten  $I(|S|)$ , die über  $|S|$ -Abszissen (im Frequenzraum) existieren, liefert korrespondierende Koeffizienten  $A(j|c|)$  und  $B(j|c|)$ , welche über  $L$ -Abszissen (im Ortsraum) existieren. Wie Gl.(7.46) zeigt, ist bei Kleinheit von  $Z_{\text{jc}}$  die Näherung  $|S| \approx |\mathbf{H}|$  verwendbar, was die spätere Auswertung erleichtert

$$A(j|c|) \approx \frac{\langle N_{\text{jc}} \rangle_{\text{Vol}}}{\langle N \rangle_{\text{Vol}}} \cdot \langle \cos(2\pi Z_{\text{jc}} |\mathbf{H}|) \rangle_{\text{Vol}} \quad (3.35)$$

Weil die Verzerrungskoeffizienten  $A^{\text{Dist.}}(j|c|)$  von  $|\mathbf{H}|$  abhängen, die Fintheitskoeffizienten  $A^{\text{Size}}(j|c|)$  hingegen nicht, ist die Aufspaltung der  $A(j|c|)$  in die

Koeffizienten  $A^{\text{Dist.}}(j|c)$  und  $A^{\text{Size}}(j|c)$  möglich, indem mehrere Profile an verschiedenen Reziprogitterpunkten  $|\mathbf{H}|$  gemessen werden.

Der entscheidende Analyseschritt gemäß Warren besteht in der Reihenentwicklung des Cosinus-Terms in  $A^{\text{Dist.}}(j|c)$ , siehe auch Gl.(7.65) im Anhang. Der Abbruch der Taylorreihe nach dem zweiten Glied stellt in vielen Fällen eine nur unwesentliche Vergrößerung dar, bei einer gaussverteilten Größe  $Z_{jc}$  sogar keinerlei Vergrößerung. Wird in die abgebrochene Taylorreihe die Beziehung  $Z_{jc} = j\varepsilon_{jc}$  aus Gl.(7.61) eingesetzt, lauten die  $A(j|c)$

$$A(j|c) \approx \frac{\langle N_{jc} \rangle_{\text{Vol}}}{\langle N \rangle_{\text{Vol}}} \cdot \left[ 1 - 2\pi^2 j^2 \langle \varepsilon_{jc}^2 \rangle_{\text{Vol}} |\mathbf{H}|^2 \right] \quad (3.36)$$

Mit der rückwärts benutzten Reihenentwicklung  $e^{-2\pi^2 x^2} = 1 - 2\pi^2 x^2 + 2\pi^4 x^4 - \dots$  folgt

$$A(j|c) \approx \underbrace{\frac{\langle N_{jc} \rangle_{\text{Vol}}}{\langle N \rangle_{\text{Vol}}}}_{A^{\text{Size}}(j|c)} \cdot \underbrace{\exp\left[-2\pi^2 j^2 \langle \varepsilon_{jc}^2 \rangle_{\text{Vol}} |\mathbf{H}|^2\right]}_{\approx A^{\text{Dist.}}(j|c)} \quad (3.37)$$

Logarithmieren ergibt

$$\ln(A(j|c)) \approx \ln\left(\frac{\langle N_{jc} \rangle_{\text{Vol}}}{\langle N \rangle_{\text{Vol}}}\right) - 2\pi^2 j^2 \langle \varepsilon_{jc}^2 \rangle_{\text{Vol}} |\mathbf{H}|^2 \quad (3.38)$$

$y = b + a \cdot x$  Geradengleichung

Nach Einsetzen der bekannten Definition  $|\mathbf{H}|^2 = h^2 + k^2 + l^2$  entspricht Gl.(3.38) der Formel des Warren-Averbach-Separationsmethode (Birkholz, 2006 S. 127). Die Darstellung von  $\ln(A(j|c))$  über  $h^2 + k^2 + l^2$  nimmt bei Erfülltsein der Stokes-Wilson-Annahme oder bei nicht zu großen  $\langle \varepsilon_{jc}^2 \rangle_{\text{Vol}}$  einen geraden Verlauf. Für jeden der  $j$  Verläufe wird eine Geradengleichung angepasst. Die jeweilige Steigung liefert den Mikroverzerrungsparameter  $\langle \varepsilon_{jc}^2 \rangle_{\text{Vol}}$  der sich auf den Korrelationsabstand  $L \triangleq j|c|$  bezieht. Aus dem jeweiligen y-Achsenabschnitt einer WA-Geraden bei einem  $j|c|$  geht das zugehörige  $A^{\text{Size}}(j|c)$  hervor. Die aus der WA-Separation gewonnenen  $A^{\text{Size}}(j|c)$  werden im Bertaut-Diagramm zur Ermittlung einer sogenannten „flächengewichteten“ mittleren Säulenlänge  $L_{\text{area}}$  verwendet. Die Bezeichnung als flächengewichteter Mittelwert folgt der Nomenklatur der Statistik, siehe (Matyi, 1987). Aus  $L_{\text{area}}$  kann ein zugehöriger flächengewichteter Korndurchmesser  $D_{\text{area}}$  berechnet werden, wenn eine Kornform und Korngrößenverteilung angenommen wird. Für die von der WA-Methode gelieferten flächengewichteten Größen existieren Umrechnungen in sogenannte volumengewichtete Größen  $L_{\text{vol}}$  und  $D_{\text{vol}}$  (Krill, 1998).

Zum Parameter  $\langle \varepsilon_{jc}^2 \rangle_{\text{Vol}}$  ist folgendes anzumerken: Im verzerrten Gitter beträgt der Abstand zweier Gitterpunkte eine von  $L = j|c|$  (des unverzerrten Gitters) abweichende Strecke. Das Maß  $\varepsilon_L$  bezieht diese Abstandsabweichung auf den Normalabstand. Physikalische Bedeutung hat nur das bei der Korrelationsweite  $L_0 = 0|c|$  vorliegende Mikroverzerrungsmaß  $\langle \varepsilon_0^2 \rangle_{\text{Vol}}$  und zwar als RMS-Schwankung der Gitterdehnung. Die RMS-Schwankungen der Mikroverzerrungsmaße von Bezugslängen  $j|c| > 0$  gehören nicht zur physikalischen Dehnung des Materials, sondern zu

### 3.3 Korngröße und Mikroverzerrung

abstrakten Dehnungsmaßen. Da die Fouriermethode bei  $j|c| \rightarrow 0$  numerisch bedingt unzuverlässige Werte von  $\langle \varepsilon_{jc}^2 \rangle_{\text{Vol}}$  liefert, wird als Messergebnis das Mikroverzerrungsmaß  $\langle \varepsilon_{L_{\text{area}}}^2 \rangle_{\text{Vol}}$  bei  $j|c| \rightarrow L_{\text{area}}$  angegeben, oder auch dasjenige bei  $j|c| \rightarrow D_{\text{vol}}/2$  (Balzar, 1992). Die WH-Methode liefert dagegen das Mikroverzerrungsmaß  $e$ , auch bezeichnet als „maximally positively correlated microstrain“ (Leineweber, 2010).

#### 3.3.2 Williamson-Hall-Methode

Die Williamson-Hall-Methode (Williamson, 1953) setzt, wie die WA-Methode, voraus, dass keine instrumentellen Profilanteile vorhanden sind. Die WH-Methode kann prinzipiell mit Reflexbreiten aus beliebigen Kristallebenen-Normalenrichtungen verwendet werden. Ist das Material elastisch anisotrop, skalieren die Reflexbreiten meist in unbekannter Weise mit der elastischen Anisotropie, was störend auf die WH-Methode wirkt.

Bei der WH-Methode werden die Profile auf einen einzigen Nenn-Breitenwert reduziert, z.B. die Profilhöhe auf halber Maximumhöhe *FWHM* („full width at half maximum“) oder die Integralbreite (Quotient aus Profilfläche durch Profilhöhe). Die Verwendung der Halbwertsbreite als Breitenparameter erfordert die Hinzunahme des Scherrer-Faktors  $K$ . Vorteilhaft ist die Verwendung der Integralbreite, weil dann  $K = 1$  gilt (Taylor, 1961). Die WH-Methode liefert als Korngrößenparameter die sogenannte „volumengewichtete“ Korngröße  $D_{\text{Vol}}$  (Taylor, 1961 S. 678) (Peiser, 1960 S. 413), im Gegensatz zu der „flächengewichteten“ Korngröße aus der WA-Methode (Krill, 1998). Beide Bezeichnungen stammen aus der Stochastik (Matyi, 1987). Als Mikroverzerrungsmaß ergibt sich aus der WH-Methode der sogenannte „maximally positively correlated strain“  $e$ . Der Parameter  $e$  wird definiert durch mathematische Ableitung des Bragg-Gesetzes für zwei gedehnte bzw. gestauchte Gitterteile, so als wären die beiden Gitterabschnitte jeweils alleine vorhanden, was gleichbedeutend ist mit dem Ignorieren sämtlicher Interferenzeffekte zwischen den beiden Bereichen (Stokes, 1944). Nur durch diese Annahme ist es möglich, die einfachen Gleichungen der WH-Methode zu gewinnen, wie nachfolgend erläutert.

Im Abschnitt zur WA-Methode wurden die röntgenographisch relevante Korrelationslänge  $L = j|c|$  und die Korrelationslängen-Dehnung  $\varepsilon_L = \Delta L/L$  eingeführt. Von Interesse ist die Korrelationslängen-Dehnung  $\varepsilon_{L=0}$  bei  $L = 0$ , weil sie der Materialdehnung entspricht. Die Materialdehnung  $\varepsilon_{L=0}$  kann allgemein an jedem Ort im Kristall einen anderen Wert annehmen, die Wertschwankungen sind aber nicht mit der Beugungsmethode auflösbar. Statistisch charakterisiert ist die Mikroverzerrung des Gefüges durch eine Häufigkeitsverteilung der auftretenden Dehnungswerte  $\varepsilon_{L=0}$  nebst zugehöriger Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $p(\varepsilon_{L=0})$ . Aus Beugungsprofilen ist jedoch die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $p(\varepsilon_{L=0})$  nicht bestimmbar, sondern lediglich deren Standardabweichung  $\langle \varepsilon_{L=0}^2 \rangle^{1/2}$ . Die Mittelung erfolgt über das Messvolumen, was nicht explizit gekennzeichnet ist. Allgemein gilt, dass für jede Korrelationslänge  $L$  die Ausprägungen der Korrelationslängen-Dehnung  $\varepsilon_L$  einer anderen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $p(\varepsilon_L)$  folgen können. Die gemessenen Beugungsprofile enthalten die Information der Standardabweichungen  $\langle \varepsilon_L^2 \rangle^{1/2}$  aller Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen  $p(\varepsilon_L)$  bei beliebigen Werten von  $L > 0$ . Auf eine Auswer-

tung dieser Information wird in der WH-Methode verzichtet, um eine möglichst einfache Gleichung zur Bestimmung von  $\langle \varepsilon_{L=0}^2 \rangle^{1/2}$  zu gewinnen. Unterstellt man, dass für jeden Wert der Korrelationsstrecke  $L$  stets dieselbe Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $p(\varepsilon_{L=\text{beliebig}})$  vorliegt, dann entspricht  $p(\varepsilon_{L=\text{beliebig}})$  unter anderem auch dem interessierenden  $p(\varepsilon_{L=0})$  und kann einfach als  $p(\varepsilon)$  notiert werden. Diese als Stokes-Wilson-Annahme bekannte Voraussetzung (Stokes, 1944) träfe in einem Gefüge zu, das aus innerlich unverzerrten Körnern besteht und Schwankungen der Gitterweite nur von Korn zu Korn aufweist. Diese Konstellation aus vielen inkohärent beugenden Teilbereichen ermöglicht ferner, dass die Beugungsintensitäten aller unterschiedlich gedehnten Teilbereiche separat berechnet und dann addiert werden dürfen, was als inkohärente Superposition bezeichnet wird (Bleck-Neuhaus, 2010 S. 132 ff.). Sind alle vorgenannten Annahmen erfüllt, bildet sich die Form der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $p(\varepsilon_{L=\text{beliebig}}) \hat{=} p(\varepsilon)$  direkt auf die Form des Verzerrungs-Beugungsprofils ab (Leineweber, 2010 S. 983). Liegen hingegen kompliziertere Verzerrungstopologien mit unterschiedlichen  $p(\varepsilon_L)$  bei verschiedenen Korrelationslängen  $L$  vor, so kann die Mikroverzerrung nahezu beliebige Beugungsprofilformen hervorrufen. Beispielsweise ist es dann aufgrund des Einflusses der  $p(\varepsilon_{L>0})$  sogar möglich, dass es trotz einer gaussförmigen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen  $p(\varepsilon_{L=0})$  zu einem lorentzformähnlichen Beugungsprofil kommt (Leineweber, 2010). Die Behandlung solcher Phänomene ist mit analytischen Ausdrücken schwierig, kann aber numerisch erfolgen (siehe auch Abschnitt 5.3).

Zur Beschreibung der Williamson-Hall-Methode wird nun wieder die Gültigkeit der Stokes-Wilson-Annahme vorausgesetzt, so dass die Form von  $p(\varepsilon_{L=\text{beliebig}}) \hat{=} p(\varepsilon)$  unmittelbar die Form des Beugungsprofils bestimmt. Unter dieser Voraussetzung lauten die Intensitätsprofile der Gitterverzerrung bzw. der finiten Korngröße über der  $2\theta$ -Skala gemäß Stokes-Wilson (Stokes, 1944):

Reines Korngrößen-Reflexprofil

$$\text{Integralbreite auf } 2\theta\text{-Skala : } \beta_{2\theta}^{\text{Size}}(D_{\text{Vol}}) = \frac{1}{D_{\text{Vol}}} \cdot \frac{\lambda}{\cos(\theta)} \quad (3.39)$$

Reines Mikroverzerrungs-Reflexprofil („Dist.“ engl. *distortions*)

$$\text{Integralbreite auf } 2\theta\text{-Skala : } \beta_{2\theta}^{\text{Dist.}}(e) = 4e \tan(\theta) \quad (3.40)$$

Ein Diffraktogramm kann nicht nur über der  $x$ -Achse aus Braggwinkel-Werten dargestellt werden, sondern gleichwertig auch über einer  $x$ -Achse aus den entsprechenden  $|\mathcal{S}|$ -Werten. Bei Darstellung der Diffraktogramme über  $|\mathcal{S}|$ -Abszissen lauten die Abhängigkeiten der Subprofilbreiten von den Gefügeparametern:

Reines Korngrößen-Reflexprofil

$$\text{Integralbreite auf } |\mathcal{S}|\text{-Skala : } \beta_{|\mathcal{S}|}^{\text{Size}}(D_{\text{Vol}}) = \frac{1}{D_{\text{Vol}}} \quad (3.41)$$

Reines Mikroverzerrungs-Reflexprofil („Dist.“ engl. *distortions*)

$$\text{Integralbreite auf } |\mathcal{S}|\text{-Skala : } \beta_{|\mathcal{S}|}^{\text{Dist.}}(e) = 2e|\mathcal{S}| \quad (3.42)$$

### 3.3 Korngröße und Mikroverzerrung

Im Zähler der Gl.(3.39) bzw. (3.41) ist jeweils keine Scherrer-Konstante  $K$  enthalten, weil diese bei Verwendung von Integralbreiten den Wert 1 annimmt (Taylor, 1961). Die Darstellung über  $|\mathcal{S}|$ -Abszissen liefert einfachere Ausdrücke als die Profildarstellung über der  $2\theta$ -Skala. Daher wird die WH-Methode vorteilhaft in Einheiten von  $|\mathcal{S}|$  formuliert.

Gl.(3.42) Enthält den Mikroverzerrungsparameter  $e$ , aber nicht die eigentlich interessierende Größe  $\langle \varepsilon_{L=0}^2 \rangle^{1/2}$ , welche aufgrund der gemachten Annahmen auch als  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  geschrieben werden kann. Für die Gültigkeit von Gl.(3.42) ist es nicht notwendig, dass die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $p(\varepsilon_{L=\text{beliebig}}) \triangleq p(\varepsilon)$  eine bestimmte Funktion sei, allerdings muss für die Berechnung von  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  aus  $e$  eine beliebige Funktion  $p(\varepsilon)$  konkret angenommen werden. Wenn die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $p(\varepsilon)$  eine Gauss-Verteilung ist, dann ist  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  die Standardabweichung dieser Gauss-Verteilung. Da eine Gauss-Verteilung nur einen Freiheitsgrad, nämlich ihre Standardabweichung, besitzt, ist die Gauss-Verteilung bei Kenntnis des Wertes  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  vollständig beschrieben, und es gilt folgender Zusammenhang mit dem Mikroverzerrungsparameter  $e$  (Delhez, 1982 S. 10):

$$\frac{2}{\pi} e^2 = \langle \varepsilon^2 \rangle \quad (3.43)$$

Bei vielen anderen Formen der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung  $p(\varepsilon)$  ändert sich lediglich der Umrechnungsfaktor vor dem  $e^2$ , solange gewährleistet bleibt, dass sämtliche Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen  $p(\varepsilon_{L=\text{beliebig}}) \triangleq p(\varepsilon)$  für alle Korrelationsstrecken  $L$  identisch sind (Leineweber, 2010 S. 983).

Die Gln.(3.41)-(3.42) zeigen, dass das Finitheits-Subprofil unabhängig vom Streuvektorbetrag  $|\mathcal{S}|$  immer die gleiche Integralbreite hat, wogegen diejenige des Verzerrungs-Subprofils mit  $|\mathcal{S}|$  variiert. Die unterschiedliche Abhängigkeit beider integralen Subprofilbreiten vom Streuvektorbetrag  $|\mathcal{S}|$  begründet die Separierbarkeit beider Subprofile, indem man mehrere Gesamtprofile bei unterschiedlichen  $|\mathcal{S}|$  misst.

Wirken die Effekte der Verzerrungs- sowie der Finitheits-Verbreiterung gleichzeitig, dann ist das gemessene Gesamt-Beugungsprofil eine Mischform der beiden jeweiligen Subprofile. Um aus der Integralbreite mehrerer gemessener Gesamtprofile die Integralbreiten der Subprofile zu gewinnen (und damit anschließend die Parameter  $D_{\text{Vol}}$  und  $e$  bzw.  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ), muss ein Modell vorliegen, das beschreibt, wie sich die Integralbreiten der beiden Subprofile jeweils am Ort eines gemessenen Gesamtprofils überlagern. Der zugrundeliegende Überlagerungsprozess zweier Beugungs-Subprofile zu einem Gesamtprofil stellt eine Faltungsoperation dar. Anstelle der komplizierten Faltungsoperation wird eine einfache analytische Rechenregel gesucht, welche die Überlagerung der Integralbreiten beschreibt. Nur wenn die miteinander zu faltenden Profile spezielle Formen aufweisen, kann die Faltungsoperation ausgespart werden (weil in diesen Fällen die Profilform des Faltungsergebnisses bekannt ist), und es muss nur noch die Breite des Ergebnisprofils durch einen einfachen algebraischen Ausdruck der Ausgangsprofilbreiten berechnet werden. Drei Fälle werden im Folgenden beschrieben.

- 1.) Lorentz-Profil „A“, Integralbreite  $\beta^{A,\text{Lorentz}}$   
 gefaltet mit  
 Lorentz-Profil „B“, Integralbreite  $\beta^{B,\text{Lorentz}}$

→ ergibt totales Profil mit Lorentzform und mit Integralbreite:

$$\beta^{\text{total,Lorentz}} = \beta^{A,\text{Lorentz}} + \beta^{B,\text{Lorentz}} \quad (3.44)$$

- 2.) Gauss-Profil „A“, Integralbreite  $\beta^{A,\text{Gauss}}$   
 gefaltet mit  
 Gauss-Profil „B“, Integralbreite  $\beta^{B,\text{Gauss}}$

→ ergibt totales Profil mit Gaussform und mit Integralbreite:

$$\beta^{\text{total,Gauss}} = \sqrt{(\beta^{A,\text{Gauss}})^2 + (\beta^{B,\text{Gauss}})^2} \quad (3.45)$$

- 3.) Die Faltung eines Gauss-Profiles mit einem Lorentz-Profil ergibt ein Profil mit einer Mischform, die durch keine geschlossene analytische Funktion exakt beschreibbar ist. Es setzt sich tendenziell diejenige Form im Ergebnisprofil mehr durch, die zum breiteren der beiden Ausgangsprofile gehört. Für die Integralbreite des Ergebnisprofils gibt Schoening (Schoening, 1965b) einen analytischen Ausdruck an, der jedoch die Gauss'sche Fehlerfunktion enthält. Eine Näherungsrechnung (Halder, 1966) eliminiert die Gauss'sche Fehlerfunktion und führt auf einen Ausdruck, der  $\beta_{|S|}^{\text{total}}$  in impliziter Form enthält:

Lorentz-Profil „A“, Integralbreite  $\beta^{A,\text{Lorentz}}$   
 gefaltet mit  
 Gauss-Profil „B“, Integralbreite  $\beta^{B,\text{Gauss}}$

→ ergibt Mischform mit Integralbreite  $\beta^{\text{total}}$  implizit gegeben durch:

$$\frac{\beta^{A,\text{Lorentz}}}{\beta^{\text{total}}} = 1 - \left( \frac{\beta^{B,\text{Gauss}}}{\beta^{\text{total}}} \right)^2 \quad (\text{Halder, 1966}) \quad (3.46)$$

Üblicherweise wird das Finitheits-Reflexprofil als lorentzförmig angenommen, und das Verzerrungs-Reflexprofil als gaussförmig (Warren, 1959) (Fultz, 2002 S. 457) (Birkholz, 2006 S. 89). Diese Annahmen sind empirisch.

Um die Verknüpfung mit den Materialparametern  $D_{\text{Vol}}$  und  $e$  herzustellen, wird in Gl.(3.46) folgendes ersetzt:  $\beta^{A,\text{Lorentz}} \rightarrow \beta_{|S|}^{\text{Size}}(D_{\text{Vol}})$  gemäß Gl.(3.41), sowie  $\beta^{B,\text{Gauss}} \rightarrow \beta_{|S|}^{\text{Dist.}}(e)$  gemäß Gl.(3.42), so dass folgt:

$$\frac{1}{\beta_{|S|}^{\text{total}} D_{\text{Vol}}} = 1 - \left( \frac{2e|S|}{\beta_{|S|}^{\text{total}}} \right)^2 \quad (3.47)$$

### 3.3 Korngröße und Mikroverzerrung

---

Ziel ist eine Geradengleichung, deren Steigung und y-Achsenabschnitt jeweils einen der Parameter  $\langle L \rangle_{\text{Vol}}$  und  $e$  beinhalten. Umstellen der Gl.(3.47) führt auf

$$\frac{(\beta_{|\mathbf{S}|}^{\text{total}})^2}{|\mathbf{S}|^2} = \frac{1}{D_{\text{Vol}}} \cdot \frac{\beta_{|\mathbf{S}|}^{\text{total}}}{|\mathbf{S}|^2} + 4e^2 \quad (3.48)$$

$$y = a \cdot x + b \quad \text{Geradengleichung}$$

Die Auftragung der Messwerte in der Form  $(\beta_{|\mathbf{S}|}^{\text{total}})^2/|\mathbf{S}|^2$  gegen  $(\beta_{|\mathbf{S}|}^{\text{total}})/|\mathbf{S}|^2$  liefert gemäß Gl.(3.48) eine Gerade, deren Steigung den Wert  $1/D_{\text{Vol}}$  hat und deren y-Achsenabschnitt den Wert  $4e^2$ . Die Gl.(3.47) wäre ebensogut in eine Geradengleichung umformbar, deren y-Achsenabschnitt mit der Korngröße und deren Geradensteigung mit der Mikroverzerrung verknüpft ist. Üblich ist jedoch die Form gemäß Gl.(3.48) (Markmann, 2008).

Eine grundsätzlich andere WH-Geradengleichung folgt beispielsweise, wenn man ein gaussförmiges Finitheits-Reflexprofil unterstellt sowie ein lorentzförmiges Verzerrungs-Reflexprofil und dementsprechend in Gl.(3.46)  $\beta^{\text{A,Lorentz}} \rightarrow \beta_{|\mathbf{S}|}^{\text{Dist.}}(e)$  sowie  $\beta^{\text{B,Gauss}} \rightarrow \beta_{|\mathbf{S}|}^{\text{Size}}(D_{\text{Vol}})$  einsetzt. Dies führt zu folgender Variante einer WH-Geradengleichung:

$$\frac{\beta_{|\mathbf{S}|}^{\text{total}}}{|\mathbf{S}|} = \frac{1}{(D_{\text{Vol}})^2} \cdot \frac{1}{|\mathbf{S}| \beta_{|\mathbf{S}|}^{\text{total}}} + 2e \quad (3.49)$$

$$y = a \cdot x + b \quad \text{Geradengleichung}$$

Die der Gl.(3.49) zugrundegelegten (unüblichen) Subprofilformen können plausibel sein, wenn eine Analyse gemäß Abschnitt 5.4.3, solche Subprofilformen aufzeigt.

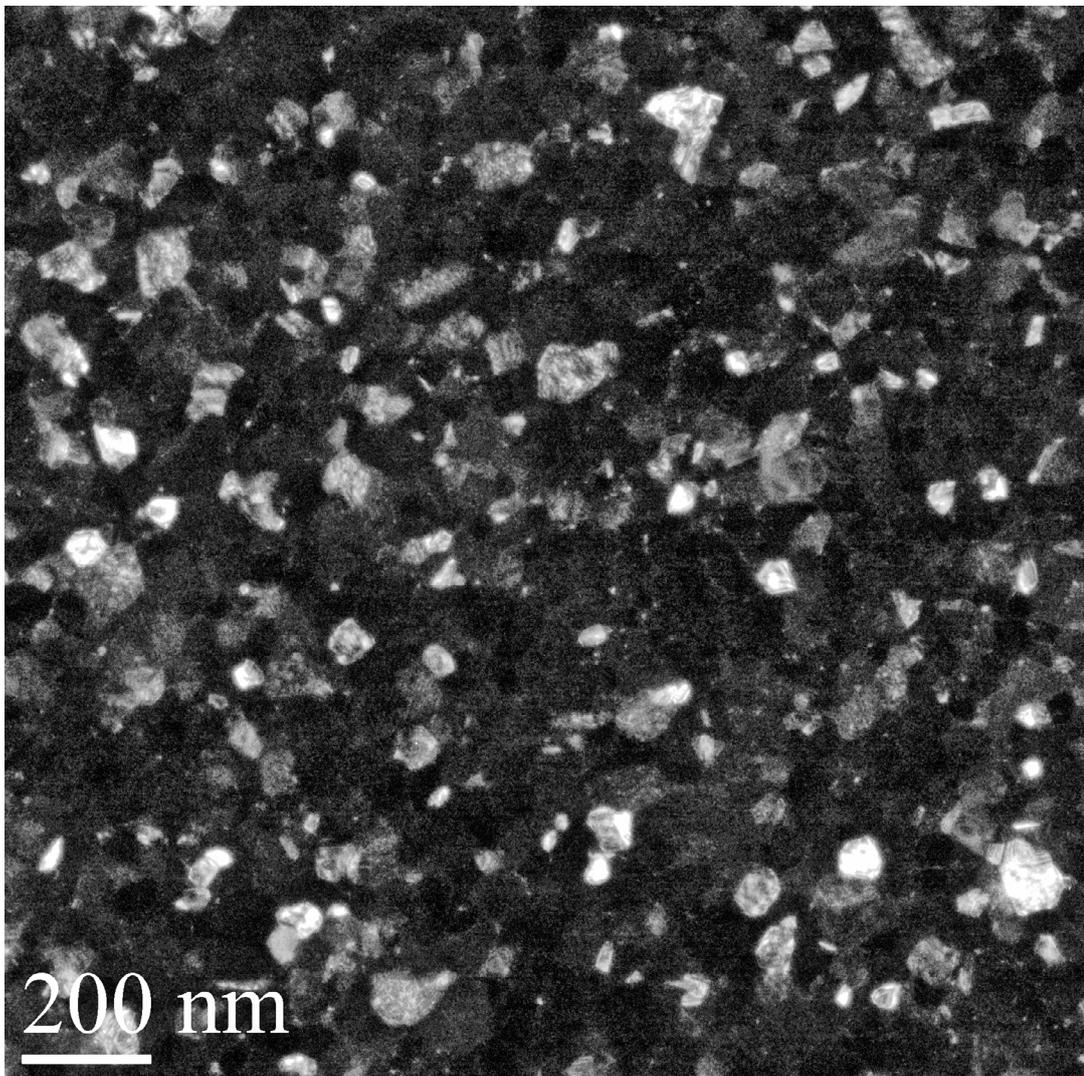


---

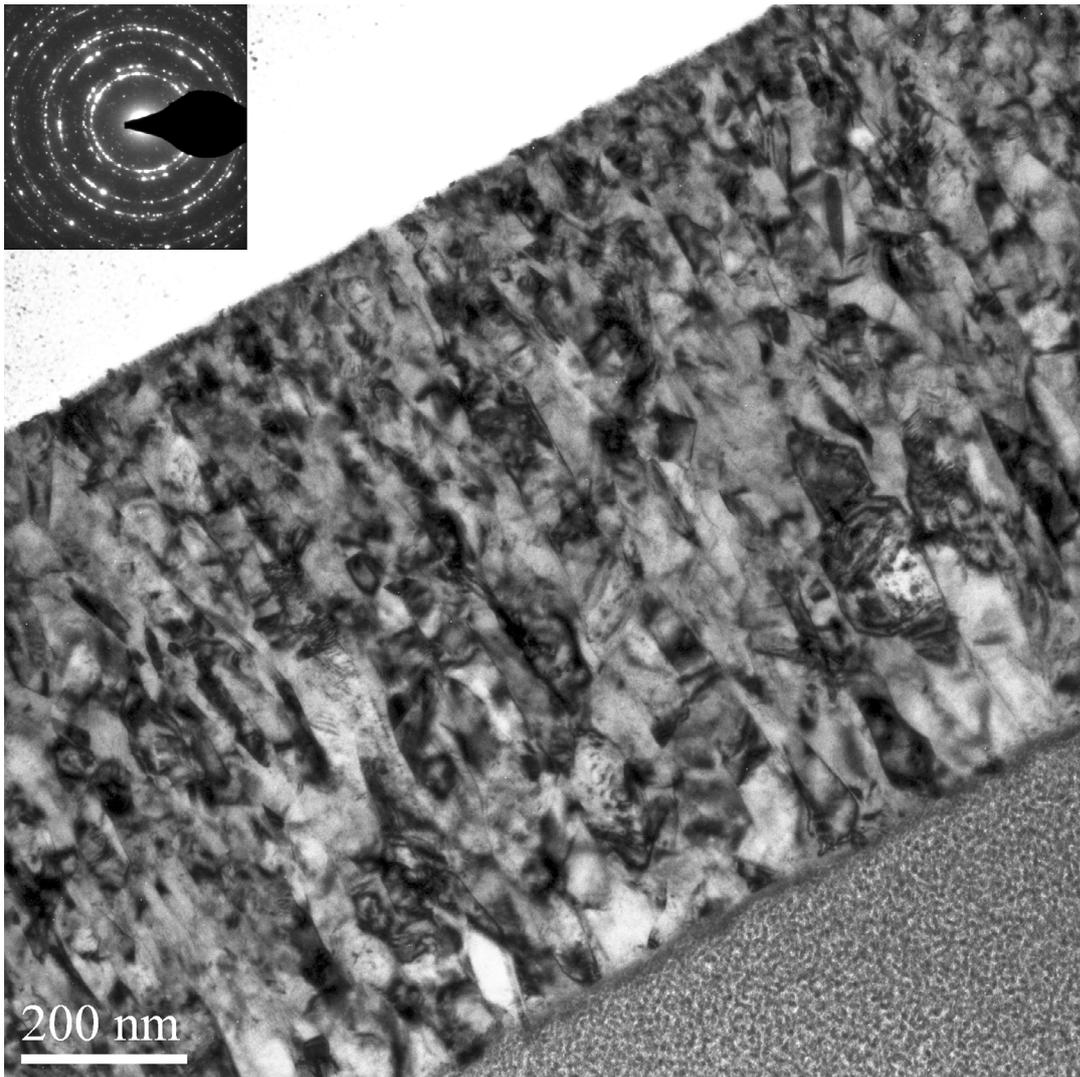
## 4 MESSVERFAHREN

### 4.1 Proben

Der Probenaufbau besteht aus einer kathodenzerstäubten Pd-Schicht auf Polyimidsubstrat. Die Proben wurden von Anna Castrup am KIT-INT hergestellt. TEM-Bilder einer Probenoberfläche bzw. eines Querschnittes sind in **Abb. 5** bzw. **Abb. 6** gezeigt. Das röntgenographisch erfasste Maß ist die Größe der kohärenten Kristallbereiche, wobei ein optisch als „Korn“ erscheinendes Objekt in kleinere, optisch kaum unterscheidbare, aber kristallographisch gegeneinander geneigte Subdomänen unterteilt sein kann, was durch die Theorie der sogenannten Mosaizität behandelt wird (Schwartz, 1977 S. 372 ff.). Die mit dem TEM optisch gemessene Kristallitgröße übertrifft typischerweise das röntgenographisch erfasste Größenmaß der kohärent beugenden Kristalldomänen.



**Abb. 5** TEM-Draufsicht einer ionengedünnten Pd-Schicht.  
(Bildrechte: Anna Castrup, KIT-INT)



**Abb. 6** TEM-Bild des Querschnittes einer Pd-Schicht. Die Pd-Schicht wurde zur Erleichterung der TEM-Probenpräparation auf einen Silizium-Einkristall-Wafer abgeschieden, der oben links fast völlig in Weiß abgebildet ist. Der grau gesprenkelte Bildbereich unten rechts zeigt eine mit dem FIB aufgetragene, amorphe Pt-Schutzschicht, die vor der Lamellenpräparation auf der zu untersuchenden Pd-Schicht appliziert wurde. (Bildrechte: Anna Castrup, KIT-INT)

Der Energieeintrag durch den Ionenbeschuss bei der TEM-Probenpräparation kann Kornwachstum und Defekte im Gefüge induzieren. Die Präparation einer Querschnittslamelle mit dem Ionenstrahl ist bedeutend einfacher, wenn als Substrat ein Siliziumeinkristall anstelle eines Polymers vorliegt (allerdings begünstigt das Siliziumsubstrat eine unerwünschte Texturbildung der Pd-Schicht). Am INT wurde für die TEM-Messungen eine Pd-Schicht auf einkristallinem Siliziumsubstrat verwendet — die in den Zugversuchen verwendeten Pd-Schichten wurden auf Kunststoffsubstrat abgeschieden. Die Substratwahl hat Einfluss auf die Struktur der aufwachsenden Metallschicht, daher ist die siliziumbasierte Schicht nur näherungsweise repräsentativ für die Pd-Schichten, welche unter sonst gleichen Bedingungen auf Kunststoffsubstrat abgeschieden wurden.

#### 4.1 Proben

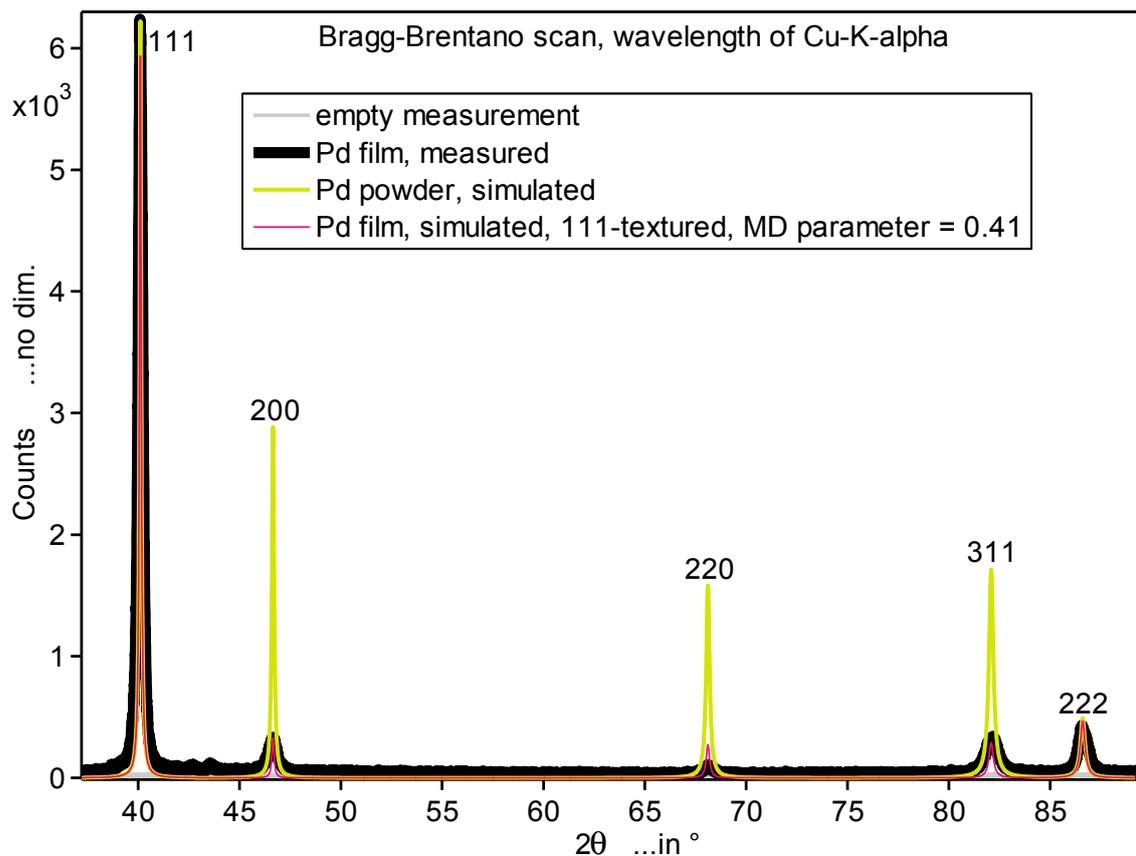
---

Das bis zu mehreren zehn Prozent dehnbare Kunststoffsubstrat verhindert Handhabungsprobleme, die bei einer freistehenden Metallschicht von nur einem Mikrometer Dicke gegeben wären. Das Substratmaterial ist chemisch ein Polyimid und wird vom Hersteller Dupont unter dem Handelsnamen „Kapton HN“ angeboten (Firma Dupont, USA). Kapton zeichnet sich durch Röntgenlichtbeständigkeit, Oberflächenglattheit, Formbeständigkeit und Hochtemperaturstabilität aus. Kapton ist ein Duroplast mit amorpher Grundstruktur und teilkristalliner Polymerverkettung, weshalb es im Röntgenbeugungsexperiment keine scharfen Beugungsreflexe zeigt, sondern einen diffusen Streuuntergrund, der aus einer unscharfen Intensitätsanhebung bei kleinen Beugungswinkeln besteht und einige wellige Intensitätsanhebungen zeigt. Solche diffusen Beugungsmuster, die auch an amorphen Flüssigkeiten oder Gasen entstehen, werden im Englischen als „Halo“ bezeichnet. Die Röntgenreflexe des Palladiums liegen bei der verwendeten Wellenlänge in einem Winkelbereich, in dem der Halo bereits deutlich abgeklungen ist. Der einzige Überlapp eines Pd-Reflexes mit einer reflexähnlichen Intensitätsmodulation des Substrat-Halos ist beim Pd-200-Reflex festzustellen. Die dortige Intensitätsanhebung des Halo ist aber so gering, dass von ihr kein nennenswerter Störeinfluss auf den 200-Reflex des Pd ausgeht.

Ausschlaggebend für die Schichthaftung auf dem Substrat sind die Glattheit und Sauberkeit des Substrates unmittelbar vor der Beschichtung. Kapton neigt zur Speicherung von bis zu zwei Masseprozent Wasserdampf, die bei Erwärmung ausgasen. Da sich hierdurch die Haftung der Metallschicht verschlechtern kann, muss das Substrat vor dem eigentlichen Beschichtungsprozess bei erhöhter Temperatur unter Vakuum entgast werden. Darüberhinaus können bei Erwärmung Restmonomere an die Substratoberfläche gelangen, die nach der Herstellung aufgrund unvollständiger Polymerisation im Folieninneren verblieben sind. Der Effekt ist bei dickeren Polyimidfolien (ab ca. 100  $\mu\text{m}$ ) stärker ausgeprägt als bei dünneren. Eine dickere Substrat erzeugt auch einen intensiveren Störuntergrund in den Diffraktogrammen. Andererseits erzeugen Schichtproben mit zu dünnem Substrat beim Zugversuch mechanische Probleme durch Querwölbung. Nach Reckung der substratbasierten Metallschicht entstehen bei äußerer Entlastung der Verbundprobe Spannungen zwischen Schicht und Substrat, weil zuvor die Schicht plastisch, aber das Substrat elastisch gereckt wurde. Die bei Entlastung der Verbundprobe wachsenden Verspannungen führen zu seitlicher Durchwölbung der Probe, wenn das Substrat nicht dick genug ist. Jede geometrische Abweichung von einer planen Schichtebene bewirkt eine Beugungswinkeländerung, da der Probe-Detektorabstand sich ändert. Bei 1  $\mu\text{m}$  starken Pd-Schichten sollte das Substrat mindestens 50  $\mu\text{m}$  dick sein, um solche Querwölbungen klein zu halten. Kaptonfolie ist in Standarddicken von 25, 50, 75, 100 und 125  $\mu\text{m}$  verfügbar. Gewählt wurde die 125  $\mu\text{m}$  starke Variante, da sie ausreichend biegesteif ist und sich bei Verspannungen mit der Metallschicht nicht aufrollt, und andererseits der Störuntergrund im Diffraktogramm bei dieser Substratstärke noch akzeptabel ist. Das Substrat wurde in Form 50x50 mm<sup>2</sup> großer Bögen beschichtet und anschließend mit einem Skalpell in Streifen von 10x50 mm<sup>2</sup> zerteilt. Die erzielte Schicht-Substrat-Haftung ist ausreichend, um bei Dehnungen bis zu 5% eine Delamination zu verhindern.

Die Gefügestruktur der Metallschicht hängt vom Aufwuchsprozess ab. Man unterscheidet bestimmte Wachstumsmodi, die jeweils unter speziellen Prozessbedingungen favorisiert sein können (Thornton, 1986) (Koch, 1994). Einflussgrößen sind beispielsweise die Temperatur der Substratoberfläche, die Wärmeleitfähigkeit des Substrates, sowie die kinetische Energie der eintreffenden Atome. Zur Steuerung des Prozesses können verschiedene Parameter variiert werden, wie die Leistung der Ionenquellen, der Kammerdruck des Schutzgases, die Durchströmrates des Schutzgases durch die Kammer, die Beheizung oder Kühlung des Substrathalters, der Abstand des Quellmaterials von der zu beschichtenden Substratoberfläche und die Aufwachsrate des Schichtmaterials. Bei niedrigen Aufwachsrate besteht eine Neigung zu inselartigem Wachstum des frisch angelagerten Materials (Sonnweber-Ribic, 2010). Hohe Aufwachsrate und Temperaturen fördern kolumnaren Wuchs in Schicht-Normalenrichtung. Durch sekundenweises Ablenden des Ionenstrahls wird erreicht, dass jeweils eine größere Menge von Atomen bereits kristallisiert und abgekühlt ist, bevor neue Atome auf der Oberfläche eintreffen, so dass der Wachstumsprozess in der nächsten Lage erneut an zufällig gestreuten Kristallisationszentren beginnt. Auf diese Weise entsteht eine Metallschicht mit verminderter morphologischer Textur.

Bei Schichtwachstum ist stets mit der Bildung einer kristallographischen oder morphologischen Textur zu rechnen. Dies wird u.a. durch das Substratmaterial und ebenfalls durch die Oberflächenrauigkeit des Substrates beeinflusst (Okolo, 2005). Das vorliegende Substratmaterial ist ein teilamorphes Polymer und induziert daher kein epitaktisches Schichtwachstum. Kristallographische Texturen können auch aus thermodynamischen Triebkräften im Sinne einer Minimierung der Oberflächenenergie entstehen. Laterale Verspannungen zwischen Schicht und Substrat, hervorgerufen beispielsweise durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten, fördern ebenfalls die Bildung kristallographischer Texturen (Seita, 2010). Die vorliegenden nanokristallinen Pd-Schichten weisen eine mäßiggradige (111)-Fasertextur auf. Zu deren Untersuchung wurden Diffraktogramme in Bragg-Brentano-Geometrie aufgezeichnet, also mit dem Streuvektor entlang der Schicht-Normalenrichtung (Jenkins, 1996 S. 179). Ein solches Diffraktogramm ist in **Abb. 7** schwarz dargestellt. Außerdem ist ein simuliertes Diffraktogramm in Rot eingezeichnet das mit dem Programm „PowderCell“ (Bundeanstalt für Materialprüfung, Berlin) für eine (111)-Fasertextur berechnet wurde, deren Ausprägung einem March-Koeffizienten (Dollase, 1986) von  $r = 0.41$  entspricht. Der Wert wurde durch visuelle Kontrolle anhand des Kriteriums bestimmt, bei welchem Parameterwert das simulierte Diffraktogramm dem gemessenen am ähnlichsten scheint. Bei fasertexturierten Filmen ist für den March-Koeffizienten der Wertebereich  $0 < r < 1$  relevant (Birkholz, 2006 S. 209). Je mehr der Wert gegen Null tendiert desto stärker die Ausprägung der (111)-Fasertextur. Die Werte skalieren nichtlinear, so dass eine intuitive Beurteilung schwierig ist.



**Abb. 7** *Schwarz:* Diffraktogramm einer Pd-Schicht, gemessen in Bragg-Brentano-Geometrie. *Gelbgrün:* Simuliertes Diffraktogramm eines untexturierten Pd-Gefüges. (Computerprogramm „Powder-cell“ der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin.) *Rot:* Simuliertes Diffraktogramm einer Pd-Schicht mit (111)-Fasertextur und einem March-Dollase-Texturparameter von 0.41.

Je nach Herstellungsprozess können nanokristalline Metalle eine etwas geringere Dichte als ihre grobkristallinen Pendanten haben (Sanders, 1998). Das Exzessvolumen kathodenerstäubter Schichten lässt sich durch ein am Substrat angelegtes elektrisches Bias-Potential vermindern. Die Bias-Spannung kann jedoch zusätzlich einen kolumnaren Wuchs der Kristalle provozieren oder den Einbau von Schutzgasatomen in dem Metallgefüge. Auch Eigenspannungen können so entstehen (Birkholz, 2006). Um eigenspannungsarme Schichten zu erhalten, und möglichst wenige Ionen des Argonplasmas in die Schicht zu implantieren, wurde auf eine Biasspannung verzichtet, und die RF-Plasmaquelle bei möglichst niedriger Leistung (30-60W) betrieben.

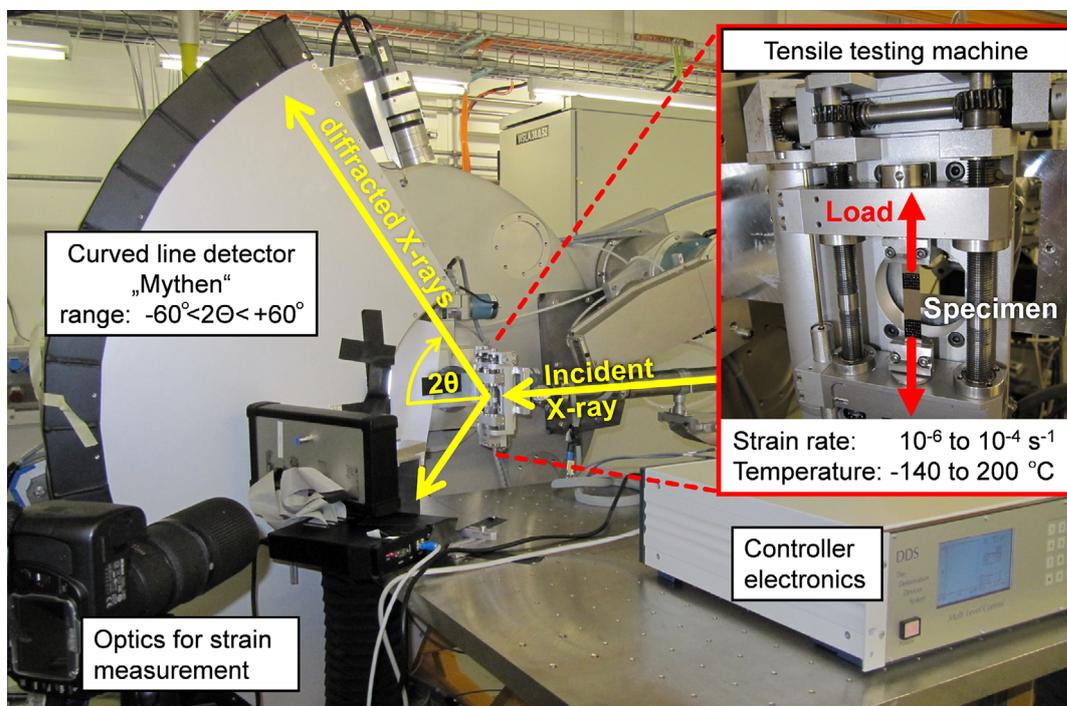
Neben einer Bias-Spannung bewirken auch niedrigere Kammergasdrücke tendenziell Druckeigenspannungen in der Metallschicht, weil die eintreffenden Atome durch eine geringere Anzahl von Gasatomen weniger gebremst werden. Je größer der Impuls beim Einschlag auf die wachsende Metallschicht, desto stärker die Tendenz zu Druckeigenspannungen, der sog. *shot peen effect* (Hoffman, 1977). Der Eigenspannungszustand variiert darüberhinaus mit der Inertgas-Durchflussrate, der Energie des Ionenbeschusses und dem Abstand der Quellen zum Beschichtungsort. Außerdem ist er abhängig von Sauberkeit, Oberflächenrauigkeit und Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Substrates (Okolo, 2005). Durch Variation der Prozessparameter lassen

sich nahezu beliebige Eigenspannungen der entstehenden Schicht bis zur Fließgrenze des Materials einstellen. Da die Kathodenzerstäubung ein Prozess mit geringem kalorischen Energieeintrag in die wachsende Materialschicht ist, und außerdem Wärmeableitung durch den Substrathalter stattfindet, werden kristallographische Relaxationsprozesse gehemmt. Ein solches Gefüge ist typischerweise weit vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand entfernt und enthält Mikroverzerrungen.

Der Herstellungsprozess wurde am INT mit dem Ziel geringer makroskopischer Eigenspannungen zwischen Schicht und Substrat optimiert, kontrolliert durch röntgenographische Eigenspannungsmessung mit der  $\sin^2\psi$ -Methode (Macherauch, 1961). Die Versuchsreihen hat das INT nicht veröffentlicht, daher wird hier auf die einschlägige Literatur verwiesen (Thompson, 2000).

## 4.2 In situ Zugversuch am Synchrotron

Die Zugversuche und in situ Diffraktionsmessungen wurden an der Swiss Light Source (SLS), Beamline „Materials Science X04SA“, durchgeführt. **Abb. 8** zeigt ein Bild des Aufbaus. Das durch einen Undulator erzeugte Röntgenlicht trifft als monochromatischer Parallelstrahl senkrecht auf die Schichtprobe. Für die gewählte Photonenenergie  $W_{\text{ev}}=17.5 \text{ keV}$  kann mit der Formel  $\lambda = h \cdot c / (1.6021 \cdot 10^{-19} \cdot W_{\text{ev}})$  (Thompson, 2009) eine korrespondierende Wellenlänge  $\lambda = 0.07084814 \text{ nm}$  berechnet werden. Der Strahldurchmesser auf der Probe ist  $300 \times 300 \mu\text{m}$ .



**Abb. 8** *Fotographie des Messaufbaus an der Swiss Light Source (SLS), Beamline „Materials Science X04SA“. Beschreibung im Text.*

#### 4.2 In situ Zugversuch am Synchrotron

---

Je größer die Energie eines eintreffenden Röntgenphotons ist, desto wahrscheinlicher werden inelastische Streuprozesse und Mehrfachstreuung. Bei einer Energie von 17.5 keV und metallischem Probenmaterial ist der Beugungsprozess durch das kinematische Modell beschreibbar (Thompson, 2009) (Fultz, 2002 S. 226).

Die Messeinrichtung enthält eine Zugprüfmaschine der Firma Kammrath und Weiss, elektromotorisch angetrieben über zwei Spindel-Getriebestufen. Die Einspannung der Probenenden erfolgt mittels verschraubter Klemmbacken. Eingebaut ist eine Kraftmessdose mit einem Messbereich von 0 bis 250 N (Zug- oder Druckspannung). Die optische Dehnungsmessvorrichtung besteht aus einer Kamera „Nikon D90“ mit Makroobjektiv und einer Lichtquelle aus zwei linienförmigen Weißlicht-LEDs mit Diffusor (Firma CCS Japan). An der Beamline ist eine kombinierte Kühl- bzw. Heizvorrichtung „Cryojet“ (Firma Oxford Systems) verfügbar, die den Temperaturbereich  $-190^{\circ}\text{C}$  (Flüssigstickstoff) bis ca.  $200^{\circ}\text{C}$  überdeckt. Zur Ausstattung gehört ein kreisbogenförmiger Röntgendetektor aus 24 Segmenten mit einer Streuwinkelabdeckung von  $-60$  bis  $+60^{\circ}(2\theta)$  in der vertikalen Streuebene, welche aufgespannt ist zwischen der Schichtebenen-Längsrichtung (=Zugrichtung) und der Schicht-Normalenrichtung. Für weitere Details zum „Mythen“-Röntgendetektor wird auf die Literatur verwiesen (Bergamaschi, 2010).

Aufgrund der sehr viel größeren Breite der Probenprofile verglichen mit dem Instrumentenprofil sind instrumentelle Einflüsse auf die Reflexprofilform vernachlässigbar klein. Die Mischung zweier Profilformanteile entspricht mathematisch einer Faltungsoption, bei der sich die Form des breiteren Profils wesentlich stärker im Faltungsergebnis durchsetzt. Das instrumentelle Profil wird mit Nullproben gemessen, die selbst nahezu keine Profildbreite hervorrufen. Ein zusätzliches Detektorsegment mit Streuwinkelabdeckung von ca.  $5^{\circ}(2\theta)$  wurde in der horizontalen Streuebene aufgestellt, die zwischen Schichtebenen-Querrichtung und Schicht-Normalenrichtung aufgespannt ist. Das in der horizontalen Beugungsebene positionierte Detektorsegment ist nicht standardmäßig im Messaufbau der MS04-Beamline enthalten und wurde nur für die vorliegenden Messungen platziert, daher muss die Beugungswinkelskala, welche auf die Pixel des Seiten-Moduls fällt, vom Experimentator kalibriert werden. Als eigenspannungsfreie Kalibriersubstanz zur Bestimmung der Beugungswinkelskala auf dem lateralen Detektorsegment wurde Yttriumoxid-Pulver ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) verwendet, das als eigenspannungsarm bekannt ist und zahlreiche Beugungsreflexe liefert.

Die Zugversuche wurden kontinuierlich gefahren, da das Substrat zu viskosem Verhalten und Relaxation neigt, was bei gestuftem Auseinanderfahren der Klemmbacken undefinierte Änderungen der probenmittigen Längs- und Querdehnung bedeutet hätte. Die Integrationszeit für ein Diffraktogramm lag bei den Versuchen mit mittlerer Dehnrates ( $3.6 \times 10^{-5}$  1/s) bei 8 Sekunden. Unter diesen Bedingungen bewegt sich während der Aufnahmezeit das Beugungsprofil vernachlässigbar wenig, so dass die artifizielle laterale Verwischung des Diffraktogramms sehr gering ausfällt. Bei Versuchen mit höherer Dehnrates wurde die Detektor-Integrationszeit entsprechend kürzer skaliert. Um bei Versuchsbeginn reproduzierbare Einspannbedingungen sicherzustellen, wurden die Proben mit einer geringen Kraft von etwa 0.5 N vorgespannt. Bedingt durch die in situ Messmethode bleibt während fortschreitender Belastung keine Zeit,

die Probe relativ zum Einfallstrahl zu kippen, was erforderlich wäre, um den Streuvektor mehrerer Reflexe entlang derselben Probenrichtung zu halten, wie es für Gleichheit der in Streuvektorrichtung jeweils wahrgenommenen Probendehnung nötig wäre.

Die ursprüngliche Bestrahlungsstärke  $I_0$  wird beim Durchstrahlen des Probenmaterials gedämpft. Die Strecke  $d_{(10/9)}$ , nach deren Durchlaufen die gedämpfte Bestrahlungsstärke  $I$  noch den 10/9-ten Teil (also 9/10-ten) des Ausgangswertes  $I_0$  beträgt, berechnet sich...

mit dem Wert der dichtebezogenen Abschwächungskonstante von Pd

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Pd}} \approx 24 \quad (\text{in cm}^2/\text{g}) \quad \text{bei der Wellenlänge } 0.07084814 \text{ nm}$$

und der Dichte von Pd

$$\rho_{\text{Pd}} = 12.02 \quad (\text{in g/cm}^3) \quad \text{bei } 20^\circ\text{C}$$

nach Einsetzen in das Lambert-Beer'sche Gesetz

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho d} \tag{4.1}$$

zu

$$d_{(10/9)} = 36.6 \quad (\text{in } \mu\text{m}).$$

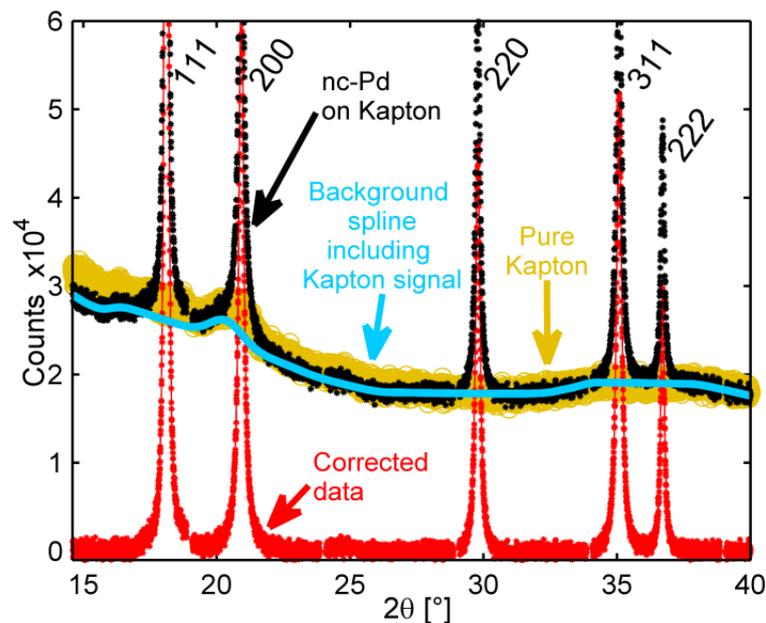
Folglich werden bei einer Schichtdicke von  $1 \mu\text{m}$  alle Bereiche in Probentiefenrichtung nahezu gleich stark bestrahlt, und alle Schichttiefen tragen gleichermaßen zum Beugungssignal bei. Wegen des volumenintegrierenden Charakters der Messmethode stammt das Beugungssignal von Körnern, die über die volle durchstrahlte Schichtdicke stochastisch gleichverteilt sind.

### 4.3 Entfernung des Diffraktogramm-Untergrundes

Die aufgenommenen Diffraktogramme enthalten im wesentlichen Signalanteile der Metallschicht, des Kapton-Substrates und der Umgebungsluft. Das kristalline Metall erzeugt vergleichsweise scharfe Beugungsreflexe, das Beugungssignal des Kaptonsubstrates und der Umgebungsluft ist ein zu kleinen Beugungswinkeln hin ansteigendes, diffuses Signal. Zur Entfernung des Untergrundes der interessierenden Reflexe scheint zuallererst ein Verfahren plausibel, bei dem der Intensitätsverlauf einer Leermessung von einer jeden Metallschichtmessung abgezogen wird. Für die Leermessung wird ein unbeschichtetes Substrat verwendet. Diese Methode setzt voraus, dass der Signaluntergrund nach jedem Probeneinbau und den damit einhergehenden Justagen unverändert bleibt, weiterhin darf die Absorption durch die Metallschicht nicht die Intensität des Untergrundsignals abschwächen (der Röntgenstrahl trifft zuerst auf das Substrat, dann auf die Metallschicht). Folgendes Problem ergibt sich durch die Streuung am Primärstrahlblocker. Der Strahlblocker absorbiert den Primärstrahl kurz nach dessen Probendurchgang, um so den nachgelagerten Detektor zu schützen. Bei der Absorption des Primärstrahles wird ein beträchtliches, diffuses Signal erzeugt, das

### 4.3 Entfernung des Diffraktogramm-Untergrundes

vermittels weiterer Streuung an der Umgebungsluft auch auf dem Detektor zum Diffraktogramm-Untergrund beiträgt. Kleine Verschiebungen des Strahlblockers bewirken merkbare Änderungen des Untergrundes. Da beim Probeneinbau der Detektor und der Beamstop bewegt wurden, ist die Subtraktionsmethode bei den vorliegenden Messungen nicht ohne weiteres einsetzbar. Um unter diesen Umständen das Nutzsignal zu separieren, kann eine geeignete Modellfunktion an das Gesamtsignal angepasst werden. Ein solches Modell enthält separate Funktionsanteile für den Hintergrund sowie für das aus den Beugungsreflexen bestehende Nutzsignal. Erfolgreich an das Messsignal anzupassen ist nur ein Modell, dessen Freiheitsgrade die überlagerte Gesamtform aus Reflexprofilen und diffusem Untergrund abbilden können. Die unregelmäßige Form des Untergrundes verhindert dessen Modellierbarkeit durch eine einfache analytische Funktion. Zur Untergrund-Erkennung kann genutzt werden, dass das Nutzsignal aus schlanken Reflexprofilen besteht, wogegen sich der diffuse Untergrund wesentlich langwelliger verändert. Die Flankenbereiche eines jeden Reflexes können bereits in einem wenige Grad breiten Winkelfenster fast vollständig abgeklungen gelten. Über diese Breite werden die Reflexe aus dem Diffraktogramm herausgeschnitten, und anschließend die Lücken im verbliebenen Diffraktogramm durch sogenannte Spline-Funktionen überbrückt. Die Spline-Funktion weist eine einstellbare Biegesteifigkeit auf, kann jedoch innerhalb dieser Beschränkung jede beliebige Kurvenform annehmen. Das Überbrücken der herausgeschnittenen Reflexbereiche kann bei geeigneter Voreinstellung der Spline-Biegesteifigkeit in plausibler Weise erfolgen. Die ermittelte Hintergrundkontur kann von jeder der anschließenden Probenmessungen abgezogen werden, danach verbleibt näherungsweise nur das Beugungsdiffraktogramm der Metallschicht, bestehend aus den Reflexprofilen ohne sonstige Intensitätserhebung. Die Signalanteile zeigt **Abb. 9**.



**Abb. 9** Ausschnitt eines Diffraktogramms, gemessen an einer substratgestützten Pd-Schicht. Außerdem eine Leermessung des Substrates und die daraus abgeleitete Korrektur des Untergrundes.

Eventuell im Gesamtsignal vorhandene diffuse Streuanteile, hervorgerufen z.B. durch Punktdefekte in den Kristalliten, werden bei dieser Methode zusammen mit dem Untergrund entfernt. Die untergrundbereinigten Beugungsprofile sollten prinzipiell auch von Profilanteilen befreit werden, die auf den Röntgendetektor zurückgehen. Der Ansatz, das Instrumentenprofil durch inverse Faltung aus dem gemessenen Gesamtprofil zu entfernen (sog. Stokes-Korrektur), ist numerisch instabil, wenn das herauszufaltende Instrumentenprofil nicht wesentlich schmaler ist als das Gesamtprofil (Guinier, 1994 S. 146). Zudem ist die inverse Faltung äußerst empfindlich gegen Rauschen im gemessenen oder im herauszufaltenden Profil (Fultz, 2002 S. 437). Bei relativ geringfügiger instrumenteller Verbreiterung ist es daher besser, keine Stokes-Korrektur vorzunehmen.

#### 4.4 Profilkfunktion

Die von nanokristallinen Metallen erzeugten Röntgenbeugungsreflexe weisen Profilverformen auf, die sich hervorragend durch die Pearson-VII-Funktion bzw. deren asymmetriefähige Variante abbilden lassen (Toraya, 1990). Die Anpassbarkeit der Pseudo-Voigt-Funktion an die gemessenen Profile erweist sich als geringfügig schlechter. Die Pseudo-Voigt-Funktion wie auch die Pearson-VII-Funktion kann man als Erweiterungen der Lorentz-Funktion betrachten, mit dem Ziel, Profile mit gemischten Gauss- und Lorentzformanteilen abbilden zu können. Zunächst bietet sich hierfür die echte Voigt-Funktion an, bestehend aus der Faltung einer reinen Lorentz-Funktion mit einer reinen Gauss-Funktion. In der entstehenden Gesamtform dominiert diejenige der beiden Ausgangsfunktionen, die mit der größeren Breite versehen ist. Das Faltungsergebnis ist jedoch keine analytisch geschlossene Funktion. Die Voigt-Funktion kann daher nicht mit den üblichen Least-Squares-Methoden an Daten angepasst werden. Als Ausweg dient die Näherung der Faltung durch eine gewichtete Addition beider Ausgangskomponenten, benannt als Pseudo-Voigt-Funktion. Bei der Faltung einer normierten Lorentz- mit einer normierten Gauss-Funktion stellt die gewichtete Addition eine gute Näherung an die echte Faltung dar. Die Bezeichnungen Lorentz-Funktion und Cauchy-Funktion werden oft synonym verwendet. Im engeren Sinn meint die Bezeichnung Cauchy-Funktion eine auf die Fläche 1 normierte, statistische Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion.

Die Profilbreite kann auf verschiedene Arten beschrieben werden, z.B. durch die „volle Breite bei halber Maximalintensität“ (engl. FWHM) oder durch die „halbe Breite bei halber Maximalintensität“ (engl. HWHM). Ein anderer gebräuchlicher Parameter ist die Integralbreite, also der Flächeninhalt dividiert durch die Höhe. Im Übrigen sind normierte und nicht-normierte Schreibweisen der Profilkfunktionen zu unterscheiden. Die Normierung erzeugt ein Profil mit dem Flächeninhalt 1, ändert aber nicht die jeweilige Profilverform.

Die Gauss'sche Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion hat den Flächeninhalt 1 und wird gewöhnlich mit der Standardabweichung  $\sigma$  als Breitenparameter notiert:

$$f_{\text{Gauss}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{\sigma}\right)^2} \quad (4.2)$$

#### 4.4 Profilkfunktion

Die Gauss-Verteilung soll nun mit der Halbwertsbreite  $FWHM$  als Breitenparameter geschrieben werden. Mit der nur für die Gauss-Funktion gültigen Umrechnung  $FWHM = 2\sigma\sqrt{2\ln 2}$  ergibt sich

$$f_{\text{Gauss}} = \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{FWHM \cdot \pi} \cdot e^{-4\ln 2 \left(\frac{x}{FWHM}\right)^2} \quad (4.3)$$

Die Cauchy-Verteilung (synonym Lorentz-Funktion) hat den Flächeninhalt 1 und lautet mit der Halbwertsbreite  $FWHM$  als Breitenparameter

$$f_{\text{Lorentz}} = \frac{2}{FWHM \cdot \pi} \cdot \frac{1}{1 + 4\left(\frac{x}{FWHM}\right)^2} \quad (4.4)$$

Die Pseudo-Voigt-Funktion lautet mit der Gauss- sowie der Lorentz-Funktion aus Gl.(4.3) und Gl.(4.4) sowie mit dem Mischungsparameter  $\eta$  wie folgt:

$$f_{\text{Pseudo-Voigt}} = (\eta) \cdot f_{\text{Lorentz}} + (1-\eta) \cdot f_{\text{Gauss}} \quad (4.5)$$

Etwas besser an die vorliegenden Messdaten anpassbar ist die Pearson-VII-Funktion, welche als Erweiterung der Lorentz-Funktion entsteht, wenn man den sogenannten Formparameter  $m$  wie folgt einführt

$$f_{\text{PearsonVII}} = \frac{2}{FWHM \cdot \pi} \cdot \sqrt{\pi(2^{1/m} - 1)} \cdot \frac{\text{erf}(m)}{\text{erf}(m-1/2)} \cdot \frac{1}{\left[1 + 4\left(\frac{x}{FWHM}\right)^2 (2^{1/m} - 1)\right]^m} \quad (4.6)$$

Darin symbolisiert  $\text{erf}(m)$  die Gauss'sche Fehlerfunktion, die kein analytisch geschlossener Ausdruck ist, was die Least-Squares Anpassbarkeit von  $f_{\text{PearsonVII}}$  verhindert. Die Funktion  $\text{erf}(m)$  dient hier ausschließlich zu Normierungszwecken, wobei die Beugungsprofilmodellierung keine auf den Flächeninhalt 1 normierte Profilkfunktion erfordert. Der Normierungsfaktor wird für die Beugungsprofilmodellierung weggelassen, was auf eine Funktionsvariante führt, die keiner statistischen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion mehr entspricht, weil der umspannte Flächeninhalt nicht den Wert 1 hat:

$$f_{\text{PearsonVII, nonnormalized}} = \frac{1}{\left[1 + 4\left(\frac{x}{FWHM}\right)^2 (2^{1/m} - 1)\right]^m} \quad (4.7)$$

Der Maximalausschlag des Graphen Gl.(4.7) hat den Wert 1. Eingeführt werden ein Skalierungsfaktor  $I_0$ , um die Profilhöhe anpassen zu können, und ein Positionsparameter  $x_0$ , um das Profil auf der  $x$ -Achse verschiebbar zu machen.

$$f_{\text{PVII}} = I_0 \cdot \frac{1}{\left[1 + 4\left(\frac{x - x_0}{FWHM}\right)^2 (2^{1/m} - 1)\right]^m} \quad (4.8)$$

Die Funktion Gl.(4.8) wird mit „PVII“ gekennzeichnet, obwohl es sich nicht um die eigentliche Pearson-VII-Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion aus Gl.(4.6) handelt. Die vereinfachte Bezeichnung ist in der Literatur üblich (Mittemeijer, 2004).

Bei asymmetrischen Profilen ist die durch das Profilmaximum gehende vertikale Scheitellinie keine Spiegelsymmetrieachse zwischen linker und rechter Profilflanke. Eine Asymmetrie ist durch das Verhältnis der Flächen links und rechts der Scheitellinie quantifizierbar. Eine asymmetriefähige Profildfunktion erzeugt man durch Kombination zweier symmetrischer Funktionen mit unabhängigen Breiten- oder Formparametern, indem je eine Hälfte dieser Funktionen für die rechte bzw. die linke Profilflanke verwendet wird. Die jeweils überschüssige Hälfte einer Teilfunktion ist mithilfe der Heaviside'schen Stufenfunktion  $H(x - x_0)$  ausblendbar: Alle Werte links der Stelle  $x_0$  sind in  $H(x - x_0)$  gleich Null, analog verwendet man für die Ausblendung der gegenüberliegenden Seite  $H(-x + x_0)$ . Üblicherweise wird der Formparameter  $m$  auf beiden Seiten identisch gewählt, und lediglich zwei unabhängige Breitenparameter der linken und rechten Teilfunktion eingeführt. Wenn nur die beiden Breitenparameter variieren, ist das Verhältnis der linken zur rechten Teilfläche identisch mit dem Verhältnis der linken zur rechten Breitenfraktion,  $HWHM_{\text{left}}$  zu  $HWHM_{\text{right}}$ . Unter dieser Voraussetzung wird folgender Asymmetrieparameter definiert

$$A = \frac{HWHM_{\text{left}}}{HWHM_{\text{right}}} \quad (4.9)$$

Ebensogut wäre der umgekehrte Quotient als Asymmetrieparameter verwendbar. Um die Spaltung der Profildfunktion in zwei Hälften vorzubereiten wird Gl.(4.8) von  $FWHM$  nach  $HWHM$  umgeschrieben:

$$f_{\text{PVII}} = I_0 \cdot \frac{1}{\left[ 1 + \left( \frac{x - x_0}{HWHM} \right)^2 (2^{1/m} - 1) \right]^m} \quad (4.10)$$

Bei einem symmetrischen Profil ist beiderseits des Scheitels (die beiden Seiten werden durch die Scheitellinie des Profils getrennt) je dieselbe Halbhöhen-Breite vorhanden, nämlich  $HWHM_{\text{left}} = HWHM_{\text{right}} = 0.5 \cdot FWHM$ . Bei einem asymmetrischen Profil teilt sich die  $FWHM$  in zwei unterschiedlich große Halbhöhen-Breitenfraktionen  $HWHM_{\text{left}}$  und  $HWHM_{\text{right}}$ . Eine asymmetriefähige Profildfunktion wird aus der Summe zweier PVII-Funktionen aus Gl.(4.10) wie folgt gebildet, so dass links und rechts des Profilscheitels je eine der beiden Funktionen die dortige Profilflanke beschreibt. In beiden Teilfunktionen gemäß Gl.(4.10) ist jeweils eine der Profilhälften überflüssig und wird mit der Heaviside-Funktion ausgeblendet.

#### 4.4 Profilkfunktion

Diese Gesamtfunktion wird als doppelseitige PVII-Funktion bezeichnet (Englisch „split PVII“ oder kurz „sPVII“).

$$f_{\text{sPVII}} = I_0 \cdot \left[ H(-x + x_0) \frac{1}{\left[ 1 + \left( \frac{x - x_0}{HWHM_{\text{left}}} \right)^2 (2^{1/m} - 1) \right]^m} \dots \right. \\ \left. + H(x - x_0) \frac{1}{\left[ 1 + \left( \frac{x - x_0}{HWHM_{\text{right}}} \right)^2 (2^{1/m} - 1) \right]^m} \right] \quad (4.11)$$

Man kann Gl.(4.11) an Daten anpassen und anschließend den Asymmetrieparameter  $A$  mittels Gl.(4.9) aus  $HWHM_{\text{left}}$  und  $HWHM_{\text{right}}$  berechnen, oder man schreibt Gl.(4.11) direkt als Funktion von  $FWHM$  und  $A$ . Die beiden Breitenfraktionen lauten konsistent zu Gl.(4.9)

$$HWHM_{\text{left}} = \frac{A}{1 + A} \cdot FWHM \\ HWHM_{\text{right}} = \frac{1}{1 + A} \cdot FWHM \quad (4.12)$$

Einsetzen von Gl.(4.12) in Gl.(4.11) liefert die übliche Schreibweise der asymmetriefähigen split-Pearson-VII-Funktion

$$f_{\text{sPVII}} = I_0 \cdot \left[ H(-x + x_0) \frac{1}{\left[ 1 + \left( \frac{1 + A}{A} \cdot \frac{x - x_0}{FWHM} \right)^2 (2^{1/m} - 1) \right]^m} \dots \right. \\ \left. + H(x - x_0) \frac{1}{\left[ 1 + \left( \frac{1 + A^{-1}}{A^{-1}} \cdot \frac{x - x_0}{FWHM} \right)^2 (2^{1/m} - 1) \right]^m} \right] \quad (4.13)$$

Der Asymmetrieparameter  $A$  ist gemäß Gl.(4.9) als Quotient der linken zur rechten Teilbreite definiert, ein symmetrisches Profil hat also den Wert  $A=1$ . Ein mit der Steilseite nach links geneigtes Profil — beispielsweise mit  $A=0.5$  — ist mit der gleichen Neigungsstärke auch in der entgegengesetzten Neigungsrichtung denkbar, jedoch hat das rechtsgeneigte Pendant den Asymmetriewert  $A=2$ , intuitiv leichter fassbar wäre ein Wert  $A=1.5$ . Deshalb wird ein neuer Asymmetrieparameter  $A_{\text{lin}}$  definiert, dessen Werte sich bei zueinander spiegelsymmetrischen Links- bzw. Rechtsneigungen nur im Vorzeichen unterscheiden. Der Parameter  $A_{\text{lin}}$  beschreibt die linksseitige Breite als prozentuale Abweichung vom Mittelwert der links- und rechtsseitigen Breitenfraktionen. Die Umrechnung des intrinsischen Asymmetrieparameters  $A$  in den linearen Parameter  $A_{\text{lin}}$  lautet wie folgt (Jürgen Markmann, persönliche Mitteilung)

$$A_{\text{lin}} = \frac{A - 1}{A + 1} \cdot 100\% \quad (4.14)$$

Der Formparameter  $m$  steht im Exponenten der PVII-Funktion und skaliert nichtlinear mit der Form, d.h. eine kleine Parameteränderung um den Wert 1 entspricht einer vergleichsweise deutlichen Formänderung, wohingegen eine betragsmäßig gleiche Parameteränderung um den Ausgangswert 10 einer kaum noch wahrnehmbaren Formänderung entspricht. Für  $m \rightarrow \infty$  strebt die PVII-Funktion zur Gaussform. Praktisch ist diese Übereinstimmung ab Werten  $m > 20$  anzunehmen. Die Profilform soll anhand des Formparameterwertes intuitiver erfassbar sein, als das beim Formparameter  $m$  der Fall ist, deshalb wird folgender *Formquotient* aus der Integralbreite bezogen auf die Halbwertsbreite eingeführt

$$Q_{\text{shape}} = \frac{\beta}{FWHM} \quad (4.15)$$

Ein Profil mit schwach gedämpften, also weithin ausgedehnten Flankenausläufern enthält einen vergleichsweise großen Anteil seiner Gesamtfläche weiter außerhalb des Zentrums, wohingegen sich die Fläche eines Profils mit weniger betonten Ausläufern nahe dem Zentrum konzentriert. Für die zentrumsbetonte Gauss-Funktion ist die Integralbreite nur 1.06-mal so groß wie die Halbwertsbreite. Bei der flankenbetonten Lorentz-Funktion hingegen ist die Integralbreite 1.57-mal so groß wie die Halbwertsbreite. Den Übergang zwischen Gauss- und Lorentz-Profil durchläuft  $Q_{\text{shape}}$  mit nahezu linearen Wertänderungen im Gegensatz zum Formparameter  $m$ . Der Formquotient  $Q_{\text{shape}}$  ist ein zu Anschauungszwecken definierter Parameter, ebenso wie der lineare Asymmetrieparameter  $A_{\text{lin}}$  aus Gl.(4.14).

#### 4.5 Optische und röntgenographische Dehnungsmessung

Zur Dehnungsmessung der Schichtproben aus Videobildfolgen wurden zwei frei erhältliche Computerprogramme verwendet (programmiert von Stefan Frank et al. an der ETH Zürich, Schweiz ; bzw. programmiert von Christoph Eberl et al. an der Johns Hopkins University, Baltimore, USA). Das erstgenannte Programm kann Kanten verfolgen, das letztgenannte punktförmige Markierungen sowie die Verschiebung regelloser Muster mittels Bildkorrelation. Bei Rotationen der Probe ist die Verfolgung punktförmiger Markierungen gegenüber den geraden Kanten weniger störanfällig. Die Verfolgung wohldefinierter Kanten oder Punkte ist einer Bildkorrelation von Zufallsmustern in den meisten Fällen überlegen und sollte eingesetzt werden, wenn sich entsprechende Markierungen aufbringen lassen. Da bei den vorliegenden Messungen nicht genügend Platz vorhanden war, um ein hochauflösendes Objektiv wenige Zentimeter nah an die Probe heranzubringen, wurde ein gewöhnliches Teleobjektiv verwendet und die einfacheren Linienmarkierungen. Die letztendlich am Synchrotron nicht verwendete Dehnungsmessung mittels punktförmiger Bildmarkierungen wurde erfolgreich im Labor getestet. Für die Applikation der punktförmigen Farbmarkierungen eignet sich Gouache-Farbe, die aus einer zähflüssigen, wasserverdünnbaren Suspension weißer Titandioxidpigmenten besteht (Firma Schmincke, Erkrath/Deutschland). Die Markierungen werden in Form kleinster Farbtröpfchen auf die Probe geschleudert, indem ein feiner mit Farbe getränkter Dachshaarpinsel knapp

#### 4.5 Optische und röntgenographische Dehnungsmessung

---

über der Probe gegen ein Lineal geschlagen wird, so dass sich durch den Ruck Farbtröpfchen von der Pinselspitze lösen und auf der Schichtoberfläche niederschlagen, wo sie bei günstiger Viskosität und ausreichend kleinem Tropfenvolumen als punktförmige Farbmarken haften bleiben und festtrocknen.

Die röntgenographische Dehnungsmessung erfasst die Gitterdehnung der Kristallite im Schichtinneren. Ein Röntgen-Beugungsreflex ändert seine Winkellage abhängig von Änderungen der Beugungsgitterweite. Die Beugungsgitterweite entspricht dabei dem kristallographischen Ebenenabstand. Somit reagiert der Reflex auf elastische Dehnung eines kristallinen Materials. Plastische Deformationsanteile werden nicht erfasst. Die Streuvektororientierung des Reflexes relativ zur Probe definiert die Probenrichtung, entlang derer die Dehnung gemessen wird. Gemessen wird die integral gemittelte Dehnung in dem jeweils gerade röntgenbeugenden Materialanteil.

Werden asymmetrische Beugungsprofile gemessen, stellt sich die Frage, welche Nenn-Profilposition den Dehnungszustand der Probe repräsentiert. Beugungsprofilasymmetrie bedeutet inhomogene Gitterweiten in dem vom Röntgenstrahl beleuchteten Volumen. In diesem Fall ist es problematisch, das Hooke'sche Gesetz anzuwenden, da es per Definition den Dehnungszustand der Probe durch einen Tensor beschreibt und dazu die Probe als ein Kontinuum betrachtet. Der Dehnungstensor beinhaltet zwar richtungsabhängige Schwankungen der Dehnung und Spannung, beschreibt jedoch keine örtliche Inhomogenität der Gitterweite. Vielmehr ist ein asymmetrisches Profil als Überlagerung zahlreicher lokaler Dehnungszustände aufzufassen. Die Auswahl einer Nenn-Profilposition entspricht einer undefinierten Art von Mittelung über die vielen lokalen Dehnungszustände. Praktisch stehen der Flächenschwerpunkt und die Maximumposition zur Wahl. Für die Verwendung des Flächenschwerpunktes spricht, dass der entsprechende Dehnungswert ein integrales Mittel darstellt, und er deshalb das im Gefüge herrschende Kräftegleichgewicht zwischen den unterschiedlich gedehnten Bereichen zutreffend abbildet. Allerdings skalieren die Beugungsintensitäten aus verschiedenen großen Teilvolumina quadratisch mit der Teilvolumengröße, so dass es zu überproportionaler Gewichtung des Signals aus größeren Teilvolumina kommen kann. Bei den vorliegenden Messungen wurde der Mittelwert aus Flächenschwerpunkt und Maximumposition als Nenn-Profilposition verwendet.

Die Braggwinkeländerung  $\partial\theta$  von  $\theta_0$  zu  $\theta_1$  bei einer kleinen Änderung  $\partial d$  des Ebenenabstandes von  $d_0$  nach  $d_1$  kann durch vollständige Differentiation der Bragg-Bedingung Gl.(3.20) berechnet werden. Weil die interessierende Dehnung ein normiertes Änderungsmaß ist, muss der tatsächliche Abstand  $d_{(hkl)}$  der beobachteten Kristallebenenschar nicht berücksichtigt werden, sondern es genügt die Betrachtung des Abstandes  $d$  der virtuellen Ebenen. Um die Bragg-Gleichung Gl.(3.20) differenzieren zu können, werden die Startwerte  $d_0$  und  $\theta_0$  des betrachteten Reflexes durch allgemeine Variablen  $d$  bzw.  $\theta$  ersetzt. In dem durch die Differentiation gefundenen Ausdruck wird danach wieder der Arbeitspunkt durch  $d_0$  und  $\theta_0$  gekennzeichnet.

Das totale Differential  $d(\lambda) = d(2d \sin(\theta))$  des Bragg-Gesetzes Gl.(3.20) ergibt

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial d}(2d \sin(\theta)) \cdot dd + \frac{\partial}{\partial \theta}(2d \sin(\theta)) \cdot d\theta \\ &= 2 \sin(\theta) \cdot dd + 2d \cos(\theta) \cdot d\theta \end{aligned} \quad (4.16)$$

Auflösen nach  $d\theta$  liefert:

$$d\theta = -\tan(\theta) \frac{1}{d} \cdot dd \quad (4.17)$$

Für endlich kleine Kristallebenenabstands-Änderungen  $\Delta d_0$  um einen beliebigen Arbeitspunkt  $d_0$  (zugehöriger Beugungswinkel  $\theta_0$ ) sind in Gl.(4.17) die folgenden Linearisierungen möglich:  $dd/d \approx \Delta d_0/d_0 \triangleq \varepsilon$ , sowie  $d\theta \approx \Delta\theta_0$ . Damit ergibt sich die Braggwinkeländerung  $\Delta\theta_0$  infolge einer technischen elastischen Dehnung  $\varepsilon$ :

$$\Delta\theta_0 = -\tan(\theta_0) \cdot \varepsilon \quad (4.18)$$

Der in Gl.(4.18) mit „0“ bezeichnete Arbeitspunkt liegt an der Winkelposition eines beliebigen Reflexes. Die Größe  $\varepsilon$  in Gl.(4.18) bezeichnet die Dehnung senkrecht zu den reflexerzeugenden ( $hkl$ )-Ebenen relativ zum Ebenenabstand bei Messbeginn.

Der Dehnungszustand ist ein Tensor zweiter Stufe. Zur Bestimmung des Dehnungszustandes ist die Messung von Dehnungen in mehreren unabhängigen Probenrichtungen nötig. Bei isotroper Steifigkeit des Probenmaterials, quaderförmiger Probensymmetrie und Lasteinleitung entlang der Probenhauptachsen beschreibt der Dehnungstensor ein Ellipsoid in den Probenhauptachsen. Das Ellipsoid ist durch drei Geometrieparameter definiert, zu deren Bestimmung drei unabhängige Messungen entlang unabhängiger Richtungen notwendig sind. Die Messungen müssen jedoch nicht notwendig direkt entlang der Ellipsoid-Hauptachsen erfolgen.

Die Dehnung in Schicht-Querrichtung wird gemäß der Dünnschicht-Näherung durch die Querdehnung des Substrates vorgegeben. In diesem Fall kann das Dehnungsellipsoid durch zwei unabhängige Dehnungsmessungen bestimmt werden, die außerhalb der Querrichtung liegen müssen. Die Annahme, dass die Querdehnung der Metallschicht durch das Substrat vorgegeben wird, trifft nur auf die totale Querdehnung der Schicht zu. Wenn die Schicht plastifiziert, entspricht ihre Gitterdehnung in Querrichtung nicht mehr der äußeren Querdehnung, so dass die Dünnschicht-Näherung nicht für die Gitterdehnungen verwendbar ist. In diesem Fall ist die Messung der Gitterdehnung entlang einer Richtung mit Querkomponente erforderlich, idealerweise direkt in Querrichtung. Die Messgrößen der vorliegenden Proben sind die Dehnungen entlang zweier Raumachsen, die unter schiefen Inklinationswinkeln zur Schichtebene orientiert sind. Der entlang der verkippten Achsen gemessene Dehnungszustand wird in Komponenten bezüglich des Probenhauptachsensystems umgerechnet. Der makroskopische Spannungszustand bezüglich der Probenhauptachsen wird aus dem in Probenhauptachsen gegebenen Dehnungszustand berechnet mittels des Hooke'schen Gesetzes in Steifigkeits-Formulierung für makroskopisch isotrope Körper, siehe Gl.(2.13).

#### 4.5 Optische und röntgenographische Dehnungsmessung

Um aus den gemessenen Dehnungen die Hauptdehnungen zu bestimmen, werden folgende Gleichungen hergeleitet. Der Spannungszustand ist dann mit den bekannten elastischen Konstanten aus den Hauptdehnungen zu berechnen. Weiter unten ist beschrieben, wie bei bekannten Lastspannungen die elastischen Konstanten aus den Dehnungsmessungen berechnet werden. E-Modul und Querszahl eines isotropen Polykristalls werden in der Literatur oft mit den Formelzeichen  $E, \nu$  dargestellt, die auch für die elastischen Größen des allgemeinen isotropen Kontinuums verwendet werden. In dieser Arbeit sind die zum isotropen Polykristall gehörigen Größen mit einem hochgestellten Index „P“ als  $E^P, \nu^P$  gekennzeichnet, um das Polykristall vom Kontinuum zu unterscheiden.

#### Was ist die Dehnung $\varepsilon_3$ in Schicht-Normalenrichtung, wenn...

1. ...die Substratquerdehnung der Metallschicht aufgezwungen wird ( $\varepsilon_2 = -\varepsilon_1 \nu^{Ka}$ ) und gleichzeitig
2. ...in Schicht-Normalenrichtung Spannungsfreiheit ( $\sigma_3 = 0$ ) besteht ?

Das Hooke'sche Gesetz in Steifigkeitsmatrix-Form lautet für die vorliegende Geometrie:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{E^P}{(1+\nu^P)(1-2\nu^P)} \begin{bmatrix} (1-\nu^P) & \nu^P & \nu^P \\ \nu^P & (1-\nu^P) & \nu^P \\ \nu^P & \nu^P & (1-\nu^P) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ -\varepsilon_1 \nu^{Ka} \\ -\varepsilon_1 \nu^P (1-\nu^{Ka}) / (1-\nu^P) \end{bmatrix} \quad (4.19)$$

Wenn gilt, dass in der Normalenrichtung („3“) der freien Oberfläche keine Spannung herrscht, und dass sich in Schicht-Querrichtung („2“) vollständig die Substratquerdehnung durchsetzt, ergibt sich für  $\sigma_3 = 0$  folgende Gleichung

$$0 = \frac{E^P \nu^P}{(1+\nu^P)(1-2\nu^P)} \cdot \varepsilon_1 + \frac{-E^P \nu^P \nu^{Ka}}{(1+\nu^P)(1-2\nu^P)} \cdot \varepsilon_1 + \frac{E^P (1-\nu^P)}{(1+\nu^P)(1-2\nu^P)} \cdot \varepsilon_3 \quad (4.20)$$

Auflösen nach der Dehnung  $\varepsilon_3$  in Schicht-Normalenrichtung ergibt

$$\varepsilon_3 = -\varepsilon_1 \nu^P (1-\nu^{Ka}) / (1-\nu^P) \quad (4.21)$$

$\varepsilon_3$  hängt von der Substrat-Querszahl  $\nu^{Ka}$  ab, und diese Abhängigkeit überträgt sich bei Projektion der in den Hauptachsen „1“ und „3“ vorliegenden Dehnungswerte  $\varepsilon_1, \varepsilon_3$  auf eine in der „1-3“ Ebene inklinierte Richtung. Damit weist jeder Dehnungswert, außer demjenigen in „1“-Richtung, eine Abhängigkeit von  $\nu^{Ka}$  auf, obwohl die Inklination in der „1-3“ Ebene geometrisch unabhängig von der Querrichtung „2“ ist.

Anmerkung: Speziell bei *äqui*-biaxialen Dehnungszustand verschwindet die Abhängigkeit der Dehnungen  $\varepsilon_2$  und  $\varepsilon_3$  von der Substratquerdehnung  $\nu^{Ka}$ :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{E^P}{(1+\nu^P)(1-2\nu^P)} \begin{bmatrix} (1-\nu^P) & \nu^P & \nu^P \\ \nu^P & (1-\nu^P) & \nu^P \\ \nu^P & \nu^P & (1-\nu^P) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_1 \\ -\varepsilon_1 2\nu^P / (1-\nu^P) \end{bmatrix} \quad (4.22)$$

Die dritte Dehnungskomponente  $\varepsilon_3 = -\varepsilon_1 2\nu^P / (1 - \nu^P)$  berechnet sich aus folgender Gleichung, die die Nullspannungsbedingung der freien Oberfläche beinhaltet:

$$0 = \frac{E^P \nu^P}{(1 + \nu^P)(1 - 2\nu^P)} \cdot \varepsilon_1 + \frac{E^P \nu^P}{(1 + \nu^P)(1 - 2\nu^P)} \cdot \varepsilon_1 + \frac{E^P (1 - \nu^P)}{(1 + \nu^P)(1 - 2\nu^P)} \cdot \varepsilon_3 \quad (4.23)$$

#### Was ist die Dehnung $\varepsilon_1$ entlang der Hauptachse „1“ (Zugrichtung), wenn...

1. ...zur Bestimmung von  $\varepsilon_1$  zwei Messwerte  $\varepsilon_{\varphi_1, \psi}$  und  $\varepsilon_{\varphi_2, \psi}$  zur Verfügung stehen, je mit dem gleichen Inklinationswinkel  $\psi$  aus der Schichtebene „1-2“, also eine Messung in der „1-3“ und eine in der „2-3“ Ebene,  
und gleichzeitig
2. ...das Materialverhalten zwar isotrop, aber die gemittelte Querszahl  $\nu^P$  unbekannt ist (weil der maßgebliche Kornkopplungscharakter unbekannt ist),  
und gleichzeitig
3. ...die gemessenen Dehnungen an  $(hkl)$ -Ebenentypen erfolgen, deren mechanische Eigenschaften nicht repräsentativ sind für die makroskopischen mechanischen Eigenschaften des Materials.

Bereits im Fall einachsiger Lastspannung verfügt der resultierende Dehnungszustand in isotropem Material über zwei Freiheitsgrade, daher sind zur Dehnungsbestimmung in einer interessierenden Richtung, entlang derer nicht direkt gemessen werden kann, mindestens zwei andere Messungen in zwei abweichenden Richtungen erforderlich. In diesem Fall erfolgt die Dehnungsbestimmung für eine interessierende Probenrichtung durch die Überlagerung von Projektionsanteilen zweier entlang anderer Richtungen gemessener Dehnungswerte. Die Projektion der gemessenen Werte erfolgt gemäß den Rechenregeln der Matrixtransformation. Algebraisch ausgeschrieben, liefert dies die Grundgleichung der röntgenographischen Dehnungsmessung (Erhart, 1996) (Eigenmann, 1995):

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\varphi, \psi} = & \left[ \varepsilon_1 \cos^2(\varphi) + \varepsilon_{12} \sin(2\varphi) + \varepsilon_2 \sin^2(\varphi) \right] \cdot \sin^2(\psi) + \\ & + \left[ \varepsilon_{13} \cos(\varphi) + \varepsilon_{23} \sin(\varphi) \right] \cdot \sin(2\psi) + \\ & + \left[ \varepsilon_3 \right] \cdot \cos^2(\psi) \end{aligned} \quad (4.24)$$

Darin  $\varphi$  der Azimut und  $\psi$  die Inklinatation. Es wurde ein rechtshändiges Koordinatensystem verwendet mit der Achse „1“ der Zugrichtung, mit der Achse „2“ quer zur Zugrichtung in der Filmebene, und der Achse „3“ entlang der Schicht-Normalen, welche bei Draufsicht auf die festzulegende Oberseite zum Betrachter hin zeigt.

Fallen die Spannungshauptachsen in die Probensymmetrieachsen, liegt auch für die Dehnung ein Hauptachsenzustand vor, und Gl.(4.24) vereinfacht sich zu:

$$\varepsilon_{\varphi, \psi} = \left[ \varepsilon_1 \cos^2(\varphi) + \varepsilon_2 \sin^2(\varphi) \right] \cdot \sin^2(\psi) + \left[ \varepsilon_3 \right] \cdot \cos^2(\psi) \quad (4.25)$$

#### 4.5 Optische und röntgenographische Dehnungsmessung

Speziell bei  $\varphi = 0^\circ$  bzw.  $\varphi = 90^\circ$  vereinfacht sich Gl.(4.25) zu:

$$\begin{aligned}\varphi = 0^\circ &\rightarrow \varepsilon_{\varphi=0,\psi} = [\varepsilon_1] \cdot \sin^2(\psi) + [\varepsilon_3] \cdot \cos^2(\psi) \\ \varphi = 90^\circ &\rightarrow \varepsilon_{\varphi=90,\psi} = [\varepsilon_2] \cdot \sin^2(\psi) + [\varepsilon_3] \cdot \cos^2(\psi)\end{aligned}\quad (4.26)$$

Die Information nur einer Hauptdehnung ist im allgemeinen Fall unzureichend, um die Dehnung entlang einer anderen als dieser Hauptrichtung zu bestimmen.

**Fall A)** Bei einachsiger Zugspannung bestehen zwischen den Hauptdehnungen die einfachen Beziehungen  $\varepsilon_2 = -\nu^P \varepsilon_1$  bzw.  $\varepsilon_3 = -\nu^P \varepsilon_1$ . Damit kann Gl.(4.25) zu einem nur von der Hauptdehnung  $\varepsilon_1$  abhängigen Ausdruck umgeformt werden (die de-facto-Abhängigkeit auch von  $\varepsilon_2$  und  $\varepsilon_3$  ist implizit im Materialparameter  $\nu^P$  enthalten):

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = [\varepsilon_1 \cos^2(\varphi) - \nu^P \varepsilon_1 \sin^2(\varphi)] \cdot \sin^2(\psi) - [\nu^P \varepsilon_1] \cdot \cos^2(\psi) \quad (4.27)$$

Speziell bei  $\varphi = 0^\circ$  bzw.  $\varphi = 90^\circ$  vereinfacht sich Gl.(4.27) zu:

$$\begin{aligned}\varphi = 0^\circ &\rightarrow \varepsilon_{\varphi=0,\psi} = -\nu^P \varepsilon_1 + (1 + \nu^P) \varepsilon_1 \cdot \sin^2(\psi) \\ \varphi = 90^\circ &\rightarrow \varepsilon_{\varphi=90,\psi} = -\nu^P \varepsilon_1\end{aligned}\quad (4.28)$$

Oder äquivalent als Funktion der dritten Hauptdehnung  $\varepsilon_3$ :

$$\begin{aligned}\varphi = 0^\circ &\rightarrow \varepsilon_{\varphi=0,\psi} = \varepsilon_3 - \left( \frac{1 + \nu^P}{\nu^P} \right) \varepsilon_3 \cdot \sin^2(\psi) \\ \varphi = 90^\circ &\rightarrow \varepsilon_{\varphi=90,\psi} = \varepsilon_3\end{aligned}\quad (4.29)$$

Die interessierende Dehnung  $\varepsilon_1$  in Zugrichtung könnte röntgenographisch nur dann direkt gemessen werden, wenn der Streuvektor entlang der Zugrichtung orientiert wäre, was experimentell bei einem in situ Zugversuch und gleichzeitiger Messung mehrerer Reflexe unmöglich ist. Eine einzige Dehnungsmessung unter einem schiefen Inklinationswinkel, z.B.  $\varepsilon_{\varphi=0,\psi}$ , genügt nur dann zur Bestimmung des Dehnungswertes  $\varepsilon_1$ , wenn nicht bloß Gl.(4.26) sondern auch Gl.(4.28) gilt, nämlich bei einachsiger Zugspannung und isotropem Materialverhalten.

Auch wenn sich ein Polykristall makroskopisch isotrop zeigt, ist sein makroskopisches  $\nu^P$  ein Ergebnis des herrschenden Kornkopplungscharakters. Da der Kornkopplungscharakter von der Mikrostruktur abhängt, sind die Werte grobkristallinen Palladiums nicht a priori für jede andere Mikrostruktur verwendbar. Selbst wenn  $\nu^P$  bekannt wäre, entspricht es ausschließlich im Voigt-Fall auch der röntgenographischen Querszahl  $\nu_{hkl}^P$ , die als Eingangswert in Gl.(4.28) benötigt wird.

**Fall B)** Speziell wenn (durch das Substrat bedingt) zweiachsige Zugspannungslast aufgebracht wird, und wenn sich die Querdehnung des Substrates vollständig auf die Metallschicht überträgt, gilt für die Hauptdehnungen  $\varepsilon_2 = -\varepsilon_1 \nu^{Ka}$  und  $\varepsilon_3 = -\varepsilon_1 \nu^P (1 - \nu^{Ka}) / (1 - \nu^P)$ . Einsetzen in Gl.(4.25) ergibt:

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = [\varepsilon_1 \cos^2(\varphi) - \varepsilon_1 \nu^{Ka} \sin^2(\varphi)] \cdot \sin^2(\psi) - \left[ \varepsilon_1 \nu^P \frac{(1 - \nu^{Ka})}{(1 - \nu^P)} \right] \cdot \cos^2(\psi) \quad (4.30)$$

Speziell bei  $\varphi = 0^\circ$  bzw.  $\varphi = 90^\circ$  lautet Gl.(4.30):

$$\begin{aligned}\varphi = 0^\circ &\rightarrow \varepsilon_{\varphi=0,\psi} = -\nu^P \frac{(1-\nu^{Ka})}{(1-\nu^P)} \varepsilon_1 + \left( \nu^P \frac{(1-\nu^{Ka})}{(1-\nu^P)} + 1 \right) \varepsilon_1 \cdot \sin^2(\psi) \\ \varphi = 90^\circ &\rightarrow \varepsilon_{\varphi=90,\psi} = -\nu^P \frac{(1-\nu^{Ka})}{(1-\nu^P)} \varepsilon_1 + \left( \nu^P \frac{(1-\nu^{Ka})}{(1-\nu^P)} - \nu^{Ka} \right) \varepsilon_1 \cdot \sin^2(\psi)\end{aligned}\quad (4.31)$$

Oder äquivalent als Funktion der dritten Hauptdehnung  $\varepsilon_3$ :

$$\begin{aligned}\varphi = 0^\circ &\rightarrow \varepsilon_{\varphi=0,\psi} = \varepsilon_3 - \left( 1 + \frac{(1-\nu^P)}{\nu^P(1-\nu^{Ka})} \right) \varepsilon_3 \cdot \sin^2(\psi) \\ \varphi = 90^\circ &\rightarrow \varepsilon_{\varphi=90,\psi} = \varepsilon_3 - \left( 1 - \frac{\nu^{Ka}(1-\nu^P)}{\nu^P(1-\nu^{Ka})} \right) \varepsilon_3 \cdot \sin^2(\psi)\end{aligned}\quad (4.32)$$

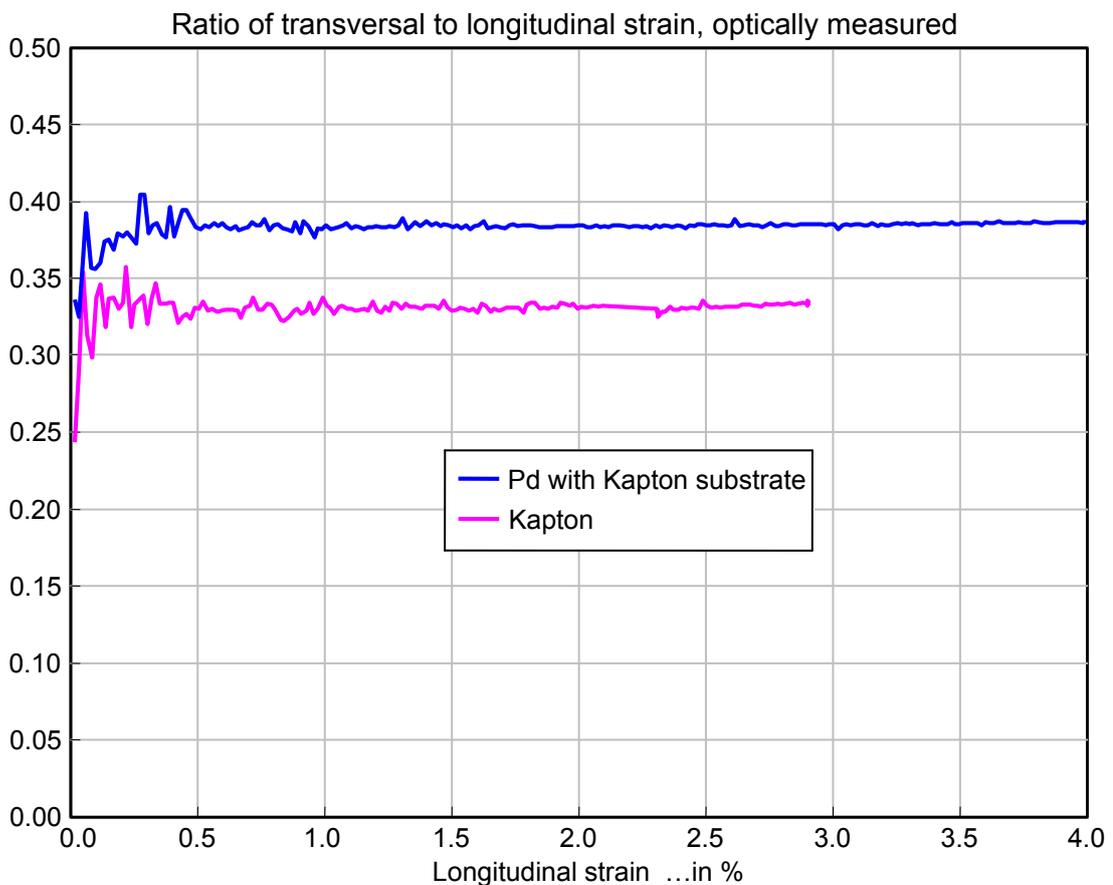
Wie im Fall A) gilt, dass selbst bei isotropem Materialverhalten das makroskopische  $\nu^P$  des Polykristalls nicht zur Projektion von röntgenographisch gemessenen Dehnungen verwendbar ist. Werden in die Gln.(4.30), (4.31) oder (4.32) anstatt der mittleren Materialdehnungen  $\varepsilon_{\varphi,\psi}$  röntgenographische Dehnungen  $\varepsilon_{\varphi,\psi,(hkl)}$  eingesetzt, ist dementsprechend anstelle der mittleren Querszahl  $\nu^P$  des Materials das röntgenographische  $\nu_{hkl}^P$  einzusetzen. Allerdings sind die Werte  $\nu_{hkl}^P$  röntgenographisch nur bestimmbar, wenn bei einachsigen Spannungszustand der Reflex  $hkl$  mit dem Streuvektor je einmal direkt entlang der Längsachse sowie in allen kristallographischen Querrichtung gemessen würde, was kaum zu realisieren ist.

Bei einem pseudo-isotropen Gefüge und einachsiger Lastspannung macht das Bekanntsein der materialeigenen Querszahl zwei der Dehnungsmessungen überflüssig. Entsprechend ist in Gl.(4.27) nur eine Dehnungsmessung erforderlich, um die Dehnung in jeder anderen Raumrichtung zu berechnen. Ähnlich können auch bei einem mehrachsigen Spannungszustand Dehnungsmessungen obsolet werden, falls manche Komponenten des Dehnungszustandes miteinander gekoppelt sind. Beispielsweise rechtfertigen dünne Schichtproben die Annahme, dass das Substrat die Schichtdehnung in einer der Querrichtungen proportional zur Längsdehnung vorgibt. Diese Vorgabe ist in Gl.(4.30) implementiert durch den Eingabeparameter  $\nu^{Ka}$  (materialeigene Querszahl des Substrates). Es verbleiben für die Metallschicht noch zwei Freiheitsgrade des Dehnungsellipsoids, nämlich die Dehnungen in Zugrichtung und in Schicht-Normalenrichtung. Einer der Messwerte wird obsolet, wenn die materialeigene Querszahl der Metallschicht bekannt ist. Entsprechend ersetzt die materialeigene Querszahl der polykristallinen Schicht  $\nu^P$  in Gl.(4.30) eine der Dehnungsmessungen. Damit ermöglicht Gl.(4.30) eine Berechnung der röntgenographischen Dehnung in Probenlängsrichtung aus nur einem Messwert in einer schief zur Probenlängsachse orientierten Messrichtung. In der vorliegenden Geometrie vereinfacht sich Gl.(4.30) zu Gl.(4.31). Die Messrichtung des 220-Reflexes weicht um  $15^\circ$  von der Zugachse ab, so dass die Projektion gemäß Gl.(4.31) eine Änderung des Messwertes von nur etwa 10 Prozent bedeutet. Entsprechend abgeschwächt pflanzt sich eine unzutreffend angenommene Substratquerdehnung auf das Projektionsergebnis fort. Beispielsweise bewirkt eine anstelle von 0.34 angenommene Substratquerszahl von 0.30 eine Änderung des projizierten, 220-reflexbasierten Dehnungswertes um nur ein Prozent.

## 5 MESSERGEBNISSE

### 5.1 Optisch gemessene Dehnungen längs und quer in der Schichtebene

Röntgenographisch kann zwar die elastische Gitterdehnung gemessen werden, nicht jedoch die makroskopische Schichtdehnung. Zur optischen Messung der makroskopischen Dehnung in Quer- und Längsrichtung innerhalb der Schichtebene werden optisch verfolgbare Muster auf der Schicht benötigt. Die Kontaktfläche zwischen der Schicht und dem optisch transparenten Substrat zeigt ein Muster, welches sich vermutlich durch den Aufwuchs der ersten Atomlagen auf dem Substrat ergibt. Dieses Zufallsmuster kann mittels Bildkorrelation zur Dehnungsmessung genutzt werden. Die Messmethode erweist sich aber in der Anfangsphase des Zugversuches als störanfällig, wenn sich die Probe auch nur geringfügig straffzieht. Für eine robuste Messung wurde die Metallschicht auf ihrer freien Oberfläche mit punktförmigen Farbmarkierungen versehen. **Abb. 10** zeigt das optisch gemessene Querdehnverhältnis in der Schichtebene (die Messung erfolgte notwendigerweise außerhalb des Diffraktometers). Ebenso wurde die Dehnung eines blanken Substrates gemessen.



**Abb. 10** Optisch gemessene Dehnungen entlang der Quer- und Längsrichtung innerhalb der Schichtebene (gemessen auf der Schichtoberfläche). Gezeigt ist die Verhältniszahl von Quer- zu Längsdehnung, aufgetragen über der Längsdehnung. **Magenta:** Reines Kapton, **Blau:** Pd-Schicht auf Kaptonsubstrat.

Weil das Substrat wesentlich dicker als die Schicht ist, setzt sich im Verbundmaterial die Querspannung des Substrates durch. Deshalb liegt in der Schicht eine zweiachsige Spannungslast vor. Die Querspannung in dem wesentlich dickeren Substrat ist sehr klein, wenn man die Kräfte rechnerisch auf die komplette Substratdicke verteilt. Unter diesen Umständen überträgt sich die Dehnung des Substrates als geometrische Dehnungslast auf die dünne Metallschicht, so dass bei einer gedachten, rein elastischen Verformung von Schicht und Substrat die Schicht diejenige Querspannung erfährt, welche durch die materialintrinsische Querspannung des Substrates gegeben ist. Bei plastischen Verformungsanteilen in der Metallschicht kann nicht mehr von einer Übertragung der elastischen Substratquerspannung auf das Metallgitter ausgegangen werden. Denkbar ist, dass sich die elastische Querspannung des Substrates makroskopisch auf die Metallschicht überträgt, und dass diese aufgezwungene Querspannung in der Metallschicht durch einen elastischen und einen ergänzenden plastischen Dehnungsanteil akkommodiert wird. Das makroskopische Querspannungsverhältnis der Schicht geht recht schnell nach Versuchsbeginn auf einen Wert knapp unter 0.4 über und bleibt für den Rest des Versuches konstant. Röntgenographisch ist dabei der elastische Dehnungsanteil messbar, wie in Abschnitt 5.2.2 gezeigt.

## 5.2 Beugungsreflexe im Zugversuch bei Raumtemperatur

Jedes Diffraktogramm der substratbasierten Pd-Schichtproben enthält Beugungsreflexe des Pd, einen diffusen Beugungsintensitäts-Untergrund aus dem Substrat sowie diffuse Beugungsintensität aus Röntgenstreuung an der Umgebungsluft. Es wurden Diffraktogramme aufgezeichnet, die den Winkelbereich der ersten 10 Beugungsreflexe umfassen. Der Untergrund wurde mit der in Abschnitt 4.4 beschriebenen Methode entfernt. Die verbleibenden Beugungsreflexe weisen in guter Näherung die gegenseitigen Intensitätsverhältnisse auf, welche für ein isotropes kfz Metallgefüge aus der kinematischen Beugungstheorie berechnet werden (Computerprogramm „Powdercell“, Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin). Diese Tatsache bedeutet nicht, dass die Probe texturfrei ist, denn die Reflexe wurden alle mit Streuvektoren außerhalb der Filmnormalen gemessen. Die verwendete Messgeometrie mit unbeweglicher Synchrotronstrahlquelle und unbewegter Probe bedingt, dass der Streuvektor bei jedem Reflex unterschiedlich zur Probe orientiert ist, im Gegensatz zu der sonst üblichen Bragg-Brentano-Geometrie, die eine fixe Orientierung des Streuvektors relativ zur Probennormalen aufweist. Eine Messung am Labordiffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie ist in **Abb. 7** gezeigt. In den Synchrotronmessungen wurde das Beugungssignal derjenigen Materialfraktion aufgenommen, deren Kristallite nach Art eines pseudo-isotropen Polykristalls orientiert sind.

Die gemäß Abschnitt 4.4 an jedes Reflexprofil angepasste sP<sub>VII</sub>-Funktion weist zu Versuchsbeginn für alle Reflexe einen Formparameterwert von ungefähr  $m \approx 1.2$  auf, was mehr einer Lorentz- als einer Gaussform entspricht. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist zu Versuchsbeginn kein signifikanter Unterschied zwischen den Profilverhalten verschiedener Reflexe erkennbar. Auch die Asymmetrie ist für alle Reflexe nahezu Null und entwickelt sich unter Last synchron in allen Reflexen. Die anfängli-

## 5.2 Beugungsreflexe im Zugversuch bei Raumtemperatur

---

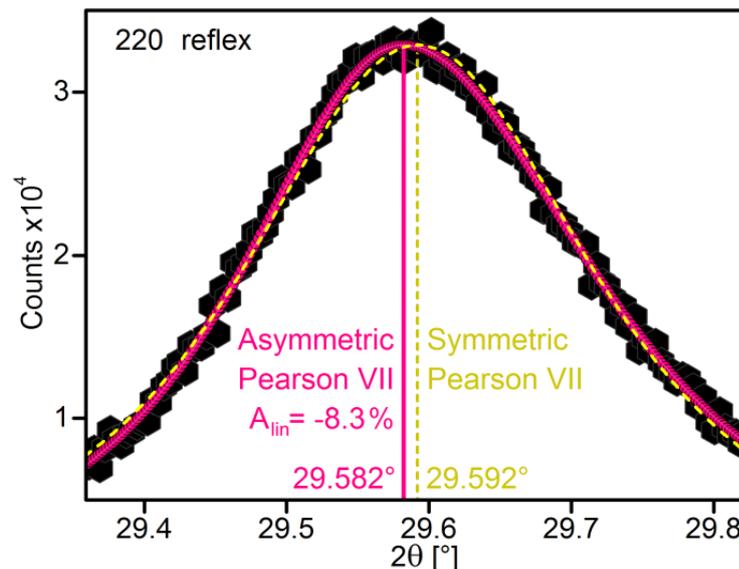
che Profilbreite variiert zwischen den Reflexen, außerdem entwickeln die breiteren Profile bei Belastung auch eine größere Breitensteigerung. Diese Variationen lassen sich mit der elastischen Anisotropie erklären, stellen also keine Signatur des plastischen Verhaltens dar. Auch die Profilverschiebung unter Zuglast variiert mit der Elastizität der den Reflex erzeugenden Kristallebenen. Der Einfluss der elastischen Anisotropie auf die Verschiebungsvariationen scheint letztere im Rahmen der Messgenauigkeit vollständig zu erklären. Insbesondere sind keine Verschiebungsunterschiede aus möglicher Stapelfehlerbildung nachzuweisen. Im Anhang 7.7 bzw. 7.8 (ab S. 207) sind die Lastverläufe der Gitterdehnung sowie der Integralbreite aller 10 gemessenen Reflexe gezeigt. In den Diagrammen der Reflexbreiten wurde der Skalenbereich je Reflex so gewählt, dass die Startwerte der Reflexbreiten stets an derselben Vertikalposition des Diagrammrahmens zu liegen kommen, damit die Breitenzuwächse verschiedener Reflexe optisch besser miteinander vergleichbar sind.

Für die Analyse der Plastizität sind die vorgefundenen Unterschiede der Profilverschiebungen sowie der Verbreiterungen von nachgeordneter Bedeutung, deshalb wird hier ein einzelner Reflex stellvertretend für die übrigen betrachtet. Die Wahl fällt auf den 220-Reflex, aufgrund seiner mittleren Elastizität und hohen Beugungsintensität, und weil die benachbarten Reflexe mehrere Winkelgrad entfernt sind. Bei Pd liegt die Elastizität der (100)-Kristallebenen-Normalen mit 136 GPa recht genau in der Mitte zwischen den Extremwerten 73 GPa und 191 GPa der Kristallebenen-Normalen (100) bzw. (111). Folglich ist der 220-Reflex repräsentativ für das gemittelte elastische Materialverhalten. Vorteilhaft ist weiterhin, dass dieser Reflex in einem Winkelbereich liegt, wo der Störuntergrund nahezu linear und horizontal verläuft. **Abb. 11** zeigt beispielhaft ein 220-Reflexprofil, das an einer Probe unter Zuglast aufgenommen wurde. Erkennbar ist eine Asymmetrie des gemessenen Profils. Das Reflexprofil ist anhand der Parameter einer angepassten sPVII-Funktion beschreibbar. Die Parameter der angepassten sPVII-Funktion sind Position, Amplitude, Halbwertsbreite, Formexponent und Asymmetriefaktor. Zur Darstellung der Reflexprofilentwicklung ist die Amplitude unerheblich, da sich die Profilfläche während des Versuchs als konstant erweist, so dass die Amplitudenänderung eine reine Funktion der Breitenänderung ist. Als Breitenmaß wird statt der Halbwertsbreite die integrale Breite gewählt. Anschaulicher als der Formexponent  $m$  der sPVII-Funktion ist der Quotient  $Q_{\text{shape}}$  gemäß Gl.(4.15), weil sich die Werte von  $Q_{\text{shape}}$  gleichmäßig mit der Profilform ändern, wohingegen die Werte des Exponenten  $m$  hochgradig nichtlinear auf Formänderungen reagieren. Zur Beschreibung der Asymmetrie wird der lineare Asymmetriefaktor  $A_{\text{lin}}$  gemäß Gl.(4.14) verwendet, da der funktionsintrinsische Asymmetrieparameter  $A$  der sPVII-Funktion ebenfalls nichtlinear auf Symmetrieänderungen reagiert.

Die elastische Materialreaktion wird anhand der röntgenographischen Gitterdehnung in Probenlängsrichtung beschrieben, zu berechnen aus der Änderung der Braggwinkelposition. Die röntgenographische Dehnung wird in dem gewählten Messaufbau entlang eines schief zur Probe orientierten Streuvektors gemessen. Aus diesem Messwert muss die Gitterdehnung in Probenlängsrichtung berechnet werden, wie in Abschnitt 4.5 beschrieben. Die schiefe Orientierung des Streuvektors zur Zugrichtung ist eine Folge der starren Proben- sowie Detektororientierung. Bei

röntgenographischen in situ Messungen bleibt keine Zeit, um jeden der Reflexe durch Proben- und Detektorverkippen zu scannen. Es ist also nicht der Fall, dass die Streuvektoren aller Reflexe identisch und fix entlang der Zugrichtung orientiert sind, wie es vorteilhaft wäre. Den jeweiligen Verlauf der zuvor genannten Parameter während Be- und Entlastung der Probe zeigt der folgende Abschnitt. Zusammengefasst werden folgende Profilparameter während Zugbelastung der Probe beobachtet:

- Braggwinkel  $2\theta_{hkl}$  des Reflexes  $hkl$
- Integralbreite  $\beta$
- Formquotient  $Q_{\text{shape}}$
- Linearer Asymmetrieparameter  $A_{\text{lin}}$

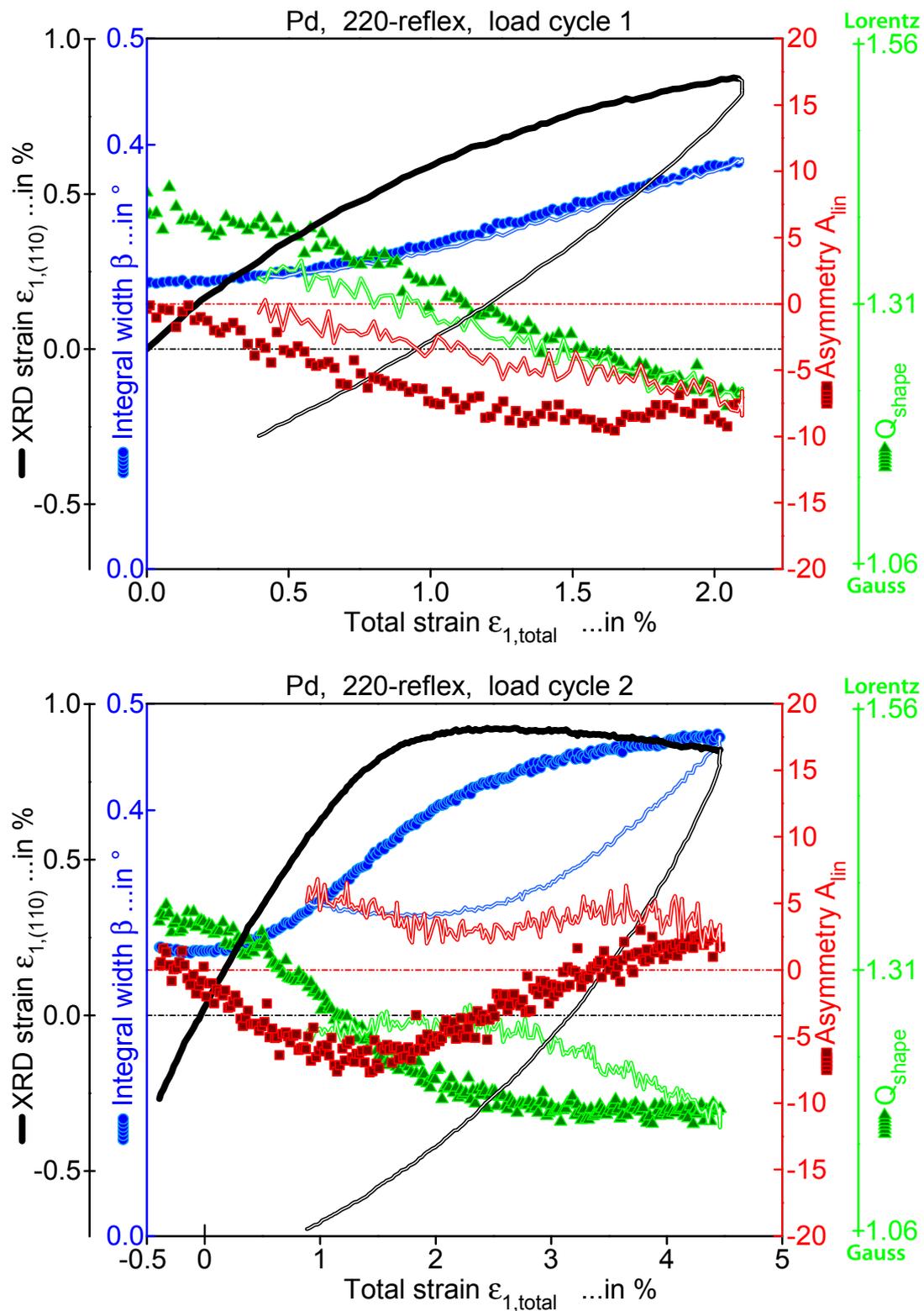


**Abb. 11** Profil des 220-Reflexes einer zugbelasteten Pd-Probe.  
Die asymmetriefähige sPVII-Funktion ist besser an das gemessene Profil anpassbar als die PVII-Funktion.

### 5.2.1 Entwicklung der Form, Breite und Position eines Reflexprofils

In den hier durchgeführten Zugversuchen von einigen Prozent Totaldehnung ist nur mit geringen Änderungen der Kornform und Korngrößenverteilung während des Versuchs zu rechnen. Die Änderungen der Beugungsprofile unter Last sind daher hauptsächlich auf die wachsende Mikroverzerrung des Gefüges zurückzuführen. Durchgeführt wurden für jede Probe zwei Belastungszyklen, der erste bis 2% Totaldehnung, der zweite bis knapp 5% Totaldehnung. Aufgrund der teilweise plastischen Probenlängung während einer Belastungsphase führt die makroskopische Entlastung der Probe zu einer Druckbelastung der Schicht durch das zuvor nur rein elastisch gelängte Substrat. Ausgehend vom Zustand nach dem ersten Dehnungszyklus beginnt eine zweite Belastungsphase, die bis 4.5% totaler Zugdehnung geführt wird (gemessen bezüglich der makroskopischen Probenlänge zu Beginn der zweiten Belastung). **Abb. 12** zeigt die Evolution der Gitterdehnung, Profilform, Breite und Asymmetrie während beider Lastzyklen. Die doppelseitige Pearson-VII-Funktion lässt sich — auch während der Zugbelastung — ohne nennenswerte Residuen an die gemessenen Profile anpassen.

## 5.2 Beugungsreflexe im Zugversuch bei Raumtemperatur



**Abb. 12** Profilparameter-Entwicklung (doppelseitige Pearson-VII-Funktion) einer wiedergestellter Pd-Schicht im Zugversuch. Die der Dehnung zugrundegelegte Profilposition ist der Mittelwert aus Scheitelpunkt- und Schwerpunktposition. **Oben:** Erster Dehnungszyklus. **Unten:** Anschließender zweiter Dehnungszyklus. (Nach Ende des ersten Lastzyklus steht die Schicht entlang der Lastachse unter Druckspannung, daher beginnt der zweite Lastzyklus bei einer Nenn-Totaldehnung von -0.4%).

Die Metallschicht ist nach Ende des ersten Lastzyklus entlang der Lastachse elastisch gestaucht. Um eine konsistente Darstellung des ersten und zweiten Lastzyklus ohne Sprung des elastischen Gitterdehnungswertes über den Totaldehnungswerten am Ende des ersten bzw. zu Beginn des zweiten Lastzyklus zu erreichen, wird die zu Beginn des zweiten Lastzyklus herrschende elastische Stauchung der Schicht von den Totaldehnungswerten abgezogen, die im zweiten Lastzyklus an der Probe gemessen wurden. Dadurch reduziert sich der größte im zweiten Lastzyklus erreichte Wert der nominalen Totaldehnung auf 4.4%.

Unter Zuglast ändert sich aufgrund der elastischen Gitterdehnung die Reflexposition und gleichzeitig auch die Gestalt der Reflexprofile. Die elastische Anfangsgerade hat eine Steigung von etwa 0.84 und ist im Diskussionsteil der Arbeit in einer vergrößerten Ansicht der Dehnungskurve eingezeichnet. Auffällig ist eine kleine Relaxation, die nach Ende der Belastungsphase und vor Beginn der Entlastungsphase stattfindet. Die Profil-Asymmetrie wächst in beiden Zyklen ab dem jeweiligen Belastungsbeginn linear an. Den ersten Zyklus betrachtend neigt sich die steilere Profilflanke zu derjenigen Richtung, in der das gesamte Profil unter Last bewegt wird. Im unbelasteten Anfangszustand ist das Profil symmetrisch. Bei jenseits von 1.6% fortschreitender Totaldehnung verflacht die Zunahme der Asymmetrie, und es zeichnet sich gegen Ende des ersten Lastzyklus eine Sättigung ab. Während der Probenentlastung bildet sich die Asymmetrie linear zurück, und das Profil wird nach vollständiger äußerer Entlastung wieder symmetrisch.

Im zweiten Lastzyklus ist die Asymmetrie ab jenseits von 1.4% fortschreitender Totaldehnung rückläufig, bis sie bei 3% Totaldehnung verschwunden ist. Während weiter voranschreitender Totaldehnung kehrt die Asymmetrie bereits ihren Richtungssinn um und setzt diesen Trend auch unmittelbar nach Entlastungsbeginn fort. Ab dem elastischen Drucklastbeginn bei 3.2% Totaldehnung zeigt sich ein leichter Knick in der Asymmetriekurve. Den ersten Zyklus betrachtend setzt die Profilverbreiterung nicht unmittelbar mit Belastungsbeginn ein, sondern steigert sich erst nach etwa 0.3% Totaldehnung allmählich, um ab etwa 0.6% Totaldehnung linear anzusteigen. Mit der Entlastung beginnt ein Verschmälerungstrend, der nahezu bis zur vollständigen Zurückbildung der Profilbreite anhält.

Erst im zweiten Zyklus verbleibt nach Entlastung ein Residuum der Reflexbreite. Auffällig ist im zweiten Zyklus auch das Verflachen der Breitenzunahme bei jenseits 2% fortschreitender Totaldehnung. Eine Verflachung der Breitenzunahme deutet sich bereits im ersten Lastzyklus bei erreichten 2% Totaldehnung an. Beide Zyklen betrachtend verändert sich der Profilformparameter jeweils nahezu synchron zur Entwicklung der Profilbreite. Die Profilform beginnt im ersten Zyklus ungefähr mit dem Parameterwert  $Q_{\text{shape}} \approx 1.4$ , also mehr lorentzförmig und entwickelt sich nach einer Übergangsphase geradlinig in Richtung Gaussform, siehe die grünen Datenpunkte in **Abb. 12**. Dieser Trend ist bei Entlastung reversibel. Der im ersten Zugversuchszyklus erreichte Kleinstwert des Formparameters von  $Q_{\text{shape}} \approx 1.2$  liegt näher an der Gauss- als an der Lorentzform.

Die Beugungsprofilform reagiert auf die Mikroverzerrung des Gefüges. Das Gitter eines Kornes in Bragg-Bedingung ist als Ensemble eindimensionaler Gittersäulen

## 5.2 Beugungsreflexe im Zugversuch bei Raumtemperatur

---

beschreibbar. Zum relevanten Säulenensemble zählen alle Säulen im kohärent beleuchteten Probenvolumen, also gegebenenfalls die Säulen in mehreren reflektierenden Körnern. Das beugende Probenvolumen weist eine Häufigkeitsverteilung von Säulenlängen aller in Reflexionsbedingung befindlichen Körner auf, außerdem eine Häufigkeitsverteilung der mikroskopischen Gitterdehnungen in allen Säulen. Die Säulenlängenverteilung beeinflusst Breite und Form des Beugungsprofils, aber nicht dessen Symmetrie.

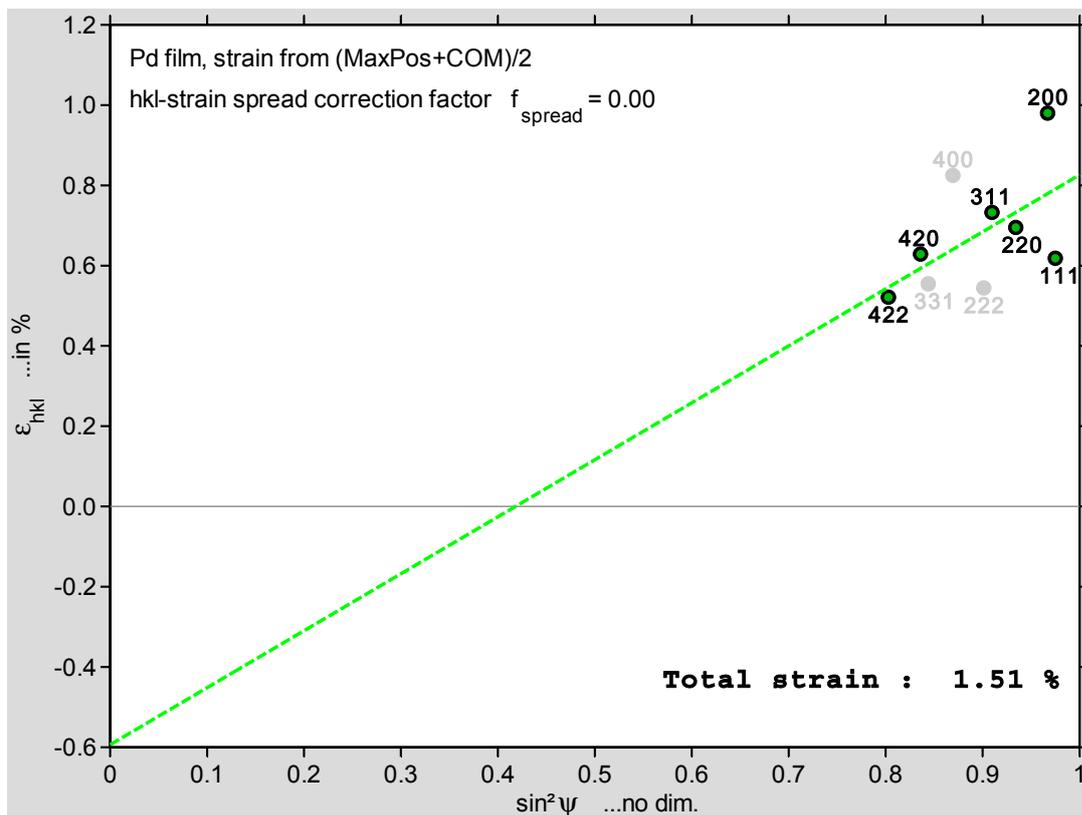
Die Gitterweite kann auf verschiedene Weisen schwanken. Denkbar sind kontinuierliche Gradienten der Gitterweite, andererseits auch sprungartige Gitterweitenänderungen zwischen Bereichen mit jeweils homogener Gitterweite. Weiterhin kann eine bestimmte Gitterdehnung in einem verhältnismäßig großen Materialanteil vorhanden sein, so dass die entsprechende Gitterweite eine überproportionale Gewichtung in der Häufigkeitsverteilung aufweist. Solche asymmetrischen Häufigkeitsverteilungen der Gitterweite im beugenden Volumen machen auch das Beugungsprofil asymmetrisch. Das Beugungsprofil ist zwar eine Sonde für die Gitterbeschaffenheit des kristallinen Materials, allerdings ist kein Rückschluss von einer Beugungsprofilform auf die räumliche Mikrostruktur des Gitters möglich.

### 5.2.2 Röntgenographische Dehnungen längs und quer in der Schichtebene

Will man aus der Profilverchiebung die Gitterdehnung im Zugversuch berechnen, stellt sich zunächst die Frage, welcher Positionswert repräsentativ für das gesamte, zunehmend Asymmetrie entwickelnde Profil ist. Als Positionsnennwert für die Spannungsberechnung verwendet man bei asymmetrischen Beugungsprofilen vorteilhaft den Mittelwert aus Scheitelpunktposition und Profilschwerpunkt. Die Gitterdehnung entlang der Probenhauptachsen berechnet sich aus der sogenannten  $\sin^2\psi$ -Methode und ist in **Abb. 13** für die vorliegende Messgeometrie gezeigt.

Die Hauptachse 1 ist entlang der Zugrichtung der Filmprobe orientiert. Die Hauptachse 2 liegt in der Filmebene und weist quer zur Zugrichtung. Die Schicht-Normalenrichtung wird als Probenhauptachse 3 definiert. Die drei Achsen bilden ein rechtshändiges kartesisches Koordinatensystem. Drehungen innerhalb der Filmebene werden mit dem Azimutwinkel  $\varphi$  gemessen. Zur Hauptachse 1 gehört der Wert  $\varphi=0^\circ$ , die Hauptachse 2 liegt unter dem Azimutwert  $\varphi=90^\circ$ . Kippungen aus der Hauptachse 3 hin zur Filmebene werden mit dem Deklinationswinkel  $\psi$  gemessen. Zur Hauptachse 3 gehört der Deklinationswinkel  $\psi=0^\circ$ . Wenn der Azimut  $\varphi=0^\circ$  ist, wird mit der Deklination  $\psi=90^\circ$  die Hauptachse 1 erreicht. Wenn der Azimut  $\varphi=90^\circ$  ist, wird mit der Deklination  $\psi=90^\circ$  die Hauptachse 2 erreicht. Der Inklinationswinkel der  $\sin^2\psi$ -Methode ist hier definiert als Deklinationswinkel des Streuvektors aus der Hauptachse 3 hin zur Hauptachse 1. Die  $\sin^2\psi$ -Methode wird hier unter dem Azimut  $\varphi=0^\circ$  angewendet, um das Dehnungsellipsoid der Hauptachsen 1 und 3 zu beschreiben. Bei der  $\sin^2\psi$ -Methode werden auf der x-Achse die Quadratsinuskwerte des jeweiligen  $\psi$ -Wertes der verschiedenen Dehnungsmessrichtungen eingetragen und auf der y-Achse die jeweils zugehörigen Dehnungsmesswerte. Die Methode basiert darauf, dass alle zu den x-Werten gehörigen Dehnungswerte auf einer Geraden liegen. Folglich sind mindestens zwei Dehnungsmesswerte  $\varepsilon_\psi$  in der Ebene der Winkelkippen  $\psi$

einzutragen, um die  $\sin^2\psi$ -Gerade zu erhalten. Anschließend können an den Schnittpunkten der  $\sin^2\psi$ -Geraden mit je einer y-Skala am linken bzw. rechten x-Skalenende die beiden Hauptdehnungen  $\varepsilon_{\psi=0} \equiv \varepsilon_3$  bzw.  $\varepsilon_{\psi=90} \equiv \varepsilon_1$  abgelesen werden. In **Abb. 13** ist die große Winkelentfernung der Dehnungsmessrichtungen von der Schicht-Normalenrichtung  $\varepsilon_{\psi=0} \equiv \varepsilon_3$  erkennbar, dafür ist eine geringe Winkelentfernung der Messrichtungen von der Probenhauptachse 1 gegeben. Dementsprechend ist die Dehnung in Längsrichtung  $\varepsilon_1$  hier mit höherer Genauigkeit zu bestimmen als die Dehnung in Schicht-Normalenrichtung  $\varepsilon_3$ . Der Winkelbereich, in dem Dehnungsmesswerte liegen, ist bei den vorliegenden Messungen nicht anders wählbar, weil die Position des Detektors den Winkelbereich so vorgibt. Die Konstellation ist günstig, wenn das Interesse auf dem Gitterdehnungswert  $\varepsilon_1$  liegt. Erkennbar ist außerdem die Variation der an verschiedenen Kristallebenen gemessenen Dehnungen. Elastisch nachgiebigere Kristallebenen-Normalen erfahren entsprechend größere Dehnungen. Sinnvollerweise werden als Dehnungswerte bei einer  $\sin^2\psi$ -Geradenanpassung Werte aus Kristallebenen-Normalen ähnlicher Elastizität verwendet.



**Abb. 13**  $\sin^2\psi$ -Diagramm der röntgenographischen Dehnungen einer Pd-Schicht bei 1.51% totaler Zugdehnung. **Grün gestrichelt:** Ausgleichsgerade durch die Dehnungswerte der Reflexgruppe 111;200;220;311;420;422. Das Maß der Reflexposition ist der Mittelwert aus Scheitelpunktposition und Reflexschwerpunkt. Die Streuung der an verschiedenen Kristallebenen gemessenen Dehnungswerte um die Ausgleichsgerade resultiert überwiegend aus der elastischen Anisotropie. Weil bei Pd die Elastizität der gewählten Reflexe etwa symmetrisch um den Mittelwert der Elastizität streut, bleibt der Verlauf der Ausgleichsgeraden fast unbeeinflusst von der Streuung der Dehnungswerte (vgl. Abb. 32, S.119).

## 5.2 Beugungsreflexe im Zugversuch bei Raumtemperatur

Die Elastizität einiger Kristallstrukturrichtungen von Pd zeigt **Tabelle 1**. Sortiert ist die Tabelle gemäß aufsteigenden Werten des Orientierungsfaktors kubischer Kristallstrukturen  $\Gamma_{hkl}$ , siehe Gl.(2.8). Der mechanische Mittelwert der Elastizität hängt vom Kornkopplungscharakter ab. Die Größen  $E^P$  und  $\nu^P$  des pseudo-isotropen Polykristalls können unter Annahme eines Kornkopplungscharakters aus den elastischen Eigenschaften des Einkristalls berechnet werden. Die Mittelungsrechnung ist am unkompliziertesten, wenn in dem Polykristall entweder eine perfekte Textur vorliegt, oder eine isotrope Orientierungsverteilung der Kristallite.

Einige Netzebenen der kfz Struktur ( <i>hkl</i> )	Reflexerzeugende Kristallebenen ( <i>hkl</i> )	$\Gamma_{hkl}$ k.E.	$G_{hkl}$ in GPa	$E_{hkl}$ in GPa	$\nu_{hkl}$ k.E.
(100)	(200)	0.000	72	73	0.4367
(511)	(511)	0.070	57	84	0.4273
(311)	(311)	0.157	46	103	0.4108
(210)	(420)	0.160	45	104	0.4101
(110)	(220)	0.250	38	137	0.3822
(211)	(422)	0.250	38	137	0.3822
(331)	(331)	0.274	36	149	0.3714
(111)	(111)	0.333	33	192	0.3347

**Tabelle 1** Für die kfz Kristallstruktur: **(Spalte 1)** Miller-Indizes (*hkl*) der acht am niedrigsten indizierten Netzebenen. **(Spalte 2)** Miller-Indizes (*hkl*) der jeweils reflexerzeugenden Kristallebenen. **(Spalte 3)** Orientierungsfaktor der kubischen Struktur  $\Gamma_{hkl}$ .

Tabelle sortiert nach Spalte 3.

**Kristallebenen-spezifische Werte von Pd:** **(Spalte 4)** Schubmoduln  $G_{hkl}$ .

**(Spalte 5)** Elastizitätsmoduln  $E_{hkl}$ . **(Spalte 6)** Querzahlen  $\nu_{hkl}$ .

Die Werte wurden gemäß den Gln.(2.10)-(2.12) und mit Literaturdaten der elastischen Konstanten  $S_{11}, S_{12}, S_{44}$  (Wern, 2004) berechnet.

Die Werte von  $E_{hkl}$ ,  $\nu_{hkl}$  und  $G_{hkl}$  über  $\Gamma_{hkl}$  sind in Abb. 1, S. 16, dargestellt.

E-Modul in GPa	Querzahl (ohne Einheit)	Mittelungsart
$E^R = 116.4$	$\nu^R = 0.3995$	Mittelwert bei Iso-Spannungs-Kopplung nach Reuss
$E^P = 124.0$	$\nu^P = 0.3930$	Grobkristallines Pd, Literaturwerte (Degussa AG, Frankfurt, 1995)
$E^K = 131.9$	$\nu^K = 0.3861$	Mittelwert für das Eshelby'sche Matrix-Einschluss-Problem, gelöst nach Kröner
$E^V = 146.3$	$\nu^V = 0.3737$	Mittelwert bei Iso-Dehnungs-Kopplung nach Voigt

**Tabelle 2** Für Pd: Polykristalline Mittelwerte des E-Moduls sowie der Querzahl, berechnet gemäß verschiedener Mittelungsverfahren, siehe Gln.(2.28) ff.

Die üblichen Mittelungsrechnungen sind die nach Reuss, Voigt und Kröner (van Leeuwen, 1999). **Tabelle 2** zeigt deren Ergebnisse für Pd mit isotroper Orientierungsverteilung. Für die Kröner'sche Mittelungsmethode spricht die physikalische Basis des zugrundeliegenden Eshelby-Modells. Die verschiedenen Mittelungsarten liefern nur geringfügig voneinander abweichende Mittelwerte. Die rein arithmetische Mittelungsmethode ist bedeutend einfacher anzuwenden als die Methode von Kröner.

Vergleicht man die E-Moduln verschiedener Kristallebenen-Normalen von Pd (**Tabelle 1**) mit dem polykristallinen Mittelwert (**Tabelle 2**), erkennt man, dass die zu den Reflexen 111, 200, 311, 220, 420 und 422 gehörigen E-Moduln fast symmetrisch um den polykristallinen E-Modul von 124 GPa streuen: Der Mittelwert der genannten E-Moduln ist 124.3 GPa. Die  $\sin^2\psi$ -Ausgleichsgerade in **Abb. 13** wurde deshalb durch die Dehnungswerte der Reflexgruppe 111, 200, 220, 311, 420 und 422 gelegt. Der Verlauf der  $\sin^2\psi$ -Ausgleichsgeraden wird durch die großen, aber um die Mitte symmetrischen Streuungen kaum beeinflusst. Zwecks Überprüfung können die an den verschiedenen Reflexen gemessenen Dehnungswerte mit Skalierungsfaktoren gewichtet werden, so dass die Streuung der Dehnungswerte um die  $\sin^2\psi$ -Gerade verschwindet. Die aus der elastischen Anisotropie resultierende Variation der Dehnungswerte unterschiedlicher Kristallebenen wird durch Multiplikation der gemessenen Gitterdehnungen mit folgendem Korrekturterm kompensiert:

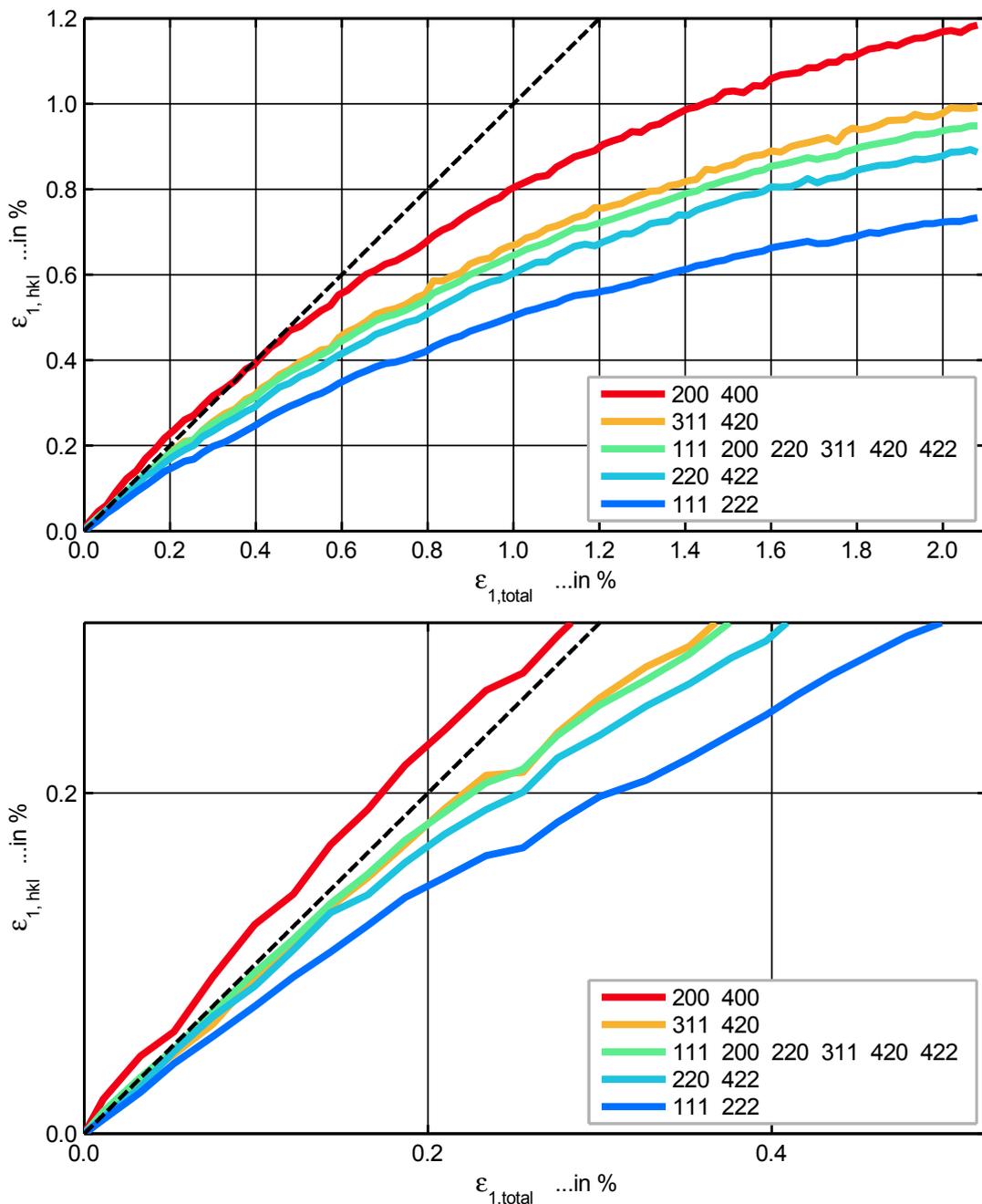
$$\varepsilon_{hkl}^{\text{corr.}} = \varepsilon_{hkl}^{\text{meas.}} \cdot \frac{E^{\text{P}} + f_{\text{spread}} \cdot (E_{hkl} - E^{\text{P}})}{E^{\text{P}}} \quad (5.1)$$

Bei erfolgreicher Korrektur liegen alle  $\varepsilon_{hkl}^{\text{corr.}}$  auf einer  $\sin^2\psi$ -Geraden. Ein gegen die elastische Anisotropie korrigiertes  $\sin^2\psi$ -Diagramm ist in **Abb. 32** auf S. 119 gezeigt. Der empirische Faktor  $f_{\text{spread}}$  berücksichtigt, dass die Variationsbreite der Elastizitätswerte nicht notwendig zu einer ebensogroßen Variationsbreite der Dehnungswerte führen muss, sondern sich nur begrenzt auf die Variation der Dehnungswerte auswirkt. Der Wert  $f_{\text{spread}}=1$  bedeutet, dass die Schwankungsverhältnisse der Elastizität vollständig auf die Schwankungsverhältnisse der Dehnungen durchgreifen, der Wert  $f_{\text{spread}}=0$  bedeutet, dass die Elastizitätsunterschiede der Kristallebenen keine Variation der jeweiligen Dehnungen bewirken. Ersteres entspricht der Reuss-Annahme, letzteres der Voigt-Annahme.

Der 400-Reflex wurde aufgrund seines schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses ausgespart, folglich ist hier auch der 222-Reflex nicht verwendbar, denn ohne den 400-Reflex wäre die Spiegelsymmetrie der Dehnungsabweichungen beiderseits der Ausgleichsgeraden nicht mehr balanciert. Ausgespart wurde aus demselben Grund der 331-Reflex. Nicht verwendbar ist ferner der aus Subreflexen zweier Kristallebenen-Normalen kombinierte 511/333-Reflex aufgrund seiner speziellen Eigenschaften, die in Abschnitt 5.4.1 beschrieben sind.

Die Gitterdehnung in Probenlängsrichtung ist am Schnittpunkt der  $\sin^2\psi$ -Ausgleichsgeraden (der ausgewählten Reflexgruppe) mit der y-Achse bei  $\psi = 90^\circ$  abzulesen. Auf diese Weise wurden die Dehnungswerte für verschiedene Reflexgruppen bestimmt. Unterschiedliche Reflexgruppen liefern unterschiedliche Werte der Längsdehnung, wie **Abb. 14** zeigt.

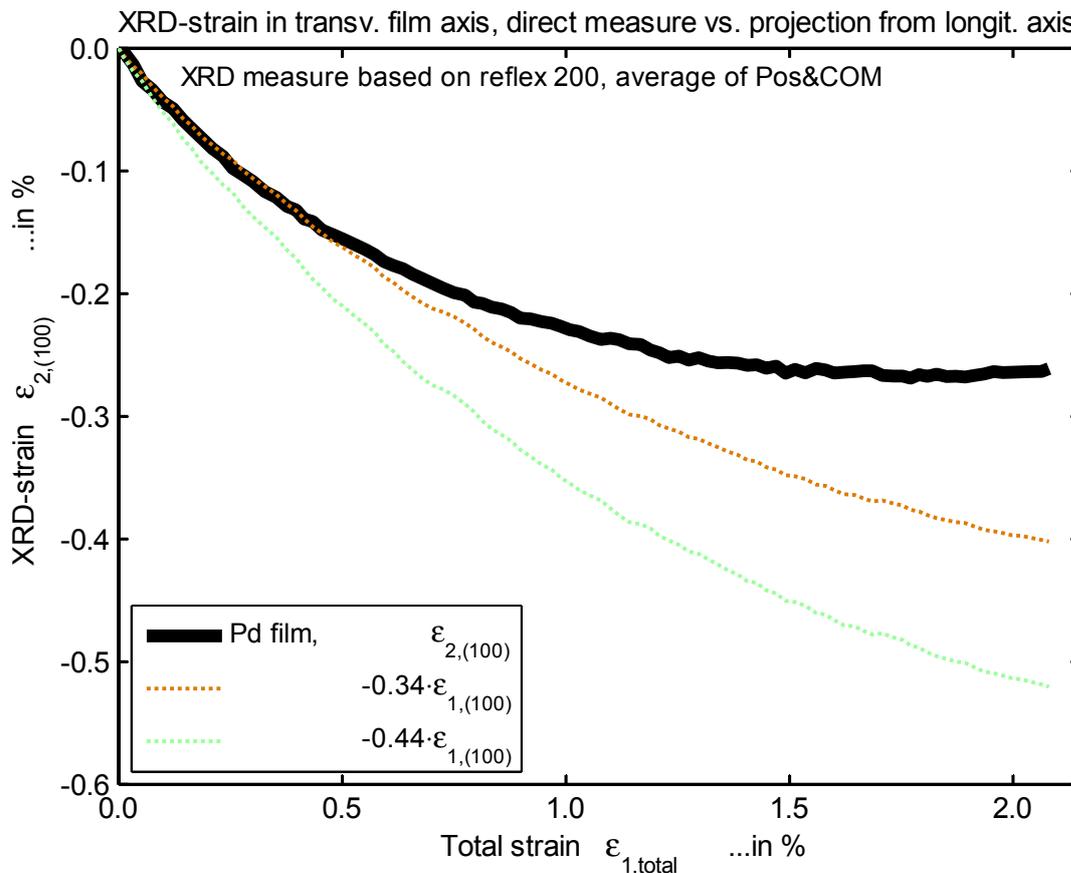
## 5.2 Beugungsreflexe im Zugversuch bei Raumtemperatur



**Abb. 14** Elastische Dehnung der Pd-Schicht in Probenlängsrichtung, gemessen an verschiedenen Reflexgruppen, aufgetragen gegen die totale Probenlängsdehnung. Maß der Reflexposition ist der Mittelwert aus Scheitelpunktposition und Reflexschwerpunkt. Die schwarz gestrichelte Diagonale markiert Gleichheit der elastischen und der totalen Dehnung.  
**Oben:** Ansicht bis 2.2% Totaldehnung. **Unten:** Detailansicht bis 0.5% Totaldehnung.

Das Verhältnis der röntgenographisch messbaren Quer- und Längsdehnung entspricht bei Schichtproben nicht der schichtmaterialeigenen Querzahl, denn die Querdehnung wird durch das Substrat vorgegeben, und die in den einzelnen Reflexen messbaren Querdehnungen sind gemäß der kristallrichtungsspezifischen elastischen Anisotropie moduliert (das genaue Ausmaß der Dehnungsmodulation hängt wie bei der Längsdehnung vom Kornkopplungscharakter ab). Die am 200-Reflex gemessene Querdehnung

einer Pd-Schicht ist in **Abb. 15** gezeigt. Die röntgenographische Dehnungsmessung erfolgt stets entlang eines Streuvektors, der in den vorliegenden Experimenten nur annähernd in Probenquerrichtung orientiert ist. Die Korrektur der Streuvektor-Verkippung macht nur etwa 4% des zu korrigierenden Messwertes aus. Für die Korrektur muss allerdings eine Querszahl willkürlich angenommen werden. Abweichungen von der echten Querszahl wirken sich lediglich auf den Korrekturbetrag der Dehnung aus, welcher wie erwähnt deutlich kleiner als der Dehnungsmesswert ist, so dass der Fehler aus der Korrektur des Dehnungswertes von der Streuvektorrichtung hin zur Probenlängsrichtung vernachlässigbar klein ist.



**Abb. 15** Zugbelastung einer Pd-Schicht. Am 200-Reflex gemessene Gitterdehnungen, dargestellt über der totalen Probenlängsdehnung. Erstbelastung der Probe.

**Schwarz:** Gitterdehnung quer zur Zugachse in der Schichtebene.

Außerdem: Projektionen der in Probenlängsrichtung gemessenen Gitterdehnung auf die Querrichtung... **Orange:** ...unter Verwendung der Querszahl 0.34 des Kapton-Substrates. **Grün:** ...mit der Querszahl 0.44 eines (100)-geschnittenen Pd-Einkristalls.

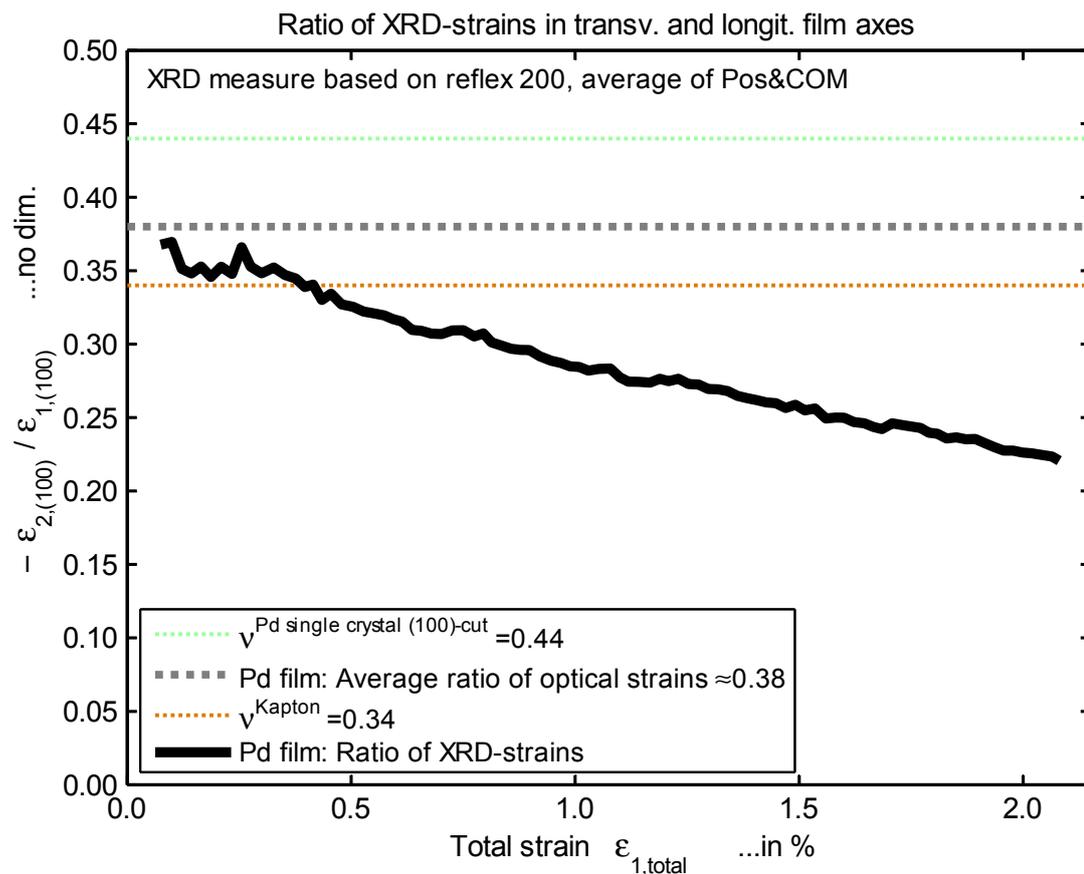
Ab ca. 0.5% Totaldehnung sinkt die gemessene Querdehnung unter dasjenige Maß, welches man, angesichts der Substrat-Querszahl kombiniert mit der gegebenen röntgenographischen Längsdehnung, erwarten könnte. Das Absinken des röntgenographischen Querdehnverhältnisses unter fortschreitender Probenbelastung zeigt sich am 111-Reflex ebenso wie am 200-Reflex. Der Effekt ist also nicht proportional zur elastischen Anisotropie. Formal analog zur echten Querszahl des Materials kann auch

## 5.2 Beugungsreflexe im Zugversuch bei Raumtemperatur

aus den Gitterdehnungen in Schichtquer- und Schichtlängsrichtung ein Quotient gebildet werden:

$$Q_{\text{transv.}} = \frac{-\varepsilon_{2,hkl}}{\varepsilon_{1,hkl}} \quad (5.2)$$

Dieses Verhältnis der in Schichtebene gelegenen Gitterquer- zur Gitterlängsdehnung entspricht aufgrund des Substrateinflusses nicht der Querszahl des Schichtmaterials. Das in **Abb. 16** gezeigte röntgenographische Querdehnverhältnis sinkt bei äußerer Totaldehnung von 2% auf den Wert 0.22. Der betrachtete 200-Reflex würde in einem einachsig spannungsbeaufschlagten (100)-geschnittenen Einkristall ein Quer- zu Längsdehnverhältnis von 0.44 aufweisen. Bei vollständig starrer Bindung der Schicht an das Substrat und Voigt'scher Iso-Dehnungs-Kopplung aller Kristallite würde erwartungsgemäß das Substrat seine Querszahl von 0.34 auf alle Reflexe der Metallschicht übertragen. Die gemessene Absenkung des röntgenographischen Querdehnverhältnisses ist durch die zunehmenden plastischen Deformationsanteile der Metallschicht auf dem elastisch verformenden Substrat erklärbar, siehe Abschnitt 6.4.6.



**Abb. 16** Zugbelastung (erster Zyklus) einer Pd-Schicht. Quotient der am 200-Reflex gemessenen Gitterdehnungen in Quer- und Längsrichtung der Schicht, dargestellt über der totalen Probenlängsdehnung.

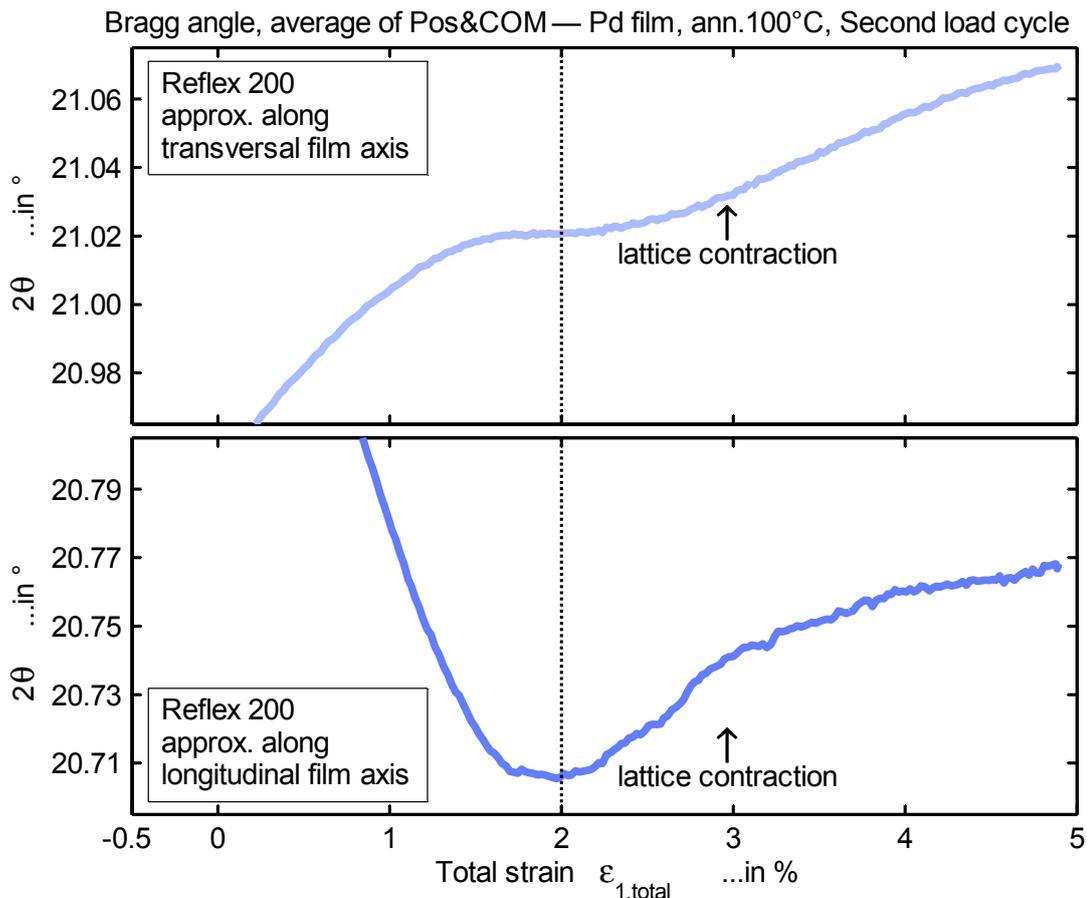
### 5.2.3 Reflexverschiebung bei Rissbildung

Die Querdehnung zeigt ein spezifisches Verhalten, wenn in der belasteten Schicht Risse entstehen. Risse stören die mechanischen Tests an Schichtproben, da sie Spannungs- und Dehnungsgradienten hinter den Rissufern erzeugen. Eine Validierung der Rissfreiheit ist während des gesamten Zugversuchs wünschenswert. Die Risskontrolle durch ein Mikroskop während des Röntgenexperimentes ist aus Bauraumgründen nicht praktikabel. Vorbedingung für das Entstehen eines Risses in einer kerbfreien Schicht ist eine lokale Delamination (Li, 2005). Die Strecke, auf der die Schicht hinter den Risskanten vom Substrat abgelöst ist, kann auf ein bis zwei Schichtdicken geschätzt werden, wie in der Literatur für Rissbildung in vergleichbaren Metallschichten auf Polyimidsubstrat gezeigt wurde (Li, 2007) (Lu, 2009-Februar). Unmittelbar im Riss, wo keine Substrathaftung vorliegt, relaxiert die Zugspannung auf Null. Die mechanische Last wird vom Substrat auf die Schicht eingekoppelt, was nur an Orten mit Schicht-Substrat-Haftung möglich ist. Entfernt von der Risskante ist wieder Substrathaftung gegeben. Homogenität des Spannungs-Dehnungszustandes über die volle Schichtdicke stellt sich aber erst in einiger Entfernung hinter der beginnenden Schicht-Substrat-Haftung ein.

Die optisch beobachtbare Risstopologie der nanokristallinen Pd-Schichten besteht aus vielen kurzen Rissen, die homogen in der Schichtebene verteilt auftreten, und deren Dichte sich ab Überschreiten einer kritischen Last zügig erhöht. Die Risse verlaufen nicht senkrecht zur Zugrichtung, sondern viele kurze Rissabschnitte sind etwa 20-40° zur Querrichtung geneigt. Die röntgenographisch detektierbare Signatur der Mikrorisse einer dünnen substratgestützten Schicht unter fortschreitender äußerer Probendehnung besteht in einem Rückgang der Gitterdehnung in Schicht-Längsdehnung bei gleichzeitiger Intensivierung der Gitterkontraktion in Querrichtung. **Abb. 17** zeigt die Entwicklung der 200-Reflexpositionen in Quer- sowie Längsrichtung bei Rissbildung. Da sich Risse bei hohen Dehnungen und besonders an wärmebehandelten Zugproben ereignen, enthält **Abb. 17** die Daten einer solchen Schicht im zweiten Lastzyklus. Bei Rissbildung ist die Gitterdehnung in Quer- und Längsrichtung nicht mehr ausschließlich durch die elastischen und plastischen Materialeigenschaften kontrolliert, sondern wird durch die Risse beeinflusst. Dieser Einflussfaktor verhindert, dass die Gitterdehnungswerte hinsichtlich der elastischen Eigenschaften des Materials auswertbar sind.

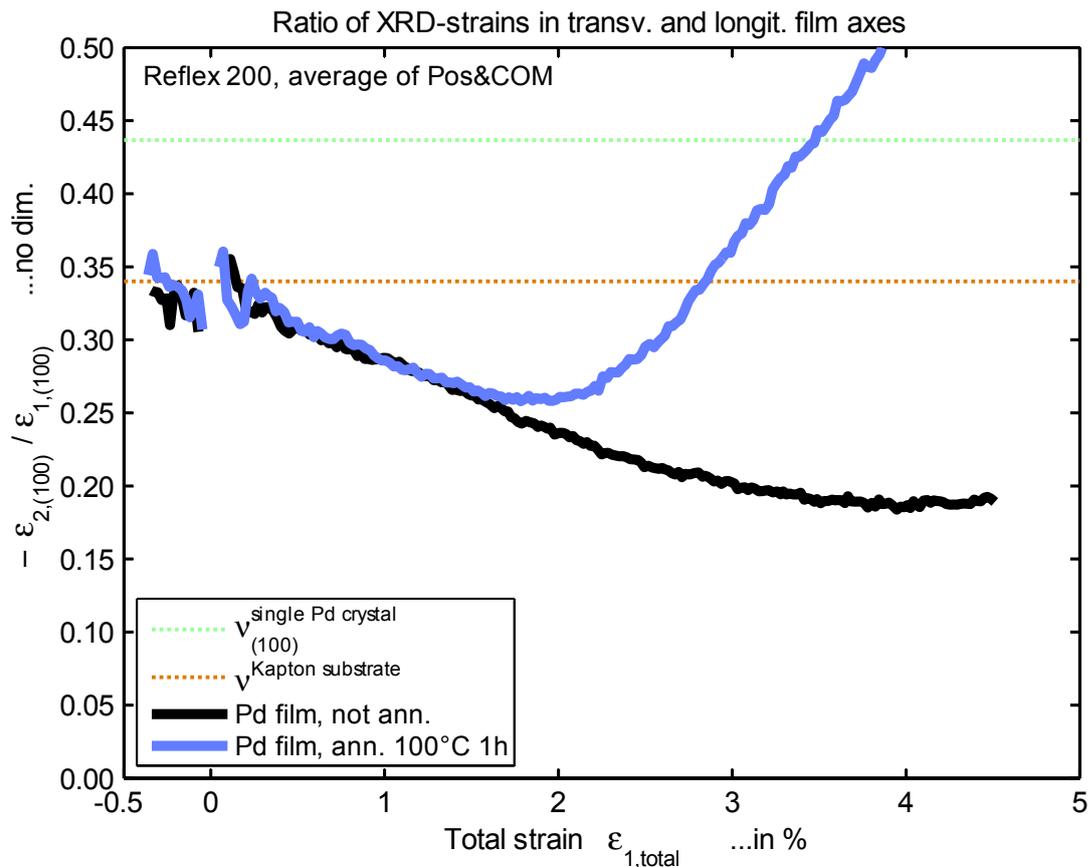
Die Risswirkung ist erklärbar durch die quer zur Zuglastrichtung verlaufende Unterbrechung der Materialkontinuität, was die Zugspannung hinter den Rissufern relaxieren lässt, indem sich die elastische Schichtdehnung in dieser Richtung reduziert. Die Substratbereiche, zu denen die Schicht die Haftung verloren hat, dehnen sich weiterhin elastisch unter der äußeren Zuglast. Dabei bewirkt die gesunkene Festigkeit der Schicht an der Rissstelle, dass im Moment der Rissbildung lokal ein Längsdehnungsanteil in das Substrat transferiert wird. Hierdurch wird gleichzeitig die absolute Querkontraktion des Substrates lokal unter der Ablösestelle der Schicht erhöht, und das Substrat kontrahiert auch die Schicht in Querrichtung stärker, sobald die Haftung eine gewisse Strecke hinter dem jeweiligen Rissufer wieder gegeben ist.

## 5.2 Beugungsreflexe im Zugversuch bei Raumtemperatur



**Abb. 17** Verhalten der 200-Reflexposition bei Rissbildung im zweiten Lastzyklus. Vorgehend zu Abschnitt 5.5 sind Daten einer 100°C/1h wärmebehandelten Pd-Schicht gezeigt, weil dieses Material bei Totaldehnungen jenseits von 2% Risse bildet. Auffällig ist die Gitterkontraktion in Schichtebenen-Querrichtung bei Rissbildung (siehe Text).

Bei zunehmender Mikrorissdichte unter steigender Last nimmt der Quotient aus den in Schichtebene gemessenen Quer- und Längsdehnungen zu, was eine röntgenographisch zuverlässig detektierbare Riss-Signatur darstellt, siehe **Abb. 18**. Zur Validierung der röntgenographischen Riss-Signatur dient der Vergleich einer bekanntermaßen nicht reißen mit rissbildenden Proben. Schwach wärmebehandelte Pd-Proben neigen bereits ab etwa 2% Totaldehnung zur Mikrorissbildung, viel früher als unbehandelte oder stark wärmebehandelte Proben, die sich etwa doppelt so weit rissfrei dehnen lassen. Entsprechend dem Verhalten der Längs- und Querdehnung (**Abb. 15**, S.90) der rissbildenden Metallschicht steigt das in **Abb. 18** gezeigte Querdehnverhältnis an. Die nicht reißen Probe weist kein solches Verhalten von  $Q_{\text{transv.}}$  auf.



**Abb. 18** Pd-Schicht, zweiter Lastzyklus: Quotient der am 200-Reflex gemessenen elastischen Dehnungen in Schichtquer- und Schichtlängsrichtung.  
(Der zweite Lastzyklus beginnt bei einer Nenn-Totaldehnung von -0.4%)

Ein weiteres Ausschlussindiz von Rissbildung in der unbehandelten Probe ist nach Probenentlastung erkennbar anhand der elastischen Gitterkontraktion, die in der vormaligen Zuglastrichtung entsteht. Das rein elastisch gezogene Substrat strebt wieder zu seiner Ursprungslänge und drückt die plastisch gelängte Schicht entsprechend zusammen. Diese elastische Druckbeanspruchung der Schicht nach äußerer Entlastung der Verbundprobe kann ausschließlich durch plastische Schichtlängung aus der Zugphase resultieren: Die Druckstauchung nach äußerer Entlastung am Ende des 5%-Zyklus ist bei der unbehandelten Probe mehr als doppelt so groß wie bei der gerissenen, 100°-wärmebehandelten Probe. Außerdem ist die erreichte Druckstauchung der reißenen Schicht nach Entlastung aus dem zweiten Zyklus unwesentlich größer als nach Entlastung aus dem ersten Zyklus. Dies bestätigt nicht nur das Reißen der 100°-Probe, sondern zeigt weiterhin, dass die plastische Verformung stagniert, sobald Rissbildung einsetzt.

### 5.3 Vergleich mit simulierten Reflexprofilformen

An nanokristallinen Metallproben werden häufig lorentzformähnliche Beugungsprofile gemessen. Die Gefügestruktur ist nicht eindeutig aus dem Beugungsprofil rekonstruierbar. Dennoch macht es Sinn, für einzelne Gefügemerkmale theoretisch zu untersuchen, wie sie ausgeprägt sein müssten, um für sich genommen ein lorentzförmiges Beugungsprofil zu bewirken. Seitens des Messinstrumentes haben folgende Faktoren Einfluss auf die Beugungsprofilform:

- Größe des kohärent beleuchteten Volumens, also desjenigen Probenbereiches, dessen Streuwellen miteinander interferieren
- Wellenlängenverteilung des Röntgenlichts
- Divergenz des Einfallstrahls

Gefügeseitig haben folgende Faktoren Einfluss auf die Beugungsprofilform, welche hier mittels numerischer Simulation untersucht wurden:

- Maßgeblich für die Breite des Profils ist u.a. die Größe des Probenbereichs, dessen Streuwellen miteinander konstruktiv interferieren. Wenn sich das kohärent beleuchtete Volumen in viele kristalline Teilbereiche (Körner) unterteilt, zwischen denen zufällige Positions- und damit Phasenverschiebungen bestehen, dann erweist sich aufgrund gegenseitiger destruktiver Interferenzeffekte letztendlich nur die Größe der einzelnen Körner als maßgeblich für die Profildbreite, nicht die Größe des gesamten kohärent beleuchteten Volumens.
- Eine Größenverteilung mehrerer reflektierender Körner beeinflusst die Profildbreite und -form.
- Die Körperform der reflektierenden Körner beeinflusst die Profildform. Zur Beugungsprofilberechnung ist es unzulänglich, ein Korn nur durch eine einzelne Gitterlinie mit der Länge des Korndurchmessers zu beschreiben, selbst wenn das Korn kugelförmig ist. Im röntgenographisch zutreffenden Modell besteht ein reflektierendes Korn aus einem Gittersäulen-Ensemble parallel zum Streuvektor. Sämtliche Gittersäulen bilden sich auf das Profil ab. Mit jeder Kornform geht eine Säulenlängenverteilung einher. Da die Säulenlängenverteilung maßgeblich für das Beugungsprofil ist, erzeugen verschiedene Kornformen mit identischer Säulenlängenverteilung dieselbe Profildform. Bei Segmentierung des kohärent beleuchteten Volumens in viele Körner mit zufälligen gegenseitigen Phasenbeziehungen ist die gesamte Säulenlängenverteilung — aus sämtlichen reflektierenden Körnern — maßgeblich für die Profildform. Durch destruktive Interferenz kann das Modell aber in mehrere, röntgenographisch voneinander unabhängige Säulenensembles unterteilt werden, die jeweils ein Korn repräsentieren, und deren Beugungsprofile additiv überlagert werden.
- Die der Mikroverzerrung zugrundeliegende Dehnungsverteilung beeinflusst das Beugungsprofil in Form, Breite und Symmetrie. Die Mikroverzerrung kann z.B. aus Gitterweitengradienten bestehen, die über wenige Gitterpunkte ansteigen und wieder abklingen. Möglich sind auch Gitterweitenschwankungen zwischen Bereichen mit jeweils homogener Gitterweite. Eine Versetzung beispielsweise er-

zeugt einen Gitterweitengradienten, der über einige Atomabstände ansteigt und wieder abklingt. Eine Gitterweitenfluktuation kann z.B. von Korn zu Korn bestehen — bei konstanter Gitterweite innerhalb eines jeden Kornes. Möglich sind auch Gitterweitenschwankungen innerhalb eines jeden Kornes.

Folgende Leitfragen bestehen zum Profileinfluss des Gefüges:

- (1) Welche Form nimmt ein Beugungsprofil an, dessen erzeugende Gittersäule störungsfrei und von endlicher Länge ist? Welche Profilform bewirkt ein Ensemble verschieden langer Gittersäulen, das denjenigen Säulen entspricht, die die Kontur-Hemisphären eines Kornes nachzeichnen? Welche Profilform folgt aus der globalen Säulenlängenverteilung des gesamten beugenden Probenvolumens, die aus der Gesamtheit der Konturen aller Körner definiert wird? Kann aus der Form des Finitheitsprofils auf die Korndurchmesser-Verteilung rückgeschlossen werden?
- (2) Welche Form nimmt ein Beugungsprofil an, dessen erzeugende Gittersäulen Mikrodehnungen in verschiedenen Teilbereichen aufweisen? Ist aus einem verzerrungsbedingten Röntgenprofil die Gitterweiten-Häufigkeitsverteilung bestimmbar? Lässt eine Gitterweiten-Häufigkeitsverteilung eindeutig auf den Gitterverzerrungs-Zustand rückschließen?
- (3) Welche Profilform ergibt sich bei den überlagerten Verbreiterungsursachen, Gittersäulenlängen-Verteilung und Mikroverzerrung? Können das finitheits- und das verzerrungsbedingte Teilprofil durch das Kriterium der Streuvektorbetrag-abhängigen Reflexbreite voneinander separiert werden, also ohne Vorkenntnis der Form beider Teilprofile? Kann aus der Profiländerung während eines Zugversuchs (bei unverändertem Finitheits-Subprofil) auf die variierenden Mikrodehnungen innerhalb der Körner oder von Korn zu Korn geschlossen werden?

Eine räumliche Gitterstruktur weist in verschiedenen Raumrichtungen gesehen jeweils eine bestimmte Periodizität auf. Ein Beugungsreflex entsteht aus der Periodizität entlang einer einzelnen Blickrichtung. Auch im Bragg'schen Modellbild der spiegelnden Reflexion an kristallographischen Ebenen wird deutlich, dass der Beugungsprozess eindimensional behandelbar ist, weil lediglich die Ortsperiodizität senkrecht zur Spiegelebene — sprich parallel zum Streuvektor — relevant ist für das entstehende Beugungsprofil. Das Vorhandensein mehrerer paralleler Gittersäulen im beugenden Kristall ändert nichts an diesem eindimensionalen Charakter, weil die beteiligten Gittersäulen allesamt in einer einzigen Richtung orientiert sind. Daher ist das kinematische Modell der Profilentstehung aus der Gesamtheit paralleler Gittersäulen eine eindimensionale Fourierreihe, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben.

Prinzipiell findet Interferenz zwischen sämtlichen Feldstärkewellen statt, die aus dem kohärent beleuchteten Volumen stammen, unabhängig davon, wie konstruktiv oder destruktiv die gegenseitigen Phasenbeziehungen sind, und ungeachtet, aus welchem Kristallit jede Feldstärkewelle stammt. Der Durchmesser des kohärent beleuchteten Probenvolumens wird durch die Kohärenzlänge der Strahlquelle definiert. Der Interferenzeffekt wird mathematisch durch die komplexe Addition der Streuwel-

### 5.3 Vergleich mit simulierten Reflexprofilformen

len-Feldstärken berücksichtigt — nicht durch eine reellwertige Addition von Intensitäten. Daher sind alle Feldstärkebeiträge des kohärent beleuchteten Volumens zu einer Gesamtfeldstärke zu addieren, deren anschließende Betragsquadrierung auf die Intensität führt.

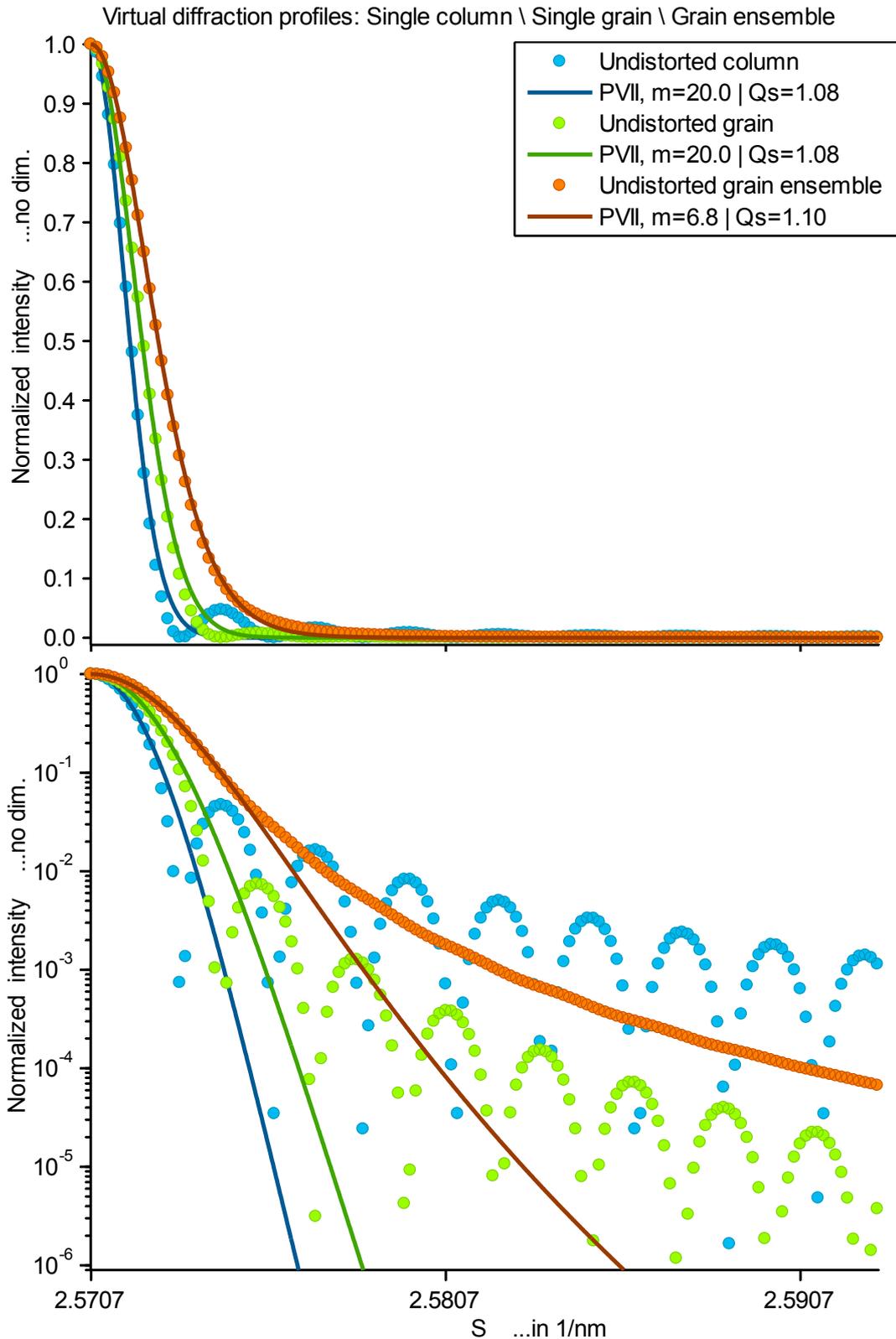
Unter bestimmten Bedingungen wird für die Beugungsprofilmodellierung eines Gefüges die *inkohärente Superposition von Beugungsintensitäten* aus einzelnen Körnern anwendbar (Bleck-Neuhaus, 2010 S. 132 ff.). Diese Berechnungsweise wäre direkt physikalisch motiviert, wenn jeweils ein Korn ein kohärent streuendes Volumen darstellte, und die Streuwellen aus verschiedenen Kornvolumina nicht miteinander interferierten, so dass am Empfangsort lauter unabhängige Teilintensitäten aus den Körnern additiv zu überlagern wären. Bei Synchrotronstrahlquellen sind die transversale sowie longitudinale Kohärenzlänge von mehreren Mikrometern deutlich größer als ein Nanokristall. Dennoch kann die vollkohärente Berechnungsweise des Beugungsmusters aus dem kohärent beleuchteten Volumen mathematisch umgangen werden, wenn ein Ensemble aus zahlreichen Kristalliten vorliegt, deren Phasenrelationen eine statistische Gleichverteilung der Werte zwischen 0 und  $2\pi$  aufweisen. In diesem Fall ist die Addition von Teil-Profilen, die nur für jedes einzelne Korn in kohärenter Weise berechnet werden, mathematisch gleichwertig zur vollkohärenten Berechnung des Gesamtprofils. Diese Äquivalenz bedeutet nicht, dass physikalisch die Interferenz zwischen den Streuwellen verschiedener Kristallite ausgeschaltet wäre, lediglich das Ergebnis der Interferenz gleicht der Situation, als ob die reflektierenden Körner isoliert voneinander beleuchtet worden wären. Die Anwendbarkeit der vereinfachten, kornkohärenten Berechnungsmethode hängt davon ab, wie zutreffend die stochastische Gleichverteilung der Phasenverschiebungen zwischen den Körnern tatsächlich gegeben ist. Bei einer polykristallinen, untexturierten Probe mit einer mittleren Korngröße von einigen Nanometern und bei einer Kohärenzlänge der einfallenden Strahlung von einigen Mikrometern ist die Annahme gerechtfertigt, dass die statistische Gleichverteilung aller möglichen Phasenlagen zwischen den Kristalliten realisiert ist.

**Abb. 19** zeigt numerisch simulierte Beugungsmuster einer eindimensionalen Gittersäule, eines kugelförmigen Kristalls sowie eines Ensembles mehrerer verschieden großer kugelförmiger Kristalle. Bei beliebiger Orientierung des einfallenden Parallelstrahlbündels entstehen am 1D-Gitter gleichzeitig mehrere Hauptmaxima. Der Ausfallwinkel aller Hauptmaxima relativ zur 1D-Gittersäule hängt von der Einstrahlrichtung ab. In der Darstellung der 1D-Gitterfunktion über der Raumfrequenz  $|\mathcal{S}|$  ist die 1D-Gitterfunktion unabhängig von Einfall- und Ausfallwinkel. Das simulierte Beugungsmuster entspricht der normierten 1D-Gitterfunktion Gl.(3.13) und kann im Bereich eines beliebigen Hauptmaximums näherungsweise durch die normierte Spaltfunktion Gl.(3.14) beschrieben werden. An jedes Profil wurde eine PVII-Funktion angepasst. Das Beugungsprofil der Gittersäule ähnelt mit  $Q_{\text{shape}}=1.08$  stärker der Gaussform ( $Q_{\text{shape}}=1.06$ ) als der Lorentzform ( $Q_{\text{shape}}=1.36$ ).

Der einfachste Fall eines räumlichen Gitters lässt sich aus vielen gleichlangen Gittersäulen konstruieren, die parallel zueinander aufgestellt sind und damit eine 3D-Gitterplatte formen. Bei den allermeisten Orientierung des einfallenden Parallelstrahls

zur 3D-Gitterplatte gibt es — im Gegensatz zur eindimensionalen Gittersäule — keine einzige Raumrichtung, in der konstruktive Interferenz zwischen den Streuwellen aller Gitterpunkte auftritt, vielmehr löschen sich die Streuwellen aller Punktsender in diesen allgemeinen Richtungen gegenseitig aus. Nur für ganz bestimmte Einstrahlrichtungen auf das 3D-Gitter entsteht ein Beugungssignal, welches im Gegensatz zum 1D-Gitter nur ein einziges Hauptmaximum aufweist. Der einzige gebeugte Strahl schließt mit dem Einfallstrahl den Beugungswinkel ein. Es zeigt sich, dass die Gittersäulenrichtung den Beugungswinkel stets in zwei gleich große Hälften teilt, wenn es zu einem gebeugten Strahl kommt. Der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Gittersäule gleicht dem Winkel zwischen gebeugtem Strahl und Gittersäule; beide werden als Braggwinkel bezeichnet. Die Grundebene, auf der die Gittersäulen stehen, ist die Spiegelebene des Bragg-Modells. Alle Parallelstrahlen des einfallenden Strahlenbündels, die an der Ebene spiegelartig reflektiert werden, behalten am Empfänger die gleichen Phasenlagen, die sie ohne Spiegelreflexion bei einem geradlinigen Verlauf des Strahlenbündels hätten. Die Phasenlage jedes Strahls am Empfänger ist daher unabhängig vom Auftreffort in der Spiegelebene. Zwischen den Gitterpunkten, die auf unterschiedlichen Positionen entlang Spiegelebenen-Normalen gelegen sind, bestehen bei Braggreflexion Phasendifferenzen, die ganzzahlige Vielfache der Phasendifferenz eines vollständigen Wellenzugs sind. Dann verstärken sich am Empfangsort durch konstruktive Interferenz alle Streuwellen dieser Gittersäule und der Nachbargittersäulen. Weil eine gegenseitige Verschiebung zweier Streuzentren in der Braggspiegelebene keine Phasenunterschiede zwischen den entsprechenden Streuwellen bewirkt, haben solche Verschiebungen keinen Einfluss auf die Beugungsprofilform. Entscheidend für die Profilform ist nur die Anordnung der Streuzentren entlang der Spiegelebenen-Normalen, worin eine Analogie zu einer isoliert stehenden 1D-Gittersäule besteht. Tatsächlich ist die Profilform jedes Hauptmaximums der 1D-Gitterfunktion nahezu identisch mit der Profilform des einzigen Hauptmaximums der 3D-Gitterplatte in Bragg-Bedingung. Ein Höhenunterschied beider Profile ist wegen der jeweiligen Maximum-Normierung nicht erkennbar. Tatsächlich wäre die nichtnormierte Intensität aus der 3D-Gitterplatte größer, weil mehr Streuzentren vorhanden sind. Die Welligkeit wird verursacht durch das abrupte Abbrechen des profilerzeugenden Beugungsgitters und ist bei 1D-Gittersäule sowie 3D-Gitterplatte gleichermaßen vorhanden. Ein an Metallgefügen gemessenes Beugungsprofil weist gewöhnlich keine Welligkeit auf, sondern besteht aus einem Profilverlauf, der verschiedene Formen aufweisen kann. Das Vorhandensein eines Säulenensembles mit unterschiedlichen Längen senkrecht zur Braggebene wirkt glättend auf ein Beugungsprofil. Eine solche Säulenlängenverteilung liegt bei nichtplattenförmig konturierten 3D-Gittern vor, oder sogar bei einem plattenförmigen 3D-Gitter, falls die Plattenebene nicht parallel zur Braggebene des betrachteten Reflexes orientiert ist. Das Beugungsmuster eines kugelförmigen Kristallits ist in **Abb. 19** gezeigt. Die angepasste PVII-Funktion hat den Formparameterwert  $Q_{\text{shape}} = 1.08$ , was nahezu der Gaussform entspricht.

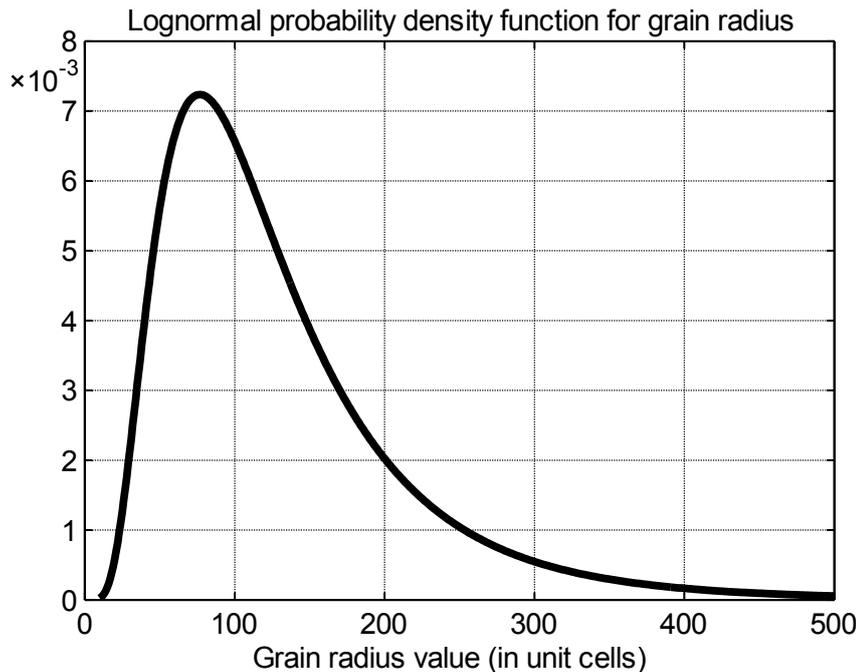
## 5.3 Vergleich mit simulierten Reflexprofilformen



**Abb. 19** Simulierte Beugungsprofile verschiedener unverzerrter Gitterstrukturen, und angepasste PVII-Funktionen. Der Formexponent  $m$  der PVII-Funktion wurde in den linearen Formparameter  $Q_{\text{shape}}$  umgerechnet (Kurzbezeichnung „ $Q_s$ “ in der Legende). Das Vorhandensein mehrerer verschieden großer Körner glättet die Flanken des Beugungsprofils.

**Oben:** Lineare y-Skala. **Unten:** Logarithmische y-Skala.

Einfluss auf die Säulenlängenverteilung und damit auf das Beugungsprofil hat auch die Korngrößenverteilung (Langford, 2000). Für nanokristalline Metalle wird häufig eine monomodale, lognormale Korngrößenverteilung gefunden (Krill, 1998) (Natter, 2000). Das Beugungsmuster eines lognormalverteilten Ensembles kugelförmiger Kristallite ist in **Abb. 19** gezeigt, die zugrundeliegende Kornradienverteilung ist in **Abb. 20** dargestellt. Die angepasste PVII-Funktion liefert hier den Formparameterwert  $Q_{\text{shape}} = 1.10$ , was immer noch sehr ähnlich zur Gausform ist.



**Abb. 20** Gewählte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Radiuswerte für ein Ensemble sphärischer Körner. Auf der x-Achse ist der Kornradius als Anzahl von Elementarzellen angegeben. Lognormalfunktion mit dem Mittelwert  $\mu = \ln(110)$  und der Standardabweichung  $\sigma = 0.6$ .

Eine Korngrößenverteilung wird nur dann statistisch glatt repräsentiert, wenn eine gewisse Anzahl von Kristalliten vorliegt. Ein Ensemble weniger hundert Körner stellt bei der Beugungsprofilberechnung bereits große Anforderungen an die Rechenleistung, selbst wenn es sich nur um nanokristalline Körner handelt. Für jeden diskreten Intensitätswert der Profilkurve müssen die Streuwellen sämtlicher Atome des kohärent beleuchteten Probenvolumens phasengerecht addiert werden. Diese Operation ist eine diskrete Fouriertransformation, für die sich die als *fast fourier transform* (FFT) bekannte algorithmische Effizienzsteigerung anbietet. Prinzipiell ist die FFT ebenso für ein Ensemble aus Gittersäulen eines dreidimensionalen Gitters in Bragg-Bedingung anwendbar. Voraussetzung für die FFT ist allerdings die Gleichheit aller Gitterzellweiten, also das Vorliegen identischer Phasenunterschiede zwischen jedem beliebigen Paar nächster Nachbarn. Sobald die Streuwellensender nicht mehr exakt auf den Punkten eines idealen Gitters sitzen, ist der effiziente FFT-Algorithmus nicht mehr anwendbar. Alternativ kommt folgende zeitsparende Näherungsrechnung in Frage: Das gesamte Ensemble der Gittersäulen aller in Braggbedingung befindlichen Körner wird der

### 5.3 Vergleich mit simulierten Reflexprofilformen

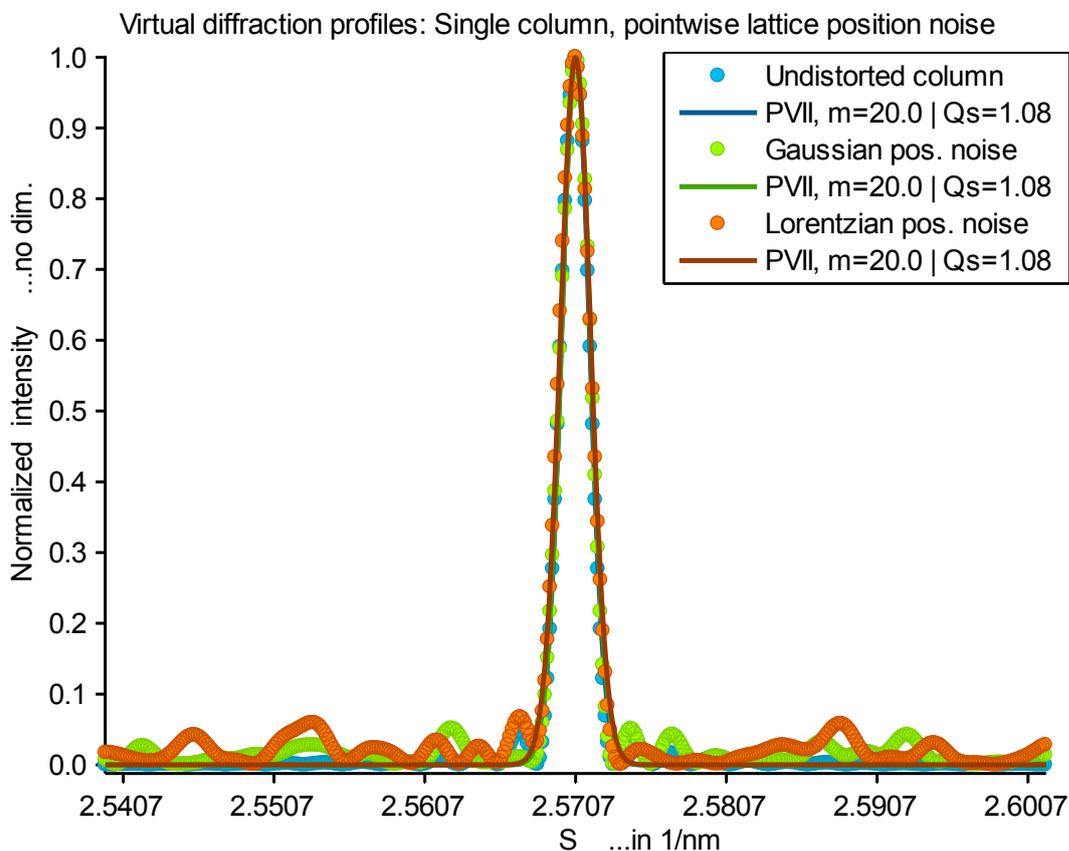
---

Säulenlänge nach sortiert. Von dieser Reihe wird beispielsweise nur jede hundertste Säule ausgewählt, um mit dem so ausgedünnten Säulenensemble ein Beugungsprofil zu berechnen. Im Gegensatz zum FFT-Algorithmus bedeutet die Ausdünnung des Säulenensembles prinzipiell einen Informationsverlust. Solange die Sprünge zwischen den verbleibenden Säulenlängen nicht zu groß sind, wird die Form der Säulenlängenverteilung nicht wesentlich verändert, und ebensowenig die Form der daraus berechneten Beugungsprofilfunktion, abgesehen von einer Intensitätsminderung. Diese Methode erlaubt die kohärente Profilberechnung mittels einer ausgedünnten, aber dennoch repräsentativen Teilmenge aller Gittersäulen des virtuellen Gefüges. Sie wurde für einige der unten gezeigten, virtuellen Beugungsprofile angewendet.

#### 5.3.1 Verzerrungsbehaftetes 1D-Gitter

Um den Profileinfluss von Gitterstörungen zu simulieren, müssen diese geometrisch exakt definiert werden. Für eine numerische Simulation genügt es nicht, lediglich die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion festzulegen, welche den Gitterweitenschwankungen zugrunde liegen soll, sondern es muss jede einzelne Gitterpunktposition explizit angegeben werden. Da die Röntgenbeugungsprofile von den Braggebenenabständen abhängen, genügt es, das Gitter nur entlang der Braggebenen-Normale zu beschreiben. Zunächst wird entlang dieser Ebenen-Normalenrichtung eine 1D-Gittersäule betrachtet. Eine Gitterstörung besteht aus lokaler Gitterweitenschwankung um den globalen Mittelwert. Ein geometrisches Merkmal der Gitterweitenschwankungen ist ihr Korrelationsgrad (Leineweber, 2010): Bleiben die Gitterweitenabweichungen vom globalen Mittelwert über mehrere Gitterpunkte hinweg ähnlich, liegt eine gewisse Korrelation zwischen den Dehnungen benachbarter Zellen vor. Sind dagegen die Dehnungen benachbarter Gitterzellen unabhängig voneinander, spricht man von unkorrelierten Dehnungen. Eine Gitter beispielsweise, in dem längere Bereiche jeweils einen konstanten Dehnungswert aufweisen, wobei der Übergang zwischen den Bereichen unterschiedlicher Dehnung sprunghaft erfolgt, hätte einen sehr hohen Korrelationsgrad der Dehnungswerte benachbarter Gitterzellen. Die lokalen Dehnungswerte können global gesehen einer beliebigen stochastischen Verteilung entsprechen, die um den Mittelwert Null streut. Offensichtlich kann man mit solch einer Verzerrungstopologie je nach Häufigkeitsverteilung der Mikrodehnungen sehr unterschiedliche Beugungsprofilformen erzielen, weil das Beugungsprofil als eine Art Histogramm der verschiedenen im Gitter auftretenden Gitterweisen aufzufassen ist. Die Frage ist jedoch, unter welchen Umständen eine solche Topologie von Mikrodehnungen in metallischen Kristalliten überhaupt auftreten kann. Ohne auf diese Frage einzugehen, werden die stärker korrelierten Mikrodehnungen vorerst beiseitegelassen, und es wird untersucht, inwieweit sich die Beugungsprofilform durch schwach korrelierte Mikrodehnungen beeinflussen lässt. Auch die Dehnungswerte, welche mathematisch von Zelle zu Zelle unkorreliert sind, folgen in Ihrer Gesamtheit einer Häufigkeitsverteilung, die unterschiedliche Formen haben kann. Die einfachste Methode ein Gitter mit solchen unkorrelierten Störungen zu erzeugen geht von einem ungestörten Gitter aus und addiert an jeder Idealposition einen Verrückungswert, wobei die Gesamtheit aller Verrückungswerte gemäß der zugrundegelegten Häufig-

keitsverteilung generiert wird. **Abb. 21** zeigt normierte Beugungsprofile mit und ohne solche punktwisen Störungen des Idealgitters. Wie zu erkennen ändert sich durch diese Art der Störungen nicht die Breite des Haupt-Beugungsprofils, allerdings zeigt sich (in unnormierter Darstellung) eine drastische Höhenabnahme des Beugungsprofils als Folge der stochastischen Gitterstörung, was in der hier gewählten, normierten Profildarstellung nicht auffällt. Die Form der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der punktwise addierten Störwerte hat bei dieser Konstruktionsmethode keinen nennenswerten Einfluss auf die Form des Beugungsreflexes, wie in **Abb. 21** erkennbar, wo punktwise Störungen jeweils mit gauss- bzw. lorentzverteilter Wahrscheinlichkeitsdichte angenommen wurden. Abseits des Beugungsprofils kommt es stochastisch immer wieder zu konstruktiver Interferenz, erkennbar an den unregelmäßig verstreuten Intensitätserhebungen.



**Abb. 21** Simulierte Beugungsprofile einzelner Gittersäulen. Ausgehend von einem idealen Gitter wurden dessen Punktlagen mit Zufalls-Verrückungen beaufschlagt. Den Verrückungen liegt bei der **grünen** Kurve eine Gauss-Verteilung zugrunde, bei der **orangenen** Kurve eine Lorentz-Verteilung.

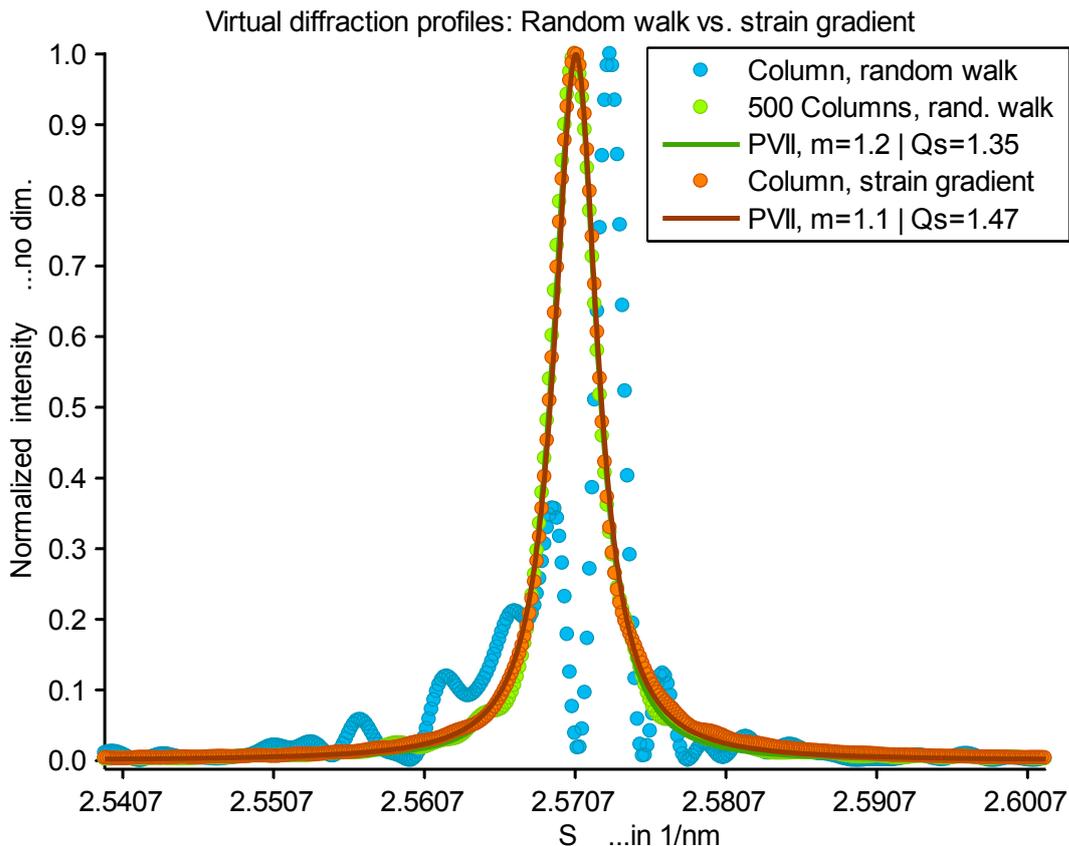
Die Konstruktionsmethode, welche ausgehend von einem Idealgitter dieses mit punktwisen Störungen beaufschlagt, erzeugt eine gleichmäßige Verschlechterung der Nahordnung und der Fernordnung, denn die Wahrscheinlichkeit, ausgehend von einem Punkt des gestörten Punktensembles nach  $n$  Schritten (gemittelter Gitterweite) wieder auf einen Punkt des gestörten Ensembles zu stoßen, ist in dieser Topologie eine

### 5.3 Vergleich mit simulierten Reflexprofilformen

---

von der Schrittzahl  $n$  unabhängige Konstante. Bei immer größer gewählter Störungsamplitude verschwindet irgendwann der zentrale Beugungsreflex, und das Streusignal verteilt sich als Rauschen über die gesamte  $x$ -Skala. Falls die punktstörungsbedingte Intensitätsabnahme von Beugungsprofilen für eine Analyse von Beugungsdaten relevant ist, wird der sogenannte statische Debye-Waller-Faktor in das Profilmodell eingeführt (Stukowski, 2009), zu unterscheiden vom thermischen Debye-Waller-Faktor, welcher die thermischen Schwingungen der Atome berücksichtigt (Krivoglaz, 1969 S. 220) (Schwartz, 1977 S. 152) (Guinier, 1994 S. 186) (Als-Nielsen, 2001 S. 139) (Fultz, 2002 S. 480).

Für ein Gitter mit punktweise unkorrelierten Dehnungen ist eine weitere Konstruktionsmethode möglich, der sogenannte konsekutive Gitteraufbau (Guinier, 1994 S. 151 ff.). Hier beginnt man mit einem Startpunkt und setzt den nächsten Punkt an einer Position, deren Abweichung von der Idealposition stochastisch generiert wird, wobei wiederum für die Gesamtheit aller Abweichungen eine Häufigkeitsverteilung frei zugrunde gelegt werden kann. Im Unterschied zu der vom kompletten Idealgitter ausgehenden Konstruktionsweise ergibt sich aus der konsekutiven Konstruktionsmethode die Topologie eines sogenannten „random walk“: Je länger eine solche, konsekutiv aufgebaute Punktreihe wird, desto weniger ist davon auszugehen, dass zwei weit voneinander entfernt gelegene Punkte auf einem gemeinsamen Grundgitter zu liegen kommen. Im Gegensatz zur Variante des punktweise störungsbeaufschlagten idealen Gitters wird beim konsekutiven Gitteraufbau die Fernordnung stärker vermindert als die Nahordnung, denn die Wahrscheinlichkeit, ausgehend von einem Punkt des konsekutiv aufgebauten Gitters nach  $n$  Gitterschritten wieder auf einen Punkt zu stoßen, ist in dieser Topologie von der Schrittzahl  $n$  abhängig. Es liegt ein sogenannter *random walk* vor. Solch ein *random walk* kann zu starken Intensitätsschwankungen im Bereich des Beugungsmaximums führen, wie das blaue Profil in **Abb. 22** zeigt. Die kohärente oder inkohärente Überlagerung der Beugungsprofilwirkung vieler solcher *random-walk*-behafteten Gittersäulen kann zu einem glatten, symmetrischen Beugungsprofil führen. Das grüne Profil in **Abb. 22** zeigt ein (kohärent berechnetes) Gesamtprofil aus 500 *random-walk*-behafteten Gittersäulen. Beachtlicherweise kann man bereits aus einer einzigen Gittersäule ein ähnliches Beugungsprofil erzeugen, wenn die Gittersäule entsprechend geformte, stärker korrelierte Dehnungen enthält, sprich einen gradientenartigen Dehnungsverlauf. Das orange Beugungsprofil in **Abb. 22** stammt aus einer Gittersäule die einen entsprechend gewählten Gitterweitengradienten aufweist. Dies demonstriert, dass grundverschiedene Störungstopologien ähnliche Reflexprofile erzeugen können. In einem realen Metallgefüge sind Gitterweitengradienten hauptsächlich durch Versetzungen zu erwarten, allerdings ist ein Modellierungsversuch an dieser Stelle nicht zielführend, da quasi beliebige Gradientenformen erzeugt werden können, je nach Stufen-Schrauben-Charakter, elastischer Anisotropie, Dipol- oder Pileupkonfiguration, und abhängig von weiteren Parametern der Versetzungspopulation (Wilkins, 1962) (Krivoglaz, 1969 S. 258). Es ist anzumerken, dass die im Rahmen der WH-Methode verwendete Wilson-Formel die spezielle Konstellation unterstellt, dass Gitterweitenunterschiede zwischen Kristallbereichen bestünden, die in sich jeweils unverzerrt seien (Stokes, 1944).



**Abb. 22** *Simulierte Beugungsprofile aus verschiedenen aufgebauten Gittertypen.*  
**Blau:** Einzelne Gittersäule mit konsekutivem Aufbau und stochastischer Gitterweitenstörung an jedem Folgepunkt, so dass ein „random walk“ vorliegt. Für die Störwerte wurde eine Gauss'sche Häufigkeitsverteilung zugrunde gelegt.  
**Grün:** 500 Gittersäulen (kohärent berechnete Beugung). Jede der Säulen enthält einen random walk, wie zuvor beschrieben.  
**Orange:** Einzelne Gittersäule mit einem Gitterweitengradient, der zum einen Säulenende hin einer Gitterstauchung entspricht zum anderen Säulenende hin einer Dehnung. Der Gradientenverlauf ist so eingestellt, dass sich eine ähnliche Beugungsprofilform ergibt, wie bei dem Ensemble aus Gittersäulen mit random walk (grünes Profil). Die Häufigkeitsverteilung der im Gradienten vorliegenden Gitterdehnungswerte ähnelt grob einer Gauss-Verteilung.

### 5.3.2 Verzerrungsbehaftetes 3D-Gitter

Die möglichen Topologien von Gitterweitenvariationen sind vielfältig und entziehen sich einer einfachen Systematik. Als Einzelfall kann die Biegung eines dreidimensionalen kartesischen Gitters untersucht werden, da Biegung eine für Festkörper mögliche Quelle von Gitterverzerrung darstellt. Bereits die Biegeverzerrung des kartesischen 3D-Gitters eines Balkens mit der Tendenz hin zu einem zylindrisch gekrümmten Verlauf der Gitterebenen hat großen Einfluss auf zugehörige Beugungsprofile. Da keine flachen Braggebenen mehr vorhanden sind, sind die Streubeiträge der einzelnen Gitterpunkte nicht effizient in einem kartesischen Koordinatensystem aufzuaddieren, sondern die Berechnungen müssen in ein Polarkoordinatensystem verlagert werden.

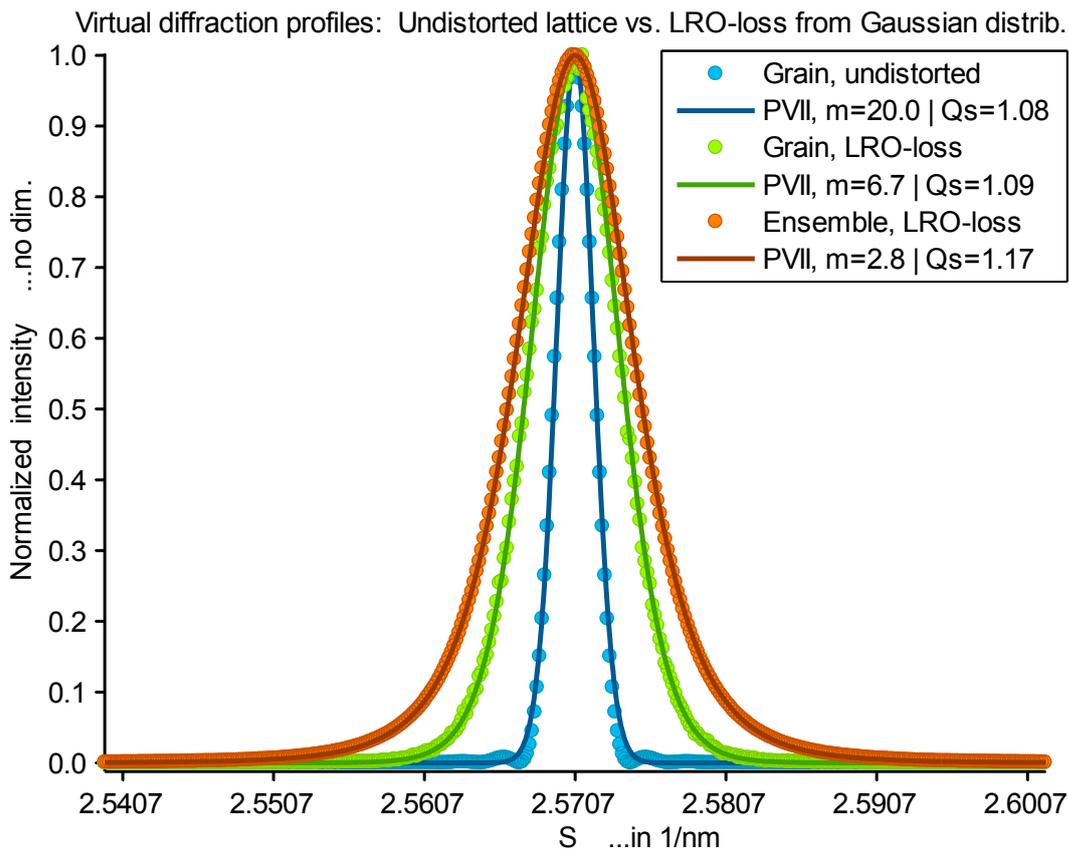
### 5.3 Vergleich mit simulierten Reflexprofilformen

---

Die mathematisch anspruchsvolle Behandlung ist für spezielle Arten der Gitterkrümmung in der Literatur gezeigt (Kunze, 1956) (Güven, 1975). Allgemein können in einem Gefüge aus defektbehafteten Kristallen alle möglichen Verzerrungen des Kristallgitters auftreten, wie Dehnung, Torsion, Schub und Biegung, dazu Punktdefekte und Stapelfehler. Eine Modellierung der entstehenden Beugungsprofile ist auf numerischem Weg möglich (Stukowski, 2009). Hierzu müssen jedoch die Atomkoordinaten des Modellgefüges festgelegt werden, und es ist keinesfalls sichergestellt, dass das Modell den physikalischen Verhältnissen eines realen Gefüges entspricht. In der vorliegenden Arbeit wird die numerische Beugungsprofil-Berechnung verwendet, um abzuschätzen, welche Beugungseffekte aus einigen vereinfachten Gittertopologien resultieren. Der vorige Abschnitt hat gezeigt, dass die Beugungsprofilform durch entsprechende Wahl des Gitterweitenverlaufes vielfältig beeinflussbar ist. Da unklar ist, welche Gitterweitenverläufe in einem nanokristallinen Metallgefüge tatsächlich auftreten, werden längerreichweitig korrelierte Dehnungen hier nicht weiter behandelt. Nachfolgend wird untersucht, welche Profilform aus unkorrelierten Gitterdehnungen kombiniert mit einem betonten Verlust der Langreichweiten-Ordnung resultiert.

Je kürzer die Bereiche mit jeweils ähnlicher Gitterdehnung, desto geringer ist die konstruktive Interferenz der aus den Gitterpunkten stammenden, unter einem Beugungswinkel betrachteten Feldstärkewellen am Ort des Detektorpixels. Die konsekutive bzw. die simultane Konstruktionsmethode einer mit unkorrelierten Störungen behafteten Gittersäule liefern, wie im vorigen Abschnitt gezeigt, Strukturen mit derselben mittleren Nenn-Gitterweite und mit derselben Unkorreliertheit benachbarter Dehnungswerte, aber mit unterschiedlichen Verlusten der Nah- und Fernordnung. Ein random walk entlang der Gittersäule ist in einem Kristall eher unwahrscheinlich, weil die Atombindung einen exakten Gleichgewichtsabstand hat, der nicht von sich aus zwischen den verschiedenen Atomen in einer Gittersäule schwankt. Dennoch ist ein stärkerer Verlust von Fern- als Nahordnung in nanokristallinen Metallgefügen nicht a priori ausgeschlossen, da beispielsweise Leerstellen und Zwischengitteratome nahe der Korngrenzen häufiger als in der Kornmitte auftreten könnten. Um ein Gitter ohne random walk, aber mit einem betonten Verlust an Langreichweiten-Ordnung („LRO“) zu erhalten geht man von einem ungestörten Gitter aus und addiert an jedem Punkt eine Verrückung, deren Wert generiert wird aus dem Produkt einer stochastischen Variablen (glockenförmiger Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion) multipliziert mit einem Faktor, der linear anwächst, je weiter man sich von einem beliebig gewählten Startpunkt des Gitters entfernt. Die Amplitude der Verrückung wird hierdurch linear skaliert, so dass in größerer Entfernung vom Startpunkt ein größerer Ordnungsverlust eingebracht wird, als in unmittelbarer Nähe. Diese Konstruktionsmethode erzeugt keinen random walk, allerdings entsteht vom gewählten Startpunkt aus gesehen ein größerer Verlust an Langreichweiten- als an Kurzreichweiten-Ordnung. Das normierte Beugungsprofil eines sphärischen Korns mit so erzeugtem LRO-Verlust der Gittersäulen ist in **Abb. 23** grün dargestellt. Als zugrundeliegende Häufigkeitsverteilung der punktwisen Gitterstörungen wurde in **Abb. 23** eine Gauss-Verteilung gewählt. In Orange abgebildet ist das Beugungsprofil eines lognormalverteilten Ensembles solcher Körner. Zum Vergleich ist das Beugungs-

profil eines sphärischen Kornes ohne Gitterstörung blau eingezeichnet. Es zeigt sich in **Abb. 23**, dass der gaussverteilungsbasierte LRO-Verlust ein Beugungsprofil des Einzelkorns mit einem Formparameterwert von  $Q_{\text{shape}} = 1.09$  erzeugt, was nahezu unverändert ist im Vergleich zum Beugungsprofil des unverzerrten Kornes mit  $Q_{\text{shape}} = 1.08$ . Das Kornensemble in **Abb. 23** weist etwas betontere Flankenausläufer mit  $Q_{\text{shape}} = 1.17$  auf. In einer weiteren Berechnung wurde ein Korn mit LRO-Verlust basierend auf einer Lorentz-Verteilung der punktwweisen Gitterstörungen erzeugt und ebenso ein Ensemble aus solchen Körnern. Die zugehörigen Beugungsprofile sind in **Abb. 24** dargestellt. Es zeigt sich in **Abb. 24**, dass der lorentzverteilungsbasierte LRO-Verlust ein Beugungsprofil des Einzelkorns mit einem Formparameterwert von  $Q_{\text{shape}} = 1.22$  erzeugt, das sind deutlich mehr Lorentzformanteile als beim Einzelkorn in **Abb. 23**. Auch in **Abb. 24** ergibt sich eine Steigerung der Lorentzformanteile beim Übergang vom Einzelkorn zu einem Kornensemble, nämlich auf  $Q_{\text{shape}} = 1.30$ . Die Verteilungsfunktion der unkorrelierten Störungen ist also bei der in **Abb. 23** und **Abb. 24** verwendeten Methode des Gitteraufbaus relevant für die resultierende Beugungsprofilform.



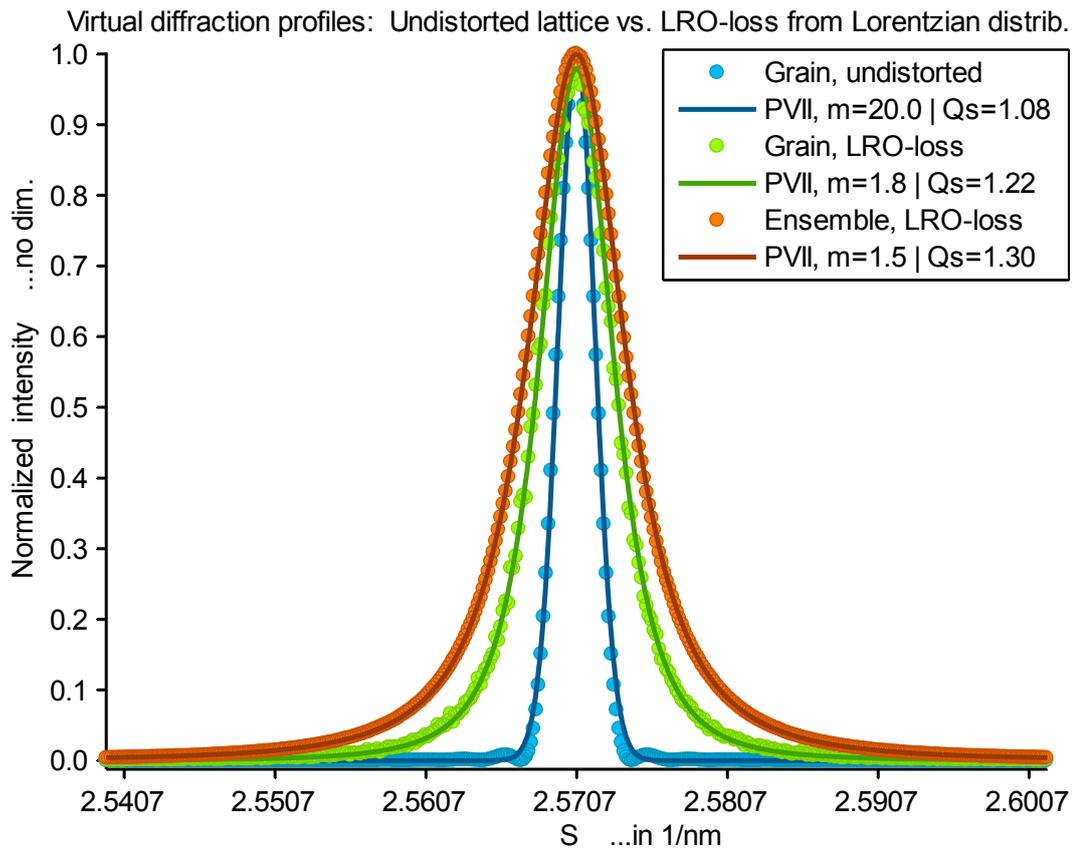
**Abb. 23** Simulierte Beugungsprofile.

**Blau:** Sphärisches Korn aus parallelen Gittersäulen, ohne Gitterverzerrungen.

**Grün:** Sphärisches Korn aus parallelen Gittersäulen; jede Gittersäule enthält einen Verlust an Langreichweiten-Ordnung, wobei den punktwweisen Gitterweitenstörungen eine Gauss-Verteilung zugrundegelegt wurde.

**Orange:** Lognormalverteiltes Ensemble von Körnern mit Gitterstörungen wie zuvor.

## 5.3 Vergleich mit simulierten Reflexprofilformen



**Abb. 24** *Simulierte Beugungsprofile.*

**Blau:** *Sphärisches Korn aus parallelen Gittersäulen, ohne Gitterverzerrungen.*

**Grün:** *Sphärisches Korn aus parallelen Gittersäulen; jede Gittersäule enthält einen Verlust an Langreichweiten-Ordnung, wobei den punktwisen Gitterweitenstörungen eine Lorentz-Verteilung zugrundegelegt wurde.*

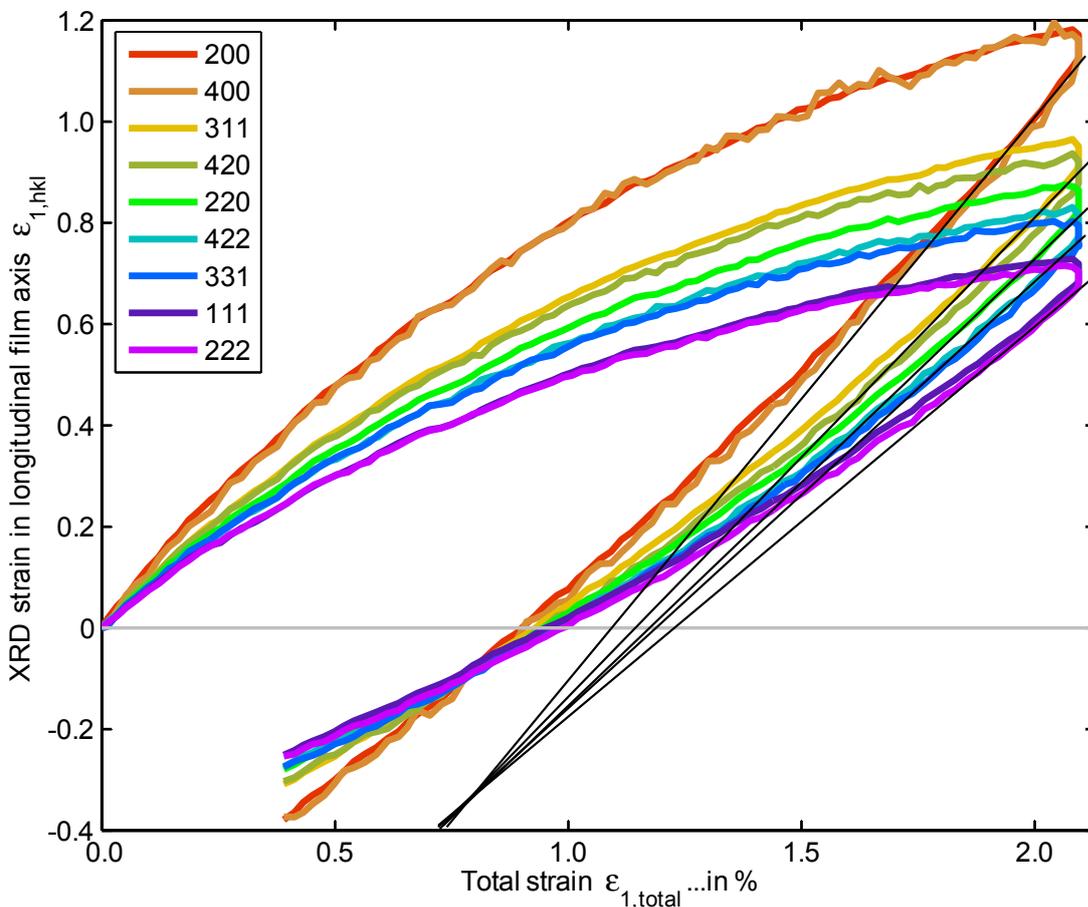
**Orange:** *Lognormalverteiltes Ensemble von Körnern mit Gitterstörungen wie zuvor.*

Verschiedene Merkmale der Mikrostruktur wirken sich auf die Beugungsprofilform aus. Zusammenfassend wird festgestellt, dass Kornform, Korngrößenverteilung und Mikroverzerrungstopologie gleichzeitig, nichtlinear überlagert und auf so mannigfache Weise die Form des Beugungsprofils beeinflussen, dass aus einer gemessenen Beugungsprofilform im Allgemeinen keine direkten Rückschlüsse auf die Ausprägung einzelner Gefügemerkmale gezogen werden können.

## 5.4 Vergleich mehrerer Reflexe

### 5.4.1 Röntgenographische Dehnungen und Profilformen

In **Abb. 25** sind mehrere röntgenographische Dehnungen in Probenlängsrichtung  $\varepsilon_{1,(hkl)}$  dargestellt. Dazu wurde mittels Gl.(4.18) zunächst der Dehnungswert  $\varepsilon_{\varphi,\psi,(hkl)}$  entlang des jeweiligen Streuvektors bestimmt, und dieser Wert anschließend mittels Gl.(4.31) in die Probenlängsrichtung projiziert. Die in Gl.(4.31) einzusetzende Querszahl  $\nu_{hkl}^p$  ist nicht exakt bekannt, kann aber näherungsweise durch die makroskopische Querszahl des Polykristalls  $\nu^p$  ersetzt werden. Der resultierende Fehler in  $\varepsilon_{1,(hkl)}$  ist kleiner als 4%, weil die Projektionsweite von den Messrichtungen  $\varphi = 90, \psi$  bis zur Hauptachse „1“ nur 10-30° beträgt, und die angenommene Querszahl  $\nu^p$  um höchstens 20% von der jeweils echten Querszahl  $\nu_{hkl}^p$  abweicht.



**Abb. 25** Röntgenographische Dehnungen aus verschiedenen Reflexen während Be- und Entlastung einer Pd-Schicht. Einige elastische Entlastungsgeraden sind als schwarze Linien eingezeichnet. Deren Steigung stimmt jeweils mit der Steigung der (nicht gezeigten) elastischen Anfangsgeraden überein.

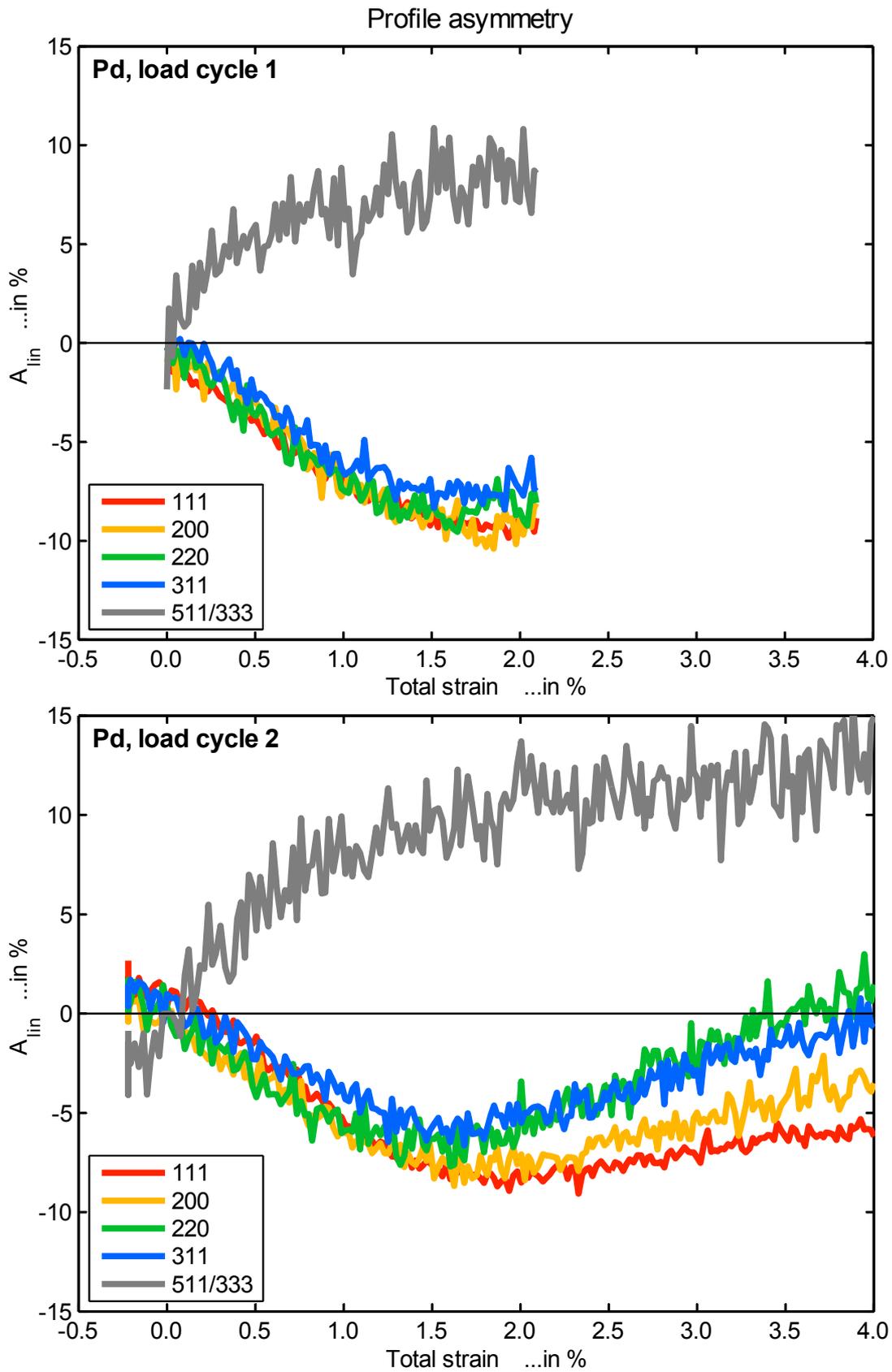
#### 5.4 Vergleich mehrerer Reflexe

---

Die Evolution des linearen Asymmetrieparameters mehrerer Reflexe über der Totaldehnung ist in **Abb. 26** für den ersten und zweiten Lastzyklus gezeigt. Die Reflexe 400, 420 und 422 wurden ausgelassen, weil sie aufgrund des Messrauschens keine sichere Bestimmung ihrer eigentlichen Profil-Asymmetrie erlauben. Die Asymmetrie des 511/333-Reflexes zeigt ein eigenständiges, von den übrigen Reflexen grundsätzlich abweichendes Verhalten, wie nachfolgend erläutert.

Die (511)-Ebenen-Normale ist ähnlich wie die (100)-Ebenen-Normale orientiert und hat daher auch eine ähnlich hohe elastische Nachgiebigkeit. Dagegen weist die (111)-Kristallebene, welche den 333-Reflex erzeugt, mit ihrer Normalen entlang der Richtung minimaler elastischer Nachgiebigkeit. Bei Probenbelastung verschiebt sich deshalb der Subreflex 511 stärker als der Subreflex 333. Das hat je nach Größenverhältnis der beiden Subprofile eine Verbreiterung oder Asymmetriebildung des 511/333-Gesamtprofils zu Folge. In einem pseudo-isotropen Gefüge ist die Beugungsintensität des 511-Reflexes dreimal größer als die des 333-Reflexes (aufgrund des Verhältnisses der Multiplizitäten beider Kristallebenen-Normalen von 24 zu 8). Die Fläche eines Beugungsprofils entspricht seiner gebeugten Röntgenintensität. Wird ein Reflexprofil durch mikroskopische Gitterdehnungen verbreitert, so nimmt seine absolute Höhe ab, da die Fläche des Profils gleich bleibt (die mikroskopischen Dehnungen des Gitters müssen ausreichend langreichweitig sein, damit ihre Verstärkung die Beugungsintensität nicht vermindert). Typischerweise ist die Mikroverzerrung in den elastisch nachgiebigeren Kristallebenen stärker ausgeprägt. Dadurch wird der 511-Reflex stärker verbreitert als der 333-Reflex, und seine absolute Höhe kann sogar unter die des 333-Reflexes fallen. Zieht man das Kristallgitter in die Länge, wandert der angenommenenmaßen niedrigere und breitere 511-Reflex stärker zu kleineren Beugungswinkeln als der höhere und schlankere 333-Reflex. Insgesamt folgt eine Asymmetrie des 511/333-Profiles mit der steileren Profilflanke auf der Seite größerer Beugungswinkel, abgewandt von der Bewegungsrichtung des Profils.

Bei allen übrigen Reflexen ist eine große Ähnlichkeit der Asymmetrieverläufe festzustellen, solange die Asymmetrie unter Last zunimmt. Zwischen 1.5% und 2% Totaldehnung stagniert die Asymmetrie und mündet in eine rückläufige Entwicklung bei fortgesetzt steigender Totaldehnung. Die Asymmetrieverläufe der unterschiedlichen Reflexe beginnen mit Überschreiten dieses Wendepunktes voneinander abzuweichen. Der erste Dehnungszyklus wurde bis knapp über 2% Totaldehnung gefahren, so dass der Rückgang der Asymmetrie bei steigender Totaldehnung erst im zweiten Dehnungszyklus auftritt. Die Rückläufigkeit der Asymmetrie bei größeren Probendehnungen ist bedingt durch das vollplastische Verformungsverhalten, welches sich an der stagnierenden Gitterdehnung zeigt. Die Plastizität oberhalb 2% Totaldehnung wird wahrscheinlich durch Versetzungsbewegung akkommodiert. Offenbar ist die Versetzungsaktivität unterschiedlich effektiv beim Auslösen der Reflex-Asymmetrie verschiedener Kristallebenen-Normalen, denn die Asymmetrie des 220-Reflexes ist am stärksten rückläufig, die Asymmetrie des 111-Reflexes am schwächsten. Wie dieses Verhalten mit der mutmaßlichen Versetzungsaktivität zusammenhängt kann an dieser Stelle nicht nachgewiesen werden.

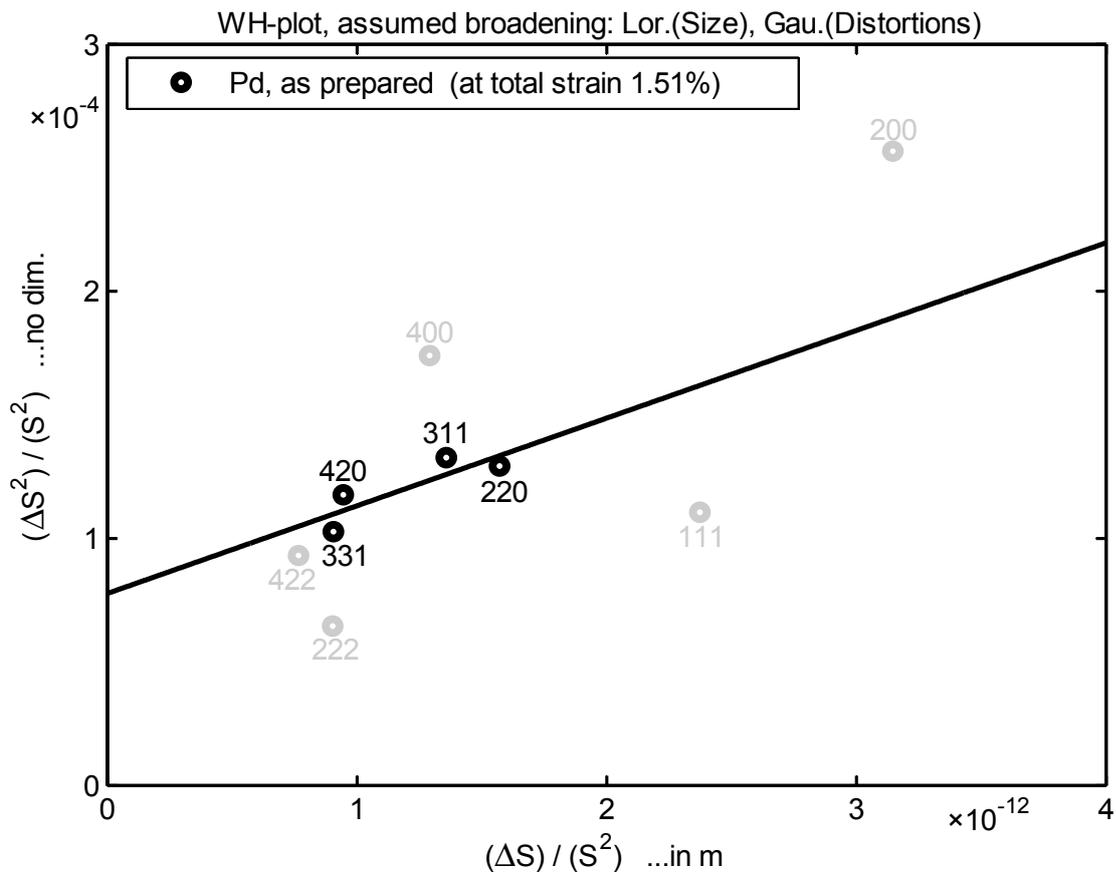


**Abb. 26** Linearer Asymmetrieparameter einiger Beugungsreflexe; dargestellt über der totalen Probendehnung.

### 5.4.2 Ergebnisse der Williamson-Hall-Analyse

Die Methode nach Williamson-Hall ist in Abschnitt 3.3 erläutert. Die in Gl.(3.48) beschriebene WH-Variante unterstellt ein lorentzförmiges Finitheits-Reflexprofil und ein gaussförmiges Verzerrungs-Reflexprofil. In der Literatur wird ein gaussförmiges Verzerrungs-Reflexprofil dadurch rationalisiert, dass die lokalen Schwankungen der Gitterweite auf eine sehr enge Schwankungsbreite beschränkt sind, und daher die Flanken der entsprechenden Häufigkeitsverteilung schnell abfallen, was auch für die Gauss-Funktion typisch ist. Damit allerdings eine gaussförmige Häufigkeitsverteilung der Gitterweiten tatsächlich ein gaussförmiges Verzerrungs-Reflexprofil bewirkt, muss eine bestimmte Topologie der Gitterweitenschwankung gegeben sein, und zwar die der Stokes-Wilson-Annahme mit unterschiedlich aber jeweils homogen gedehnten Blöcken. Bei anderer Topologie der mikroskopischen Dehnungen kann eine gaussförmige Häufigkeitsverteilung der Gitterweiten auch andere Beugungsprofilformen hervorrufen. Finitheits-Reflexprofile haben oft deutliche Lorentzformanteile. Ein Beugungsprofil, das hauptsächlich aus Finitheitsverbreiterung besteht, ist direkt messbar an Pulverproben aus möglichst kleinen Pulverpartikeln, die kaum Eigenspannungen enthalten, beispielsweise keramisches Ceroxid (Langford, 2000). Die Profilform wird auch durch die Partikelform und die Größenverteilung beeinflusst. Für Finitheits-Reflexprofile lässt sich anhand der simulierten Beugungsprofile (Abschnitt 5.3, S. 95) ein Trend zur Lorentzform bestätigen, der durch das Vorhandensein bestimmter Korngrößenverteilungen bewirkt wird. Ein lorentzförmiges Reflexprofil kann andererseits auch aus Mikroverzerrung des Beugungsgitters resultieren, wie in den Simulationen gezeigt. Daher ist es für die vorliegenden Messungen einer unbelasteten Pd-Schicht nicht unplausibel, dass die WA-Analyse lorentzformähnliche Subprofile sowohl der Verzerrungs- als auch der Finitheits-Verbreiterung liefert (siehe **Abb. 31**, S. 117). Da sich jedoch unter Zuglast das Profil in Richtung Gaussform entwickelt, werden für die WH-Methode in dieser Arbeit ein gaussförmiges Verzerrungs-Reflexprofil und ein lorentzförmiges Finitheits-Reflexprofil angenommen. Gl.(3.48) zeigt die entsprechende WH-Geradengleichung. Ein zugehöriges WH-Diagramm ist in **Abb. 27** dargestellt.

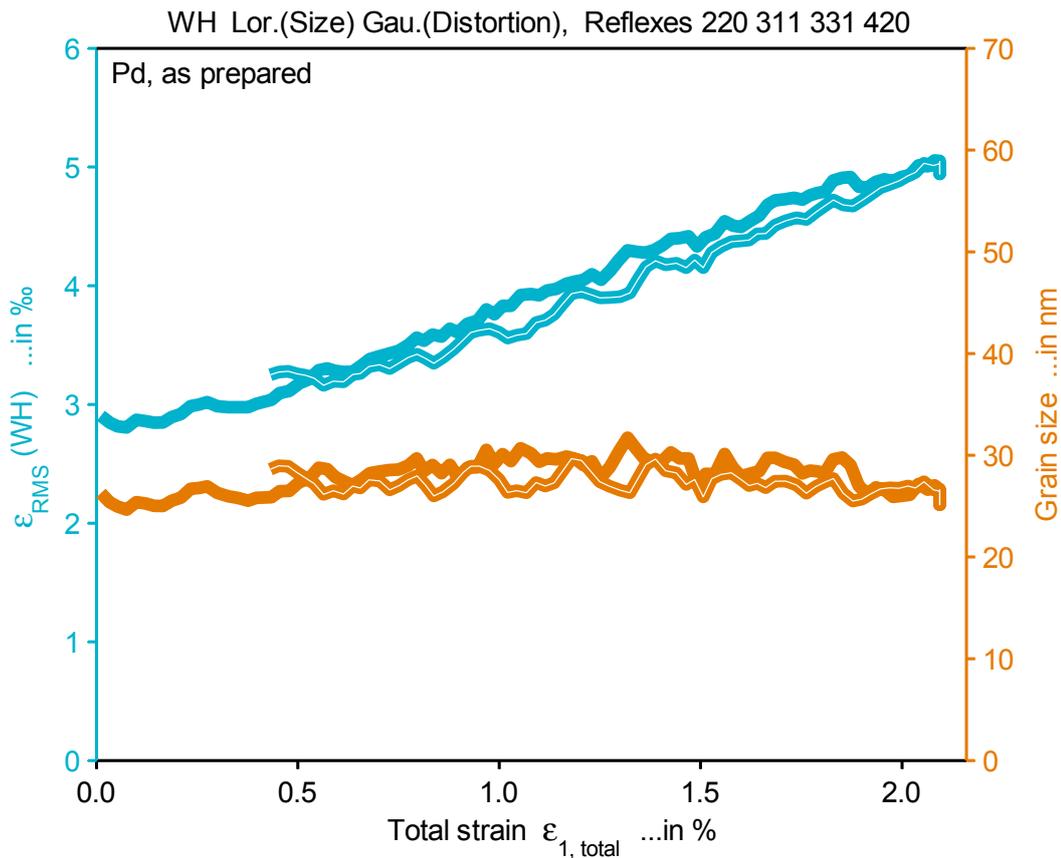
Eine andere Frage ist die nach den verwendbaren Reflexen. Die elastische Anisotropie bewirkt, dass Reflexe aus elastisch nachgiebigeren Richtungen stärkere Verzerrungs-Verbreiterung aufweisen (Ames, 2008) (Fultz, 2002 S. 444). Versuche, das WH-Modell entsprechend zu erweitern, scheitern für gewöhnlich an mangelnder Kenntnis der Spannungs-Dehnungs-Kopplung der Kristallite. Um die einfache Form der WH-Methode beizubehalten, kann man den Einfluss der elastischen Anisotropie zu eliminieren versuchen, indem Reflexe verwendet werden, deren Datenpunkte im WH-Diagramm symmetrisch in entgegengesetzte Richtungen streuen, so dass sich die Streuungen gegenseitig aufheben. In **Abb. 27** liegen die Reflexe 111, 200, 400, 222 und 422 ungünstig für die WH-Gradenanpassung, weil die Streuung um die Ausgleichsgerade groß ist, und sich zwei einander gegenüberliegende Streuungen (z.B. 111- und 200-Reflex) in ihrer Wirkung auf die Ausgleichsgerade nicht gegenseitig kompensieren.



**Abb. 27** Pd-Schicht bei 1.51% Totaldehnung. WH-Ausgleichsgerade durch die Reflexgruppe 220;311;331;420. Annahmen: Lorentzförmiges Fintheits-Reflexprofil, gaussförmiges Verzerrungs-Reflexprofil.

Zur WH-Geradenanpassung ausgewählt wurde die Reflexgruppe 220;311;331;420 , aufgrund der geringen Streuung dieser Datenpunkte um die Ausgleichsgerade. Die so gewonnenen Werte der Korngröße und Mikroverzerrung sind in **Abb. 28** gezeigt. Um den Einfluss der elastischen Anisotropie auszuschalten, dürfen nur Reflexe von Kristallebenen identischer Elastizität für eine WH-Geradenanpassung verwendet werden. Unter den gemessenen 10 Reflexen sind 4 Reflexpaare enthalten, deren Kristallebenen gleiche oder vergleichbare Elastizitätswerte aufweisen: 200;400 , 311;420 , 220;422 und 111;222 (siehe **Tabelle 1**, S. 87). Die WH-Methode wurde für jedes dieser Reflexpaare angewendet, die Ergebnisse sind im nächsten Abschnitt gemeinsam mit den Ergebnissen der WA-Analyse gezeigt.

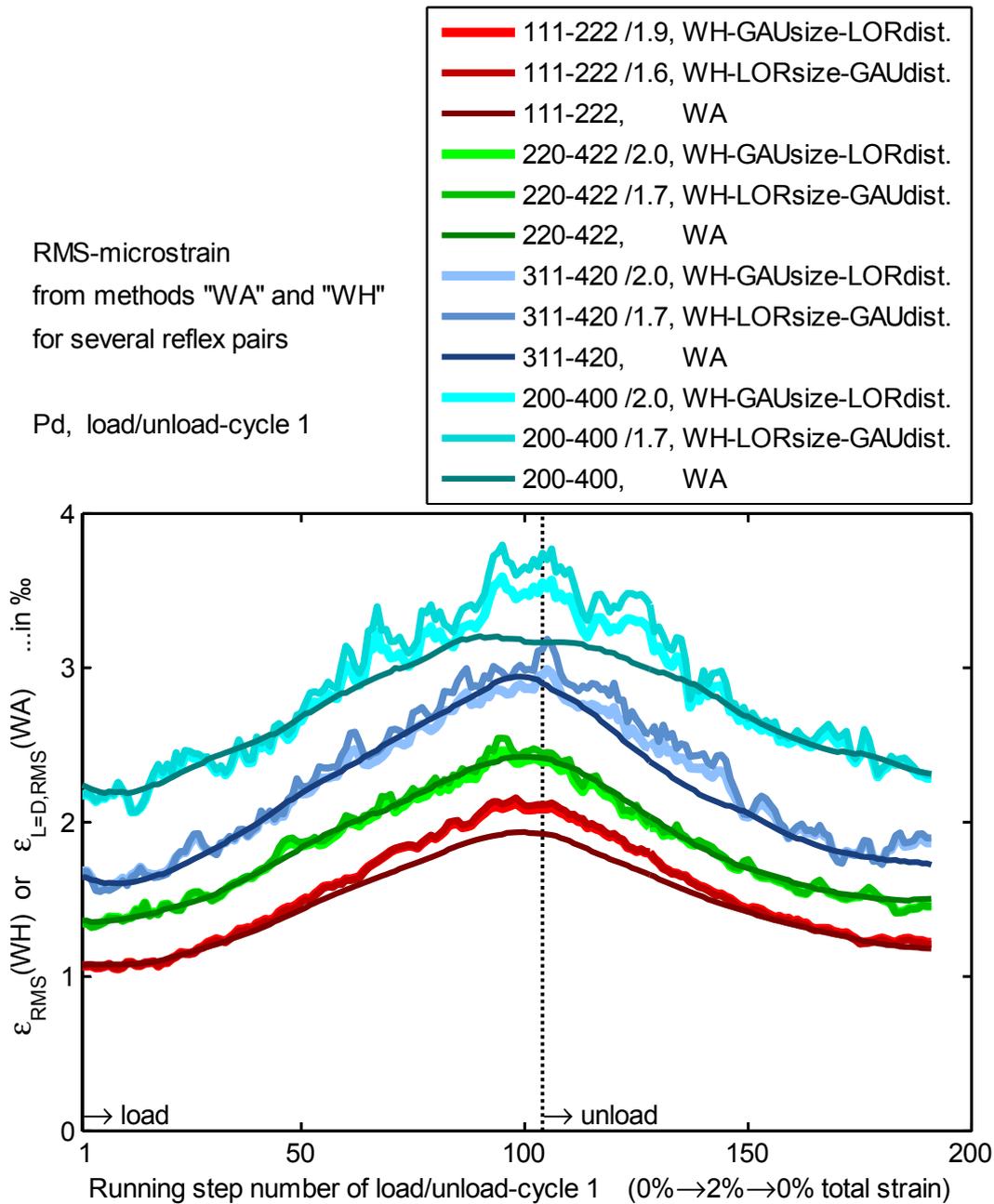
## 5.4 Vergleich mehrerer Reflexe



**Abb. 28** Pd-Schicht: Korngröße und Mikroverzerrung, dargestellt über der Totaldehnung. WH-Analyse aus den Integralbreiten der Reflexgruppe 220;311;331;420. Annahmen: Lorentzförmiges Finitheits-Reflexprofil, gaussförmiges Verzerrungs-Reflexprofil

### 5.4.3 Ergebnisse der Warren-Averbach-Analyse

Die WH-Methode zur Berechnung von Korngröße und Mikroverzerrung setzt Beugungsprofile voraus, die ausschließlich durch die beiden Subprofile aus Gitterfinitheit und Gitterverzerrungen zustandekommen. Die tatsächliche Profilform wirkt sich nicht auf das Ergebnis aus, da die WH-Methode je Reflex nur einen Integralbreitenwert als Eingabeparameter erhält. Starkes Rauschen in den abgetasteten Profilflanken ist daher ebenso unerheblich wie Zacken in den Profilen aufgrund schlechter Statistik oder andere Profilformartefakte. Im Gegensatz zur WH-Methode, die jedes Profil auf seinen integralen Breitenwert reduziert, bleiben bei der WA-Analyse sämtliche Abtastpunkte eines Profils erhalten. Die WA-Methode ist gegenüber Messrauschen in den Beugungsprofilflanken wesentlich empfindlicher, da sie nicht nur die integrale Profildbreite verwendet, sondern alle y-Werte, aus denen jedes der abgetasteten Profile besteht. Im Gegensatz zur WH-Methode kann die WA-Methode prinzipiell Information aus der Profilflankenform nutzen, selbst wenn die integrale Breite unverändert bleibt. Ein Nutzen lässt sich nur selten daraus ziehen, weil es keine belastbaren Modelle gibt, welche die Form der Profilflanken mit der Mikrostruktur in Verbindung bringen. Die **Abb. 29** zeigt den ermittelten Mikroverzerrungsparameter der WA-Methode sowie den der WH-Methode. Die Korngrößenwerte beider Analysenmethoden sind in **Abb. 30** gezeigt.

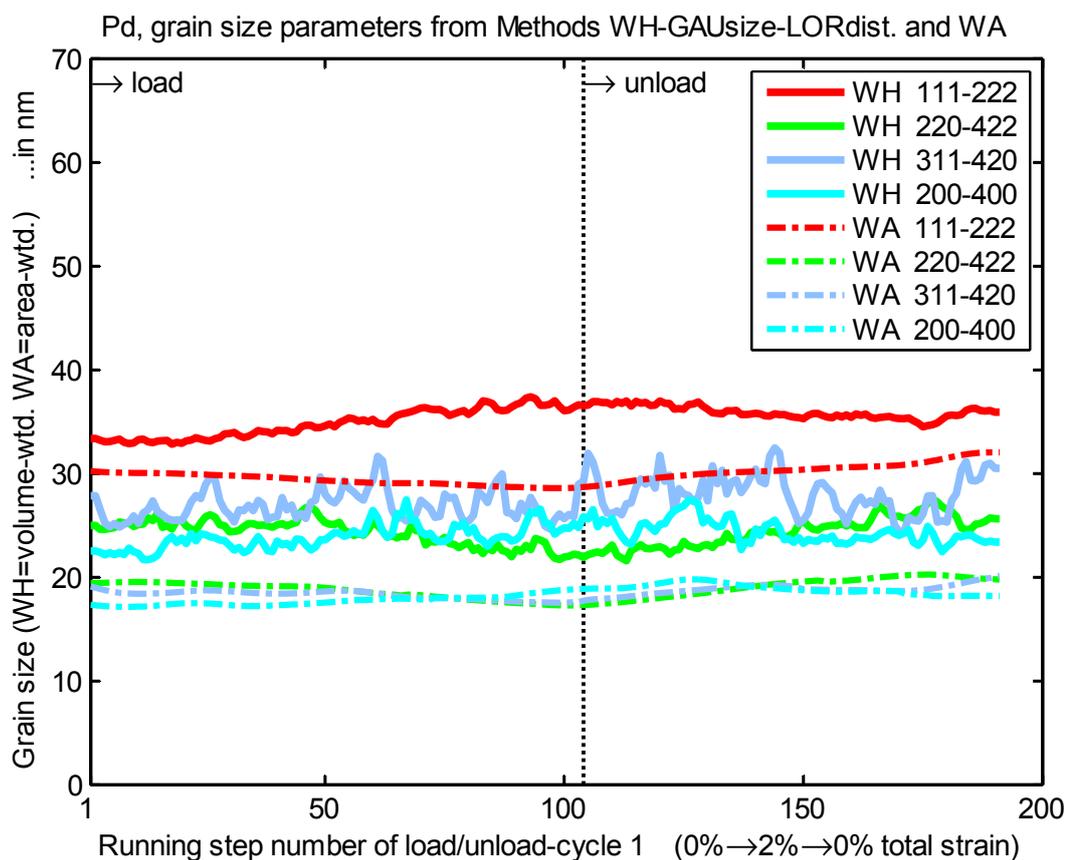


**Abb. 29** Mikroverzerrungsparameter aus der WA-Methode (als zugrundeliegende Korrelationslänge  $L$  wurde die Korngröße  $D$  gewählt) sowie Mikroverzerrungsparameter aus der WH-Methode unter Annahme eines gaussförmigen Finitheits-Reflexprofils und eines lorentzförmigen Verzerrungs-Reflexprofils, außerdem der Parameter aus der WH-Methode unter Annahme eines gaussförmigen Verzerrungs-Reflexprofils und eines lorentzförmigen Finitheits-Reflexprofils. Der Mikroverzerrungsparameter der WH-Methode hat einen größeren Zahlenwert als derjenige der WA-Methode. Der jeweilige empirische Skalierungsfaktor, um ein WH-Ergebnis auf das entsprechende WA-Ergebnis zu verkleinern ist in der Legende angegeben.

Der Mikroverzerrungsparameter der WH-Methode muss mit einem Skalierungsfaktor verkleinert werden, um Überlappung mit dem Parameter aus der WA-Methode zu erzeugen. Dieser Effekt ist in der Literatur bekannt (Lucks, 2004-April) (Lucks, 2004-

#### 5.4 Vergleich mehrerer Reflexe

Januar). Erkennbar ist eine gute Übereinstimmung der skalierten Verläufe aus der WH-Methode mit denjenigen aus der WA-Methode. Vergleicht man je innerhalb der WA- oder WH-Methode die aus verschiedenen Reflexgruppen gewonnenen Ergebnisse, fällt auf, dass die Mikroverzerrungswerte mit der Elastizität skalieren, dergestalt dass nachgiebigere Kristallebenen eine stärkere Mikroverzerrung aufweisen. Auch dieses Phänomen ist in der Literatur bekannt (Ames, 2008).



**Abb. 30** Korngrößen-Nennwerte aus verschiedenen Reflexpaaren und verschiedenen Analysemethoden. **Durchgezogene Linien:** Volumengewichteter Korngrößenparameter aus der WH-Methode unter Annahme eines gaussförmigen Verzerrungs-Reflexprofils und eines lorentzförmigen Finitheits-Reflexprofils. **Strich-Punkt-Linien:** Flächengewichteter Korngrößenparameter aus der WA-Methode.

Die Fouriermethode nach Warren-Averbach vollzieht im Ortsraum (Profildarstellung über den Abszissen  $L$ ) eine Abspaltung des Verzerrungs-Subprofils vom Gesamtprofil, so dass das Finitheits-Subprofil übrigbleibt. Neben der Auswertung der beiden Teilprofile im Ortsraum ist es möglich, jedes der beiden Ortsraum-Teilprofile in den Frequenzraum (Profildarstellung über den Abszissen  $|S|$ ) zu transformieren. Letztere Profile entsprechen zwei virtuellen Beugungsprofilen, das eine aus einem virtuellen Gefüge aus unverzerrten endlich großen Körnern, das andere aus einem mikroverzerrungsbehafteten, aber unbegrenzt großen Einkristall.

Entgegen der in der Literatur bisweilen anzutreffenden Meinung, dass mit der WA-Methode nur Reflexe steigender Beugungsordnung von einem einzigen Kristall-

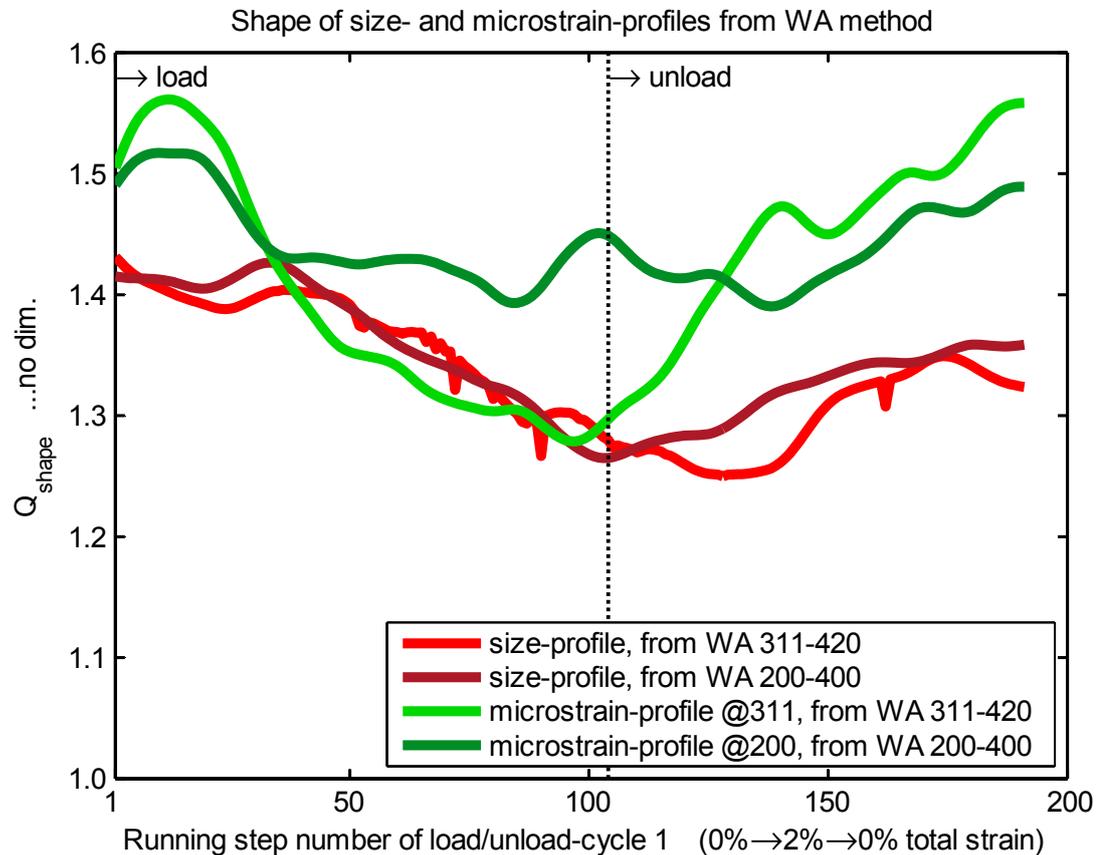
ebenentyp analysierbar seien, können prinzipiell mehrere Reflexe beliebiger Kristallebenen herangezogen werden, falls die Mikroverzerrung entlang aller Ebenen-Normalen gleich groß ist. Die WA-Methode ist empfindlicher als die Integralbreitenmethoden gegen Störeinflüsse, die neben dem Messrauschen und dem Anschnitt der Profilflanken auch durch die elastische Anisotropie gegeben sind. Deshalb werden üblicherweise nur Reflexe steigender Beugungsordnung aus demselben Kristallebenentyp für die WA-Methode verwendet. In dieser Arbeit wurde die WA-Methode für die Reflexpaare 200;400 , 111;222 , 220;422 und 311;420 angewendet, weil die Elastizität der zugehörigen Kristallebenen bei jedem dieser Paare fast identisch ist.

Die Subprofile der beiden Verbreiterungsursachen „Finitheit“ bzw. „Mikroverzerrung“ lassen sich mit der Methode von Warren-Averbach isolieren. Der jeweilige Formparameter beider Subprofile in **Abb. 31** gezeigt. Herangezogen wurden die Reflexpaare 200;400 bzw. 311;420. Die Welligkeit stammt aus dem Signalrauschen der Messprofile, welche vorab geglättet werden mussten, um die an der WA-Methode beteiligte Fouriertransformation numerisch zu stabilisieren. Offenbar ist die Genauigkeit der Messdaten nicht ausreichend, um eine exakte Analyse der Subprofilformen zu gewährleisten. Die Störungen resultieren hauptsächlich aus dem Grundrauschen des Detektors und aus unvermeidlichen Fehlern der Untergrundsubtraktion. Beachtlich sind die starken Lorentzformanteile beider Profile vor Lastbeginn. Mikroskopische Gitterdehnungen streuen naturgemäß eng um den Mittelwert Null, da größere lokale Dehnungsamplituden schnell auf den Widerstand des umgebenden Gefüges stoßen (Warren, 1959). Infolge der unter Last wachsenden Mikroverzerrung wird für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Dehnungen eine Zunahme des Gaussformcharakters erwartet. Tatsächlich ist unter Zuglast ein Zuwachs an Gaussförmigkeit des Verzerrungs-Subprofils zu erkennen, der jedoch teilweise auch das Finitheits-Subprofil betrifft. Bemerkenswerterweise ist das Verzerrungs-Reflexprofil bei beiden Reflexpaaren anfangs etwas lorentzförmiger als das Finitheitsprofil.

Zur Diskussion der Validität der in der vorliegenden Messgeometrie aufgezeichneten Reflexdaten für die Methoden nach WH und WA wird die Ewald-Kugel betrachtet. Die Ewald-Kugel zeigt, dass Reflexe steigender Beugungsordnung niemals gleichzeitig vom selben Kristall erzeugt werden, denn die Ewald-Kugel schneidet bei kinematischer Beugung nie gleichzeitig die reziproken Gitterpunkte mehrerer Reflexe steigender Beugungsordnung. Aus dieser Tatsache geht hervor, dass (bei einfallendem monochromatischem Parallelstrahl) verschiedene Reflexe aus derselben Probenrichtung nur sukzessive sichtbar gemacht werden können, indem die Ewald-Kugel entsprechend rotiert wird, realisiert durch eine Relativverkipfung von Probe und Einfallstrahl. Wenn stattdessen die Probe fix zum Einfallstrahl orientiert ist, variiert für jeden beobachteten Reflex die Orientierung des Streuvektors relativ zur Probe. Die verschiedenen Reflexe werden dann nicht nur an verschiedenen Körnern erzeugt, sondern stammen auch aus unterschiedlichen Blickrichtungen der jeweiligen Streuvektoren durch die Probe. Solange alle Körner äquivalente Form haben, und die kristallographischen Orientierungen der Körner statistisch gleichverteilt sind, macht es keinen Unterschied, in welcher Raumrichtung ein reflektierendes Korn betrachtet wird. Konsequenzen hat die Messgeometrie verkippter Streuvektoren jedoch, wenn die Probe

#### 5.4 Vergleich mehrerer Reflexe

eine anisotrope Mikrostruktur aufweist, oder wenn der Lastdehnungszustand des Probenkörpers anisotrop ist. Es ist zu vermuten, dass die im Zugversuch entstehende Mikroverzerrung in denjenigen Probenrichtungen größer ist, die näher an der Hauptdehnungsrichtung orientiert sind.



**Abb. 31** Formparameter der aus Fintheits- bzw. aus Verzerrungsverbreiterung resultierenden Teilprofile, die aus den Messprofilen gemäß der Warren-Averbach-Methode gefiltert wurden. Gezeigt sind die Reflexpaare 200;400 bzw. 311;420 (die Verläufe sind nicht geglättet, stammen aber aus geglätteten Profildaten, um die beteiligte Fouriertransformation zu stabilisieren).

Wenn Reflexe unter variierenden Probenwinkeln — also verkippten Streuvektoren — gemessen werden, kann die Profilbreite eine Modulation von Reflex zu Reflex erfahren, je nachdem wie ähnlich die Messrichtung zur Hauptdehnungsachse orientiert ist. Eine solche Breitenmodulation kann die Steigung oder den y-Achsenabschnitt der WH-Geraden ändern, obwohl sie nicht aus der Mikrostruktur entspringt. In den Messungen reicht der Winkel zwischen Streuvektor und Probenlängsachse von  $9.1^\circ$  (111-Reflex unter Deklinationswinkel  $\psi = 80.9^\circ$  zur Schicht-Normalen) bis zu  $28.2^\circ$  (511-Reflex unter  $\psi = 61.8^\circ$ ). Der Radius des Dehnungsellipsoids variiert zwischen diesen Bereichsgrenzen im gegebenen Lastfall um etwa 30% bezogen auf den größeren der beiden Dehnungswerte. Der mögliche Effekt aus dem anisotropen Dehnungszustand ist in den vorliegenden Messungen unkritisch, weil der überstrichene Raumwinkelbereich der verwendeten Streuvektoren klein ist.

#### 5.4.4 Spannungs-Dehnungs-Kopplung der Kristallite

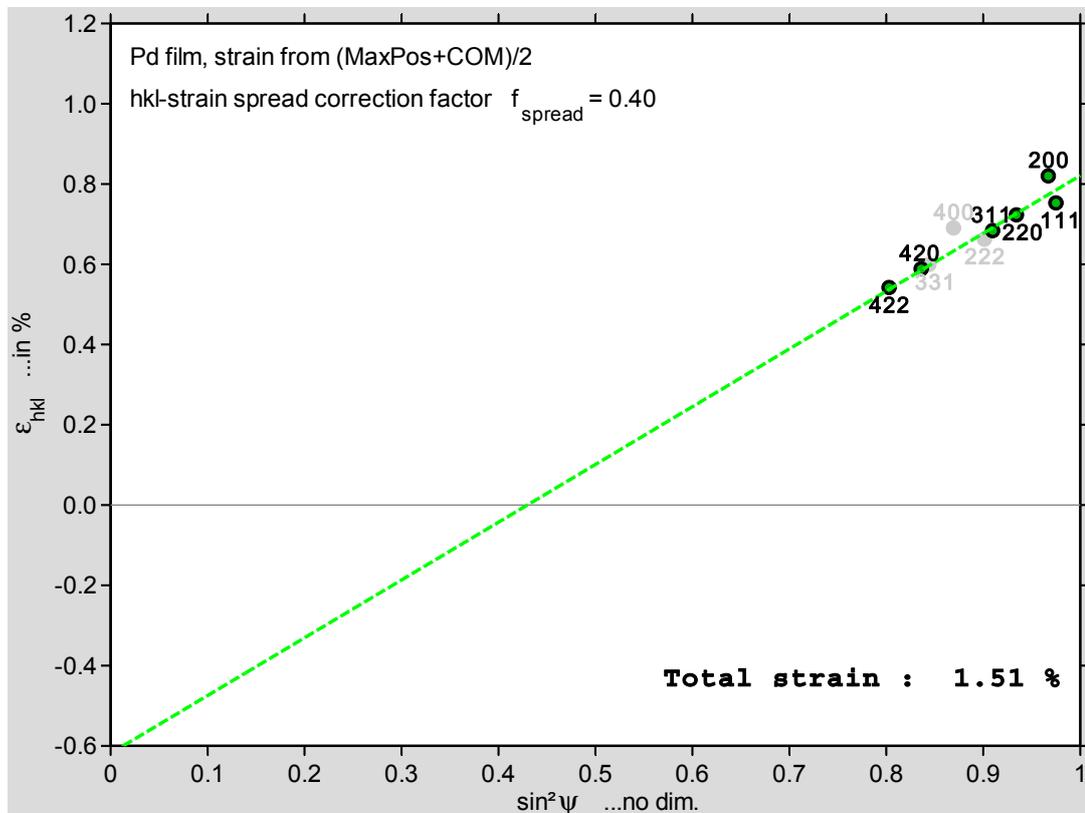
Der in Abschnitt 7.1 definierte Parameter  $X^{RV}$  charakterisiert die Kopplung der Spannungen und Dehnungen der Kristallite und ist ausschließlich durch Parameter der Elastizität definiert. Plastische Effekte könnten prinzipiell die Spannungs-Dehnungs-Kopplung benachbarter Körner verändern, sind aber nicht ohne weiteres zu modellieren. Der kleinstmögliche Wert des Kopplungsparameters  $X^{RV}=0$  entspricht der Voigt'schen Iso-Dehnungs-Kopplung, der größtmögliche Wert  $X^{RV}=1$  entspricht der Reuss'schen Iso-Spannungs-Kopplung. Der Parameter ist eine Funktion der am Polykristall messbaren REK  $\frac{1}{2}S_2^{P,100}$ ,  $\frac{1}{2}S_2^{P,111}$  und der Reuss-REK  $\frac{1}{2}S_2^{R,100}$ ,  $\frac{1}{2}S_2^{R,111}$  eines virtuellen, sich gemäß der Reuss-Annahme verhaltenden Polykristalls. Die Reuss-REK  $\frac{1}{2}S_2^{R,hkl}$  einer Kristallebenen-Normalen ( $hkl$ ) berechnet sich aus den Werten des Einkristall-E-Moduls  $E_{hkl}$  und der Einkristall-Querzahl  $\nu_{hkl}$ . Jede im realen Polykristall vorliegende, kristallrichtungsspezifische REK  $\frac{1}{2}S_2^{P,hkl}$  kann aus dem röntgenographischen E-Modul  $E_{hkl}^P$  und der röntgenographischen Querzahl  $\nu_{hkl}^P$  des Polykristalls ermittelt werden. Aus den nachfolgend genannten Gründen sind jedoch die REK mit dem vorliegenden Messaufbau nicht bestimmbar.

Die röntgenographische Querzahl  $\nu_{hkl}^P$  ist nur bei einachsiger Zugspannung durch Dehnungsmessungen entlang der Lastrichtung und der Querrichtung zu bestimmen. Diese Messstrategie ist unbrauchbar für Schichtproben, die auf einem Substrat haften, weil sich die Querdehnung des Substrates auf die Schicht überträgt. Der röntgenographische E-Modul  $E_{hkl}^P$  folgt aus röntgenographischer Dehnungsmessung entlang der Lastspannungsachse bei gleichzeitiger mechanischer Spannungsmessung in dieser Probenrichtung (Spannungsbestimmung mittels Kraftmessung bei bekanntem Probenquerschnitt). Da die substratbasierten Proben keine mechanische Spannungsmessung der Schicht zulassen, ist kein röntgenographischer E-Modul  $E_{hkl}^P$  messbar. Um dennoch eine Aussage über die Kornkopplung treffen zu können, dient das folgende Verfahren.

Eine Voigt'sche Iso-Dehnungs-Bedingung würde jeden Dehnungsunterschied verschiedener Kristallebenen unterdrücken, dagegen käme es bei Reuss'scher Iso-Spannungs-Bedingung zu den maximal möglichen Dehnungsunterschieden. Die Streuung der an unterschiedlichen Kristallebenen gemessenen Dehnungswerte um die  $\sin^2\psi$ -Ausgleichsgerade ist um so stärker, je mehr Reuss-Anteile die Kornkopplung aufweist, und je ausgeprägter die elastische Anisotropie des Materials ist. Vereinfachend wird angenommen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem Kopplungscharakter und der Aufspreizung der Dehnungswerte besteht, was durch einen Spreizungsfaktor widerspiegelt werden kann. Unter dieser Voraussetzung lässt sich die Spreizung der Messwerte um die Ausgleichsgerade kompensieren, indem man die Messwerte mit Skalierungsfaktoren gewichtet, die sich aus dem Spreizungsfaktor und der elastischen Anisotropie ergeben, siehe Gl.(5.1). Ein entsprechendes  $\sin^2\psi$ -Diagramm ist in **Abb. 32** gezeigt. Es gibt keinen Wert des Spreizungsfaktors  $f_{\text{spread}}$ , der gleichzeitig alle Reflexe auf die  $\sin^2\psi$ -Gerade zieht. Stattdessen liegt der optimale Wert des Spreizungsfaktors bei  $f_{\text{spread}}=0.4$  für die Kristallebenen-Normalen

#### 5.4 Vergleich mehrerer Reflexe

mittlerer Elastizität (Reflexe 220; 311; 420; 422), und bei  $f_{\text{spread}}=0.7$  für die Kristallebenen extremaler Elastizität (Reflexe 111 und 200).



**Abb. 32**  $\sin^2 \psi$ -Diagramm der röntgenographischen Dehnungen, gemessen an einer Pd-Schicht bei 1.51% totaler Dehnung.

**Grün gestrichelt:** Ausgleichsgerade durch die Dehnungswerte aus der Reflexgruppe 111;200;220;311;420;422. Maß der Reflexposition ist der Mittelwert aus Scheitelpunktposition und Reflexschwerpunkt. Die gemessenen Dehnungen wurden mittels des empirischen Korrekturfaktors  $f_{\text{spread}}$  aus Gl.(5.1) gegen die Kristallebenen-spezifische Elastizität korrigiert. Der Verlauf der Ausgleichsgeraden bleibt durch die Korrektur weitgehend unbeeinflusst, wie der Vergleich mit den unkorrigierten Daten (Abb. 13, S.86) zeigt. Der Parameterwert  $f_{\text{spread}}=0.40$  ist optimal für die Reflexgruppe 220;311;420;422 aus Kristallebenen mittlerer Elastizität, allerdings nicht optimal für die Reflexe 111 und 200, welche einen größeren Wert von  $f_{\text{spread}}$  erfordern, um vollends auf die  $\sin^2 \psi$ -Gerade gezogen zu werden.

## 5.5 Wärmebehandeltes Material

Mit den geringen Korngrößen und den inneren Verspannungen nanokristalliner Metalle gehen außergewöhnliche mechanische Eigenschaften einher. Um die jeweils nur aus der Kornkleinheit bzw. den Mikroverspannungen hervorgehende Eigenschaftsänderung zu messen, ist es nötig, Messungen bei variierten Korngrößen bzw. bei variierten Mikroverspannungen durchzuführen. Typischerweise lässt sich die Korngröße nicht isoliert von den übrigen Gefügeparametern einstellen. Eine feinschrittige Korngrößenserie ist praktisch zu realisieren durch Herstellung der Proben mit kleinstmöglicher Korngröße und anschließender Kornvergrößerung mittels verschiedener Wärmebehandlungen. Das bei Wärmebehandlung nanokristallinen Schichtmaterials häufig anzutreffende, abnormale Kornwachstum ist problematisch, da es die angestrebte, gleichmäßige Skalierung des gesamten Gefüges verhindert, indem einzelne Körner anfangs stärker wachsen als andere. Folgende Probenzustände werden im Folgenden betrachtet:

- Anlassstufe 0 (wie hergestellt)
- Anlassstufe 1 (wärmebehandelt 100°C für 1h)
- Anlassstufe 2 (150°C / 1h)
- Anlassstufe 3 (200°C / 1h)
- Anlassstufe 4 (260°C / 22h)

Typischerweise bauen nanokristalline Metalle ihre aus dem Herstellungsprozess stammenden Mikroverspannungen bereits bei sehr niedrigen homologen Temperaturen ab. Daher kann mit gemäßigten und kurzdauernden Wärmebehandlungen eine Probenserie mit variiertem Mikroverzerrungsgrad bei nahezu konstant bleibender Korngröße realisiert werden. Hingegen lässt sich keine Korngrößenserie mit konstant hohem Mikroverzerrungsgrad einstellen. Durch Wärmebehandlung kann sich insbesondere in Schichtproben eine Textur ausbilden, siehe Abschnitt 5.5.2. Texturen sind unerwünscht, da man für die Untersuchung von Größeneffekten eine Probenserie mit variiertem Korngröße, aber ähnlicher Mikrostruktur anstrebt.

### 5.5.1 Gefügebilder der wärmebehandelten Proben

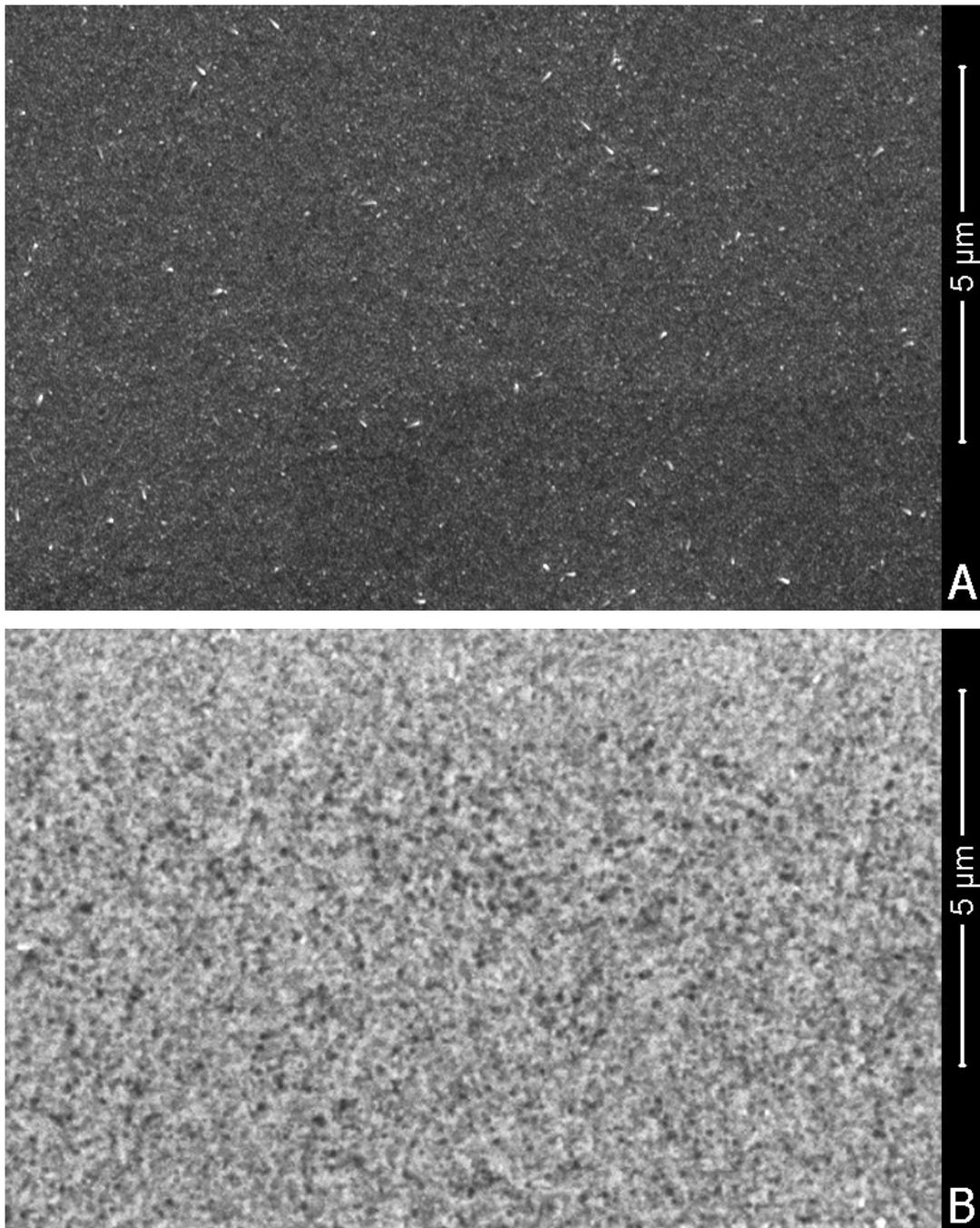
Die Gefüge verschiedener Anlassstufen wurden mit „Focused Ion Beam Imaging“ (FIB) und mit dem „Scanning Electron Microscope“ (SEM) untersucht, siehe **Abb. 33**. Die einzelnen Körner des nanokristallinen Gefüges einer wie-hergestellten Probe sind sowohl im SEM als auch im FIB kaum aufzulösen. Die wärmebehandelte Probe zeigt einen Zustand des Gefüges mit bimodaler Korngrößenverteilung. Bimodales Kornwachstum ist in feinkörnigen metallischen Schichtproben keine Seltenheit (Zielinski, 1994) (Seita, 2010).

In der Literatur werden unterschiedliche Gründe für abnormales Kornwachstum diskutiert (Zielinski, 1995) (Carel, 1996) (Novikov, 2011) (Kim, 2012). Bei den vorliegenden Proben ist die Ursache des abnormalen Kornwachstums nicht eindeutig auszumachen. Die bei 260°C/22h wärmebehandelte Probe zeigt eine unimodale Korngrößenverteilung mit einem mittleren Korndurchmesser von einigen Mikrome-

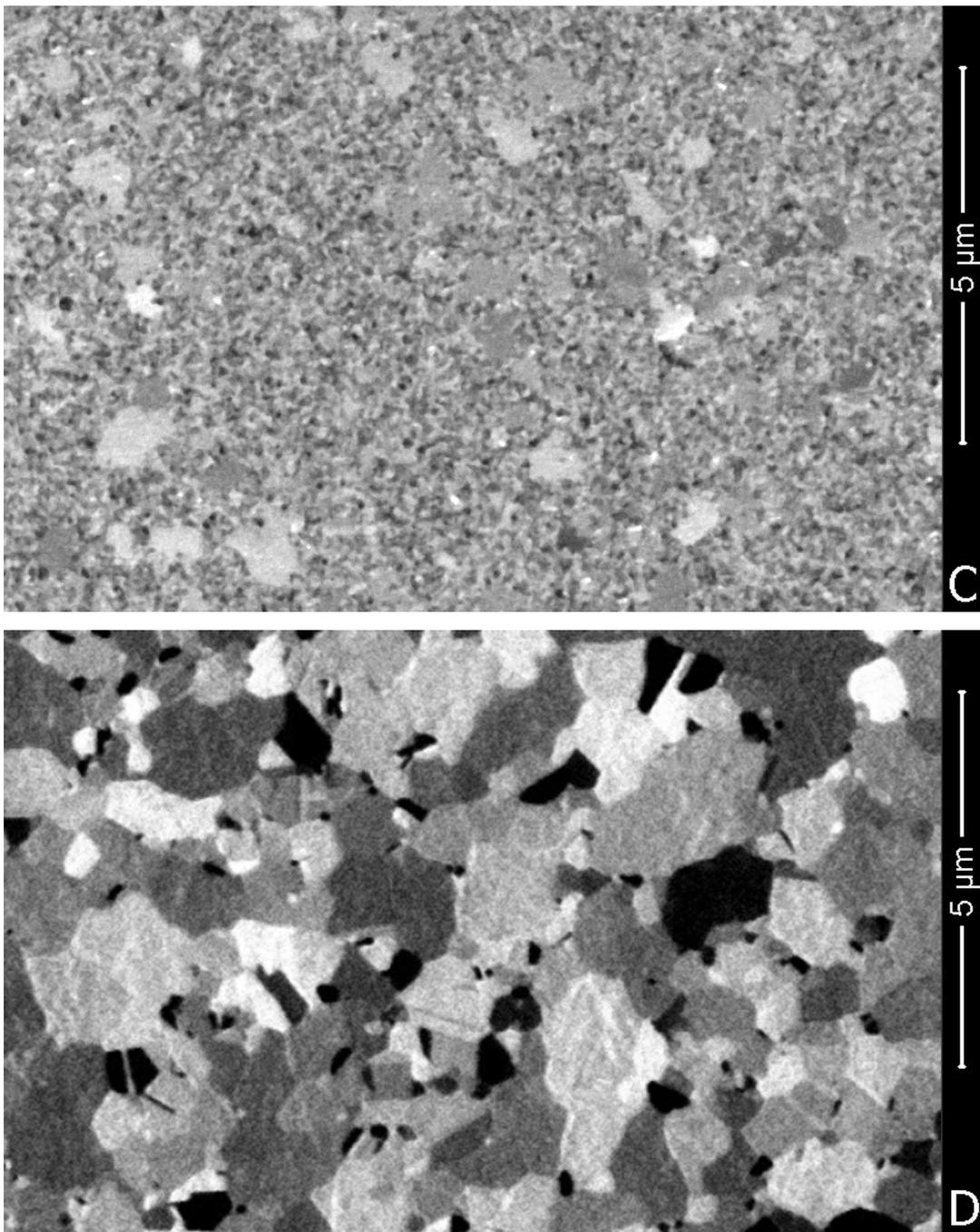
### 5.5 Wärmebehandeltes Material

---

tern, was bei einer Schichtdicke von einem Mikrometer bedeutet, dass das Kornwachstum abgeschlossen ist, da laterales Kornwachstum in Schichten quasi zum Erliegen kommt, sobald die Korndurchmesser in der Schichtebene etwa das Dreifache der Schichtdicke erreichen (Thompson, 2000 S. 171). Offenbar holen die anfänglich weniger stark gewachsenen Körner die abnormal wachsenden Körner ein, nachdem letztere, bedingt durch das Erreichen der Filmdicke, nicht weiter wachsen können.



Diagrammtitel siehe Folgeseite...



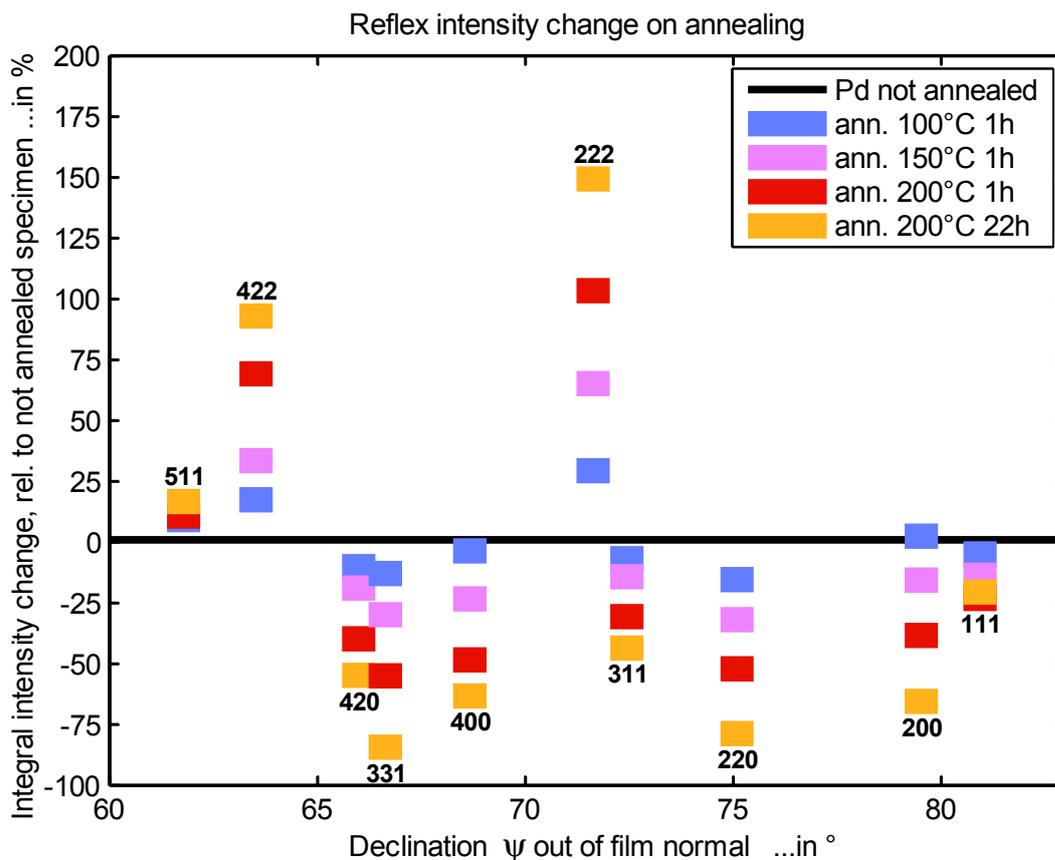
**Abb. 33** Kornwachstum bei Wärmebehandlung von Pd Schichten.  
A: SEM-Bild einer wie-hergestellten Pd-Schicht  
B: FIB-Bild derselben Probe  
C: FIB-Bild einer bei 200°C 1h wärmebehandelten Probe  
D: FIB-Bild einer bei 260°C 22h wärmebehandelten Probe.  
In Bild C ist bimodales Kornwachstum erkennbar: Die hellgrau bis mittelgrau abgebildeten Körner sind stärker gewachsen als die schwarzgrau bis schwarz abgebildeten Körner.

### 5.5.2 Änderung der Reflexintensitäten durch (111)-Fasertexturbildung

In Metallschichten kann sich während des Aufwachsens auf das Substrat eine Textur bilden (Thompson, 1995). Unter Wärmebehandlung dünner Schichten wird häufig eine Neu- oder Umbildung von Texturen beobachtet. Speziell bei kfz Metallschichten finden sich häufig die (100)-Fasertextur oder die (111)-Fasertextur. Während Erstarrungstexturen gegossener Bauteile typischerweise durch unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten entlang verschiedener Kristallebenen-Normalen hervorgerufen werden (Rösler, 2008), beruht die Texturbildung in Schichten aus PVD-Abscheidungsverfahren auf grundsätzlich anderen Mechanismen. Wächst eine kristalline Schicht auf einkristallinem Substrat, besteht grundsätzlich eine Tendenz zur Texturbildung, selbst wenn Substrat und Schicht aus unterschiedlichen Stoffen bestehen. Beispielsweise neigen Schichten, die auf einkristallinem Substrat aufwachsen, zur Ausbildung epitaktischer Texturen. Der hier verwendete Probenotyp besteht aus einer Metallschicht, abgeschieden auf quasi-amorphem Kunststoffsubstrat, daher ist epitaktische Texturbildung nicht relevant. Texturen dünner Metallschichten auf amorphem Substrat werden häufig durch einen der beiden folgenden Mechanismen ausgebildet. Eine beim Schichtwachstum entstehende (111)-Fasertextur erklärt sich durch die minimale Oberflächen- sowie Grenzflächenenergie dieser kristallographischen Ebenen. Eine (100)-Fasertextur tritt bei einigen Metallen auf, wenn prozessbedingt Verspannungen der Schicht gegen das Substrat vorliegen. In den betroffenen Metallen ist die elastische Nachgiebigkeit entlang der (100)-Kristallebenen-Normalen maximal. Um die gespeicherte Dehnungsenergie zu minimieren, orientieren sich die Kristalle vorzugsweise mit einer (100)-Kristallebenen-Normalen entlang der mechanischen Lastrichtung, welche innerhalb der verspannten Schichtebene liegt. Unter  $90^\circ$ , also in Schicht-Normalenrichtung, treten dann symmetriebedingt ebenfalls gehäuft (100)-Normalen auf, was die (100)-Fasertextur ausmacht. Wird eine kritische Schichtdicke überschritten, überwiegt der Energiegewinn durch verzerrungsenergetisch optimale Neuorientierung der Körner gegenüber der möglicherweise erhöhten Oberflächenenergie, deshalb wird manchmal während des Schichtwachstums der Übergang von einer anfänglichen (111)- zu einer (100)-Fasertextur beobachtet (Sonnweber-Ribic, 2010). Ein Texturwechsel gemäß dem vorgenannten Mechanismus ist wahrscheinlich durch Wärmebehandlung zu beschleunigen. Ein anderes Texturierungsverhalten ist von nanokristallinen Goldschichten bekannt, die unter thermischer Nachbehandlung zur Ausbildung einer (111)-Fasertextur neigen (Reimer, 1965) (Andreasen, 2004). Auch die hier untersuchten Pd-Schichten bilden bei Wärmebehandlung eine (111)-Fasertextur aus, erkennbar anhand folgender Messdaten.

Die Quantifizierung einer Textur erfolgt röntgenographisch durch Messung der Intensität eines selektierten Reflexes bei Streuvektorverkipfung relativ zur Probe. Fällt der Streuvektor in eine Probenrichtung, in der er auf besonders viele die Bragg-Bedingung erfüllende Kristallebenen stößt, erhöht das die Reflexintensität. Die mathematische Beschreibung einer Textur besteht in einer Orientierungsdichtefunktion, die aus der Reflexintensität bei verschiedenen Streuvektororientierungen zu berechnen ist. Oft ist kein ab initio Verfahren zur Texturbestimmung notwendig,

sondern es genügt bereits ein vereinfachtes Kriterium, um eine bestimmte Textur zu identifizieren. Beispielsweise kann in Bragg-Brentano-Geometrie (Streuvektor aller Reflexe entlang der Schicht-Normalen) bei einer kfz Struktur das Intensitätsverhältnis der Reflexe 111 und 200 als Indikator für eine (111)-Fasertextur verwendet werden. Der Quotient hat im Fall einer untexturierten, polykristallinen Schicht den Wert  $I_{111}/I_{200}=2$ , bzw. entsprechend größere Werte, je stärker eine (111)-Fasertextur ausgeprägt ist. Das genannte Kriterium gilt bei Bragg-Brentano-Geometrie. In den vorliegenden Messungen sind die Streuvektoren der Reflexe 111 und 200 nur etwa  $9^\circ$  bzw.  $10.5^\circ$  aus der Schicht-Normalenrichtung verkippt. Bei verkippten Streuvektoren kann die Wirkung einer (111)-Fasertextur auf den Intensitätsquotienten  $I_{111}/I_{200}$  eine andere sein als bei Messung mit dem Streuvektor in Schicht-Normalenrichtung. Die Verkipfung macht den Quotientenwert  $I_{111}/I_{200}$  unbrauchbar zur sicheren Identifikation einer (111)-Fasertextur. Die mit der vorliegenden Nicht-Bragg-Brentano Geometrie gemessenen Beugungsintensitäten und deren Entwicklung bei zunehmender Wärmebehandlung zeigt **Abb. 34**. Die Entwicklung der Beugungsintensitäten ist die Folge einer zunehmenden Texturierung. Im Folgenden wird überprüft, ob es sich um eine (111)-Fasertextur mit Faserachse entlang der Schicht-Normalen handelt.



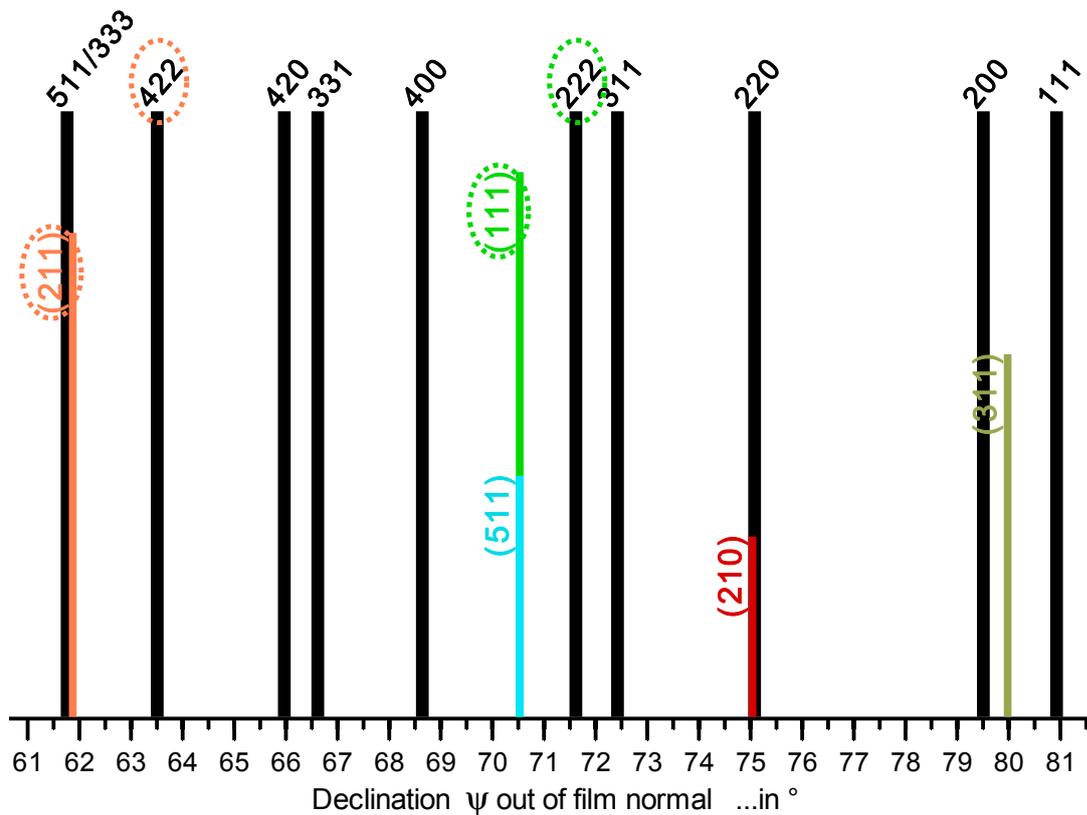
**Abb. 34** Änderung der Reflexintensitäten durch Wärmebehandlung, relativ zum unbehandelten Zustand, in Prozent. Die Streuvektororientierung relativ zur Probe ist mit dem Deklinationswinkel aus der Schicht-Normalen beschrieben.

### 5.5 Wärmebehandeltes Material

---

Die (111)-Fasertexturierung einer dünnen polykristallinen Schicht bedeutet, dass ein überdurchschnittlich großer Gefügeanteil mit einer (111)-Ebene entlang der Schicht-Normalen orientiert ist (realisiert sein kann das entweder durch eine überdurchschnittliche Anzahl oder durch eine überdurchschnittliche Größe der entsprechend orientierten Körner). Gleichzeitig häufen sich unter bestimmten Deklinationswinkeln außerhalb der Schicht-Normalen andere ( $hkl$ )-Ebenen, die ebenfalls zu den Texturkörnern gehören. Zwar ist es im Umkehrschluss geometrisch nicht zwingend, dass eine ( $hkl$ )-Ebene zu einem (111)-Texturkorn gehört — selbst wenn der Deklinationswinkel zwischen Schicht-Normale und betrachteter ( $hkl$ )-Ebenen-Normale genauso groß ist, wie der Winkel zwischen den Ebenen-Normalen ( $hkl$ ) und (111). Dennoch ist es bei gehäuftem Auftreten von (111)-Ebenen in der Schichtebene gleichsam auch häufiger, eine zu den Texturkörnern gehörende Kristallebene ( $hkl$ ) außerhalb der Schicht-Normalen vorzufinden, und zwar unter demjenigen Deklinationswinkel, der in der Kristallstruktur die Ebenen-Normalen (111) und ( $hkl$ ) voneinander trennt. Um einen Röntgenreflex an bestimmten Kristallebenen zu erzielen, muss der Streuvektor mit passender Länge senkrecht auf den fraglichen Kristallebenen stehen. Ist der Streuvektor nicht dementsprechend zur Probe orientiert, sind die texturzugehörigen Körner nicht reflexionsfähig. Um den Sachverhalt zu visualisieren, zeigt **Abb. 35** einerseits die Streuvektor-Orientierungen der gemessenen Reflexe (beschrieben durch den jeweiligen Deklinationswinkel  $\psi$  aus der Schicht-Normalen). Weiterhin zeigt **Abb. 35** die Winkel zwischen der (111)-Ebenen-Normale und anderen ( $hkl$ )-Ebenen-Normalen in einem fcc Kristall.

Bei der Röntgenbeugung an einer texturierten Probe kann es passieren, dass der Streuvektor gleichzeitig in besonders vielen Kristalliten die Reflexionsbedingung erfüllt, wodurch die Intensität des entsprechenden Reflexes gegenüber einer untexturierten Probe steigt. Zwei derartige Konstellationen sind in **Abb. 35** für einen (111)-fasertexturierten Film in der vorliegenden Messgeometrie gekennzeichnet: Der Deklinationswinkel (gemessen aus der Schicht-Normalen), unter welchem die (211)-Kristallebenen-Normale texturbedingt gehäuft auftritt, entspricht nahezu der Orientierung des 422-Streuvektors; gleiches gilt für das Paar aus (111)-Kristallebene und 222-Streuvektor. Im Fall einer (111)-Fasertextur ist also im gegebenen Experiment mit einer angehobenen Intensität der Reflexe 422 und 222 zu rechnen. Die in **Abb. 34** beobachteten Reflexintensitäts-Änderungen nach Wärmebehandlung resultieren offenbar aus der Bildung einer (111)-Fasertextur.

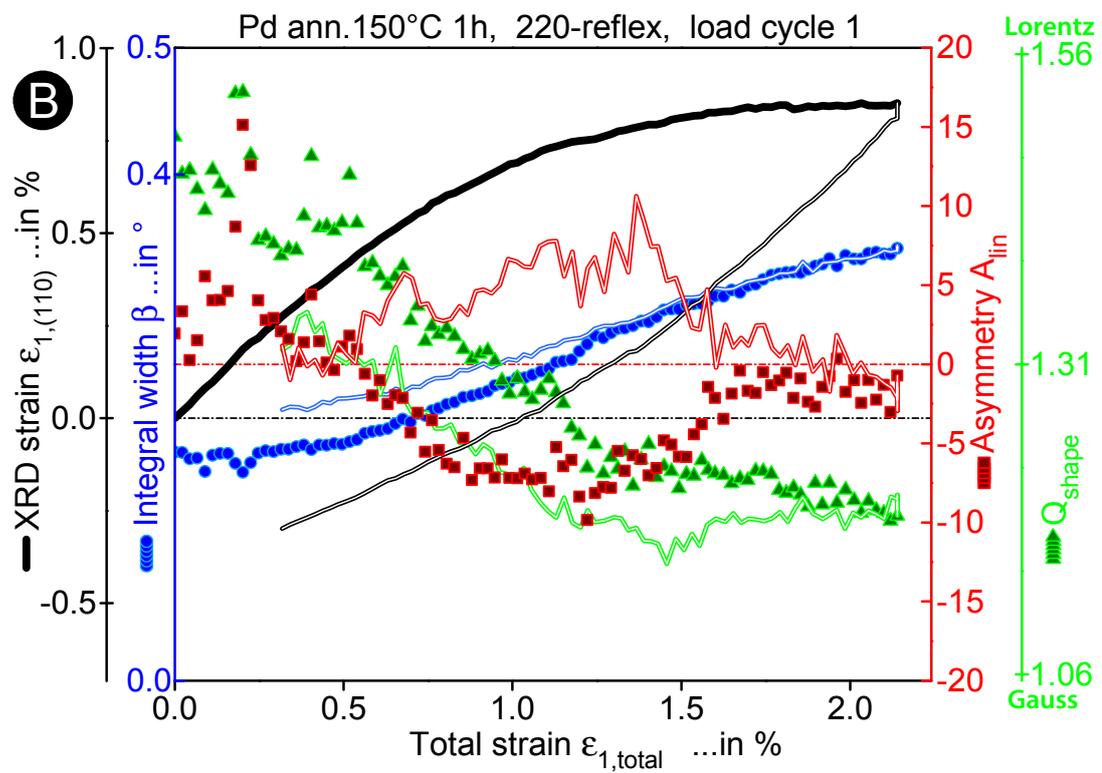
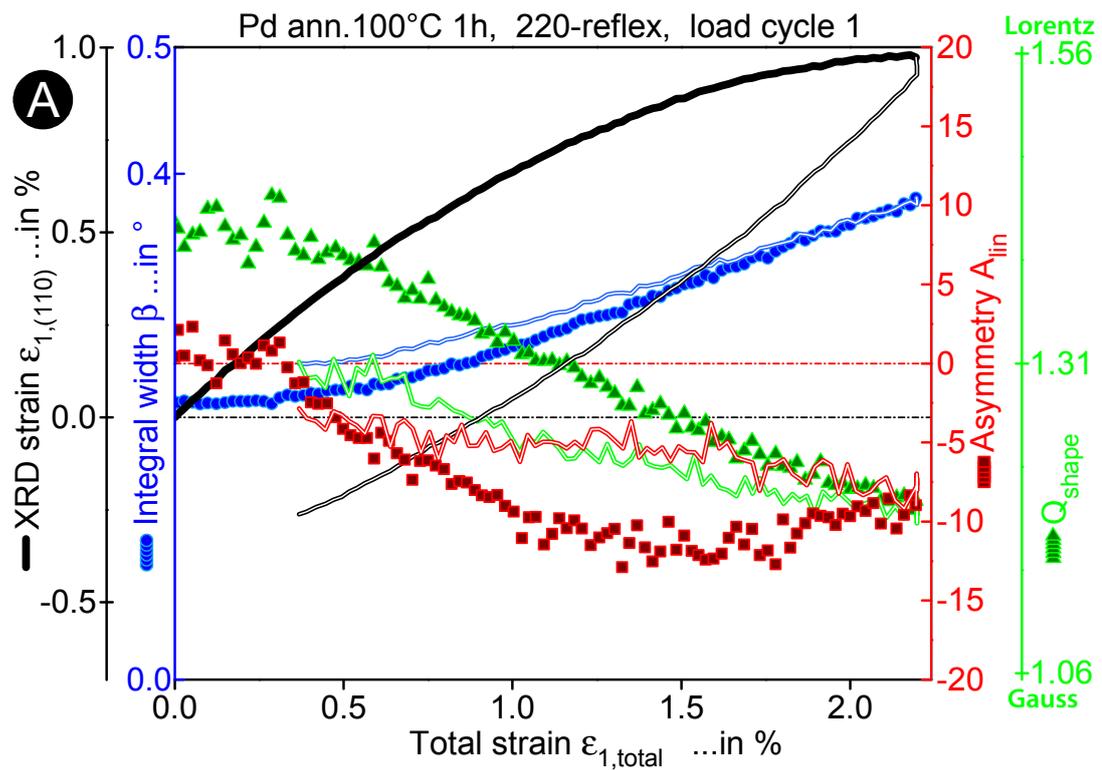


**Abb. 35** Der Deklinationswinkel  $\psi$  beschreibt eine Verkippung aus der Schicht-Normalen.  
**Schwarz:** Deklinationswinkel der Streuvektoren einiger Debye-Scherrer-Ringe in den vorliegenden Experimenten. **Diverse Farben:** Kristallite, die eine (111)-Kristallebenen-Normale entlang der Film-Normalen orientiert haben, weisen andere Kristallebenen-Normalen unter den hier eingezeichneten Deklinationswinkeln auf (die Azimutwinkel der einzelnen Kristallite werden nicht beachtet, weil die Fasertextur beliebige Azimutwinkel um die Kristallebenen-Normalen zulässt).

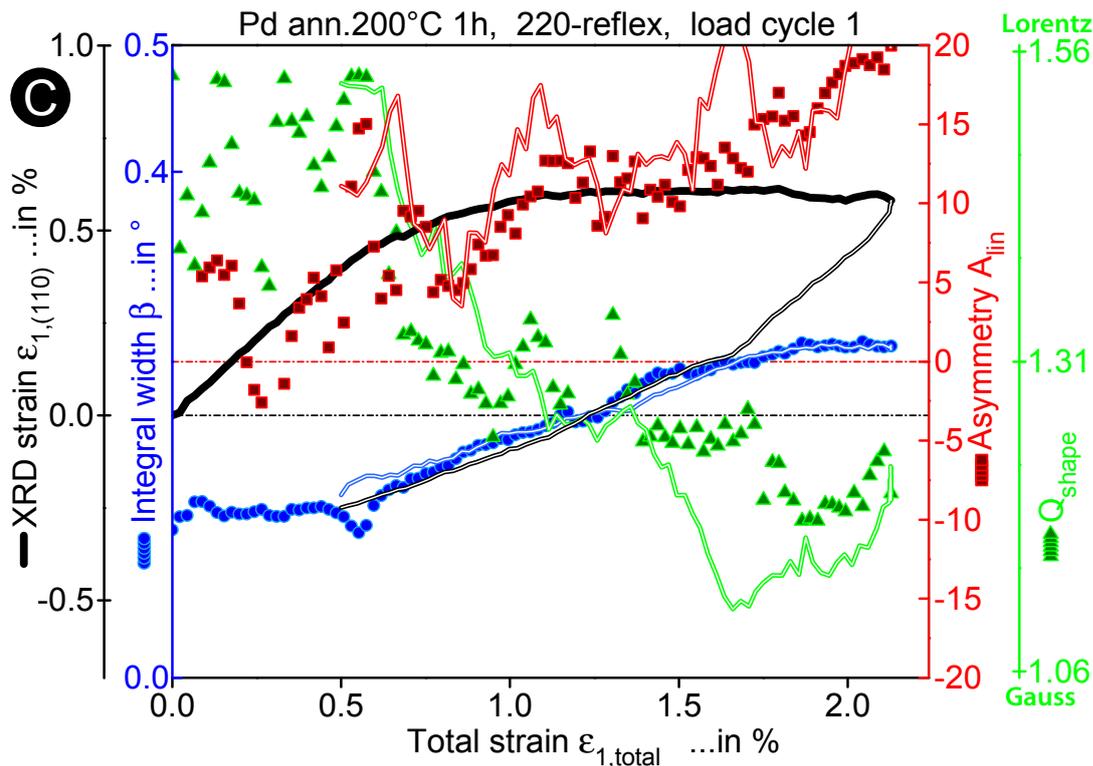
### 5.5.3 Reflexprofil-Verhalten nach Wärmebehandlung

An den wärmebehandelten Proben wurden die gleichen beiden Zugversuchs-Zyklen durchgeführt, wie sie in Abschnitt 5.2.1 für unbehandelte Proben beschrieben sind. Die Profilform-Evolution des ersten Lastzyklus ist in **Abb. 36** für Proben der Anlassstufen 1 bis 3 gezeigt. Zunächst wird die Anlassstufe 1 betrachtet. Das Material zeigt einen prinzipiell ähnlichen Verlauf der Profilparameter wie die unbehandelte Probe. Die Anlassstufe 1 erreicht bei vergleichbaren Totaldehnungen höhere elastische Dehnungswerte. Die Profildbreite startet von einem tieferen Niveau als beim unbehandelten Material, nimmt aber über der Totaldehnung schneller zu. Die Profildbreite ist während der Probenentlastung rückläufig, fällt jedoch nicht ganz bis auf den Anfangswert ab.

## 5.5 Wärmebehandeltes Material



Diagrammtitel siehe Folgeseite...

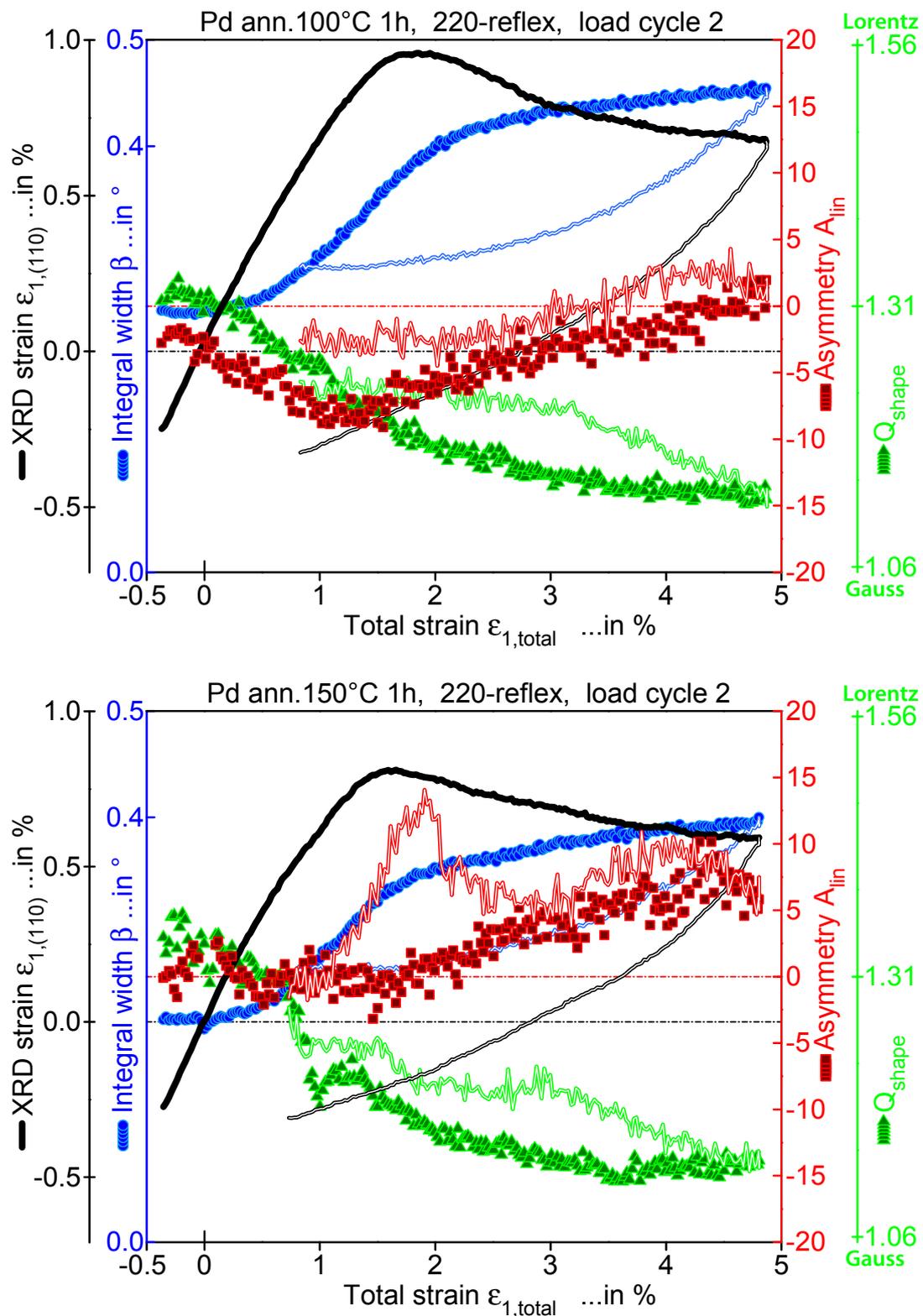


**Abb. 36** Profilparameter-Entwicklung (doppelseitige Pearson-VII-Funktion) von wärmebehandelten Pd-Schichten im Zugversuch. Die der Dehnung zugrundegelegte Profilposition ist der Mittelwert aus Scheitelpunktposition und Schwerpunkt.  
**A:** 100°C/1h. **B:** 150°C/1h. **C:** 200°C/1h.

Der Formparameter verhält sich etwa synchron zum Breitenparameter, was auch im unbehandelten Material der Fall war. Mit letzterem verglichen beginnt das Material der Anlassstufe 1 mit einem lorentzförmigeren Profil und entwickelt bis zum Belastungsende ein gaussförmigeres Profil. Ebenso wie die Profildbreite ist auch der Formparameter nach Entlastung nicht vollständig reversibel und verbleibt auf einem gaussförmigeren Niveau als zu Versuchsbeginn. Der Asymmetrieparameter läuft bei Belastung in eine Sättigung mit  $A_{in} = -12$ , das unbehandelte Material zeigte eine Asymmetriesättigung beim Wert  $A_{in} = -9$ .

Im Vergleich der Anlassstufen 1 bis 3 erkennt man, dass der Gitterdehnungsverlauf zu Versuchsbeginn um so später von der Hooke-Geraden abbiegt, je intensiver das Material wärmebehandelt wurde. Außerdem sinkt mit steigender Intensität der Wärmebehandlung die maximal erreichte elastische Dehnung. Je stärker die Wärmebehandlung, desto geringer ist die Profildbreite zu Versuchsbeginn, und desto lorentzförmiger ist das Profil. Die lineare Absenkung des Formparameters verläuft in der Anlassstufe 2 etwas schneller in Richtung Gaussform, als es in der Stufe 1 der Fall war. Die Verformung der wärmebehandelten Schichten wird im zweiten Dehnungszyklus durch Rissbildung gestört (siehe auch **Abb. 17**, S.93). Die Verläufe der Beugungsprofil-Parameter während des zweiten Lastzyklus sind in **Abb. 37** gezeigt.

## 5.5 Wärmebehandeltes Material

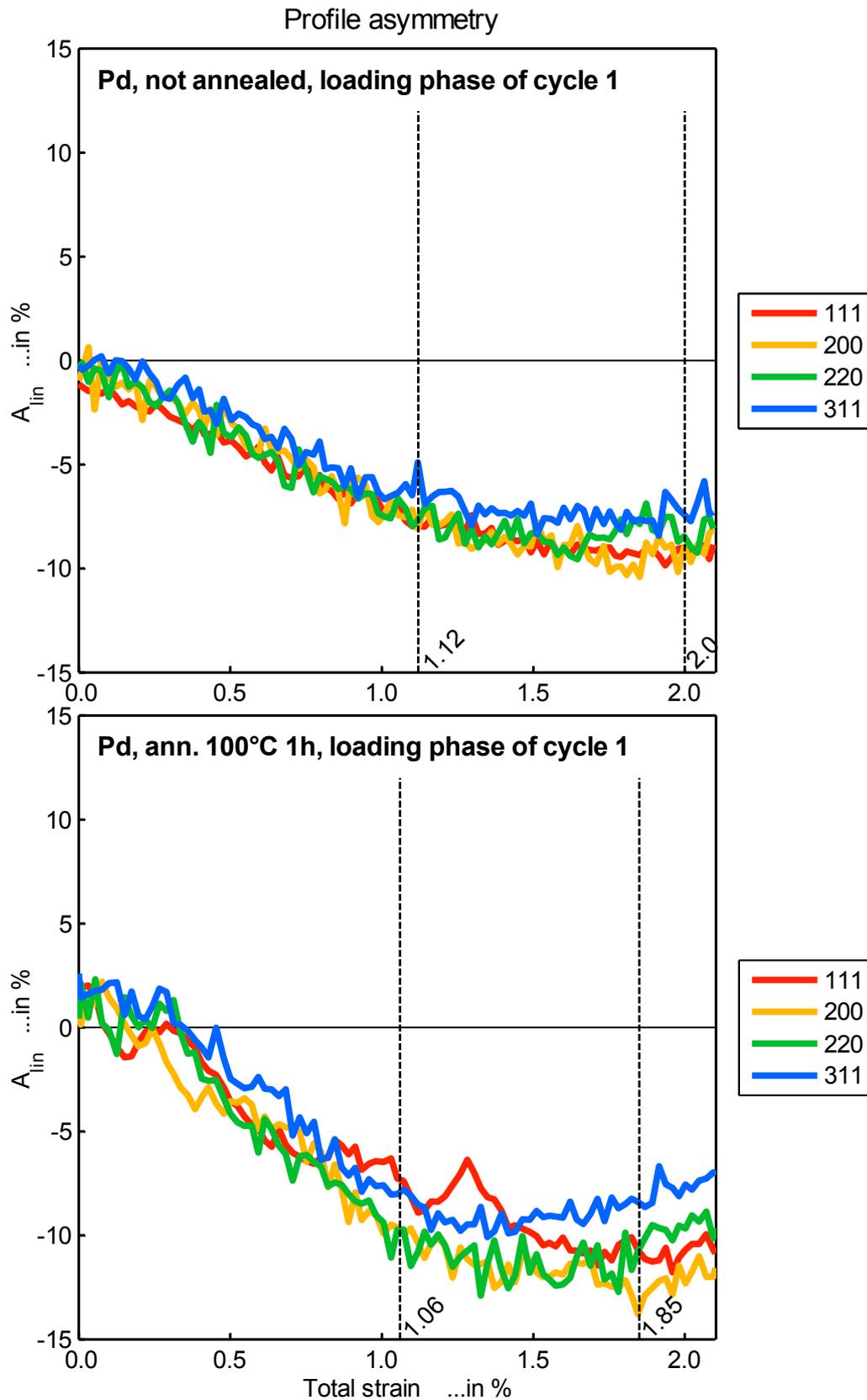


**Abb. 37** Profilparameter-Entwicklung (doppelseitige Pearson-VII-Funktion) von wärmebehandelten Pd-Schichten im zweiten an der jeweiligen Probe durchgeführten Zugversuch. **Oben:** 100°C/1h. **Unten:** 150°C/1h. In beiden Proben beginnt Rissbildung zwischen 1 und 2% Nenn-Totaldehnung. Mangels plastischer Verformung auf dem Hinweg erreichen die Schichten nach Entlastung nahezu keine Gitterstauchung gegenüber dem Versuchsbeginn.

Im Folgenden werden Asymmetrie-Änderungen mehrerer Reflexe während des Zugversuchs betrachtet, und dabei das wie-hergestellte Material mit der Anlassstufe 1 verglichen. Nicht gezeigt sind die Reflexe 222 und 422, weil sie von der texturzugehörigen Kornfraktion beeinflusst werden.

Der Asymmetrieparameter reagiert empfindlich auf das Messrauschen im abgetasteten Intensitätsprofil. Die Reflexe 400, 420 und 331 werden aufgrund des zu großen Rauschens ihrer Asymmetriewerte ausgespart. Nicht betrachtet wird ferner der kombinierte 511/333-Reflex, der grundlegend andere röntgenographische Eigenschaften hat als die übrigen Reflexe, wie auch in Abschnitt 5.4.1 erläutert. Die Ausbildung einer asymmetrischen Profilform beruht beim 511/333-Reflex auf unterschiedlich weiter Verschiebung der beiden Subprofile 511 und 333 während der elastischen Gitterdehnung. Die Relativverschiebung beider Subprofile erzeugt dabei eine Asymmetrie, weil die beiden Subprofile im Allgemeinen unterschiedlich hoch und/oder breit sind. Die Asymmetrie des 511/333-Reflexes reagiert zwar auf unterschiedliche Dehnungsstärken der (111)- und (511)-Kristallebenen, und ist daher prinzipiell ein Indikator für Änderungen des Kornkopplungscharakters, allerdings ist eine Analyse schwierig, denn es ist nicht bekannt, wie sich die Breitenverhältnisse der beiden Subprofile im Zugversuch verhalten. Zur Untersuchung des Gefügeverhaltens anhand der Beugungsprofil-Asymmetrie verbleiben somit die Reflexe 111, 200, 220 und 311. Die Asymmetrieverläufe dieser Reflexe bei den Anlassstufen 0 und 1 zeigt **Abb. 38**. Die Anlassstufen 2 und 3 werden nicht betrachtet, da in diesen Proben zu wenig Körner in Reflexionsbedingung sind, und der statistische Glättungseffekt der Pulverbeugung zu gering ist. Bei zu kleinem beugenden Kristallitensemble können Profilformvariationen allein aufgrund der schlechten Beugungsstatistik entstehen. Die in **Abb. 38** gezeigten Asymmetrieverläufe der Reflexe 111, 200, 220 und 311 verhalten sich bis knapp 2% Probendehnung untereinander ähnlich. Nachfolgend werden die beiden Materialien miteinander verglichen. Das unbehandelte Material zeigt einen anfangs nahezu linearen Asymmetrieanstieg. Ab 1.12% Totaldehnung verflacht der Asymmetriezuwachs deutlich, bis er nach Überschreiten einer Totaldehnung von 1.85% rückläufig ist. Das Material der Anlassstufe 1 zeigt anfangs ebenfalls einen fast linearen Asymmetriezuwachs, der einen etwas steileren linearen Zuwachs aufweist, aber etwas früher (bei etwa 1.06% Totaldehnung) und schlagartiger zu verflachen beginnt verglichen mit dem unbehandelten Material. Die Rückläufigkeit beginnt ebenfalls früher, etwa bei 1.85%. Die Reflexe erreichen in wärmebehandeltem Material einen Asymmetriewert von  $A_{\text{lin}} \approx -10\%$  bis  $-13\%$ , signifikant größer als in unbehandeltem Material, mit Werten von  $A_{\text{lin}} \approx -7\%$  bis  $-10\%$ . Unterschiede zwischen den Reflexen des wie-hergestellten Materials entwickeln sich erst während des Asymmetrierückgangs oberhalb 2% Totaldehnung im zweiten Dehnungszyklus (**Abb. 26**, S. 110). Das wärmebehandelte Material entwickelt jenseits von 2% Totaldehnung im zweiten Dehnungszyklus Risse. Die Wärmebehandlung verändert das Verhalten der Profil-Asymmetrie unter Zuglast offenbar dahingehend, das sich das Material länger elastisch verhält und dann spröde reißt. Der vermutete Mechanismus ist in Abschnitt 6.4 auf Seite 157 diskutiert.

## 5.5 Wärmebehandeltes Material



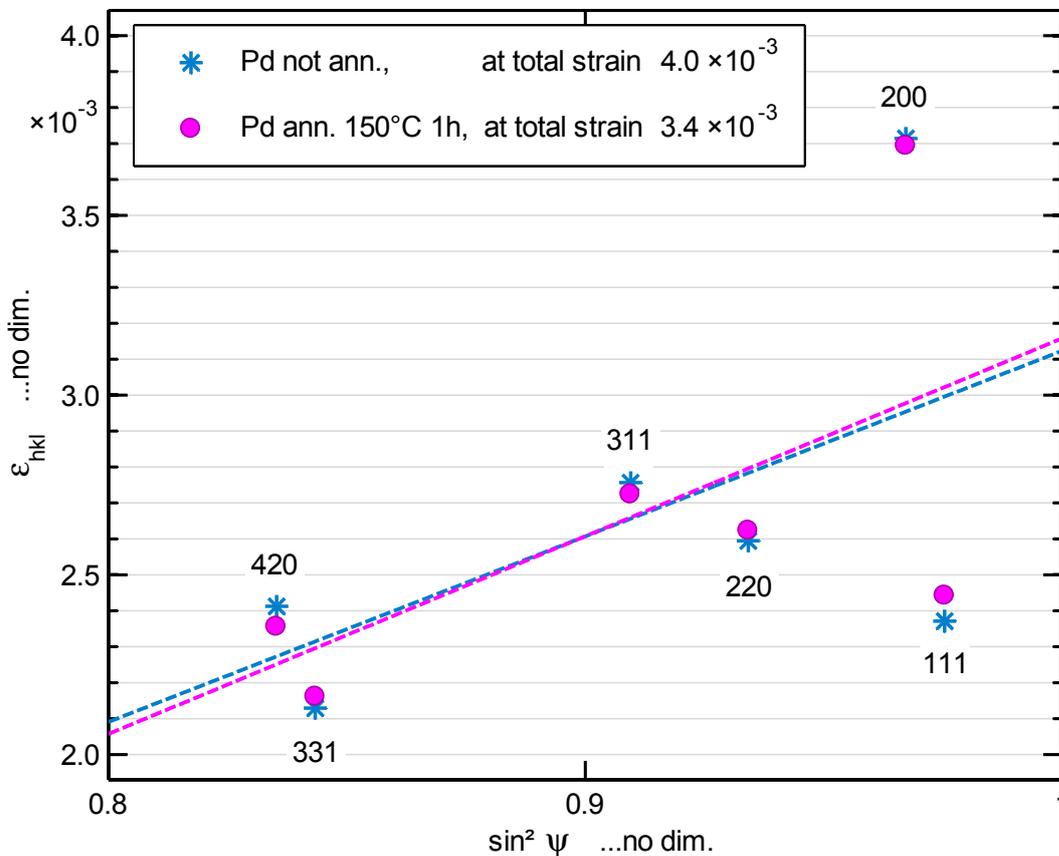
**Abb. 38** Linearer Asymmetrieparameter der Reflexe 111, 200, 220, 311, dargestellt über der totalen Probendehnung.

**Oben:** Pd, wie-hergestellt. **Unten:** Pd, Anlassstufe 1.

Die gepunkteten Linien markieren jeweils eine beginnende Änderung des Asymmetrieverhaltens (siehe Text).

### 5.5.4 Gitterdehnungen nach Wärmebehandlung

Der Gefügestand bedingt, wie sich eine elastische Deformation auf die Kristallite verteilt. Eine vollständig homogene Spannungsverteilung im Gefüge wird dann ermöglicht, wenn sich die Kristallite mit größerer Spannungs-Nachgiebigkeit entsprechend weiter dehnen können. Das Auffächern der Dehnungswerte verschiedener Reflexe verhält sich in frisch hergestellten Pd-Schichten geringfügig anders als in wärmebehandeltem Material. Die Variation der Gitterdehnungen wird für die Anlassstufen 0 und 2 verglichen. **Abb. 39** zeigt ein  $\sin^2\psi$ -Diagramm mit den Dehnungsmesswerten der Reflexgruppe 111;200;220;311;331;420 beider Proben. Die Dehnungen der Kristallrichtungen variieren bei vergleichbarer Totaldehnung in der Anlassstufe 0 minimal stärker als in der Anlassstufe 2.

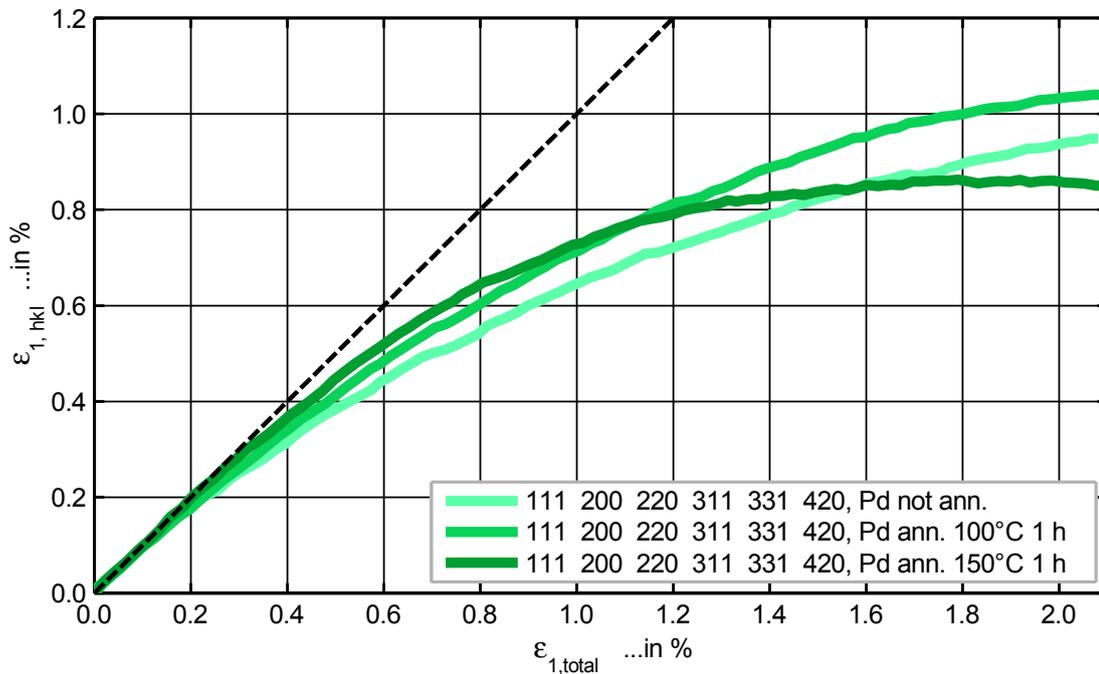


**Abb. 39**  $\sin^2\psi$ -Diagramm für wie-hergestelltes Pd (bei 0.40% Totaldehnung) verglichen mit Pd der Anlassstufe 2 (bei 0.34% Totaldehnung). Das wärmebehandelte Material zeigt eine geringfügig schmälere Auffächerung der kristallrichtungsspezifischen Gitterdehnungen um den Mittelwert als das unbehandelte Material.

Die mit dem  $\sin^2\psi$ -Diagramm bestimmte Gitterdehnung in Probenlängsrichtung ist für die Anlassstufen 0, 1 und 2 in **Abb. 40** dargestellt. Bei dem wie-hergestellten Material der Anlassstufe 0 biegt die Gitterdehnungskurve früher von der Hooke'schen Geraden ab, wohingegen die Kurven der wärmebehandelten Proben anfangs länger linear verlaufen. Das Zurückfallen der Gitterdehnung der Anlassstufe 2 ab etwa 1.2%

## 5.5 Wärmebehandeltes Material

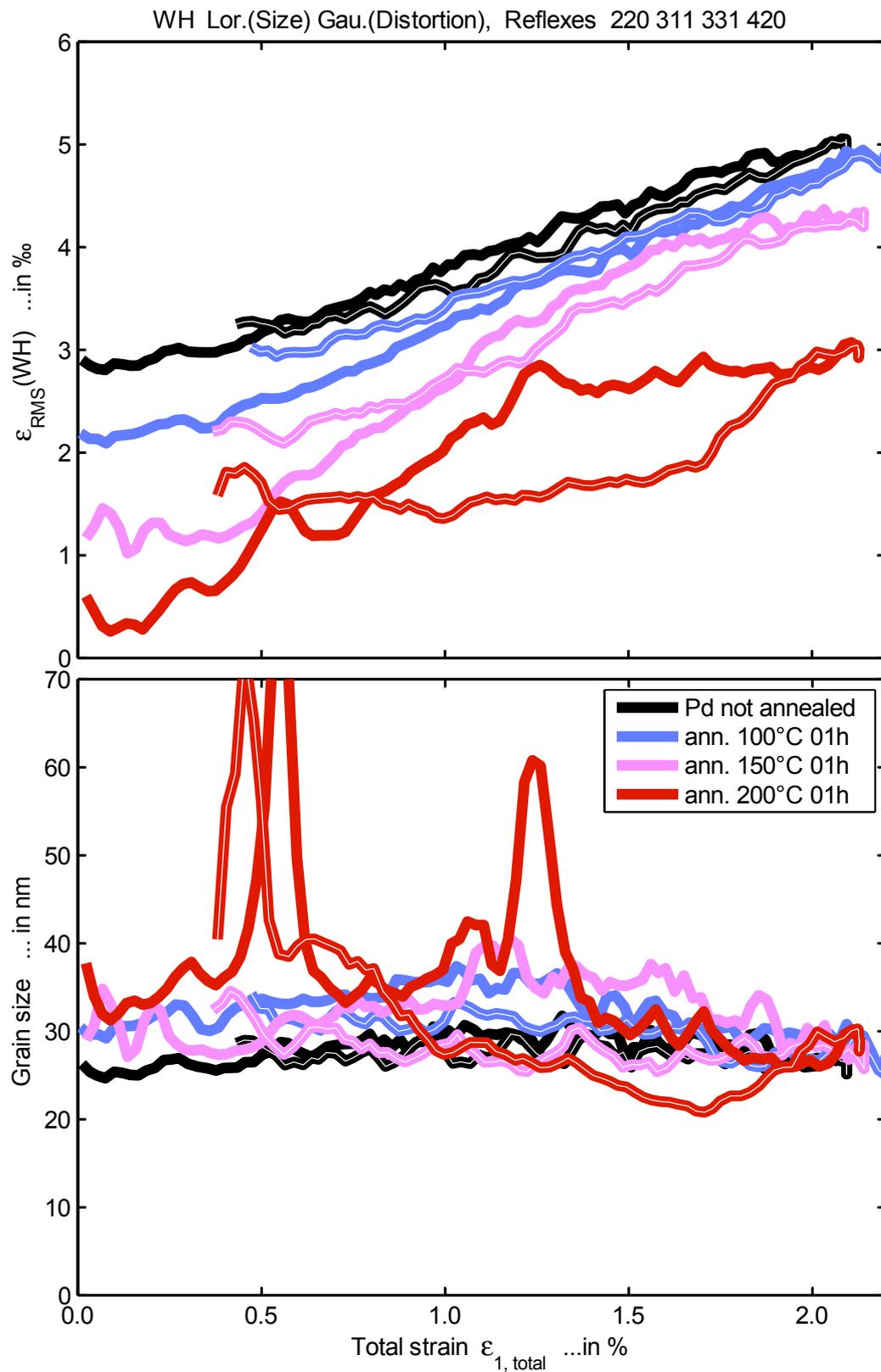
Totaldehnung geht vermutlich auf die abgesenkte Fließgrenze dieses Materials zurück. In dieser Probe spielt ab etwa 1.2% Totaldehnung jedoch auch Rissbildung eine Rolle.



**Abb. 40** Röntgenographische Dehnung in Probenlängsrichtung, gemessen an der Reflexgruppe 111;200;220;311;331;420, aufgetragen über der totalen Probenlängsdehnung. Die schwarz gestrichelte Gerade markiert Übereinstimmung der Gitterdehnung mit der äußeren Probendehnung. **Hellgrün:** Pd, wie-hergestellt. **Mittelgrün:** Pd, Anl.stufe 1. **Dunkelgrün:** Pd, Anl.stufe 2

### 5.5.5 Ergebnisse der Williamson-Hall- und Warren-Averbach-Analyse

Die WH- sowie die WA-Methode setzen voraus, dass die verwendeten Reflexe verschiedener Streuvektorbeträge  $|\mathcal{S}|$  allesamt aus denselben Körnern entstammen (durch Bragg-Brentano-Geometrie zu realisieren), oder aus statistisch gleichwertigen Körnern. Bei den vorliegenden Experimenten wird diese Bedingung in den Reflexkombinationen 111;222 und 220;422 nicht erfüllt, denn die Reflexe 222 sowie 422 stammen hauptsächlich aus Körnern mit abnormalem Wachstum, wohingegen die Reflexe 111 und 220 hauptsächlich aus den übrigen Körnern stammen. Für die WH- und die WA-Analyse der nach Wärmebehandlung stärker texturierten Proben kommen noch die Reflexpaare 200;400 und 311;420 in Frage, sowie das Ensemble 220;311;331;420, weil bei letzterem die elastischen Nachgiebigkeiten etwa symmetrisch um ihren Mittelwert streuen. Die in Gl.(3.48) beschriebene Williamson-Hall-Methode wurde auf das Reflexensemble 220;311;331;420 der Anl. Stufen 0 bis 3 angewendet. Die so bestimmten Mikroverzerrungsverläufe und Korngrößenwerte über der totalen Probendehnung zeigt **Abb. 41**. Die stark verrauschten Korngrößenverläufe sind ein Resultat der schlechteren Messgenauigkeit der schmalen Beugungsprofile.

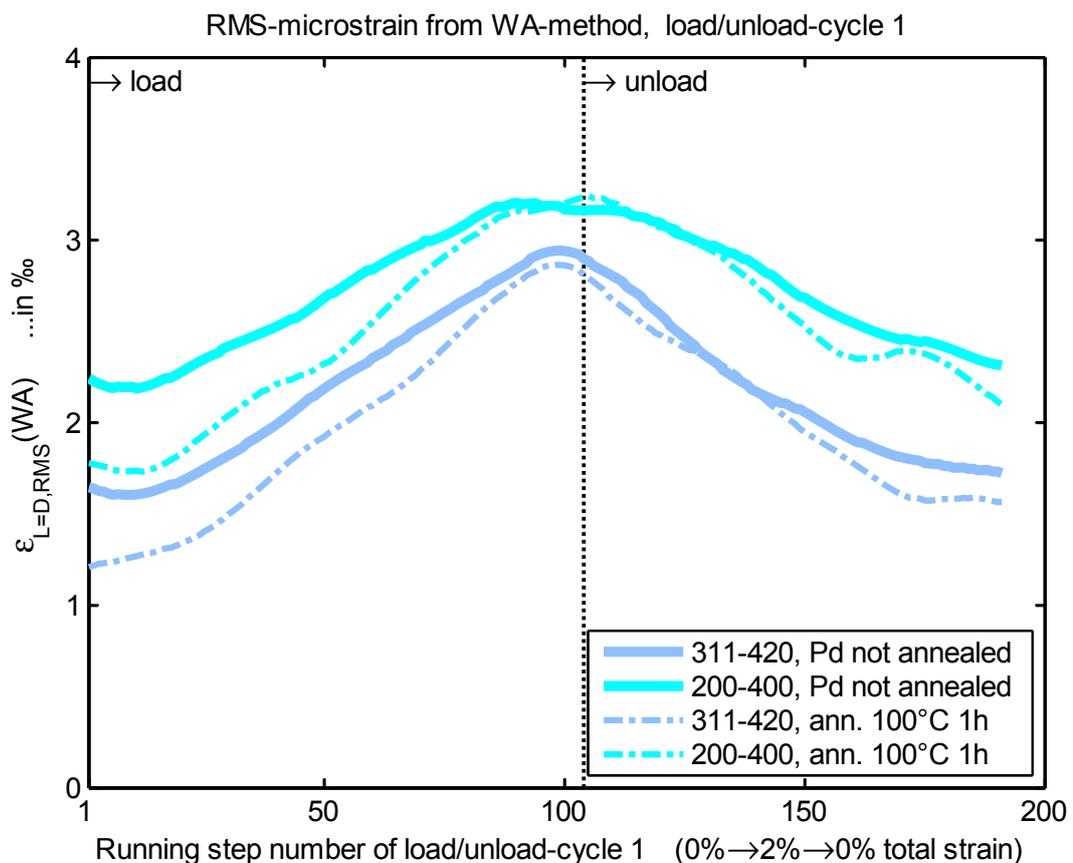


**Abb. 41** Mikroverzerrung und Korngröße gemäß der WH-Methode, siehe Gl.(3.48), ermittelt aus den Integralbreiten der Reflexgruppe 220;311;331;420, dargestellt über der Probendehnung. Unterschiedlich wärmebehandelte Pd-Schichten.

### 5.5 Wärmebehandeltes Material

Texturierung steigert die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Kristallebenen-Normale entlang bestimmter Probenrichtungen anzutreffen, was gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit senkt, diese Kristallebenen-Normale entlang der nicht texturbetroffenen Probenrichtungen vorzufinden. Das abnormale Kornwachstum macht die Reflexprofile aus den gewachsenen Körnern zerklüftet, denn die betroffenen Reflexprofile stammen nur noch aus sehr wenigen Körnern und erfahren deshalb keine ausreichende statistische Glättung. Auch die übrigen Reflexprofile sind durch Mikroverzerrungsabbau und ein gewisses Kornwachstum verschmälert, was ihre Messgenauigkeit deutlich verschlechtert. Wegen der genannten Einbuße an Profilglattheit Proben ist die WA-Analyse nur bis zur Anlassstufe 1 verlässlich durchführbar, aber in den Anlassstufen 2 und 3 mit größerer Unsicherheit behaftet.

Die Warren-Averbach-Methode wurde für die Anlassstufen 0 und 1 angewendet. Die anhand der Reflexpaare 200;400 sowie 311;420 ermittelten Mikroverzerrungswerte sind in **Abb. 42** dargestellt. Das Material der Anlassstufe 1 legt während der Verformung schneller an Mikroverzerrung zu, bis diese bei etwa 2% Totaldehnung die Mikroverzerrungswerte des unbehandelten Materials eingeholt haben. Nach Entlastung geht die Mikroverzerrung des unbehandelten Materials nicht wieder auf ihren Anfangswert zurück.



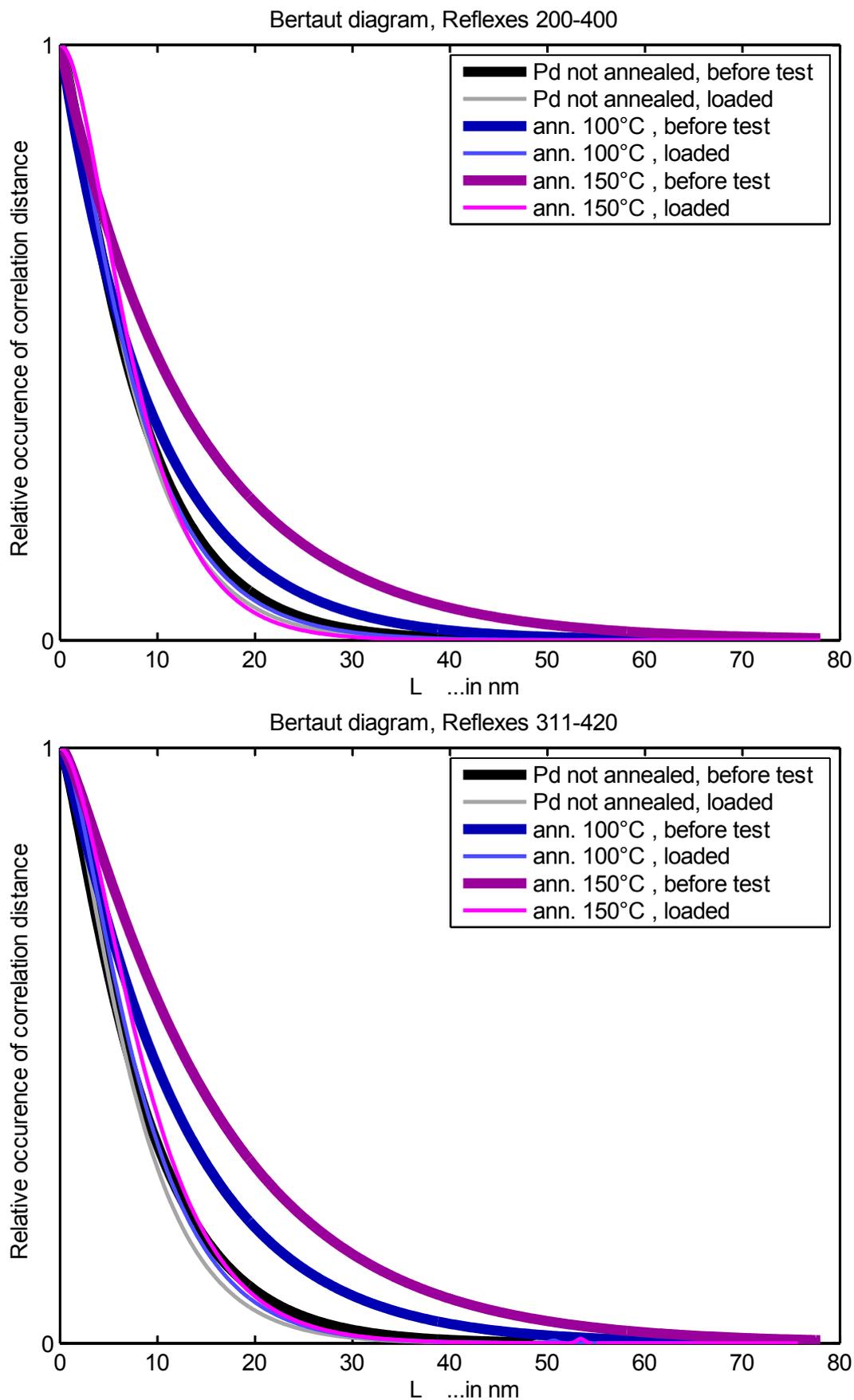
**Abb. 42** Mikroverzerrungsparameter  $\varepsilon_{\text{RMS}}(L \equiv D)$  der WA-Methode, aufgetragen über den Zugversuchsschritten des ersten Testzyklus, ermittelt an den Reflexpaaren 200;400 bzw. 311;420, für wie-hergestelltes Pd und für die Anlassstufe 1.

Die beiden im Rahmen der WA-Methode gewonnenen Diagramme sind in **Abb. 43** und **Abb. 44** dargestellt, nämlich das Bertaut-Diagramm, welches die Häufigkeit aller Korrelationslängen  $L$  zeigt, und das Diagramm der Mikroverzerrungsparameter über den Korrelationslängen  $L$ . Sowohl im Bertaut-Diagramm als auch im  $\varepsilon_{L,RMS}$ -Diagramm zeigen sich Unterschiede der unterschiedlich wärmebehandelten Proben. Die verschiedenen Anlassstufen zeigen bei hoher Zuglast jedoch ähnliche Kurvenverläufe im Bertaut-Diagramm sowie im Mikroverzerrungs-Diagramm. Dieser Befund ist für beide Reflexpaare 200;400 und 311;420 festzustellen. Die Kurve der Mikroverzerrungsparameter über den Korrelationslängen in **Abb. 44** wird durch Wärmebehandlung des Probenmaterials recht gleichmäßig abgesenkt, wohingegen mechanische Belastung eine besonders starke Anhebung der Mikroverzerrungsparameter bei kleinen Korrelationslängen  $L$  bewirkt. Aus diesem Diagramm können die mikroskopischen Gitterdehnungen nicht örtlich rekonstruiert werden. Für grobkristalline Gefüge, die Versetzungsnetzwerke enthalten, wird in der Literatur bisweilen versucht, einen Zusammenhang zwischen dem asymptotischen Abfall der Mikroverzerrungsparameter und dem Charakter der Versetzungsnetzwerke herzustellen: Die zu kurzen Korrelationslängen gehörigen Mikroverzerrungsparameter die zu gehören, seien größer, weil in kurzen Bereichen nahe der Versetzungen starke Verzerrungen herrschen, wohingegen sich bei größeren betrachteten Korrelationslängen die stochastisch überlagerten Verzerrungsfelder vieler Versetzungen gegenseitig abschirmen und ausmitteln würden (Wagner, 1966 S. 249) (Mikkola, 1966 S. 290). Für die vorliegenden Proben ist dieses Argument weniger relevant, da in den Körnern keine Versetzungsnetzwerke enthalten sind.

Gewisse Rückschlüsse auf die Mikroverzerrungs-Topologie sind theoretisch möglich, wenn man eine Nichtlinearität auswertet, die in der Abhängigkeit der Profilverbreiterung von der Streuvektorlänge enthalten sein kann (van Berkum, 1996) (Leineweber, 2010). Leineweber gibt in seiner Veröffentlichung jedoch keine entsprechende Prozedur an, welche auf die vorliegenden Daten anwendbar wäre.

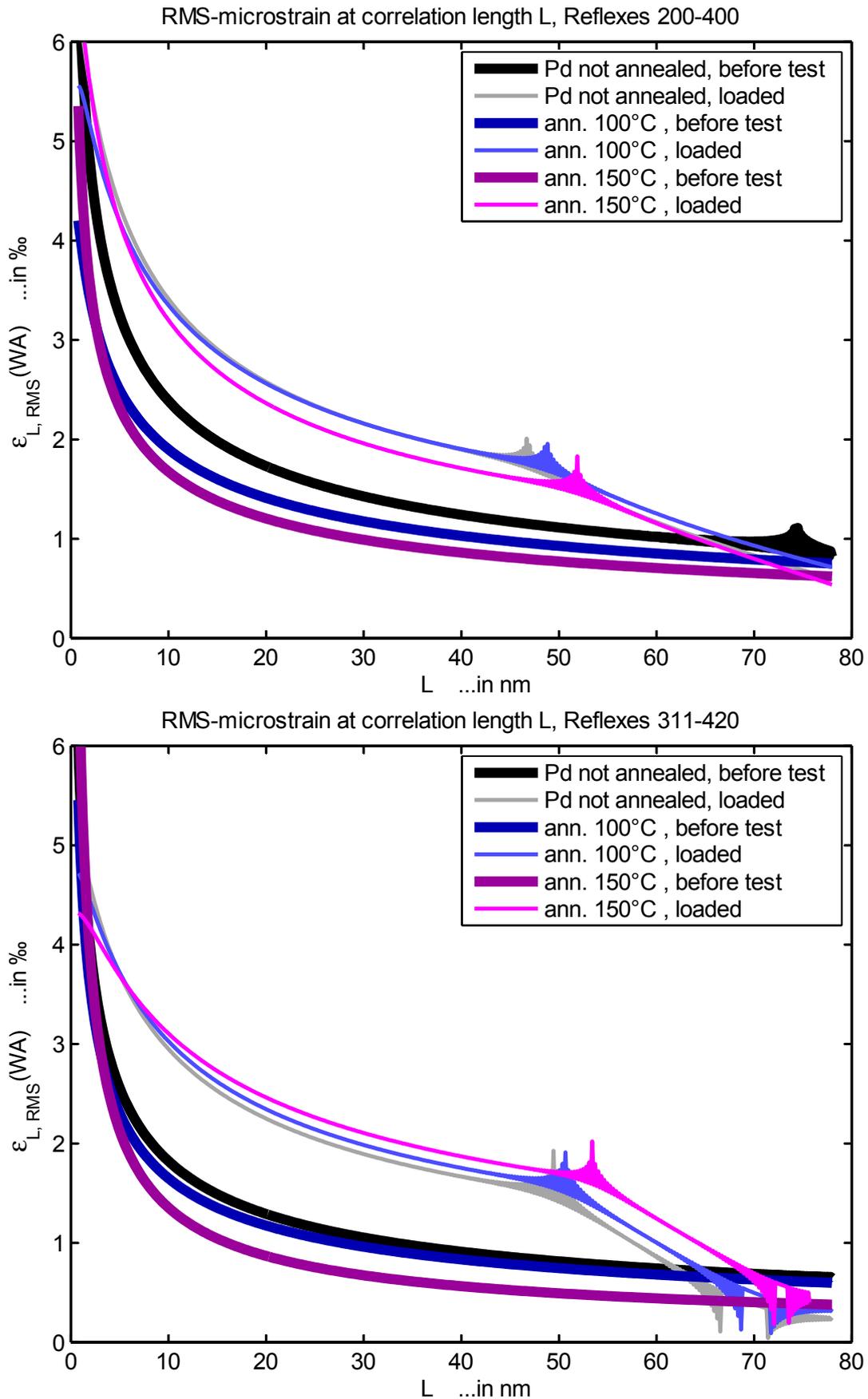
An den Knickstellen der  $\varepsilon_{L,RMS}$ -Verläufe in **Abb. 44** bestehen lokale Schwingungen des Kurvenverlaufs. Es handelt sich um numerische Artefakte aus der Fouriertransformation diskret abgetasteter Profilformen. Auffällig an den  $\varepsilon_{L,RMS}$ -Verläufen der belasteten Proben ist die Tatsache, dass bis zu Korrelationslängen von etwa 50 nm relativ große Werte  $\varepsilon_{L,RMS}$  auftreten, aber die  $\varepsilon_{L,RMS}$  bei größeren Korrelationslängen schnell abfallen. Dies wäre u.a. kompatibel mit einer Mikroverzerrung, die aus Gitterweitenvariation von Korn zu Korn oder zwischen längeren Bereichen innerhalb der Körner bestehen.

## 5.5 Wärmebehandeltes Material



**Abb. 43** Auftretenshäufigkeit der Korrelationslängen  $L$  (Bertaut-Diagramm) für unterschiedlich wärmebehandelte Pd-Schichten in lastfreiem bzw. gedehntem Zustand.

**Oben:** Reflexpaar 200;400. **Unten:** Reflexpaar 311;420.

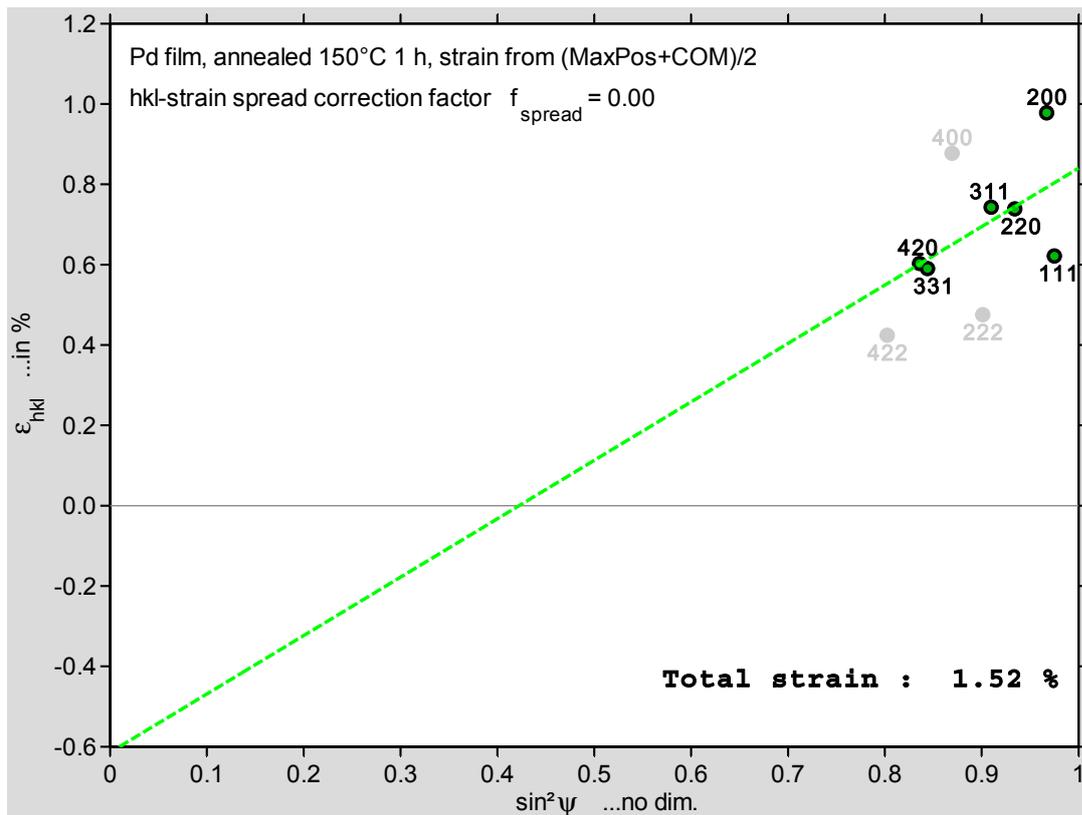


**Abb. 44** Quadratisch gemittelte Mikroverzerrung bei verschiedenen Korrelationslängen  $L$ , für unterschiedlich wärmebehandelte Pd-Schichten in lastfreiem bzw. gedehntem Zustand. **Oben:** Reflexpaar 200;400. **Unten:** Reflexpaar 311;420.

### 5.5.6 Verhalten der stärker gewachsenen Kornfraktion

In den vorliegenden Proben erfolgt unter Wärmebehandlung abnormales Kornwachstum, und die Beugungsintensitäten zeigen die Entwicklung einer (111)-Fasertextur. Für ein Gefüge, bestehend aus einer Fraktion abnormal gewachsener Körner und einem untexturierten Rest von Kristalliten, lässt sich durch entsprechende Orientierung des Streuvektors zur Probe ein Röntgenprofil wahlweise aus jeder der beiden Gefügefractionen aufzeichnen. Will man einen Reflex an den zur Texturfraktion gehörigen Kristalliten aufzeichnen, muss der entsprechende Streuvektor entlang einer speziellen Probenrichtung ausgerichtet werden, in welcher die zugehörigen Kristallebenen durch die Texturiertheit angehäuft ist. Speziell in der vorliegenden Messgeometrie sind die Streuvektoren so orientiert, dass der 222-sowie der 422-Reflex hauptsächlich an Körnern entstehen, die eine ihrer (111)-Kristallebenen-Normalen entlang der Schicht-Normalen orientiert haben, also an Körnern, die zur (111)-Fasertextur gehören. Bei Verstärkung des Texturierungsgrades nehmen daher diese beiden Reflexe deutlich an Intensität zu, wohingegen die übrigen an Intensität verlieren (vergleiche **Abb. 34**, S. 124). Die Reflexe 222 und 422 repräsentieren in der vorliegenden Messgeometrie hauptsächlich Korngröße und Mikroverzerrung der texturzugehörigen Körner, siehe Abschnitt 5.5.2. Die mechanischen Eigenschaften der an der Textur beteiligten Körner unterscheiden sich von denen der übrigen Körner. Daher weichen die Dehnungen des 222- und 422-Reflexes um so stärker von der Ausgleichsgeraden der übrigen Reflexe ab, je stärker die Texturierung ist. Die an den Reflexen 222 und 422 gemessenen Gitterdehnungen bleiben bereits ab etwa 0.3% Totaldehnung hinter den Gitterdehnungen der übrigen Reflexe zurück und liegen bei dem in **Abb. 45** gezeigten Totaldehnungszustand von 1.52% sehr deutlich unterhalb der durchschnittlichen Dehnung aller übrigen Reflexe.

Für eine WH-Analyse werden mindestens zwei Reflexe benötigt. Die WH-Separation kann mit nur einem einzigen Reflex durchgeführt werden, wenn die Korngröße konstant und bekannt ist (das entspricht der Fixierung eines Parameters der WH-Geraden auf einen bestimmten Wert). Die Fixierung eines Geradenparameters ist erforderlich, wenn nur ein einziger nutzbarer Reflex vorliegt. Der zur Fixierung des Parameters benötigte Wert kann beispielsweise im lastfreien Zustand mittels der regulären WH-Methode aus allen Reflexen gewonnen werden. Das trifft für die wärmebehandelten Pd-Schichten zu, bei denen die Reflexe 222 und 422 aus stärker gewachsenen Körnern stammen. Diese beiden Reflexe können nicht gemeinsam mit den übrigen Reflexen zum Anpassen einer WH-Geraden verwendet werden, weil die mechanischen Eigenschaften der reflexerzeugenden Kornfraktionen unterschiedlich sind. Da sich die Elastizitätswerte der Kristallebenen-Normalen (111) und (211) stark unterscheiden, sind die Reflexe 222 und 422 nicht miteinander für die WH-Analyse kombinierbar. Für die vorliegenden Versuche zeigt der Korngrößenparameter im Rahmen der Messgenauigkeit, dass von keinem deutlichen Kornwachstum während des Zugversuchs auszugehen ist, daher ist die Fixierung des Korngrößenparameters der WH-Methode zulässig.



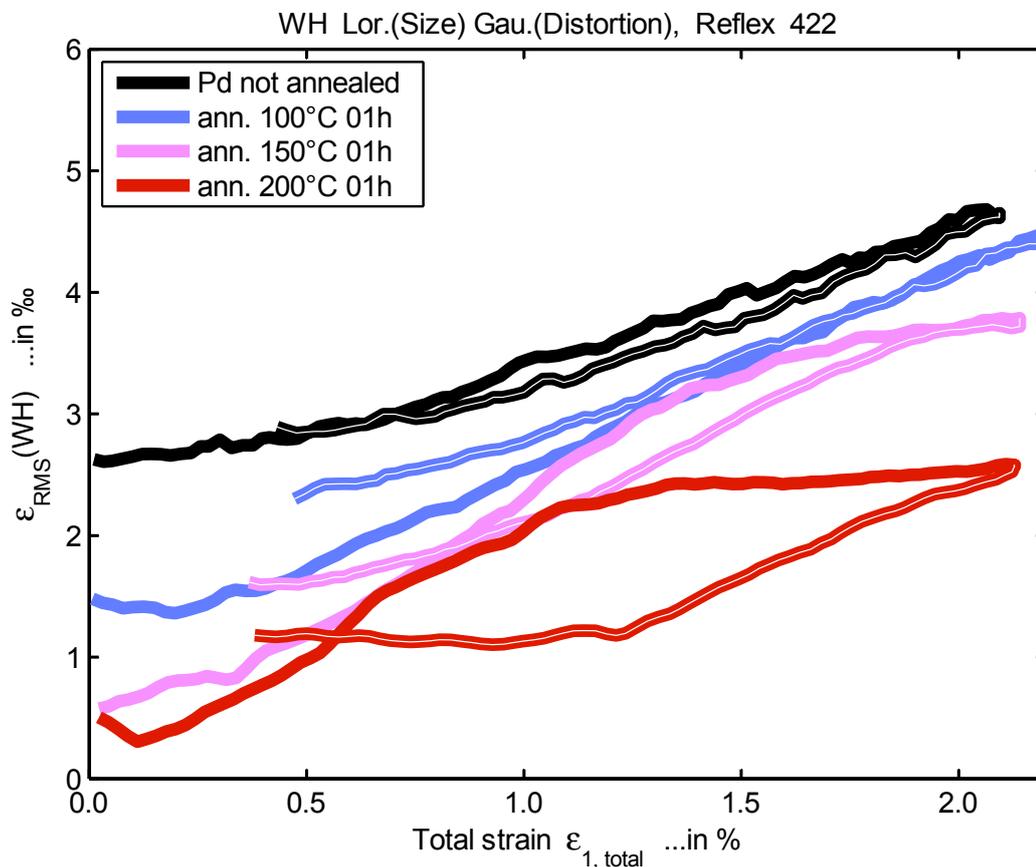
**Abb. 45**  $\sin^2\psi$ -Diagramm der röntgenographischen Dehnungen, bei 1.52% totaler Zugdehnung, gemessen an einer 150°C/1h wärmebehandelten Pd-Schicht. **Grün gestrichelte Linie:** Ausgleichsgerade, angepasst an die Dehnungswerte der Reflexe 111;200;220;311;331;420. Maß der Reflexposition ist der Mittelwert aus Scheitelpunktposition und Reflexschwerpunkt. Verglichen mit der wie-hergestellten Schicht in Abb. 13, S.86, zeigt sich ein Zurückfallen der 222- und 422-Dehnungen, weil die diese Reflexe erzeugenden Körner stärker gewachsen sind und früher plastifizieren.

Die Williamson-Hall Methode wurde mit einem fixierten Geradenparameter ( $\hat{=}$  fixiertem Korngrößenwert) auf den 422-Reflex angewendet. Der benötigte Wert der Korngröße wurde aus der WH-Methode mit freigelassener Geradensteigung zu Beginn des Zugversuchs gewonnen, gespeist mit den Breiten der Reflexgruppe 111;200;220;311;331;420. Die Übernahme der Geradensteigung aus allen Kristallebenen für die Geradensteigung bestimmter Kristallebenen provoziert einen gewissen Fehler. **Abb. 46** zeigt für die Anlasstufen 0 bis 3 die aus dem 422-Reflex ermittelten Mikroverzerrungs-Verläufe des ersten Lastzyklus.

Aus stärkerer Wärmebehandlung resultiert verminderte Mikroverzerrung, wobei die Anlasstufe 1 noch etwa die Hälfte der ursprünglichen Mikroverzerrung aufweist. Die Mikroverzerrungswerte der vier Proben unterscheiden sich zu Versuchsbeginn deutlich. Wird die Totaldehnung über 0.3% hinaus gesteigert, nimmt zunächst bei allen Wärmebehandlungsstufen die Mikroverzerrung zu. Intensiver wärmebehandelte Proben starten mit einem niedrigeren Mikroverzerrungswert, haben jedoch einen steileren Anstieg. In dem bis 2% Totaldehnung geführten Zugversuch zeigen die

### 5.5 Wärmebehandeltes Material

Anlassstufen 0 und 1 nach Überschreiten von einem Prozent Totaldehnung einen nahezu linearen Mikroverzerrungszuwachs über der Totaldehnung. Bedingt durch seine größere Steilheit holt der Mikroverzerrungswert der Anlassstufe 1 den der unbehandelten Probe fast ein, jedoch endet die Zugbelastung noch bevor sich die Kurven schneiden. Die bei den Anlassstufen 2 und 3 zunächst besonders steil zunehmenden Mikroverzerrungswerte steigen jeweils ab einem gewissen Totaldehnungswert nicht weiter linear mit der Totaldehnung an, sondern verflachen, und zwar bei der Anlassstufe 2 ab etwa 1.3% Totaldehnung und bei der Anlassstufe 3 ab etwa 0.8% Totaldehnung. Der in der Anlassstufe 2 bei 2% Totaldehnung bereits im Plateau befindliche Mikroverzerrungswert liegt ca. 20% unterhalb des Mikroverzerrungswertes, der in unbehandeltem Material bei denselben 2% Totaldehnung herrscht und dort noch weiter ansteigt. Der vom Material der Anlassstufe 3 erreichte Plateauwert liegt etwa 50% unterhalb desselben Referenzwertes.

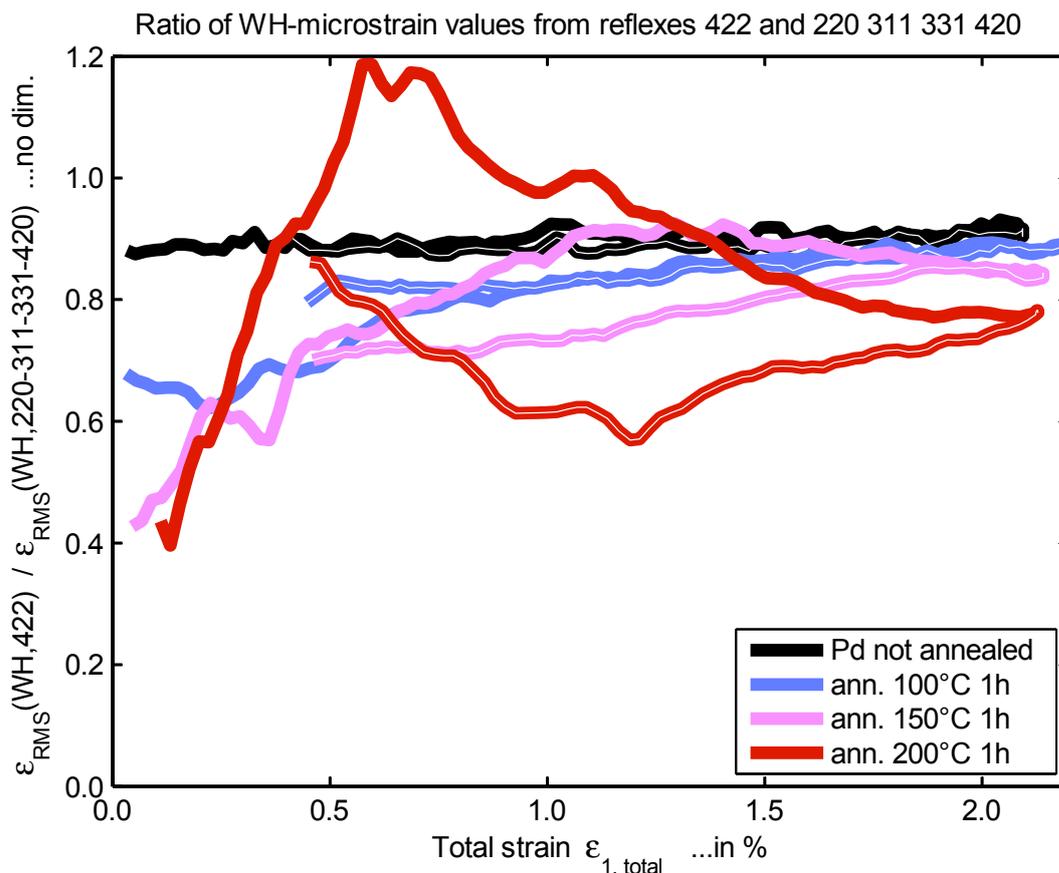


**Abb. 46** *Unterschiedlich wärmebehandelte Pd-Schichten: Mikroverzerrung aus der Integralbreite des 422-Reflexes, ermittelt durch die WH-Methode mit fixiertem Korngrößenparameter (siehe Text), dargestellt über der Totaldehnung.*

Die Mikroverzerrung der texturzugehörigen Kornfraktion soll mit der des Restgefüges verglichen werden. Die am 422-Reflex gemessene Mikroverzerrung wird auf die am Reflexensemble 220;311;331;420 gemessene Mikroverzerrung bezogen. Die Entwicklung der normierten (211)-Mikroverzerrung unter fortschreitender Zuglast

zeigt **Abb. 47**. Der Quotient ist anfangs stark verrauscht, aufgrund der in den beiden stärksten Wärmebehandlungsstufen kleinen Absolutwerte der Mikroverzerrung. Der Quotient stabilisiert sich mit zunehmender Mikroverzerrungsintensität bei fortschreitender Belastung. In wärmebehandeltem Material steigt die elastische Mikroverzerrung der abnormal gewachsenen Körner (**Abb. 41**, S. 134) zu Beginn des Zugversuchs wesentlich stärker als in den übrigen Körnern (**Abb. 46**, S. 141), was eine steilere Zunahme des Quotienten in **Abb. 47** bewirkt.

Die Mikroverzerrungszunahme aller Reflexe verflacht in der Anlassstufe 2 jenseits von 1.3% Totaldehnung, und zwar stärker bei den abnormal gewachsenen Körnern (**Abb. 41**, S. 134) als bei den übrigen Körnern (**Abb. 46**, S. 141). Von der Anlassstufe 2 ist bekannt, dass das Material ab 1.3% Totaldehnung Risse bildet (siehe Kriterium in **Abb. 18**; außerdem baut die Probe im zweiten Lastzyklus keinerlei plastische Dehnung auf, was sich daran zeigt, dass die Schicht nach der Entlastung vom Substrat nicht auf Druck beansprucht wird). Der Befund legt nahe, dass die Rissbildung auf die abnormal gewachsenen Körner stärker relaxierend wirkt als auf die übrigen Körner.

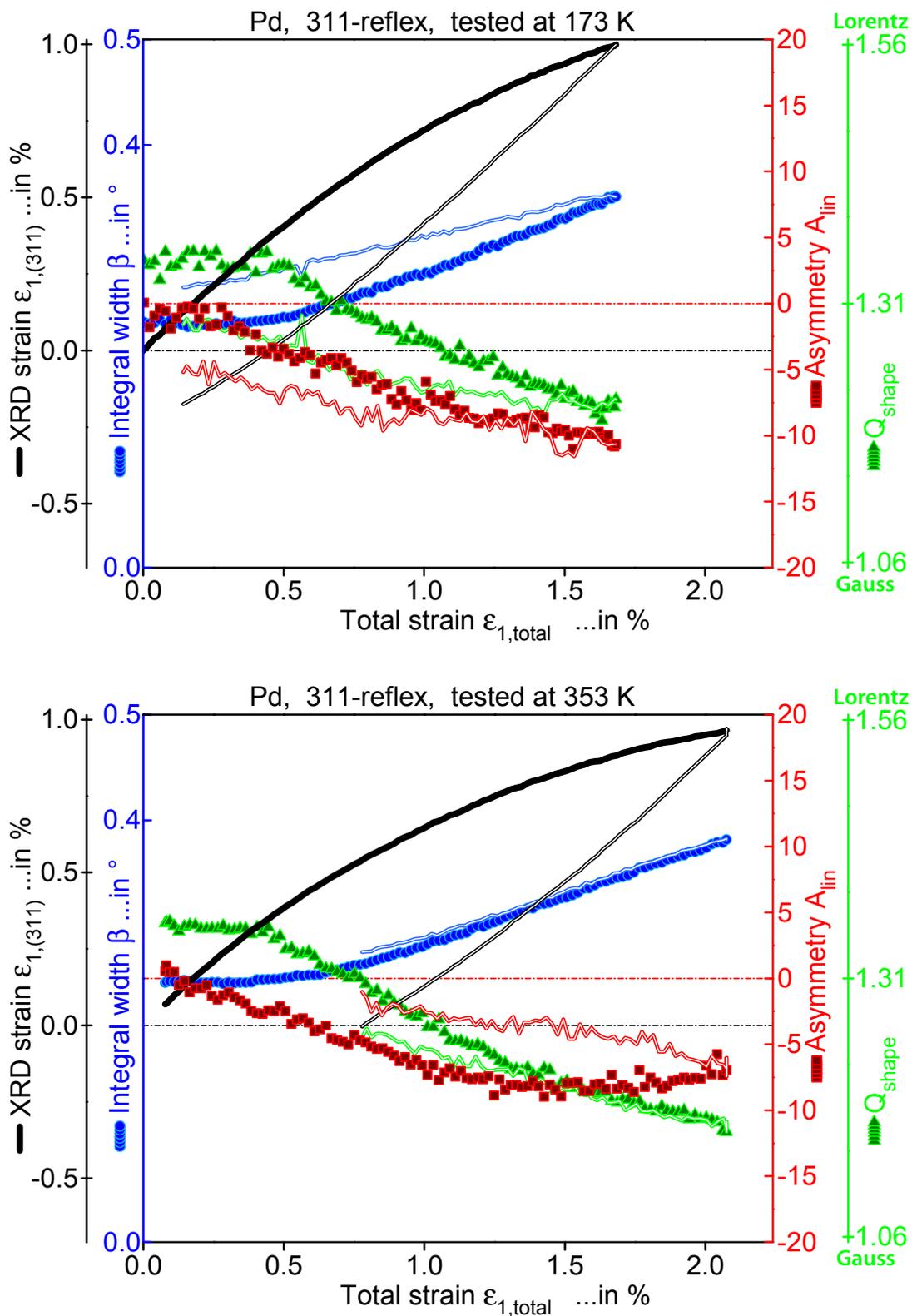


**Abb. 47** Unterschiedlich wärmebehandelte Pd-Schichten: Am 422-Reflex gemessene Mikroverzerrung, bezogen auf die Mikroverzerrung aus der Reflexgruppe 220;311;331;420, aufgetragen über der Totaldehnung.

## 5.6 Zugversuch bei variierter Dehnrates und Temperatur

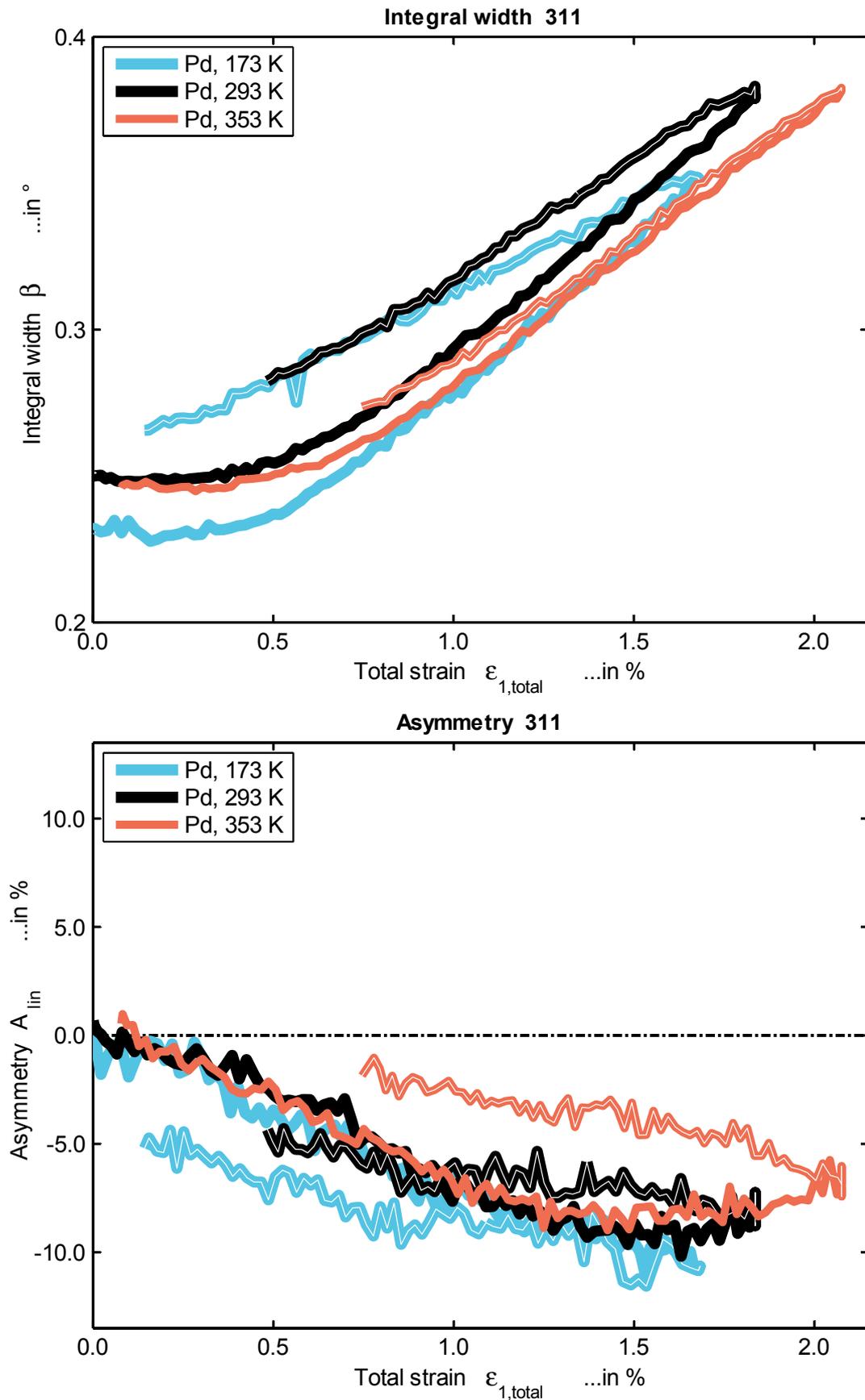
Wie schon bei den wärmebehandelten Proben zeigt sich auch bei variierter Zugversuchstemperatur ein geändertes Verhalten der Reflexprofile, es treten jedoch auch hier keine kristallrichtungsspezifischen Effekte in Erscheinung. In **Abb. 48** ist die Profilparameter-Evolution des 311-Reflexes bei zwei Versuchstemperaturen gezeigt. Der 220-Reflex war nicht auszuwerten, weil sich durch das Kühlgebläse Eis bildete, welches sporadisch in Beugungsbedingung geriet und mit seinen Beugungsreflexen die Pd-Reflexe teilweise überlagerte. In **Abb. 49** sind die Parameter Breite bzw. Asymmetrie des 311-Reflexes für alle drei getesteten Temperaturstufen eingezeichnet. Asymmetrie und Profilbreite entwickeln sich bei Entlastung nur rückläufig, wenn die Temperatur ausreichend hoch ist. Bei 353 K sind die zugrundeliegenden Prozesse bereits während Probenentlastung vollständig reversibel.

Die plastische Verformbarkeit kann mit der Dehnrates und der Temperatur variieren, wenn die Defektbewegung thermodynamisch aktivierbar ist. Ist eine Empfindlichkeit der Spannungs-Dehnungskurve gegen die experimentellen Parameter Temperatur oder Dehnrates vorhanden, dann ist sie um so stärker ausgeprägt, je kleiner der Defekt ist, dessen Bewegung thermodynamisch zu unterstützen ist. Viele Defekte lassen sich bei Hindernisüberwindung thermisch unterstützen, jedoch mit unterschiedlicher Wirksamkeit, je nachdem wieviele Atome an der Defektbewegung über das Hindernis hinweg beteiligt sind. Je mehr Atome bei der Hindernisüberwindung bewegt werden, und je weiter die zur Hindernisüberwindung zurückzulegende Strecke ist, desto weniger wirkungsvoll kann die thermische Energie unterstützend wirken. Charakteristisch für die Defekt-Hindernis-Konstellation ist daher das Volumen der von den Defektatomen bei vollständiger Hindernisüberwindung zurückgelegten Strecke, das als Aktivierungsvolumen bezeichnet wird, siehe Abschnitt 2.3. Je größer das Aktivierungsvolumen, desto geringer die thermische Aktivierbarkeit des plastischen Prozesses. Zur Bestimmung des Aktivierungsvolumens wird die Dehnratesvariation bevorzugt, weil sie experimentell einfacher zu realisieren ist als eine Temperaturvariation. Für die Pd-Schichten wurden fünf Dehnrates eingestellt, die von  $8 \times 10^{-6} \leq \dot{\epsilon}_1 \leq 290 \times 10^{-6}$  (in 1/s) reichen. Eine niedrigere Dehnrates war bei der gegebenen Probenlänge aufgrund der Minimalgeschwindigkeit der Zugprüfmaschine nicht zu erreichen, eine höhere Dehnrates konnte aufgrund der benötigten Belichtungszeit des Röntgendetektors nicht eingestellt werden.



**Abb. 48** Profilparameter-Entwicklung des 311-Reflexes von Pd-Schichten in Zugversuchen bei unterschiedlichen Temperaturen.  
**Oben:** Bei 173 K. **Unten:** Bei 353 K.

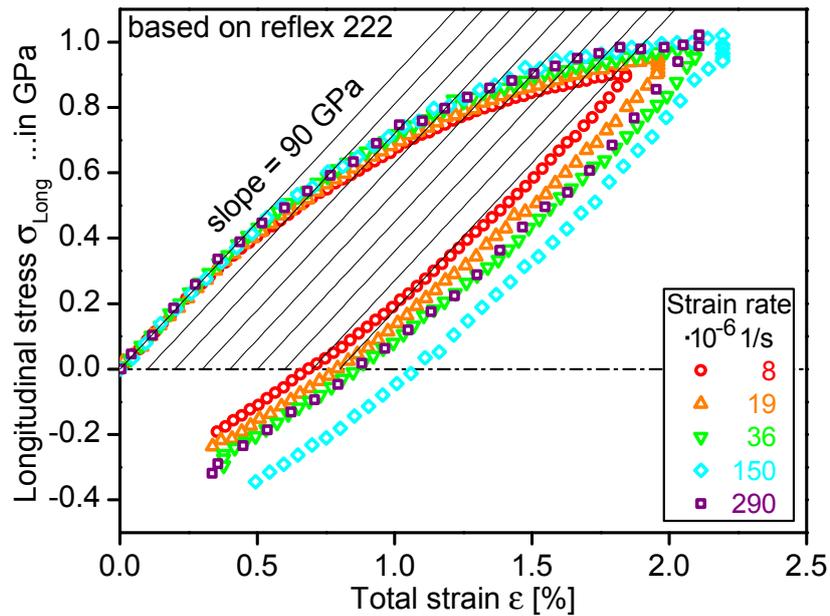
## 5.6 Zugversuch bei variiertem Dehnrate und Temperatur



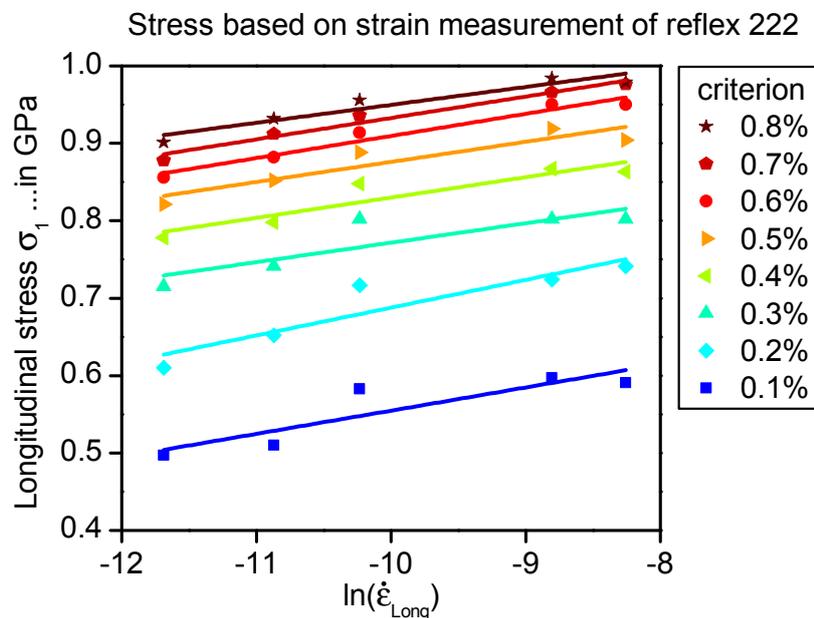
**Abb. 49** Zugversuche an Pd-Schichtproben bei unterschiedlichen Temperaturen. Entwicklung des 311-Reflexprofils über der totalen Probendehnung. *Oben:* Integrale Breite. *Unten:* Linearer Asymmetrieparameter.

Die Spannungskurven in **Abb. 50** wurden mit dem Hooke-Gesetz aus den röntgenographischen Dehnungen berechnet, siehe Gl.(4.19). Die Anfangssteigung der Spannungs-Dehnungskurve in **Abb. 50** unterschreitet den Literatur-E-Modul grobkristallinen Palladiums von 124 GPa (Degussa AG, Frankfurt, 1995). Ursache ist die Berechnungsmethode der Spannung: Bei einem Einkristall müssten die an (111)-Kristallebenen gemessenen Dehnungen mit dem spezifischen E-Modul  $E_{111}$  multipliziert werden, um die herrschende Spannung zu berechnen. Im Polykristall beeinflusst die Wechselwirkung zwischen den Kristalliten die Spannungen und Dehnungen. Der entlang der (111)-Kristallebenen-Normalen überdurchschnittlich hohe E-Modul führt zu einer Verkleinerung der (111)-Dehnung gegenüber den übrigen ( $hkl$ )-Dehnungen. Die dabei zwischen den Körnern übertragenen Kräfte machen eine makroskopische Spannungsberechnung aus röntgenographisch gemessenen Dehnungen schwierig. Als konservative Schätzung für die makroskopischen Spannungen wurde daher die bekanntermaßen unterdurchschnittliche Dehnung der (111)-Kristallebenen-Normalen nur mit dem polykristallin gemittelten E-Modul von 124 GPa multipliziert. Die zur Aktivierungsvolumenberechnung benötigte Fließspannung ist aus den Spannungs-Totaldehnungskurven in **Abb. 50** mittels folgender Methode abzulesen. Eine Gerade wird parallel zur Anfangssteigung der Spannungskurve ein Stück nach rechts verschoben eingezeichnet. Der für die Rechtsverschiebung gewählte Wert wird als Fließkriterium bezeichnet. Die Verschiebungsweite nach rechts ist willkürlich anzusetzen, wenn es keinen intrinsischen Fließpunkt der Spannungskurve gibt. Durch Ablesen des Geradenschnitts mit der Spannungskurve wird eine Fließspannung ermittelt. Da für die nc-Pd Proben keine scharfe Fließgrenze vorhanden ist, werden innerhalb der Spanne von 0.1% bis 0.8%, mehrere Totaldehnungsmaße nacheinander formal als jeweiliges Fließkriterium angewendet. Die abgelesenen Spannungen werden zusammen mit den jeweiligen Dehnraten in das Diagramm **Abb. 51** eingetragen. Anschließend werden Geradengleichungen an die Datenpunkte angepasst. Die Geradensteigung liefert nach einer Umrechnung das gesuchte Aktivierungsvolumen.

## 5.6 Zugversuch bei variierter Dehnrates und Temperatur



**Abb. 50** Spannungs-Dehnungs-Diagramm, benötigt zur Bestimmung des Aktivierungsvolumens. Für jede Dehnrates wird die Spannung über einer als Ablesekriterium gewählten Totaldehnung abgelesen. Die dünnen schwarzen Linien zeigen verschiedene Ablesekriterien.



**Abb. 51** Bestimmungsgraph des Aktivierungsvolumens. Die verschiedenen Geraden resultieren aus den verschiedenen Ablesekriterien der Abb. 50.



## 6 DISKUSSION

### 6.1 Beobachtbarkeit der Mikrostruktur mittels Röntgenbeugung

Beugungseffekte werden durch Kohärenz beeinflusst. Man unterscheidet Kohärenzeigenschaften der Probe von solchen der Strahlquelle. Kohärenz der Probe meint die Erstreckung der zusammenhängenden kristallinen Bereiche. Ein pseudo-isotropes Gefüge besteht aus Körnern, die zufällig gegeneinander verdreht sind. Von Korn zu Korn herrscht also kristallographische Inkohärenz. Die Strahlquelle weist sogenannte longitudinale sowie transversale Kohärenzeigenschaften auf. Seitens der Strahlquelle ist die longitudinale Kohärenzlänge diejenige Strecke, innerhalb derer zwischen allen Wellenzügen eine feste Phasenbeziehung herrscht. Die longitudinale Kohärenzlänge wird durch die Kohärenzzeit begrenzt, also durch die Zeitdauer, während der eine Punktquelle ununterbrochen eine Welle aussendet. Außerdem ist bei polychromatischem Licht die Kohärenzlänge auf diejenige Laufstrecke begrenzt, nach der eine der beiden verschiedenenfrequenten Wellenzüge einen Wellenberg mehr als der andere Wellenzug aufweist (Gerthsen, 1999 S. 514). Die laterale Kohärenzweite einer Strahlquelle ist eine geometrische Größe, die von der Ausdehnung der Strahlquelle abhängt sowie vom Abstand zwischen Quelle und Beugungsvolumen (van der Veen, 2004). Nur eine punktförmige Quelle in unendlicher Entfernung vom Beugungsvolumen ließe absolut ebene Wellen bei der Probe eintreffen. Solche Wellen hätten unendlich große laterale Kohärenzweite. Reale Quellen in endlichem Abstand zur Probe liefern Wellen mit begrenzter lateraler Kohärenzweite.

Die Beugungsmethode gibt Aufschluss über die Auftretenshäufigkeit verschiedener Gitterfrequenzen im Messvolumen. Die Ortsstruktur der Gitterverzerrungen ist mittels Röntgenbeugung nicht abzubilden, also weder das Verzerrungsfeld einer Versetzung, noch längerreichweitige Gitterverzerrungen vom Korninneren zum Kornrandbereich oder von Kristallit zu Kristallit. Gitterweitenschwankungen sind statistisch durch eine Häufigkeitsverteilung charakterisiert. Ohne die zugrundeliegende Verteilung als mathematischen Ausdruck zu kennen, können für jede beliebige Werteverteilung deren stochastische Momente berechnet werden. Das zweite stochastische Zentralmoment einer Werteverteilung wird als Varianz bezeichnet. Die Varianz ist ein Maß für die Schwankungsbreite aller Werte um den Mittelwert der stochastischen Größe. An einem Kristall mit Gitterstörungen lässt sich röntgenographisch die stochastische Varianz der Gitterweiten aller Elementarzellen des beugenden Volumens messen. Ein unverzerrter Kristall mit überall gleicher Gitterweite hätte die Varianz Null. Um die Stärke der Gitterstörungen relativ zum ungestörten Gitter zu quantifizieren, wird statt der Gitterweiten-Varianz die Gitterdehnungs-Varianz verwendet, notiert als  $\langle \varepsilon^2 \rangle_{\text{Vol}}$ . Weil das Quadrat einer Dehnung keine physikalisch anschauliche Größe ist, wird stattdessen die Wurzel der Varianz angegeben  $\langle \varepsilon^2 \rangle_{\text{Vol}}^{1/2}$ , was eine statistische Standardabweichung darstellt und in der Mathematik als quadratischer Mittelwert bezeichnet wird. Im materialwissenschaftlichen Kontext wird der quadratische Mittelwert aller lokalen Gitterdehnungen als „Mikroverzerrung“ bezeichnet (im Englischen präziser als *r.m.s. microstrain*). Häufig wird in der Symbolschreibweise das

tiefgestellte „Vol“ hinter den Mittelungsklammern weggelassen, also  $\langle \varepsilon^2 \rangle_{\text{Vol}}^{1/2} \rightarrow \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ , weil klar sein sollte, dass es sich um eine Mittelung über alle Elementarzellen des beugenden Materialvolumens handelt.

Die Beugungsmethode erfasst jedoch nicht nur die Varianz der lokalen Gitterdehnungen, sondern gleichzeitig auch die Varianzen spezieller anderer Dehnungsgrößen  $\varepsilon_L$ . Letztere entsprechen nicht der physikalischen Gitterdehnung  $\varepsilon$  an einem Ort des Kristalls, stattdessen besteht jede der speziellen Dehnungsgrößen  $\varepsilon_L$  aus einer lokalen Abweichung der Gitterzellweite vom Durchschnittswert bezogen auf eine willkürliche Bezugsstrecke  $L$ , notiert als  $\varepsilon_L = \Delta L/L$ . Häufig wird  $L$  Korrelationslänge genannt, entsprechend kann  $\varepsilon_L$  als Korrelationslängen-Dehnung bezeichnet werden. Die Standardabweichung einer Korrelationslängen-Dehnung  $\varepsilon_L$  über das Messvolumen lautet  $\langle \varepsilon_L^2 \rangle^{1/2}$ . Es gibt ebensoviel unterschiedliche  $\langle \varepsilon_L^2 \rangle^{1/2}$  wie verschiedene  $L$ . Jede der Standardabweichungen  $\langle \varepsilon_L^2 \rangle^{1/2}$  ist eine röntgenographisch erfassbare Messgröße. Weil man mit diskret abgetasteten Beugungsprofilen arbeitet und mit entsprechenden diskreten Fourierreihen-Koeffizienten, wird auch die Korrelationslänge als diskrete Variable definiert, nämlich als ganzzahliges Vielfaches der ungestörten Gitterzellweite.

Die Korrelationslängen-Dehnungen  $\varepsilon_L$  können für jedes  $L$  eine unterschiedliche Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion aufweisen, daher sind auch die Standardabweichungen  $\langle \varepsilon_L^2 \rangle^{1/2}$  im Allgemeinen je nach Korrelationslänge  $L$  verschieden. Das kleinstmögliche  $L$  hat den Wert 0, das größtmögliche  $L$  entspricht dem Durchmesser des Messvolumens. Physikalisch deutbar ist nur die Korrelationslängen-Dehnung für  $L \rightarrow 0$ , nämlich als lokale Dehnung  $\varepsilon_{L=0}$  des Materials (oft kurz  $\varepsilon_{L=0} \rightarrow \varepsilon$  geschrieben). Die zugehörige Standardabweichung  $\langle \varepsilon_{L=0}^2 \rangle^{1/2}$  ist der einzige Mikroverzerrungsparameter mit unmittelbarer physikalischer Bedeutung, wohingegen alle  $\langle \varepsilon_{L>0}^2 \rangle^{1/2}$  abstrakte Mikroverzerrungsparameter darstellen.

Im Besonderen kann die Dehnungstopologie so geartet sein, dass die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der verschiedenen Korrelationslängendehnungen alle dieselbe Form und identische Standardabweichungen  $\langle \varepsilon_L^2 \rangle^{1/2}$  haben. Dies ist bei Kristalliten der Fall, die jeweils eine konstante Gitterweite haben mit zufälligen Schwankungen von Kristallit zu Kristallit. In diesem als Stokes-Wilson-Annahme bezeichneten Fall kann auf eine numerische Analyse der Koeffizienten der Beugungsprofil-Fourierreihe verzichtet werden. Die dann nicht von  $L$  abhängige Mikroverzerrung  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  kann aus der integralen Breite des Beugungsprofils berechnet werden, bekannt als Williamson-Hall-Methode. Ist die Stokes-Wilson-Annahme nicht erfüllt, aber berechnet man dennoch die Mikroverzerrung mit der Integralbreiten-Methode, ergeben sich zu große Mikroverzerrungswerte. Es gibt keine modellbasierte Korrektur der überschätzten Mikroverzerrungswerte, weil die Abweichung von der Stokes-Wilson-Annahme auf zu vielfältige Art erfolgen kann (van Berkum, 1996).

Theoretisch ist die Fourierreihenmethode nach Warren-Averbach in der Lage, die Mikroverzerrung  $\langle \varepsilon_{L=0}^2 \rangle^{1/2}$  bei  $L=0$  zu messen. Dieser Ergebnisparameter der WA-Methode ist wegen des Verhaltens von glockenförmigen Profilformen bei der Fouriertransformation äußerst anfällig gegen geringste Ungenauigkeiten des abgetasteten Profils. Auch das unvermeidbare seitliche Abschneiden der gemessenen Profile

## 6.1 Beobachtbarkeit der Mikrostruktur mittels Röntgenbeugung

erzeugt Fehler im geschätzten Nullniveau, was die Form der Fouriertransformierten stört. Auf langwellige Ungenauigkeiten der über der  $|S|$ -Abszissenskala gemessenen Profildfunktion reagiert die Fouriertransformierte mit Störungen über kleinen Werten der  $L$ -Abszissenskala. Aufgrund dieser Ungenauigkeit ist der Wert  $\langle \varepsilon_{L=0}^2 \rangle^{1/2}$  gewöhnlich nicht valide zu bestimmen (van Berkum, 1994). Stattdessen wählt man als Nenngröße die Mikroverzerrung bei einem Korrelationslängenwert  $L > 0$ . Häufig wird  $L \rightarrow D$  verwendet, worin  $D$  ein Nennmaß der Korngröße ist, was auf  $\langle \varepsilon_{L=D}^2 \rangle^{1/2}$  als Nenngröße der Mikroverzerrung führt (Lucks, 2004-April) (Lamparter, 2007). Durch dieses Vorgehen erhält man aus der WA-Methode einen Mikroverzerrungsparameter, der typischerweise kleiner ist als die Mikroverzerrung  $\langle \varepsilon_{L=0}^2 \rangle^{1/2}$  und ebenfalls kleiner als die mit der WH-Methode berechnete, maximal positiv korrelierte Mikroverzerrung  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ . Dieser Sachverhalt zeigt sich auch in den vorliegenden Messungen (vgl. **Abb. 29**, S. 114).

Die Beugungsprofile verschiedener Reflexe weisen bestimmte Verhältnisse von Form, Breite und Intensität relativ zueinander auf, abhängig von verschiedenen Faktoren der Kristallstruktur, der Kristalldefekte, des Gefügestandes und der Messgeometrie. Als entsprechender Ansatz kann versucht werden, ein sogenanntes Whole-Powder-Pattern-Modell (Scardi, 2002), das Anpassungsparameter für sämtliche Effekte enthält, an die Daten anzupassen. Darin müsste u.a. ein Parameter für Spannungs-Dehnungs-Kopplung der Kristalliten enthalten sein, ebenso Parameter für die Konfiguration und Dichte möglicher Versetzungen, weiterhin für die Effekte von Stapelfehlern und Zwillingen, daneben Modellparameter für mögliches Kornwachstum sowie Texturentwicklung. Aufgrund der Messgeometrie mit unterschiedlich orientierten Streuvektoren wäre außerdem zu modellieren, wie sich die unterschiedliche Orientierung der Streuvektoren zum Lastdehnungstensor auf die verschiedenen Reflexe auswirkt. Ein solches Modell wäre für die vorliegenden Messungen nur anzugeben, wenn alle relevanten Effekte a priori bekannt sind, was nicht der Fall ist.

Bei einer Probenverformung sollte sichergestellt sein, dass bis auf die Effekte der gerade stattfindenden Deformation sämtliche anderen Einflüsse auf die Beugungsprofile konstant bleiben. Verändert werden die Beugungsprofile während der Gefügebelaugung u.a. durch die elastische Anisotropie und die Entwicklung kristallographischer Defektstrukturen. Haben die auftretenden kristallographischen Defekte eine spezifische röntgenographische Signatur und sind die Defekte nicht transient, genügt zur qualitativen Identifikation ein Vergleich der Diffraktogramme vor und nach der plastischen Verformung. Ein solches Vorgehen erspart die vollständige Modellierung aller Beugungseffekte und ermöglicht auf einfache Weise die Identifikation bestimmter kristallographischer Defekte. Zur Untersuchung des plastischen Verhaltens von kfz Metallen sollten Diffraktogramme vor und nach der Verformung auf Stapelfehler und Zwillinge überprüft werden. Im Fall der Stapelfehler sind verschiedene Reflexe auf bestimmte Weise relativ zueinander verschoben, einige Reflexe sind verbreitert. Die genannten Signaturen sind abhängig vom kristallographischen Typ des Stapelfehlers. Die Signatur von Zwillingen besteht in Asymmetrie, teilweise in Verbreiterung bestimmter Reflexe. Alle genannten Effekte sind sehr schwach ausgeprägt und

bedürfen großer Defektdichten, um gegenüber dem Messrauschen und gegenüber dem Effekt elastischer Anisotropie sichtbar zu sein (Paterson, 1952) (Cohen, 1962).

Die besprochenen Untersuchungsmethoden basieren auf dem Vergleich mehrerer Reflexe. Das gilt sowohl für die Berechnung der Korngröße und Mikroverzerrung als auch für die Analyse kristallrichtungsspezifischer Profileinflüsse elastischer Anisotropie und kristallographischer Defekte. Abgesehen von diesem Ansatz gibt es die Möglichkeit, ein einzelnes Beugungsprofil zu betrachten, insbesondere dessen Entwicklung während des Zugversuchs. Die Profilform zeigt während der Verformung deutlich messbare Änderungen. Teilweise handelt es sich um die wohlbekanntesten Effekte der elastischen Anisotropie, aber indirekt bilden sich auch die plastischen Prozesse der Deformation ab, indem sie eine Relaxation der elastischen Dehnungen bewirken. Aus der Beugungsprofilform als solcher lässt sich allerdings nicht auf die mikroskopische Dehnungsverteilung rückschließen.

Dank schneller Zeilendetektoren können Diffraktogramme mit hoher zeitlicher Auflösung bei guter Orts- bzw. Winkelauflösung erfasst werden. Die zahlreichen Pixel gewährleisten eine valide Messung der Profilform und erlauben es, empfindliche Parameter wie die Profil-Asymmetrie sowie die Form der Profilflanken zu erfassen. Asymmetrie, Form und Breite eines einzelnen Beugungsprofils liefern zwar keine quantitativen Ergebnisse, doch man erkennt in der Entwicklung dieser Parameter während des Zugversuchs charakteristische Stadien, was Rückschlüsse auf den Verformungsprozess erlaubt.

Nachfolgend werden die in den Messergebnissen gefundenen Auswirkungen der elastischen Anisotropie besprochen. Der übernächste Abschnitt diskutiert das weitgehende Fehlen röntgenographischer Signaturen von Stapelfehlern oder Zwillingen. Anschließend wird das Verformungsverhalten anhand charakteristischer Stadien des Profilformverlaufes analysiert.

## 6.2 Einfluss der elastischen Anisotropie auf die Beugungsprofile

Enthält eine Proben deformation große elastische Dehnungsanteile, dann übt häufig die elastische Anisotropie eine stärkere Wirkung auf die kristallrichtungsspezifischen Reflexverbreiterungen und -verschiebungen aus, als andere kristallrichtungsspezifische Effekte das tun, z.B. solche aus Stapelfehlern (Paterson, 1952) oder Zwillingen (Cohen, 1962). Voraussetzung ist eine stark ausgeprägte elastische Anisotropie (Parameterdefinition siehe Gl.(7.6)). Die elastische Anisotropie des Pd (**Tabelle 1**, S. 87) ist mit  $A^{\text{Zener}}=2.81$  stark ausgeprägt, ähnlich wie z.B. bei Cu mit  $A^{\text{Zener}}=3.21$ . Schwach ausgeprägt ist die elastische Anisotropie beispielsweise in Al mit  $A^{\text{Zener}}=1.22$ .

Vergleicht man die gemessenen Reflexprofile bei Probenbelastung miteinander, zeigen sich zwei Effekte. Der erste besteht in unterschiedlich starken Profilverschiebungen der Reflexe verschiedener Kristallebentypen (**Abb. 14**, S. 89). Zweitens zeigen die gemessenen Profildreiten während der Probendehnung unterschiedlich starken Zuwachs je nach Kristallebene. Die Breitenzunahme ist ungefähr proportional zur elastischen Anisotropie moduliert (**Abb. 29**, S. 114; sowie Abschnitt 7.8, S. 212). Solches Verhalten ist in der Literatur bekannt (Ames, 2008) (Fultz, 2002 S. 444). Auch

## 6.2 Einfluss der elastischen Anisotropie auf die Beugungsprofile

---

die Aufspreizung der Profilverschiebungen lässt sich im Wesentlichen auf die elastische Anisotropie zurückführen. Die Wirkung der elastischen Anisotropie auf die Reflexpositionen hängt sowohl vom Grad der Anisotropie der betreffenden Kristallsorte ab, als auch vom Kopplungscharakter der Kristallite in dem betrachteten Gefüge (**Abb. 13**, S. 86). Das hier gemessene Verschiebungsverhalten der Reflexe liegt während des ganzen Zugversuchs grob mittig zwischen den Extremfällen nach Reuss bzw. Voigt. Bereits bei rein elastischer Gefügedeformation ist es schwierig, ein Modell zu finden, das die Variation der Reflexprofilbreiten mit dem Kristallebenentyp analytisch beschreibt. Hinzu kommen bei plastischen Verformungsanteilen mögliche Effekte plastischer Anisotropie (Hutchings, 2005). Daher beschränkt sich die vorliegende Arbeit auf das einfache Modell Gl.(5.1), das die gegenseitigen Profilverschiebungen als linear proportional zur elastischen Anisotropie beschreibt. Der Spreizungsfaktor, der etwa mittig zwischen den Fällen nach Reuss bzw. Voigt liegt, ist nicht exakt zu bestimmen, weil die Profilverschiebungen nicht vollkommen linear mit der elastischen Anisotropie skalieren. Kristallebentypen, deren Elastizität nur geringfügig vom Elastizitätsmittelwert abweicht, entwickeln Dehnungen, welche mit einem kleineren Spreizungsfaktor um die mittlere Dehnung auffächern, verglichen mit den Dehnungen in Kristallebenen-Normalen extremer Elastizität. Die gegenseitige Abweichung der verschiedenen Spreizungsfaktoren ist moderat und mit der gegebenen Messgenauigkeit nicht exakt bestimmbar, so dass auf eine getrennte Analyse verschiedener Reflexgruppen verzichtet wird. Empirisch zeigt sich für die vorliegenden Proben ein Spreizungsfaktor von  $f_{\text{spread}} \approx 0.4$  als passender Wert (**Abb. 32**, S. 119).

Aus der kristallrichtungsspezifischen Reflexverschiebung wäre eine Erkenntnis zum Verformungsmechanismus zu gewinnen, wenn sich der Spreizungsfaktor dieser Dehnungen während der Verformung schlagartig ändert, gleichbedeutend mit einer Änderung des Kornkopplungscharakters. Beispielsweise hätte eine Änderung des Charakters in Richtung zum Reuss-Fall eine Intensivierung der Dehnungsunterschiede zwischen den Kristallebenentypen zur Folge. Beobachtet wird in den Messungen jedoch nicht, dass sich die Verschiebungsverhältnisse zwischen den Reflexen wesentlich ändern.

Es werden sehr geringfügige Schwankungen der Verschiebungsverhältnisse zwischen den Reflexen unterschiedlicher Kristallebenentypen. Diese Schwankungen scheinen nicht proportional zur elastischen Anisotropie zu sein, es kommen allerdings vielerlei Ursachen in Frage, beginnend mit der Tatsache, dass jeder Streuvektor aus einer Probenrichtung mit leicht unterschiedlicher Orientierung zum Lastellipsoid stammt. Die Beobachtungen liegen außerdem an der Grenze der Messgenauigkeit. Dennoch sind Effekte in den Profilbreiten und Verschiebungen zu untersuchen, die möglicherweise aus verformungsinduzierten Stapelfehlern oder Zwillingen resultieren können, wie im Folgenden Abschnitt diskutiert.

### 6.3 Untersuchung auf Zwillinge und Stapelfehler

Allgemein ist als Plastizitätsmechanismus der vorliegenden Pd-Schichten auch die von nanokristallinem Aluminium (Chen, 2003) und nanokristallinem Kupfer (Lu, 2009-Januar) bekannte Zwillingsbildung in Betracht zu ziehen. Weist ein Material bereits herstellungsbedingt eine hohe Zwillingsdichte auf, ist dies relevant für die Plastizität relevant, weil Zwillingsflächen die Versetzungsbewegung behindern können (Idrissi, 2011). Dieser Effekt ist hier nicht relevant, da die vorliegenden Pd-Proben keine nennenswerte Anfangs-Zwillingsdichte enthalten. Plastische Verformung kann, insbesondere in nanokristallinen Metallen, auch direkt auf Zwillingsbildung basieren. Wang hat plastizitätsrelevante Zwillingsbildung in texturierten Pd-Schichtproben beobachtet, nicht aber in isotropen Schichtproben (Wang, 2012). Dies ist wahrscheinlich auf die geringe Zahl aktivierbarer Gleitebenen in dem nanokristallinen und zusätzlich texturierten Pd zurückzuführen. Aufgrund der Nanokristallinität kann per se nur eine die geringe Anzahl von Versetzungen je Korn aktiv werden, so dass schon von daher lediglich eine Kornverformung mit begrenzt feiner Auflösung möglich ist. Die Kornverformung lässt sich bei einem Mangel an aktivierbaren Gleitsystemen nicht nach Art eines Kontinuums in beliebiger Feinheit einstellen. Ein Mangel an Gleitsystemen kann auch bei grobkristallinen Metallen auftreten, wie Schmid in seinem Buch unter Bezugnahme auf zwillingsbasierte Verformung hexagonaler Metalle feststellt: „Steht nur eine einzige Translationsfläche zur Verfügung, wie im Falle der hexagonalen Metalle, so sind die einzelnen Körner nur sehr schlecht zur Ausführung einer allgemeinen Formänderung befähigt“ (Schmid, 1935 S. 317). Ist in dem nanokristallinen kfz Pd eine Textur gegeben, schränkt dies die versetzungsbasierten Verformungsmöglichkeiten offenbar so weitgehend ein, dass die zur Verformung nötigen Scherprozesse vermehrt durch Zwillingsbildung realisiert werden. Wang hat keine Zwillingsbildung in den untexturierten nanokristallinen Pd-Schichten beobachtet. Auch sonst wurde in untexturiertem, nanokristallinen Pd bisher weder experimentell (Rösner, 2004) (Rösner, 2010) noch durch Simulation (Bachurin, 2012) ein Nachweis für Zwillingsbildung als maßgeblichen Plastizitätsmechanismus bei der Raumtemperaturverformung von Pd gefunden. Dies passt auch zu dem Umstand, dass eine hohe Stapelfehlerenergie die Zwillingsbildung hemmt (Venables, 1961) und die Stapelfehlerenergie von Pd mit  $180 \text{ mJ/m}^2 \pm 40 \text{ mJ/m}^2$  (Dillamore, 1965) vergleichsweise hoch ist, wogegen z.B. der Wert bei Kupfer mit  $\sim 78 \text{ mJ/m}^2$  (Varma, 1996) deutlich niedriger liegt und nanokristallines Kupfer tatsächlich zur Zwillingsbildung neigt.

Für die vorliegenden, nahezu isotropen Pd-Schichten ist ein zwillingsbasierter Verformungsmechanismus aufgrund von post mortem TEM-Untersuchungen unwahrscheinlich, weil nur eine sehr moderate Verzwillingung beobachtet wurde (Anna Castrup, KIT-INT, unveröffentlichte Daten). Röntgenographisch zeigt sich für die vorliegenden Proben während der Verformung keine eindeutige Zwillings-signatur. Die Profile entwickeln zwar deutliche Asymmetrie, allerdings ist dieser Trend nicht kristallrichtungsspezifisch und überdies bei Entlastung reversibel. Die beobachtete Asymmetrie entwickelt sich offenbar aus anderen Ursachen, was in Abschnitt 6.4 diskutiert wird. Im Folgenden wird eine mögliche Stapelfehlerbildung untersucht.

### 6.3 Untersuchung auf Zwillinge und Stapelfehler

Der Versetzungskern ist in kfz Metallen stets mehr oder weniger weit in zwei Partialversetzungen dissoziiert. Der zwischen dem Partialversetzungspaar in kfz Metall aufgespannte Stapelfehler wirkt auf die verschiedenen Reflexe in spezifischer Weise verschiebend oder verbreiternd. Die Reflexpositionen in kfz Metallen reagieren also auf Stapelfehler, die entweder bei Probenherstellung oder während der Deformation entstehen können. Die röntgenographischen Signaturen sind jedoch schwach ausgeprägt, und es bedarf großer Stapelfehlerdichteänderungen (von mehreren Prozent), um messbare Reflexverschiebungen zu erzeugen. Daher können andere, von Natur aus kräftiger wirkende Einflüsse, eine Stapelfehlersignatur unkenntlich machen. Beispielsweise sind bei den vorliegenden Proben die Effekte der elastischen Anisotropie sehr ausgeprägt, bestehend in unterschiedlich starker Verschiebung und Verbreiterung von Reflexen unterschiedlicher Kristallebentypen. In den vorliegenden Messdaten sind zwar relative Reflexverschiebungen nachzuweisen, diese skalieren aber gut mit der elastischen Anisotropie, so dass es schwierig ist, Anteile dieser Verschiebungen auf Stapelfehler zurückzuführen, zumal das Skalierungsgesetz der Reflexverschiebungen mit der Anisotropie nicht exakt bekannt ist. Nun soll berechnet werden, welcher röntgenographische Effekt bei einer angenommenen Stapelfehlerpopulation zu erwarten ist. Warren gibt folgende Formel für die stapelfehlerinduzierte Reflexverschiebung an, wenn in einem kfz Metall die Stapelfehlerdichte vom Wert 0 auf den Wert  $\alpha$  steigt (Warren, 1990 S. 288):

$$\Delta(2\theta_{hkl}) = \alpha \tan(\theta_{hkl}) \frac{90\sqrt{3}}{\pi^2} \cdot f(hkl) \quad (6.1)$$

$\theta_{hkl}$  Braggwinkel,  
 $\alpha$  Stapelfehlerwahrscheinlichkeit

Der Faktor  $f(hkl)$  berechnet sich in Abhängigkeit von den Laue-Indizes  $hkl$  des jeweiligen Reflexes (Warren, 1990 S. 288) (Paterson, 1952) (Wagner, 1962).

Für unverformte Proben aus grobkristallinem Palladium gibt die Literatur Werte der Stapelfehlerdichte von  $\alpha \approx 0.004$  an, bei plastischen Umformgraden von mehreren Prozent wird eine Stapelfehlerhäufigkeit von ungefähr  $\alpha = 0.02$  berichtet (De, 1969). Bei dem hier getesteten nanokristallinen Pd wird im Zugversuch bis gut 2% Totaldehnung ein plastischer Dehnungsanteil von höchstens 1.3% erreicht (vgl. Dehnungsverläufe in Abschnitt 7.7). Im Sinne einer Abschätzung der stapelfehlerbedingten Profilverschiebungen (unabhängig vom tatsächlichen Stapelfehlergehalt des untersuchten Materials) wird unterstellt, dass anfangs keine Stapelfehler vorliegen, und dass ein angenommener Endwert  $\alpha = 0.02$  durch plastische Deformation erreicht wird, was einem Literaturwert von kaltverformtem, grobkristallinem Pd entspricht (De, 1969). Mit der in dieser Arbeit verwendeten Wellenlänge von 0.07084814 nm liefert Gl.(6.1) die folgenden Verschiebungen der 111- und 200-Reflexe infolge der hypothetisch eingebrachten Stapelfehlerdichte:

$$\begin{aligned} \Delta(2\theta_{111})_{\alpha=0.02} &= +0.013^\circ \\ \Delta(2\theta_{200})_{\alpha=0.02} &= -0.029^\circ \end{aligned} \quad (6.2)$$

Zum Vergleich wird die Reflexverschiebung, die bei einer elastischen Gitterdehnung von  $\varepsilon = 1\%$  entsteht, gemäß Gl.(4.18) berechnet.

$$\begin{aligned}\Delta(2\theta_{111})_{\varepsilon=0.01} &= -0.183^\circ \\ \Delta(2\theta_{200})_{\varepsilon=0.01} &= -0.212^\circ\end{aligned}\quad (6.3)$$

Der in Gl.(6.3) angenommene Gitterdehnungswert von  $\varepsilon = 1\%$  entspricht etwa der maximalen elastischen Dehnung, die in den vorliegenden Zugversuchen erreicht wurde (siehe Dehnungsverläufe in Abschnitt 7.7).

Aus diesem Vergleich ist erkennbar, dass die Profilverschiebung jedes einzelnen Reflexes infolge der angenommenen Stapelfehlerdichteänderung etwa um eine Größenordnung geringer ist als die Profilverschiebung infolge der angenommenen elastischen Gitterdehnung. Der Richtungssinn der stapelfehlerbedingten Reflexpositionsverschiebungen weist beim 111-Reflex in Richtung größerer Beugungswinkel, während sich der 200-Reflex zu kleineren Winkeln verschiebt. Bei Stapelfehlerdichteerhöhung erfahren also die Reflexe 111 und 200 eine Verringerung ihres gegenseitigen Abstandes, im Beispiel Gl.(6.2) sind es  $-0.029^\circ - 0.013^\circ = -0.042^\circ$ . Die Profilverschiebung infolge elastischer Gitteraufweitung weist bei allen Reflexen in Richtung kleinerer Winkel. Obwohl die unterschiedlichen Kristallebenen der Gl.(6.3) mit identischen Dehnungen beaufschlagt werden, erfolgt gemäß Gl.(4.18) eine leichte Abstandsverminderung der Reflexe 111 und 200, im Beispiel sind es  $-0.212^\circ - (-0.183^\circ) = -0.029^\circ$ .

Man erkennt, dass bereits in diesem einfachen Fall der Voigt'schen Iso-Dehnungs-Kopplung zwei unterschiedliche Ursachen dieselbe Wirkrichtung bezüglich des Reflexabstandes haben, so dass anhand der Gesamtwirkung nicht mehr die einzelnen Ursachen unterscheidbar sind. Zusätzlich sind mindestens zwei weitere Effekte zu berücksichtigen, die den Relativabstand der beiden Reflexe bei Zugdehnung der Probe verändern können. Erstens stammen die Reflexe aus verschiedenen Probenrichtungen und sind daher unterschiedlich im Lastdehnungszustand orientiert (der Effekt ist hier sehr schwach ausgeprägt, da der Orientierungsunterschied nur rund  $1.5^\circ$  beträgt). Zweitens besteht das Gefüge aus elastisch anisotropen Kristalliten, und die Kopplungsbedingung entspricht zu einem gewissen Teil der Reuss'schen Iso-Spannungs-Bedingung (siehe Abschnitt 2.2). Entlang der (111)-Kristallebenen-Normalen dehnt sich das Gitter unter Last aufgrund der höheren Elastizität unterproportional, dagegen entwickelt sich in der (100)-Kristallebenen-Normale eine überproportional starke Gitterdehnung (vgl. **Abb. 14**, S. 89). Die bei einer gegebenen elastischen Anisotropie maximal möglichen Dehnungsunterschiede der Kristallrichtungen werden bei Iso-Spannungs-Kopplung erzielt. Dieser Extremfall wird nun betrachtet: Zur Abschätzung des Dehnungsunterschiedes der (111)- und (100)-Ebenen werden die spezifischen E-Moduln der Kristallebenen-Normalen verwendet (**Tabelle 1**, S. 87), sowie die im Reuss'schen Iso-Spannungs-Fall gültige Beziehung  $\varepsilon_{1,(111)}/\varepsilon_{1,(100)} = E_{100}/E_{111}$  sowie die überschlägige Annahme, dass sich eine angenommene mittlere Dehnung von 1% als arithmetischer Mittelwert schreiben lässt, gemäß  $(\varepsilon_{1,(111)} + \varepsilon_{1,(100)})/2 \rightarrow 1\%$ . Auflösen der beiden Gleichungen liefert die kristallrichtungsspezifischen Dehnungen  $\varepsilon_{1,(111)} = 0.0055$  und  $\varepsilon_{1,(100)} = 0.0145$ . Einsetzen dieser Dehnungswerte in Gl.(4.18) (zusammen mit den Braggwinkeln der Reflexe im

#### 6.4 Analyse der Plastizität anhand eines einzelnen Reflexprofils

---

ungedehnten Probenzustand) liefert die Positionsverschiebungen der beiden Reflexe 111 und 200. Die Differenz beider Positionsverschiebungen schließlich liefert die Änderung des Reflexabstandes:

$$\Delta(2\theta_{200})_{\varepsilon=0.0145} - \Delta(2\theta_{111})_{\varepsilon=0.0055} = -0.306^\circ - (-0.100^\circ) = -0.206^\circ \quad (6.4)$$

Gemäß Gl.(6.4) bewirkt die elastische Anisotropie bei Zugdehnung eine Abstandsverminderung der Reflexe 111 und 200. Das Ausmaß des Effektes hängt von den herrschenden Kopplungsbedingungen zwischen den Körnern ab.

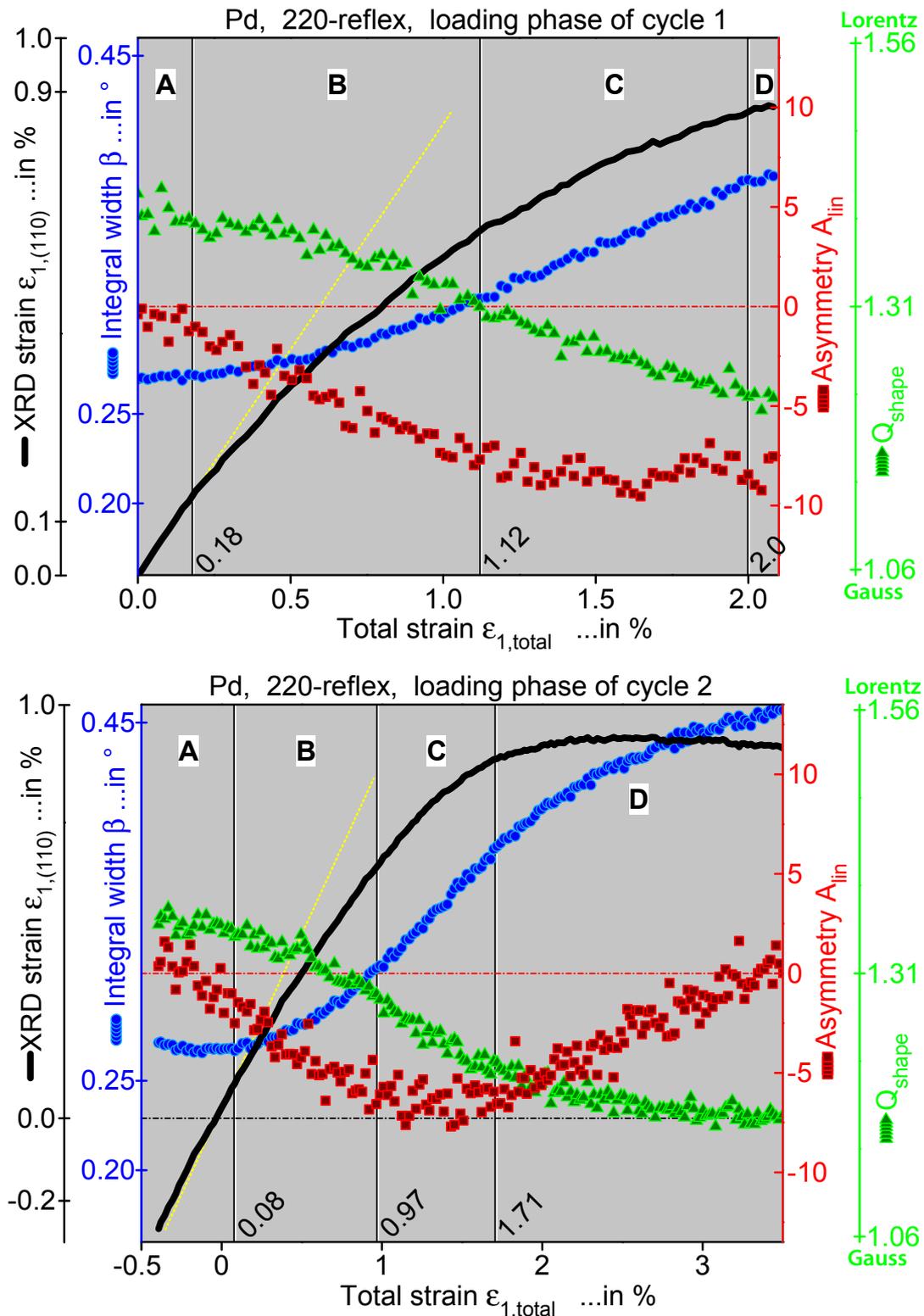
Die Pd-Schichtproben lassen während der Verformung keine röntgenographische Signatur einer Stapelfehlerdichteänderung erkennen, die den Verformungsmechanismus erklären könnte. Anstelle der Signaturen aus dem Vergleich mehrerer Reflexe wird im Folgenden Abschnitt die Profilform eines einzelnen Reflexes mit Hinblick auf den Verformungsmechanismus diskutiert.

#### 6.4 Analyse der Plastizität anhand eines einzelnen Reflexprofils

Der Beginn des vollplastischen Fließverhaltens ist bei den untersuchten Pd-Schichtproben und allgemein bei nanokristallinen Metallen schwierig auszumachen, weil die typische Spannungs-Dehnungskurve ohne markante Knickstellen allmählich flacher wird (Chen, 2006 S. 502). Die Koexistenz plastischer und elastischer Verformungsanteile über weite Strecken des Zugversuchs ist nicht als Verfestigungseffekt erklärbar, denn eine Dichteerhöhung von im Korn gespeicherten Versetzungen sowie entsprechend verstärkte Versetzungswechselwirkung sind aufgrund der geringen Korngröße quasi ausgeschlossen. Das verfestigungsähnliche Erscheinungsbild der Spannungs-Dehnungskurven nanokristalliner Metalle ist stattdessen durch das räumliche Getrenntsein vieler lokal plastifizierender Teilbereiche erklärbar, was der Begriff „Mikroplastizität“ verdeutlichen soll (Saada, 2011). Die charakteristische Verlaufsform findet sich sowohl bei den hier gemessenen Kurven röntgenographischer Gitterdehnung über der Probendehnung als auch bei mechanisch gemessenen Spannungs-Totaldehnungskurven (Chen, 2006 S. 502). Die Mikrostruktur beeinflusst nicht nur die unter Last erreichte Gitterdehnung, sondern auch die lokalen Schwankungen um die mittlere Gitterweite, messbar anhand der Reflexprofilbreite und -form. Allerdings sind die Einflüsse so vielfältig, dass aus einem Verzerrungs-Reflexprofil nicht eindeutig auf die örtliche Struktur der mikroskopischen Gitterdehnungen zurückzuschließen ist. Die Kernfrage, in welchen Bereichen des Gefüges die Mikroplastizität aktiv ist, und wo sie hinter der elastischen Gitterdehnung zurücktritt, bleibt daher schwer zu beantworten. Das stärkste Indiz, wonach es sich bei der hier beobachteten Mikroverzerrung nicht um kurzreichweitige Verzerrungsfelder in der Umgebung von Versetzungskernen handelt, besteht darin, dass die Reflexprofile — abgesehen von den Effekten der elastischen Anisotropie — nur wenig kristallrichtungsspezifische Verschiebung und Verbreiterung zeigen. Die Analyse konzentriert sich im laufenden Abschnitt auf das Verhalten eines einzelnen Reflexprofils während der Probenverformung.

Um die im Beugungsprofil enthaltene Information zu nutzen, werden die Profilparameter einer angepassten sPVII-Funktion während der Verformung beobachtet. Entscheidend sind bei dieser Methode Beobachtungen, wann und wie sich das Verhalten der Parameter im Zugversuch ändert. Verschiedene Deformationsmodelle können so auf ihre Plausibilität geprüft werden. Die Profilformänderungen liefern nur dann valide Ergebnisse, wenn während des Versuchs keine Rissbildung in der Metallschicht auftritt. Risse der Metallschicht führen aufgrund des Polyimidsubstrates nicht zum Versagen des gesamten Materialverbundes. Die Rissfreiheit der Metallschicht wurde für die gezeigten Messergebnisse röntgenographisch nachgewiesen (siehe Abschnitt 5.2.3). Angesichts der unter Zuglast variierenden Profil-Asymmetrie muss ein inhomogener Probenaufbau ausgeschlossen werden, wie er beispielsweise durch einen Gradienten der Korngröße entlang der Schicht-Normalen gegeben sein könnte. Die Mikroskopbilder der vorliegenden Proben (**Abb. 5**, S. 59 und **Abb. 6**, S. 60) zeigen keine solchen Strukturen. Das Verhalten der Profilparameter der sPVII-Funktion während Be- und Entlastung wird anhand des 220-Reflexes untersucht (siehe **Abb. 12**, S. 83). Die Entwicklung während der Belastungsphase ist nochmals in **Abb. 52** dargestellt, um dort Stadien des Verformungsverhaltens zu markieren. Die gelb punktierte Gerade zeigt jeweils den Verlauf der Hooke'schen Geraden. Die Probendeformation beginnt im Bereich **A** elastisch und verhält sich im Bereich **D** vollplastisch, während in den Übergangsstadien **B** und **C** eine offenbar inhomogene Plastizität neben elastischen Dehnungsanteilen vorliegt. Das Verhalten wird nachfolgend anhand der einzelnen Reflexparameter charakterisiert.

## 6.4 Analyse der Plastizität anhand eines einzelnen Reflexprofils



**Abb. 52** Entwicklung des 220-Reflexprofils einer Pd-Schicht im Zugversuch. Die Parameter der sPVII-Funktion sind über der Totaldehnung des ersten bzw. zweiten Lastzyklus dargestellt. **Stadium A:** Linearer Anstieg der Gitterdehnung und der Asymmetrie (die gelb gestrichelte elastische Gerade hat die Steigung 0.84). **Stadium B:** Fast linearer Asymmetriezuwachs; zunehmendes Wachstum der Profilbreite. **Stadium C:** Starke, lineare Zunahme der Profilbreite; kaum Asymmetrieänderung. **Stadium D:** Abnehmende Wachstumsrate der Profilbreite; Stagnation der Gitterdehnung; Asymmetrie rückläufig.

### 6.4.1 Profilbreite

Die Profilbreite bleibt im Bereich **A** nahezu unverändert, steigt im Bereich **B** mit moderater Steigung an, um anschließend im Bereich **C** ihre größten Zuwachsraten zu erreichen. Mitten im Bereich **C** beginnt ab 1.6% Totaldehnung ein kaum merklicher Rückgang der Breiten-Zuwachsrate. Erst zwischen 2 und 3% Totaldehnung ist der Breitenzuwachs so stark reduziert, dass seine Steigung wieder der des Bereiches **B** ähnelt. Ein gewisses Kornwachstum während der plastischen Verformung nanokristalliner Metallgefüge wurde an Aluminium beobachtet (Gianola, 2007 S. 82 ff.). An Schichtproben wurde Kornwachstum in den Gefügebereichen starker Dehnungslokalisierung und späterer Rissbildung nachgewiesen (Lu, 2009-Februar). Solche Effekte wurden aber nur für große Dehnungen oder bei Ausgangskorngrößen deutlich unter 20 nm berichtet. Die vorliegenden Proben haben eine mittlere Korngröße von 30-40 nm, außerdem lassen die bei Raumtemperatur bis zu wenigen Prozent Dehnung geführten Zugversuche kein deutliches Kornwachstum erwarten. Gestützt wird diese Annahme durch den vor und nach dem Versuch etwa konstanten Korngrößenwert der WH-Methode (siehe Abschnitt 5.4.2, S. 111 ff.). Die Profilbreitenänderungen sind daher hauptsächlich der Mikroverzerrung zuzuschreiben. Die Mikroverzerrung entspricht der Streubreite aller im Messvolumen auftretenden Kristallgitterweiten. Schwankungen der Gitterweite können aus folgenden unterschiedlichen Ursachen entstehen.

Starke elastische Mikroverzerrung entsteht in Pulverhaufwerken mit Freiräumen zwischen den Partikeln bei rein elastischer Deformation der Pulverprobe. (Weidner, 1994-Oktober). Diese Mikroverzerrung besteht aus Gitterweiten-Schwankungen zwischen verschiedenen Partikeln. Ursache ist hier das sogenannte „stress bridging“, also die experimentell nachgewiesene Tatsache, dass sich die mechanische Last innerhalb eines Pulverhaufwerks inhomogen verteilt, wobei einige Partikel überdurchschnittlich große Lastanteile tragen, andere Partikel aber mechanisch abgeschirmt werden und kleine Lastanteile tragen. Der Effekt wird also durch die Inhomogenität des Kontaktes zwischen den Pulverpartikeln hervorgerufen. Grundlegend unterschiedlich ist der Aufbau eines porenfreien Metallgefüges. Ein lückenlos koaguliertes, elastisch deformierendes Gefüge hat kaum die Möglichkeit, Spannungen auf einzelne Körner zu konzentrieren und dabei andere Körner vor der Last abzuschirmen. Es wird dennoch beobachtet, dass sich elastisch nachgiebiger orientierte Körner stärker dehnen als elastisch unnachgiebigere, wodurch die Spannungen homogener auf alle Körner verteilt werden. Messbar ist dann eine Gitterweiteschwankung zwischen den Körnern mit unterschiedlicher kristallographischer Orientierung relativ zur Lastachse.

Eine röntgenographisch messbare Mikroverzerrung kann auch aus den mikroskopischen Gitterweitengradienten im Umfeld von Versetzungen bestehen (Wilkens, 1976). Die Gitterweite ist nahe an einem Versetzungskern stark verändert und normalisiert sich mit dem Abstand vom Versetzungskern. Das Verzerrungsfeld fällt gemäß  $1/r$  mit steigendem Abstand  $r$  vom Versetzungskern ab. Der Verlauf des Gradienten ist unabhängig davon, welchen Stufen-Schrauben-Charakter die Versetzung hat (Wilkens, 1970 S. 362). Bei den vielfältigen möglichen Konfigurationen von

#### 6.4 Analyse der Plastizität anhand eines einzelnen Reflexprofils

---

Versetzungen überlagern sich deren Verzerrungsfelder auf komplexe Weise zu einer Gesamt-Verzerrungswirkung, was auf unterschiedlichste Gradienten führen kann (Wilkens, 1976). Damit beeinflusst die Konfiguration von Versetzungen die Beugungsprofilform (van Berkum, 1996). Es ist im Allgemeinen kaum möglich, nur aus der Beugungsprofilform auf eine Versetzungskonfiguration zurückzuschließen (Wilkens, 1962 S. 692). Folglich verzeichnet die Literatur unterschiedliche Angaben zu der Frage, welche Beugungsprofilform für Kristalle mit Versetzungen typisch seien (Warren, 1959 S. 153 ff.) (Williamson, 1954).

Sind zwei Stufenversetzungen in einer Dipolkonfiguration angeordnet, schirmen sich die Verzerrungsfelder der beiden Einzelversetzungen teilweise gegenseitig ab, so dass ein Verzerrungsfeld mit einem vergleichsweise kurzreichweitigen Gradienten übrigbleibt. Dagegen entsteht durch einen Pile-up von Stufenversetzungen ein langreichweitiger Verzerrungsgradient, weil dann die Verzerrungsfelder der Versetzungen alle gleich gerichtet sind. Die resultierende Wirkung auf das Beugungsprofil beschreibt Wilkens (Wilkens, 1976). Nach Wilkens lässt sich eine Versetzungspopulation in wesentlichen Zügen bereits mit zwei Parametern in einem stark vereinfachten Modell charakterisieren. Darin beschreibt der Parameter  $M$  die Versetzungskonfiguration: Erzeugt eine Versetzungskonfiguration kurzreichweitige Verzerrungsfelder, zwischen denen längere unverzerrte Gitterabschnitte liegen ( $M \gg 1$ ), resultiert daraus ein Lorentz-Beugungsprofil, wohingegen ein Gitter mit langreichweitigen, direkt aufeinanderfolgenden Verzerrungsfeldern ( $M \ll 1$ ) ein Gauss-Beugungsprofil erzeugt. Die für eine Profilform- oder Profildbreitenänderung ursächliche Mikroverzerrung kann ebenso durch gegenseitige Verspannungen der Kristallite hervorgerufen werden, ohne dass Versetzungen vorhanden sind. Eine Profilverbreiterung während der Probenverformung erlaubt deshalb keine sichere Identifikation von Versetzungen. Speziell in nanokristallinen Gefügen ist zu erwarten, dass einzelne Versetzungsbewegungen Gitterverzerrungen des Kristallits hervorrufen, die nichts mit dem Verzerrungsfeld der Versetzung selbst zu tun haben, wie im übernächsten Absatz beschrieben.

Fällt oder steigt der Gitterweitengradient in der Umgebung eines Defektes zu steil, werden die Beugungsreflexe mehr geschwächt als verbreitert. Damit die verbreiternde Wirkung deutlich überwiegt, muss sich die Gitterweite bei wachsendem Abstand  $r$  vom Defektzentrum langsamer als  $1/r^{3/2}$  ändern (Krivoglaz, 1969 S. 143). Damit die intensitätsschwächende Wirkung klar überwiegt, muss der Gradient steiler als  $1/r^2$  sein. Das Verzerrungsfeld ist außerdem durch die Nähe von Korngrenzen oder Versetzungswällen (in nicht-nanokristallinem Material) sowie durch elastische Anisotropie veränderbar. Wilkens hat den Einfluss der elastischen Anisotropie auf die Verzerrungsfelder von Versetzungen beschrieben und den daraus folgenden Einfluss auf die Beugungsprofile (Wilkens, 1987).

In einem Nanokristallit von wenigen zehn Burgersvektoren Durchmesser ist die Formänderungswirkung einer Versetzungsbewegung wesentlich größer als in einem Mikrometergroßen Korn. Die plastische Verformbarkeit gleicht dann nicht mehr der eines Kontinuums, sondern weist Stufensprünge und Richtungsabhängigkeiten auf, so dass nicht jede beliebig feine Formänderung plastisch einstellbar ist. In grobkristallinem Material ist der Effekt nicht spürbar, denn es gibt dort eine so große Anzahl von

Versetzungen in jedem Korn, dass jede beliebige Verformung durch die Kombination zahlreicher Versetzungsbewegungen in vielen Gleitsystemen darstellbar ist. Durch die nur vereinzelt stattfindenden Versetzungsbewegungen in einem Nanokristallit entsteht eine Inkompatibilität zwischen der Verformung des Kristallits und der Verformung seiner Umgebung. Keines der benachbarten Körner verfügt über genügend viele Versetzungen, um beliebig feine Formänderungen zu realisieren. Die inhomogene Plastizität der aneinandergrenzenden Körner erzeugt daher Fehlpassungen, die geometrisch durch elastische Gitterverzerrungen jedes Kristallits ausgeglichen werden müssen. Die Fehlpassungen schwanken statistisch von Korn zu Korn, weshalb sie insgesamt eine symmetrische Röntgenprofilverbreiterung hervorrufen. Bei Wegnahme der äußeren Lastspannung kann ein zuvor mittels Versetzungsbewegung deformiertes Korn seine dabei erworbene Fehlpassung zur Umgebung wieder abbauen, indem die Versetzung nun rückwärts bewegt wird. Antrieb für die Rückwärtsbewegung ist das Spannungsfeld, welches zwischen dem Korn und seiner Umgebung aufgrund der Fehlpassung aufgebaut wurde. Das Modell fehlpassungsbasierter Mikroverzerrung, die durch Versetzungsbewegung hervorgerufen wird, ist insbesondere vereinbar mit der gemessenen Reversibilität der Profilverbreiterung bei Lastwegnahme.

#### 6.4.2 Profilform

Der Verlauf des Formparameters ist stark an den des Breitenparameters gekoppelt. Zunehmende Gesamtprofilbreite wird von einem Trend zur Gaussform begleitet. Die unter Last entstehende Formänderung ist bei Entlastung größtenteils reversibel (siehe **Abb. 12**, S. 83).

Allgemein setzt ein Subprofil seine eigene Form um so stärker im Gesamtprofil durch, je breiter das Subprofil im Vergleich zu den anderen Subprofilen ist. Daher ist festzustellen, dass das Verzerrungs-Subprofil offenbar der Gaussform ähnelt, und dass es durch die mechanische Belastung an Breite gewinnt, wohingegen das Subprofil der Finitheitsverbreiterung weder seine Breite noch Form wesentlich zu ändern scheint. Die Verteilungsbreite der Streuungen ist statistisch durch die Standardabweichung charakterisiert. Die Gaussform zeichnet sich dadurch aus, dass die meisten Abweichungen vom Mittelwert innerhalb eines eng begrenzten Feldes liegen, also dass weit außerhalb gelegene Abweichungen sehr selten sind. Die Lorentz-Verteilung enthält häufiger als die Gauss-Verteilung Abweichungen, die weit außerhalb der Standardabweichung liegen. Der Befund, dass ein Verzerrungs-Reflexprofil Gaussform aufweist, wird in der Literatur häufig berichtet, jedoch kann über die physikalischen Gründe oft nur spekuliert werden. Warren nennt in seinem umfangreichsten Review-Paper überhaupt keine Gründe für die von ihm beobachtete Gaussförmigkeit des Verzerrungs-Beugungsprofils (Warren, 1959 S. 152 ff.). Fultz begründet eine vorgefundene Gaussförmigkeit des Verzerrungs-Beugungsprofils mit der Tatsache, dass die verschiedenen gedehnten Gitterbereiche eines Gefüges sich gegenseitig daran hindern, jeweils eine besonders große Abweichung von der mittleren Gitterweite anzunehmen, was typischerweise zu einer engen Streuung der Dehnungsverteilung mit schnell abfallenden Flanken führt, wie es der Gauss-Funktion entspricht (Fultz, 2002 S. 442). Für die vorliegenden Messdaten ist folgender Rückschluss aus dem Gaussform-Trend des

#### 6.4 Analyse der Plastizität anhand eines einzelnen Reflexprofils

---

Beugungsprofiles während mechanischer Belastung möglich, wenn man die quadratische Abhängigkeit der Beugungsintensität von der Gitterlänge berücksichtigt: Die längeren Gittersäulen des 3D-Beugungsgittermodells erzeugen nicht nur schlankere, sondern auch höhere Beugungs-Subprofile als die kürzeren Gittersäulen. Der zentrumsnahe Bereich eines überlagerten Gesamtprofils wird deshalb eher durch die längeren Gittersäulen beeinflusst, und der außerhalb gelegene Flankenbereich eher durch die kürzeren Gittersäulen. Eine Verbreiterung mit Gaussformzunahme bedeutet, dass die ursprünglich im Reflexzentrum befindliche Beugungsintensität lateral stärker auseinandergezogen wird als die Beugungsintensität, welche ursprünglich bereits etwas außerhalb des Reflexzentrums lag. Übersetzt man „Profilzentrumsnähe von Beugungsintensität“ in „Zugehörigkeit zu längeren Gittersäulen“, dann ist zu vermuten, dass die längeren Gittersäulen bei Belastung stärkere Schwankungen ihrer Gitterweite erfahren als die kürzeren Gittersäulen. Eine solche Situation entsteht beispielsweise, wenn die Verzerrung aus der Biegung je eines ganzen Kristallits besteht, also wenn der Gitterweitengradient wesentlich langreichweitiger ist als das Verzerrungsfeld einer Versetzung. Dann sind über kürzere Abschnitte des Kristallits nur geringe Gitterweitenschwankungen vorhanden, und die Schwankung der Gitterweite ist über längere Strecken gesehen vergleichsweise größer. In dieser Situation erfahren die langen Gittersäulen des 3D-Gittermodells stärkere Gitterweitenschwankungen als die kurzen Gittersäulen. Zu der beschriebenen Topologie passt die mittels WA-Analyse gemessene Häufigkeitsverteilung der Mikroverzerrungsparameter verschiedener Korrelationslängen (**Abb. 44**, S.138). Die Mikroverzerrung der Korrelationslänge  $L$  ist der quadratische Mittelwert aller Dehnungen mit Bezugslänge  $L$ . Die Dehnung einer Bezugslänge  $L$  geht trotz vorhandener Gitterverzerrungen dann gegen Null, wenn die Gitterweite innerhalb kurzer Teilabschnitte von  $L$  dergestalt schwankt, dass sich bei Aneinanderreihen der so verzerrten Gitterzellen die gleiche Länge  $L$  ergibt, als ob sämtliche Zellen ihre unverzerrte Weite beibehalten hätten.

Hat die Mikroverzerrung einer Korrelationslänge  $L$  den Wert Null, ist entweder das komplette Gitter ohne Verzerrungen, oder aber es gibt Schwankungen der Gitterweite zwischen Teilbereichen, die jeweils höchstens  $L/2$  lang sind. Diese Bedingung ist notwendig, damit sich die Dehnungen und Stauchungen der Teilbereiche gegenseitig aufheben können, so dass die Dehnung der Bezugsstrecke  $L$  insgesamt Null wird. Um den Wert Null auch für den quadratischen Mittelwert sämtlicher Dehnungen mit Bezugslänge  $L$  zu erhalten müssen die Dehnungen sämtlicher im Gitter auftretenden Strecken der Länge  $L$  Null sein. In den Messdaten sinken die Werte der Mikroverzerrungsparameter oberhalb einer Korrelationslänge  $L$  von 55 nm deutlich ab (**Abb. 44**, S.138). Die Länge 55 nm entspricht etwa der doppelten Korngröße. Dieser Wert zeigt, dass die Größe der homogen gedehnten Gitterbereiche etwa den Abmessungen eines Kornes entspricht, und dass die Mikroverzerrung aus unterschiedlichen Dehnungszuständen der Kristallite bestehen könnte. Ebenfalls kompatibel mit der gemessenen Länge homogen gedehnter Bereiche ist das Szenario einer Mikroverzerrung, die aus sehr langreichweitigen Gitterweitenschwankungen innerhalb der Körner besteht. Die letztgenannte Topologie wäre vereinbar mit Fehlpassungen, die ein Nanokristallit zu seinem Nachbargefüge infolge inhomogener Plastizität entwickeln kann.

### 6.4.3 Profil-Asymmetrie

Anders als Breite und Form des Profils reagiert dessen Asymmetrieparameter gleich zu Beginn des Stadiums **A** auf die Belastung der Probe (**Abb. 52**, S. 159). Die anfangs symmetrischen Beugungsprofile entwickeln eine steilere Flankenform auf der Profilseite, die in Richtung der Profilverschiebung weist. In der Profildarstellung über dem Beugungswinkel bedeutet Gitteraufweitung eine Linksverschiebung des Profils, dementsprechend entwickeln die Profile eine größere Flankensteilheit auf ihrer linken Seite (ein solches asymmetrisches Profil zeigt **Abb. 9**, S. 67). Die Asymmetrie hat über der Totaldehnung in den Stadien **A** und **B** eine Phase nahezu linearen Zuwachses, der mit dem Übergang in das Stadium **C** an Steigung verliert und dort in eine Stagnation mündet. Zu Beginn des Stadiums **D** zeigt sich ein erster Rückgang der Asymmetrie. Bald darauf verläuft dieser Asymmetrierückgang linear über der fortgesetzten Totaldehnung. Der Asymmetrieanstieg im Bereich **B** verflacht, sobald die plastischen Prozesse des Bereiches **C** aktiv werden. Die plastischen Prozesse des Bereiches **B** haben einen geringen Anteil an der Gesamtverformung und scheinen sich kaum auf die Asymmetrie auszuwirken, im Gegensatz zu den plastischen Prozessen des Bereiches **C**, welche das Asymmetriewachstum ausklingen lassen. Die Asymmetrie wird bei fortgesetzter Probendehnung im Bereich **D** durch die dort herrschende Plastizität zum Rückgang gebracht, der ebenfalls linear verläuft, allerdings mit einer geringeren Steigung als der anfängliche Asymmetrieraufbau. Offenbar erfolgt die Änderungen der Asymmetrie aufgrund elastischer Prozesse, da sich die Asymmetrie solange proportional zur Gitterdehnung entwickelt, bis plastische Prozesse die Wirkung der Elastizität aufzuheben beginnen. Dieses Verhalten wurde auch an anderen Pd-Schichten beobachtet (Lohmiller, 2013).

Die Asymmetrie geht bei Raumtemperatur nahezu unmittelbar zurück, sobald man die Totaldehnung zurückfährt, was ebenfalls für die Elastizität als treibende Kraft spricht. Bei elastisch inhomogener Verformung des Gefüges sind gewisse Relativbewegungen zwischen den Körnern zu akkommodieren. Offenbar spielt die Akkommodationsfähigkeit der Korngrenzen gegenüber solchen Relativbewegungen eine Rolle für die Asymmetrieänderung während der Entlastungsphase, denn durch tiefe Temperaturen lässt sich die Steigung des Asymmetrierückgangs bei Probenentlastung vermindern, und auch die Mikroverzerrung baut sich dann nicht mehr so effizient ab, wie bei Raumtemperatur (**Abb. 49**, S. 145).

Die in Probenlängsrichtung vorliegende Profil-Asymmetrie hat spiegelverkehrte Neigung und Entwicklungstendenz, verglichen mit der Asymmetrie in Probenquerrichtung (nicht abgebildet). Das Substrat übt bei Längsdehnung der Probe eine gewisse Zugspannung in Querrichtung auf die Pd-Schicht aus, und trotz dieser vorzeichengleichen Spannungen in Längs- sowie Querrichtung sind die Asymmetrien der beiden Hauptachsen entgegengesetzt orientiert. Die Richtung der Asymmetrieentwicklung folgt offenbar nicht der Spannung, sondern stets dem Richtungssinn der Gitterweitenänderung, welche in der Probe entlang des Streuvektors gerade abläuft. Bemerkenswerterweise ist eine Gesetzmäßigkeit nur für die Richtung der Asymmetrieentwicklung in Abhängigkeit von der Richtung der Gitterweitenänderung anzuge-

#### 6.4 Analyse der Plastizität anhand eines einzelnen Reflexprofils

---

ben, es kann aber nicht in jedem Fall vorhergesagt werden, welchen Wert die Asymmetrie bei einer bestimmten Gitterdehnung annimmt (die Gitterdehnung wird relativ zur entspannten Gitterweite gemessen).

Der Asymmetriezuwachs in den Stadien **A**, **B** und **C** erfolgt bei den hier auswertbaren Reflexen nahezu identisch, bis das vollplastische Verformungsstadium **D** beginnt. Die elastische Anisotropie des Materials ruft also keine unterschiedlichen Asymmetriezunahmen verschiedener Reflexe hervor, was bemerkenswert ist, wenn man die Asymmetrieentwicklung als elastizitätsbedingten Effekt betrachtet. In einem Gefüge aus rein elastisch deformierenden Körnern eines elastisch anisotropen Materials spielen die Tripellinien eine besondere Rolle. An einer Tripellinie sind drei Kristallite von jeweils unterschiedlich orientierter Elastizität miteinander verbunden. Aus Gründen des Kräftegleichgewichtes besteht in einem Gefüge grundsätzlich ein Bestreben nach homogenen Spannungen, wozu sich elastisch anisotrope Körner unterschiedlich stark dehnen müssten. Entgegen den anisotropen Dehnungsbestrebungen erzwingen sowohl Korngrenzen als auch Tripellinien lokal einen gewissen gegenseitigen Angleich der Dehnungen aneinandergrenzender Körner. Die Wirksamkeit dieses Angleichungszwanges wird anhand folgender Überlegung abgeschätzt. Der einachsigen Dehnung eines aus Blöcken unterschiedlicher elastischer Steifigkeit bestehenden Verbundkörpers setzt dieser eine elastische Gesamtsteifigkeit entgegen, die je nach Zusammenschaltungsart der Blöcke variieren kann. Der Charakter der Zusammenschaltung kann zwischen den Extremfällen nach Voigt (Parallelschaltung von Federn) bzw. Reuss (Serienschaltung von Federn) variieren. Eine Serienschaltung entlang der Lastachse erlaubt, dass die nachgiebigsten Blöcke unbegrenzt stärker gedehnt werden können als die unnachgiebigsten Blöcke, so dass ein größerer Teil der Gesamtdehnung mittels Dehnung der nachgiebigsten Blöcke akkommodiert wird. Die Serienschaltung erzeugt die kleinstmögliche elastische Gesamtsteifigkeit eines Verbundkörpers der gegebenen Blöcke. Sind die Blöcke entlang der Lastachse blickend parallel zueinander geschaltet, müssen auch die elastisch unnachgiebigsten Blöcke vollständig der makroskopischen Dehnung folgen, was zur größtmöglichen elastischen Gesamtsteifigkeit eines Verbundkörpers der gegebenen Blöcke führt. Eine Korngrenze repräsentiert, je nachdem wie ihre Flächennormale zur Lastachse orientiert ist, entweder eine Parallelschaltung oder eine Serienschaltung der angrenzenden Körner. Eine Tripellinie hingegen realisiert, in jeder Raumrichtung gesehen, einen weitgehenden Parallelschaltungscharakter der drei angrenzenden Körner. Die entlang der Lastachse elastisch nachgiebigsten Kristallite werden in der Nähe einer Tripellinie wirksamer an überdurchschnittlich großen Dehnungen gehindert als in der Nähe einer Korngrenze. In Tripellinien-Nähe ähnelt also der Kopplungscharakter der Körner stärker einer Parallelschaltung als im restlichen Gefüge. Die Parallelschaltung unterschiedlich elastischer Materialblöcke ist insgesamt elastisch unnachgiebiger als die Reihenschaltung derselben Blöcke. Die Voigt-Kopplung führt auf einen größeren makroskopischen E-Modul als die Reuss-Kopplung (siehe **Tabelle 1**, S. 87 und **Tabelle 2**, S. 87). Nahe den Tripellinien ist das Gefüge daher elastisch unnachgiebiger als fern der Tripellinien. Auf diese Weise bleiben bei einer elastischen Proben-  
dehnung die tripelliniennahen Bereiche mit ihrer Gitterdehnung hinter der Gitterdeh-

nung des restlichen Gefüges zurück. Die Versteifung durch die Tripellinien wirkt nur in deren nächster Umgebung, so dass die elastisch versteiften Bereiche wesentlich kleiner sind als der Korndurchmesser. Die elastisch nachgiebigeren Bereiche erzeugen daher ein schlankeres, höheres Beugungsprofil als die unnachgiebigeren Bereiche. Dieses Modell erklärt die Entwicklungsrichtung der Profil-Asymmetrie bei Gitterweitenänderungen.

In Stadium **D** gehen die Asymmetriewerte aller Reflexe während fortgesetzter Deformation zurück, diesmal jedoch unterschiedlich stark bei verschiedenen Reflexen. Der intensivste Rückgang wird am 220-Reflex beobachtet, den schwächsten Rückgang zeigt der 111-Reflex (**Abb. 26**, S. 110). In Stadium **D** herrscht offenbar eine starke Versetzungsaktivität, die nivellierend auf Gitterdehnungsunterschiede der Mikrostruktur wirkt. Plausibel ist die Annahme, dass die Plastizität nicht nur die Gitterdehnungen entlang der makroskopischen Lastrichtung begrenzt, sondern dass sie auch Fehlpassungen akkommodiert, die an Korngrenzen zu erwarten sind, wenn das Gefüge aus elastisch anisotropen Kristalliten mit einer äußeren Dehnungslast beaufschlagt wird. Bei versuchter ungleicher Verformung aneinandergrenzender Kristallite stellen Tripellinien einen Ort besonders hoher geometrischer Inkompatibilität dar. An Tripellinien sind stets Spannungskonzentrationen zu erwarten (Tvergaard, 1988) (Markmann, 2010). Die in Nanokristalliten stark behinderte Versetzungsaktivität beginnt wahrscheinlich nahe den Tripellinien. Die dortige plastische Akkommodation von Fehlpassungen und die lokale Abmilderung der Iso-Dehnungsbedingung reduzieren die elastisch versteifende Wirkung der Tripellinien. Die tripelliniennah einsetzende Plastizität ermöglicht daher einen Abbau der Inhomogenität elastischer Dehnungen und somit einen Abbau der Profil-Asymmetrie, lange bevor sich das ganze Gefüge in Stadium **D** vollplastisch verformen kann.

#### 6.4.4 Stadien der Plastizität

Die vorigen Abschnitte beschreiben die in **Abb. 52** (S. 159) beobachteten Entwicklungen der Profilbreite, Form und Asymmetrie und diskutieren jeweils mögliche Ursachen der einzelnen Befunde. Die Beobachtungen werden nun einem Modell des Deformationsprozesses gegenübergestellt. Die Gitterdehnungen senkrecht der verschiedenen Kristallebentypen sind etwa proportional zur elastischen Anisotropie moduliert. Dieser Befund bestätigt das bekannte Phänomen, wonach es in einem Gefüge Spielraum gibt, der es ermöglicht, dass sich Körner mit unterschiedlicher Elastizität entlang der Lastrichtung unterschiedlich stark dehnen, um so die Spannungen im Gefüge zu homogenisieren. Die größte Profilbreite ist dabei für die elastisch nachgiebigsten Kristallebenen zu beobachten, denn hier können Dehnungen mit dem geringsten Energieaufwand erfolgen. Wenn sich die Körner (zur teilweisen oder vollständigen Erfüllung der Reuss'schen Iso-Spannungs-Bedingung) unterschiedlich stark dehnen, entstehen Fehlpassungen, die das Gefüge akkommodieren muss (Tvergaard, 1988) (Markmann, 2010). Hinsichtlich des Verformungsmechanismus ist relevant, dass in nanokristallinen Metallen wesentlich größere Gitterdehnungen erreicht werden als in grobkristallinem Material, weshalb bei mechanischer Belastung entsprechend größere

#### 6.4 Analyse der Plastizität anhand eines einzelnen Reflexprofils

---

Fehlpassungen zu akkomodieren sind, die von entsprechend stärkeren Mikroverzerrungen begleitet werden.

Die Beugungsprofilentwicklung zeigt zwischen dem elastischen Stadium **A** und dem plastischen Stadium **D** einen ausgedehnten Bereich mikroplastischer Verformung. Die hier vorgenommene Unterteilung der Mikroplastizität in zwei Teilbereiche **B** und **C** erfolgt rein empirisch aufgrund der Profilbreiten- und der Asymmetrieentwicklung. Das Stadium **B** zeigt eine zunehmende aber insgesamt noch geringe Steigung des Profilbreitenverlaufs über der Totaldehnung, außerdem erfolgt ein linearer, deutlicher Zuwachs der Asymmetrie. In **C** steigt die Profilbreite stärker an als zuvor, der Asymmetriezuwachs wird aber zusehends schwächer. Der Asymmetriezuwachs ist ein Effekt der elastischen Gitterdehnung: Die Profile verschieben ihren hohen und schlanken Kernbereich stärker als ihren breiten, flachen Profilsockel in diejenige Richtung, welche der gerade ablaufenden Gitterweitenänderung entspricht. Offenbar ist die elastische Verformung heterogen im Gefüge verteilt. Bestimmte längere Gitterabschnitte folgen der äußeren Probendehnung besser als bestimmte kürzere Gitterabschnitte. Allgemein könnte ein Beugungsprofil bei fortschreitender Gitterdehnung Asymmetrie entwickeln, indem die Profilbewegung auf ein plastisches Limit zuläuft, und im Gefüge eine breite Gitterdehnungsverteilung vorliegt. Die Plastizität würde dann als Sättigungs-Obergrenze der Gitterdehnung wirken, wodurch sich die Dehnungsverteilung an ihrem oberen Ende zusammenschiebt, und die entsprechende Profilflanke steiler wird. Der eben genannte Mechanismus ist aber für die vorliegenden Proben unwahrscheinlich, weil eine so entstehende Asymmetrie nicht linear mit der Probendehnung ansteigen würde, und sie insbesondere nicht unmittelbar nach Entlastungsbeginn linear rückläufig wäre. Die gemessene Profil-Asymmetrie ändert ihre Entwicklungsrichtung unmittelbar mit jeder Richtungsänderung der Gitterdehnung, was dafür spricht, dass die Asymmetrie auf einen elastischen Effekt zurückzuführen ist. Diese Vermutung wird auch dadurch gestützt, dass sich die Asymmetrie abbaut, sobald Stadium **D** erreicht ist, und die Probenverformung vollplastisch akkomodiert wird, während die Gitterdehnung stagniert. Weil in Stadium **D** offenbar alle Kristallite plastisch deformieren, ist davon auszugehen, dass der vollplastische Verformungsmodus durch die korngrenznahe Nukleation von Versetzungen und deren Bewegung in das Korninnere verursacht wird. Die in den Stadien **A** und **B** zunehmende Profil-Asymmetrie basiert wahrscheinlich auf der versteifenden Wirkung der Tripellinien.

Besonders in nanokristallinen Metallen ist es wahrscheinlich, dass der Verformungsmechanismus auf Umlagerungsprozessen freien Volumens in der Korngrenze basiert, welche als „atomic shuffling“ bezeichnet werden (Kumar, 2003). Beispielsweise kann durch atomic shuffling Korngrenzgleiten ermöglicht werden, denn die Spannungsverteilung schwankt in einer Korngrenze stark zwischen den Atomen (Chen, 2006 S. 519), so dass es für einen kollektiven Scherprozess zu lokalen Umordnungen der Atome kommen muss. Förderlich wirkt auf solche Umlagerungsprozesse das große freie Volumen in Hochenergie-Korngrenzen. Korngrenzgleiten alleine konstituiert indes noch keinen effizienten Verformungsmechanismus, weil es keinen nennenswerten Materietransport im Gefüge bewirkt. Korngrenzgleiten kann nur komplementär zu

Transportprozessen, wie z.B. Diffusion oder Versetzungsaktivität, einen Verformungsmechanismus tragen. Ein diffusionsbasierter Verformungsmechanismus ist bei den untersuchten Pd-Schichten unwahrscheinlich, denn die Plastizität ist während der Entlastung teilweise rückläufig, wogegen ein lastgetriebener, diffusiver Transport von Atomen nicht während der Entlastung rückläufig sein kann, weil der Spannungsgradient dann immer noch in dieselbe Richtung zeigt, wie während der Belastungsphase (die rückläufige Plastizität wird in Abschnitt 6.4.5 auf S. 172 diskutiert). Im Übrigen ist die Diffusionsaktivität in Pd-Kristallen bei Raumtemperatur wahrscheinlich zu niedrig, als dass sie die plastische Verformung des Materials tragen könnte (Sanders, 1997).

Korngrenzgleiten ist in dem untersuchten Material eher in kürzeren Abschnitten der Korngrenzen relevant, und zwar im Zusammenhang mit der Akkommodation von Fehlpassungen, die zwischen den Körnern eines spannungsbeaufschlagten, nanokristallinen Gefüges entstehen (einerseits aufgrund der elastischen Anisotropie, andererseits auch aufgrund von Versetzungsdurchquerungen einzelner Körner). Dagegen ist Korngrenzgleiten in nanokristallinen Gefügen kaum über ganze Korngrenzflächen hinweg möglich, solange die Tripellinien dies verhindern, was Merkle in seinem Paper zur Relaxation von Korngrenzstrukturen anmerkt (Merkle, 1997 S. 347). Korngrenzgleiten kann in dieser Situation nur einen geringen direkten Beitrag zur makroskopischen Verformung leisten, obwohl es in den vorliegenden Proben prinzipiell durch die Hochenergie-Korngrenzen begünstigt wird. Die makroskopische Plastizität der Stadien **B** und **C** beruht eher auf Umordnungen durch atomic shuffling, die kurzreichweitig korreliert sind, aber zu lokaler Plastizität in den Korngrenzen führen können. Ähnliche plastische Umordnungen in Korngrenznähe bestehen bisweilen auch in der Bildung und dem Klettern extrinsischer Korngrenzversetzungen („extrinsic grain boundary dislocation“ kurz: EGBD) begünstigt. EGBDs werden im Gegensatz zu den intrinsischen Korngrenzversetzungen (IGBDs) nicht für die Passungsverbesserung der beiden aneinandergrenzenden Kornoberflächen benötigt. Die EGBDs haben langreichweitige Spannungsfelder, die sich nicht mit denen komplementärer Versetzungen aufheben. EGBDs können die Passung an der Korngrenze verschlechtern, im Gegensatz zu IGBDs, welche mit dem Effekt einer Passungsverbesserung gebildet werden (Valiev, 1986 S. 22). Von mikrokristallinem, krz-B2 NiAl ist beispielsweise bekannt, dass sich bei Zugverformung unterhalb der Spröd-Duktil-Übergangstemperatur EGBDs bilden (Noebe, 1994 S. 129). Die Gemeinsamkeit mit dem hier untersuchten nanokristallinen kfz Pd besteht im Mangel an aktivierbaren Gleitsystemen im Korninneren.

Eine Reorganisation freien Volumens in der Korngrenze zur Absenkung der Korngrenzenergie lässt sich mittels HRTEM bei vielen Metallen beobachten (Merkle, 1997). Speziell in den noch nicht relaxierten Korngrenzen frisch hergestellter, nanokristalliner Metalle kommt es besonders leicht zur Bildung intrinsischer Korngrenzversetzungen, bisweilen bereits durch geringfügige Wärmebehandlung auszulösen (Jang, 2006) (Rupert, 2012-Mai). Auch durch mechanische Behandlung kann die Relaxation der Korngrenzatome gefördert werden (Rupert, 2012-Januar). Offenbar minimiert die Konzentration des freien Volumens in Form von Korngrenzversetzungen die strukturelle Energie der Korngrenzen, weil die Bereiche zwischen den Versetzungen verminderte Fehlpassung der aneinandergrenzenden Gitter aufweisen. Zwar lassen sich mit

#### 6.4 Analyse der Plastizität anhand eines einzelnen Reflexprofils

---

dem TEM ausschließlich „tilt grain boundaries“ beobachten, in denen die Bildung von Korngrenzversetzungen naturgemäß besonders effizient bezüglich der Energieabsenkung im restlichen Korngrenzbereich ist — dennoch scheinen auch allgemeine Korngrenzen ihre Energie durch die Konzentration freien Volumens in Korngrenzversetzungen minimieren zu können.

Falls weder Zwillingsbildung (Chen, 2003), noch diffusionsbasierter Materietransport (Weertman, 1993), noch superplastisches Korngrenzgleiten (Chen, 2006 S. 509) die Verformung tragen, ist es zur plastischen Verformung der Körner erforderlich, dass Versetzungen an den Korngrenzen nukleiert und in das Korninnere emittiert werden (van Swygenhoven, 2002) (Derlet, 2003) (Zhu, 2008).

Sun hat Versetzungsplastizität in Einkristallen mit Abmessungen bis hinab zu wenigen Nanometern nachgewiesen (Sun, 2008). Das von Sun getestete Material (Au, W, Pt und Mo) bestand aus metallischen Einkristallen, die jeweils in einem Graphitkäfig eingeschlossen sind. Wird der Graphitkäfig durch Elektronenstrahlbeschuss an einer Stelle punktiert, und die restliche Hülle zur Kontraktion angeregt, presst diese Hülle den eingeschlossenen Metallkristallit durch die Punktionsstelle nach außen. Wie Sun zeigen konnte, wird die enorme Umformung des Kristalls vollständig durch Versetzungsaktivität getragen. Dies zeigt, dass Versetzungsmechanismen in reinen Metallen grundsätzlich bis hinab zu 10 nm Korngröße aktiv sein können, vorausgesetzt die Spannungen sind entsprechend hoch.

Korngrenzversetzungen sind bei fortgesetzter Belastung nanokristalliner Metalle vermutlich die einzig verfügbaren Quellen von Versetzungen, und durchqueren bei Erreichen einer kritischen Spannung in Stadium **D** schlagartig die Körner. Das Aktivwerden eines solchen Mechanismus in Stadium **D** ist anzunehmen, da anderenfalls die in den Stadien **B** und **C** aktive Korngrenzplastizität relativ schlagartig ihre Verformungseffizienz vervielfachen müsste, was nicht plausibel ist. In den Stadien **B** und **C** müssen Prozesse in den Korngrenzen für die Plastizität verantwortlich sein, da die Spannungen noch zu niedrig für Versetzungsemission in die Körner sind. Theoretische Untersuchungen ergeben für die Versetzungsemission aus Korngrenzen nanokristallinen Palladiums bei der Korngröße 30 nm eine kritische Spannung von über 700 MPa (Asaro, 2005). Entsprechende Spannungen werden in den vorliegenden Proben angesichts der gemessenen Gitterdehnungen frühestens Ende des Stadiums **C** erreicht. Womöglich tragen auch Kletterprozesse der Korngrenzversetzungen innerhalb der Korngrenzen zur frühen Plastizität bei. Beispielsweise ist von mikrokristallinem, krz-B2 NiAl bekannt, dass die kritische Temperatur für die Aktivierung korngrenznaher Kletterprozesse deutlich unterhalb der kritischen Temperatur für korninnere Kletterprozesse liegt (Noebe, 1994 S. 130). Das im Bereich **C** vermutete Klettern von Korngrenzversetzungen und die aus einzelnen Korngrenzen mögliche Versetzungsemission erlauben anfangs noch nicht die Aktivierung hinreichend vieler Gleitsysteme, um die Probenverformung vollplastisch zu akkommodieren. Ehe die Versetzungsemission in allen Körnern auf ausreichend vielen Gleitsystemen aktiv wird, trägt noch die elastische Gitterdehnung in den Stadien **B** und **C** einen Großteil der Deformation. Während des Stadiums **C** nimmt die mikroskopische Kristallgitterverzerrung auffällig stark zu — offenbar korreliert mit der weiterhin steigenden Gitterdehnung, aber auch

mit den plastischen Prozessen. Anscheinend bewirken die unter Last ausgebildeten Korngrenzstrukturen eine inhomogene Lastübertragung zwischen den Körnern. Weiterhin zeigt auch die Stagnation der Reflex-Asymmetrie in Stadium **C**, dass die Plastizität sich zusehends im gesamten Gefüge ausbreitet: Die Körner sind dann offenbar in der Lage, geometrische Kopplungszwänge, die an den Tripellinien aufgrund der elastischen Anisotropie entstehen, mittels Plastizität auszugleichen. Die Tripellinien verlieren also ihre Wirkung als lokale elastische Versteifung, sobald die Duktilität der Korngrenzen steigt.

Sobald in Stadium **D** Versetzungen überall aus den Korngrenzen emittiert werden, und sich die Körner quasi vollplastisch verformen können, stagniert die mittlere elastische Gitterdehnung, und die Reflex-Asymmetrie wird abgebaut. Die Mikroverzerrung nimmt auch dann noch zu, jedoch in abgeschwächter Intensität. Ursache für diese Mikroverzerrung ist wahrscheinlich die Fehlpassung, welche zwischen den Nanokristalliten entsteht, wenn Versetzungen einen Nanokristallit durchqueren. Obwohl die Versetzungsaktivität in Stadium **D** eine vollplastische Verformung der Kristallite zulässt, ist die Verformbarkeit der einzelnen Kristallite nicht genügend fein aufgelöst, und es treten individuelle Schwankungen in den Formänderungen der Körner auf, die nicht kompatibel zum umgebenden Gefüge sind und durch elastische Gitterverzerrungen akkommodiert werden müssen. In den nächsten Absätzen werden typische Ursachen reversibler Beugungsprofilverbreiterung an mechanisch belasteten Materialien erörtert, und es wird eine Analogie zu den vorliegenden Proben aufgezeigt.

Profilverbreiterung an mechanisch belasteten Partikelhaufwerken ist in der Literatur für verschiedene Probenarten und Materialien dokumentiert, wobei typischerweise eine reversible Beugungsprofilverbreiterung bei mechanischer Entlastung auftritt. Besonders ausgeprägt ist der Effekt bei Kompressionsversuchen an Pulverproben aus granularen Partikeln großer Härte. Charakteristisch für Pulverproben ist der lückenhafte Kontakt zwischen den Partikeln, der bei Belastung eine inhomogene Kraftübertragung erzeugt. Pulverproben können in sogenannten Anvil-Cells druckbelastet werden, während man das Beugungsprofil aufzeichnet (Singh, 2004). Eigentliches Ziel solcher Experimente ist es meist, eine druckinduzierte Phasenumwandlung zu beobachten, wozu man rein hydrostatischen Druck aufbauen möchte (Takemura, 1993). Dem Probenpulver wird ein niedrigviskoses „pressure medium“ hinzugefügt, das die Pulverteilchen allseitig umschließt, und als Hydrauliksubstanz die Hydrostatizität des Lastzustandes sicherstellt. Bei diesen Experimenten stellt es einen unerwünschten Effekt dar, wenn die Hydrauliksubstanz unter Drucksteigerung viskos oder gar fest wird, so dass sie Scherkräfte überträgt, und damit die Hydrostatizität des Spannungszustandes gestört ist (Takemura, 2001) (Takemura, 2007). Sobald Scherkräfte zwischen den Pulverpartikeln übertragbar sind, kann die Probe auch nichthydrostatischen, sprich deviatorischen Spannungskomponenten ausgesetzt werden. Dies betrifft nicht nur den makroskopischen Lastzustand der Probe, sondern allgemein jeden Punkt im Probenmaterial. Ohne wirksame Hydraulikflüssigkeit kommt es in Partikelhaufwerken zu inhomogener Lastübertragung zwischen den Partikeln, so dass lokale Verzerrungszustände entstehen, und die deviatorischen Spannungen bzw. Dehnungen eines jeden Partikels individuell ausgeprägt sind (Machon, 2003) (Marquardt, 2011). Die Variation

#### 6.4 Analyse der Plastizität anhand eines einzelnen Reflexprofils

---

der deviatorischen Spannungs- bzw. Dehnungskomponenten von Partikel zu Partikel wird als „mikro-deviatorisch“ bezeichnet (Weidner, 1994-Mai) (He, 2006). Mikro-deviatorische Dehnungen können auch als Mikroverzerrung bezeichnet werden. Der häufig in röntgenographischem Kontext verwendete Begriff Mikroverzerrung umfasst allgemein jede Art von Kristallgitterstörung. Das volumenintegrale Messverfahren der Röntgenbeugung nimmt mikro-deviatorische Dehnungen durch die Beugungsprofilverbreiterung wahr, welche dem Auftreten verschiedener Gitterfrequenzen entspricht (Jenkins, 1996 S. 93). Mikro-deviatorische Dehnungen entstehen an Pulverproben unterschiedlichster Materialien (Funamori, 1994) (Uchida, 1996) (Funamori, 1997) (Singh, 2004) (Singh, 2009). Die meisten Messungen zeigen, dass die mikro-deviatorischen Dehnungen bei Entlastung der Pulverproben größtenteils wieder verschwinden, da der inhomogene Kontakt zwischen den Partikeln nur unter anliegender Last zu mikroskopischen Verzerrungen der Partikel führt.

Eine Literaturquelle beschreibt lastinduzierte Beugungsprofilverbreiterung verschiedener Pulverproben aus Eisenpartikeln (Yu, 2011). Die Belastungsschritte, zwischen denen je ein Diffraktogramm gemessen wurde, sind in der Arbeit von Yu engermaschiger gewählt als in vielen anderen Untersuchungen. Partikelhaufwerke sind durch einen lückenhaften Kontakt der Partikel gekennzeichnet. In mechanisch belasteten Pulverproben herrscht eine inhomogene Lastübertragung zwischen den Partikeln. Dagegen gewährleistet der durchgängige Kornkontakt in einem Festkörpergefüge bei mechanischer Belastung anfangs eine homogene Lastübertragung zwischen den Körnern. Tatsächlich steigt die Beugungsprofilbreite bei den von Yu untersuchten Pulverproben unmittelbar nach dem Belastungsbeginn an, also bereits während der elastischen Deformationsphase — im Unterschied zu den hier untersuchten Pd-Festkörpergefügen, welche eine Reflexverbreiterung erst bei einsetzender Plastizität entwickeln.

Yu vergleicht in seiner Arbeit nanokristalline mit mikrokristallinen Eisenpulverproben. Im mikrokristallinen Eisenpulver steigen die mikro-deviatorischen Dehnungen zunächst an, gehen aber unter fortgesetzter Laststeigerung nach dem Überschreiten einer bestimmten Lastschwelle etwas zurück, offensichtlich weil die Partikel den Fließpunkt erreichen, und sie dann mittels plastischer Formänderung die Inhomogenität der Lastübertragung reduzieren können. Dagegen ist in nanokristallinem Eisenpulver unter gleichen Belastungsbedingungen kein Rückgang der mikro-deviatorischen Dehnungen zu beobachten. Offenbar ist nur in dem mikrokristallinen Eisenpulver eine so große Duktilität der Partikel gegeben, dass sich mikro-deviatorische Dehnungen abbauen, sobald die Fließgrenze der Partikel erreicht ist. Dagegen wachsen in dem nanokristallinen Eisenpulver die mikro-deviatorischen Dehnungen auch dann noch, wenn es zu einer gewissen Plastizität der Partikel kommt. Die Duktilität der Nanopartikel ist demzufolge nicht ausreichend, um die Kontaktinhomogenität zwischen den Partikeln abzubauen. Eine Arbeit von Kubo untersucht die thermisch induzierbare Relaxation der mikro-deviatorischen Dehnungen an mechanisch belastetem, halbgesintertem MgO mit Mikrometergroßen Partikeln (Kubo, 2008). Es zeigt sich ein Abbau der lastinduzierten mikro-deviatorischen Dehnungen bei Temperaturerhöhung. Zhao hat für ein nanokristallines Nickelgefüge nachgewiesen, dass die mikro-deviatorischen

Dehnungen, die bei einachsiger Belastung entstehen, unter gehaltener mechanischer Last wieder zurückgehen, wenn man die Versuchstemperatur erhöht (Zhao, 2007).

Die hier untersuchten Pd-Schichten zeigen Änderungen der Beugungsprofilbreite offenbar im Zusammenhang mit einsetzenden plastischen Prozessen sowie mit der gleichzeitig weiter ansteigenden Lastspannung. Da die frühe Plastizität wahrscheinlich auf die Korngrenzen beschränkt ist, wird nach einer Erklärung gesucht, wie Korngrenzplastizität auf die Verzerrung des Korninneren wirkt, denn die Beugungsprofilbreite spiegelt die langreichweitigen Verzerrungen des Korninneren wider, aber keine steilen Verzerrungsgradienten in der Korngrenze selbst. Beispielsweise kann bereits eine einzige an einer Kornoberfläche nukleierte oder absorbierte extrinsische Korngrenzversetzung aufgrund des geringen Durchmessers der Nanokristallite eine beachtliche geometrische Störung des Kontaktes zum benachbarten Korn darstellen. Nanokristalline Gefüge neigen bisweilen auch zur Ausbildung sogenannter Nanovoids an den Korngrenzen (Kumar, 2003 S. 5749). Solche Ansammlungen einiger Fehlstellen können als Konzentration freien Volumens aufgefasst werden. Extrinsische Korngrenzversetzungen, Nanovoids oder andere Schwankungen freien Volumens in der Korngrenze stellen eine Inhomogenisierung des Kontakts benachbarter Körner dar. Analog zu dem Effekt, dass Kontaktrauhigkeit zwischen den Partikeln einer Pulverprobe unter Last zu mikro-deviatorischen Verzerrungen führt, erzeugt wahrscheinlich auch der plastizitätsbedingt inhomogen werdende Kornkontakt eines nanokristallinen Gefüges unter Last mikro-deviatorische Verzerrungen der Körner. Damit wäre auch der Rückgang der Profilverbretterung bei Entlastung zu erklären, denn die Mikroverzerrung würde nicht auf Defekten im Kristallinneren beruhen, sondern auf der inhomogenen Lastübertragung zwischen den Körnern — ein Effekt, der bei Lastwegnahme zurückgehen sollte.

#### 6.4.5 Nichtlinearer Rückgang der Gitterdehnung bei Entlastung

Bei äußerer Entlastung der Schichtproben ist ein nichtlinearer Rückgang der elastischen Gitterdehnung festzustellen (**Abb. 12**, S. 83). Bemerkenswerterweise mündet die Kurve der Gitterdehnung bereits in einen nichtlinearen Verlauf, noch bevor alle Zugspannungen abgebaut sind, was den hier vorliegenden Effekt vom klassischen Bauschingerereffekt unterscheidet. Der klassische Bauschingerereffekt besteht darin, dass eine einachsiger gedehnte Probe nach Zuglastwegnahme und bei erneut beaufschlagter Drucklast einen geringeren Fließpunkt als zuvor gegenüber der Zuglast aufweist. Der Effekt beruht darauf, dass benachbarte Teilbereiche des Gefüges nicht gleichzeitig den Fließpunkt überschreiten. Während das Gefüge die aufgezwungene Zuglast akkommodiert, kommt es durch die Unterschiede der lokalen Fließfähigkeit dazu, dass die Bereiche mit höherem Fließwiderstand einen entsprechend größeren elastischen Deformationsanteil ausbilden. Entlastet man ein solches Gefüge, so geht die elastische Dehnung zunächst homogen zurück. Das elastische Rückstellbestreben ist während der Entlastung dort zuerst aufgebraucht, wo es zuvor vermehrt zu Plastizität gekommen war. Diese plastifizierten Bereiche erfahren, während ihre Umgebung noch im elastischen Dehnungsrückgang begriffen ist, bereits eine elastische Stauchung. In einer anschließenden Druckbelastungsphase wird die Fließgrenze in den elastisch vorge-

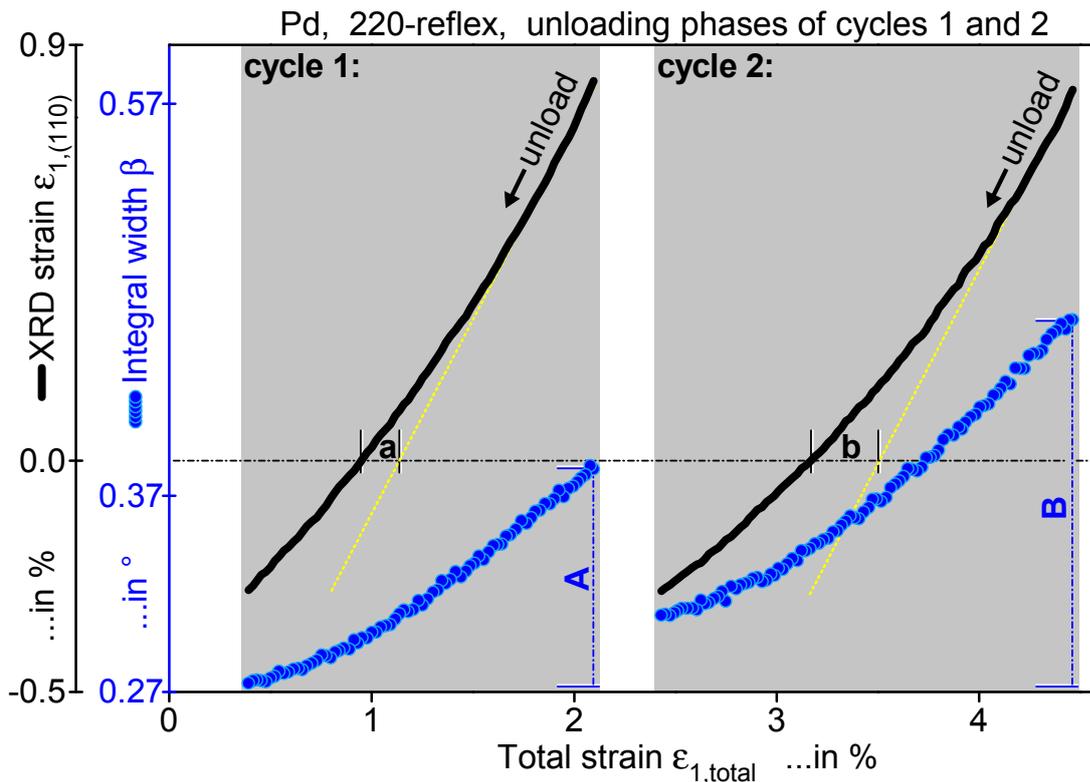
#### 6.4 Analyse der Plastizität anhand eines einzelnen Reflexprofils

---

stauchten Bereichen früher erreicht als in der Umgebung, so dass das Gefüge eine geringere Fließgrenze unter der Drucklast aufweist (Schmid, 1935 S. 329). In diesem Modell sorgt inhomogenes Einsetzen der Plastizität für elastische Vorspannungen zwischen den Kristalliten des äußerlich lastfreien, vorverformten Materials. Gewöhnlich machen sich diese Vorspannungen erst während einer anschließenden Druckbelastung im Spannungs-Dehnungsverlauf bemerkbar. Dagegen kommt es bei den vorliegenden Proben bereits während der äußeren Entlastung zu einem nichtlinearen Gitterdehnungsrückgang, was die Literatur auch für andere nanokristalline Metalle berichtet (Spolenak, 2001) (Wei, 2007) (Rajagopalan, 2008) (Rajagopalan, 2010). Der Gitterdehnungsrückgang und der Profildreitenverlauf bei Entlastung sind für den ersten und zweiten Versuchszyklus in **Abb. 53** gezeigt.

Entwickelt die Gitterdehnung bereits während der Zugentlastung eine nichtlineare Abnahme über der rückläufigen Totaldehnung, ist das ein Zeichen für plastische Prozesse, die während der elastischen Entspannung ablaufen. Offenbar ist während der Entlastung ein Teil derjenigen plastischen Prozesse rückläufig, die bei der vorangegangenen Zugbelastung stattgefunden hatten. An grobkristallinen Polykristallen wird reversibles Verhalten von Versetzungsbewegung selten beobachtet, weil die „Vorwärts“-Plastizität geprägt ist durch massenhafte Versetzungsnukleation und Versetzungsreaktionen an Hindernissen, so dass die Versetzungen größtenteils in einer jeweils erreichten Konfiguration fixiert bleiben, und vereinzelte Rückwärtsbewegungen bei Probenentlastung keinen nennenswerten Einfluss auf die makroskopische Plastizität haben. Macherauch hat reversible Versetzungsplastizität an grobkristallinem Reineisen beobachtet (Macherauch, 1985 S. 145). Hierbei ordnen sich die Versetzungs-Netzwerke in den Kristalliten während der makroskopischen Entlastung um. Dagegen zeigt legiertes Eisen kaum reversible Plastizität bei Entlastung, sondern höchstens einen klassischen Bauschinger Effekt, der auch als „kinematische Verfestigung“ bekannt ist. Eine hohe Beweglichkeit der Versetzungen ist also Grundvoraussetzung für den Effekt reversibler Versetzungsplastizität. Auch an kfz Cu-Schichtproben mit mikrometergroßen Körnern wurde reversible Versetzungsplastizität beobachtet (Xiang, 2006). Der Effekt tritt nicht an weichen Substraten oder bei fehlender Passivierung auf, sondern nur bei harten, oxidischen Passivierungsschichten oder ebensolchen Substraten (Gruber, 2008). In den Arbeiten von Xiang und Gruber wurde nachgewiesen, dass sich Versetzungen in dünnen Schichten vor einer Passivierungsschicht oder dem Substrat aufstauen, und die entsprechenden Rückspannungen bei anschließender Entlastung durch Rückwärtslaufen der Versetzungen teilweise wieder abgebaut werden.

Die Ursache für das in **Abb. 53** gezeigte Entlastungsverhalten der nanokristallinen Pd-Schichten kann keine rückläufige Versetzungsbewegung innerhalb der Körner sein, da keine Versetzungsnetzwerke in den Körnern bestehen. Stattdessen ist zu erwarten, dass die rückläufige Plastizität aus einem Effekt der Korngrenzen resultiert, z.B. auf einer Re-Dissoziation extrinsischer Korngrenzversetzungskerne bei Spannungswegnahme.



**Abb. 53** Entwicklung des 220-Reflexprofils einer Pd-Schicht während der jeweiligen Entlastungsphase beider Versuchszyklen, aufgetragen über der Totaldehnung.  
**Schwarz:** Gitterdehnung in Probenlängsrichtung. Die gelb-gestrichelte Gerade hat die Steigung 0.84, was der elastischen Anfangsgeraden entspricht, siehe Abb. 52, S. 159.  
**Blau:** Integralbreite.  
 (Die mit a, b, A, und B gekennzeichneten Strecken sind im Text erläutert)

Unter dem Eindruck der äußeren Spannung konzentriert sich demzufolge das anfangs gleichmäßig verteilte freie Volumen zu Versetzungen. Bei dieser Umordnung finden auch Abgleitvorgänge in der Korngrenze statt, alles im Sinne eines Abbaus der Korngrenzenergie und der Dehnungsenergie der Mikroverzerrungen. Bei den kooperativen Verschiebungen von Atomen in dem spannungsmäßig sehr heterogenen Umfeld der Korngrenze wird es dazu kommen, dass trotz der global angestrebten Energieminimierung immer auch einige Atome in Richtung steigender elastischer Energie verschoben werden, wenn dafür benachbarte Atome durch dieselbe kollektive Bewegung relaxieren können. Vor diesem Hintergrund ist es plausibel, dass bei Wegnahme der äußeren Lastspannung einige der Atome genügend Rückspannung aufweisen, um eine gewisse Rückwärtsbewegung ihrer selbst und einiger Nachbaratome durchzusetzen. Dies würde das natürliche Bestreben der unter Spannung wahrscheinlich nukleierten extrinsischen Versetzungen erklären, ihren Kern bei Wegnahme der Spannung teilweise wieder unmittelbar aufzuspreizen und somit die Entwicklung der vorangegangenen Belastungsphase teilweise rückgängig zu machen. Diese Erklärung wird für den in **Abb. 53** erkennbaren Effekt der während Entlastung teilweise rückläufigen Plastizität favorisiert. Gestützt wird die Annahme durch die Entwicklung der Profilbreite bei Be- und Entlastung, wie nachfolgend beschrieben. Die reversible

#### 6.4 Analyse der Plastizität anhand eines einzelnen Reflexprofils

---

Plastizität in **Abb. 53** quantifiziert man anhand der Länge des x-Achsenabschnitts, welcher zwischen dem Schnittpunkt mit der gelb-punktierten elastischen Geraden und dem Schnittpunkt mit der gemessenen, schwarz eingezeichneten Entlastungskurve liegt. Die entsprechenden Strecken beider Lastzyklen sind in **Abb. 53** mit „a“ bzw. „b“ bezeichnet ( $a = 0.191\%$  ;  $b = 0.333\%$ ). Außerdem ist die jeweils unmittelbar vor Entlastungsbeginn erreichte Profilbreite relativ zum Ausgangszustand der Profilbreite dieser Probe eingetragen und mit den Buchstaben „A“ bzw. „B“ gekennzeichnet ( $A = 0.11147^\circ$  ;  $B = 0.1862^\circ$ ). Der Wert des Quotienten  $B/A = 1.67$  stimmt bis auf 4% Genauigkeit mit dem Wert des Quotienten  $b/a = 1.74$  überein. Der Befund lautet, dass ein um so größeres Maß reversibler Plastizität entsteht, je größer die vor Entlastungsbeginn erreichte Mikroverzerrung des Gefüges ist, was nahelegt, dass die Plastizität durch die Mikroverzerrung zurückgetrieben wird. In weiteren Zugversuchen an ähnlichen Pd-Filmproben wurden 5 Lastzyklen bis 6% Totaldehnung gefahren (Lohmiller, 2013). In diesen Versuchen sind die erreichten Mikroverzerrungen der letzten drei Lastzyklen alle etwa gleich groß. Tatsächlich ist der Anteil reversibler Plastizität in den Entlastungskurven dieser drei Zyklen gleich groß, was die Annahme bestätigt, dass die Mikroverzerrungen eine rücktreibende Wirkung auf die plastischen Prozesse ausüben. An dieser Stelle ist nicht exakt zu sagen, welche Defektstrukturen durch die Mikroverzerrungen auf welche Weise zurückbewegt werden, naheliegend ist aber, dass sich Versetzungskerne zuvor nukleierter extrinsischer Korngrenzversetzungen bei Entlastung wieder innerhalb der Korngrenze aufweiten. In den Arbeiten von Pumphrey und Gleiter, von Dingley sowie von Swiatnicki wurde gezeigt, dass extrinsische Korngrenzversetzungen ihren Kern in Korngrenzen relativ leicht aufweiten können (Pumphrey, 1974) (Dingley, 1979) (Swiatnicki, 1998).

##### 6.4.6 Plastifizierende Metallschicht auf elastischem Substrat

Das Verhältnis von elastischer Quer- zu Längsdehnung innerhalb der Schichtebene nimmt während des Zugversuches ab (**Abb. 16**, S. 91). Die Querszahl grobkristallinen Palladiums beträgt 0.39, die des Kapton-Substrates 0.34. Der Effekt beruht also nicht auf der geringeren Querkontraktion des Substrates gegenüber der Schicht, denn das gemessene Querdehnverhältnis der Schicht sinkt weit unter die Substratquerszahl. Ursache für den Effekt der Querszahlabsenkung ist die nur in der Schicht, nicht aber im Substrat stattfindende Plastizitätszunahme, wie nachfolgend erläutert. Jenseits von 0.3% Totaldehnung nehmen die plastischen Verformungsanteile des nc-Pd zu, anfangs noch begleitet von ebenfalls ansteigender elastischer Gitterdehnung. Die plastischen Verformungsanteile bewirken, dass die Schicht makroskopisch eine Gesamt-Querkontraktion anstrebt, die größer ist als sie es bei rein elastischer Verformung wäre. Da die Schicht auf dem Substrat haftet, wird die von der Schicht angestrebte Vergrößerung ihrer makroskopischen Querkontraktion (bestehend aus elastischen und plastischen Anteilen) unterbunden. Die mit plastischen Prozessen einhergehende Querkontraktion erfolgt intrinsisch mit Volumenkonstanz, also mit einem plastischen Querkontraktionsverhältnis von 0.5. Folglich kann die makroskopische Gesamt-Querkontraktion nur auf dem Niveau der Substratvorgabe gehalten werden, indem sich der Gitter-Querkontraktionsanteil in der Schicht vermindert. Das geschieht, indem die

auf dem Substrat haftende Schicht in Querrichtung eine geringere Gitterkontraktion ausführt, als sie es bei der gegebenen Gitterlängsdehnung eigentlich anstrebt. Die bei einer Gitterlängsdehnung des Films elastisch angestrebte Querkontraktion wird also vermindert, indem eine Rückhaltespannung in Querrichtung vom Substrat auf die Schicht wirkt. Das Mittel aus der Querszahl des plastischen Kontraktionsanteils zusammen mit der Querszahl des elastischen Kontraktionsanteils ergibt eine makroskopische Gesamt-Querkontraktion, die kompatibel zur Querdehnung des Substrates ist. Plausibel ist diese Erklärung auch angesichts der optisch gemessenen, äußerlich konstanten Querkontraktion der Schicht (**Abb. 10**, S. 79).

## 6.5 Verformungsverhalten nach Wärmebehandlung

Eine Wärmebehandlung von nur 100°C über eine Stunde bewirkt bereits deutliche Relaxation der Mikroverspannungen in den kathodenerstäubten Pd-Schichten, röntgenographisch anhand einer Profilverschlingung zu beobachten (**Abb. 36**, S. 128). Quantifiziert wird die Mikroverzerrung mittels der Methoden nach WH und WA (**Abb. 28**, S. 113). Man erkennt bei den schwächsten Wärmebehandlungsstufen geringfügiges Kornwachstum und stark ausgeprägten Abbau von Mikroverzerrung (**Abb. 41**, S. 134). Je stärker die Mikroverzerrung durch Wärmebehandlung relaxiert wurde, desto steiler wächst die Mikroverzerrung bei Probenbelastung wieder an. Indiz dafür, dass die ablaufenden plastischen Prozesse stets dieselben sind, und dass sie mit einem bestimmten Absolutmaß an Mikroverzerrung verbunden sind. Höchstwahrscheinlich handelt es sich um Versetzungsnukleation an den Korngrenzen. Mit dem thermisch induzierten Abbau von Mikroverzerrung sinkt offenbar die Möglichkeit, Dehnungen mittels Versetzungsemission aus den Korngrenzen zu akkommodieren: Man erkennt in **Abb. 40** (S. 133), dass die Gitterdehnung des wärmebehandelten Gefüges näher an der elastischen Geraden bleibt, verglichen mit wie-hergestelltem Material. Dagegen ändert sich durch die Wärmebehandlung kaum die Fähigkeit des Gefüges, unterschiedliche Gitterdehnungen der verschieden orientierten Kristallite entsprechend der jeweiligen elastischen Nachgiebigkeit zu variieren (**Abb. 39**, S. 132). Außerdem zeigt sich, dass das wärmebehandelte Material eine größere maximale Reflexasymmetrie erreicht, was offenbar an der größeren elastischen Dehnung liegt, die in diesem Material erreicht wird (**Abb. 38**, S. 131). Der Sachverhalt bestätigt die Annahme des vorigen Abschnitts, wonach die Profilasymmetrie auf einen elastischen Effekt im Gefüge beruht.

Normales Kornwachstum ist getrieben durch Reduktion der Krümmung der Korngrenzfläche. Speziell in stark vorverformten Metallen kann Kornwachstum durch Rekristallisation auftreten, bestehend aus der Neubildung von Keimen in den verzerrten Kristalliten und anschließendem Wachstum dieser Keime (Macherauch, 1985 S. 65). Die vorliegenden Proben zeigen bei Wärmebehandlung ein bimodales Kornwachstum (**Abb. 33**, S. 122), das mit Texturbildung einhergeht (**Abb. 34**, S. 124). Die texturzugehörige Kornfraktion hat eine niedrigere Fließspannung, weshalb die Dehnungswerte der aus diesen Körnern stammenden Reflexe gegenüber den übrigen Reflexen zurückfallen (**Abb. 45** S. 140). Außerdem stagniert in der texturzugehörigen

## 6.5 Verformungsverhalten nach Wärmebehandlung

---

Kornfraktion die Mikroverzerrungszunahme, selbst wenn die Totaldehnung der Probe weiter gesteigert wird (**Abb. 46**, S. 141). Die Texturwicklung muss zur Kenntnis genommen werden, ist aber für die Diskussion des Verformungsmechanismus weniger relevant, da die Besonderheiten der nanokristallinen Deformation nicht aus dem texturierten Gefügestand resultieren, sondern aus der Behinderung von Versetzungsbewegung durch die Korngrenzen, wie in Abschnitt 6.4.4 diskutiert.

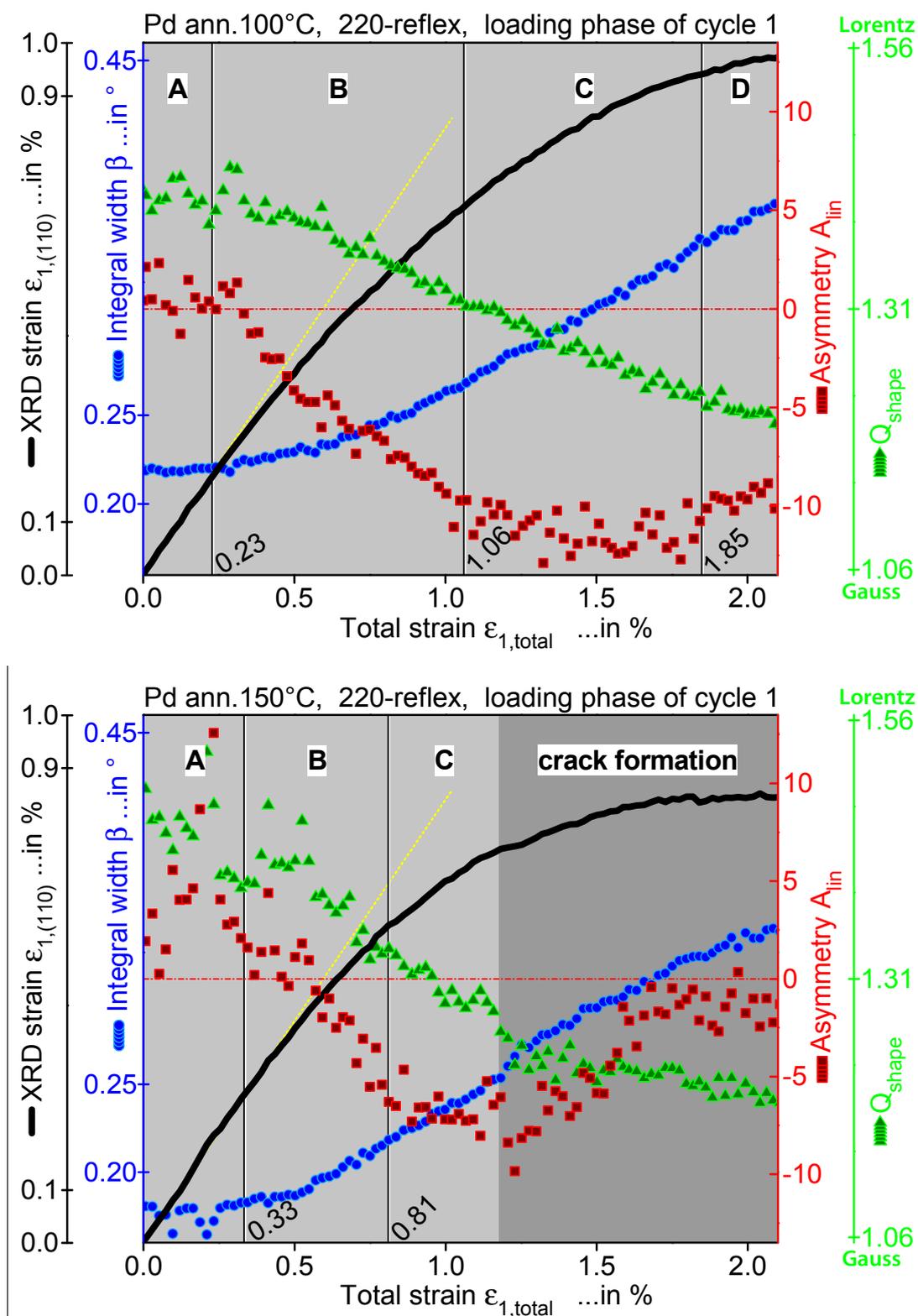
Die Mikroverzerrung ist in grobkristallinen Metallen hauptsächlich von der Dichte und Konfiguration der Versetzungen abhängig. Thermisch aktiviert können sich die Versetzungen so umordnen, dass die gesamte Gitterverzerrungsenergie des Kristallits abnimmt (Barrett, 1966 S. 398). Dieser Prozess trägt zur sogenannten Kristallerholung bei. Bei der Erholung sinken Festigkeit und Härte eines Materials und ebenfalls die Röntgenreflexbreite. Je höher die Versetzungsdichte und je verzerrungsreicher die Versetzungen eingangs im Kristall angeordnet sind, desto effizienter lässt sich durch Versetzungsumordnung eine Minderung der gesamten Verzerrungsenergie erreichen, der auch als Polygonalisierung bezeichnete Vorgang führt zur Ausbildung von Kleinwinkel-Korngrenzen. Klassische Erholungsprozesse werden dadurch realisiert, dass Versetzungen sich durch entsprechende Migration gegenseitig auslöschen, oder dass Versetzungen benachbarter paralleler Gleitebenen sich in eine verzerrungsarme Dipolanordnung umlagern (Wilkens, 1976). Thermisch aktivierte Versetzungsbewegung ist insbesondere in reinen Metallen möglich. Jede Versetzung ist in einem kfz Metall mehr oder weniger weit in zwei Partialversetzungen dissoziiert (Cottrell, 1958 S. 171). Bei kleiner Dissoziationsweite steigt die Wahrscheinlichkeit für thermisch aktivierte Vorgänge wie Klettern (der Stufenversetzungen) oder Quergleiten (der Schraubenversetzungen). In Materialien mit hoher Stapelfehlerenergie dissoziieren die Partialversetzungen — zwischen denen sich ein Stapelfehler erstreckt — weniger weit, was den Erholungsprozess begünstigt. Beispielsweise zeigt reines, grobkristallines Aluminium mit seiner relativ hohen Stapelfehlerenergie von  $\gamma \sim 166 \text{ mJ/m}^2$  (Varma, 1996) sehr ausgeprägte Kristallerholung bereits bei Raumtemperatur (Cottrell, 1958 S. 186). Mit  $\gamma = 180 \pm 40 \text{ mJ/m}^2$  (Dillamore, 1965) hat Pd ebenfalls eine hohe Stapelfehlerenergie, was zu kleinen Dissoziationsweiten der Partialversetzungen führt und damit Erholungsprozesse begünstigt.

Klassische Erholungsprozesse, die auf Polygonalisierung oder gegenseitiger Auslöschung von Versetzungen basieren, können keine Rolle in nanokristallinen Metallen spielen, da die Nanokristallite keine Versetzungen in ihrem Inneren speichern (Arzt, 1998) (Chen, 2006 S. 521). Dafür scheinen andere, in ihrer Wirkung vergleichbare Erholungsprozesse thermisch aktiviert abzulaufen, und zwar bereits bei relativ niedrigen homologen Temperaturen. Es ist keine kritische Mindesttemperatur benennbar, allerdings laufen die Relaxationseffekte bei niedrigen Temperaturen stark verlangsamt und können quasi zum Stillstand kommen. Die Wirkung dieser Prozesse in nanokristallinen Gefügen ist die gleiche wie bei der klassischen Erholung, nämlich ein Abbau der Mikroverzerrung des Gefüges. Der Relaxationsprozess lässt sich durch eine Breitenabnahme der Röntgenreflexe nachweisen, oder kalorimetrisch (Tschöpe, 1992). Die Umordnungsprozesse betreffen in nanokristallinem Metall keine korninneren Versetzungen, sondern hauptsächlich den Korngrenzbereich (Weissmüller, 1995)

(Boscherini, 1998) (Jang, 2006) (Detor, 2007) (Rupert, 2012-Mai). Die bei schwacher Wärmebehandlung gemessene Reduktion freien Volumens der Korngrenzen (Kuru, 2009) legt nahe, dass sich die Korngrenzatome so rearrangieren, dass dabei auch das Korninnere zu einem weniger verzerrten Zustand findet. Die Triebkraft für die korngrenznahe Umstrukturierung scheint weniger der thermodynamische Energieabbau der Korngrenzstruktur selbst zu sein, als der Abbau gegenseitiger Verspannungen der Körner. Diese Verspannungen stammen aus dem Herstellungsprozess oder aus einer angelegten Last. Ohne bildgebende Untersuchung kann kaum festgestellt werden, ob es sich bei den Mikroverzerrungen um die langreichweitigen Verzerrungsfelder extrinsischer Korngrenzversetzungen handelt, oder um unspezifische Gitterweiteschwankungen. Da die Mikroverzerrung bei niedriger Temperatur metastabil ist, wird vermutet, dass es sich um langreichweitige Verzerrungsfelder von extrinsischen Korngrenzversetzungen handelt, deren Versetzungskerne noch nicht in der Korngrenze dissoziiert sind. Die Einbettung eines Korns im Gefüge kann durch Dissoziation der extrinsischen Korngrenzversetzungen geometrisch kompatibler und verzerrungsärmer werden. Voraussetzung für die Relaxation ist eine entsprechende Beweglichkeit des korngrenznahen freien Volumens. Der thermodynamische Hochenergie-Zustand der Korngrenzen, wie er für physikalische Abscheideverfahren und nanokristalline Gefüge typisch ist (Murty, 2003) (Pantleon, 2010), ermöglicht offenbar schon bei geringen homologen Temperaturen eine Umordnung der Korngrenzatome. Das Modell einer Reduktion korninnerer Verzerrungsfelder durch korngrenznahe Umordnung stimmt auch mit den Messungen von Eastman (Eastman, 1995) überein, die gezeigt haben, dass bei Wärmebehandlung zuerst die langreichweitigen Mikroverzerrungsfelder (z.B. solche von extrinsischen Korngrenzversetzungen) homogenisiert werden, und erst bei höherer Temperatur auch die Kristalldefekte mit kurzreichweitigen, steilen Verzerrungsgradienten (wie z.B. Punktdefekte oder Versetzungsdipole) ausheilen bzw. umgeordnet werden. Die Arbeiten von Pumphrey und Gleiter, Dingley sowie Swiatnicki haben elektronenmikroskopisch gezeigt, dass Metalle die langreichweitigen Verzerrungsfelder extrinsischer Korngrenzversetzungen abbauen können durch eine thermisch aktivierbare Aufspreizung der Versetzungskerne in den Korngrenzen (Pumphrey, 1974) (Dingley, 1979) (Swiatnicki, 1998).

**Abb. 54** zeigt das Verhalten des 220-Reflexprofils wärmebehandelter Schichten im Zugversuch. Der Übergang **A/B** (von der Elastizität zur Korngrenzplastizität) verschiebt sich in wärmebehandeltem Material zu größeren Probendehnungen. Ursache ist wahrscheinlich die Konsolidierung der Korngrenzen, die das korngrenznahe freie Volumen verkleinert oder dessen Verschieblichkeit mindert. Der Übergang **B/C** (von der Korngrenzplastizität zur Versetzungsemission aus einzelnen Korngrenzen) verschiebt sich durch Wärmebehandlung zu kleineren Totaldehnungen, weil die elastische Spannung im Bereich **B** linearer ansteigt, und somit die kritische Spannung für Versetzungsemission schneller erreicht wird. Der Übergang **C/D** (zur Versetzungsemission aus allen Korngrenzen) verschiebt sich bei wärmebehandeltem Material zu kleineren Totaldehnungen.

## 6.5 Verformungsverhalten nach Wärmebehandlung



**Abb. 54** Beugungsprofil-Entwicklung des 220-Reflexes während des Zugversuchs an wärmebehandelten Pd-Schichten. Die Parameter der sPvII-Funktion sind über der Totaldehnung des ersten Lastzyklus dargestellt. Die jeweilige, gelb-punktierte Linie mit einer Steigung von 0.84 ist die elastische Anfangsgerade.

*Oben:* Pd, 100°C/1h wärmebehandelt.

*Unten:* Pd, 150°C/1h wärmebehandelt.

Im Wesentlichen ist festzustellen, dass Wärmebehandlung die Stadien der Mikroplastizität **B** und **C** verschmälert (vergleiche mit wie-hergestelltem Material in **Abb. 52**, S. 159). Der Sachverhalt ist in **Tabelle 3** zusammengestellt. Offenbar ist es in wärmebehandeltem Material schwieriger, Versetzungen aus den Korngrenzen zu emittieren.

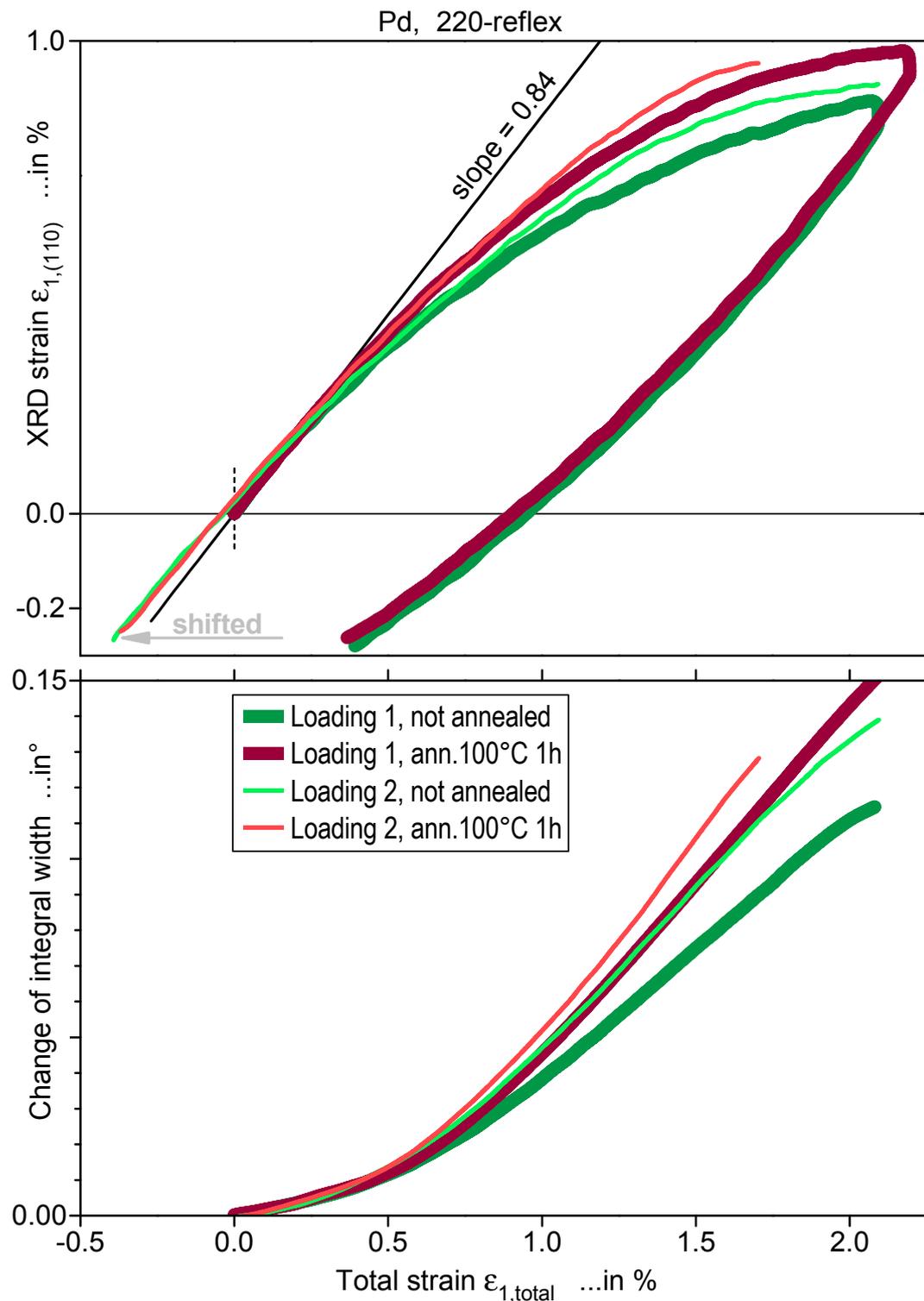
	Übergang A/B	Übergang B/C	Übergang C/D
Pd, wie hergestellt	0.18	1.12	2.00
Pd, 100°C/1h wärmebehandelt	0.23	1.06	1.85
Pd, 150°C/1h wärmebehandelt	0.33	0.81	n.n.

**Tabelle 3** Totaldehnungswerte in % an den Übergängen der Verformungsstadien für verschiedene Anlassstufen (erster Lastzyklus).

Die wärmebehandelten Proben neigen zur Rissbildung, kurz bevor das vollplastische Verhalten des Stadiums **D** beginnen kann. Versprödungseffekte nach Wärmebehandlung nanokristalliner Metallproben sind in der Literatur bekannt (Ebrahimi, 2007) (Li, 2011). Es konnte in der vorliegenden Arbeit nicht überprüft werden, ob die Rissbildung der wärmebehandelten Schichten ein Artefakt aufgrund möglicher Ausgasungen des Substrates und einer damit verbundenen Haftungsverschlechterung ist. Schließt man ein Substrat-Artefakt hypothetisch aus, stellt sich die Frage, welcher mikrostrukturelle Effekt der Wärmebehandlung die Rissbildung provoziert. Plausibel ist die Annahme, dass die durch Wärmebehandlung stärker konsolidierten Korngrenzen über schlechter verschiebliches oder weniger freies Volumen verfügen, und dass die kritische Spannung der Versetzungsemission in das Korninnere über der Reißfestigkeit der Korngrenze liegt. Womöglich führt die verminderte Duktilität der konsolidierten Korngrenzen auch zu Spannungsspitzen an den Korngrenzen und so zu der beobachteten Rissbildung des wärmebehandelten Materials.

Verglichen mit wie-hergestelltem Pd zeigt wärmebehandeltes Material in den Stadien **A** und **B** eine deutlicher lineare Gitterdehnungszunahme über der Totaldehnung. Begleitend zu der steileren Gitterdehnungszunahme wird auch eine steilere Profildickenzunahme beobachtet, siehe **Abb. 55**. Diese Befunde stimmen mit den Ergebnissen von Rupert und Schuh überein, die in ihrer Arbeit die Festigkeitssteigerung nanokristallinen Nickels auf Korngrenzrelaxation zurückführen und feststellen: „*The GB state and strength of nanocrystalline metals can be modified by the application of mechanical treatments.*“ und weiterhin „...*it appears that energy dissipation through plastic deformation is necessary for mechanical relaxation of GBs.*“ (Rupert, 2012-Mai).

## 6.5 Verformungsverhalten nach Wärmebehandlung



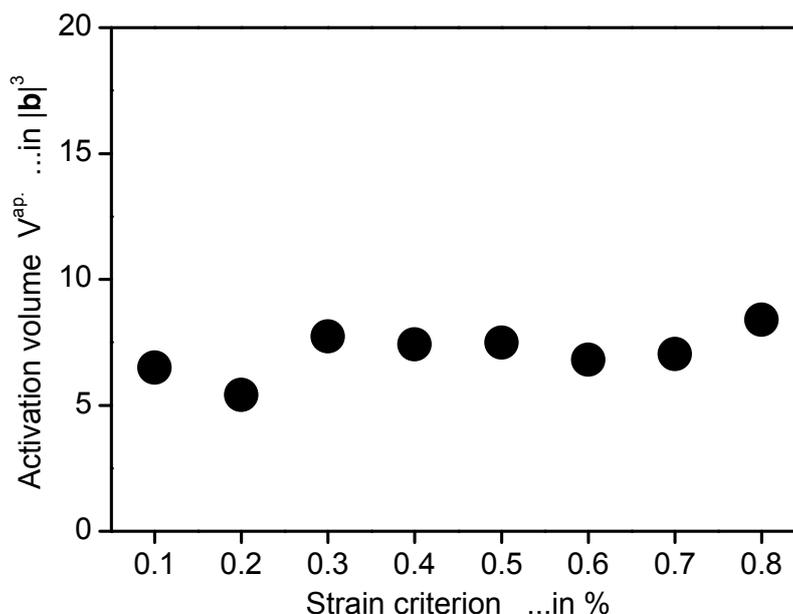
**Abb. 55** *Oben:* Röntgenographische Gitterdehnungen im ersten und zweiten Lastzyklus, dargestellt über der Totaldehnung, für wie-hergestelltes Pd und für die Anlansstufe 1. Der Gitterdehnungsverlauf biegt in der jeweils ersten Belastungsphase schneller von der Hooke'schen Geraden ab. Außerdem biegt er bei wie-hergestelltem Pd schneller ab als bei wärmebehandeltem Pd.

*Unten:* Profilbreitenänderung relativ zum jeweiligen Startwert. Die Breite nimmt im jeweils zweiten Lastzyklus steiler zu als im ersten. Das wärmebehandelte Pd zeigt stärkere Profilbreitenzunahme als das unbehandelte Pd.

(Integralbreitenverläufe geglättet. Hellrote Kurve endet wegen Rissbildung.)

## 6.6 Verformungsverhalten bei variierter Dehnrates und Temperatur

Temperatur und Dehnrates können das plastische Verhalten beeinflussen, wenn die thermische Schwingungsenergie der Atome für die an den plastischen Prozessen beteiligten Atombewegungen nutzbar ist. Ein Maß der thermischen Aktivierbarkeit plastischer Prozesse ist das Aktivierungsvolumen. Wie in Abschnitt 2.3 gezeigt, werden zur Berechnung des Aktivierungsvolumens Spannungswerte aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven unterschiedlicher Dehnrates abgelesen. Je größer die Variation der so bei unterschiedlichen Dehnrates gewonnenen Spannungswerte, desto ausgeprägter die thermische Aktivierbarkeit und desto kleiner das Aktivierungsvolumen. Bei Materialien mit ausgeprägter Fließgrenze ist die Verschiebung der Hooke'schen Geraden so zu wählen, dass die verschobene Gerade kurz nach Fließbeginn auf die Spannungs-Dehnungs-Kurve trifft. Fehlt hingegen ein Fließpunkt (wie für nanokristalline Metalle typisch), und streckt sich die Spannungs-Dehnungs-Kurve in einem langgestreckten Bogen der Horizontalen entgegen, so ist die Wahl des Fließkriteriums nicht physikalisch vorgegeben. Setzt man verschiedene Fließkriterien an, so erhält man in dem jeweils getroffenen Bereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve einen Wert des Aktivierungsvolumens, welcher dem dort vorherrschenden Plastizitätsmechanismus entspricht. Wenn sich der plastische Mechanismus in verschiedenen Stadien des Zugversuchs ändert, so erhält man je nach Bereich unterschiedliche Aktivierungsvolumina, vorausgesetzt, die Mechanismen unterscheiden sich in ihrer thermischen Aktivierbarkeit. Die Bestimmung des Aktivierungsvolumens erfolgte mit mehreren, bei unterschiedlichen Dehnrates gefahrenen Zugversuchen (siehe Abschnitt 5.6). Die aus den verschiedenen Fließkriterien resultierenden Aktivierungsvolumina liegen allesamt zwischen 5-8 Kubik-Burgersvektoren  $b^3$  und sind in **Abb. 56** gezeigt.



**Abb. 56** Werte des Aktivierungsvolumens in der Einheit Kubik-Burgersvektoren  $b^3$ , dargestellt über verschiedenen gewählten Fließkriterien, für wie-hergestelltes Pd. Innerhalb der Messgenauigkeit ist das Aktivierungsvolumen weitgehend unabhängig vom Fließkriterium.

## 6.6 Verformungsverhalten bei variierter Dehnrage und Temperatur

---

Die gemessenen Gitterdehnungskurven zeigen das Vorhandensein von Plastizität durch ihre bereits bei geringen Spannungen einsetzende Krümmung. Bei verschiedenen Fließkriterien von 0.1% bis 0.8% Totaldehnung bleiben die Werte der jeweiligen Aktivierungsvolumina annähernd konstant zwischen 5-8  $b^3$ . Die Schwankungen bei den zwei kleinsten Fließkriterien sind vermutlich auf die limitierte Ablesegenauigkeit zurückzuführen, die infolge des sehr flachen Auftreffens der Schnittgeraden auf den Spannungsgraphen gegeben ist. Die gefundenen Werte des Aktivierungsvolumens sind von derselben Größenordnung, wie in anderen Arbeiten über nanokristalline kfz Metalle berichtet (Wang, 2004-Juli) (Wang, 2005). Das gemessene Aktivierungsvolumen von einigen  $b^3$  ist wesentlich kleiner als die vielen hundert  $b^3$ , mit denen Versetzungsbewegung in grobkristallinen Metallen assoziiert ist (Asaro, 2005). Das gemessene Aktivierungsvolumen ist kompatibel mit dem Mechanismus der Versetzungsnukleation an Korngrenzen. Dieser Prozess wurde von Zhu mittels eines atomistischen Modells untersucht, das ein Aktivierungsvolumen von 1 bis 10  $b^3$  vorhersagt (Zhu, 2008).

Zwar ist das festgestellte Aktivierungsvolumen mit Versetzungsemission aus Korngrenzen kompatibel, allerdings müsste die Versetzungsemission — sollte sie durchweg der maßgebliche Plastizitätsmechanismus sein — bereits bei 0.1% Totaldehnung aktiv sein, also bei Spannungen von weniger als 150 MPa, was deutlich unterhalb des theoretischen Wertes 763 MPa liegt, der in der Literatur für Versetzungsemission aus Korngrenzen in Pd der Korngröße 30 nm genannt wird (Asaro, 2005). Das Plastizitätsmodell der Versetzungsemission aus Korngrenzen schließt jedoch nicht aus, dass das Nukleationsstadium der Versetzungen in den Korngrenzen bereits zu einer gewissen plastischen Verformung der Probe führt, besonders bei kleinen Korngrößen. Es ist beachtlich, dass tiefe Versuchstemperaturen den Rückgang von Profilbreite und Asymmetrie bei Probenentlastung verzögern (**Abb. 49**, S. 145). Dies ist vereinbar mit der Vorstellung, dass die Verschiebung freien Volumens innerhalb der Korngrenzen thermisch aktiviert abläuft, und dadurch sowohl Korngrenzgleiten als auch Versetzungsnukleation sowie –emission ermöglicht werden, was zu einem Abbau der korninneren Mikroverzerrung führt. Für solche Korngrenzprozesse ist eine starke thermische Aktivierbarkeit anzunehmen, da viele Atome beteiligt sind mit jeweils nur geringen Verschiebungsweiten.

## 6.7 Schlussfolgerungen

Bisher wurden die röntgenographischen Befunde zur Verformung nanokristallinen Palladiums im Einzelnen vorgestellt und hinsichtlich möglicher Verformungsmechanismen diskutiert. Im Folgenden wird ein Bild des Verformungsmechanismus entworfen. Die zusammenfassende Diskussion orientiert sich an der Stadieneinteilung in **Abb. 52** (S. 159) sowie an der Erörterung in Abschnitt 6.4.4 (S. 166). Die für die Verformungsstadien angegebenen Bereichsgrenzen gelten für das hier untersuchte kathodenzerstäubte Pd der mittleren Korngröße 30 nm. Die beschriebenen Verformungsstadien sind wahrscheinlich ebenso charakteristisch für andere nanokristalline Metalle mit ähnlicher Korngrößenverteilung und ähnlichem Korngrenzzustand. Letzterer hängt deutlich vom Herstellungsprozess sowie von einer eventuellen Wärmebehandlung ab.

### **Stadium A ( Totaldehnung 0 - 0.2% )**

#### **Elastische Verformung.**

Die Gitterdehnung entlang der Zugrichtung variiert in den Körnern dergestalt, als sich elastisch nachgiebiger orientierte Kristallite überproportional in Lastrichtung dehnen, so dass sich die Spannungskontinuität im Gefüge verbessert. Das Gefüge erzeugt also keinen Iso-Dehnungszwang für alle Körner, stattdessen ist eine gewisse Variation der Dehnungen benachbarter Körner möglich, etwa mittig zwischen einem Iso-Dehnungs- und einem Iso-Spannungs-Charakter. Die Relativverschiebungen der Körner werden vermutlich durch Korngrenzprozesse akkommodiert. Die anhand der Reflexasymmetrie erkennbare Inhomogenität der Gitterdehnung ist durch die Wirkung der Tripellinien als lokale elastische Versteifungen erklärbar. Nahe den Tripellinien sind die Dehnungen der verschiedenen Körner intensiver miteinander gekoppelt als an einfachen Korngrenzen. Der verschärfte Zwang zum gegenseitigen Angleich der Dehnungen entspricht vermehrt einer Parallelschaltung von Federn. Die Parallelschaltung gegebener Federn bewirkt einen größeren Gesamt-E-Modul als deren Reihenschaltung. Die Tripellinien wirken daher wie lokale elastische Versteifungen (solange die verbundenen Kristallite dem Kopplungszwang nicht durch plastische Verformung ausweichen können). Im Sinne der Spannungskontinuität bleibt die Gitterdehnung der tripelliniennahen, versteiften Bereiche bei Probenbelastung hinter der Gitterdehnung des restlichen Gefüges zurück (erkennbar an der Asymmetrie der Beugungsreflexe). Unabhängig vom momentanen Absolutwert der Gitterdehnung folgen die versteiften Bereiche einem in der betrachteten Probenrichtung gerade ablaufenden Gitterdehnungstrend stets mit verminderter Stärke der Dehnung, wodurch die Richtung der Asymmetrieentwicklung definiert wird.

### **Stadium B ( Totaldehnung 0.2 - 1.1% )**

#### **Elastische Kornverformung mit Plastizität in den Korngrenzen.**

Der nach rechts gekrümmte Anfangsverlauf der Spannungs-Dehnungskurve erinnert an einen Verfestigungseffekt. Das Erscheinungsbild resultiert jedoch nicht aus einer Erhöhung der Versetzungsdichte, denn Versetzungsquellen sind in den Nanokristalliten kaum aktivierbar. Ebensowenig ist bei den in diesem Stadium erreichten Gitterdehnun-

## 6.7 Schlussfolgerungen

---

gen (und den entsprechenden Spannungen) bereits eine Emission von Versetzungen aus den Korngrenzen zu erwarten. Dennoch zeigt sich mit dem Abbiegen der Gitterdehnungskurve von der elastischen Geraden eine plastische Aktivität. Die einsetzenden plastischen Prozesse leisten allmählich zunehmende Verformungsbeiträge, deshalb ist es unzutreffend, vom Erreichen einer Fließgrenze zu sprechen. Eine korngrenznahe Plastizität durch die Verschiebung freien Volumens ist bereits bei mäßigen Spannungen plausibel. Solche Prozesse erlauben allerdings keine freie Formänderung der Kristallite. Die in Stadium B begrenzte Effizienz der plastischen Verformungsakkommodation ist dadurch begründbar, dass in Stadium B noch keine Versetzungen aus den Korngrenzen emittiert werden können, sondern zunächst deren Nukleation im Vordergrund steht. Speziell in frisch hergestellten nanokristallinen Pd-Schichten haben die Korngrenzen eine hohe strukturelle Enthalpie, denn das freie Volumen ist noch relativ homogen verteilt. Die Beweglichkeit des anfangs gleichmäßig verteilten freien Korngrenzvolumens ist unter dem Eindruck der mechanischen Spannung erhöht. Vermutlich ist die Migration freien Volumens in der Korngrenze als Vorstufe zur späteren Emission freien Volumens in Form von Versetzungen in das Korninnere zu sehen. Die Nukleation von Korngrenzversetzungen ist möglich, wenn freies Volumen vorhanden ist, und eine mechanische Spannung dessen Migration in der Korngrenze vorantreibt. Die in Stadium B vermutlich einsetzende spannungsgetriebene Nukleation extrinsischer Korngrenzversetzungen sorgt für zunehmende Mikroverzerrungen, denn diese Versetzungen haben Verzerrungsfelder, welche tief in die Körner hineinreichen (im Gegensatz zu den geschirmten Verzerrungsfeldern intrinsischer Korngrenzversetzungen). Die Zusammenziehung freien Korngrenzvolumens zu Versetzungskernen in den Korngrenzen erzeugt neben geringfügiger plastischer Verformung auch eine Inhomogenität des Kontakts zwischen den Körnern. Unter Last kann diese inhomogene Spannungsübertragung zu langreichweitigen Verzerrungen innerhalb der Kristallite führen. Solche bei inhomogener Lastübertragung entstehenden mikro-deviatorischen Verzerrungen der Körner werden als Hauptursache für die steigende Reflexprofilbreite gesehen. Vermutlich sind auch Kletterprozesse an der Zusammenziehung freien Volumens zu einem extrinsischen Versetzungskern beteiligt. Triebkraft für die Delokalisierung des Versetzungskernes extrinsischer Korngrenzversetzungen in Korngrenzen ist die Energieminimierung durch Abbau langreichweitiger Verzerrungsanteile, wie bereits Gleiter und Pumphrey festgestellt haben (Pumphrey, 1975 S. 881). Zu unterscheiden ist die Lokalisierung eines Korngrenzversetzungskernes von der Aufspaltung eines Kerns in Partialversetzungen (Pumphrey, 1974)(Föll, 2000). Ein Aufspreizen extrinsischer Versetzungskerne in den Korngrenzen bei geringfügiger Wärmebehandlung wird in der Literatur für grobkristalline Metalle berichtet (Dingley, 1979)(Pumphrey, 1974) (Swiatnicki, 1998). Der umgekehrte Prozess unter mechanischer Belastung ist plausibel, speziell wenn das Korninnere keine aktivierbaren Versetzungsquellen enthält, wie auch Simulationen von Derlet nahelegen (van Swygenhoven, 2002 S. 024101-1). Eine nähere Untersuchung dieses Aspektes hinsichtlich der vorliegenden Pd-Schichten ist an dieser Stelle nicht möglich. Die Asymmetrie steigt während des Stadiums B fast linear über der Totaldehnung an, da die frühe Korngrenzplastizität noch nicht die Standfestigkeit der Tripellinien beeinträchtigt.

**Stadium C ( Totaldehnung 1.1 - 2% )****Teilplastische Verformung mit Versetzungsemission aus einzelnen Korngrenzen.**

Die Gitterdehnungszunahme während dieses Stadiums verliert zusehends an Steigung über der Totaldehnung. In diesem Stadium sind ausreichend hohe Spannungen erreicht, um in allen Körnern Korngrenzversetzungen zu nukleieren und durch einzelne Körner Versetzungen treiben zu können, was aber noch keine vollplastische Formänderung ermöglicht, so dass die Gitterdehnung weiter mit der Totaldehnung wächst, jedoch mit rapide schwächer werdender Steigung. Die im Stadium C überall nukleierten extrinsischen Korngrenzversetzungen stellen korngrenznahe, stark lokalisierte Scherverformungen dar, deshalb entsteht — außer dem Verzerrungsfeld der extrinsischen Korngrenzversetzungen — auch eine Inhomogenität der Spannungsübertragung zwischen den Körnern. Diese Inhomogenität wird als Hauptursache der im Stadium C linear über der Totaldehnung anwachsenden Beugungsprofilbreite angesehen. Die Asymmetrie stagniert in diesem Stadium, denn vermutlich relaxiert die Korngrenzplastizität zuerst die Spannungskonzentrationen nahe der Tripellinien, und lockert dort die bisher steifigkeitserhöhenden Kopplungszwänge benachbarter Körner.

**Stadium D ( ab 2% Totaldehnung )****Vollplastische Verformung durch Versetzungsemission aus den Korngrenzen.**

Bei den in diesem Stadium erreichten Spannungen können in allen Körnern so viele Versetzungen aus den Korngrenzen emittiert werden, wie es für eine vollplastische Deformation der Körner erforderlich ist. Diese plastische Aktivität genügt zwar, um die Verformung der Probe ohne Anstieg der mittleren Gitterdehnung zu akkommodieren, dennoch kann in Nanokristalliten keine statistische Glättung der versetzungsbasierten Verformungswirkung erfolgen, wie es in größeren Kristalliten durch die Überlagerung vieler Versetzungsbewegungen der Fall wäre. Die Verformungswirkung einer durch einen Nanokristallit getriebenen Versetzung hat eine ausgeprägte Diskretheit, und benachbarte Kristallite können ihre jeweils versetzungsbasierten Verformungen nicht homogen aneinander koppeln. Die Fehlpassungen müssen durch elastische Verzerrungen akkommodiert werden, um die Kontinuität des Gefüges zu wahren. Diese in jedem Korn individuellen Verzerrungen verbreitern die Beugungsprofile, ähnlich wie die Verzerrungen infolge inhomogenen Lastkontaktes der Korngrenzen. Die Mikroverzerrung wächst mit geringerer Steigung als im Stadium C, da in Stadium D die mittlere Gitterdehnung konstant bleibt.

**Probenentlastung**

Die Plastizität der vorangegangenen Belastungsphase hatte zu einer Nukleation extrinsischer Korngrenzversetzungen geführt. Die damit einhergehende Mikroverzerrung in den Körnern geht in der Entlastungsphase zurück, erkennbar anhand der rückläufigen Reflexprofilbreite. Während der Entlastung kommt es außerdem zu rückwärtslaufenden plastischen Prozessen. Der Betrag rückwärtslaufender Plastizität ist proportional zu dem bis vor Entlastungsbeginn erzeugten Zuwachs an Mikroverzerrung. Vermutlich trägt eine nach Lastwegnahme mögliche, erneute Aufspreizung der extrinsischen Korngrenzversetzungskerne zu dem Effekt reversibler Plastizität bei.

## 6.7 Schlussfolgerungen

---

### **Einfluss von Wärmebehandlung und Vorverformung**

Die Korngrenzen der wie-hergestellten nanokristallinen Pd-Schichten befinden sich in einem thermodynamischen Ungleichgewichtszustand, der wahrscheinlich durch ein hohes Maß freien Volumens sowie thermodynamische Ungleichgewichtspositionen der Atome gekennzeichnet ist, sowie durch eine relativ homogene Verteilung des freien Volumens in den Korngrenzen. Wärmebehandlung führt, ebenso wie mechanische Verformung, zu einer Konsolidierung der Korngrenzen, erkennbar am steigenden Widerstand gegen Plastizität (**Abb. 55**, S. 181). Dies steht im Einklang mit anderen Untersuchungen (Wang, 2004-November) (Rupert, 2012-Mai). Offenbar ermöglicht die Migration freien Volumens in der Korngrenze unter dem Eindruck mechanischer Spannung dort die Nukleation beider Arten von Korngrenzversetzungen, nämlich der intrinsischer sowie extrinsischer, wodurch sich in jedem Fall das verbleibende, homogen verteilte freie Volumen verringert. Die Nukleation intrinsischer Korngrenzen zehrt irreversibel vom gleichverteilten freien Volumen der Korngrenze, so dass weniger freies Volumen zur Nukleation extrinsischer Versetzungen zur Verfügung steht, was die Duktilität senkt und die Festigkeit steigert. Die Relaxation der Korngrenzen wie-hergestellter nanokristalliner Metalle findet bereits bei geringfügiger Wärmebehandlung stark beschleunigt statt. Falls die Duktilität auf der Emission von Versetzungen aus den Korngrenzen beruht, ergibt sich aus der Relaxation der Korngrenzstruktur ein Verlust an Duktilität, wie es für die vorliegenden Pd-Schichtproben der Fall ist. Die Relaxation setzt in nanokristallinen Metallen unterschiedlicher Schmelzpunkte nicht proportional zum Schmelzpunkt ein, sondern scheint gemäß der Literatur ausschließlich von der Konfiguration freien Volumens in den Korngrenzen abzuhängen. Die ausgeprägte thermische Aktivierbarkeit der Migration freien Volumens in den Korngrenzen ermöglicht eine Relaxation der Korngrenzstruktur im Sinne eines Abbaus der intragranularen Mikroverzerrung binnen weniger Stunden bereits ab Temperaturen von etwa 100°C. Die Konsolidierung der Korngrenzen behindert korngrenznahe Nukleation extrinsischer Versetzungen. Der Duktilitätsverlust kann so weit gehen, dass das wärmebehandelte Material durch Rissbildung versagt.

### **Schlusswort**

Der Korngrenzzustand nanokristalliner Metalle beeinflusst die Plastizität maßgeblich, indem die Nukleation extrinsischer Korngrenzversetzungen durch die Menge und Konfiguration freien Volumens in den Korngrenzen kontrolliert wird. Die zur plastischen Verformung nanokristalliner Metalle mindestens hinab bis zu Korngrößen von unter 30 nm erforderliche Nukleation extrinsischer Korngrenzversetzungen ist besonders leicht in wie-hergestellten nanokristallinen Metallschichten möglich, weil die Korngrenzen solcher Materialien über reichlich noch nicht lokalisiertes freies Volumen verfügen. Eine mechanisch oder thermisch herbeigeführte Relaxation der Korngrenz-atome führt zu einem verfestigungsähnlichen Effekt, indem das umgeordnete freie Volumen nicht mehr so leicht für die Nukleation extrinsischer Korngrenzversetzungen zur Verfügung steht. Typisches Merkmal nanokristalliner Metalle, insbesondere in wie-hergestelltem Zustand, ist eine intensive Mikroverzerrung mit relativ zur Korngröße nicht besonders steilen Gitterweitengradienten, welche sich durch die ganzen Körner

erstrecken. Im Rahmen der Forschergruppe 714 wurden von Stukowski Untersuchungen zur Herkunft dieser Mikroverzerrung angestellt. Die Computersimulation ließ diesbezüglich keine ganz eindeutigen Rückschlüsse zu. Stukowski stellt fest: „...our results do not exclude extrinsic grain boundary dislocations as the origin of microstrain: Since such defects do not form periodic arrays, their strain fields are not exponentially screened, and can extend throughout the grains... this study does not, however, provide obvious evidence for the presence of extrinsic grain boundary dislocations“ (Stukowski, 2009 S. 1653).

Denkbar ist, dass die Mikroverzerrung verursacht wird durch das Passungsproblem der Körner, welche aus einer überschaubaren Anzahl von Atomschichten diskreter Größe bestehen und daher gequantelte Konturen und Abmessungen haben. Es ist andererseits plausibel, dass unaufgespreizte extrinsische Korngrenzversetzungen durch ihr Verzerrungsfeld eine Inhomogenität des Kontaktes zwischen den Körnern bewirken und es deshalb bei mechanischer Belastung zu einer inhomogenen Spannungsübertragung zwischen den Körnern kommt. Dabei nimmt die Mikroverzerrung der Körner zu, was zu einer Reflexprofilverbreiterung führt. Die Verbreiterung ist bei Lastwegnahme soweit reversibel, bis lediglich die Profilbreite aufgrund der Verzerrungsfelder der extrinsischen Korngrenzversetzungen selbst übrig bleibt. Bei Wärmebehandlung kann die Erstreckungstiefe dieser Verzerrungsfelder in die Körner verringert werden, indem die Kerne der extrinsischen Korngrenzversetzungen aufspreizen. Bei mechanischer Belastung wird das freie Volumen dieser Versetzungskerne wahrscheinlich wieder zusammengezogen, bis bei ausreichend hoher Spannung Versetzungen in das Korn emittiert werden. Auch das dem Bauschingereffekt ähnelnde, an nanokristallinen Metallen häufig beobachtete Verhalten, bestehend aus einer bereits während der Entlastung teilweise rückläufigen Plastizität, lässt sich mit einer wiederentstehenden Delokalisierung der Kerne extrinsischer Korngrenzversetzungen erklären.

Auch angesichts der folgenden Überlegung ist das Modell der Mikroverzerrungen, die durch gequantelte Kornkonturen und die resultierenden Passungsprobleme im Gefüge bedingt werden weniger plausibel als die Annahme extrinsischer Korngrenzversetzungen, welche je nach mechanischer Gefügebelastung und je nach Relaxationszustand der Korngrenzatome verschieden weit aufgespreizt sind: Mikroverzerrungen, die aufgrund von Passungsproblemen entstehen, müssten in einem stark vorverzerrten Gefüge zu einem intensiveren Zuwachs an Profilbreite unter mechanischer Last führen, als in einem Gefüge mit anfangs besserer Passung der Kristallite. Das Gegenteil wurde jedoch in dieser Arbeit beobachtet: Die Pd-Schichten mit größerer initialer Mikroverzerrung zeigen unter Last geringere Mikroverzerrungszunahme als die Schichten mit kleinerer initialer Mikroverzerrung. Dies spricht eher für das Auftreten eines bestimmten Maßes an Mikroverzerrung in Körnern einer gegebenen Größe dann, wenn stark lokalisierte extrinsische Korngrenzversetzungskerne vorliegen welche direkt vor der Emittierbarkeit in das Korninnere stehen. In einem solchen Gefüge mit relativ stark lokalisierten Korngrenzversetzungskernen entsteht unter mechanischer Last keine so große relative Lokalisierungszunahme, wie in einem Gefüge mit anfänglich stärker delokalisierten extrinsischen Korngrenzversetzungskernen. Hierzu passt das an den verschiedenen Pd-Schichten beobachtete Verhalten der Profilbreite.

## 7 APPENDIX

### 7.1 Kenngrößen der elastischen Anisotropie

Die Elastizität ist eine Eigenschaft nur des Materials, dagegen wird die Steifigkeitseigenschaft eines Körpers durch das Material und die Körpergeometrie bestimmt. Der Begriff *Elastizität* beschreibt das Auftreten einer Rückstellkraft gegen aufgebrauchte Dehnung. Das Ausmaß der elastischen Widerstandsspannung, die das Material einer Lastdehnung entgegensetzt, wird durch die *elastischen Moduln* quantifiziert. Die Widerstandskonstanten bei einfachen Dehnungslastfällen sind mit speziellen Namen versehen (z.B. Schubmodul  $G$ , Kompressionsmodul  $K$ , Elastizitätsmodul  $E$ ). Zur Messung der Elastizitäts-Eigenschaft eines Materials ist es günstig, von einer beaufschlagten Spannungslast auszugehen und die gemessene Dehnung als Materialreaktion zu betrachten. Würde man umgekehrt versuchen, die Dehnung als Last vorzugeben, ergäbe das den Nachteil, dass sich bei einachsiger Dehnung gleichzeitig Querdehnungen einstellen. Der Lastdehnungszustand wäre also nicht einachsiger aufzubringen, wohingegen eine Spannung problemlos als einachsige Last realisierbar ist. Um eine Lastspannungsvorgabe an der realen Probe einzuregeln, ist die durch die Probe gehende Kraft zu messen (mittels einer in Serie geschalteten Kraftmessdose). Aus dieser Kraft sowie der bekannten Probengeometrie ist die im Probeninneren herrschende, einachsige Spannung zu berechnen.

Die Betrachtungsweise mit beaufschlagter Lastspannung und resultierender Dehnung entspricht nicht der natürlichen Erfahrung von Elastizität, wobei Gegenstände einer Dehnung unterworfen werden, und eine Rückstellkraft als Reaktion zu spüren ist. Gemäß der natürlichen Auffassung von Elastizität als dem Auftreten einer Rückstellkraft bei beaufschlagter Dehnung bezeichnet man die zugehörigen materialeigenen Proportionalitätskonstanten als elastische Moduln. In der umgekehrten Auffassung, nach der ein Körper auf eine beaufschlagte Spannungslast mit elastischer Nachgiebigkeit reagiert, gibt es kein eigenes Wort für die materialeigenen Proportionalitätskonstanten dieser elastischen Spannungs-Nachgiebigkeit. Spannungs-Nachgiebigkeiten werden deshalb durch Kehrbrüche der elastischen Moduln notiert. Die Elastizität des kubischen Einkristalls ist durch folgenden Parametersatz charakterisiert, der anhand von Schub- und Zugbelastung zu bestimmen ist:

$$E_{hkl}(S_{11}, S_0) ; \nu_{hkl}(S_{11}, S_{12}, S_0) ; G_{hkl}(S_{44}, S_0) \quad (7.1)$$

mit  $S_0(S_{11}, S_{12}, S_{44})$

Gleichwertig ist die Elastizität des kubischen Einkristalls durch folgenden Parametersatz beschreibbar, der anhand von Schubbelastung und hydrostatischer Belastung zu bestimmen ist:

$$K(S_{11}, S_{12}) ; G_{hkl}(S_{44}, S_0) \quad (7.2)$$

mit  $S_0(S_{11}, S_{12}, S_{44})$

Der Kompressionsmodul  $K$  des anisotropen kubischen Kristalls ist als Funktion von  $E_{hkl}, \nu_{hkl}$  definiert (Nye, 1985 S. 146):

$$\frac{1}{K} = 3(S_{11} + 2S_{12}) \equiv \frac{2(1 - 2\nu_{hkl})}{E_{hkl}} \quad (7.3)$$

Der Kompressionsmodul variiert in kubischen Strukturen nicht mit dem Kristallebenentyp  $(hkl)$ , und ist somit unabhängig von  $S_0$ . Im Parametersatz Gl.(7.2) hängt lediglich der Schubmodul  $G_{hkl}(S_{44}, S_0)$  vom Kristallebenentyp ab. Werte von  $G_{hkl}$  verschiedener  $(hkl)$  lassen den Rückschluss auf  $S_0$  und  $S_{44}$  zu, woraus ohne explizite Kenntnis von  $(S_{11}, S_{12})$  der Parameter  $A^{\text{Zener}}$  folgt. Mit dem Ziel einer Quotientenbildung aus  $1/G_{111}$  und  $1/G_{100}$  werden zunächst in Gl.(2.12)  $\Gamma_{100}=0$  bzw.  $\Gamma_{111}=\frac{1}{3}$  eingesetzt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{G_{111}} &= S_{44} + \frac{1}{3} \cdot 2(2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) \\ \frac{1}{G_{100}} &= S_{44} + 0 \cdot 2(2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) = S_{44} \end{aligned}$$

daraus folgt der Quotient:

$$\frac{G_{100}}{G_{111}} = \frac{S_{44} + \frac{4}{3}S_0}{S_{44}} = \frac{2(2S_{11} - 2S_{12})}{3S_{44}} + \frac{1}{3} \equiv \frac{2}{3}A^{\text{Zener}} + \frac{1}{3} \quad (7.4)$$

Gemäß Gl.(7.4) ist aus Messwerten von  $1/G_{100}$  und  $1/G_{111}$  der Anisotropieparameter  $A^{\text{Zener}}$  berechenbar.

Algebraische Umformung der Variablen in Gl.(7.1) zeigt, dass die Information der elastischen Anisotropie ebenso in dem folgenden Parametersatz enthalten ist:

$$\begin{aligned} &E_{h_1k_1l_1}(S_{11}, S_0); E_{h_2k_2l_2}(S_{11}, S_0); \nu_{h_1k_1l_1}(S_{11}, S_{12}, S_0); \nu_{h_2k_2l_2}(S_{11}, S_{12}, S_0) \\ &\text{mit } S_0(S_{11}, S_{12}, S_{44}) \end{aligned} \quad \uparrow (7.5)$$

Die  $S_{11}, S_{12}, S_{44}$  des anisotropen kubischen Kristalls sind auch aus E-Modul- und Querschnittmessungen an zwei Kristallen bestimmbar, die unterschiedliche Schnittrichtungen  $\langle h_1k_1l_1 \rangle$  und  $\langle h_2k_2l_2 \rangle$  zur Lastachse aufweisen.

Die Abweichung des Parameters  $S_{44}$  vom Wert  $2(S_{11} - S_{12})$  bewirkt bei einer Koordinatentransformation von der  $\langle 100 \rangle$ -Bezugsbasis in eine gedrehte Bezugsbasis, dass die transformierten Koordinatenwerte  $S'_{11}, S'_{12}$  von  $S_{11}, S_{12}$  abweichen. Wenn hingegen  $S_{44} = 2(S_{11} - S_{12})$  gilt, sind die Werte von  $S_{11}, S_{12}$  invariant bei jeder Koordinatentransformation. Die Veränderlichkeit der drei Transformierten  $S'_{11}, S'_{12}, S'_{44}$  (und analog der Größen  $E_{hkl}, \nu_{hkl}, G_{hkl}$ ) mit der Kristallebenen-Normalen wird einzig durch die Abweichung des  $S_{44}$  von  $2(S_{11} - S_{12})$  bewirkt. Dies ist in den Gln.(2.10)-(2.12) durch den Term  $S_0 = (S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})$  ausgedrückt. Für elastische Isotropie ist  $2(S_{11} - S_{12}) = S_{44}$  und  $S_0 = 0$ . Bei  $S_0 = 0$  entfällt die Abhängigkeit der Ausdrücke  $E_{hkl}, \nu_{hkl}, G_{hkl}$  von der Kristallebenen-Normalen  $(hkl)$ . Es ist möglich, die elastische Anisotropie durch  $S_0$  zu quantifizieren. Nachteilig an dem Parameter  $S_0$  ist, dass er nicht vom Verhältnis bestimmter Nachgiebigkeitskonstanten abhängt, sondern von

## 7.2 Parameter der Spannungs-Dehnungs-Kopplung im Gefüge

deren Differenz, weshalb der Parameter nicht nur mit der Anisotropie sondern auch mit dem Absolutniveau der elastischen Nachgiebigkeiten skaliert. Um diese Abhängigkeit zu vermeiden, definiert Zener (Zener, 1947) den folgenden Quotienten als elastischen Anisotropieparameter kubischer Einkristalle:

$$A^{\text{Zener}} \triangleq \frac{2(S_{11} - S_{12})}{S_{44}} = \frac{C_{44}}{\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})} \quad (7.6)$$

Bei den meisten kfz Metallen ist  $2(S_{11} - S_{12}) > S_{44}$  und demgemäß  $A^{\text{Zener}} > 1$ . Zähler und Nenner des Zener-Parameters  $A^{\text{Zener}}$  sind wie folgt als Funktion der Parameter  $E_{hkl}, \nu_{hkl}$  der Kristallebenen-Normalen extremaler Elastizitätswerte, (100) und (111), darstellbar:

$$A^{\text{Zener}} = \frac{\left( \frac{2(1 + \nu_{100})}{E_{100}} \right)}{\left( \frac{2(1 + \nu_{111})}{E_{111}} \right)} \quad (7.7)$$

Darüberhinaus lassen sich die Zähler- und Nennerterme von  $A^{\text{Zener}}$  auch durch die röntgenographischen elastischen Konstanten bei Reuss-Kornkopplung  $\frac{1}{2}S_2^{\text{R},100}$  und  $\frac{1}{2}S_2^{\text{R},111}$  ausdrücken.

Zusammengefasst:

$$\frac{\left( \frac{2(1 + \nu_{100})}{E_{100}} \right)}{\left( \frac{2(1 + \nu_{111})}{E_{111}} \right)} = \frac{3}{2} \left( \frac{G_{100}}{G_{111}} - \frac{1}{3} \right) = \frac{2 \cdot \frac{1}{2}S_2^{\text{R},100}}{2 \cdot \frac{1}{2}S_2^{\text{R},111}} = \frac{2(S_{11} - S_{12})}{S_{44}} = A^{\text{Zener}} \quad (7.8)$$

## 7.2 Parameter der Spannungs-Dehnungs-Kopplung im Gefüge

Die Abweichung der in einem Gefüge messbaren elastischen Konstanten  $\frac{1}{2}S_2^{\text{P},hkl}$  von der entsprechenden Konstanten des Einkristalls  $\frac{1}{2}S_2^{\text{R},hkl}$  ist wie folgt zur Charakterisierung des Kristallit-Kopplungscharakters verwendbar. Je nach Kornkopplungscharakter spreizen die Werte von  $\frac{1}{2}S_2^{\text{P},hkl}$  über den verschiedenen Kristallebenen-Orientierungen  $\Gamma_{hkl}$  mehr oder weniger stark auf. Im Voigt'schen Kopplungsfall verhindert das Gefüge vollständig jede Variation der  $\frac{1}{2}S_2^{\text{P},hkl}$ . Im Reuss'schen Kopplungsfall variieren die  $\frac{1}{2}S_2^{\text{P},hkl}$  über den verschiedenen Kristallebenen-Normalen genauso stark, wie es bei virtuell vereinzelt Kristalliten feststellbar wäre, die jeweils entlang einer anderen Kristallebenen-Normalen, aber alle mit der gleichen Spannung beaufschlagt werden. Zur Charakterisierung des in einem Gefüge herrschenden Kopplungscharakters zwischen den Extremfällen nach Reuss bzw. Voigt wird überlegt, dass die elastische Anisotropie des Einkristalls die einzige Ursache für jede Variation elastischer Dehnung entlang verschiedener Kristallebenen-Normalen ( $hkl$ ) ist. Im Sonderfall konstituierender Kristallite, die in sich bereits elastisch isotrop sind, ist eine Unterscheidung verschiedener Kornkopplungsarten demzufolge unmöglich. Im allgemeinen Fall elastisch anisotroper Kristallite fächern die Werte der polykristallinen REK  $\frac{1}{2}S_2^{\text{P},hkl}$

über  $\Gamma_{hkl}$  um so stärker auf, je mehr die Kornkopplung nach Art der Iso-Spannungsbedingung erfolgt, im Extremfall reiner Reuss-Kopplung gibt es keine Dehnungsrestriktion, und die dann vorliegenden Werte  $\frac{1}{2}S_2^{P,hkl} \rightarrow \frac{1}{2}S_2^{R,hkl}$  zeigen die maximal mögliche Aufspreizung über  $\Gamma_{hkl}$ , wie sie allein durch die elastische Anisotropie der konstituierenden Einkristalle vorgegeben wird. Dagegen wäre im Falle der Voigt-Kopplung jede Aufspreizung der  $\frac{1}{2}S_2^{P,hkl}$  über  $\Gamma_{hkl}$  gänzlich unterdrückt:  $\frac{1}{2}S_2^{P,hkl} \rightarrow \frac{1}{2}S_2^{V,hkl}$ . Der Anisotropieparameter  $A^{Zener}$  lautet als Funktion der Reuss-REK  $\frac{1}{2}S_2^{R,100}$  und  $\frac{1}{2}S_2^{R,111}$ , siehe Gl.(7.8):

$$A^{Zener} = \frac{\frac{1}{2}S_2^{R,100}}{\frac{1}{2}S_2^{R,111}} \quad (7.9)$$

Ein analoger Quotient lässt sich aus den elastischen Konstanten  $\frac{1}{2}S_2^{P,100}$  und  $\frac{1}{2}S_2^{P,111}$  definieren, welche an einem Gefüge messbar sind, das eine Mischung aus Reuss'scher und Voigt'scher Kopplungsart aufweist

$$A^{app.} = \frac{\frac{1}{2}S_2^{P,100}}{\frac{1}{2}S_2^{P,111}} \quad (7.10)$$

Die Größe  $A^{app.}$  ist nur eine scheinbare Einkristall-Anisotropie, weil die Kristallite, an denen sie gemessen wird, einem Polykristall angehören.  $A^{app.}$  ist schwächer ausgeprägt als die Anisotropie des isoliert stehenden Einkristalls, weil die Kornkopplung des Polykristalls einen Teil der Einkristall-Anisotropie dehnungsmäßig nicht zur Auswirkung kommen lässt. Daher beschreibt das Verhältnis von  $A^{app.}$  zu  $A^{Zener}$  den Kristallit-Kopplungscharakter. Bei einem Gefüge, das sich gemäß der Voigt'schen Iso-Dehnungs-Bedingung verhält, ist die Elastizitätsvariation der verschiedenen Kristallebentypen wirkungslos bezüglich der jeweils erreichten Dehnung, so dass  $A^{app.}$  den Wert 1 annimmt.  $A^{app.}$  erreicht bei einem Gefüge, das sich gemäß der Reuss'schen Iso-Spannungs-Bedingung verhält, den vollen Wert der Einkristall-Anisotropie  $A^{Zener}$ . Bei gemischtem Kornkopplungs-Charakter bewegt sich  $A^{app.}$  zwischen diesen Werten:

$$1 \leq A^{app.} \leq A^{Zener} \quad (7.11)$$

Um einen Parameter der Kornkopplung zu definieren, dessen Wertebereich zwischen 0 (Voigt'scher Iso-Dehnungs-Fall) und 1 (Reuss'scher Iso-Spannungs-Fall) liegt, wird der folgende Quotient vorgeschlagen:

$$X^{RV} = \frac{A^{app.} - 1}{A^{Zener} - 1} = \frac{\left( \frac{\frac{1}{2}S_2^{P,100}}{\frac{1}{2}S_2^{P,111}} - 1 \right)}{\left( \frac{\frac{1}{2}S_2^{R,100}}{\frac{1}{2}S_2^{R,111}} - 1 \right)} \quad (7.12)$$

Der Reuss'sche Iso-Spannungs-Fall mit dem Wert  $X^{RV} \rightarrow 1$  bedeutet eine vollständige Toleranz für gegenseitige Überschneidungen benachbarter Kristallite. Die elastisch nachgiebigere Seite zweier aneinandergrenzender Gebiete dehnt sich dann entsprechend stärker, um ihre eigene Spannung der des elastisch unnachgiebigeren Nachbarn anzugleichen.

### 7.3 Kenngrößen der thermischen Aktivierbarkeit

Ein thermisch aktivierter Prozess, der die plastische Längsdehnung  $\varepsilon^p$  einer Zugprobe tragen soll, ist durch eine Arrhenius-Gleichung charakterisiert

$$\dot{\varepsilon}^p = \dot{\varepsilon}_0^p \exp\left\{-\frac{\Delta G}{kT}\right\} \quad (7.13)$$

Darin ist  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $\Delta G$  die freie Enthalpie des thermisch aktivierten Prozesses (engl. *Gibbs free energy of activation*).  $\Delta G$  ist eine Prozessgröße und nicht mit dem Absolutwert freier Enthalpie  $G$  (engl. *Gibbs free energy*) zu verwechseln. Das  $\Delta G$  der thermisch aktivierten Plastizität wird in (Kocks, 1975 S. 114) von anderen thermodynamischen Prozessen abgegrenzt.

Ein thermisch aktivierter Prozess besteht beispielsweise darin, dass eine Versetzung in ihrer Gleitebene mit der mechanischen Spannung  $\tau^*$  gegen ein Hindernis getrieben wird, und dass sie das Hindernis durch zusätzliche thermische Unterstützung überwindet, charakterisiert durch folgende Arrhenius-Gleichung

$$\dot{\gamma}^p = \dot{\gamma}_0^p \exp\left\{-\frac{\Delta G(\tau^*)}{kT}\right\} \quad (7.14)$$

$\Delta G$  entspricht dem thermisch beigesteuerten Teil der insgesamt zur Hindernisüberwindung nötigen freien Enthalpie  $\Delta F_0$ . Der davon auf mechanische Weise aufgebraachte Teil wird mit  $\Delta W$  bezeichnet.

$$\Delta G(\tau^*) = \Delta F_0 - \Delta W(\tau^*) \quad (7.15)$$

Bei Versetzungsplastizität ist  $\Delta F_0$  die freie Enthalpie, die aufzuwenden ist, um eine Versetzung vom Nullniveau des Hindernispotentials bis zu dessen Maximum zu heben (der Index „0“ in  $\Delta F_0$  kennzeichnet, dass es sich um die volle, für das Hindernis intrinsische, freie Enthalpie handelt). Die aus dem Wärmereservoir des Materials aufgebraachte thermische Aktivierungsenthalpie wird noch während der Hindernisüberwindung wieder dem Reservoir zurückgegeben, indem die Versetzung nach dem Überschreiten des Potentialmaximums sich unter Enthalpiefreisetzung vom Hindernis wegbewegt. Die effektive Spannungskomponente  $\tau^{\text{eff}}$  mit welcher die Versetzung gegen das hier betrachtete kurzreichweitige Hindernis getrieben wird, entspricht der Größe  $\tau^*$ , siehe Gl.(2.36), weil das kurzreichweitige Hindernis definitionsgemäß dasjenige ist, welches mit thermischer Unterstützung und unter der effektiv gegenüber dem Hindernis zur Verfügung stehenden mechanischen Spannung  $\tau^*$  überwunden wird.

Am Temperaturnullpunkt hätte  $\tau^*$  seinen maximalen Wert, der dann einer rein mechanisch getriebenen Hindernisüberwindung entspräche. In diesem Fall wird die Gesamtfliessspannung  $\tau = \tau^{\text{atherm}} + \tau^*(T, \dot{\gamma})$  maximal, und das  $\Delta G$  des thermischen Prozesses geht gegen Null. Im zweiten Extremfall findet die Hindernisüberwindung bei einer ausreichend hohen Temperatur rein thermisch aktiviert statt, was die Spannung  $\tau^*$  gegen Null gehen lässt und  $\tau$  gegen  $\tau^{\text{atherm}}$ . In diesem Fall wird  $\Delta W = 0$  und  $\Delta G$  strebt gegen den Wert  $\Delta F_0$ . Die unter äußerer mechanischer Spannung eingebrachte Energie  $\Delta W(\tau^*)$  entspricht der Bewegung des zum Defekt gehörenden Atomvolumens

gegen die Spannung  $\tau^*$  über die Raumlänge des ansteigenden Hindernispotentials. Das Volumen, welches der bewegte Defekt beim Anstieg gegen die Potentialbarriere überstreicht, wird als Aktivierungsvolumen  $V^*$  bezeichnet, die dabei geleistete mechanische Arbeit ist  $\Delta W(\tau^*) = \tau^* V^*$ . Das Aktivierungsvolumen ist für verschiedene Defekt- und Hindernisarten unterschiedlich und dient zur Charakterisierung des Plastizitätsmechanismus.

Ausgehend von  $\Delta G$  ist das physikalische Aktivierungsvolumen definiert als

$$V^* = - \left. \frac{\partial \Delta G(\tau^*)}{\partial \tau^*} \right|_T = kT \left. \frac{\partial \ln(\dot{\gamma}^p / \dot{\gamma}_0^p)}{\partial \tau^*} \right|_T \quad (7.16)$$

Wenn  $\dot{\gamma}_0^p = \text{const.}$  folgt

$$V^* = kT \left. \frac{\partial \ln(\dot{\gamma}^p)}{\partial \tau^*} \right|_T \quad (7.17)$$

Die Dehnratenempfindlichkeit der effektiven Schubspannung ist definiert als

$$S^* = \left. \frac{\partial \tau^*}{\partial \ln(\dot{\gamma}^p)} \right|_T \quad (7.18)$$

Im Allgemeinen ist die Komponente  $\tau^*$  der Fließschubspannung nicht bekannt, sondern nur die gesamte Fließschubspannung  $\tau$ , daher erfolgt die Definition sogenannter *scheinbarer* Größen. Das scheinbare Aktivierungsvolumen lautet

$$V^{\text{ap.}} = kT \left. \frac{\partial \ln(\dot{\gamma}^p)}{\partial \tau} \right|_T \quad (7.19)$$

Wenn ein Material im Zugversuch verfestigt, also  $\tau$  mit  $\tau^{\text{atherm}}$  einer kontinuierlichen Änderung unterworfen ist, ergibt sich eine größere Diskrepanz zwischen dem physikalischen und dem scheinbaren Aktivierungsvolumen. Analog zum scheinbaren Aktivierungsvolumen kann man die Dehnratenempfindlichkeit der gesamten Fließschubspannung definieren als  $S^{\text{ap.}} = \left. \partial \tau / \partial \ln(\dot{\gamma}^p) \right|_T$ . Üblicher ist die folgende technische Dehnratenempfindlichkeit der gesamten Fließschubspannung (engl. *engineering strain rate sensitivity*)

$$m = \left. \frac{\partial \ln(\tau)}{\partial \ln(\dot{\gamma}^p)} \right|_T = \left. \frac{\partial \tau}{\tau \partial \ln(\dot{\gamma}^p)} \right|_T \quad (7.20)$$

Aus Gl.(7.19) und Gl.(7.20) folgt der Zusammenhang

$$m = \frac{kT}{\tau V^{\text{ap.}}} \quad (7.21)$$

Experimentell sind nur Dehnratenänderungen von nicht-infinitesimaler Größe realisierbar, ausgedrückt durch folgende Schreibweisen der Gln.(7.19)-(7.20)

$$V^{\text{ap.}} \approx kT \left. \frac{\Delta \ln(\dot{\gamma}^p)}{\Delta \tau} \right|_T \quad \text{und} \quad m \approx \left. \frac{\Delta \ln(\tau)}{\Delta \ln(\dot{\gamma}^p)} \right|_T \quad (7.22)$$

#### 7.4 Bestimmung von E-Modul und Querzahl aus dem Zugversuch

Um die Zielparameter  $\nu^{\text{ap}}$  und  $m$  ausgehend von den Daten eines Zugversuchs (plastische Längsdehnung  $\varepsilon^{\text{p}}$  sowie Normalspannung  $\sigma$ ) berechenbar zu machen, dient das Fließkriterium nach von-Mises, nämlich die Gestaltänderungs-Energie-Hypothese (GEH). Bei zutreffender GEH ist die Vergleichs-Normalspannung wie folgt mit der maximalen im Zugstab auftretenden Schubspannung  $\tau_{\text{max}}$  verknüpft

$$\sigma_{\text{GEH}} = \sqrt{3} \cdot \tau_{\text{max}} \quad (7.23)$$

#### 7.4 Bestimmung von E-Modul und Querzahl aus dem Zugversuch

Die Form des Hooke'schen Gesetzes mit einer Spannungsnachgiebigkeitsmatrix lautet für die biaxial spannungsbeaufschlagte Schicht:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \frac{1}{E^{\text{p}}} \begin{bmatrix} 1 & -\nu^{\text{p}} & -\nu^{\text{p}} \\ -\nu^{\text{p}} & 1 & -\nu^{\text{p}} \\ -\nu^{\text{p}} & -\nu^{\text{p}} & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (7.24)$$

**Fall A)** Wenn einachsige Zugspannungslast aufgebracht wird, gilt:

$$\begin{aligned} \sigma_1 \neq 0 \quad , \quad \sigma_2 = 0 \quad , \quad \sigma_3 = 0 \\ \varepsilon_1 = (1/E^{\text{p}}) \cdot \sigma_1 \quad , \quad \varepsilon_2 = (-\nu^{\text{p}}/E^{\text{p}}) \cdot \sigma_1 \quad , \quad \varepsilon_3 = (-\nu^{\text{p}}/E^{\text{p}}) \cdot \sigma_1 \end{aligned}$$

Bei Einachsigkeit der Lastspannung ist die materialeigene Querzahl direkt aus den gemessenen Längs- und Querdehnungen bestimmbar:

$$\nu^{\text{p}} = \frac{-\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{-\varepsilon_3}{\varepsilon_1} \quad (7.25)$$

Der elastische Zugmodul ist mit der als Eingangsgröße bekannten Zugspannung  $\sigma_1$  und der Messgröße  $\varepsilon_1$  zu bestimmen:

$$E^{\text{p}} = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_1} \quad (7.26)$$

Im Zugversuch wird die Lastspannung  $\sigma_1$  indirekt eingeregelt, indem man während der Probendehnung die Widerstandskraft misst, die korrespondierende Spannung mittels der bekannten Probengeometrie berechnet, und schließlich die einzustellende Lastspannung durch Nachregeln der Dehnung erreicht. Eine Spannungsvorgabe ist an einer substratgestützten Schicht praktisch nicht zu realisieren, da die Kraftmessung nur an der Kombination aus Schicht und Substrat möglich ist, und die Spannung der Schicht so nicht zuverlässig berechenbar ist, selbst wenn Schicht- und Substratquerschnitt bekannt wären. Allein aus der röntgenographischen Dehnungsmessung kann jedoch kein E-Modul bestimmt werden.

Ein Näherungsverfahren besteht in der Annahme, dass die (110)-Ebenen eine Dehnung erfahren, die repräsentativ für die mittlere elastische Gefügedehnung ist. Dann ist die makroskopische Spannung  $\sigma_1$  der Schicht abschätzbar mittels des E-Moduls der (110)-Kristallebenen und der im Polykristall an den (110)-Ebenen gemessenen Dehnung:  $E_{hkl}^{\text{p}} \cdot \varepsilon_{1,hkl} \approx \sigma_1$ . Selbst wenn die Dehnung der

(110)-Kristallebenen im Polykristall exakt der makroskopischen Dehnung entspräche, ist eine so berechnete Spannung nicht notwendig identisch mit der makroskopischen Spannung des Gefüges.

**Fall B)** Wenn, durch das Substrat bedingt, zweiachsige Zugspannungslast aufgebracht wird, gilt:

$$\begin{aligned}\sigma_1 &\neq 0 \quad , \quad \sigma_2 \neq 0 \quad , \quad \sigma_3 = 0 \\ \varepsilon_1 &= (1/E^P) \cdot \sigma_1 - (\nu^P/E^P) \cdot \sigma_2 \\ \varepsilon_2 &= -(\nu^P/E^P) \cdot \sigma_1 + (1/E^P) \cdot \sigma_2 \\ \varepsilon_3 &= -(\nu^P/E^P) \cdot \sigma_1 - (\nu^P/E^P) \cdot \sigma_2\end{aligned}$$

Damit ist die Querszahl  $\nu^P$  nicht mehr direkt aus dem Quotienten einer gemessenen Quer- und einer Längsdehnung bestimmbar, denn die Quotientenbildung beider Hauptdehnungen führt hier nicht — wie zuvor bei einachsiger Lastspannung — zur Elimination der Spannungen, stattdessen ergibt sich:

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{(\sigma_2 - \nu^P \sigma_1)}{(\sigma_1 - \nu^P \sigma_2)} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_1} = \frac{-\nu^P (\sigma_1 + \sigma_2)}{(\sigma_1 - \nu^P \sigma_2)} \quad (7.27)$$

Zur Berechnung der Querszahl  $\nu^P$  erweist sich stattdessen die dritte Zeile des Hooke'schen Gesetzes als zielführend:

$$\varepsilon_3 = -(\nu^P/E^P) \cdot \sigma_1 - (\nu^P/E^P) \cdot \sigma_2 \quad (7.28)$$

In Gl.(7.28) müssen Werte für  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  angenommen werden, die hier so gewählt werden, dass die Schicht die Querdehnung des Substrates mitmacht:

$$\sigma_1 = \frac{E^P \varepsilon_1 (\nu^P \nu^{Ka} - 1)}{([\nu^P]^2 - 1)} \quad \text{und} \quad \sigma_2 = \frac{-E^P \varepsilon_1 (\nu^P - \nu^{Ka})}{([\nu^P]^2 - 1)} \quad (7.29)$$

Der durch Einsetzen von Gl.(7.29) in Gl.(7.28) entstehende Term ist nach  $\nu^P$  auflösbar:

$$\nu^P = \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_3 + \varepsilon_1 (\nu^{Ka} - 1)} \quad (7.30)$$

Analog ist auch der E-Modul im zweiachsigen Lastspannungsfall, selbst bei bekanntem  $\sigma_1$ , nicht mehr aus einer einzigen Dehnungsmessung  $\varepsilon_1$  bestimmbar, denn die Gl.(7.31) enthält als Eingabeparameter außer der Querszahl  $\nu^P$  auch die Spannungen  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$ , die sich — im Gegensatz zum einachsigen Spannungszustand — hier nicht mehr herauskürzen:

$$E^P = \frac{1}{\varepsilon_1} (\sigma_1 - \nu^P \sigma_2) \quad \text{oder} \quad E^P = \frac{1}{\varepsilon_2} (\sigma_2 - \nu^P \sigma_1) \quad \text{oder} \quad E^P = \frac{-\nu^P}{\varepsilon_3} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad \updownarrow (7.31)$$

## 7.5 Beugungsprofile in komplexer Fourierreihendarstellung

Speziell in der Methode von Warren-Averbach hat sich die Beschreibung des Beugungsgitters durch das Säulenmodell etabliert, wobei längs der Gittersäulen der dritte Basisvektor  $\mathbf{c}$  einer virtuellen kristallographischen Elementarzelle orientiert ist. Die Abstandsvektoren der Sender vom Gitterursprung (=gewählter Koordinatenursprung) verlaufen in diesem Modell parallel zu  $\mathbf{c}$ . Zwecks einer mit diesem Modell konsistenten Nomenklatur werden die Punktkoordinaten der eindimensionalen Gittersäule beschrieben durch Abstandsvektoren  $\mathbf{R} \rightarrow n\mathbf{c}$  vom Gitterursprung. Für eine Gittersäule des Warren-Averbach-Modells lautet der Gangunterschied einer Welle aus dem  $n$ -ten Gitterpunkt relativ zum Gitterursprung

$$n\mathbf{c} \cdot \mathbf{S} = (0\mathbf{a} + 0\mathbf{b} + n\mathbf{c}) (h_1\mathbf{a}^* + h_2\mathbf{b}^* + h_3\mathbf{c}^*) \quad (7.32)$$

Im schmalen Winkelbereich eines jeden Reflexes ist  $\mathbf{S}$  nahezu parallel zu  $\mathbf{c}$  und wegen der Rechtwinkligkeit der beiden Basen auch zu  $\mathbf{c}^*$ , so dass  $h_1, h_2 \approx 0$ . Dann lautet der Gangunterschied

$$n\mathbf{c} \cdot \mathbf{S} \approx (0\mathbf{a} + 0\mathbf{b} + n\mathbf{c}) (0\mathbf{a}^* + 0\mathbf{b}^* + h_3\mathbf{c}^*) = nh_3 \quad (7.33)$$

Das innere Produkt zweier Vektoren  $\mathbf{c} \cdot \mathbf{S}$  geht über in das gewöhnliche Produkt ihrer Beträge  $|\mathbf{c}| |\mathbf{S}|$ , wenn die Vektoren  $\mathbf{c}$  und  $\mathbf{S}$  parallel verlaufen. Damit lautet im Bragg-Fall die Phasenlage

$$\varphi_1(n) = 2\pi n\mathbf{c} \cdot \mathbf{S} \approx 2\pi nh_3 \quad (7.34)$$

Gl.(7.34) eingesetzt in Gl.(3.9) liefert für das Intensitätsprofil der unverzerrten Gittersäule

$$I(\mathbf{S}) \propto \left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{2\pi i n h_3} \right|^2 \quad (7.35)$$

Die Verknüpfung des Gangunterschiedes mit den Parametern Wellenlänge, Gitterweite und Gitteraufsichtswinkel kann gemäß Gl.(3.31) erfolgen.

*Umformung des Intensitätsausdrucks des idealen Gitters in eine quadratfreie Reihe*

Eingangs wird das Intensitätsprofil Gl.(7.35) des idealen Gitters betrachtet. Dort ist die Quadrierung des Gesamtamplituden-Moduls symbolisch notiert. Nun sollen die Einzelterm des Quadrat-Ausdrucks ausgeschrieben werden, um sie danach in einen einzigen Summenterm ohne symbolische Quadrierung umzuformen. Zur Platzersparnis wird in Gl.(7.48) wieder die Phasen-Symbolschreibweise verwendet, also

$$I(\varphi_{1c}) \propto \left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{i n \varphi_{1c}} \right|^2 \quad (7.36)$$

Ausschreiben der komplexen Modul-Quadrierung gemäß Gl.(3.8) liefert

$$\left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{i n \varphi_{1c}} \right|^2 = \sum_{n=0}^{N-1} e^{i [n \varphi_{1c}]} \cdot \sum_{n=0}^{N-1} e^{i [-n \varphi_{1c}]} =$$

$$\left\{ \begin{array}{cccccc} 1 & + e^{i [1 \varphi_{1c}]} & + e^{i [2 \varphi_{1c}]} & + \dots & + e^{i [(N-1) \varphi_{1c}]} & \\ + e^{i [-1 \varphi_{1c}]} & + 1 & + e^{i [1 \varphi_{1c}]} & + \dots & + e^{i [(N-2) \varphi_{1c}]} & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \\ + e^{i [-(N-1) \varphi_{1c}]} & + e^{i [-(N-2) \varphi_{1c}]} & \dots & \dots & \dots & + 1 \end{array} \right\} \quad (7.37)$$

Die Summanden in Gl.(7.37) sind matrixartig angeordnet in  $N$  Zeilen und  $N$  Spalten. Jeder der Summanden geht aus der Multiplikation zweier Phasenfaktoren hervor und stellt das Ergebnis wiederum als einen Phasenwert dar. Innerhalb jeder der nach rechts unten abfallenden Diagonalen stehen identische Phasenwerte.

Die Hauptdiagonale hat  $N$  Elemente. Der betragsmäßig kleinste von Null verschiedene Phasenwert erscheint  $N-1$  mal mit positivem, sowie  $N-1$  mal mit negativem Vorzeichen, jeweils direkt neben der Hauptdiagonalen. Von geringster Häufigkeit sind der stärkste negative bzw. positive Phasenwert, welcher jeweils nur 1 mal auftritt, nämlich ganz oben rechts bzw. ganz unten links. In einer von der Hauptdiagonalen um  $n$  Schritte entfernten Nebendiagonalen sind  $(N-n)$  Elemente enthalten;  $n$  zählt mit  $0 \leq n \leq (N-1)$  die Entfernungsschritte, unterscheidet also nicht, in welche Richtung eine Nebendiagonale von der Hauptdiagonalen abgerückt ist. Für einen Phasenterm macht es jedoch einen Unterschied, ob von der Hauptdiagonalen aus gesehen eine um  $+n$  Schritte (oberhalb rechts) gelegene, oder eine um  $-n$  Schritte (unterhalb links) gelegene Nebendiagonale betrachtet wird. Oberhalb rechts gelegene Nebendiagonalen haben einen um  $+n\varphi_{L|c}$  größeren Phasenwert als die Hauptdiagonale; spiegelsymmetrisch dazu unterhalb links gelegene Nebendiagonalen haben einen um  $-n\varphi_{L|c}$  kleineren Phasenwert. Ein beliebiges Untenlinks-Element und sein korrespondierendes Obenrechts-Element haben zueinander konjugierte Phasenwerte.

Der Schrittzähler  $n$  und das Vorzeichen können durch einen einzigen neuen Index  $j$  mit dem Laufbereich  $-(N-1) \leq j \leq +(N-1)$  zusammengefasst werden. Durch den Index  $j$  sind sämtliche Nebendiagonalen unterhalb links bis oberhalb rechts in einer einzigen Summation erfassbar, wobei sich nicht bloß der Indexname sondern auch der Laufbereich ändert. Die Anzahl der Elemente in einer um  $+n$  bzw.  $-n$  Schritte abgerückten Nebendiagonalen lautet  $(N-n)$ , oder ausgedrückt mit dem neuen Index  $(N-|j|)$ . Die Phasenvariable des idealen Gitters lautet mit dem neuen Index  $\varphi_L(j) = j\varphi_{1c}$ . Damit ergibt sich der folgende quadratfreie Summenterm für die Beugungsintensität des störungsfreien Gitters

$$I(\varphi_{1c}) \propto \left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{i n \varphi_{1c}} \right|^2 = \sum_{j=-(N-1)}^{(N-1)} (N-|j|) e^{i j \varphi_{1c}} \quad (7.38)$$

Gl.(7.38) kann mit Hilfe der Rechenregeln für geometrische Reihen in einen geschlossenen Ausdruck überführt werden, siehe Gl.(3.12), was aber hier nicht zielführend ist, da in einem geschlossenen analytischen Ausdruck die Einfügbarkeit lokaler Dehnungen an jedem einzelnen Gitterpunkt mathematisch nicht mehr gegeben ist.

### 7.5 Beugungsprofile in komplexer Fourierreihendarstellung

Um Mikroverzerrung in Kristalliten und deren Wirkung auf das Beugungsprofil zu berücksichtigen, sollen nun in einer Gittersäule Verrückungen an allen Gitterpunkten eingebracht werden, so dass sie den Wellensender  $n$  von dem Ort abrücken, an dem er bei perfekter Gitterperiodizität säße. Die zu berücksichtigenden Gitterstörungen entsprechen Verrückungen einzelner Atome der Gitterlinie. Diese Verrückungen sollen nicht die statistisch gemittelte Gitterkonstante  $c$  ändern. Jede Verrückung wird in der Schreibweise nach Warren durch einen Vektor  $\delta(n)$  in der kristallographischen Ortsbasis beschrieben. Das Modell enthält nach Warren nur Verrückungen längs der Gitterlinie, also lediglich eine Komponente entlang  $c$ .

$$\delta(n) = (0\mathbf{a} + 0\mathbf{b} + Z(n)\mathbf{c}) \quad (7.39)$$

Die Verrückung  $Z(n)\mathbf{c}$  verändert die Phasenlage der vom  $n$ -ten Atom ausgehenden Welle. Die Variable  $\varphi_{\text{LD}}(n)$  bezeichnet die Phasenlage einer Welle, die von dem verschobenen Gitterpunkt  $n$  ausgeht ( $L$  engl. „lattice“,  $D$  engl. „distorted“). Der zugehörige Intensitätsausdruck lautet

$$I(\varphi_{\text{LD}}) \propto \left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{i\varphi_{\text{LD}}(n)} \right|^2 \quad (7.40)$$

Ein Atom, das um  $n$  Gitterweiten zuzüglich einer Verrückung  $\delta(n)$  vom gewählten Nullphasensender entfernt liegt, sendet eine Welle mit der Phasenlage

$$\varphi_{\text{LD}}(n) = 2\pi (n\mathbf{c} + \delta(n)) \cdot \mathbf{S} \quad (7.41)$$

Mit  $\delta(n) = Z(n)\mathbf{c}$  und nach Ausmultiplizieren lautet die Phasenlage

$$\varphi_{\text{LD}}(n) = \underbrace{2\pi n\mathbf{c} \cdot \mathbf{S}}_{\varphi_{\text{L}}(n)} + \underbrace{2\pi Z(n)\mathbf{c} \cdot \mathbf{S}}_{\varphi_{\text{D}}(n)} \quad (7.42)$$

Ideales Gitter    Punktweise Störungen

Analyseziel ist die getrennte Beschreibung der Profilanteile aus Gitterfinitheit bzw. Gitterstörungen. Die Laue-Reflexionsbedingung modelliert keine Profilformen, sondern sagt unendlich scharflinige Reflexe vorher, sobald Koinzidenz des Streuvektors  $\mathbf{S}$  mit einem Frequenzraum-Punkt  $\mathbf{H}$  gegeben ist. Aufgrund der endlichen Anzahl der Gittersender einerseits und wegen der stochastischen Verrückungen andererseits, ist ein realer Reflex keine impulsartig scharfe Intensitätserhebung an einem Frequenzraumpunkt  $\mathbf{S} \equiv \mathbf{H}$ , sondern bildet ein Profil aus. Die Reflexprofilflanken erheben sich über einem Frequenzraumbereich, der den Punkt  $\mathbf{H}$  umgibt. Diese Abweichung der Streuvektors  $\mathbf{S}$  vom Reziprokgittervektor  $\mathbf{H}$  wird als  $\mathbf{S} = \mathbf{H} + \Delta\mathbf{S}$  notiert. Zunächst werden die Phasenlagen  $\varphi_{\text{L}}(n) = 2\pi n\mathbf{c} \cdot \mathbf{S}$  des ungestörten Gitters für den Fall betrachtet, dass der Streuvektor  $\mathbf{S}$  exakt in Reflexionsbedingung liegt

$$\varphi_{\text{L}}(n) \xrightarrow{\text{bei } \mathbf{S} \equiv \mathbf{H}} 2\pi n\mathbf{c} \cdot \mathbf{H} = 2\pi nl \quad (7.43)$$

Bei  $\mathbf{S} \equiv \mathbf{H}$  wird  $\mathbf{c} \cdot \mathbf{S} \rightarrow \mathbf{c} \cdot \mathbf{H} = l$  ganzzahlig und  $\varphi_{\text{L}}(n)$  ist dann ein ganzzahliges Vielfaches von  $2\pi$ . Im Frequenzbereich der Reflexprofilflanken, also bei  $\mathbf{S} = \mathbf{H} + \Delta\mathbf{S}$ , gilt für die Phasenlagen des idealen Gitters

$$\varphi_{\text{L}}(n) \xrightarrow{\text{bei } \mathbf{S} = \mathbf{H} + \Delta \mathbf{S}} 2\pi n \mathbf{c} \cdot (\mathbf{H} + \Delta \mathbf{S}) = 2\pi n(l + \Delta h_3) = 2\pi n l + 2\pi n \Delta h_3 \quad \updownarrow (7.44)$$

Nun werden die Phasenverschiebungen  $\varphi_{\text{D}}(n)$  betrachtet, die aus den Gitterpunktverschiebungen  $Z(n)\mathbf{c}$  resultieren

$$\varphi_{\text{D}}(n) = 2\pi Z(n)\mathbf{c} \cdot \mathbf{S} \quad (7.45)$$

Die Schreibweise  $\varphi_{\text{D}}(n)$  verdeutlicht, dass dieser Phasenanteil für jeden Sender  $n$  variiert. In den Reflexprofilflanken, also bei  $\mathbf{S} = \mathbf{H} + \Delta \mathbf{S}$ , gilt für die Phasenverschiebung  $\varphi_{\text{D}}(n)$  des  $n$ -ten Senders, hervorgerufen durch eine Gitterstörung

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{D}}(n) &\xrightarrow{\text{bei } \mathbf{S} = \mathbf{H} + \Delta \mathbf{S}} 2\pi Z(n)\mathbf{c} \cdot (\mathbf{H} + \Delta \mathbf{S}) = 2\pi Z(n)(l + \Delta h_3) \\ &= 2\pi Z(n)l + \underbrace{2\pi Z(n)\Delta h_3}_{\approx 0} \end{aligned} \quad (7.46)$$

Intensität in den Reflexprofilflanken entsteht nur durch Zeiger, deren Phasenlagen keine ganzzahligen Vielfachen von  $2\pi$  sind. Dies bedeutet für  $\varphi_{\text{L}}(n)$ , dass der Phasenanteil  $2\pi n l$  keinen Einfluss auf die Intensität in den Reflexprofilflanken nimmt. Von  $\varphi_{\text{L}}(n)$  entfaltet nur der Phasenanteil  $2\pi n \Delta h_3$  Einfluss auf die Profilflanken, und dieser ist unabhängig vom Laue-Index  $l$ , d.h. unabhängig von der Beugungsordnung  $\mathbb{O}$  ( $l \equiv \mathbb{O}$  wenn  $hkl = 00l$ ). Dagegen ist in  $\varphi_{\text{D}}(n)$  im Allgemeinen weder  $2\pi Z(n)l$  noch  $2\pi Z(n)\Delta h_3$  ein ganzzahliges Vielfaches von  $2\pi$ , deshalb beeinflusst der in  $2\pi Z(n)l$  enthaltene Laue-Index  $l$  die Intensität in den Profilflanken. Folglich ist die gitterstörungsbedingte Profilverbreiterung abhängig vom Laue-Index  $l$  und von der Beugungsordnung  $\mathbb{O}$ . Sind die Verrückung  $Z(n)$  und die Reziprokgitterpunkt-Abweichung  $\Delta h_3$  klein, werden in  $2\pi Z(n)\Delta h_3$  zwei kleine Zahlen multipliziert, so dass näherungsweise  $2\pi Z(n)\Delta h_3 \approx 0$  und sich damit Gl.(7.46) vereinfacht zu  $\varphi_{\text{D}}(n) \approx 2\pi Z(n)l$ . Demgemäß wächst die von  $\varphi_{\text{D}}(n)$  verursachte Profilverbreiterung mit dem Wert des Laue-Index  $l$ , also proportional zur Beugungsordnung  $\mathbb{O}$  ( $l \equiv \mathbb{O}$  wenn  $hkl = 00l$ ). Zusammenfassend folgt aus den Gln.(7.42)-(7.46) der Phasenausdruck für ein finites, mikroverzerrtes Gitter

$$\varphi_{\text{LD}}(n) \approx 2\pi n h_3 + 2\pi Z(n)l \quad (7.47)$$

und damit der Intensitätsausdruck

$$I(h_3, l) \propto \left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{2\pi i n h_3 + 2\pi i Z(n)l} \right|^2 \quad (7.48)$$

*Umformung des Intensitätsprofils des störungsbehafteten Gitters in eine quadratfreie Reihe*

Eingangs wird das Intensitätsprofil Gl.(7.48) des verzerrungsbehafteten Gitters betrachtet. Statt Gl.(7.48) wird hier die Phasen-Symbolschreibweise verwendet, also

$$I(\varphi_{\text{Lc}}, \varphi_{\text{D}}) \propto \left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{i n \varphi_{\text{Lc}} + i \varphi_{\text{D}}(n)} \right|^2 \quad (7.49)$$

### 7.5 Beugungsprofile in komplexer Fourierreihendarstellung

Nun soll der Intensitätsausdruck Gl.(7.49) mit störungsbedingten Phasenanteilen  $\varphi_D(n)$  umgeformt werden, um ihn als quadratfreie Reihe darzustellen. Ausgehend von Gl.(7.49) liegt der Index  $n$  vor, der die Schritte vom Referenzsender am Gitterstartpunkt zum Sender am  $n$ -ten Gitterplatz zählt.

Ausgeschrieben lautet Gl.(7.49)

$$\left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{i[n\varphi_{1c} + \varphi_D(n)]} \right|^2 = \sum_{n=0}^{N-1} e^{i[n\varphi_{1c} + \varphi_D(n)]} \cdot \sum_{n=0}^{N-1} e^{i[-n\varphi_{1c} - \varphi_D(n)]} =$$

$$\left\{ \begin{array}{cccc} 1 & + e^{i[1\varphi_{1c} + \varphi_D(2) - \varphi_D(1)]} & + e^{i[2\varphi_{1c} + \varphi_D(3) - \varphi_D(1)]} & + \dots + e^{i[(N-1)\varphi_{1c} + \varphi_D(N) - \varphi_D(1)]} \\ + e^{i[-1\varphi_{1c} - \varphi_D(2) + \varphi_D(1)]} & + 1 & + e^{i[1\varphi_{1c} + \varphi_D(3) - \varphi_D(2)]} & + \dots + e^{i[(N-2)\varphi_{1c} + \varphi_D(N) - \varphi_D(2)]} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \dots \\ + e^{i[-(N-1)\varphi_{1c} - \varphi_D(N) + \varphi_D(1)]} & + e^{i[-(N-2)\varphi_{1c} - \varphi_D(N) + \varphi_D(2)]} & \dots & \dots + 1 \end{array} \right\}$$

(7.50)

Der Phasenterm  $\varphi_D(n)$  beschreibt die Phasenabweichung einer Welle  $n$  von derjenigen Phasenlage, die sie aufwiese, wenn ihr Sender ungestört an seinem Gitterplatz säße. Als Nullphasen-Referenz dient die Welle des Senders am Gitteranfang. Innerhalb einer jeden Nebendiagonalen von Gl.(7.50) stehen Differenzen zweier solcher Phasenterme, z.B.  $\varphi_D(2) - \varphi_D(1) \dots \varphi_D(3) - \varphi_D(2) \dots$  in der ersten Oberrechts-Nebendiagonalen. Innerhalb einer um  $n$  Schritte abgerückten Nebendiagonalen stehen Elemente, die alle jeweils von einem Senderpaar des Relativabstandes  $n|c|$  stammen. Um diese Phasenelemente voneinander zu unterscheiden, wird der Index  $k_{nc}$  eingeführt. Eine Phasendifferenz, die an der  $k_{nc}$ -ten Stelle in einer um  $n$  Schritte nach oben rechts abgerückten Nebendiagonalen steht, wird notiert als

$$\varphi_{D|nc}(k_{nc}) = \varphi_D(n + k_{nc}) - \varphi_D(k_{nc}) \quad (7.51)$$

Definiert man den Index  $n$  so, dass er der statt der Oberrechts-Nebendiagonalen die Untenlinks-Nebendiagonalen durchzählt, dann weist er auf Elemente mit Phasenbeiträgen wie zuvor, jedoch mit inversem Vorzeichen, d.h.

$$\varphi_{D|nc}(\text{untenlinks}, k_{nc}) = -\varphi_{D|nc}(\text{obenrechts}, k_{nc}) \quad (7.52)$$

Da der Zählindex  $n$  kein Vorzeichen enthält, erlaubt er keine Unterscheidung, ob eine Nebendiagonale  $n$  Schritte oberhalb rechts oder unterhalb links der Hauptdiagonalen liegt. Es wird daher der Index  $j$  eingeführt, dessen Wertebereich einer Zusammenlegung der Wertebereiche  $-n$  und  $+n$  entspricht. Unter Verwendung der Indizes  $j$  und  $k_{jc}$ , Laufbereiche  $-(N-1) \leq j \leq +(N-1)$  bzw.  $1 \leq k_{jc} \leq (N - |j|)$ , lässt sich die je in einer Nebendiagonalen auftretende Phasendifferenz analog zu Gl.(7.51) angeben, nun aber durch einen Ausdruck, der für alle Diagonalen gültig ist

$$\varphi_{D|jc}(k_{jc}) = \text{sgn}(j) \cdot [\varphi_D(|j| + k_{jc}) - \varphi_D(k_{jc})]$$

so dass

$$\varphi_{D|jc}(k_{jc}, j < 0) = -\varphi_{D|jc}(k_{jc}, j > 0) \quad (7.53)$$

Für den Übergang von der symbolisch geschriebenen Phasenvariablen  $\varphi_{D|jc}$  zu einem Phasenterm aus expliziten Variablen der Gittergeometrie gilt, analog zu Gl.(7.46), der

Zusammenhang  $\varphi_{D|j_c}(k_{j_c}) \xrightarrow{\approx} 2\pi Z_{j_c}(k_{j_c})l$ . Im Gegensatz zu  $Z(n)$  in Gl.(7.46) ist das hier auftretende  $Z_{j_c}(k_{j_c})$  nicht die Verrückung am  $n$ -ten Gitterort, sondern die Abweichung des Relativabstandes zweier Sender von derjenigen gerichteten Streckenlänge  $j|c|$ , die bei ungestörtem Gitter die beiden Punkte voneinander trennt. Dies wird durch den tiefgestellten Namensteil in  $Z_{j_c}$  verdeutlicht. Analog zu Gl.(7.53) ist

$$Z_{j_c}(k_{j_c}, j < 0) = -Z_{j_c}(k_{j_c}, j > 0). \quad (7.54)$$

Ein Gitterpunktabstand  $j|c|$  tritt mehrfach im Intensitätsausdruck Gl.(7.50) auf, und wertgleiche Elemente werden mit dem Index  $k_{j_c}$  unterschieden. Der Index  $j$  beschreibt außerdem, wieviele Gitterschritte ein Sender von einem anderen aus entfernt ist, deren beider Phasen in der  $j$ -ten Nebendiagonalen eine Phasendifferenz bilden. Außerdem beschreibt der vorzeichenbehaftete Index  $j$  die Abrückungsweite einer Nebendiagonalen von der Hauptdiagonalen um  $+n$  bzw.  $-n$  Schritte.

Die Beugungsintensität in Gl.(7.50) ist eine Überlagerung komplexer Zeiger, deren Phasenlagen Schwankungen aufweisen. Wegen der Werteschwankungen von  $\varphi_{D|j_c}(k_{j_c})$  bzw.  $Z_{j_c}(k_{j_c})$  über den Diagonalelementen  $k_{j_c}$  ist in Gl.(7.50) eine Zusammenfassung innerhalb der Diagonalen unmöglich, und die angestrebte Form eines einzigen Summenterms nicht direkt zu realisieren. Selbst bei Kenntnis der den streuenden Werten von  $\varphi_{D|j_c}(k_{j_c})$  zugrundeliegenden Verteilung wäre eine analytische Zusammenfassung der Diagonalterme unmöglich. Um die jeweiligen Elemente  $k_{j_c}$  einer Diagonalen  $j$  dennoch zu vereinheitlichen, wird der jeweilige Mittelwert über die Elemente  $k_{j_c}$  anstelle der Individuen in einer Diagonalen notiert. Da ein komplexer Zeiger eine nichtlineare Funktion des im Exponenten stehenden Phasenwinkels ist, ergibt die arithmetische Mittelung mehrerer Zeiger *nicht* etwa den komplexen Zeiger, dessen Phase aus dem Mittelwert der Ausgangs-Phasen besteht

$$\left\langle e^{i\varphi_{D|j_c}(k_{j_c})} \right\rangle_{k_{j_c}} \neq e^{i\langle \varphi_{D|j_c}(k_{j_c}) \rangle_{k_{j_c}}} \quad (7.55)$$

Ohne den Mittelwert der Phasen  $\varphi_{D|j_c}(k_{j_c})$  wirklich zu berechnen, wird die Mittelungsoperation symbolisch notiert als

$$\bar{f}_{j_c}(j) = \left\langle e^{i\varphi_{D|j_c}(k_{j_c})} \right\rangle_{k_{j_c}} \quad (7.56)$$

Der Elementindex  $k_{j_c}$  innerhalb einer Nebendiagonalen  $j$  läuft dort im Wertebereich  $1 \leq k_{j_c} \leq (N - |j|)$ . Mit dem Mittelwert Gl.(7.56) vereinheitlichen sich die Nebendiagonalelemente im Intensitätsterm Gl.(7.50) wie folgt

$$\left\{ \begin{array}{ccccccc} 1 & + e^{i(1)\varphi_{1c}} \bar{f}_{j_c}(1) & + e^{i(2)\varphi_{1c}} \bar{f}_{j_c}(2) & + \dots & + e^{i(N-1)\varphi_{1c}} \bar{f}_{j_c}(N-1) & & \\ + e^{i(-1)\varphi_{1c}} \bar{f}_{j_c}(-1) & + 1 & + e^{i(1)\varphi_{1c}} \bar{f}_{j_c}(1) & + \dots & + e^{i(N-2)\varphi_{1c}} \bar{f}_{j_c}(N-2) & & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \\ + e^{i(-N+1)\varphi_{1c}} \bar{f}_{j_c}(-N+1) & + e^{i(-N+2)\varphi_{1c}} \bar{f}_{j_c}(-N+2) & \dots & \dots & \dots & + 1 & \end{array} \right\} \quad \uparrow (7.57)$$

### 7.5 Beugungsprofile in komplexer Fourierreihendarstellung

In Gl.(7.57) lassen sich die Elemente diagonalweise zusammenfassen, wie zuvor in Gl.(7.37). Mit dem Summationsindex  $j$  ergibt sich der quadratfreie Summenterm

$$I(\varphi_{1c}, \varphi_{D|jc}) \propto \left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{i[n\varphi_{1c} + \varphi_D(n)]} \right|^2 = \sum_{j=-(N-1)}^{(N-1)} (N-|j|) \langle e^{i\varphi_{D|jc}(k_{jc})} \rangle_{k_{jc}} e^{i j \varphi_{1c}} \quad (7.58)$$

Die Phasenlagen der Betragsquadratform werden beim Übergang zum quadratfreien Summenterm nicht bloß umbenannt, sondern es werden tatsächlich andere Phasenabstände verwendet als in der Betragsquadratform. Handelte es sich in der ursprünglichen Form um Phasenabstände vom Gitternullpunkt, so sind es in der neuen Form Phasenabstände zwischen beliebigen Gitterpunkten, von denen der eine relativ zum anderen um die vorzeichenbehaftete (=gerichtete) Gitterdistanz  $jc$  verschoben ist

$$\begin{aligned} \varphi_{1c}(n) = 2\pi n h_3 & \quad \rightarrow \quad \varphi_{jc}(j) = 2\pi j h_3 \\ \varphi_D(n) = 2\pi Z(n)l & \quad \rightarrow \quad \varphi_{D|jc}(k_{jc}) = 2\pi Z_{jc}(k_{jc})l \end{aligned}$$

Damit lautet der Ein-Summen-Ausdruck des Profils aus einem finiten, punktweise störungsbehafteten 1D-Gitter

$$I(h_3, l) \propto \sum_{j=-(N-1)}^{(N-1)} (N-|j|) \langle e^{2\pi i Z_{jc}(k_{jc})l} \rangle_{k_{jc}} e^{2\pi i j h_3} \quad (7.59)$$

worin  $N_{jc} \equiv (N-|j|)$  abgekürzt werden kann.  $N_{jc}$  ist die Anzahl aller in der Gittersäule auftretenden Phasendifferenzen eines Wertes  $j\varphi_{L|jc}$ , äquivalent aufzufassen als Anzahl aller in der Gittersäule auftretenden Punktpaare eines (gerichteten) Korrelationsabstandes  $L = j|c|$ . Die Erweiterung des Modells von der Gittersäule zum Gittersäulenensemble hat Warren beschrieben (Warren, 1990).

#### Formale Schreibweise als unendliche Fourierreihe

Die Gl.(7.59) des Beugungsintensitätsprofils hat die Form einer komplexen Fourierreihe, die beim  $(N-1)$ -ten Glied des positiven Arms sowie beim  $(N-1)$ -ten Glied des negativen Arms abbricht. In der Literatur wird bisweilen der Summationsbereich der Fourierreihe Gl.(7.59) bis ins Unendliche ausgedehnt, um so die Form einer vollständigen Fourierreihe zu erhalten. Die bloße Erweiterung des Indexwertebereiches gemäß  $-\infty \leftarrow j \rightarrow +\infty$  würde jedoch den Wert der Reihe ändern, indem zusätzliche Summanden generiert werden, die sich auch nicht gegenseitig aufheben. Betrachtet man die matrixartige Anordnung aller Summanden wie z.B. in Gl.(7.57), dann entspricht  $(N-|j|)$  der Elementzahl in der Diagonalen  $j$ . Eine ergebnisneutrale Indexerweiterung wäre nur möglich, wenn der Zählerfaktor  $(N-|j|)$  den Wert Null annähme, sobald ein Indexwert  $j$  auf eine zu große, in den endlich vielen Datenpunkten nicht vorhandene Phasendifferenz  $2\pi j h_3$  führt. Da aber  $(N-|j|)$  für  $|j| > N$  statt Null eine negative Anzahl ergibt, muss bei der Ausdehnung des Zählbereiches  $-\infty \leftarrow j \rightarrow +\infty$  der Anzahlterm  $(N-|j|)$  ersetzt werden durch die Anzahlvariable  $N_{jc}$ , weil nur  $N_{jc}$  so definiert werden kann, dass es für  $-(N-1) \leq j \leq +(N-1)$  äquivalent ist zu  $(N-|j|)$ , sonst aber den Wert Null annimmt.

Die Erweiterung des Intensitätsausdruckes zu einer formal unendlichen, komplexen Fourierreihe lautet:

$$I(h_3, l) \propto \sum_{j=-\infty}^{+\infty} N_{j_c} \left\langle e^{2\pi i Z_{j_c}(k_{j_c}) l} \right\rangle_{k_{j_c}} e^{2\pi i j h_3} \quad (7.60)$$

Die Schreibweise mit unendlichem Wertebereich des laufenden Index ist in der Literatur anzutreffen (Warren, 1990), wird aber hier nicht verwendet, da sie den Berechnungen mit real endlich vielen Abtastpunkten nicht gerecht wird.

## 7.6 Warren-Averbach Methode mit komplexen Fourierkoeffizienten

Die Methode von Warren-Averbach filtert den Verzerrungs-Reflexprofilanteil aus dem gemessenen Profil, ausgehend von Gl.(7.59). Zuerst wird der Begriff Mikroverzerrung näher definiert. Dehnungen treten bei der Verschiebung einzelner Atome von den Plätzen des idealen Kristallgitters auf. Das erste Atom der Gitterlinie wird mit dem Indexwert  $n=0$  angesprochen. Der Index  $n$  zählt die Schritte, die ein Atom vom Gitterstartpunkt aus entfernt liegt. Eine die Gitterperiodizität störende Verschiebung  $\delta(n)$  des Atoms  $n$  wird als  $Z(n)$ -faches der idealen Gitterzellweite  $c$  ausgedrückt,  $\delta(n) = Z(n)c$ . Diese Verschiebung betrifft das  $(n+1)$ -te Atom, welches gemäß seiner Nullpunktdistanz mit  $n$  bezeichnet wird. Im Verschiebungsvektor  $\delta(n)$  ist gemäß seiner Definition aus Gl.(7.39) nur eine Verschiebungskomponente längs der Gitterlinie enthalten. Das Beugungsprofil ist sensitiv bezüglich der Phasendifferenzen zwischen allen möglichen Gitterpunktpaaren. Relevant für das Beugungsprofil ist bei der Verschiebung  $\delta(n)$  eines Atoms  $n$  also die volle Anzahl  $k_{j_c}$  sämtlicher resultierenden Abstandsänderungen  $\delta_{j_c}(k_{j_c})$  zwischen je zwei Gitterpunkten, die im ungestörten Gitter einen Abstand  $j|c|$  aufweisen. Da in der Gittersäule derselbe Gitterabstandswert  $j|c|$  zwischen verschiedenen individuellen Atompaaren auftritt, werden die verschiedenen Realisierungen dieses Abstandes mit dem Index  $k_{j_c}$  unterschieden. Analog werden auch die zugehörigen Abstandsänderung jedes der Paare unterschieden und als  $\delta_{j_c}(k_{j_c})$  notiert. Die Abstandsänderung  $\delta_{j_c}(k_{j_c})$  lautet in Einheiten der kristallographischen Zelle  $\delta_{j_c}(k_{j_c}) = Z_{j_c}(k_{j_c})c$ . Die Dehnung des Gitterabstandes zweier ursprünglich um die Strecke  $j|c|$  voneinander entfernter Sender lautet

$$\varepsilon_{j_c}(k_{j_c}) = \frac{\delta_{j_c}(k_{j_c})}{j|c|} \equiv \frac{Z_{j_c}(k_{j_c})|c|}{j|c|} \equiv \frac{Z_{j_c}(k_{j_c})}{j} \quad (7.61)$$

Die Gl.(7.61) steht für  $k_{j_c}$  unterschiedliche Dehnungsvariablen  $\varepsilon_{j_c}(k_{j_c})$ , denn die Bezugsstrecken  $j_c$  sind unterschiedlich lang. Lediglich die Bezugslänge  $j_c = 0$  führt auf eine Dehnungsvariable mit physikalisch anschaulicher Bedeutung, nämlich die lokale Festkörper-Dehnung  $\varepsilon_{j_c=0} \triangleq \varepsilon_0 \triangleq \varepsilon$  des Kristalls. Alle übrigen Bezugsängen  $j_c > 0$  liefern rein formale Dehnungsmaße, die nicht der lokalen Festkörper-Dehnung entsprechen. Die formalen Dehnungsmaße werden in der vorliegenden Arbeit als Korrelationslängen-Dehnungen bezeichnet, um sie von der Festkörper-Dehnung zu unterscheiden. Für die Korrelationslänge  $j_c$  wird auch der Variablenname  $L \triangleq j_c$

## 7.6 Warren-Averbach Methode mit komplexen Fourierkoeffizienten

verwendet. Die Festkörper-Dehnung ist demnach eine spezielle Korrelationslängen-Dehnung, nämlich die bei  $L \rightarrow 0$ .

Die Gl.(7.57) zeigt, dass alle  $k_{jc}$  Abstandsänderungen  $\delta_{jc}(k_{jc})$  gleichzeitig in das Beugungsprofil eingehen, weshalb jeder der  $j$  Dehnungsparameter  $\varepsilon_{jc}(k_{jc})$  nur über alle  $k_{jc}$  gemittelt wahrnehmbar ist. Die Herleitung vor Gl.(7.57) zeigt, warum nur das Quadrat jedes Dehnungswertes  $\varepsilon_{jc}(k_{jc})$  in die Gl.(7.57) eingeht. Eine röntgenographisch wahrnehmbare Größe ist somit der Mittelwert aller  $k_{jc}$  Realisierungen des Dehnungsquadrates  $\varepsilon_{jc}^2(k_{jc})$ , nämlich  $\langle \varepsilon_{jc}^2(k_{jc}) \rangle_{k_{jc}}$ . Dies entspricht der statistischen Varianz eines Ensembles aus  $k_{jc}$  Realisierungen der Variablen  $\varepsilon_{jc}(k_{jc})$ . Übliches Nennmaß der Streubreite ist nicht die Varianz sondern deren Wurzel, die Standardabweichung  $\sqrt{\langle \varepsilon_{jc}^2(k_{jc}) \rangle_{k_{jc}}}$ , in der Materialwissenschaft als Mikroverzerrung bezeichnet. Um die Mikroverzerrung aus einem gemessenen Profil zu berechnen, dient der folgende Ansatz.

Das Beugungsprofil wird als komplexe Fourierreihe aufgefasst, die bei  $j = \pm(N-1)$  endet. Die Koeffizienten der komplexen Fourierreihe werden als  $C(j|c)$  bezeichnet. Sie enthalten einen Imaginärteil, falls das Profil  $I(h_3, l)$  asymmetrisch über  $h_3$  ist. Ansonsten sind die  $C(j|c)$  der komplexen Fourierreihe reellwertig (die durch die Fourierreihe repräsentierte Intensität ist immer eine reelle Messgröße).

$$I(h_3, l) \propto \sum_{j=-(N-1)}^{(N-1)} \underbrace{(N-|j|)}_{C^{\text{Size}}(j|c)} \underbrace{\langle e^{2\pi i Z_{jc}(k_{jc})l} \rangle_{k_{jc}}}_{C^{\text{Dist}}(j|c)} e^{2\pi i j h_3} \quad \text{--- Kopie Gl.(7.59) ---}$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{C(j|c)}$$

Die Information über die Länge des Gitters ist im Faktor  $(N-|j|)$  enthalten. Die Information über die Mikroverzerrung  $\varepsilon_{jc}(k_{jc})$  ist im Term mit  $Z_{jc}(k_{jc})$  enthalten. Die Koeffizienten  $C(j|c)$  sind also in zwei Faktoren unterteilbar  $C(j|c) = C^{\text{Size}}(j|c) \cdot C^{\text{Dist}}(j|c)$ , nämlich Gitterfinitheits-Koeffizienten  $C^{\text{Size}}(j|c)$  und Mikroverzerrungs-Koeffizienten  $C^{\text{Dist}}(j|c)$  (engl. *distortions*).

Bei der Profilmessung wird die Intensität an diskreten Abszissenpunkten  $h_3$  abgetastet. An die diskreten Intensitätswerte werden die Koeffizienten  $C(j|c)$  der komplexen Fourierreihe angepasst, so dass die Messinformation anschließend in den  $C(j|c)$  enthalten ist. Zur Bestimmung der Mikroverzerrung aus den  $C(j|c)$  müssen zunächst die  $C^{\text{Dist}}(j|c)$  abgespalten werden, anschließend ist das Mikroverzerrungsmaß  $\varepsilon_{jc}(k_{jc})$  als Ausdruck des im Exponenten von  $C^{\text{Dist}}(j|c)$  stehenden  $Z_{jc}(k_{jc})$  bestimmbar. Letzteres erfordert eine Umformung der  $C^{\text{Dist}}(j|c)$ , die nachfolgend hergeleitet ist.

Die Taylor-Reihenentwicklung der komplexen e-Funktion lautet

$$e^{i\varphi} = 1 - \frac{\varphi^2}{2!} + \dots + i \left( \frac{\varphi}{1!} - \frac{\varphi^3}{3!} + \dots \right) \quad (7.62)$$

Das interessierende  $C^{\text{Dist}}(j|c)$  ist eine Mittelung über mehrere solcher Funktionen. Der Phasenwert in  $C^{\text{Dist}}(j|c)$  lautet  $\varphi_{D|jc}(k_{jc}) = 2\pi Z_{jc}(k_{jc})l$ .

Die Reihenentwicklung des  $C^{\text{Dist}}(j|c)$  wird nach dem jeweils zweiten Glied des Real- und des Imaginärteils abgebrochen und lautet dann

$$\left\langle e^{2\pi i Z_{jc}(k_{jc})l} \right\rangle_{k_{jc}} \approx \left\langle 1 - \frac{4\pi^2 Z_{jc}^2(k_{jc})l^2}{2!} \right\rangle_{k_{jc}} + i \left\langle \frac{2\pi Z_{jc}(k_{jc})l}{1!} - \frac{8\pi^3 Z_{jc}^3(k_{jc})l^3}{3!} \right\rangle_{k_{jc}} \quad (7.63)$$

Wegen der Linearität darf die Mittelung der Summe auch als Summe gemittelter Summanden geschrieben werden

$$\left\langle e^{2\pi i Z_{jc}(k_{jc})l} \right\rangle_{k_{jc}} \approx 1 - \frac{4\pi^2 l^2 \langle Z_{jc}^2(k_{jc}) \rangle_{k_{jc}}}{2!} + i \left( \frac{2\pi l \langle Z_{jc}(k_{jc}) \rangle_{k_{jc}}}{1!} - \frac{8\pi^3 l^3 \langle Z_{jc}^3(k_{jc}) \rangle_{k_{jc}}}{3!} \right) \quad (7.64)$$

Unter der Annahme, dass den Werten von  $Z_{jc}(k_{jc})$  eine symmetrische Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion zugrunde liegt, strebt der Mittelwert jeder ungeraden Potenzfunktion von  $Z_{jc}(k_{jc})$  gegen Null, folglich verschwindet der Imaginärteil aus Gl.(7.64) :

$$\left\langle e^{2\pi i Z_{jc}(k_{jc})l} \right\rangle_{k_{jc}} \approx 1 - 2\pi^2 l^2 \langle Z_{jc}^2(k_{jc}) \rangle_{k_{jc}} \quad (7.65)$$

Der Näherungsausdruck Gl.(7.65) für  $C^{\text{Dist}}(j|c)$  eingesetzt in den Ausdruck der Beugungsintensität Gl.(7.59) liefert

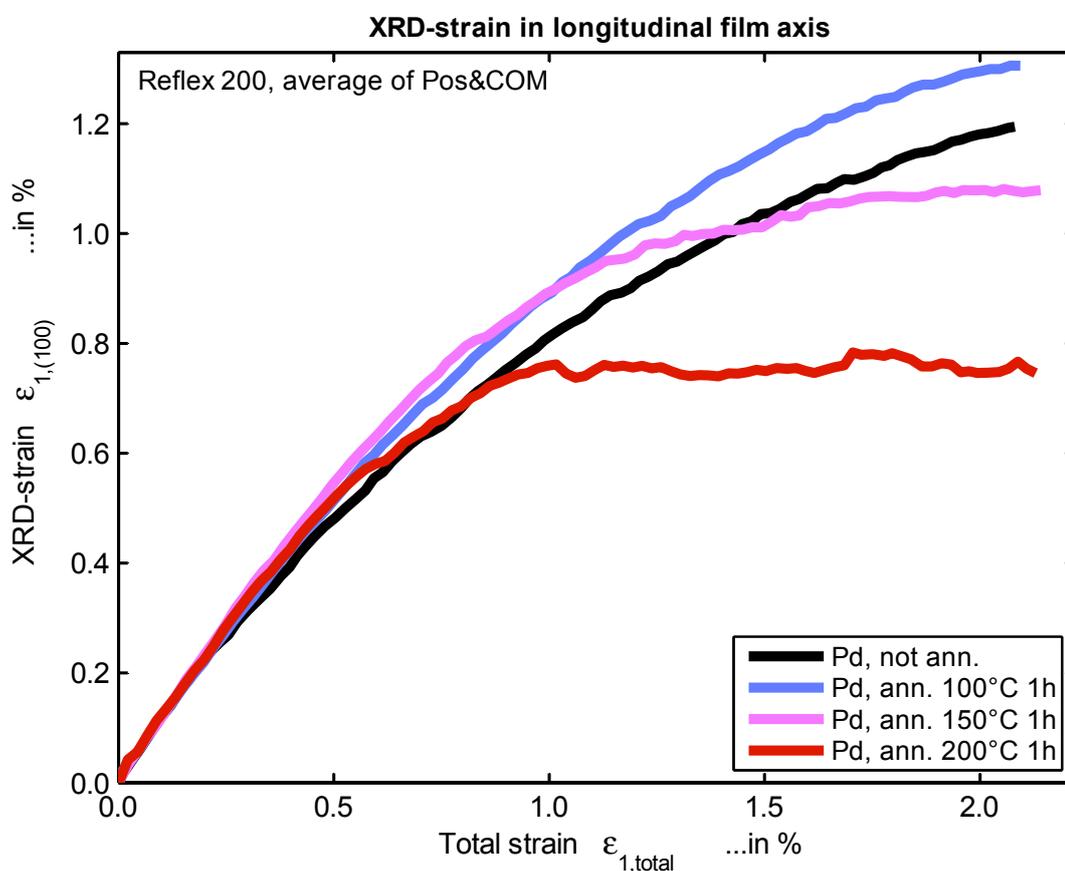
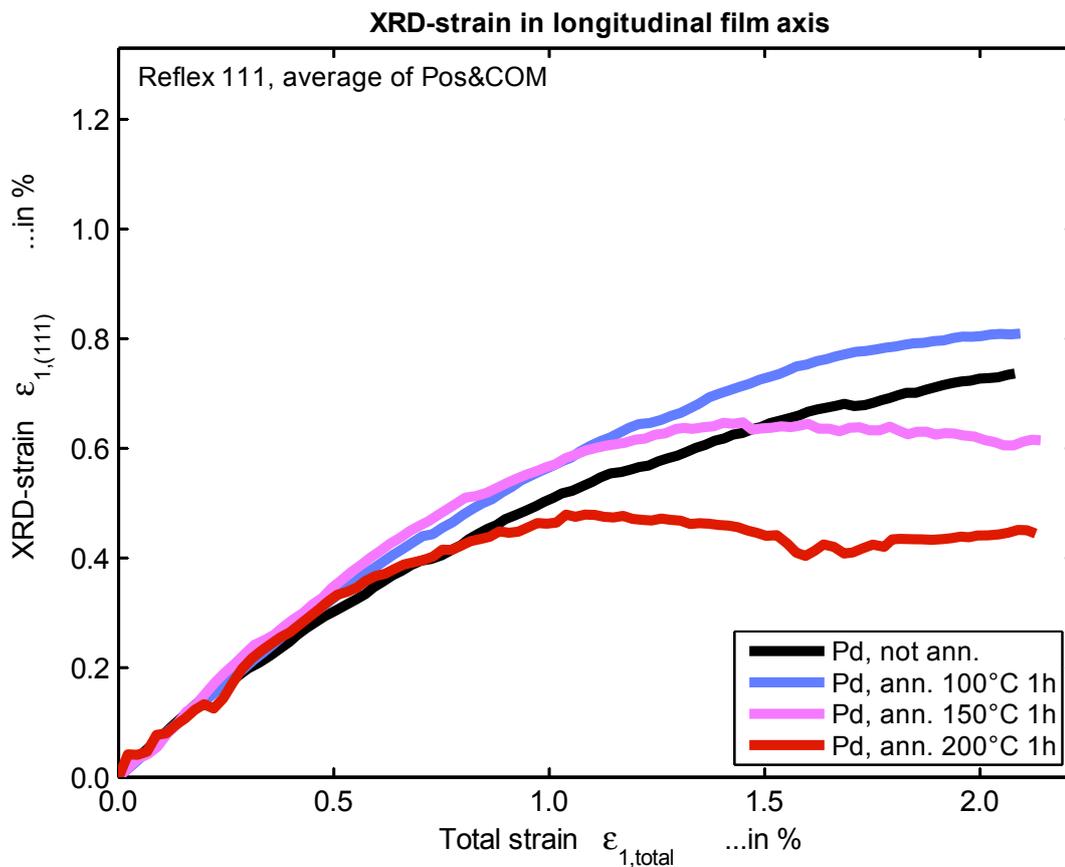
$$I(h_3, l) \propto \sum_{j=-(N-1)}^{(N-1)} (N-|j|) \left[ 1 - 2\pi^2 l^2 \langle Z_{jc}^2(k_{jc}) \rangle_{k_{jc}} \right] e^{2\pi i j h_3} \quad (7.66)$$

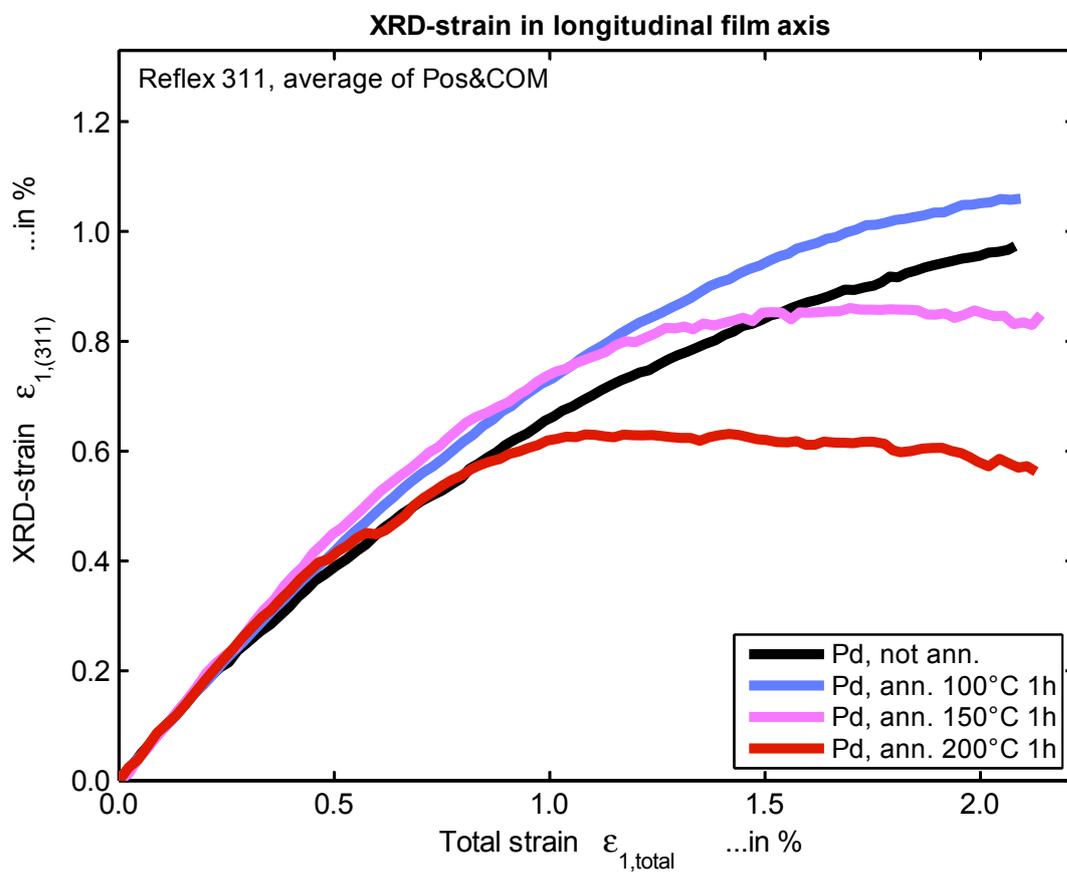
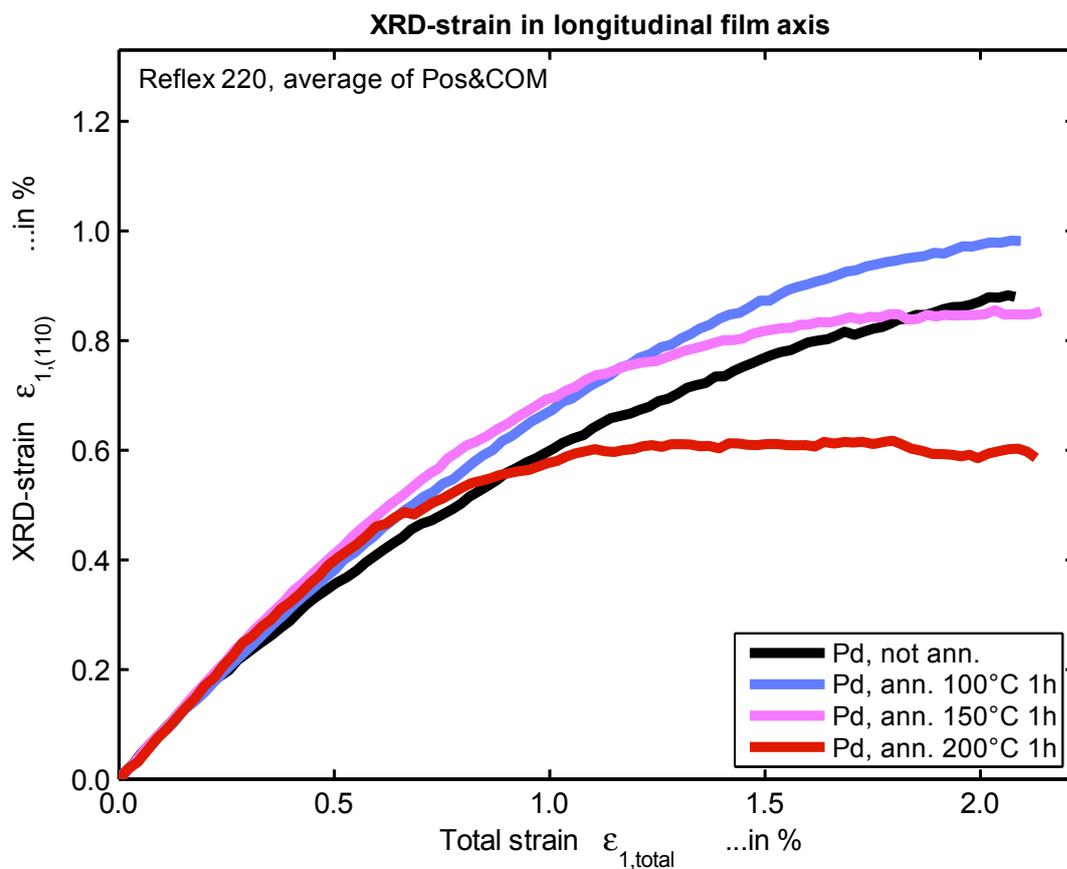
Gemäß Gl.(7.61) ist  $Z_{jc}^2(k_{jc}) = j^2 \varepsilon_{jc}^2(k_{jc})$ . Einsetzen in das Beugungsprofil ergibt

$$I(h_3, l) \propto \underbrace{\sum_{j=-(N-1)}^{(N-1)} (N-|j|)}_{C^{\text{Size}}(j|c)} \underbrace{\left[ 1 - 2\pi^2 l^2 j^2 \langle \varepsilon_{jc}^2(k_{jc}) \rangle_{k_{jc}} \right]}_{\approx C^{\text{Dist}}(j|c)} e^{2\pi i j h_3} \quad (7.67)$$

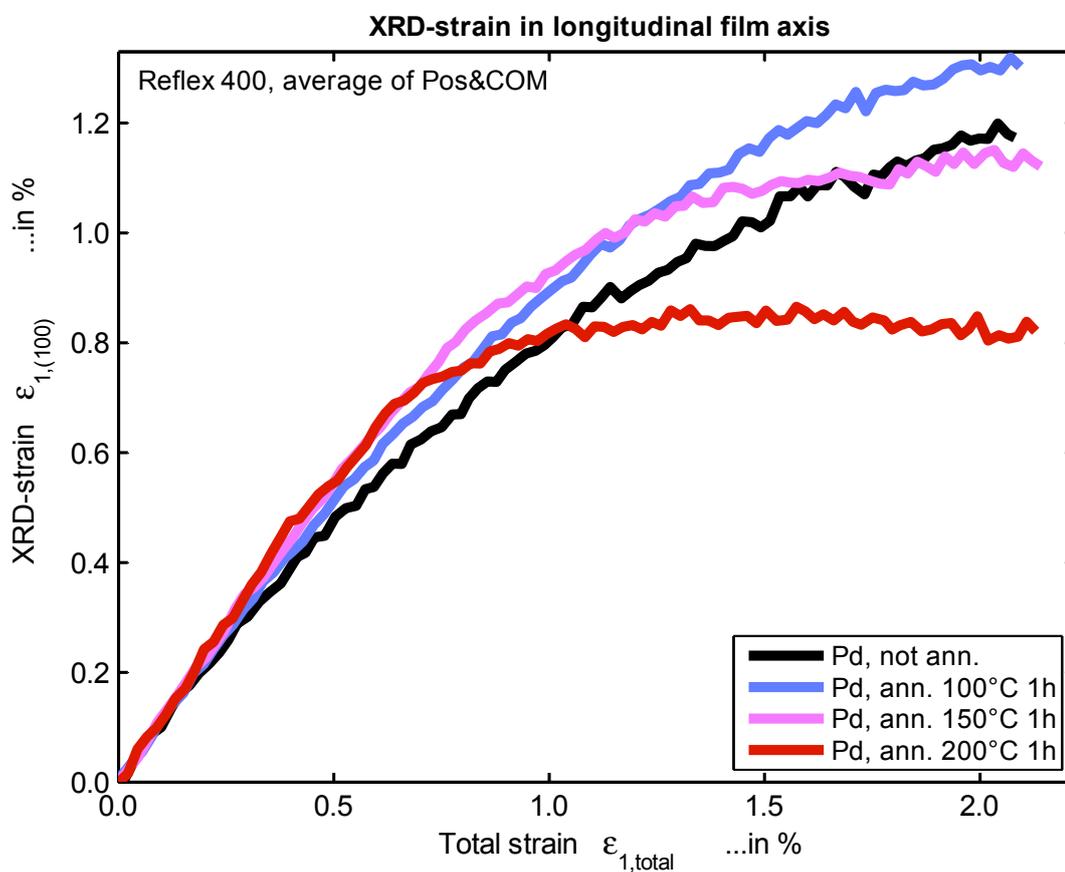
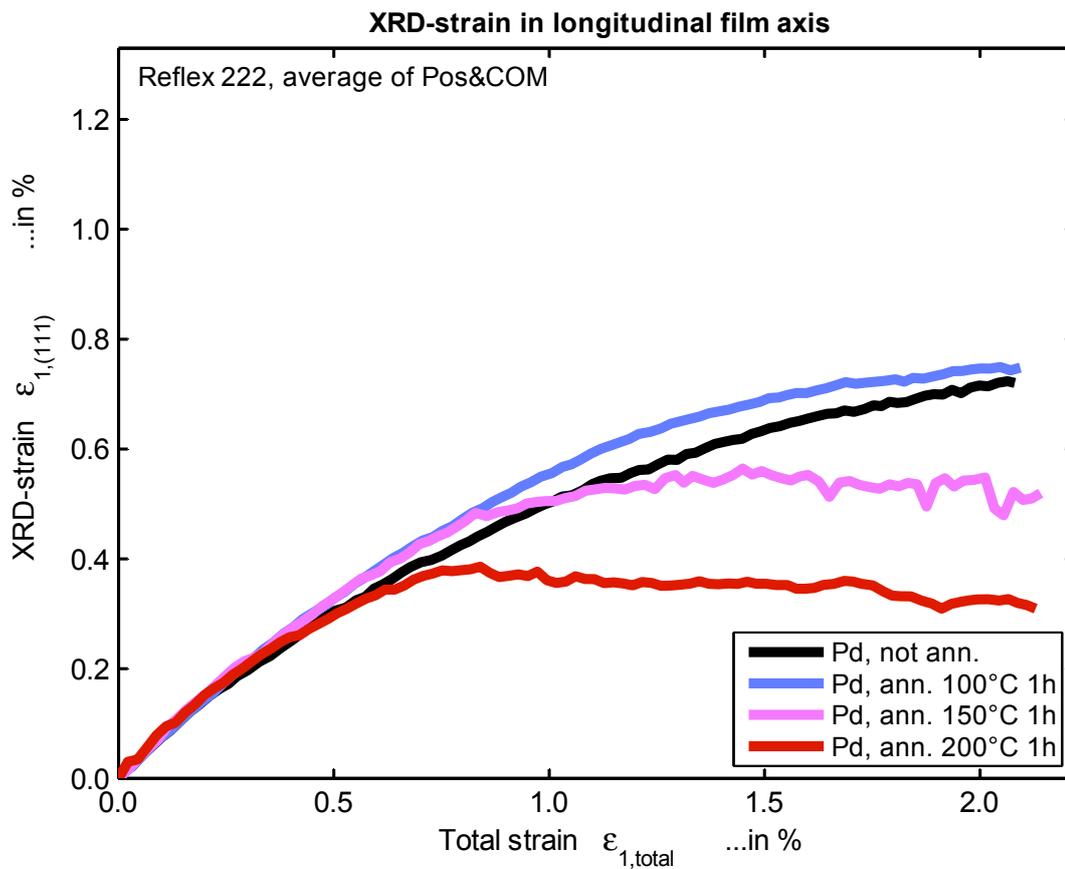
Die Aufspaltung der gemessenen  $C(j|c)$  nach Warren-Averbach beruht darauf, dass in Gl.(7.67) nur die  $C^{\text{Dist}}(j|c)$  von  $l^2$  abhängen, nicht aber die  $C^{\text{Size}}(j|c)$ . Die aus der Näherungsgleichung Gl.(7.65) für  $C(j|c)$  hervorgehende rechte Seite ist nicht komplexwertig, weil mit Gl.(7.65) die Annahme einer symmetrischen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion einhergeht. Werden die Koeffizienten  $C(j|c)$  willkürlich auf reelle Werte beschränkt, kann gleichwertig eine Beschreibung nur durch die Cosinus-Koeffizienten  $A(j|c)$  der Sinus- und Cosinus-Fourierreihenschreibweise erfolgen, denn die Sinus-Koeffizienten  $B(j|c)$  sind bei einer symmetrischen Funktion Null. Die in Warrens Buch verwendete Schreibweise mit den  $A(j|c)$  der Cosinus-Teilreihe (Warren, 1990) wird in Abschnitt 3.3 verwendet. Die bei Warren für 00l-Ebenen einer orthorhombischen Elementarzelle gezeigte Berechnung kann auf eine kubische Elementarzelle transformiert werden. Die Beschränkung  $(hkl) \rightarrow (00l)$  ist in kubischen Kristallen nicht mehr notwendig, daher sind die für (00l)-Ebenen einer orthorhombischen Elementarzelle hergeleiteten Formeln für allgemeine Ebenen  $(hkl)$  des kubischen Systems notierbar, indem jedes  $l^2$  ersetzt wird durch  $h^2 + k^2 + l^2$  (Warren, 1990). Die Raumfrequenz entlang einer (00l)-Ebenen-Normale der orthorhombischen Elementarzelle lautet  $|\mathbf{H}| = \sqrt{0^2 + 0^2 + l^2} = l$ , für eine allgemeine  $(hkl)$ -Ebenenschar der kubischen Struktur lautet die Raumfrequenz  $|\mathbf{H}| = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ .

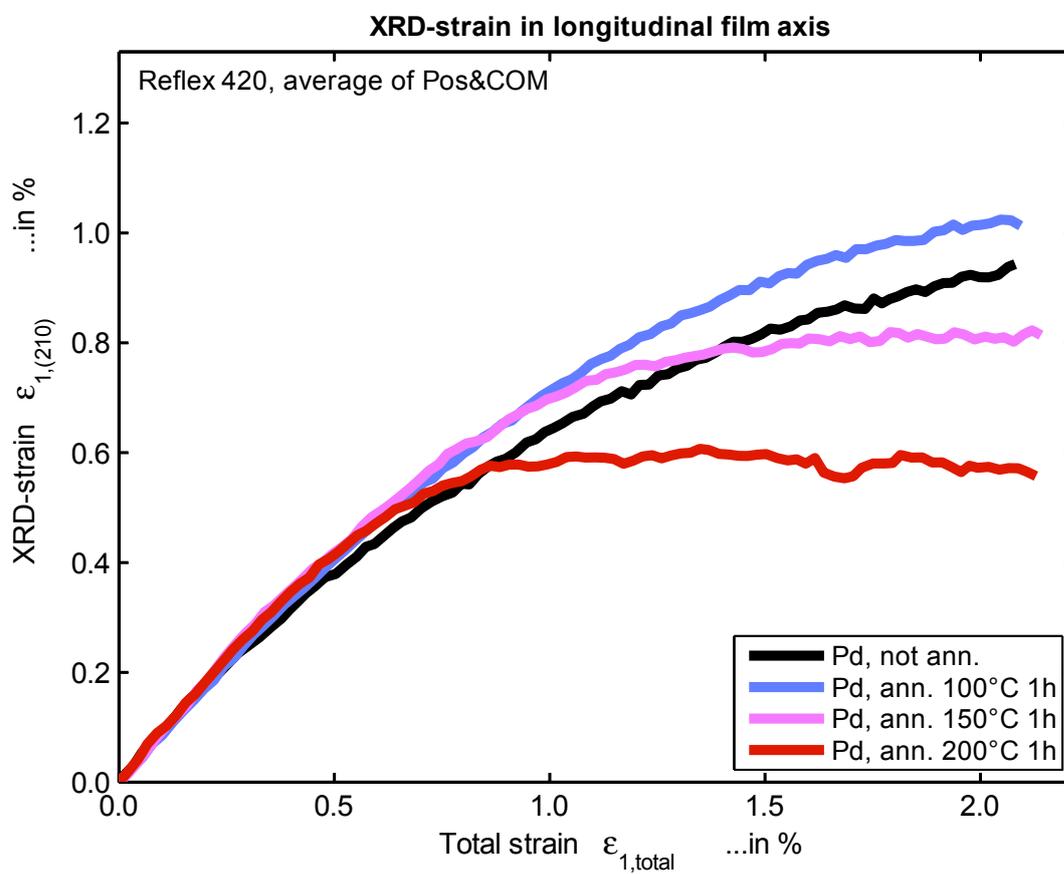
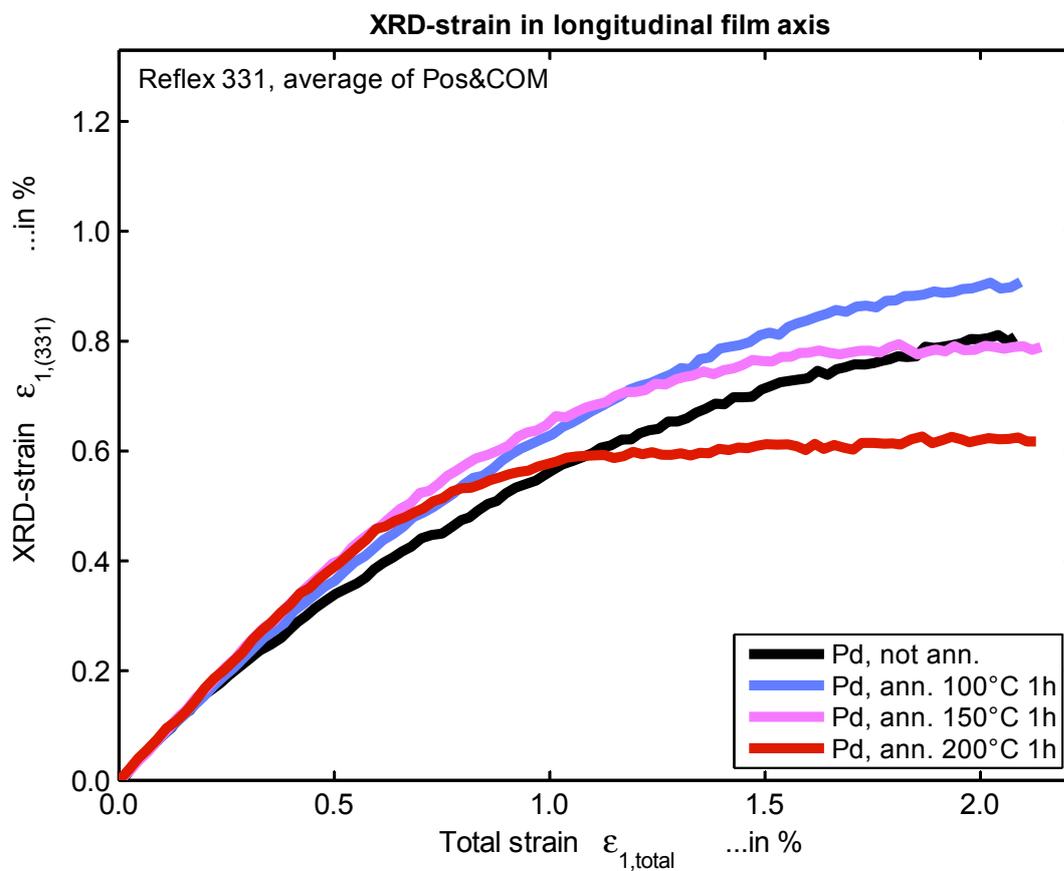
## 7.7 Gitterdehnung der ersten 10 Reflexe im Zugversuch an nc-Pd



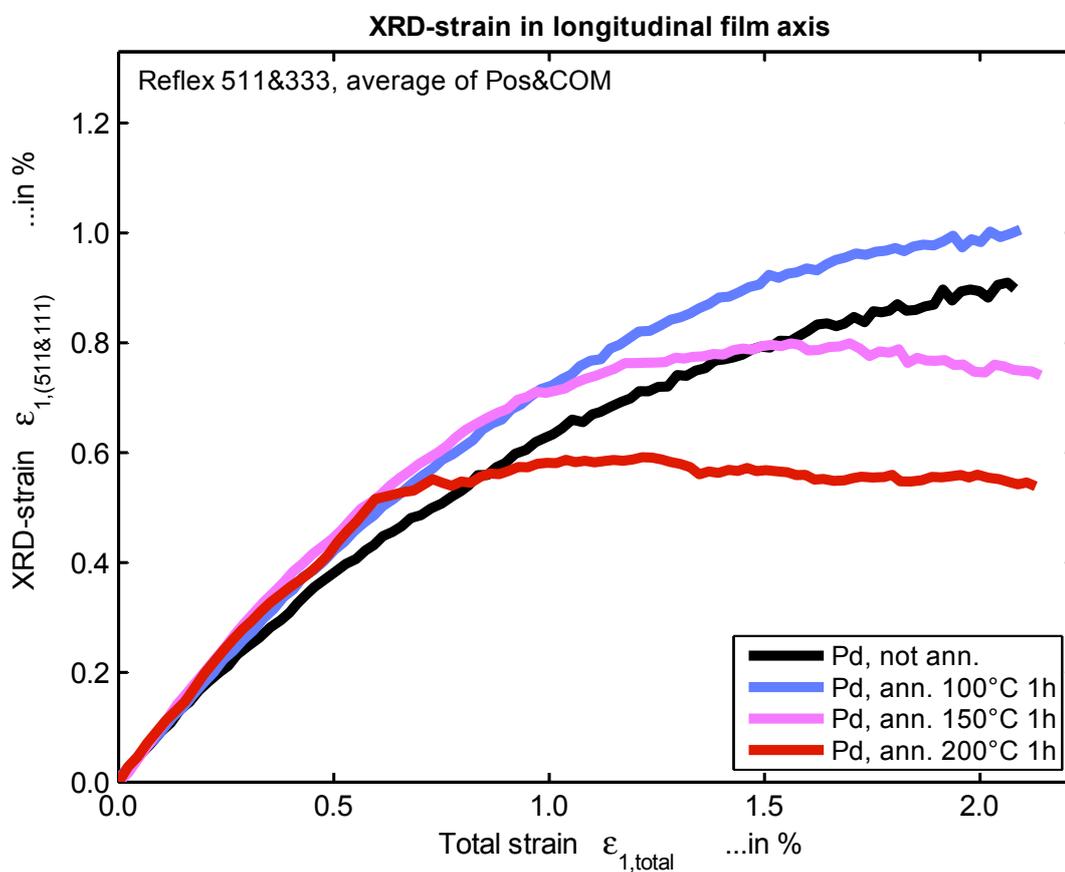
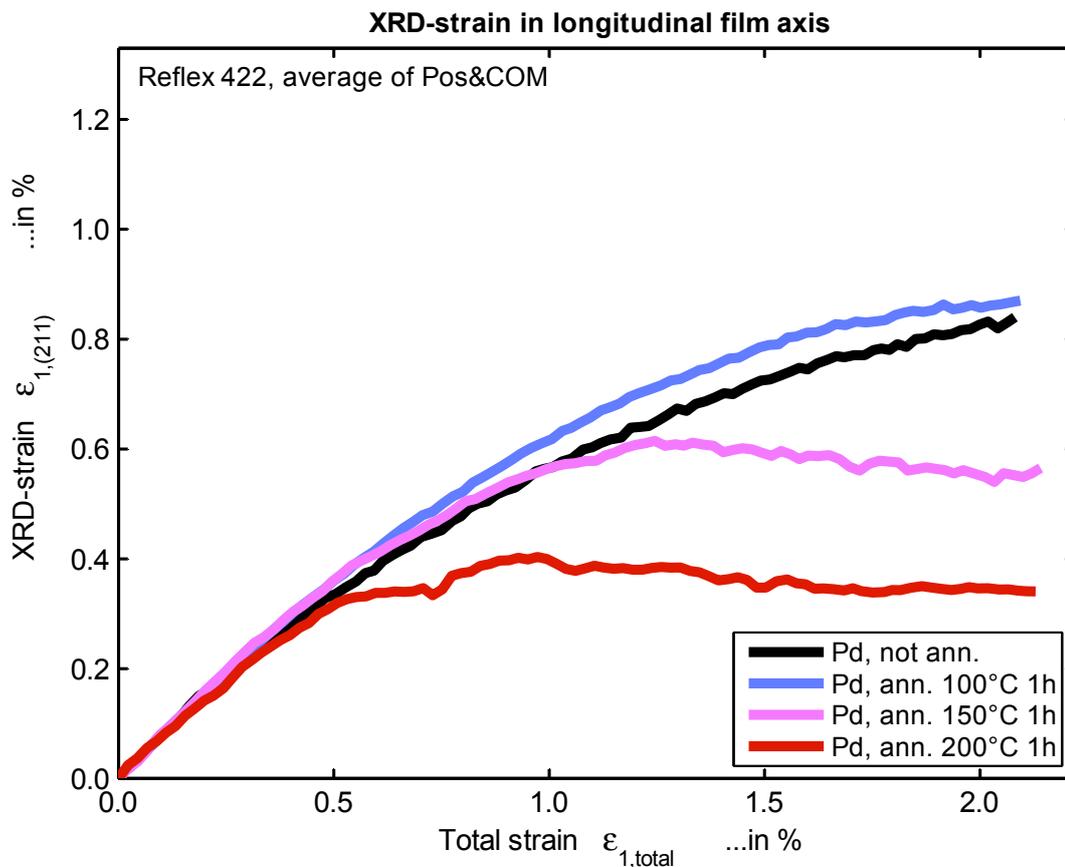


## 7.7 Gitterdehnung der ersten 10 Reflexe im Zugversuch an nc-Pd

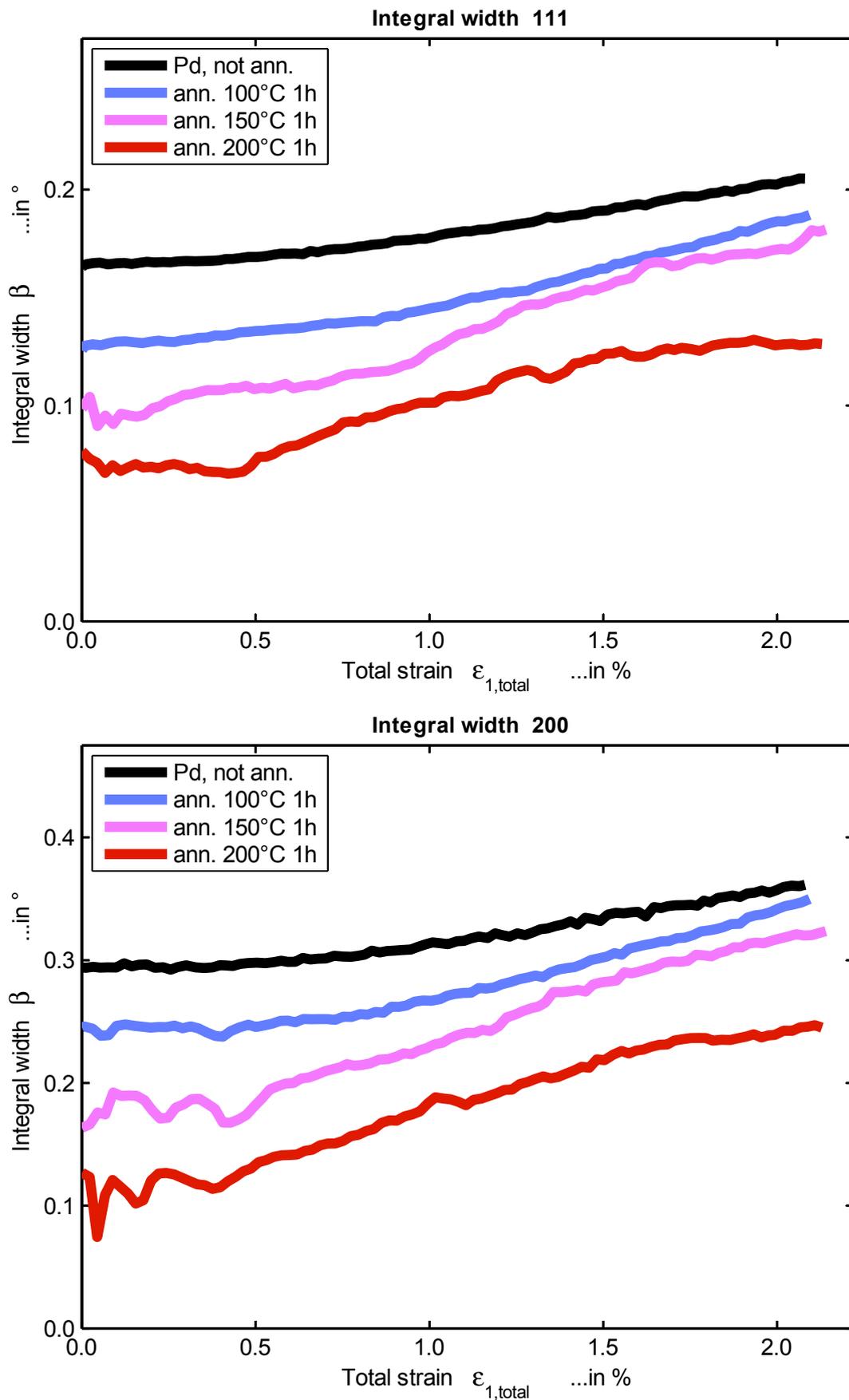




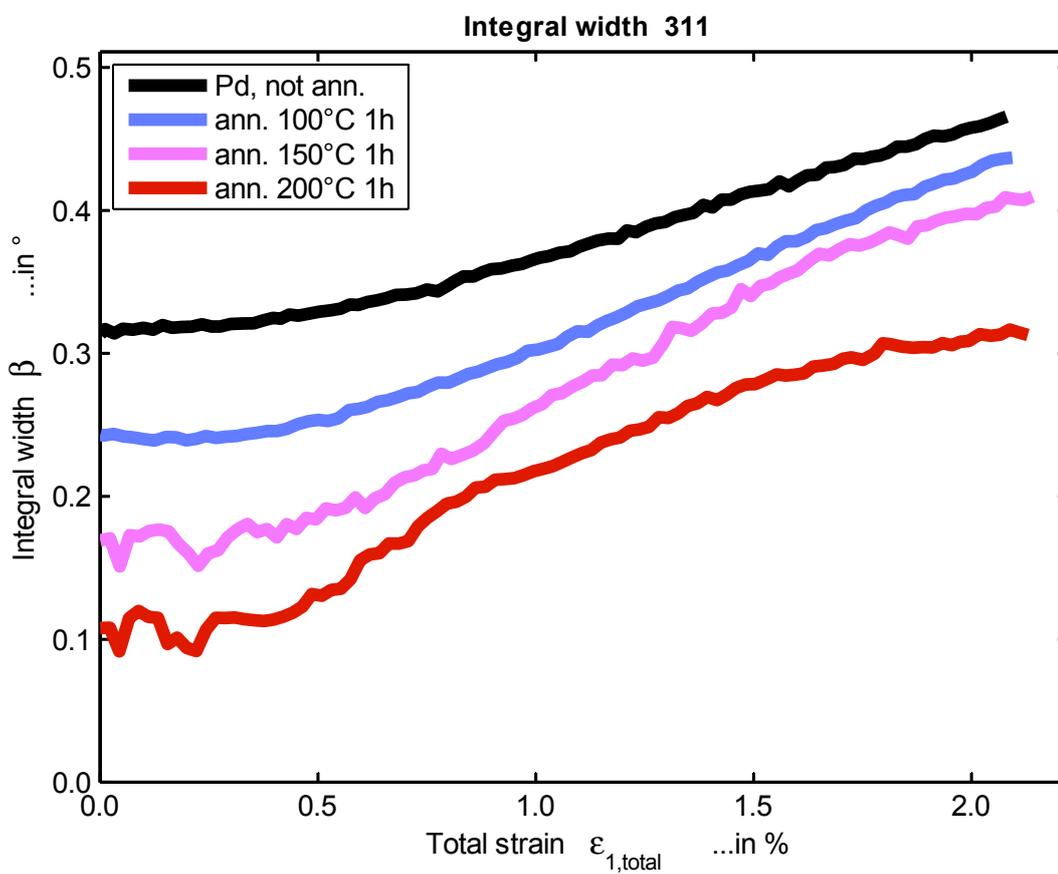
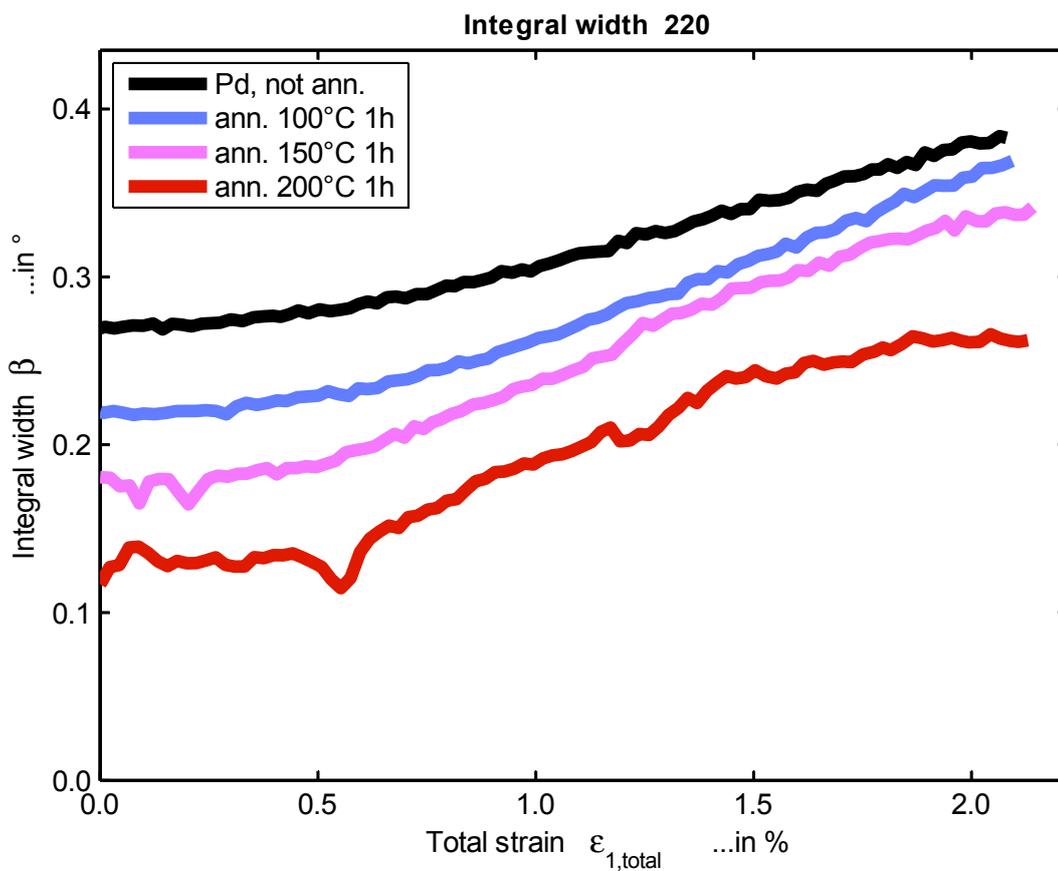
## 7.7 Gitterdehnung der ersten 10 Reflexe im Zugversuch an nc-Pd

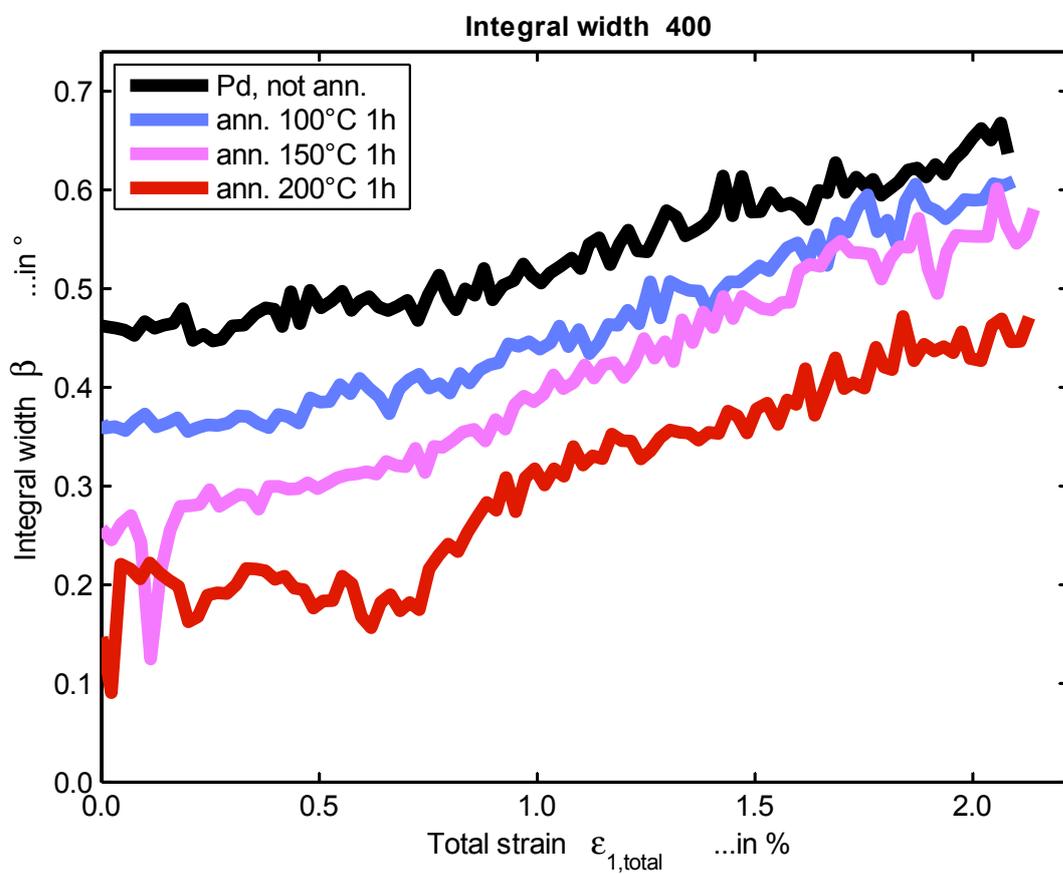
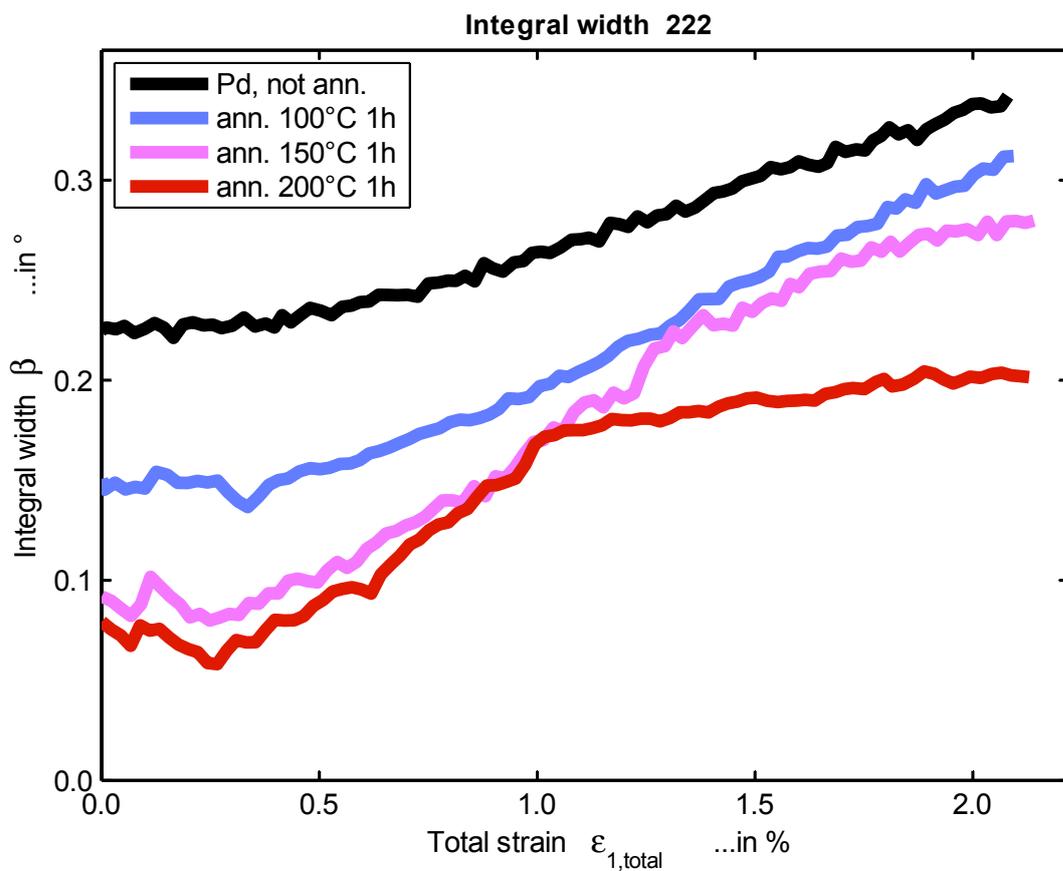


## 7.8 Profilbreite der ersten 10 Reflexe im Zugversuch an nc-Pd

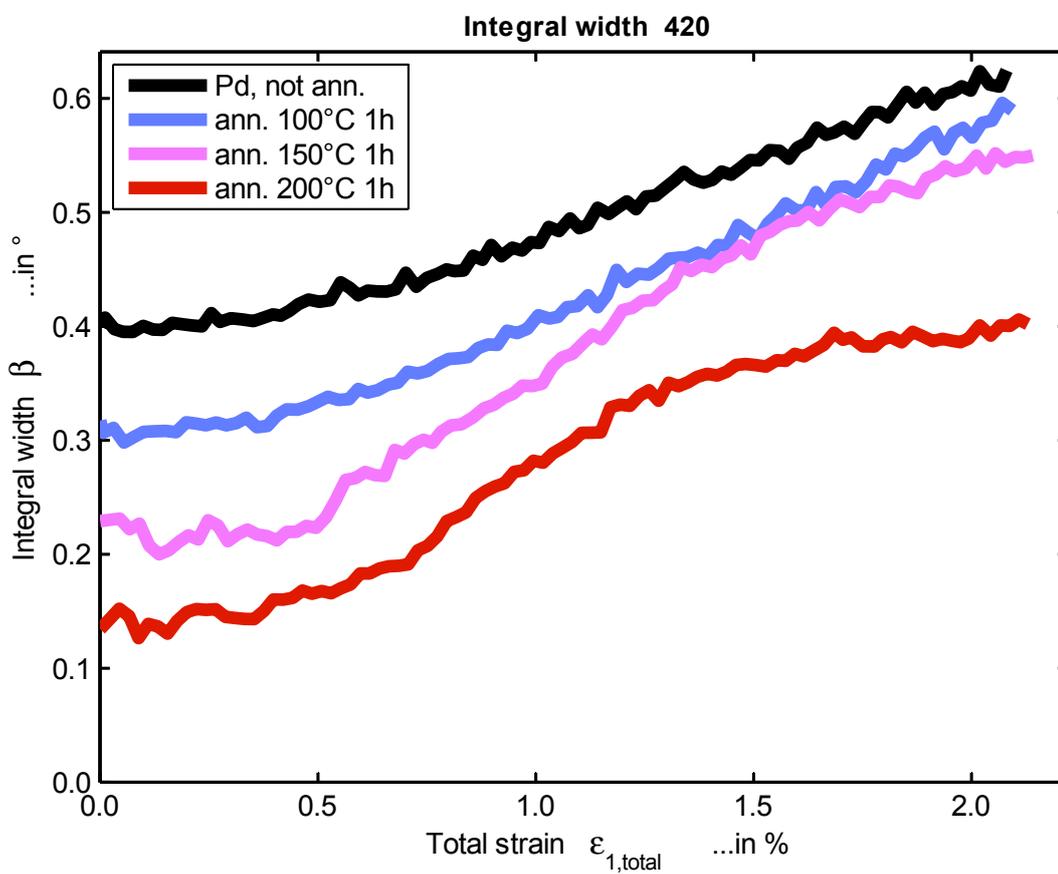
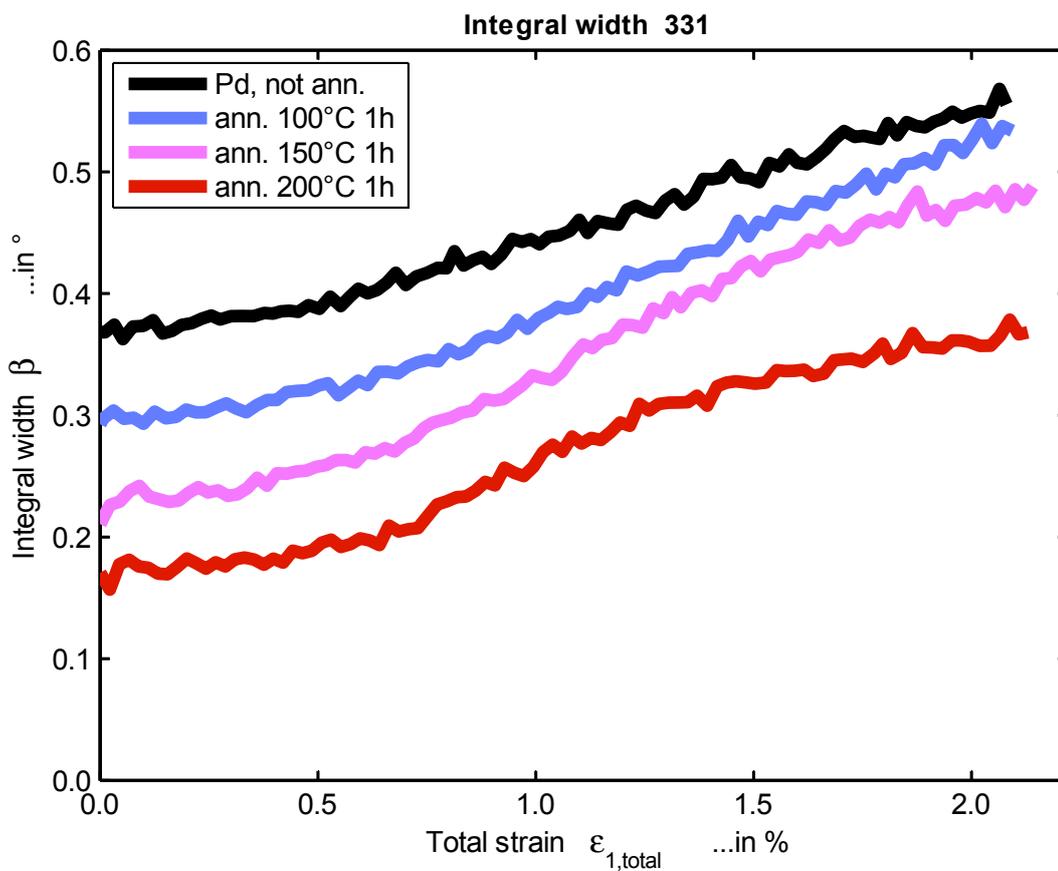


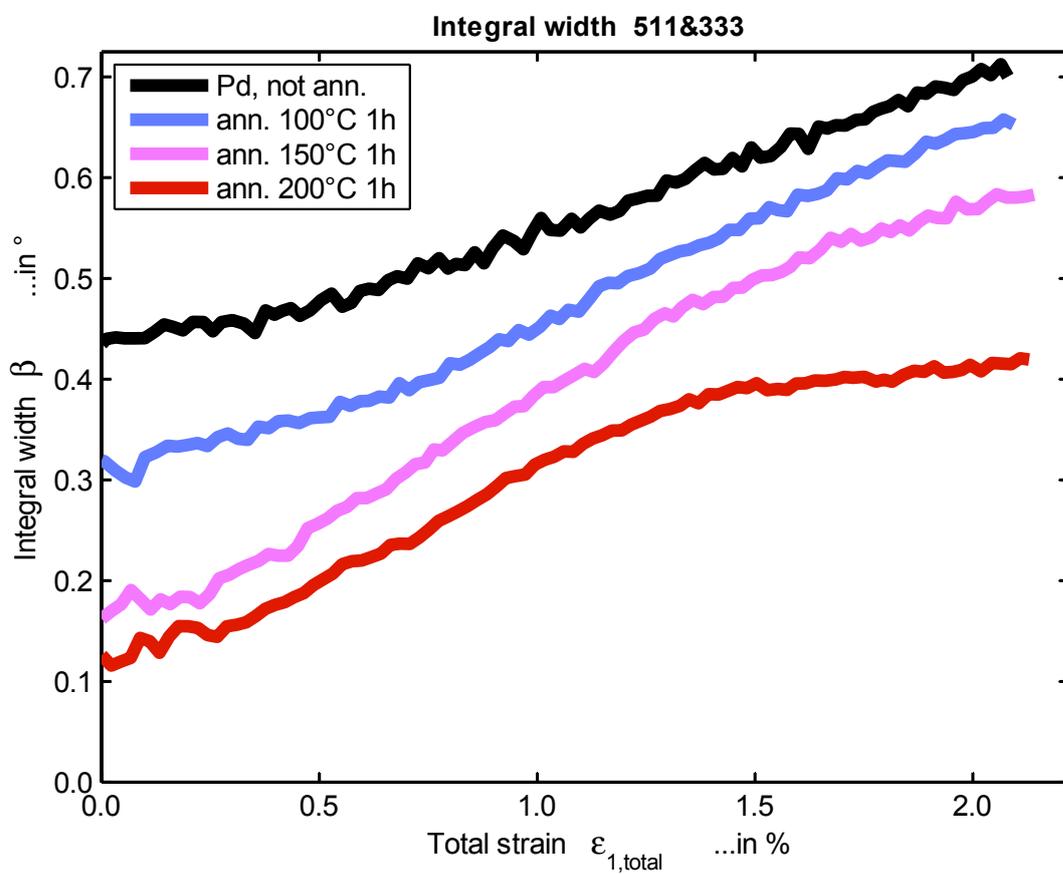
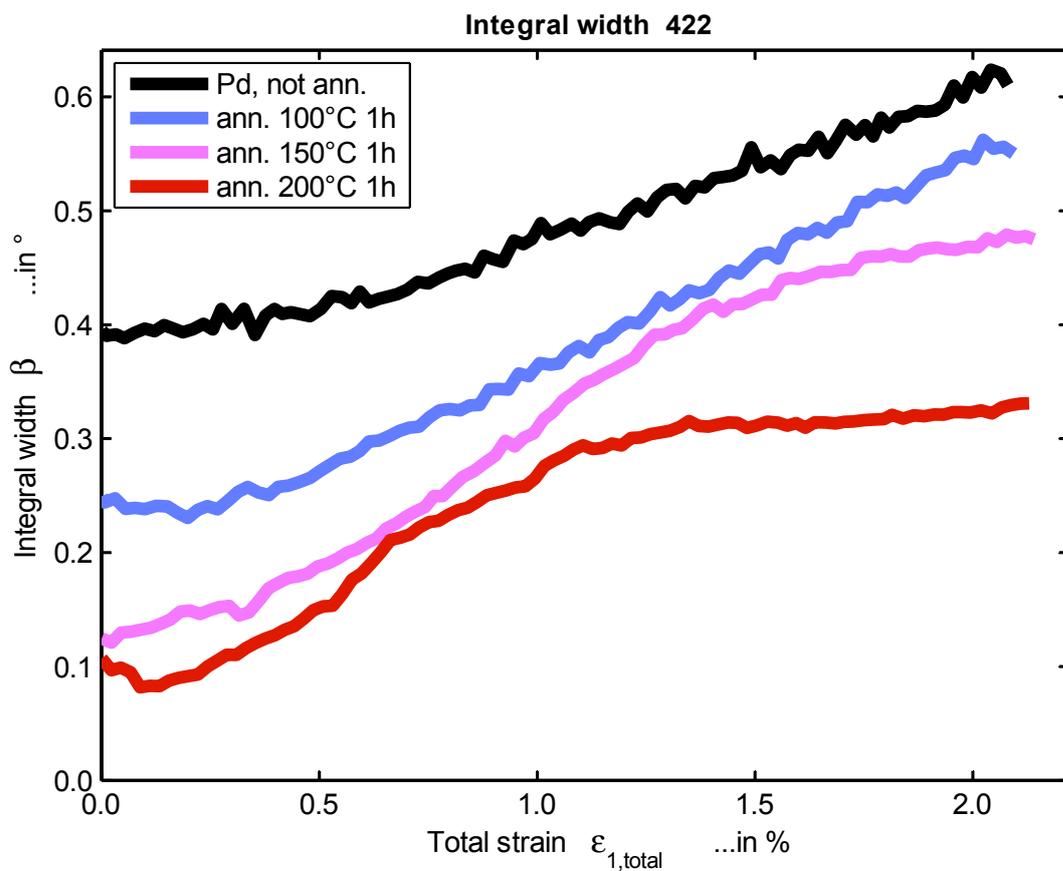
## 7.8 Profilbreite der ersten 10 Reflexe im Zugversuch an nc-Pd





## 7.8 Profilbreite der ersten 10 Reflexe im Zugversuch an nc-Pd





---

## Literaturverzeichnis

- Als-Nielsen, J . 2001.** *Elements of modern X-Ray Physics*.  
New York : John Wiley and Sons, 2001. ISBN 0-471-49858-0.
- Ames, M ; Markmann, J ; Karos, R ; Michels, A ; Tschöpe, A ; Birringer, R . 2008.** Unraveling the nature of room temperature grain growth in nanocrystalline materials. *Acta Materialia*. 2008, Bd. 56, S. 4255-4266.
- Andreasen, KP ; Schell, N ; Jensen, T ; Petersen, J ; Jensen, MS ; Chevallier, J ; Böttiger, J . 2004.** On the development of the <111> fiber texture in nanocrystalline gold during growth and annealing.  
*Materials Research Society Symposium Proceedings*. 2004, Bd. 788, S. "L11.50.1".
- Arzt, E . 1998.** Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: a comparative review. *Acta Materialia*. 1998, Bd. 46, 16, S. 5611-5626.
- Asaro, RJ ; Suresh, S . 2005.** Mechanistic models for the activation volume and rate sensitivity in metals with nanocrystalline grains and nano-scale twins.  
*Acta Materialia*. 2005, Bd. 53, S. 3369-3382.
- Asaro, RJ ; Krysl, P ; Kad, B . 2003.** Deformation mechanism transitions in nanoscale fcc metals. *Philosophical Magazine Letters*. 2003, Bd. 83, 12, S. 733-743.
- Azóroff, LV . 1968.** *Elements of X-ray Crystallography*.  
New York : McGraw-Hill Book Company, 1968. LCCN 68-11600.
- Bachurin, DV ; Gumbsch, P . 2012.** Elastic and plastic anisotropy after straining of nanocrystalline palladium. *Physical Review B*. 2012, Bd. 85, S. 085407.
- Balzar, D . 1992.** Profile Fitting of X-ray Diffraction Lines and Fourier Analysis of Broadening. *Journal of Applied Crystallography*. 1992, Bd. 25, S. 559-570.
- Barrett, CS ; Massalski, TB . 1966.** *Structure of Metals*. Third Edition.  
New York : Mc Graw Hill Book Company, 1966. LCCN 65-24520.
- Bergamaschi, A ; Cervellino, A ; Dinapoli, R ; Gozzo, F ; Henrich, B ; Johnson, I ; Kraft, P ; Mozzanica, A ; Schmitt, B ; Shi, X . 2010.**  
The MYTHEN detector for X-ray powder diffraction experiments at the Swiss Light Source. *Journal of Synchrotron Radiation*. 2010, Bd. 17, S. 653-668.
- Birkholz, M . 2006.** *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*.  
Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2006. ISBN 978-3-527-31052-4.
- Bleck-Neuhaus, J . 2010.**  
*Elementare Teilchen [Untertitel:] Moderne Physik von den Atomen bis zum Standard-Modell*.  
Berlin : Springer, 2010. ISBN 978-3-540-85299-5.
- Boscherini, F ; de Panfilis, S ; Weissmüller, J . 1998.** Determination of local structure in nanophase palladium by x-ray-absorption spectroscopy.  
*Physical Review B*. 1998, Bd. 57, 6, S. 3365-3374.

- 
- Brandstetter, S ; Derlet, PM ; van Petegem, S ; van Swygenhoven, H . 2008.** Williamson–Hall anisotropy in nanocrystalline metals: X-ray diffraction experiments and atomistic simulations. *Acta Materialia*. 2008, Bd. 56, S. 165-176.
- Budrovic, Z ; Van Swygenhoven, H ; Derlet, P ; Van Petegem, S ; Schmitt, B . 2004.** Reversible Peak Broadening in Nanocrystalline Nickel. *Science*. 2004, Bd. 304, S. 273-276.
- Bunge, HJ . 1970.** Some Applications of the Taylor Theory of Polycrystal Plasticity. *Kristall und Technik*. 1970, Bd. 5, 1, S. 145-175.
- Carel, R ; Thompson, CV ; Frost, HJ . 1996.** Computer simulation of strain energy effects vs surface and interface energy effects on grain growth in thin films. *Acta Materialia*. 1996, Bd. 44, 6, S. 2479-2494.
- Chen, M ; Ma, E ; Hemker, K . 2006.** Mechanical Behavior of Nanocrystalline Metals. [Hrsg.] Yury Gogotsi. *Nanomaterials handbook*. Boca Raton : CRC press, imprint of Taylor & Francis Group, 2006. ISBN 978-8493-2308-8.
- Chen, M ; Ma, E ; Hemker, K ; Sheng, H ; Wang, Y ; Cheng X . 2003.** Deformation Twinning in Nanocrystalline Aluminum. *Science*. 2003, Bd. 300, 5623, S. 1275.
- Cohen, JB ; Wagner, CNJ . 1962.** Determination of Twin Fault Probabilities from the Diffraction Patterns of fcc Metals and Alloys. *Journal of Applied Physics*. 1962, Bd. 33, 6, S. 2073-2077.
- Cottrell, AH . 1958.** *Dislocations and plastic flow in crystals*. Nachdruck der Originalausgabe von 1953. Oxford : Oxford University Press, 1958.
- Dao, M ; Lu, L ; Shen, YF ; Suresh, S . 2006.** Strength, strain-rate sensitivity and ductility of copper with nanoscale twins. *Acta Materialia*. 2006, Bd. 54, S. 5421-5432.
- Davydov, V ; Lukas, P ; Strunz, P ; Kuzel, R . 2008.** Single-line Diffraction Profile Analysis Method Used for Evaluation of Microstructural Parameters in the Plain Ferritic Steel upon Tensile Straining. *Materials Science Forum*. 2008, Bde. 571-572, S. 181-188.
- De, M . 1969.** X-ray study of the effect of palladium on stacking fault densities of Ag-base alloys. *Journal of applied crystallography*. 1969, Bd. 2, S. 82-84.
- Degussa AG, Frankfurt. 1995.** *Edelmetall-Taschenbuch*. [Hrsg.] Günter Beck. Zweite, völlig neu bearbeitete Auflage. Heidelberg : Hüthig, 1995. ISBN 3-7785-2448-8.
- Delhez, R ; de Keijser, TH ; Mittemeijer, EJ . 1982.** Determination of Crystallite Size and Lattice Distortions through X-Ray Diffraction Line Profile Analysis. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*. 1982, Bd. 312, 1, S. 1-16.
- Derlet, PM ; van Swygenhoven, H ; Hasnaoui, A . 2003.** Atomistic simulation of dislocation emission in nanosized grain boundaries. *Philosophical Magazine*. 2003, Bd. 83, 31-34, S. 3569-3575.

---

**Detor, AJ ; Schuh, CA . 2007.** Microstructural evolution during the heat treatment of nanocrystalline alloys. *Journal of Materials Research*. 2007, Bd. 22, 11, S. 3233-3248.

**Dillamore, IL ; Smallman, RE . 1965.** The stacking-fault energy of F.C.C. metals. *Philosophical Magazine*. 1965, Bd. 12, 115, S. 191-193.

**Dingley, DJ ; Pond, RC . 1979.** On the interaction of crystal dislocations with grain boundaries. *Acta Metallurgica*. 1979, Bd. 27, S. 667-682.

**Dollase, WA . 1986.** Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model. *Journal of Applied Crystallography*. 1986, Bd. 19, S. 267-272.

**Eastman, JA ; Beno, MA ; Knapp, GS ; Thompson, LJ . 1995.** X-ray diffraction characterization of defect behavior in nanocrystalline nickel during annealing. *Nanostructured Materials*. 1995, Bd. 6, S. 543-546.

**Ebrahimi, F ; Li, H . 2007.** The effect of annealing on deformation and fracture of a nanocrystalline fcc metal. *Journal of Materials Science*. 2007, Bd. 42, S. 1444-1454.

**Eigenmann, B ; Macherauch, E . 1995.** Röntgenographische Untersuchung von Spannungszuständen in Werkstoffen, Teil I und II. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 1995, Bd. 26, 3, S. 148-160.

**Erhart, P . 1996.** *Spannungsermittlung durch Röntgen- und Neutronenbeugung*. Kapitel C3 im Summerschool-Begleitband: Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie. Jülich : Forschungszentrum Jülich GmbH, 1996. ISBN 3-89336-180-4.

**Fitzsimmons, MR ; Eastman, JA ; Müller-Stach M ; Wallner, G . 1991.** Structural characterization of nanometer-sized crystalline Pd by x-ray-diffraction techniques. *Physical Review B*. 1991, Bd. 44, 6, S. 2452-2460.

**Föll, H. 2000.** *Defects in Crystals*. Skript zur gleichnamigen Vorlesung. Christian-Albrechts-Universität Kiel, Lehrstuhl für Allgemeine Materialwissenschaft.

**Föllinger, O . 2003.** *Laplace-, Fourier- und z-Transformation*. 8. Auflage. Heidelberg : Hüthig, 2003. ISBN 3-7785-2911-0.

**Fultz, B ; Howe, JM . 2002.** *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Second Edition. Berlin : Springer, 2002. ISBN 3-540-43764-9.

**Funamori, N ; Funamori M ; Jeanloz, R ; Hamaya, N . 1997.** Broadening of x-ray powder diffraction lines under nonhydrostatic stress. *Journal of Applied Physics*. 1997, Bd. 82, 1, S. 142.

**Funamori, N ; Yagi, T ; Uchida, T . 1994.** Deviatoric stress measurement under uniaxial compression by a powder x-ray diffraction method. *Journal of Applied Physics*. 1994, Bd. 75, 9, S. 4327.

**Gärtner, F ; Bormann, R ; Birringer, R ; Tschöpe, A . 1996.** Thermodynamic stability of nanocrystalline Palladium. *Scripta Materialia*. 1996, Bd. 35, 7, S. 805-810.

---

**Gerthsen, C . 1999.** *Gerthsen Physik*. [Hrsg.] Helmut Vogel. 20. aktualisierte Auflage. Berlin : Springer, 1999. ISBN 3-540-65479-8.

**Gianola, DS . 2007.** *Deformation mechanisms in nanocrystalline aluminium thin films: An experimental investigation*. Baltimore, Maryland, USA : Johns Hopkins University, 2007. Dissertation.

**Gleiter, H . 1989.** Nanocrystalline Materials.  
*Progress in Materials Science*. 1989, Bd. 33, 4, S. 223-315.

**Grimvall, G . 1999.** *Thermophysical Properties of Materials*. Enlarged and revised edition. Amsterdam : Elsevier Science B.V., 1999. ISBN 0444827943.

**Gruber, PA ; Böhm, J ; Onuseit, F ; Wanner, A ; Spolenak, R ; Arzt, E . 2008.** Size effects on yield strength and strain hardening for ultra-thin Cu films with and without passivation: A study by synchrotron and bulge test techniques.  
*Acta Materialia*. 2008, Bd. 56, S. 2318-2335.

**Guinier, A . 1994.** *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. New York : Dover Publications, 1994. (Nachdruck der Originalausgabe des Verlages W.H. Freeman, erschienen 1963). ISBN 0-486-68011-8.

**Güven, N . 1975.** Evaluation of Bending Effects on Diffraction Intensities.  
*Clays and Clay Minerals*. 1975, Bd. 23, S. 272-277.

**Halder, NC ; Wagner, CNJ . 1966.** Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements. *Acta Crystallographica*. 1966, Bd. 20, S. 312-313.

**Hammond, C . 1997.** *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Band 3 der Buchserie "International Union of Crystallography Texts on Crystallography". Oxford : Oxford Science Publications, 1997. ISBN 0-19-855945-3.

**Hauk, VM ; Macherauch, E . 1984.** A useful guide for X-ray stress analysis.  
[Hrsg.] J.B. Cohen. New York : Plenum Press, 1984. S. 81-99. (*Proceedings of the 1983 Denver Conference on the Applications of X-ray Analysis*). ISBN 0-306-41712-X.

**He, D ; Duffy, T . 2006.** X-ray diffraction study of the static strength of tungsten to 69 GPa. *Physical Review B*. 2006, Bd. 73, 13, S. 134106.

**Hemker, K . 2004.** Understanding How Nanocrystalline Metals Deform.  
*Science*. 2004, Bd. 304, S. 221-222.

**Hoffman, DW ; Thornton, JA . 1977.** Internal stresses in sputtered chromium.  
*Thin Solid Films*. 1977, Bd. 40, S. 355-363.

**Hutchings, MT ; Withers, PJ ; Holden, TM ; Lorentzen, T . 2005.**  
*Introduction to the Characterization of Residual Stress by Neutron Diffraction*. Boca Raton : CRC Press, 2005. ISBN 0-415-31000-8.

**Idrissi, H ; Wang, B ; Colla, MS ; Raskin, JP ; Schryvers, D ; Pardo, T . 2011.** Ultrahigh Strain Hardening in Thin Palladium Films with Nanoscale Twins.  
*Advanced Materials*. 2011, Bd. 23, 18, S. 2119-2122.

- 
- Ingham, B ; Lim, TH ; Dotzler, CJ ; Henning, A ; Toney, MF ; Tilley, RD . 2011.** How Nanoparticles Coalesce: An in Situ Study of Au Nanoparticle Aggregation and Grain Growth. *Chemistry of Materials*. 2011, Bd. 23, S. 3312-3317.
- Jang, D ; Atzmon, M . 2006.** Grain-boundary relaxation and its effect on plasticity in nanocrystalline Fe. *Journal of Applied Physics*. 2006, Bd. 99, S. 083504.
- Jang, D ; Atzmon, M . 2005.** The Contribution of Grain-Boundary Activity to Plasticity in Nanocrystalline Fe — the Effect of Grain-Boundary Relaxation. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. 2005, Bde. 24-25, S. 555-558.
- Jang, D ; Atzmon, M . 2003.** Grain-size dependence of plastic deformation in nanocrystalline Fe. *Journal of Applied Physics*. 2003, Bd. 93, 11, S. 9282.
- Jenkins, R ; Synder, RL . 1996.** *Introduction to X-Ray powder diffractometry*. New York : John Wiley & Sons, 1996. ISBN 0-471-51339-3.
- Kim, DU ; Cha, PR ; Kim, SG ; Kim, WT ; Cho, JH ; Han, HN ; Lee, HJ ; Kim, JY . 2012.** Effect of micro-elasticity on grain growth and texture evolution: A phase field grain growth simulation. *Computational Materials Science*. 2012, Bd. 56, S. 58-68.
- Kittel, Ch . 2006.** *Einführung in die Festkörperphysik*. [Hrsg.] S. Hunklinger. 14. Auflage. München : Oldenbourg Verlag, 2006. ISBN 3-486-57723-9.
- Klemm, R ; Thiele, E ; Holste, C ; Eckert, J ; Schell, N . 2002.** Thermal stability of grain structure and defects in submicrocrystalline and nanocrystalline nickel. *Scripta Materialia*. 2002, Bd. 46, S. 685-690.
- Koch, R . 1994.** The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films. *Journal of Physics*. 1994, Bd. 6, S. 9519-9550.
- Kocks, UF ; Argon, AS ; Ashby, MF . 1975.** *Thermodynamics and kinetics of slip*. [Hrsg.] B Chalmers, JW Christian und TB Massalski. First Edition. Oxford : Pergamon Press, 1975. Bd. 19 der Serie "Progress in Materials Science". LCCN 72-85096.
- Krill, CE ; Birringer, R . 1998.** Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis. *Philosophical Magazine*. 1998, Bd. 77, 3, S. 621-640.
- Krivoglaz, MA . 1969.** *Theory of X-Ray and Thermal-Neutron Scattering by Real Crystals*. New York : Plenum Press, 1969. LCCN 68-26771.
- Kröner, E . 1958.** Berechnung der elastischen Konstanten. *Zeitschrift für Physik*. 1958, Bd. 151, S. 504-518.
- Kubo, A ; Yoneda, A ; Katsura, T ; Ito, E . 2008.** Deviatoric stress and mean pressure in MgO compressed in a Kawai-type apparatus above 30 GPa: Evidence for reduction of deviatoric stress by annealing. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008, Bd. 69, S. 2261-2264.
- Kumar, KS ; van Swygenhoven, H ; Suresh, S . 2003.** Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys. *Acta Materialia*. 2003, Bd. 51, S. 5743-5774.

- 
- Kumar, S ; Li, X ; Haque, A ; Gao, H . 2011.** Is Stress Concentration Relevant for Nanocrystalline Metals? *Nano Letters*. 2011, Bd. 11, S. 2510-2516.
- Kunze, G . 1956.** Zur Röntgenstreuung an unvollständigen zylindrischen Gittern (Teile I und II). *Acta Crystallographica*. 1956, Bd. 9, S. 841-847 und 847-854.
- Kuru, Y ; Wohlschlägel, M ; Welzel, U ; Mittemeijer, EJ . 2009.** Large excess volume in grain boundaries of stressed, nanocrystalline metallic thin films: Its effect on grain-growth kinetics. *Applied Physics Letters*. 2009, Bd. 95, S. 163112.
- Lamparter, P ; Mittemeijer, EJ . 2007.** The microstructure of ball milled nanocrystalline vanadium; variation of the crystal imperfection and the lattice parameter. *International Journal of Materials Research*. 2007, Bd. 98, 6, S. 485-495.
- Lamparter, P ; Mittemeijer, EJ . 2000.** Spannungen in dünnen Schichten, Röntgenbeugungsanalyse und Kornwechselwirkung. *Max-Planck-Gesellschaft: Jahrbuch 2000*. Göttingen : Vandenhoeck & Ruprecht, 2000, S. 596-602.
- Langford, JI ; Louer, D ; Scardi, P . 2000.** Effect of a crystallite size distribution on X-ray diffraction line profiles and whole-powder-pattern fitting. *Journal of Applied Crystallography*. 2000, Bd. 33, S. 964-974.
- Leineweber, A ; Mittemeijer, EJ . 2010.** Notes on the order-of-reflection dependence of microstrain broadening. *Journal of Applied Crystallography*. 2010, Bd. 43, S. 981-989.
- Li, H ; Jiang, F ; Ni, S ; Li, L ; Sha, G ; Liao, X ; Ringer, SP ; Choo, H ; Liaw, PK ; Misra, A . 2011.** Mechanical behaviors of as-deposited and annealed nanostructured Ni-Fe alloys. *Scripta Materialia*. 2011, Bd. 65, S. 1-4.
- Li, T ; Suo, Z . 2007.** Ductility of thin metal films on polymer substrates modulated by interfacial adhesion. *International Journal of Solids and Structures*. 2007, 44, S. 1696-1705.
- Li, T ; Huang, ZY ; Xi, ZC ; Lacour, SP ; Wagner, S ; Suo, Z . 2005.** Delocalizing strain in a thin metal film on a polymer substrate. *Mechanics of Materials*. 2005, Bd. 37, S. 261-273.
- Lohmiller, J ; Baumbusch, R ; Kraft, O ; Gruber, PA . 2013.** Differentiation of Deformation Modes in Nanocrystalline Pd Films Inferred from Peak Asymmetry Evolution Using In Situ X-Ray Diffraction. *Physical Review Letters*. 2013, Bd. 110, S. 066101.
- Lu, L ; Chen, X ; Huang, X ; Lu, K . 2009-Januar.** Revealing the Maximum Strength in Nanotwinned Copper. *Science*. 2009, Bd. 323, S. 607-610.
- Lu, L ; Tao, R ; Wang, LB ; Ding, BZ ; Lu, K . 2001.** Grain growth and strain release in nanocrystalline copper. *Journal of Applied Physics*. 2001, Bd. 89, 11, S. 6408-6414.
- Lu, N ; Wang, X ; Suo, Z ; Vlassak, J . 2009-Februar.** Failure by simultaneous grain growth, strain localization, and interface debonding in metal films on polymer substrates. *Journal of Materials Research*. 2009, Bd. 24, 2, S. 379-385.

---

**Lucks, I ; Lamparter, P ; Mittemeijer, EJ . 2004-April.** An evaluation of methods of diffraction-line broadening analysis applied to ball-milled molybdenum. *Journal of Applied Crystallography*. 2004, Bd. 37, S. 300-311.

**Lucks, I ; Lamparter, P ; Xu, J ; Mittemeijer, EJ . 2004-Januar.** XRD Line Broadening Analysis With Ball Milled Palladium. *Materials Science Forum*. 2004, Bde. 443-444, S. 119-122.

**Macherauch, E . 1985.** *Praktikum in Werkstoffkunde*. 6. Auflage. Braunschweig : Vieweg, 1985. ISBN 3-528-53306-4.

**Macherauch, E ; Müller, P . 1961.** Das  $\sin^2 \psi$  -Verfahren der röntgenographischen Spannungsmessung. *Zeitschrift für angewandte Physik*. 1961, Bd. 13, 7, S. 305-312.

**Machon, D ; Dmitriev, VP ; Bouvier, P ; Timonin, PN ; Shirokov, VB ; Weber, HP . 2003.** Pseudoamorphization of  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ . *Physical Review B*. 2003, Bd. 68, S. 144104.

**Markmann, J ; Bachurin, D ; Shao, L ; Gumbsch, P ; Weissmüller, J . 2010.** Microstrain in nanocrystalline solids under load by virtual diffraction. *EPL (Europhysics Letters)*. 2010, Bd. 89, S. 66002.

**Markmann, J ; Yamakov, V ; Weissmüller, J . 2008.** Validating grain size analysis from X-ray line broadening: A virtual experiment. *Scripta Materialia*. 2008, Bd. 59, S. 15-18.

**Marquardt, H ; Speziale, S ; Marquardt, K ; Reichmann, HJ ; Konopkova, Z ; Morgenroth, W ; Liermann, HP . 2011.** The effect of crystallite size and stress condition on the equation of state of nanocrystalline MgO. *Journal of Applied Physics*. 2011, Bd. 110, S. 113512.

**Matyi, RJ ; Schwartz, LH ; Butt, JB . 1987.** Particle Size, Particle Size Distribution, and Related Measurements of Supported Metal Catalysts. *Catalysis Reviews — Science and Engineering*. 1987, Bd. 29, 1, S. 41-99.

**Merkle, KL . 1997.** Atomic-Scale Grain Boundary Relaxation Modes in Metals and Ceramics. *Microscopy and Microanalysis*. 1997, Bd. 3, S. 339-351.

**Mikkola, DE ; Cohen, JB . 1966.** Examples of Applications of Line Broadening. [Hrsg.] J.B. Cohen und J.E. Hilliard. In: Local Atomic Arrangements studied by X-Ray Diffraction. New York : Gordon and Breach Science Publishers, 1966. S. 289-377. (*Proceedings of the Metallurgical Society Conference 1965*, Volume 36). LCCN 66-28062.

**Mittemeijer, EJ ; Scardi, P. 2004.** *Diffraction analysis of the microstructure of materials*. Berlin : Springer-Verlag, 2004. ISBN 3-540-40519-4.

**Moelle, CH ; Fecht, HJ . 1995.** Thermal stability of nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition. *Nanostructured Materials*. 1995, Bd. 6, S. 421-424.

**Murty, BS ; Datta, MK ; Pabi, SK . 2003.** Structure and thermal stability of nanocrystalline materials. [Hrsg.] Indian Academy of Sciences. *Sadhana — Academy Proceedings in Engineering Sciences*. 2003, Bd. 28, S. 23-45.

---

**Natter, H ; Schmelzer, M ; Löffler, MS ; Krill, CE ; Fitch, A ; Hempelmann, R . 2000.** Grain-Growth Kinetics of Nanocrystalline Iron Studied In Situ by Synchrotron Real-Time X-ray Diffraction.

*Journal of Physical Chemistry B.* 2000, Bd. 104, S. 2467-2476.

**Nieman, GW ; Weertman, JR ; Siegel, RW . 1990.** Mechanical Behavior of nanocrystalline metals. Invited paper submitted for publication in the *Proceedings of the Acta Metallurgica Conference on "Materials with Ultrafine Microstructures"* 1-5 October 1990, Atlantic City, New Jersey.

**Noebe, RD . 1994.** *The Effect of Various Metallurgical Parameters on the Flow and Fracture Behavior of Polycrystalline NiAl Near the Brittle-To-Ductile Transition.* Cleveland, Ohio : Lewis Research Center, 1994. NASA Technical Memorandum. Report Number: NASA TM-106534.

**Novikov, VY . 2011.** Abnormal grain growth in thin films not caused by decreased energy of their free surface. *Materials Letters.* 2011, Bd. 65, S. 2618-2620.

**Noyan, IC ; Cohen, JB . 1987.** *Residual stress — measurement by diffraction and interpretation.* Springer Series on Materials Research and Engineering. New York : Springer, 1987. ISBN 3-540-96378-2.

**Nye, JF . 1985.** *Physical properties of crystals.* Oxford : Oxford University Press, 1985. ISBN 0-19-851165-5.

**Okolo, B ; Lamparter, P ; Welzel, U ; Wagner, T ; Mittemeijer, EJ . 2005.** The effect of deposition parameters and substrate surface condition on texture, morphology and stress in magnetron-sputter-deposited Cu thin films. *Thin solid films.* 2005, Bd. 474, S. 50-63.

**Otto, JW ; Vassiliou, JK ; Frommeyer, G . 2000.** Elastic and plastic deformation of NaCl and Ni(3)Al polycrystals during compression in a multi-anvil apparatus. *High Pressure Research: An International Journal.* 2000, Bd. 17, 1, S. 13-24.

**Pantleon, K ; Somers, MAJ . 2010.** Interpretation of microstructure evolution during self-annealing and thermal annealing of nanocrystalline electrodeposits — A comparative study. *Materials Science and Engineering A.* 2010, Bd. 528, 1, S. 65-71.

**Paterson, MS . 1952.** X-Ray Diffraction by Face-Centered Cubic Crystals with Deformation Faults. *Journal of Applied Physics.* 1952, Bd. 23, 8, S. 805-811.

**Peiser, HS ; Rooksby, HP ; Wilson, AJC . 1960.** *X-ray diffraction by polycrystalline materials.* Revision der Originalausgabe von 1955. London : Chapman & Hall, 1960. Titelerweis: "Physics in Industry Series".

**Pumphrey, PH ; Gleiter, H . 1975.** On the structure of non-equilibrium high-angle grain boundaries. *Philosophical Magazine.* 1975, Bd. 32, 4, S. 881-885.

**Pumphrey, PH ; Gleiter, H . 1974.** The annealing of dislocations in high-angle grain boundaries. *Philosophical Magazine.* 1974, Bd. 30, 3, S. 593-602.

**Qian, LH ; Wang, SC ; Zhao, YH ; Lu, K . 2002.** Microstrain effect on thermal properties of nanocrystalline Cu. *Acta Materialia.* 2002, Bd. 50, S. 3425-3434.

---

**Rajagopalan, J ; Rentenberger, C ; Karnthaler, HP ; Dehm, G ; Saif, MTA . 2010.**  
In situ TEM study of microplasticity and Bauschinger effect in nanocrystalline metals.  
*Acta Materialia*. 2010, Bd. 58, S. 4772-4782.

**Rajagopalan, J ; Han, JH ; Saif, MTA . 2008.**  
Bauschinger effect in unpassivated freestanding nanoscale metal films.  
*Scripta Materialia*. 2008, Bd. 59, S. 734-737.

**Reimer, L ; Freking, K . 1965.** Versuch einer quantitativen Erfassung der Textur von Gold-Aufdampfschichten. *Zeitschrift für Physik*. 1965, Bd. 184, S. 119-129.

**Rösler, J ; Harders, H ; Bäker, M . 2008.** *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. 3. Auflage. Wiesbaden : Vieweg&Teubner, 2008. ISBN 978-3-8351-0240-8.

**Rösner, H ; Boucharat, N ; Padmanabham, KA ; Markmann, J ; Wilde, G . 2010.**  
Strain mapping in a deformation-twinned nanocrystalline Pd grain.  
*Acta Materialia*. 2010, Bd. 58, S. 2610-2620.

**Rösner, H ; Markmann, J ; Weissmüller, J . 2004.** Deformation twinning in nanocrystalline Pd. *Philosophical Magazine Letters*. 2004, Bd. 84, 5, S. 321-334.

**Rupert, TJ ; Trelewicz, JR ; Schuh, CA . 2012-Mai.**  
Grain boundary relaxation strengthening of nanocrystalline Ni–W alloys.  
*Journal of Materials Research*. 2012, Bd. 27, 9, S. 1285-1294.

**Rupert, TJ ; Schuh, CA . 2012-Januar.** Mechanically driven grain boundary relaxation: a mechanism for cyclic hardening in nanocrystalline Ni.  
*Philosophical Magazine Letters*. 2012, Bd. 92, 1, S. 20-28.

**Saada, G ; Kruml, T . 2011.** Deformation mechanisms of nanograined metallic polycrystals. *Acta Materialia*. 2011, Bd. 59, S. 2565-2574.

**Sanders, PG ; Eastman, JA ; Weertman, JR . 1998.**  
Pore distributions in nanocrystalline metals from small-angle neutron scattering.  
*Acta Materialia*. 1998, Bd. 46, 12, S. 4195-4202.

**Sanders, PG ; Eastman, JA ; Weertman, JR . 1997.**  
Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium.  
*Acta Materialia*. 1997, Bd. 45, S. 4019-4025.

**Sanders, PG ; Weertman, JR ; Barker, JG ; Siegel, RW . 1993.** Small angle neutron scattering from nanocrystalline palladium as a function of annealing.  
*Scripta metallurgica et materialia*. 1993, Bd. 29, S. 91-96.

**Scardi, P ; Leoni, M . 2002.** Whole powder pattern modelling.  
*Acta Crystallographica Section A*. 2002, Bd. 58, S. 190-200.

**Schaefer, HE ; Würschum, R ; Gessmann, T ; Stöckl, G ; Scharwaechter, P ; Frank, W ; Valiev, RZ ; Fecht, HJ ; Moelle, C . 1995.** Diffusion and free volumes in nanocrystalline Pd. *Nanostructured Materials*. 1995, Bd. 6, S. 869-872.

**Schmid, E ; Boas, W . 1935.** *Kristallplastizität*. Bd. 17 aus der Monographiensammlung "Struktur und Eigenschaften der Materie". Berlin : Springer, 1935.

- 
- Schoening, FRL ; Witt, F . 1965a.** Use of an Elastic Model in Calculating the X-ray Scattering from the Interstitial Ti-O Solid Solution. *Acta Crystallographica*. 1965, Bd. 18, S. 609-614.
- Schoening, FRL . 1965b.** Strain and particle size values from X-ray line breadths. *Acta Crystallographica*. 1965, Bd. 18, S. 975-976.
- Schwartz, LH ; Cohen, JB . 1977.** *Diffraction from Materials*. New York : Academic Press, 1977. ISBN 0-12-632550-2.
- Seita, M ; Pecnik, CM ; Frank, S ; Spolenak, R . 2010.** Direct evidence for stress-induced texture evolution and grain grow of silver thin films upon thermal treatment and self-ion bombardment. *Acta Materialia*. 2010, Bd. 58, S. 6513-6525.
- Singh, AK . 2009.** Analysis of nonhydrostatic high-pressure diffraction data (cubic system): Assessment of various assumptions in the theory. *Journal of Applied Physics*. 2009, Bd. 106, S. 043514.
- Singh, AK . 2004.** X-ray diffraction from solids under nonhydrostatic compression — some recent studies. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2004, Bd. 65, S. 1589-1596.
- Singh, AK ; Balasingh, C . 2001.** X-ray diffraction line broadening under elastic deformation of a polycrystalline sample: An elastic-anisotropy effect. *Journal of Applied Physics*. 2001, Bd. 90, 5, S. 2296-2302.
- Sonnweber-Ribic, P . 2010.** *Grain growth and texture evolution in copper thin films*. Stuttgart : Max-Planck-Institut für Metallforschung und Universität Stuttgart, 2010. Dissertation, Bericht Nr. 228.
- Spieß, L . 2005.** *Moderne Röntgenbeugung*. Wiesbaden : Teubner, 2005. ISBN 3-519-00522-0.
- Spolenak, R ; Volkert, CA ; Ziegler, S ; Panofen, C ; Brown, WL . 2001.** “Reverse” stress relaxation in Cu thin films. *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 2001, Bd. 673, S. P1.4.1-P1.4.6.
- Stephens, PW . 1999.** Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *Journal of Applied Crystallography*. 1999, Bd. 32, S. 281-289.
- Stern, EA ; Siegel, RW ; Newville, M ; Sanders, PG ; Haskel, D . 1995.** Are Nanophase Grain Boundaries Anomalous? *Physical Review Letters*. 1995, Bd. 75, 21, S. 3874-3877.
- Stokes, AR ; Wilson, AJC . 1944.** The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates. *Proceedings of the Physical Society*. 1944, Bd. 56, S. 174-181.
- Stukowski, A ; Markmann, J ; Weissmüller, J ; Albe, K . 2009.** Atomistic origin of microstrain broadening in diffraction data of nanocrystalline solids. *Acta Materialia*. 2009, Bd. 57, S. 1648-1654.
- Sun, L ; Krasheninnikov, AV ; Ahlgren, T ; Nordlund, K ; Banhart, F . 2008.** Plastic Deformation of Single Nanometer-Sized Crystals. *Physical Review Letters*. 2008, Bd. 101, S. 156101.

---

**Swiatnicki, WA ; Poulat, S ; Priester, L ; Decamps, B ; Grabski, MW . 1998.** Thermal Stability of Extrinsic Dislocations in near  $\square$  11 Grain Boundaries in Nickel. *Acta Materialia*. 1998, Bd. 46, 5, S. 1711-1717.

**Takemura, K . 2007.** Pressure scales and hydrostaticity. *High Pressure Research: An International Journal*. 2007, Bd. 27, 4, S. 465-472.

**Takemura, K . 2001.** Evaluation of the hydrostaticity of a helium-pressure medium with powder x-ray diffraction techniques. *Journal of Applied Physics*. 2001, Bd. 89, 1, S. 662.

**Takemura, K ; Fujihisa, H . 1993.** High-pressure structural phase transition in indium. *Physical Review B*. 1993, Bd. 47, 14, S. 8465-8470.

**Taylor, A . 1961.** *X-Ray Metallography*. New York : John Wiley and Sons, 1961. LCCN 61-5668.

**Taylor, GI . 1938.** Plastic Strain in Metals. *Journal of the Institute of Metals*. 1938, Bd. 62, S. 307-324.

**Thompson, AC [Hrsg.] . 2009.** *X-ray data booklet*. Berkeley : Center for X-ray Optics and Advanced Lightsource, Lawrence Berkeley National Laboratory, 2009.

**Thompson, CV . 2000.** Structure Evolution During Processing of Polycrystalline Films. *Annual Review of Materials Research*. 2000, Bd. 30, S. 159-190.

**Thompson, CV ; Carel, R . 1995.** Texture development in polycrystalline thin films. *Material Science and Engineering B*. 1995, Bd. 32, S. 211-219.

**Thornton, JA . 1986.** The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 1986, Bd. 4, 6, S. 3059-3065.

**Tipler, PA . 1994.** *Physik*. [Übers.] M. Baumgartner. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 1994. Originaltitel: "Physics for Scientists and Engineers, Third Edition". ISBN 3-86025-122-8.

**Toraya, H . 1990.** Array-Type Universal Profile Function for Powder Pattern Fitting. *Journal of Applied Crystallography*. 1990, Bd. 23, S. 485-491.

**Tromans, D . 2011.** Elastic anisotropy of hcp metal crystals and polycrystals. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*. 2011, Bd. 6, 4, S. 462-483.

**Tschöpe, A ; Birringer, R . 1993.** Thermodynamics of nanocrystalline platinum. *Acta metallurgica et materialia*. 1993, Bd. 41, 9, S. 2791-2796.

**Tschöpe, A ; Birringer, R ; Gleiter, H . 1992.** Calorimetric measurements of the thermal relaxation in nanocrystalline platinum. *Journal of Applied Physics*. 1992, Bd. 71, 11, S. 5391-5394.

**Tvergaard, V ; Hutchinson, JW . 1988.** Microcracking in Ceramics Induced by Thermal Expansion or Elastic Anisotropy. *Journal of the American Ceramic Society*. 1988, Bd. 71, 3, S. 157-166.

---

**Uchida, T ; Funamori, N ; Yagi, T . 1996.** Lattice strains in crystals under uniaxial stress field. *Journal of Applied Physics*. 1996, Bd. 80, 2, S. 739.

**Valiev, RZ ; Gertsman, VY ; Kaibyshev, OA . 1986.**  
Grain Boundary Structure and Properties under External Influences.  
*physica status solidi (a)*. 1986, Bd. 97, 11, S. 11-56.

**van Berkum, JGM ; Delhez, R ; de Keijser, TH ; Mittemeijer, EJ . 1996.**  
Diffraction-Line Broadening due to Strain Fields in Materials; Fundamental Aspects and Methods of Analysis. *Acta Crystallographica*. 1996, Bd. A52, S. 730-747.

**van Berkum, JGM ; Vermeulen, AC ; Delhez, R ; de Keijser, TH ; Mittemeijer, EJ . 1994.** Applicabilities of the Warren-Averbach Analysis and an Alternative Analysis for Separation of Size and Strain Broadening.  
*Journal of Applied Crystallography*. 1994, Bd. 27, S. 345-357.

**van der Veen, F ; Pfeiffer, F . 2004.** Coherent x-ray scattering.  
*Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004, Bd. 16, S. 5003-5030.

**van Leeuwen, M ; Kamminga, JD ; Mittemeijer, EJ . 1999.** Diffraction stress analysis of thin films: Modeling and experimental evaluation of elastic constants and grain interaction. *Journal of Applied Physics*. 1999, Bd. 86, 4, S. 1904-1914.

**van Swygenhoven, H ; Derlet, PM ; Frøseth, AG . 2004.** Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metals. *Nature materials*. 2004, Bd. 3, S. 399-403.

**van Swygenhoven, H ; Derlet, PM ; Hasnaoui, A . 2002.**  
Atomic mechanism for dislocation emission from nanosized grain boundaries.  
*Physical Review B*. 2002, Bd. 66, S. 024101.

**Varma, SK ; Caballero, V ; Ponce, J ; de la Cruz, A ; Salas, D . 1996.**  
The effect of stacking fault energy on the microstructural development during room temperature wire drawing in Cu, Al and their dilute alloys.  
*Journal of Materials Science*. 1996, Bd. 31, S. 5623-5630.

**Venables, JA . 1961.** Deformation twinning in face-centred cubic metals.  
*Philosophical Magazine*. 1961, Bd. 6, 63, S. 379-396.

**Vook, RW ; Witt, F . 1965.** Thermally Induced Strains in Evaporated Films.  
*Journal of Applied Physics*. 1965, Bd. 36, 7, S. 2169-2171.

**Wagner, CNJ . 1966.** Analysis of the Broadening and Changes in Position of Peaks in an X-Ray Powder Pattern. [Hrsg.] J.B. Cohen und J.E. Hilliard. In: Local Atomic Arrangements studied by X-Ray Diffraction. New York : Gordon and Breach Science Publishers, 1966. S. 219-288.  
(*Proceedings of the Metallurgical Society Conference 1965*, Volume 36). LCCN 66-28062.

**Wagner, CNJ ; Tetelman, AS ; Otte, HM . 1962.** Diffraction from Layer Faults in bcc and fcc Structures. *Journal of Applied Physics*. 1962, Bd. 33, 10, S. 3080-3086.

**Wang, B ; Idrissi, H ; Shi, H ; Colla, MS ; Michotte, S ; Raskin, JR ; Pardoën, T ; Schryvers, D . 2012.** Texture-dependent twin formation in nanocrystalline thin Pd films.  
*Scripta Materialia*. 2012, Bd. 66, S. 866-871.

---

**Wang, YM ; Hamza, AV ; Ma, E . 2005.** Activation volume and density of mobile dislocations in plastically deforming nanocrystalline Ni.  
*Applied Physics Letters*. 2005, Bd. 86, S. 241917.

**Wang, YM ; Cheng, S ; Wei, QM ; Ma, E ; Nieh, TG ; Hamza, AV . 2004-November.** Effects of annealing and impurities on tensile properties of electrodeposited nanocrystalline Ni. *Scripta Materialia*. 2004, Bd. 51, S. 1023-1028.

**Wang, YM ; Ma, E . 2004-Juli.** Strain hardening, strain rate sensitivity, and ductility of nanostructured metals.  
*Materials Science and Engineering A*. 2004, Bde. 375-377, S. 46-52.

**Warren, BE . 1990.** *X-Ray Diffraction*.  
New York : Dover Publications, 1990. ISBN 0-486-66317-5.

**Warren, BE . 1959.** X-ray studies of deformed metals.  
*Progress in Metal Physics*. 1959, Bd. 8, S. 147-202.

**Weertman, JR ; Sanders, PG . 1993.** Plastic deformation of nanocrystalline metals.  
*Solid State Phenomena*. 1993, Bde. 35-36, S. 249-262.

**Wei, Y ; Bower, AF ; Gao, H . 2007.** Recoverable creep deformation due to heterogeneous grain-boundary diffusion and sliding.  
*Scripta Materialia*. 2007, Bd. 57, S. 933-936.

**Weidner, DJ ; Wang, Y ; Vaughan, MT . 1994-Oktober.** Strength of Diamond.  
*Science*. 1994, Bd. 266, S. 419-422.

**Weidner, DJ ; Wang, Y ; Vaughan, MT . 1994-Mai.** Yield strength at high pressure and temperature. *Geophysical Research Letters*. 1994, Bd. 21, 9, S. 753-756.

**Weissmüller, J ; Markmann, J . 2005.** Deforming Nanocrystalline Metals: New Insights, New Puzzles. *Advanced Engineering Materials*. 2005, Bd. 7, 4, S. 202-207.

**Weissmüller, J . 1995.** Atomic structure of nanocrystalline metals studied by diffraction techniques and EXAFS. *Nanostructured Materials*. 1995, Bd. 6, S. 105-114.

**Wern, H . 2004.** *Single crystal elastic constants and calculated bulk properties : a handbook*.  
Berlin : Logos-Verlag, 2004. ISBN 3-8325-0533-4.

**Wilkens, M . 1987.** X-Ray Line Broadening and Mean Square Strains of Straight Dislocations in Elastically Anisotropic Crystals of Cubic Symmetry.  
*physica status solidi (a)*. 1987, Bd. 104, S. K1-K6.

**Wilkens, M . 1976.** Broadening of X-Ray Diffraction Lines of Crystals Containing Dislocation Distributions. *Kristall und Technik*. 1976, Bd. 11, 11, S. 1159-1169.

**Wilkens, M . 1970.** The Determination of Density and Distribution of Dislocations in Deformed Single Crystals from Broadened X-Ray Diffraction Profiles.  
*Physica status solidi (a)*. 1970, Bd. 2, S. 359-370.

**Wilkens, M . 1962.** Zur Röntgenstreuung an Kristallen mit Versetzungen.  
*Physica status solidi (b)*. 1962, Bd. 2, 6, S. 692-712.

- 
- Williamson, GK ; Smallman, RE . 1954.** The Use of Fourier Analysis in the Interpretation of X-ray Line Broadening from Cold-Worked Iron and Molybdenum. *Acta Crystallographica*. 1954, Bd. 7, S. 574.
- Williamson, GK ; Hall, WH . 1953.** X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*. 1953, Bd. 1, S. 22-31.
- Wittenburg, J ; Pestel, E . 2001.** *Festigkeitslehre*. 3. Auflage. Berlin : Springer, 2001. ISBN 3-540-42099-1.
- Xiang, Y ; Vlassak, JJ . 2006.** Bauschinger and size effects in thin-film plasticity. *Acta Materialia*. 2006, Bd. 54, S. 5449-5460.
- Yu, X ; Zhang, J ; Wang, L ; Ding, Z ; Jin, C ; Zhao, Y . 2011.** Comparative studies of constitutive properties of nanocrystalline and bulk iron during compressive deformation. *Acta Materialia*. 2011, Bd. 59, 9, S. 3384-3389.
- Zackay, VF . 1965.** *High-Strength Materials*. New York : John Wiley & Sons, 1965. LCCN 65-19468.
- Zener, C. 1947.** Contributions to the Theory of Beta-Phase Alloys. *Physical Review*. 1947, Bd. 71, 12, S. 846-851.
- Zhao, J ; Zhang, J ; Clausen, B ; Shen, TD ; Gray, GT ; Wang, L . 2007.** Thermomechanics of Nanocrystalline Nickel under High Pressure-Temperature Conditions. *Nano Letters*. 2007, Bd. 7, 2, S. 426-432.
- Zhao, YH ; Lu, K ; Liu, T . 1999.** EXAFS study of structural characteristics of nanocrystalline selenium with different grain sizes. *Physical Review B*. 1999, Bd. 59, 17, S. 11117-11120.
- Zhu, B ; Asaro, RJ ; Krysl, P ; Bailey, R . 2005.** Transition of deformation mechanisms and its connection to grain size distribution in nanocrystalline metals. *Acta Materialia*. 2005, Bd. 53, S. 4825-4838.
- Zhu, T ; Li, J ; Samanta, A ; Leach, A ; Gall, K . 2008.** Temperature and Strain-Rate Dependence of Surface Dislocation Nucleation. *Physical Review Letters*. 2008, Bd. 100, S. 025502.
- Zielinski, EM ; Vinci, RP ; Bravman, JC . 1995.** The influence of strain energy on abnormal grain growth in copper thin films. *Applied Physics Letters*. 1995, Bd. 67, 8, S. 1078-1080.
- Zielinski, EM ; Vinci, RP ; Bravman, JC . 1994.** Effects of barrier layer and annealing on abnormal grain growth in copper thin films. *Journal of Applied Physics*. 1994, Bd. 76, 8, S. 4516-4523.