

Mechanische Eigenschaften kristallin-amorpher Schichtpakete

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Inga Knorr

geboren in

Göttingen

Göttingen, 2012

Betreuungsausschuss

Prof C. A. Volkert
Institut für Materialphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Prof K. Samwer
I. Physikalisches Institut - Tieftemperaturphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission

Referentin:

Prof C. A. Volkert
Institut für Materialphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent:

Prof K. Samwer
I. Physikalisches Institut - Tieftemperaturphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof M. Seibt
IV. Physikalisches Institut - Halbleiterphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Prof E. Bitzek
Department Werkstoffwissenschaften
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Prof H. C. Hofsäss
II. Physikalisches Institut - Kern- und Atomphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Prof H.-U. Krebs
Institut für Materialphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2012

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Stand der Forschung	5
2.1 Mechanische Eigenschaften	5
2.2 Verformung kristalliner Materialien	7
2.2.1 Versetzungsbewegung und -wechselwirkung	8
2.2.2 Größenabhängige Festigkeit kristalliner Materialien	9
2.2.3 Größenabhängige Festigkeit dünner Metallschichten	10
2.2.4 Stand der Forschung	11
2.3 Verformung amorpher Materialien	14
2.3.1 Verformung amorpher metallischer Gläser	14
2.3.2 Verformung oxidischer Gläser	16
2.3.3 Verformung amorpher Polymere	16
2.4 Stand der Forschung zu mechanischen Eigenschaften nanoskaliger Schichtpakete	17
2.5 Tabor-Relation	20
2.6 Verformungsmodelle für Komposite	21
2.6.1 Inverse Mischungsregel	22
2.6.2 Lineare Mischungsregel	23
3 Experimentelle Methoden	25
3.1 Verwendete Geräte	25
3.1.1 Nanoindenter	25
3.1.2 Rasterelektronenmikroskop	27

3.1.3	Ionenstrahlmikroskop	27
3.1.4	Transmissionselektronenmikroskop	28
3.1.5	Sekundärionen-Massenspektrometer	29
3.2	Probenherstellung	30
3.2.1	Titan/Zirconiumoxid-Schichtpakete	30
3.2.2	Kupfer/Palladium-Silicium-Schichtpakete	31
3.2.3	Kupfer/Polycarbonat-Schichtpakete	32
3.3	Nanoindentierung	33
3.3.1	Durchführung der Nanoindentierungs-Versuche	33
3.3.2	Auswertung der Messdaten	34
3.4	Mikrodruckversuche	36
3.4.1	Probenpräparation mit dem Ionenstrahl	36
3.4.2	Durchführung der Mikrodruckversuche	37
3.4.3	Auswertung der Messdaten	39
3.4.4	Mikrodruckversuche an Säulen mit verkippten Schichten	41
3.5	Elektronenmikroskopische Charakterisierung	42
4	Ergebnisse	45
4.1	Vorstellung der Materialsysteme	45
4.2	Titan/Zirconiumoxid-Schichtpakete	46
4.2.1	Charakterisierung der unverformten Proben	46
4.2.2	Nanoindentierung	54
4.2.3	Mikrodruckversuche	61
4.2.4	Vergleich von Nanoindentierungs- und Mikrodruckversuchen	71
4.2.5	Mikrodruckversuche an 45°-Säulen	77
4.2.6	Untersuchung der Grenzflächen	87
4.2.7	Schädigung durch den Ionenstrahl	89
4.3	Kupfer/Palladium-Silicium-Schichtpakete	92
4.3.1	Charakterisierung der unverformten Proben	92
4.3.2	Nanoindentierung	95
4.3.3	Mikrodruckversuche	106
4.3.4	Vergleich von Nanoindentierungs- und Mikrodruckversuchen	116
4.3.5	Mikrodruckversuche an 45°-Säulen	121
4.3.6	Untersuchung der Grenzflächen	126

4.4	Kupfer/Polycarbonat-Schichtpakete	127
4.4.1	Charakterisierung der unverformten Proben	127
4.4.2	Probleme mit Polymeren im FIB/REM	129
4.4.3	Nanoindentierung	131
4.4.4	Mikrodruckversuche	139
4.4.5	Untersuchung der Grenzflächen	145
4.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	148
5	Diskussion	151
5.1	Verformungsmechanismen und Duktilität	152
5.1.1	Duktilität der Komposite	152
5.1.2	Einfluss von Grenzflächen und Geometrie	158
5.1.3	Verformungsentfestigung und Versagensmechanismus	162
5.1.4	Zusammenfassung der Verformungsmechanismen	166
5.2	Mechanische Eigenschaften der Schichtpakete	167
5.2.1	Verhältnis zwischen Härte und Fließspannung	167
5.2.2	Elastizitätsmoduln der Schichtpakete	170
5.2.3	Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften der Kom- posite	170
5.3	Festigkeit der kristallinen Metallschichten	171
5.3.1	Kompositmodell für die Fließspannung in Mikrodruckversuchen	171
5.3.2	Festigkeit dünner Ti-Schichten	173
5.3.3	Festigkeit dünner Cu-Schichten	175
5.3.4	Modell für die Festigkeit dünner Metallschichten	178
5.3.5	Einordnung der Mikrodruckversuche an 45°-Säulen	183
5.3.6	Zusammenfassung der Festigkeit dünner Metallschichten . . .	189
6	Zusammenfassung und Ausblick	191
	Literaturverzeichnis	195
	Anhang	213
A.1	Messungen mittels der CSM-Methode	213
A.2	Mikrodruckversuche	215
A.2.1	Einfluss der Säulengeometrie	215
A.2.2	Einfluss der Dehngeschwindigkeit	217

A.3	Mechanische Eigenschaften FIB-bestrahlter Proben	218
A.4	Vergleich der Festigkeit dünner Schichten mit nanokristallinem Bulk-Material	220

Abbildungsverzeichnis

2.1	Gleitebenen und -richtungen im fcc- und hcp-Gitter	8
2.2	Größenabhängige Festigkeit dünner Cu-Schichten (Literatur)	12
2.3	Schematische Darstellung zur Herleitung der Mischungsregeln	22
3.1	Aufbau des Nanoindenters	26
3.2	Beispiel einer mit Hilfe des FIB präparierten Säule	40
3.3	Beispiel zur Auswertung der Fließkurven und E-Moduln	41
4.1	TEM-Querschnittsaufnahmen der unverformten Ti/ZrO ₂ -Proben	47
4.2	SIMS-Messung einer Ti100/ZrO ₂ 100-Probe	52
4.3	Verhältnisse der Ionenspezies aus SIMS-Messungen	53
4.4	Pileup-Korrekturfaktoren für Ti/ZrO ₂ -Proben	55
4.5	E-Moduln der Ti/ZrO ₂ -Proben aus Nanoindentierungs-Messungen	56
4.6	Härte der Ti/ZrO ₂ -Proben aus Nanoindentierungs-Messungen	57
4.7	REM-Aufsichtsaufnahmen von Eindrücken in Ti/ZrO ₂ -Proben	58
4.8	REM-Querschnittsaufnahmen von Eindrücken in Ti/ZrO ₂ -Proben	59
4.9	REM-Aufnahme eines Eindrucks in die Ti100/ZrO ₂ 100-Probe und plastische Dehnung der Einzelschichten	61
4.10	Fließkurven und Dehngeschwindigkeit für Ti100/ZrO ₂ 100-Säulen	63
4.11	REM-Aufnahmen verformter Ti100/ZrO ₂ 100-Säulen	63
4.12	Fließkurven und Dehngeschwindigkeit für Ti10/ZrO ₂ 100-Säulen	65
4.13	REM-Aufnahmen verformter Ti10/ZrO ₂ 100-Säulen	65
4.14	Zuordnung des Verformungstyps der Ti/ZrO ₂ -Säulen	66

4.15	REM- und TEM-Aufnahmen einer Ti100/ZrO ₂ 100-Säule	67
4.16	Plastische Dehnung der Einzelschichten einer Ti100/ZrO ₂ 100-Säule	67
4.17	REM-Aufnahme einer Ti10/ZrO ₂ 100-Säule und die plastische Dehnung der Doppelschichten	68
4.18	REM-Aufnahmen des verformten Kopfes verschiedener Ti/ZrO ₂ -Säulen	69
4.19	Verformungsentfestigungs-Faktoren für Ti/ZrO ₂ -Proben	70
4.20	E-Moduln aus beiden Testmethoden für Ti/ZrO ₂ -Proben	72
4.21	E-Modul und relative Abweichung vom Mischungswert für Ti/ZrO ₂ -Proben	74
4.22	Tabor-Faktoren für Ti/ZrO ₂ -Proben	75
4.23	Fließspannung und Härte/1,72 für Ti/ZrO ₂ -Proben	76
4.24	Fließkurven und Dehngeschwindigkeit für Ti/ZrO ₂ -45°-Säulen	78
4.25	REM-Aufnahme einer 45°-Säule der Probe Ti100/ZrO ₂ 100	79
4.26	REM- und TEM-Aufnahmen von Ti/ZrO ₂ -45°-Säulen	81
4.27	TEM-Dunkelfeldbilder einer Ti100/ZrO ₂ 100-45°-Säule	83
4.28	Schichtlängen aus TEM-Aufnahmen für eine Ti100/ZrO ₂ 100-45°-Säule	84
4.29	Modell zur Berechnung der Ausgangslänge der Einzelschichten	85
4.30	Plastische Dehnung der Einzelschichten für Ti/ZrO ₂ -45°-Säulen	86
4.31	TEM-Hellfeldbild einer 10 nm dicken Ti-Schicht der Probe Ti10/ZrO ₂ 10	87
4.32	TEM-Aufnahmen der Ti100/ZrO ₂ 100-Probe	88
4.33	Illustration der Fehlerquellen zur Bestimmung der Grenzflächenstruktur	89
4.34	TEM-Hellfeldbild einer FIB-geschädigten Probe	90
4.35	TEM-Querschnittsaufnahmen der unverformten Cu/PdSi-Proben	93
4.36	Pileup-Korrekturfaktoren für Cu/PdSi-Proben	95
4.37	E-Moduln der Cu/PdSi-Proben aus Nanoindentierungs-Messungen	96
4.38	Härte der Cu/PdSi-Proben aus Nanoindentierungs-Messungen	97
4.39	REM-Aufnahmen von Eindrücken in Cu/PdSi-Proben	98
4.40	TEM-Aufnahmen eines Eindrucks in die Cu ₂₀ /PdSi ₂₀ -Probe	100
4.41	TEM-Aufnahmen von Eindrücken in Cu/PdSi-Proben und plastische Dehnung der Einzelschichten	102

4.42	Kraft-Kurven und Serrations-Kurven zweier Cu/PdSi-Proben	104
4.43	REM-Aufnahmen von Eindrücken in die Cu50/PdSi50-Probe	105
4.44	Serrations-Maxima für Cu/PdSi-Proben	106
4.45	Fließkurven und Dehngeschwindigkeit für Cu/PdSi-Säulen	107
4.46	REM- und TEM-Aufnahmen von Cu/PdSi-Säulen des Verformungs- typs A	109
4.47	REM- und TEM-Aufnahmen von Cu40/PdSi10-Säulen des Verfor- mungstyps B	111
4.48	Plastische Dehnung der Doppelschichten einer Cu40/PdSi10-Säule . .	112
4.49	REM-Aufnahmen von Cu60/PdSi10-Säulen des Verformungstyps B .	113
4.50	REM-Aufnahmen von Cu120/PdSi10-Säulen nach Versagen	113
4.51	Zuordnung des Verformungstyps der Cu/PdSi-Säulen	115
4.52	Verformungsentfestigungs-Faktoren für Cu/PdSi-Proben	116
4.53	E-Moduln beider Testmethoden für Cu/PdSi-Proben	117
4.54	E-Modul beider Testmethoden für Cu/PdSi-Proben im Vergleich zu Mischungsregeln	119
4.55	Tabor-Faktoren für Cu/PdSi-Proben	119
4.56	Fließspannung und Härte/1,97 der Cu/PdSi-Proben	120
4.57	Fließkurven und Dehngeschwindigkeit für Cu90/PdSi90-45°-Säulen . .	121
4.58	REM- und TEM-Aufnahmen von Cu90/PdSi90-45°-Säulen	123
4.59	Plastische Dehnung der Einzelschichten für Cu90/PdSi90-45°-Säulen .	125
4.60	TEM-Hellfeldbild der Grenzflächen einer PdSi-Schicht	126
4.61	TEM-Querschnittsaufnahmen der unverformten Cu/PC-Proben . . .	128
4.62	REM-Aufnahmen verschiedener Polymer-Proben	130
4.63	E-Moduln der Cu/PC-Proben aus Nanoindentierungs-Messungen . . .	132
4.64	E-Moduln der Cu/PC-Proben in Abhängigkeit des Cu-Anteils	133
4.65	Härte der Cu/PC-Proben aus Nanoindentierungs-Messungen	134
4.66	Härte der Cu/PC-Proben in Abhängigkeit des Cu-Anteils und der Cu-Schichtdicke	134
4.67	Serrations-Kurven verschiedener Cu/PC-Proben	135

4.68	REM- und TEM-Aufnahmen von Eindrücken in Cu/PC-Proben . . .	137
4.69	Plastische Dehnung der Einzelschichten für die Cu50/PC100-Probe .	139
4.70	REM-Aufnahmen von Cu50/PC100-Säulen verschiedener Durchmesser	140
4.71	Plastische Dehnung der Einzelschichten einer Cu50/PC100-Säule . . .	142
4.72	Fließkurven für Cu50/PC100-Säulen verschiedener Durchmesser . . .	143
4.73	Fließspannung der Cu50/PC100-Säulen in Abhängigkeit des Säulen- durchmessers	145
4.74	Grenzflächen einer Cu-Schicht der Cu35/PC100-Probe	147
5.1	Verformungsmechanismen und Duktilität einer dünnen Metallschicht	153
5.2	Verformungsmodell für kristallin-amorphe Schichtpakete	159
5.3	Tabor-Faktoren für Schichtpakete und Komponenten	167
5.4	Schematische Fließkurve eines Komposits	172
5.5	Größenabhängige Festigkeit dünner Ti-Schichten	175
5.6	Größenabhängige Festigkeit dünner Cu-Schichten	176
5.7	Veranschaulichung der Geometrie für Cu- bzw. Ti-Körner	179
5.8	Idealisierte Verformungsmorphologien der 45°-Säulen	183
5.9	Spannungszustand bei Mikrodruckversuchen an 45°-Säulen	185
5.10	Berechnung des mittleren Schmid-Faktors für Cu/PdSi-45°-Säulen . .	186
5.11	Veranschaulichung der Geometrie für Cu- bzw. Ti-Körner bei 45°-Säulen	188
A.1	E-Moduln aus CSM- und zyklischen Mikrodruckversuchen	214
A.2	Fließkurven aus Mikrodruckversuchen mit und ohne CSM	214
A.3	Fließkurven für ZrO ₂ -Säulen verschiedener Aspektverhältnisse	216
A.4	REM-Aufnahmen von ZrO ₂ -Säulen verschiedener Aspektverhältnisse .	216
A.5	Fließkurven für verschiedene Dehngeschwindigkeiten	218
A.6	Härte und E-Modul für unbestrahlte und FIB-bestrahlte Proben . . .	219
A.7	Festigkeit dünner Cu-Schichten und nanokristallinen Bulk-Materials .	221

Tabellenverzeichnis

2.1	Gleitebenen und Gleitrichtungen im fcc- und hcp-Gitter	8
2.2	Übersicht der Studien zu kristallin-amorphen Schichtpaketen	19
3.1	Übersicht der Proben des Materialsystems Ti/ZrO ₂	31
3.2	Übersicht der Proben des Materialsystems Cu/PdSi	32
3.3	Übersicht der Proben des Materialsystems Cu/PC	33
3.4	Testparameter für Nanoindentierungs-Messungen	34
3.5	Verwendete Poissonzahlen für die untersuchten Proben	35
3.6	Aspektverhältnis und Taper für Ti/ZrO ₂ - und Cu/PdSi-Säulen	37
3.7	Testparameter für Mikrodruckversuche an Ti/ZrO ₂ - und Cu/PdSi-Säulen	38
3.8	Testparameter für Mikrodruckversuche an Cu ₅₀ /PC ₁₀₀ -Säulen	39
3.9	Testparameter für Mikrodruckversuche an 45°-Säulen	42
4.1	Fließspannung und E-Modul der Komponenten	45
4.2	Schichtdicken, relativer Ti-Anteil und Anzahl der Doppelschichten für Ti/ZrO ₂ -Proben	48
4.3	Anzahl und Winkel der auftretenden <i>interlayer</i> -Scherbänder für Ti/ZrO ₂ -Proben	60
4.4	Zuordnung aller Ti/ZrO ₂ -Proben zu den beiden Verformungstypen	64
4.5	Technische und wahre Fließspannung der Ti/ZrO ₂ -45°-Proben	79
4.6	Schichtdicken, relativer Cu-Anteil und Anzahl der Doppelschichten für Cu/PdSi-Proben	94

4.7	Anzahl und Winkel der auftretenden <i>interlayer</i> -Scherbänder für Cu/PdSi-Proben	101
4.8	Zuordnung der Cu/PdSi-Proben zu den beiden Verformungstypen . .	115
4.9	Fließspannung und wahre Fließspannung der Cu90/PdSi90-45°-Probe	121
4.10	Schichtdicken, relativer Cu-Anteil und Anzahl der Doppelschichten für Cu/PC-Proben	128
4.11	Beobachtungen zur <i>interlayer</i> -Scherbandbildung bei Cu/PC-Proben .	136
4.12	Fit-Parameter für Fits der Fließspannung von Cu/PC-Säulen	146
4.13	Zusammenfassung der Eigenschaften der unverformten Schichtsysteme	148
5.1	Beobachtungen zum Verformungsverhalten der amorphen Komponente in Schichtpaketen	156
5.2	Von-Mises-Vergleichsspannungen und kritische Schubspannungen 90 nm dünner Cu-Schichten	187
A.1	Parameter der ZrO ₂ -Säulen verschiedener Aspektverhältnisse	215

Kapitel 1

Einleitung

Mit Hilfe moderner Beschichtungstechnologien lassen sich unterschiedlichste nanoskalige Schichtpakete herstellen, deren elektrische, chemische, optische, magnetische und/oder thermische Eigenschaften sich durch Designparameter wie z.B. die verwendeten Materialien oder Schichtdicken gezielt funktionalisieren lassen. Die Anwendungsmöglichkeiten solcher funktionalisierter Komposite sind vielzählig und ständig kommen neue hinzu; Mikrosystemtechnik ("micro-electro-mechanical systems", MEMS), flexible Elektronik sowie Antireflex-, Wärmedämm- und Verschleißschutzbeschichtungen [Bou98] [Cho99] [Kim10] [Par00] [Ron08] [Ver12] [Voe01] sind nur einige davon. Für einige Anwendungen sind vor allem die mechanischen Eigenschaften wie das elastische Verhalten, die Festigkeit unter verschiedenen Belastungszuständen oder die Bruchzähigkeit von großer Bedeutung. Da ein umfassendes Verständnis wichtiger Einflussfaktoren wie Materialzusammensetzung, Grenzflächenbeschaffenheit und Geometrie bisher noch fehlt, sind sie Gegenstand aktueller Forschung [Liu10] [Liu12] [Mis07] [Sin10] [Tan10]. In der vorliegenden Arbeit wird eine weitreichende Charakterisierung verschiedener Kompositsysteme mit systematisch variierten Einzelschichtdicken mittels verschiedener Testmethoden durchgeführt, wie sie in der Literatur bisher fehlt. Dieser breitgefaste Analyseansatz eröffnet die Möglichkeit, die maßgeblichen Einflussfaktoren bezüglich der Verformung insbesondere kristallin-amorpher Schichtpakete zu identifizieren und allgemeingültige Aussagen über deren Verformungsverhalten zu treffen.

Kristallin-amorphe Komposite sind deswegen von großem Interesse, weil sich gezeigt hat, dass sie positive Eigenschaften ihrer Komponenten erhalten oder gar verstärken können, während sich unerwünschte Eigenschaften eliminieren lassen. Amorphe Einzelschichten beispielsweise zeigen eine hohe Festigkeit sowie eine herausragen-

de Abnutzungs- und Korrosionsbeständigkeit, neigen jedoch zu sprödem Versagen durch Scherbandbildung. Die Festigkeit kristalliner Metallschichten hingegen ist abhängig von deren Schichtdicke. Je dünner die Schicht, desto größer ihre Festigkeit („*smaller is stronger*“) [Kra10]. Dieser Anstieg der Festigkeit geht jedoch wiederum mit einer Versprödung einher, da die Versetzungsaktivität als Hauptursache hoher Duktilität von Metallen [Mey06] bei geringen Schichtdicken und Korngrößen stark eingeschränkt ist. Ein nanoskaliges Komposit aus diesen beiden Materialklassen vereint die Vorteile seiner Komponenten: Es kann sowohl eine hohe Festigkeit als auch eine große Duktilität aufweisen, und hierbei mitunter die Werte der Komponenten sogar noch übertreffen. So berichten Donohue et al über plastische Verformung bis zu 90% von kaltgewalzten Cu/PdSi-Proben ohne Zerstörung der Schichtstruktur [Don07a] [Don07b], und Liu et al sprechen sogar von Superplastizität und ultrahoher Festigkeit der von ihnen mittels Mikrodruckversuchen getesteten Cu/CuZr-Schichtpakete [Liu12]. Selbst unter Zugbelastung beobachteten Wang et al eine viel größere Duktilität der Cu/CuZr-Schichtpakete als für die Komponenten [Wan07b].

Diese verbesserten mechanischen Eigenschaften werden im Allgemeinen darauf zurückgeführt, dass die Bildung von Scherbändern in dünnen, geometrisch und mechanisch beschränkten, amorphen Schichten unterdrückt wird [Don07a] [Don07b] [Wan07b] [Arm11]. Amorphe metallische Gläser zum Beispiel zeigen einen Übergang im Verformungsmechanismus von Scherbandbildung zu homogener Verformung, wenn man ihre charakteristische Größe verringert. Dieser Übergangsbereich liegt typischerweise zwischen einigen 10 und wenigen 100 nm. Allerdings wird nicht für alle kristallin-amorphen Schichtpakete eine große Duktilität beobachtet. Chou et al berichten über frühes Versagen durch Scherbandbildung von Ta/ZrCuTi-Säulen [Cho11], ähnliche Beobachtungen machten Singh et al an Al/SiC-Säulen [Sin10]. Es wird vermutet, dass nur die gegenseitige elastische und plastische Beschränkung beider Materialien durch eine feste Grenzfläche den Aufbau lokaler Spannungskonzentrationen verhindern und damit eine hohe Duktilität verursachen kann [Wan07b] [Arm11].

In dieser Arbeit soll nunmehr systematisch untersucht werden, welche Faktoren die elastischen Eigenschaften, die Festigkeit, die Duktilität sowie die auftretenden Verformungsmechanismen von kristallin-amorphen Schichtsystemen bestimmen. Hierzu wurden drei verschiedene Materialsysteme untersucht: Titan/Zirkoniumoxid (kristallines Metall/amorphes oxidisches Glas), Kupfer/Palladium-Silicium (kristallines Metall/amorphes metallisches Glas) und Kupfer/Polycarbonat (kristallines Metall/amorphes Polymer). Diese Materialauswahl deckt ein breites Spektrum an

verschiedenen Materialklassen ab und erlaubt es damit, den Einfluss der Komponenten auf die Eigenschaften der Komposite vergleichend zu analysieren. Dabei wurden die Schichtdicken der Komponenten im Bereich von 10 nm- 120 nm variiert. Es wird gezeigt werden, dass Eigenschaften der kristallin-amorphen Grenzflächen wie etwa Festigkeit, Rauigkeit und die Durchmischung der Komponenten eine wichtige Rolle für die Wechselwirkung der Plastizitätsmechanismen der beteiligten Schichten spielen. Für diese Wechselwirkungen wird ein qualitatives Modell entwickelt werden.

Die mechanische Charakterisierung der Proben erfolgte im Wesentlichen mit Hilfe von Nanoindentierung und Mikrodruckversuchen. Die Nanoindentierung ist ein Standard-Testverfahren, das häufig für die Messung von Elastizitätsmodul und Härte dünner Schichten und Schichtpakete angewandt wird. Es bietet mehrere Vorteile: Im Allgemeinen ist keine spezielle Probenpräparation erforderlich, die Testroutinen sind weitgehend automatisiert und mit geringem Aufwand durchführbar. Allerdings setzt die gängige Methode [Oli92] zur Auswertung der aufgenommenen Daten homogene, isotrope Proben voraus, was speziell für dünne Schichtpakete nicht gegeben ist. Die Anwendbarkeit der Nanoindentierung auf solche Schichtpakete soll in dieser Arbeit durch den Vergleich mit Ergebnissen aus Mikrodruckversuchen eingehend untersucht werden.

Mikrodruckversuche haben sich aufbauend auf der Arbeit von Uchic et al [Uch04] in den letzten Jahren zu einem weiteren Standard-Messverfahren für kleinskalige Proben entwickelt. Im Gegensatz zur Nanoindentierung ist die Probenpräparation hier wesentlich aufwändiger. Sie geschieht in den meisten Fällen mit Hilfe eines Ionenstrahl-Mikroskops, welches die Herstellung zylindrischer Proben mit Durchmessern von wenigen 100 Nanometern bis zu einigen Mikrometern ermöglicht. Der große Vorteil dieser Methode ist die uniaxiale Belastung der Proben, die eine direkte Messung des Elastizitätsmoduls in Belastungsrichtung und der Fließspannung ermöglicht. Im Bereich Mikrodruckversuche wird diese Arbeit zwei Neuerungen präsentieren. Zum einen wird ein Modell entwickelt, wie aus den Messungen an Kompositen die Eigenschaften der Komponenten abgeleitet werden können. Dadurch wird es möglich, die Festigkeit von Metallschichten mit Schichtdicken auf der Nanometerskala zu messen, wo andere Testmethoden für dünne Schichten an ihre Grenzen stoßen. Zum anderen werden Mikrodruckversuche nicht nur senkrecht zur Schichtebene, sondern auch unter 45° zur Ebenennormalen durchgeführt. Dies ermöglicht Aussagen über die Anisotropie der getesteten Schichtpakete, sowie die Festigkeit der Grenzflächen.

Die Kombination der oben genannten Testmethoden (Nanoindentierung und Mikro-

druckversuche) in Verbindung mit einer ausführlichen elektronenmikroskopischen Analyse ermöglicht die Untersuchung der Verformung von Kompositen unter verschiedenen Spannungszuständen. Weiterhin kann ein qualitativer und quantitativer Vergleich der mit unterschiedlichen Methoden gemessenen mechanischen Eigenschaften helfen, Festigkeits-, Duktilitäts- und Versagensmechanismen der Komposite zu identifizieren.

Die vorliegende Arbeit ist in 6 Kapitel gegliedert. In den folgenden zwei Kapiteln sollen zunächst die physikalischen Grundlagen (Kapitel 2) und die experimentellen Methoden (Kapitel 3) beschrieben werden. In Kapitel 4 werden - gegliedert nach den Materialsystemen - die experimentellen Ergebnisse aus Nanoindentierung, Mikrodruckversuchen, und elektronenmikroskopischen Untersuchungen vorgestellt. Schließlich wird in Kapitel 5 eine umfassende Diskussion der experimentellen Ergebnisse vorgenommen, die insbesondere die Erklärung der beobachteten Verformungsmechanismen, den Einfluss der Grenzflächen und der Geometrie sowie die gemessenen Festigkeiten behandelt. Die Arbeit schließt in Kapitel 6 mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick.

Kapitel 2

Grundlagen und Stand der Forschung

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen dargestellt, die für das Verständnis der experimentellen Ergebnisse sowie deren Diskussion notwendig sind. Dies umfasst die Einführung wichtiger Begriffe zu mechanischen Eigenschaften von Festkörpern sowie deren Messung an mikroskopischen Proben, Verformungsmechanismen von amorphen und kristallinen Materialien sowie Verformungsmodelle für Komposite. Weiterhin wird der Stand der Forschung zu Festigkeit und Verformungsverhalten dünner Schichten und Schichtpakete vorgestellt.

2.1 Mechanische Eigenschaften

Festkörper reagieren im Allgemeinen auf eine angelegte Spannung zunächst mit reversibler, elastischer Verformung und ab einer bestimmten Spannung, der Fließspannung, mit irreversibler, plastischer Verformung. Elastische Verformung bewirkt eine Auslenkung der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage im Kristallgitter. Da das Bindungspotential bei kleinen Auslenkungen quadratisch genähert werden kann, kann die Beziehung zwischen angelegter Spannung und resultierender Dehnung durch das Hookesche Gesetz beschrieben werden:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{C}} \underline{\underline{\varepsilon}}. \quad (2.1)$$

Dabei sind $\underline{\underline{\sigma}}$ und $\underline{\underline{\varepsilon}}$ die Spannungs- und Dehnungstensoren zweiter Stufe, und $\underline{\underline{C}}$ ist ein Tensor vierter Stufe. Für einen uniaxialen Spannungszustand in einem isotropen Material reduziert sich diese Darstellung auf den linearen Zusammenhang $\sigma = E\varepsilon$ mit dem Elastizitätsmodul E .

Die Spannung σ kann dann aus der wirkenden Kraft F und der Querschnittsfläche A senkrecht zur Belastungsrichtung wie folgt bestimmt werden.:

$$\sigma_w = \frac{F}{A}. \quad (2.2)$$

Bei plastischer Verformung ist die Querschnittsfläche allerdings nicht mehr konstant, sondern wird unter Druckbelastung größer und unter Zugbelastung kleiner. In vielen Fällen kann man daher die Querschnittsfläche A nur vor Beginn, jedoch nicht während des Experiments ermitteln. Daher wird für viele ex-situ-Experimente anstelle der wahren Spannung σ_w aus Gleichung 2.2 die technische Spannung

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (2.3)$$

verwendet, die unter Verwendung der vor dem Experiment gemessenen Querschnittsfläche A_0 berechnet wird.

Analog unterscheidet man auch bei der Dehnung zwischen wahrer Dehnung

$$\varepsilon_w = \log \frac{L}{L_0} \quad (2.4)$$

und technischer Dehnung:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}, \quad (2.5)$$

wobei L_0 die Ausgangslänge, L die aktuelle Länge und $\Delta L = L - L_0$ die Längendifferenz bezeichnet. Bei kleinen Spannungen und Dehnungen sind die technischen Größen gute Näherungen der wahren Spannung bzw. Dehnung.

Der Übergang von elastischem zu plastischem Verhalten ist im Allgemeinen kontinuierlich. Die Fließspannung wird daher definiert als die Spannung, bei der das Material messbare Plastizität zeigt. Bei makroskopischen Druck- oder Zugtests wird als Fließspannung meist die Spannung bei 0,2% plastischer Dehnung verwendet. Da bei mikroskopischen Testverfahren bei solch geringen Dehnungen noch Randeffekte auftreten können, wird in vielen Arbeiten in der Literatur die Fließspannung bei 5% plastischer Dehnung verwendet. Dies soll auch als Festigkeitskriterium dieser Arbeit gelten.

Im Falle komplexer Spannungszustände ist die Einführung einer Größe notwendig, die mit der Fließspannung bei uniaxialer Belastung verglichen werden kann. Eine solche Vergleichsgröße ist nach der Gestaltänderungshypothese die Von-Mises-Vergleichsspannung σ_v . Diese lautet

$$\sigma_v = \sqrt{\frac{1}{2} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2] + 3(\tau_{12}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{13}^2)}. \quad (2.6)$$

mit den Spannungen σ_1 , σ_2 und σ_3 sowie den Schubspannungen τ_{12} , τ_{23} und τ_{13} . Diese Vergleichsspannung berücksichtigt nur die Anteile des Spannungstensors, die zu einer Änderung der Gestalt beitragen. Dieses Kriterium beschreibt besonders das duktile Verformungsverhalten von Metallen, und wird daher in dieser Arbeit zur Bestimmung einer Vergleichsspannung für die dünnen Metallschichten angewendet.

2.2 Verformung kristalliner Materialien

Plastische Verformung kristalliner Materialien erfolgt durch Versetzungsbewegung auf sogenannten Gleitsystemen. Abgleitung zweier benachbarter Ebenen im Kristall findet durch die Bewegung einer Versetzung mit dem Burgersvektor b auf einer Gleitebene durch den Kristall statt. Der Burgersvektor ist dabei ein elementarer Translationsvektor des Kristalls. Er zeigt in Richtung der stärksten Verzerrung des Kristallgitters, und sein Betrag skaliert mit der Größe der Verzerrung. Zur Erzeugung einer Versetzung ist die elastische Verzerrungsenergie $E \propto Gb^2$ notwendig, wobei G der Schubmodul ist. Daher treten bevorzugt Versetzungen auf, in der der Burgersvektor den kürzesten Translationsvektoren des Kristallgitters entspricht. Zur Bewegung einer Versetzung auf einer Gleitebene muss eine Potentialbarriere des periodischen interatomaren Potentials überwunden werden. Die dazu benötigte Schubspannung, die sogenannte Peierls-Spannung, ist für die Ebenen mit dem geringsten Abstand am kleinsten. Die auf ein Gleitsystem wirkende Schubspannung τ kann dabei nach dem Schmid'schen Schubspannungsgesetz

$$\tau = \sigma \cos \kappa \cos \lambda \quad (2.7)$$

aus der angelegten Spannung und den Winkeln zwischen Gleitebenennormalen und Belastungsrichtung κ bzw. zwischen Gleit- und Belastungsrichtung λ bestimmt werden. Die Proportionalitätskonstante $m_s = \cos \kappa \cos \lambda$ wird als Schmid-Faktor bezeichnet.

Die in dieser Arbeit verwendeten kristallinen Metalle sind Kupfer und Titan. Kupfer liegt in einer kubisch flächenzentrierten („face-cubic centered“, fcc) Struktur vor, bei der die Burgersvektoren in $[110]$ -Richtung zeigen, und die Gleitebenen sind die $\{111\}$ -Ebenen. Titan liegt in hexagonaler Kristallstruktur („hexagonal close-packed“, hcp) mit einem Achsenverhältnis von $c/a=1,58$ vor. Für Titan gibt es drei ähnlich dicht gepackte Ebenentypen, die Basisebene $\{0001\}$, die drei Prismenebenen $\{10\bar{1}0\}$, und die sechs Pyramidenebenen $\{10\bar{1}1\}$, auf denen Gleitung in den dichtest gepack-

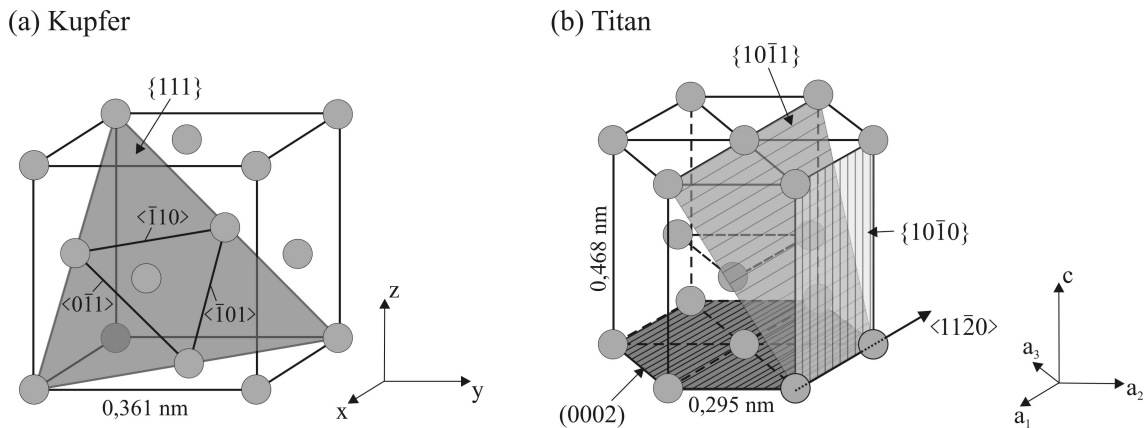


Abbildung 2.1: Gleitebenen und Gleitrichtungen in fcc-Kupfer (a) sowie in hexagonalem Titan (b).

Tabelle 2.1: Gleitebenen (GE) und Gleitrichtungen (GR) im fcc- und hcp-Gitter.

Material	Bezeichnung	GE	# der GE	GR	# der GR
Kupfer, fcc		$\{111\}$	4	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	3
Titan, hcp	Basisebenen	$\{0001\}$	1	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
	Prismenebenen	$\{10\bar{1}0\}$	3	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	1
	Pyramidenebenen	$\{10\bar{1}1\}$	6	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	1
	Prism/Pyramid.	$\{11\bar{2}2\}$	6	$\langle \bar{2}113 \rangle$	2

ten $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ -Richtungen stattfindet. Gleitebenen und -richtungen im fcc-Kupfer und hcp-Titan sind in Abbildung 2.1 dargestellt, und in Tabelle 2.1 aufgelistet.

2.2.1 Versetzungsbewegung und -wechselwirkung

In Proben mit hohen Versetzungsdichten kommt es zur Wechselwirkung von Versetzungen über ihr elastisches Spannungsfeld. Um zwei Versetzungen auf parallelen Gleitsystemen aneinander vorbei zu bewegen, muss eine Passierspannung überwunden werden, die proportional zur Dichte der parallelen Versetzungen ρ_p ist. Bei der Wechselwirkung von Versetzungen auf verschiedenen, nicht-parallelen (sekundären) Gleitsystemen hingegen muss ein Schneidprozess stattfinden, für den die Schneidspannung wiederum proportional zur Dichte der Sekundärversetzungen ρ_s ist. Addiert man beide Beiträge unter der Annahme, dass vor Beginn der plastischen Verformung die Versetzungsdichte auf allen Gleitsystemen etwa gleich groß und proportional zur gesamten Versetzungsdichte ρ ist, so ergibt sich die kritische

Schubspannung nach Taylor [Got07]:

$$\tau = \alpha G b \sqrt{\rho}, \quad (2.8)$$

wobei b der Burgersvektor, G der Schubmodul und α eine dimensionslose Konstante der Größenordnung 0,5 ist. Die kritische Schubspannung eines Kristalls hängt demnach entscheidend von seiner Versetzungsdichte ab, die meist durch Wechselwirkung von Versetzungen untereinander bzw. mit Hindernissen wie etwa Grenzflächen bei plastischer Verformung zunimmt. Aus diesem Grund zeigen viele kristalline Materialien Verformungsverfestigung.

2.2.2 Größenabhängige Festigkeit kristalliner Materialien

Hall [Hal51] und Petch [Pet54] fanden unabhängig voneinander eine empirische Beziehung zwischen der durchschnittlichen Korngröße D und der Festigkeit σ_f eines polykristallinen Materials:

$$\sigma_f = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{D}}. \quad (2.9)$$

Dabei ist σ_0 die Fließspannung des Einkristalls und k ein Fitparameter, die sogenannte Hall-Petch-Konstante. Dieses empirische Modell lässt sich physikalisch über die Wechselwirkung von Versetzungen und Versetzungsquellen in benachbarten Körnern begründen. Wird ein Gleitsystem eines Kornes unter einer anliegenden Schubspannung τ angeregt, so werden Versetzungen nukleiert, die sich in Richtung der Korngrenze bewegen. Dort werden sie an der weiteren Bewegung gehindert und stauen sich auf. Die Zahl dieser Versetzungen und damit die Aufstaulänge ist jedoch begrenzt durch die halbe Korngröße $D/2$, da die Versetzungen eine entgegen gerichtete Rückspannung auf nachfolgende Versetzungen ausüben, und sich an der entgegengesetzten Seite des Kornes ebenfalls ein Aufstau bildet. Die maximale Zahl N der Versetzungen in einem Aufstau, die auf einer Länge $D/2$ untergebracht werden können, ist proportional zur Korngröße sowie zur anliegenden Schubspannung τ :

$$N \propto D \tau. \quad (2.10)$$

Die an der Spitze eines Versetzungsaufstaus auf die Korngrenze wirkende Schubspannung ist weiterhin gegeben durch

$$\tau_{max} = N \tau. \quad (2.11)$$

Diese Schubspannung eines solchen Versetzungsaufstaus wirkt auch auf eine potentielle Versetzungsquelle im Nachbarkorn. Das Nachbarkorn erfährt daher eine

zusätzliche Schubspannung, die zu plastischer Verformung führen kann, wenn die kritische Schubspannung erreicht wird. Dabei gilt für die kritische Schubspannung $\tau_{krit} \propto D \tau^2$ und es folgt

$$\tau \propto \frac{1}{\sqrt{D}} \quad (2.12)$$

oder mit $\tau = m\sigma$

$$\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{D}}. \quad (2.13)$$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass mindestens die kritische Schubspannung eines Einkristalls für die Verformung notwendig ist, ergibt sich die Hall-Petch-Beziehung (Gleichung 2.9).

Diese Beziehung wurde für viele kristalline Materialien bis zu geringen Korngrößen von etwa 10 nm - 20 nm experimentell bestätigt. Die Festigkeit dünner Schichten hingegen kann nur in einem begrenzten Schichtdickenbereich > 100 nm durch die Hall-Petch-Beziehung beschrieben werden [Kra10].

2.2.3 Größenabhängige Festigkeit dünner Metallschichten

Mit abnehmender Schichtdicke gewinnen neben dem Versetzungsaufstau an Korngrenzen andere Verfestigungsmechanismen an Bedeutung. Dies lässt sich hauptsächlich durch die Unterschiede der Mikrostruktur sowie der Randbedingungen zwischen dünnen Schichten und polykristallinen Bulk-Materialien erklären: Dünne Schichten wachsen aufgrund der Herstellungsbedingungen meist texturiert kolumnar auf, so dass sich die Mikrostruktur wie etwa Orientierungsrelationen benachbarter Körner stark von derjenigen eines polykristallinen Materials unterscheiden kann. Neben der durchschnittlichen Korngröße D bestimmt daher auch die Schichtdicke t wesentlich die Festigkeit dünner Schichten. Außerdem gewinnen die Grenz- und Oberflächen dünner Schichten mit abnehmender Schichtdicke im Vergleich zu Korngrenzen an Bedeutung. Bei geringer Schichtdicke beeinflussen die Eigenschaften umgebender Materialien wie die des Substrats oder eventuell passivierter Oberflächen wesentlich die Verfestigungsmechanismen.

Die verschiedenen Verfestigungsmechanismen liefern im Allgemeinen unterschiedliche Abhängigkeiten von charakteristischen Parametern der dünnen Schichten, so dass die Festigkeit dünner kristalliner Schichten durch ein Potenzgesetz der folgenden Form beschrieben werden kann [Yu04]:

$$\sigma = \sigma_0 + k_1 D^{-n} + k_2 t^{-m}. \quad (2.14)$$

Dabei beschreibt der erste Term den Beitrag des Bulk-Materials, der zweite Term bezieht sich auf die Verfestigung durch variierende Korngröße D mit einem Exponenten n , der meist nahe an dem der Hall-Petch-Beziehung von $n \approx 0,5$ liegt, und der dritte Term beschreibt den Einfluss der Schichtdicke t . Der Einfluss der verschiedenen Beiträge wird im Folgenden anhand von Arbeiten aus der Literatur dargestellt.

2.2.4 Stand der Forschung

Im Allgemeinen spielt die Mikrostruktur dünner Schichten, insbesondere das Verhältnis zwischen Schichtdicke und Korngröße eine wichtige Rolle für die auftretenden Verformungsmechanismen. In dünnen Metallschichten mit relativ großer Korngröße in Schichtebene wird der Mechanismus des Versetzungs-“channeling“ aktiviert. Dabei gleiten gekrümmte Versetzungsringe zwischen den Grenzflächen in der Schichtebene und hinterlassen Versetzungssegmente entweder an passivierten Oberflächen oder an der Grenzfläche zum Substrat. Die notwendige Fließspannung für diesen Mechanismus wird hauptsächlich durch den Krümmungsradius der Versetzungsringe, und damit im Wesentlichen durch die Schichtdicke, bestimmt. Bei starker Verformung werden nachfolgende Versetzungsringe durch das Netzwerk von Versetzungssegmenten an Grenzflächen behindert, was zu starker Verformungsverfestigung führt. Bei diesem Versetzungsmechanismus wird nach dem Nix-Freund-Modell [Nix98] eine Größenabhängigkeit der Festigkeit mit einem Exponenten von $m \approx 1$ erwartet.

Ein kontinuumsmechanischer Ansatz, die sogenannte „strain gradient plasticity“ [Fle97], führt zu ähnlichen Ergebnissen. Nach dieser Theorie liegen innerhalb einer dünnen Schicht durch die Behinderung der Versetzungsbewegung an der Grenzfläche zum Substrat Dehnungsgradienten vor. Dieses Argument wird durch diskrete Versetzungsdynamik-Simulationen einkristalliner dünner Schichten [Nic03] unterstützt. Der Exponent m steigt in diesen Studien von 0,5 bei einer Schichtdicke von 750 nm bis 1 bei Schichtdicken von < 500 nm.

Experimentell sind die verschiedenen Einflussfaktoren schwer unterscheidbar und daher kontrovers diskutiert. Die Herstellungsprozesse dünner Schichten erlauben es oft nicht, die Variation der Schichtdicke von derjenigen der Korngröße vollständig zu entkoppeln. Daten verschiedener Studien sind in Abbildung 2.2 aufgetragen. Keller et al [Kel98] konnten die Spannungen in dünnen Cu-Schichten bei Raumtemperatur nach thermischer Zyklierung aus Substratkrümmungs-Messungen bestimmen. Sie interpretierten ihre Ergebnisse als Superposition aus dem Einfluss der Schichtdicke

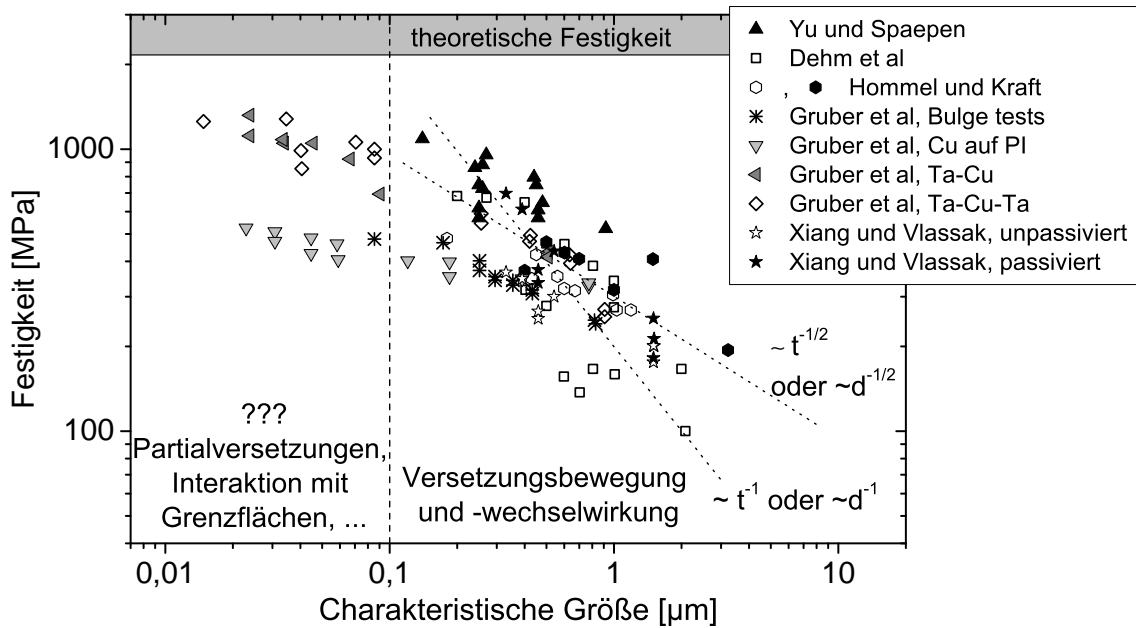


Abbildung 2.2: Festigkeit dünner Cu-Schichten in Abhängigkeit der charakteristischen Größe: Zugversuche an Cu-Schichten auf PI-Substraten (Yu und Spaepen [Yu04], Hommel und Kraft [Hom01] sowie Gruber et al [Gru08] mit und ohne zusätzliche Ta-Schichten), thermische Zyklierung dünner Cu-Schichten auf Substraten (Dehm et al [Deh03]) und Bulge Tests an freistehenden Cu-Schichten (Gruber et al [Gru08], Xiang und Vlassak [Xia06] ohne und mit Passivierung durch eine 100 nm dicke $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TaN}$ -Doppelschicht). Der Bereich für die theoretische Festigkeit aus DFT-Rechnungen [Oga02] ist ebenfalls markiert. Als charakteristische Größe der Cu-Proben wurde die Korngröße für [Xia06] und [Hom01] (nicht ausgefüllte Symbole), und die Schichtdicke für [Yu04], [Deh03], [Gru08] und [Hom01] (ausgefüllte Symbole) verwendet. Die beiden gepunkteten Linien mit unterschiedlichen Steigungen beschreiben den Bereich der erwarteten Trends für den Einfluss der charakteristischen Größe.

mit einem Exponenten von $m = 1$, und dem Einfluss der Korngröße mit einem Exponenten von $n = 0,5$. Hommel et al [Hom01] führten Röntgendiffraktometrie-Messungen während Zugversuchen an dünnen Cu-Schichten auf einem nachgiebigen Polyimid-Substrat durch, konnten jedoch durch den geringen Korngrößenbereich den Einfluss von Schichtdicke und Korngröße nicht entkoppeln. Yu und Spaepen [Yu04] untersuchten dünne Cu-Schichten mittels Mikrozugversuchen auf Polyimid-Substraten und optischer Dehnungsmessung. Diese Cu-Schichten zeigten eine geringe Variation der Mikrostruktur bei unterschiedlichen Schichtdicken, und die Autoren schätzten den Einfluss der Schichtdicke mit einem Exponenten von $m = 0,58$ ab.

Eine Trennung der Einflüsse von Korngröße und Schichtdicke gelang Dehm et al [Deh03] durch thermische Zyklierung dünner Cu- und Al-Schichten. Die Autoren verglichen epitaktisch auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Einkristallen gewachsene Schichten mit polykristallinen Schichten auf oxidierten Si-Substraten mit Schichtdicken im Be-

reich von 200 nm - 2000 nm. Während die Festigkeit epitaktischer Schichten mit großen Korngrößen in der Schichtebene gut durch das Nix-Freund-Modell erklärt werden kann, zeigten polykristalline Cu- und Al-Schichten weitaus größere Festigkeiten. Die Autoren erklärten die verschiedenen Festigkeiten beider Schichttypen durch unterschiedliche Versetzungsmechanismen: In epitaktischen Schichten wurde Versetzungsnukleation an der Grenzfläche der Schicht zum Al_2O_3 -Substrat beobachtet, und die Versetzungen zeigten Auswölbung zu Versetzungsringen sowie Gleitung entlang der Schichtebene. In polykristallinen Schichten hingegen wurden Versetzungen von Korngrenzen emittiert und absorbiert, während die Grenzfläche zum amorphen Si-Substrat Versetzungen absorbierte.

Die Untersuchungen von Gruber et al [Gru07] [Gru08] zeigten den Einfluss verschiedener Substratmaterialien auf die Festigkeit dünner Cu-Schichten. Gruber et al testeten die Schichten in freistehender Geometrie („Bulge-Tests“), durch Zugversuche auf nachgiebigen Polyimid-Substraten sowie auf Polyimid mit zusätzlichen Ta-Zwischenschichten unter Verwendung einer Synchrotron-basierten Dehnungsmessung. Dabei zeigten die Cu-Schichten für verschiedene angrenzende Materialien unterschiedliche Festigkeiten: Während die freistehenden und die auf Polyimid aufgetragenen Cu-Schichten Festigkeiten bis zu 500 MPa erreichten, zeigten die durch Ta begrenzten Cu-Schichten Festigkeiten von mehr als 1 GPa. Zusätzlich zeigten alle Schichten bei Variation der Schichtdicken im Bereich < 100 nm eine Stagnation der Festigkeit. Die Autoren erklärten ihre Beobachtungen durch einen Übergang im Verformungsmechanismus von vollen zu Partialversetzungen, sowie durch die Aktivierung einer Frank-Read-Quelle, die abhängig von der Korngröße und den Randbedingungen an den Grenzflächen des Korns ist.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass in der Literatur im Allgemeinen über einen Anstieg der Festigkeit dünner kristalliner Metallschichten mit sinkender Korngröße und/oder Schichtdicke bis zu einer charakteristischen Größe von etwa 100 nm berichtet wird. Allerdings werden die genaue Abhängigkeit der Festigkeit von der Mikrostruktur der Schichten, die zugrunde liegenden Verformungsmechanismen, der Einfluss von Grenz- oder Oberflächen sowie Ursachen für das Verhalten bei Schichtdicken < 100 nm kontrovers diskutiert. Die Untersuchungen dieser Arbeit sollen aufbauend auf den Beobachtungen von Gruber et al insbesondere den Einfluss der Grenzflächeneigenschaften sowohl auf die Festigkeit als auch auf die Verformungsmechanismen dünner kristalliner Schichten genauer beleuchten.

2.3 Verformung amorpher Materialien

Die regellose Struktur der Atome oder Moleküle amorpher Materialien macht es schwierig, eine Grundeinheit der plastischen Verformung, analog zu Versetzungen in kristallinen Materialien, nachzuweisen. Im Folgenden sollen insbesondere die Plastizitätsmechanismen für alle in dieser Arbeit verwendeten Materialklassen - amorphe metallische Gläser, oxidische Gläser sowie Polymere - erläutert werden. Da die in dieser Arbeit untersuchten Materialien in Form dünner Schichten vorliegen, wird weiterhin darauf eingegangen, welches Verhalten für kleine Längenskalen nach dem Stand der Forschung erwartet wird.

2.3.1 Verformung amorpher metallischer Gläser

Amorphe metallische Gläser besitzen metallische oder eine Mischform metallisch-kovalenter Bindungen der Atome. Verformung in diesen Materialien kann über zwei grundsätzlich verschiedene Mechanismen ablaufen: Bei der homogenen Verformung erfährt jedes Volumenelement im Material die gleiche Dehnung, während bei der inhomogenen Verformung die Plastizität in einigen Regionen, den sogenannten Scherbändern, stark lokalisiert ist.

Homogenes Fließen findet bei geringen Spannungen und hohen Temperaturen statt. In diesem Regime verhält sich das Material wie ein Newton'sches viskoses Fluid und besitzt stark dehngeschwindigkeitsabhängige Eigenschaften. Bei hohen Spannungen und niedrigen Temperaturen hingegen tritt inhomogene Verformung auf. In amorphen Materialien sind nach gängigen Modellen lokale dynamische Heterogenitäten Grundlage der Verformungsmechanismen. Basierend auf Ideen von Spaepen [Spa77] und Argon [Arg79] gelten Zonen lokaler Umordnung weniger Atome unter Erhöhung des freien Volumens der amorphen Struktur, sogenannte Schertransformationszonen („shear transformation zones“, STZ) als Träger der plastischen Verformung. Einige Gruppen berichten weiterhin über kettenartige Anregungen zwischen einzelnen STZs [Lad06] [Mir07] [Zin06]. Die Zahl der Atome in einer STZ variiert nach MD-Simulationen zwischen wenigen bis einigen Zehn Atomen [Fa98] [May06] [Zin06], was einem Durchmesser von etwa $\leq 1,5$ nm entspricht [Zin06]. STZs konnten bis heute experimentell lediglich an strukturverwandten Kolloiden nachgewiesen werden [Wee00], die jedoch eine weitaus größere charakteristische Längenskala im Mikrometer-Bereich besitzen.

Durch kollektive Bewegung vieler solcher STZs können sich Scherbänder ausbilden,

die Scherung des Materials von einigen Nanometern oder mehr verursachen. Die Dicke solcher Scherbänder beträgt nach experimentellen Untersuchungen und Simulationen etwa 10 nm - 20 nm [Jia09] [Li02] [Li07] [Zha06]. Die Ausbildung von Scherbändern wird dadurch begünstigt, dass die Umordnung der Atome innerhalb der STZs eine lokale Erhöhung des freien Volumens induziert, was zu Verformungsentfestigung führt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien wurden bei Raumtemperatur und vergleichsweise hohen Spannungen getestet, so dass inhomogenes Fließen erwartet wird. Allerdings beeinflussen weiterhin die Versuchsgeometrie sowie geometrische Beschränkungen des Materials - wie etwa durch Grenzflächen zu anderen Komponenten - die Ausbildung von Scherbändern. Im Folgenden soll insbesondere der Stand der Forschung zu plastischer Verformung dünner amorpher Schichten zusammengefasst werden.

Stand der Forschung zur Verformung kleinskaliger Proben

Die oben angegebenen Verformungsmechanismen in amorphen metallischen Gläsern (STZs, kettenartige Anregungen und Scherbänder) finden auf bestimmten Längenskalen statt. Unterschreitet die Größe einer Probe in mindestens einer Dimension eine dieser Längenskalen, kann es demnach zu Wechselwirkung der Verformungsmechanismen mit Grenz- und Oberflächen kommen.

Für STZs ist dabei in dem Größenbereich bis 10 nm Schichtdicke, wie er in dieser Arbeit untersucht werden soll, kein Einfluss bekannt [Bed09], da STZs mit einem Durchmesser von etwa 1,5 nm selbst mit einem umgebenden elastischen Eshelby-Spannungsfeld wesentlich kleiner sind. Für kettenartige Anregungen wurde von Bedford und Samwer eine kritische Größe von 30 nm beobachtet [Bed09] [Bed10], unterhalb derer bei dünnen Schichten ein Zusammenfallen der für STZs und kettenartige Anregungen charakteristischen α - und β -Peaks im Dämpfungsspektrum auftritt.

Weiterhin wurde eine Unterdrückung von Scherbandbildung bei einer charakteristischen Größe unterhalb von 100 nm - 400 nm in verschiedenen Studien an kleinskaligen Proben beobachtet [Che11] [DH09] [Kuz12] [Jan10] [Vol08]. Bei dieser kritischen Größe tritt ein Übergang von sprödem Verhalten durch Scherbandbildung zu quasi-homogenem Fließen auf. Die verschiedenen Interpretationsansätze beinhalten energetische Argumente [Guo07] [Vol08], Betrachtungen zur Wahrscheinlichkeit von Scherbandbildung aus Defektstellen in kleinen Volumina [Sha08] [Lee07] [Sch07] und das Argument der Ununterscheidbarkeit von Scherbändern in kleinen Proben,

da eine Skalierung der Scherbanddimension mit der Probengröße beobachtet wurde [Che11] [Kuz12] [Tön11]. Dieser Übergang im Verformungsverhalten beeinflusst in den meisten Fällen die Fließspannung nicht [DH09] [Kuz12] [Vol08].

Die Verformung dünner amorpher Schichten unter geometrischer Beschränkung durch Grenz- oder Oberflächen zeigt, dass unter bestimmten Randbedingungen die Scherbandbildung verhindert werden kann. Um in einem Probenvolumen Scherbänder zu bilden, muss an der Probenoberfläche eine Stufe geschaffen werden, was jedoch durch ein angrenzendes steifes Material behindert wird [Don07a] [Don07b]. Den Einfluss einer geometrischen Beschränkung auf das Verformungsverhalten zeigen weiterhin MD-Simulationen, die unter verschiedenen Randbedingungen durchgeführt wurden. Bei mindestens einer freien Oberfläche findet Scherbandbildung statt [Arm11] [Zin06], während sie bei periodischen Randbedingungen in drei Dimensionen unterdrückt werden kann [Wan07b] [Zin06]. Die geometrische und mechanische Beschränkung der Schichten ist demnach neben ihrer geringen Dicke wichtig, um Scherbandbildung zu vermeiden.

2.3.2 Verformung oxidischer Gläser

Die Mechanismen plastischer Verformung von metallischen Gläsern können im Allgemeinen auch auf oxidische Gläser übertragen werden [Arg79]. Der wesentliche Unterschied zwischen metallischen und oxidischen Gläsern ist die Natur der interatomaren Bindungen, die für oxidische Gläser ionische Bindungsanteile besitzt, was zu einer höheren Glasübergangstemperatur und erhöhter Sprödigkeit bei Raumtemperatur führt. Im Allgemeinen ist die Kohäsionsfestigkeit oxidischer Materialien geringer als ihre Scherfestigkeit, was sprödes Verhalten gegenüber Plastizität begünstigt. Die Bruchenergie typischer oxidischer Gläser liegt bei 1 J/m^2 , und ist damit 1-5 Größenordnungen geringer als diejenige metallischer Gläser [Lew05].

2.3.3 Verformung amorpher Polymere

Polymere bestehen aus großen molekularen Grundeinheiten, den Monomeren, die häufig in kettenartigen Strukturen vorliegen. In amorphen Polymeren liegen diese Ketten ungeordnet vor. Die Verformung von amorphen Polymeren findet durch vielfältige Prozesse statt. Diese beinhalten intramolekulare Bindungsrotation bei der Entfaltung von Molekülketten, Dehnung der kovalenten Hauptketten-Bindungen oder intermolekulare Bindungsumordnung [Bat85]. Die Kopplung thermodynamisch

reversibler und irreversibler Prozesse bei der Verformung führt zu viskoelastischem, also zeitabhängigem Verhalten. Aufgrund der komplexen Struktur sowie der Vielfalt von intra- und intermolekularen Verformungsmechanismen ist das Verformungsverhalten von Polymeren im Vergleich zu anderen amorphen Materialien sehr viel komplexer. So hängt die Fließkurve eines Polymers im Allgemeinen von der Dehngeschwindigkeit, der Temperatur, sowie dem Spannungszustand in der Probe ab [Bri98] [Ge10] [Ode05]. In vielen Fällen wird Verformungsentfestigung beobachtet, und bei im Vergleich zur Glasübergangstemperatur niedrigen Temperaturen bilden sich Scherbänder im Material aus.

Der Elastizitätsmodul, die Festigkeit und die Viskosität eines Polymers nehmen im Allgemeinen mit steigender Molekülmasse zu, da bei großen Monomeren gegenseitige Verhakungen und Verschlaufungen („entanglements“) zunehmen [Bat85]. Diese Wechselwirkungen der Monomere nehmen jedoch ab, wenn eine Polymerprobe geometrische Einschränkungen erfährt, beispielsweise in Form einer dünnen Schicht. Für dünne Schichten erwartet man aufgrund des geringeren Vernetzungsgrades sowohl eine verringerte Festigkeit [Row08] als auch eine verringerte Glasübergangstemperatur [For01]. Dieses Verhalten tritt jedoch erst ab Schichtdicken von wenigen Nanometern auf, wobei die kritische Schichtdicke mit der durchschnittlichen Kettenlänge skaliert. Sie liegt bei amorphem Polystyrol mit einer durchschnittlichen Molekülmasse von 44 kg/mol bei etwa 40 nm [Row08]. Da in dieser Arbeit dickere Polymer-schichten mit um mindestens eine Größenordnung geringerer Molekülmasse [Fuc10] untersucht werden, kann von größenunabhängigen mechanischen Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten amorphen Polymerschichten ausgegangen werden.

2.4 Stand der Forschung zu mechanischen Eigenschaften nanoskaliger Schichtpakete

Im Folgenden soll ein Überblick über die zentralen Beobachtungen aus mechanischen Tests an laminaren Kompositstrukturen dargestellt werden. Die Zahl der Arbeiten zur Untersuchung solcher Komposite mit Schichtdicken auf der Nanometer-Skala ist begrenzt, eine Auswahl ist zusammen mit den zentralen Beobachtungen in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Unter bestimmten Bedingungen ist es in dieser Schichtgeometrie möglich, Scherbandbildung in der amorphen Komponente zu unterdrücken und homogene Ko-deformation beider Komponenten zu erreichen [Don07a] [Don07b] [Liu10] [Kim11]

[Wan07c]. Donohue et al [Don07b] verformten durch Kaltwalzen Cu₉₀/Pd₇₇Si₂₃10- und Cu₁₀₀/Pd₇₇Si₂₃-Schichtpakete, die in demselben Depositionssystem wie die in dieser Arbeit untersuchten Cu/Pd₇₇Si₂₃-Schichtpakete hergestellt wurden (Harvard, Arbeitsgruppe von Prof. Frans Spaepen). Die Autoren berichten über Kodiformation beider Komponenten bis zu plastischen Dehnungen von etwa 75% ohne Anzeichen von Delamination an den Grenzflächen oder der Ausbildung von Scherbändern in den amorphen PdSi-Schichten. Die Untersuchungen von Wang et al [Wan07b] an Cu/Cu₇₅Zr₂₅-Schichtpaketen zeigten ähnliche Ergebnisse. Schichtpakete mit 35 nm dicken Cu-Schichten und 5 nm dicken CuZr-Schichten erreichten im Zugversuch plastische Dehnungen von 14%, was die Werte der spröde versagenden dünnen Einzelschichten der Komponenten weit übertraf. Diese experimentellen Ergebnisse wurden durch Molekulardynamik-Studien [Wan07b] bestätigt. Wie die Wahl der Komponenten, die Einzelschichtdicken oder die Testgeometrie das mechanische Verhalten dieser Proben beeinflussen, ist jedoch Gegenstand aktueller Forschung und bisher kontrovers diskutiert. In diesem Zusammenhang fehlen bisher systematische Untersuchungen mit gezielter Variation verschiedener Einflussfaktoren.

Besonders bei Testmethoden mit multiaxialer Belastung (wie etwa Nanoindentierungs-Messungen) wird ein neuer Versagensmechanismus beobachtet, der die Krümmung sowie große plastische Dehnungen mehrerer Einzelschichten entlang ausgeprägter Linien verursacht [Cha08]. Dieses Phänomen kann ebenfalls bei Untersuchungen an rein kristallinen Schichtpaketen nachgewiesen werden [Bha10] [Li09] und soll im Folgenden als *interlayer*-Scherband bezeichnet werden, um eine Unterscheidung zu Scherbändern innerhalb der amorphen Komponente zu gewährleisten. Die Bildung von *interlayer*-Scherbändern in kristallinen Schichtpaketen wird auf die plastische Anisotropie der Proben zurückgeführt [Mar10] und geht mit Verformungsentfestigung des Materials einher.

Umfassende Untersuchungen an rein kristallinen Schichtpaketen zeigten anhand von Nanoindentierungs-Messungen [Car12] [Fu08] [McK02] [Mis05] [Mis02] [Mis01] [Mis98], Mikrodruckversuchen [Kim12] [Mar08] [Mar10] sowie TEM-Analysen [Bha09] [Mis04] [Mis07] abhängig von den Einzelschichtdicken verschiedene Verformungsmechanismen dieser Komposite. Die Verformung metallischer Schichtpakete kann in Abhängigkeit der Schichtdicken in drei Bereiche eingeteilt werden:

- Hall-Petch-Bereich bei Schichtdicken von einigen 100 nm und größer, in dem inhomogene Verformung beider Komponenten vorliegt.
- Gleiten von Versetzungsringen („Confined Layer Slip“) bei Schichtdicken von

Tabelle 2.2: Übersicht ausgewählter experimenteller Studien und Simulationen in der Literatur zu kristallin-amorphen Schichtpaketen. NI: Nanoindentierung, MC: Mikrodruckversuche, ZV: Zugversuche, FEM: Simulationen nach der Finite-Elemente-Methode, MD: Molekulardynamik-Simulationen, KW: Kaltwalzen.

Material, Quelle	Schichtdicken [nm]	Testmethode	Beobachtungen
fcc-Al / a-SiC			
Deng et al [Den05]	30-100	NI, ZV	<i>Interlayer</i> -Scherbänder, Delamination (NI); Extrusion von Al und sprödes Versagen (MC)
Chawla et al [Cha08]	20-60	NI, FEM	
Tang et al [Tan10]	50	NI, FEM	
Singh et al [Sin10]	60-70	MC, FEM	
tetragonal-Ta / a-ZrCuTi			
Chou et al [Cho11]	5-50	MC	SB (in ZrCuTi) scheren durch 5 nm dünne Ta-Schichten, werden durch 50 nm dicke Ta Schichten aufgehalten
fcc-Cu / a-PdSi			
Donohue et al [Don07a] [Don07b]	10-100	KW	Kodeformation, keine SB in PdSi
(fcc-Cu/bcc-Mo/hcp-Zr) / a-CuZr			
Liu et al [Liu10]	200-550	MC	Scherbänder in CuZr
fcc-Cu / a-CuZr			
Liu et al [Liu12]	10-500	MC	Extrusion von Cu ($t_{Cu} > 150$ nm), Kodeformation (80 nm $< t_{Cu} < 150$ nm), SB-Bildung ($t_{Cu} < 80$ nm)
Kim et al [Kim11]	15-300	ZV	Kodeformation, hohe Festigkeiten
Lee et al [Lee11]	25-100	ZV	Duktilitätserhöhung im Vergleich zu reinem CuZr
Wang et al [Wan07b] [Wan07c]	5-35	ZV	Kodeformation, keine SB in CuZr
		MD	Kodeformation, STZs in CuZr
Arman et al [Arm11]	5-10	MD	stabile SB in CuZr

einigen 10 Nanometern bis wenigen Nanometern: Durch paralleles Gleiten in benachbarten Schichten entsteht homogene Verformung bis zu großen plastischen Dehnungen des Komposits.

- Transmission von Versetzungen durch die Grenzflächen bei Schichtdicken von wenigen Nanometern: Die damit einhergehenden Verformungsmorphologien zeigen Delamination und Rissbildung an den Grenzflächen.

Ähnlich systematische Untersuchungen an kristallin-amorphen Schichtpaketen fehlen noch, demzufolge sind die Verformungsmechanismen solcher Komposite bisher nicht umfassend bekannt. In dieser Arbeit wird das Verformungsverhalten drei verschiedener kristallin-amorpher Materialsysteme mit variierenden Schichtdicken untersucht und miteinander verglichen, um das Verständnis der Verformungsmechanismen wie Kodelformation oder *interlayer*-Scherbandbildung zu vertiefen.

2.5 Tabor-Relation

Die Nanoindentierung ist aufgrund der einfachen Testprozedur, des geringen Probenpräparations- und Zeitaufwands und der Möglichkeit, kleine Probenvolumina zu untersuchen, eine populäre Methode zur Bestimmung von Härte und Elastizitätsmodul. In den letzten Jahrzehnten sind besonders auf dem Gebiet der Untersuchung dünner Schichten mittels Nanoindentierung wesentliche Fortschritte erzielt worden [Han06] [Hay09] [Nix97] [Sah02].

Obwohl die durch dieses Verfahren messbare Härte keine Materialeigenschaft ist, sondern von der verwendeten Indenterspitze sowie der Testprozedur abhängt, kann sie unter Verwendung der Tabor-Relation in eine Fließspannung umgerechnet werden. Es gilt

$$\sigma_f = \alpha \cdot H, \quad (2.15)$$

mit $\alpha \approx 1 - 3$ [Tab70]. Der genaue Wert des Tabor-Faktors α hängt dabei von dem Verhältnis aus Elastizitätsmodul und Fließspannung eines Materials ab, und nimmt mit steigendem Verhältnis E/σ_f zu. Anschaulich kann man diese Abhängigkeit so interpretieren, dass das Spannungsfeld direkt unter einer Indenterspitze wesentliche hydrostatische Anteile enthält, die umso größer sind, je weniger elastische Relaxation des umgebenden Materials stattfinden kann. Für ein Material mit einem großen Elastizitätsmodul ($E/\sigma_f \geq 100$), das wenig elastische Verformung des umliegenden Materials aufweist, kann man nachweisen, dass etwa $2/3$ des Spannungsfeldes

hydrostatischer Natur sind und damit nicht zum Fließen des Materials beitragen. Aus diesem Grund ist die Härte vieler Materialien wesentlich größer als deren Fließspannung. Mit abnehmendem Verhältnis E/σ_f zeigt das Material um den Eindruck herum zunehmend Plastizität, was die geometrische Beschränkung verringert und den Anteil des hydrostatischen Druckes unter der Indenterspitze herabsetzt. Demzufolge sinkt auch der gemessene Tabor-Faktor.

Die Tabor-Relation geht davon aus, dass das zu testende Material isotrop, homogen und voll verfestigt ist, das heißt keine verformungsabhängige Änderung der Fließspannung aufweist. Weiterhin geht auch das Oliver & Pharr-Modell [Oli92] zur Berechnung von Härte und Elastizitätsmodul bei Nanoindentierung davon aus, dass das zu testende Material isotrop und homogen ist. Für die hier untersuchten Schichtpakete sind jedoch beide Annahmen nicht gegeben, sodass sich die Frage stellt, ob die Tabor-Relation und die Oliver & Pharr-Methode für diese Proben anwendbar sind. Grundsätzlich sollte man die an solchen Proben gemessenen Werte für die Härte kritisch bewerten, was in dieser Arbeit anhand eines direkten Vergleichs von gemessener Härte und Festigkeit verschiedener Schichtpakete durchgeführt wird.

2.6 Verformungsmodelle für Komposite

Kombiniert man zwei Komponenten zu einem laminaren Komposit, kann man aus den Eigenschaften der Komponenten diejenigen des Komposits bestimmen. Dazu müssen mehrere Annahmen erfüllt sein:

- Perfekte Grenzflächen: Die Grenzflächen zwischen beiden Komponenten haften perfekt aneinander, und Plastizität an der Grenzfläche kann vernachlässigt werden.
- Gleiche Poissonzahlen beider Komponenten.
- Hookesches Gesetz: Beide Komponenten verhalten sich linear elastisch.
- Defektfreiheit: Die Schichtstruktur beinhaltet keine makroskopischen Defekte, wie Löcher oder Risse.

Unter diesen Annahmen liegt der Elastizitätsmodul des Komposits zwischen zwei Grenzfällen, in denen die Schichtebene parallel bzw. senkrecht zur Belastungsrichtung orientiert ist. Dies ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt. Daraus ergibt

sich eine sogenannte lineare Mischungsregel für Belastung in Schichtebene und eine inverse Mischungsregel für Belastung senkrecht zur Schichtebene. Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass sogar die gemessenen Elastizitätsmoduln von Kompositen beliebiger Struktur durch diese beiden Grenzfälle beschrieben werden können [Rav94].

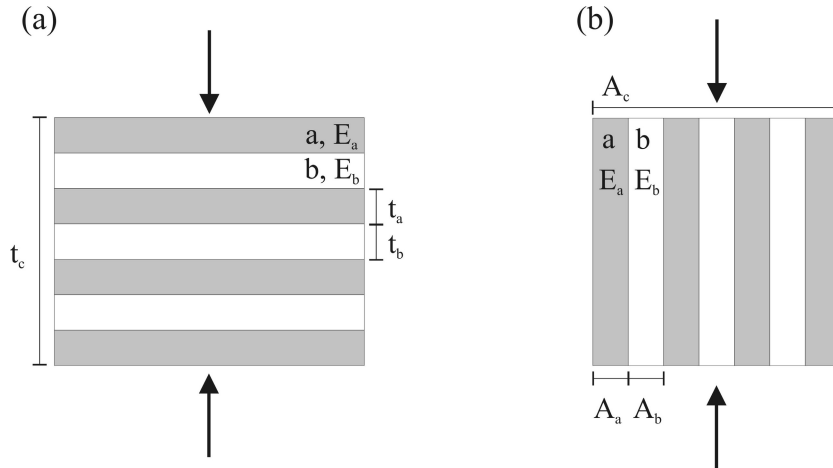


Abbildung 2.3: Geometrie zur Belastung eines laminaren Komposits in Schichtebene (a) sowie senkrecht zur Schichtebene (b). Dabei bezeichnen E_a , E_b die Elastizitätsmoduln, t_a und t_b die Schichtdicken der Komponenten a , b , und t_c bezeichnet die Gesamtschichtdicke.

2.6.1 Inverse Mischungsregel

Bei Belastung des Komposits senkrecht zur Schichtebene (siehe Abbildung 2.3a) wirkt auf beide Komponenten dieselbe Spannung in Belastungsrichtung:

$$\sigma_c = \sigma_a = \sigma_b \quad (2.16)$$

wobei σ_c , σ_a und σ_b die Spannungen auf das Komposit bzw. auf die beiden Komponenten a und b bezeichnen. Die durch diese Spannungen hervorgerufene Gesamtdickenänderung des Komposits Δt_c setzt sich aus den Dickenänderungen der Schichten beider Komponenten Δt_a , Δt_b zusammen

$$\Delta t_c = N_a \Delta t_a + N_b \Delta t_b. \quad (2.17)$$

Hier bezeichnen N_a und N_b jeweils die Anzahl der Schichten beider Komponenten. Die Dehnung des Komposits bzw. der beiden Komponenten in Belastungsrichtung ergibt sich per Definition zu

$$\varepsilon_i = \frac{\Delta t_i}{t_i} \quad \text{mit } i = c, a, b. \quad (2.18)$$

Unter Verwendung der Volumenanteile der Komponenten $f_a = N_a t_a / t_c$ und $f_b = N_b t_b / t_c$ kann man die Gleichungen 2.17 und 2.18 verknüpfen zu

$$\varepsilon_c = f_a \varepsilon_a + f_b \varepsilon_b \quad (2.19)$$

Die Dehnungen lassen sich über das Hookesche Gesetz (Gleichung 2.20) durch Spannungen ausdrücken

$$\sigma_i = E_i \varepsilon_i \quad \text{mit } i = c, a, b, \quad (2.20)$$

mit den Elastizitätsmoduln der Komponenten E_a und E_b und dem Elastizitätsmodul des Komposits in dieser Belastungsrichtung $E_{c,1}$. Aus Gleichungen 2.19 und 2.20 ergibt sich dann eine inverse Mischungsregel für den Elastizitätsmodul des Komposits

$$E_{c,1} = \left(\frac{f_a}{E_a} + \frac{f_b}{E_b} \right)^{-1}. \quad (2.21)$$

Für den Fall unterschiedlicher Poissonzahlen zeigen die beiden Komponenten unterschiedliche Querkontraktion senkrecht zur Belastungsrichtung. Dies induziert longitudinale Spannungen, die wiederum Schubspannungen entlang der Grenzflächen verursachen. Bei gut haftenden Grenzflächen führt der dann vorliegende multiaxiale Spannungszustand zu einer Erhöhung des Elastizitätsmoduls des Komposits [Jon99].

2.6.2 Lineare Mischungsregel

Bei Belastung parallel zur Schichtebene (siehe Abbildung 2.3b) wird die Kraft F_c , die auf das gesamte Komposit wirkt, auf beide Komponenten a , b verteilt:

$$F_c = F_a + F_b. \quad (2.22)$$

Die wirkenden Kräfte kann man bei Kenntnis der Querschnittsflächen des Komposits A_c und der beiden Komponenten A_a , A_b in Spannungen übersetzen:

$$F_i = \sigma_i A_i \quad \text{mit } i = c, a, b. \quad (2.23)$$

Unter Anwendung des Hookeschen Gesetzes (Gleichung 2.20) mit den Elastizitätsmoduln der Komponenten E_a , E_b und dem Elastizitätsmodul des Komposits in dieser Belastungsrichtung $E_{c,2}$ ergibt sich aus den Gleichungen 2.22 und 2.23 eine lineare Mischungsregel

$$E_{c,2} = f_a E_a + f_b E_b \quad (2.24)$$

mit den Volumenanteilen $f_a = A_a / A_c$ und $f_b = A_b / A_c$ beider Komponenten.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden zunächst die in dieser Arbeit verwendeten Geräte, wie der Nanoindenter, das Rasterelektronenmikroskop, das Ionenstrahlmikroskop, das Transmissionselektronenmikroskop und das Sekundärionen-Massenspektrometer, kurz beschrieben. Weiterhin werden die verschiedenen Probensysteme eingeführt sowie die Messmethoden und -parameter zur strukturellen und mechanischen Charakterisierung der Proben vorgestellt.

3.1 Verwendete Geräte

3.1.1 Nanoindenter

Die mechanischen Eigenschaften aller Proben wurden mit Hilfe eines Nanoindenters G200 von Agilent (früher MTS) gemessen. Bei der Nanoindentierung wird ein Prüfkörper bekannter Geometrie in eine Probenoberfläche gedrückt, und aus gemessenen Kraft- und Wegdaten können mechanische Eigenschaften, wie die Härte und der Elastizitätsmodul des Materials bestimmt werden. Der Aufbau des Nanoindenters ist schematisch in Abbildung 3.1a dargestellt. Die Kraft wird elektromagnetisch auf eine Messsäule aufgebracht, an deren unterem Ende eine Diamantspitze sitzt. Der Verfahrweg kann kapazitiv aus der relativen Verschiebung zweier an der Messsäule angebrachten Kondensatorplatten gemessen werden. Der in dieser Arbeit benutzte XP-Kopf besitzt dabei eine spezifizierte Kraftauflösung von 1 nN und eine Wegauflösung von 0,2 pm [Agi09]. Die Messsäule, an der die Diamantspitze befestigt ist, wird von zwei Unterstützungsfedern festgehalten, die in vertikaler Richtung eine geringe Steifigkeit ($\approx 8,8 \cdot 10^9$ N/m) und in lateraler Richtung eine besonders große

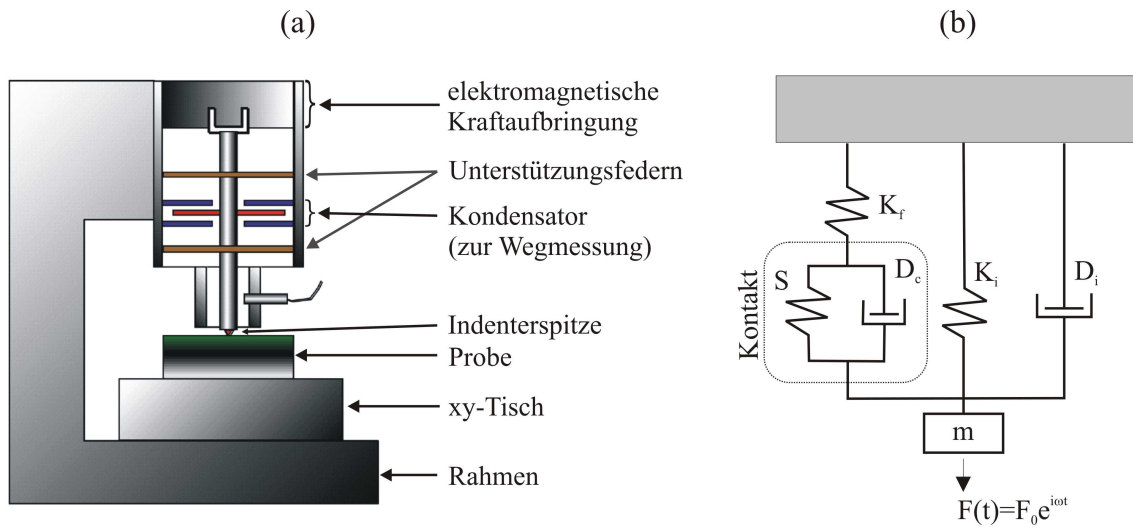


Abbildung 3.1: (a) Aufbau des Nanoindenters (Abbildung aus [Agi09], leicht modifiziert), (b) Modell für dynamisches Testen (CSM), nach [Hay10].

Steifigkeit (2-3 Größenordnungen größer als in vertikaler Richtung) besitzen.

Als Diamantspitzen wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Formen verwendet: Die sogenannte Berkovich-Spitze ist eine dreiseitige Pyramide mit einem halben Öffnungswinkel von $65,35^\circ$ und einem Spitzenradius von weniger als 50 nm. Sie wurde für die Nanoindentierung in die Probenoberfläche genutzt. Die Mikrodruckversuche wurden unter Verwendung einer am Ende abgeflachten Spitze mit einem Durchmesser von etwa $10 \mu\text{m}$ („flat punch“) durchgeführt.

Ein typischer Nanoindentierungs-Test besteht aus einem Annäherungssegment zur empfindlichen Oberflächenfindung, einem Belastungssegment, einem Haltesegment, einem Entlastungssegment sowie einer thermischen Driftmessung. Die meisten Messungen dieser Arbeit wurden mit der Option „continuous stiffness measurement“ (CSM) durchgeführt. Bei dieser Methode wird während des Belastungssegments der Kraftaufbringung eine Schwingung mit einer typischen Frequenz von 30 Hz - 50 Hz überlagert. Die Kraftamplitude wird so geregelt, dass typische Wegamplituden von 1 nm erreicht werden. Das System aus Probe und Indenter kann bei diesen geringen Amplituden als gedämpfter harmonischer Oszillator mit treibender Kraft modelliert werden (siehe Abbildung 3.1b und [Hay10]). Die Dämpfung des Kontakts wird dabei hauptsächlich durch die mitschwingenden Kondensatorplatten D_i , sowie aus möglichen viskoelastischen und viskoplastischen Vorgängen in der Probe D_c bestimmt. Die Steifigkeit der Unterstützungsfedern K_i , die Rahmensteifigkeit K_f , sowie die Dämpfung D_i können vor der Messung bestimmt und daher als bekannt angenommen werden. Durch die Messung der zusätzlich aufgebrachten Kraftamplitude, der

Wegamplitude, sowie der Phasenverschiebung zwischen beiden Größen können damit die Steifigkeit S sowie die Dämpfung D_c des Kontakts während des gesamten Belastungssegments gemessen werden. Aus diesen Größen können bei bekannter Flächenfunktion der Spitze (diese wird separat kalibriert) die mechanischen Eigenschaften des Probenmaterials in Abhängigkeit der Eindringtiefe bestimmt werden [Oli92].

3.1.2 Rasterelektronenmikroskop

In einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wird eine Probe durch einen gebündelten Elektronenstrahl abgerastert. Die meisten Untersuchungen dieser Arbeit wurden mit einem FEI Nova NanoSEM 650 sowie mit dem Elektronenstrahl des Ionenstrahlmikroskops (FEI Nova 600 NanoLab) durchgeführt. In diesen Geräten wird der Elektronenstrahl von einer beheizten Feldemissionsquelle erzeugt und mit einer Hochspannung beschleunigt, die für alle Untersuchungen in dieser Arbeit 5 kV betrug. Der Elektronenstrahl wird nach der Beschleunigung durch elektromagnetische Linsen auf die Probe fokussiert, und die Elektronen können dort verschiedene Wechselwirkungen mit dem Probenmaterial eingehen. Bei inelastischen Streuprozessen entstehen vor allem niederenergetische Sekundärelektronen nahe der Probenoberfläche, die mittels geeigneter Detektoren erfasst werden können. In den verwendeten Geräten stehen ein Everhart-Thornley-Detektor und ein Through-Lens-Detektor zur Sekundärelektronendetektion zur Verfügung. Die Zahl der detektierten Elektronen in jedem Bildpunkt kann in einen Bildkontrast übersetzt werden, der sowohl durch Topographie als auch durch die chemische Zusammensetzung der Probe beeinflusst wird.

Alle Untersuchungen wurden bei einem Arbeitsabstand von 5 mm durchgeführt. Seitenansichten von Querschnitten oder Säulen wurden typischerweise unter einem Kippwinkel von 52° aufgenommen. Querschnittsbilder sind dabei in den folgenden Kapiteln durch Verzerrung bereits derart angepasst worden, dass die angegebenen Maßstäbe in beiden Bildrichtungen gültig sind. Bei Aufnahmen von Säulen wurde diese Anpassung nicht vorgenommen.

3.1.3 Ionenstrahlmikroskop

Bei einem Ionenstrahlmikroskop („focused ion beam microscope“, FIB) wird die Probe mit schweren Ionen abgerastert. Durch die große Masse der Ionen kommt es bei der Wechselwirkung mit dem Probenmaterial neben der Emission von Elektronen

auch zu einem Materialabtrag an der Probenoberfläche („Sputtern“), sowie zu Implantation von Ionen. Daher kann der Ionenstrahl neben der Abbildung der Probenoberfläche auch zur Materialbearbeitung genutzt werden. Die Menge des abgetragenen Materials kann dabei über die Wahl der Beschleunigungsspannung sowie der Stromstärke des Ionenstrahl beeinflusst werden, hängt jedoch weiterhin vom Probenmaterial, der Kristallstruktur und -orientierung sowie der Oberflächengeometrie ab.

In dieser Arbeit wurde ein Zweistrahl-Gerät FEI Nova 600 NanoLab verwendet. Dieses besitzt eine Elektronenstrahl- sowie eine Ionenstrahlsäule, die eine Gallium-Ionenquelle enthält. Beide Strahlen sind in einem Winkel von 52° zueinander ausgerichtet. Der Vorteil dieser Anordnung besteht darin, dass bei Ausrichtung der Probe in der sogenannten euzentrischen Höhe (beide Strahlen schneiden sich bei einem Arbeitsabstand von etwa 5 mm) eine Probenstelle unabhängig vom Kippwinkel gleichzeitig mit beiden Strahlen abgebildet werden kann. Normalerweise wird dabei die zu präparierende Probenstelle unter Verwendung des Elektronenstrahls ausgesucht und justiert, während der invasive Ionenstrahl zur gezielten Abtragung von Material eingesetzt wird. In den meisten Fällen wurden in dieser Arbeit eine Beschleunigungsspannung von 30 kV sowie Ga-Ionenströme zwischen 7 nA und 10 pA genutzt, um Probenquerschnitte, Säulen für Mikrodruckversuche und TEM-Lamellen zu präparieren.

3.1.4 Transmissionselektronenmikroskop

Beim Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wird die Probe mit hochenergetischen Elektronen durchstrahlt. Aus diesem Grund müssen im TEM untersuchte Proben geringe Dicken von $< \text{ca. } 100 \text{ nm}$ aufweisen. Neben der Abbildung einer Probe mit hohen Vergrößerungen ist dabei weiterhin durch die kohärente elastische Streuung von Elektronen am Kristallgitter die kristallografische Untersuchung der Probe möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ein Philips CM30 sowie ein Philips CM12 mit Beschleunigungsspannungen von 300 kV bzw. 120 kV verwendet.

Die Erzeugung eines Elektronenstrahls erfolgt durch Emission einer geheizten LaB_6 -Kathode. Nach Durchlaufen einer Beschleunigungsspannung wird der Elektronenstrahl durch mehrere elektromagnetische Kondensoren auf die Probe fokussiert. Die Wechselwirkung mit der Probe geschieht hauptsächlich durch elastische Streuung am Kristallgitter. Unter Verwendung des Welle-Teilchen-Dualismus kann man die Elektronen analog zu Wellen beschreiben und erhält aus der Bragg-Bedingung

oder den Laue-Gleichungen die Bedingung für konstruktive Interferenz am Kristallgitter.

Das TEM besitzt zwei verschiedene Betriebsmodi. Im Abbildungsmodus wird ein Abbild der Probe vergrößert, während bei Beugungsuntersuchungen ein Beugungsbild eines Probenbereichs vergrößert dargestellt wird. Die Bildentstehung im Abbildungsmodus erfolgt sehr ähnlich zur Lichtmikroskopie. Dabei wird die Objektivblende eingesetzt, um entweder die ungebeugten Elektronen (Hellfeldabbildung) oder einen Teil der am Kristallgitter gebeugten Elektronen (Dunkelfeldabbildung) zur Abbildung auszuwählen. Mit Hilfe des Projektivlinsensystems kann dann das Bild der Probe stark vergrößert werden.

Im Beugungsmodus werden die Brennweiten der elektromagnetischen Linsen des Projektivlinsensystems so eingestellt, dass die Brennebene des Objektivs vergrößert wird. Damit kann ein vergrößertes Beugungsbild der Probe erzeugt werden, das zur kristallografischen Analyse genutzt wird. Um ein Beugungsbild von einem Teilbereich der Probe zu erhalten, gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder man fokussiert den einfallenden Elektronenstrahl auf die Probe, oder man filtert bei paralleler Beleuchtung der Probe durch Einfahren einer Zwischenbildblende einen Teil der Elektronen heraus. Diese beiden Methoden werden als Feinstrahl- bzw. Feinbereichsbeugung bezeichnet.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden Hell- und Dunkelfeldbilder zur Bestimmung der Einzelschichtdicken sowie der Korngrößen der Metallschichten angefertigt. Weiterhin wurden Feinbereichs- und zum Teil Feinstrahl-Beugungsbilder zur Untersuchung der Kristallstruktur sowie der Textur der Metallschichten aufgenommen.

3.1.5 Sekundärionen-Massenspektrometer

Bei der Sekundärionen-Massenspektrometrie können von einem gepulsten Ionenstrahl erzeugte Sekundärionen des Probenmaterials durch ein Flugzeit-Massenspektrometer analysiert werden. Die abgetragenen Ionen werden dabei durch ein elektrisches Feld zum Analysator beschleunigt. Dieses elektrische Feld ist so synchronisiert, dass ausschließlich Ionen beschleunigt werden, die vom einfallenden Ionenstrahl abgetragen wurden. Teilchen verschiedener Masse benötigen für den Weg durch das elektrische Feld zum Detektor unterschiedlich lange, und aus der Flugzeit kann die Ionenmasse und damit die Ionenspezies bestimmt werden. Wird zwischen

den Analyseschritten durch einen zweiten Ionenstrahl gezielt Material der Probenoberfläche abgetragen, kann eine Tiefenprofilierung der untersuchten Probe durchgeführt werden.

In dieser Arbeit wurde ein Sekundärionen-Massenspektrometer (SIMS) vom Typ TOF-SIMS IV der Firma ION-TOF verwendet. Dieses Gerät besitzt drei Ionenquellen: Die Argon- und Caesiumquelle werden als Sputterquellen nach Beschleunigung durch eine Spannung von 2kV durch ein magnetisches Linsensystem auf die Probe fokussiert sowie über die Probe gerastert und bewirken Materialabtrag in einem Krater auf der Probe. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die Caesiumquelle genutzt, die zur Detektion negativer Ionen gut geeignet ist. Als Analysatorquelle wurde die gepulste Galliumquelle mit einer Ionenenergie von 25 keV über die Probe gerastert. Bei der eingesetzten Methode der Tiefenprofilierung fanden Materialabtrag durch Sputterquellen und Analysatorquelle abwechselnd in einem quadratischen Probenbereich von etwa 100 μm Seitenlänge statt, und durch die Auswertung der Elementzählraten mit der Zeit wurde ein Tiefenprofil der Probe berechnet.

3.2 Probenherstellung

In dieser Arbeit werden drei Materialsysteme, bestehend jeweils aus einer kristallinen und einer amorphen Komponente, behandelt. Dies sind zum einen Proben aus kristallinen Titan- und amorphen Zirconiumoxid-Schichten, zum anderen Proben aus kristallinen Kupfer-Schichten und amorphen Palladium-Silicium-Schichten, und zum dritten Schichtpakete aus kristallinen Kupfer-Schichten und amorphen Polycarbonat-Schichten. Im Folgenden soll die Probenherstellung für alle Materialsysteme vorgestellt werden.

3.2.1 Titan/Zirconiumoxid-Schichtpakete

Die Herstellung der Titan/Zirconiumoxid-Schichtpakete (Ti/ZrO_2) erfolgte mittels der gepulsten Laserdeposition durch Tobias Liese in der Arbeitsgruppe von Prof. Hans-Ulrich Krebs am Institut für Materialphysik der Universität Göttingen. Bei den hierfür verwendeten Targetmaterialien handelte es sich um ein 99,99% reines, polykristallines Titan-Target (Goodfellow), sowie ein polykristallines ZrO_2 -Target (kubisch teilstabilisiert mit 3 mol% Y_2O_3 , BCE Special Ceramics). Der Druck betrug vor dem Beschichtungsvorgang $<10^{-8}$ mbar und während des Beschichtungsvorgangs

Tabelle 3.1: Übersicht der Proben des Materialsystems Ti/ZrO₂, die in Proben mit konstanter ZrO₂-Schichtdicke t_{ZrO_2} (Serie A), konstantem Anteil der Komponenten (Serie B) sowie konstanter Ti-Schichtdicke t_{Ti} (Serie C) unterteilt werden können.

$t_{ZrO_2} \backslash t_{Ti}$	10 nm	50 nm	100 nm
10 nm	B/C		
50 nm	C	B	
100 nm	A/C	A	A/B

10^{-7} mbar. Für weitere Informationen zur Herstellung siehe [Lie12].

Es wurden 6 Titan/Zirconiumoxid-Schichtpakete mit verschiedenen Schichtdicken der Komponenten, sowie zwei Einzelschichten der Komponenten auf oxidierten Si(111)-Substraten von etwa 2 cm x 1 cm Fläche hergestellt. Tabelle 3.1 zeigt eine Übersicht über alle Schichtpakete. Die Proben können in 3 Serien mit jeweils konstanter ZrO₂-Schichtdicke (Serie A), konstanter Ti-Schichtdicke (Serie C) und konstantem Anteil beider Komponenten (Serie B) unterteilt werden. Jede Serie enthält dabei 3 Proben. Die Einzelschichtdicken liegen im Bereich von 10 nm - 100 nm für beide Komponenten, während die Gesamtschichtdicke etwa 3 μ m beträgt. Die oberste und unterste Schicht besteht jeweils aus ZrO₂.

Die Nomenklatur der Proben soll im Folgenden gemäß der nominellen Schichtdicken der Komponenten erfolgen: Beispielsweise beschreibt der Ausdruck „Ti50/ZrO₂100-Probe“ ein insgesamt 3 μ m dickes Schichtpaket aus alternierend 50 nm dicken Ti-Schichten und 100 nm dicken ZrO₂-Schichten.

3.2.2 Kupfer/Palladium-Silicium-Schichtpakete

Die Herstellung der Kupfer/Palladium-Silicium-Schichtpakete (Cu/PdSi) erfolgte mittels Argon-Ionenstrahlputtern an der Harvard University in der Arbeitsgruppe von Prof. Frans Spaepen. Die Schichtpakete wurden dabei auf oxidierten Si(100)-Substraten von etwa 2 cm x 1 cm Fläche abgeschieden, wobei ein 99,99% reines Kupfertarget (Goodfellow) sowie ein Pd₇₇Si₂₃-Legierungstarget verwendet wurden (A. Donohue und F. Spaepen, Harvard, siehe [Don07a] für mehr Details).

Es wurden insgesamt 11 Cu/PdSi-Schichtpakete mit verschiedenen Einzelschichtdicken hergestellt. Darüber hinaus werden im Rahmen der Auswertung Ergebnisse aus der Diplomarbeit von Dominik Tönnies [Tön11] zum Vergleich herangezogen, die an

Tabelle 3.2: Übersicht der Proben des Materialsystems Cu/PdSi, die in Proben mit konstanter PdSi-Schichtdicke t_{PdSi} (Serie A), konstantem Anteil der Komponenten (Serie B) sowie konstanter Cu-Schichtdicke t_{Cu} (Serie C) unterteilt werden können.

$t_{PdSi} \backslash t_{Cu}$	20 nm	40 nm	50 nm	60 nm	70 nm	80 nm	90 nm	120 nm
10 nm		A	A	A	A	A		A
20 nm	B						C	
50 nm			B				C	
90 nm							B/C	

einer mehrere Mikrometer dicken Probe aus reinem PdSi gemessen wurden. Diese Probe wurde nach demselben Verfahren und in derselben Anlage hergestellt wie die PdSi-Schichten in den Cu/PdSi-Schichtpaketen.

Tabelle 3.2 zeigt eine Übersicht über die Einzelschichtdicken für alle Schichtpakete. Die Proben können in 3 Serien mit konstanter PdSi-Schichtdicke (Serie A, bestehend aus 6 Proben), konstanter Cu-Schichtdicke (Serie C, bestehend aus 3 Proben) sowie konstantem Anteil beider Komponenten (Serie B, bestehend aus 3 Proben) unterteilt werden. Die Einzelschichtdicken liegen im Bereich von 20 nm - 120 nm für Kupfer und 10 nm - 90 nm für PdSi, während die Gesamtschichtdicke etwa 3 μm beträgt. Dabei besteht die unterste Schicht für alle Proben aus Kupfer, die oberste Schicht besteht in den meisten Fällen ebenfalls aus Kupfer.

3.2.3 Kupfer/Polycarbonat-Schichtpakete

Die Herstellung der Kupfer/Polycarbonat-Schichtpakete (Cu/PC) erfolgte mittels gepulster Laserdeposition durch Susanne Schlenkrich in der Arbeitsgruppe von Prof. Hans-Ulrich Krebs am Institut für Materialphysik der Universität Göttingen. Dabei wurden Targets aus 99,99% reinem, polykristallinem Kupfer (Trinos) sowie aus amorphem Polycarbonat (Goodfellow) verwendet. Der Druck betrug vor dem Beschichtungsvorgang etwa 10^{-8} mbar und während des Beschichtungsvorgangs 10^{-7} mbar für die Cu-Schichtherstellung sowie 10^{-5} mbar für die PC-Schichtherstellung (weitere Informationen zur Herstellung siehe [Sch] oder für ähnliche Polymerschichten [Sch11]).

Es wurden 6 Cu/PC-Schichtpakete mit verschiedenen Schichtdicken der Komponenten, sowie zwei Einzelschichten der Komponenten auf oxidierten Si(111)-Substraten von etwa 2 cm x 1 cm Fläche hergestellt. Tabelle 3.3 zeigt eine Übersicht über diese

Tabelle 3.3: Übersicht der Proben des Materialsystems Cu/PC mit PC-Schichtdicke t_{PC} und Cu-Schichtdicke t_{Cu} .

$t_{PC} \backslash t_{Cu}$	20 nm	25 nm	30 nm	35 nm	50 nm
25 nm	x				
60 nm			x		
90 nm			x		
100 nm		x		x	x

Proben. Die Einzelschichtdicken liegen im Bereich von 20 nm - 50 nm für Kupfer und 25 nm - 100 nm für Polycarbonat, während die Gesamtschichtdicke jeweils etwa 1 μm beträgt. Die unterste Schicht besteht aus Polycarbonat und die oberste Schicht aus Kupfer.

3.3 Nanoindentierung

3.3.1 Durchführung der Nanoindentierungs-Versuche

Für alle in Kapitel 3.2 vorgestellten Proben wurden Nanoindentierungs-Versuche unter Verwendung von Berkovich-Spitzen mit Spitzenradien von weniger als 50 nm durchgeführt. Die Kontaktfläche wurde für jede der verwendeten Spitzen mittels der Standardprozedur [Agi09] [Oli92] auf einer Quarzglas-Referenzprobe kalibriert. Bei den Messungen wurde der CSM-Modus verwendet. Für das Ti/ZrO₂-Probensystem wurden zusätzlich zyklische Messungen mit ansonsten identischen Belastungsparametern durchgeführt.

Die Messungen an den Cu/PdSi- und Ti/ZrO₂-Proben bestanden jeweils aus mindestens 9 Eindrücken bis zu einer Eindringtiefe von 2 μm sowie mindestens 3 Eindrücken bis zu einer Eindringtiefe von 200 nm. Aufgrund der geringeren Gesamtschichtdicke der Cu/PC-Proben wurde für dieses Probensystem eine maximale Eindringtiefe von 1 μm gewählt, wobei auch hier mindestens 9 Eindrücke bis zu dieser maximalen Tiefe sowie zusätzlich mindestens 3 Eindrücke bis zu einer Eindringtiefe von 200 nm durchgeführt wurden. Für die Versuche wurde dabei eine Dehngeschwindigkeit von $\dot{\epsilon} = 0,05 \text{ s}^{-1}$ gewählt. Für einige Proben (z.B. Ti50/ZrO₂50, Cu50/PdSi50) wurden weiterhin Eindrücke mit verschiedenen Tiefen zwischen 200 nm und 2 μm durchgeführt, um die Entwicklung der Verformungsmorphologie zu verfolgen.

Tabelle 3.4: Zusammenfassung der typischen Testparameter für Nanoindentierungs-Messungen.

	Ti/ZrO ₂	Cu/PdSi	Cu/PC
Messmethode	CSM	CSM	CSM
Dehngeschwindigkeit [s ⁻¹]	0,05	0,05	0,05
Eindringtiefen [nm]	200, 2000	200, 2000	200, 1000
Bereich [nm] für			
Elastizitätsmodul-Mittelung	100 - 200	100 - 200	40 - 60
Härte-Mittelung	200 - 300	200 - 300	60 - 100
Pileup-Korrektur	ja	ja	nein

Die Härte sowie der Elastizitätsmodul der Proben wurden durch Mittelung der Werte in einem bestimmten, für jedes Materialsystem verschiedenen Eindringtiefenbereich bestimmt. Dieser Bereich ist zusammen mit den Testparametern für die drei Materialsysteme in Tabelle 3.4 aufgelistet.

3.3.2 Auswertung der Messdaten

Wichtig für die Auswertung der Nanoindentierungs-Messungen ist zunächst, den Punkt der Kontaktfindung zwischen Spitze und Probenoberfläche zu identifizieren. Für jeden Test wurde die Kontaktfindung („Surface Marker“) manuell ausgewertet. Dies wurde anhand der Daten der harmonischen Kontaktsteifigkeit („Harmonic Contact Stiffness“), die in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen wurde, durchgeführt. Der erste Punkt der Messkurve, der signifikant über dem Rauschen der harmonischen Kontaktsteifigkeit während des Annäherungssegments liegt, wurde dabei als „Surface Marker“ definiert.

Aus der gemessenen harmonischen Kontaktsteifigkeit S kann nach Sneddon [Sne65] der reduzierte Elastizitätsmodul bestimmt werden:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta\sqrt{A_c}}. \quad (3.1)$$

Dabei ist β ein Geometriefaktor, der für die Berkovichspitze 1,034 beträgt [Oli04], A_c ist die Kontaktfläche. Diese ist weiterhin eine Funktion der Kontakttiefe $h_c = h - \epsilon F/S$, wobei ϵ wiederum von der Spitzengeometrie abhängt und für eine Berkovichspitze 0,75 beträgt [Oli04].

Der Elastizitätsmodul der Probe kann dann bei bekannter Poissonzahl ν der Probe, sowie der Poissonzahl $\nu_i = 0,07$ und dem Elastizitätsmodul $E_i = 1141$ GPa der

Tabelle 3.5: Verwendete Poissonzahlen für die untersuchten Proben. Diese wurden auf Grundlage der Literaturwerte für Poissonzahlen der Komponenten Titan [Die61], Zirconiumoxid [Hei11b], Kupfer [Die61], Palladium-Silicium [Lew05] sowie Polycarbonat [Goo12] berechnet.

Komponente ₂	Poissonzahl	Komponente	Poissonzahl	Komponente	Poissonzahl
Ti	0,31	Cu	0,33	Cu	0,33
ZrO ₂	0,32	PdSi	0,40	PC	0,37
Probe	Poissonzahl	Probe	Poissonzahl	Probe	Poissonzahl
Ti/ZrO ₂		Cu/PdSi		Cu/PC	
10/10	0,32	40/10	0,34	20/25	0,35
10/50	0,32	50/10	0,34	25/105	0,36
10/100	0,32	60/10	0,34	30/60	0,36
50/50	0,32	70/10	0,34	30/90	0,36
50/100	0,32	80/10	0,34	35/100	0,36
100/100	0,32	120/10	0,34	50/100	0,36
		20/20	0,37		
		90/20	0,34		
		50/50	0,37		
		90/50	0,36		
		90/90	0,37		

Diamantspitze bestimmt werden:

$$E = (1 - \nu^2) \left(\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)^{-1}. \quad (3.2)$$

Die verwendeten Poissonzahlen sind für die untersuchten Proben in Tabelle 3.5 aufgelistet. Dabei wurden auf Grundlage der bekannten Poissonzahlen für die Komponenten jeweils mit den Schichtdicken gewichtete Mittelwerte für die Schichtpakete gebildet.

Die Härte kann aus der maximal aufgebrauchten Kraft F sowie der Kontaktfläche A_c bestimmt werden:

$$H = \frac{F}{A_c}. \quad (3.3)$$

Eine Pileup-Korrektur wurde für alle Cu/PdSi- sowie Ti/ZrO₂-Proben anhand der 200 nm tiefen Indents durchgeführt. Dazu wurde anhand von REM-Aufsichtsaufnahmen die Kontaktfläche A_{REM} bestimmt und mit der aus der

Nanoindenter-Messung ermittelten Kontaktfläche A_{NI} verglichen. Der Pileup-Korrekturfaktor $\kappa = A_{REM}/A_{NI}$ wurde verwendet, um die Härte sowie den Elastizitätsmodul der jeweiligen Proben mittels $H_{corr} = H/\kappa$ sowie $E_{corr} = E/\sqrt{\kappa}$ zu korrigieren.

3.4 Mikrodruckversuche

Mikrodruckversuche wurden an mikroskopischen zylindrischen Proben der Schichtpakete durchgeführt, die unter Verwendung des FIB präpariert wurden. In dieser Arbeit wurden Mikrodruckversuche mit der Belastungsrichtung senkrecht zur Schichtebene sowie um 45° gegen die Schichtebene verkippt durchgeführt. Die Probenpräparation sowie die Testparameter für diese Versuche werden im Folgenden erläutert.

3.4.1 Probenpräparation mit dem Ionenstrahl

Für die Ti/ZrO₂-Proben wurden alle Säulen mit ähnlichen Herstellungsparametern präpariert. Die Ionenströme betragen in allen Fällen 7 nA für das Vorschneiden des 25 μm - 30 μm großen Kraters (mehrere Rasterdurchläufe), 1 nA für einen Zwischenschritt (einzelner Rasterdurchlauf) und 50 pA für den letzten Schritt (einzelner Rasterdurchlauf). Die Säulen der Cu/PdSi-Proben wurden von Nicolas Cordero am Institut für Materialforschung II im Forschungszentrum Karlsruhe hergestellt.

Das Aspektverhältnis aus Säulenhöhe H und -durchmesser d sowie die durchschnittliche Verkipfung der Seitenflächen der Säulen, die Taper θ sind in Tabelle 3.6 für alle Proben des Ti/ZrO₂- sowie des Cu/PdSi-Materialsystems zusammen mit den Mittelwerten aller Schichtpakete des jeweiligen Materialsystems aufgelistet.

Für das Cu/PC-Materialsystem wurden lediglich Säulen der Cu50/PC100-Probe präpariert. Da für das in diesen Proben enthaltene PC die FIB-Schädigung besonders groß ist, wurden Säulen verschiedener Durchmesser von 500 nm - 5 μm hergestellt, um den Einfluss des FIB-geschädigten Bereichs zu untersuchen. Alle Säulen wurden dabei mit denselben Ga-Ionenströmen (7 nA - 100 pA) und Dwell-Times (Verweilzeit des Ionenstrahls auf einem Rasterpunkt) geschnitten, lediglich die Durchmesser des bestrahlten Bereichs wurden je nach Säulengröße angepasst.

Tabelle 3.6: Aspektverhältnis und Taper für Säulen der Ti/ZrO₂- und Cu/PdSi-Proben, sowie die jeweiligen Mittelwerte (MW) aller Schichtpakete der beiden Materialsysteme (ausgenommen ZrO₂-Säulen, Form B, kursiv gedruckt).

Probe	Aspekt- verhältnis	Taper	Probe	Aspekt- verhältnis	Taper
Ti	2,9	2,8	40/10	2,2	2,6
ZrO ₂ A	2,3	1,7	50/10	2,1	2,7
<i>ZrO₂ B</i>	<i>3,2</i>	<i>2,6</i>	60/10	2,3	2,7
10/10	2,4	2,5	70/10	2,2	2,9
10/50	2,5	1,8	80/10	2,3	2,7
10/100	2,4	2,7	120/10	2,1	3,4
50/50	2,5	1,8	20/20	2,1	3,3
50/100	2,6	2,2	90/20	1,9	2,8
100/100	2,6	2,4	50/50	1,6	2,8
			90/50	2,2	2,6
			90/90	1,9	2,7
MW	2,5 ± 0,2	2,2 ± 0,5	MW	2,1 ± 0,3	2,8 ± 0,3

3.4.2 Durchführung der Mikrodruckversuche

Die Mikrodruckversuche gliedern sich in ein Belastungssegment, ein Haltesegment bei konstanter Kraft, sowie ein Entlastungssegment.

Für die Ti/ZrO₂-Säulen wurden an allen Proben Messungen unter Verwendung des CSM-Modus durchgeführt, wobei für die meisten Proben (alle außer die Ti-Einzelschicht) zum Vergleich zusätzlich zyklische Messungen durchgeführt wurden. Dabei variierten die Zahl der durchlaufenen Zyklen und die maximalen Dehnungen, die Krafraten im Be- und Entlastungssegment entsprachen denjenigen bei den CSM-Messungen.

Die meisten Säulen wurden mit einer konstanten Krafrate von 100 µN/s während des Belastungssegments komprimiert, was aufgrund der Größe der Säulen und ihres Elastizitätsmoduls einer Dehngeschwindigkeit von etwa 10^{-3} s^{-1} entspricht. Als Abbruchkriterium für das Belastungssegment wurde für alle Versuche eine (variiierende) maximale Eindringtiefe gewählt, so dass im Allgemeinen jeweils mindestens 3 Säulen jeder Probe bis zu einer Dehnung von etwa 8%, 15%, sowie 30% verformt wurden. Für zwei Proben wurden Messungen an Säulen mit einer zweiten Dehngeschwindigkeit durchgeführt. Für reines ZrO₂ ist eine zweite Belastungsrate von 400 µN/s, und

für die Ti₁₀/ZrO₂10-Probe ist eine zweite Belastungsrate von 600 $\mu\text{N/s}$ verwendet worden. Diese Ergebnisse sind im Anhang (Kapitel A.2) dargestellt.

Das Haltesegment bei konstanter Kraft wurde für die CSM-Säulentests ausgelassen, um ein Kriechen oder sogar Versagen zu verhindern. Für die zyklischen Messungen wurde die maximale Kraft über 10 s konstant gehalten, bevor mit der Entlastung begonnen wurde, um eine Verfälschung des gemessenen Elastizitätsmoduls durch Kriechprozesse während der Entlastung zu verringern. Die Entlastung wurde im Allgemeinen mit mindestens dem doppelten Betrag der Belastungsrate durchgeführt.

Die Cu/PdSi-Säulen wurden statischen sowie zyklischen Tests unterzogen, wobei die Fließspannung anhand von statischen und der Elastizitätsmodul anhand von zyklischen Messungen bestimmt wurde. Dabei wurde für die statischen Tests eine Belastungsrate von 20 $\mu\text{N/s}$ verwendet, was einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-3} s^{-1} entspricht. Die zyklischen Messungen bestanden jeweils aus 8 Zyklen mit einer Belastungsrate von 50 $\mu\text{N/s}$, was einer Dehngeschwindigkeit von etwa $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ entspricht. Für beide Testmethoden wurde die maximale Kraft für 15 s konstant gehalten, und der Betrag der Entlastungsrate entsprach jeweils der Belastungsrate. Die Abbruchkriterien der Tests waren jeweils verschiedene maximale Eindringtiefen, die Dehnungen von bis zu 30% entsprechen. An jeder Probe wurden mindestens 3 statische und 4 zyklische Tests durchgeführt. Die Testparameter der Mikrodruckversuche an Ti/ZrO₂- sowie der Cu/PdSi-Säulen sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

Tabelle 3.7: Zusammenfassung der Testparameter für Mikrodruckversuche an Ti/ZrO₂- und Cu/PdSi-Säulen.

	Ti/ZrO ₂	Cu/PdSi	
Messmethode	CSM	statisch	zyklisch
Messgrößen	σ_f, E	σ_f	E
Zyklenzahl	1	1	8
Belastungsrate [$\mu\text{N/s}$]	100	20	50
Dehngeschwindigkeit [s^{-1}]	10^{-3}	10^{-4}	$3 \cdot 10^{-4}$
Entlastungsrate [$\mu\text{N/s}$]	200	20	50
Haltezeit [s]	0	15	15
Anzahl erfolgreich getesteter Säulen	≥ 9	≥ 3	≥ 4

Die Cu50/PC100-Säulen wurden unter Verwendung des CSM-Modus bis zu durchschnittlichen plastischen Dehnungen von etwa 20% verformt. Die Krafrate während des Belastungssegments wurde dabei so gewählt, dass eine konstante Dehngeschwin-

Tabelle 3.8: Zusammenfassung der Testparameter für Mikrodruckversuche an Cu50/PC100-Säulen.

Durchmesser [μm]	0,5	1	2	5
Aspektverhältnis	2,2	1,2	0,6	0,2
Taper [$^\circ$]	3,8	3,5	4,1	5,2
Belastungsrate [$\mu\text{N/s}$]	20	79	314	1963
Dehngeschwindigkeit [s^{-1}]	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Anzahl erfolgreich getesteter Säulen	3	3	3	3

digkeit von $8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für alle Säulengrößen erreicht wurde. Der Betrag der Entlastungsrate entsprach jeweils der doppelten Belastungsrate. Die Testparameter der Cu50/PC100-Säulen sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst.

3.4.3 Auswertung der Messdaten

Alle Säulen wurden nach der Herstellung anhand von REM-Aufnahmen unter einem Abbildungswinkel von 52° vermessen. Abbildung 3.2 zeigt die Messung der charakteristischen Größen am Beispiel einer Ti50/ZrO₂100-Säule. Die Höhe H entspricht für alle Säulen der Gesamtdicke des Schichtpakets, da die Säulen stets bis zum Substrat geschnitten wurden. Für jede Säule wurden drei Durchmesser bestimmt, die für verschiedene Auswertungsschritte verwendet wurden. Der Durchmesser d_t wurde 10% unterhalb des Säulenkopfes gemessen und zur Berechnung der technischen Spannung $\sigma = F/A_t$ verwendet, wobei F die gemessene Kraft und $A_t = \pi d_t^2/4$ die Querschnittsfläche am Kopf der Säule bezeichnen. Die Fließspannung einer Säule wurde dann aus der technischen Spannung bei 5% plastischer Dehnung ermittelt (siehe Abbildung 3.3a). Dieser Wert der plastischen Dehnung ist ein Kompromiss aus „Early Plasticity“ bei geringen plastischen Dehnungen und der Änderung der Säulenform und damit der Verfälschung der technischen Spannungswerte bei größeren plastischen Dehnungen. Weiterhin ist der Wert relativ unabhängig von der gewählten plastischen Dehnung, da bei fast allen Proben ein Spannungsplateau in diesem Dehnungsbereich liegt.

Um die plastische Dehnung der Säule zu bestimmen, wurde zunächst der Durchmesser d_b am unteren Ende der Säule verwendet, um die gemessenen Eindringtiefe-Werte um das elastische Einsinken des Substrates unterhalb der Säule zu korrigieren:

$$h_{Sn} = h - \frac{(1 - \nu_S^2) F}{E_S d_b} .$$

Diese Korrektur ist auch als Sneddon-Korrektur bekannt [Vol06] [Vol08], wobei der Elastizitätsmodul E_S sowie die Poissonzahl ν_S des unterliegenden Substrates in die Korrektur eingehen. Für die hier untersuchten Proben wurden Werte von $E_S = 130$ GPa, $\nu_S = 0,28$ für das Si(100)-Substrat der Cu/PdSi-Proben sowie $E_S = 188$ GPa, $\nu_S = 0,26$ für das Si(111)-Substrat der Ti/ZrO₂-Proben verwendet. Aus der Sneddon-korrigierten Eindringtiefe h_{Sn} wurde dann die technische Dehnung der Säule $\varepsilon = h_{Sn}/H$ berechnet.

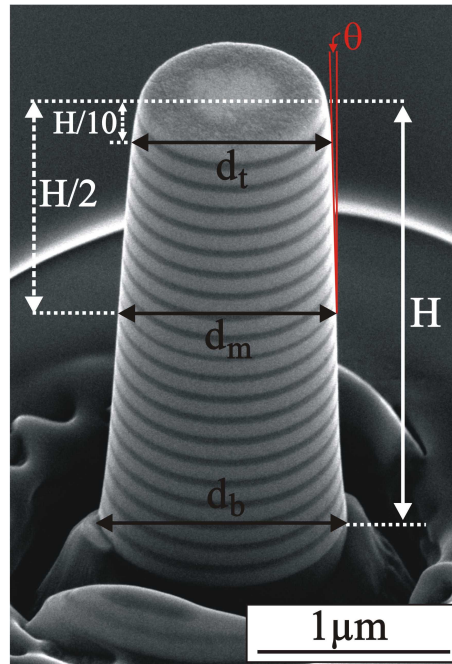


Abbildung 3.2: Messung der charakteristischen Größen für die Auswertung der Mikrodruckversuche am Beispiel einer Ti50/ZrO₂100-Säule.

Der Durchmesser d_m in der Mitte der Säule wurde schließlich verwendet, um aus den gemessenen Steifigkeiten (aus der Steigung der Entlastungskurve gemäß [Oli92] oder der CSM-Messung) den Elastizitätsmodul der Säule gemäß $E = S A_m/H$ zu bestimmen. Die gemessenen Elastizitätsmoduln zeigen einen Anstieg mit zunehmender Dehnung, wie in den Graphen in Abbildung 3.3 für beide Messmethoden zu erkennen ist.

Für die CSM-Messungen (siehe Abbildung 3.3a) wird der Elastizitätsmodul fortlaufend aus der mittels CSM gemessenen Steifigkeit der Säule berechnet. In dem Bereich des relativ linearen Anstiegs der Fließkurve ist der gemessene Elastizitätsmodul - mit Ausnahme eines überlagerten Rauschens - konstant, bevor er bei großen plastischen Dehnungen ansteigt. Der Datenbereich für die Mittelung des Elastizitätsmoduls wurde so gewählt, dass der Kontakt zwischen Spitze und Säule bereits

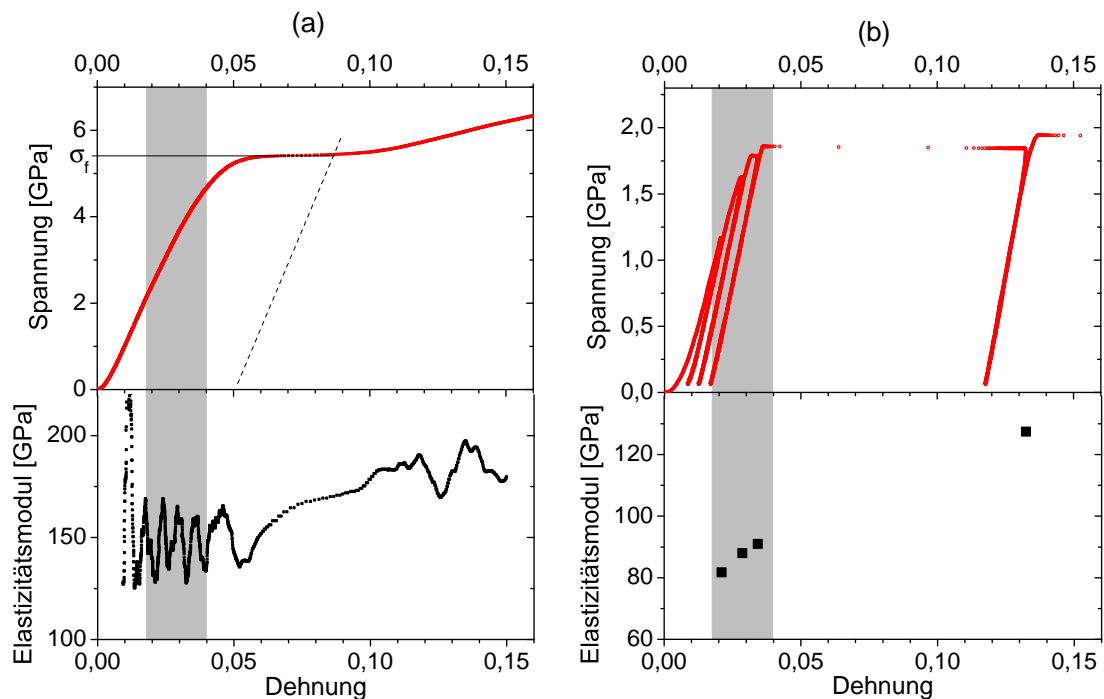


Abbildung 3.3: Fließkurve und Elastizitätsmodul aus CSM-Messungen für eine Ti50/ZrO₂-100-Säule (a) und Fließkurve und Elastizitätsmodul aus zyklischen Messungen für eine Cu90/PdSi90-Säule (b). In (a) ist außerdem die Bestimmung der Fließspannung bei 5% plastischer Dehnung dargestellt. Der Bereich für die Mittelung des Elastizitätsmoduls ist grau unterlegt.

vollständig hergestellt ist, jedoch noch keine katastrophalen plastischen Ereignisse auftreten, die die Messung des Elastizitätsmoduls verfälschen könnten. Die Daten zwischen etwa 1,7% und 4% technischer Dehnung liegen dabei in dem konstanten Bereich des Elastizitätsmoduls. In diesem Bereich wurden die gemessenen Werte gemittelt, und der Mittelwert als Elastizitätsmodul der Säule bezeichnet. Für die zyklisch getesteten Cu/PdSi-Säulen (siehe Abbildung 3.3b) erkennt man einen ähnlichen Anstieg des Elastizitätsmoduls mit steigender Dehnung. Daher wurde der Mittelungsbereich bei denselben Dehnungen festgelegt.

Für die Säulen wurde keine Drift-Korrektur durchgeführt, da diese durch das anhaltende Kriechen der Säulen selbst bei geringen Kräften verfälscht wird.

3.4.4 Mikrodruckversuche an Säulen mit verkippten Schichten

Die Messungen an 45°-Säulen wurden analog zu denjenigen an „normalen“ Säulen durchgeführt. Es wurden drei Proben des Ti/ZrO₂-Materialsystems (Ti10/ZrO₂100,

Tabelle 3.9: Zusammenfassung der Testparameter für Mikrodruckversuche an 45°-Säulen.

	Ti/ZrO ₂			Cu/PdSi
	10/100	50/100	100/100	90/90
Durchmesser d_t [nm]	1120	1110	1080	1350
Höhe h [nm]	2250	2260	3560	3350
Tapet $[\circ]$	2,5	3,6	2,2	3,3
Belastungsrate [$\mu\text{N/s}$]	100	100	100	50
Dehngeschwindigkeit [s^{-1}]	$6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Entlastungsrate [$\mu\text{N/s}$]	200	200	200	100
Anzahl erfolgreich getesteter Säulen	11	3	5	6

Ti50/ZrO₂100 und Ti100/ZrO₂100) sowie eine Probe des Cu/PdSi-Materialsystems (Cu90/PdSi90) getestet. Für alle Messungen wurde der CSM-Modus verwendet. Die Belastung fand unter konstanter Krafrate von 50 $\mu\text{N/s}$ - 100 $\mu\text{N/s}$ statt, was einer Dehngeschwindigkeit von $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ - $7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ entspricht. Der Betrag der Entlastungsrate entsprach für alle Tests der doppelten Belastungsrate. Es wurde kein Haltesegment bei konstanter maximaler Kraft durchgeführt, um eine weitere Verformung durch das Kriechen der Säule zu verhindern. Die genauen Testparameter sowie die typischen Abmessungen und die Anzahl der getesteten Säulen für die unter 45° getesteten Proben sind in Tabelle 3.9 aufgelistet.

3.5 Elektronenmikroskopische Charakterisierung

Die Charakterisierung der unverformten und der verformten Proben wurde mittels elektronenmikroskopischer Methoden unter Zuhilfenahme des FIB zur Probenpräparation durchgeführt. Von allen unverformten Proben wurden zunächst Querschnitte senkrecht zur Schichtebene angefertigt, die mit dem REM abgebildet wurden. Die Aufnahmen dieser Querschnitte wurden dazu verwendet, die Gesamtschichtdicke des Schichtpakets zu bestimmen, sowie einen qualitativen Eindruck der Einzelschichtdicken und der Probenqualität zu gewinnen. Zur quantitativen Charakterisierung der Einzelschichtdicken sowie zur Evaluation der Mikrostruktur wurden mit Hilfe des FIB von den meisten Proben Lamellen präpariert und mit dem TEM abgebildet. Ausnahmen sind einige Cu/PdSi-Proben (Cu60/PdSi10, Cu70/PdSi10, Cu80/PdSi10, Cu120/PdSi10, Cu90/PdSi20, Cu50/PdSi50 und Cu90/PdSi50), de-

ren Schichtdicken ebenfalls anhand von REM-Querschnittsaufnahmen gemessen wurden. In den meisten Fällen erfolgte die Messung der Schichtdicken anhand von TEM-Aufnahmen der Probenquerschnitte.

Beim quantitativen Vergleich von REM- und TEM-Bildern muss berücksichtigt werden, dass die Eichung des Maßstabs im TEM mit einer Genauigkeit von etwa 10% wesentlich ungenauer ist als im REM. Um dennoch Vergleichbarkeit der aus REM- und TEM-Aufnahmen ermittelten Einzelschichtdicken zu gewährleisten, wurde der Maßstab der TEM-Aufnahmen auf Grundlage der im REM gemessenen Gesamtschichtdicke geeicht.

Die Verformungsmorphologie wurde in ähnlicher Weise charakterisiert. Für alle Proben wurden REM-Aufnahmen der verformten Oberfläche nach Nanoindentierungsversuchen angefertigt sowie die Kontaktflächen der Eindrücke ausgemessen. Weiterhin wurden auf allen Proben für einige Eindrücktiefen Querschnitte durch die plastischen Eindrücke geschnitten sowie REM-Aufnahmen davon angefertigt. Die Lage der Querschnitte wurde aufgrund der Dreiecksgeometrie der Eindrücke so gewählt, dass die Schnittlinie jeweils durch eine Ecke sowie die Mitte der gegenüberliegenden Kante verlief. Für jedes Materialsystem wurde von einigen Proben eine TEM-Lamelle eines Berkovich-Eindrucks geschnitten, um die Verformungsmorphologie auch durch TEM-Aufnahmen evaluieren zu können.

Alle präparierten Säulen wurden vor und nach den Mikrodruckversuchen im REM abgebildet. Für einige Proben wurden Querschnitte durch eine verformte Säule mit dem FIB präpariert und mit Hilfe des REM abgebildet. Weiterhin wurden auch hier für einige Proben TEM-Lamellen der unverformten sowie komprimierten Säulen präpariert und im TEM analysiert. Die TEM-Analysen umfassten dabei Hell- und Dunkelfeldaufnahmen verschiedener Vergrößerung, Feinbereichs- und Feinstrahl-Beugungsbilder von verschiedenen Bereichen der Probe, sowie für einige Proben hochauflösende Aufnahmen der Grenzflächen.

Kapitel 4

Ergebnisse

In diesem Kapitel werden nach einer kurzen Vorstellung der Materialsysteme die experimentellen Ergebnisse unter Anderem aus elektronenmikroskopischen Analysen, Nanoindentierungs-Messungen und Mikrodruckversuchen für die drei untersuchten Materialsysteme detailliert dargestellt.

4.1 Vorstellung der Materialsysteme

Die mechanischen Eigenschaften der Komponenten der drei untersuchten Materialsysteme sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Fließspannung σ_f und Elastizitätsmodul E der Komponenten der drei Materialsysteme. Die Werte ohne Quellenangabe wurden an Einzelschichten von einigen Mikrometern Dicke gemessen.

Materialsystem	Komponenten	σ_f [GPa]	Quelle	E [GPa]	Quelle
Ti/ZrO ₂	Titan	0,3 - 2	[Sun11] [Wan93]	145	
	Zirconiumoxid	7		200	
Cu/PdSi	Kupfer	0,1 - 1	[Deh03] [Gru08]	130 - 190	[Led74]
	PdSi	2	[Vol08]	85	[Tön11]
Cu/PC (Cu s.o.)	Polycarbonat	0,3		5	

Die gewählten Materialsysteme bieten die Möglichkeit, drei verschiedene Kombinationen der mechanischen Eigenschaften zu untersuchen: Während das Kupfer in beiden Materialkombinationen die jeweils steifere Komponente ist, besitzen die Kupferschichten in Cu/PdSi-Schichtpaketen die geringere, in Cu/PC-Schichtpaketen jedoch die größere Fließspannung. Das Titan in Ti/ZrO₂-Schichtpaketen ist hingegen sowohl das nachgiebigere als auch das schwächere Material.

4.2 Titan/Zirconiumoxid-Schichtpakete

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Nanoindentierungs-Messungen und Mikrodruckversuche an Ti/ZrO₂-Schichtpaketen vorgestellt. Dabei wird zunächst mittels elektronenmikroskopischer Analyse (FIB, REM, TEM) von Querschnitten die Morphologie und die Mikrostruktur der unverformten Schichtpakete untersucht. Im Folgenden werden - nach Testmethoden gegliedert - die gemessenen mechanischen Eigenschaften sowie die Verformungsmorphologien aufgezeigt.

4.2.1 Charakterisierung der unverformten Proben

Die Morphologie sowie die Mikrostruktur der unverformten Schichtpakete wurde mittels elektronenmikroskopischer Analyse von Querschnitten und Sekundärionen-Massenspektrometrie untersucht. Zunächst soll hier auf die Ergebnisse aus der elektronenmikroskopischen Charakterisierung eingegangen werden.

Elektronenmikroskopische Charakterisierung von Querschnitten

Die Charakterisierung der unverformten Proben erfolgte zunächst durch Analyse von Querschnitten durch die Schichtpakete mittels TEM. Abbildung 4.1a-f zeigt TEM-Hellfeldbilder der untersuchten Ti/ZrO₂-Proben. Die Schichten sind für alle Proben eben und glatt, und die Schichtdicken der einzelnen Komponenten sind über den gesamten Querschnitt von einigen Mikrometern Breite konstant.

Die Einzelschichtdicken wurden anhand der TEM-Hellfeldbilder ausgemessen und mittels der im REM gemessenen Gesamtschichtdicke skaliert, da die Eichung der Skala im TEM nur etwa eine Genauigkeit von $\pm 10\%$ aufweist. Dabei wurde jeweils pro Einzelschicht eine Messung vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Obwohl die gemessenen Schichtdicken in einzelnen Fällen von den bei der Herstellung geplanten Dicken abweichen, ist deren Streuung gering, so dass der Mittelwert ein gutes Maß für die jeweilige Schichtdicke darstellt. Im weiteren Verlauf werden die Proben - aufgrund der einfacheren Lesbarkeit - weiterhin anhand der nominellen Schichtdicken bezeichnet werden. So wird zum Beispiel ein 3 μm dickes Schichtpaket bestehend aus 50 nm dicken kristallinen Ti-Schichten und 100 nm dicken amorphen ZrO₂-Schichten als Ti50/ZrO₂100 bezeichnet.

Anhand von Hell- und Dunkelfeldbildern dreier Proben (siehe Abbildung 4.1g-i) ist erkennbar, dass die Ti-Schichten zum Teil kolumnares Kornwachstum zeigen.

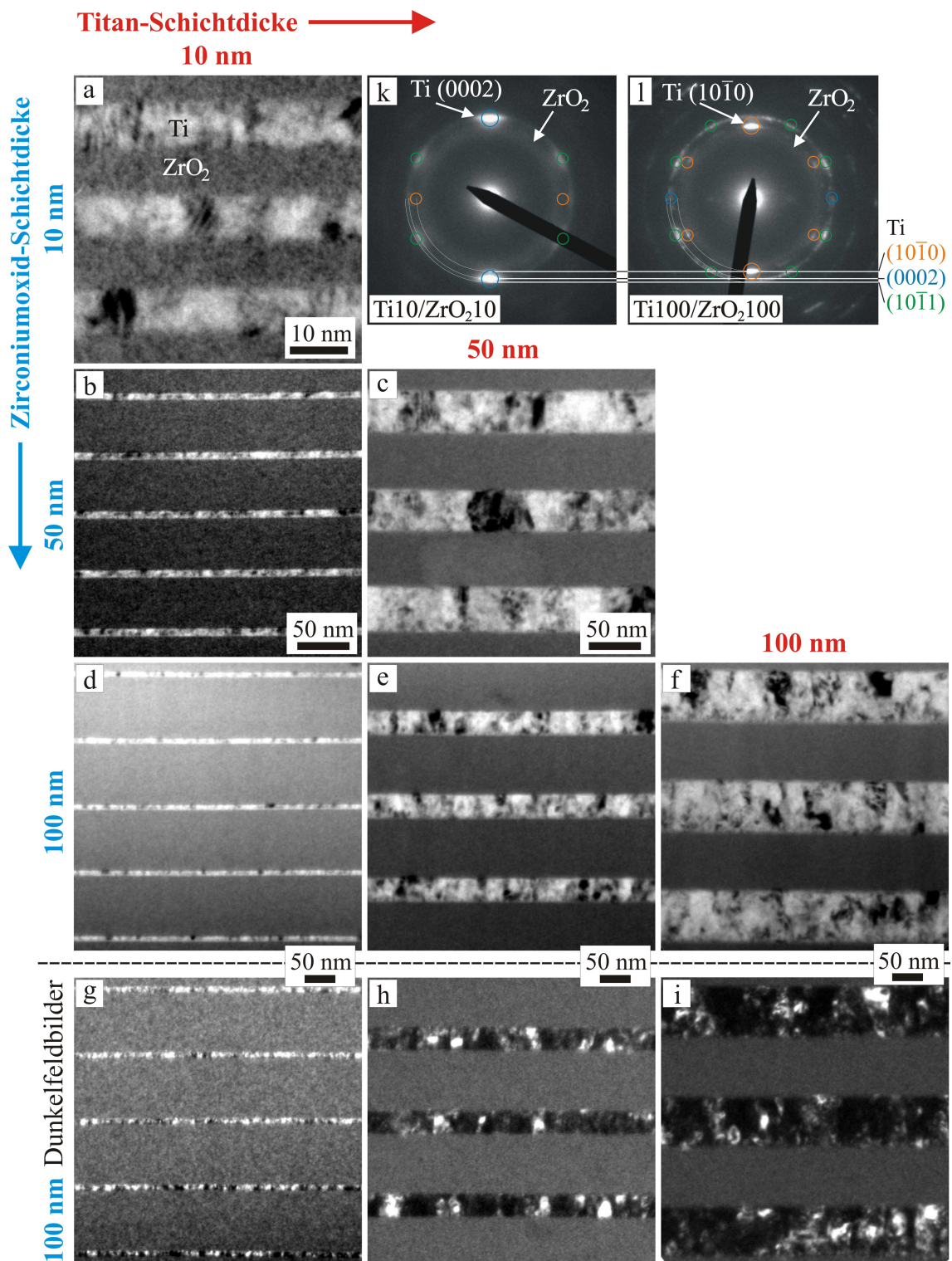


Abbildung 4.1: TEM-Hellfeldbilder (a-f) von Querschnitten durch die untersuchten Ti/ZrO₂-Proben, Dunkelfeldbilder dreier Proben mit 100 nm ZrO₂-Schichtdicke und variierender Ti-Schichtdicke (g-i) sowie polykristalline Beugungsbilder der Ti₁₀/ZrO₂₁₀- (k) und der Ti₁₀₀/ZrO₂₁₀₀-Probe (l). Die kontrastreichen Schichten sind jeweils die polykristallinen Ti-Schichten, die einheitlich grauen Schichten die amorphen ZrO₂-Schichten (siehe a).

Tabelle 4.2: Gemessene Einzelschichtdicken t_{Ti} und t_{ZrO_2} , Gesamtschichtdicke, relativer Ti-Anteil f_{Ti} sowie Anzahl der Doppelschichten für die untersuchten Ti/ZrO₂-Proben. Angegeben sind Mittelwert und Standardabweichung für jeweils eine Messung an jeder der Einzelschichten im Schichtpaket. Die oberste und unterste Schicht aller Schichtpakete besteht aus ZrO₂, daher wurde bei der angegebenen Anzahl der Doppelschichten jeweils eine ZrO₂-Schicht nicht berücksichtigt.

Ti/ZrO ₂ - Probe	t_{Ti} [nm]	t_{ZrO_2} [nm]	Gesamtdicke [nm]	f_{Ti}	# der Doppelschichten
10/10	7 ± 2	9 ± 1	2400	0,46 ± 0,05	150
10/50	8 ± 1	51 ± 1	3030	0,14 ± 0,01	50
10/100	9 ± 1	102 ± 2	3110	0,08 ± 0,01	27
50/50	47 ± 6	59 ± 3	3250	0,44 ± 0,03	30
50/100	41 ± 4	97 ± 2	2870	0,30 ± 0,02	20
100/100	87 ± 11	97 ± 2	2860	0,47 ± 0,03	15

Allerdings liegen besonders bei den dickeren Ti-Schichten am unteren Rand der Schicht weitere kleine Körner vor. Dies ist darauf zurückzuführen, dass zu Beginn des Wachstums einer Ti-Schicht mehrere kleine Körner nukleiert werden, von denen sich im Verlauf des Wachstums nur einige durchsetzen und kolumnar bis zum oberen Rand der Schicht wachsen.

Für die weiteren Betrachtungen ist es wichtig, die Korngröße und -form der nanokristallinen Metallschichten genauer zu charakterisieren. In vielen theoretischen Betrachtungen sowie experimentellen Untersuchungen wird die Festigkeit besonders durch die kleinste Korndimension bestimmt. Für diese Proben ist der durchschnittliche Korndurchmesser entlang der Schichtebene wesentlich kleiner als senkrecht dazu. Der Vergleich verschiedener Proben mit unterschiedlich dicken Metallschichten (siehe Abbildung 4.1) ergibt, dass die Korngröße in Schichtebene etwa der Hälfte der Schichtdicke entspricht.

Auch wenn die Schichtdicken innerhalb einer TEM-Lamelle konstant sind, zeigen REM-Querschnittsaufnahmen an verschiedenen Stellen auf der Ti10/ZrO₂50-Probe mit einer Gesamtgröße von 1 cm x 2 cm, dass die Einzelschichtdicken sowie die Gesamtschichtdicke am Rand der Probe um bis zu 45% geringer sind als in der Probenmitte. Diese Schichtdickenvariationen über Abstände von einigen Millimetern sind für die Herstellung von Proben mittels PLD bekannt [Lie12]. Um die Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten, wurden die weiteren Untersuchungen in einem Bereich nahe der Probenmitte durchgeführt.

In Abbildung 4.1k-l sind Beugungsbilder einer Ti10/ZrO₂10- und einer

Ti100/ZrO₂100-Probe dargestellt. Die amorphe Struktur der ZrO₂-Schichten verursacht den diffusen Beugungsring in den Beugungsbildern. Ein Vergleich der Beugungsbilder aller untersuchten Proben (hier nicht dargestellt) zeigt, dass die relative Intensität dieses amorphen Beugungsringes mit zunehmendem ZrO₂-Anteil zunimmt. Die amorphe Natur der ZrO₂-Schichten konnte außerdem anhand von Dunkelfeldaufnahmen mit diesem amorphen Beugungsring bestätigt werden.

Weiterhin zeigen die TEM-Beugungsuntersuchungen, dass die Ti-Schichten abhängig von ihrer Dicke in zwei verschiedenen Vorzugsorientierungen senkrecht zur Schichtebene vorliegen. Die Proben mit 10 nm dicken Ti-Schichten zeigen dabei qualitativ ähnliche Beugungsbilder zu dem der Ti10/ZrO₂10-Probe in Abbildung 4.1k. Die Proben mit 50 nm oder 100 nm Ti-Schichtdicken zeigen qualitativ ähnliche Beugungsbilder zu dem der Ti100/ZrO₂100-Probe in Abbildung 4.1l. Beide Beugungsbilder zeigen Intensitätsschwankungen auf den Titan-Beugungsringen, die bei Gleichverteilung der Kornorientierung eine homogene Intensität aufweisen müssten. Anhand der Indizierung der entsprechenden Ringe und der Ausrichtung der Intensitätsmaxima auf den Ringen kann man die Vorzugsorientierung der Körner in Bezug auf die Schichtrichtung bestimmen.

Für dünne Ti-Schichten (10 nm, Abbildung 4.1k) sind zwei ausgeprägte Intensitätsmaxima auf dem (0002)-Ring zu erkennen, die auf bevorzugtes Wachstum in (0002)-Textur hinweisen. Die farbigen Kreise kennzeichnen Beugungsreflexe, die bei einer stark texturierten polykristallinen Ti-Probe zu erwarten sind. Dabei sind Reflexe auf dem (10 $\bar{1}$ 0)-Ring orange, auf dem (0002)-Ring blau und auf dem (10 $\bar{1}$ 1)-Ring grün markiert. Für diese (0002)-Orientierung erwartet man zusätzlich Beugung an den Pyramidenebenen $\{10\bar{1}1\}$, die jeweils unter einem Winkel von 61° zur Basisebene liegen, sowie an den Prismenebenen $\{10\bar{1}0\}$ unter einem Winkel von 90° zur Basisebene. Die Pyramidenebenen entsprechen den vier schwächeren Intensitätsmaxima auf dem (10 $\bar{1}$ 1)-Ring im Beugungsbild (grün markiert), die Prismenebenen sind nicht zu erkennen.

Für dicke Ti-Schichten (50 nm - 100 nm, typisches Beugungsbild siehe Abbildung 4.1l) sind hingegen zwei ausgeprägte Intensitätsmaxima auf dem (10 $\bar{1}$ 0)-Ring zu erkennen, die auf bevorzugtes Wachstum in (10 $\bar{1}$ 0)-Textur hinweisen. Aufgrund der hexagonalen Symmetrie erwartet man für (10 $\bar{1}$ 0)-texturierte Ti-Schichten Beugung an den beiden weiteren Prismenebenen, die einen Winkel von 60° einschließen. Zusätzlich erwartet man für diese Orientierung Beugung an den Pyramidenebenen $\{10\bar{1}1\}$, die jeweils unter einem Winkel von 64° bzw. 28° zur Prismenebene liegen, sowie an den Basisebenen unter einem Winkel von 90° zur Prismenebene. Die Py-

ramidenebenen entsprechen den acht ausgeschmierten Intensitätsmaxima auf dem $(10\bar{1}1)$ -Ring im Beugungsbild (grün markiert), die erwarteten Reflexe der Prismenebenen und Basisebenen schwächer ausgeprägt (grün/blau markiert).

Bei der Konkurrenz zwischen den in $\langle 0002 \rangle$ - und $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ -Richtung wachsenden Körnern dominiert bei 10 nm dicken Ti-Schichten die (0002) -Richtung, während sich bei dickeren Ti-Schichten die $(10\bar{1}0)$ -Textur durchsetzt. Eine $(10\bar{1}0)$ -Textur ist weiterhin anhand einer Röntgendiffraktometrie-Messung von Tobias Liese [Lie12] an einer 75 nm dicken Ti-Einzelschicht nachgewiesen worden, in der der $(10\bar{1}0)$ -Peak eine 10-fach erhöhte Intensität gegenüber dem (0002) -Peak aufweist, wohingegen theoretisch gleiche Intensitäten beider Peaks erwartet werden.

Die vorliegenden Texturen sind die beiden Texturrichtungen, die auch in der Literatur beobachtet werden. Song et al [Son07] untersuchten das Wachstum von magnetron-gesputterten Ti-Schichten für verschiedene Substrate und Abstände zwischen Target und Substrat. Auf amorphen Substraten tritt im Allgemeinen (0002) -Wachstum auf. Allerdings wird die $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ -Wachstumsrichtung mit sinkendem Abstand zwischen Target und Substrat, und damit wachsender Energie der gesputterten Ti-Partikel, zunehmend bevorzugt. Für den Fall der gepulsten Laserdeposition treten hohe Partikelenergien im Bereich von 100 keV auf, so dass dies für eine bevorzugte $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ -Richtung spricht.

Sekundärionen-Massenspektrometrie

Um die Struktur der Titan-Zirconiumoxid-Grenzfläche genauer zu untersuchen wurde die Sekundärionen-Massenspektrometrie eingesetzt. Hierzu wurde eine Probe mit zwei 100 nm dicken Ti-Schichten und drei 100 nm dicken ZrO_2 -Schichten hergestellt. Weiterhin wurden Messungen an einer Titan-Einzelschicht sowie an den PLD-Targetmaterialien beider Komponenten als Referenz durchgeführt. Ein Teil der Messung an dem 5-lagigen Schichtpaket ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Zunächst fällt auf, dass sehr viel Sauerstoff vorzuliegen scheint, und selbst das Titan kommt größtenteils oxidiert am Detektor an, obwohl es von einem 99,99% reinen Titantarget stammt. Dies lässt sich durch vorhandenes Sauerstoff-Restgas in der evakuierten Kammer während der SIMS-Messung erklären. Das leicht zu oxidierende Titan wird in einem sogenannten reaktiven Sputterprozess auf dem Weg von der Probe zum Detektor oxidiert, und hat nicht zwangsläufig in der Probe schon oxidiert vorgelegen. Durch diesen Mechanismus fällt selbst für das reine Silicium-Substrat bei großen Sputtertiefen das Sauerstoff-Signal nicht auf Null ab (siehe Abbildung

4.3). Die quantitative Analyse von Elementen wie Sauerstoff, die im Restgas der Kammer enthalten sind, wird durch Effekte wie die Adsorption an der Probenoberfläche, Änderung der sekundären Ionenausbeute und direkte Wechselwirkungen der Sputterionen mit den Restgaselementen beeinträchtigt [Wil89]. Daher sind im Rahmen dieser Messung anstelle einer quantitative Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Proben lediglich relative Vergleiche möglich.

Weiterhin zeigen die Spektren der Titan enthaltenden Ionenspezies ((TiO)⁺, (TiO₂)⁺) Maxima nahe der Grenzflächen. Dies kann auf vier Einflussfaktoren zurückgeführt werden:

1. Chemische Mischung durch Interdiffusion der beiden Komponenten an der Grenzfläche. Diese kann entweder bereits vor der Messung vorliegen, oder aber durch Platzwechselforgänge bei Stoßkaskaden einfallender Sputterionen hervorgerufen werden.
2. Mikroskopische Rauigkeit der Grenzfläche oder Aufrauung durch Ionensputtern: Da ein großer Bereich der Probe mittels Ionensputtern abgetragen wird, mittelt das gemessene Signal über diesen Bereich. Rauigkeiten können von einer Vermischung der Komponenten an der Grenzfläche nicht unterschieden werden.
3. Chemischer Effekt: Die Sputterrate kann in Abhängigkeit der chemischen Umgebung von Titan variieren, und an der Grenzfläche zum Zirconiumoxid durch geringere Bindungsenergien besonders groß sein.
4. Ballistischer Effekt: Leichtere Elemente und Bruchstücke (hier das Titan und seine Ionenspezies) werden generell mit größerer Wahrscheinlichkeit herausgeschlagen, was besonders an den Grenzflächen zu einem bevorzugten Abtrag des Titans im Vergleich zum Zirconiumoxid führt.

Leider ist es nicht möglich, anhand der SIMS-Messung zwischen diesen Einflussfaktoren zu unterscheiden. Aufgrund der elektronenmikroskopischen Untersuchungen kann zumindest eine hohe morphologische Anfangsrauigkeit der Grenzfläche ausgeschlossen werden. Von den weiteren genannten Faktoren tragen wahrscheinlich mehrere zu der beobachteten Form der Spektren bei.

Um eine teilweise quantitative Aussage über den Sauerstoffgehalt der Einzelschichten machen zu können, wurden die Mittelwerte der Zählraten mit Standardabweichung im mittleren Bereich der Schichten (dort, wo die Zählrate ein Plateau aufweist, das

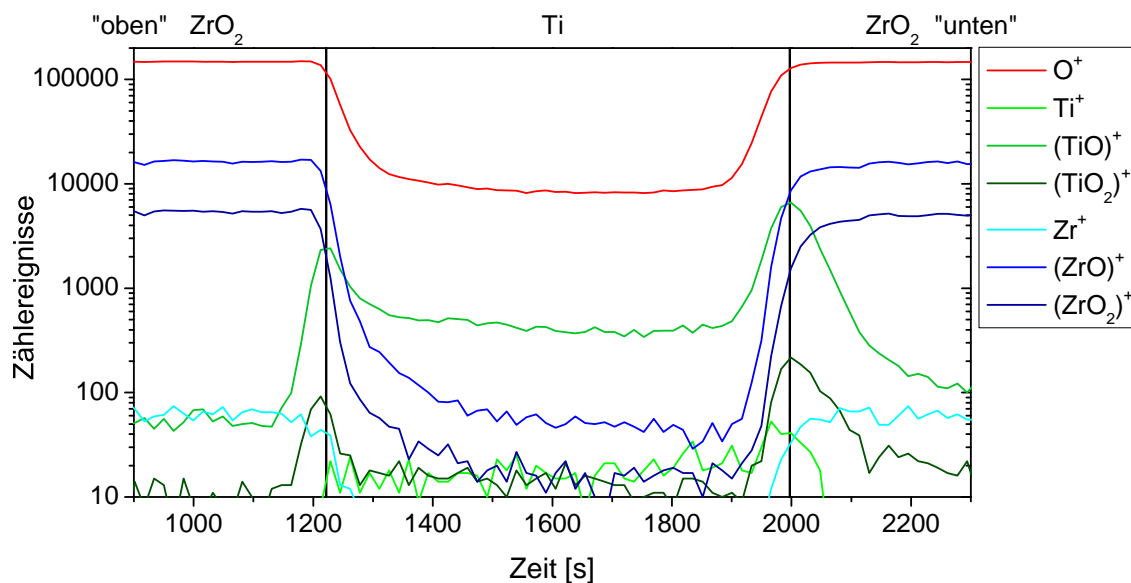


Abbildung 4.2: Sekundärionen-Massenspektrum von drei Schichten eines Ti100/ZrO₂100-Schichtpakets. Die Grenzfläche zwischen den beiden Materialien wurde anhand des (ZrO)⁺-Signals definiert, und bei einem Abfall auf den halben Wert der (ZrO)⁺-Zählrate eingezeichnet.

etwa den mittleren 44% - 85% der jeweiligen Schichtdicke entspricht) der einzelnen Schichten bestimmt, und die jeweiligen Zählraten mit derjenigen des Sauerstoffs ins Verhältnis gesetzt. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Abbildung 4.3 für die Ti- und ZrO₂-Schichten sowie das Silicium-Substrat dargestellt.

Das Silicium-Substrat wurde aus zwei Gründen in diese Darstellung einbezogen. Zum einen hängen die berechneten Verhältnisse empfindlich vom Sauerstoff-Partialdruck in der Kammer während der Messung ab. Die verschiedenen Proben wurden dabei an verschiedenen Messtagen und daher unter nicht exakt gleichen Bedingungen gemessen. Der Fehler, der dadurch resultiert, kann durch das Silicium-Substrat abgeschätzt werden. Zum anderen kann der Sauerstoff-Partialdruck in der Kammer auch durch das Sputtern von sauerstoffreichen Materialien erhöht werden, sodass man beim Sputtern von Titan im Schichtpaket eine erhöhte Sauerstoffdetektion erwartet, da die vorher gesputterten ZrO₂-Schichten viel Sauerstoff enthalten. Der Unterschied zwischen den beiden Si⁺/O⁺-Verhältnissen in Si kann als Abschätzung der beiden genannten Einflussfaktoren auf die Genauigkeit der Verhältnisse betrachtet werden.

Für Titan wurden drei verschiedene Messungen verglichen: Die Ti-Schichten in dem Schichtpaket, eine Ti-Einzelschicht sowie das verwendete Ti-Targetmaterial. Es ist zu erkennen, dass der Sauerstoffgehalt in den mittels PLD hergestellten Ti-Schichten gegenüber dem des Targetmaterials deutlich erhöht ist, wobei kein signifikanter Un-

terschied zwischen den Ti-Schichten im Schichtpaket und der Einzelschicht besteht. Die relativ zu den anderen Werten großen Fehlerbalken für die Verhältnisse O^+/Ti^+ und $O^+/(TiO_2)^+$ resultieren aus den geringen Zählraten für diese beiden Ionenspezies. Ein möglicher Grund für den Unterschied zwischen Targetmaterial und PLD-Schichten könnte eine Implantation von Sauerstoff in die Schichten durch reaktives Sputtern während der Herstellung sein. Für das ZrO_2 wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen dem Targetmaterial und einer mittels PLD hergestellten ZrO_2 -Schicht festgestellt.

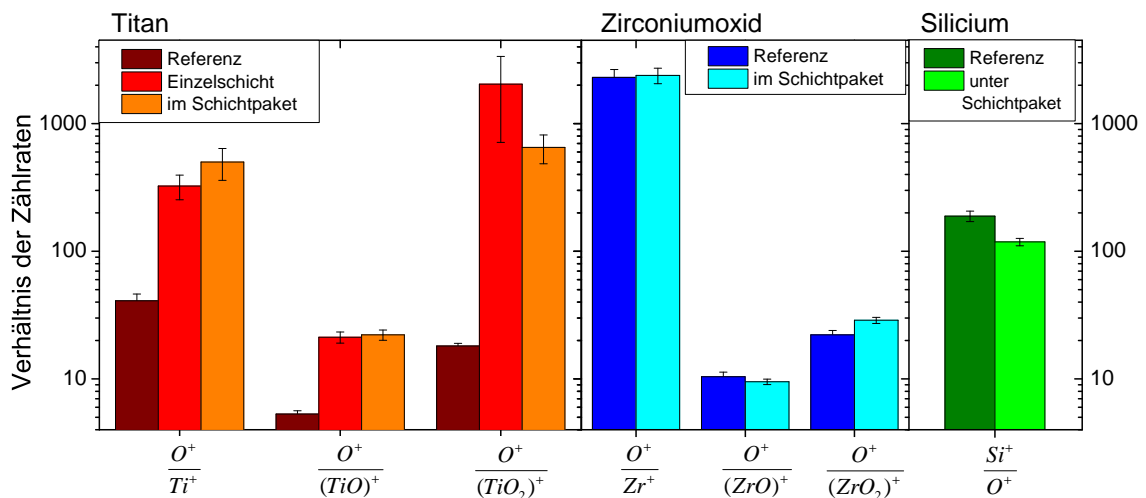


Abbildung 4.3: Verhältnisse der einzelnen Spezies im Sekundärionen-Massenspektrum einer Ti-Einzelschicht, des Ti- sowie ZrO_2 -Targets (Referenz) sowie einer Ti100/ ZrO_2 100-Dreifachschicht.

Die SIMS-Messungen geben einen klaren Hinweis auf eine erhöhte Sauerstoffkonzentration in den mittels PLD hergestellten Ti-Schichten gegenüber dem Targetmaterial. Dies ist am ehesten durch den vorliegenden Sauerstoff-Restgasdrucks während der Schichtherstellung zu erklären. Dabei wurde kein signifikanter Unterschied zwischen einer Ti-Einzelschicht und einer von ZrO_2 -Schichten umgebenen Ti-Schicht festgestellt, so dass die Diffusion von Sauerstoff aus den ZrO_2 -Schichten in das Titan vernachlässigbar scheint.

Die freie Standard-Reaktionsenthalpie für die Bildung der meisten Titanoxide ist größer, lediglich für Ti_2O etwas geringer ist als diejenige für ZrO_2 [Ten00]. Obwohl damit eine Reduktion des Zirconiums durch Titan an der Grenzfläche zwischen beiden Materialien erwartet wird, wird dies zumindest bei Raumtemperatur nicht beobachtet [Ten00]. Weiterhin fanden Heiroth et al [Hei10] anhand einer Kombination von Rutherford-Rückstreuung und „particle induced X-ray emission“ (PIXE) an PLD-hergestellten ZrO_2 -Schichten ein Stöchiometrieverhältnis Zr:O von

1,77. Die Autoren führen dieses Sauerstoffdefizit auf das präferentielle Sputtern von leichteren Sauerstoff-Atomen zurück. Dies könnte ein Einflussfaktor für einen erhöhten Sauerstoff-Partialdruck während der Schichtherstellung sein, der zu reaktivem Sputtern bei der PLD-Herstellung der Ti-Schichten führt. Es ist unklar, wie sich das Sauerstoffdefizit in den amorphen ZrO_2 -Schichten auf eine mögliche Diffusion von Sauerstoff in die Ti-Schichten auswirkt. Auf Grundlage der SIMS-Messungen, TEM-Untersuchungen dieser Arbeit und Untersuchungen von Teng et al [Ten00] ist jedoch festzuhalten, dass der Sauerstoffgehalt in den Ti-Schichten durch angrenzende ZrO_2 -Schichten im Rahmen der Messgenauigkeit nicht wesentlich beeinflusst wird und dass keine Sauerstoffoxid-Phase an der Grenzfläche gebildet wird.

4.2.2 Nanoindentierung

Pileup-Korrektur

Die Pileup-Korrekturfaktoren wurden aus dem Vergleich der im REM gemessenen und der mittels der Nanoindentierungs-Messungen bestimmten projizierten Kontaktfläche für 200 nm tiefe Indents bestimmt. Diese sind in Abbildung 4.4 in Abhängigkeit der Einzelschichtdicken, der Doppelschichtdicke sowie des relativen Ti-Anteils aufgetragen. Die reine Ti-Schicht zeigt dabei mit einem Faktor von 1,34 eine starke Vergrößerung der Kontaktfläche, was auch anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 4.7a zu erkennen ist. Reines ZrO_2 zeigt dahingegen mit einem Faktor von 1,14 wenig Pileup (siehe Abbildung 4.7b). Die Schichtpakete zeigen eine große Streuung der Korrekturfaktoren im Bereich von 1,02 - 1,35. Es sind keine signifikanten Trends mit den Schichtdicken oder dem Ti-Anteil auszumachen. Dabei kann die Oberflächenrauigkeit der Proben als Fehlerquelle ausgeschlossen werden, da diese wesentlich geringer als die Eindringtiefe von 200 nm ist. Weiterhin ist auch eine mögliche Kontamination der Oberfläche und daraus resultierende variierende Reibungseigenschaften zwischen Indenterspitze und Probenoberfläche auszuschließen, da dies auch gleichzeitig eine starke Streuung der gemessenen mechanischen Eigenschaften verursachen würde, die jedoch nicht auftritt. Die starke Streuung der Werte kann am ehesten auf systematische Fehler der Kontaktflächenbestimmung aus REM-Aufnahmen zurückgeführt werden. Da alle Schichtpakete mit ZrO_2 als oberster Schicht abschließen, ist die Qualität der REM-Aufnahmen im Vergleich zu gut leitenden Materialien beschränkt. Besonders für die Proben mit dicken ZrO_2 -Schichten sind bei einer Eindringtiefe von 200 nm die Kanten der Indents noch sehr schlecht zu erkennen (siehe

Abbildung 4.7c), so dass die Flächenbestimmung mit einem Fehler von etwa 10% behaftet ist.

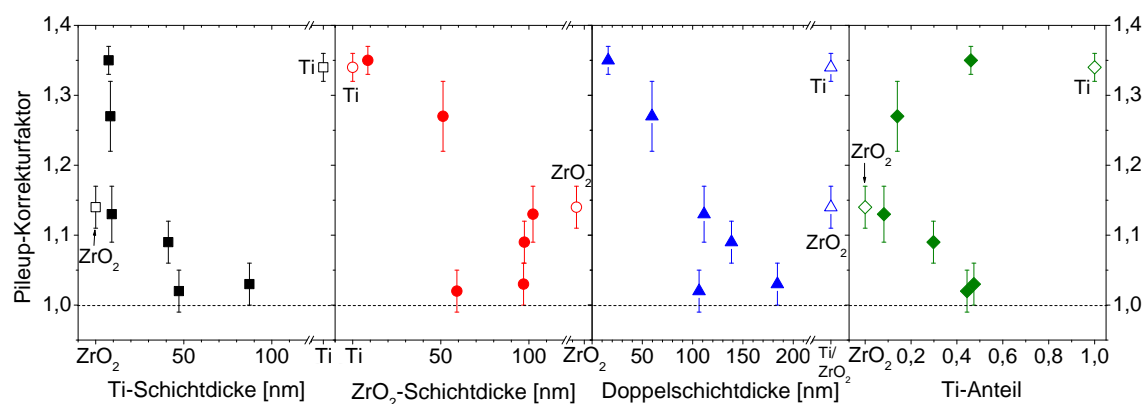


Abbildung 4.4: Pileup-Korrekturfaktoren für alle Proben des Ti/ZrO₂-Systems in Abhängigkeit der Ti-Schichtdicke, der ZrO₂-Schichtdicke, der Doppelschichtdicke und des Ti-Anteils.

Elastizitätsmodul

Abbildung 4.5 zeigt die mittels Nanoindentierung gemessenen Elastizitätsmoduln für alle Ti/ZrO₂-Schichtpakete zusammen mit den Messungen an den Komponenten. Dabei wurde eine Pileup-Korrektur der Daten anhand von REM-Bildern von 200 nm tiefen Indents durchgeführt. Der Elastizitätsmodul liegt für alle Kompositproben zwischen den Werten der Komponenten, und nimmt mit steigendem Ti-Anteil ab. Die Standardabweichung von jeweils mindestens 9 Messungen liegt im Bereich von 4% der Messwerte ab Eindringtiefen > 50 nm. Für kleine Eindringtiefen < 50 nm weist der gemessene Elastizitätsmodul größere Schwankungen auf, was auf den Einfluss der Oberflächenrauigkeit sowie die Tatsache, dass für einige Schichtpakete bei dieser Eindringtiefe weniger als zwei Schichten indentiert werden, zurückzuführen ist. Generell zeigt sich der Einfluss des Silicium-Substrats ab Eindringtiefen von etwa 200 nm. Der Elastizitätsmodul des Substrats liegt bei etwa 188 GPa in $\langle 111 \rangle$ -Richtung und wurde mittels Nanoindentierung zu 165 GPa bestimmt. Der Elastizitätsmodul nähert sich bei großen Eindringtiefen für alle Proben dem mittels Nanoindentierung an einer Si(111)-Probe bestimmten Wert an.

Aufgrund der großen Streuung bei geringen Eindringtiefen und des Substrateinflusses bei großen Eindringtiefen wird eine Mittelung der gemessenen Daten im Bereich von etwa 100 nm - 200 nm vorgenommen. Eine Eindringtiefe von 200 nm entspricht dabei der Dicke von mindestens zwei Einzelschichten. TEM-Untersuchungen hierzu zeigen, dass sich mindestens doppelt so viele Schichten plastisch verformen. Da

der elastische Bereich unter der Indenterspitze wesentlich größer ist als der plastische Bereich, kann man davon ausgehen, dass bei diesen Eindringtiefen bereits der Elastizitätsmodul des Komposits gemessen wird.

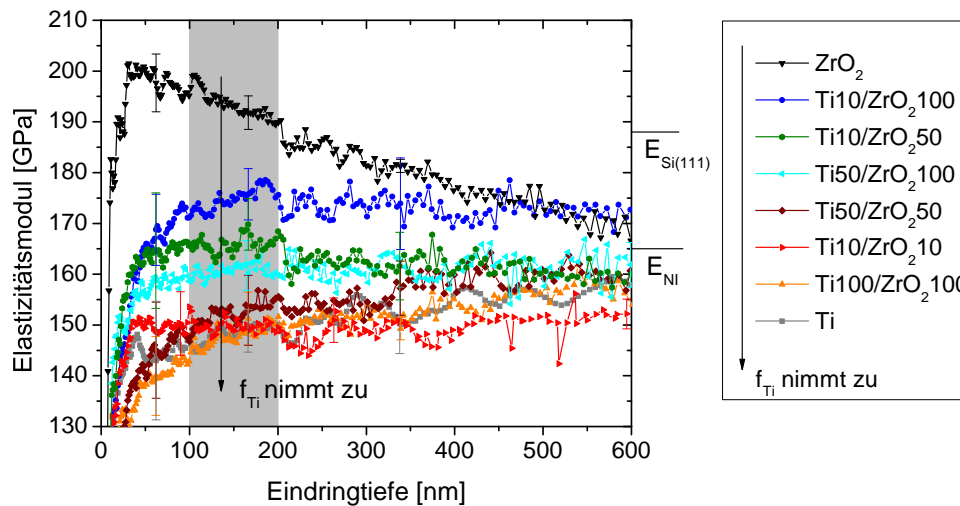


Abbildung 4.5: Die mittels Nanoindentierung gemessenen Elastizitätsmoduln in Abhängigkeit der Eindringtiefe für alle Ti/ZrO₂-Schichtpakete sowie die reinen Komponenten. Weiterhin sind die Elastizitätsmoduln für das Si(111)-Substrat ($E_{\text{Si}(111)}$) sowie der aus Nanoindentierungs-Messungen bestimmte Elastizitätsmodul des Si-Substrats (E_{NI}) angegeben. Der grau unterlegte Bereich wurde für die Mittelung des Elastizitätsmoduls der einzelnen Proben verwendet.

Die Ergebnisse für die mittleren Elastizitätsmoduln aus Nanoindentierungsmessungen werden in Kapitel 4.2.4 mit den Ergebnissen aus Mikrodruckversuchen sowie theoretischen Modellen verglichen.

Härtemessung

Die Ergebnisse für die Härte aus Berkovich-Messungen für Ti/ZrO₂-Schichtpakete zusammen mit den Messungen an den Komponenten sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Härte liegt für alle Kompositproben zwischen den Werten der Komponenten und nimmt mit wachsender Ti-Schichtdicke und wachsendem Ti-Anteil ab. Die Standardabweichung von jeweils etwa 9 Messungen liegt im Bereich von 2% der Messwerte ab Eindringtiefen > 100 nm. Generell zeigt sich der Einfluss des Silicium-Substrats auf die Messung ab Eindringtiefen von etwa 300 nm. Die Härte des Substrats liegt bei etwa 10 GPa und mit wachsender Eindringtiefe nähern sich die gemessenen Werte aller Proben diesem Wert. Als Kompromiss zwischen Oberflächenrauigkeit und Indentierung von mindestens zwei Schichten bei kleinen

Eindringtiefen sowie dem Substrateinfluss bei großen Eindringtiefen wird die Härte für alle Proben in einem Bereich zwischen 200 nm - 300 nm gemittelt.

Die Ergebnisse für die mittlere Härte aus Nanoindentierungs-Messungen werden in Kapitel 4.2.4 mit den gemessenen Fließspannungen aus Mikrodruckversuchen sowie theoretischen Modellen verglichen.

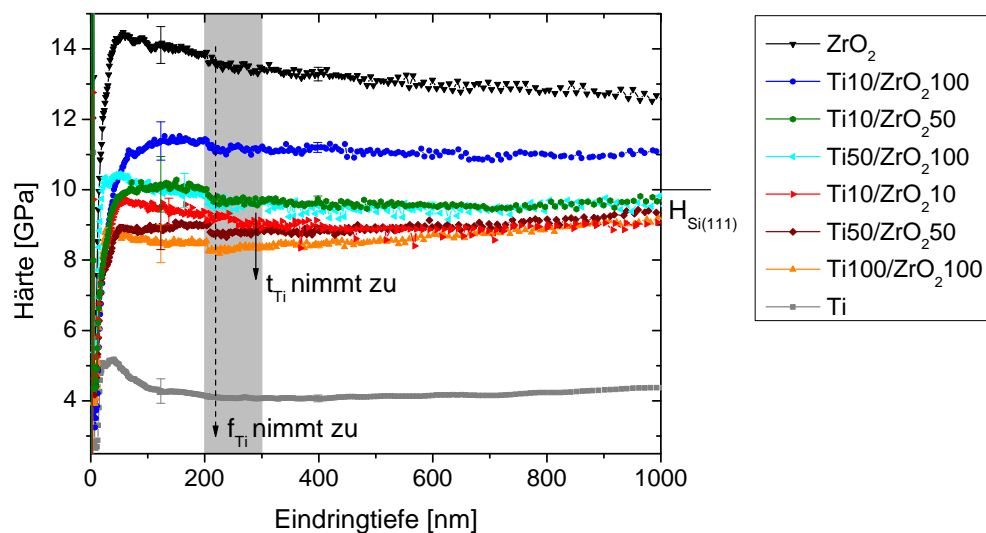


Abbildung 4.6: Die mittels Nanoindentierung gemessene Härte in Abhängigkeit der Eindringtiefe für alle Ti/ZrO₂-Schichtpakete sowie die reinen Komponenten. Weiterhin ist die Härte für das Si(111)-Substrat ($H_{\text{Si}(111)}$) angegeben. Der grau unterlegte Bereich wurde für die Mittelung der Härte der einzelnen Proben verwendet.

Untersuchung der Verformungsmorphologie

Die Verformungsmorphologie der Nanoindenter-Eindrücke wurde anhand von REM-Aufnahmen in der Aufsicht und im Querschnitt untersucht. In Abbildung 4.7 sind zunächst REM-Aufsichtsaufnahmen von 200 nm sowie 2 μm tiefen Eindrücken in die reinen Komponenten sowie das Ti50/ZrO₂100-Schichtpaket dargestellt. Die weiteren Schichtpakete dieses Materialsystems zeigen ähnliche Verformungsmorphologien in der Aufsicht (siehe auch Abbildung 4.8). Reines Titan zeigt selbst bei geringen Eindringtiefen eine starke Ausbauchung der Kanten (Pileup) des Eindrucks. Die Eindrücke in reines Zirconiumoxid weisen eine dreieckige Form ohne ausgeprägtes Pileup auf. Die Ti/ZrO₂-Schichtpakete zeigen bei geringen Eindringtiefen eine starke Ähnlichkeit mit denen in reines Zirconiumoxid, weisen allerdings zum Teil bereits eine leichte Ausbauchung der Kanten auf, was sich in den unterschiedlichen Pileup-Korrekturfaktoren aus Kapitel 4.2.2 widerspiegelt. Bei großen Eindringtiefen tritt für

alle Ti/ZrO₂-Proben eine leichte Ausbauchung der Kanten auf. Diese Ausbauchung kann auf die Ausbildung von Scherbändern innerhalb des Schichtpakets zurückgeführt werden. Dies ist in den Querschnittsaufnahmen in Abbildung 4.8 exemplarisch für drei verschiedene Schichtpakete zu erkennen.

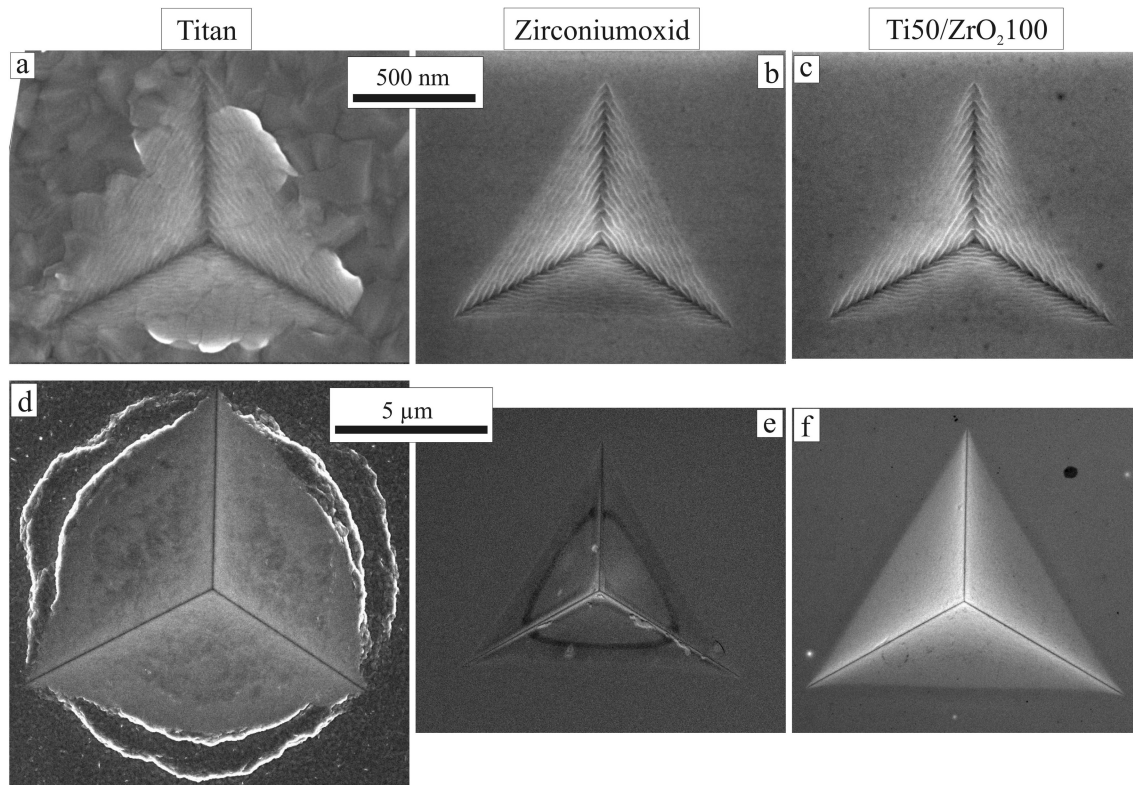


Abbildung 4.7: REM-Aufsichtsaufnahmen von Berkovich-Eindrücken von 200 nm Tiefe (a-c) sowie 2 µm Tiefe (d-f) der Komponenten Titan (a, d) und Zirconiumoxid (b, e) sowie der Ti50/ZrO₂100-Probe (c, f). Die Skalierung ist innerhalb jeder Zeile konstant.

Schichtpakete mit gleichem Titan- und Zirconiumoxid-Anteil (Ti10/ZrO₂10, Ti50/ZrO₂50 und Ti100/ZrO₂100) verformen durch die Ausbildung von *interlayer*-Scherbändern, wobei die Zahl dieser Scherbänder mit sinkender Doppelschichtdicke zunimmt (siehe Abbildung 4.8f, j). Im Querschnitt der Ti10/ZrO₂10-Probe sind 4 *interlayer*-Scherbänder zu erkennen, die unter einem Winkel von 58° - 72° zur Schichtebene, und etwa senkrecht zur verkippten Seitenfläche des Eindrucks verlaufen. Diese sollen im Folgenden als primäre *interlayer*-Scherbänder (Typ 1) bezeichnet werden. Die helle Linie, die durch die Mitte der Probe verläuft, ist dabei eine Unregelmäßigkeit in der Schichtdickenverteilung (4 dünnere Schichten). Sie hilft in diesem Fall, die *interlayer*-Scherbänder zu identifizieren. Die Scherbänder sind dabei auch an der Morphologie der Oberfläche innerhalb des Eindrucks in der Aufsicht zu erkennen. Sie bewirken eine Verschiebung des Materials unter der Indenterspitze nach außen,

welches ein Herausdrücken der Schichten in den äußeren Bereichen des Eindrucks und damit Pileup an den Kanten des Eindrucks hervorruft.

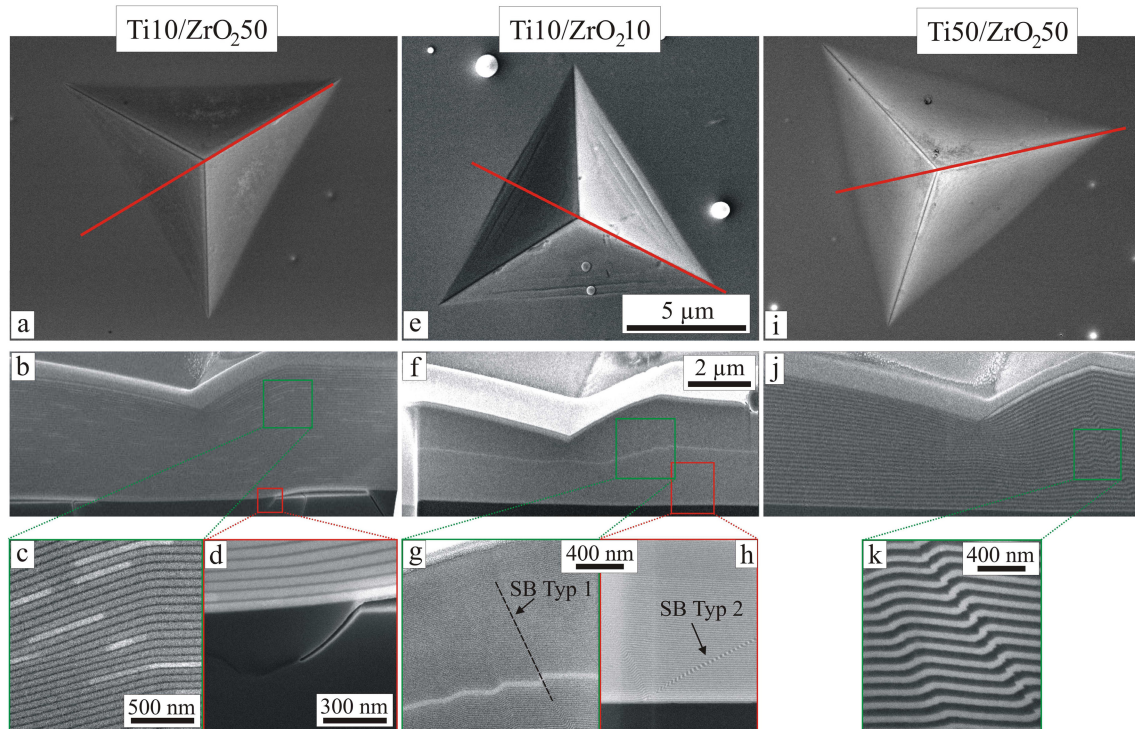


Abbildung 4.8: REM-Aufnahmen von Berkovich-Eindrücken von $2\ \mu\text{m}$ Tiefe in der Aufsicht (obere Zeile) sowie im Querschnitt (untere Zeilen) zeigen verschiedene Verformungsmechanismen, exemplarisch anhand der Proben $\text{Ti}_{10}/\text{ZrO}_2_{50}$ (a-d), $\text{Ti}_{10}/\text{ZrO}_2_{10}$ (e-h) sowie $\text{Ti}_{50}/\text{ZrO}_2_{50}$ (i-k). Die Skalierung ist innerhalb der ersten und zweiten Zeile konstant. In den Querschnittsaufnahmen sind die Ti-Schichten die dunklen, die ZrO_2 -Schichten die hellen Schichten.

In Abbildung 4.8h ist zu erkennen, dass sich für einige Proben ein zweiter Typ von *interlayer*-Scherbändern ausbildet, die unter einem Winkel von $28^\circ - 32^\circ$ zur Schichtebene, jedoch etwa parallel zur verkippten Seitenfläche des Eindrucks verlaufen. Diese sekundären Scherbänder sind geometrisch notwendig, wenn eine starke Haftung zwischen Schichtpaket und Substrat besteht. Sie bewirken, dass sich die äußeren Schichten im Bereich nahe des Substrats nicht durch die Ausbildung der primären *interlayer*-Scherbänder nach oben verschieben. Innerhalb der *interlayer*-Scherbänder erfahren sowohl Titan als auch Zirkoniumoxid eine große plastische Dehnung, zusammen mit einer starken Verbiegung der Schichten (siehe Abbildung 4.8k). Trotz der großen nicht-uniaxialen plastischen Dehnungen tritt jedoch keine Delamination an der Grenzfläche zwischen beiden Komponenten auf.

Schichtpakete mit sehr geringem Titan-Anteil $< 0,2$ ($\text{Ti}_{10}/\text{ZrO}_2_{50}$, $\text{Ti}_{10}/\text{ZrO}_2_{100}$)

Tabelle 4.3: Anzahl der *interlayer*-Scherbänder (SB) unter 2 μm tiefen Indents, Winkel der *interlayer*-Scherbänder zur Schichtebene und das Auftreten von Delamination für alle Proben des Ti/ZrO₂-Materialsystems.

Ti/ZrO ₂ - Probe	f_{Ti}	Gesamt- dicke [nm]	# SB Typ 1	Winkel [°]	# SB Typ 2	Winkel [°]	Delami- nation
10/10	0,46	2400	4	58-72	2	28-32	-
10/50	0,14	3030	-	-	-	-	x
10/100	0,08	3110	-	-	-	-	x
50/50	0,44	3250	2	59-62	-	-	-
50/100	0,30	2870	1	57	(1)	(51)	-
100/100	0,47	2860	2	56-60	2	≈ 50	-

sind - wahrscheinlich aufgrund des hohen Zirconiumoxid-Anteils - so unnachgiebig, dass es zu Rissbildung im Si-Substrat unterhalb des Eindrucks kommt (siehe Abbildung 4.8d), bevor sich *interlayer*-Scherbänder ausbilden können. Tabelle 4.3 zeigt eine Übersicht über die auftretenden *interlayer*-Scherbänder, die Winkel zur Ebenennormalen sowie das Auftreten von Delamination. Aus dieser Übersicht lässt sich ableiten, dass die Zahl der primären *interlayer*-Scherbänder mit sinkender Doppelschichtdicke zunimmt. Die sekundären *interlayer*-Scherbänder treten nur dann auf, wenn bereits primäre *interlayer*-Scherbänder vorliegen. Ebenso ist für diese sekundären Scherbänder auffällig, dass sie bei den drei Proben mit der geringsten Gesamtschichtdicke auftreten, was darauf schließen lässt, dass sie sich erst bei großen Eindringtiefen im Vergleich zur Gesamtschichtdicke ausbilden. Weiterhin werden keine *interlayer*-Scherbänder beobachtet, wenn Delamination vom Substrat auftritt.

Direkt unter der Indenterspitze treten keine Scherbänder auf, sondern die Schichten werden gleichmäßig dünner. Die plastischen Dehnungen der Einzelschichten am Rand, in der Seitenmitte und direkt unter der Spitze sind anhand eines 2 μm tiefen Eindrucks in die Ti100/ZrO₂100-Probe bestimmt worden und in Abbildung 4.9 gegen die Schicht-Nummer (vom Substrat aus gezählt) aufgetragen. Für die Bestimmung der plastischen Dehnung wurden die Schichtdicken aus REM-Querschnittsaufnahmen die Dicke einer verformten Schicht unter einem Nanoindent mit derjenigen im unverformten Zustand verglichen, wobei jeweils ein Messfehler von 5% angenommen wurde. Die oberste ZrO₂-Schicht der Probe wurde dabei nicht berücksichtigt, da diese Schicht an einigen Stellen vor dem Schneiden mit dem FIB nicht ganz von Platin bedeckt wurde, und daher eine Rundung der Schnittkante aufweist.

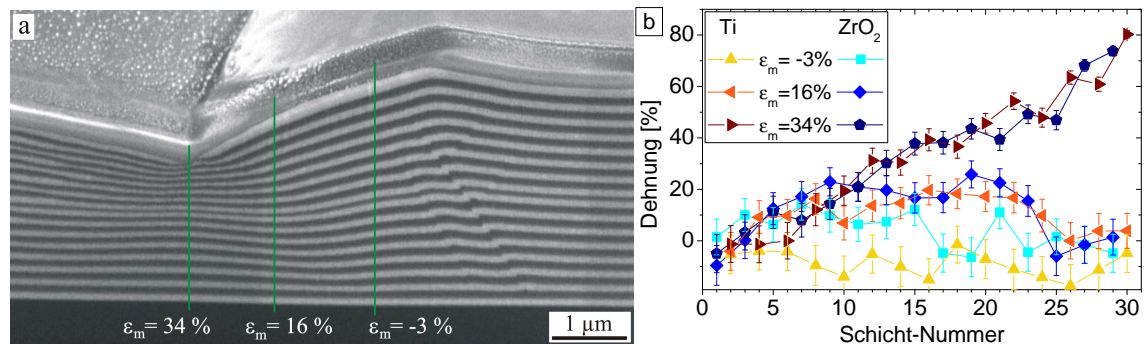


Abbildung 4.9: (a) REM-Aufnahme eines Querschnitts durch einen $2\mu\text{m}$ tiefen Eindruck in die Ti100/ZrO₂100-Probe. Die dunklen Schichten sind die Titan-, die hellen die ZrO₂-Schichten. (b) Plastische Dehnung der einzelnen Schichten, gemessen entlang der grünen Linien in (a).

Anhand der Querschnittsaufnahme in Abbildung 4.9a sowie der Auftragung der plastischen Dehnungen in 4.9b erkennt man, dass die Einzelschichten in den drei Bereichen des Eindrucks verschieden stark verformen. Am Rand des Eindrucks, in der Nähe der Scherbänder, wird Material aufgeworfen, daher beträgt die mittlere Dehnung des Schichtpakets (Dicke an dieser Stelle bezogen auf die Dicke vor der Verformung) $\epsilon_m = -3\%$. Die Einzelschichten zeigen kleine plastische Dehnungen, die mit einem großen Fehler behaftet sind. In der Mitte der Seitenfläche, bei einer mittleren plastischen Dehnung von 16% zeigen die Einzelschichten in der Mitte des Schichtpakets maximale plastische Dehnungen von etwa 25% , während in der Nähe des Substrats sowie im oberen Teil der Schicht geringe Dehnungen auftreten. Der Bereich großer plastischer Dehnungen entspricht etwa dem Bereich der Schicht, in dem auch die Scherbänder des Typs 1 die größte Ausprägung aufweisen. Direkt unter der Spitze des Indenters, bei einer mittleren plastischen Dehnung von 34% , wächst die Dehnung der Einzelschichten vom Substrat zur Oberfläche des Schichtpakets gleichmäßig an, es treten maximale plastische Dehnungen von 80% direkt unter der Spitze auf. Dabei verformen in allen Bereichen unter dem Eindruck Titan- und Zirconiumoxid-Schichten gleichmäßig und jeweils bis zu ähnlichen plastischen Dehnungen.

4.2.3 Mikrodruckversuche

Verknüpfung von Fließkurven und Verformungsmorphologie

Die Fließkurven für Säulen des Ti/ZrO₂-Materialsystems zeigen mehrere typische Bereiche, die in Abbildung 4.10 anhand dreier verschieden stark verformter Säulen

der Probe Ti100/ZrO₂100 beispielhaft dargestellt sind. Nach einem weitgehend elastischen Bereich I bei Dehnungen < 5% erkennt man in Bereich II ein Maximum der Dehngeschwindigkeit, das mit einem Plateau in der Fließkurve zwischen Dehnungen von 5% - 10% einhergeht. Danach kommt es zu einem weiteren Anstieg der Spannung bei Dehnungen von 10% - 20% (Bereich III). Bereiche II und III wiederholen sich für manche Proben qualitativ in Bereichen IV und V. Die mit Pfeilen gekennzeichneten Punkte am Ende des Belastungsbereichs jeder Kurve in Abbildung 4.10 zeigen die wahren Spannungswerte am Ende jeden Experiments, die mit der vergrößerten Querschnittsfläche in der Ausbauchung der Säule berechnet wurden. Diese Werte veranschaulichen die Verformungsentfestigung, die durch die Verwendung der technischen Spannung und Dehnung aus den Kurven nicht direkt ersichtlich ist.

REM-Aufnahmen von Säulen der Ti100/ZrO₂100-Probe veranschaulichen die Verformungsmorphologie für verschiedene plastische Dehnungen (siehe Abbildung 4.11). An den drei farbig umrandeten Säulen wurden die Fließkurven aus Abbildung 4.10 gemessen. Die Bildung der beiden Ausbauchungen kann den beiden Spannungsplateaus in der Fließkurve zugeordnet werden: Während des ersten Spannungsplateaus in Bereich II ab einer Dehnung von etwa 7% bildet sich eine Ausbauchung am Kopf der Säule, die mit wachsender Dehnung bis zum Ende des Bereichs III zunimmt (siehe Abbildung 4.11b und c). Für Säulen ab 20% plastischer Dehnung kommt während des zweiten Spannungsplateaus in Bereich IV eine zweite Ausbauchung im unteren Teil der Säule hinzu (siehe Abbildung 4.11d). In diesem Bereich bildet sich bei Dehnungen > 35% ein *interlayer*-Scherscherband, das zum Versagen der Säule führt (siehe Abbildung 4.11e). Die Proben Ti10/ZrO₂10 sowie Ti50/ZrO₂50 zeigen qualitativ sehr ähnliche Fließkurven, Dehngeschwindigkeitsmaxima sowie Verformungsmorphologien, und sind deshalb hier nicht separat dargestellt.

Für Proben mit geringerem Ti-Anteil treten die Bereiche IV und V nicht auf. Beispielhaft soll hier die Probe Ti10/ZrO₂100 diskutiert werden. In Abbildungen 4.12 und 4.13 sind die Fließkurven, Dehngeschwindigkeiten und REM-Aufnahmen von bis zu verschiedenen plastischen Dehnungen verformten Säulen dargestellt. Man erkennt, dass nur ein Maximum der Dehngeschwindigkeit auftritt, verbunden mit der Ausbildung einer Ausbauchung am Kopf der Säule. Mit zunehmender Dehnung verformen auch die Schichten im unteren Bereich der Säule plastisch, allerdings bildet sich weder eine zweite charakteristische Ausbauchung, noch ein zweites Maximum der Dehngeschwindigkeit aus. Die Probe Ti10/ZrO₂50 zeigt qualitativ dasselbe Verhalten, während die Probe Ti50/ZrO₂100 einen Grenzfall darstellt, wo bei manchen Säulen ansatzweise eine zweite Ausbauchung am Fuß der Säule zu erkennen ist.

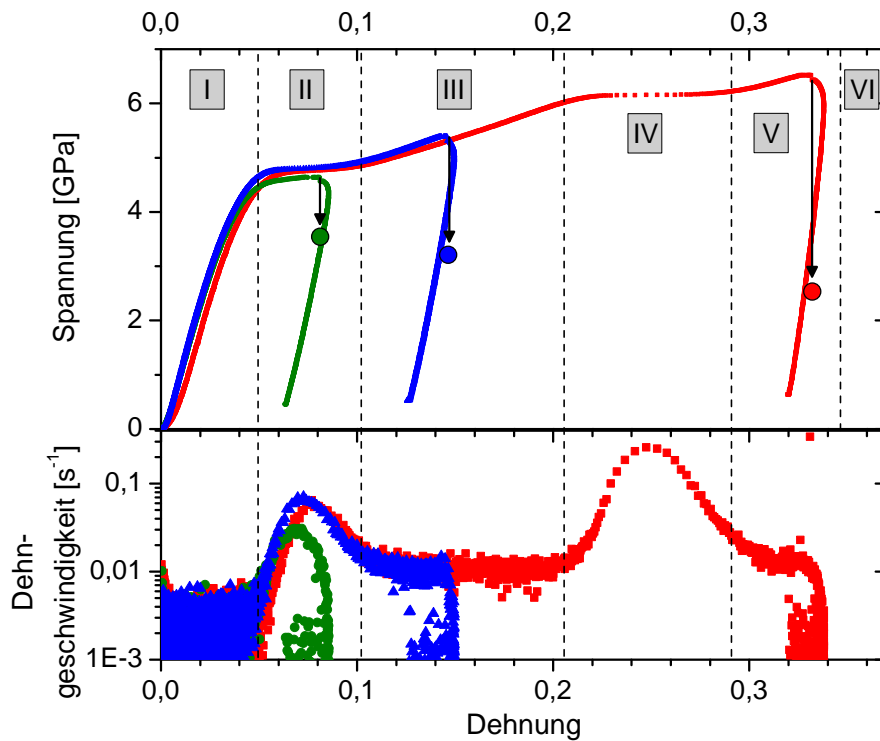


Abbildung 4.10: Fließkurven und Dehngeschwindigkeiten für Säulen der Ti100/ZrO₂100-Probe, die bis zu plastischen Dehnungen von 7%, 13% und 32% verformt wurden, eingeteilt in verschiedene Bereiche (Beschreibung siehe Text).

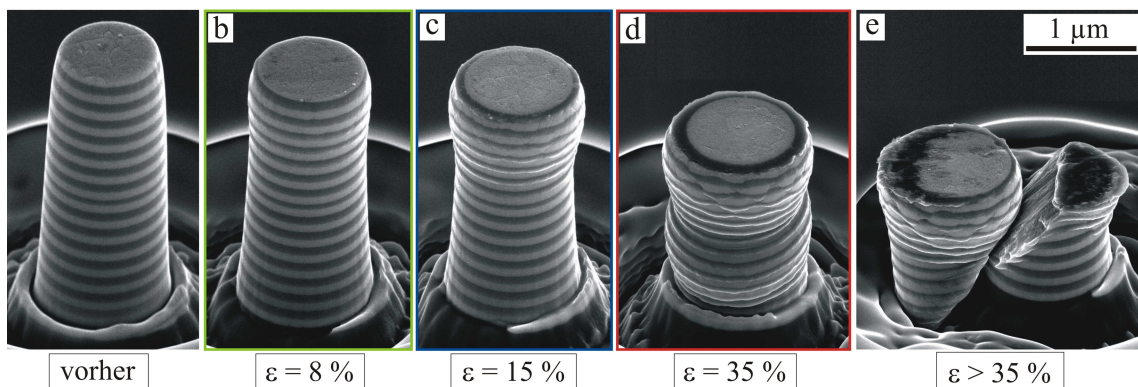


Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen von Säulen der Ti100/ZrO₂100-Probe im unverformten Zustand (a), nach Kompression bis zu 7% (b), 13% (c), 32% (d) plastischer Dehnung und nach dem Versagen bei Dehnungen > 32% (e). Die Fließkurven der verformten Säulen in (b-d) sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Die dunklen Schichten sind die Titan-, die hellen die ZrO₂-Schichten.

Tabelle 4.4: Zuordnung aller Ti/ZrO₂-Proben zu den beiden Verformungstypen (siehe Text) nach dem Kriterium der Dehnrates sowie der Verformungsmorphologie.

Ti/ZrO ₂ - Probe	t_{Ti} [nm]	t_{ZrO_2} [nm]	f_{Ti}	1. Max $\dot{\epsilon}$ [s ⁻¹]	Auftreten 2. Max $\dot{\epsilon}$	Verformungs- morphologie
10/100	9	102	0,08	0,22	-	A
10/50	8	51	0,14	0,25	-	A
50/100	41	97	0,30	0,06	-	?
10/10	7	9	0,46	0,07	+	B
50/50	47	59	0,44	0,07	+	B
100/100	87	97	0,47	0,05	+	B

Weiterhin ist in Abbildung 4.13 erkennbar, dass sich besonders am ausbauchenden Kopf der Säule Scherbänder ausbilden, die mehrere Doppelschichten durchlaufen. Dies wird anhand von Abbildung 4.18 eingehender diskutiert werden.

Aufgrund der beobachteten Verformungsmorphologien kann man zwei Verformungstypen unterscheiden: Säulen mit einer Ausbauchung werden dem Verformungstyp A, und Säulen mit zwei Ausbauchungen dem Verformungstyp B zugeordnet. Tabelle 4.4 zeigt eine Übersicht der Maxima der Dehngeschwindigkeiten sowie der Verformungsmorphologie aller Ti/ZrO₂-Proben. Weiterhin sind die beiden Verformungsmorphologien in Abbildung 4.14 gegen mögliche Einflussfaktoren wie die Ti-Schichtdicke, die ZrO₂-Schichtdicke, die Doppelschichtdicke und den Ti-Anteil aufgetragen. Dabei zeigen die Zuordnungen nach Dehngeschwindigkeit und nach Verformungsmorphologie eine gute Übereinstimmung. Es sind keine eindeutigen Trends bevorzugter Verformungsmorphologie mit der Ti-Schichtdicke (a), der ZrO₂-Schichtdicke (b) oder der Doppelschichtdicke (c) zu erkennen, allerdings beeinflusst der Ti-Anteil (d) den Verformungstyp: Proben mit kleinem Ti-Anteil $< 0,3$ zeigen bevorzugt nur ein Maximum der Dehngeschwindigkeit und sowie eine Ausbauchung und damit Verformungsmorphologie A, während Proben mit großem Ti-Anteil $> 0,3$ zwei Maxima der Dehngeschwindigkeiten sowie Verformungstyp B zeigen. Die Ti50/ZrO₂100-Probe mit einem Ti-Anteil von 0,3 stellt dabei einen schwer einzuordnenden Grenzfall dar.

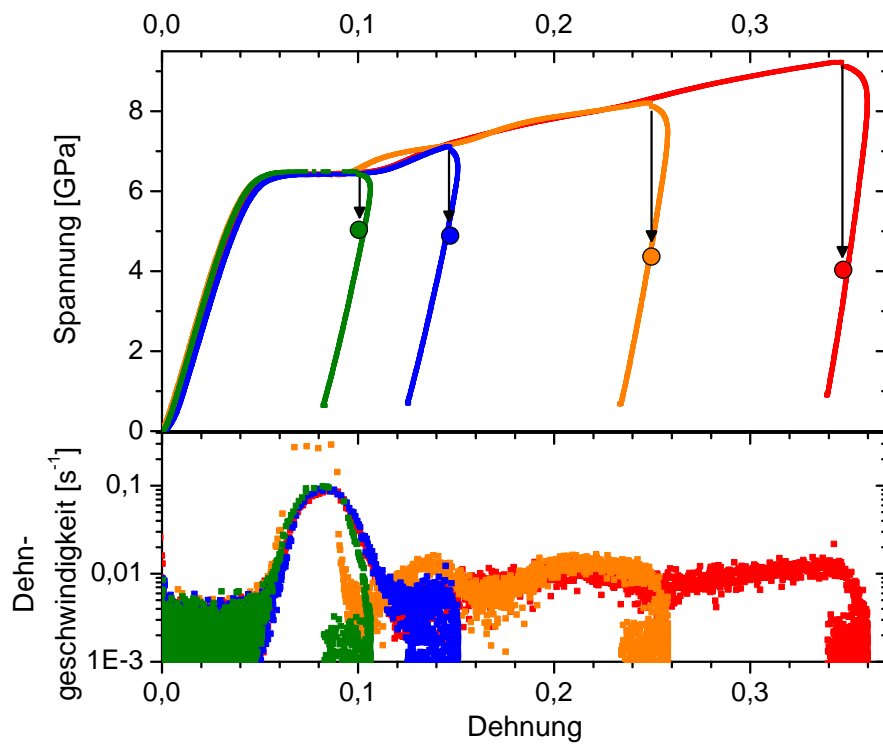


Abbildung 4.12: Fließkurven sowie Dehngeschwindigkeit für Säulen der Ti100/ZrO₂100-Probe, die bis zu plastischen Dehnungen von 8%, 13%, 23% und 34% verformt wurden.

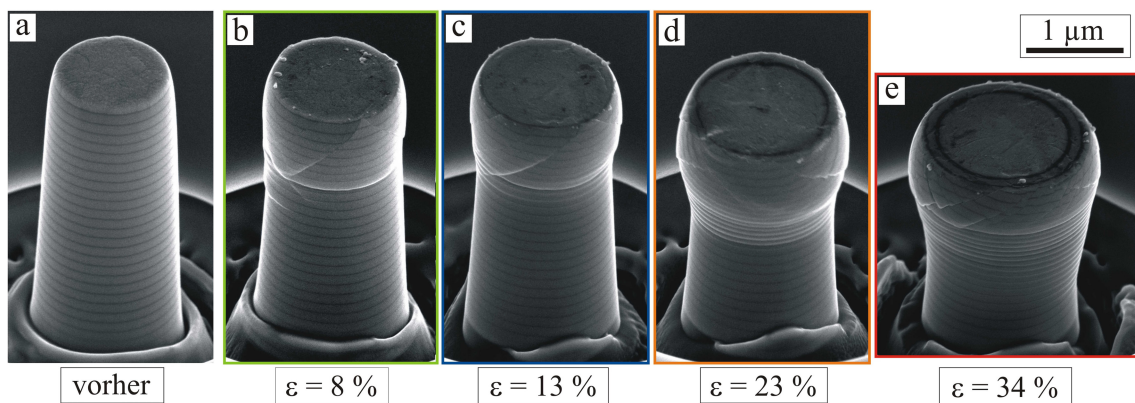


Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen von Säulen der Ti10/ZrO₂100-Probe im unverformten Zustand (a) sowie nach Kompression bis zu 8 % (b), 13 % (c), 23 % (d) und 34 % (e) plastischer Dehnung.

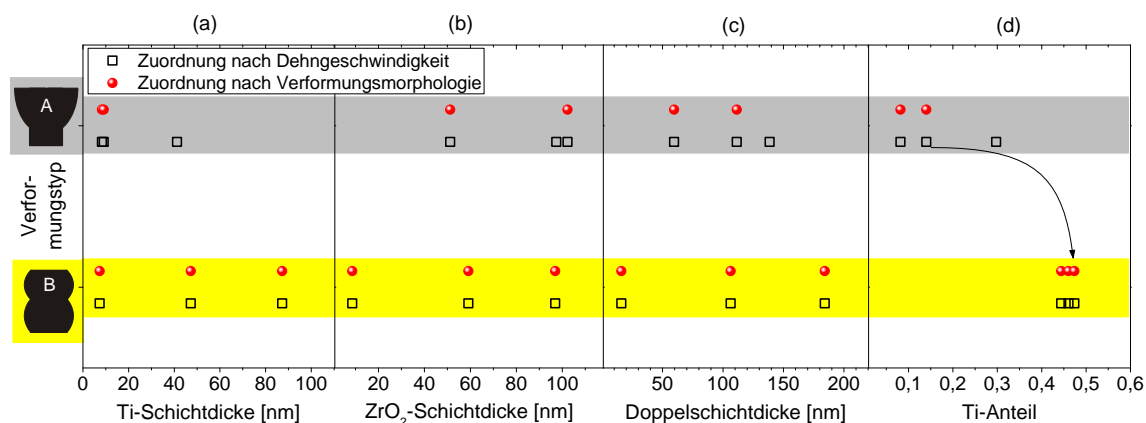


Abbildung 4.14: Zuordnung des Verformungstyps nach Dehngeschwindigkeit und Verformungsmorphologie für Ti/ZrO₂-Proben in Abhängigkeit der Ti-Schichtdicke (a), der ZrO₂-Schichtdicke (b), der Doppelschichtdicke (c) sowie des Ti-Anteils (d).

Verformungsmorphologie

Zu Beginn dieses Kapitels wurde bereits die Verknüpfung zwischen der Anzahl der Maxima der Dehngeschwindigkeiten während der Mikrodruckversuche und den Ausbauchungen der Säulen hergestellt. Nun soll die Morphologie der verformten Säulen in Abhängigkeit der Einzelschichtdicken, sowie die Verformung der Komponenten genauer untersucht werden. Abbildung 4.15a zeigt eine REM-Aufnahme eines Querschnitts durch die in Abbildung 4.11d dargestellte, bis zu einer plastischen Dehnung von 32% verformte Ti100/ZrO₂100-Säule des Verformungstyps B. In 4.15b und c sind TEM-Hellfeldbilder von Ausschnitten dieser Säule dargestellt. Am Rand der Säule verformen sich die Ti-Schichten etwas mehr als die ZrO₂-Schichten, was zur Extrusion der Ti-Schichten führt. Dennoch bleiben die Grenzflächen intakt, und ein Teil der ZrO₂-Schichten erfährt am Rand ebenfalls lokal große plastische Dehnungen. In der Mitte des Säulenkopfes verformen die Schichten beider Materialien gleichmäßig bis zu großen plastischen Dehnungen. Um dieses qualitative Bild quantitativ zu bestätigen, wurden die Einzelschichtdicken entlang der Mittelachse der Säule ausgemessen, und aus dem Vergleich mit unverformten Schichtdicken die lokalen plastischen Dehnungen berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.16 gegen die Schicht-Nummer aufgetragen, die vom Substrat aus gezählt wurde. Dabei sind die Schichten von unten nach oben durchnummeriert worden. Innerhalb der Ausbauchungen verformen beide Materialien homogen bis zu plastischen Dehnungen von 80%.

Die großen plastischen Dehnungen entlang der Mittelachse der Säule sowie das Ausbauchen am Rand führen dazu, dass die Schichten innerhalb der Ausbauchungen eine

Rotation gegenüber ihrer ursprünglichen Ausrichtung erfahren. Für diese Säule kann man eine Rotation von bis zu 15° gegenüber der Ausrichtung vor der Verformung beobachten. Diese lokale Schichtrotation in bestimmten Bereichen wird auch als *interlayer*-Scherband bezeichnet, wobei die Morphologie qualitativ sehr verschieden von Scherbändern unter Nanoindents ist.

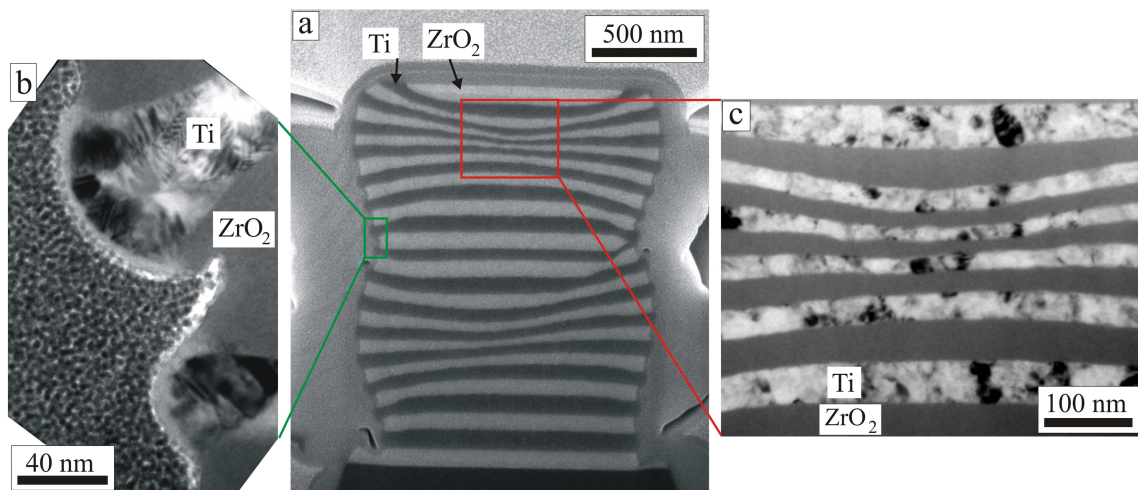


Abbildung 4.15: REM-Querschnittsaufnahme (a) der verformten Ti₁₀₀/ZrO₂₁₀₀-Säule aus Abbildung 4.11d sowie TEM-Hellfeldbilder des Rands (b) und der Mitte des Säulenkopfes (c).

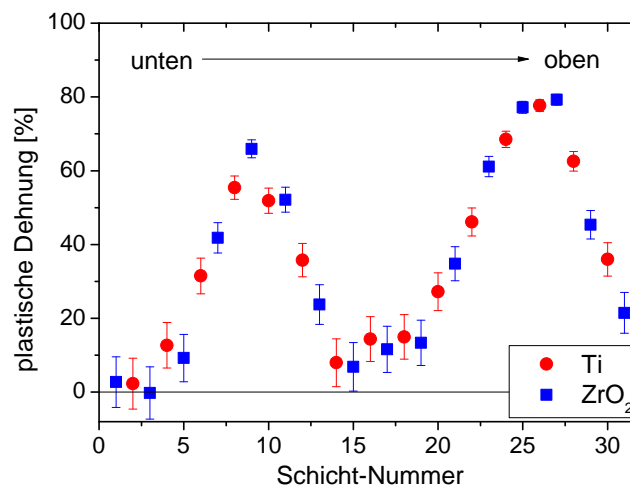


Abbildung 4.16: Plastische Dehnung der Einzelschichten gemessen entlang der Mittelachse der Ti₁₀₀/ZrO₂₁₀₀-Säule aus Abbildung 4.15.

Abbildung 4.17a zeigt eine REM-Aufnahme eines Querschnitts durch die bis zu 34% plastischer Dehnung verformte Ti₁₀/ZrO₂₁₀₀-Säule aus Abbildung 4.13e des Verformungstyps A. Auch bei dieser Säule weisen die einzelnen Schichten in der Mitte

der Säule große plastische Dehnungen auf, während sie am Rand etwas geringer sind. Dies führt auch hier zu einer Rotation der Schichten in der Ausbauchung am Kopf der Säule. Aufgrund der geringen Ti-Schichtdicke können für diese Probe lediglich die Schichtdicken der verformten Doppelschichten gemessen und deren plastische Dehnungen bestimmt werden. Diese ist in Abbildung 4.17b dargestellt. Während die Doppelschichten nahe des Substrats und nahe der Oberfläche durch den Kontakt zum Substrat sowie der Indenterspitze nur geringe plastische Dehnungen aufweisen, zeigen die Schichten innerhalb der Ausbauchung plastische Dehnungen von mehr als 80%.

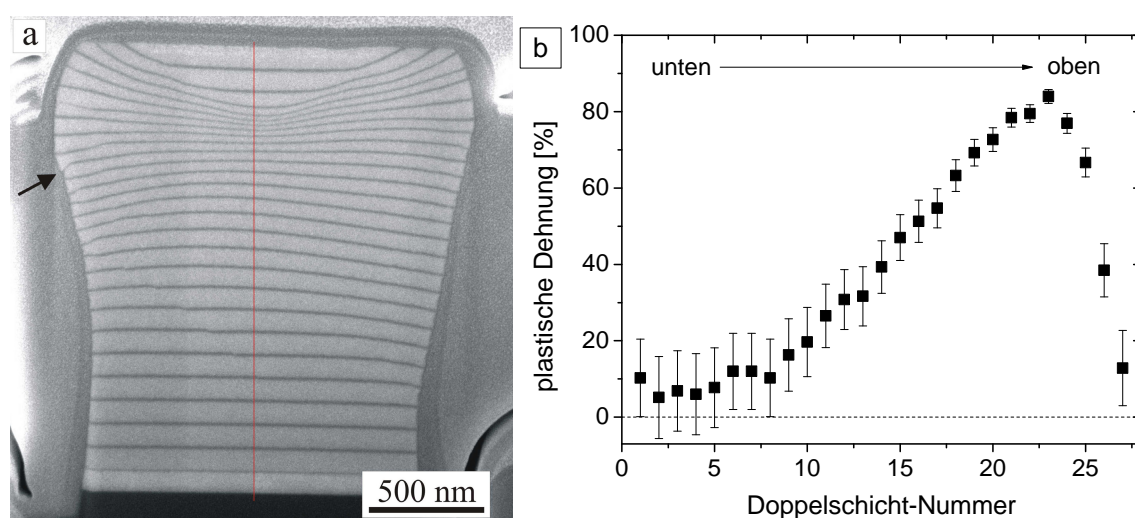


Abbildung 4.17: REM-Querschnittsaufnahme (a) der verformten Ti₁₀/ZrO₂-100-Säule aus Abbildung 4.13e sowie plastische Dehnung der Doppelschichten (b) entlang der roten Linie in (a). Der Pfeil in (a) weist auf ein Scherband an der Oberfläche der Säule hin, solche Oberflächen-Scherbänder sind in Abbildung 4.18 dargestellt und werden im Text eingehender diskutiert. Die dunklen Schichten sind die Titan-, die hellen die ZrO₂-Schichten.

Die Oberflächenmorphologie der verformten Säulen wurde mittels REM-Aufnahmen charakterisiert, welche für drei ausgewählte Proben in Abbildung 4.18 dargestellt sind. Man erkennt - zunächst unabhängig von den Einzelschichtdicken - Stufen an der Oberfläche, die als Scherbänder bezeichnet werden sollen. Die Länge dieser Scherbänder nimmt mit sinkender Ti-Schichtdicke zu. Weitere Scherbänder sind innerhalb der amorphen ZrO₂-Schichten zu erkennen, so dass man annehmen kann, dass diese innerhalb des Zirconiumoxids nukleieren. Die Scherbänder treten ausschließlich im oberen, stark plastisch verformten Teil der Säule auf, und liegen unter einem Winkel von etwa 45° zur Belastungsrichtung. Die 100 nm dicken Ti-Schichten sind in der Lage, diese Scherbänder aufzuhalten, sodass sie in diesem Fall immer auf eine ZrO₂-Schicht begrenzt sind. Für 50 nm dicke Ti-Schichten sind bereits einige Scher-

bänder zu erkennen, die eine Ti-Schicht durchdringen und sich in der benachbarten ZrO_2 -Schicht fortsetzen. Für 10 nm dicke Ti-Schichten durchdringen diese Scherbänder mehrere Doppelschichten, und verursachen eine Abscherung innerhalb der Schichten. Trotz dieser an der Oberfläche der ZrO_2 -Schichten beobachtbaren Schereignisse wurden bei REM- und TEM-Untersuchungen im Querschnitt innerhalb der Säule keine makroskopischen Abscherungen beobachtet. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass im Innern der Säulen durch die gegenseitigen Einschränkungen der Schichten und die starken Grenzflächen Scherbandbildung innerhalb der amorphen Schichten unterbunden werden kann, wohingegen die fehlende Einschränkung an der Oberfläche die lokale Ausbildung von Scherbändern im Zirconiumoxid ermöglicht.

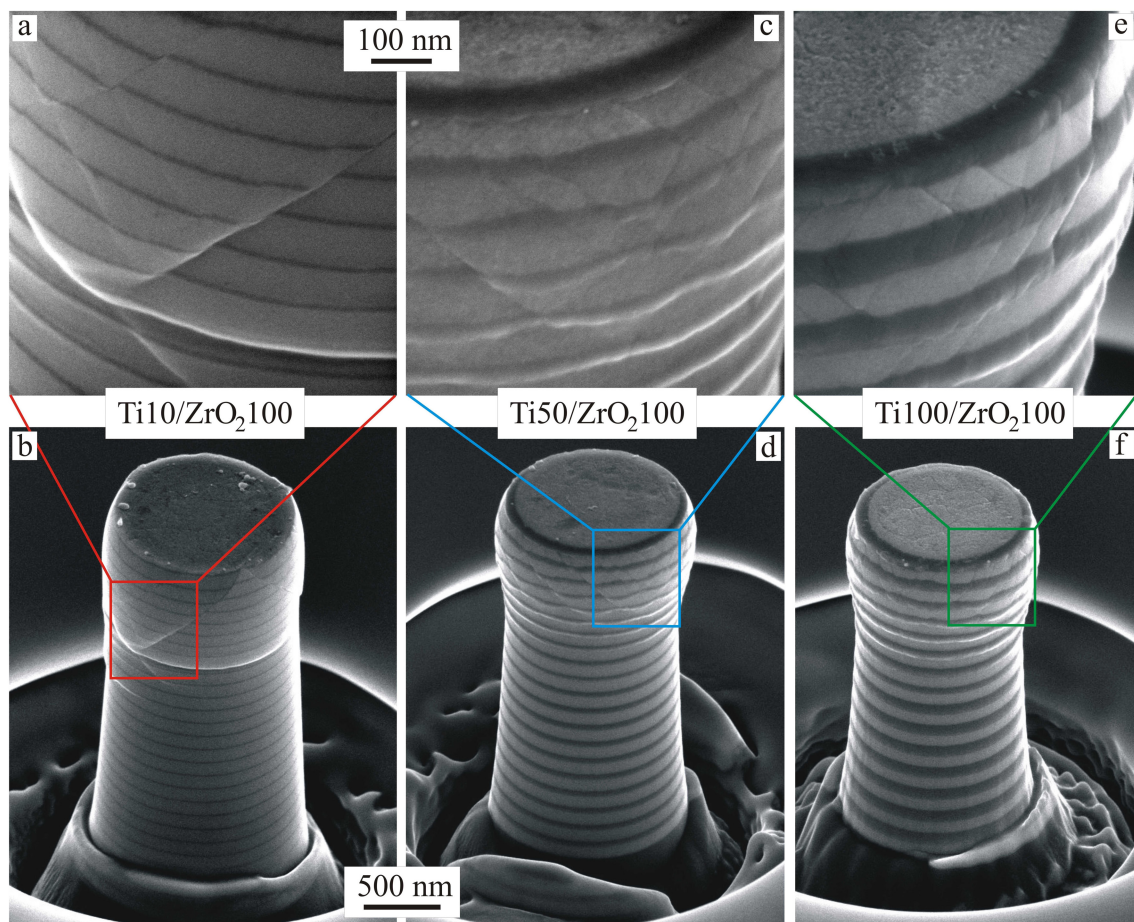


Abbildung 4.18: REM-Aufnahmen des verformten Kopfes einer Ti10/ ZrO_2 100-Säule (a,b), einer Ti50/ ZrO_2 100-Säule (c,d) sowie einer Ti100/ ZrO_2 100-Säule (e,f), die jeweils bis zu einer Dehnung von 8% - 13% verformt wurden. Die Skalierung ist innerhalb jeder Zeile konstant. Die dunklen Schichten sind die Titan-, die hellen die ZrO_2 -Schichten.

Verformungsentfestigung

Das Verformungsmorphologie der Säulen weist auf Verformungsentfestigung hin. Um dieses Phänomen quantitativ zu erfassen, und verschiedene Proben und Materialsysteme miteinander vergleichen zu können, wird der Verformungsentfestigungs-Faktor als Quotient aus der technischen Spannung im oberen Teil der Säule bei 5% plastischer Dehnung $\sigma_f(\varepsilon = 5\%)$ und der wahren Spannung am Ende des Tests $\sigma_w(\varepsilon_{max})$ definiert:

$$\Xi = \frac{\sigma_f(\varepsilon = 5\%)}{\sigma_w(\varepsilon_{max})}. \quad (4.1)$$

Dies ist zwar keine physikalisch aussagekräftige Größe, sie kann aber genutzt werden, um das Ausmaß der auftretenden Verformungsentfestigung abzuschätzen und für verschiedene Proben vergleichen zu können. Der Verformungsentfestigungs-Faktor ist nach der Definition umso größer, je mehr Verformungsentfestigung während der Verformung stattfindet, also je größer die Ausbauchung der Säule ist. Für die Fließspannung bei 5% plastischer Dehnung wird dabei die technische Fließspannung gewählt, da man bei dieser geringen Verformung davon ausgehen kann, dass sich der Durchmesser der Säule im oberen Bereich noch nicht wesentlich verändert hat. Bei größeren plastischen Dehnungen nach Ausbauchung der Säule ist jedoch eine signifikante Vergrößerung der Querschnittsfläche der Säule zu verzeichnen. Aus diesem Grund wird die Fließspannung am Ende des Druckversuchs unter Verwendung der maximalen Querschnittsfläche in der Mitte der Ausbauchung berechnet.

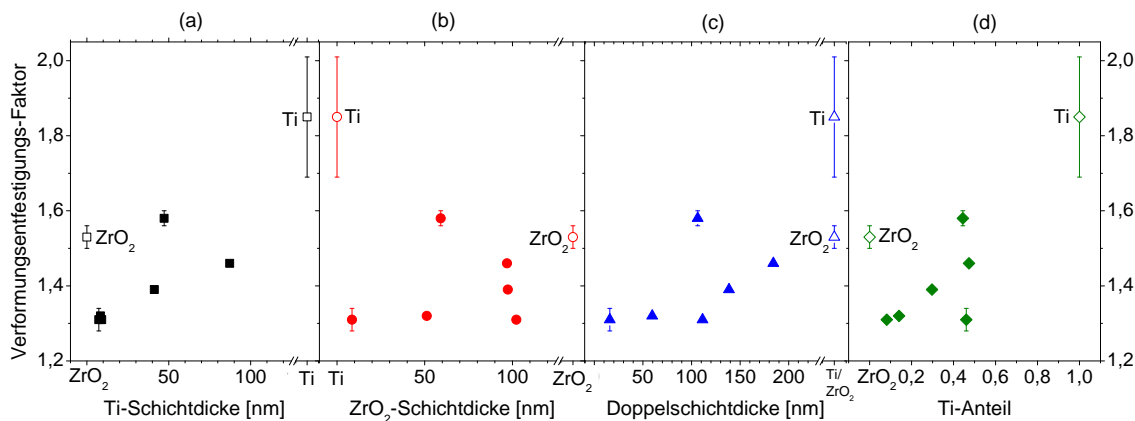


Abbildung 4.19: Verformungsentfestigungs-Faktoren für Ti/ZrO₂-Schichtpakete gemessen an Säulen mit 10% - 20% plastischer Dehnung zeigen keinen charakteristischen Einfluss der Einzelschichtdicken, der Doppelschichtdicke oder des relativen Ti-Anteils. Für jede Probe wurden Mittelwert (und, wenn möglich, Standardabweichung) für 1 - 3 Säulen bestimmt.

Abbildung 4.19 zeigt die Verformungsentfestigungs-Faktoren für alle Ti/ZrO₂-Säulen

im Bereich von 10% - 20% plastischer Dehnung in Abhängigkeit der Einzelschichtdicken, der Doppelschichtdicke sowie des Ti-Anteils. Die Werte zeigen eine große Streuung sowohl für einzelne Proben als auch zwischen verschiedenen Proben. Hierbei ist zu beachten, dass die Bestimmung des Verformungsentfestigungs-Faktors aus mehreren Gründen stark fehlerbehaftet ist, so dass mögliche Trends aufgrund der großen Streuung nicht auszumachen sind. Zum einen beeinflusst die exakte Geometrie der Säulen (Aspektverhältnis und Taper, Abrundung am Kopf der Säule) vor dem Druckversuch die Fließkurven (siehe Kapitel A.2.1) und damit auch die Verformungsentfestigung. Zum anderen hängt der gemessene Verformungsentfestigungsfaktor stark von der plastischen Dehnung der Säule ab. Diese wurde für Abbildung 4.19 auf einen Bereich von 10% - 20% festgelegt, um verschiedene Proben (die meist verschiedene plastische Dehnungen aufweisen) miteinander vergleichen zu können, dies vergrößert die Streuung jedoch zusätzlich.

4.2.4 Vergleich von Nanoindentierungs- und Mikrodruckversuchen

Elastizitätsmoduln

Die Ergebnisse für die mittleren Elastizitätsmoduln aus Nanoindentierungsmessungen und Mikrodruckversuchen sind in Abbildung 4.20 in Abhängigkeit der Einzelschichtdicken für die verschiedenen Probenserien zusammen mit den Elastizitätsmoduln der Komponenten sowie den theoretischen Vorhersagen der inversen Mischungsregel aufgetragen.

Die Bestimmung des Elastizitätsmoduls aus Mikrodruckversuchen ist in Kapitel 3.4.3 beschrieben und beispielhaft in Abbildung 3.3 dargestellt. Für jede Säule einer Probe wurde aus der Mittelung zwischen Eindringtiefen von 50 nm - 100 nm (entspricht einer Dehnung von etwa 1,7% - 3,3%) der Elastizitätsmodul bestimmt und über alle getesteten Säulen gemittelt. Für jede Probe sind dabei 7-10 Säulen getestet worden.

Die Elastizitätsmoduln liegen unabhängig von der Messmethode für alle Proben im Schnitt 9% - 11% unter den nach der inversen Mischungsregel erwarteten Werten, wenn man die an den Einzelschichten gemessenen Elastizitätsmoduln als Eingabeparameter verwendet. Der Verlauf der linearen und inversen Mischungsregeln unter Verwendung des polykristallinen Elastizitätsmoduls für Titan spiegelt die gemessenen Werte am besten wider. Dies ist konsistent mit der Beobachtung, dass die

dünnen Ti-Schichten in den Schichtpaketen lediglich eine schwache Texturierung aufweisen, und diese Texturierung je nach Schichtdicke variiert.

Die gemessenen Elastizitätsmoduln zeigen für beide Messmethoden dieselben Trends in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die ermittelten Elastizitätsmoduln aus Mikrodruckversuchen sind dabei durchgehend etwas kleiner, allerdings sind die Abweichungen für die meisten Proben nicht signifikant. Dabei ist zu berücksichtigen, dass beide Messmethoden bereits für die Ti-Einzelschicht verschiedene Werte liefern, wobei auch hier der mit Nanoindentierung ermittelte Wert der größere ist. Jedoch sind auch für die Ti-Einzelschicht diese Unterschiede nicht signifikant.

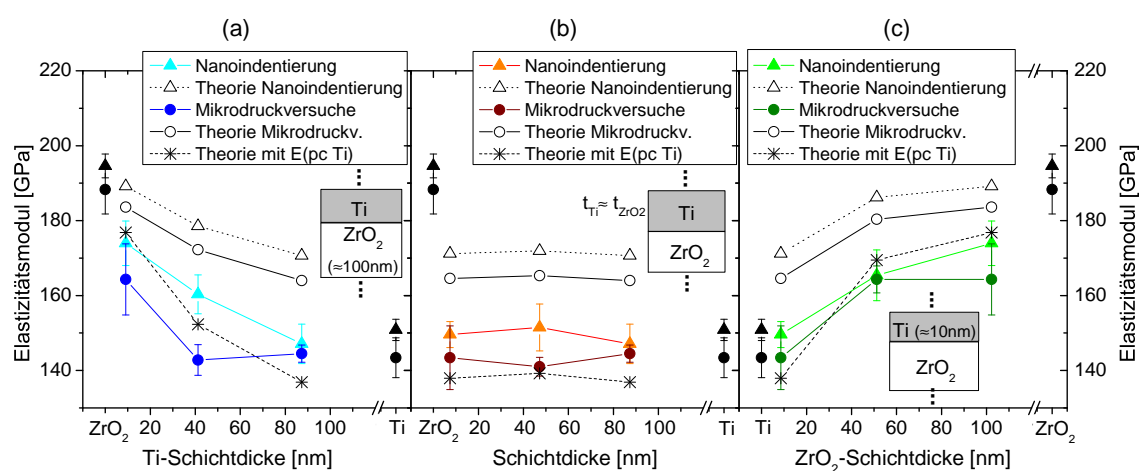


Abbildung 4.20: Elastizitätsmodul aus Nanoindentierungs-Messungen und Mikrodruckversuchen für Ti/ZrO₂-Probenserien mit konstanter ZrO₂-Schichtdicke (a), konstantem Anteil der Komponenten (b) sowie konstanter Ti-Schichtdicke (c), zusammen mit den Elastizitätsmoduln der Einzelschichten sowie theoretische Werte berechnet nach inverser Mischungsregel.

Abbildung 4.21 zeigt dieselben Werte in Abhängigkeit des Ti-Anteils, zusammen mit den nach linearer und inverser Mischungsregel erwarteten Werten. Die verschiedenen Werte nach Mischungsregeln wurden dabei unter Verwendung der gemessenen Elastizitätsmoduln der Komponenten aus Mikrodruckversuchen (rot), aus Nanoindentierungs-Messungen (schwarz) und unter Verwendung des Elastizitätsmoduls für polykristallines Titan (blau) berechnet. Auch hier ist zu erkennen, dass die gemessenen Werte den Trends der theoretischen Modelle folgen, jedoch um 10% kleiner sind als die Mischungswerte, die mit den an Einzelschichten der Komponenten gemessenen Elastizitätsmoduln berechnet wurden. Einkristallines Titan besitzt dabei einen Elastizitätsmodul von 145 GPa in $\langle 0001 \rangle$ -Richtung und von 100 GPa in $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ -Richtung [Lüt03]. Der mit beiden Methoden an der reinen Ti-Schicht gemessene Elastizitätsmodul liegt somit näher an demjenigen $\langle 0001 \rangle$ -texturierten Titans.

Allerdings besitzen die Ti-Schichten verschiedener Dicke verschiedene (schwache) Texturen, die für die meisten Proben einen nicht zu vernachlässigenden Ti(10 $\bar{1}$ 0)-texturierten Anteil aufweisen. Aus diesem Grund werden die an den Schichtpaketen gemessenen Elastizitätsmoduln am besten durch eine Mischungsregel wiedergegeben, die den polykristallinen Elastizitätsmodul für Titan als Parameter beinhaltet (blaue Kurven).

Der an einer reinen ZrO₂-Schicht gemessene Elastizitätsmodul kann nur schwierig mit Werten aus der Literatur verglichen werden, da Zirconiumoxid normalerweise in kristallinem Zustand vorliegt. In den hier untersuchten Proben liegt das Material jedoch aufgrund des PLD-Herstellungsprozesses in amorpher Form vor. Eine der wenigen Arbeiten zu mechanischen Eigenschaften amorpher PLD-Zirconiumoxids wurde von Heiroth et al durchgeführt [Hei11b] [Hei11a]. Die Autoren geben einen Elastizitätsmodul von (229 ± 15) GPa an. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass diese Werte bei Eindringtiefen gemessen wurden, in denen bereits ein Einfluss des wesentlich härteren und steiferen Saphir-Substrates erwartet wird ($E \approx 450$ GPa [Sah02]). Unter Berücksichtigung der verschiedenen Testbedingungen zeigen die Werte von Heiroth et al mit einem um 17% größeren Elastizitätsmodul mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten eine gute Übereinstimmung.

Aufgrund der Testgeometrie erwartet man für den Elastizitätsmodul aus Mikrodruckversuchen an Schichtpaketen Werte nach der inversen Mischungsregel, während für Nanoindentierungs-Messungen aufgrund des komplexen Spannungszustandes unter der Indenterspitze eine Mischung aus beiden Werten gemessen wird. Da die Werte nach inverser Mischungsregel stets geringer sind als diejenigen nach linearer Mischungsregel, erwartet man für die gemessenen Elastizitätsmoduln aus Mikrodruckversuchen ebenfalls einen etwas geringeren Wert. Dies wird experimentell für die meisten Proben bestätigt.

Aus Abbildung 4.20 ist ersichtlich, dass die Abweichung zwischen gemessenen und theoretischen Werten weder mit der Ti- noch der ZrO₂-Schichtdicke skaliert. Eine weitere mögliche Einflussgröße auf die Abweichung ist die Zahl der Grenzflächen. Aus diesem Grund ist die relative Abweichung zwischen Messung und Theorie für beide Messmethoden in Abbildung 4.21 in Abhängigkeit der Zahl der Grenzflächen aufgetragen. Allerdings erkennt man auch hier keinen einfachen Zusammenhang, so dass ein wesentlicher Einfluss der Grenzflächen ausgeschlossen werden kann.

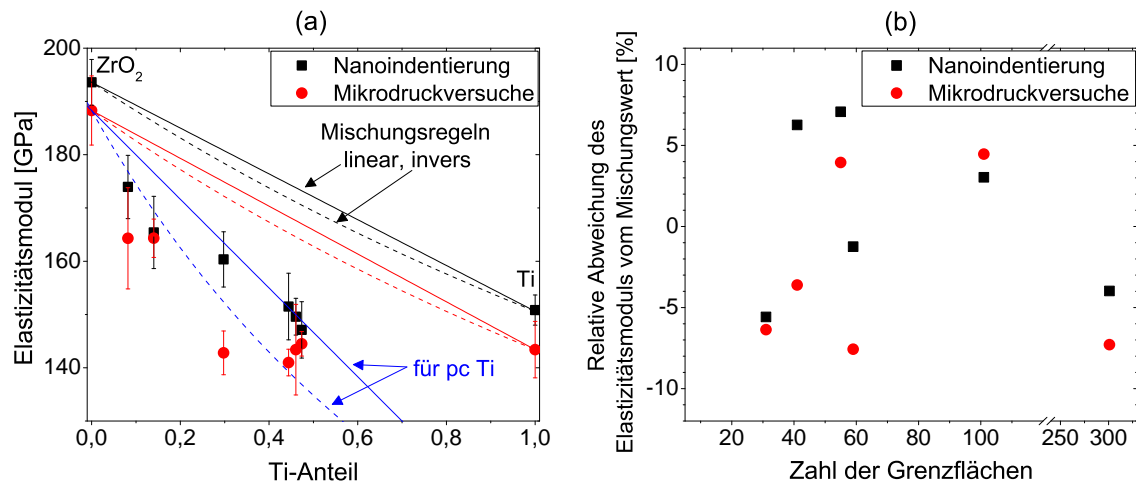


Abbildung 4.21: (a) Elastizitätsmodul aus Nanoindentierungs-Messungen und Mikrodruckversuchen für Ti/ZrO_2 -Proben im Vergleich mit nach linearer und inverser Mischungsregel berechneten Werten in Abhängigkeit des Ti-Anteils. Rote Kurven/Messwerte beziehen sich auf Mikrodruckversuche, schwarze Kurven/Messwerte beziehen sich auf Nanoindentierungs-Messungen. Alle Kurven sind nach linearen (durchgezogene Kurven) sowie inversen Mischungsregeln (gestrichelte Kurven) aus den Elastizitätsmoduln der Komponenten berechnet worden. Für die roten Kurven wurden Elastizitätsmoduln aus Mikrodruckversuchen, für die schwarze Kurven aus Nanoindentierungs-Messungen, für die blauen Kurven wurde der Elastizitätsmodul polykristallinen Titans verwendet. (b) Relative Abweichung des gemessenen Elastizitätsmoduls vom inversen Mischungswert (blaue gestrichelte Kurve in (a)) in Abhängigkeit der Zahl der Grenzflächen für alle Ti/ZrO_2 -Proben und beide Testmethoden.

Verhältnis zwischen Härte und Fließspannung

Für einen Vergleich der plastischen Eigenschaften beider Messmethoden ist es zunächst notwendig, das Verhältnis zwischen Härte aus Nanoindentierung sowie Fließspannung aus Mikrodruckversuchen, den sogenannten Tabor-Faktor, zu bestimmen. In Abbildung 4.22 sind die Tabor-Faktoren für alle Ti/ZrO_2 -Schichtpakete und die Komponenten aufgetragen. Der Tabor-Faktor liegt für die Komponenten bei 2,0 bzw. 2,4 und ist damit kleiner als nach der Tabor-Relation. Dies kann damit begründet werden, dass die mittels Mikrodruckversuchen gemessene Fließspannung bei 5% plastischer Dehnung bestimmt wurde. Bei starker plastischer Verformung kann bereits Verformungsverfestigung aufgetreten sein, die in diesem Fall vernachlässigt wird. Damit überschätzt die gemessene Fließspannung die Streckgrenze des Materials und der Tabor-Faktor wird demzufolge unterschätzt.

Trotz dieses Problems der quantitativen Vergleichbarkeit ist ein Vergleich der Schichtpakete mit den Komponenten möglich, da die Tabor-Faktoren für alle Proben nach derselben Methode bestimmt wurden. Die für die Schichtpakete ermittelten

Tabor-Faktoren sind mit durchschnittlich 1,72 deutlich kleiner (20%) als diejenigen der Komponenten. Sie zeigen keine Abhängigkeit vom Ti-Anteil, der Zahl der Grenzflächen (siehe Abbildung 4.22) oder den Einzelschichtdicken (nicht dargestellt).

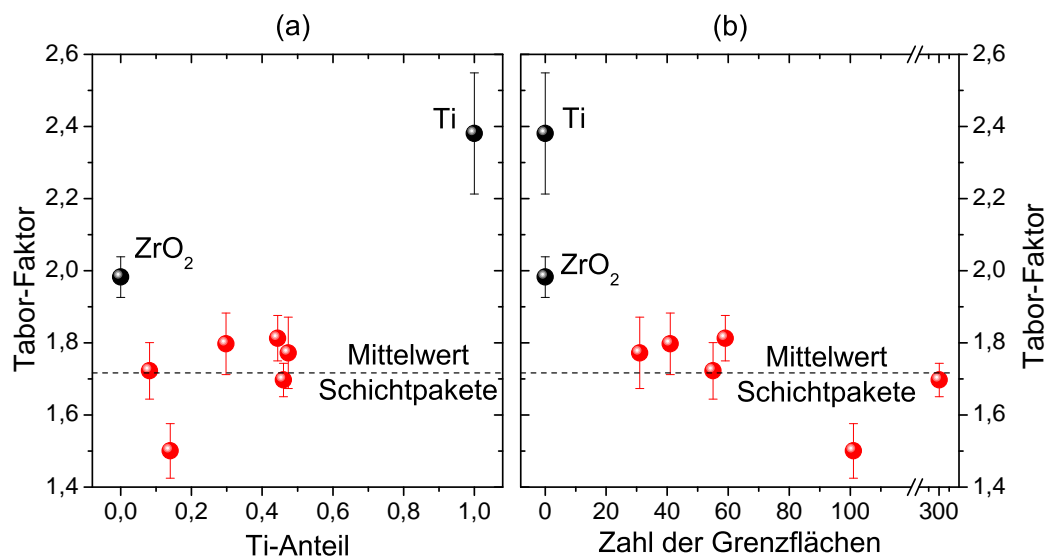


Abbildung 4.22: Tabor-Faktoren für Ti/ZrO₂-Proben sowie die Komponenten in Abhängigkeit des Ti-Anteils (a) sowie der Zahl der Grenzflächen (b).

Festigkeit

Der direkte Vergleich der gemessenen plastischen Eigenschaften aus Nanoindentierungs-Messungen und Mikrodruckversuchen ist unter Berücksichtigung dieser angepassten Tabor-Relation möglich. In Abbildung 4.23 sind die Fließspannung aus Mikrodruckversuchen und die Härte/1,72 aus Nanoindentierungs-Messungen für Proben mit konstanter ZrO₂-Schichtdicke (a), jeweils gleicher Schichtdicke (b) sowie konstanter Ti-Schichtdicke (c) dargestellt. Weiterhin sind die an einer reinen Ti- und ZrO₂-Schicht von 3 µm Dicke gemessenen Werte eingezeichnet. Bei der Bewertung der Ti-Fließspannung ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Festigkeit von Titan stark von der Mikrostruktur abhängt, so dass ein direkter Vergleich mit den an den Schichtpaketen gemessenen Werten nur eingeschränkt möglich ist.

Im Allgemeinen zeigen beide Messmethoden vergleichbare Trends für alle drei Probenreihen. Die gemessenen Werte nehmen mit sinkender Ti-Schichtdicke und steigendem ZrO₂-Anteil zu. Für die dünnsten Ti-Schichten (10 nm) sowie große ZrO₂-Anteile liegen die gemessenen Festigkeiten der Schichtpakete nahe an dem Wert für die ZrO₂-Komponente.

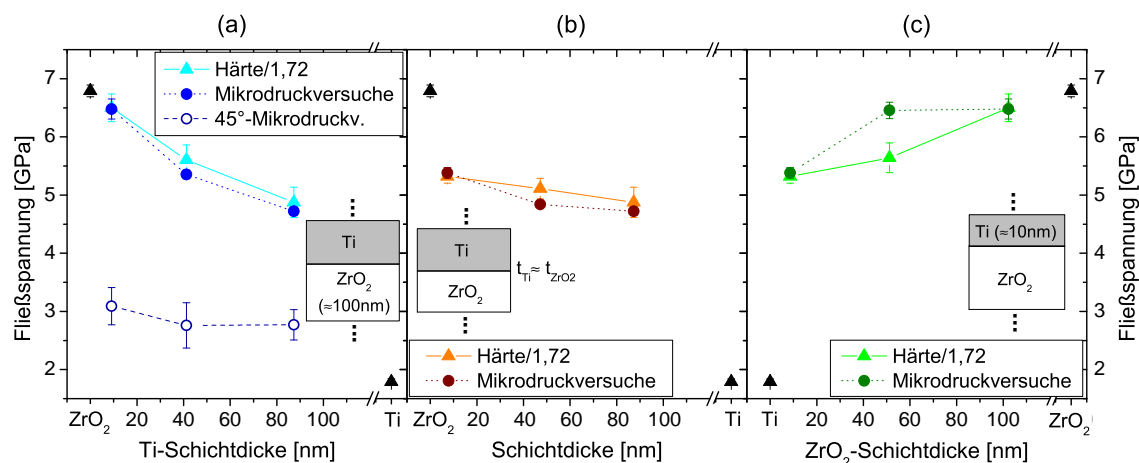


Abbildung 4.23: Fließspannung und Härte/1,72 für Ti/ZrO₂-Probenserien mit konstanter ZrO₂-Schichtdicke (a), konstantem Anteil der Komponenten (b) sowie konstanter Ti-Schichtdicke (c). In (a) ist außerdem die in Kapitel 4.2.5 bestimmte Fließspannung für 45°-Säulen dargestellt.

Die Probenserie mit konstanter ZrO₂-Schichtdicke (siehe Abbildung 4.23a) zeigt dabei einen deutlichen Anstieg der Festigkeit mit sinkender Ti-Schichtdicke. Dieser Effekt ist auf zwei Einflussfaktoren zurückzuführen: Zum einen nimmt die Festigkeit der Ti-Schichten mit abnehmender Schichtdicke zu, zum anderen führt der parallel zunehmende ZrO₂-Anteil in den Schichtpaketen mit abnehmender Ti-Schichtdicke zu einem erwarteten Anstieg der gemessenen Festigkeiten. In Abbildung 4.23a ist weiterhin die an 45°-Säulen gemessene Fließspannung dargestellt, die in Kapitel 4.2.5 eingehender behandelt wird.

Auch die Probenserie mit konstantem Anteil beider Komponenten (siehe Abbildung 4.23b) zeigt steigende Festigkeiten mit abnehmender Ti-Schichtdicke. Dieser Trend ist hier wesentlich schwächer ausgeprägt, da er lediglich durch die größenabhängige Fließspannung der Ti-Schichten bei gleichbleibendem Anteil der Komponenten verursacht wird. Der Einfluss variierender Anteile beider Komponenten bei konstanter Ti-Schichtdicke ist in Abbildung 4.23c zu erkennen. Für diese Probenserie nimmt die gemessene Festigkeit der Schichtpakete mit steigender ZrO₂-Schichtdicke (und damit steigendem ZrO₂-Anteil) zu.

Wie bereits für den Elastizitätsmodul kann auch die Härte der reinen ZrO₂-Schicht mit Arbeiten von Heiroth et al [Hei11b] [Hei11a] verglichen werden. Die Autoren messen eine Härte von $(11,5 \pm 0,6)$ GPa, die um 16% geringer ist als der in dieser Arbeit gemessene Wert.

4.2.5 Mikrodruckversuche an 45°-Säulen

Um die Anisotropie der Schichtpakete sowie den Einfluss der Grenzflächen auf die mechanischen Eigenschaften und die Verformungsmechanismen genauer zu untersuchen wurden Mikrodruckversuche an 45°-Säulen durchgeführt (zur Veranschaulichung der Testgeometrie siehe Abbildung 4.25). Diese Messungen wurden an den drei Proben Ti10/ZrO₂100, Ti50/ZrO₂100 und Ti100/ZrO₂100 durchgeführt. Bei diesen Proben variiert die Ti-Schichtdicke, während die ZrO₂-Schichtdicke konstant bleibt. Abbildung 4.24a-f zeigt Fließkurven und die Dehngeschwindigkeit dieser Untersuchungen.

Die Fließkurven der Säulen mit 10 nm dicken Ti-Schichten zeigen mehrere Stufen vor dem Auftreten einer plastischen Instabilität in Form eines plötzlichen Abrutschprozesses der Säule, was auch anhand der sprunghaften Anstiege der Dehngeschwindigkeiten zu erkennen ist. Dahingegen beginnt die plastische Instabilität bei Säulen mit 100 nm dicken Ti-Schichten nach einem vergleichsweise glatten Verlauf der Fließkurven und einem nur geringen Anstieg der Dehngeschwindigkeit. Die Proben mit 50 nm dicken Ti-Schichten zeigen wenige kleine Stufen vor einem großen Abgleitprozess. Für die Proben mit 100 nm und 50 nm dicken Ti-Schichtdicken setzt die plastische Instabilität bei Dehnungen um 5% ein, für die Proben mit 10 nm Ti-Schichtdicke variiert die Dehnung, bei der die plastische Instabilität einsetzt, zwischen 3% und 8%, wobei teilweise der Abrutschprozess in mehrere Ereignisse unterteilt ist. Weiterhin nimmt die kritische Spannung vor dem Abrutschen der Säulen mit steigender Ti-Schichtdicke ab.

Tabelle 4.5 fasst die technische Fließspannung bei 5% plastischer Dehnung (das heißt für die meisten Säulen nach Einsetzen der plastischen Instabilität) und die wahre Fließspannung (berechnet aus der Querschnittsfläche der Säule bei der versagenden Schicht) für die drei untersuchten Proben zusammen. Die angegebenen Fehler wurden nach Fehlerfortpflanzung berechnet, wobei sowohl die Streuung der gemessenen Kraft beim Auslösen des Abgleitprozesses berücksichtigt wurde, als auch eine Ungenauigkeit des gemessenen Durchmessers angenommen wurde, die aus der Verkipfung der Schichten innerhalb der Säule sowie der leicht konischen Form der Säule resultiert. Die gemessenen wahren Fließspannungen sind weiterhin in Abbildung 4.23a im Vergleich mit den in Mikrodruckversuchen gemessenen Werten dargestellt. Man erkennt eine starke plastische Anisotropie der Proben, die Fließspannungen der unter 45° belasteten Säulen sind im Schnitt um 40% geringer als die bei normalen Mikrodruckversuchen gemessenen Fließspannungen, wobei die Abweichung mit

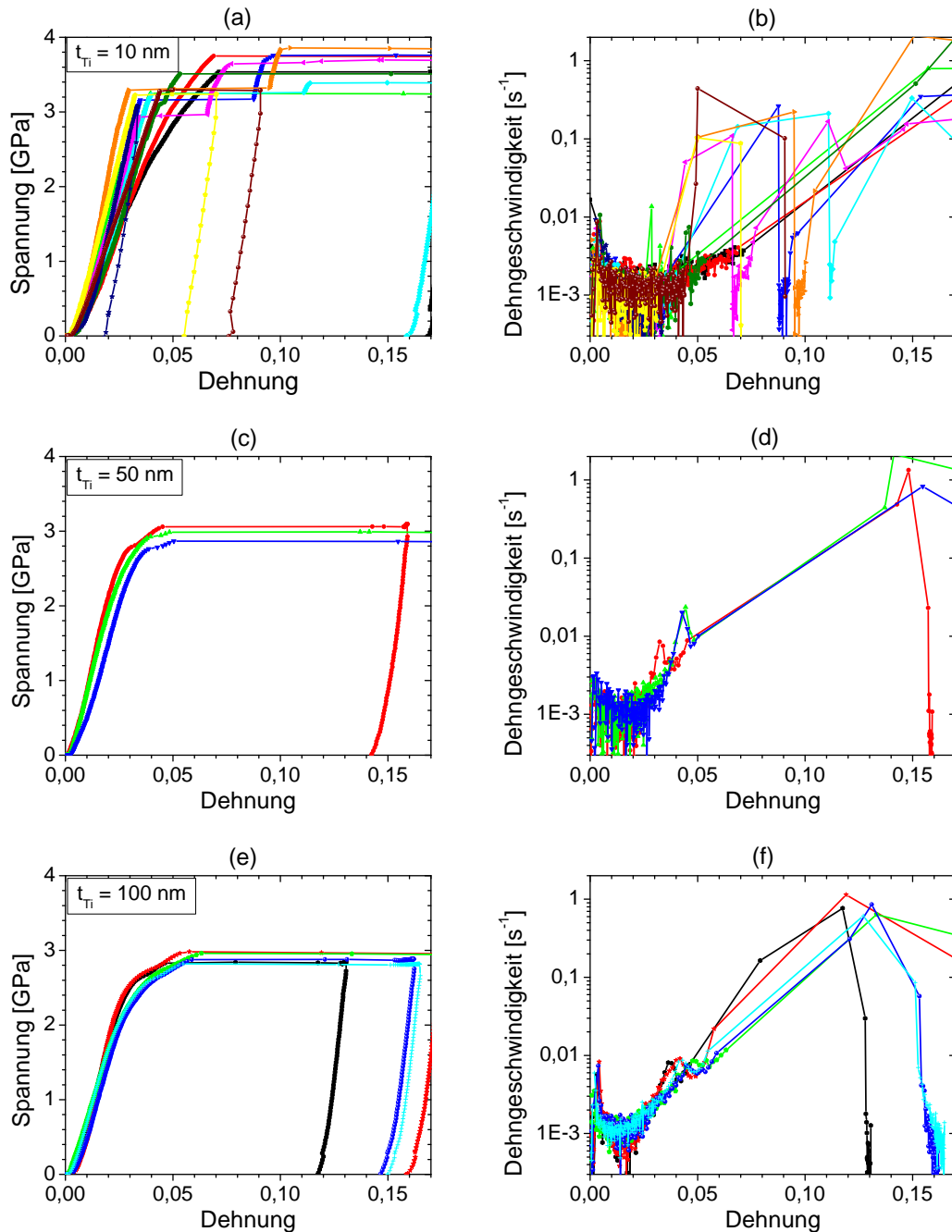


Abbildung 4.24: Fließkurven aller erfolgreich getesteten Säulen mit um 45° verkippten Schichten (linke Spalte) sowie die Dehngeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Dehnung (rechte Spalte) der Proben Ti10/ZrO₂100 (a, b), Ti50/ZrO₂100 (c, d) und Ti100/ZrO₂100 (e, f).

Tabelle 4.5: Gemessene technische Fließspannung σ und aus der Querschnittsfläche der versagenden Schicht berechnete wahre Fließspannung σ_f^w für die unter 45° getesteten Ti/ZrO₂-Proben.

Probe	σ_f [GPa]	σ_f^w [GPa]
Ti10/ZrO ₂ 100	$3,31 \pm 0,21$	$3,09 \pm 0,32$
Ti50/ZrO ₂ 100	$2,97 \pm 0,10$	$2,76 \pm 0,39$
Ti100/ZrO ₂ 100	$2,92 \pm 0,14$	$2,77 \pm 0,26$

wachsender Ti-Schichtdicke abnimmt.

Weiterhin wurde die Morphologie der Säulen mittels REM und TEM untersucht. Die Säulen wurden im Rahmen des Präparationsprozesses mit Hilfe des FIB begradigt. Abbildung 4.25 zeigt beispielhaft eine Ti100/ZrO₂100-Säule vor dem Mikrodruckversuch. Dabei ist die Verkippung zwischen Deckflächennormalen und Säulenachse aufgrund der Genauigkeit des Schneidprozesses $< 1^\circ$. Die Taper der Säulen liegt zwischen 2° und $4,5^\circ$. Aufgrund des Herstellungsprozesses liegt bei einigen Proben ein Teil der Grenzfläche zwischen Schichtpaket und Substrat innerhalb der Säule, was jedoch keinen wesentlichen Einfluss auf die Untersuchungen hatte¹.

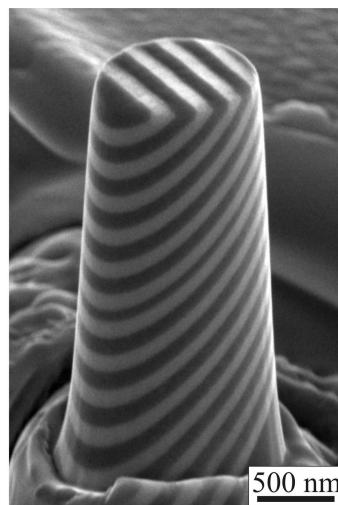


Abbildung 4.25: REM-Aufnahme einer 45° -Säule der Probe Ti100/ZrO₂100 nach dem Präparationsprozess. Die dunklen Schichten sind die Titan-, die hellen die ZrO₂-Schichten.

Abbildung 4.26 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen ausgewählter Säulen der drei untersuchten Proben. Bei allen abgebildeten Säulen findet die Verformung im Druckversuch durch lokalisiertes Versagen einer einzigen Ti-Schicht bzw. ihrer

¹Es wurden zusätzliche Tests an Ti100/ZrO₂100-Säulen durchgeführt, bei denen die Grenzfläche zwischen Schichtpaket und Si-Substrat vollständig innerhalb der Säule lag. Diese führten qualitativ und quantitativ zu ähnlichen Ergebnissen.

Grenzfläche statt. Dieses Versagen geschieht in allen Fällen in oder an der obersten Schicht, die durch die gesamte Säule verläuft. Dies lässt sich damit erklären, dass aufgrund der konischen Form der Säule diese Schicht die größte Spannung erfährt. Das Versagen ist dabei so katastrophal, dass die Nanoindenter-Spitze erst durch Aufsetzen auf den Reststumpf der Säule in seiner Bewegung gestoppt werden kann, so dass auch die obersten Schichten des Reststumpfs bei allen dargestellten Säulen plastische Verformung aufweisen. Das Aufsetzen der Indenterspitze auf den Reststumpf nach lokalisertem Versagen einer Säule wurde auch von Dubach et al beobachtet [Dub09].

Um den Verformungsmechanismus genauer eingrenzen zu können wurden vergrößerte TEM-Hellfeldbilder des Bereichs der abgerutschten Schicht sowie am Rand des verformten Reststumpfs angefertigt (siehe Abbildung 4.26c, d, g, h, l). Die Verformung in diesen beiden Bereichen findet bei unterschiedlichen Dehngeschwindigkeiten statt. Während der Abgleitprozess über die gesamte Säule bei Dehngeschwindigkeiten von 10^{-3} s^{-1} beginnt, findet die Verformung des Reststumpfs bei wesentlich größeren Dehngeschwindigkeiten statt, da diese während des Abbremsens der Indenterspitze durch den Reststumpf verursacht wird.

Für die Probe mit 10 nm dicken Schichten findet das Versagen durch lokale Verformung an der Grenzfläche statt. In Abbildung 4.26c erkennt man, dass der obere, abgerutschte Teil der Säule mit der ZrO_2 -Schicht endet, während sich die 10 nm dicke Ti-Schicht (roter Pfeil) nicht plastisch verformt hat. Weiterhin haben sich am Rand des Reststumpfs charakteristische Stufen ausgebildet (siehe d, blaue Pfeile), die auf eine lokale Verformung an oder nahe der Grenzfläche von ZrO_2 auf Ti hinweisen.

Die Probe mit 50 nm dicken Ti-Schichten zeigt ebenso Verformung im Grenzflächenbereich am Rand des Reststumpfs (siehe h, blauer Pfeil), jedoch keine Ablösung im Bereich der stark verformten Schicht (siehe g, roter Pfeil). Die stark verformte Ti-Schicht ist dort, wo der obere Teil der Säule sich gegen den unteren Teil verschoben hat, dünner geworden, was auf eine Verformung innerhalb dieser Schicht hinweist. Diese Probe stellt demnach einen Grenzfall dar, wo ein Teil der Verformung innerhalb der Ti-Schicht, und ein Teil an der Grenzfläche stattfindet.

Die Probe mit den 100 nm dicken Schichten zeigt keine Anzeichen von Verformung an oder sehr nahe der Grenzfläche. Obwohl die Ti-Schichten des verformten Reststumpfs größere lokale plastische Dehnungen aufweisen als die ZrO_2 -Schichten (siehe l, blaue Pfeile), erkennt man keine Hinweise auf Abrutschen an der Grenzfläche. Die Verformungsmorphologie dieser Schichten ähnelt derjenigen von Ti-Schichten

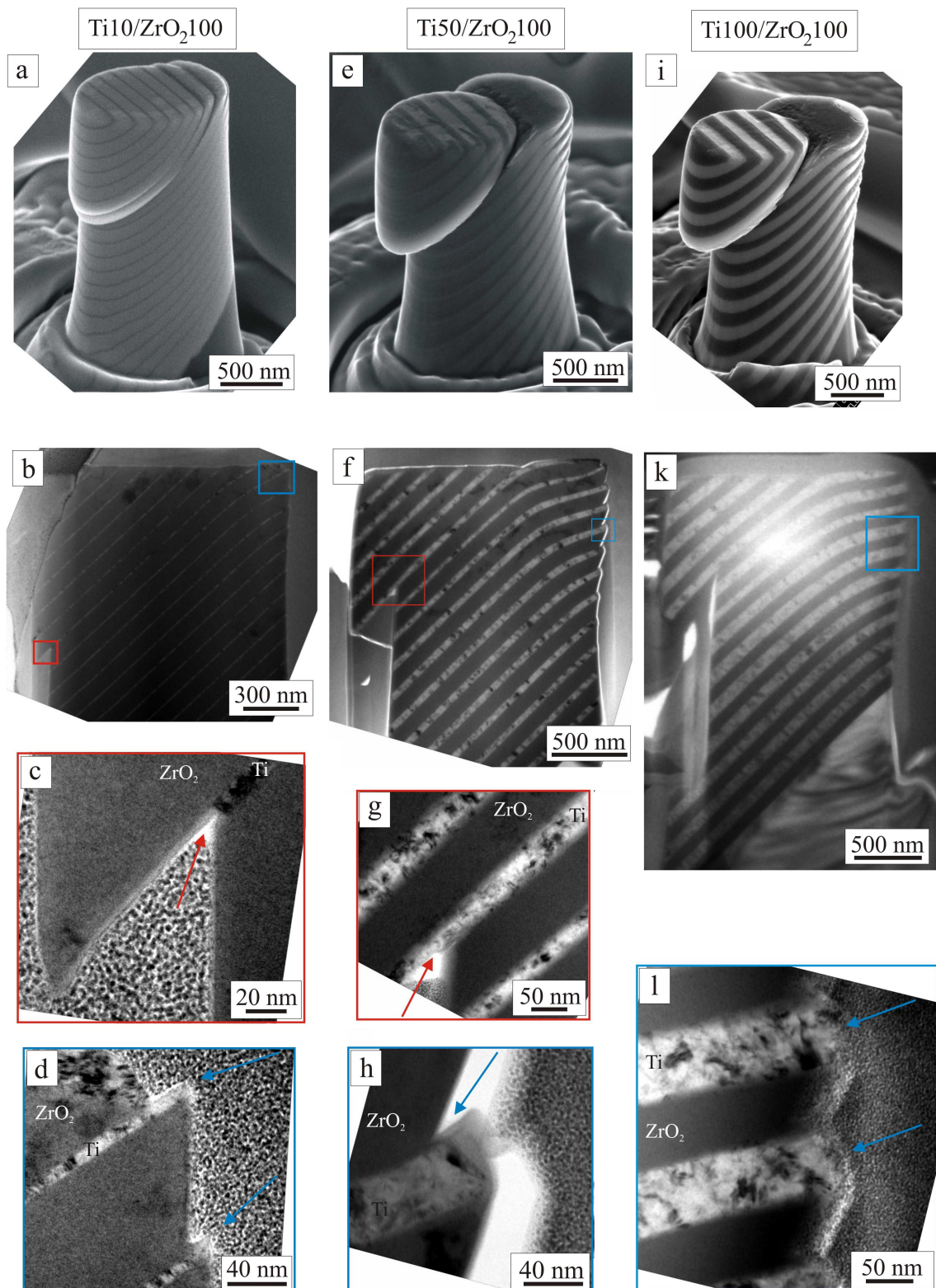


Abbildung 4.26: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der 45° -Säulen der Proben Ti10/ZrO₂100 (a-d), Ti50/ZrO₂100 (e-h) und Ti100/ZrO₂100 (i-l). Die obere Zeile zeigt dabei REM-Aufnahmen der verformten Säulen (a, e, i), die dunklen Schichten sind hier die Titan-, die hellen die ZrO₂-Schichten. In der Mitte sind TEM-Hellfeldaufnahmen eines Querschnitts durch die verformten Säulen dargestellt (b, f, k), die Bilder in den unteren Zeilen zeigen TEM-Hellfeldbilder ausgewählter Bereiche mit hoher Vergrößerung (c, d, g, h, l).

in normalen Mikrodruckversuchen (siehe Abbildung 4.15). Weiterhin ist die versagende Ti-Schicht gleichmäßig dünner geworden, was auf ein plastisches Fließen innerhalb der Schicht anstelle eines Rutschens an der Grenzfläche hinweist. TEM-Dunkelfeldaufnahmen (siehe Abbildung 4.27) dieser Säule zeigen weiterhin, dass die Körner innerhalb der stark verformten Schicht (rot umrandet) wesentlich größer sind als in den restlichen Schichten. Während die benachbarten Ti-Schichten weiterhin eine kolumnare Kornstruktur mit Korngrößen in Schichtrichtung von etwa der halben Schichtdicke aufweisen, zeigt die stark verformte Schicht weniger, und dafür größere Körner.

Besonders in den TEM-Querschnittsaufnahmen in Abbildung 4.26b, d, f-h sind in den ZrO₂-Schichten Kontraste zu beobachten, die auf eine Kristallisation des Zirconiumoxids hindeuten. Es ist bekannt, dass mittels PLD hergestelltes, amorphes Zirconiumoxid metastabil ist und bereits bei Temperaturen um 250°C beginnt auszukristallisieren [Hei11a]. Die Kristallisation wurde bei Heiroth et al durch Bestrahlung mit einem fokussierten Elektronenstrahl (300 keV) im TEM hervorgerufen und konnte teilweise auch an den in dieser Arbeit untersuchten TEM-Lamellen während der Untersuchungen mit dem stark fokussierten Elektronenstrahl beobachtet werden. Weiterhin konnte an einigen verformten Ti/ZrO₂-Proben beobachtet werden, dass die oberste ZrO₂-Schicht, die während der Verformung in Kontakt mit der Indenter Spitze kommt, teilweise auskristallisiert. Dies kann zum einen auf den Energieeintrag durch die hohen auftretenden Spannungen, zum anderen auf die Reibung zwischen Schicht und Spitze zurückgeführt werden, wobei letzteres für diese Proben eine wichtige Rolle spielt, da stets ausschließlich die oberste ZrO₂-Schicht dieses Verhalten zeigte.

Um die Beobachtungen zum Verformungsmechanismus der 45°-Säulen zu quantifizieren, kann aus den TEM-Übersichtsaufnahmen die Länge der einzelnen Schichten in Schichtebene gemessen und daraus die plastische Dehnung der Einzelschichten bestimmt werden. Unter Vernachlässigung der Konizität besitzen die Einzelschichten der 45°-Säulen eine ellipsoide Grundfläche mit Hauptachse L und Nebenachse d . Für das Volumen ergibt sich $V = \pi L d t$, wobei t die Schichtdicke bezeichnet. Unter Annahme der Volumenerhaltung bei Verformung sowie unter der Annahme, dass sich ausschließlich die Hauptachse L der ellipsoide Grundfläche der Schicht verändert, ergibt sich für die technische Dehnung $\varepsilon = \Delta h/h = -\Delta L/L$. Damit entspricht der Betrag der relativen Längenänderung der Schicht entlang ihrer Hauptachse der technischen Dehnung.

Für die Berechnung der plastischen Dehnung ist es notwendig, auch die Schicht-

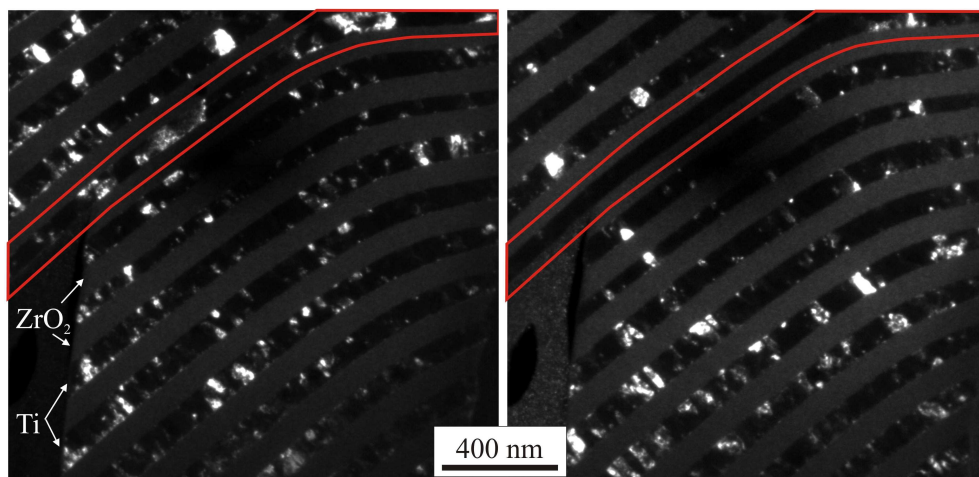


Abbildung 4.27: TEM-Dunkelfeldaufnahmen eines Querschnitts durch eine 45°-Säule der Ti100/ZrO₂-Probe. Die verformte Ti-Schicht ist rot umrandet.

länge im unverformten Zustand zu kennen. Dabei tritt das Problem auf, dass die Präparation eines Querschnitts durch die Säule zur Messung der Schichtlänge eine destruktive Methode ist. Somit kann an einer Säule entweder die Messung der unverformten oder der verformten Schichtlängen vorgenommen werden, nicht jedoch beide zusammen. Da die Säulen erst nach Verformung im TEM analysiert wurden, muss eine Abschätzung der Schichtlänge im unverformten Zustand erfolgen.

Diese Abschätzung wurde mittels zwei verschiedener Methoden durchgeführt. Bei der Methode „TEM“ wurde die Schichtlänge aller durch die gesamte Säule verlaufenden Schichten nach der Verformung anhand von TEM-Bildern gemessen. Diese Messung erfolgte entlang der Mitte der jeweiligen Schicht. Der Verlauf dieser Schichtlängen ist beispielhaft für eine Ti100/ZrO₂100-Säule in Abbildung 4.28 dargestellt. Dabei wurde die Schicht-Nummer auf die versagende Ti-Schicht referenziert. Unter den idealisierten Annahmen, dass die Schichten unterhalb der versagenden Schicht nicht plastisch verformt wurden und dass die Taper der Säule konstant ist, wurde die Ausgangslänge L_0 der verformenden Ti-Schicht aus linearer Extrapolation der Daten gewonnen (die beiden linearen Fits in Abbildung 4.28 sind gestrichelt fortgesetzt). Als versagende Schicht werden dabei die stark plastisch verformte Ti-Schicht sowie (als Hypothese) die ZrO₂-Schicht direkt darunter angenommen, um die plastische Dehnung dieser beiden Schichten zu bestimmen und vergleichen zu können. Die plastische Dehnung der verformten Ti-Schicht wurde dann aus der berechneten Ausgangslänge und der gemessenen Schichtlänge nach Verformung berechnet und ist in Abbildung 4.30b für alle drei Ti/ZrO₂-Proben aufgetragen. Ein systematischer Fehler dieser Methode ist dabei, dass auch die unteren Schichten teilweise

plastisch verformen, welches durch das Aufsetzen der Indenterspitze auf dem Reststumpf verursacht wird. Daher wird die Ausgangslänge der verformten Schichten tendenziell über-, und die plastische Dehnung demzufolge unterschätzt.

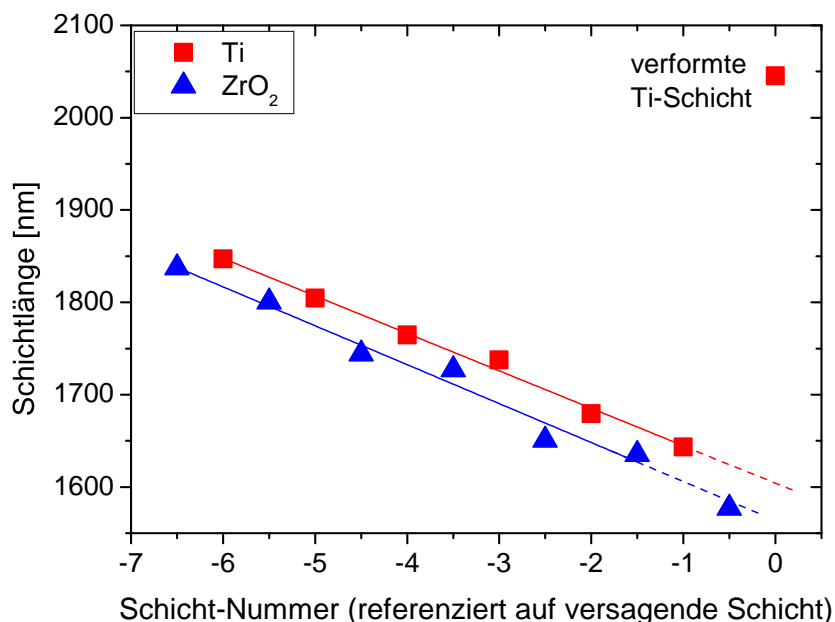


Abbildung 4.28: Messung der Schichtlängen aus TEM-Aufnahmen für die 45°-Säule der Ti100/ZrO₂100-Probe in Abbildung 4.26l.

Bei der zweiten Methode „REM+TEM“ wurden die Ausgangslängen der Einzelschichten aus REM-Aufnahmen von der Seite der Säule bestimmt. Eine solche REM-Aufnahme von einer Ti50/ZrO₂100-Säule sowie die schematische Darstellung einer Seitenansicht des Querschnitts (Blickrichtung ist die Pfeilrichtung) sind in Abbildung 4.29 dargestellt. Aus dem gemessenen Durchmesser d_0 der Säule am unteren Ende einer Schicht sowie der Taper kann die Ausgangslänge L_0 einer Schicht im Querschnitt durch

$$L_0 = d_0 \cdot \left(\sqrt{2} - \frac{\sin \theta}{\sin (180^\circ - 45^\circ - \theta)} \right)$$

bestimmt werden. Ein Problem ist bei dieser Methode allerdings, dass die Messung der unverformten Schichtlänge aus REM-Aufnahmen, die der verformten Schichtlänge aus TEM-Aufnahmen erfolgt. Die Eichung der Skala für die TEM-Bilder ist allerdings nicht so exakt wie für die REM-Bilder, so dass von einer Abweichung von bis zu 10% zwischen beiden Skalen ausgegangen werden muss. Weiterhin kann es bei der Präparation des Querschnitts dazu kommen, dass die TEM-Lamelle nicht exakt aus dem Mittelteil der Säule präpariert wurde, sondern leicht versetzt ist. Aus

diesem Grund wurden die im REM gemessenen Ausgangslängen so skaliert, dass die Längen der untersten Schicht aus TEM- und REM-Messungen übereinstimmen. Dabei wird angenommen, dass sich zumindest die unterste vermessene Schicht nicht plastisch verformt. Die plastische Dehnung der Einzelschichten kann dann aus der mittels REM gemessenen, skalierten Ausgangslänge und der mittels TEM gemessenen verformten Schichtlänge bestimmt werden und ist in Abbildung 4.30a für die drei Proben aufgetragen. Die Fehlerbalken resultieren aus der Annahme, dass sowohl die Ausgangslänge L_0 als auch die verformte Länge L mit einer Genauigkeit von 3% gemessen werden konnten. Für den Fall, dass die unterste Schicht auch plastisch verformt ist, tritt weiterhin ein systematischer Fehler auf, der eine Unterschätzung der plastischen Dehnung zur Folge hat. Dieser ist hier nicht berücksichtigt, sollte jedoch im Vergleich zur Methode „TEM“ einen geringeren Einfluss haben.

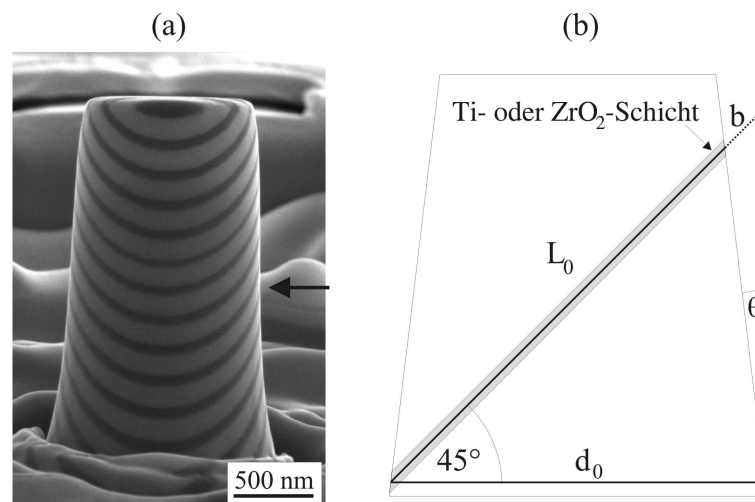


Abbildung 4.29: (a) REM-Aufnahme einer Ti50/ZrO₂100-Säule von der Seite vor der Verformung und (b) Modell eines Schnittes durch die Säule zur Berechnung der Ausgangslänge L_0 der Einzelschichten. Die Blickrichtung in (b) ist in (a) durch einen Pfeil markiert.

Aus Abbildung 4.30a erkennt man, dass sich die ZrO₂-Schichten für alle drei Proben nicht signifikant plastisch verformen. Die Ti-Schichten zeigen hingegen abhängig von ihrer Dicke unterschiedliches Verhalten. Für dicke Ti-Schichten von 100 nm zeigen bereits die Schichten an der Säulenbasis (Nummern -5 bis -1 in 4.30a) einige Prozent plastische Dehnung. Dies ist auch in den REM- und TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.26k, l als Extrusion der Schichten am Rand zu erkennen. Die versagende Titan-Schicht zeigt darüber hinaus eine große plastische Dehnung von über 30%. Für 50 nm dicke Ti-Schichten verformt sich die versagende Schicht ebenfalls plastisch, während die darunter liegenden Schichten keine signifikante plastische Dehnung erfahren (siehe Abbildung 4.30a). Letzteres liegt allerdings im Wesentlichen daran,

dass in diesem Fall weniger Schichten vermessen werden konnten, und auch die unterste Schicht bereits ähnlich starke plastische Verformung im Randbereich aufweist wie die anderen Schichten (siehe Abbildung 4.26f). Dies führt zu einer Unterschätzung der plastischen Dehnung. Das gleiche Argument gilt für die Probe mit 10 nm dicken Ti-Schichten, wo die systematische Unterschätzung der plastischen Dehnung für die versagende Ti-Schicht sogar zu einer negativen Dehnung führt.

Ein Vergleich der Ergebnisse beider Methoden ist in Abbildung 4.30b dargestellt. Hier sind die plastischen Dehnungen der versagenden Ti-Schicht sowie der direkt darunter liegenden ZrO_2 -Schicht für alle drei Proben dargestellt. Unabhängig von der Methode werden große plastische Dehnungen für 100 nm und 50 nm dicke Ti-Schichten gemessen, während die 10 nm dicken Ti-Schichten keine plastische Dehnung zeigen, was auf einen plastischen Prozess an der Grenzfläche hinweist.

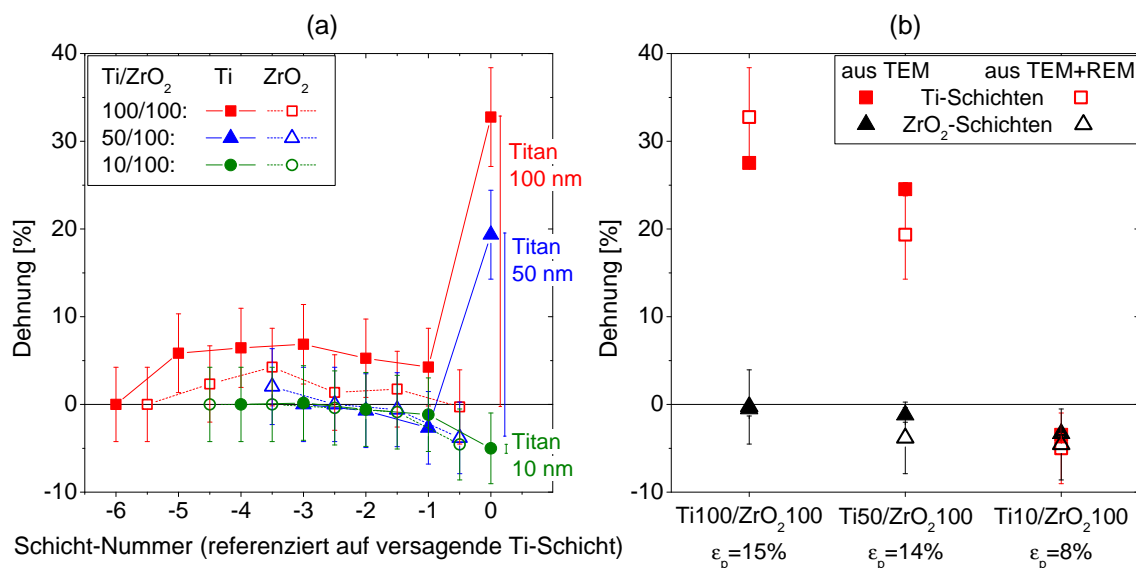


Abbildung 4.30: (a) Bestimmung der plastischen Dehnung der Einzelschichten nach Methode „REM+TEM“ und (b) Vergleich der berechneten plastischen Dehnungen für die versagende Ti-Schicht und die darunter liegende ZrO_2 -Schicht nach den beiden Methoden für drei Ti/ZrO_2 -Proben. Die beim Mikrodruckversuch gemessene plastische Gesamtdehnung der Säulen ist ebenfalls angegeben.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass für Säulen mit dicken Ti-Schichten (100 nm und 50 nm) Plastizität hauptsächlich innerhalb einer Ti-Schicht lokalisiert ist, während sie für die 10 nm dünnen Ti-Schichten über die Grenzfläche vermittelt wird. Die ZrO_2 -Schichten zeigen in keiner der untersuchten Proben signifikante plastische Verformung. Dies wurde sowohl durch elektronenmikroskopische Untersuchungen als auch durch die Bestimmung der plastischen Dehnungen der Ti- und ZrO_2 -Schichten (veranschaulicht durch die farbigen Balken am Rand von 4.30a) nachgewiesen.

4.2.6 Untersuchung der Grenzflächen

Die Verformung eines Komposits wird wesentlich durch die Eigenschaften der Grenzflächen beeinflusst. Daher soll in diesem Kapitel die Struktur der Grenzflächen genauer charakterisiert werden. Die Morphologie der Grenzflächen vor und nach Verformung kann weiterhin Aufschluss über die vorliegenden Verformungsmechanismen und deren Interaktion geben.

In Abbildung 4.31 ist eine TEM-Aufnahme einer 10 nm dicken Ti-Schicht dargestellt. Die Dicke der Grenzfläche, das heißt zum einen der Bereich des Übergangs zwischen Netzebenenkontrasten („*lattice fringes*“) des Titans und dem Specklemuster des amorphen Zirconiumoxids und zum anderen deren Rauigkeit, liegt bei etwa 1 nm. Die hier abgeschätzte Rauigkeit der Grenzflächen liegt dabei in derselben Größenordnung wie der durch Röntgenreflektometrie-Messungen an ähnlichen Proben ermittelte Wert von 0,6 nm [Hof12]. Dabei ist die untere Grenzfläche (Titan auf Zirconiumoxid) im Allgemeinen glatter als die obere (Zirconiumoxid auf Titan). Dies liegt an dem glättenden Wachstum des Zirconiumoxids, wohingegen das Titan durch das kolumnare Wachstum besonders an Korngrenzen eine Aufrauung der Grenzfläche verursacht. Aus diesem Grund werde ich mich bei den weiteren Untersuchungen besonders auf die Grenzfläche von Titan auf Zirconiumoxid konzentrieren, welche sowohl innerhalb eines angrenzenden Ti-Korns als auch über Ti-Korngrenzen hinweg glatt ist.

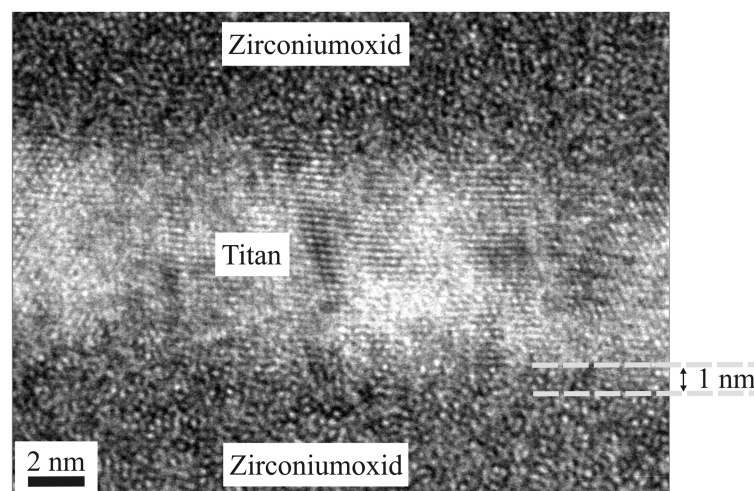


Abbildung 4.31: TEM-Hellfeldbild einer 10 nm dicken Ti-Schicht der Probe Ti10/ZrO₂10.

Abbildung 4.32 zeigt jeweils drei repräsentative TEM-Hellfeldbilder der Grenzfläche einer 100 nm dicken Ti-Schicht im unverformten Zustand (a-c) sowie einer bis

zu etwa 50% plastischer Dehnung verformten Ti-Schicht (d-f) in der Ti100/ZrO₂-Säule aus Abbildung 4.15. Die Grenzflächen zeigen eine deutliche Aufrauung nach Verformung, besonders an Tripelpunkten, wo zwei Ti-Körner und die amorphe ZrO₂-Schicht aufeinander treffen.

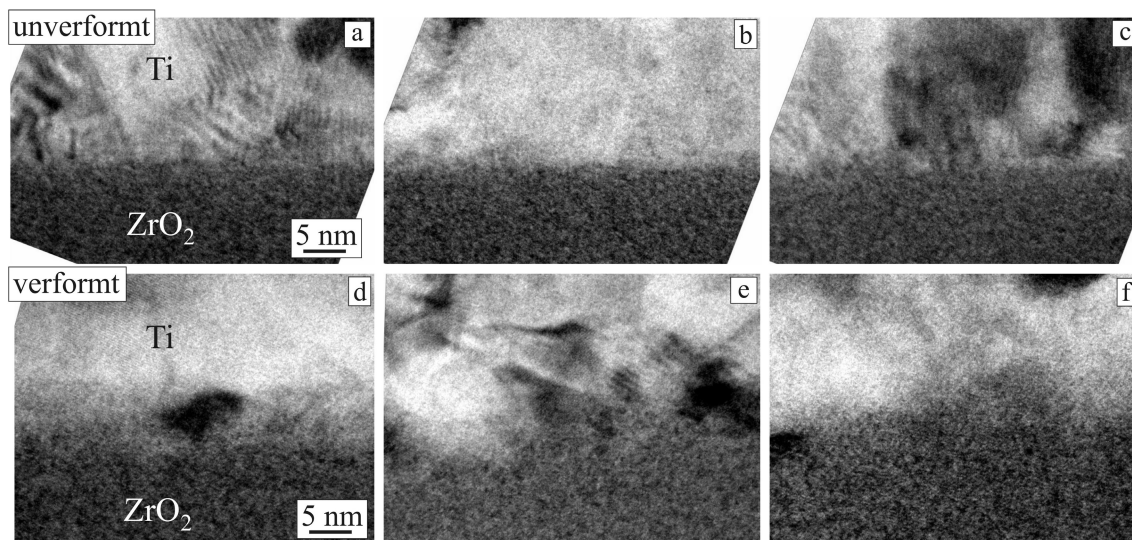


Abbildung 4.32: Repräsentative TEM-Hellfeldbilder des Querschnitts durch eine unverformte Ti-Schicht der Ti100/ZrO₂100-Probe (a-c) sowie durch eine bis zu etwa 50% plastischer Dehnung verformte Ti-Schicht (d-f, dies ist die 11. Ti-Schicht von oben der in Abbildung 4.15 dargestellten verformten Säule der Probe Ti100/ZrO₂100). Die Skalierung ist innerhalb jeder Zeile konstant.

Leider ist die genaue Struktur der Grenzflächen mittels TEM-Untersuchungen aus verschiedenen Gründen schwierig zu quantifizieren. In TEM-Untersuchungen tritt stets ein Übergangsbereich zwischen beobachteten Netzebenenkontrasten in der kristallinen Schicht und Speckle-Mustern in der amorphen Schicht auf. Allerdings kann das Auftreten eines Übergangsbereichs - neben einer physikalischen Übergangsschicht - durch verschiedene Messartefakte hervorgerufen werden:

- Eine Verkipfung der TEM-Lamelle um wenige Grad führt dazu, dass die Durchstrahlrichtung nicht mehr genau parallel zur Grenzfläche liegt. Durch die endliche Dicke der TEM-Lamelle (ca 10 nm - 100 nm) kann selbst bei perfekt glatter Grenzfläche optisch der Eindruck eines Übergangsbereichs hervorgerufen werden. Dies ist schematisch in Abbildung 4.33a illustriert. Eine pessimistische Abschätzung dieses Fehlers unter der Annahme einer 100 nm dicken Probe und 1° Verkipfung führt dabei zu einer Dicke des Übergangsbereichs von 1,7 nm. Zwar konnte bei Untersuchungen im TEM stets die Orientierung des einkristallinen Si-Substrats zur Einstellung der Probenorientierung genutzt

werden, trotzdem ist offensichtlich, dass selbst in diesem Fall der gut justierten Probe lokale Verkippungen der Schichten aufgrund des Herstellungsprozesses (im unverformten Zustand) oder nach Verformung zu einem ähnlich großen Fehler führen können.

- Eine lokale Rauigkeit der Schichten, besonders aufgrund des kolumnaren Wachstums der Metallschichten, kann ebenfalls zu einem beobachteten Übergangsbereich führen. Dies ist schematisch in Abbildung 4.33b dargestellt.

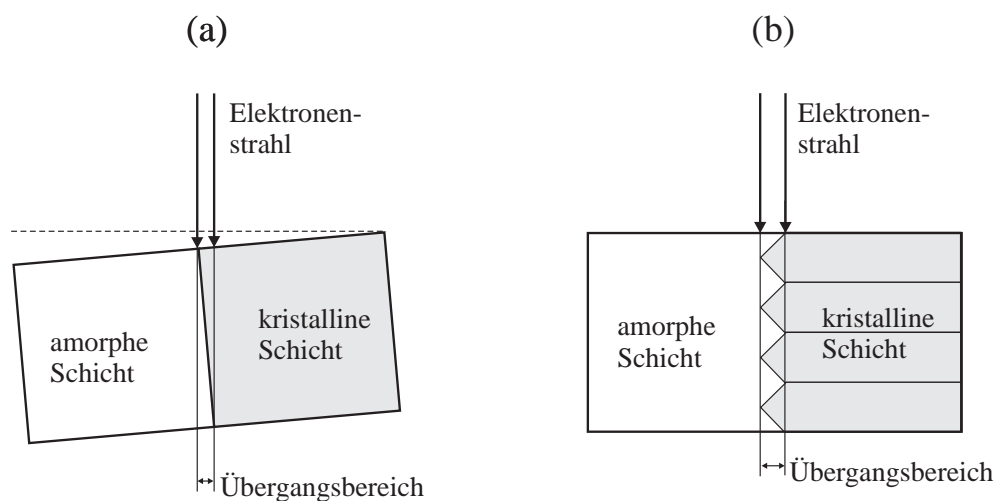


Abbildung 4.33: Schematische Illustration der Fehlerquellen zur Bestimmung der Struktur der Grenzflächen: (a) Einfluss einer Verkippung der TEM-Lamelle gegenüber dem einfallenden Elektronenstrahl und (b) Einfluss einer intrinsisch rauen Grenzfläche.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Grenzflächenrauigkeit bei Verformung zunimmt. Eine Quantifizierung der Grenzflächenstruktur ist jedoch aufgrund der diskutierten Einschränkungen der Messmethode leider nicht möglich.

4.2.7 Schädigung durch den Ionenstrahl

Die Materialbearbeitung mit dem Gallium-Ionenstrahl und insbesondere die Herstellung von Säulen für Mikrodruckversuche führt zu einer Schädigung des bearbeiteten Materials an der Oberfläche. Es kann dabei zur Implantation von Gallium-Ionen in die Probe [Vol07] sowie zur Ausbildung von Versetzungsstrukturen oder zur Amorphisierung von kristallinen Bereichen durch die hochenergetischen Ionen kommen [May07]. Das Ausmaß der Schädigung sowie deren Einfluss auf die Messung der mechanischen Eigenschaften ist dabei materialabhängig. Bei den in dieser Arbeit

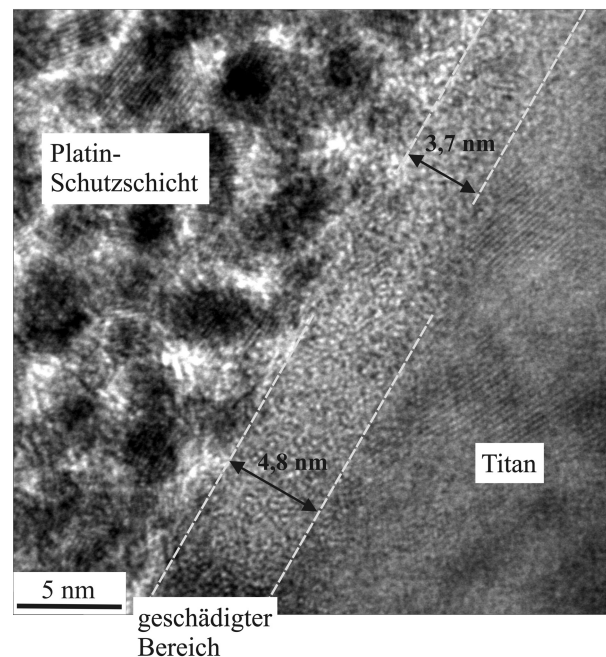


Abbildung 4.34: TEM-Hellfeldbild einer mit Platin beschichteten Ti-Schicht am Rand einer mit Hilfe des FIB hergestellten Säule. Der Randbereich der Ti-Schicht ist durch den Einfluss des Gallium-Ionenstrahls bis zu einer Tiefe von etwa 5 nm geschädigt.

verwendeten Materialien ist der Einfluss der FIB-Schädigung am besten für Kupfer dokumentiert [Mar99], für die anderen Materialien ist der Einfluss nicht genau bekannt.

Die Schädigung der Metallschichten kann durch TEM-Untersuchungen charakterisiert werden. Abbildung 4.34 zeigt eine Hellfeldaufnahme einer mit Platin beschichteten Ti-Schicht am Rand einer unverformten Säule. Bis zu einer maximalen Tiefe von etwa 5 nm ist ein Einfluss des Gallium-Ionenstrahls anhand fehlender Netzebenenkontraste erkennbar. Für Zirkoniumoxid ist der Einfluss der Gallium-Ionenbestrahlung im TEM aufgrund der amorphen Struktur nicht zu identifizieren. Es sind keine signifikanten Helligkeitsschwankungen zu beobachten, die auf eine Veränderung der Dichte oder sonstige Schädigung schließen lassen würden.

Für die Mikrodruckversuche an den Ti/ZrO₂-Schichtpaketen kann der Einfluss der veränderten Oberflächenschicht durch die Präparation der Säulen mit dem FIB aus zwei Gründen vernachlässigt werden:

- Der Durchmesser der Säulen ist mit 1,2 μm - 1,5 μm wesentlich größer als der des geschädigten Bereiches, damit ist ein Volumenanteil von weniger als einem Prozent der Schichten geschädigt. Im Gegensatz zu vielen Arbeiten in

der Literatur zu Größeneffekten auf die mechanischen Eigenschaften wird hier die charakteristische Größe nicht durch Variation des Säulendurchmessers eingestellt, sondern durch Variation der Einzelschichtdicken. Aus diesem Grund kann bei einem beobachteten größenabhängigen Verhalten ein Einfluss durch variierende geschädigte Volumenanteile der Säulen ausgeschlossen werden.

- Das Aspektverhältnis der Säulen wird für alle Proben konstant gehalten, so dass der Gesamtanteil des geschädigten Materials für alle Proben konstant ist, und auch sonstige Fehlerquellen, die mit dem Aspektverhältnis skalieren, ausgeschlossen werden können.

Diese Argumentation gilt des Weiteren für die später behandelten Cu/PdSi-Schichtpakete.

4.3 Kupfer/Palladium-Silicium-Schichtpakete

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Nanoindentierungs-Messungen, Mikrodruckversuche und elektronenmikroskopischen Analysen an Cu/PdSi-Schichtpaketen, nach Testmethoden gegliedert, vorgestellt.

4.3.1 Charakterisierung der unverformten Proben

Die Charakterisierung der unverformten Proben erfolgte durch Analyse von Querschnitten mittels TEM. Abbildung 4.35 zeigt exemplarisch TEM-Hellfeldbilder von drei Cu/PdSi-Proben. Die Schichten sind in allen Fällen eben und glatt, und die Schichtdicken der einzelnen Komponenten über den untersuchten Bereich konstant. Die Schichtdicken wurden anhand von TEM-Hellfeldbildern (wenn vorhanden) oder REM-Querschnittsaufnahmen ausgemessen. Dabei wurden die aus TEM-Hellfeldbildern ermittelten Einzelschichtdicken anhand der im REM gemessenen Gesamtschichtdicke skaliert. Pro Einzelschicht wurde jeweils eine Messung vorgenommen. Die Werte sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Obwohl die gemessenen Schichtdicken in einigen Fällen von den angestrebten Dicken abweichen, ist deren Streuung gering, so dass der Mittelwert ein gutes Maß für die jeweilige Schichtdicke darstellt.

Anhand von Hell- und Dunkelfeldbildern ist erkennbar, dass die Cu-Schichten unabhängig von der Schichtdicke kolumnares Kornwachstum zeigen. Einige Körner sind verzwilligt, wobei die Zwillingsebenen vorzugsweise parallel zur Schichtebene ausgerichtet sind. Der durchschnittliche Korndurchmesser in Schichtrichtung ist wesentlich kleiner als senkrecht dazu, wenn man zunächst die Zwillingsbildung vernachlässigt. Die Korngröße in Richtung der Schichtebene entspricht für alle Proben etwa der Hälfte der Schichtdicke.

TEM-Beugungsuntersuchungen (siehe Abbildung 4.35e) zeigen, dass die Cu-Schichten in den Cu/PdSi-Proben eine starke (111)-Textur zeigen. Die Cu(111) und Cu(222)-Beugungsringe zeigen eine besonders hohe Intensität für Orientierungen senkrecht zur Schichtebene. Die starke (111)-Textur der Cu-Schichten wurde bereits von Alex Donohue an Cu/PdSi-Proben mit den gleichen Herstellungsparametern nachgewiesen und untersucht [Don07a]. Weiterhin erkennt man einen amorphen Beugungsring des PdSi. Anhand von Dunkelfeldaufnahmen mit einem Teil dieses Beugungsrings kann die amorphe Struktur der PdSi-Schichten bestätigt werden.

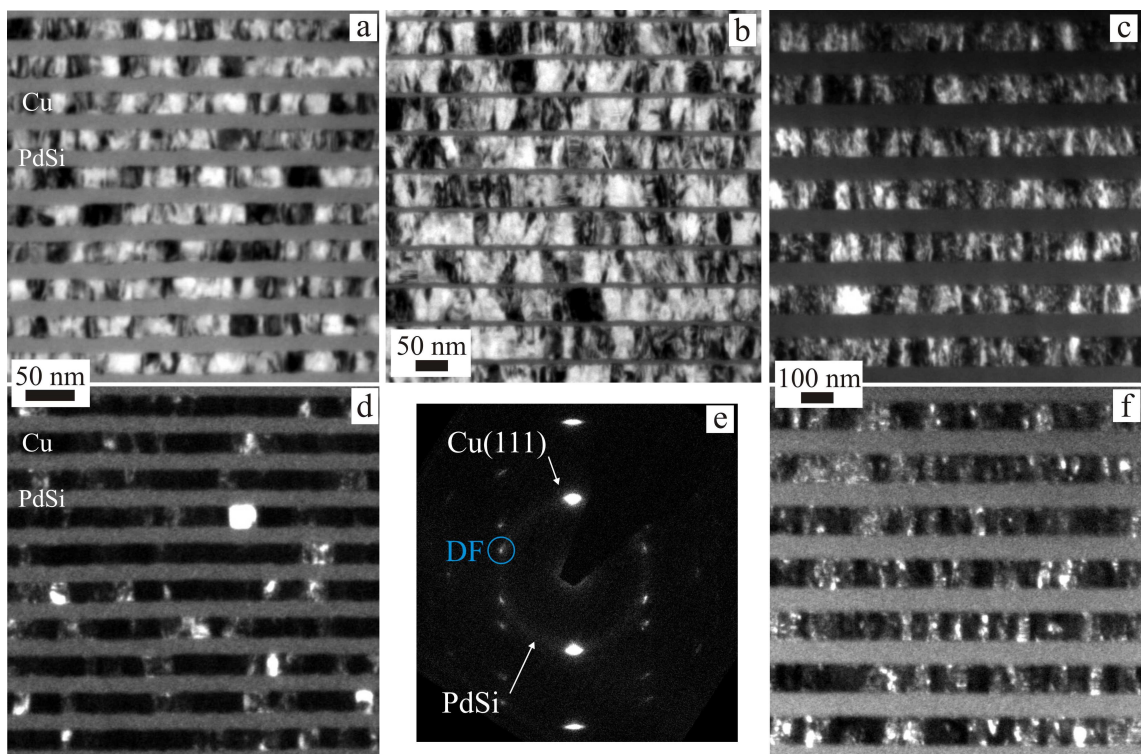


Abbildung 4.35: TEM-Hellfeldbilder von Querschnitten durch die Proben Cu₂₀/PdSi₂₀ (a), Cu₅₀/PdSi₁₀ (b) und Cu₉₀/PdSi₉₀ (c), Dunkelfeldbilder für die Proben Cu₂₀/PdSi₂₀ (d) und Cu₉₀/PdSi₉₀ (f) sowie ein Beugungsbild des Schichtpakets Cu₉₀/PdSi₉₀ (e). Die kontrastreichen Schichten sind jeweils die polykristallinen Cu-Schichten, die gleichmäßig grauen Schichten die amorphen PdSi-Schichten (siehe a, d).

Tabelle 4.6: Gemessene Einzelschichtdicken t_{Cu} , t_{PdSi} , Gesamtschichtdicken, relativer Cu-Anteil f_{Cu} und Anzahl der Doppelschichten (DS) für die untersuchten Cu/PdSi-Proben. Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Proben wurden anhand von REM-Aufnahmen vermessen, alle anderen anhand von TEM-Aufnahmen. Angegeben sind Mittelwert und Standardabweichung für jeweils eine Messung an jeder der Einzelschichten im Schichtpaket. Die unterste Schicht besteht für alle Proben aus Kupfer, die oberste Schicht besteht in den meisten Fällen aus Kupfer, außer für die beiden Proben Cu40/PdSi10 und Cu20/PdSi20 (kursiv gedruckt). Für alle anderen Proben wurde daher bei der angegebenen Anzahl der Doppelschichten jeweils eine Cu-Schicht nicht berücksichtigt.

Cu/PdSi-Probe	t_{Cu} [nm]	t_{PdSi} [nm]	Gesamt- dicke [nm]	f_{Cu}	# der DS
<i>Cu40/PdSi10</i>	47 ± 7	9 ± 1	3490	$0,84 \pm 0,03$	62
Cu50/PdSi10	51 ± 2	8 ± 1	3040	$0,86 \pm 0,02$	51
Cu60/PdSi10 *	65 ± 5	14 ± 3	3280	$0,83 \pm 0,03$	43
Cu70/PdSi10 *	76 ± 5	13 ± 3	3260	$0,85 \pm 0,03$	38
Cu80/PdSi10 *	78 ± 5	20 ± 7	3350	$0,79 \pm 0,06$	34
Cu120/PdSi10 *	121 ± 6	19 ± 7	3000	$0,86 \pm 0,05$	23
<i>Cu20/PdSi20</i>	25 ± 1	18 ± 1	3150	$0,59 \pm 0,02$	74
Cu90/PdSi20 *	80 ± 5	20 ± 3	2780	$0,80 \pm 0,03$	28
Cu50/PdSi50 *	41 ± 4	37 ± 3	2330	$0,53 \pm 0,03$	29
Cu90/PdSi50 *	98 ± 5	50 ± 4	3350	$0,67 \pm 0,02$	22
Cu90/PdSi90	91 ± 3	73 ± 4	2700	$0,55 \pm 0,02$	16

4.3.2 Nanoindentierung

Pileup-Korrektur

Die Pileup-Korrekturfaktoren wurden aus Vergleich der im REM gemessenen und der aus Nanoindentierungs-Messungen bestimmten projizierten Kontaktfläche für 200 nm tiefe Indents bestimmt. Sie sind in Abbildung 4.36 in Abhängigkeit der Einzelschichtdicken, der Doppelschichtdicke und des relativen Cu-Anteils aufgetragen. Die Schichtpakete zeigen Pileup-Faktoren im Bereich von 1,32 - 1,39 und geringe Schwankungen im Bereich des Fehlers. Es ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Pileup-Verhalten und den morphologischen Eigenschaften der Proben auszumachen.

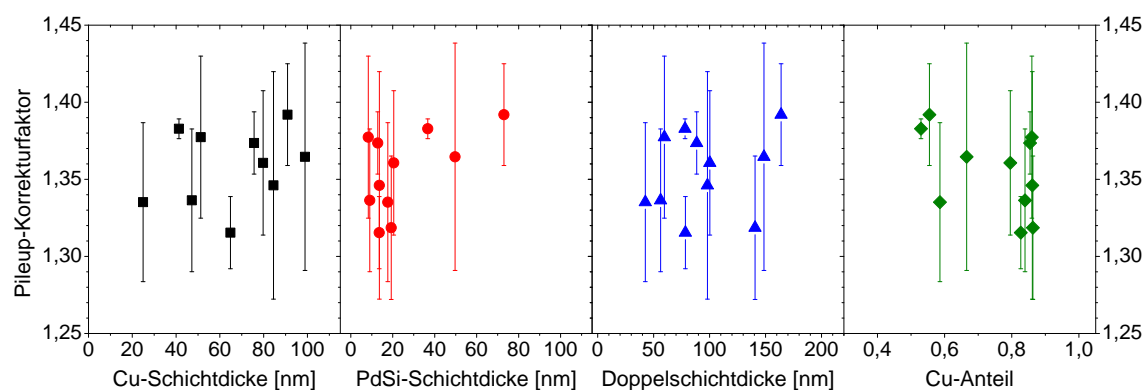


Abbildung 4.36: Pileup-Korrekturfaktoren für alle Proben des Cu/PdSi-Systems in Abhängigkeit der Cu-Schichtdicke, der PdSi-Schichtdicke, der Doppelschichtdicke und des Cu-Anteils.

Elastizitätsmodul

Die Ergebnisse der Nanoindentierungs-Messungen des Elastizitätsmoduls für Cu/PdSi-Schichtpakete sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Die Standardabweichung von jeweils mindestens 7 Messungen liegt im Bereich von 4% der Messwerte ab Eindringtiefen von 50 nm. Für kleine Eindringtiefen < 50 nm weist der gemessene Elastizitätsmodul größere Schwankungen auf, was hauptsächlich auf den Einfluss der Oberflächenrauigkeit zurückzuführen ist. Generell zeigt sich der Einfluss des Si(100)-Substrats auf die Messung ab Eindringtiefen von etwa 150 nm. Da der Unterschied zwischen dem Elastizitätsmodul der Schichtpakete und des Substrats für dieses Probensystem sehr viel größer ist als für die Ti/ZrO₂-Proben, beeinflusst das Substrat bereits bei geringeren Eindringtiefen die Messung. Aufgrund der großen

Streuung bei kleinen Eindringtiefen sowie des Substrateinflusses bei großen Eindringtiefen wird eine Mittelung der gemessenen Daten im Bereich von etwa 100 nm - 200 nm vorgenommen. Auch wenn sich bei 200 nm bereits ein Substrateinfluss abzeichnet, ist es nötig diesen Bereich so zu wählen, da bei zu kleinen Eindringtiefen weniger als zwei Schichten indentiert werden und dann nicht sichergestellt ist, dass bei solch geringen Eindringtiefen schon der Elastizitätsmodul des Komposits gemessen wird (die maximale gemessene Doppelschichtdicke dieses Schichtsystems beträgt 164 nm für die Cu90/PdSi90-Probe).

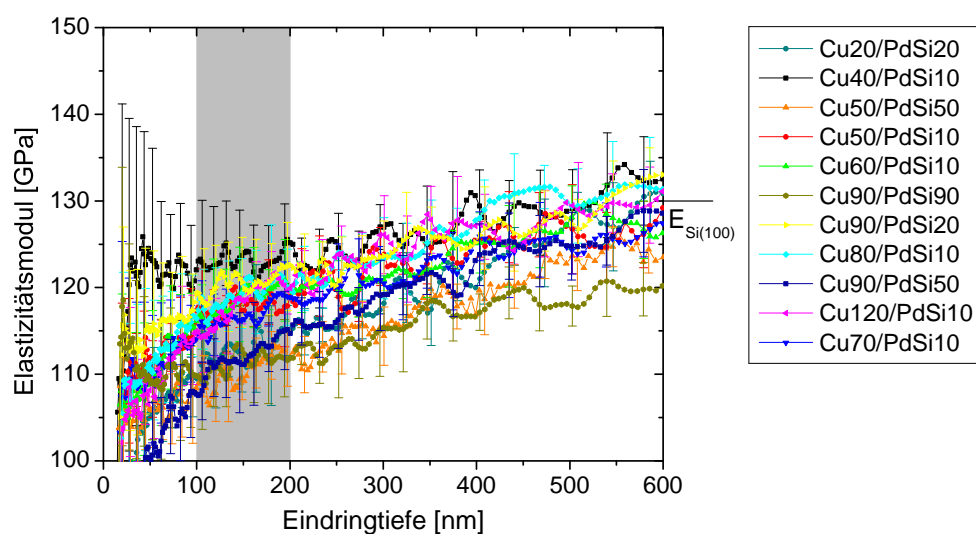


Abbildung 4.37: Die mittels Nanoindentierung gemessenen Elastizitätsmoduln in Abhängigkeit der Eindringtiefe für alle Cu/PdSi-Schichtpakete. Weiterhin ist der Elastizitätsmodul für das Si(100)-Substrat ($E_{\text{Si}(100)}$) angegeben. Der grau unterlegte Bereich wurde für die Mittelung des Elastizitätsmoduls der einzelnen Proben verwendet.

Härtemessung

Die Ergebnisse für die Härte der Cu/PdSi-Schichtpakete sind in Abbildung 4.38 dargestellt. Die Härte nimmt für kleine Cu-Schichtdicken und Cu-Anteile zu. Generell zeigt sich der Einfluss des Si-Substrats auf die Messung ab Eindringtiefen von etwa 300 nm. Die Härte des Substrats liegt bei etwa 10 GPa und mit wachsender Eindringtiefe konvergieren die gemessenen Werte aller Proben gegen diesen Wert. Die Standardabweichung von jeweils mindestens 7 Messungen liegt im Bereich von 3% der Messwerte ab Eindringtiefen von 50 nm.

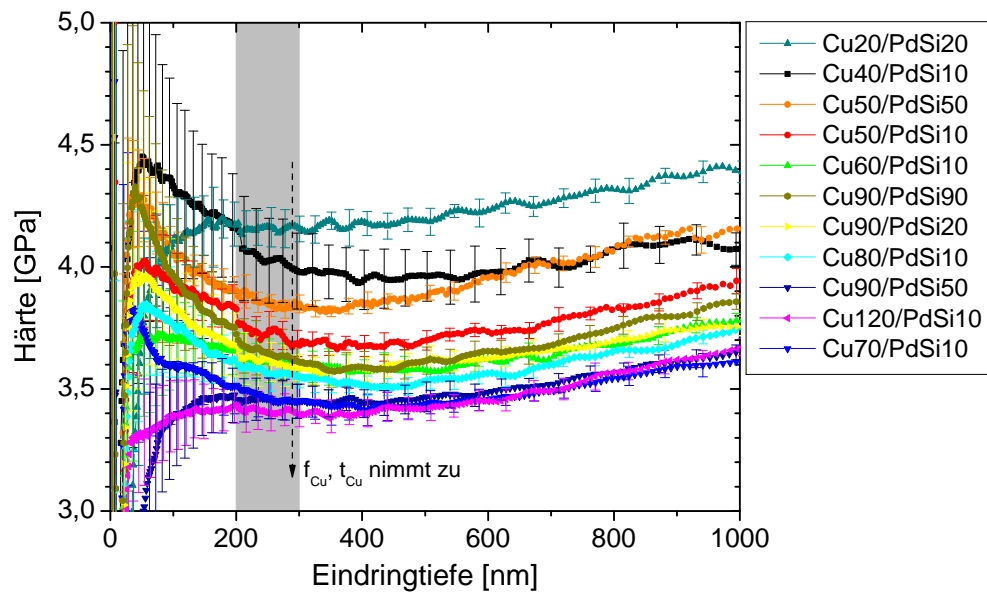


Abbildung 4.38: Die mittels Nanoindentierung gemessene Härte in Abhängigkeit der Eindringtiefe für alle Cu/PdSi-Schichtpakete. Der grau unterlegte Bereich wurde für die Mittelung der Härte der einzelnen Proben verwendet.

Untersuchung der Verformungsmorphologie

Die Verformungsmorphologie der Berkovich-Eindrücke wurde anhand von REM-Aufnahmen in der Aufsicht sowie von REM- und TEM-Aufnahmen im Querschnitt untersucht. In Abbildung 4.39 sind zunächst REM-Aufsichtsaufnahmen von 150 nm - 200 nm sowie 2 μ m tiefen Eindrücken in reines PdSi bzw. die beiden Schichtpakete Cu90/PdSi20 und Cu90/PdSi90 dargestellt. Reines polykristallines Kupfer wurde in diesem Zusammenhang nicht explizit untersucht, da dessen Verformungsmorphologie der reinen Titans (siehe Abbildung 4.7) sehr ähnlich sein sollte. Die weiteren Schichtpakete des Cu/PdSi-Materialsystems zeigen ähnliche Verformungsmorphologien in der Aufsicht und sind deshalb nicht im Einzelnen dargestellt. Sowohl die Eindrücke in reines PdSi als auch in die Cu/PdSi-Schichtpakete weisen bereits bei geringen Eindringtiefen eine Ausbauchung der Kanten sowie die Ausbildung von Scherbändern an den Kanten auf. Bei großen Eindringtiefen treten besonders für die Cu/PdSi-Proben weiterhin kreisbogenförmige Scherbänder an den Kanten der Eindrücke auf. Dabei variiert je nach Probe die Zahl der auftretenden Scherbänder, zeigt jedoch keinen nachweisbaren systematischen Zusammenhang mit den Einzelschichtdicken, der Doppelschichtdicke, der Gesamtschichtdicke, dem Cu-Anteil, oder der Zahl der Grenzflächen.

Diese in der Aufsicht erkennbaren Scherbänder verlaufen auch innerhalb des Schicht-

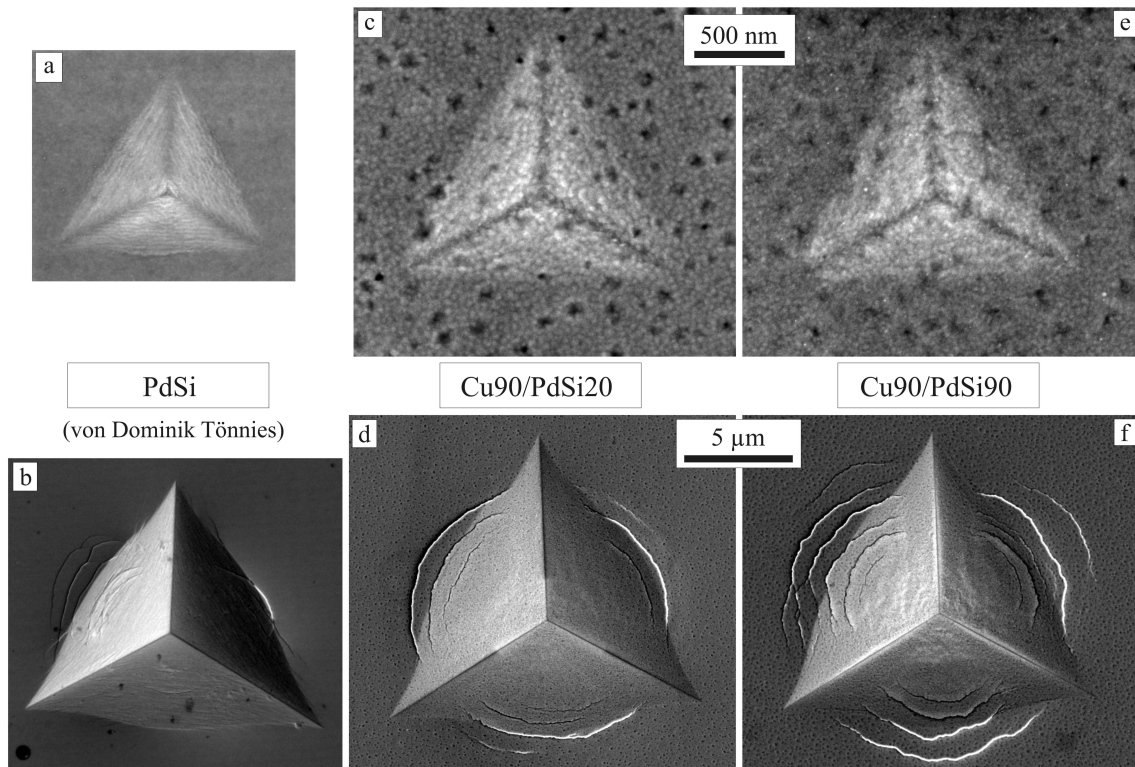


Abbildung 4.39: Berkovich-Eindrücke von 150 nm Tiefe (PdSi, a), 200 nm Tiefe (c, e) sowie 2000 nm Tiefe (b, d, f) der Komponente PdSi sowie der Cu90/PdSi20- und der Cu90/PdSi90-Probe veranschaulichen die Verformungsmorphologie. Alle Proben zeigen eine starke Ausbauchung der Kanten des Eindrucks, die mit der Eindringtiefe zunimmt. Die Schichtpakete weisen eine zunehmende Anzahl an Scherbändern mit abnehmendem Cu-Anteil auf. Die Skalierung ist innerhalb jeder Zeile konstant. Die REM-Aufnahmen des reinen PdSi wurden von Dominik Tönnies im Rahmen seiner Diplomarbeit angefertigt [Tön11].

pakets unter der Probenoberfläche. Sie können weiterhin zu Delamination an der Grenzfläche zum Substrat führen, was in Kapitel 4.3.2 diskutiert wird. Abbildung 4.40 zeigt TEM-Querschnittsaufnahmen eines Eindrucks in die Cu₂₀/PdSi₂₀-Probe. Teilbilder a-c sind Hell- und Dunkelfeld-Übersichtsaufnahmen des Bereichs unter der Kante des Eindrucks. Das Dunkelfeldbild in Teilbild b wurde mit dem Cu(111)-Texturreflex aufgenommen. Aufgrund der starken Textur der Cu-Schichten zeigen weitgehend unverformte Bereiche einen hellen Kontrast, während Bereiche mit verdrehten Schichten (beispielsweise innerhalb eines *interlayer*-Scherbandes) dunklen Kontrast aufweisen. Dadurch sind die *interlayer*-Scherbänder in dieser Dunkelfeldaufnahme besonders gut zu erkennen. Auch für dieses Probensystem bilden sich - wie bereits in Kapitel 4.2.2 anhand des Ti/ZrO₂-Materialsystems diskutiert wurde - primäre (Typ 1) und sekundäre (Typ 2) Scherbänder (in Abbildung 4.40b hell- und dunkelgrün gekennzeichnet) nahezu senkrecht bzw. nahezu parallel zur verkippten Seitenfläche des Eindrucks aus. Diese Scherbänder liegen unter Winkeln von 57-89° für Typ 1 sowie 38-58° für Typ 2 zur ursprünglichen Schichtebene, wobei die Scherbandwinkel zur Mitte des Eindrucks hin zunehmen. Der stark verformte Bereich nahe der Oberfläche, der in Kontakt mit der Indenterspitze war, zeigt durchgehend dunklen Kontrast und daher Verkippung der Cu-Schichten im Vergleich zur ursprünglichen Ausrichtung.

Das Feinbereichs-Beugungsbild des stark verformten Bereichs am Rand des Eindrucks in Abbildung 4.40d (der verwendete Bereich ist in Abbildung 4.40a gekennzeichnet) zeigt, dass die plastische Verformung und die Ausbildung von *interlayer*-Scherbändern zu einer partiellen Zerstörung der Cu(111)-Textur führen. Die ursprünglich scharfen (111)-Beugungsreflexe senkrecht zur Schichtebene sind deutlich verbreitert, und es ist Intensität auf dem gesamten Cu(111)-Beugungsring zu erkennen. Dabei haben sich - abgesehen von der ursprünglichen Cu(111)-Texturrichtung - zwei neue Intensitätsmaxima auf dem Cu(111)-Beugungsring ausgebildet, die unter einem Winkel von etwa 35° (im Uhrzeigersinn) bzw. 70° (gegen den Uhrzeigersinn) liegen. Das Dunkelfeldbild in Teilbild 4.40c wurde mit Elektronen aus dem unter 35° liegenden Bereich aufgenommen. Es zeigt diejenigen Bereiche der Cu-Schichten hell, die um diesen Winkel zur ursprünglichen Orientierung gedreht sind. Dies sind sowohl primäre als auch sekundäre *interlayer*-Scherbänder, sowie der stark verformte Bereich nahe der Oberfläche unter der Spitze. Diese Beobachtung wird dadurch unterstützt, dass Hellfeldbilder der beiden Scherbandtypen in den Teilbildern 4.40e-g eine Drehung der Schichten innerhalb des Scherbandes um etwa 35° aufweisen. Dunkelfelduntersuchungen mit dem um 70° verdrehten Bereich auf dem Cu(111)-Ring

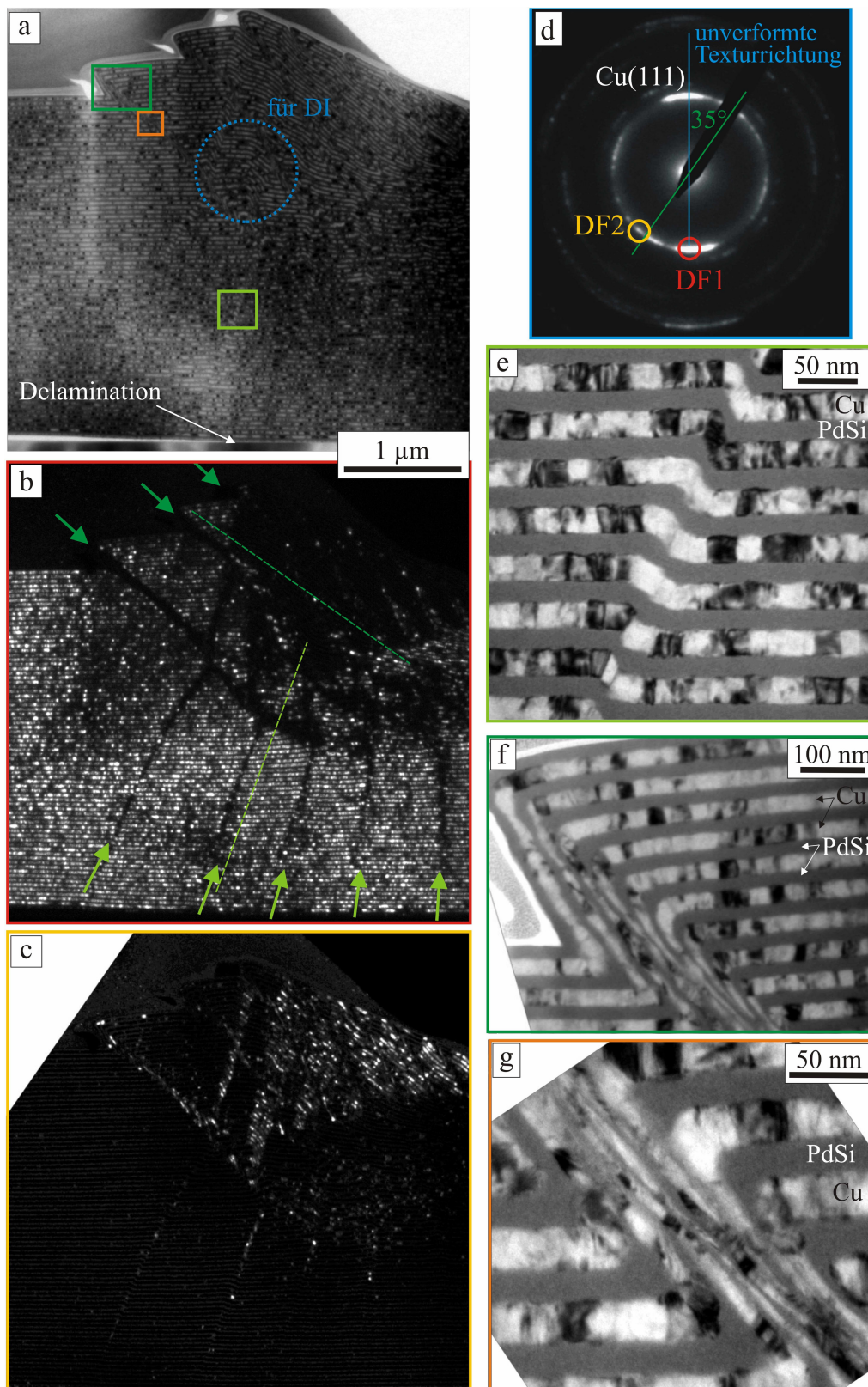


Abbildung 4.40: TEM-Untersuchungen an einem Eindruck in die Probe Cu₂₀/PdSi₂₀: Übersicht-Hellfeldbild (a), Übersicht-Dunkelfeldbilder (b, c), Feinbereichs-Beugungsbild des in (a) markierten Bereiches (d), Hellfeldbild eines primären *interlayer*-Scherbandes (e, Bereich in (a) markiert) sowie Hellfeldbilder eines sekundären *interlayer*-Scherbandes (f, g, Bereiche in (a) markiert).

im Beugungsbild (hier nicht dargestellt) zeigen, dass in diesem Fall besonders der stark verformte Bereich nahe der Oberfläche unter der Spitze, sowie wenige Bereiche am Rand der primären *interlayer*-Scherbänder zur Beugung beitragen.

Innerhalb der sekundären *interlayer*-Scherbänder (siehe Abbildung 4.40f, g) verlaufen die Schichten fast parallel zur Ausrichtung des Scherbandes. Aus den Dunkelfelduntersuchungen geht hervor, dass die Textur innerhalb der Cu-Schichten dabei erhalten bleibt und die Körner sich lediglich innerhalb der TEM-Lamellenebene drehen. Anhand des vergrößerten Hellfeldbildes eines sekundären *interlayer*-Scherbands in Abbildung 4.40g erkennt man, dass die einzelnen Schichten innerhalb des *interlayer*-Scherbandes große plastische Dehnungen von bis zu etwa 80% erfahren. Dennoch treten keine Risse in den Schichten auf, beide Materialien verformen gemeinsam. Der Versatz senkrecht zur Schichtebene, der durch diesen Scherbandtyp erzeugt wird, entspricht bis zu 7 Doppelschichten, wobei die Schichten in der Mitte des Indents über diejenigen weiter außen geschoben werden.

Primäre *interlayer*-Scherbänder (siehe Abbildung 4.40e) hingegen weisen eine weitaus geringere plastische Verformung sowie geringere Drehung der Schichten auf. Der Versatz, den ein solches Scherband erzeugt, liegt in diesem Fall bei weniger als einer Doppelschicht und die Schichten in der Mitte des Indents wurden unter die äußeren Schichten geschoben.

Tabelle 4.7: Anzahl der *interlayer*-Scherbänder (SB) unter 2 μm tiefen Indents und Winkel der Scherbänder zur Schichtebene für die im Querschnitt mittels REM oder TEM untersuchten Proben des Cu/PdSi-Materialsystems.

Cu/PdSi-Probe	f_{Cu}	Gesamtdicke [nm]	# SB Typ 1	Winkel [°]	# SB Typ 2	Winkel [°]	Methode
20/20	0,59	3150	5	57-89	3	38-58	TEM
60/10	0,83	3280	?	?	2	50-54	REM
80/10	0,79	3350	?	?	2	50-54	REM
90/20	0,80	2780	?	?	2	58-56	REM
90/20	0,55	2700	3	63-75	3	54-59	TEM

Für das Cu/PdSi-Materialsystem konnte kein Zusammenhang zwischen der Zahl der *interlayer*-Scherbänder und der Doppelschichtdicke hergestellt werden. Tabelle 4.7 zeigt eine Übersicht der Proben, die im Querschnitt untersucht worden sind. Da die primären *interlayer*-Scherbänder im REM z.T. schwierig zu erkennen sind, konnte für die im REM untersuchten Proben keine Angabe über diesen Scherband-

typ gemacht werden. Die Cu20/PdSi20-Probe ist diejenige mit der kleinsten Doppelschichtdicke des Schichtsystems, und bildet mindestens 5 primäre und und 3 sekundäre *interlayer*-Scherbänder aus. Die Cu90/PdSi90-Probe, die die größte Doppelschichtdicke des Materialsystems besitzt, weist ebenso mindestens 3 primäre und 3 sekundäre *interlayer*-Scherbänder auf. Es ist kein systematischer Zusammenhang zwischen der Zahl der *interlayer*-Scherbänder und der Doppelschichtdicke, der Gesamtschichtdicke oder des Cu-Anteils erkennbar.

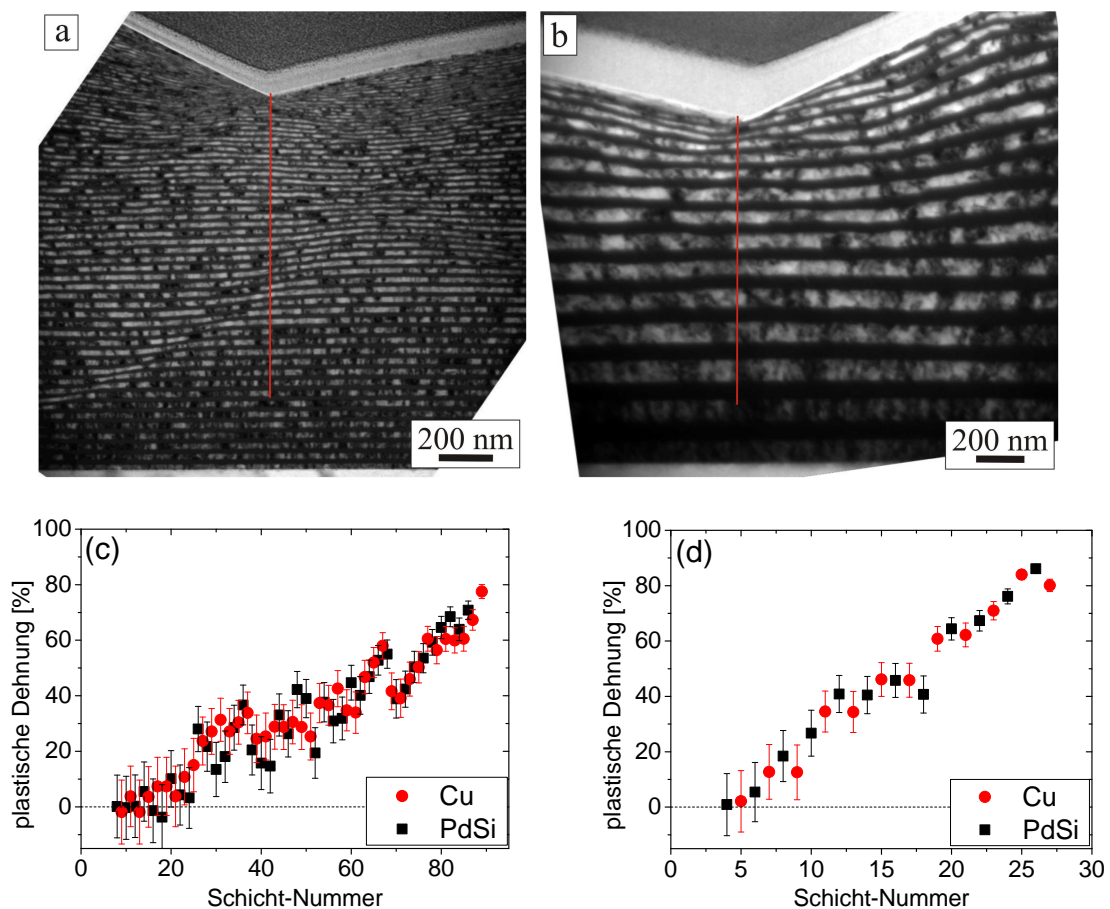


Abbildung 4.41: TEM-Hellfeldbilder von Querschnitten durch Berkovich-Eindrücke im Bereich unter der Spitze für die Probe Cu20/PdSi20 (a) und Cu90/PdSi90 (b) sowie die entlang der roten Linien gemessenen plastischen Dehnungen der Einzelschichten (c und d). Die Schichten sind in c und d vom Substrat aus aufsteigend nummeriert.

Trotz der stark inhomogenen plastischen Verformung unter Ausbildung von Scherbändern am Rand des Eindrucks zeigen die Schichten in der Mitte eines Eindrucks direkt unter der Spitze weitgehend homogene Verformung bis zu großen plastischen Dehnungen. Dies ist in Abbildung 4.41a und b anhand von TEM-Hellfeldbildern der Proben Cu20/PdSi20 (kleinste Doppelschichtdicke) sowie Cu90/PdSi90 (größte

Doppelschichtdicke) zu erkennen. Entlang der roten Linien in beiden Bildern wurde die Schichtdicke aller Einzelschichten vermessen und anhand der bekannten Einzelschichtdicken der unverformten Schichten die plastische Dehnung der Einzelschichten berechnet. Diese ist in Abbildung 4.41c und d aufgetragen. Im Allgemeinen steigt die plastische Dehnung der Einzelschichten vom Substrat zur Spitze hin bis zu ihrem Maximum von etwa 80% stetig an und ist für beide Materialien nahezu gleich.

Serration

Bei den Nanoindentierungs-Messungen weisen die Kraft-Eindringtiefe-Kurven mancher Proben bei großen Tiefen Unstetigkeiten auf. In Abbildung 4.42 sind charakteristische Kraft-Eindringtiefe-Kurven zweier Cu/PdSi-Proben dargestellt. Dabei zeigt die Cu50/PdSi50 solche Unstetigkeiten bei Eindringtiefen ab etwa 1 μm . Bei fast gleichbleibender Kraft findet eine plötzliche Vergrößerung der Eindringtiefe, also ein plötzliches Einsinken der Indenterspitze statt. Zur besseren Veranschaulichung dieser Ereignisse kann man die relative Differenz zweier aufeinanderfolgender Eindringtiefe-Datenpunkte Δx bezogen auf die zeitliche Differenz Δt und die aktuelle Eindringtiefe x definieren, die als relative Serration $S_{rel} = \Delta x / (x \cdot \Delta t)$ bezeichnet werden soll. Ein plötzlicher Ausschlag der relativen Serration ist einem schnellen plastischen Ereignis zuzuordnen und weist damit auf eine plastische Instabilität hin. Man erkennt in 4.42 unten, dass die relative Serration für die Cu120/PdSi10-Probe bei etwa $0,023 \text{ s}^{-1}$ liegt, wobei die Streuung mit steigender Eindringtiefe abnimmt. Für die Cu50/PdSi50-Probe zeigt die relative Serration bis zu einer Eindringtiefe von etwa 920 nm einen ähnlichen Verlauf, bei größeren Eindringtiefen sind jedoch einige Maxima zu beobachten. Dieses Verhalten ist für alle anderen Proben (außer die Cu120/PdSi10-Probe) zu beobachten, wobei der Anstieg der Serration bei verschiedenen Eindringtiefen einsetzt.

Um die Verformungsmechanismen hinter dem Auftreten von Serrations-Maxima zu klären wurde die Verformungsmorphologie der Indents anhand der Cu50/PdSi50-Probe für Eindrücke zu verschiedenen Tiefen von 800 nm, 950 nm und 2000 nm (in Abbildung 4.42 als grüne, blaue und rote Linie markiert) mittels REM-Aufnahmen untersucht. Die Eindringtiefe, bei der erste Maxima der relativen Serration auftreten, liegt für diese Probe bei etwa 920 nm, so dass einige Indents vor und einige nach der ersten plastischen Instabilität wieder entlastet wurden. Abbildung 4.43 zeigt REM-Aufnahmen sowie Querschnitte von Eindrücken für die drei verschiedenen Tiefen. Bei 800 nm Eindringtiefe zeigt der Eindruck an den Kanten leichte Ausbauchungen,

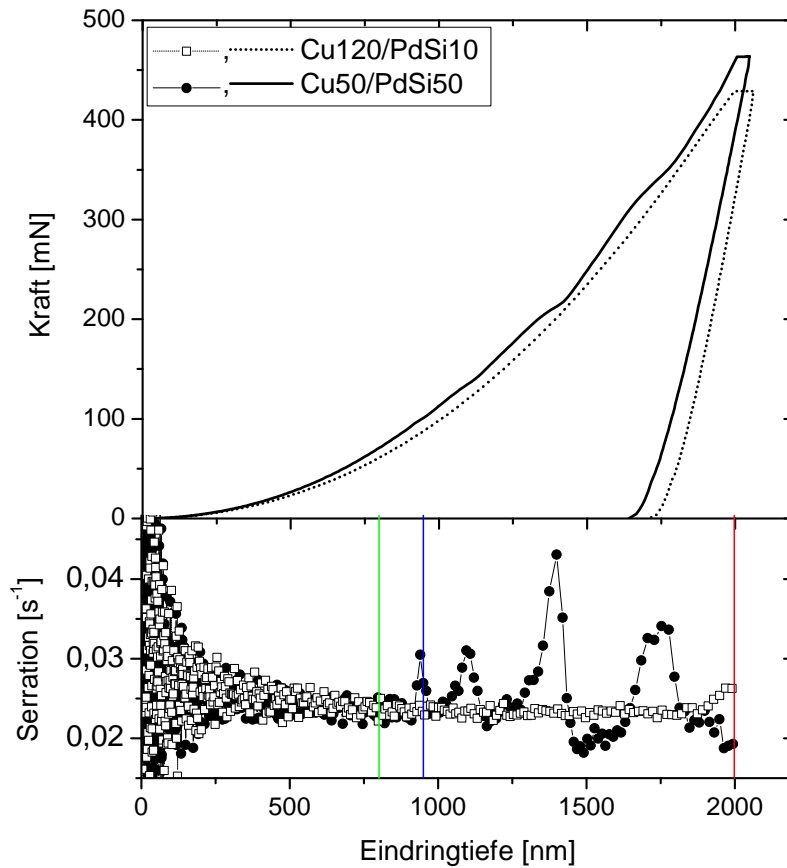


Abbildung 4.42: Kraft-Kurven zweier Cu/PdSi-Proben sowie die dazugehörigen Serrations-Kurven. Die farbigen Linien kennzeichnen die Eindringtiefe, bei der die REM-Untersuchungen in Abbildung 4.43 durchgeführt wurden.

jedoch keine durchgehenden Scherbänder. Es ist lediglich eine leichte Verschiebung der Schichten gegeneinander im oberen Drittel des Schichtpakets direkt unter der Kante des Eindrucks zu erkennen. Dieses primäre *interlayer*-Scherband in der Entstehungsphase verläuft jedoch noch nicht durch die gesamte Probe. Für den 950 nm tiefen Indent zeigt sich deutlich ein *interlayer*-Scherband (zwischen den grünen gestrichelten Linien), das durch das gesamte Schichtpaket bis zum Substrat verläuft und dort Delamination verursacht (Pfeil). Die relative Serrations-Kurve für diesen Indent zeigt bereits ein Maximum, das mit der Formung dieses Scherbandes sowie der Delamination an der Grenzfläche zwischen Schichtpaket und Substrat korreliert. Für größere Eindringtiefen von 2 μm zeigen die relativen Serrations-Kurven mehrere Maxima, und die plastischen Eindrücke weisen ebenfalls mehrere Scherbänder auf. Obwohl die genaue Zuordnung von Serrations-Maximum und *interlayer*-Scherband mittels ex-situ-REM-Untersuchung nicht möglich ist, ist dies ein starkes Indiz für einen Zusammenhang zwischen Scherbandbildung und damit einhergehender Dela-

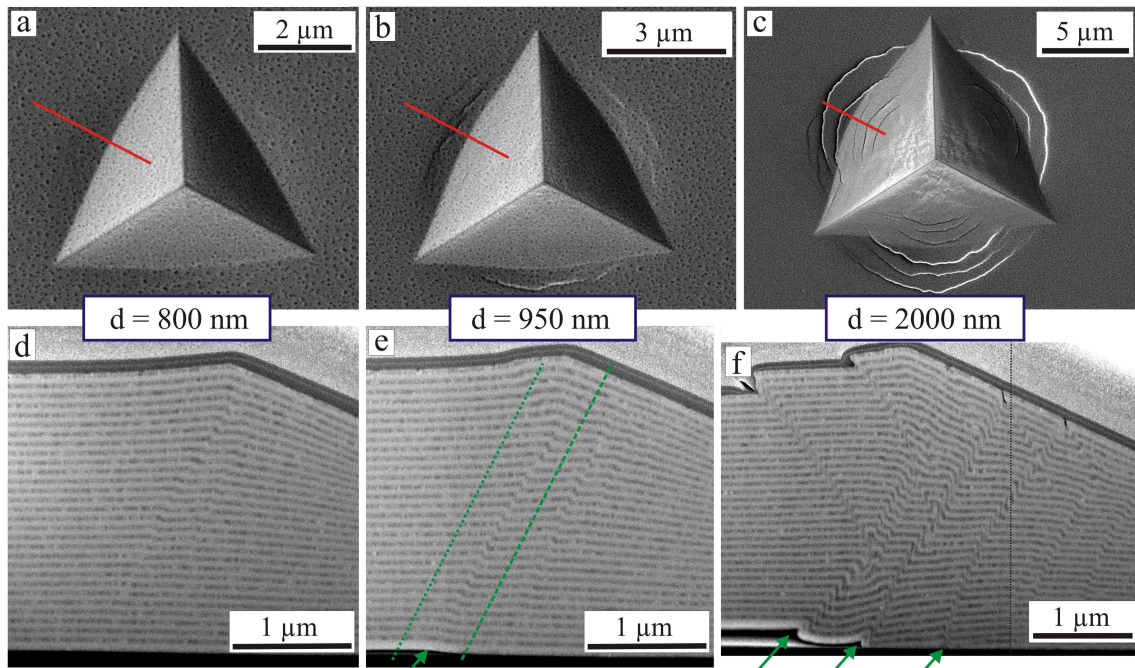


Abbildung 4.43: REM-Aufnahmen in Aufsicht (a-c) sowie von Querschnitten (d-f) durch Eindrücke verschiedener Tiefen für die Cu50/PdSi50-Probe. Die roten Linien in a-c kennzeichnen den Bereich, der in den Querschnitten d-f dargestellt ist. Die grünen Linien in e markieren ein *interlayer*-Scherband, und die grünen Pfeile in e und f kennzeichnen Delamination vom Substrat. Die Querschnittsaufnahme in f wurde aus zwei REM-Aufnahmen zusammengesetzt, die schwarz gestrichelte Linie markiert die Grenze zwischen den einzelnen Bildern. Die dunklen Schichten in den Querschnittsaufnahmen sind die Cu-Schichten, die hellen die PdSi-Schichten.

mination vom Substrat und Serrations-Maxima, die auf eine plastische Instabilität hinweisen.

Um der Systematik dieses Verhaltens nachzugehen, ist in Abbildung 4.44 die Eindringtiefe, bei der die Serration ihr erstes Maximum aufweist, in Abhängigkeit des Cu-Anteils (a), der Cu-Schichtdicke (b) und der PdSi-Schichtdicke (c) für alle Cu/PdSi-Schichtpakete (ausgenommen die Cu120/PdSi10-Probe, die keine Serrations-Maxima zeigte) aufgetragen. Man erkennt einen Anstieg der kritischen Eindringtiefe mit steigendem Cu-Anteil, es ist jedoch kein Trend in Abhängigkeit der Einzelschichtdicken zu erkennen.

Die Untersuchung der Serration in Verbindung mit den Beobachtungen zur Verformungsmorphologie liefert eine Korrelation zwischen dem Auftreten erster plastischer Instabilitäten und der Ausbreitung des ersten primären *interlayer*-Scherbandes unter der Indentseitenfläche bis zum Substrat, welches mit Delamination des Schichtpakets vom Substrat einhergeht. Der Zusammenhang zwischen dem Auftreten der

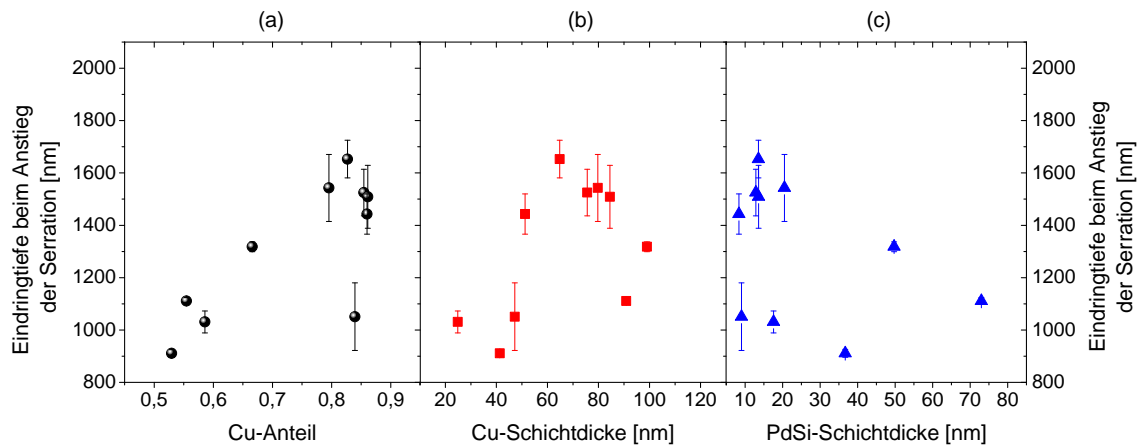


Abbildung 4.44: Auftragungen der Eindringtiefe, bei der erste Maxima der Serration auftreten, in Abhängigkeit des relativen Cu-Anteils (a), der Cu-Schichtdicke (b) sowie der PdSi-Schichtdicke (c).

ersten plastischen Instabilitäten und morphologischen Parametern der Schichtpakete (siehe Abbildung 4.44) legt nahe, dass mit zunehmendem Cu-Anteil die Fähigkeit der Schichtpakete zunimmt, der Bildung und Ausbreitung von Scherbändern zu widerstehen.

4.3.3 Mikrodruckversuche

Fließkurven

Repräsentative Fließkurven jeweils einer Säule aller Proben der drei Serien sind in Abbildung 4.45 (a, c, e) zusammen mit Dehngeschwindigkeits-Kurven (b, d, f) dargestellt. Einige Kurven zeigen ein Spannungsplateau in Dehnungsbereichen zwischen 4% und 9%, das eine geringere Datendichte aufweist und mit einem Maximum der Dehngeschwindigkeit korreliert. Dies ist ein Hinweis auf ein schnelles plastisches Ereignis zu Beginn der Verformung, das jedoch kein endgültiges Versagen der Säule zur Folge hat. Im folgenden Kapitel wird deutlich, dass mit diesen beiden Kurvenformen verschiedene Verformungsmorphologien verbunden sind. Tendenziell treten solche Spannungsplateaus und Dehngeschwindigkeitsmaxima bei Proben mit dickeren PdSi-Schichten auf. Dies ist besonders daran zu erkennen, dass die meisten Proben der Serie A mit nominell konstanter PdSi-Schichtdicke von 10 nm kein Spannungsplateau zeigen.

In Abbildung 4.45 ist außerdem die am Ende jedes Experiments aus der beobachteten Verformungsmorphologie berechnete wahre Spannung dargestellt. Diese ist um bis zu 50% geringer als die technische Spannung, was auf Verformungsentfestigung während

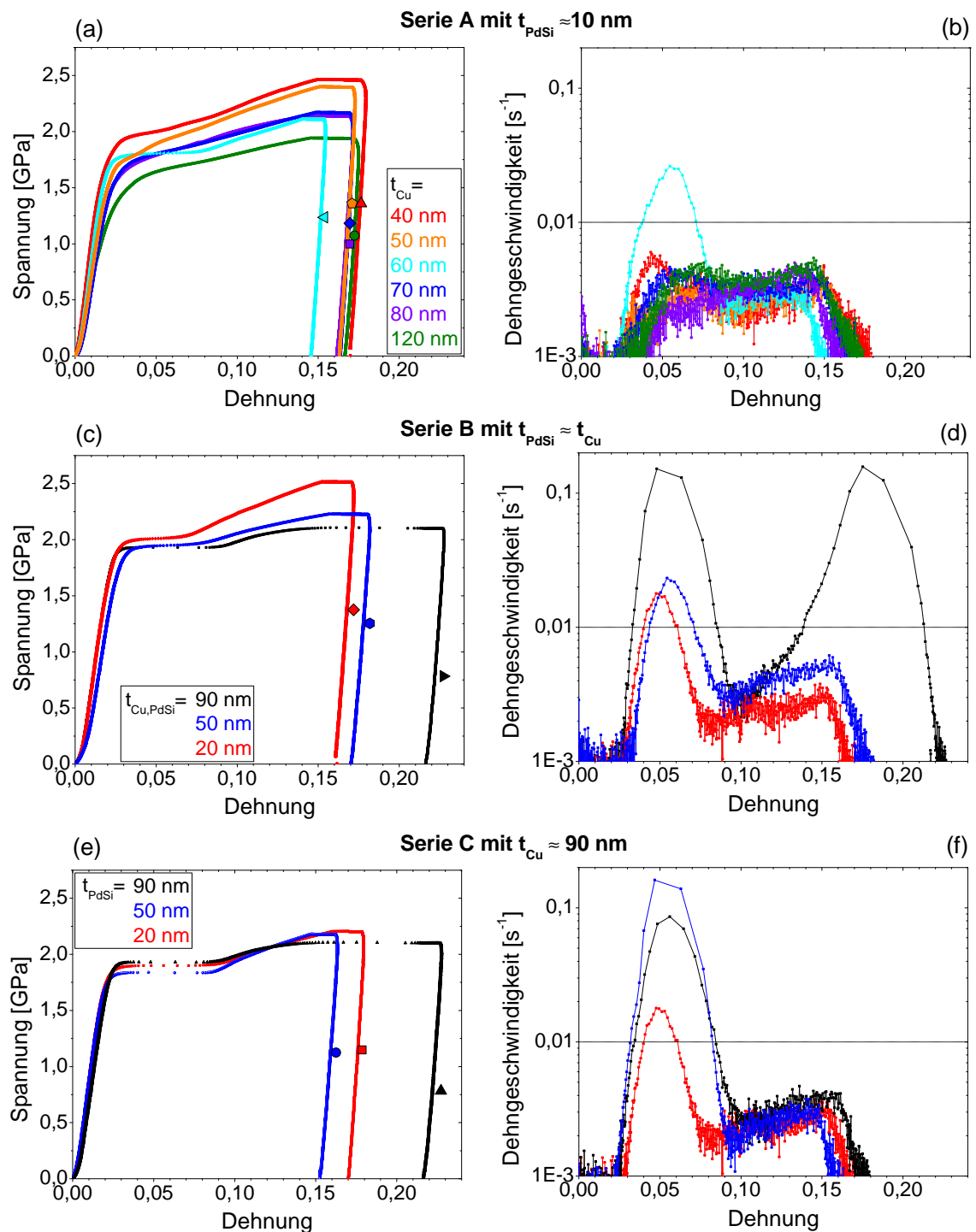


Abbildung 4.45: Fließkurven (a,c,e) sowie Dehngeschwindigkeits-Kurven (b,d,f) für Säulen aller Cu/PdSi-Proben, zusammengefasst nach Proben mit konstanter PdSi-Schichtdicke (a, b), jeweils gleicher Schichtdicke (c, d) sowie konstanter Cu-Schichtdicke (e, f).

des Tests hinweist. Weiterhin wurde aus Mikrodruckversuchen die Fließspannung bei 5% plastischer Dehnung bestimmt. Diese Experimente werden in Kapitel 4.3.4 zusammengefasst.

Untersuchung der Verformungsmorphologie

Die plastische Verformung der Säulen bei Mikrodruckversuchen kann in zwei Typen unterteilt werden. Für beide Typen beginnt die Verformung zunächst am Kopf der Säule, wo wegen der leicht konischen Form größere Spannungen vorliegen. Für Säulen des Verformungstyps A schreitet die plastische Verformung auch für große plastische Dehnungen im oberen Teil der Säule fort, während für Säulen des Typs B Verformung auch im unteren Teil der Säule stattfindet.

Zunächst soll anhand der Cu90/PdSi90-Probe die Verformungsmorphologie des Typs A näher beschrieben werden. Abbildung 4.46 zeigt REM-Aufnahmen von Säulen, die bis zu verschiedenen plastischen Dehnungen verformt wurden. Die Säule in Abbildung 4.46b wurde dabei bis zu 22% plastischer Dehnung verformt und zeigt eine Ausbauchung am Kopf der Säule. Sogar bei plastischen Dehnungen von 56% (siehe Abbildung 4.46c und h) ist die Verformung noch im oberen Bereich der Säule lokalisiert. Es bilden sich mehrere Scherbänder, in denen die Schichten lokal große plastische Dehnungen erfahren. Trotzdem weisen die Schichten im unteren Teil der Säule keine große plastische Verformung auf. Dies ist ein Hinweis auf starke Verformungserweichung während des mechanischen Tests.

REM und TEM-Querschnittsaufnahmen in Abbildung 4.46d-f zeigen, dass die Schichten innerhalb der Ausbauchung am Kopf der Säule große plastische Dehnungen aufweisen, während die Schichtstruktur intakt bleibt. Anhand der Hell- und Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen (e, f) kann die Verformung der Schichten sowie die Cu-Kornstruktur nach Verformung analysiert werden. Das Dunkelfeldbild wurde mit dem Cu(111)-Texturreflex aufgenommen und der dunkle Kontrast der verformten Cu-Schichten zeigt, dass die ursprüngliche Textur innerhalb des stark plastisch verformten Bereiches nicht mehr vorliegt. Die Verformung der Schichten geht mit einer Drehung der Schichtebene um bis zu 20° einher. Das Dunkelfeldbild wurde weiterhin verwendet, um die plastischen Dehnungen der einzelnen Schichten quantitativ auszuwerten. Dafür wurden die Einzelschichtdicken entlang der grünen Linie in Abbildung 4.46d gemessen und aus dem Vergleich mit den unverformten Schichtdicken die plastische Dehnung aller Schichten bestimmt. Die Werte sind in Abbildung 4.46g aufgetragen.

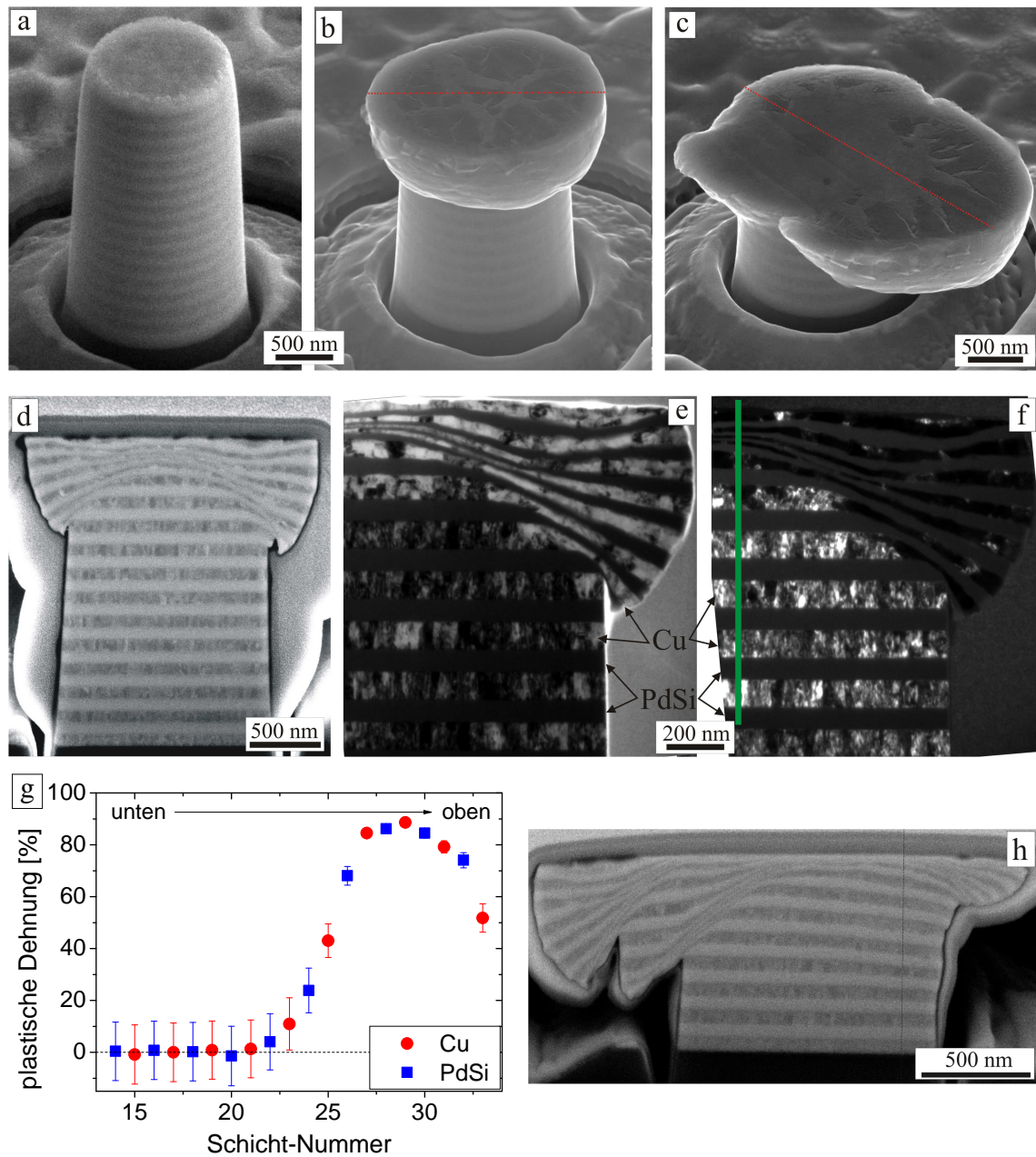


Abbildung 4.46: REM-Aufnahmen einer Cu₉₀/PdSi₉₀-Säule in unverformtem Zustand (a), bei 22% plastischer Dehnung (b) sowie bei 56% plastischer Dehnung (c). REM-Aufnahme eines Querschnitts (d) durch die Säule in (b) sowie TEM Hell- und Dunkelfeld-Aufnahmen (e, f) dieses Querschnitts. Das Dunkelfeldbild (f) wurde mit dem Cu(111)-Texturreflex aufgenommen und wurde weiterhin verwendet, um die plastischen Dehnungen der einzelnen Schichten quantitativ auszuwerten (g). Montage von zwei REM-Aufnahmen eines Querschnitts (h) entlang der rot gestrichelten Linie durch die Säule in c. In den REM-Aufnahmen (a-d, h) sind die Cu-Schichten dunkel, die PdSi-Schichten hell.

Die plastische Dehnung der Cu- und PdSi-Schichten der verformten Cu90/PdSi90-Säule zeigt für beide Materialien denselben Verlauf über die Ausbauchung am Kopf der Säule. Die Fehlerbalken resultieren aus der Annahme einer um 5% fehlerbehafteten Messung der Einzelschichtdicken. Die Schichten beider Materialien innerhalb der Ausbauchung weisen maximale plastische Dehnungen von 90% auf.

Abbildung 4.47 zeigt REM- und TEM-Aufnahmen von Cu40/PdSi10-Säulen, die Verformung des Typs B aufweisen. Auch in diesem Fall beginnt die Verformung bei geringen Dehnungen am Kopf der Säule, allerdings bildet sich bei Dehnungen ab etwa 12% eine zweite Ausbauchung im mittleren Teil der Säule (siehe Abbildung 4.47b). Innerhalb der beiden Ausbauchungen bilden sich ansatzweise *interlayer*-Scherbänder aus, die besonders gut anhand von X-förmigen Kontrasten in Abbildung 4.47 d-e zu erkennen sind. Die Dunkelfelduntersuchungen zeigen, dass die Cu-Schichten innerhalb der Scherbänder in den Ausbauchungen um einige Grad zu ihrer ursprünglichen Texturrichtung gedreht sind. Daher zeigen sie einen dunklen Kontrast in Abbildung 4.47e, die mit dem Cu(111)-Texturreflex aufgenommen wurde.

Das Dunkelfeldbild in 4.47f wurde mit einem Bereich auf dem Cu(111)-Beugungsring aufgenommen, der um $\leq 10^\circ$ (gegen den Uhrzeigersinn) gegen die unverformte Texturrichtung gedreht ist. Es zeigen nur diejenigen Scherbänder innerhalb der Ausbauchungen hellen Kontrast, die von unten links nach oben rechts verlaufen. In diesen Scherbändern sind die Cu-Schichten ebenfalls um einige Grad gegen den Uhrzeigersinn gegenüber ihrer ursprünglichen Ausrichtung gedreht. Bei einer Dunkelfeldaufnahme mit dem gespiegelten DF2-Reflex aus Abbildung 4.47g (hier nicht gezeigt) zeigen die im Uhrzeigersinn gedrehten Schichten helle Kontraste. Die Drehung der Schichtstruktur bei plastischer Verformung ist rotationssymmetrisch angeordnet und führt nach Verformung zu einer symmetrischen Form der Säule.

Anhand des Hellfeldbildes in Abbildung 4.47d wurden entlang der Mittelachse der Säule die Doppelschichtdicken gemessen und aus dem Vergleich mit der Doppelschichtdicke vor der Verformung die plastische Dehnung der Doppelschichten berechnet. Da in diesem Fall die PdSi-Schichten sehr dünn sind, war es nicht möglich, alle Einzelschichten zu vermessen. Das Ergebnis der plastischen Dehnung für alle Doppelschichten ist in Abbildung 4.48 aufgetragen. Man erkennt zwei Maxima der plastischen Dehnung, die mit den beiden Ausbauchungen am Kopf und in der Mitte der Säule zusammenfallen. In der Ausbauchung am Kopf der Säule werden plastische Dehnungen von bis zu 75% erreicht, während die Ausbauchung im mittleren Teil der Säule Dehnungsmaxima von etwa 20% aufweist.

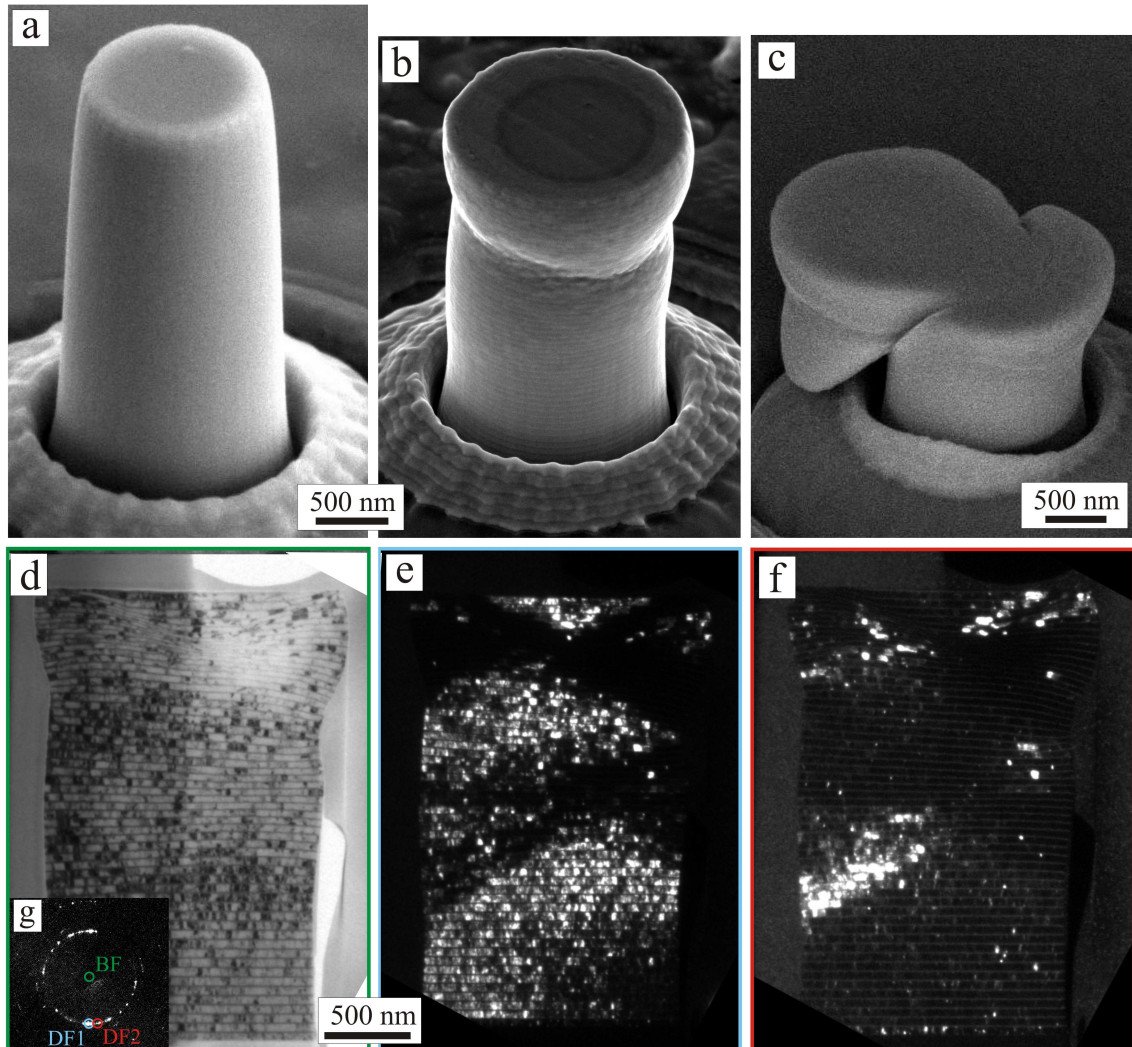


Abbildung 4.47: REM-Aufnahmen einer Cu₄₀/PdSi₁₀-Säule vor Verformung (a), bei 19% plastischer Dehnung (b) und nach Versagen bei etwa 28% Dehnung (c) sowie ein TEM-Hellfeldbild (d) und zwei Dunkelfeldbilder (e, f) eines Querschnitts durch die Säule in (b). In dem Feinbereichs-Beugungsbild der gesamten Säule (g) sind die Beugungsreflexe markiert, die zur Aufnahme der Hell- und Dunkel-feldbilder verwendet wurden.

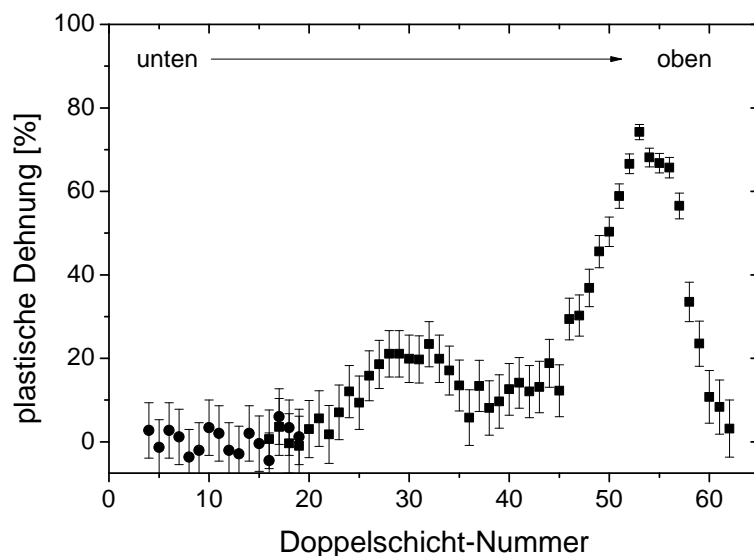


Abbildung 4.48: Plastische Dehnung der Doppelschichten der verformten Cu40/PdSi10-Säule aus Abbildung 4.47 (gemessen entlang der Säulenachse).

Die Form der zweiten Ausbauchung bei Säulen des Verformungstyps B variiert stark für verschiedene Proben. Abbildung 4.49 zeigt Säulen der Probe Cu60/PdSi10, die zu verschiedenen plastischen Dehnungen von 15%, 41% und 47% verformt wurden. Bei dieser Probe ist die zweite Ausbauchung wesentlich stärker ausgeprägt und die Ausbildung der Scherbänder im unteren Teil der Säule ist bereits in der REM-Querschnittsaufnahme in Abbildung 4.49e deutlich zu erkennen.

Bei Dehnungen zwischen 15% - 40% bildet sich bei diesem Verformungstyp B schließlich ein *interlayer*-Scherband im Bereich der zweiten Ausbauchung aus, was zum Abrutschen des oberen Teils gegen den unteren Teil führt. Dies ist in Abbildung 4.47c für eine Cu40/PdSi10-Säule, in Abbildung 4.49c und f für eine Cu60/PdSi10-Säule sowie in 4.50 für eine Cu120/PdSi10-Säule dargestellt. Ob die Schichtstruktur im Bereich des *interlayer*-Scherbandes, das zum Versagen der Säule führt, lokal zerstört wird, ist anhand der REM-Aufnahmen nicht auszumachen (siehe z.B. Abbildung 4.50c).

Die vorgestellten Beispiele zeigen Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Verformungsmorphologie der Cu/PdSi-Säulen auf. Bei geringen Dehnungen beginnt die plastische Verformung am Kopf der Säule in Verbindung mit einer Ausbauchung, die aus der Ausbildung von symmetrischen Scherbändern und der Drehung der Schichten resultiert. Innerhalb der Scherbänder verformen sich die Schichten beider Materialien gleichmäßig zu großen plastischen Dehnungen. Bei Proben vom Verformungstyp A ist die Verformung auch für größere Dehnungen bis über 50% am Kopf der Säule

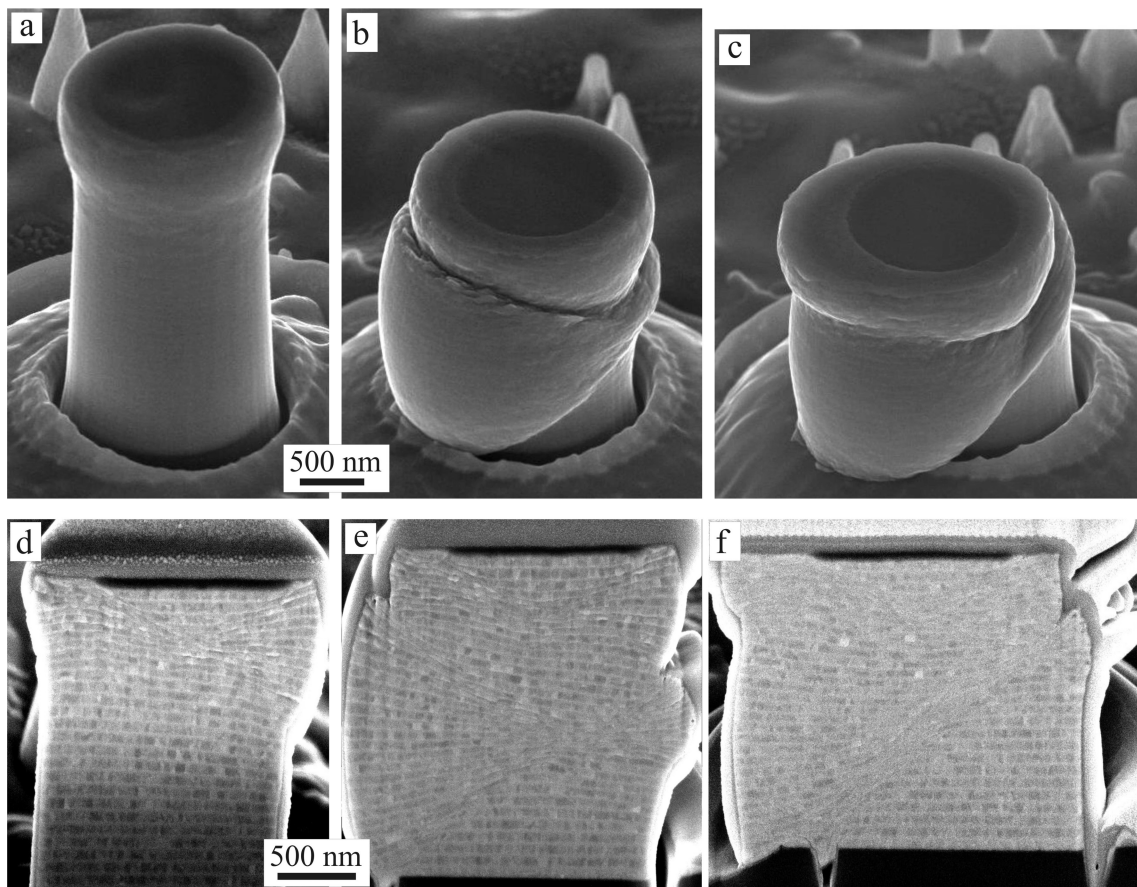


Abbildung 4.49: REM-Aufnahmen von Säulen der Cu60/PdSi10-Probe verformt bis zu einer plastischen Dehnung von 15% (a, d), 41% (b, e) sowie 47% (c, f) in Seitenansicht (obere Zeile) sowie im Querschnitt (untere Zeile). Die Cu-Schichten sind die dunklen, kontrastreichen Schichten, die PdSi-Schichten die hellen Schichten.

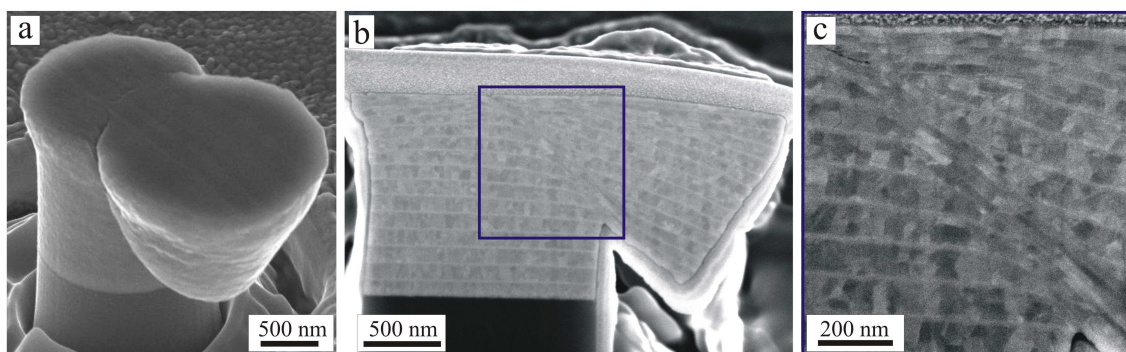


Abbildung 4.50: REM-Aufnahmen einer Cu120/PdSi10-Säule nach Versagen bei 19% Dehnung (a), eines Querschnitts durch diese Säule (b) sowie eine vergrößerte Aufnahme des in (b) markierten Bereichs um das *interlayer*-Scherband (c). Die Cu-Schichten sind die dunklen, kontrastreichen Schichten, die PdSi-Schichten die hellen Schichten.

lokalisiert. Proben des Verformungstyps B bilden ab Dehnungen von etwa 12% eine zweite Ausbauchung im mittleren Teil der Säule aus, die eine ähnliche Struktur wie diejenige am Kopf der Säule aufweist. Ab Dehnungen von 15% - 30% bildet sich in der zweiten Ausbauchung ein *interlayer*-Scherband aus, was zum Versagen der Säule führt.

Zuordnung der Proben zu Verformungstypen A und B

In Tabelle 4.8 ist die Zuordnung der Proben zu den beiden Verformungstypen anhand der Beobachtungen zur Dehngeschwindigkeit (siehe Abbildung 4.45) und anhand der Verformungsmorphologie zusammengefasst. Nach dem Kriterium der Dehngeschwindigkeit werden Säulen, die ein oder mehrere Dehngeschwindigkeitsmaxima mit Amplituden von $> 0,01 \text{ s}^{-1}$ aufweisen, dem Verformungstyp A zugeordnet, während Säulen, die ohne das Auftreten von Dehngeschwindigkeitsmaxima verformen, dem Verformungstyp B zugeordnet werden. Nach dem Kriterium der Verformungsmorphologie werden Säulen mit lokalisierter Verformung am Kopf der Säule unter Bildung einer Ausbauchung dem Verformungstyp A und Säulen mit zwei Ausbauchungen dem Verformungstyp B zugeordnet. Für einige Proben konnte keine eindeutige Aussage bezüglich der Verformungsmorphologie getroffen werden. In diesen Fällen trat zwar keine zweite Ausbauchung der Säulen bei mittleren Dehnungen auf, was für den Verformungstyp A sprechen würde, allerdings versagten die Säulen durch die Ausbildung eines *interlayer*-Scherbandes im mittleren Teil der Säule, wie dies für den Verformungstyp B charakteristisch ist.

Abbildung 4.51 fasst die Beobachtungen zum Verformungstyp in Abhängigkeit verschiedener morphologischer Parameter wie den Einzelschichtdicken, der Doppelschichtdicke und des Cu-Anteils zusammen. Man erkennt das bevorzugte Auftreten des Verformungstyps B bei geringen PdSi-Schichtdicken (b) bzw. großem Cu-Anteil (d). Für Abbildung 4.51a und c ist kein systematischer Zusammenhang zu erkennen. Der Cu-Anteil wurde bereits als Einflussfaktor für das Auftreten von Serrations-Maxima bei Nanoindentierungs-Messungen identifiziert. Auch hier kann stark lokalisierte plastische Verformung (in Form von *interlayer*-Scherbändern) mit zunehmendem Cu-Anteil unterdrückt werden.

Tabelle 4.8: Zuordnung der Cu/PdSi-Proben zu den beiden Verformungstypen (siehe Text) nach dem Kriterium der Dehngeschwindigkeit und der Verformungsmorphologie.

Probe	t_{Cu} [nm]	t_{PdSi} [nm]	f_{Cu}	Zuordnung nach max. Dehngeschw.	Zuordnung nach Morphologie
Cu40/PdSi10	47	9	0,84	B	B
Cu50/PdSi10	51	8	0,86	B	B
Cu60/PdSi10	65	14	0,83	A	B
Cu70/PdSi10	76	13	0,85	B	B
Cu80/PdSi10	78	20	0,79	B	-
Cu120/PdSi10	121	19	0,86	B	-
Cu20/PdSi20	25	18	0,59	A	-
Cu90/PdSi20	80	20	0,80	A	-
Cu50/PdSi50	41	37	0,53	A	A
Cu90/PdSi50	98	50	0,67	A	A
Cu90/PdSi90	91	73	0,55	A	A

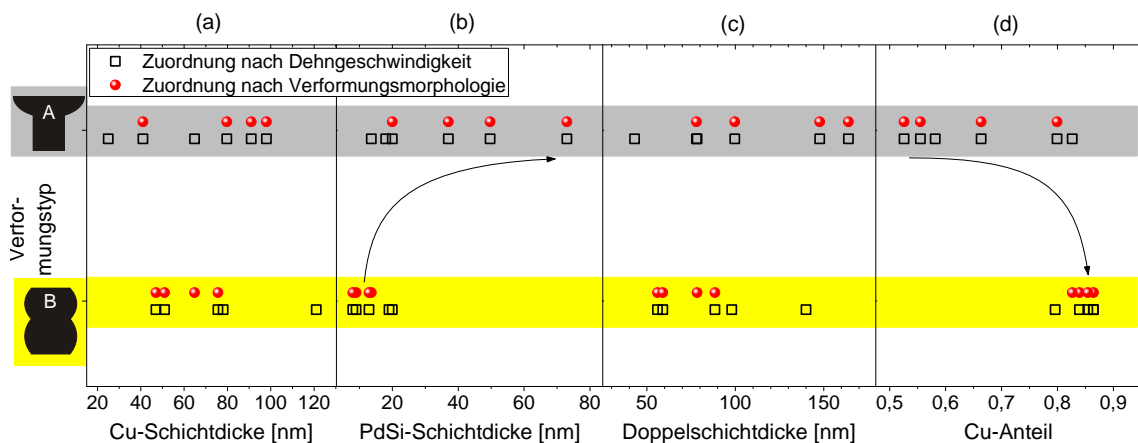


Abbildung 4.51: Zuordnung des Verformungstyps nach Dehngeschwindigkeit und Verformungsmorphologie für Cu/PdSi-Proben in Abhängigkeit der Cu-Schichtdicke (a), der PdSi-Schichtdicke (b), der Doppelschichtdicke (c) und des Cu-Anteils (d).

Verformungsentfestigung

Auch für dieses Materialsystem wurde der Verformungsentfestigungs-Faktor (Definition siehe Gleichung 4.1) für alle Säulen mit plastischen Dehnungen im Bereich von 10% - 20% bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.52 in Abhängigkeit der Einzelschichtdicken, der Doppelschichtdicke und des Cu-Anteils aufgetragen.

Man erkennt eine große Streuung der gemessenen Werte sowohl für einzelne Proben als auch zwischen verschiedenen Proben. Die Bestimmung des Verformungsentfestigungs-Faktors ist aus den in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Gründen (Geometrie der Säulen, leicht unterschiedliche plastische Dehnungen) stark fehlerbehaftet, so dass mögliche Trends aufgrund der großen Streuung nicht auszumachen sind.

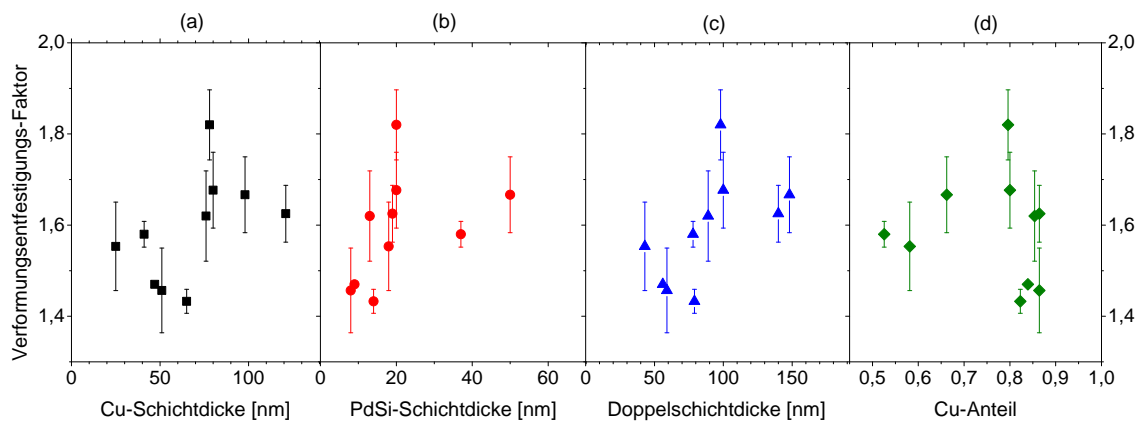


Abbildung 4.52: Verformungsentfestigungs-Faktoren für Cu/PdSi-Schichtpakete gemessen an Säulen mit 10% - 20% plastischer Dehnung zeigen keinen charakteristischen Einfluss der Einzelschichtdicken, der Doppelschichtdicke oder des relativen Cu-Anteils. Für jede Probe wurden Mittelwert (und Standardabweichung) für 1 - 7 Säulen bestimmt, für die Cu90/PdSi90-Probe war eine Bestimmung nicht möglich, da keine Säule in dem obigen Dehnungsbereich lag.

4.3.4 Vergleich von Nanoindentierungs- und Mikrodruckversuchen

Elastizitätsmodul

In Abbildung 4.53 sind die Ergebnisse für die mittleren Elastizitätsmoduln aus Nanoindentierungs-Messungen und Mikrodruckversuchen gegen die Einzelschichtdicken für die verschiedenen Probenserien aufgetragen. Der Elastizitätsmodul der Cu/PdSi-Säulen wurde anhand von zyklischen Messungen bestimmt. Dies wird in

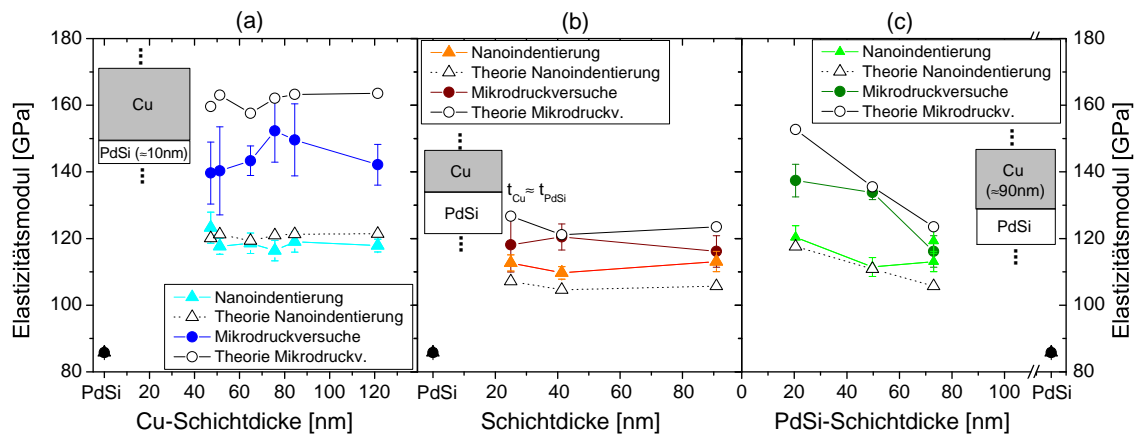


Abbildung 4.53: Elastizitätsmodul aus Nanoindentierungs-Messungen und Mikrodruckversuchen für Cu/PdSi-Probenserie A mit konstanter PdSi-Schichtdicke (a), Serie B mit konstantem Anteil der Komponenten (b) sowie Serie C mit konstanter Cu-Schichtdicke (c), zusammen mit den Elastizitätsmoduln der Einzelschichten sowie nach inverser Mischungsregel für zwei verschiedene Elastizitätsmoduln der Cu-Schichten.

Kapitel 3.4.3 beschrieben und ist beispielhaft in Abbildung 3.3 dargestellt. Für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls einer Säule wurde über alle Messwerte in dem Bereich von Dehnungen $< 5\%$ gemittelt. Für jede Probe sind dabei 4 - 6 Säulen getestet worden. In Abbildung 4.53 sind außerdem die Elastizitätsmoduln der Komponenten, sowie die theoretischen Vorhersagen der inversen Mischungsregel dargestellt. Bei der Berechnung der theoretischen Werte nach Mischungsregeln wurde für die texturierten Cu-Schichten im Falle der Mikrodruckversuche der Cu(111)-Elastizitätsmodul von 190 GPa, im Falle der Nanoindentierungs-Messungen der polykristalline Elastizitätsmodul von 130 GPa angenommen. Für die Berechnung der theoretischen Werte wurden weiterhin die gemessenen Schichtdicken der Komponenten verwendet. Die gemessenen Elastizitätsmoduln aus Mikrodruckversuchen sind im Allgemeinen größer als diejenigen aus Nanoindentierungs-Messungen, wobei der relative Unterschied für die Probenserie A mit konstanter PdSi-Schichtdicke am größten ist. Dies ist die Probenserie mit dem größten Cu-Anteil.

Da der Elastizitätsmodul nach theoretischen Modellen lediglich vom relativen Anteil der Komponenten abhängt, sind die gemessenen Werte der beiden experimentellen Testmethoden in Abbildung 4.54 gegen den Cu-Anteil aufgetragen. Weiterhin zeigt diese Abbildung einen Vergleich der gemessenen Werte mit den linearen und inversen Mischungsregeln für zwei verschiedene Elastizitätsmoduln der Cu-Schichten. Die grünen Kurven zeigen die Mischungsregeln für den Elastizitätsmodul von (111)-orientiertem Kupfer, während die blauen Kurven von polykristallinem Kupfer aus-

gehen.

Die gemessenen Werte für Nanoindentierung und Mikrodruckversuchen zeigen bei mittleren Cu-Anteilen gute Übereinstimmung, während bei großen Cu-Anteilen die mittels Mikrodruckversuchen gemessenen Werte um bis zu 20% größer sind. Dabei skaliert die relative Abweichung zwischen den beiden Testmethoden mit dem Cu-Anteil (siehe Abbildung 4.54). Dies ist zum einen auf die anisotrope Schichtstruktur der Proben im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Spannungszuständen bei den beiden Testmethoden zurückzuführen. Bei Mikrodruckversuchen wird im Wesentlichen der Elastizitätsmodul senkrecht zur Schichtebene gemessen, während bei Nanoindentierung auch die Elastizitätsmoduln in Schichtebene die Messung beeinflussen [Vla94]. Zum anderen weisen bereits die Cu-Schichten allein bereits aufgrund ihrer starken Textur eine starke elastische Anisotropie auf. In uniaxialen Mikrodruckversuchen wird daher am ehesten der Elastizitätsmodul nach der inversen Mischungsregel unter der Annahme des Cu<111>-Elastizitätsmoduls gemessen. Tatsächlich beschreibt die inverse Mischungsregel (grüne, durchgezogene Kurve) den Verlauf der gemessenen Werte am ehesten. Für Nanoindentierungs-Messungen hingegen passt eher die Annahme eines polykristallinen Elastizitätsmoduls der Cu-Schichten, da in dieser Geometrie auch Spannungskomponenten in Schichtebene wirken [Yea12]. Weiterhin erwartet man aufgrund der Spannungskomponenten in Schichtebene auch eine Mischung aus Beiträgen von inverser und linearer Mischungsregel. Daher liegen die durch Nanoindentierung gemessenen Werte eher zwischen den beiden blauen Kurven.

Verhältnis zwischen Härte und Fließspannung

In Abbildung 4.55 ist das Verhältnis der Härte aus Nanoindentierungs-Messungen und der Fließspannung aus Mikrodruckversuchen für die Cu/PdSi-Proben zusammen mit dem Wert einer reinen PdSi-Probe [Tön11] [Vol08] aufgetragen. Die für die Schichtpakete ermittelten Tabor-Faktoren sind mit durchschnittlich 1,97 um 8% kleiner als der Wert für reines PdSi. Sie zeigen keine Abhängigkeit vom Cu-Anteil, der Zahl der Grenzflächen (siehe Abbildung 4.55) oder den Einzelschichtdicken (nicht dargestellt).

Festigkeit

Unter Berücksichtigung dieser angepassten Tabor-Relation ist der direkte Vergleich der gemessenen plastischen Eigenschaften aus Nanoindentierungs-Messungen und

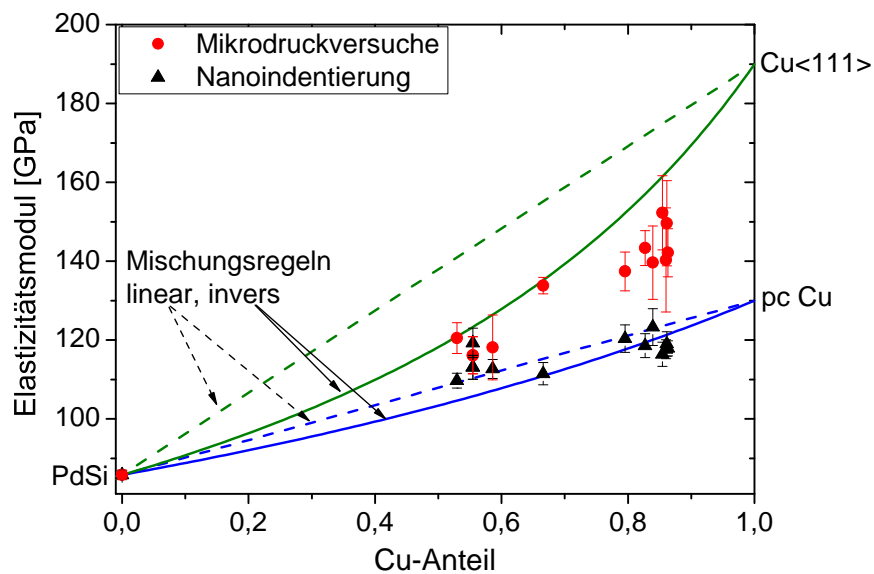


Abbildung 4.54: Elastizitätsmodul aus Nanoindentierungs-Messungen und Mikrodruckversuchen für alle Cu/PdSi-Proben im Vergleich mit nach linearer und inverser Mischungsregel berechneten Werten in Abhängigkeit des Cu-Anteils.

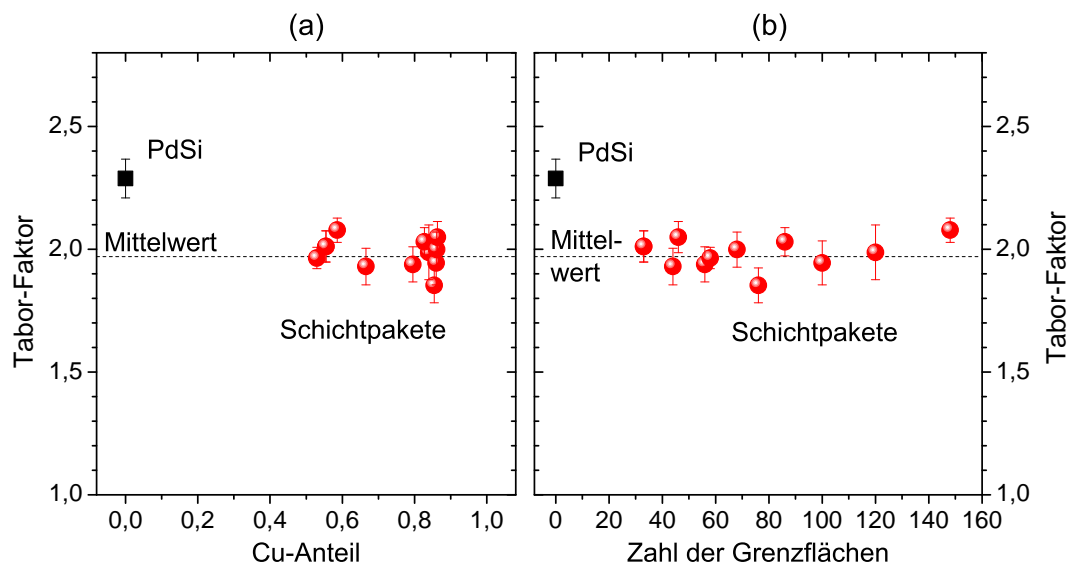


Abbildung 4.55: Tabor-Faktoren für Cu/PdSi-Proben und eine reinen PdSi-Probe in Abhängigkeit des Cu-Anteils (a) sowie der Zahl der Grenzflächen (b).

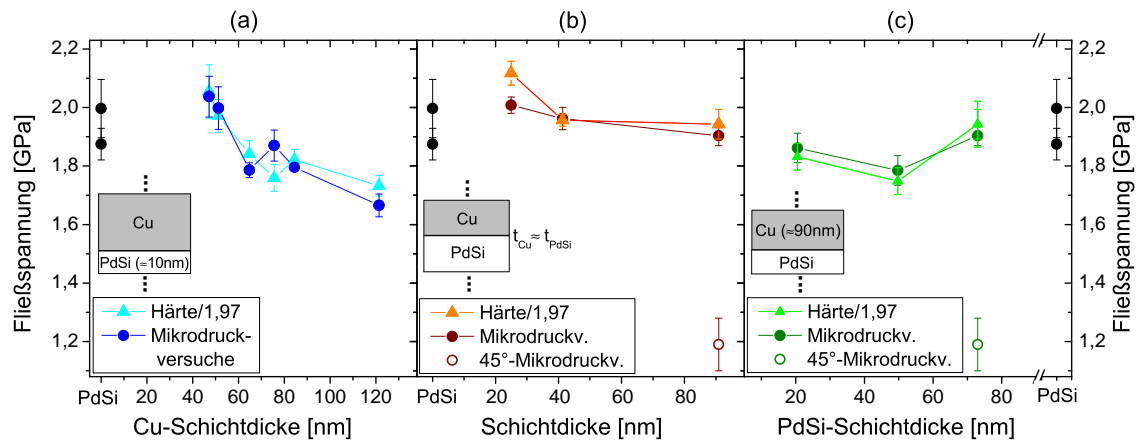


Abbildung 4.56: Fließspannung aus Mikrodruckversuchen und Härte/1,97 aus Nanoindentierungs-Messungen der Cu/PdSi-Schichtpakete für Probenreihe A mit konstanter PdSi-Schichtdicke (a), Serie B mit jeweils gleicher Schichtdicke (b) sowie Serie C mit konstanter Cu-Schichtdicke (c). In (b) und (c) ist weiterhin die Fließspannung für 45°-Säulen der Cu90/PdSi90-Proben gezeigt, die in Kapitel 4.3.5 diskutiert wird.

Mikrodruckversuchen möglich. In Abbildung 4.56 sind die Fließspannung aus Mikrodruckversuchen sowie die Härte/1,97 aus Nanoindentierungs-Messungen für Proben mit konstanter PdSi-Schichtdicke (a), jeweils gleicher Schichtdicke (b) sowie konstanter Cu-Schichtdicke (c) dargestellt. Ebenfalls ist die an einer reinen PdSi-Schicht gemessene Fließspannung [Vol08] gezeigt. Die Fließspannung reiner Cu-Schichten ist hier nicht dargestellt, da sie stark von der Mikrostruktur sowie der Schichtdicke abhängt. Die gemessenen Werte zeigen für beide Messmethoden vergleichbare Trends für alle Probenreihen.

Fließspannung und Härte nehmen mit abnehmender Cu-Schichtdicke zu (siehe Abbildung 4.56a und b) und erreichen den Wert für reines PdSi für die kleinsten Cu-Schichtdicken. Die Proben mit konstanter Cu-Schichtdicke und variierender PdSi-Schichtdicke (siehe Abbildung 4.56c) zeigen trotz variierendem Cu-Anteils keine Abhängigkeit von der PdSi-Schichtdicke. Dies bedeutet, dass die Trends in Abbildungen 4.56a und b jeweils von der variierenden Cu-Schichtdicke dominiert werden. Weiterhin liegen die Fließspannung und die Härte der Proben nahe an den jeweiligen Werten für reines PdSi. Die Fließspannungen in der Literatur für dünne Cu-Schichten liegen im Bereich von 350 MPa - 1100 MPa für Schichtdicken von 2,8 μm - 0,15 μm und Korngrößen in Richtung der Schichtebene von 1,5 μm - 1,3 μm [Yu04], sind also deutlich kleiner als alle hier an Cu/PdSi-Kompositproben gemessenen Werte.

4.3.5 Mikrodruckversuche an 45°-Säulen

Für die Probe Cu90/PdSi90 wurden zusätzlich Mikrodruckversuche an 45°-Säulen durchgeführt. Abbildung 4.57a und b zeigt Fließkurven der 45°-Säulen sowie die zugehörigen Dehngeschwindigkeits-Kurven. Die Säulen zeigen zwei Spannungsplateaus, die bei etwa 4% bzw. 11% plastischer Dehnung beginnen und mit einer Erhöhung der Dehngeschwindigkeit korrelieren. Bis zu einer plastischen Dehnung von 16% (maximale Dehnung im Experiment) wird kein katastrophales Versagen der Säule beobachtet.

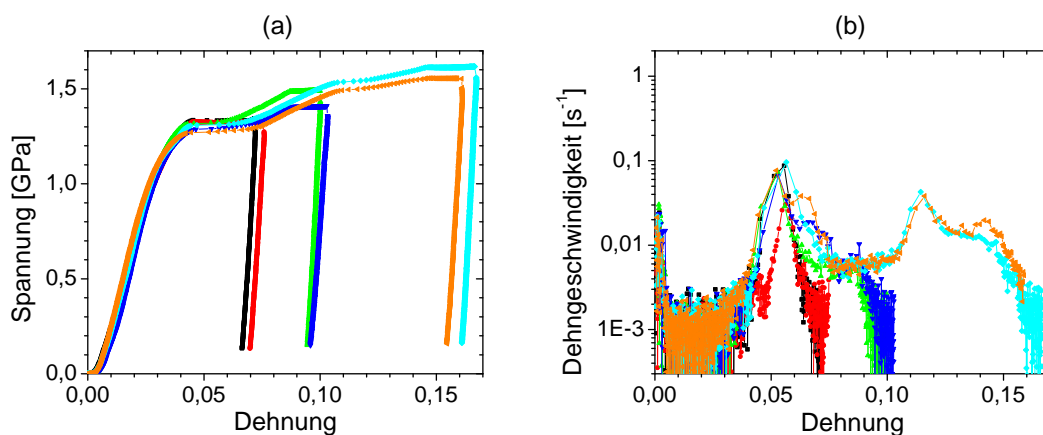


Abbildung 4.57: Fließkurven der Cu90/PdSi90-Säulen mit um 45° verkippten Schichten (a) sowie die Dehngeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Dehnung (b).

Tabelle 4.9 fasst die technische Fließspannung bei 5% plastischer Dehnung (während des ersten Spannungsplateaus) und die aus der Querschnittsfläche der Säule bei der versagenden Schicht berechnete wahre Fließspannung zusammen. Die angegebenen Fehler wurden analog zu Kapitel 4.2.5 berechnet. Der Wert für die Fließspannung der unter 45° komprimierten Säulen ist dabei um 37% kleiner als die Fließspannung für senkrecht zur Schichtebene gedrückten Schichten und unterstreicht die plastische Anisotropie des Komposits (siehe Abbildung 4.56).

Tabelle 4.9: Gemessene Fließspannung σ_f und die aus der Querschnittsfläche der versagenden Schicht berechnete wahre Fließspannung σ_f^w der Cu90/PdSi90-45°-Probe.

Probe	σ_f [GPa]	σ_f^w [GPa]
Cu90/PdSi90	$1,31 \pm 0,03$	$1,19 \pm 0,09$

Die Morphologie der verformten Säulen wurde mittels REM und TEM untersucht. Abbildung 4.58 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen einer Cu90/PdSi90-

Säule. In Abbildung 4.58a ist zunächst eine Säule vor der Verformung abgebildet. Die Säule zeigt eine leicht konische Form, wobei die Öffnungswinkel für alle Säulen zwischen 2° und $3,5^\circ$ liegen. Der Kopf der Säule ist aufgrund des Herstellungsprozesses mittels FIB leicht aufgeraut, und weist eine Verkipfung zur Säulenachse von $< 1^\circ$ auf.

Aufgrund der konischen Form der Säule erfahren die oberen Schichten die größte Spannung. Demzufolge beginnt die plastische Verformung am Kopf der Säule, wobei sich zunächst die oberste durch die gesamte Säule verlaufende Cu-Schicht verformt. Wird die Säule so weit gedehnt, dass die Indenterspitze auf den Reststumpf der Säule aufsetzt, wird daraufhin die nächste darunter liegende Cu-Schicht verformt. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4.58b-g zeigen eine bis zu 15% plastischer Dehnung verformte Säule. Die plastische Verformung findet hauptsächlich innerhalb von zwei Cu-Schichten statt (siehe Abbildung 4.58b, c). Zudem kommt es zu Extrusion eines Teils der Cu-Schichten. Abbildung 4.58d und e zeigen TEM-Hell- und -Dunkelfeldaufnahmen eines Querschnitts durch die verformte Säule. Das vergrößerte TEM-Hellfeldbild (f) veranschaulicht, dass die Verformung zum Teil innerhalb der Cu-Schichten stattfindet, zusätzlich jedoch starke plastische Verformung im Bereich der Grenzfläche von Cu auf PdSi auftritt. Am oberen Rand der Säule (hier nicht gezeigt) findet weiterhin lokalisierte plastische Verformung im Bereich der anderen Grenzfläche - PdSi auf Cu - derselben beiden Cu-Schichten statt. Der Meniskus, den die PdSi-Schicht an der Grenzfläche ausbildet, weist allerdings darauf hin, dass es sich nicht um typische Delamination durch Rissbildung an der Grenzfläche handelt, sondern dass beide Materialien gut aneinander haften.

Abbildung 4.58g ist eine Montage von mehreren Hellfeldbildern der verformten Schichten. Rot eingezeichnet sind die Körner, die mittels Dunkelfeldaufnahmen und Beugungsbildern identifiziert werden konnten. Innerhalb der verformten Cu-Schichten liegen tendenziell größere Körner vor als in den unverformten Schichten, so dass vermutet werden kann, dass während der plastischen Verformung Kornwachstum stattfindet. Es konnte jedoch keine vollständige Analyse der Korngrößen vor und nach der Verformung durchgeführt werden.

Die beiden Plateaus in der Fließkurve und die Maxima der Dehngeschwindigkeit für diese Säule (orangene Kurve in Abbildung 4.57) entsprechen der Verformung von zwei Cu-Schichten innerhalb der Säule. Dabei verformt zunächst die oberste, die gesamte Säule durchmessende Schicht, bis die Nanoindenter-Spitze auf den Reststumpf der Säule aufsetzt, und die Verformung innerhalb der nächsten Schicht stattfindet. Im Vergleich zum Ti/ZrO₂-Materialsystem sind die Dehngeschwindigkeits-Maxima

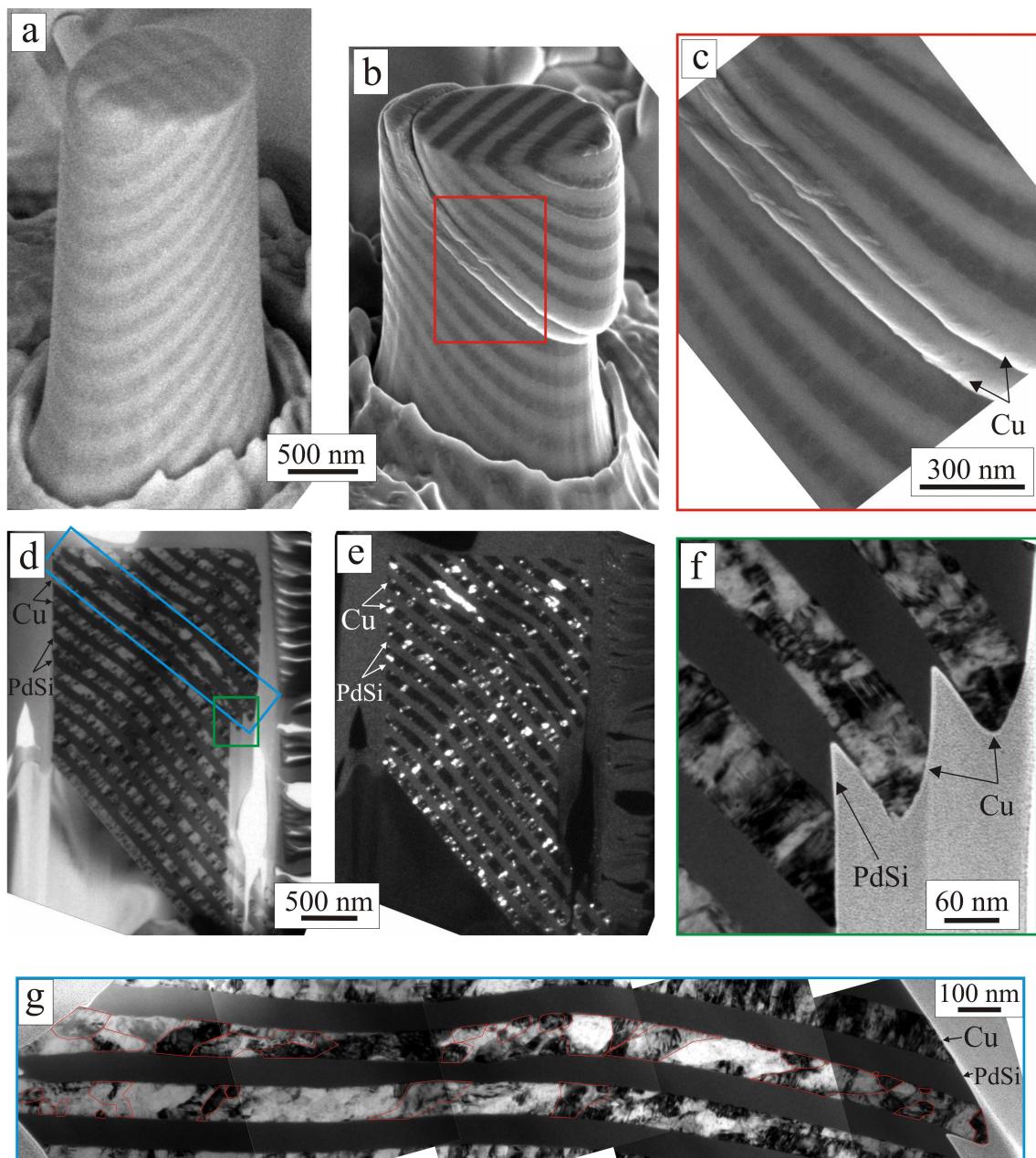


Abbildung 4.58: Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer $\text{Cu}_{90}/\text{PdSi}_{90-45^\circ}$ -Säule: REM-Aufnahmen der Säule vor (a) und nach der Verformung bis zu 15% plastischer Dehnung (b), eine vergrößerte Aufnahme der Oberfläche der verformten Cu-Schichten (c), TEM Hell- (d) und Dunkel-feldbilder (e) eines Querschnitts durch die verformte Säule, sowie vergrößerte TEM-Hellfeldbilder des Bereichs am Rand der verformten Schichten (f) und eine Montage von mehreren Hellfeldbildern der gesamten verformten Cu-Schichten (g). Rot eingezeichnet sind die Körner, die mittels Dunkelfeldaufnahmen und Beugungsbildern identifiziert werden konnten. In den REM-Aufnahmen (a-c) sind die Cu-Schichten dunkel, die PdSi-Schichten hell.

bei dieser Probe etwa eine Größenordnung kleiner und die lokalisierte Verformung einer Cu-Schicht kann durch das Aufsetzen auf dem Reststumpf der Säule effektiv gestoppt werden. Dies ist ebenfalls beim Vergleich der Abbildungen 4.57 und 4.24 zu erkennen: Trotz zunächst gleicher Dehngeschwindigkeit kommt es bei den Ti/ZrO₂-Säulen zu wesentlich größeren Peaks in der Dehngeschwindigkeit einhergehend mit größeren plastischen Dehnungen beim Abrutschen der Säule.

Für die Säule aus Abbildung 4.58 sowie eine weitere getestete Säule wurden weiterhin die plastischen Dehnungen der Einzelschichten nach zwei Methoden bestimmt. Die beiden Methoden „TEM“ sowie „REM+TEM“ sind in Kapitel 4.2.5 genauer beschrieben. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abbildung 4.59 dargestellt. Abbildung 4.59a zeigt die aus TEM-Aufnahmen gemessenen Schichtdicken. Aus diesen wurde für Methode „TEM“ mittels linearer Regression die Ausgangslänge der versagenden Cu-Schicht und der darunter liegenden PdSi-Schicht ermittelt. Dabei sind zwei Säulen untersucht worden, die bis zu unterschiedlichen Dehnungen verformt wurden. Im Vergleich zu den Ti/ZrO₂-Säulen in Kapitel 4.2.5 besitzen diese Cu/PdSi-Säulen ein kleineres Aspektverhältnis, da die Grenzfläche zum Si-Substrat schwächer ist als die Cu/PdSi-Grenzflächen. Aus diesem Grund konnten im Vergleich zu den Ti/ZrO₂-Säulen weniger Schichten vermessen werden, was eine geringere Qualität der Regressionen zur Folge hat. In Abbildung 4.59b sind die mittels Methode „REM+TEM“ ermittelten plastischen Dehnungen der Einzelschichten dargestellt. Für beide untersuchten Säulen zeigen die Cu-Schichten eine größere plastische Dehnung, allerdings verformen auch die PdSi-Schichten plastisch. Da die verformte Schichtlänge aus TEM-Aufnahmen in der Mitte der jeweiligen Schichten bestimmt wurde, wird insbesondere die Dehnung der PdSi-Schichten unterschätzt. Besonders am Rand der Schichten stellen sich größere plastische Dehnungen ein (siehe dazu auch Abbildung 4.58f). Weiterhin erkennt man anhand dieser Abbildung, dass die plastische Dehnung der Einzelschichten mit der Gesamtdehnung der Säule zunimmt. Abbildung 4.59c zeigt einen Vergleich der aus beiden Methoden bestimmten plastischen Dehnungen der versagenden Cu-Schicht sowie der darunter liegenden PdSi-Schicht. Auch hier ist ersichtlich, dass - unabhängig von der verwendeten Methode - die Cu-Schichten eine größere plastische Dehnung erfahren als die PdSi-Schichten.

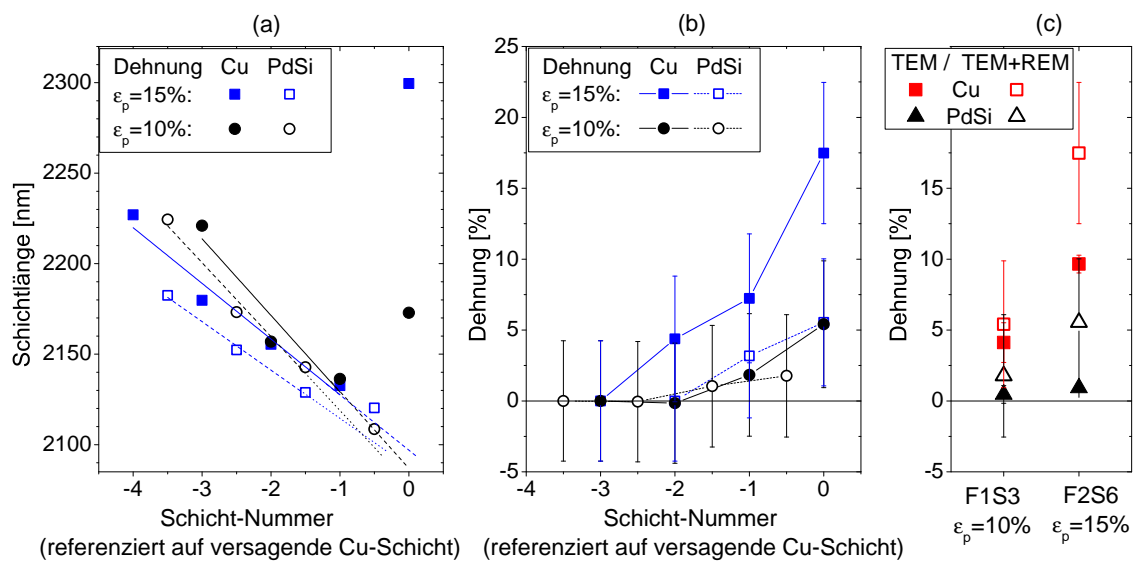


Abbildung 4.59: (a) Aus TEM-Aufnahmen gemessene Schichtlängen für alle die gesamte Säule durchlaufenden Einzelschichten für zwei zu verschiedenen Dehnungen verformten Cu90/PdSi90-Säulen. Dabei ist die Schicht-Nummer auf die versagende Schicht referenziert. Für die Auswertungsmethode „TEM“ wurde für die unteren Schichten jeweils ein linearer Fit durchgeführt und auf die versagende Schicht beider Materialien extrapoliert, um die Schichtlänge im unverformten Zustand zu bestimmen. (b) Die plastische Dehnung für alle Einzelschichten nach Methode „REM+TEM“ und (c) Vergleich der plastischen Dehnung der versagenden Cu-Schicht sowie der darunter liegenden PdSi-Schicht für beide Methoden und beide untersuchten Säulen.

4.3.6 Untersuchung der Grenzflächen

Die Morphologie der Grenzflächen der unverformten sowie der verformten Struktur wurde anhand verschiedener Proben im TEM untersucht. Abbildung 4.60 zeigt einen Teil des Querschnitts durch eine unverformte Cu₅₀/PdSi₁₀-Probe. Die Grenzflächen weisen bereits hier einige Unebenheiten auf. Die Rauigkeit der Grenzfläche kann auf etwa 2 nm abgeschätzt werden. Während der Verformung raut die Grenzfläche weiter auf, allerdings sind aufgrund der in Kapitel 4.2.6 beschriebenen Ursachen sowie zusätzlich wegen des geringen Kontrasts zwischen beiden Materialien in Hellfeldbildern keine quantitative Aussagen möglich.

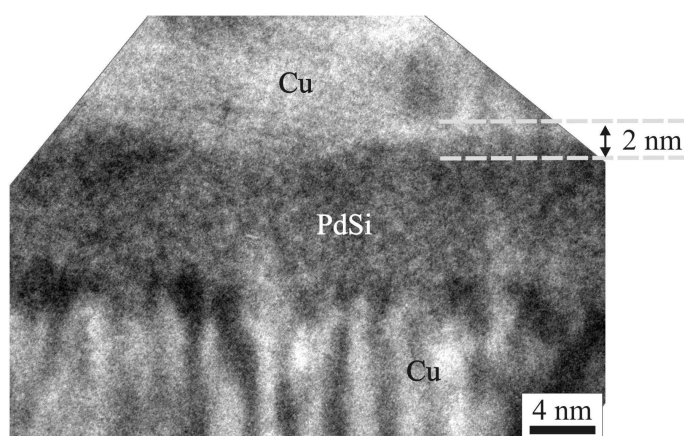


Abbildung 4.60: TEM-Hellfeldbild der Grenzflächen einer PdSi-Schicht einer Cu₅₀/PdSi₁₀-Probe.

4.4 Kupfer/Polycarbonat-Schichtpakete

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Nanoindentierungs-Messungen, Mikrodruckversuche und elektronenmikroskopischer Untersuchungen an Cu/PC-Schichtpaketen vorgestellt.

4.4.1 Charakterisierung der unverformten Proben

Die Charakterisierung der unverformten Proben erfolgte durch Analyse von Querschnitten durch die Schichtpakete mittels REM und TEM. Abbildung 4.61a-c zeigt TEM-Hellfeldbilder von drei ausgewählten Cu/PC-Proben. Die Schichten sind in allen Fällen - auch für die hier nicht gezeigten Proben - eben und glatt und die Schichtdicken der einzelnen Komponenten über den untersuchten Bereich konstant. Die Einzelschichtdicken wurden anhand der Hellfeldbilder ausgemessen und mit der im REM gemessenen Gesamtschichtdicke skaliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.10 aufgelistet. Dabei wurde jeweils pro Einzelschicht eine Messung vorgenommen. Obwohl die gemessenen Schichtdicken in einzelnen Fällen von den bei der Herstellung nominellen Dicken abweichen, ist deren Streuung gering, so dass der Mittelwert ein gutes Maß für die jeweilige Schichtdicke darstellt.

Anhand der Hell- und Dunkelfeldbilder (siehe Abbildung 4.61a-d) ist weiterhin erkennbar, dass die Cu-Körner kein ausgeprägtes kolumnares Kornwachstum zeigen, und eine große Streuung in der Größenverteilung zeigen. Als Abschätzung für den Mittelwert der Korngröße wird für die weiteren Betrachtungen die Schichtdicke verwendet.

TEM-Beugungsuntersuchungen (siehe Abbildung 4.61e) zeigen, dass die Cu-Schichten in den Cu/PC-Proben keine starke Texturierung aufweisen. Das polykristalline Beugungsbild in Abbildung 4.61d zeigt leicht körnige Cu-Beugungsringe. Die Beugungsringe des amorphen PC sind aufgrund der hohen Elektronentransparenz nur sehr schwach ausgeprägt und daher kaum zu erkennen. Weitere Untersuchungen zur Textur der Cu-Schichten sind in der Doktorarbeit von Susanne Schlenkrich (Institut für Materialphysik, Arbeitsgruppe Krebs, noch zu veröffentlichen) sowie der Bachelorarbeiten von Timo Wuttke [Wut10] beschrieben. Die Röntgendiffraktometrie-Messungen in diesen Arbeiten zeigen insbesondere eine schwache (111)-Textur der Cu-Schichten.

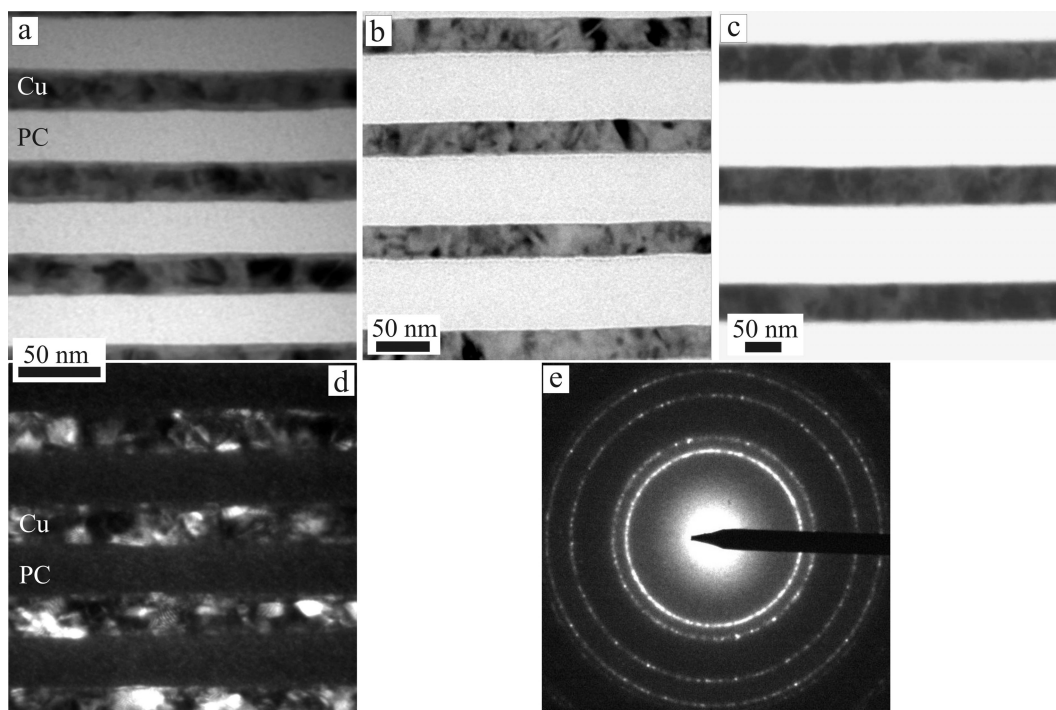


Abbildung 4.61: TEM-Hellfeldbilder von Querschnitten durch die Proben Cu20/PC25 (a), Cu30/PC60 (b) und Cu50/PC100 (c), TEM-Dunkelfeldbild der Cu20/PC25-Probe (d) sowie ein polykristallines Beugungsbild der Cu-Schichten (e). In a-c sind die PC-Schichten hell, die Cu-Schichten dunkel (siehe a).

Tabelle 4.10: Gemessene Einzelschichtdicken t_{Cu} , t_{PC} und Gesamtschichtdicken, relativer Cu-Anteil f_{Cu} sowie Anzahl der Doppelschichten (DS) für die untersuchten Cu/PC-Proben. Angegeben sind Mittelwert und Standardabweichung für jeweils eine Messung an jeder der Einzelschichten im Schichtpaket. Die unterste Schicht besteht für alle Proben aus PC, die oberste Schicht aus Kupfer.

Cu/PC- -Probe	t_{Cu} [nm]	t_{PC} [nm]	Gesamtdicke [nm]	f_{Cu}	# der Doppelschichten
Cu20/PC25	18 ± 1	23 ± 1	950	$0,44 \pm 0,01$	23
Cu25/PC105	26 ± 2	105 ± 2	910	$0,20 \pm 0,02$	7
Cu30/PC60	29 ± 1	59 ± 1	1060	$0,33 \pm 0,01$	12
Cu30/PC90	31 ± 2	90 ± 5	845	$0,26 \pm 0,02$	7
Cu35/PC100	36 ± 1	99 ± 4	945	$0,27 \pm 0,01$	7
Cu50/PC100	45 ± 2	100 ± 7	1110	$0,31 \pm 0,02$	7

4.4.2 Probleme mit Polymeren im FIB/REM

Im Verlauf der Arbeit wurden Untersuchungen an drei Cu/Polymer-Materialsystemen mit Polymethylmethacrylat (PMMA), Bisphenol A Dimethacrylat (BisDMA) und PC durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die Abbildung der Polymere mit dem Elektronenstrahl und die Bearbeitung mit Hilfe des FIB nicht ohne weiteres möglich ist, da diese Methoden eine Schädigung des Polymers bewirken. Es ist bekannt, dass hochenergetische Gallium-Ionen beim Auftreffen auf ein langkettiges Polymer zur Aufspaltung und Neuvernetzung der Polymerketten führen können [Bas12] [Bat85] [Dav90] [Yap98] [Moo06] [Wan12]. Dies bewirkt im Allgemeinen eine Aushärtung und Versprödung des bestrahlten Bereiches.

Abbildung 4.62 gibt einen Eindruck einiger solcher Beobachtungen. Abbildung 4.62a-c zeigt REM-Aufnahmen, die im Abstand von einigen Sekunden während des Vorschneideprozesses eines Säulenkraters mit 3 nA Ga-Ionenstrom gemacht wurden. Durch Einwirkung des Ionenstrahls findet starke Blasenbildung statt, wobei die Größe der Blasen mit der Zeit abnimmt. Weiterhin wurde beobachtet, dass die Seitenflächen des fertigen Kraters starke Abrundung aufweisen, und dass auch die Säulen im Vergleich zu anderen Materialsystemen eine starke Abrundung am Kopf aufweisen. Außerdem bilden sich weitreichende Spannungen durch die Materialbearbeitung mit dem Ionenstrahl aus. Abbildung 4.62d zeigt eine Übersichtsaufnahme nach Fertigstellung eines Säulenfeldes in einer Cu/PMMA-Probe. Es bilden sich wellenartige Strukturen ringsum das Säulenfeld aus, wobei die Wellen vorzugsweise radial und tangential angeordnet sind.

Bei Ionenbestrahlung wird die Energie der Ga-Ionen hauptsächlich durch inelastische Streuung in der Probe umgesetzt [Dav90]. Dies führt beispielsweise zu einer Reduktion des Wasserstoff-Anteils um bis zu 26% bei Bestrahlung von PMMA mit schweren Ionen [Dav90]. Davenas et al untersuchen weiterhin durch Infrarotspektroskopie die Struktur einer bestrahlten PMMA-Probe und beobachten nach Bestrahlung ein Abklingen derjenigen Schwingungsmoden, die mit verschiedenen Vibrationsmoden der Polymerstruktur in Verbindung gebracht werden. Ihre Ergebnisse zeigen eine zunehmende Dissoziation der ursprünglichen weitgehend eindimensionalen Polymerketten, und geben Hinweise auf die Bildung einer veränderten, netzartigen Verknüpfung der Kettenstruktur. Aus diesem Grund beeinflusst die Säulenpräparation unter Verwendung des FIB wesentlich die mechanischen Eigenschaften der Proben. Durch die Ionenbestrahlung härten die in der Säulenaußenwand gelegenen Oberflächen der Po-

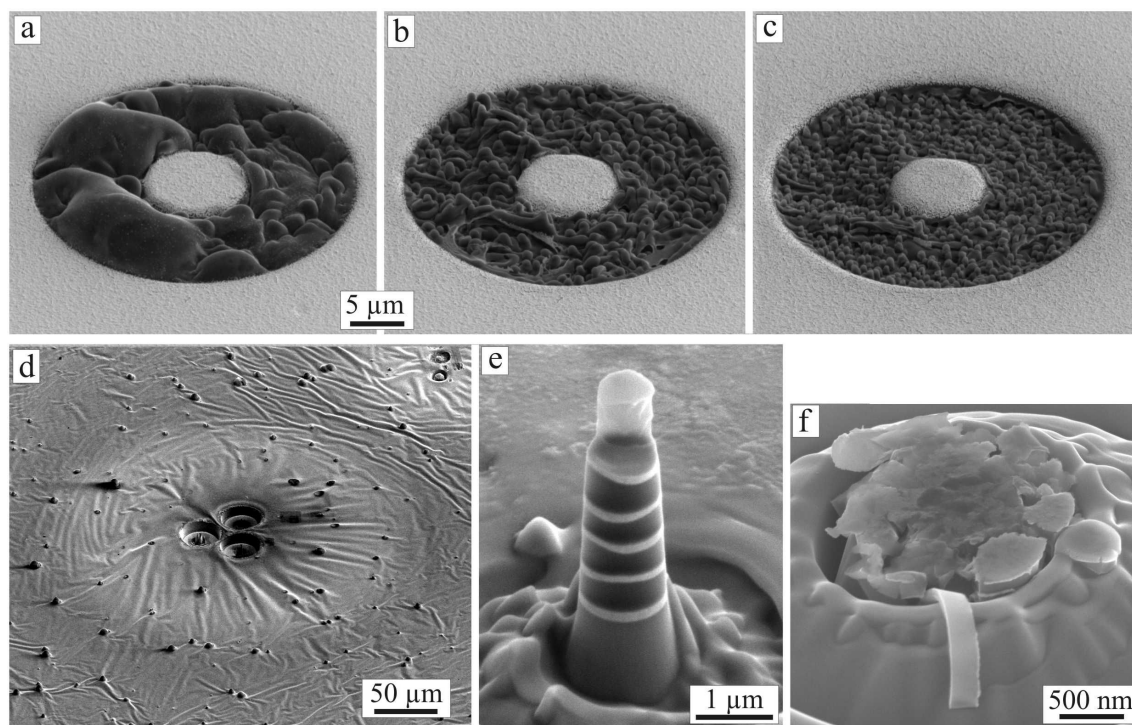


Abbildung 4.62: REM-Aufnahmen einer PMMA-Probe (a-c) während des Vorschneidens einer Säule mit einem Ionenstrom von 3 nA im Abstand von mehreren Sekunden, eines Säulenfeldes in einer Cu/PMMA-Probe nach dem Schneideprozess (d), einer Cu/PMMA-Säule (e) direkt nach der Präparation sowie einer Cu/BisDMA-Säule nach sprödem Versagen bei einem Mikrodruckversuch (f). In a-c und e sind die PC-Schichten dunkel, die Cu-Schichten hell. Alle Bilder sind unter einem Winkel von 52° aufgenommen worden, die Skalierung in der oberen Zeile ist konstant.

lymerschichten aus, so dass polymerhaltige Säulen meist sprödes Versagen zeigen, wie Abbildung 4.62f dokumentiert. Hier wurde eine Cu/BisDMA-Säule beim Mikrodruckversuch vollkommen zerstört. Im vorderen Teil des Bildes erkennt man einen gebogenen Streifen. Hierbei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um einen ringförmigen ausgehärteten Schalenbruchteil einer Polymerschicht, die beim Versagen der Säule abgeplatzt ist. Solche und ähnliche Bruchstücke sind häufig in der Nähe von Cu/Polymer-Säulen nach Versagen bei Mikrodruckversuchen zu finden.

Auch die Bestrahlung mit Elektronen kann die Polymerproben verändern. Abbildung 4.62e zeigt eine Cu/PMMA-Säule nach der Herstellung, die während der Abbildung mit dem Elektronenstrahl eine Veränderung ihrer Kopfform zeigt. Die oberste PMMA-Schicht scheint sich stark auszudehnen, was an ein Evaporationsphänomen erinnert. Ähnliche Veränderungen in Form von Blasenbildung wurden bei der Präparation und Abbildung von Querschnitten durch die Cu/Polymerschichten beobachtet. Dabei treten diese Veränderungen verstärkt bei großen Ionen- oder Elektro-

nenströmen auf.

Die PC-Proben verursachen von allen drei untersuchten Polymeren die geringsten Probleme. Durch die Wahl von geringen Beschleunigungsspannungen und Elektronen- sowie Ionenströmen bei der Abbildung und Materialbearbeitung können an dieser Probe mit geringen Einschränkungen elektronenmikroskopische Untersuchungen sowie FIB-Bearbeitung durchgeführt werden.

4.4.3 Nanoindentierung

Für die im Folgenden vorgestellten Nanoindentierungs-Messungen wurde - mit Ausnahme der reinen Cu-Probe - keine Pileup-Korrektur durchgeführt. Aufgrund der geringen Schichtdicken der zur Verfügung stehenden Proben und der damit verbundenen geringen Eindringtiefe in Verbindung mit den Problemen im REM konnten die Indents leider nicht gut genug abgebildet und vermessen werden, so dass eine Pileup-Korrektur nicht möglich ist. Die Erfahrungen mit den anderen beiden Materialsystemen zeigen jedoch, dass die Korrekturfaktoren innerhalb eines Materialsystems keine großen systematischen Schwankungen aufweisen, so dass zumindest der Vergleich verschiedener Proben innerhalb dieses Materialsystems möglich ist.

Elastizitätsmodul

Abbildung 4.63 zeigt die mittels Nanoindentierung gemessenen Elastizitätsmoduln der Cu/PC-Schichtpakete zusammen mit den Messungen an der Komponente PC. Einige der Proben wurden dabei im Rahmen der Bachelorarbeit von Julia Oelker untersucht [Oel11].

Der Elastizitätsmodul liegt für alle Kompositproben zwischen den Werten der Komponenten. Dabei ist der an einer reinen Cu-Probe gemessene Elastizitätsmodul von etwa 130 GPa hier nicht mit dargestellt. Im Allgemeinen nimmt der Elastizitätsmodul der Proben mit steigendem Cu-Anteil zu.

Die Standardabweichung von jeweils mindestens 9 Messungen liegt im Bereich von bis zu 10% der Messwerte ab Eindringtiefen > 40 nm. Für geringe Eindringtiefen weist der gemessene Elastizitätsmodul größere Schwankungen auf. Generell zeigt sich der Einfluss des Silicium-Substrats auf die Messung ab Eindringtiefen von etwa 60 nm. Aufgrund der geringeren Gesamtschichtdicke sowie des weitaus größeren Unterschieds der mechanischen Eigenschaften von Schichtpaket und Substrat zeigt sich

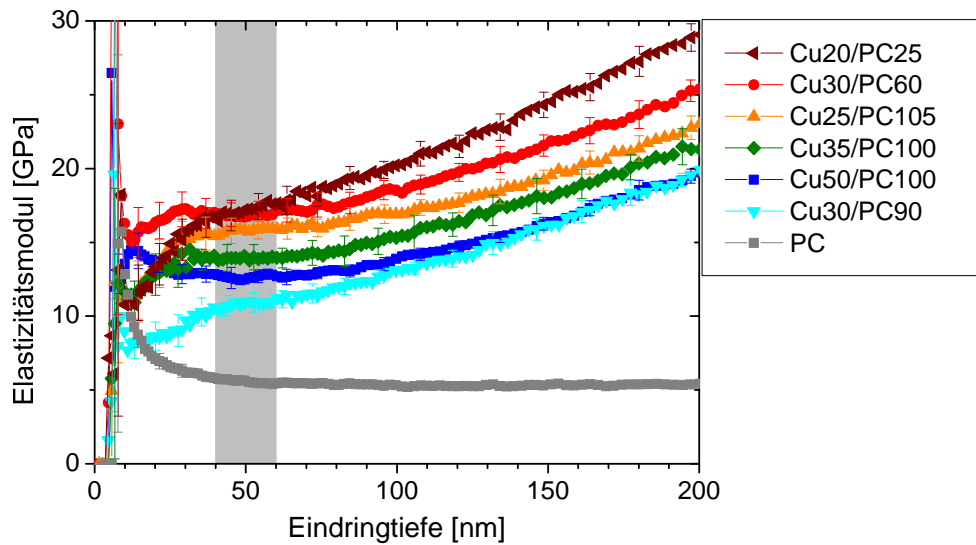


Abbildung 4.63: Der mittels Nanoindentierung gemessene Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Eindringtiefe für die Cu/PC-Schichtpakete und eine reine PC-Schicht. Die Werte für jede Probe wurden aus Mittelung über den grau unterlegten Bereich bestimmt.

der Substrateinfluss bereits bei geringeren Eindringtiefen als für die anderen Materialsysteme. Aus diesem Grund werden die gemessenen Werte zwischen Eindringtiefen von 40 nm - 60 nm gemittelt, um den Elastizitätsmodul der jeweiligen Probe zu erhalten. Bei diesen Eindringtiefen ist zwar für einige Proben erst weniger als eine Doppelschicht indentiert, jedoch ist bei größeren Eindringtiefen der Substrateinfluss bereits zu stark.

Der Verlauf des Elastizitätsmoduls der reinen PC-Schicht zeigt einen Anstieg der Werte für Bereiche nahe der Probenoberfläche (Eindringtiefen < 100 nm). Dies liegt an der bekannten Tendenz des Polymers, aufgrund von Umwelteinflüssen (UV-Strahlung, Luftfeuchtigkeit) eine steifere und härtere Oberflächenschicht auszubilden.

Die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls vom Cu-Anteil sowie der Vergleich mit linearer und inverser Mischungsregel ist in Abbildung 4.64 dargestellt. Im Allgemeinen liegen die Werte zwischen den Vorhersagen der linearen und inversen Mischungsregeln, werden besonders mit steigendem Cu-Anteil jedoch eher durch die inverse Mischungsregel wiedergegeben. Dies ist nach FEM-Simulationen von Tang et al [Tan08] zu erwarten.

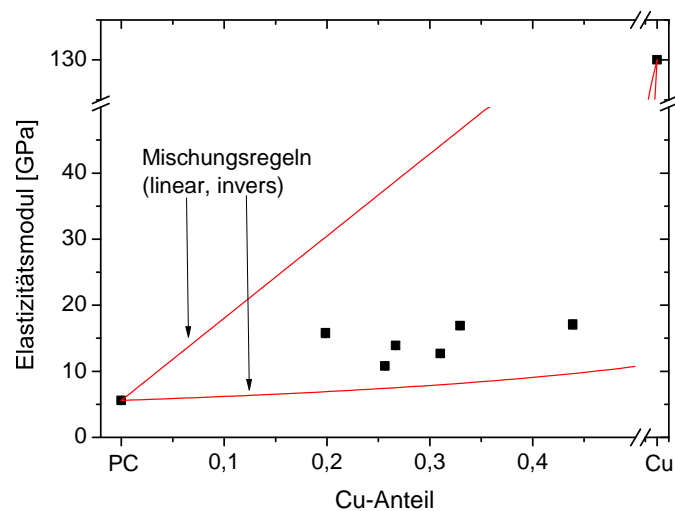


Abbildung 4.64: Elastizitätsmoduln in Abhängigkeit des Cu-Anteils für die Cu/PC-Schichtpakete, eine PC-Probe sowie polykristallines Kupfer zusammen mit den Mischungsregeln.

Härtemessung

Die Ergebnisse für die Härte aus Berkovich-Messungen für Cu/PC-Schichtpakete zusammen mit den Messungen an den Komponenten sind in Abbildung 4.65 dargestellt. Die Härte liegt für geringe Eindringtiefen < 100 nm für alle Kompositproben zwischen den Werten der Komponenten und nimmt im Allgemeinen mit sinkender Cu-Schichtdicke und wachsendem Cu-Anteil zu. Die Standardabweichung von jeweils mindestens 7 Messungen liegt im Bereich von 10% der Messwerte ab Eindringtiefen > 60 nm. Generell zeigt sich der Einfluss des Silicium-Substrats auf die Messung ab Eindringtiefen von etwa 100 nm. Die Härte des Substrats liegt bei etwa 10 GPa, und mit wachsender Eindringtiefe nähern sich die gemessenen Werte aller Proben diesem Wert. Für dieses Materialsystem wurde die Härte einer Probe aus Mittelung der gemessenen Werte in einem Bereich zwischen 60 nm - 100 nm bestimmt. Diese gemittelte Härte ist für alle Proben in Abbildung 4.66 in Abhängigkeit des Cu-Anteils sowie der Cu-Schichtdicke aufgetragen. Dabei sind jeweils die Cu-Schichtdicke bzw. der Cu-Anteil ebenfalls in den Graphen angegeben. In Abbildung 4.66a ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Härte und Cu-Anteil der Proben zu erkennen. Allerdings zeigen Proben mit großen Cu-Schichtdicken (siehe Abbildung 4.66b) tendenziell eine geringere Härte als solche mit sehr dünnen Cu-Schichten.

Die Ergebnisse für die mittlere Härte aus Nanoindentierungs-Messungen werden in Kapitel 5.3.3 mit den Werten für Cu in Cu/PdSi-Schichtpaketen verglichen.

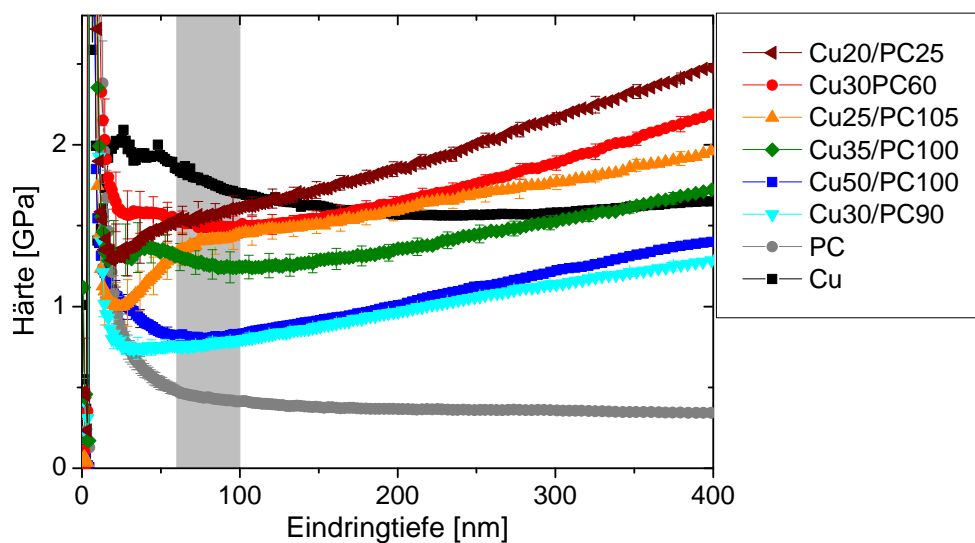


Abbildung 4.65: Die mittels Nanoindentierung gemessene Härte in Abhängigkeit der Eindringtiefe für die Cu/PC-Schichtpakete sowie die Komponenten. Die Werte für jede Probe wurden aus Mittelung über den grau unterlegten Bereich bestimmt.

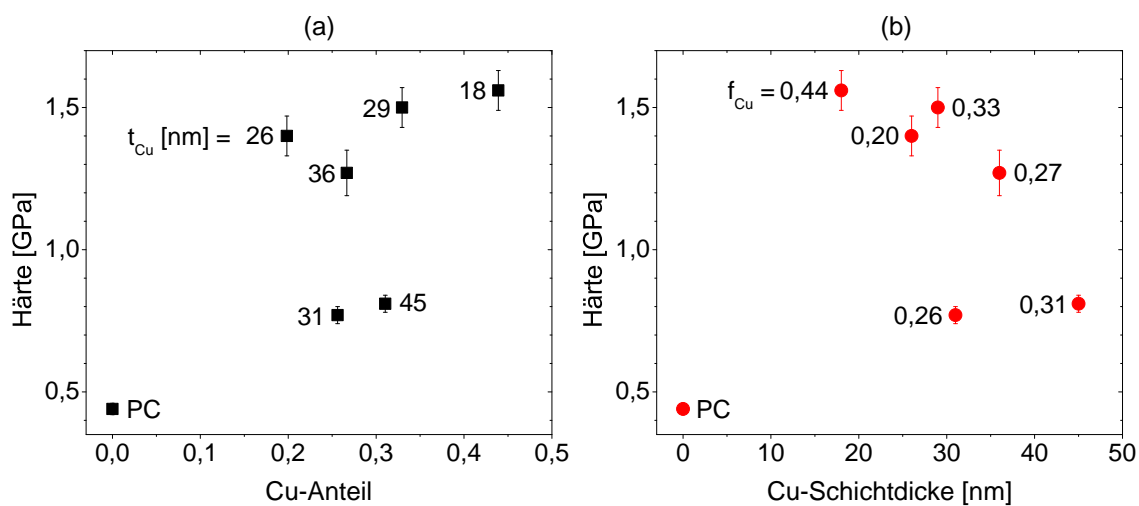


Abbildung 4.66: Die mittels Nanoindentierung gemessene Härte für alle Cu/PC-Proben sowie reines PC in Abhängigkeit des Cu-Anteils (a) sowie der Cu-Schichtdicke (b).

Serration

Während die Ti/ZrO₂-Proben keine Peaks in den Serration-Eindringtiefe-Kurven aufweisen, zeigen die Cu/PdSi-Schichtpakete mehrere charakteristische Merkmale. Für einige Proben gibt es auch für Cu/PC-Schichtpakete lokale Maxima in den Serrations-Kurven, diese sind jedoch von geringerer Amplitude und nicht bei allen Eindrücken auf einer Probe zu beobachten. Die meisten Proben zeigen jedoch eine Erhöhung der Serration um etwa 15% ab einer bestimmten Eindringtiefe. Abbildung 4.67 zeigt die Serration einiger ausgewählter Cu/PC-Proben in Abhängigkeit der Eindringtiefe. Die Cu30/PC60-Probe (rot) zeigt bei 500 nm einen Peak (roter Pfeil), gefolgt von einer Erhöhung der mittleren Serration um 15%. Die Cu35/PC100-Probe (grün) zeigt ab einer Eindringtiefe von 780 nm einen Anstieg in der Serration (grüner Pfeil), während die Cu50/PC100-Probe (blau) keine charakteristische Änderung der Serrations-Werte aufweist.

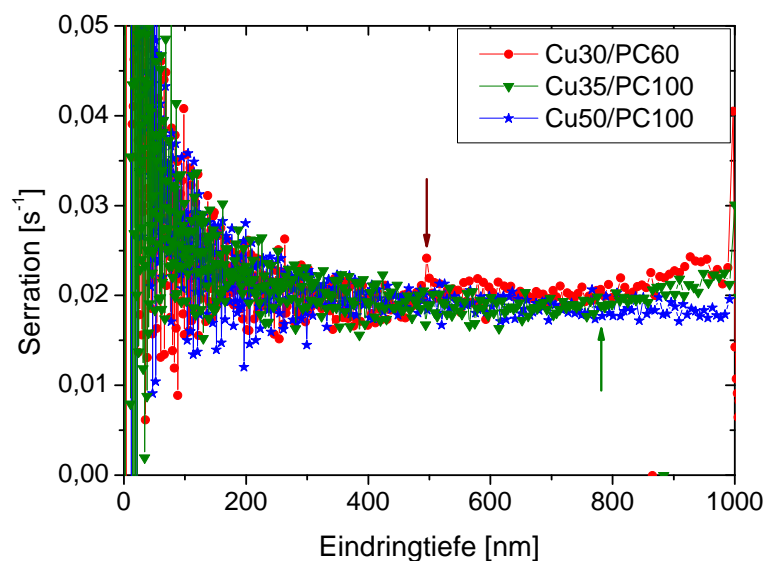


Abbildung 4.67: Serration der Proben Cu30/PC60, Cu35/PC100 und Cu50/PC100.

In Tabelle 4.11 ist die Eindringtiefe, bei der eine charakteristische Erhöhung der Serration stattfindet, zusammengefasst. Es ist kein Trend der Werte mit den Einzelschichtdicken, der Doppelschichtdicke, dem Cu-Anteil oder der Zahl der Grenzflächen in den Proben auszumachen. Allerdings tritt ausschließlich bei denjenigen Proben eine Erhöhung der Serration auf, bei denen anhand von REM-Aufnahmen der Querschnitte sowohl Delamination der Schichten vom Substrat als auch untereinander zu erkennen ist. Ausgeprägte *interlayer*-Scherbandbildung tritt nur dann auf, wenn keine Delamination der Proben vom Substrat stattfindet. Dies wurde auch für

die Ti/ZrO₂-Proben (siehe Kapitel 4.2.2) beobachtet. Weitere Beobachtungen zur Verformungsmorphologie unter den Eindrücken sowie zur Delamination werden in Kapitel 4.4.3 sowie in der Bachelorarbeit von Julia Oelker [Oel11] diskutiert.

Tabelle 4.11: Die Eindringtiefen h für Cu/PC-Schichtpakete, bei der eine charakteristische Erhöhung der Serration stattfindet, sowie Beobachtungen aus REM-Aufnahmen (siehe nächstes Kapitel sowie [Oel11]) zur Delamination der Schichten bei verschiedenen Eindringtiefen und das Auftreten von *interlayer*-Scherbändern.

Probe	Erhöhung bei h [nm]	Delamination bei $h = 500$ nm am Substrat/ zw. Schichten	Delamination bei $h = 1$ μm am Substrat/ zw. Schichten	Anzahl der <i>interlayer</i> -Scherbänder bei $h = 1$ μm
Cu20/PC25	720	+/-	+/+	0
Cu25/PC105	780	+/-	+/+	0
Cu30/PC60	500	-/-	+/+	0
Cu30/PC90	-	-/+	-/+	2
Cu35/PC100	800	-/+	+/+	0
Cu50/PC100	-	-/-	-/+	2

Untersuchung der Verformungsmorphologie

Die REM-Aufnahme eines 1 μm tiefen Eindrucks in reines PC (siehe Abbildung 4.68a) zeigt Scherbänder um den Indent herum, während der Indent selbst eine fast perfekt dreieckige projizierte Kontaktfläche aufweist. Die Cu/PC-Schichtpakete hingegen zeigen Pileup-Verhalten bei großen Eindringtiefen, wobei der Aufwurf von Material am Rand des Eindrucks zum Teil durch die Krümmung der Schichten in mehreren *interlayer*-Scherbändern unter der Oberfläche verursacht wird. Im Vergleich zu den vorher untersuchten Materialsystemen weisen die *interlayer*-Scherbänder eine größere Amplitude und Wellenlänge auf, was wahrscheinlich mit der größeren Doppelschichtdicke zusammenhängt.

Die mechanischen Eigenschaften der Cu/PC-Proben wurden bei Eindringtiefen zwischen 40 nm und 100 nm ermittelt. Ein etwas größerer Eindruck von 200 nm Tiefe ist in Abbildung 4.68b sowie im Querschnitt in Abbildung 4.68d abgebildet. Anhand der Aufsichtsaufnahme erkennt man, dass bei dieser Eindringtiefe noch kein ausgeprägtes Pileup auftritt. Die Querschnittsaufnahme zeigt, dass sich trotz der geringen Eindringtiefe bis zu einer Tiefe von etwa 700 nm plastische Verformung der

Schichten stattfindet.

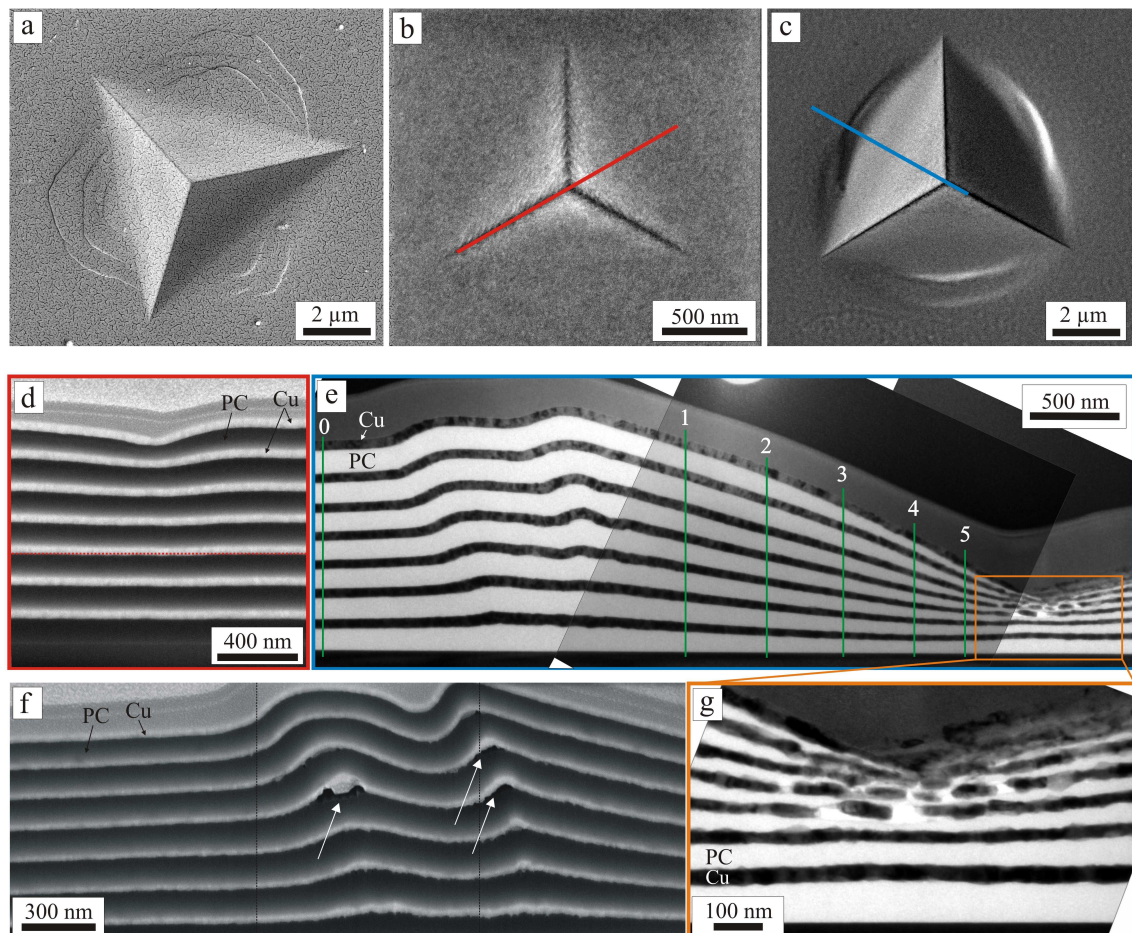


Abbildung 4.68: Berkovich-Eindrücke in Cu/PC-Proben: REM-Aufsichtsaufnahmen eines 1 µm tiefen Eindrucks in reines PC (a), in die Cu50/PC100-Probe mit 200 nm Tiefe (b) und 1 µm Tiefe (c). REM-Aufnahmen eines Querschnitts durch einen 200 nm tiefen Eindruck in die Cu50/PC100-Probe (d) entlang der roten Linie in (b) und eines Querschnitts durch einen 1 µm tiefen Eindruck in die Cu30/PC90-Probe (f, Montage). Die Pfeile kennzeichnen Positionen, an denen Delamination der Schichten auftritt. TEM-Hellfeldbilder (e, Montage) eines Querschnitts entlang der blauen Linie durch den 1 µm tiefen Indent in (c) in das Cu50/PC100-Schichtpaket und vergrößerte Aufnahme der Bereichs unter der Spitze (g). Die in (e) mit 0 - 5 bezeichneten senkrechten Linien sind die Positionen, an denen die plastische Dehnung der einzelnen Schichten bestimmt wurde (siehe Abbildung 4.69).

Am Rand eines 1 µm tiefen Eindrucks in die Cu50/PC100-Probe (siehe Abbildung 4.68c, e und g) häuft sich aufgrund der *interlayer*-Scherbänder Material an, was zu dem beobachteten Pileup-Verhalten führt. Bei der Cu50/PC100-Probe tritt dabei innerhalb der *interlayer*-Scherbänder weder an den Grenzflächen zwischen den Schichten noch zum Substrat Delamination auf, dieses Verhalten wurde jedoch bei einigen anderen Proben gefunden, wie beispielsweise bei der Cu30/PC90-Probe in Abbildung 4.68f (siehe auch [Oel11]). Anhand des TEM-Hellfeldbildes in Abbildung

4.68g direkt unter der Spitze des Cu50/PC100-Eindrucks sind weiterhin Risse in den Cu-Schichten zu erkennen. Hier treten bei der Verformung aufgrund des wesentlich härteren Substrats die größten Spannungen auf. Diese Rissbildung wurde für alle Cu/PC-Schichtpakete gefunden, die sich damit bezüglich des Verformungsverhaltens von den anderen beiden untersuchten Materialsystemen unterscheiden. Unter der Seitenfläche der Spitze verformt sich das Material gleichmäßig, weder Scherbänder noch Risse in den Schichten sind zu erkennen.

Des Weiteren soll untersucht werden, ob auch für dieses Materialsystem eine gleichmäßige Verformung beider Komponenten unter der Seitenfläche des Indents zu beobachten ist. Dazu wurden die Einzelschichtdicken von Cu und PC entlang der mit 0 - 5 bezeichneten grünen Linien in Abbildung 4.68e ausgemessen und aus dem Vergleich mit den Schichtdicken vor Verformung die plastischen Dehnungen berechnet. Die Einzelschichtdicken entlang Linie 0 außerhalb des Indents wurden dabei als Schichtdicke vor der Verformung angenommen. Das Ergebnis der Berechnung der plastischen Dehnungen beider Komponenten ist in Abbildung 4.69 sowohl in Abhängigkeit der Schicht-Nummer (a) als auch in Abhängigkeit der Positionen 1 - 5 dargestellt (b), die mit Hilfe der Gesamtschichtdicke in eine plastische Gesamtdehnung umgerechnet wurde. Die Fehler resultieren aus der Annahme, dass die Schichtdickenmessung eine Genauigkeit von etwa 10% aufweist, da zum einen die Schichten eine leichte Rauigkeit aufweisen, und zum anderen die Grenzfläche zwischen Cu und PC durch Implantationsvorgänge bei der Herstellung unscharf ist. Daher sind die Fehler bei geringen plastischen Dehnungen besonders groß. Die PC-Schichten weisen besonders bei großen Dehnungen (Positionen 4 - 5) eine Tendenz stärkerer Verformung der Schichten nahe der Oberfläche auf. Die Cu-Schichten zeigen bei großen plastischen Dehnungen (Positionen 4 - 5) eine größere Streuung beim Vergleich mehrerer Schichten. Dies hängt vor allem damit zusammen, dass für steigende plastische Dehnung die Grenzflächenrauigkeit stark zunimmt und die genaue Schichtdicke empfindlich von der Messposition abhängt. Die mittlere Dehnung aller Cu- sowie PC-Schichten bei den 5 verschiedenen Positionen ist in Abbildung 4.69b aufgetragen und zeigt für beide Komponenten einen linearen Anstieg mit der Gesamtdehnung. Dabei zeigen die Cu-Schichten im Allgemeinen eine etwas geringere mittlere plastische Dehnung als die PC-Schichten. Auch dies unterscheidet das Cu/PC-Materialsystem von den anderen untersuchten Materialsystemen, in denen ausnahmslos Ko deformation beider Komponenten bis zu ähnlichen plastischen Dehnungen stattfindet.

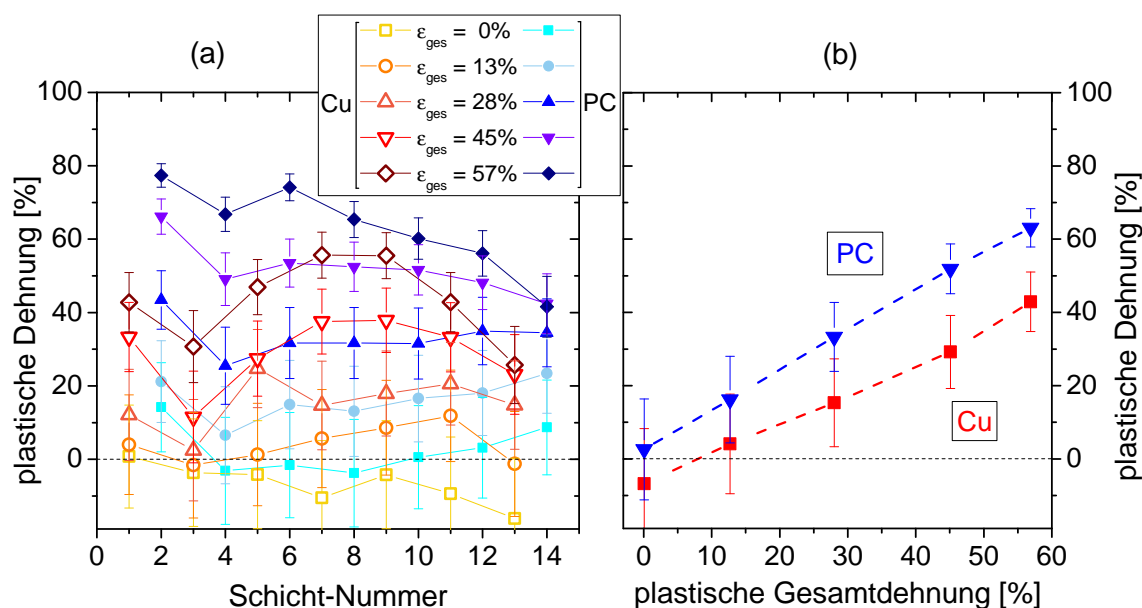


Abbildung 4.69: Dehnung der Cu- (rot-gelb) sowie PC-Schichten (blau) für die in Abbildung 4.68 markierten Positionen (a) sowie die mittlere Dehnung aller Cu- und PC-Schichten in Abhängigkeit der Position (in Abbildung 4.68), und somit der plastischen Gesamtdehnung (b).

4.4.4 Mikrodruckversuche

Zur Durchführung der Mikrodruckversuche ist die Probenpräparation mit Hilfe des FIB notwendig. Die Durchführung der Mikrodruckversuche wird allerdings dadurch beeinträchtigt, dass der Ionenstrahl die Polymeroberfläche schädigt. In den Bachelorarbeiten von Timo Wuttke [Wut10] und Julia Oelker [Oel11] wurden dazu Berkovich-Messungen an bestrahlten und unbestrahlten Polymeren verglichen und die Tiefe des durch Bestrahlung veränderten Bereichs auf etwa 50 nm geschätzt. Dies wird durch Monte-Carlo-Simulationen der Schädigung durch Ionenbestrahlung bestätigt (TRIM/SRIM-Simulationen), die eine Eindringtiefe der 30 keV-Gallium-Ionen von 50 nm in kommerzielles Polycarbonat vorhersagen. Für Säulen mit einem Durchmesser von 1 μm sind unter dieser Annahme etwa 20% des Gesamtvolumens geschädigt, und der große Anteil des geschädigten, versprödeten Materials beeinflusst das mechanische Verhalten der Säule.

Der spröde, durch den Ionenstrahl geschädigte Bereich wird im Folgenden mit Schale bezeichnet, und der innere Teil der Säule, der aus dem unveränderten Material besteht, als Kern. Die Verformungsmorphologie von Säulen verschiedenen Durchmessers eines Cu50/PC100-Schichtpakets ist in Abbildung 4.70 dargestellt. Die Säulen mit einem Durchmesser von 500 nm verformen zunächst durch Fließen der Cu-Schichten, da die Schale des PC eine größere Fließspannung besitzt. Die Extrusion

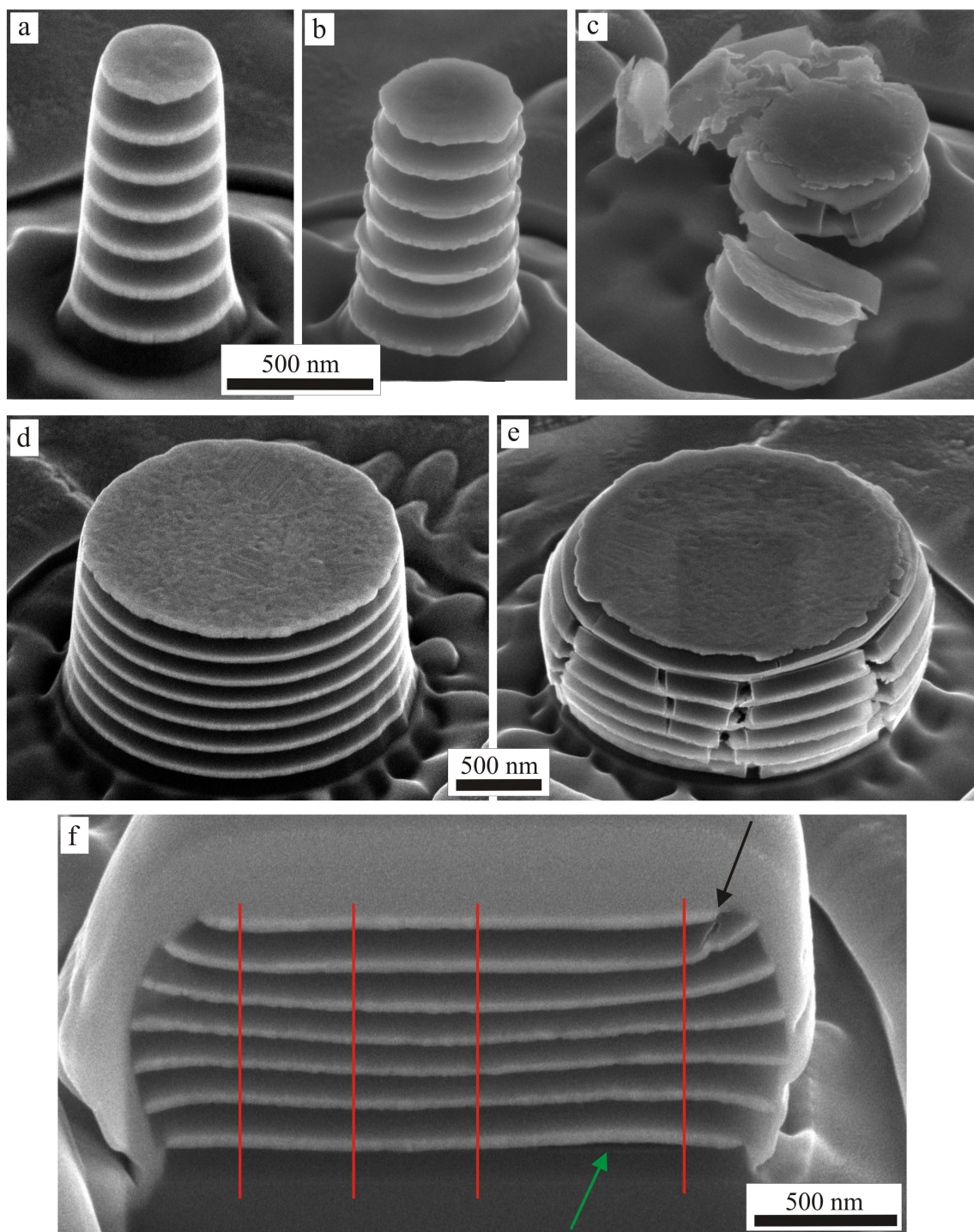


Abbildung 4.70: REM-Aufnahmen von Cu50/PC100-Säulen verschiedener Durchmesser: Eine Säule mit einem Durchmesser von 490 nm vor den mechanischen Tests (a), bei 10% plastischer Dehnung (b) sowie einer Säule mit 510 nm Durchmesser nach katastrophalem Versagen, was für diese Säulengröße ab etwa 12% - 15% plastischer Dehnung auftritt. (d) und (e) zeigen eine Säule von 2 µm Durchmesser vor der Verformung und bei 25% plastischer Dehnung, sowie eines Querschnitts (f) durch die Säule in (e). Der schwarze Pfeil in (f) kennzeichnet Rissbildung in der obersten PC-Schicht, während der grüne Pfeil auf einen Bereich der Delamination zwischen Cu und PC hinweist. Entlang der roten Linien wurden die Einzelschichtdicken gemessen, die daraus berechnete plastische Dehnung ist in Abbildung 4.71 dargestellt. Die PC-Schichten sind jeweils die dunklen, die Cu-Schichten die hellen Schichten.

der Cu-Schichten aus der Säule ist bei Säulengrößen von 500 nm - 1 μ m zu beobachten, wobei dies bei Spannungen von 1,5 GPa- 3,2 GPa auftritt (siehe Abbildung 4.72), die viel größer sind als die erwartete Fließspannung der Cu-Schichten. Bei Dehnungen von 12% - 15% kommt es zu einer plastischen Instabilität, in deren Folge die Säulen versagen. Große radiale Spannungen durch Ausdehnung des Kerns führen zum Abplatzen einzelner Schalenteile von der Säule sowie teilweise Zerstörung der Schichtstruktur.

Säulen mit Durchmessern $> 1 \mu$ m verformen durch Rissbildung in der PC-Schale. Häufig sind diese Risse vertikal übereinander angeordnet und die dazwischenliegenden Cu-Schichten sind ebenfalls stark plastisch verformt. Dies weist darauf hin, dass durch Rissbildung in einer Schicht große lokale Zugspannungen in der Schichtebene auftreten, die zum Teil über die Grenzflächen auf die benachbarten Schichten übertragen werden. Der Querschnitt in Abbildung 4.70f durch die verformte Säule in 4.70e zeigt, dass sich durch die Randbedingungen am Substrat sowie durch die Indenter-Spitze die Schichten am Kopf und am Boden der Säule weniger stark plastisch verformen als in der Mitte. Dieser Ausbauchungseffekt ist für Kompressionsversuche an Proben mit kleinen Aspektverhältnissen bekannt [Got07]. Weiterhin beobachtet man Rissbildung am Rand der obersten PC-Schicht (mit einem schwarzen Pfeil gekennzeichnet), sowie Delamination zwischen den Schichten im unteren Teil der Säule (grüner Pfeil), besonders an der Grenzfläche von Cu auf PC.

Die plastischen Dehnungen der einzelnen Schichten wurden entlang der roten Linien in Abbildung 4.70f bestimmt und sind in Abbildung 4.71 dargestellt. Dabei wurde über alle vier Linien gemittelt. Die Fehlerbalken resultieren aus der Annahme, dass die Schichtdickenbestimmung mit einem Fehler von etwa 10% behaftet ist, da der Übergang im Kontrast zwischen Cu- und PC-Schichten in den REM-Querschnittsaufnahmen nicht scharf ist. Der Fehler in der Dehnung ist damit umso größer, je kleiner die gemessene Dehnung ist. Die mittleren plastischen Dehnungen für Cu- und PC-Schichten folgen demselben Verlauf und zeigen ähnliche Absolutwerte, weshalb unter uniaxialer Belastung bis zu 16% plastischer Dehnung von gemeinsamer Verformung der Schichten gesprochen werden kann. Die mittlere plastische Dehnung von 16% wurde durch Vergleich der Gesamtschichtdicke des Schichtpakets vor und nach dem Mikrodrucktest ermittelt. Die Abweichung von der mit dem Nanoindenter gemessenen plastischen Dehnung (25%) kann man in diesem Fall durch eine Verkippung zwischen der Deckfläche der Säule und der Indenter-Spitze erklären, die sich mit sinkendem Aspektverhältnis stärker auswirkt.

Um den Einfluss der Schale und die Eigenschaften des Kerns abschätzen zu kön-

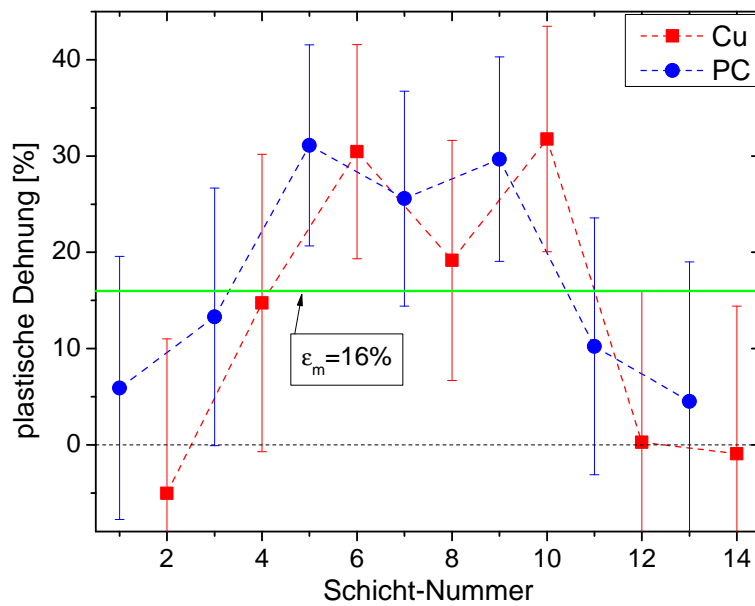


Abbildung 4.71: Durchschnittliche plastische Dehnung der Einzelschichten in der verformten Säule aus Abbildung 4.70f, die entlang der roten Linien gemessen und gemittelt wurde.

nen, wurden aus dem Cu50/PC100-Schichtpaket Säulen verschiedener Durchmesser hergestellt und in Mikrodruckversuchen getestet. Alle Säulen wurden dabei - abgesehen von deren Durchmesser - auf dieselbe Art mit dem Ionenstrahl präpariert, das heißt insbesondere die gleichen Ionenströme und Verweilzeiten des Strahls auf einem Rasterpunkt („Dwell-Time“) wurden gleich gewählt, damit die Schale für alle Säulen die gleiche Dicke sowie die gleichen mechanischen Eigenschaften aufweist. Die Fließkurven von Säulen mit Durchmessern zwischen 495 nm und 5 μm sind in Abbildung 4.72 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Fließspannung mit steigendem Säulendurchmesser, also sinkendem Einfluss der Schale, stark abnimmt.

Weiterhin ist erkennbar, dass die Steigung der Entlastungskurven und damit der Elastizitätsmodul mit steigendem Durchmesser abnimmt. Dies ist ein Anhaltspunkt dafür, dass die geschädigte Schale der PC-Schichten nicht nur eine höhere Fließspannung besitzt, sondern auch einen größeren Elastizitätsmodul aufweist. Mit steigendem Säulendurchmesser und damit sinkendem Aspektverhältnis wächst der Bereich der Kontaktfindung („Early Plasticity“) stark an. Für Säulen geringen Aspektverhältnisses beeinflusst eine geringe Verkipfung zwischen Säulendeckfläche und Indenterspitze bereits bis zu großen Dehnungen die gemessene Spannung.

Abbildung 4.73 zeigt die Fließspannung bei 5% plastischer Dehnung in Abhängigkeit des Säulendurchmessers zusammen mit verschiedenen Fits der Messwerte. Für die größten Säulen mit einem Durchmesser von 5 μm ist selbst bei kleiner Verkipfung

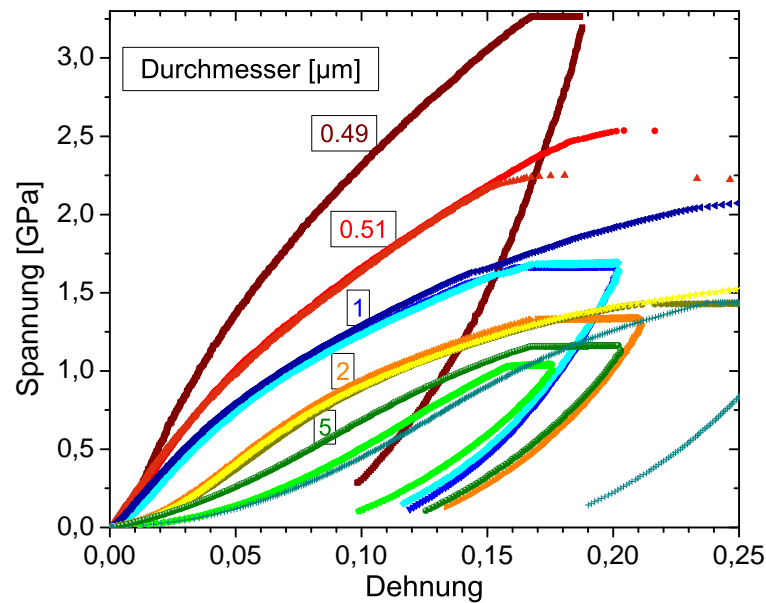


Abbildung 4.72: Fließkurven für Cu50/PC100-Säulen verschiedener Größe. Die Durchmesser in Mikrometern sind jeweils in der entsprechenden Farbe über den dazugehörigen Kurven angegeben.

zwischen Indenterspitze und Deckfläche der Messbereich der durch die Kontaktfindung beeinflussten Werte so groß, dass die Bestimmung der Fließspannung bei 5% plastischer Dehnung beeinträchtigt wird. Dies spiegelt sich zum einen in der leicht veränderten Kurvenform im Anfangsbereich der Fließkurven (siehe Abbildung 4.72), zum anderen in der großen Streuung der an Säulen des größten Durchmessers gemessenen Fließspannungen wider. Aus diesem Grund sind in Abbildung 4.73 die Fließspannungen für Säulen mit 5 µm Durchmesser nicht ausgefüllt dargestellt.

Weiterhin sind in Abbildung 4.73 mehrere Fits dargestellt, die auf der Grundlage eines Schale-Kern-Modells an die Messwerte angepasst wurden. Für dieses Modell wird angenommen, dass der FIB-geschädigte Bereich des Polymers eine zylindrische Hülle an der Oberfläche der Säule mit der konstanten Dicke t bildet. Der Durchmesser der gesamten Säule sei d und der Durchmesser des Kerns ist damit $d - 2t$. Die Querschnittsflächen von Schale und Kern werden mit A_S und A_K bezeichnet. Für diesen Fall ist der Volumenanteil der Schale in Abhängigkeit vom Säulendurchmesser durch

$$f_S = \frac{A_S}{A_S + A_K} = \frac{2dt - t^2}{d^2} \quad (4.2)$$

gegeben. Führt man nun an einer solchen Säule einen Mikrodruckversuch durch, so wird die aufgebrachte Kraft F gemäß der anteiligen Querschnittsflächen auf Kern

und Schale verteilt:

$$F = F_K + F_S = \sigma_K A_K + \sigma_S A_S$$

Die gemessene Fließspannung σ setzt sich dann anteilig aus den Fließspannungen des Kerns σ_K und der Schale σ_S zusammen:

$$\sigma = f_K \sigma_K + f_S \sigma_S. \quad (4.3)$$

Setzt man den Ausdruck 4.2 für den Volumenanteil der Schale in Gleichung 4.3 ein und berücksichtigt $f_K + f_S = 1$, so ergibt sich für die gemessene Fließspannung in Abhängigkeit des Durchmessers

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_K + 2t(\sigma_S - \sigma_K) \frac{1}{d} - t^2(\sigma_S - \sigma_K) \frac{1}{d^2} \\ &= a + \frac{b}{d} - \frac{c}{d^2}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Streng genommen bezieht sich Ausdruck 4.4 ausschließlich auf die Fließspannung der PC-Schichten. Unter der Annahme der plastischen linearen Mischungsregel (siehe Kapitel 5.3) $\sigma_{Komposit} = f_{Cu} \cdot \sigma_{Cu} + (1 - f_{Cu}) \cdot \sigma_{PC}$ müssen jedoch lediglich die Konstanten a , b und c angepasst werden. Aus diesem Grund sind die Fits in Abbildung 4.73 nach dem Modell 4.4 erstellt worden. Für diese Fits dienen verschiedene Datenmengen als Grundlage. Die rote Kurve ist ein Fit von allen Fließspannungen für Säulen mit Durchmessern bis zu $2 \mu\text{m}$ (alle schwarz ausgefüllten Datenpunkte), die blaue Kurve berücksichtigt zusätzlich einen Datenpunkt der Säulen mit $5 \mu\text{m}$ Durchmesser (grau ausgefüllter Datenpunkt) und die grüne Kurve berücksichtigt alle Datenpunkte. Die Ergebnisse für die Parameter a , b und c sind zusammen mit den Standardabweichungen in Tabelle 4.12 aufgelistet. Es wurde dabei aus dem oben diskutierten Grund darauf verzichtet, aus den Fitparametern die morphologischen und mechanischen Eigenschaften der Polymer-Schale zu berechnen. Da die Fits für 3 freie Parameter durchgeführt wurden und nur wenige Datenpunkte vorhanden sind, sind die Fehler für alle drei Fits relativ groß.

Allerdings kann man aus den drei Fits zumindest eine maximale Fließspannung der Säulen zu $0,502 \text{ GPa}$ bestimmen. Aus der mittels Nanoindentierung gemessenen Härte und der aus den Fits extrapolierten maximalen Fließspannung lässt sich dann ein minimaler Tabor-Faktor von 1,6 für diese Probe abschätzen. Die Tabor-Faktoren sind ebenfalls für alle drei Fits in Abbildung 4.73 angegeben und in Tabelle 4.12 aufgelistet. Diese Abschätzung des Tabor-Faktors für das Cu/PC-Materialsystem ist wichtig für die Umrechnung zwischen Härte und Fließspannung sowie zum Vergleich der Messwerte mit anderen Probensystemen (siehe Kapitel 5.3.3). Durch die

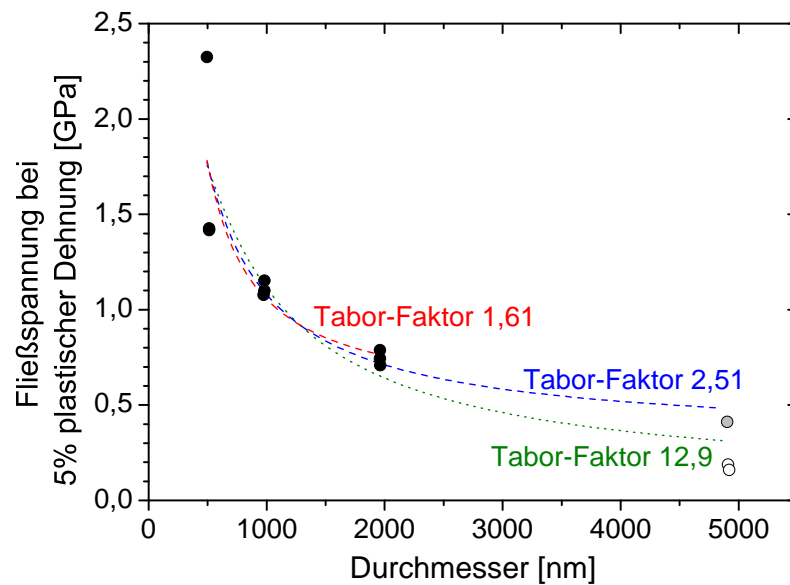


Abbildung 4.73: Die aus den Fließkurven bestimmten Werte für die Fließspannung bei 5% plastischer Dehnung in Abhängigkeit des Säulendurchmessers. Die Werte für Säulen mit 5 μm Durchmesser sind mit nicht ausgefüllten Symbolen markiert, da für diese Säulen die Bestimmung der Fließspannung stark von der Kontaktfindung beeinträchtigt wird. Weiterhin dargestellt sind Fits der Messwerte gemäß eines Schale-Kern-Modells (Formel 4.4) für Säulen mit Durchmessern bis einschließlich 2 μm (schwarz ausgefüllte Symbole, rot gestrichelte Kurve), zusätzlich den grau ausgefüllten Wert für eine Säule mit 5 μm Durchmesser (blau gestrichelte Kurve), sowie für alle Datenpunkte (grün gepunktet). Die aus den Fits berechnete Fließspannung des Kerns sowie der Tabor-Faktor sind in der entsprechenden Farbe angegeben.

Charakterisierung des Ti/ZrO₂- sowie des Cu/PdSi-Probensystems ist bekannt, dass das Tabor-Verhältnis für das jeweilige Materialsystem unabhängig von den variierenden Einzelschichtdicken relativ konstant ist, aus diesem Grund wird hier von einer Bestimmung des Verhältnisses für die anderen Cu/PC-Proben abgesehen.

4.4.5 Untersuchung der Grenzflächen

Aufgrund der Probleme bei der Herstellung und Kompression von Cu/PC-Säulen konnten für dieses Materialsystem keine Mikrodruckversuche mit verkippten Schichten durchgeführt werden, die Aussagen über die Festigkeit der Grenzflächen zuließen.

Die Morphologie der Grenzflächen wurde anhand von TEM-Analysen untersucht. Wie bereits in Abbildung 4.61 zu erkennen sind insbesondere die Grenzflächen von Cu- auf PC-Schichten sehr rau. Dies ist auf Implantation energiereicher Cu-Teilchen in die weiche PC-Schicht während der PLD-Herstellung zurückzuführen. Die Grenzflächen von PC- auf Cu-Schichten sind vergleichsweise glatter, da die Implan-

Tabelle 4.12: Fit-Parameter für die verschiedenen Fits in Abbildung 4.73

Farbe in Abb 4.73	# Daten- punkte	a [GPa]	b [GPa·nm]	c [GPa·nm ²]	Tabor- faktor
rot	9	0,502 ± 0,563	474 ± 1082	-79256 ± 419700	1,61
blau	10	0,323 ± 0,329	795 ± 695	38279 ± 285205	2,51
grün	12	0,063 ± 0,215	1260 ± 521	209105 ± 226726	12,9

tion von PC-Teilchen in die festen Cu-Schichten weniger wahrscheinlich ist. Abbildung 4.74 zeigt ein Grauwert-Profil einer TEM-Querschnittsaufnahme durch die Cu35/PC100-Probe. Während der Übergang zwischen der oberen PC-Schicht (links) und der Cu-Schicht glatt verläuft, sind Kontraste innerhalb der unteren PC-Schicht (rechts) nahe der Grenzfläche zu erkennen, die auf Cu-Implantation hinweisen. Zu beachten ist dabei, dass Cu-Teilchen während der Herstellung bis zu einer Tiefe von etwa 4 nm in die PC-Schicht implantiert werden, und direkt an der Grenzfläche das PC eine Verringerung der Dichte aufweist (in Abbildung 4.74 markiert durch einen roten Balken). Aufgrund dieses stark geschädigte Bereich geringerer Dichte findet bei der Nanoindentierung (siehe Kapitel 4.4.3 und [Oel11]) und Mikrodruckversuchen (siehe Abbildung 4.70) bevorzugt Delamination an der unteren Grenzfläche der Cu-Schichten statt.

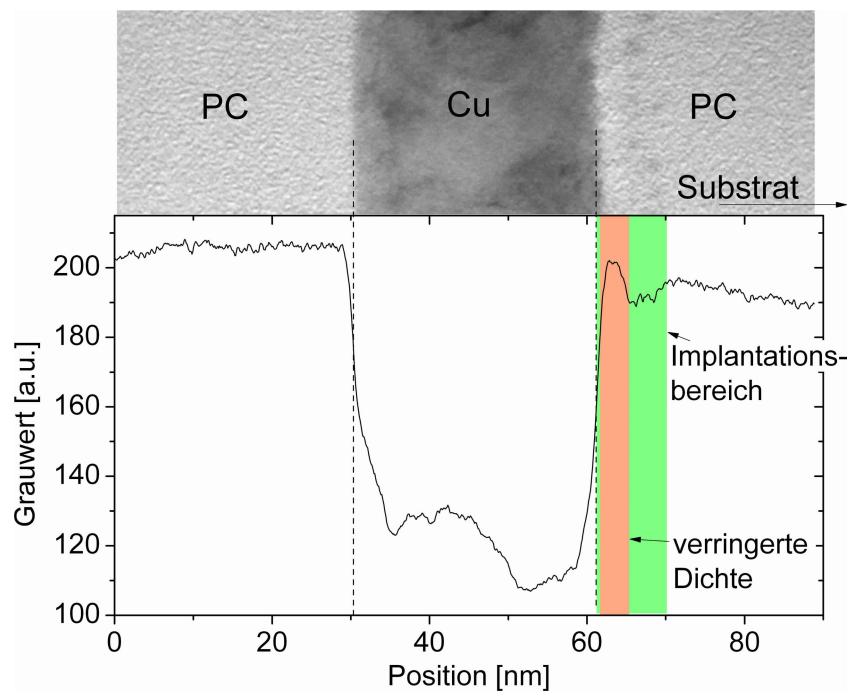


Abbildung 4.74: TEM-Hellfeldbild und Grauwert-Profil einer Cu-Schicht der Cu35/PC100-Probe: Innerhalb der unteren PC-Schicht (rechts) sind in der Nähe der Grenzfläche Kontraste zu erkennen, die auf Cu-Implantation während der Herstellung zurückzuführen sind. Innerhalb dieses Implantationsbereichs (grün) ist weiterhin ein Bereich geringerer Helligkeit, und damit geringerer Dichte zu erkennen (rot). Der Unterschied der Grauwerte zwischen den beiden PC-Schichten sowie der Gradient innerhalb der unteren PC-Schicht (rechts) resultieren aus Schwankungen der Probendicke.

4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Eigenschaften der unverformten Schichtpakete

Die morphologischen und mikrostrukturellen Eigenschaften der Schichtpakete vor der Verformung sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst. Alle Schichtsysteme weisen über große Bereiche glatte und gleichmäßig dicke Einzelschichten mit nanokristallinen Metallschichten und durchgängig amorphen Schichten auf. Alle Schichtsysteme enthalten außerdem texturierte Metallschichten, wobei die Textur in den Schichten der Materialsysteme Cu/PC und Ti/ZrO₂ schwächer ist als in den Cu/PdSi-Proben. Die Grenzflächen sind für die Ti/ZrO₂-Proben mit etwa 1 nm am schärfsten, während die Cu/PdSi-Proben etwas rauere Grenzflächen von etwa 2 nm Dicke aufweisen, und die Cu/PC-Proben durch Implantation von hochenergetischen Cu-Teilchen in die PC-Schichten während der Herstellung mit > 4 nm eine verhältnismäßig unscharfe Grenzflächenschicht besitzen.

Messung der mechanischen Eigenschaften

Die gemessenen Elastizitätsmoduln zeigen im Allgemeinen den erwarteten Verlauf und können durch lineare und inverse Mischungsregeln genähert werden. Die Härte aus Nanoindentierungs-Messungen sowie die Fließspannung aus Mikrodruckversuchen der Cu/PdSi und Ti/ZrO₂-Proben zeigen dieselben Trends mit variierenden Einzelschichtdicken. Allerdings ist das Verhältnis aus Härte und Fließspannung wesentlich kleiner als der erwartete Tabor-Faktor. Für die Cu/PC-Proben wird die Messung der Fließspannung aus Mikrodruckversuchen durch die Ausbildung einer harten Schale des Polymers nach Ionenbestrahlung erschwert. Für dieses Materialsystem wurde anhand der Cu50/PC100-Probe durch Druckversuche an Säulen

Tabelle 4.13: Zusammenfassung der Eigenschaften der unverformten Schichtsysteme.

Materialsystem		Ti/ZrO ₂	Cu/PdSi	Cu/PC
Metall	Struktur	nanokristallin		
	Korngröße	$\approx \frac{1}{2}$ Schichtdicke	$\approx \frac{1}{2}$ Schichtdicke	\approx Schichtdicke
	Textur	schwach (0001) oder (10 $\bar{1}$ 0)	stark (111)	schwach (111)
PdSi/PC/ZrO ₂ -Struktur		amorph		
Grenzflächen		< 2 nm	> 4 nm durch Implantation von Cu in PC	< 1 nm

verschiedenen Durchmessers ein minimaler Tabor-Faktor von 1,6 bestimmt.

Cu/PdSi und Cu/PC-Proben zeigen Serrationsmaxima bei Nanoindentierung bis zu großen Eindringtiefen, welche mit der Ausbildung von *interlayer*-Scherbändern sowie Delamination vom Substrat korrelieren. Ti/ZrO₂-Proben zeigen weder Serrationsmaxima noch Delamination vom Substrat durch *interlayer*-Scherbandaktivität.

Verformungsmorphologie

Cu/PdSi-Proben und Ti/ZrO₂-Proben zeigen Kodeformation bis zu plastischen Dehnungen von > 80%. Diese Dehnungen sind um ein Vielfaches größer als für die einzelnen Komponenten - nanokristalline Metalle und amorphe Schichten - erwartet wird.

Unter Berkovich-Indents bilden alle Materialsysteme *interlayer*-Scherbänder aus, die mit Schichtrotation verbunden sind und in zwei Typen unterteilt werden können. Diese *interlayer*-Scherbänder verursachen eine Ausbauchung der Kanten der Eindrücke. Dabei haften die Schichten für die Materialsysteme Ti/ZrO₂ und Cu/PdSi auch in stark plastisch verformten Bereichen gut aneinander, während für die meisten Cu/PC-Proben Delamination beobachtet wird. Direkt unter der Indenterspitze liegt Kodeformation (Ti/ZrO₂ und Cu/PdSi) beider Komponenten ohne Schichtrotation vor.

Die Verformungsmorphologie der komprimierten Säulen kann in zwei Typen unterteilt werden, die beide starke Verformungsentfestigung aufweisen. In beiden Fällen beginnt die Verformung aufgrund ihrer Konizität am Kopf der Säulen in Form einer Ausbauchung. Bei Verformungstyp A ist die plastische Verformung weiterhin am Kopf der Säule lokalisiert. Säulen vom Verformungstyp B zeigen bei großen Dehnungen eine weitere Ausbauchung in der Mitte der Säule, und weniger starke Verformungserweichung. Säulen beider Verformungstypen versagen bei großen Dehnungen durch die Bildung eines oder mehrerer *interlayer*-Scherbänder. Die Bildung der Ausbauchungen sowie des *interlayer*-Scherbandes korreliert jeweils mit einem lokalen Maximum der Dehngeschwindigkeit während des mechanischen Tests. Bei den Cu/PdSi-Schichtpaketen tritt Verformungstyp B für große Cu-Anteile ($f_{Cu} > 0,8$) und geringe PdSi-Schichtdicken ($t_{PdSi} < 20$ nm) auf, bei Ti/ZrO₂-Proben tritt Verformungsmorphologie B bereits ab mittleren Ti-Anteilen ($f_{Ti} > 0,3$) auf und ist unabhängig von der ZrO₂-Schichtdicke.

Die Untersuchungen an 45°-Säulen zeigen um durchschnittlich 40% geringere Fließ-

spannungen im Vergleich zu normalen Mikrodruckversuchen. In den meisten Fällen sind die Metallschichten nach Versagen der Säulen stärker verformt, was auf lokalisierte plastische Verformung in der schwächeren Komponente und damit sehr feste Grenzflächen hinweist. Lediglich die Ti10/ZrO₂10-Probe zeigt Versagen ohne signifikante plastische Dehnung der Einzelschichten durch Abrutschen an der Grenzfläche.

Kapitel 5

Diskussion

In diesem Kapitel werden die zentralen Fragestellungen diskutiert, die sich aus den in den vorherigen Kapiteln geschilderten Beobachtungen ergeben. Die unabhängig vom Materialsystem großen Duktilitäten der Schichtpakete in Kompression werfen die Frage auf, welche makroskopischen und mikroskopischen Verformungsmechanismen Kondeformation bis zu großen plastischen Dehnungen verursachen, ohne die Schichtstruktur der Proben zu zerstören. Dies wird in Kapitel 5.1 eingehend behandelt. Weiterhin sollen die anhand der Verformungsmorphologien von Säulen beobachtete Verformungsentfestigung bei großen Dehnungen sowie die *interlayer*-Scherbandbildung als häufig auftretender Versagensmechanismus der Proben erörtert werden. In diesem Zusammenhang werden die Ergebnisse dieser Arbeit in den Kontext der Literatur eingeordnet.

Kapitel 5.2 diskutiert die Messungen der mechanischen Eigenschaften. In diesem Zusammenhang wird die Nanoindentierung als einfache, häufig verwendete Testmethode zur quantitativen Bestimmung der elastischen und plastischen mechanischen Eigenschaften anisotroper Schichtpakete diskutiert.

In Kapitel 5.3 wird schließlich ein Modell zur Bestimmung der Festigkeiten von dünnen Metallschichten in Schichtpaketen vorgestellt, und es werden insbesondere die daraus ermittelten hohen Festigkeiten der Metallschichten, sowie die vergleichsweise geringen beobachteten Größeneffekte diskutiert.

5.1 Verformungsmechanismen und Duktilität

Für das Ti/ZrO₂- sowie das Cu/PdSi-Materialsystem wird über einen weiten Schichtdickenbereich von etwa 10 nm - 120 nm Kodeformation beider Komponenten bis zu plastischen Dehnungen von > 80% beobachtet. Die Kodeformation ist besonders gut anhand der Verformungsmorphologien der Mikrodruckversuche zu erkennen (siehe Abbildungen 4.15, 4.46), tritt jedoch ebenfalls im zentralen Bereich unter Nanoindents auf (siehe Abbildungen 4.9 und 4.41). Im Gegensatz dazu zeigen Cu/PC-Proben nur bedingt Kodeformation (siehe Abbildung 4.68), wesentlich häufiger jedoch Delamination und Rissbildung innerhalb der Cu-Schichten bei großen Dehnungen.

In diesem Kapitel sollen mögliche Einflussfaktoren für das beobachtete Verformungsverhalten erörtert werden. Dabei wird unter anderem auf mikroskopische und makroskopische Mechanismen zur Dehnungs-Delokalisierung, auf den Einfluss der Geometrie und der Grenzflächeneigenschaften und auf das beobachtete Versagen der Proben eingegangen, sowie ein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen in der Literatur gezogen.

5.1.1 Duktilität der Komposite

Die hohe Duktilität tritt als Folge mehrerer Faktoren auf, die Faktoren im Folgenden diskutiert werden:

- Homogene Verformung der Komponenten unter Beschränkung durch umgebendes Material,
- starke Grenzflächen und
- die effektive Wechselwirkung des Plastizitätsmechanismen beider Komponenten.

Die dünnen Einzelschichten werden jeweils vom gesamten Rest des umgebenden Schichtpakets global beschränkt. Diese Beschränkung führt unter bestimmten Bedingungen zur Delokalisierung der Dehnung und somit zur Erhöhung der Duktilität. Dies ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt, und gilt insbesondere für die kristallinen Metallschichten in diesen Kompositen.

Eine dünne Schicht, die freistehend gedehnt wird, versagt meist schon bei sehr kleinen makroskopischen Dehnungen an ihrer schwächsten Stelle (siehe Abbildung 5.1a).

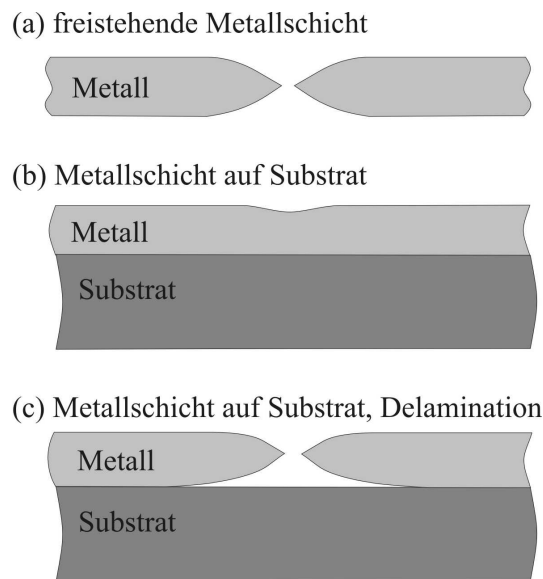


Abbildung 5.1: Verformungsmechanismen und Duktilität einer dünnen Metallschicht (a-c). Eine freistehende Metallschicht versagt durch Dehnungslokalisierung (a), die durch ein Substrat verhindert werden kann (b). Ist die Adhäsion zwischen Schicht und Substrat nicht ausreichend (c), kommt es während der Verformung zu Delamination der Schicht, und Dehnungslokalisierung tritt auf. (nach Li et al [Li05], Xiang et al [Xia05]).

Solche Schwachstellen können dabei allgemein durch Rauigkeit oder makroskopische Defekte an der Oberfläche bzw. im Inneren der Schicht entstehen, oder auf mikroskopischer Ebene durch verschiedene Korngrößen und -orientierungen vorliegen. Bereits bei kleinen makroskopischen Dehnungen werden an solchen Schwachstellen Versetzungen nukleiert. Bei freien Oberflächen können meist keine Versetzungen gespeichert werden, und Verformungsverfestigung wird unterdrückt. Aus diesem Grund kommt es zur plastischen Einschnürung der Schicht durch fortlaufende Versetzungsaktivität an der Schwachstelle. Lokal erfährt die Schicht große plastische Dehnungen, die jedoch kaum zur makroskopisch beobachtbaren Plastizität beitragen. Dünne Metallschichten versagen daher meist bei Dehnungen, die nur geringfügig größer sind als das elastische Limit, also bei weniger als etwa 2% [Hua00].

Dieses makroskopisch spröde Verhalten kann wesentlich beeinflusst werden durch die Einführung einer geometrischen Beschränkung der dünnen kristallinen Schicht, z.B. durch ein Substrat. Wenn die Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat gute Adhäsionseigenschaften besitzt (siehe Abbildung 5.1b), kann die Dehnungslokalisierung an einer Schwachstelle durch zwei Mechanismen verhindert werden. Zum einen können lokal Kräfte auf das Substrat übertragen und damit starke Spannungskonzentrationen vermieden werden („load shedding“). Zum anderen kann eine starke

Grenzfläche Versetzungsspeicherung in der Metallschicht und damit Verformungsverfestigung unterstützen. Diese Mechanismen tragen dazu bei, die makroskopische plastische Dehnung wesentlich zu erhöhen: Lu et al [Lu07] konnten eine 1 μm dicke Cu-Schicht auf einem Polyimid-Substrat bis zu plastischen Dehnungen von 50% - 60% verformen.

Dieses Prinzip der Dehnungs-Delokalisierung in einer dünnen Schicht durch ein Substrat funktioniert jedoch nur dann, wenn die Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat stark genug haftet, und wenn das Substrat eine ausreichende Steifigkeit besitzt. Bei einem nachgiebigen Substrat können Versetzungen bei beginnender plastischer Verformung der Metallschicht durch Ausbreitung des Versetzungskerns („dislocation core spreading“) an der Grenzfläche delokalisieren, und stellen kein Hindernis für nachfolgende Versetzungen dar. Dies führt - ähnlich wie im Fall einer freistehenden Schicht - zu fehlender Verformungsverfestigung und erlaubt Lokalisierung der plastischen Verformung.

Für diese Mechanismen der Dehnungs-Delokalisierung gibt es einen weiteren Erklärungsansatz auf Grundlage der mikroskopischen Verformungsmechanismen. Durch die geringen Korngrößen und Schichtdicken der kristallinen Schichten ist die Aufstauung von Versetzungen auf einer Gleitebene gegen die Grenzfläche nicht möglich. Die rückwirkenden Spannungen sind aufgrund der geringen typischen Abstände zwischen der Versetzungsquelle und bereits bestehender Versetzungen so groß, dass die Nukleation einer weiteren Versetzung auf derselben Gleitebene unterdrückt wird. Dahingegen werden für ein gegebenes Gleitsystem Versetzungen auf eng benachbarten parallelen Gleitebenen aktiviert, welche die Plastizität relativ homogen über die Metallschicht verteilen [Bha11] [Mis03] [Nix98]. So können Spannungskonzentrationen durch einen Versetzungsaufstau auf einer Gleitebene unterdrückt werden. Die Versetzungen in den kristallinen Körnern bilden ein Versetzungsnetzwerk aus, das die Versetzungen über die gesamte kristallin-amorphe Grenzfläche verteilt.

Die erörterten Mechanismen der Dehnungs-Delokalisierung, also Kraftübertragung auf benachbarte Schichten, Verformungsverfestigung durch Versetzungsspeicherung und die Ausbildung eines Versetzungsnetzwerkes, bewirken homogene Verformung der Metallschichten in Ti/ZrO₂- und Cu/PdSi-Schichtpaketen. Die Mikrodruckversuche an 45°-Säulen bestätigen die dafür benötigte Festigkeit der Grenzflächen und die amorphen Nachbarschichten besitzen die erforderliche Steifigkeit. Im Gegensatz dazu wurde bei einigen Cu/PC-Proben Delamination an den Grenzflächen beobachtet, die zusammen mit der geringen Steifigkeit der Polymerschichten zu Dehnungslokalisierung und Rissbildung in den Cu-Schichten führt.

Im Falle einer dünnen amorphen Schicht gelten die obigen Ausführungen zur Dehnungs-Delokalisierung nur eingeschränkt. Nimmt man an, dass das Versagen einer freistehenden spröden amorphen Schicht durch lokales Versagen durch Scherbandbildung ohne wesentliche Plastizität stattfindet, so kann ein Substrat das damit einhergehende Versagen der dünnen Schicht nicht effektiv verhindern [Li05]. Dies spricht dafür, dass neben dem Argument der geometrischen makroskopischen Dehnungs-Delokalisierung für die homogene plastische Verformung der dünnen amorphen Schichten in den untersuchten Schichtpaketen die mikroskopischen Verformungsmechanismen wesentlich beitragen müssen.

In den hier untersuchten Schichtpaketen liegt die Schichtdicke der amorphen Schichten im Bereich von 10 nm - 100 nm. Die Breite eines Scherbandes liegt in einer ähnlichen Größenordnung von 10 nm - 20 nm [Jia09] [Li02] [Li07] [Zha06], wobei die Inkubationslänge für den Reifungsprozess eines zu Rissbildung führenden Scherbandes auf etwa 100 nm geschätzt wird [Shi06]. Diese geringe Dicke der amorphen Komponente kann zur Unterdrückung von Scherbandbildung oder zur Unterdrückung von Rissbildung aufgrund von Scherbändern führen. Weiterhin wird die dünne amorphe Schicht durch eine kristallin-amorphe Grenzfläche begrenzt, die in Verbindung mit der steifen kristallinen Nachbarschicht die Ausbildung von Stufen durch Scherbandaktivität an der Grenzfläche verhindern kann.

Ob die plastische Verformung innerhalb der amorphen Schichten durch viele STZs gleichmäßig über die Schicht verteilt wird, oder sich die STZs unter der Beschränkung durch starke Grenzflächen zu „stabilen“ Scherbändern zusammenschließen, wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Eine Übersicht über Arbeiten zu kristallin-amorphen Schichtpaketen, unterteilt nach Beobachtungen von Scherbändern und STZs, ist in Tabelle 5.1 gegeben. In dieser Arbeit wurden bei TEM-Untersuchungen der Grenzflächen stark verformter Schichtpakete keine Stufen nachgewiesen, es findet lediglich eine leichte Aufrauung der Grenzfläche statt (siehe Abbildung 4.32). Dies ist konsistent mit Beobachtungen in der Literatur PdSi-Schichten in Schichtpaketen [Don07b] [Don07a]. An der Oberfläche einiger Ti/ZrO₂-Säulen hingegen (siehe Abbildung 4.18) können Scherbänder in der amorphen Komponente ZrO₂ auftreten.

Neben den zum Teil widersprüchlichen Ergebnissen experimenteller Arbeiten in der Literatur zu verschiedenen Schichtsystemen ist insbesondere ein Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit den beiden Molekulardynamik-Simulationen (MD) [Arm11] [Wan07b] aufschlussreich: Diese beiden Arbeiten wurden an Cu/CuZr-Schichtpaketen mit ähnlicher Zusammensetzung und vergleichbaren Schichtdicken,

Tabelle 5.1: Übersicht über Beobachtungen zum Verformungsverhalten der amorphen Komponente in kristallin-amorphen Schichtpaketen in der Literatur. MD: Molekulardynamik-Simulationen, MC: Mikrodruckversuche, PR: Periodische Randbedingungen, FO: Freie Oberfläche.

Quelle	Material	Methode	Beobachtungen
Scherbänder			
Arman et al [Arm11]	Cu/CuZr, 5-10 nm	MD: FO in 1D, PR in 2D	stabile SB absorbieren STZs
Chou et al [Cho11]	Ta/ZrCuTi, 5-50 nm	MC, TEM	Stufen an Grenzfläche
Liu et al [Liu12]	Cu/CuZr, 10-100 nm	MC, TEM	SB für $t_{Cu} < 50$ nm
Schertransformationszonen			
Wang et al [Wan07b]	Cu35/CuZr5	MD: PR in 3D	STZs (MD)
		Zugv., TEM	keine Stufen an Grenzflächen, Kodeformation
Donohue et al [Don07b]	Cu90/PdSi10	Walzen, TEM	keine Stufen an Grenzfläche
Kim et al [Kim11]	Cu/CuZr, 15-300 nm	Zugv., TEM	keine Stufen an Grenzflächen

jedoch verschiedenen Randbedingungen durchgeführt und zeigen eine Abhängigkeit des Verformungsverhaltens der amorphen Schichten von deren geometrischer Beschränkung. Scherbandbildung wird unterdrückt, wenn die dünne amorphe Schicht in allen Raumrichtungen geometrische Beschränkung erfährt [Wan07b], während die Einführung einer freien Oberfläche in einer Dimension zu Scherbandbildung führt [Arm11]. Ähnliches Verhalten wurde von Zink et al [Zin06] in MD-Simulationen der Verformung eines CuTi-Glases unter verschiedenen Randbedingungen festgestellt. Zusätzlich zur geringen Dicke der amorphen Schichten ist also deren Beschränkung wichtig, um Scherbandbildung zu vermeiden. Dies ist konsistent mit Beobachtungen dieser Arbeit, bei denen innerhalb der Säulen oder unter Nanoindeents keine Scherbänder in der amorphen Komponente beobachtet werden, während dies an freien Säulenoberflächen teilweise Scherbänder sehr wohl der Fall ist.

Durch die gegenseitige Beschränkung beider Komponenten in dieser Geometrie wird der Aufbau von Spannungskonzentrationen bereits effektiv unterdrückt. Darüber hinaus muss in einem kristallin-amorphen Schichtpaket allerdings zusätzlich die lo-

kale plastische Dehnung beider Schichten aneinander angepasst werden, um Delamination an der Grenzfläche zu verhindern. Diese Bedingung fordert einen Mechanismus, der eine Wechselwirkung der verschiedenen Plastizitätsmechanismen über die kristallin-amorphen Grenzflächen hinweg erlaubt und die lokal erzeugten plastischen Dehnungen aufeinander abstimmt.

Wang et al [Wan07b] konnten zeigen, dass STZs in den amorphen Schichten dort aktiviert werden, wo Versetzungen in den kristallinen Schichten die Grenzfläche treffen, und dass ebenso Versetzungen nukleiert werden können, wo aktive STZs nahe der Grenzfläche auftreten. Durch die omnidirektionale Wechselwirkung der Plastizitätsmechanismen über die Grenzfläche können Spannungskonzentrationen in den kristallinen Schichten - wie etwa durch Inkompatibilitäten zwischen verschiedenen Körnern an Tripelpunkten oder durch Versetzungswechselwirkung - abgebaut werden.

Dieser Mechanismus kann Kodelformation bis zu großen plastischen Dehnungen hervorrufen. Dies wurde ebenso von Donohue et al [Don07b] an kristallin-amorphen Schichtpaketen beobachtet, die in demselben Depositionssystem (Universität Harvard, Arbeitsgruppe Frans Spaepen) wie die in dieser Arbeit untersuchten Cu/PdSi-Schichtpakete hergestellt wurden. Die Autoren beobachteten Kodelformation bis zu Dehnungen von 75% an kaltgewalzten Cu90/PdSi10- und Cu100/PdSi100-Schichtpaketen. Die Untersuchungen von Wang et al [Wan07b] an Cu/Cu₂₅Zr₇₅-Schichtpaketen zeigen plastische Dehnungen von bis zu 14% bei Zugversuchen.

Beim Vergleich mit rein kristallinen Schichtpaketen fällt auf, dass für diese Materialien nur in einem geringen Schichtdickenbereich homogene Verformung und Duktilität beobachtet wird. Der Unterschied zwischen rein kristallinen und kristallin-amorphen Grenzflächen ist, dass für letztere die Übertragung von plastischer Verformung von einer Komponente zur anderen wesentlich einfacher zu erreichen ist, da die STZs als Träger plastischer Verformung omnidirektional sind und damit Fehlpassungen zwischen den Gitterabständen sowie Orientierungsunterschiede beider Komponenten in diesem System nicht auftreten können. Dies könnte ein Grund dafür sein, dass für kristallin-amorphe Komposite homogene Verformung beider Komponenten ohne Zerstörung der Schichtstruktur über einen weiten Schichtdickenbereich beobachtet wird, während sie bei rein kristallinen Kompositen nur in einem begrenzten Schichtdickenbereich auftritt [Mis01] [Mis02] [Mis03] [Mis04] [Mis05] [Mis07].

Im folgenden Kapitel werden weiterhin notwendige geometrische Bedingungen sowie der Einfluss der Grenzflächen auf die beobachteten Verformungsmechanismen

diskutiert.

5.1.2 Einfluss von Grenzflächen und Geometrie

Bei der Verformung der Schichtpakete spielen die Grenzflächen eine entscheidende Rolle. Dies wurde bereits in den vorigen Kapiteln zu mikroskopischen Verformungsmechanismen sowie zur makroskopischen Dehnungs-Delokalisierung angesprochen, und soll in diesem Kapitel eingehender diskutiert werden.

Die Untersuchungen dieser Arbeit an verformten Schichtpaketen zeigen, dass die Grenzflächen bei Verformung bis zu großen plastischen Dehnungen eine Aufrauung (siehe Abbildung 4.32) erfahren. In keiner der untersuchten Proben wurden scharfe Stufen an der Grenzfläche gefunden, wie sie durch die Ausbildung von Scherbändern in der amorphen Schicht hervorgerufen werden können. Weiterhin wurde lediglich für Cu/PC-Proben lokale Delamination an der Grenzfläche beobachtet. Sobald Delamination auftritt, kann man die dünne Schicht als lokal freistehend betrachten, und Spannungskonzentrationen können wiederum zu Lokalisierung der plastischen Verformung führen. Dies ist in Abbildung 5.1c schematisch dargestellt. Lu et al [Lu07] sowie Xiang et al [Xia05] beobachteten im Experiment an dünnen Cu-Schichten meist das gleichzeitige Auftreten von Delamination der Schicht vom Substrat und Rissbildung, sowie eine Duktilitätssteigerung durch Adhäsionserhöhung zwischen Schicht und Substrat [Xia05]. Dies ist ein Grund für die gleichzeitig mit Delamination auftretende Rissbildung in den Cu-Schichten der Cu/PC-Schichtpakete.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Schichtpakete erwartet man aufgrund des Herstellungsprozesses stark gebundene Grenzflächen. Bei der gepulsten Laserdeposition werden die Teilchen mit großen kinetischen Energien auf dem Substrat deponiert, so dass gegenseitige Implantation der Komponenten an der Grenzfläche auftritt. Dies wird insbesondere aus TEM-Bildern für die Cu/PC-Schichtpakete anhand der ausgeprägten Übergangsschicht deutlich, und wird auch für die ebenfalls mittels PLD hergestellten Ti/ZrO₂-Schichtpakete erwartet. Die Cu/PdSi-Proben wurden hingegen mittels Argon-Ionenstrahlputtern hergestellt, was zunächst keine Vermischung beider Komponenten an der Grenzfläche erwarten lässt. Allerdings ist bekannt, dass die drei beteiligten Elemente Cu, Pd und Si zusammen bevorzugt ein Glas bilden - PdCuSi [Her87] [Kua10]- so dass eine chemisch begünstigte Vermischung der Komponenten an der Grenzfläche auftreten kann. Diese Argumente sprechen für außergewöhnlich starke Grenzflächen in allen untersuchten Proben.

Tatsächlich zeigen die beiden Materialsysteme Ti/ZrO₂ und Cu/PdSi mit nachweisbar starken Grenzflächen homogene Kodeformation, während die Cu/PC-Proben jedoch teilweise Delamination an der Grenzfläche und damit einhergehendes Versagen der Schichtstruktur aufweisen. Die Implantation von Cu in PC führt in diesem Fall zu einer lokalen Schädigung des Polymers (siehe Abbildung 4.74). Aus diesem Grund tritt Delamination bevorzugt an der Grenzfläche von Cu auf PC auf.

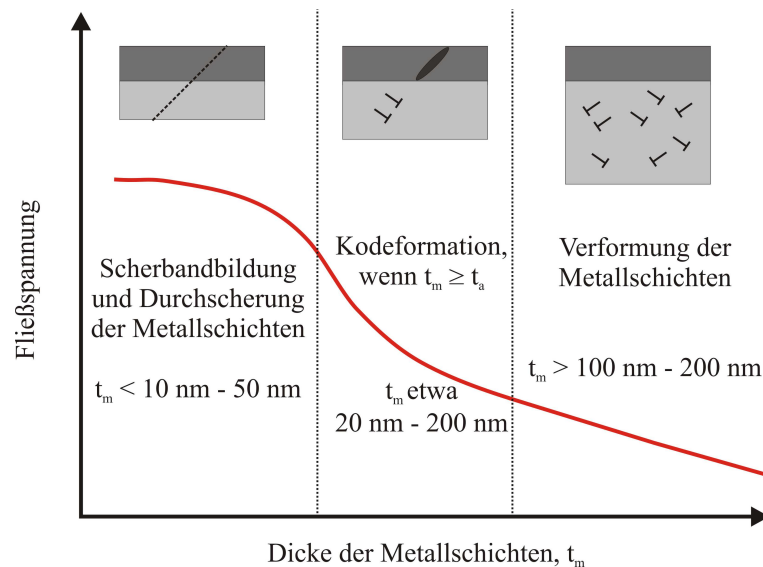


Abbildung 5.2: Modell der Verformung kristallin-amorpher Schichtpakete in Abhängigkeit der Einzelschichtdicken (Metallschichtdicke t_m , Schichtdicke der amorphen Komponente t_a) nach Liu et al [Liu12]. Durch die größenabhängige Fließspannung der kristallinen Schichten findet bei großen Schichtdicken plastische Verformung und Extrusion der kristallinen Schichten statt. Die Verringerung der kristallinen Schichtdicke führt zu einer Erhöhung der Fließspannung, so dass Kodeformation bei der Komponente stattfinden kann, unter der Nebenbedingung, dass die Schichtdicke der amorphen Komponente etwa gleich groß oder kleiner ist als diejenige der kristallinen Schichten. Ist dies nicht der Fall oder sind die kristallinen Schichten so dünn, dass Plastizität durch Versetzungsbewegung und -wechselwirkung eingeschränkt ist, so kommt es zu Scherband- oder STZ-Bildung innerhalb der amorphen Schichten und Durchscherung der kristallinen Schichten.

Es ist zu erwarten, dass die Geometrie der Probe, also sowohl die Einzelschichtdicken der Komponenten als auch das Verhältnis von Schichtdicke zu Probengröße, das Verformungsverhalten wesentlich beeinflussen. An kristallin-amorpher Schichtpaketen wurden in diesem Zusammenhang nur wenige systematische Untersuchungen durchgeführt, dementsprechend sind hier allgemein gültige Aussagen schwierig. Homogene Kodeformation der kristallinen und amorphen Komponenten wird im Allgemeinen nur bei Einzelschichtdicken von $< 200 \text{ nm}$ beobachtet [Don07a] [Don07b] [Liu10] [Liu12]. Dies ist konsistent mit den Beobachtungen dieser Arbeit. Dies kann zum einen durch einen Wechsel im Verformungsmechanismus der amorphen Kom-

ponente zu Scherbandbildung [Don07b] erklärt werden. Zum anderen nimmt bei stärkerer amorpher Komponente die Fehlpassung der Festigkeiten beider Schichten mit steigender kristalliner Schichtdicke zu. Dieser Einfluss wurde von Liu et al [Liu12] an Cu/CuZr-Schichtpaketen mit systematisch variierten Einzelschichtdicken im Bereich von 10 nm - 500 nm nachgewiesen. Die Autoren beobachteten einen Übergang im Verformungsmechanismus von vorrangiger Verformung und Ausbauchung der Cu-Schichten (Cu-Schichtdicke > 150 nm) über Kodeformation beider Materialien (Cu-Schichtdicke 80 nm - 150 nm) hin zu Scherereignissen in den amorphen ZrCu-Schichten, die die Cu-Schichten durchscheren (Cu-Schichtdicke < 50 nm, siehe Abbildung 5.2). Kodeformation im mittleren Schichtdickenbereich findet allerdings nur unter der Nebenbedingung statt, dass die Cu-Schichten etwa gleich dick oder dicker sind als die amorphen Schichten. Diese Beobachtung ist konsistent mit den Ergebnissen dieser Arbeit zu Ti/ZrO₂-Säulen (siehe Abbildung 4.18), an denen mit sinkender Ti-Schichtdicke bei konstanter ZrO₂-Schichtdicke eine Zunahme der Anzahl und relativen Länge von Scherbändern an der Oberfläche beobachtet wurde. Trotzdem wird allerdings in dieser Arbeit bis zu kristallinen Metallschichtdicken von 10 nm homogene Verformung beobachtet. Liu et al begründeten ihre Beobachtungen unter Zuhilfenahme eines Modells der Bruchmechanik: Die Bruchzähigkeit eines Schichtpakets aus duktilen und spröden Schichten steigt mit zunehmender Schichtdicke des duktilen Materials. Die Bruchzähigkeit K_c dieser Proben kann im Grenzfall des „small-scale yielding“ abgeschätzt werden zu [Cao91]

$$K_c = \sigma_f \sqrt{2\pi t_m} \quad (5.1)$$

wobei t_m die Schichtdicke der kristallinen Metallschicht bezeichnet. Die Bruchzähigkeit steigt demnach mit zunehmender Festigkeit des Materials sowie mit zunehmender Schichtdicke der duktilen Schichten. Um zu entscheiden, unter welchen Bedingungen ein in der spröden amorphen Komponente nukleiertes Scherband durch die kristallinen Schichten aufgehalten werden kann, ist eine Abschätzung des damit verknüpften Spannungsfeldes notwendig. Ein Scherband besitzt ein Spannungsfeld, das demjenigen eines Risses ähnelt. Die charakteristische Größe der plastischen Zone R_p an der Rissspitze kann abgeschätzt werden durch [Lin97]

$$R_p \approx 3\pi \frac{K_c^2}{\sigma_f^2}. \quad (5.2)$$

Unter Verwendung von Gleichung 5.1 ergibt sich eine plastische Zone der Schichtpakete von näherungsweise

$$R_p \approx \frac{2}{3} t_m. \quad (5.3)$$

Dies bedeutet, dass die plastische Zone der Schichtpakete etwa der Dicke der duktilen kristallinen Metallschichten entspricht. Damit ein Scherband in der amorphen Komponente durch die duktilen Schichten aufgehalten werden kann, muss die Schichtdicke des amorphen Materials also kleiner sein als die Schichtdicke der duktilen Komponente.

Ein weiteres Argument für die Notwendigkeit geringer Schichtdicken zum Erreichen stabiler Kodeformation gibt Gao [Gao06], aufbauend auf Arbeiten von Dugdale [Dug60]. Unter Verwendung von Konzepten der Bruchmechanik ergibt sich für die Schichtdicke eine kritische Größe, unterhalb derer Rissausbreitung aus energetischen Gründen nicht möglich ist. Diese maximale kritische Größe t_{cr} ist gegeben durch

$$t_{cr} \approx \frac{\Gamma E}{\sigma_f^2}, \quad (5.4)$$

wobei Γ die Bruchenergie, E der Elastizitätsmodul und σ_f die Fließspannung des Materials bezeichnen. Der Elastizitätsmodul der spröden (amorphen) Komponente in den hier untersuchten Schichtpaketen liegt bei 85 GPa für PdSi bzw. 200 GPa für ZrO_2 , und die Fließspannung beträgt 2 GPa für PdSi bzw. 6,8 GPa für ZrO_2 . Die Bruchenergie der Materialien ist dabei nicht bekannt, kann jedoch nach unten und oben abgeschätzt werden. Unter der Annahme, dass die maximal mögliche Umordnung innerhalb eines Scherbandes einer plastischen Dehnung von $\varepsilon = 1$ entspricht, und die typische Scherbanddicke etwa 10 nm beträgt, kann die maximale Bruchenergie unter Verwendung der gemessenen Fließspannung zu $\Gamma \approx \sigma_f \cdot 10 \text{ nm}$ abgeschätzt werden [Vol08]. Der Minimalwert entspricht in etwa der Bruchenergie spröder Materialien von etwa der doppelten Oberflächenenergie ($\Gamma = 2\gamma$), welche wiederum mit $\gamma \approx 1 \text{ J/m}$ abgeschätzt werden kann. Dies ist allerdings eine sehr restriktive Abschätzung nach unten, da die hier verwendeten amorphen Materialien nicht so spröde sind wie etwa Keramiken. Aus diesem Grund liegt der realistische Wert für die charakteristische Größe t_{cr} wahrscheinlich sehr viel näher am maximalen Wert. Unter diesen Annahmen ist die charakteristische Größe $t_{cr} = 43 \text{ nm} - 420 \text{ nm}$ für PdSi und $t_{cr} = 8 \text{ nm} - 300 \text{ nm}$ für ZrO_2 . Unterhalb dieser Größe ist Rissausbreitung im Material nicht möglich, wie auch an dünnen Schichten der Materialien in dieser Arbeit beobachtet wurde.

Allgemein lässt sich festhalten, dass die Schichtdickenverhältnisse sowie die Wahl der absoluten Schichtdicken in einem Schichtpaket das Verformungsverhalten wesentlich beeinflussen. Konzepte der Bruchmechanik sagen eine größenabhängige Bruchtoleranz spröder Materialien voraus, was für die Wahl einer möglichst geringen Schichtdicke (im Nanometer-Bereich) spricht. Um die notwendige gegenseitige geometri-

sche Beschränkung der Komponenten zu erhalten, sind dünne Schichten mit großem Aspektverhältnis von geometrischer lateraler Probengröße (z.B Säulendurchmesser) zu Schichtdicke notwendig. Weiterhin beeinflusst die Schichtdicke der kristallinen Komponente das Verformungsverhalten: Zum einen variiert das Verhältnis der mechanischen Eigenschaften beider Komponenten durch die größenabhängige Fließspannung der kristallinen Metallschichten, zum anderen sind ausreichend dicke kristalline Metallschichten erforderlich um mögliche Scherereignisse zu stoppen.

5.1.3 Verformungsentfestigung und Versagensmechanismus

Die beobachteten Verformungsmorphologien weisen auf ausgeprägte Verformungsentfestigung hin. Dies kann hauptsächlich durch zwei Argumente erklärt werden:

- Die amorphe Komponente kann Verformungsentfestigung zeigen, die aus der dehnungsinduzierten Umordnung der amorphen Struktur resultiert („deformation-induced softening“, [Heg05] [Spa06]). An dünnen ZrO_2 -Schichten wurde ein Verformungsentfestigungs-Faktor von 1,53 bestimmt, der weitaus größer ist als für die Ti/ZrO_2 -Schichtpakete. Dies weist darauf hin, dass die amorphe Komponente die beobachtete Verformungsentfestigung der Schichtpakete zumindest zum Teil beeinflusst.
- Auch die kristalline Komponente zeigt unter bestimmten Bedingungen Verformungsentfestigung, da ihre Festigkeit unter Anderem von der vorliegenden Versetzungsdichte abhängt. Zu Beginn der plastischen Verformung werden Versetzungen nukleiert, die durch die Grenzflächen in ihrer Bewegung gehindert werden. So bildet sich eine hohe Versetzungsdichte aus. Sobald jedoch Spannungen erreicht werden, die auch Plastizität innerhalb der amorphen Komponente verursachen, werden Versetzungen an der Grenzfläche durch lokale Umordnung des amorphen Materials annihilert und die Versetzungsdichte sinkt [Wan07b]. Dieser Mechanismus wird in Kapitel 5.3.4 ausführlicher diskutiert.
- Die beobachtete plastische Anisotropie der Komposite führt zu einer geometrischen Entfestigung, sobald Spannungen parallel zu den Grenzflächen wirken. Dies erklärt den beobachteten Versagensmechanismus, der bei Mikrodruckversuchen und Nanoindentierung durch die Rotation der Schichten sowie die Ausbildung von *interlayer*-Scherbändern eingeleitet wird.

Es ist wahrscheinlich, dass eine Kombination aus beiden Faktoren das beobachtete Verformungs- und Versagensverhalten bestimmt, da in der Literatur bei Untersuchungen an rein kristallinen Schichtpaketen ähnliches Verformungsverhalten beobachtet wird. Dies wird im Folgenden für Mikrodruckversuche und Nanoindentierungs-Messungen diskutiert.

Verformungsentfestigung bei Mikrodruckversuchen

Die beobachteten Verformungsmorphologien der Cu/PdSi- und Ti/ZrO₂-Säulen weisen auf Verformungsentfestigung des Komposits hin. Die Verformung beginnt erwartungsgemäß jeweils am Kopf der Säule, da dort aufgrund der Konizität der Säule der Durchmesser geringer und damit die Spannungen größer sind. Allerdings wird auch bei größeren Dehnungen für alle Säulen zunächst am Kopf lokalisierte Verformung beobachtet, obwohl die Spannung dort geringer ist als etwa im unteren Bereich der Säule. Das bedeutet, dass die Fließspannung des Komposits in diesem Bereich mit zunehmender Verformung abnimmt, es liegt Verformungsentfestigung vor.

Die Bildung einer Ausbauchung der Säulen geht in allen Fällen mit einer kurzzeitigen Erhöhung der Dehngeschwindigkeit um 1 - 2 Größenordnungen im Vergleich zu dem vorrangig elastischen Bereich des Tests einher (siehe Abbildungen 4.11, 4.13 und 4.45). Dies ist ein Hinweis auf einen schnellen Prozess, wie er etwa durch den plötzlichen Abbau der Versetzungsdichte in den kristallinen Schichten bei einsetzen der plastischer Verformung der amorphen Komponente hervorgerufen werden kann. Dies wurde in Molekulardynamik-Simulationen von Wang et al [Wan07b] beobachtet und ist ein möglicher Grund für den Beginn der Verformungsentfestigung. Als Folge kommt es zu dehnungsinduzierter Umordnung und damit auch zu Verformungsentfestigung der amorphen Struktur. Bei großen Dehnungen (> 15%) kann weiterhin eine Rotation der Schichten beobachtet werden, die zunächst zu geometrischer Entfestigung, und schließlich zu *interlayer*-Scherbandbildung führt.

Die Verformungsentfestigung der Cu/PdSi- sowie der Ti/ZrO₂-Proben kann anhand von Beobachtungen aus Mikrodruckversuchen über die Einführung des Verformungsentfestigungs-Faktors quantifiziert werden (siehe Kapitel 4.2.3 und 4.3.3). Auch wenn innerhalb der einzelnen Probenserien keine eindeutigen Trends der Verformungsentfestigung in Abhängigkeit charakteristischer Probenparameter erkennbar sind, können die beiden untersuchten Materialsysteme miteinander verglichen werden. Für Ti/ZrO₂-Schichtpakete ergibt sich ein mittlerer Verformungsentfestigungs-Faktor von $1,40 \pm 0,11$, für Cu/PdSi-Schichtpakete be-

trägt der Mittelwert $1,59 \pm 0,14$. Dies bedeutet, dass die Spannung innerhalb des stark verformten Bereiches der Säule bei Erhöhung der plastischen Gesamtdehnung (von 5% auf 10% - 20%) um 40% bzw. 59% sinkt. Der Unterschied zwischen den beiden Materialsystemen spiegelt die unterschiedlich stark lokalisierte Verformung am Kopf der Säulen wider: Während bei Ti/ZrO₂-Säulen mit 10 - 20% plastischer Dehnung die Ausbauchungen ein Aspektverhältnis (Höhe/Durchmesser) von etwa $0,66 \pm 0,07$ aufweisen, ist dieses Aspektverhältnis für die Cu/PdSi-Säulen mit $0,46 \pm 0,03$ wesentlich kleiner, das heißt die Ausbauchungen sind im Verhältnis „breiter“. Auch wenn das Auftreten dieses Ausbauchungseffektes auf die Konizität der Säulen zurückgeführt werden kann [Sch12], wurde in dieser Arbeit keine Korrelation zwischen der Form der Ausbauchung und der Taper der getesteten Säulen beobachtet.

Die detaillierte Entwicklung der Verformungsmorphologien hängt von den jeweiligen Einzelschichtdicken der Komponenten, sowie vom Materialsystem ab. Für Cu/PdSi-Säulen beobachtet man einen Übergang stark lokalisierter Verformung am Kopf der Säule (Typ A) zu Doppelausbauchung (Typ B) mit zunehmendem Cu-Anteil ($f_{Cu} > 0,8$) und abnehmender PdSi-Schichtdicke ($t_{PdSi} < 20$ nm). Für Ti/ZrO₂-Säulen beobachtet man einen Übergang von Verformungstyp A zu B mit steigendem Ti-Anteil bei etwa $f_{Ti} = 0,3$. Die Ausbildung einer zweiten Ausbauchung im unteren Bereich der Säule (Verformungstyp B) bei einigen Proben erfolgt aufgrund des zunehmend komplexen triaxialen Spannungszustandes mit hydrostatischer Komponente in den Schichten direkt unterhalb der ersten Ausbauchung [Sch12]. Aus diesem Grund wird die plastische Verformung dieser Schichten verhindert und eine zweite Ausbauchung direkt unterhalb der ersten geformt. Doppelausbauchungen vom Verformungstyp B treten für Cu/PdSi-Proben nur für PdSi-Schichtdicken < 20 nm auf. Der Einfluss der PdSi-Schichtdicke kann darauf zurückgeführt werden, dass für eine plastische Verformung der PdSi-Schichten direkt unterhalb der ersten Ausbauchung Schererereignisse in Schichtebene notwendig sind. Für dünne PdSi-Schichten ist die Ausbildung großer Scherbänder aufgrund ihrer intrinsischen Größe von etwa 10 nm - 20 nm nicht möglich, so dass die Verformung im unteren Teil der Säule fortgesetzt wird.

Weiterhin wird der Versagensmechanismus in allen Fällen durch die Rotation der Schichten gegenüber der Druckrichtung eingeleitet, die die Ausbildung von *inter-layer*-Scherbändern verursacht. Liegen die Schichten lokal nicht mehr senkrecht zur Belastungsrichtung, führt dies zu einer geometrischen Entfestigung des Komposits, da in dieser Geometrie auch Kräfte parallel zu den Grenzflächen auftreten. Die Messung der Fließspannung an Säulen mit zur Belastungsrichtung verkippten Schichten zeigt dabei, dass eine Rotation der Schichten durch die plastische Anisotropie

des Komposits zu einer lokal verringerten Fließspannung führt. Die Ausbildung von *interlayer*-Scherbändern mit lokaler Rotation der Schichten ist nicht nur für das Versagen der Säulen der Fall, sondern wird ebenso unter Nanoindents beobachtet.

In der Literatur gibt es nur wenige Arbeiten zu Mikrodruckversuchen an kristallin-amorphen Schichtpaketen. In diesen ist jedoch die *interlayer*-Scherbandbildung, unabhängig von den Materialkomponenten und den Schichtdickenverhältnissen, der am häufigsten beobachtete Versagensmechanismus. Beobachtungen zur Verformungsentfestigung der Komposite sind selten dokumentiert, allerdings wird auch bei den hier untersuchten Materialsystemen häufig eine Ausbauchung der Säulen bei Mikrodruckversuchen beobachtet [Liu12] [Zha12b], was die Beobachtungen dieser Arbeit bestätigt.

Verformungsentfestigung bei Nanoindentierung

Verformungsentfestigung aufgrund von Spannungskomponenten parallel zu den Grenzflächen tritt unter Nanoindents aufgrund des komplexen Spannungsfeldes erwartungsgemäß bereits bei geringerer Verformung auf. Bei allen untersuchten Materialsystemen bildeten sich *interlayer*-Scherbänder unter der Kante der Nanoindents aus (siehe Abbildungen 4.8 und 4.9 für Ti/ZrO₂-Schichtpakete, 4.40 für Cu/PdSi-Schichtpakete und Abbildung 4.68 sowie [Oel11] für Cu/PC-Schichtpakete). *Interlayer*-Scherbänder wurden auch in vielen anderen Arbeiten an Schichtpaketen beobachtet. Sowohl kristallin-amorphe Schichtpakete bestehend aus Al/SiC [Cha08] [Tan10] oder Cr/CoZrNb [Lv08] als auch kristallin-kristalline Schichtpakete aus Cu/Ag, Ag/Co, Ni/Ru [Wen09], Cu/Ta [Wan11a] zeigen diese Scherbandbildung. Weiterhin wurde eine Rotation der Schichten sowie eine Veränderung der Textur unter Nanoindents in kristallinen Schichtpaketen aus Cu/Nb und Cu/Ni [Bha09], Cu/Au und Cu/Cr [Li09] gezeigt.

In dieser Arbeit konnte anhand von TEM-Untersuchungen an Cu/PdSi-Proben mit stark texturierten Cu-Schichten erstmals eine direkte Korrelation zwischen der Scherbandbildung, der Rotation der Schichten in den Scherbändern sowie der Rotation der Textur durch ausführliche Dunkelfeldanalysen der Querschnitte hergestellt werden. Die lokale Rotation der Schichten entspricht einer lokalen Texturrotation. Dies bedeutet, dass die einzelnen Cu-Körner in den Cu-Schichten stets zusammen rotieren. Weiterhin wurde erstmals zwischen primären und sekundären *interlayer*-Scherbändern unterschieden. In diesem Zusammenhang wurde beobachtet, dass die Bildung primärer Scherbänder für die Cu/PdSi-Schichtpakete bei Ausbreitung bis

zum Substrat zu Delamination führt.

5.1.4 Zusammenfassung der Verformungsmechanismen

Die in dieser Arbeit an allen kristallin-amorphen Schichtpaketen beobachtete Kondeformation beider Komponenten zu großen plastischen Dehnungen und hohe Duktilität in Kompression ist auf die folgenden drei Mechanismen zurückzuführen:

- **Mechanismus der Dehnungs-Delokalisierung:** Durch die herstellungsbedingt und aufgrund der Materialauswahl außergewöhnlich festen Grenzflächen in den untersuchten Cu/PdSi- und Ti/ZrO₂-Schichtpaketen können Spannungen effektiv über die Grenzfläche auf benachbarte Schichten übertragen werden. Dadurch wird Spannungskonzentrationen an Schwachstellen vorgebeugt, und Dehnungslokalisierung unterbunden. Bei Cu/PC-Schichtpaketen führt Delamination an den schwächeren Grenzflächen zu Zerstörung der Schichtstruktur und Rissbildung innerhalb der Cu-Schichten.
- **Mikroskopische Verformungsmechanismen:** Die kristallinen Metallschichten in den Schichtpaketen sind so dünn und deren Körner so klein, dass eine Aufstauung von vielen Versetzungen auf einer Gleitebene gegen die Grenzfläche nicht möglich ist, und die damit verbundenen Spannungskonzentrationen nicht auftreten. Die möglichen Versetzungen in den Cu-Körnern bilden ein Versetzungsnetzwerk, in dem die Versetzungen entlang der gesamten kristallin-amorphen Grenzfläche verteilt sind. Weiterhin sind die amorphen Schichten so dünn, dass die Ausbildung großer Scherbänder aus STZs nicht stattfindet. Die plastische Verformung innerhalb der amorphen Schichten wird demnach durch viele STZs gleichmäßig über die Schicht verteilt. Beide Mechanismen der Plastizität können über die starken Grenzflächen wechselwirken, so dass die Verformung gleichmäßig über die Schichten im Komposit verteilt wird.
- **Versagen der Schichtpakete und Verformungsentfestigung:** Die Beobachtungen der Verformungsmorphologie unter Nanoindents und bei Mikrodruckversuchen zeigen Verformungsentfestigung und *interlayer*-Scherbandbildung. Die Verformungsentfestigung resultiert aus Entfestigung beider Komponenten durch den Abbau der anfänglichen Versetzungsdichte in der kristallinen Schicht und dehnungsinduzierte Umordnung unter Schaffung freien Volumens in der amorphen Schicht. Bei großen Dehnungen kommt

durch die Rotation der Einzelschichten der Faktor der geometrischen Entfestigung hinzu, die schließlich zu *interlayer*-Scherbandbildung führt. Durch die plastische Anisotropie des Komposits findet Entfestigung an denjenigen Stellen statt, wo Spannungskomponenten parallel zu den Grenzflächen vorliegen. Dies ist beispielsweise unter der Kante der Indenterspitze der Fall, und tritt weiterhin bei großen plastischen Dehnungen der Säulen durch die geringen Aspektverhältnisse sowie die Ausbauchungsbildung auf. Könnte man den Spannungszustand insofern steuern, dass die Belastung des Komposits ausschließlich normal zur Schichtebene stattfindet, sind sogar noch größere Festigkeiten und Duktilitäten möglich.

5.2 Mechanische Eigenschaften der Schichtpakete

5.2.1 Verhältnis zwischen Härte und Fließspannung

In diesem Kapitel soll die Anwendbarkeit der Tabor-Relation (Gleichung 2.15) auf anisotrope Schichtpakete überprüft und kritisch bewertet werden. Abbildung 5.3 zeigt eine Übersicht über die theoretischen Tabor-Faktoren [Tab70] der in dieser Arbeit untersuchten Proben im Vergleich zu den aus Experimenten bestimmten Werten.

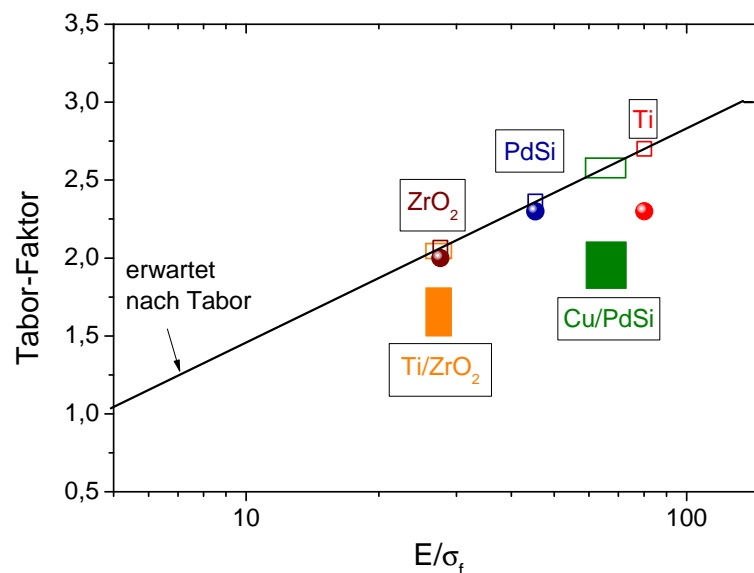


Abbildung 5.3: Tabor-Faktoren $\alpha = H/\sigma_f$ in Abhängigkeit des Verhältnisses aus Elastizitätsmodul und Fließspannung für Ti/ZrO₂-, Cu/PdSi-Schichtpakete und die untersuchten Komponenten. Erwartete Werte nach [Tab70] sind nicht ausgefüllt, experimentell bestimmte Werte sind ausgefüllt dargestellt.

Für die hier untersuchten Cu/PdSi- und Ti/ZrO₂-Schichtpakete wurden die Tabor-Faktoren α als Verhältnis aus gemessener Härte und Fließspannung (bei 5% plastischer Dehnung) berechnet. Die Abbildungen 4.22 und 4.55 zeigen eine Übersicht der berechneten Tabor-Faktoren für die einzelnen Proben der beiden Materialsysteme. Der an den Schichtpaketen gemessene Tabor-Faktor ist mit einem Mittelwert von 2,0 für die Cu/PdSi-Proben und 1,7 für die Ti/ZrO₂-Proben durchschnittlich um etwa 20% kleiner als die erwarteten Werte. Für die meisten Cu/PC-Proben wurden keine Säulen getestet, eine mögliche Abschätzung des Tabor-Faktors für dieses Probensystem wurde in Kapitel 4.4.4 erläutert.

Die Tabor-Faktoren der Komponenten PdSi und ZrO₂ zeigen eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment, während der experimentell bestimmte Wert für die Ti-Probe um 15% geringer ist als der theoretische Wert. Ein möglicher Grund für die niedrigeren Tabor-Faktoren ist, dass die Berechnung der Fließspannung aus den Mikrodruckexperimenten stark davon abhängt, wo der Durchmesser der Säule gemessen wird. Aufgrund der Konizität und der teilweise abgerundeten Spitze kann der an verschiedenen Stellen der Säule gemessene Durchmesser um bis zu 15% variieren. In dieser Arbeit wurde der Durchmesser im oberen Teil der Säulen bei 90% der Säulenhöhe gemessen, da die plastische Verformung der Säulen erfahrungsgemäß in diesem Bereich beginnt. Damit sind die Ergebnisse untereinander gut vergleichbar, eine andere Wahl der Durchmesser-Messung hätte jedoch starken Einfluss auf die gemessenen Fließspannungen. Berechnet man die Fließspannung der Säule unter Verwendung des Durchmessers direkt am Kopf der Säule, wie dies in einigen Arbeiten in der Literatur durchgeführt wird [Han09] [Kim12] [Wit10] [Zha12a], so liefert die Methode einen größeren Wert für die Fließspannung, und damit noch geringere Tabor-Faktoren. Wird andersherum der Durchmesser in der Mitte der Säule gemessen [Kau11] [Mic07], so führt dies zu einer Erhöhung des daraus ermittelten Tabor-Faktors.

Unabhängig von möglichen Artefakten aufgrund der Messmethode gibt es mehrere physikalische Ursachen für die niedrigeren Tabor-Faktoren der Schichtpakete:

- Unterschiedliche Fließspannungen der Komponenten können durch die Wechselwirkung der Komponenten zu einer Verringerung des Tabor-Faktors führen, die mit wachsender Fehlpassung zunimmt [Tan05]. FEM-Simulationen [Tan05] [Tan10] zeigen in diesem Zusammenhang, dass beispielsweise bei Schichtpaketen mit stark unterschiedlichen Fließspannungen der Komponenten selbst beim Entlastungsprozess noch plastische Prozesse in der weicheren Kompo-

te auftreten können, und damit die Auswertung nach Oliver und Pharr [Oli92] verfälscht wird. Aufgrund dieser andauernden plastischen Prozesse während des Entlastungsvorganges und der Anisotropie der Schichtpakete zeigen die Proben einen verringerten Tabor-Faktor.

- Variation der Reibung zwischen Indenter und Probenoberfläche in FEM-Simulationen zeigen, dass mit sinkender Reibung der Tabor-Faktor abnimmt [Tan05]. Ebenso kann man vermuten, dass die Grenzflächenstärke einen starken Einfluss auf den gemessenen Tabor-Faktor der Schichtpakete hat.
- Weiterhin beeinflussen herstellungsbedingte Eigenspannungen der Schichten den gemessenen Tabor-Faktor. Die Härtemessung mittels Nanoindentierung kann von Eigenspannungen beeinflusst werden, wohingegen bei Mikrodruckversuchen durch den Säulenpräparationsprozess das relaxierte Schichtpaket untersucht wird. Es ist eine Abnahme des gemessenen Tabor-Faktors für zunehmende Zug-Eigenspannungen zu erwarten.

Ein verringerter Tabor-Faktor für Schichtpakete ist weiterhin von mehreren Gruppen [Bha11] [Day11] [Day09] an verschiedenen rein kristallinen Materialsystemen experimentell beobachtet worden. Bhattacharyya et al [Bha11] finden für kristallinkristalline Al/TiN-Schichtpakete mit 2 nm Einzelschichtdicke einen Tabor-Faktor von $\alpha = 1,47$. Die Autoren begründen diesen Wert mit sehr starker Verformungsverfestigung der Al-Schichten zu Beginn der plastischen Verformung.

Kim et al [Kim12] untersuchen die plastischen Eigenschaften von Al/Nb-Schichtpaketen mit 5 nm dicken Einzelschichten. Ihr Vergleich der gemessenen Fließspannungen bei 5% plastischer Dehnung mit Nanoindentierungs-Messungen von Fu et al [Fu08] liefert einen Tabor-Faktor von 2,3. Die Autoren begründen diese Abweichung mit dem Argument, dass die kristallinen Schichten in der Säulengeometrie im Anfangsbereich der Plastizität Verformungsverfestigung erfahren, was zu einer Überschätzung der Fließspannung und damit zu einem verringerten Tabor-Faktor führt. Unklar bleibt bei dieser Argumentation, warum eine solche mechanische Verfestigung nicht auch die Härtemessung beeinträchtigt. In keiner dieser beiden Arbeiten wurden die Grenzflächeneigenschaften oder die herstellungsbedingten Eigenspannungen der Schichten gemessen.

Diese möglichen Einflussfaktoren sollen im Rahmen einer Kooperation mit Michael Gram (Doktorand in der Gruppe von Prof. Peter Anderson, Ohio State University) durch FEM-Simulationen und durch Bestimmung der Eigenspannungen mittels

Synchrotron-Röntgendiffraktometrie-Messungen untersucht werden und bieten einen Ausblick dieser Arbeit.

5.2.2 Elastizitätsmodul der Schichtpakete

Die elastischen Eigenschaften der untersuchten Materialsysteme zeigen im Allgemeinen den erwarteten Verlauf nach theoretischen Vorhersagen. Die Messung der Elastizitätsmoduln aus Mikrodruckversuchen und Nanoindentierungs-Messungen zeigen für Ti/ZrO₂-Proben eine gute Übereinstimmung. Der systematische Unterschied zwischen Elastizitätsmoduln aus Mikrodruckversuchen und Nanoindentierungs-Messungen der Cu/PdSi-Schichtpakete kann unter Berücksichtigung der Anisotropie der stark texturierten Cu-Schichten erklärt werden.

Die Elastizitätsmoduln werden im Wesentlichen durch die relativen Anteile der Komponenten bestimmt. Es wurde keine systematische Abhängigkeit der Elastizitätsmoduln von den Einzelschichtdicken oder der Zahl der Grenzflächen beobachtet. Eine Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der charakteristischen Größe eines Materials wird im Allgemeinen bei Größen > 10 nm nicht erwartet [Din05] [Lia05].

Diese Beobachtungen sind insofern wichtig, als dass durch die verlässliche Bestimmung der Elastizitätsmoduln Messartefakte der im folgenden Kapitel diskutierten plastischen mechanischen Eigenschaften ausgeschlossen werden können.

5.2.3 Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften der Komposite

Die aus Mikrodruckversuchen und Nanoindentierungs-Messungen bestimmten mechanischen Eigenschaften der Komposite können wie folgt zusammengefasst werden:

- Der Tabor-Faktor (Verhältnis aus Härte und Fließspannung) der untersuchten Schichtpakete zeigt eine Verringerung um durchschnittlich 20% gegenüber den nach Tabor [Tab70] erwarteten Werten. Dies ist konsistent mit experimentellen Untersuchungen an Schichtsystemen [Bha11] [Day11] [Day09] sowie Simulationsergebnissen [Tan05]. Eine Verringerung des Tabor-Faktors kann auf die mechanische Anisotropie der Schichtpakete und mögliche Eigenspannungen in den Schichten zurückgeführt werden.
- Die gemessenen Elastizitätsmoduln zeigen den erwarteten Verlauf, und hängen im Allgemeinen ausschließlich von den relativen Anteilen der Komponenten ab.

5.3 Festigkeit der kristallinen Metallschichten

In diesem Kapitel werden die gemessenen Festigkeiten der Proben diskutiert. Insbesondere soll dabei auf die größenabhängige Festigkeit der kristallinen Metallschichten eingegangen werden. Dies beinhaltet die Vorstellung eines Modells zur Ermittlung der Festigkeiten der dünnen kristallinen Metallschichten in den Kompositen (Kapitel 5.3.1), den Vergleich mit Literaturdaten (Kapitel 5.3.2 und 5.3.3) und die Diskussion der zugrunde liegenden Verformungsmechanismen dünner kristalliner Metallschichten (Kapitel 5.3.4). Weiterhin wird eine Einordnung der Mikrodruckversuche an Säulen mit verkippten Schichten diskutiert (Kapitel 5.3.5).

5.3.1 Kompositmodell für die Fließspannung in Mikrodruckversuchen

Die Festigkeit dünner kristalliner Metallschichten hängt wesentlich von deren Mikrostruktur, wie etwa Korngröße und Schichtdicke, ab, wohingegen die Festigkeit amorpher Materialien nur schwach von deren charakteristischer Größe abhängig ist [Che10] [DH09] [Dub09] [Vol08]. Aus diesem Grund kann aus der gemessenen Fließspannung der Komposite bei bekannter Fließspannung der amorphen Komponente die größenabhängige Festigkeit der kristallinen Metallschichten ermittelt werden. Dies soll im Folgenden erläutert werden.

Im Allgemeinen weist die idealisierte Fließkurve eines zweikomponentigen Komposits drei charakteristische Bereiche auf (siehe Abbildung 5.4a): In Bereich I verformen beide Komponenten elastisch, bis die Fließspannung der schwächeren Komponente erreicht ist. In Bereich II beginnt die schwächere Komponente sich plastisch zu verformen, während die zweite, stärkere Komponente immer noch elastisch verformt. Wenn schließlich auch die Fließspannung der stärkeren Komponente erreicht wird, fließen beide Komponenten plastisch (Bereich III). Bereich II wird in den Mikrodruckversuchen in dieser Arbeit nicht beobachtet, da er von der frühen Plastizität der Säule (durch Abrundung am Kopf, Verkipfung zwischen Spitze und Säulendeckfläche) überlagert wird. Die Fließspannung der Säulen wird in dieser Arbeit bei 5% plastischer Dehnung gemessen, wobei durch TEM- und REM-Querschnittsuntersuchungen bestätigt wurde, dass bei dieser Dehnung bereits Bereich III erreicht ist, in dem beide Komponenten plastisch verformen. Die Fließspannung in Bereich III ist diejenige, die mit der Fließspannung der Komponenten zu verknüpfen ist. Dazu soll die Von-Mises-Vergleichsspannung verwendet werden (siehe Gleichung 2.6). In zylindrischer

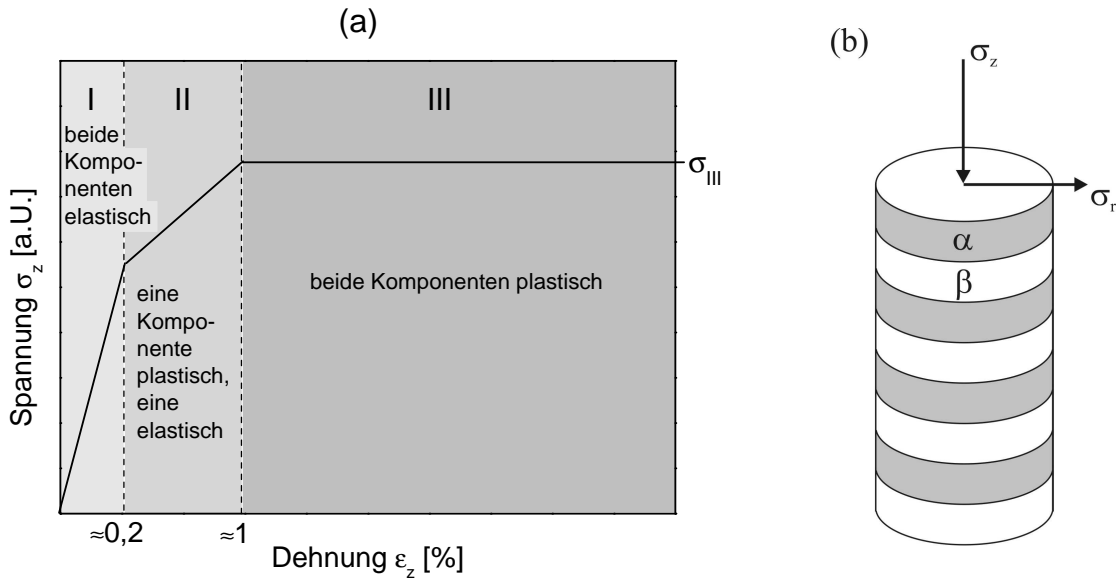


Abbildung 5.4: (a) Schematische ideale Fließkurve eines zweikomponentigen Komposits, (b) Veranschaulichung der zylindrischen Säulengeometrie.

Geometrie mit einer aufgetragenen Spannung in z -Richtung und der Schichtebene in radialer Richtung (siehe Abbildung 5.4b) reduziert sich dieses Kriterium auf

$$\sigma_v = \sigma_z - \sigma_r, \quad (5.5)$$

wobei σ_v die Von-Mises-Vergleichsspannung, σ_z die in z -Richtung aufgetragene Spannung und σ_r die radiale Spannung bezeichnen.

Aufgrund der beobachteten Codeformation beider Komponenten sind die Dehnungen beider Komponenten in Schichtebene gleich, demnach kann keine effektive radiale Spannung σ_r wirken. Daraus folgt eine lineare Mischungsregel der radialen Spannungen σ_r^α , σ_r^β der beiden Komponenten α , β mit den Volumenanteilen f_α , f_β als Gewichtungsfaktoren:

$$f_\alpha \sigma_r^\alpha + f_\beta \sigma_r^\beta = 0. \quad (5.6)$$

Im Folgenden soll stets zwischen den Spannungen und Dehnungen der Komponenten (Superskript α , β) und den Größen des Komposits als homogenem Material (ohne Superskript) unterschieden werden. Bei Erreichen der Fließspannung σ_{III} des Komposits im Bereich III der Fließkurve gilt für die Komponenten:

$$\sigma_v^{\alpha/\beta} = \sigma_{III} - \sigma_r^{\alpha/\beta}. \quad (5.7)$$

Löst man diese beiden Gleichungen unter Verwendung der Beziehung (5.6) nach der Fließspannung des Komposits σ_{III} auf, so ergibt sich die Mischungsregel:

$$\sigma_{III} = f_\alpha \sigma_v^\alpha + f_\beta \sigma_v^\beta. \quad (5.8)$$

Diese Mischungsregel (5.8) soll im Folgenden anhand des Beispiels eines Cu/PdSi-Schichtpakets anschaulich interpretiert werden. Während die in z-Richtung aufgebrauchten axialen Spannungen in beiden Komponenten gleich groß sind, besitzen die radialen Spannungen beider Komponenten in Schichtebene entgegengesetzte Vorzeichen (siehe Gleichung (5.6)). Über die starken Grenzflächen wird die schwächere Komponente, die als erstes plastisch zu fließen beginnt (hier das Kupfer), durch die stärkeren PdSi-Schichten zurückgehalten. Dies führt zu einer radialen Druckspannung für die Cu-Schichten und zu einer radialen Zugspannung für die PdSi-Schichten. Innerhalb der Schichten liegt demnach aufgrund der Kompositstruktur kein uniaxialer Spannungszustand vor. Aus diesem Grund zeigt das Komposit einerseits eine größere Fließspannung als die schwächere Komponente, und andererseits eine geringere Fließspannung als die stärkere Komponente. Bei Erreichen der Fließspannung des Komposits zeigen beide Komponenten Plastizität, da durch die Zugspannung in Schichtebene die Fließspannung der stärkeren PdSi-Schichten bereits erreicht ist.

Zur Berechnung der größenabhängigen Fließspannung der kristallinen Schichten ist dabei die Kenntnis aller weiteren Größen in Gleichung (5.8) notwendig. Die relativen Volumenanteile f_α , f_β der Komponenten können aus TEM-Querschnittsanalysen bestimmt werden, die Fließspannung des Komposits σ_{III} wurde anhand von Mikrodruckversuchen gemessen und die Fließspannung des amorphen Materials kann unabhängig anhand von Mikrodruckversuchen gemessen werden. Damit lässt sich aus der Mischungsregel 5.8 die Fließspannung der kristallinen Metallschichten bestimmen. Dabei ist zu beachten, dass durch die Messmethode der Fließspannung bei 5% plastischer Dehnung die schwächeren Cu- oder Ti-Schichten bereits Verformung bis zu einigen Prozent plastischer Dehnung aufweisen. Mögliche Verformungsverfestigung oder -entfestigung wird durch die Mischungsregel demnach nicht berücksichtigt.

5.3.2 Festigkeit dünner Ti-Schichten

Die unter Verwendung von Gleichung 5.8 berechneten größenabhängigen Fließspannungen der Ti-Schichten sind in Abbildung 5.5 im Vergleich mit Literaturdaten dargestellt. Die Fehlerbalken wurden nach Fehlerfortpflanzung berechnet, wobei die gemessene Fließspannung jeder Probe, der Ti-Anteil sowie die gemessene Fließspannung des Zirconiumoxids als fehlerbehaftet angenommen wurden. Für kleine Ti-Anteile dominiert der Fehler der ZrO_2 -Fließspannung die berechneten Fehler der Ti-Schichten. Demzufolge weist die 10 nm dicke Ti-Schicht der Ti10/ZrO₂100-Probe

mit dem geringsten Ti-Anteil den weitaus größten Fehler auf.

Daten aus der Literatur (siehe Abbildung 5.5) zeigen unabhängig von der Testmethode (Mikrodruckversuche, Zugversuche oder Nanoindentierung) einen Anstieg der Festigkeit mit abnehmender charakteristischer Größe. Als charakteristische Größe wurde für die Ti-Schichten in Ti/ZrO₂-Schichtpaketen die Korngröße in Schichtebene angenommen, die etwa der halben Schichtdicke entspricht. Für Literaturdaten wurden als charakteristische Größe die kleinste Größe aus der mittleren Korngröße, der Schichtdicke oder des Säulendurchmessers verwendet. Ein vorrangiger Einfluss der kleinsten charakteristischen Größe auf die Festigkeit konnte von Jennett et al nachgewiesen werden [Jen09]. Bei einer Anpassung der verschiedenen Datensätze gemäß einer Abhängigkeit $\sigma_f \propto t^{-n}$ mit der charakteristischen Größe t variiert der Exponent n zwischen 0,36 und 0,5 (siehe auch Kapitel 2). Generell wird bei hcp-Metallen eine Variation des Exponenten für verschiedene Gleitsysteme und Verformungsmechanismen (Versetzungsgleitung oder Zwillingsbildung) erwartet [Gre11].

Die aus den Mikrodruckversuchen an Ti/ZrO₂-Schichtpaketen berechneten Werte für die Fließspannung der einzelnen Ti-Schichten (rot, Probenzusammensetzung angegeben) setzen den größenabhängigen Trend der Literaturdaten fort. Die maximalen Festigkeiten liegen dabei im Bereich der Grenzflächenfestigkeit, die aus 45°-Mikrodruckversuchen zu 3 GPa abgeschätzt werden kann. Mit dieser Testmethode lassen sich Ti-Schichten mit wesentlich kleinerer charakteristischer Größe messen als mit bisherigen Testmethoden.

Ein nicht zu vernachlässigender Einflussfaktor auf die hohe Festigkeit der Ti-Schichten ist die hohe Sauerstoff-Affinität des Titans. Einige ppm können dabei als interstitiell gelöste Fremdatome die Festigkeit von Titan stark beeinflussen [Lüt03]. Untersuchungen an kommerziell reinem Titan mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt zeigen, dass die Fließspannung bei zunehmender Sauerstoffverunreinigung von (0,18 - 0,4) Gewichts-% von 170 MPa auf 480 MPa steigt [Lüt03]. Wie bereits in Kapitel 4.2.1 dargelegt wurde, weisen die hier untersuchten Ti-Schichten eine im Vergleich zum Target-Material erhöhte Sauerstoff-Konzentration auf. Somit kann in diesen Schichtpaketen von einem stark mit Sauerstoff verunreinigten Titan ausgegangen werden, was die im Vergleich zu Literaturdaten hohe Festigkeit sogar der 3 µm dicken Ti-Einzelschicht mit relativ großen Körnern erklärt.

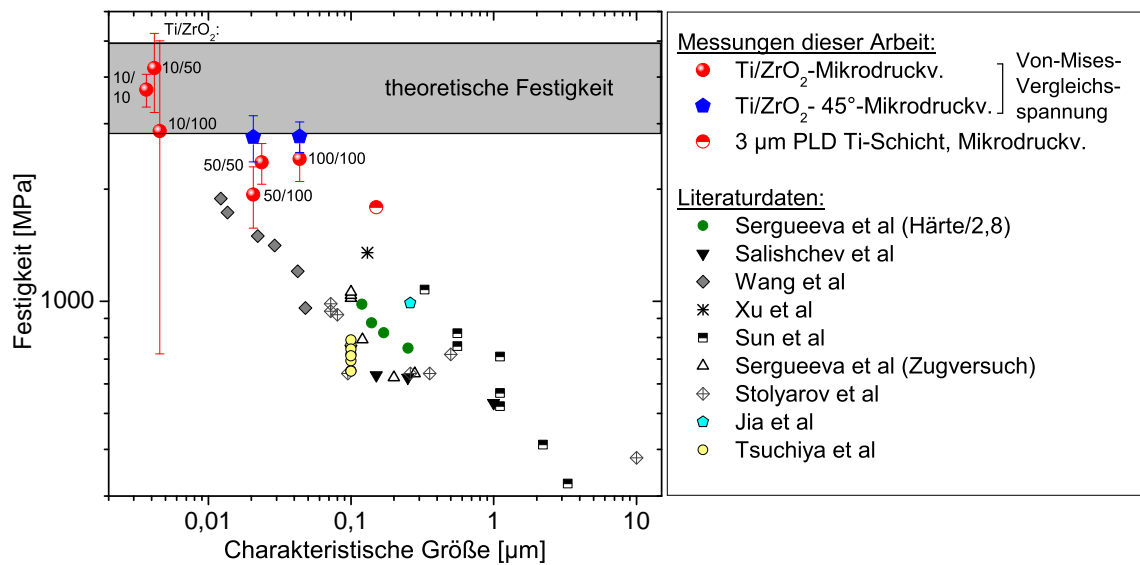


Abbildung 5.5: Abhängigkeit der Festigkeit dünner Ti-Schichten dieser Arbeit von der charakteristischen Größe im Vergleich zu Literaturdaten. *Messungen dieser Arbeit:* Dünne Ti-Schichten in Ti/ZrO_2 -Schichtpaketen aus Mikrodruckversuchen senkrecht zur Schichtebene (rot) und mit verkippten Schichten (blau) sowie die Fließspannung aus Mikrodruckversuchen an einer 3 μm dicken PLD Ti-Schicht (mit einer durchschnittlichen lateralen Korngröße von 150 nm). *Literaturdaten:* Nanoindentierung an polykristallinem Titan (Sergueeva et al [Ser01], Salishchev et al [Sal99], Wang et al [Wan93]), Druckversuche an polykristallinem Titan (Wang et al [Wan07a]), Xu et al [Xu08]), Mikrodruckversuche (Sun et al [Sun11]) und Zugversuche an polykristallinem Titan (Sergueeva et al [Ser01], Stolyarov et al [Sto03], Jia et al [Jia01]) sowie an dünnen Ti-Schichten (Tsuchiya et al [Tsu05]). Der Bereich für die *theoretische Festigkeit* aus DFT-Rechnungen [Oga04] ist ebenfalls markiert. Als *charakteristische Größe* wurde für die Daten dieser Arbeit und für die Daten aus [Ser01] [Sal99] [Wan93] [Sto03] [Jia01] [Tsu05] die Korngröße, für die Daten aus [Sun11] der Säulendurchmesser verwendet.

5.3.3 Festigkeit dünner Cu-Schichten

Die Fließspannungen der Cu-Schichten in den Cu/PdSi- sowie den Cu/PC-Schichtpaketen sind in Abbildung 5.6 im Vergleich mit Literaturdaten aus Messungen an dünnen Cu-Schichten in Abhängigkeit der kleinsten charakteristischen Größe dargestellt. Als charakteristische Größe wurde für die Cu-Schichten in Cu/PdSi-Schichtpaketen die Korngröße verwendet, die etwa der halben Schichtdicke entspricht, für Cu/PC-Schichtpakete wurde die Schichtdicke verwendet. Für die Literaturdaten wurde als charakteristische Größe jeweils die kleinste Dimension benutzt, entweder die Schichtdicke oder die Korngröße. Dabei variiert der Exponent n (oder m , je nachdem ob Schichtdicke oder Korngröße die charakteristische Größe ist) nach Gleichung 2.14 in Kapitel 2 stark zwischen 0,3 und 0,9.

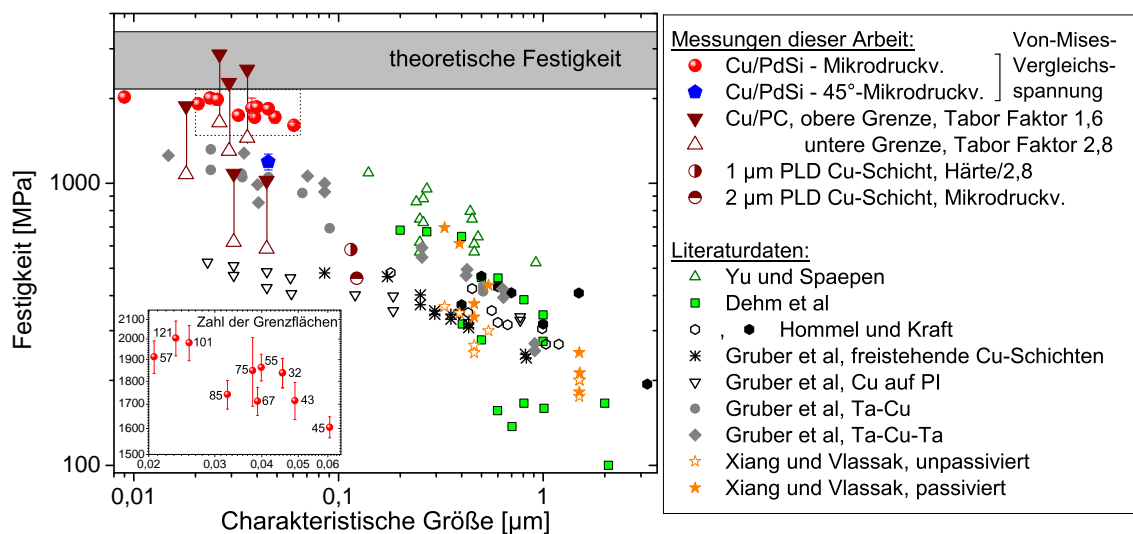


Abbildung 5.6: Abhängigkeit der Festigkeit dünner Cu-Schichten dieser Arbeit von der charakteristischen Größe im Vergleich zu Literaturdaten. *Messungen dieser Arbeit:* Dünne Cu-Schichten in Cu/PdSi-Schichtpaketen aus Mikrodruckversuchen senkrecht zur Schichtebene (rot) und mit verkippten Schichten (blau) sowie dünne Cu-Schichten in Cu/PC-Schichtpaketen (weinrot), Härte/3 aus Nanoindentierungs-Messungen an einer 1 µm dicken PLD Cu-Schicht [Oel11] sowie die Fließspannung aus Mikrodruckversuchen an einer 2 µm dicken PLD Cu-Schicht [Wut10]; *Literaturdaten:* Zugversuche an Cu-Schichten auf PI-Substraten (Yu und Spaepen [Yu04], Hommel und Kraft [Hom01] sowie Gruber et al [Gru08] mit und ohne zusätzliche Ta-Schichten), thermische Zyklierung dünner Cu-Schichten auf Substraten (Dehm et al [Deh03]) und Bulge Tests an freistehenden Cu-Schichten (Gruber et al [Gru08], Xiang und Vlassak [Xia06] ohne und mit Passivierung durch eine 100 nm dicke $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TaN}$ -Doppelschicht). Der Bereich für die *theoretische Festigkeit* aus DFT-Rechnungen [Oga02] ist ebenfalls markiert. Als *charakteristische Größe* der Cu-Proben wurde für Cu-Schichten in Cu/PdSi-Schichtpaketen, die Cu-Einzelschichten und Daten aus [Xia06] [Hom01] (nicht ausgefüllte Symbole) die Korngröße, für die Cu-Schichten in Cu/PC-Schichtpaketen und Daten aus [Yu04] [Deh03] [Gru08] [Hom01] (ausgefüllte Symbole) die Schichtdicke verwendet. In der Ecke unten links sind die Werte der Cu-Schichten in Cu/PdSi-Schichtpaketen in dem gepunktet umrandeten Bereich vergrößert dargestellt, und die Zahl der Grenzflächen ist für jede Probe angegeben.

Daten aus der Literatur für verschiedene Testmethoden wie Mikrozugversuche, Bulge Tests und thermische Zyklierung zeigen einen Anstieg der Stärke für sinkende charakteristische Größen bis etwa zu einer Größe von 100 nm. Dabei zeigen die Literaturdaten bereits eine starke Streuung, was sowohl auf die unterschiedliche Mikrostruktur (wie etwa Zwillingdichten [Jan11] [Jen11]) und verschiedene mögliche Verunreinigungen der Proben, als auch auf den Vergleich verschiedener Testmethoden zurückzuführen ist. Die aus den Mikrodruckversuchen an Cu/PdSi-Schichtpaketen berechneten Werte für die Fließspannung der einzelnen Cu-Schichten (rot) setzen den Trend der Literaturdaten fort, zeigen jedoch eine geringere Größenabhängigkeit oder sogar eine Stagnation der Fließspannung bei etwa 2 GPa, was

nahe an der unteren Grenze für die theoretische Festigkeit des Materials und nahe der Fließspannung für reines PdSi liegt. Eine Stagnation der Festigkeit wird auch von Gruber et al [Gru08] für Schichtdicken < 100 nm beobachtet, wobei die maximal erreichte Festigkeit von den Randbedingungen durch angrenzende Materialien beeinflusst wird. Freistehende Cu-Schichten (schwarze Kreuze) erreichen maximale Festigkeiten von 480 MPa, dünne Cu-Schichten auf Polyimid erreichen Festigkeiten von 525 MPa, und dünne Cu-Schichten, die an einer oder beiden Seiten durch dünne Ta-Schichten begrenzt werden, zeigen Festigkeiten von bis zu 1300 MPa.

Außerdem ist in Abbildung 5.6 die Festigkeit von Cu-Schichten in Cu/PC-Schichtpaketen dargestellt, die aus Nanoindentierungs-Messungen mit Hilfe der Tabor-Relation abgeschätzt wurde (weinrote Dreiecke). Diese Werte zeigen sowohl starke Unsicherheiten als auch große Schwankungen, liegen jedoch deutlich über den Festigkeiten dickerer Cu-Schichten sowie des reinen Polycarbonats. Die Werte sind aus mehreren Gründen stark fehlerbehaftet: Zum einen konnte lediglich eine grobe Abschätzung des Tabor-Faktors für eine Probe des Materialsystems vorgenommen werden. Es kann zwar auf Grundlage der Tabor-Faktoren der anderen beiden Materialsysteme vermutet werden, dass der Tabor-Faktor für die weiteren Cu/PC-Proben ähnlich ist, dies ist jedoch insbesondere vor dem Hintergrund der verschiedenen beobachteten Verformungsmorphologien und des unterschiedlichen Delaminationsverhaltens bei Nanoindentierung (siehe Kapitel 4.4.3) fragwürdig. Zum anderen wurde gezeigt, dass eine Implantation von Cu in PC von mindestens 4 nm Tiefe an der Grenzfläche auftritt. Es ist nicht klar, inwieweit sich die mechanischen Eigenschaften der PC-Schichten durch diesen Implantationsprozess verändern. Zumindest konnte in diesem Zusammenhang kein signifikanter Einfluss der Zahl der Grenzflächen (und damit des Anteils an geschädigtem PC) auf die gemessene Härte festgestellt werden. Des Weiteren ist der Cu-Anteil in diesen Proben mit 0,20 - 0,44 sehr viel geringer als beispielsweise für die Cu/PdSi-Proben ($f_{Cu} = 0,53 - 0,86$). Allein daraus ergibt sich ein größerer Fehler, insbesondere wenn die Fließspannung des PC eine große Unsicherheit aufweist. Vor dem Hintergrund der vielfältigen ungeklärten Einflussfaktoren ist eine Einordnung der Festigkeit der Cu-Schichten in Cu/PC-Schichtpaketen schwierig.

Anhand von Abbildung 5.6 lässt sich weiterhin argumentieren, dass eine Verfälschung der ermittelten Festigkeiten der Metallschichten durch einen direkten Beitrag der Grenzflächen weitgehend ausgeschlossen werden kann. Für den Fall, dass die Grenzflächen mit ihrer Grenzflächenspannung γ (analog zur Definition einer Oberflächenspannung mit einer Einheit $[\gamma] = 1 \text{ N/m}$) ebenfalls zur gemessenen Festigkeit

der Proben beitragen, müsste man die Mischungsregel um einen Term erweitern, der proportional zur Zahl der Grenzflächen N ist:

$$\sigma_{Komposit} = f_{Cu} \cdot \sigma_{Cu} + (1 - f_{Cu}) \cdot \sigma_{PdSi} + \frac{N}{d_{ges}} \cdot \gamma.$$

Hier bezeichnet d_{ges} die Dicke des gesamten Schichtpakets, die für alle Proben mit etwa 3 μm konstant ist. Die in Abbildung 5.5 dargestellten Cu/PdSi-Daten (rot) sind dabei unter Vernachlässigung eines möglichen Einflusses der Zahl der Grenzflächen berechnet worden. Wäre ein solcher Einfluss vorhanden, müsste die Festigkeit der Cu-Schichten von der Zahl der Grenzflächen abhängen. Anhand der vergrößerten Darstellung der Cu/PdSi-Daten links unten in Abbildung 5.5 ist allerdings ersichtlich, dass Proben mit ähnlichen Cu-Schichtdicken, jedoch einer unterschiedlichen Anzahl von Grenzflächen (jeweils angegeben) keine signifikante Abhängigkeit der Festigkeit von der Zahl der Grenzflächen zeigen. Damit kann ein signifikanter Einfluss der Grenzflächen auf die Festigkeit der Proben und damit ein systematischer Fehler bei der Bestimmung der Festigkeit der dünnen kristallinen Schichten ausgeschlossen werden.

5.3.4 Modell für die Festigkeit dünner Metallschichten

In diesem Kapitel wird ein Modell vorgestellt, das die hohen Festigkeiten der kristallinen Metallschichten und die Stagnation der Festigkeit dünner Cu-Schichten erklärt. Es beinhaltet starke Verformungsverfestigung der kristallinen Schichten und berücksichtigt die Kompositstruktur und die Eigenschaften der kristallin-amorphen Grenzflächen.

Die hohen Festigkeiten der Metallschichten können durch den Aufbau einer hohen Versetzungsdichte sowie Versetzungswechselwirkung erklärt werden. Nach dem Kompositmodell in Abbildung 5.4 beginnen die Metallschichten in Bereich II plastisch zu verformen, und Versetzungen werden durch die Korngrenzen und/oder die kristallin-amorphen Grenzflächen an ihrer Bewegung gehindert. Wenn die Grenzflächen und/oder die Korngrenzen stark genug sind, um die Versetzungen und die daraus resultierenden Schubspannungen zu blockieren, kann sich eine hohe Versetzungsdichte in den Metallschichten aufbauen, die zu hohen Festigkeiten führt.

Die notwendige Versetzungsdichte in einer dünnen Cu-Schicht mit einer Fließspannung von 2 GPa kann aus der Taylor-Gleichung $\tau = \alpha G b \sqrt{\rho}$ [Got07] abgeschätzt werden. Dabei ist $G = 45 \text{ GPa}$ [Led74] der Schubmodul von Kupfer, $b = 0,2556 \text{ nm}$

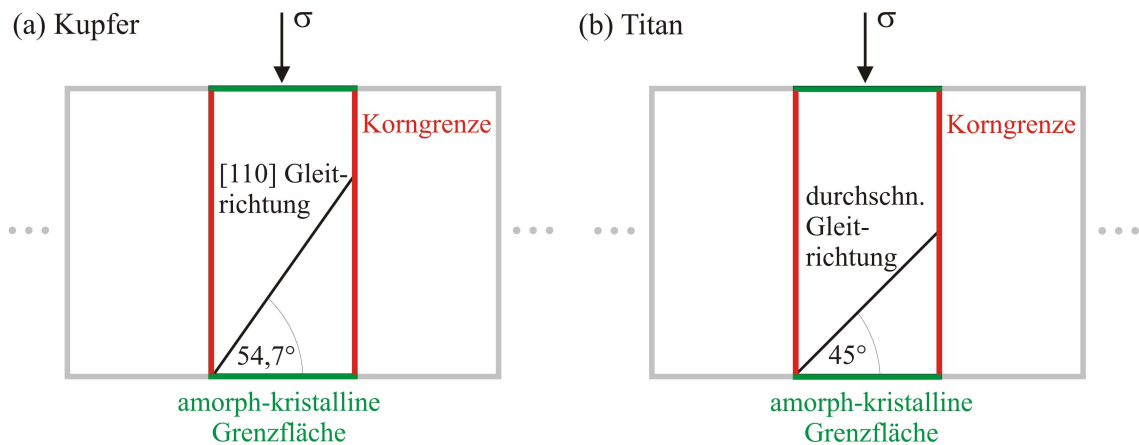


Abbildung 5.7: Veranschaulichung der Geometrie für die Versetzungsbewegung in (a) Cu-Körnern in Cu/PdSi-Schichtpaketen und (b) Ti-Körnern in Ti/ZrO₂-Schichtpaketen.

der Burgers-Vektor, ρ ist die Versetzungsdichte und $\alpha \approx 0,5$ eine dimensionslose Konstante. Nimmt man einen maximalen Schmid-Faktor von 0,5 an, so kann man die Schubspannung $\tau = 0,5 \sigma$ und damit die Versetzungsdichte nach oben abschätzen, um einen Eindruck davon zu bekommen, wie realistisch die Vorstellung der Verfestigung durch Versetzungswechselwirkung bis zu den beobachteten Festigkeiten ist. Unter diesen Annahmen ergibt sich eine Versetzungsdichte von $3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ bei einer Fließspannung von 2 GPa, der entsprechende mittlere Abstand zwischen zwei Versetzungen ist bei dieser Versetzungsdichte etwa 6 nm. Eine analoge Abschätzung für dünne Ti-Schichten mit einem Schubmodul von $G = 43 \text{ GPa}$ [Gui74], und einem Burgers-Vektor von $b = 0,295 \text{ nm}$ (Burgers-Vektor in \vec{a} -Richtung) bzw. $b = 0,554 \text{ nm}$ (Burgers-Vektor in $\vec{c} + \vec{a}$ -Richtung) führt bei einer maximalen Festigkeit von 4 GPa zu einer Versetzungsdichte von 10^{17} m^{-2} bzw. $3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ und damit zu einem mittleren Abstand der Versetzungen von 3 nm bzw. 6 nm. Obwohl dies einer sehr hohen Dichte entspricht, wurden Versetzungsdichten ähnlicher Größenordnung in in-situ TEM-Untersuchungen an nanokristallinen Cu- und Pd-Metallschichten in Verbindung mit Versetzungsnukleation und Annihilation an Korngrenzen beobachtet [Wan11b] [You05].

Um den Einfluss der kristallin-amorphen Grenzflächen gegenüber demjenigen der Korngrenzen abschätzen zu können, muss die Korngeometrie und Kristallographie der Cu- bzw. Ti-Schichten berücksichtigt werden. Abbildung 5.7 zeigt schematisch die Geometrie der Cu-Körner in den Cu/PdSi-Schichtpaketen bzw. der Ti-Körner in den Ti/ZrO₂-Schichtpaketen. Die kolumnaren Körner besitzen dabei jeweils ein Aspektverhältnis von etwa 1:2, sind also in Schichtebene etwa halb so groß wie die Schichtdicke.

Durch die starke (111)-Textur der Cu-Schichten liegen die (111)-Gleitebenen meist unter einem Winkel von $70,5^\circ$, und die [110]-Gleitrichtungen unter einem Winkel von $54,7^\circ$ zur Schichtebene. Dadurch trifft ein Großteil der an einer Korngrenze nukleierten Versetzungen bei ihrer Bewegung durch das Korn auf eine kristallin-amorphe Grenzfläche, und umgekehrt alle an der Grenzfläche nukleierten Versetzungen auf eine Korngrenze. Dabei werden Versetzungen durch die Wechselwirkung ihres elastischen Spannungsfeldes mit der Umgebung von der Grenzfläche zum elastisch nachgiebigeren PdSi angezogen [Hoa06] [Wan08].

Bei den Ti-Schichten sind die Gleitebenen aufgrund der schwachen Textur eher zufällig orientiert, die Schmid-Faktoren sind jedoch für solche Gleitsysteme maximal, bei denen Gleitrichtung und -ebene möglichst etwa um 45° gegenüber der Belastungsrichtung orientiert sind. Selbst für einen idealen Winkel von 45° trifft noch ein großer Teil der Versetzungen, die an einer Korngrenze nukleiert wurde, bei Bewegung durch das Korn auf die kristallin-amorphe Grenzfläche. In diesem Materialsystem werden die Versetzungen allerdings von der Grenzfläche mit dem steiferen amorphen ZrO_2 abgestoßen.

Für beide Materialsysteme kann aufgrund der Korngeometrie vermutet werden, dass derjenige Grenzflächentyp (Korngrenze oder kristallin-amorphe Grenzfläche) die maximal mögliche Versetzungsdichte kontrolliert, der die geringere Spannung für Versetzungsnukleation und -annihilation benötigt. Wird an einer der beiden Grenzflächen Annihilation von Versetzungen möglich, so führt dies zu einer beträchtlichen Verringerung der Versetzungsdichte. Bei Erreichen der Grenzflächenfestigkeit der Cu/PdSi-Schichtpakete kann beispielsweise nur noch der geringe Anteil derjenigen Gleitebenen zu Versetzungsspeicherung beitragen, die ausschließlich durch Korngrenzen begrenzt sind. Versetzungen auf Gleitebenen, die an eine kristallin-amorphe Grenzfläche stoßen, gleiten durch das nachgiebigere PdSi bevorzugt zur Grenzfläche und annihilieren dort. Wird andersherum eine Spannung erreicht, bei der Versetzungsannihilation an Korngrenzen möglich wird, so wird ebenfalls die hohe Versetzungsdichte in den kristallinen Metallschichten größtenteils abgebaut. Damit wird die maximal beobachtete Fließspannung der dünnen Metallschichten durch die Festigkeit des schwächeren Grenzflächentyps (Korngrenze oder kristallin-amorphe Grenzfläche) dominiert.

Die Annahme, dass die Festigkeiten dünner Metallschichten wesentlich durch die Grenzflächen zum umliegenden Material beeinflusst werden, wird besonders durch Messungen von Gruber et al [Gru07] [Gru08] unterstützt. In ihrer detaillierten Studie untersuchten die Autoren die mechanischen Eigenschaften dünner Cu-Schichten

in freistehender Geometrie, auf einem Polyimid-Substrat, sowie durch Ta-Schichten begrenzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Während bei Schichtdicken von etwa 1 μm alle untersuchten Cu-Schichten ähnliche Festigkeiten zeigen, beobachteten die Autoren für freistehende sowie auf einem Polyimid-Substrat getestete Cu-Schichten maximale Festigkeiten von 0,48 GPa bzw. 0,53 GPa, wohingegen die von dünnen Ta-Schichten umgebenen Cu-Schichten eine weitaus höhere maximale Festigkeit von 1,3 GPa aufwiesen. Gruber et al erklären diesen Unterschied durch den Effekt einer unendlich steifen oder transparenten Grenzfläche auf die Aktivierung einer Frank-Read-Quelle innerhalb eines Cu-Korns. Weiterhin führen sie den reduzierten Größeneffekt bei Schichtdicken < 100 nm auf eine geringe Variation in der Korngrößenverteilung innerhalb der Schichten und auf einen Übergang des Verformungsmechanismus mit abnehmender Korngröße von vollen Versetzungen zu Partialversetzungen zurück. Die verschiedenen Festigkeiten der Grenzflächen berücksichtigt ihr Modell jedoch nicht.

Die Ergebnisse dieser Arbeit unterstützen die Idee, dass die Stärke der umgebenden Grenzflächen (und der benachbarten Schichten) die Festigkeit der Metallschichten wesentlich beeinflusst, indem sie die Ausbildung einer hohen Versetzungsdichte begünstigt. Sobald im Komposit allerdings Spannungen erreicht werden, die die Festigkeit der Grenzflächen überschreiten, kann in dieser Geometrie ein Großteil der Versetzungen durch Umordnung des angrenzenden amorphen Materials in der Grenzfläche absorbiert werden. Damit geht ein Verlust der Beschränkung der dünnen Schichten durch die Grenzflächen einher, was zu einer verringerten Größenabhängigkeit - nunmehr lediglich durch die Korngrenzen - führt. Der beschriebene Ansatz erklärt die Stagnation der Festigkeiten dünner Cu-Schichten ab einer gewissen Korngröße, ohne einen Übergang im Verformungsmechanismus von vollen Versetzungen zu Partialversetzungen anzunehmen, was in manchen Studien in der Literatur vorgeschlagen wird [Gru07] [Gru08] [Oh07]. Dies ist konsistent mit TEM-Untersuchungen dieser Arbeit: Ein Wechsel im Verformungsmechanismus von vollen zu Partialversetzungen müsste in der Mikrostruktur der verformten Metallschichten in Form von Stapelfehlern oder Zwillingen erkennbar sein. Innerhalb der stark verformten dünnen Cu-Schichten wurde allerdings keine Änderung der Zwillingsdichte im Vergleich zu unverformten Proben gefunden, und auch in den dünnen Ti-Schichten wurden keine Zwillinge oder Stapelfehler beobachtet. Die Annihilation von Versetzungen an Grenzflächen führt außerdem zur beobachteten Verformungsentfestigung (siehe Kapitel 5.1.3) und kann durch Molekulardynamik-Simulationen bestätigt werden [Wan07b]. Die Größenabhängigkeit der Fließspannung der Ti-Schichten in den

Ti/ZrO₂-Schichtpaketen ohne Stagnation bis zur minimalen untersuchten Schichtdicke von 10 nm kann in diesem Modell damit begründet werden, dass die Festigkeit der Ti/ZrO₂-Grenzflächen etwa 3 GPa beträgt, und damit im Bereich der maximal erreichten Festigkeiten der Ti-Schichten liegt. Für geringere Ti-Schichtdicken wäre hier eine ähnliche Stagnation der Festigkeit wie für die dünnen Cu-Schichten zu erwarten, dieser Schichtdickenbereich wurde in dieser Arbeit allerdings nicht untersucht.

Prinzipiell könnte die Stagnation der Festigkeit dünner Cu-Schichten bei etwa 2 GPa auch auf das Erreichen der theoretischen Festigkeit in Verbindung mit Annihilation und Nukleation zahlreicher Versetzungen innerhalb der Cu-Körner zurückgeführt werden. Dies ist jedoch aus zwei Gründen eher unwahrscheinlich: Zum einen zeigen unter 45° getestete Cu-Schichten sogar eine um 15% größere Festigkeit, was unter Berücksichtigung der Aktivierung unterschiedlicher Gleitsysteme in den verschiedenen Geometrien erklärt werden kann (siehe Kapitel 5.3.5). Zum anderen kann mit diesem Argument weder die beobachtete starke Verformungsentfestigung des Komposits noch die gleichzeitig auftretende Verformung auch der festeren amorphen Komponente erklärt werden. Das Erreichen der Grenzflächenfestigkeit der Cu/PdSi-Schichtpakete gibt dahingegen eine konsistente Erklärung aller Beobachtungen dieser Arbeit.

Kristallin-amorphe Grenzflächen scheinen dabei im Vergleich zu beispielsweise der kristallin-kristallinen Ta-Cu-Grenzfläche eine größere Festigkeit zu besitzen, was zum Teil durch den unterschiedlichen Charakter der Grenzflächen begründet werden kann. Während bei kristallin-kristallinen Grenzflächen die Transmission von Versetzungen durch die Grenzfläche möglich ist und die Grenzfläche durch Schaffung einer Stufe schwächt, kann dies bei einer kristallin-amorphen Grenzfläche nicht geschehen. Untersuchungen an dünnen Aluminium-Schichten von Dehm et al [Deh02] unterstützen diesen Interpretationsansatz. Die Autoren untersuchten die mechanischen Eigenschaften dünner Al-Schichten auf kristallinen sowie amorphen Substraten und beobachteten, dass dünne Al-Schichten auf amorphem Si größere Festigkeiten zeigen als Al-Schichten auf kristallinem Al₂O₃. Oh et al [Oh11] konnten die Aufstauung von Versetzungen gegen eine Al-Kleber-Grenzfläche nachweisen, wenn die Kleber-Schicht dünn ist und selbst durch eine weitere angrenzende Al-Schicht in der Verformung beschränkt wird. Auch diese Beobachtung unterstützt die gemessenen hohen Festigkeiten der Cu-Schichten in Cu/PC-Schichtpaketen.

5.3.5 Einordnung der Mikrodruckversuche an 45°-Säulen

Im Folgenden sollen die Beobachtungen aus Mikrodruckversuchen an 45°-Säulen, insbesondere der Verformungsmechanismus, die Eigenschaften der Grenzflächen und die gemessenen Festigkeiten in die bisherige Argumentation eingeordnet werden.

Die Mikrodruckversuche an 45°-Säulen geben Aufschluss über den Einfluss der Grenzflächen auf die plastische Verformung. Schematisch kann man in Abhängigkeit der Grenzflächeneigenschaften sowie der Anisotropie der plastischen Eigenschaften der Schichten zwischen drei Grenzfällen unterscheiden, die in Abbildung 5.8 skizziert sind: In (b) versagt die Grenzfläche zwischen beiden Materialien, was aufgrund der konischen Form der Säulen im Allgemeinen bei der obersten, ganz durchgehenden Schicht auftritt. Bei (c) und (d) sind die Grenzflächen fester als die Schicht mit der kleineren Fließspannung, und damit ist die plastische Verformung auf eine oder wenige dieser Schichten beschränkt. Geht man davon aus, dass das zuerst plastisch verformende Material anisotrop ist, also wie in diesem Fall eine texturierte Metallschicht, so kann man weiterhin zwei Fälle unterscheiden: In (c) liegen die aktivierten Gleitebenen parallel zu den Grenzflächen und Abgleitung findet auf diesen Ebenen statt. In (d) liegen die aktivierten Gleitebenen unter einem größeren Winkel zur Belastungsrichtung, so dass an den Rändern der Schicht Material herausfließt. Im Allgemeinen können die hier gezeigten Mechanismen auch gleichzeitig auftreten.

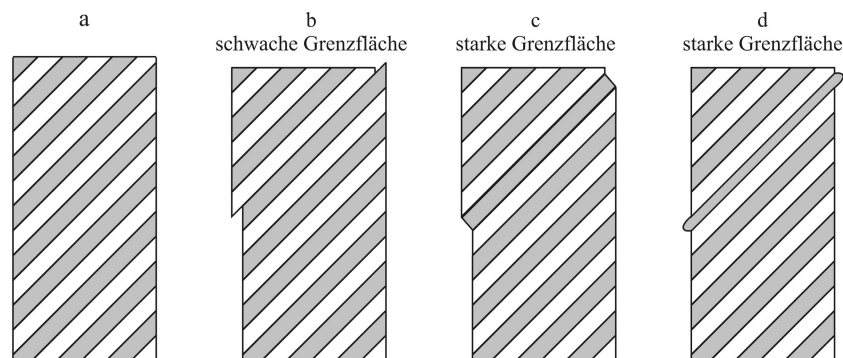


Abbildung 5.8: Erwartete idealisierte Verformungsmorphologien der 45°-Säulen (a) bei Versagen der Grenzfläche (b) sowie bei Versagen einer Komponente (c-d).

Bei den experimentellen Untersuchungen an Ti/ZrO₂-Schichtpaketen kann ein Übergang im Verformungsmechanismus von plastischer Verformung innerhalb einer Ti-Schicht zu Versagen der Grenzfläche identifiziert werden: Die REM- und TEM-Querschnittsanalysen sowie die Auswertung der plastischen Dehnungen der Einzelschichten zeigen, dass Ti-Schichten mit Dicken > 50 nm durch Plastizität in

der obersten, durch die gesamte Säule verlaufenden Schicht versagen, während Ti-Schichten mit Dicken < 50 nm durch Plastizität an der Grenzfläche verformen. Dieser Übergang im Verformungsmechanismus kann unter Berücksichtigung der größenabhängigen Festigkeit der Ti-Schichten erklärt werden. Bei 100 nm dicken Ti-Schichten ist die Festigkeit der Schichten kleiner als diejenige der Grenzflächen, so dass die plastische Verformung sowie das Versagen der Säule durch Verformung innerhalb einer Ti-Schicht stattfinden. Bei 10 nm dicken Ti-Schichten ist die Festigkeit jedoch größer als diejenige der Grenzflächen, so dass die Verformung an den Grenzflächen lokalisiert ist. Die Probe mit den 50 nm dicken Ti-Schichten stellt einen Grenzfall dar, bei dem beide Verformungsmechanismen auftreten. Dies kann durch die verschiedenen Dehngeschwindigkeiten, bei denen die unterschiedlichen Prozesse ablaufen, erklärt werden: Die plastische Verformung innerhalb der 50 nm dicken Ti-Schicht beginnt bei geringen Dehnraten, führt jedoch zu einem schnellen Abgleitprozess, so dass das Abbremsen der Indenterspitze durch den Reststumpf bei einer hohen Dehnrade erfolgt, die bevorzugt zu lokaler plastischer Verformung an den Grenzflächen führt. Die Ergebnisse der Mikrodruckversuche an Cu90/PdSi90-Säulen sind schwieriger zu interpretieren. Hier zeigt die Auswertung der plastischen Dehnungen aller Einzelschichten, dass nicht nur die Cu-Schichten plastisch verformen, sondern auch die PdSi-Schichten insbesondere nahe der Grenzfläche Plastizität aufweisen. Trotzdem beobachtet man größere Dehnungen innerhalb der Cu-Schichten in Verbindung mit einer Extrusion der Cu-Schichten am Rand der Säule, ähnlich wie in Abbildung 5.8d dargestellt.

Die Fließspannungen der Metallschichten in den Schichtpaketen, die durch plastische Verformung einer Metallschicht versagen, können mit den aus normalen Mikrodruckversuchen ermittelten Von-Mises-Vergleichsspannungen der Metallschichten verglichen werden. Für eine Schicht, die unter einem Winkel von 45° zur Schichtebene belastet wird (siehe Abbildung 5.9), ergibt sich ein Spannungszustand mit den beiden Spannungskomponenten σ_1 und τ_{12} mit

$$\sigma_1 = \tau_{12} = \frac{F_z/\sqrt{2}}{A\sqrt{2}} = \sigma_z/2, \quad (5.9)$$

wobei $\sigma_z = F_z/A$ die in z -Richtung auf das Komposit aufgebraachte Spannung bezeichnet. Dies gilt unter der Annahme, dass die Poissonzahlen beider Komponenten gleich sind, und damit die Beschränkung der kristallinen Schicht durch die elastisch verformenden amorphen Komponente vernachlässigbar ist. Damit folgt aus dem Von-Mises-Kriterium:

$$\sigma_v^{45^\circ} = \sigma_z \quad (5.10)$$

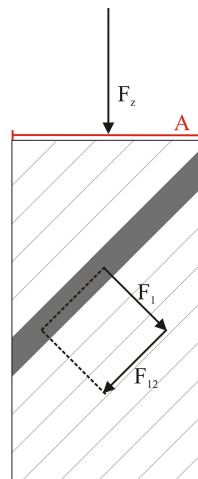


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung des Spannungszustandes bei Mikrodruckversuchen an 45°-Säulen.

Die Fließspannungen aus 45°-Mikrodruckexperimenten sind zusammen mit den aus normalen Mikrodruckversuchen ermittelten Werten und Literaturdaten in Abbildungen 5.5 bzw. 5.6 dargestellt. Die Von-Mises-Vergleichsspannungen der 90 nm dicken Cu-Schichten sind dabei um etwa 34% geringer als die aus Mikrodruckversuchen ermittelten Werte, während die an Ti-Schichten mittels beider Methoden gemessenen Werte im Rahmen des Fehlers gut übereinstimmen.

Bei der Bewertung der Von-Mises-Vergleichsspannungen in den beiden unterschiedlichen Belastungsrichtungen sind zunächst die verschieden starken Texturierungen der Metallschichten sowie die unterschiedlichen Kristallstrukturen zu berücksichtigen: Die Ti-Schichten weisen nur eine schwache Textur auf, und die mittleren Schmid-Faktoren sind in beiden Geometrien - auch aufgrund der größeren Anzahl an möglichen Gleitsystemen - ähnlich. Für die dünnen Cu-Schichten hingegen führt aufgrund der starken Textur ein weitaus größerer Schmid-Faktor in der 45°-Geometrie zu einer geringeren gemessenen Von-Mises-Vergleichsspannung. Die Schmid-Faktoren für beide Geometrien sollen im Folgenden abgeschätzt werden.

Für die stark (111)-texturierten Cu-Schichten liegt in jedem Korn eine (111)-Ebenenschar parallel zur Schichtebene, die anderen {111}-Ebenen sind um 70,5° dagegen gedreht. Für die normalen Mikrodruckversuche ergibt sich damit ein Schmid-Faktor von 0,27 bei 6 gleichberechtigten Gleitsystemen in jedem Korn. Für die Mikrodruckversuche unter 45° hingegen finden sich nun in jedem Korn der Schicht (111)-Ebenen unter optimalen 45° zur Belastungsrichtung (dies ist gerade die (111)-Texturebene). Für diese (111)-Texturebene gibt es in jedem Korn drei mögliche

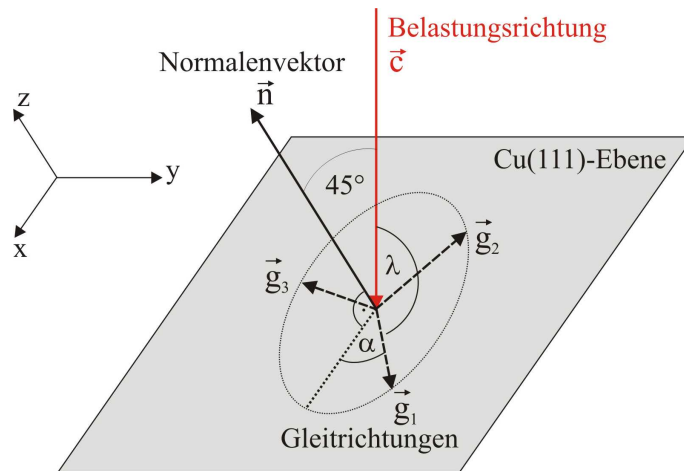


Abbildung 5.10: Veranschaulichung zur Berechnung des mittleren Schmid-Faktors für 45°-Säulen der Cu/PdSi-Proben. In dieser Geometrie liegen in jedem Korn (111)-Ebenen um 45° zur Belastungsrichtung \vec{c} , die Gleitrichtung \vec{g} ist gleichmäßig über alle Winkel α in der Ebene verteilt.

Gleitrichtungen \vec{g}_1 , \vec{g}_2 , \vec{g}_3 , dies ist schematisch in Abbildung 5.10 veranschaulicht.

Da die Orientierung der Körner in der Schichtebene beliebig ist, liegen auch die Gleitrichtungen beliebig in der Ebene orientiert. Zur Berechnung des Schmid-Faktors in dieser Geometrie benötigt man den Winkel zwischen Belastungsrichtung und Gleitrichtung. Bei Einführung eines Koordinatensystems mit der (111)-Texturebene als xy-Ebene und der z-Richtung in Richtung des Normalenvektors (siehe Abbildung 5.10) erhält man für die Belastungsrichtung $\vec{c} = 1/\sqrt{2}(1, 0, 1)$ und für eine Gleitrichtung $\vec{g}_1 = (\cos \alpha, \sin \alpha, 0)$. Der Winkel zwischen diesen beiden Vektoren ist nach dem Skalarprodukt $\cos \lambda = \cos \alpha / \sqrt{2}$. Durch drei mögliche Gleitrichtungen \vec{g} in jeder (111)-Ebene liegt die ungünstigste Kornorientierung bei einem Winkel von $\alpha = 30^\circ$. In diesem Fall wird der Schmid-Faktor mit einem Wert von 0,43 minimal. Den mittleren Schmid-Faktor erhält man, wenn man über alle möglichen Kornorientierungen mittelt:

$$\begin{aligned}
 \langle m_s \rangle &= \cos \frac{\pi}{4} \langle \cos \lambda \rangle \\
 &= \cos \frac{\pi}{4} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\Pi}{6} \right)^{-1} \int_0^{\pi/6} \cos \alpha \, d\alpha \\
 &= 0,477.
 \end{aligned}$$

Damit ist der mittlere Schmid-Faktor größer als bei normalen Mikrodruckversuchen, was zu einer geringeren Fließspannung in dieser Richtung führt. Berücksichtigt man diese unterschiedlichen Schmid-Faktoren so ergeben sich kritische Schubspannungen gemäß Tabelle 5.2.

Tabelle 5.2: Gemessene Von-Mises-Vergleichsspannungen und auf Grundlage der Schmid-Faktoren berechnete kritische Schubspannungen 90 nm dünner Cu-Schichten für beide Mikrodruck-Messmethoden.

Messmethode	Von-Mises- Vergleichsspannung [GPa]	Schmid- Faktor	kritische Schubspannung [GPa]
normal	$1,80 \pm 0,07$	0,27	$0,49 \pm 0,02$
45°	$1,19 \pm 0,08$	0,48	$0,57 \pm 0,04$

Berücksichtigt man die verschiedenen Schmid-Faktoren, so ist die unter 45° gemessene kritische Schubspannung der Cu-Schichten um 15% größer als unter Belastung senkrecht zur Schichtebene. Bei der Bewertung der 45°-Versuche bleibt zu berücksichtigen, dass die aktivierten Gleitsysteme in den kristallinen Körnern für beide Testmethoden verschieden sind. Bei normalen Mikrodruckversuchen bewegen sich Versetzungen hauptsächlich auf solchen Gleitebenen, die an mindestens einer Seite einer kristallin-amorphen Grenzfläche enden. Unter 45° hingegen findet Versetzungsbewegung in den Cu-Körnern auf den (111)-Ebenen parallel zu den kristallin-amorphen Grenzflächen statt, die in den meisten Fällen an Korngrenzen enden (vergleiche dazu Abbildungen 5.11 und 5.7a). Ähnliches gilt für die Ti-Schichten. Der größere Wert für die an 45°-Säulen gemessene kritische Schubspannung der Cu-Schichten bestätigt dabei das in Kapitel 5.3.4 vorgeschlagene Modell, nach dem die Festigkeit der kristallin-amorphen Grenzflächen unter Belastung senkrecht zur Schichtebene die Festigkeit der Cu-Schichten begrenzt. Durch deren starke Textur kann der Einfluss der kristallin-amorphen Grenzflächen bei der Belastung unter 45° weitgehend ausgeschlossen werden (zumindest solange die Grenzflächenfestigkeit nicht überschritten wird), so dass die stärkeren Korngrenzen die Festigkeit in dieser Geometrie bestimmen. Für die Ti-Schichten kann kein signifikanter Unterschied der Vergleichsspannungen zwischen beiden Geometrien festgestellt werden. Hier wird der Vergleich allerdings dadurch erschwert, dass aufgrund des geringeren Ti-Anteils in den untersuchten Ti/ZrO₂-Proben die aus normalen Mikrodruckversuchen ermittelte Von-Mises-Vergleichsspannung stärker fehlerbehaftet ist, und dass durch die schwächere vorliegende Textur eine Bestimmung des Schmid-Faktors in beiden Geometrien nicht so einfach möglich ist.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Druckversuche unter 45° im Rahmen des Fehlers vergleichbare Von-Mises-Vergleichsspannungen für die Ti-Schichten in Ti/ZrO₂-Schichtpaketen zeigen, während die für die Cu-Schichten in

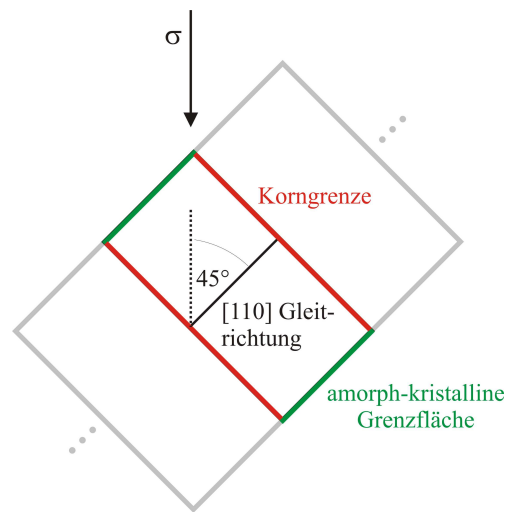


Abbildung 5.11: Veranschaulichung der Geometrie für die Versetzungsbewegung in (a) Cu-Körnern in Cu/PdSi-Schichtpaketen und (b) Ti-Körnern in Ti/ZrO₂-Schichtpaketen bei Belastung unter 45°.

Cu/PdSi-Schichtpaketen unter Berücksichtigung der Schmid-Faktoren berechneten kritischen Schubspannungen unter 45° um 15% größer sind als bei normalen Mikrodruckversuchen. Dies ist konsistent mit der Interpretation, dass für die Cu-Schichten in Cu/PdSi-Schichtpaketen unter normaler Belastung bereits die Grenzflächenfestigkeit erreicht ist, was zu einer verringerten maximalen Versetzungsdichte, und einer Stagnation der Festigkeit führt. Für die Belastung unter 45° beeinflussen aufgrund der Geometrie im Wesentlichen die Korngrenzen die maximale Festigkeit, was zu höheren Spannungen führt.

Weiterhin kann für die Ti/ZrO₂-Schichtpakete durch Variation der Ti-Schichtdicke die Festigkeit der Grenzflächen abgeschätzt werden, während für die untersuchte Cu₉₀/PdSi₉₀-Probe kein Versagen an der Grenzfläche beobachtet wird. Die Festigkeit der Grenzflächen beträgt mehr als 1,2 GPa für die Cu/PdSi-Probe bzw. etwa 3 GPa für die Ti/ZrO₂-Schichtpakete. Die daraus ermittelten kritischen Schubspannungen der Grenzflächen mit > 0,6 GPa für Cu/PdSi bzw. etwa 1,5 GPa für Ti/ZrO₂ sind im Vergleich zu Messungen an rein kristallinen Schichtpaketen in der Literatur [Li12] wesentlich größer. Li et al messen eine kritische Schubspannung der Grenzflächen in Cu/Nb-Schichtpaketen von etwa 0,3 GPa - 0,55 GPa. Dies unterstützt die Argumentation, dass die Verformungsmorphologie sowie die große Festigkeit der Schichtpakete auf starken Grenzflächen basiert (siehe Kapitel 5.1.2 und 5.3.4).

5.3.6 Zusammenfassung der Festigkeit dünner Metallschichten

Es wurden enorme Festigkeiten der Komposite beobachtet, aus denen auf Grundlage der Von-Mises-Vergleichsspannung große Festigkeiten der Metallschichten abgeleitet werden konnten. Dies konnte auf die folgenden Ursachen zurückgeführt werden:

- Die starken Grenzflächen beeinflussen die Versetzungsspeicherung und damit die Verformungsverfestigung der kristallinen Metallschichten.
- Bei Erreichen der Grenzflächenfestigkeit können Versetzungen durch Umordnung des angrenzenden amorphen Materials an der Grenzfläche annihiliert werden. Durch die vorliegende Korngeometrie und Kristallographie betrifft dies einen Großteil der im Korn gespeicherten Versetzungen. Aufgrund der damit verringerten Beschränkung zeigen dünne Cu-Schichten mit Schichtdicken < 50 nm eine schwächere Größenabhängigkeit der Festigkeit, mit einem maximalen Wert von 2 GPa, der nahe an der Fließspannung für amorphes PdSi liegt. Die Festigkeit dünner Ti-Schichten hingegen zeigt bis zu Schichtdicken von 10 nm eine steigende Festigkeit mit abnehmender Schichtdicke, was auf die weitaus größere Festigkeit der ZrO_2 -Schichten und der Grenzflächen zurückzuführen ist.

Die Festigkeit der Grenzflächen hat damit einen wesentlichen Einfluss auf die beobachteten Festigkeiten der Komposite sowie der enthaltenen dünnen Metallschichten. Dies wird durch den Vergleich zu Arbeiten aus der Literatur - besonders zur Festigkeit dünner Cu-Schichten (siehe Abbildung 5.6) - unterstützt.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, wie dieses Verformungsmodell experimentell verifiziert werden kann. Das Modell wird zwar durch MD-Simulationen unterstützt, eine direkte Beobachtung der beschriebenen Verformungsmechanismen war bisher jedoch nicht möglich. Hierzu wären in-situ TEM-Untersuchungen denkbar, wie sie an einkristallinen dünnen Schichten bereits erfolgreich durchgeführt worden sind [Oh07] [Oh11]. Im Falle der hier untersuchten Proben mit nanokristallinen Metallschichten wäre die Interpretation solcher Untersuchungen jedoch ungleich schwieriger, da in Elektronenstrahlrichtung stets mehrere Körner meist verschiedener Orientierung zum Kontrast beitragen. Daher wären Untersuchungen an möglichst dünnen TEM-Lamellen der Proben mit den dicksten Einzelschichten (Korngrößen) am erfolgversprechendsten. Für die amorphen Schichten ist eine Identifizierung der

Verformungsmechanismen noch schwieriger. Hier könnte höchstens die Beobachtung der Grenzflächen und deren Aufrauung indirekt Aufschluss über die Verformung geben. Uniaxiale Zugversuche bieten darüber hinaus die Möglichkeit, die postulierte Verformungsverfestigung in den kristallinen Metallschichten zu Beginn der plastischen Verformung zu verifizieren. Dieser Nachweis ist anhand von Mikrodruckversuchen durch die nicht ideale Geometrie der Säulen leider nicht möglich.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit bietet eine weitreichende Charakterisierung der Schichtsysteme Ti/ZrO₂, Cu/PdSi und Cu/PC im Hinblick auf deren mechanische Eigenschaften mit Hilfe von Nanoindentierung und Mikrodruckversuchen sowie elektronenmikroskopischer Untersuchungen. Die aus den mechanischen Tests bestimmten Elastizitätsmoduln zeigen zum einen die erwartete Abhängigkeit von den Volumenanteilen der Komponenten und zum anderen eine gute Übereinstimmung mit theoretischen Modellen (Mischungsregeln). Darüber hinaus wurde die Härte aus Nanoindentierungsmessungen mit der Fließspannung aus Mikrodruckversuchen verglichen. Die Gegenüberstellung beider Testmethoden zeigt vergleichbare Trends für verschiedene Proben, jedoch einen gegenüber der Theorie niedrigeren Tabor-Faktor, wie auch an anderen Materialsystemen in der Literatur beobachtet wurde. Die mittels elektronenmikroskopischer Methoden - REM und TEM in Aufsicht und im Querschnitt - analysierten Verformungsmorphologien zeigen Umformung der Komponenten bis zu plastischen Dehnungen von > 80% für Ti/ZrO₂- und Cu/PdSi-Schichtpakete, wohingegen bei Cu/PC-Proben Delamination an den Grenzflächen und Rissbildung innerhalb der Cu-Schichten auftritt.

Durch die verschiedenen Eigenschaften der Komponenten gekoppelt mit der systematischen Variation ihrer Einzelschichtdicken konnten erstmals allgemeingültige Aussagen über das Verformungsverhalten kristallin-amorpher Schichtpakete formuliert werden.

Aus den Festigkeiten der Komposite kann mithilfe eines in dieser Arbeit entwickelten Modells die größenabhängige Festigkeit der polykristallinen Metallschichten bestimmt werden. Dabei zeigen die Ti-Schichten in Ti/ZrO₂-Schichtpaketen eine steigende Fließspannung mit abnehmender Schichtdicke, die den in der Literatur

beobachteten „smaller is stronger“-Trend fortsetzt. Die Cu-Schichten in Cu/PdSi-Schichtpaketen hingegen zeigen für Schichtdicken unterhalb von etwa 50 nm eine Stagnation der Fließspannung bei einem Wert von etwa 2 GPa, der der Fließspannung der amorphen Komponente PdSi entspricht. Die Fließspannungen der Cu-Schichten in Cu/PC-Schichtpaketen weisen eine starke Unsicherheit und Streuung auf, sind allerdings trotzdem größer als die Fließspannungen freistehender Cu-Schichten.

Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt, dass die hier gemessenen Festigkeiten der kristallinen Metallschichten verhältnismäßig groß sind. Dies konnte auf einen Einfluss der Beschränkung durch Grenzflächen zurückgeführt werden. Insbesondere die außergewöhnlich starken kristallin-amorphen Grenzflächen der Proben dieser Arbeit können Versetzungen effektiv blockieren und damit die Ausbildung einer hohen Versetzungsdichte innerhalb der kristallinen Schichten verursachen. Mittels der Taylor-Beziehung, die einen Zusammenhang zwischen der Versetzungsdichte und der Festigkeit herstellt, wurde eine Versetzungsdichte abgeschätzt, die zu den gemessenen Festigkeiten führen kann. Diese liegt im Bereich von experimentell beobachteten Versetzungsdichten.

Zur weiteren Untersuchung der Festigkeit von Grenzflächen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Testmethode, die Mikrodruckversuche an 45°-Säulen, entwickelt. Bei dieser Methode liegt die Belastungsrichtung um 45° zur Schichtebene verkippt, was Spannungskomponenten parallel zu den Grenzflächen induziert und bei Überschreiten ihrer Festigkeit zum Versagen führt. Im Falle des Ti₁₀/ZrO₂100-Schichtpakets konnte damit die Grenzflächenfestigkeit zu etwa 3 GPa bestimmt werden. Alle anderen untersuchten Proben zeigten jedoch statt Versagen an einer Grenzfläche Verformung innerhalb einer Metallschicht. Daher kann im Falle der Cu/PdSi-Schichtpakete nur eine untere Grenze für die Grenzflächenfestigkeit von 1,2 GPa angegeben werden. Für die Proben, die vorrangig durch Plastizität innerhalb einer kristallinen Schicht verformten, konnte weiterhin die Von-Mises-Vergleichsspannung ermittelt werden. Der Vergleich mit den aus herkömmlichen Mikrodruckversuchen ermittelten Von-Mises-Vergleichsspannungen der kristallinen Metallschichten zeigt eine gute Übereinstimmung für Ti/ZrO₂-Proben. Die Cu-Schichten in Cu/PdSi-Schichtpaketen zeigen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Schmid-Faktoren bei Belastung unter 45° eine um 15% größere kritische Schubspannung als bei normalen Mikrodruckversuchen, was auf die unterschiedlichen aktivierten Gleitsysteme in beiden Geometrien zurückgeführt werden kann.

Die hohen Werte für die Grenzflächenfestigkeit sind mitverantwortlich für die hohe Duktilität der Ti/ZrO₂- bzw. der Cu/PdSi-Proben, da sie eine Kraftübertragung

zwischen benachbarten Schichten ermöglichen und damit Dehnungslokalisierung verhindern. Eine weitere Ursache sind die geringen Schichtdicken der Komponenten (< 100 nm), da zum einen die plastische Verformung innerhalb der stark beschränkten amorphen Schichten durch STZ-Aktivität gleichmäßig verteilt wird. Zum anderen kann durch die geringe Schichtdicke der kristallinen Schicht ein Aufstau von Versetzungen (pileup) auf einer Gleitebene vermieden werden, es wird vielmehr ein Versetzungsnetzwerk aus vielen Versetzungen auf parallelen Gleitebenen gebildet. Diese Mechanismen können dem Aufbau von Spannungskonzentrationen entgegenwirken und ermöglichen die beobachtete Duktilität mit Umformung der Komponenten bis zu plastischen Dehnungen von $> 80\%$. Die Cu/PC-Proben hingegen zeigen aufgrund ihrer geringeren Grenzflächenfestigkeit Delamination an den Grenzflächen in Verbindung mit Rissbildung innerhalb der Cu-Schichten.

Die globale Duktilität der Komposite wird durch die Ausbildung von *interlayer*-Scherbändern begrenzt (auf etwa 35%). Diese *interlayer*-Scherbänder treten insbesondere bei komplexen Spannungszuständen mit Komponenten parallel zu den Grenzflächen auf, wie dies etwa unter der Kante von Berkovich-Eindrücken oder bei stark verformten Säulen der Fall ist. Sie entstehen durch eine starke Rotation vieler Einzelschichten, und wurden in dieser Arbeit erstmals anhand elektronenmikroskopischer Untersuchungen umfassend charakterisiert. Ihre Entstehung konnte auf den Mechanismus der geometrischen Verformungsentfestigung zurückgeführt werden, welcher aus der plastischen Anisotropie der Schichtpakete resultiert. Diese wurde mit Hilfe von Mikrodruckversuchen nachgewiesen, die für 45°-Säulen eine um durchschnittlich 40% geringere Fließspannung zeigen als für herkömmliche Säulen. Um die Duktilität der Komposite weiter zu erhöhen und ein Versagen der Proben bei multiaxialer Beanspruchung zu vermeiden, ist also ein tieferes Verständnis der Bildung und Ausbreitung von *interlayer*-Scherbändern, etwa anhand von in-situ Experimenten oder Simulationen, notwendig.

Vor dem Hintergrund der Entwicklung fortschrittlicher Materialien hoher Festigkeit und Duktilität werfen die geschilderten Beobachtungen interessante Fragen auf, die als Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen dienen können. Obwohl experimentell nachweisbar ist, dass die Eigenschaften der Grenzflächen die mechanischen Eigenschaften des Komposits wesentlich beeinflussen, ist unklar, ob dies allgemein für kristallin-amorphen Grenzflächen gilt. Es ist möglich, dass die hier untersuchten Materialsysteme, beispielsweise aufgrund der Auswahl der Komponenten und des Herstellungsprozesses, eine außergewöhnlich hohe Grenzflächenfestigkeit aufweisen. In diesem Zusammenhang wären Untersuchungen an Kompositen mit systematisch

variieren Grenzflächeneigenschaften denkbar.

Im Gegensatz zu anderen Arbeiten in der Literatur [Liu12] wurde in dieser Arbeit kein Übergang zu inhomogener Verformung mit zunehmenden Einzelschichtdicken beobachtet. Hier könnten Experimente an Proben mit systematisch variierten, dickeren Einzelschichten Aufschluss darüber geben, bis zu welcher Schichtdicke die beschriebenen Verformungsmechanismen aufrecht erhalten werden können, die zur beobachteten hohen Festigkeit und Duktilität der Komposite führen. Des Weiteren kann der Einfluss der Beschränkung der Einzelschichten durch starke Grenzflächen über systematische Variation der Säulengröße untersucht werden: Mit abnehmendem Säulendurchmesser nimmt das Aspektverhältnis (Höhe/Durchmesser) der Schichten zu. Damit nimmt auch das Verhältnis von freier zu beschränkter (durch angrenzende Schichten) Oberfläche der Schicht zu. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Aspektverhältnisse im Bereich von etwa 0,01 - 0,1 untersucht, und kein signifikanter Einfluss der variierenden Beschränkung gefunden. Dies ist jedoch bei wachsendem Aspektverhältnis zu erwarten [Liu12].

Weiterhin wären gezielte Experimente zum Nachweis des vorgeschlagenen Verformungsmodells möglich. Hier bieten weiterführende in-situ TEM-Untersuchungen eventuell die Möglichkeit, Versetzungsbewegung innerhalb der kristallinen Schichten während der Verformung zu analysieren und auf Grundlage der Prozesse an der Grenzfläche auf die Verformungsmechanismen der amorphen Komponente zurückzuschließen. In diesem Zusammenhang ist es außerdem interessant, ob die beobachteten hohen Festigkeiten und Duktilitäten auch unter Zugspannung erreichbar sind.

Durch die Bestimmung der Tabor-Faktoren (Verhältnis aus Härte und Fließspannung) der Proben konnte in dieser Arbeit ein wichtiger Beitrag zu der aktuellen wissenschaftlichen Diskussion geleistet werden, ob die herkömmlichen Nanoindentierungs-Methoden auch zur quantitativen Bestimmung der mechanischen Eigenschaften anisotroper Schichtpakete geeignet sind. Die ermittelten Tabor-Faktoren der untersuchten Schichtpakete sind um durchschnittlich 20% geringer als die erwarteten Werte [Tab70]. Dies kann auf die Anisotropie der Schichtpakete, die unterschiedlichen Fließspannungen der Komponenten und mögliche Eigenspannungen in den Schichten zurückgeführt werden. Um einen Teil der dazu auftretenden Fragen zu beantworten und als Ausblick dieser Arbeit soll das Verhalten der Schichtpakete im Rahmen einer Kooperation mit der Ohio State University (Michael Gram in der Arbeitsgruppe von Prof. Peter Anderson) durch Messung der herstellungsbedingten Eigenspannungen im unverformten Zustand und durch FEM-Simulationen eingehender charakterisiert werden.

Literaturverzeichnis

- [Agi09] Agilent Technologies, *G200 Users Guide*, 2009.
- [Arg79] Argon, AS, Plastic deformation in metallic glasses, *Acta Metallurgica*, **27** (1), 47 – 58, 1979.
- [Arm11] Arman, B; Brandl, C; Luo, SN; Germann, TC; Misra, A und Çagin, T, Plasticity in Cu(111)/Cu₄₆Zr₅₄ glass nanolaminates under uniaxial compression, *Journal of Applied Physics*, **110** (4), 043539, 2011.
- [Bas12] Bassim, N; De Gregorio, B; Kilcoyne, A; Scott, K; Chou, T; Wirick, S; Cody, G und Stroud, R, Minimizing damage during FIB sample preparation of soft materials, *Journal of Microscopy*, **245** (3), 288 – 301, 2012.
- [Bat85] Batzer, H, Hg., *Polymere Werkstoffe. Band I*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1985.
- [Bed09] Bedorf, D, *Mechanische Spektroskopie an metallischen Gläsern in reduzierter Dimensionalität*, Doktorarbeit, I. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen, 2009.
- [Bed10] Bedorf, D und Samwer, K, Length scale effects on relaxations in metallic glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356** (6–8), 340 – 343, 2010.
- [Bha09] Bhattacharyya, D; Mara, N; Dickerson, P; Hoagland, R und Misra, A, Transmission electron microscopy study of the deformation behavior of Cu/Nb and Cu/Ni nanoscale multilayers during nanoindentation, *Journal of Materials Research*, **24** (03), 1291 – 1302, 2009.
- [Bha10] Bhattacharyya, D; Mara, NA; Dickerson, P; Hoagland, RG und Misra, A, A transmission electron microscopy study of the deformation behavior underneath nanoindents in nanoscale Al-TiN multilayered composites, *Philosophical Magazine*, **90** (13), 1711 – 1724, 2010.

- [Bha11] Bhattacharyya, D; Mara, N; Dickerson, P; Hoagland, R und Misra, A, Compressive flow behavior of Al-TiN multilayers at nanometer scale layer thickness, *Acta Materialia*, **59** (10), 3804 – 3816, 2011.
- [Bou98] Bouhafs, D; Moussi, A; Chikouche, A und Ruiz, J, Design and simulation of antireflection coating systems for optoelectronic devices: Application to silicon solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **52** (1-2), 79 – 93, 1998.
- [Bri98] Briscoe, BJ; Fiori, L und Pelillo, E, Nano-indentation of polymeric surfaces, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **31** (19), 2395 – 2405, 1998.
- [Cao91] Cao, H und Evans, A, On crack extension in ductile/brittle laminates, *Acta Metallurgica et Materialia*, **39** (12), 2997 – 3005, 1991.
- [Car12] Carpenter, JS; Misra, A und Anderson, PM, Achieving maximum hardness in semi-coherent multilayer thin films with unequal layer thickness, *Acta Materialia*, **60** (6-7), 2625 – 2636, 2012.
- [Cha08] Chawla, N; Singh, DRP; Shen, YL; Tang, G und Chawla, KK, Indentation mechanics and fracture behavior of metal/ceramic nanolaminate composites, *Journal of Materials Science*, **43**, 4383 – 4390, 2008.
- [Che10] Chen, CQ; Pei, YT und De Hosson, JTM, Effects of size on the mechanical response of metallic glasses investigated through in situ TEM bending and compression experiments, *Acta Materialia*, **58** (1), 189 – 200, 2010.
- [Che11] Chen, CQ; Pei, YT; Kuzmin, O; Zhang, ZF; Ma, E und De Hosson, JTM, Intrinsic size effects in the mechanical response of taper-free nanopillars of metallic glass, *Physical Review B*, **83** (18), 180201, 2011.
- [Cho89] Chokshi, A; Rosen, A; Karch, J und Gleiter, H, On the validity of the hall-petch relationship in nanocrystalline materials, *Scripta Metallurgica*, **23** (10), 1679 – 1683, 1989.
- [Cho99] Choi, SR; Hutchinson, JW und Evans, A, Delamination of multilayer thermal barrier coatings, *Mechanics of Materials*, **31** (7), 431 – 447, 1999.
- [Cho11] Chou, H; Du, X; Lee, C und Huang, J, Enhanced mechanical properties of multilayered micropillars of amorphous ZrCuTi and nanocrystalline Ta layers, *Intermetallics*, **19** (7), 1047 – 1051, 2011.

- [Dav90] Davenas, J; Thevenard, P; Boiteux, G; Fallavier, M und Lu, X, Hydrogenated carbon layers produced by ion beam irradiation of PMMA and polystyrene films, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **46** (1–4), 317 – 323, 1990.
- [Day09] Dayal, P; Savvides, N und Hoffman, M, Characterisation of nanolayered aluminium/palladium thin films using nanoindentation, *Thin Solid Films*, **517** (13), 3698 – 3703, 2009.
- [Day11] Dayal, P; Quadir, M; Kong, C; Savvides, N und Hoffman, M, Transition from dislocation controlled plasticity to grain boundary mediated shear in nanolayered aluminum/palladium thin films, *Thin Solid Films*, **519** (10), 3213 – 3220, 2011.
- [Deh02] Dehm, G; Inkson, BJ; Wagner, T; Balk, T; und Arzt, E, Plasticity and Interfacial Dislocation Mechanisms in Epitaxial and Polycrystalline Al Films Constrained by Substrates, *Journal Materials Science and Technology*, **18**, 113 – 117, 2002.
- [Deh03] Dehm, G; Balk, TJ; Edongue, H und Arzt, E, Small-scale plasticity in thin Cu and Al films, *Microelectronic Engineering*, **70** (2 - 4), 412 – 424, 2003.
- [Den05] Deng, X; Chawla, N; Chawla, K; Koopman, M und Chu, J, Mechanical Behavior of Multilayered Nanoscale Metal-Ceramic Composites, *Advanced Engineering Materials*, **7** (12), 1099 – 1108, 2005.
- [DH09] De Hosson, JTM, Advances in transmission electron microscopy: In situ straining and in situ compression experiments on metallic glasses, *Microscopy Research and Technique*, **72** (3), 250 – 260, 2009.
- [Die61] Dieter, GE, *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill Book Company, 1961.
- [Din05] Dingreville, R; Qu, J und Cherkaoui, M, Surface free energy and its effect on the elastic behavior of nano-sized particles, wires and films, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **53** (8), 1827 – 1854, 2005.
- [Don07a] Donohue, A, *Deformation of Metallic Glass Thin Films and Multilayers*, Doktorarbeit, The School of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, 2007.

- [Don07b] Donohue, A; Spaepen, F; Hoagland, RG und Misra, A, Suppression of the shear band instability during plastic flow of nanometer-scale confined metallic glasses, *Applied Physics Letters*, **91** (24), 241905, 2007.
- [Dub09] Dubach, A; Raghavan, R; Löffler, JF; Michler, J und Ramamurty, U, Micropillar compression studies on a bulk metallic glass in different structural states, *Scripta Materialia*, **60** (7), 567 – 570, 2009.
- [Dug60] Dugdale, D, Yielding of steel sheets containing slits, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **8** (2), 100 – 104, 1960.
- [Fal98] Falk, ML und Langer, JS, Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids, *Physical Review E*, **57** (6), 7192 – 7205, 1998.
- [Fle97] Fleck, NA und Hutchinson, JW, Strain Gradient Plasticity, *Advances in Applied Mechanics*, **33**, 295 – 361, 1997.
- [For01] Forrest, JA und Dalnoki-Veress, K, The glass transition in thin polymer films, *Advances in Colloid and Interface Science*, **94** (1-3), 167 – 195, 2001.
- [Fu08] Fu, E; Li, N; Misra, A; Hoagland, R; Wang, H und Zhang, X, Mechanical properties of sputtered Cu/V and Al/Nb multilayer films, *Materials Science and Engineering: A*, **493** (1-2), 283 – 287, 2008.
- [Fuc10] Fuchs, B, *Charakterisierung und Modifizierung glatter laserdeponierter Poly(methyl methacrylat) - Schichten*, Doktorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 2010.
- [Gao06] Gao, H, Application of Fracture Mechanics Concepts to Hierarchical Biomechanics of Bone and Bone-like Materials, *International Journal of Fracture*, **138**, 101 – 137, 10.1007/s10704-006-7156-4, 2006.
- [Ge10] Ge, T und Robbins, MO, Anisotropic plasticity and chain orientation in polymer glasses, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **48** (13), 1473 – 1482, 2010.
- [Ger94] Gertsman, V; Hoffmann, M; Gleiter, H und Birringer, R, The study of grain size dependence of yield stress of copper for a wide grain size range, *Acta Metallurgica et Materialia*, **42** (10), 3539 – 3544, 1994.

- [Goo12] Goodfellow, Eigenschaften - Polycarbonat, <http://www.goodfellow.com/G/Polycarbonat.html>, 2012.
- [Got07] Gottstein, G, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer, 3rd edition Auflage, 2007.
- [Gre11] Greer, JR und De Hosson, JTM, Plasticity in small-sized metallic systems: Intrinsic versus extrinsic size effect, *Progress in Materials Science*, **56** (6), 654 – 724, 2011.
- [Gru07] Gruber, *Mechanical Properties of Ultra Thin Metallic Films Revealed by Synchrotron Techniques*, Doktorarbeit, Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart, 2007.
- [Gru08] Gruber, PA; Böhm, J; Onuseit, F; Wanner, A; Spolenak, R und Arzt, E, 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*, **56** (10), 2318 – 2335, 2008.
- [Gui74] Guinan, M und Steinberg, D, Pressure and temperature derivatives of the isotropic polycrystalline shear modulus for 65 elements, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **35** (11), 1501 – 1512, 1974.
- [Guo07] Guo, H; Yan, PF; Wang, YB; Tan, J; Zhang, ZF; Sui, ML und Ma, E, Tensile ductility and necking of metallic glass, *Nature Materials*, **6** (10), 735 – 739, 2007.
- [Hal51] Hall, EO, The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, *Proceedings of the Physical Society. Section B*, **64** (9), 747 – 753, 1951.
- [Han06] Han, SM; Saha, R und Nix, WD, Determining hardness of thin films in elastically mismatched film-on-substrate systems using nanoindentation, *Acta Materialia*, **54** (6), 1571 – 1581, 2006.
- [Han09] Han, SM; Phillips, MA und Nix, WD, Study of strain softening behavior of Al–Al₃Sc multilayers using microcompression testing, *Acta Materialia*, **57** (15), 4473 – 4490, 2009.
- [Hay09] Hay, J, Measuring substrate-independent modulus of dielectric films by instrumented indentation, *Journal of Materials Research*, **24** (3), 667 – 677, 2009.

- [Hay10] Hay, J; Agee, P und Herbert, E, Continuous Stiffness Measurement during instrumented indentation testing, *Experimental Techniques*, **34** (3), 86 – 94, 2010.
- [Heg05] Heggen, M; Spaepen, F und Feuerbacher, M, Creation and annihilation of free volume during homogeneous flow of a metallic glass, *Journal of Applied Physics*, **97** (3), 033506, 2005.
- [Hei10] Heiroth, S; Lippert, T; Wokaun, A; Döbeli, M; Rupp, J; Scherrer, B und Gauckler, L, Yttria-stabilized zirconia thin films by pulsed laser deposition: Microstructural and compositional control, *Journal of the European Ceramic Society*, **30** (2), 489 – 495, 2010.
- [Hei11a] Heiroth, S; Frison, R; Rupp, JL; Lippert, T; Meier, EJB; Gubler, EM; Döbeli, M; Conder, K; Wokaun, A und Gauckler, LJ, Crystallization and grain growth characteristics of yttria-stabilized zirconia thin films grown by pulsed laser deposition, *Solid State Ionics*, **191** (1), 12 – 23, 2011.
- [Hei11b] Heiroth, S; Ghisleni, R; Lippert, T; Michler, J und Wokaun, A, Optical and mechanical properties of amorphous and crystalline yttria-stabilized zirconia thin films prepared by pulsed laser deposition, *Acta Materialia*, **59** (6), 2330 – 2340, 2011.
- [Her87] Herlach, DM; Gronert, HW; Wassermann, EF und Sander, W, Reversible and irreversible changes in the thermal conductivity of amorphous PdCuSi, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, **65**, 353 – 358, 1987.
- [Hoa06] Hoagland, RG; Hirth, JP und Misra, A, On the role of weak interfaces in blocking slip in nanoscale layered composites, *Philosophical Magazine*, **86** (23), 3537 – 3558, 2006.
- [Hof12] Hoffmann, S, *Untersuchungen an periodischen ZrO₂/Ti-Multischichtsystemen bezüglich ihrer strukturellen und thermischen Stabilität*, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 2012.
- [Hom01] Hommel, M und Kraft, O, Deformation behavior of thin copper films on deformable substrates, *Acta Materialia*, **49** (19), 3935 – 3947, 2001.
- [Hua00] Huang, H und Spaepen, F, Tensile testing of free-standing Cu, Ag and Al thin films and Ag/Cu multilayers, *Acta Materialia*, **48** (12), 3261 – 3269, 2000.

- [Jan10] Jang, D und Greer, JR, Transition from a strong-yet-brittle to a stronger-and-ductile state by size reduction of metallic glasses, *Nature Materials*, **9** (3), 215 – 219, 2010.
- [Jan11] Jang, D; Cai, C und Greer, J, Influence of Homogeneous Interfaces on the Strength of 500 nm Diameter Cu Nanopillars, *Nano Letters*, **11** (4), 1743 – 1746, 2011.
- [Jen09] Jennett, NM; Ghisleni, R und Michler, J, Enhanced yield strength of materials: The thinness effect, *Applied Physics Letters*, **95** (12), 123102, 2009.
- [Jen11] Jennings, AT und Greer, JR, Tensile deformation of electroplated copper nanopillars, *Philosophical Magazine*, **91** (7), 1108 – 1120, 2011.
- [Jia01] Jia, D; Wang, YM; Ramesh, KT; Ma, E; Zhu, YT und Valiev, RZ, Deformation behavior and plastic instabilities of ultrafine-grained titanium, *Applied Physics Letters*, **79** (5), 611 – 613, 2001.
- [Jia09] Jiang, MQ; Wang, WH und Dai, LH, Prediction of shear-band thickness in metallic glasses, *Scripta Materialia*, **60** (11), 1004 – 1007, 2009.
- [Jon99] Jones, RM, *Mechanics of Composite Materials*, Taylor & Francis, 1999.
- [Kau11] Kaufmann, D; Mönig, R; Volkert, C und Kraft, O, Size dependent mechanical behaviour of tantalum, *International Journal of Plasticity*, **27** (3), 470 – 478, 2011.
- [Kel98] Keller, RM; Baker, SP und Arzt, E, Quantitative analysis of strengthening mechanisms in thin Cu films: Effects of film thickness, grain size, and passivation, *Journal of Materials Research*, **13**, 1307 – 1317, 1998.
- [Kim10] Kim, YY; Huang, Q und Krishnaswamy, S, Selective growth and ordering of self-assembly on metal/polymer thin-film heterostructures via photo-thermal modulation, *Applied Physics Letters*, **96** (12), 123116, 2010.
- [Kim11] Kim, JY; Jang, D und Greer, JR, Nanolaminates Utilizing Size-Dependent Homogeneous Plasticity of Metallic Glasses, *Advanced Functional Materials*, **21** (23), 4550 – 4554, 2011.

- [Kim12] Kim, Y; Budiman, AS; Baldwin, JK; Mara, NA; Misra, A und Han, SM, Microcompression study of Al-Nb nanoscale multilayers, *Journal of Materials Research*, **27**, 592 – 598, 2012.
- [Kra10] Kraft, O; Gruber, PA; Mönig, R und Weygand, D, Plasticity in Confined Dimensions, *Annual Review of Materials Research*, **40**, 293 – 317, 2010.
- [Kua10] Kuan, S; Chou, H; Liu, M; Du, X und Huang, J, Micromechanical response for the amorphous/amorphous nanolaminates, *Intermetallics*, **18** (12), 2453 – 2457, 2010.
- [Kuz12] Kuzmin, OV; Pei, YT; Chen, CQ und De Hosson, JTM, Intrinsic and extrinsic size effects in the deformation of metallic glass nanopillars, *Acta Materialia*, **60** (3), 889 – 898, 2012.
- [Lad06] Ladadwa, I und Teichler, H, Low-frequency dynamical heterogeneity in simulated amorphous $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ below its glass temperature: Correlations with cage volume and local order fluctuations, *Phys. Rev. E*, **73**, 031501, 2006.
- [Led74] Ledbetter, HM und Naimon, ER, Elastic Properties of Metals and Alloys. II. Copper, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **3** (4), 897 – 935, 1974.
- [Lee07] Lee, CJ; Huang, JC und Nieh, TG, Sample size effect and microcompression of $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ metallic glass, *Applied Physics Letters*, **91** (16), 161913, 2007.
- [Lee11] Lee, C; Lin, H; Huang, J und Kuan, S, Tension behavior of free-standing amorphous film and amorphous-crystalline nanolaminates in submicron scale, *Scripta Materialia*, **65** (8), 695 – 698, 2011.
- [Lew05] Lewandowski, JJ; Wang, WH und Greer, AL, Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses, *Philosophical Magazine Letters*, **85** (2), 77 – 87, 2005.
- [Li02] Li, J; Spaepen, F und Hufnagel, TC, Nanometre-scale defects in shear bands in a metallic glass, *Philosophical Magazine A*, **82** (13), 2623 – 2630, 2002.

- [Li05] Li, T; Huang, Z; Xi, Z; Lacour, S; Wagner, S und Suo, Z, Delocalizing strain in a thin metal film on a polymer substrate, *Mechanics of Materials*, **37** (2-3), 261 – 273, 2005.
- [Li07] Li, QK und Li, M, Assessing the critical sizes for shear band formation in metallic glasses from molecular dynamics simulation, *Applied Physics Letters*, **91** (23), 231905, 2007.
- [Li09] Li, Y; Zhu, X; Tan, J; Wu, B; Wang, W und Zhang, G, Comparative investigation of strength and plastic instability in Cu/Au and Cu/Cr multilayers by indentation, *Journal of Materials Research*, **24** (3), 728 – 735, 2009.
- [Li12] Li, N; Mara, NA; Wang, J; Dickerson, P; Huang, JY und Misra, A, Ex situ and in situ measurements of the shear strength of interfaces in metallic multilayers, *Scripta Materialia*, **67** (5), 479 – 482, 2012.
- [Lia05] Liang, H; Upmanyu, M und Huang, H, Size-dependent elasticity of nanowires: Nonlinear effects, *Physical Review B*, **71** (24), 241403, 2005.
- [Lie12] Liese, T, *Multilagenbasierte Transmissionsoptiken für die Röntgenmikroskopie*, Doktorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 2012.
- [Lin97] Lin, G; Kim, YJ; Cornec, A und Schwalbe, KH, Fracture toughness of a constrained metal layer, *Computational Materials Science*, **9** (1-2), 36 – 47, 1997.
- [Liu10] Liu, M; Lee, C; Lai, Y und Huang, J, Microscale deformation behavior of amorphous/nanocrystalline multilayered pillars, *Thin Solid Films*, **518** (24), 7295 – 7299, 2010.
- [Liu12] Liu, MC; Du, XH; Lin, IC; Pei, HJ und Huang, JC, Superplastic-like deformation in metallic amorphous/crystalline nanolayered micropillars, *Intermetallics*, **30**, 30 – 34, 2012.
- [Lüt03] Lütjering, G und Williams, JC, *Titanium*, Springer, 2003.
- [Lu07] Lu, N; Wang, X; Suo, Z und Vlassak, J, Metal films on polymer substrates stretched beyond 50%, *Applied Physics Letters*, **91** (22), 221909, 2007.

- [Lv08] Lv, F; Wen, S; Zong, R; Zeng, F; Gao, Y und Pan, F, Nanoindentation study of amorphous-Co₇₉Zr₁₃Nb₈/Cr multilayers, *Surface and Coatings Technology*, **202** (14), 3239 – 3245, 2008.
- [Mar99] Marien, J; Plitzko, J; Spolenak, R; R.-M.Keller und Mayer, J, Quantitative electron spectroscopic imaging studies of microelectronic metallization layers, *Journal of Microscopy*, **194** (1), 71 – 78, 1999.
- [Mar08] Mara, NA; Bhattacharyya, D; Dickerson, P; Hoagland, RG und Misra, A, Deformability of ultrahigh strength 5nm Cu/Nb nanolayered composites, *Applied Physics Letters*, **92** (23), 231901, 2008.
- [Mar10] Mara, NA; Bhattacharyya, D; Hirth, JP; Dickerson, P und Misra, A, Mechanism for shear banding in nanolayered composites, *Applied Physics Letters*, **97** (2), 021909, 2010.
- [May06] Mayr, SG, Activation Energy of Shear Transformation Zones: A Key for Understanding Rheology of Glasses and Liquids, *Physical Review Letters*, **97** (19), 195501, 2006.
- [May07] Mayer, J; Giannuzzi, L; Kamino, T und Michael, J, TEM Sample Preparation and FIB-induced Damage, *MRS Bulletin*, **32**, 400 – 407, 2007.
- [McK02] McKeown, J; Misra, A; Kung, H; Hoagland, RG und Nastasi, M, Microstructures and strength of nanoscale Cu - Ag multilayers, *Scripta Materialia*, **46** (8), 593 – 598, 2002.
- [Mer75] Merz, MD und Dahlgren, SD, Tensile strength and work hardening of ultrafine-grained high-purity copper, *Journal of Applied Physics*, **46** (8), 3235 – 3237, 1975.
- [Mey06] Meyers, M; Mishra, A und Benson, D, Mechanical properties of nanocrystalline materials, *Progress in Materials Science*, **51** (4), 427 – 556, 2006.
- [Mic07] Michler, J; Wasmer, K; Meier, S; Ostlund, F und Leifer, K, Plastic deformation of gallium arsenide micropillars under uniaxial compression at room temperature, *Applied Physics Letters*, **90** (4), 043123 – 3, 2007.
- [Mir07] Miracle, DB; Egami, T; Flores, KM und Kelton, KF, Structural Aspects of Metallic Glasses, *MRS Bulletin*, **32** (8), 629 – 634, 2007.

- [Mis98] Misra, A; Verdier, M; Lu, YC; Kung, H; Mitchell, TE; Nastasi, M und Embury, JD, Structure and mechanical properties of Cu-X (X = Nb,Cr,Ni) nanolayered composites, *Scripta Materialia*, **39** (4-5), 555 – 560, 1998.
- [Mis01] Misra, A und Kung, H, Deformation Behaviour of Nanostructured Metallic Multilayers, *Advanced Engineering Materials*, **3** (4), 217 – 222, 2001.
- [Mis02] Misra, A; Hirth, JP und Kung, H, Single-dislocation-based strengthening mechanisms in nanoscale metallic multilayers, *Philosophical Magazine A*, **82** (16), 2935 – 2951, 2002.
- [Mis03] Misra, A; Kung, H; Hammon, D; Hoagland, RG und Nastasi, M, Damage Mechanisms in Nanolayered Metallic Composites, *International Journal of Damage Mechanics*, **12** (4), 365 – 376, 2003.
- [Mis04] Misra, A; Hirth, JP; Hoagland, RG; Embury, JD und Kung, H, Dislocation mechanisms and symmetric slip in rolled nano-scale metallic multilayers, *Acta Materialia*, **52** (8), 2387 – 2394, 2004.
- [Mis05] Misra, A; Hirth, J und Hoagland, R, Length-scale-dependent deformation mechanisms in incoherent metallic multilayered composites, *Acta Materialia*, **53** (18), 4817 – 4824, 2005.
- [Mis07] Misra, A und Hoagland, R, Plastic flow stability of metallic nanolaminate composites, *Journal of Materials Science*, **42** (5), 1765 – 1771, 2007.
- [Moo06] Moon, MW; Lee, SH; Sun, JY; Oh, KH; Vaziri, A und Hutchinson, JW, Wrinkled hard skins on polymers created by focused ion beam, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **104** (4), 1130 – 1133, 2006.
- [Nic03] Nicola, L; der Giessen, EV und Needleman, A, Discrete dislocation analysis of size effects in thin films, *Journal of Applied Physics*, **93** (10), 5920 – 5928, 2003.
- [Nie91] Nieman, G; Weertman, JR und Siegel, R, Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd, *Journal of Materials Research*, **6** (5), 1012 – 1027, 1991.
- [Nix97] Nix, WD, Elastic and plastic properties of thin films on substrates: nanoindentation techniques, *Materials Science and Engineering: A*, **234-236** (0), 37 – 44, 1997.

- [Nix98] Nix, WD, Yielding and strain hardening of thin metal films on substrates, *Scripta Materialia*, **39**, 545 – 554, 1998.
- [Ode05] Odegard, G; Gates, T und Herring, H, Characterization of Viscoelastic Properties of Polymeric Materials Through Nanoindentation, *Experimental Mechanics*, **45** (2), 130 – 136, 2005.
- [Oel11] Oelker, J, *Mechanische Eigenschaften von Kupfer-Polycarbonat-Multischichten*, Bachelorarbeit, Institut für Materialphysik, Universität Göttingen, 2011.
- [Oga02] Ogata, S; Li, J und Yip, S, Ideal Pure Shear Strength of Aluminum and Copper, *Science*, **298** (5594), 807 – 811, 2002.
- [Oga04] Ogata, S; Li, J; Hirosaki, N; Shibutani, Y und Yip, S, Ideal shear strain of metals and ceramics, *Physical Review B*, **70** (10), 104104 – 7, 2004.
- [Oh07] Oh, S; Legros, M; Kiener, D; Gruber, P und Dehm, G, In situ TEM straining of single crystal Au films on polyimide: Change of deformation mechanisms at the nanoscale, *Acta Materialia*, **55** (16), 5558 – 5571, 2007.
- [Oh11] Oh, SH; Rentenberger, C; Im, J; Motz, C; Kiener, D; Karnthaler, HP und Dehm, G, Dislocation plasticity of Al film on polyimide investigated by cross-sectional in-situ transmission electron microscopy straining, *Scripta Materialia*, **65** (5), 456 – 459, 2011.
- [Oli92] Oliver, WC und Pharr, GM, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*, **7** (6), 1564 – 1583, 1992.
- [Oli04] Oliver, WC und Pharr, GM, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research*, **19** (1), 3 – 20, 2004.
- [Par00] Park, SY; Saruhan, B und Schneider, H, Mullite/zirconia laminate composites for high temperature application, *Journal of the European Ceramic Society*, **20** (14-15), 2463 – 2468, 2000.
- [Pet54] Petch, N, The fracture of metals, *Progress in Metal Physics*, **5**, 1 – 52, 1954.

- [Rav94] Ravichandran, KS, Elastic Properties of Two-Phase Composites, *Journal of the American Ceramic Society*, **77** (5), 1178 – 1184, 1994.
- [Ron08] RongMei, N; Gang, L; XiangDong, D und Jun, S, Ductility of metal thin films in flexible electronics, *Science in China Series E: Technological Sciences*, **51**, 1971 – 1979, 10.1007/s11431-008-0118-5, 2008.
- [Row08] Rowland, HD; King, WP; Pethica, JB und Cross, GLW, Molecular Confinement Accelerates Deformation of Entangled Polymers During Squeeze Flow, *Science*, **322** (5902), 720 – 724, 2008.
- [Sah02] Saha, R und Nix, WD, Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation, *Acta Materialia*, **50** (1), 23 – 38, 2002.
- [Sal99] Salishchev, GA; Galeyev, RM; Malysheva, SP und Myshlyaev, MM, Structure and density of submicrocrystalline titanium produced by severe plastic deformation, *Nanostructured Materials*, **11** (3), 407 – 414, 1999.
- [San97] Sanders, P; Eastman, J und Weertman, J, Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium, *Acta Materialia*, **45** (10), 4019 – 4025, 1997.
- [Sch] Schlenkrich, S, laufende Doktorarbeit, Veröffentlichung voraussichtlich 2013.
- [Sch07] Schuster, BE; Wei, Q; Ervin, MH; Hruszkewycz, SO; Miller, MK; Hufnagel, TC und Ramesh, KT, Bulk and microscale compressive properties of a Pd-based metallic glass, *Scripta Materialia*, **57** (6), 517 – 520, 2007.
- [Sch11] Schlenkrich, F; Seyffarth, S; Fuchs, B und Krebs, HU, Pulsed laser deposition of polymer-metal nanocomposites, *Applied Surface Science*, **257** (12), 5362 – 5365, 2011.
- [Sch12] Schwaiger, R; Weber, M; Moser, B; Gumbsch, P und Kraft, O, Mechanical assessment of ultrafine-grained nickel by microcompression experiment and finite element simulation, *Journal of Materials Research*, **27** (1), 266 – 277, 2012.

- [Ser01] Sergueeva, A; Stolyarov, V; Valiev, R und Mukherjee, A, Advanced mechanical properties of pure titanium with ultrafine grained structure, *Scripta Materialia*, **45**, 747 – 752, 2001.
- [Sha08] Shan, ZW; Li, J; Cheng, YQ; Minor, AM; Syed Asif, SA; Warren, OL und Ma, E, Plastic flow and failure resistance of metallic glass: Insight from in situ compression of nanopillars, *Physical Review B*, **77** (15), 155419, 2008.
- [Shi06] Shimizu, F; Ogata, S und Li, J, Yield point of metallic glass, *Acta Materialia*, **54** (16), 4293 – 4298, 2006.
- [Sin10] Singh, D; Chawla, N; Tang, G und Shen, YL, Micropillar compression of Al/SiC nanolaminates, *Acta Materialia*, **58** (20), 6628 – 6636, 2010.
- [Sne65] Sneddon, IN, The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, *International Journal of Engineering Science*, **3** (1), 47 – 57, 1965.
- [Son07] Song, YH; Cho, SJ; Jung, CK; Bae, IS; Boo, JH und Kim, S, The Structural and Mechanical Properties of Ti Films Fabricated by Using RF Magnetron Sputtering, *Journal of the Korean Physical Society*, **51** (3), 1152 – 1155, 2007.
- [Spa77] Spaepen, F, A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses, *Acta Metallurgica*, **25** (4), 407 – 415, 1977.
- [Spa06] Spaepen, F, Homogeneous flow of metallic glasses: A free volume perspective, *Scripta Materialia*, **54** (3), 363 – 367, 2006.
- [Sto03] Stolyarov, VV; Zhu, YT; Alexandrov, IV; Lowe, TC und Valiev, RZ, Grain refinement and properties of pure Ti processed by warm ECAP and cold rolling, *Materials Science and Engineering: A*, **343** (1–2), 43 – 50, 2003.
- [Sun11] Sun, Q; Guo, Q; Yao, X; Xiao, L; Greer, JR und Sun, J, Size effects in strength and plasticity of single-crystalline titanium micropillars with prismatic slip orientation, *Scripta Materialia*, **65** (6), 473 – 476, 2011.
- [Tab70] Tabor, D, The hardness of solids, *Review of Physics in Technology*, **1** (3), 145, 1970.

- [Tan05] Tan, X und Shen, YL, Modeling analysis of the indentation-derived yield properties of metallic multilayered composites, *Composites Science and Technology*, **65** (11 - 12), 1639 – 1646, 2005.
- [Tan08] Tang, G; Shen, YL; Singh, DRP und Chawla, N, Analysis of indentation-derived effective elastic modulus of metal-ceramic multilayers, *International Journal of Mechanics and Materials in Design*, **4**, 391 – 398, 2008.
- [Tan10] Tang, G; Shen, YL; Singh, D und Chawla, N, Indentation behavior of metal-ceramic multilayers at the nanoscale: Numerical analysis and experimental verification, *Acta Materialia*, **58** (6), 2033 – 2044, 2010.
- [Ten00] Teng, L; Wang, F und Li, W, Thermodynamics and microstructure of Ti-ZrO₂ metal-ceramic functionally graded materials, *Materials Science and Engineering: A*, **293**, 130 – 136, 2000.
- [Tho73] Thompson, AW und Baskes, MI, The influence of grain size on the work hardening of face-center cubic polycrystals, *Philosophical Magazine*, **28** (2), 301 – 308, 1973.
- [Tön11] Tönnies, D, *Längenskaleneffekte auf Verformungsmechanismen im metallischen Glas*, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 2011.
- [Tsu05] Tsuchiya, T; Hirata, M und Chiba, N, Young's modulus, fracture strain, and tensile strength of sputtered titanium thin films, *Thin Solid Films*, **484** (1–2), 245 – 250, 2005.
- [Uch04] Uchic, MD; Dimiduk, DM; Florando, JN und Nix, WD, Sample Dimensions Influence Strength and Crystal Plasticity, *Science*, **305** (5686), 986 – 989, 2004.
- [Ver12] Verma, N; Cadambi, S; Jayaram, V und Biswas, SK, Micromechanisms of damage nucleation during contact deformation of columnar multilayer nitride coatings, *Acta Materialia*, **60** (6-7), 3063 – 3073, 2012.
- [Vla94] Vlassak, JJ und Nix, WD, Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **42** (8), 1223 – 1245, 1994.
- [Voe01] Voevodin, A; Larve, E; Ragland, W; Zabinski, J und Donaldson, S, Stress analyses and in-situ fracture observation of wear protective multilayer

- coatings in contact loading, *Surface and Coatings Technology*, **148** (1), 38 – 45, 2001.
- [Vol06] Volkert, CA und Lilleodden, ET, Size effects in the deformation of sub-micron Au columns, *Philosophical Magazine*, **86** (33), 5567 – 5579, 2006.
- [Vol07] Volkert, CA und Minor, AM, Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining, *MRS Bulletin*, **32** (5), 389 – 399, 2007.
- [Vol08] Volkert, CA; Donohue, A und Spaepen, F, Effect of sample size on deformation in amorphous metals, *Journal of Applied Physics*, **103** (8), 083539, 2008.
- [Wan93] Wang, KY; Shen, TD; Quan, MX und Wei, WD, Hall-Petch relationship in nanocrystalline titanium produced by ball-milling, *Journal of Materials Science Letters*, **12**, 1818 – 1820, 1993.
- [Wan07a] Wang, Y; Huang, J; Jiao, T; Zhu, Y und Hamza, A, Abnormal strain hardening in nanostructured titanium at high strain rates and large strains, *Journal of Materials Science*, **42**, 1751 – 1756, 10.1007/s10853-006-0822-0, 2007.
- [Wan07b] Wang, Y; Li, J; Hamza, AV und Barbee, TW, Ductile crystalline-amorphous nanolaminates, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **104** (27), 11155 – 11160, 2007.
- [Wan07c] Wang, YM; Hamza, AV und T. W. Barbee, J, Incipient plasticity in metallic glass modulated nanolaminates, *Applied Physics Letters*, **91** (6), 061924, 2007.
- [Wan08] Wang, J; Hoagland, R; Hirth, J und Misra, A, Atomistic modeling of the interaction of glide dislocations with 'weak' interfaces, *Acta Materialia*, **56** (19), 5685 – 5693, 2008.
- [Wan11a] Wang, F; Huang, P; Xu, M; Lu, T und Xu, K, Shear banding deformation in Cu/Ta nano-multilayers, *Materials Science and Engineering: A*, **528** (24), 7290 – 7294, 2011.
- [Wan11b] Wang, L; Zhang, Z; Ma, E und Han, XD, Transmission electron microscopy observations of dislocation annihilation and storage in nanograins, *Applied Physics Letters*, **98** (5), 051905, 2011.

- [Wan12] Wang, S; Yang, Y; Zhou, L und Mai, YW, Size effect in microcompression of epoxy micropillars, *Journal of Materials Science*, **47** (16), 6047 – 6055, 2012.
- [Wee00] Weeks, ER; Crocker, JC; Levitt, AC; Schofield, A und Weitz, DA, Three-Dimensional Direct Imaging of Structural Relaxation Near the Colloidal Glass Transition, *Science*, **287** (5453), 627 – 631, 2000.
- [Wen09] Wen, S; Zeng, F; Pan, F und Nie, Z, The influence of grain morphology on indentation deformation characteristic of metallic nano-multilayers, *Materials Science and Engineering: A*, **526** (1–2), 166–170, 2009.
- [Wil89] Wilson, R; Stevie, F und Magee, C, *Secondary ion mass spectrometry: a practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis*, A Wiley-Interscience publication, Wiley, 1989.
- [Wit10] Withey, E; Minor, A; Chrzan, D; Morris Jr., J und Kuramoto, S, The deformation of Gum Metal through in situ compression of nanopillars, *Acta Materialia*, **58** (7), 2652–2665, 2010.
- [Wut10] Wuttke, T, *Mechanische Eigenschaften von Kupfer-BisDMA-Multischichten*, Bachelorarbeit, Institut für Materialphysik, Universität Göttingen, 2010.
- [Xia05] Xiang, Y; Li, T; Suo, Z und Vlassak, JJ, High ductility of a metal film adherent on a polymer substrate, *Applied Physics Letters*, **87** (16), 161910, 2005.
- [Xia06] Xiang, Y und Vlassak, J, Bauschinger and size effects in thin-film plasticity, *Acta Materialia*, **54** (20), 5449 – 5460, 2006.
- [Xu08] Xu, W; Wu, X; Sadedin, D; Wellwood, G und Xia, K, Ultrafine-grained titanium of high interstitial contents with a good combination of strength and ductility, *Applied Physics Letters*, **92** (1), 011924, 2008.
- [Yap98] Yap, E; McCulloch, DG; McKenzie, DR; Swain, MV; Wielunski, LS und Clissold, RA, Modification of the mechanical and optical properties of a polycarbonate by 50 keV Ar⁺ and H⁺ ion implantation, *Journal of Applied Physics*, **83** (6), 3404 – 3412, 1998.

- [Yea12] Yeap, KB; Kopycinska-Müller, M; Hangen, UD; Zambaldi, C; Hübner, R; Niese, S und Zschech, E, Nanometer deformation of elastically anisotropic materials studied by nanoindentation, *Philosophical Magazine*, **92** (25-27), 3142 – 3157, 2012.
- [You05] Youssef, KM; Scattergood, RO; Murty, KL; Horton, JA und Koch, CC, Ultrahigh strength and high ductility of bulk nanocrystalline copper, *Applied Physics Letters*, **87** (9), 091904, 2005.
- [Yu04] Yu, DYW und Spaepen, F, The yield strength of thin copper films on Kapton, *Journal of Applied Physics*, **95** (6), 2991 – 2997, 2004.
- [Zha06] Zhang, Y und Greer, AL, Thickness of shear bands in metallic glasses, *Applied Physics Letters*, **89** (7), 071907, 2006.
- [Zha12a] Zhang, J; Lei, S; Liu, Y; Niu, J; Chen, Y; Liu, G; Zhang, X und Sun, J, Length scale-dependent deformation behavior of nanolayered Cu/Zr micropillars, *Acta Materialia*, **60** (4), 1610 – 1622, 2012.
- [Zha12b] Zhang, JY; Liu, G; Lei, SY; Niu, JJ und Sun, J, Transition from homogeneous-like to shear-band deformation in nanolayered crystalline Cu/amorphous Cu-Zr micropillars: Intrinsic vs. extrinsic size effect, *Acta Materialia*, **60** (–), 7183 – 7196, 2012.
- [Zin06] Zink, M; Samwer, K; Johnson, WL und Mayr, SG, Plastic deformation of metallic glasses: Size of shear transformation zones from molecular dynamics simulations, *Physical Review B*, **73** (17), 172203, 2006.

Anhang

A.1 Messungen mittels der CSM-Methode

In dieser Arbeit wurden verschiedene Messmethoden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften - aus Entlastungskurven zyklischer Messungen oder kontinuierlich gemessenen Steifigkeit bei CSM-Messungen - verwendet. Im Folgenden soll anhand einiger vergleichender Messungen gezeigt werden, dass die verwendeten Messmethoden sowohl für Mikrodruckversuche als auch für Nanoindentierung-Messungen vergleichbar sind.

Der Elastizitätsmodul an Ti/ZrO₂-Säulen wurde hauptsächlich mittels CSM-Messungen bestimmt. Um diese CSM-Messungen beispielsweise mit den zyklischen Messungen an Cu/PdSi-Säulen vergleichen zu können, wurde an allen Ti/ZrO₂-Schichtpaketen mittels beider Methoden Elastizitätsmodul und Fließspannung bestimmt.

Abbildung A.1 zeigt die mittels beider Methoden gemessenen Elastizitätsmoduln der Probe Ti100/ZrO₂100. Dabei beziehen sich die durchgehenden Kurven auf CSM-Messungen, die einzelnen Punkte auf zyklische Messungen. Man erkennt eine gute Übereinstimmung beider Messmethoden. Bei größeren Dehnungen werden beide Messmethoden durch die in Kapitel 4.2.3 diskutierten erhöhten Dehngeschwindigkeiten bei der Ausbildung der ersten Ausbauchung verfälscht. Auch die gemessenen Fließspannungen stimmen für Messungen mit und ohne die CSM-Methode überein. Dies wurde anhand von Messungen an der Ti10/ZrO₂50-Probe nachgewiesen (siehe Abbildung A.2).

Analoge Nanoindentierungs-Messungen zeigen weiterhin eine Vergleichbarkeit des Elastizitätsmoduls und der Härte für beide Messmethoden.

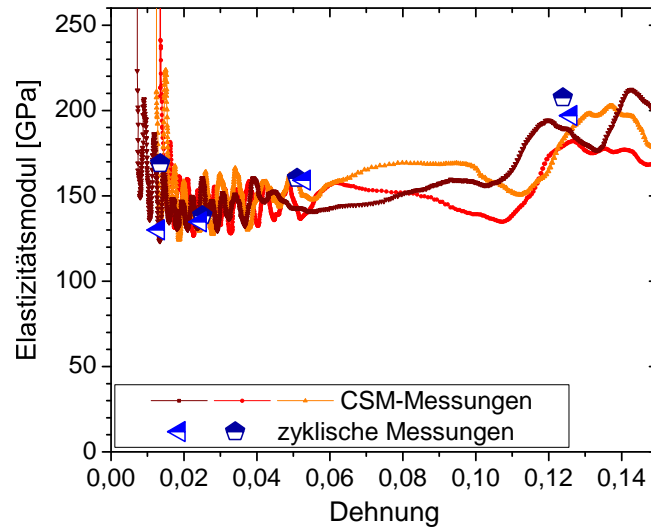


Abbildung A.1: Elastizitätsmodul aus Mikrodruckversuchen für die Probe Ti100/ZrO₂100 für CSM-Messungen und zyklische Messungen im Vergleich.

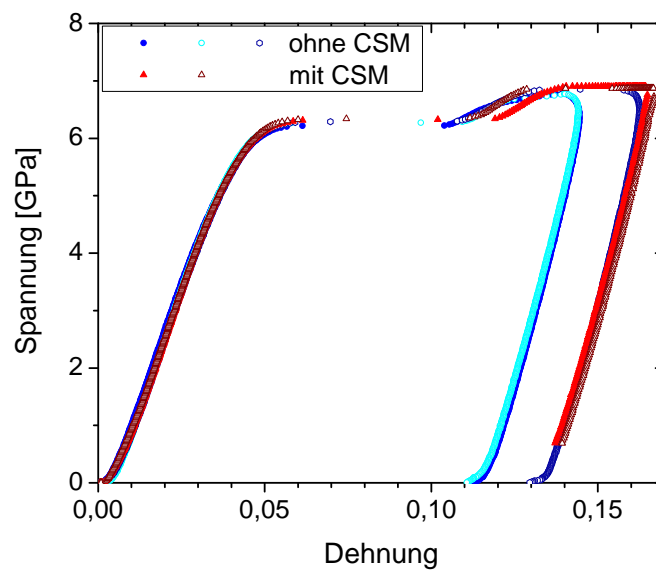


Abbildung A.2: Fließkurven von Ti10/ZrO₂50-Säulen für Messungen mit und ohne CSM im Vergleich.

A.2 Mikrodruckversuche

A.2.1 Einfluss der Säulengeometrie

Für die reine ZrO_2 -Probe wurden Säulen zweier verschiedener Aspektverhältnisse von 2,3 sowie 3,2 untersucht. Die charakteristischen Parameter beider Säulentypen sind in Tabelle A.1 zusammengefasst. Die Säulen mit dem größeren Aspektverhältnis von 3,2 weisen dabei auch eine um etwa ein Grad größere Taper auf. Während der Elastizitätsmodul, der unter Verwendung des mittleren Säulendurchmessers berechnet wurde, im Rahmen des Fehlers unabhängig von der Säulenform ist, zeigt die gemessene Fließspannung eine Schwankung um 15%. Die Spannung wird dabei unter Verwendung des oberen Durchmessers 10% unterhalb des Säulenkopfes berechnet, welcher bei der Säulenform mit größerem Aspektverhältnis eine stärkere Abrundung aufweist. Daher ist die Bestimmung der Querschnittsfläche zur Berechnung der Spannung für Säulenform B mit einem großen Fehler behaftet. Abgesehen von den unterschiedlichen Fließspannungen zeigen die beiden Säulenformen sehr ähnliche Fließkurven, beide zeigen ein Spannungsplateau bei Dehnungen um 5% gefolgt von einem weiteren Anstieg der Spannung, sowie vergleichbare Elastizitätsmoduln (siehe Abbildung A.3).

Tabelle A.1: Charakteristische Parameter der ZrO_2 -Säulen verschiedener Aspektverhältnisse (Höhe h , Durchmesser am Kopf, in der Mitte sowie am Boden der Säule d_t , d_m , d_b , sowie Taper θ) sowie die gemessenen mechanischen Eigenschaften.

	Form A	Form B
Aspektverhältnis	2,3	3,2
h [nm]	3200	
d_t [nm]	1220	880
d_m [nm]	1290	998
d_b [nm]	1450	1160
θ [°]	1,7	2,6
σ_f [GPa]	$6,8 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,1$
E [GPa]	188 ± 7	182 ± 6

Die Morphologie beider Säulenformen vor und nach Verformung ist in Abbildung A.4 dargestellt. Anhand von Abbildung A.4a und c erkennt man, dass die Säulenform B sowohl eine stärkere Verkippung der Seitenflächen als auch eine stärkere Abrundung des Säulenkopfes aufweist. Beim Vergleich der Verformungsmorphologie

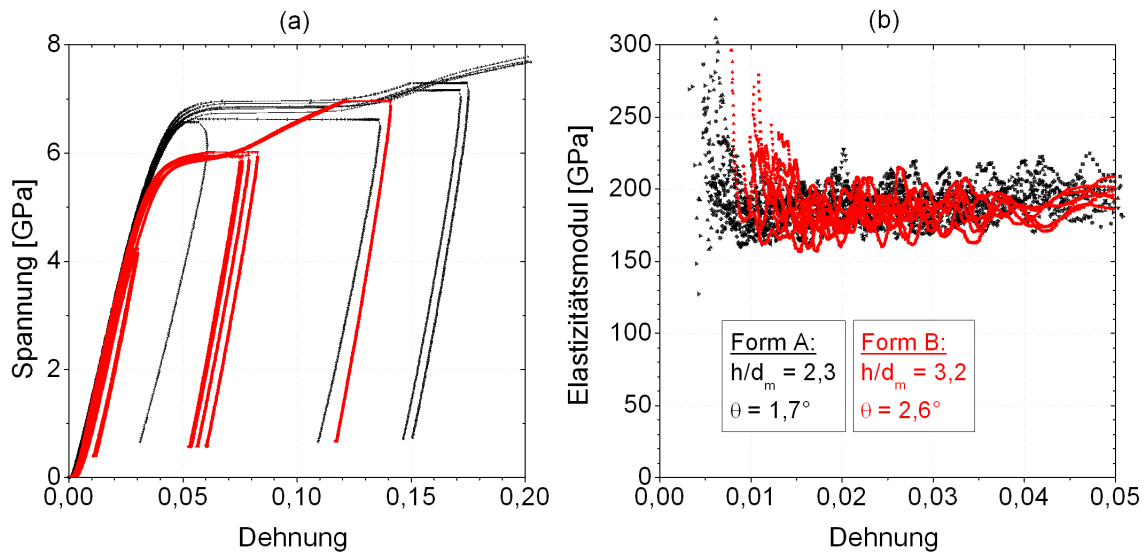


Abbildung A.3: Fließkurven (a) und Elastizitätsmodul (b) für ZrO₂-Säulen verschiedener Aspektverhältnisse.

beider Säulen, die bis zu ähnlichen plastischen Dehnungen verformt wurden, fällt auf, dass beide eine Ausbauchung am Kopf zeigen, diese jedoch für die Säulenform B stärker am Kopf der Säule lokalisiert ist. Das Aspektverhältnis dieser Ausbauchung (Quotient aus Höhe und Durchmesser des ausgebauchten Bereichs) ist dabei für Säulenformen B mit $0,63 \pm 0,03$ entsprechend etwas kleiner als das Aspektverhältnis für Säulenform A mit $0,71 \pm 0,06$.

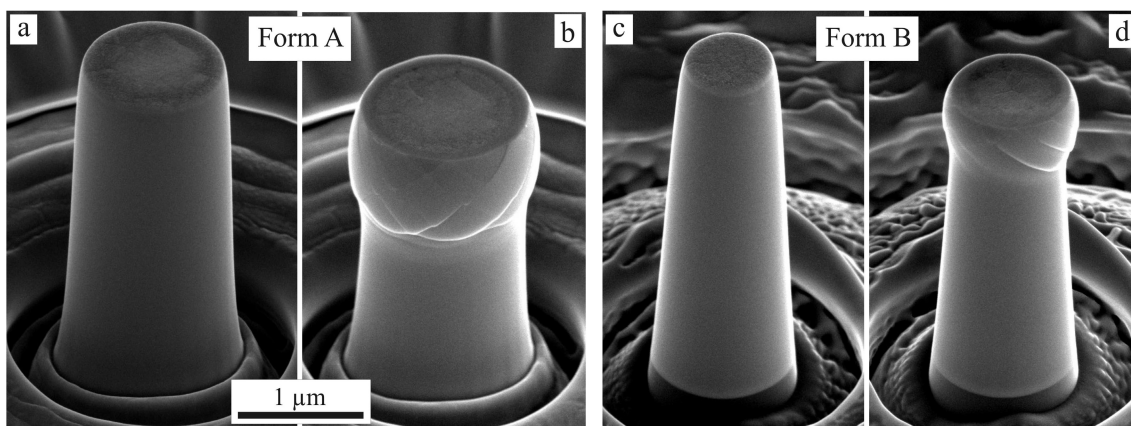


Abbildung A.4: REM-Aufnahmen einer ZrO₂-Säule der Form A vor (a) und nach Verformung bis zu 14% plastischer Dehnung (b) sowie einer ZrO₂-Säule der Form B vor (c) und nach Verformung bis zu 13% plastischer Dehnung (d).

Um die Vergleichbarkeit der gemessenen Fließspannungen sowie der beobachteten Verformungsmorphologien für alle Proben zu gewährleisten, wurde für alle Säulen

der Ti/ZrO₂-Schichtpakete ein nahezu konstantes Aspektverhältnis von 2,5 verwendet, und die Taper möglichst minimiert (Werte im Bereich von 1,7 - 2,7) .

A.2.2 Einfluss der Dehngeschwindigkeit

Für zwei Proben wurden Messungen an Säulen mit verschiedenen Dehngeschwindigkeiten durchgeführt. Für reines ZrO₂ sind dabei Belastungsraten von 100 µN/s sowie 400 µN/s gewählt worden, was Dehngeschwindigkeiten von etwa $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ sowie $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ entspricht. Für die Ti₁₀/ZrO₂₁₀-Probe sind Belastungsraten von 100 µN/s und 600 µN/s verwendet worden, was Dehngeschwindigkeiten von etwa $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ sowie $6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ entspricht.

Abbildung A.5 zeigt Fließkurven von Ti₁₀/ZrO₂₁₀-Säulen für beide Belastungsraten sowie REM-Aufnahmen von jeweils einer bis zu 13% plastischer Dehnung verformten Säule beider Belastungsraten. Die Fließkurven zeigen dabei einen sehr ähnlichen Verlauf, einzige Unterschiede sind die verschiedenen Punktdichten der Kurven (die Datenrate war in beiden Fällen die gleiche) sowie die größere plastische Verformung („*creep*“) während des Haltesegments von 10 s. Die gemessene Fließspannung bei 3% plastischer Dehnung unterscheidet sich nicht signifikant für beide Dehngeschwindigkeiten. Die Verformungsmorphologie hingegen zeigt einen deutlichen Einfluss der Dehngeschwindigkeit. Säulen, die mit geringerer Dehngeschwindigkeit verformt wurden (siehe Abbildung A.5b), zeigen viele kleine Scherbänder um die Ausbauchung am Kopf der Säule, während mit größerer Dehngeschwindigkeit komprimierte Säulen (siehe Abbildung A.5c) einige größere Scherbänder aufweisen. Dieses Verhalten ist ähnlich für die hier nicht gezeigten ZrO₂-Säulen.

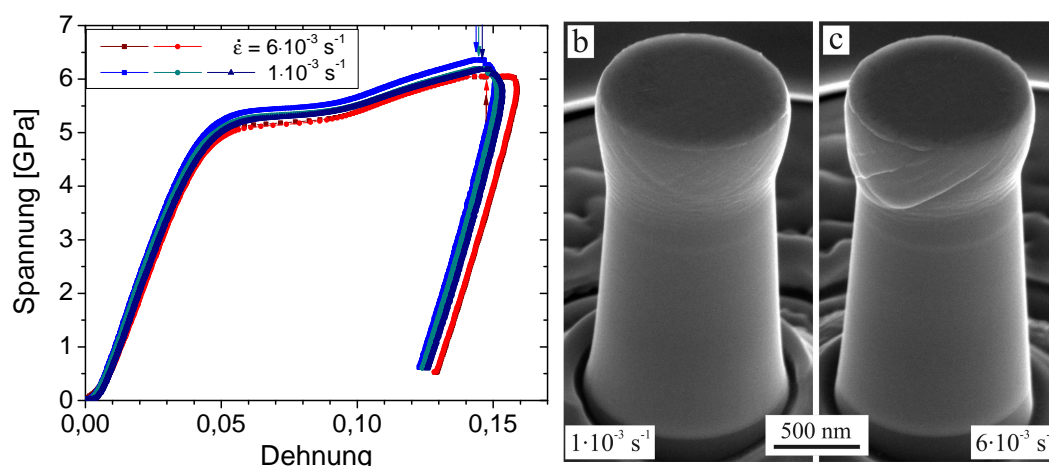


Abbildung A.5: (a) Fließkurven für Ti10/ZrO₂10-Säulen, die mit verschiedenen Dehngeschwindigkeiten verformt wurden. Die Pfeile kennzeichnen den Beginn des Haltesegments. REM-Aufnahmen jeweils einer Säule der mit einer Dehngeschwindigkeit von $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (b) sowie $6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (c) verformten Säulen.

A.3 Mechanische Eigenschaften FIB-bestrahlter Proben

Eine mögliche Veränderung der mechanischen Eigenschaften durch FIB-Schädigung wurde mittels Nanoindentierung von bestrahlten und unbestrahlten Probenoberflächen untersucht. Dazu wurde auf jeder Probe ein quadratischer Bereich von etwa $50 \mu\text{m} - 250 \mu\text{m}$ Kantenlänge bei einem Ga-Ionenstrom von 1 nA und einer Beschleunigungsspannung von 30 kV bestrahlt. Die Dosis beträgt für die Cu-, Ti- und ZrO₂-Proben etwa $16 \text{ pC}/\mu\text{m}^2$, für die PC-Probe ist sie deutlich geringer mit etwa $1 \text{ pC}/\mu\text{m}^2$.

Für Polycarbonat ergibt sich eine deutliche Erhöhung des Elastizitätsmoduls sowie der Härte bis zu Eindringtiefen von etwa 200 nm (siehe Bachelorarbeit von Julia Oelker [Oel11]). Bei 50 nm Eindringtiefe sind der Elastizitätsmodul sowie die Härte des FIB-geschädigten Bereichs um 20% bzw. 75% größer als die Eigenschaften der ungeschädigten Referenzprobe.

Die gemessenen mechanischen Eigenschaften für Ti- und ZrO₂-Schichten sind in Abbildung A.6 dargestellt. Für beide Materialien ist kein signifikanter Einfluss der FIB-Bestrahlung auf die mechanischen Eigenschaften auszumachen. Die in Abbildung A.6 angegebenen Mittelwerte des Elastizitätsmoduls sowie der Härte sind Mittelungen über jeweils 9 Indents für die ZrO₂-Probe sowie jeweils 7 Indents für die Ti-Probe.

Der Einfluss der Ga-Bestrahlung auf eine 1 μm dicke Cu-Schicht wurde in der Bachelorarbeit von Timo Wuttke untersucht [Wut10]. Wie bei den Ti- und ZrO_2 -Proben ist kein signifikanter Einfluss der Ga-Bestrahlung auf die mittels Nanoindentierung gemessenen mechanischen Eigenschaften der Cu-Probe zu erkennen.

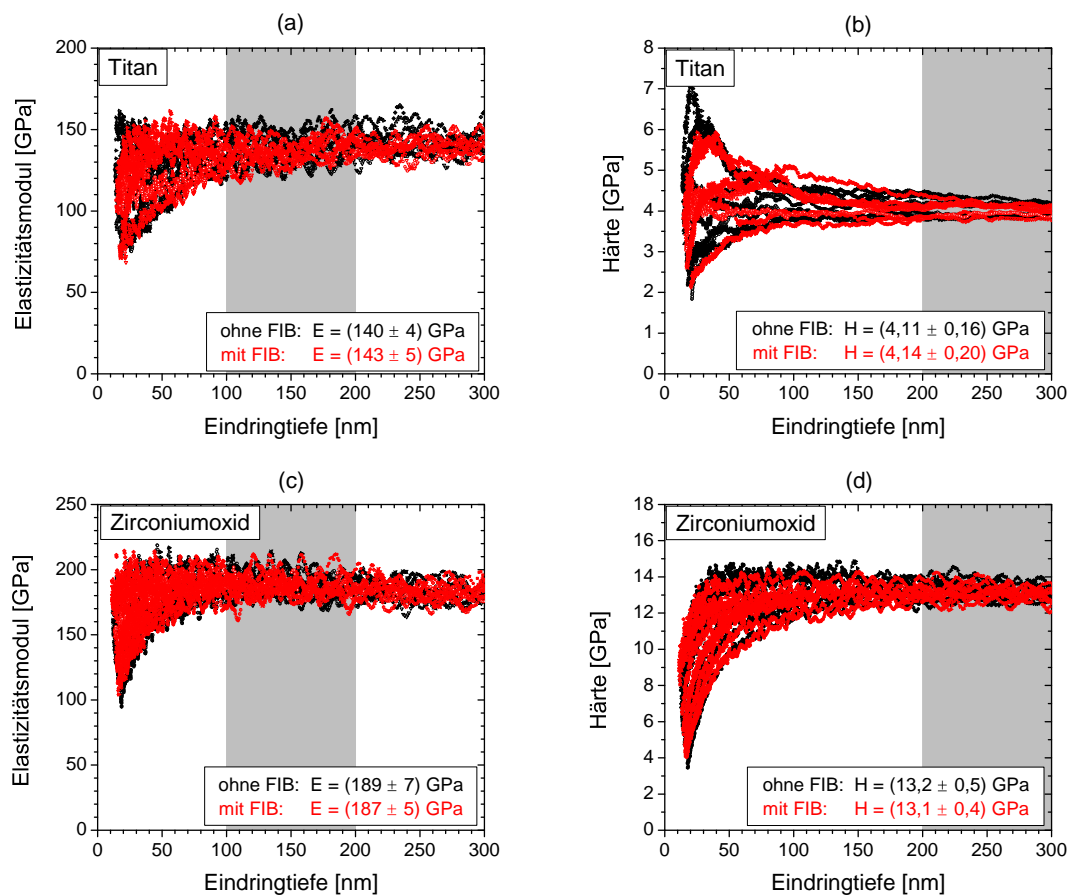


Abbildung A.6: Härte und Elastizitätsmodul für unbestrahlte und FIB-bestrahlte Proben aus jeweils mindestens 9 Messungen. (a) Elastizitätsmodul und (b) Härte einer 3 μm dicken Ti-Schicht, (b) Elastizitätsmodul und (c) Härte einer 3 μm dicken ZrO_2 -Schicht. Der grau unterlegte Bereich kennzeichnet die Eindringtiefen, für die in dieser Arbeit eine Mittelung der gemessenen Eigenschaften der Ti/ ZrO_2 -Proben durchgeführt wurde.

A.4 Vergleich der Festigkeit dünner Schichten mit nanokristallinem Bulk-Material

In Abbildung A.7 sind Literaturdaten für die Festigkeiten dünner Cu-Schichten (blau) im Vergleich mit nanokristallinem Bulk-Material (rot) dargestellt. Die rot sowie blau unterlegten Bereiche schließen einen Großteil der gemessenen Daten ein. Man erkennt, dass dünne Cu-Schichten besonders für Schichtdicken $< 1 \mu\text{m}$, im Mittel größere Festigkeiten besitzen als nanokristallines Bulk-Material. Dies kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: Zum einen müssen in nanokristallinem Bulk-Material alle Körner gemeinsam verformen, so dass besonders an Tripelpunkten zwischen Körnern verschiedener Orientierung Spannungskonzentrationen auftreten, die ein Versagen bei geringeren Spannungen bewirken können. Im Gegensatz dazu liegt in dünnen Metallschichten meist eine kolumnare, oftmals texturierte Kornstruktur vor, so dass Inkompatibilitäten zumindest in einer Dimension bereits ausgeschlossen werden können. Zum anderen liegen dünne Metallschichten bei den mechanischen Tests meist nicht freistehend vor, sondern werden durch mindestens eine Grenzfläche zum Substrat in ihrer Verformung beschränkt.

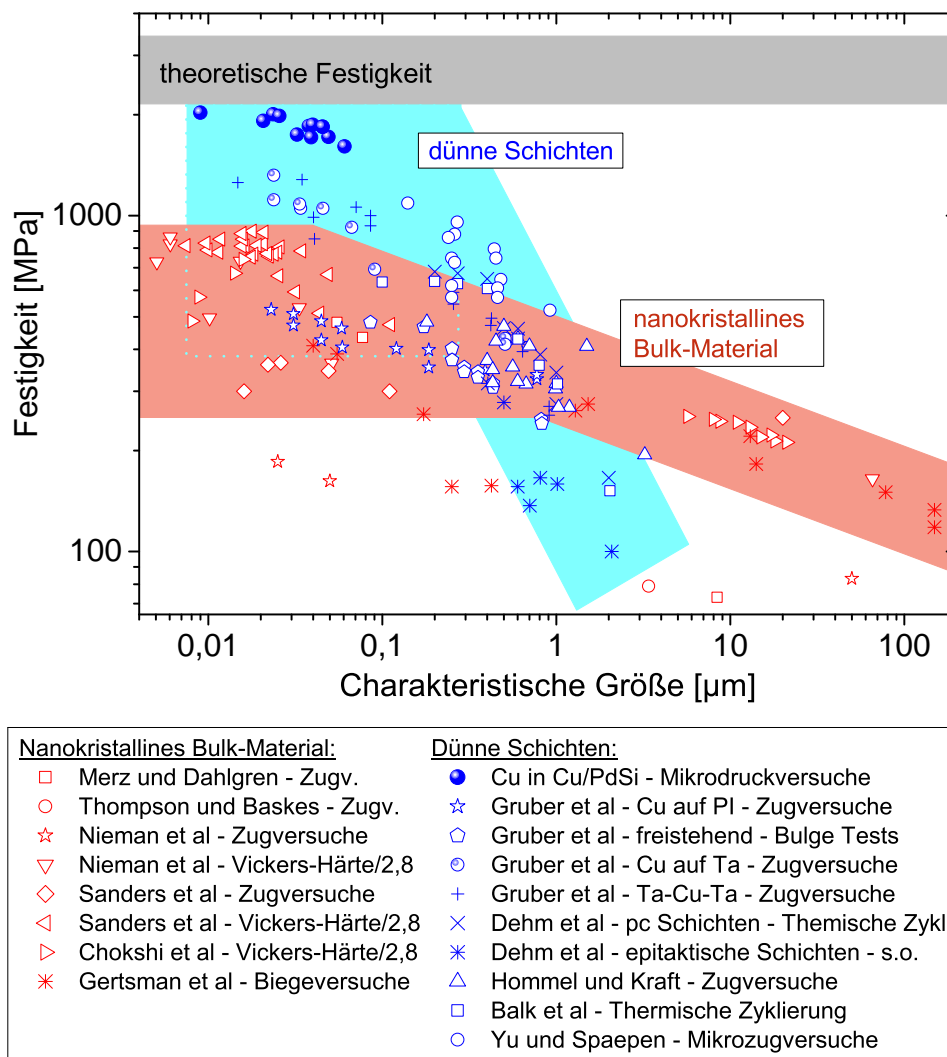


Abbildung A.7: Größenabhängige Festigkeit dünner Cu-Schichten und nanokristallinen Bulk-Materials im Vergleich. *Nanokristallines Bulk-Material:* Daten aus Zugversuchen (Merz und Dahlgren [Mer75], Thompson und Baskes [Tho73], Nieman et al [Nie91], Sanders et al [San97]), Härtemessungen (Nieman et al [Nie91], Sanders et al [San97], Chokshi et al [Cho89]) und Biegeversuchen (Gertsman et al [Ger94]), wobei die durchschnittliche Korngröße als charakteristische Größe verwendet wurde; *Dünne Schichten:* Daten aus Zugversuchen an Cu-Schichten auf PI-Substraten (Yu und Spaepen [Yu04], Hommel und Kraft [Hom01], Gruber et al [Gru08] mit und ohne zusätzliche Ta-Schichten), thermische Zyklierung dünner Cu-Schichten auf Substraten (Dehm et al [Deh03]) und Bulge Tests an freistehenden Cu-Schichten (Gruber et al [Gru08], Xiang und Vlassak [Xia06] ohne und mit Passivierung durch eine 100 nm dicke $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TaN}$ -Doppelschicht), wobei die durchschnittliche Korngröße oder die Schichtdicke als charakteristische Größe verwendet wurde (siehe auch Abbildung 5.6).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Cynthia Volkert für ihre Betreuung und Unterstützung während der gesamten Doktorarbeit. Ich möchte mich bei Prof. Dr. K. Samwer für die Übernahme des Korreferats sowie seine Betreuung und anregende Diskussionen bedanken.

Prof. Dr. Hans-Ulrich Krebs möchte ich herzlich für wertvolle Diskussionen und für die Ermöglichung der guten Zusammenarbeit mit den Mitgliedern seiner PLD-Arbeitsgruppe danken. Insbesondere gilt mein Dank Susanne Schlenkrich und Dr. Tobias Liese für ihren großen Einsatz bei der Herstellung der PLD-Schichtpakete, die hervorragende Zusammenarbeit und die zahlreichen Diskussionen. Ohne die qualitativ hochwertigen Proben wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Ich danke Dr. Erica Lilleodden für wertvollen wissenschaftlichen Austausch und Dr. Nicolas M. Cordero, der einen Teil der hier dokumentierten Mikrodruckversuche an Cu/PdSi-Schichtpaketen im Rahmen eines Praktikums 2006 in Karlsruhe durchgeführt hat.

Weiterhin haben mir viele Mitarbeiter des Instituts für Materialphysik der Universität Göttingen bei den experimentellen Arbeiten zur Seite gestanden. Hier gilt mein Dank Matthias Büchsen-schütz-Göbeler für die Einweisung am Nanoindenter, Dominik Tönnies für wertvolle Diskussionen bezüglich der Messungen am Nanoindenter, Burkhard Roos und Sönke Schmidt für die Unterstützung am TEM, Volker Radisch für die Einweisung und Unterstützung am FIB (insbesondere bei der Präparation der TEM-Lamellen und der Entwicklung des Säulen-Scripts) und Peter Wilbrandt für die Einweisung an FIB, TEM und in-situ REM.

Außerdem möchte ich mich herzlich bei Timo Wuttke und Julia Oelker für die erfolgreiche Zusammenarbeit im Rahmen ihrer durch mich betreuten Bachelor-Arbeiten bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank der gesamten Nano-Gruppe sowie meinen Bürokollegen Martin Deutges, Stefanie Raabe und Andreas Kelling und dem Institut für Materialphysik der Uni Göttingen für ein stets freundliches und konstruktives Arbeitsklima. Zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit haben nicht zuletzt mein Freund Stefan Döring und meine Eltern Ursula und Andreas Knorr sowie meine Schwester Karen Knorr beigetragen. Ihnen danke ich für ihre kontinuierliche, engagierte und liebevolle Unterstützung sowie ihr ständiges Interesse an meiner Arbeit.