

**Mechanische Spannungen und Mikrostruktur
dünner TiNi- und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -
Formgedächtnisschichten**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Henning Harms
aus Soltau

Göttingen 2003

D7

Referent: Prof. Dr. K. Samwer

Korreferent: Prof. Dr. H.-U. Krebs

Tag der mündlichen Prüfung: 06. Mai 2003

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN DES FORMGEDÄCHTNISEFFEKTES	5
2.1	Die martensitische Umwandlung	5
2.2	Thermodynamik der martensitischen Umwandlung	7
2.3	Formgedächtniseffekte und Superelastizität	11
3	FORMGEDÄCHTNISLEGIERUNGEN AUF TiNi-BASIS	19
3.1	Die Formgedächtnislegierung TiNi	20
3.2	Die Formgedächtnislegierung $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$	25
4	EXPERIMENTELLES	30
4.1	Ultrahochvakuumanlage	30
4.2	Schichtherstellung	32
5	CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	37
5.1	Röntgendiffraktometrie	37
5.1.1	Weitwinkelröntgendiffraktometrie	38
5.1.2	Kleinwinkelröntgenreflektometrie	40
5.2	Messung mechanischer Spannungen in dünnen Schichten	41
5.3	Rastertunnelmikroskopie	45
5.4	Transmissionselektronenmikroskopie	48
6	EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE	49
6.1	Dünne Schichten der Formgedächtnislegierung TiNi	49
6.1.1	Messungen der mechanischen Spannungen und Strukturanalyse	49
6.1.2	Röntgendiffraktometrie bei veränderlicher Temperatur	58
6.1.3	Schlussfolgerungen	61
6.2	Variation der Cu-Konzentration in dünnen $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ - Schichten	65
6.2.1	Dünne Schichten der Zusammensetzung $Ti_{50,7}Ni_{42,3}Cu_{7,0}$	66
6.2.2	Dünne Schichten der Zusammensetzung $Ti_{50,9}Ni_{34,3}Cu_{14,8}$	70

6.2.3	Dünne Schichten der Zusammensetzung $\text{Ti}_{51,4}\text{Ni}_{28,5}\text{Cu}_{20,1}$	78
6.3	Variation der Schichtdicke der $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten	82
6.3.1	Schichtdickenvariation amorpher $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten	83
6.3.2	Schichtdickenvariation kristalliner $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten	89
6.4	Dünne Ta-Schichten als Diffusionsbarrieren	99
7	ZUSAMMENFASSENDER DISKUSSION UND AUSBLICK	118
	ANHANG A	127
	ANHANG B	129
	ANHANG C	132
	LITERATURVERZEICHNIS	134
	DANKSAGUNGEN	143

1 Einleitung

Aufgrund der fortschreitenden Miniaturisierung von Bauelementen in der Mikroelektronik und der Mikrosystemtechnik entwickelte sich in den vergangenen Jahren ein neuer Technologiezweig – die Nanotechnologie¹. Getrieben von dem Wunsch nach Kostenreduzierung und Materialeinsparung kommen vermehrt miniaturisierte Funktionsschichten zum Einsatz. Von besonderem Interesse sind dabei multifunktionale Werkstoffe, sogenannte *Smart Materials*, die sowohl aktorische als auch sensorische Eigenschaften besitzen. Typische Vertreter dieser *Smart Materials* sind Formgedächtnislegierungen [Kru96a, Ots02, vHu01].

Die diesen Legierungen zu Grunde liegenden einzigartigen Eigenschaften des Formgedächtniseffektes und der Superelastizität beruhen auf einer diffusionslosen, der sogenannten thermoelastischen martensitischen Phasenumwandlung zwischen zwei Kristallstrukturen. Neben vielen metallischen Legierungen zeigen auch einige Keramiken [Uch98] und Polymere [Iri98] diese Eigenschaften.

In technischen Anwendungen kommen heute im Wesentlichen binäre oder ternäre Formgedächtnislegierungen auf Titan-Nickel-Basis (TiNi bzw. TiNiX) oder Legierungen auf Kupferbasis (z. B. CuZnAl und CuAlNi) zum Einsatz. Die TiNi-Legierungen zeichnen sich durch hohe mechanische Stabilität, Korrosionsbeständigkeit, Biokompatibilität [Ryh99] und durch ihr konkurrenzlos hohes Leistungsvermögen bei niedrig dimensionierten Systemen aus [Iku90, Kru96a]. Vielfältige Anwendungen sind bis heute realisiert worden. So werden Formgedächtnislegierungen unter anderem in der Automobil-, der Luft- und Raumfahrtindustrie, der Medizintechnik und in zunehmendem Maße als Aktor und Sensor in der Mikrosystemtechnik eingesetzt.

Dünne Schichten aus Formgedächtnislegierungen sind erst seit Beginn der neunziger Jahre Gegenstand intensiver Forschung [Bus90a, Wal90, Joh91]. Für einen erfolgreichen Einsatz dieser Formgedächtnisschichten ist die Charakterisierung,

¹ Nanos: Griechisch für Zwerg

sowie ein grundlegendes Verständnis der besonderen thermischen, mechanischen und strukturellen Eigenschaften dieser dünnen Schichten, die sich oftmals von denen der Kompaktwerkstoffe unterscheiden, Voraussetzung.

Insbesondere die genaue Kenntnis und die Vorhersage der zu erwartenden Mikrostruktur ist für die Dünnschichtanwendung von großer Bedeutung. Seit Arbeiten von Buckel und Hilsch im Jahre 1954 ist bekannt, dass Metalle und Legierungen unter bestimmten Bedingungen bei der Abscheidung aus der Gasphase amorph aufwachsen können [Buc54]. Busch et al. zeigten 1990, dass dünne TiNi-Schichten mit Schichtdicken unterhalb 10 μm , die bei Substrattemperaturen bis 150 $^{\circ}\text{C}$ durch Sputterdeposition hergestellt wurden, ebenfalls amorph aufwachsen. Anschließende thermische Auslagerung führt zur Kristallisation dieser Schichten, die daraufhin Formgedächtniseigenschaften aufweisen [Bus90a, Bus90b].

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht, gezielt Einfluss auf die intrinsischen Spannungen und die Mikrostruktur der amorphen Ausgangsschichten zu nehmen. Motivation hierfür stellen Untersuchungen dar, die zeigen, dass bei Schichten von Übergangsmetalllegierungen während des Wachstums starke Zug- und Druckspannungen auftreten können. Im Vergleich mit Messungen der Oberflächenmorphologie mittels Rastertunnelmikroskopie ergibt sich in diesen Messungen ein starker Zusammenhang zu den Messungen der intrinsischen Wachstumsspannungen [Mos88, Din92, Gey98, May00]. Es wird gezeigt, ob diese Ergebnisse auf die Formgedächtnislegierungssysteme TiNi und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ übertragbar sind und so eine definierte Präparation des Ausgangszustandes hinsichtlich des Spannungszustandes und der Oberflächenmorphologie möglich ist. Der Einfluss der Mikrostruktur und der intrinsischen Spannungen der amorphen Ausgangsschichten auf die charakteristischen Größen des Formgedächtniseffektes, wie z. B. die Umwandlungstemperaturen, der Spannungshub bei der Phasenumwandlung oder die Breite der Temperaturhysterese, sollten untersucht werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand darin, die von vielen Autoren beschriebenen Grenzflächenreaktionen zwischen dem verwendeten Substrat und den Formgedächtnisschichten [Gis92, Has02a, Jar94] zu vermeiden und damit eine Reduzierung

der Schichtdicke für Formgedächtnisschichten bis zu wenigen Nanometern zu erreichen.

Im Anschluss an diese Einleitung werden im **Kapitel 2** die Grundlagen der thermoelastischen martensitischen Phasenumwandlung erläutert, auf denen der Formgedächtniseffekt und die damit verbundene Eigenschaft der Superelastizität beruhen.

Kapitel 3 stellt nach einer kurzen historischen Übersicht von der Entdeckung des Formgedächtniseffektes bis zum Stand der heutigen Technik – insbesondere der Dünnschichttechnologie – die in dieser Arbeit hergestellten Formgedächtnislegierungssysteme TiNi und $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ vor. Es werden sowohl die Eigenschaften der Kompaktmaterialien als auch die der dünnen Schichten anhand der entsprechenden Literatur erläutert.

In der Dünnschichttechnologie geht die Miniaturisierung mit zunehmend komplexeren Herstellungsverfahren der Bauelemente einher. Im Rahmen dieser Arbeit werden dünne Schichten durch Kokondensation mittels Elektronenstrahlverdampfung in einer Ultrahochvakuumanlage hergestellt. Das **Kapitel 4** beschreibt diese Anlage. Im Folgenden wird der gewählte Herstellungsprozess der amorphen Ausgangsschichten und die daran anschließende Temperaturbehandlung detailliert beschrieben.

Kapitel 5 erläutert die verschiedenen Charakterisierungsmethoden mithilfe derer die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten untersucht wurden. Die Struktur der hergestellten Schichten wurde mittels Röntgendiffraktometrie, Rastertunnelmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt. Das thermische und mechanische Umwandlungsverhalten der Schichten wurde in situ mit einer Zwei-Strahl-Lichtzeiger-Apparatur vermessen und so die charakteristischen Größen der martensitischen Umwandlung bestimmt.

In **Kapitel 6** werden die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt. Beginnend mit den ersten Messungen am binären TiNi werden die Nachteile dieses Legierungssystems aufgezeigt. Durch die teilweise Substitution von Nickel durch Kupfer konnte das Legierungssystem stabilisiert werden. In den folgenden

Abschnitten werden die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert: Die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit an $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten, die Messungen der Schichtdickenabhängigkeit an amorphen und kristallinen $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{35}\text{Cu}_{15}$ -Schichten und die Untersuchung der Grenzflächeneffekte zwischen Funktionsschicht und dem Siliziumsubstrat.

In Kapitel 7 werden die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst und ein Mechanismus zur Entstehung der beobachteten Phasenseparation und deren Schichtdickenabhängigkeit diskutiert. Ein Ausblick auf mögliche Vorgehensweisen zur Vermeidung der Phasenseparation in dünnen $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten schließt diese Arbeit ab.

2 Grundlagen des Formgedächtniseffektes

Der Formgedächtniseffekt bezeichnet die Eigenschaft einiger Materialien, die unterhalb einer kritischen Temperatur verformt wurden, sich bei Erwärmung über die Umwandlungstemperatur an ihre ursprüngliche Form zu „erinnern“ und diese wieder einzunehmen. Dieses einzigartige Verhalten der Formgedächtnislegierungen beruht auf einer reversiblen strukturellen Phasenumwandlung zwischen zwei Kristallstrukturen, der sogenannten thermoelastischen martensitischen² Phasenumwandlung [Ots98, Shi87].

Nach einer kurzen Einführung in die Grundzüge der martensitischen Umwandlung in Kapitel 2.1 werden in Kapitel 2.2 die thermodynamischen Aspekte der martensitischen Umwandlung erläutert. Kapitel 2.3 beschreibt die besonderen mechanischen Eigenschaften der Formgedächtnislegierungen, insbesondere die Eigenschaft des Formgedächtnisses und der damit verbundenen Eigenschaften des Einweg- und des Zweiwegeeffektes, sowie der Superelastizität.

2.1 Die martensitische Umwandlung

Als martensitische Umwandlungen werden diffusionslos ablaufende strukturelle Phasenumwandlungen in Festkörpern verstanden, bei denen sich die Atome kooperativ um einen Bruchteil des Atomabstandes benachbarter Atome bewegen und eine neue Kristallstruktur bilden, ohne dabei die chemische Ordnung zu verändern, wie es bei diffusiven Umwandlungen der Fall ist. Hierbei handelt es sich um eine scherungsdominierte Gitterdeformation, die meist zu platten-, linsen- oder nadelförmigen Kristalliten führt und ein ausgeprägtes Oberflächenrelief zur Folge hat.

Die wichtigste Umwandlung dieser Art ist die α - γ -Umwandlung von Stählen. Die dabei entstehende Tieftemperaturphase wird Martensit genannt und gibt diesem

² Die martensitische Phasenumwandlung wurde nach dem deutschen Ingenieur und ersten Direktor des Königlichen Materialprüfungsamtes in Berlin, Adolf Martens (1850 bis 1914), benannt.

Umwandlungsmechanismus seinen Namen. Die Hochtemperaturphase wird wie in Stählen als Austenit bezeichnet.

Die Umwandlung des Austenitkristalls in die martensitische Kristallstruktur kann in drei Schritten beschrieben werden. Diese Schritte bezeichnen nicht die realen Atombewegungen, sondern sind lediglich eine kristallografische Beschreibung der Vorgänge.

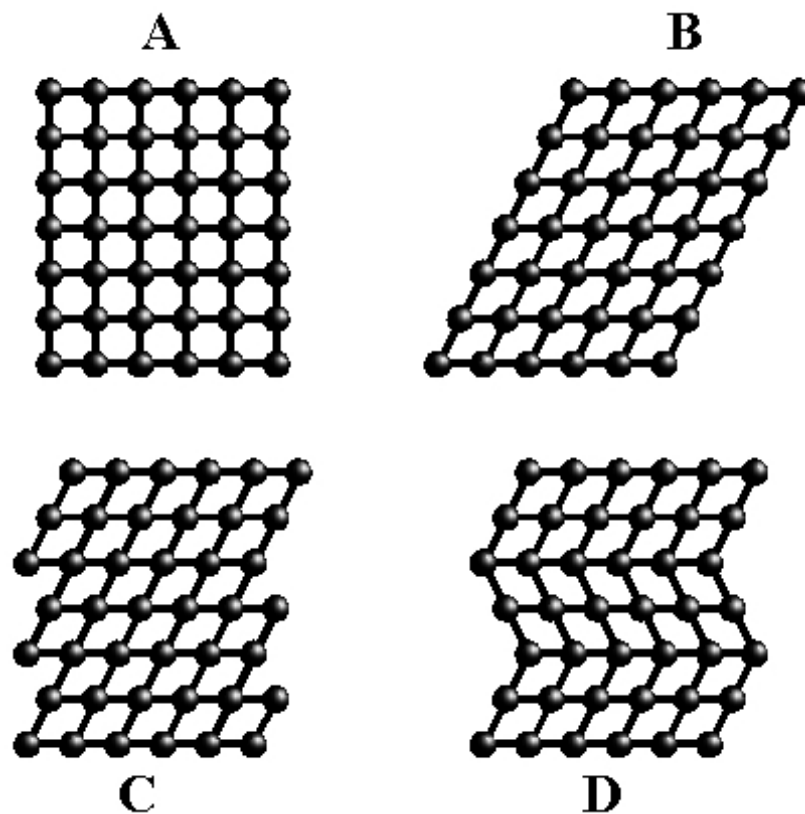


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der gittervarianten Verformung eines zwei-dimensionalen Gitters (**A** nach **B**) und Kompensation der Verzerrung durch Gleiten (**C**) oder Zwillingsbildung (**D**)

Durch koordinierte Bewegung der Atome kommt es zu einer gittervarianten Verformung nach dem Bain'schen Prinzip, die den Austenit in eine neue Gitterstruktur überführt [Bai24]. Die makroskopische Formänderung entspricht einer Scherung entlang einer invarianten Ebene, der Habitusebene (Abbildung 2.1: A nach B). Mit dieser Formänderung geht eine starke Verzerrung der umgebenden austenitischen Phase einher. Diese Verzerrungen werden im Inneren des Martensits

durch eine gitterinvariante Scherung kompensiert. Hierfür kommen zwei Mechanismen in Frage: Zum einen die Verformung durch Gleiten (C) und zum anderen die Verformung durch Zwillingsbildung (D). Welcher dieser Mechanismen bei der martensitischen Umwandlung beobachtet wird, ist abhängig von der jeweiligen Legierung. Für Formgedächtnislegierungen, die eine chemisch geordnete Gitterstruktur aufweisen, ist dieses im Allgemeinen die Zwillingsbildung, da die Verformung durch Gleiten in chemisch geordneten Legierungen erschwert ist. Die Forderung nach einer invarianten Habitusebene lässt sich durch die beiden oben beschriebenen Mechanismen allein nicht erfüllen. Es ist zusätzlich noch eine Rotation des Gitters notwendig.

In der phänomenologischen Theorie der martensitischen Umwandlung von Wechsler, Lieberman und Read [Wec53, Lie55] und von Bowles und Mackenzie [Bow54] können anhand dieser drei Prozesse:

- 1) Verzerrung nach dem Bain'schen Prinzip
- 2) Gitterinvariante Verformung durch Gleiten oder Zwillingsbildung
- 3) Rotation, um eine invariante Habitusebene zu erhalten

alle kristallografischen Bestimmungsgrößen der martensitischen Umwandlung, wie die Orientierungsbeziehung zwischen Austenit- und Martensitgitter, die Habitusebene, Betrag und Richtung der makroskopischen Scherung und der Betrag der gitterinvarianten Verformung, aus den Strukturdaten berechnet werden.

2.2 Thermodynamik der martensitischen Umwandlung

Zur Beschreibung von Festkörpern wird im Allgemeinen als thermodynamisches Potential die Gibbs'sche Freie Enthalpie G benutzt. Sie enthält als unabhängige Variablen den Druck p und die Temperatur T :

$$G(T,p) = H - TS = U + pV - TS \quad (2.1)$$

H bezeichnet die Enthalpie, S die Entropie, U die Innere Energie und V das Volumen des Systems. Die martensitische Umwandlung ist eine Phasenumwandlung erster Ordnung und schreitet durch Keimbildung und -wachstum voran.

Um die Umwandlung von Austenit in den Martensit hervorzurufen, muss die Freie Enthalpie des Martensits G^M kleiner sein als die des Austenits G^A . Als treibende Kraft der Umwandlung wirkt die Differenz der Freien Enthalpien beider Phasen:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_c + \Delta G_{nc}, \quad (2.2)$$

die sich zusammensetzt aus den Änderungen der chemischen Freien Enthalpie ΔG_c , hervorgerufen durch die strukturelle Umwandlung des Austenits in den Martensit, einem Beitrag der inneren Reibung³ ΔG_s , die entsteht, wenn die Phasengrenzfläche zwischen Martensit und Austenit das Gitter durchläuft und Defekte aufgrund der Inkompatibilität zwischen Martensit- und Austenitgitter erzeugt werden, und einem Beitrag der bei der Phasenumwandlung gespeicherten elastischen Energie ΔG_e [Ots98, Rös98].

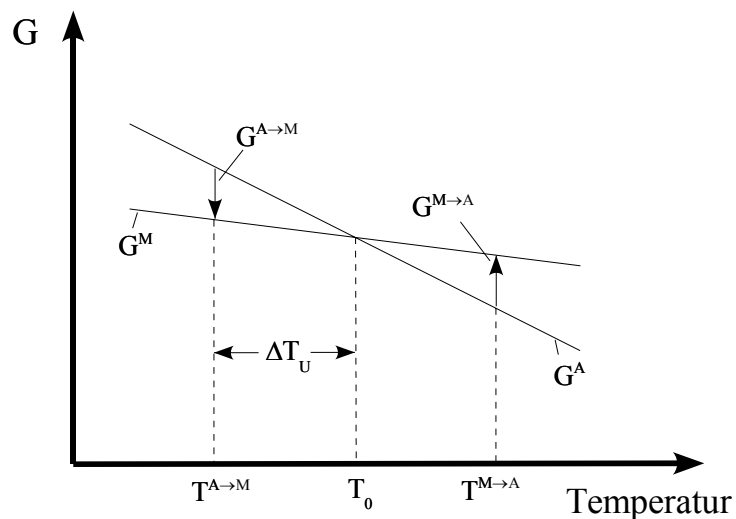


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Freien Enthalpie G als Funktion der Temperatur für die Martensit- (G^M) und Austenitphase (G^A)

Die beiden letzten Beiträge ΔG_{nc} sind nicht chemischer Natur und für die meisten martensitischen Umwandlungen von der gleichen Größenordnung wie ΔG_c . Daraus folgt, dass zur Martensitbildung eine Unterkühlung ΔT_U und zur Rückumwandlung eine Überhitzung ΔT_S notwendig wird (Abbildung 2.2). Die Umwandlung von der

³ Hier und im Folgenden wird die Notation der englischsprachigen Literatur übernommen: s = surface.

Austenit- in die Martensitphase findet aufgrund der notwendigen Unterkühlung bei geringeren Temperaturen $T^{A \rightarrow M}$ als der Gleichgewichtstemperatur T_0 statt. Die Rückumwandlung ist wegen der notwendigen Überhitzung zu höheren Temperaturen $T^{M \rightarrow A}$ verschoben. Das bedeutet, dass bei der martensitischen Umwandlung eine Temperaturhysterese durchlaufen wird (Abbildung 2.3).

Der Verlauf der Temperaturhysterese wird dabei von den nicht chemischen Freien Enthalpien ΔG_s und ΔG_e bestimmt. Die innere Reibung ΔG_s , die bei der Bewegung von Phasengrenzflächen durch das Gitter entsteht, und die Entstehung von Gitterdefekten bei der Umwandlung bedingen eine Temperaturdifferenz zwischen dem Ende der Martensitbildung M_f und dem Einsetzen der Austenitbildung beim Heizen A_s , sowie zwischen der Austenitendtemperatur A_f und der Martensitstarttemperatur M_s beim Abkühlen. Mit der Zunahme der Versetzungsdichte durch herstellungsbedingte und bei der Umwandlung entstehenden Defekte verbreitert sich somit die Hysterese. Die bei der Umwandlung aufgrund der Inkompatibilität zwischen Martensit- und Austenitgitter entstehenden Defekte können nicht verhindert werden und bestimmen damit die minimale Hysteresebreite ΔT . Die elastische Energie von Verzerrungsfeldern ΔG_e , die bei der Martensitbildung gespeichert wird, behindert Keimbildung und -wachstum, so dass die treibende Kraft, die Unterkühlung, für das Fortschreiten der Umwandlung zunehmen muss. Dieses führt zu einer Temperaturdifferenz zwischen Martensitstart- M_s und Martensitendtemperatur M_f . Bei der Rückumwandlung in den Austenit wird diese elastische Energie wieder freigesetzt und bewirkt ebenfalls eine Differenz zwischen Austenitstart- A_s und Austenitendtemperatur A_f [vHu90, Rös98]. Die aus der Verbreiterung und der Verzerrung der Temperaturhysterese resultierende Fläche zwischen dem Verlauf der Abkühl- und der Heizkurve entspricht der bei der martensitischen Umwandlung entstehenden latenten Wärme. Die Martensitbildung verläuft exotherm; es wird dabei Wärme abgegeben. Die Rückumwandlung verläuft endotherm.

Abbildung 2.3 zeigt schematisch den typischen Verlauf einer Temperaturhysterese. Beim Durchlaufen der Umwandlung von Austenit in Martensit verändern sich die

meisten physikalischen Eigenschaften drastisch. Jede dieser Eigenschaften kann zur Bestimmung der charakteristischen Größen der martensitischen Umwandlung verwendet werden, beispielsweise der elektrische Widerstand, die Dehnung, mechanische Spannungen und viele andere mehr.

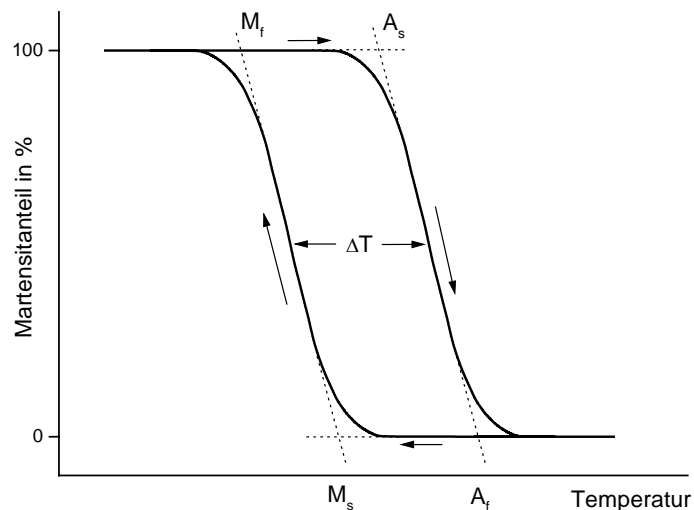


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Umwandlungsverhaltens einer typischen Formgedächtnislegierung. Aufgetragen ist der temperaturabhängige Anteil der Martensitphase.

Befindet sich die Probe in der austenitischen Hochtemperaturphase beginnt beim Abkühlen die martensitische Phasenumwandlung bei der Martensitstarttemperatur M_s und der Phasenanteil der Martensitphase nimmt bei weiterem Abkühlen kontinuierlich zu, bis die Umwandlung bei der Martensitendtemperatur M_f vollendet ist. Die Temperaturen für die Rückumwandlung werden entsprechend Austenitstarttemperatur A_s und Austenitendtemperatur A_f genannt.

Die Umwandlungstemperaturen werden durch die Onset-Methode ermittelt, indem die Schnittpunkte der Tangenten im Abfall bzw. Anstieg der Abkühl- und der Heizkurve mit den Tangenten im Bereich, in dem ausschließlich Martensit bzw. Austenit vorliegt, gebildet werden. Die Hysteresebreite wird meist bestimmt, wenn 50% der Umwandlung abgelaufen ist, d. h. – im Experiment – die Messgröße um die Hälfte abgefallen ist.

2.3 Formgedächtniseffekte und Superelastizität

Für viele martensitische Umwandlungen ist der Beitrag zur nicht chemischen Freien Enthalpie, der nicht elastischer Natur ist, vernachlässigbar gering. Damit befindet sich die thermisch bedingte treibende Kraft der chemischen Freien Enthalpie mit der treibenden Kraft der elastisch gespeicherten Energie im Gleichgewicht, dem sogenannten thermoelastischen Gleichgewicht, d. h. die Martensitbildung kann entweder durch Absenken der Temperatur oder durch das Anlegen einer äußeren Spannung hervorgerufen werden und ist reversibel [Nis78, Shi87].

Formgedächtnislegierungen, die eine solche thermoelastische martensitische Umwandlung zeigen, weisen aufgrund sehr kleiner treibender Kräfte Temperaturhysteresen mit einer sehr geringen Breite auf. Sie besitzen hochbewegliche Zwillingsgrenzen, die Anpassung des Martensitgitters an das Austenitgitter erfolgt ohne große Spannungsfelder und die Ordnung des Kristalls bleibt bei der Umwandlung erhalten. Wegen dieser Eigenschaften tritt bei der Umwandlung praktisch keine plastische Verformung auf, was der wesentliche Grund für die Reversibilität der Umwandlung ist [Ots98].

Die im Folgenden beschriebenen Formgedächtniseffekte sind Eigenschaften dieser thermoelastischen martensitischen Umwandlung, die je nach Temperaturbereich thermisch- oder spannungsinduziert ablaufen kann. Der Mechanismus des thermisch induzierten Formgedächtniseffektes ist in vereinfachter Weise in Abbildung 2.4 dargestellt. Der hochsymmetrische, bei den meisten Formgedächtnislegierungen kubische Austenit (A) beginnt sich bei Abkühlung unterhalb M_s durch die in Kapitel 2.1 beschriebene scherungsdominierte Gitterverformung in eine verzwilligte Martensitstruktur umzuwandeln. Bei der Temperatur M_f ist der Kristall nahezu vollständig umgewandelt (A nach B). Für die entstehende Martensitstruktur gibt es nicht nur eine mögliche Kristallorientierung, Martensitvariante genannt, sondern mehrere. In kubischen Kristallen gibt es 24 äquivalente Schersysteme und somit in den Formgedächtnislegierungen bis zu 24 verschiedene Martensitvarianten. Es bilden sich nun gerade solche Martensitvarianten aus, die die bei der Umwandlung

entstehenden Verzerrungen durch sogenannte Selbstanpassung minimieren (B), so dass keine makroskopische Formänderung, bis auf ein Oberflächenrelief, auftritt.

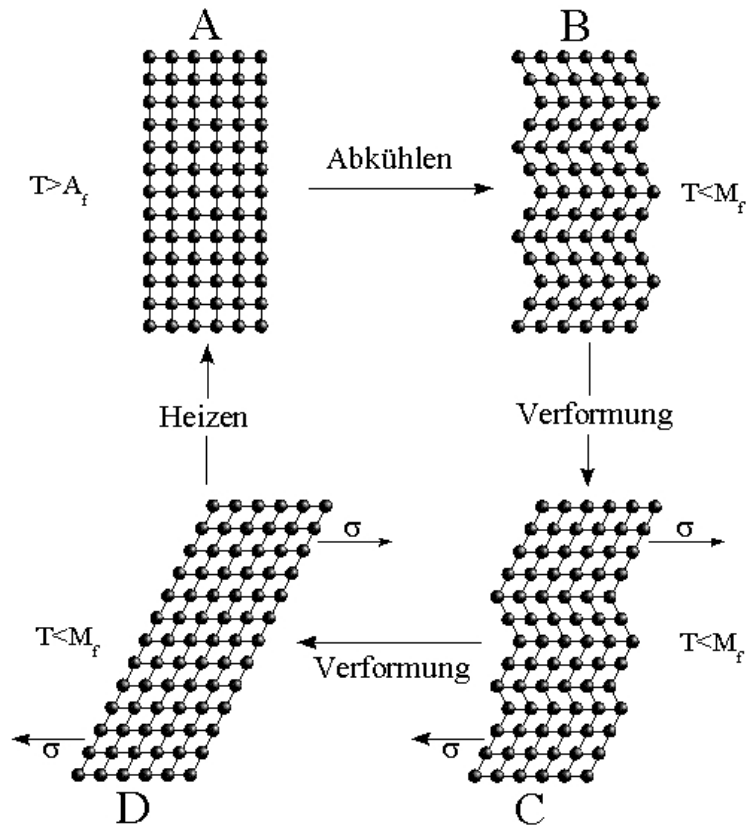


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Formgedächtniseffektes

Da die Zwillingsgrenzen im Martensit hoch beweglich sind, ist der Martensit leicht verformbar. Durch Anlegen einer äußeren mechanischen Spannung σ kommt es zur sogenannten Entzwilligung, der Umorientierung von Martensitvarianten, und es beginnen bevorzugt die Martensitvarianten zu wachsen, die der äußeren Spannung am meisten nachgeben (C). Dieser Verformungsmechanismus kann solange fortgesetzt werden, bis ausschließlich diejenige Martensitvariante vorliegt, die in Richtung der angelegten äußeren Spannung mit größtmöglicher Dehnung reagiert (C nach D). Diese Verformung bleibt auch nach Entlasten der Probe erhalten. Bei Erwärmen über die Umwandlungstemperatur A_s wird der Martensit instabil und es entsteht bei A_f aufgrund der Reversibilität der thermoelastischen martensitischen Umwandlung die Hochtemperaturphase mit der ursprünglichen Kristallorientierung,

wodurch sich zwangsläufig die Ausgangsform wieder einstellt (D nach A). Bei erneuter Abkühlung unterhalb M_f tritt keine weitere Formänderung auf, so dass dieser Formgedächtniseffekt ohne erneute Verformung in der martensitischen Phase nur einmal auftreten kann. Da bei diesem Effekt nur in einer Richtung, nämlich beim Erwärmen, eine Formänderung auftritt, wird er als Einwegeffekt bezeichnet.

Zusätzlich zu diesem Einwegeffekt zeigen Formgedächtnislegierungen noch andere interessante Effekte, den Zweieffekt und die Superelastizität, die auf die Änderung des Verformungsverhalten von Formgedächtnislegierungen mit der Temperatur zurückzuführen sind.

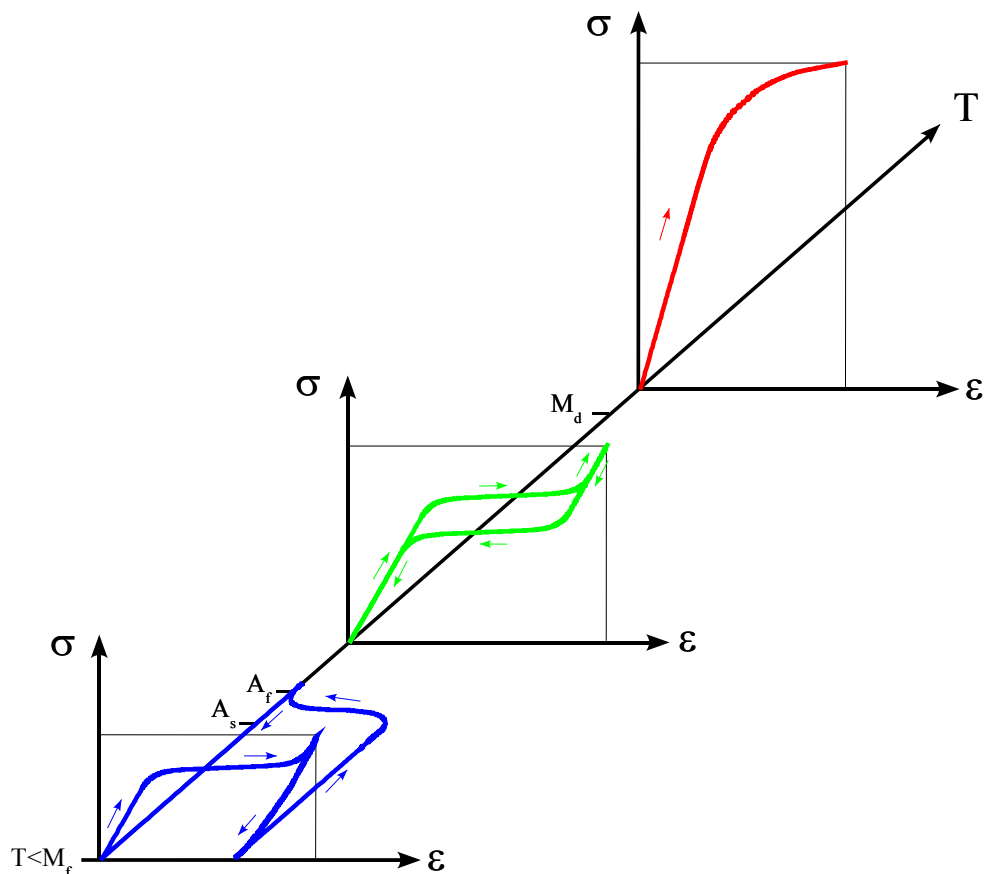


Abbildung 2.5: Verformungsverhalten von Formgedächtnislegierungen bei verschiedenen Temperaturen im dreidimensionalen Spannungs-Dehnungs-Temperatur-Diagramm; (blau): Einwegeffekt, (grün): Superelastizität, (rot): Konventionelles Verformungsverhalten des Austenits

Dieses besondere Verformungsverhalten von Formgedächtnislegierungen ist abhängig von den Variablen: Spannung σ , Dehnung ϵ und Temperatur T , die nicht

unabhängig voneinander variiert werden können. Die Zeitabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften kann von Kriechen, Spannungsrelaxation oder der Veränderungen der Freien Enthalpie von Martensit und Austenit herrühren, wird aber zur Vereinfachung der Beschreibung im Folgenden vernachlässigt. Abbildung 2.5 zeigt zusammenfassend das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Formgedächtnislegierungen bei verschiedenen Temperaturen.

Einwegeffekt

Bei Temperaturen unterhalb M_f zeigt der Martensit ein Verformungsverhalten (blaue Kurve in der σ - ε -Ebene), das vollkommen anders als bei konventionellen Legierungen ist. Nach einem elastischen Bereich kommt es bei einer Spannung, die viel geringer ist als die für die Bildung und Bewegung von Versetzungen erforderliche Spannung, zu einer pseudoplastischen Verformung. Dieser Bereich im Spannungs-Dehnungs-Diagramm wird als Martensitplateau bezeichnet. Hier erfolgt die Verformung durch die oben beschriebene Umorientierung der Martensitvarianten, bei der die Dehnung bei nahezu konstanter Spannung stark zunimmt. Ist eine weitere Dehnung aufgrund von Entzwillingen nicht mehr möglich, schließt sich ein weiterer Bereich konventioneller elastischer Verformung an, bevor es zu plastischer Verformung und zum Bruch kommt. In der Abbildung 2.5 ist jedoch das Verhalten beim Einwegeffekt dargestellt, bei dem die Formgedächtnislegierung nicht plastisch verformt werden darf. Nach dem Entlasten verbleibt eine Dehnung. Beim anschließenden Erwärmen erfolgt zunächst keine Dehnungsänderung (blaue Kurve in der ε - T -Ebene), abgesehen von der thermischen Ausdehnung des Martensits, die für die Darstellung vernachlässigt wird. Erst beim Erreichen der Temperatur A_s beginnt die Rückumwandlung in den Austenit. Bei der Temperatur A_f ist diese Umwandlung vollständig und die ursprüngliche Form wieder hergestellt, die auch beim Abkühlen erhalten bleibt. Die maximale Dehnung, die durch Entlasten und anschließendes Erwärmen reversibel wieder abgebaut werden kann, ist durch die Kristallografie der betreffenden Umwandlung bestimmt und beträgt in den heute verwendeten Formgedächtnislegierungssystemen etwa 10%. Erste Anwendungen für

Formgedächtnislegierungen als Rohrverbinder und als Befestigungselemente beruhen auf diesem Einwegeffekt [Har75].

Zweiwegeffekt

Beim Einwegeffekt kommt es nur beim Erwärmen zu einer Formänderung. Ist im Gegensatz dazu auch das Abkühlen mit einer Änderung der Form verbunden, wird der Effekt als Zweiwegeffekt bezeichnet. Der Zweiwegeffekt beruht darauf, dass beim Abkühlen die oben beschriebene Selbstanpassung des Martensits verhindert wird und nur bestimmte Martensitvarianten gebildet werden. Dieses wird durch intrinsische Spannungsfelder hervorgerufen. Zur Einstellung des intrinsischen Zweiwegeffektes sind spezielle mechanische und thermische Werkstoffbehandlungen, Training genannt, erforderlich [Per90, Tau88]. Beim Training wird durch Defekt- oder Ausscheidungsbildung eine bestimmte Versetzungsstruktur erzeugt. Diese wird beispielsweise durch wiederholtes Verformen des Martensits etwas über die wirkliche Streckgrenze σ_p hinaus erzeugt und stabilisiert. Bei Erwärmung wird zunächst der reversible Anteil der Martensitverformung rückgängig gemacht. Die ursprüngliche Form wird hierbei aufgrund der eingebrachten plastischen Verformung nicht vollständig wieder hergestellt. Es entsteht eine von der ursprünglichen Form unterschiedliche Hochtemperaturform. Beim Abkühlen bilden sich diejenigen Martensitvarianten, die durch das intrinsische Spannungsfeld dieser Versetzungsstruktur begünstigt werden. Es kommt, verbunden mit einer Temperaturhysterese, zur Ausbildung einer Tieftemperaturform. Durch wiederholtes Erwärmen und Abkühlen kann ohne Einwirken einer äußeren Spannung zwischen beiden Formen reversibel hin- und hergeschaltet werden. Abbildung 2.6 zeigt das Training, die Martensitverformung mit irreversiblen plastischen Anteil bei $T < M_f$, und den Zweiwegeffekt bei zyklischer Temperaturänderung.

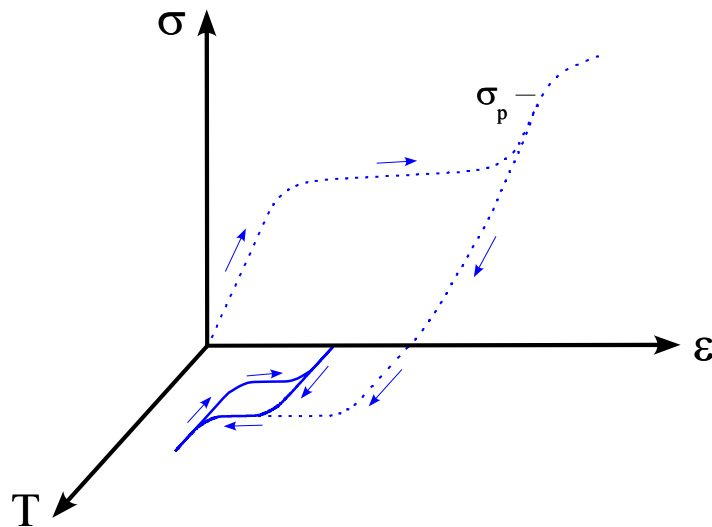


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Zweiwegeeffektes ohne Einwirken einer äußeren Spannung (durchgezogene Kurve in der ϵ - T -Ebene) und des vorangegangenen Trainings (gestrichelt)

Die maximale reversible Dehnung des intrinsischen Zweiwegeeffektes ist mit etwa 5% deutlich geringer als beim Einwegeffekt, da die durch die eingepprägten intrinsischen Spannungen hervorgerufene Dehnung immer kleiner ist als die durch äußere Spannungen mögliche. Deshalb wird dort, wo eine Formänderung beim Erwärmen und beim Abkühlen benötigt wird, oft nicht der intrinsische Zweiwegeeffekt ausgenutzt, sondern das sogenannte Zweiwegverhalten, die Kombination des Einwegeffektes mit einer äußeren Gegenkraft, beispielsweise einer Feder, die gerade so groß gewählt wird, dass sie den Martensit beim Abkühlen pseudoplastisch verformen kann und eine Tieftemperaturform entstehen lässt, aber keine nennenswerte Verformung des wesentlich festeren Austenits bewirken kann. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbunde aus Si-Substrat und einer Formgedächtnisschicht zeigen bei zyklischer Temperaturänderung genau dieses Zweiwegverhalten, wobei die Haftung der Schicht auf dem Substrat zu intrinsischen und thermischen mechanischen Spannungen führt, die die Schicht auch beim Abkühlen verformt.

Pseudo- und Superelastizität

Bei der thermoelastischen martensitischen Umwandlung kann der Martensit nicht nur durch Abkühlen bis zu Temperaturen unterhalb M_f gebildet, sondern oberhalb M_s auch isotherm durch mechanische Spannungen hervorgerufen werden.

Bis zu einer bestimmten äußeren Spannung, der Plateauspannung, die oberhalb M_s linear mit der Temperatur ansteigt [Mel81], wird die austenitische Formgedächtnislegierung elastisch verformt. Danach kommt es zur Bildung von spannungsinduziertem Martensit. Es werden wiederum diejenigen Martensitvarianten bevorzugt gebildet, die der Spannung am meisten nachgeben, was zu einer starken Dehnung führt. Wie beim Einwegeffekt schließt sich hier nach einem zweiten elastischen Bereich plastische Verformung und Bruch an. Bei der Entlastung im zweiten elastischen Bereich kommt es durch die Rückumwandlung von Martensit zu Austenit, die je nach Temperaturbereich unvollständig sein kann, zu einem stärkeren Rückgang der Dehnung als im linear-elastischen Fall, aber nicht unbedingt zu einer vollständigen Wiederherstellung der ursprünglichen Form. Dieses Verhalten wird im Allgemeinen als Pseudoelastizität bezeichnet.

Den Spezialfall der Pseudoelastizität, die vollständige Formrückkehr beim Entlasten, die Superelastizität, zeigt das Spannungs-Dehnungs-Diagramm in Abbildung 2.5 (grüne Kurve). Für Temperaturen oberhalb der Austenitendtemperatur A_f bleibt der Verformungsmechanismus der gleiche. Die Rückumwandlung in den Austenit ist aber vollständig, da die Verringerung der äußeren Spannung unter die Plateauspannung dazu führt, dass der Martensit instabil wird. Die Rückumwandlung vollzieht sich bei fast konstanter Spannung, was auch beim Entlasten zu einem Plateau führt. Ist der Martensit vollständig in Austenit umgewandelt, führt weiteres Entlasten zu einer Formrückkehr, deren Verlauf auf der ursprünglichen elastischen Gerade liegt. Bei diesem Effekt können, verbunden mit einer Spannungshysterese, bei zyklischem Be- und Entlasten sehr große Dehnungen bis zu 10% reversibel abgebaut werden. Dieses Verhalten wird für vielerlei Anwendungen ausgenutzt, beispielsweise für Brillengestelle, Antennen, Implantate in der Medizin und für Zahnspangen.

Bei weiterem Erwärmen der Formgedächtnislegierung steigt die für die Martensitbildung notwendige Spannung so weit an, dass die plastische Verformung durch Versetzungsbildung- und -bewegung energetisch günstiger ist. Es kann oberhalb der kritischen Temperatur M_d kein spannungsinduzierter Martensit mehr gebildet werden. Das Verformungsverhalten des Austenits oberhalb dieser kritischen Temperatur gleicht dem konventioneller Legierungen (Abbildung 2.5: rote Kurve in der σ - ε -Ebene). Bei Anlegen einer äußeren Spannung zeigt der Austenit linear-elastisches Verhalten, d. h., dass die hervorgerufene Dehnung in diesem Bereich bei Entlasten wieder vollständig verschwindet. Übersteigt die Spannung jedoch einen bestimmten Wert, die Streckgrenze, wird der Austenit durch Bildung und Bewegung von Versetzungen irreversibel plastisch verformt.

3 Formgedächtnislegierungen auf TiNi-Basis

Bereits 1932 wurden von Ölander ungewöhnliche Veränderungen im Kristallgitter einer Gold-Kadmium-Legierung ($\text{Au}_{52,5}\text{Cd}_{47,5}$) bei der Abkühlung beobachtet [Öla32]. Diese wurden aber erst 1951 von Chang und Read als Ergebnis einer thermoelastischen martensitischen Umwandlung erkannt und kristallografisch beschrieben [Cha51]. In den frühen sechziger Jahren entdeckten Mitarbeiter des U.S. Naval Ordnance Laboratory⁴ diesen Effekt auch in der TiNi-Legierung [Pur61, Bue63] und prägten den Begriff „Formgedächtniseffekt“ [Wan65]. Seitdem wurde der Formgedächtniseffekt in vielen anderen Legierungen entdeckt.

Technisch bedeutsam sind heute im Wesentlichen Formgedächtnislegierungen auf TiNi-Basis, die in ungefähr 90% aller Anwendungen verwendet werden. Aufgrund ihrer besonderen mechanischen Eigenschaften sind sie sehr duktil und daher sehr gut zu bearbeiten. Sie zeichnen sich durch die höchsten reversiblen Dehnungen von bis zu 8% bei sehr hohen mechanischen Spannungen, hohe mechanische Stabilität gegen Ermüdung, Korrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität aus. Nur in geringem Maße kommen auch auf Kupfer basierende (z. B.: CuAlNi , CuZnAl) [Tad98, Wu90] und eisenhaltige Formgedächtnislegierungen (wie FeMnSi) [Mak98] zum Einsatz.

Seit Anfang der neunziger Jahre sind auch dünne Schichten auf TiNi-Basis Gegenstand intensiver Forschung. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Formgedächtniseigenschaften erhalten bleiben und die charakteristischen Größen, wie die maximale reversible Dehnung, die Spannungsdifferenz bei der Umwandlung und die Umwandlungstemperaturen, von dünnen Schichten mit denen der von Kompaktmaterialien vergleichbar sind. Aufgrund ihres konkurrenzlos hohen Leistungsvermögen in niedrigdimensionierten Bauelementen im Vergleich zu anderen Aktortypen [Iku90, Kru96a] sind sie daher von großem Interesse für Anwendungen in der Mikroelektronik und der Mikrosystemtechnik. Außerdem hat die Zunahme des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen bei Verringerung der

⁴ Die Formgedächtnislegierung TiNi ist seitdem auch unter dem Handelsnamen Nitinol bekannt (von: Nickel-Titan-Naval-Ordnance-Laboratory).

Schichtdicke eine vergrößerte Abkühlgeschwindigkeit und damit eine erhöhte Schaltfrequenz – bis zu 50 Hz [Jar93] – zur Folge.

Typischerweise werden diese dünnen Schichten in Sputterverfahren auf Silizium- oder Glas-Substrate abgeschieden [Bus90a, Wal90] und im Verbund mit Silizium oder nach dem Ablösen als freitragende Schichten eingesetzt. Erste realisierte Anwendungen für dünne TiNi-Schichten sind Mikroventile [Bus90b, Kah97, Koh99], Mikropumpen [Ben97] und Aktoren für Schalter [Kim95] und Mikrogreifer [Kru96a, Kur92].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden binäre TiNi- und ternäre $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ -Schichten hergestellt und untersucht. Diese beiden Legierungssysteme werden im Folgenden anhand der Literatur näher beschrieben.

3.1 Die Formgedächtnislegierung TiNi

Das Gleichgewichtsphasendiagramm des TiNi-Systems ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Es zeigt die Phasen des hexagonal dichtest gepackten α -Titans, des kubisch raumzentrierten β -Titans und des kubisch flächenzentrierten Nickels, sowie drei intermetallische Phasen: Ti_2Ni , TiNi und $TiNi_3$.

Ti_2Ni bildet sich bei 984 °C peritektisch aus der Schmelze, besitzt ein komplexes geordnetes fcc-Gitter der $E9_3$ -Struktur (Fe_3W_3C -Typ) mit 96 Atomen in der Einheitszelle und ist eine stabile Ausscheidungsphase, die sich bei Ti-Überschuss bildet. Der Homogenitätsbereich der Ti_2Ni -Phase ist sehr klein und beträgt weniger als 2 At.-%. $TiNi_3$ ist eine Strichphase mit geordneter hexagonaler DO_{24} -Struktur. Die Gitterparameter betragen $a=0,5109$ nm und $c=0,8307$ nm [Mur87].

Die aufgrund der Formgedächtniseigenschaften interessanteste und am intensivsten untersuchte intermetallische Phase ist das TiNi. Die austenitische Hochtemperaturphase besitzt bis zum Schmelzpunkt bei 1310 °C eine geordnete kubisch raumzentrierte B2-Struktur mit einem Gitterparameter $a_0=0,3015$ nm [Mur87]. Der Homogenitätsbereich dieser Phase ist aufgrund einer geringen Löslichkeit von Ti und Ni schmal und reicht lediglich von 49,5 bis 57 At.-% Ni. Die

Phasengrenze verläuft auf der Ti-reichen Seite fast senkrecht. Schon bei geringem Ti-Überschuss bildet sich die Ti_2Ni -Ausscheidungsphase. Auf der Ni-reichen Seite verringert sich der Homogenitätsbereich mit abnehmender Temperatur und wird für Temperaturen unterhalb $650\text{ }^\circ\text{C}$ sehr klein (50 bis 50,5 At.-% Ni). Bei Überschuss von Ni oberhalb von 50,5 At.-% Ni bildet sich je nach Zeit und Temperaturbehandlung $TiNi_3$ über die metastabilen Ausscheidungsphasen Ti_3Ni_4 und Ti_2Ni_3 [Nis86]. Das Auftreten einer eutektischen Entmischung von $TiNi$ in Ti_2Ni und $TiNi_3$ bei $630\text{ }^\circ\text{C}$ (gestrichelte Linie im $TiNi$ -Phasendiagramm) wurde in der Literatur kontrovers diskutiert und wird mittlerweile bestritten [Ots99, Nis86, Tan97].

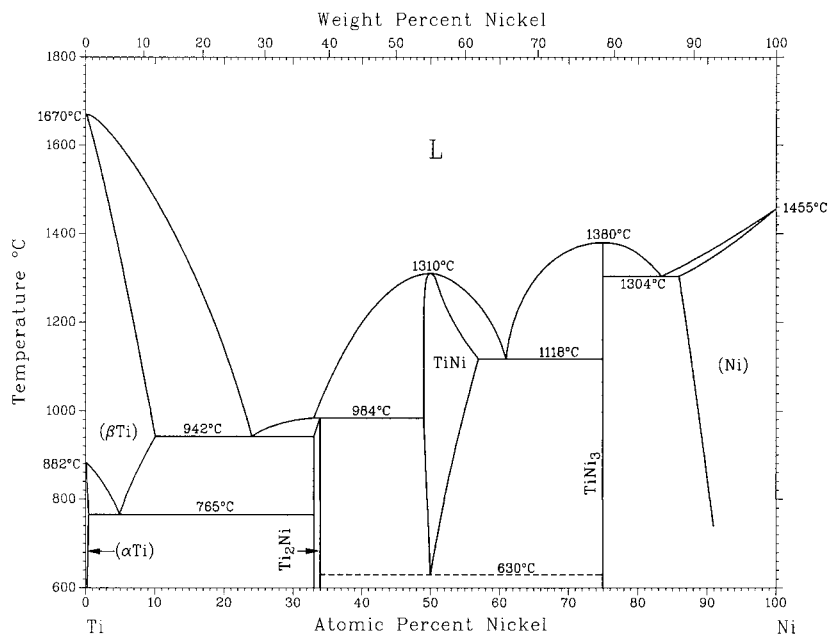


Abbildung 3.1: Gleichgewichtsphasendiagramm des Legierungssystems TiNi [Mur87]

Beim Abkühlen zeigt $TiNi$ eine thermoelastische martensitische Phasenumwandlung. Im Gegensatz zu der austenitischen B2-Struktur werden von verschiedenen Arbeitsgruppen unterschiedliche Kristallstrukturen und Gitterparameter für die martensitische Tieftemperaturphase diskutiert. Heute besteht darin Einigkeit, dass es sich bei der martensitischen Struktur um eine monoklin verzerrte Version der orthorhombischen B19-Struktur (AuCd) handelt [Mic81], die als B19'-Struktur

bezeichnet wird. Die in Tabelle 3.1 aufgeführten Gitterparameter von Otsuka et al. [Ots71] werden heute als Standardwerte anerkannt. In einer neueren Arbeit konnten Kudoh et al. [Kud85] zeigen, dass die von ihnen beobachteten Abweichungen der Gitterparameter auf Unterschiede in der Zusammensetzung zurückzuführen sind und dass ihre Ergebnisse im Einklang mit denen von Otsuka et al. stehen.

	a [nm]	b [nm]	c [nm]	β [°]
Otsuka et al. [Ots71]	0,2889	0,4120	0,4622	96,8
Kudoh et al. [Kud85]	0,2898	0,4108	0,4646	97,78

Tabelle 3.1: Gitterparameter der monoklinen B19'-Struktur

Mit der thermoelastischen martensitischen Phasenumwandlung zeigt TiNi alle damit verbundenen Formgedächtniseffekte: Den Einweg-, den Zweiwegeeffekt und die Superelastizität (Kapitel 2.3). Die bei der Umwandlung auftretende maximale reversible Dehnung kann für isotropes polykristallines TiNi bis zu 8,4% [Miy95, Sab84] und die maximal ausnutzbare Spannungsdifferenz zwischen Austenit und Martensit bis zu 500 MPa betragen [Fun87]. Die mit der Umwandlung verbundene Temperaturhysterese beträgt typischerweise 30-50 °C [Mel90].

Neben der direkten martensitischen Umwandlung der kubisch raumzentrierten B2- in die monokline B19'-Struktur ist in einigen TiNi-Legierungen auch eine zweistufige Umwandlung zu beobachten. Beim Abkühlen tritt dabei zuerst eine Umwandlung der B2-Struktur in eine rhomboedrische Kristallstruktur, die sogenannte R-Phase, auf, bevor es bei weiterer Abkühlung zur Umwandlung der R-Phase in die B19'-Struktur kommt. Die R-Phase stellt dabei lediglich eine rhomboedrische Verzerrung der kubisch raumzentrierten B2-Struktur mit gleichem Gitterparameter dar [Lin81]. Bei Abkühlen unterhalb der Starttemperatur der R-Phasenumwandlung R_s bleibt der Gitterparameter konstant. Der Winkel α_R ist jedoch temperaturabhängig, wie Abbildung 6.32 zeigt, und verringert sich mit abnehmender Temperatur [Miy96a].

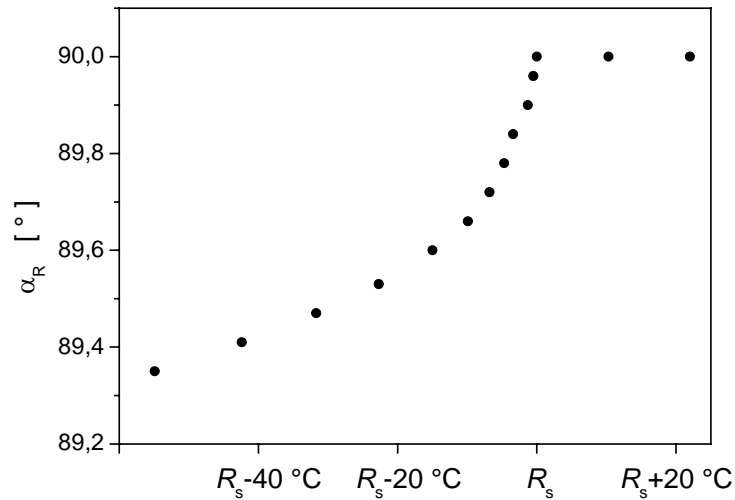


Abbildung 3.2: Temperaturabhängigkeit des Winkels α_R der rhomboedrischen Phase [Miy96a]

Die Umwandlung in die R-Phase tritt auf, wenn die Umwandlung in die B19'-Phase unterdrückt ist. Die Herabsetzung der Martensitstarttemperatur M_s kann im Wesentlichen drei Gründe haben [Miy86]:

- i) Die Erzeugung einer hohen Defektdichte durch eine bestimmte thermomechanische Behandlung
- ii) Ausscheidungsbildung aufgrund thermomechanischer Behandlung in Ni-reichen TiNi-Legierungen mit einer Ni-Konzentration oberhalb 50,5 At.-% Ni
- iii) Zulegieren eines dritten Elements, beispielsweise Fe oder Al.

Die R-Phasen-Umwandlung ist ebenfalls von martensitischer und thermoelastischer Natur und zeigt daher die Eigenschaften des Formgedächtniseffektes und der Superelastizität. Die maximalen reversiblen Dehnungen, die mit der R-Phasen-Umwandlung verbunden sind, sind mit 0,5% sehr klein. Werden jedoch für Anwendungen keine großen Auslenkungen oder Kräfte benötigt, sind TiNi-Legierungen mit R-Phasen-Umwandlung besonders interessant, da sie eine sehr kleine Temperaturhysterese von etwa 1,5 °C aufweisen und deshalb sehr schnelle Schaltvorgänge ermöglichen. Außerdem erweist sich diese Umwandlung aufgrund der geringeren Gitterverzerrung im Vergleich zur $B2 \leftrightarrow B19'$ -Umwandlung als besonders stabil hinsichtlich mechanischer Ermüdung [Ots90].

Die Formgedächtniseigenschaften der TiNi-Legierung können in einem weiten Bereich variieren. Sie hängen unter anderem empfindlich von der thermomechanischen Behandlung, Ausscheidungsbildung, von Verunreinigungen, äußeren mechanischen Spannungen und im Besonderen von der chemischen Zusammensetzung ab. Abbildung 3.3 zeigt den von Tang berechneten Verlauf der Martensitstarttemperatur in Abhängigkeit der Ni-Konzentration in TiNi-Legierungen, der sehr gut mit experimentell ermittelten Daten anderer Gruppen überstimmt [Tan97].

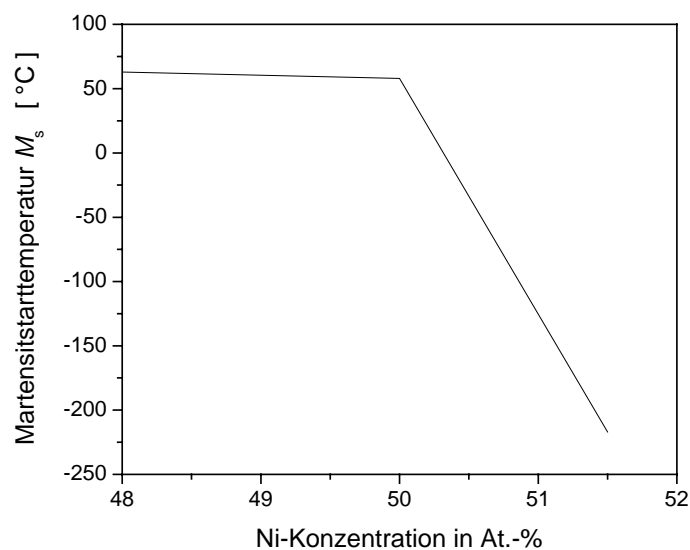


Abbildung 3.3: Die von Tang berechnete Martensitstarttemperatur für das System TiNi in Abhängigkeit der Ni-Konzentration [Tan97]

Für Ni-Konzentrationen unterhalb 50 At.-% bleibt die Umwandlungstemperatur nahezu konstant. Da der Homogenitätsbereich auf der Ti-reichen Seite sehr gering ist, kann schon ein sehr geringer Ti-Überschuss nicht mehr in der TiNi-Phase gelöst werden. Es kommt zur Bildung einer Ti-reichen Ausscheidungsphase, die die Zusammensetzung der verbleibenden TiNi-Phase nahezu unverändert lässt. Auf der Ni-reichen Seite ist der Homogenitätsbereich breiter. Mit der Zunahme der Ni-Konzentration sinkt die Umwandlungstemperatur drastisch ab, etwa 185 °C pro At.-% Ni. Für die Anwendung resultieren daraus große Vor- und Nachteile. Es ist einerseits möglich durch Variation der Zusammensetzungen TiNi-Legierungen mit einer definierten Umwandlungstemperatur im Temperaturbereich von -100 °C bis 120 °C

[Sab89a] herzustellen. Zum anderen ist aber zur Kontrolle der Umwandlungstemperaturen die notwendige Homogenität und die Genauigkeit der Zusammensetzung bei der Herstellung nur sehr schwierig zu realisieren. Die Änderung der Zusammensetzung um $\pm 0,1$ At.-% Ni entspricht einer Änderung der Umwandlungstemperatur um $\pm 18,5$ °C.

Auch Verunreinigungen können einen großen Einfluss auf die Umwandlungstemperaturen haben. Dieses gilt besonders für Verunreinigungen mit Sauerstoff. Da die Löslichkeit von Sauerstoff in TiNi mit ungefähr 0,045 At.-% sehr gering und Ti ein sehr reaktives Element ist, werden leicht Ti-reiche Oxid-Ausscheidungen gebildet. In TiNi entsteht dabei $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$, so dass die Oxidbildung doppelt soviel Ti wie Ni benötigt. Dieses verringert die Ti-Konzentration in der TiNi-Phase und führt zu der oben beschriebenen Absenkung der Umwandlungstemperaturen. Eine weitere Problematik besteht darin, dass bei der Phasenanalyse $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ mit einem Gitterparameter von $a_0=1,13193$ nm nur sehr schwer von Ti_2Ni zu unterscheiden ist, das die gleiche Kristallstruktur und einen Gitterparameter von $a_0=1,13279$ nm besitzt [Bus92, Nis86] und damit Veränderungen der Eigenschaften durch Oxidbildung bzw. thermisch bedingter Ausscheidungsbildung nur sehr schwer unterschieden werden können.

3.2 Die Formgedächtnislegierung $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$

Für vielfältige Anwendungen ist der Einsatz von Formgedächtnislegierungen bei Betriebstemperaturen deutlich oberhalb von Raumtemperatur oder ein schnelleres Schalten von Formgedächtnisaktoren wünschenswert. Die binäre TiNi-Legierung kann hierfür aufgrund ihrer maximalen Umwandlungstemperatur von 120 °C und der relativ großen Temperaturhysterese von ungefähr 30 °C bis 50 °C nicht eingesetzt werden. Deshalb hat es viele Versuche gegeben, die Formgedächtniseigenschaften und im Besonderen die Umwandlungstemperaturen durch das Zulegieren einer dritten Komponente zu beeinflussen. Dabei hat sich gezeigt, dass das Zulegieren für eine Vielzahl von Elementen, die dem Ni oder Ti chemisch ähnlich sind, möglich ist,

ohne die Formgedächtniseigenschaften zu verlieren [Eck76, Sab90]. Durch die Substitution von Au, Pt, Pd für Ni oder Zr, Hf für Ti können beispielsweise die Umwandlungstemperaturen erhöht werden⁵. Im Falle der Pd-Substitution können Umwandlungstemperaturen bis zu 500 °C erreicht werden [Qua96]. Die Substitution von Nb oder Cu hat dagegen einen großen Einfluss auf die Breite der Temperaturhysterese. Im Falle von Nb wird der starke Anstieg der Hysteresebreite auf bis zu 145 °C vor allem für Befestigungselemente ausgenutzt [Zha90]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dünne $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten hergestellt und untersucht, so dass im Folgenden der Einfluss der Cu-Substitution für Ni genauer beschrieben werden soll.

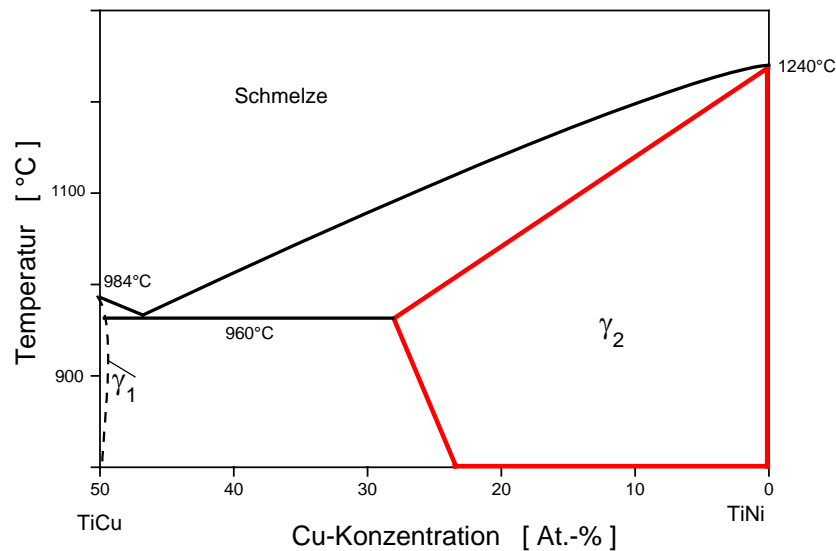


Abbildung 3.4: Pseudobinäres Phasendiagramm zwischen der austenitischen Hochtemperaturphase TiNi (γ_2) und TiCu (γ_1) [Mob90]

Abbildung 3.4 zeigt ein pseudobinäres Phasendiagramm des Legierungssystems $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ [Mob90]. Die Substitution von bis zu 30 At.-% Cu für Ni in der TiNi-Phase ist möglich, ohne die martensitische Umwandlung und damit die Formgedächtniseigenschaften zu verlieren. Dabei darf die Ti-Konzentration nicht stark von 50 At.-% abweichen [Kru96b, vLo78]. Bei höheren Cu-Konzentrationen

⁵ Angaben der TiNi Alloy Company, San Leandro, CA, US

als 30 At.-% bilden sich Ausscheidungen der tetragonalen TiCu-Phase, die zu einer Behinderung der martensitischen Umwandlung führen.

Das Umwandlungsverhalten der $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ ändert sich jedoch gegenüber dem binären TiNi-Legierungssystem. Während die austenitische Hochtemperaturphase wie beim TiNi in der kubisch raumzentrierten B2-Phase vorliegt, können im $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -System zwei verschiedene martensitische Phasen in Abhängigkeit von der Cu-Konzentration und der Temperatur auftreten [Nam90b, Tad82]. Untersuchungen an dünnen Schichten, die durch Sputterdeposition [Has95, Miy99, Win00b] oder durch Kokondensation mittels Elektronenstrahlverdampfens [Has02a, Has02b] hergestellt wurden, haben gezeigt, dass diese das gleiche Umwandlungsverhalten und mit dem Kompaktmaterial vergleichbare Eigenschaften aufweisen.

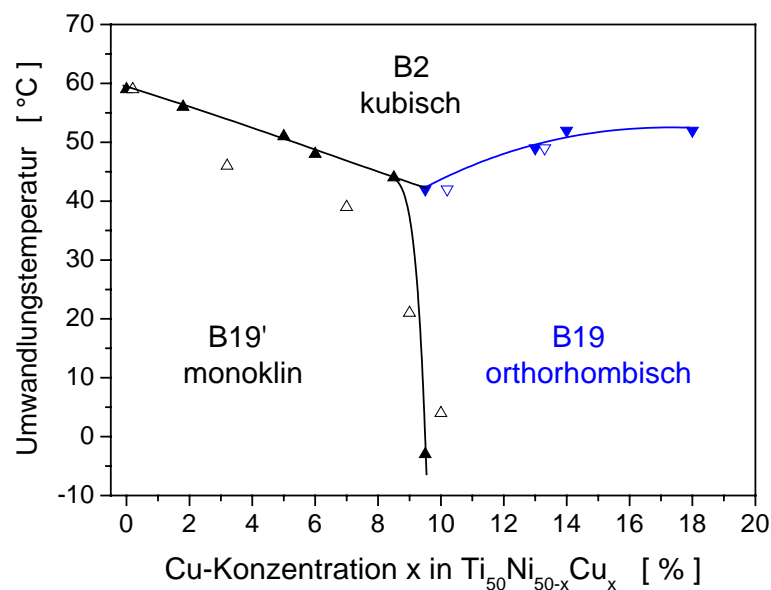


Abbildung 3.5: Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen von der Cu-Konzentration im $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -System; geschlossene Symbole: Dünne Schichten [Has95]; offene Symbole: Kompaktmaterial [Miy96b]

In Abbildung 3.5 sind Ergebnisse differenzialkalorimetrischer Messungen beim Abkühlen für das Kompaktmaterial von Miyazaki et al. [Miy96b] und für dünne Schichten, die durch Sputterdeposition hergestellt wurden, von Hashinaga et al. [Has95] zusammengetragen. Für Cu-Konzentrationen mit weniger als 7,5 At.-%

findet wie im binären TiNi-System beim Abkühlen eine einstufige Umwandlung von der kubisch raumzentrierten B2-Phase in die monokline B19'-Phase statt. Bei höheren Cu-Konzentrationen tritt eine zweistufige Umwandlung auf. Die B2-Phase wandelt sich beim Abkühlen zuerst in die orthorhombische B19-Phase um, die dann bei tieferen Temperaturen in die monokline B19'-Phase übergeht. Oberhalb von ungefähr 10 At.-% Cu ist die Umwandlung in die monokline B19'-Phase so weit unterdrückt, dass bis zu Temperaturen des flüssigen Stickstoffs (-196 °C) keine zweite Umwandlung mehr beobachtet werden kann. Die Gitterparameter für Kompaktmaterialien variieren bei der Substitution von Cu für Ni von 5 bis 25 At.-% nur geringfügig, lediglich der Winkel α der monoklinen Struktur verringert sich mit zunehmender Cu-Konzentration von 96,8° für das binäre TiNi auf 95,0° für $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ [Bri79, Mic81, Mob90]. Für dünne Schichten sind in Tabelle 3.2 Literaturwerte der Gitterparameter der verschiedenen Kristallstrukturen zusammengefasst.

Zusammensetzung	Struktur	a [nm]	b [nm]	c [nm]	β [°]	Quelle
$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{37,0}\text{Cu}_{9,0}$	B2	0,3032	0,3032	0,3032	90	Miyazaki et al. [Miy99]
	B19'	0,3031	0,4254	0,4828	96,96	
	B19	0,2875	0,4198	0,4508	90	
$\text{Ti}_{51,6}\text{Ni}_{43,6}\text{Cu}_{4,8}$	B19'	0,2895	0,4260	0,4570	95,4	Winzek [Win00b]
$\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$	B19	0,2904	0,4250	0,4516	90	

Tabelle: 3.2: Gitterparameter der verschiedenen Kristallstrukturen dünner $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten

Die Umwandlungstemperaturen für die martensitische Umwandlung aus der B2-Phase beim Abkühlen verändern sich nur geringfügig mit der Variation der Cu-Konzentration. Mit zunehmendem Cu-Anteil sinken sie für die Umwandlung in die B19'-Phase leicht ab und steigen für die Umwandlung in die B19-Phase wieder gering an. Zusätzlich ist durch die Cu-Substitution für Ni die Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur bei konstanter Cu-Konzentration im Vergleich zum binären

TiNi-System deutlich herabgesetzt [Mer79], so dass dieser Nachteil des TiNi durch Cu-Substitution ausgeglichen werden kann.

Der wesentliche Vorteil des Systems $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ liegt darin, dass durch die Cu-Substitution die Breite der Temperaturhysterese deutlich herabgesenkt wird.

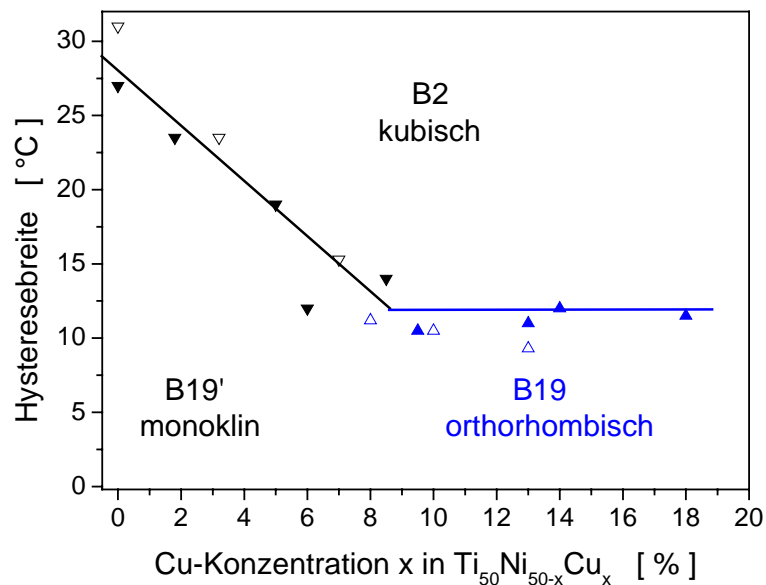


Abbildung 3.6: Abhängigkeit der Hysteresebreite von der Cu-Konzentration im $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -System; geschlossene Symbole: Dünne Schichten [Has95] offene Symbole: Kompaktmaterial [Miy96b]

Abbildung 3.6 zeigt den Verlauf der Breite der Temperaturhysterese mit zunehmender Cu-Konzentration. Für die Umwandlung der B2-Phase in die monokline B19'-Phase sinkt die Hysterese von ungefähr 30 °C für die binäre TiNi-Legierung ab. Für die Umwandlung der B2-Phase in die orthorhombische B19-Phase ist die Hysterese mit etwa 10 °C am geringsten und ändert sich mit der Cu-Konzentration nur geringfügig.

4 Experimentelles

4.1 Ultrahochvakuumanlage

Im vorangegangenen Kapitel wurde der große Einfluss von Verunreinigungen auf die Formgedächtniseigenschaften von TiNi- und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Legierungen beschrieben. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten dünnen Schichten wurden daher, um Verunreinigungs- und im Besonderen Oxidationseffekte zu minimieren, unter Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen mittels Elektronenstrahlverdampfens hergestellt.

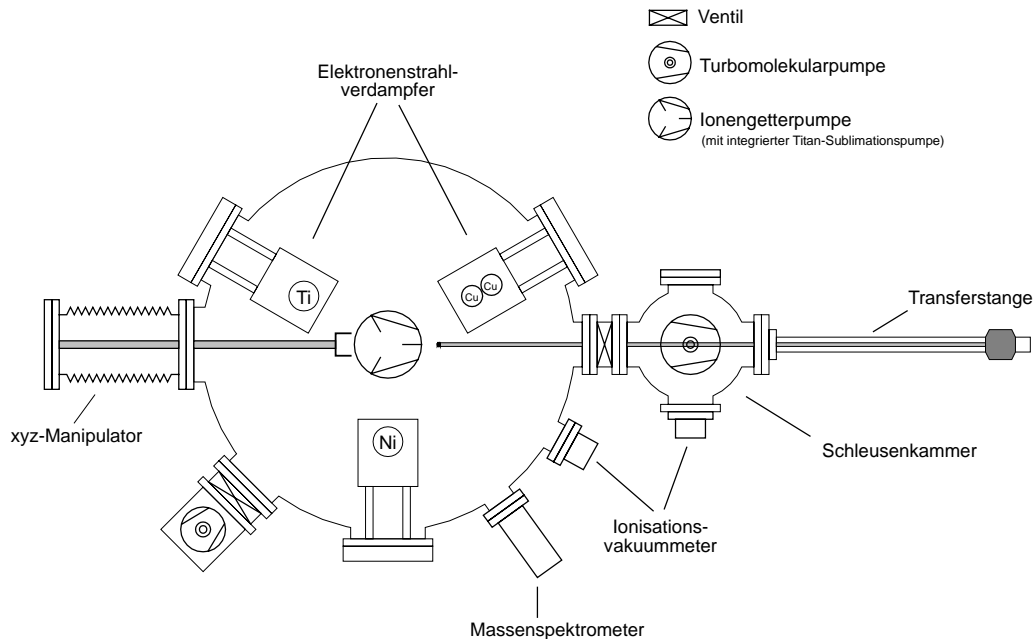


Abbildung 4.1: Schnittzeichnung der verwendeten Ultrahochvakuumanlage in Aufsicht

Die verwendete UHV-Apparatur wurde von M. Moske aufgebaut und in seiner Dissertation detailliert beschrieben [Mos88]. Danach wurde die Apparatur von R. Kopf [Kop95] modifiziert und von U. von Hülsen [vHü98] mit einer in-situ Zwei-Strahl-Lichtzeiger-Spannungsmessapparatur ausgestattet, die im nächsten Kapitel beschrieben wird (Abbildung 5.2), und so für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit benutzt wurde. Abbildung 4.1 stellt die UHV-Apparatur schematisch dar. Sie

besteht aus einer Präparations- und einer Schleusenkammer, die durch ein Plattenventil getrennt werden. Beide Kammern können separat durch eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe evakuiert werden. Damit wird ein Restgasdruck in der Präparationskammer, der mit einem Ionisationsvakuummeter gemessen wird, von ungefähr $5 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht. Durch einen typischerweise dreitägigen Ausheizvorgang bis maximal $250 \text{ }^\circ\text{C}$ und das anschließende Zuschalten der Ionengetter- und der Titansublimationspumpe wird ein Basisdruck kleiner als $2 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. Die Zusammensetzung des Restgases kann mit einem Massenspektrometer analysiert werden.

In die Präparationskammer sind zwei Einfachtiegel- (für Ni und Ti) und ein Zweifachtiegel-Elektronenstrahlverdampfer (für Cu) eingebaut. Diese ermöglichen durch Kokondensation die Herstellung binärer und ternärer Legierungsschichten. Über jedem Elektronenstrahlverdampfer befindet sich eine Schwingquarzwaage, die so mit einer Blende versehen ist, dass sie nur von dem darunterliegenden Verdampfer bedampft werden kann und ein Querbedampfen durch einen anderen Verdampfer ausgeschlossen ist. Mithilfe einer magnetisch gekoppelten Transferstange kann der Probenträger, auf dem das Substrat einseitig fest eingespannt ist, zur Schichtherstellung über die Schleusenkammer in die Präparationskammer eingeschleust und auf den xyz-Manipulator übergeben werden, ohne das Vakuum in der Präparationskammer brechen zu müssen. Mit dem Manipulator wird das Substrat in die richtige Position für die Schichtherstellung und die Messungen der mechanischen Spannungen gebracht. Diese liegt unterhalb des Mittelpunktes der Präparationskammer im Zentrum des Überlappungsbereiches der Dampfstrahlen der Elektronenstrahlverdampfer. Unter dem Probenträger befindet sich ein am Deckelflansch befestigtes Abschirmblech, das ein Bedampfen der Probenhalterung, der Strahlungsheizung und des UHV-Sichtfensters zur Spannungsmessung verhindert. Ein beweglicher Shutter verschließt eine Öffnung im Abschirmblech direkt unter dem Probenträger und wird zur Schichtherstellung elektronisch geöffnet.

Als Strahlungsheizung dienen zwei Glühwendeln von Projektorbirnen⁶, die ebenfalls am Deckelflansch befestigt sind. Über eine computergesteuerte Proportional-Integral-Regelung ist es möglich, verschiedene Substrattemperaturen zur Schichtherstellung konstant einzuregulieren oder hergestellte Schichten bei verschiedenen Temperaturen auszulagern. Weiterhin können definierte Temperaturrampen gefahren werden. Die Temperaturmessung und -regelung erfolgt über ein Thermoelement⁷, das in direktem thermischen Kontakt zum Si-Substrat am Probenträger eingeklemmt ist.

4.2 Schichtherstellung

Die Herstellung der Legierungsschichten erfolgt durch Kokondensation aus der Gasphase durch Verdampfen der reinen Metalle aus separaten Elektronenstrahlverdampfern. Die Reinstmaterialien liegen in Stabform mit Durchmessern von 5 mm bis 10 mm vor und werden zum Einbau in die gereinigten Tiegel der Elektronenstrahlverdampfer geeignet zugeschnitten. Vor der ersten Schichtdeposition wird das Verdampfungsmaterial unter UHV-Bedingungen vollständig auf- und zusammengesmolzen, um im Verdampfungsmaterial gelöste Restgase ausgasen zu lassen und eine homogene Form zu erhalten. Die Kenndaten der Reinstmaterialien sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Element	Reinheit [%]	Hersteller	Elektronenstrahlverdampfer
Titan	99,999	Goodfellow	ESV4, Leybold-Heraeus
Nickel	99,997	Alfa Products	ESV3, Leybold-Heraeus
Kupfer	99,9998	Aldrich Chem. Co	EV1-8, Advanced Products & Technologies

Tabelle 4.1: Für die Schichtherstellung verwendete Reinstmaterialien

⁶ Halogen-Bellaphot der Firma OSRAM, 900 Watt

⁷ Es wurde ein Thermoelement Typ K, bestehend aus Chromel[®]- und Alumel[®]-Draht der Firma Goodfellow, Cambridge, England, verwendet.

Als Substrate werden beidseitig polierte Si(100)-Einkristalle mit natürlichem Oxid verwendet. Diese werden aus 3-Zoll-Wafern der Firma CrysTec GmbH auf die für die Spannungsmessung geeignete Größe von 1,0 cm \times 3,5 cm zurechtgeschnitten. Die Dicke der Wafer weicht von den Herstellerangaben (375 μm) ab und wird für jedes Substrat mit einer Mikrometerschraube nachgemessen. Die tatsächliche Dicke beträgt 390 μm . Die zurechtgeschnittenen Substrate werden vor dem Einschleusen in die UHV-Apparatur erst mit Aceton und dann mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Vor der Schichtdeposition wird das Substrat zusätzlich durch Ausheizen in der Präparationskammer gesäubert. Mit der Strahlungsheizung wird es mit einer linearen Temperaturrampe von 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt, einige Minuten bei 500 $^{\circ}\text{C}$ ausgelagert und auf die Depositionstemperatur abgekühlt.

Da auch unter UHV-Bedingungen die Oberflächen des Tiegelmaterials mit Restgasen kontaminiert sind, wird das Tiegelmateriale vor jedem Depositionsprozess vollständig aufgeschmolzen. So werden ebenfalls Abweichungen der Verdampfungscharakteristik durch beim Verdampfungsprozess eingebrachte Vertiefungen vermieden.

Die gewünschte Schichtzusammensetzung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten binären und ternären Legierungsschichten wird durch die geeignete Wahl der Verhältnisse der Aufdampfraten der einzelnen Elemente eingestellt. Da sich das Substrat an einem anderen Ort im Rezipienten als die Schwingquarzwaagen befindet, muss die Aufdampfrate jedes Elementes mithilfe eines Geometriefaktors, dem sogenannten Toolingfaktor, bestimmt werden. Der Toolingfaktor ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen der auf dem Substrat und der auf dem Schwingquarz aufgetragenen Schichtdicke. Zur Bestimmung der Toolingfaktoren werden jeweils Schichten der einzelnen Elemente mit einer nominellen Schichtdicke von 250 \AA für Ti und Ni und 220 \AA für Cu aufgedampft. Die tatsächlich auf dem Substrat aufgetragene Schichtdicke lässt sich anschließend durch Röntgenreflektometriemessungen bei kleinen Winkeln (Kapitel 5.1) bestimmen. Mithilfe der Toolingfaktoren, der Molmassen und der Dichten der einzelnen Elemente lassen sich

dann die für eine gewünschte Schichtzusammensetzung notwendigen Aufdampfraten errechnen.

Da die Schichtzusammensetzung der Legierungen TiNi und $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ einen starken Einfluss auf die Formgedächtniseigenschaften, besonders auf die Umwandlungstemperaturen, haben kann, werden die Toolingfaktoren besonders sorgfältig bestimmt. Für jedes Element werden daher mindestens drei Schichten hergestellt. Dazu werden die Hochspannungen aller drei Elektronenstrahlverdampfer angelegt, um jeweils die gleiche Auftreffposition des Elektronenstrahles auf dem Verdampfungsmaterial zu garantieren. Die einzelnen Elemente werden mit der jeweiligen Aufdampfrate verdampft, wie sie zur Deposition der gewünschten Legierungszusammensetzung berechnet wird. Außerdem wurde eine Elektronik neu integriert, die den Shutter mit den Schichtdickenmonitoren der Schwingquarzwaagen so synchronisiert, dass beim Öffnen des Shutters alle Schichtdickenmonitore auf Null geschaltet werden. Dadurch wird eine genauere Bestimmung der auf dem Schwingquarz aufgetragenen Schichtdicke möglich. Dennoch schwankt der Toolingfaktor zwischen den einzelnen Messungen um etwa 2 bis 4%. Die Auswirkungen auf die Zusammensetzung der Legierungsschichten aufgrund dieser Schwankungen beträgt ungefähr 1 bis 2 At.-%.

Zur Bestimmung der für eine bestimmte Legierungszusammensetzung notwendigen Aufdampfraten wird der Mittelwert der errechneten Toolingfaktoren der einzelnen Messungen benutzt. Dieser liegt je nach Element, verwendeter Aufdampfrate und Tiegelfüllhöhe des Elektronenstrahlverdampfers für alle Elemente zwischen 45 % und 55 %. Die so bestimmten Aufdampfraten für eine bestimmte Legierungszusammensetzung werden während der Schichtdeposition über die Regelung der Leistung der Elektronenstrahlverdampfer durch die Elektronik der Schwingquarzwaagen konstant gehalten. Konstante Aufdampfraten für jedes Element sind wichtig, da sonst die Schichtzusammensetzung in Wachstumsrichtung variieren würde. Deshalb werden während der Schichtdeposition in konstanten Abständen die an den Schichtdickenmonitoren angezeigten Dicken der einzelnen Elemente abgelesen und daraus die momentane Schichtzusammensetzung der Legierung

berechnet. Es ergeben sich Schwankungen aufgrund der Ratenregelung von ungefähr 1 At.-%. Mit diesem Verfahren wird die gewünschte Legierungszusammensetzung sehr gut reproduziert, was mithilfe von EDX-Messungen gezeigt wird.

Die so hergestellten TiNi- und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten wachsen bei Raumtemperatur amorph auf. Da der Formgedächtniseffekt eine Eigenschaft kristalliner Festkörper ist, muss sich somit eine Temperaturbehandlung zur Kristallisation anschließen, damit die Schichten den Formgedächtniseffekt zeigen können.

In der Literatur werden je nach Untersuchungsmethode verschiedene Angaben für die Kristallisationstemperaturen von TiNi- und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten gemacht. Gong et al. haben TiNi-Schichten, die durch Sputterdeposition hergestellt wurden, in Abhängigkeit der Auslagerungstemperaturen und -zeit untersucht und fanden die besten Formgedächtniseigenschaften, wie z. B. die reversible Dehnung oder den Spannungshub, für Schichten, die für 30 min bei Temperaturen zwischen 550 °C und 700 °C ausgelagert wurden [Gon96]. Differenzialkalorimetrische Messungen von Chen und Wu zeigen, dass die amorphe Phase dünner TiNi-Schichten stabiler ist als für $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ -Schichten, die bei niedrigeren Temperaturen kristallisieren [Che01].

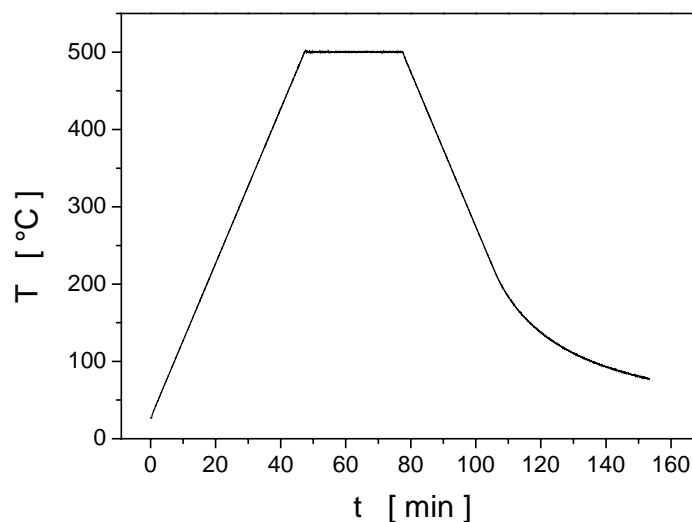


Abbildung 4.2: Messung der Probestemperatur während der Temperaturbehandlung einer $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schicht

In Anlehnung an diese Arbeiten wurde für die TiNi-Schichten eine Temperatur von 550 °C und für die $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten eine von 500 °C gewählt, bei der die

Schichten für 30 min ausgelagert wurden. Dazu wurden die Schichten mit einer Rate von 10 °C/min aufgeheizt und nach der Auslagerung mit der gleichen Rate wieder abgekühlt. Abbildung 4.2 zeigt einen solchen Temperaturverlauf zur Kristallisation der Schichten. Aufgrund fehlender aktiver Kühlung kann die Kühlrate bei ungefähr 200 °C nicht mehr erreicht werden. Die Abkühlkurve nimmt danach einen exponentiellen Verlauf.

5 Charakterisierungsmethoden

5.1 Röntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie handelt es sich um eine zerstörungsfreie Charakterisierungsmethode, die ohne weiteren präparativen Aufwand durchgeführt werden kann. Deshalb wurden zur strukturellen Analyse und Phasenbestimmung Röntgendiffraktogramme aller hergestellten dünnen Schichten aufgenommen. Hierfür stehen zwei kommerzielle Röntgendiffraktometer zur Verfügung: Ein D5000 der Firma Siemens und ein D8-Advance der Firma Bruker AXS. Als Röntgenquelle dient jeweils eine Cu-Anode. Ein Einkristall-Monochromator (Johannson-Typ) im Falle des D5000-Diffraktometers bzw. ein Göbel-Spiegel für das D8-Advance-Diffraktometer selektiert die Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ als gewichtetes Mittel der Cu-K $_{\alpha 1}$ - und der Cu-K $_{\alpha 2}$ -Wellenlänge. Bedingt durch die parallele Strahlung aus dem Göbel-Spiegel und spezielle Blendensysteme (variable Blenden für das D5000- und eine Schneidblende für das D8-Advance-Diffraktometer) eignen sich die beiden Diffraktometer besonders gut für Messungen an dünnen Schichten.

Die Untersuchungen werden in Bragg-Brentano-Geometrie ($\Theta/2\Theta$ -Geometrie) durchgeführt. Hierbei wird in Abhängigkeit vom Einfallswinkel Θ , den die monochromatisierte Röntgenstrahlung mit der Substratebene einnimmt, die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung als Funktion des doppelten Beugungswinkels 2Θ registriert (Abbildung 5.1). Der Streuvektor \vec{q} , gegeben durch die Differenz der Wellenzahlvektoren der einfallenden \vec{k}_i und der gebeugten Röntgenstrahlung \vec{k}_f , steht in dieser Geometrie unter Annahme elastischer Streuung senkrecht auf der Probenoberfläche, so dass nur Periodizitäten in Richtung der Schichtnormalen beitragen und lediglich Aussagen über die Struktur in Wachstumsrichtung gemacht werden können.

5.1.1 Weitwinkelröntgendiffraktometrie

Die Weitwinkelröntgendiffraktometrie ist eine Standardmethode zur Untersuchung kristalliner Festkörper. Die in den Kristall eindringenden Röntgenstrahlen werden an den Atomen der Netzebenen unabhängig gestreut. Die Überlagerung der Streuwellen liefert ein Beugungsbild, das der Fouriertransformierten der vorliegenden Kristallstruktur entspricht und Rückschlüsse auf die Anordnung der Atome erlaubt. So können die gemessenen Diffraktogramme Aufschluss über Gitterkonstanten und mechanische Spannungen, über vorhandene Phasen, über Korngrößen und über Textur und Orientierung dünner Schichten geben [Cul78].

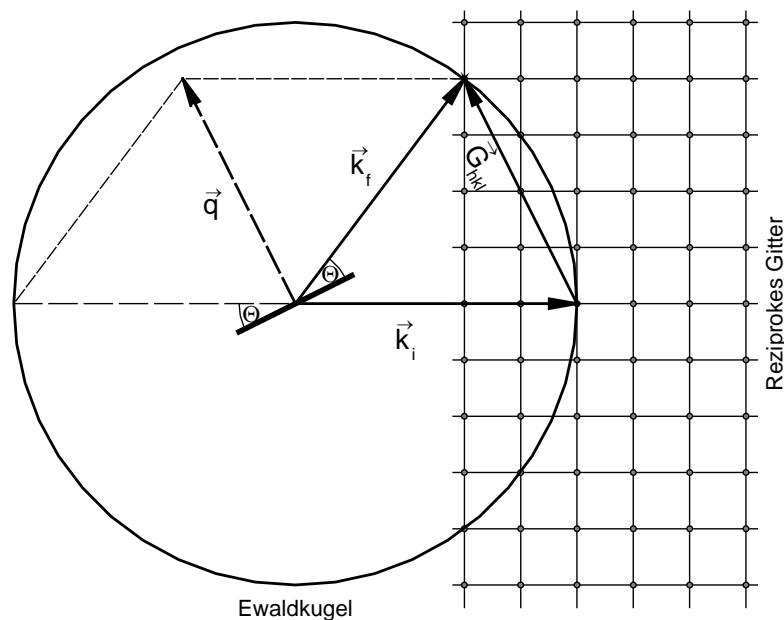


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der verwendeten Bragg-Brentano-Geometrie

Voraussetzung für Intensitätsmaxima im Diffraktogramm ist die konstruktive Interferenz der von parallelen Netzebenen gebeugten monochromatischen Röntgenstrahlung.

Dieses ist in der Bragg-Brentano-Geometrie der Fall, wenn der Streuvektor gerade ein reziproker Gittervektor \vec{G}_{hkl} ist [Kit96]:

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}_{hkl}, \quad (5.1)$$

oder in der Bragg-Formulierung:

$$n\lambda = 2d_{\text{hkl}} \sin \Theta \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}, \quad (5.2)$$

wenn der Gangunterschied $\Delta g = n\lambda$ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist. d_{hkl} ist dabei der Netzebenenabstand der an der Beugung beteiligten Ebenenschar $\{\text{hkl}\}$. Aus der Position der Intensitätsmaxima der Beugungsreflexe im Weitwinkelspektrum kann mit der Bragg-Bedingung (Gleichung 5.2) der Netzebenenabstand bestimmt werden. Mithilfe der JCPDS-ICDD-Röntgendatenbank [JCP95] ist außerdem eine Indizierung der Beugungsreflexe und eine Identifizierung der vorhandenen Phasen und der Kristallstruktur möglich.

Im Falle amorpher Schichten hingegen führt die fehlende langreichweitige Ordnung zu breiten Intensitätsmaxima im Beugungsbild, die aus der statistischen radialen Verteilung der Atome mit einer definierten Nahordnung resultieren.

Für die im Rahmen dieser Arbeit mit Weitwinkeldiffraktometrie untersuchten dünnen Schichten liegen die Schichtdicken zwischen 25 nm und 300 nm. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung beträgt jedoch einige μm , so dass ein wesentlicher Anteil der gebeugten Röntgenstrahlung vom Substrat kommt. Um den Einfluss des Substrates zu minimieren, werden einkristalline Si(100)-Wafer als Substrate verwendet, die im interessierenden Winkelbereich lediglich den (400)-Reflex bei $2\Theta = 69,13^\circ$ für die Cu- $K_{\alpha 1}$ -Wellenlänge und bei $2\Theta = 69,33^\circ$ für die Cu- $K_{\alpha 2}$ -Wellenlänge zeigen. Da dieser jedoch sehr ausgeprägt ist und Beugungsreflexe der dünnen Schichten überdecken könnte, wird das Substrat zusätzlich um 4° im Einfallswinkel Θ zur Röntgenquelle verkippt in das Diffraktometer eingebaut. Dadurch werden die unerwünschten Si-Reflexe stark unterdrückt und es ergibt sich ein Beugungsbild für den Untergrund, das von jeder Messung mithilfe der Software *Diffra^{Plus}*, Eva 2.0 der Firma Bruker AXS subtrahiert wird. Die Lage der Beugungsmaxima von amorphen und polykristallinen Schichten bleibt bei diesem Vorgehen unverändert.

Im Standardaufbau werden die Messungen bei Raumtemperatur an Luft durchgeführt. Um Informationen über die Gitterveränderungen bei der martensitischen Phasenumwandlung der Formgedächtnisschichten zu erhalten,

wurden zusätzlich Weitwinkeldiffraktogramme bei verschiedenen konstant gehaltenen Temperaturen aufgenommen. Hierfür kann in das D5000-Diffraktometer eine Vakuum-Heizkammer eingebaut werden, die einen heizbaren Probenstisch und ein mit schwach absorbierender Kaptonfolie gedichtetes Fenster für die Röntgenstrahlung enthält. Um Reaktionen mit der umgebenden Luft, im Wesentlichen die Oxidation, zu minimieren, wird die Heizkammer mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert. Der Basisdruck im Betrieb beträgt ungefähr $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Mit einem elektronischen Proportional-Integral-Regler können konstante Temperaturen von Raumtemperatur bis ungefähr 300 °C eingestellt werden.

5.1.2 Kleinwinkelröntgenreflektometrie

Die Kleinwinkelröntgenreflektometrie gibt Informationen über den Streukontrast durch Elektronendichteänderungen senkrecht zur Grenzfläche eines Schicht-Substrat-Verbundes oder von Vielfachschichten. Solche Elektronendichteänderungen ergeben sich entweder durch eine chemische Modulation oder durch die Rauigkeit der beteiligten Grenzflächen.

Unter streifendem Einfall der Röntgenstrahlung unterhalb eines materialspezifischen kritischen Winkels Θ_c , der typischerweise zwischen $0,2^\circ$ und $0,6^\circ$ beträgt, tritt Totalreflexion auf. Oberhalb dieses Winkels führt jede Grenzfläche zwischen Materialien unterschiedlicher Elektronendichte zu einer Reflexion eines Teiles der Röntgenstrahlung [Kie31]. Aus der Interferenz der reflektierten Teilstrahlen resultiert eine Oszillation der Streuintensität im doppelten Beugungswinkel 2Θ .

Die Lage Θ_i der Maxima und Minima der Streuintensität steht im direkten Zusammenhang mit der Schichtdicke d der Einzellagen. Für ein System Luft/Metallfilm/Substrat gilt [Seg73]:

$$\Theta_i = 2\delta + (m_i + \Delta m)^2 \lambda^2 / 4d^2. \quad (5.3)$$

m_i bezeichnet die Ordnung der Interferenzextrema, die durch Minimierung des Fehlerquadrates nach Hink und Petzold bestimmt wird [Hin58]. Für Metallfilme auf Si-Substraten beträgt der Wert für $\Delta m=0$ für Minima und $\Delta m= 1/2$ für Maxima.

Dieses Verfahren zur Bestimmung der Schichtdicke ist auf dünne, relativ glatte Schichten beschränkt. Der zunehmende Intensitätsverlust mit steigender Schichtdicke führt zu einer schwächeren Reflexion an der Schicht-Substrat-Grenzfläche, und die Interferenzerscheinungen sind dadurch weniger ausgeprägt. Grenzflächenrauigkeiten führen zu diffuser Streuung der Röntgenstrahlung und verringern damit ebenfalls die Interferenzerscheinungen. Aus dem Abklingen der Intensitätssoszillationen mit wachsendem Beugungswinkel kann auf die Grenzflächenrauigkeit zurückgeschlossen werden.

Die Kleinwinkelröntgenreflektometrie wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich zur Schichtdickenbestimmung jener Einzelschichten eingesetzt, die zur Bestimmung des Geometriefaktors, des sogenannten Toolingfaktors, hergestellt wurden (Kapitel 4.2).

Vor jeder Messung wird die Bragg-Brentano-Geometrie durch einen Rocking-Scan exakt justiert. Danach werden die Messungen typischerweise in einem Winkelbereich $0,5^\circ < 2\Theta < 6^\circ$ mit einer Winkelschrittweite von $0,002^\circ$ durchgeführt. Die Messzeit pro Messintervall wird dabei jeweils an die Gesamtmesszeit angepasst. Aus den gemessenen Reflektivitätsspektren wird die Lage der Maxima und Minima der Intensitätssoszillationen und damit die Schichtdicke mit dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt. Zur Überprüfung dieses Verfahrens wurden Simulationen der Reflektivitätsspektren berechnet und mit den Messdaten verglichen. Hierzu wurden die Computerprogramme Parratt [Bra97] und Refsim [Ref97] benutzt. Die Abweichungen zwischen dem verwendeten Verfahren und den Simulationen betrug jeweils $< 1\%$, so dass auf die Simulationen, die vor allem für Vielfachschichtsysteme und zur Bestimmung der Grenzflächenrauigkeit benutzt werden, im Weiteren verzichtet wurde.

5.2 Messung mechanischer Spannungen in dünnen Schichten

Makroskopische mechanische Spannungen dünner Schichten werden je nach Ursache ihrer Entstehung in intrinsische und extrinsische mechanische Spannungen unterteilt. Alle herstellungsbedingten Spannungen, wie die beim Schichtwachstum

der amorphen TiNi- und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Legierungsschichten auftretenden Spannungen, werden als intrinsische Spannungen bezeichnet. Mechanische Spannungen, die auf äußere Einflüsse, wie beispielsweise eine Temperaturänderung, zurückzuführen sind, werden extrinsisch genannt. Zu ihnen gehören die im Schicht-Substrat-Verbund auftretenden thermischen Spannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat, wie beim Bimetalleffekt, und die bei der martensitischen Phasenumwandlung auftretenden Spannungen. In allen diesen Fällen führen die mechanischen Spannungen bei der Haftung der Schicht auf dem Substrat zu einer Änderung der Krümmung des Schicht-Substrat-Verbundes.

Unter der Annahme kleiner Schichtdicke im Vergleich zum Substrat, elastischer Isotropie des Substrates und homogener Schichten ist diese Krümmungsänderung über die Stoney-Gleichung (Gleichung 5.4) mit den mechanischen Spannungen verknüpft [Sto09], so dass sie bei einer experimentellen Bestimmung der Krümmungsänderung des Substrates berechnet werden kann:

$$\langle \sigma \rangle \cdot t_f = \frac{1}{6} \cdot \left(\frac{E_s}{1 - \nu_s} \right) \cdot t_s^2 \cdot \Delta \kappa \quad (5.4)$$

Dabei bezeichnet $\langle \sigma \rangle$ die über die Schichtdicke gemittelte mechanische Spannung, t_f die Schichtdicke⁸, t_s die Substratdicke, $E_s/(1-\nu_s)$ den Biaxialmodul des Substrates und $\Delta \kappa$ die Krümmungsänderung. Für die Krümmungsänderung gilt:

$$\Delta \kappa = \frac{1}{R(t_f)} - \frac{1}{R_0}, \quad (5.5)$$

wobei $1/R(t_f)$ die Substratkrümmung bei der Schichtdicke t_f und $1/R_0$ die Substratkrümmung vor dem Schichtwachstum bezeichnet.

Zur Messung der Krümmungsänderung des Schicht-Substrat-Verbundes wurde im Rahmen dieser Arbeit ein berührungsfreies optisches Messverfahren eingesetzt [Gei94, Kyl97, Mar90, Sch90], wobei die Krümmungsänderung aus der Reflexion

⁸ Hier wird der englischsprachigen Notation gefolgt: t für thickness und der Index f für film.

zweier parallel auf das Substrat einfallender Laserlichtstrahlen bestimmt wird. Die verwendete Messapparatur wurde von M. Bicker während seiner Diplomarbeit aufgebaut [Bic96, Bic98] und von U. von Hülsen im Rahmen seiner Dissertation weiterentwickelt [vHü98]. Für die Konstruktion und die Funktionsweise einzelner Komponenten des Aufbaus sei auf die zitierten Arbeiten verwiesen.

Mit dieser Apparatur können in situ sowohl die intrinsischen mechanischen Spannungen gemessen werden, die beim Schichtwachstum der amorphen Ausgangsschichten entstehen, als auch die thermischen Spannungen, die während der reversiblen martensitischen Phasenumwandlung auftreten.

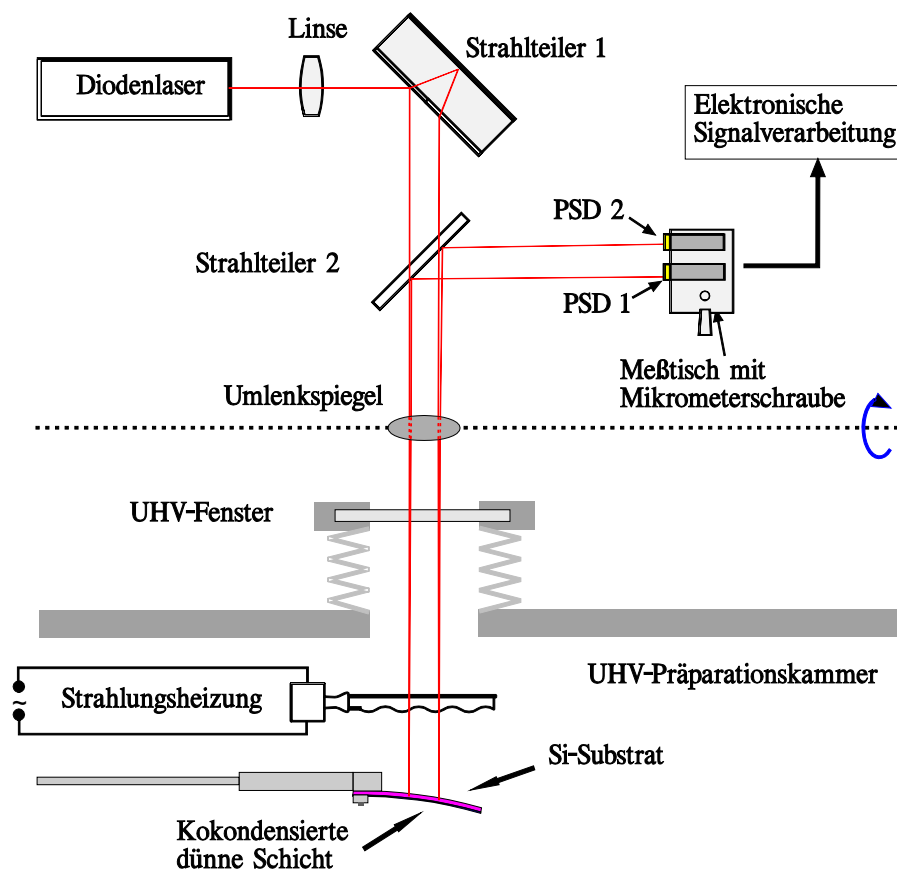


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Zwei-Strahl-Lichtzeiger-Messapparatur nach [Bic96, vHü98]. Oberhalb der gestrichelten Linie ist eine Aufsicht der optischen Bank gezeigt, die auf dem UHV-Sichtfenster befestigt wird, unterhalb ein Schnitt durch die UHV-Apparatur.

Der prinzipielle Aufbau der Messapparatur ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Dabei handelt es sich um eine Zwei-Strahl-Lichtzeiger-Messapparatur. Der von einem Diodenlaser erzeugte Laserstrahl der Wellenlänge $\lambda=670$ nm wird von einer Linse fokussiert und im Strahlteiler 1 in zwei Laserstrahlen gleicher Intensität und hoher Parallelität aufgeteilt. Über einen Umlenkspiegel gelangen die Strahlen durch ein UHV-Sichtfenster in die UHV-Apparatur. Dort werden sie von dem einseitig fest eingespannten polierten Si-Substrat reflektiert und über den halbdurchlässigen Strahlteiler 2 auf zwei hochauflösende positionsempfindliche Photodioden (PSD⁹) umgelenkt. Der Diodenlaser, die optischen Komponenten und die Photodioden sind dabei auf einer optischen Bank befestigt, die auf den Membranbalg des Deckelflansches geschraubt wird. Eine Strahlungsheizung ermöglicht in situ Messungen der thermischen Spannungen bei genau definierten Temperaturrampen. Mechanische Spannungen bewirken eine Krümmungsänderung, die eine Änderung der Positionen der Laserstrahlen auf den PSDs zur Folge hat. Aus der Auslenkung der einzelnen Strahlen Δx_i kann mit [Gei94]:

$$\Delta\kappa = \frac{1}{R(t_f)} - \frac{1}{R_0} = \frac{\Delta x_1 - \Delta x_2}{2aL} \quad (5.6)$$

die mittlere mechanische Schichtspannung bestimmt werden. Dabei bezeichnet a den Abstand der Laserstrahlen auf dem Substrat und beträgt für diese Apparatur $a=11,3$ mm. L ist die Länge des Lichtweges vom Substrat zum Detektor mit $L=53,0$ cm.

Damit ergibt sich mit der Stoney-Gleichung (Gleichung 5.4) für das Produkt aus der mittleren mechanischen Spannung und der Schichtdicke:

$$\langle\sigma\rangle \cdot t_f = \frac{1}{6} \cdot \left(\frac{E_s}{1-\nu_s} \right) \cdot t_s^2 \cdot \frac{\Delta x_1 - \Delta x_2}{2aL} \quad (5.7)$$

Daraus resultiert, dass parallele Verschiebungen der Positionen der Laserstrahlen, wie sie durch das Verkippen des Substrates, durch thermische Drift beim Erwärmen

⁹ PSD für Position Sensitive Detector

oder durch Schwingungen hervorgerufen werden, bei dieser Messmethode keinen Einfluss auf die Messgröße haben.

Bei der Darstellung intrinsischer Spannungen, die während des Schichtwachstums auftreten, wird diese Messgröße $\langle\sigma\rangle\cdot t_f$ gewöhnlich gegen die Schichtdicke aufgetragen. Die Steigung der Messkurve gibt dann die momentane mechanische Spannung σ im Schichtdickenintervall $[t_f, t_f+dt_f]$ an. Das Vorzeichen der Spannung wurde im Folgenden so gewählt, dass momentane Zugspannungen einer positiven und momentane Druckspannungen einer negativen Steigung der Messkurve entsprechen.

Zur Darstellung der thermischen Spannungen, die beim Heizen und Abkühlen der Formgedächtnisschichten auftreten, und zur Bestimmung der charakteristischen Größen der martensitischen Umwandlung, wird die mittlere Schichtspannung, die sich aus der Messgröße $\langle\sigma\rangle\cdot t_f$ dividiert durch die Schichtdicke t_f ergibt, gegen die Temperatur aufgetragen. Die Spannungen werden dabei unter der Annahme konstanten Biaxialmoduls des Si(100)-Substrates im untersuchten Temperaturbereich mit $E_s/(1-\nu_s)=1,805\cdot 10^{11}$ Pa berechnet.

5.3 Rastertunnelmikroskopie

Das Funktionsprinzip des Rastertunnelmikroskops (engl.: Scanning Tunneling Microscope, kurz: STM) beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Bei der Annäherung einer sehr feinen – im Idealfall monoatomaren – metallenen Sonde, der sogenannten Tunnelspitze, bis auf wenige Ångström an die zu untersuchende elektrisch leitfähige Oberfläche wird die Potentialbarriere zwischen Spitze und Oberfläche so schmal, dass bei Anlegen einer elektrischen Spannung ein Tunnelstrom fließen kann, der exponentiell mit dem Abstand zwischen Spitze und Oberfläche zusammenhängt.

Seit der Erfindung des STMs im Jahre 1981 durch Binnig, Rohrer und Mitarbeiter [Bin82] hat sich die Rastertunnelmikroskopie zu einer Standardmethode zur Untersuchung von Festkörperoberflächen entwickelt. Auf die prinzipielle

Funktionsweise und die theoretischen Grundlagen, die in einer Vielzahl von Übersichtsartikeln und Lehrbüchern beschrieben werden, beispielsweise in [Ebe94, Fuc89, Han87, Gün92, Ham91], soll daher hier nicht genauer eingegangen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein kommerzielles STM, das Nanoscope II der Firma Digital Instruments¹⁰ verwendet, dessen Aufbau und Funktionsweise in der Dissertation von U. Geyer im Detail beschrieben wird [Gey92]. Die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen werden an Luft und bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Tunnelspitzen werden von einem 0,25 mm starken Pt₈₀Ir₂₀-Draht¹¹ mechanisch gerissen [vHü93]. PtIr-Spitzen haben bei Untersuchungen an Luft gegenüber den sonst verwendeten Wolfram-Spitzen den Vorteil, chemisch inert und mechanisch stabiler zu sein.

Das Gerät benutzt einen piezoelektrischen Röhrenchenscanner zur Steuerung der Spitze, mit dem ein quadratisches Raster von 400 Zeilen mit jeweils 400 Messwerten abgefahren wird. Hierbei sind mit dem Nanoscope II nur quadratische Scanbereiche (x,y) möglich, die im Folgenden durch die Angabe der Seitenlänge L charakterisiert werden.

Die Messungen erfolgen im Konstantstrommodus. Dieser Modus ist besonders geeignet zur Beobachtung von mesoskopischen Oberflächenstrukturen, wie z. B. der Strukturbildung beim Wachstum amorpher Schichten und der Bildung des martensitischen Oberflächenreliefs der kristallinen Formgedächtnisschichten, die in dieser Arbeit mit dem STM untersucht wurden. Dabei steuert eine elektronische Proportional-Integral-Regelung den piezoelektrischen Kristall und damit die Spitze beim Rastern derart, dass bei fester Tunnelspannung ein konstanter Strom gehalten wird. Durch die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen Spitze und Oberfläche kann ein konstanter Abstand sehr genau eingeregelt werden. Das eigentliche Messsignal in diesem Modus entspricht der Regelspannung für die Bewegung des piezoelektrischen Kristalls in vertikaler z-Richtung. Diese

¹⁰ Digital Instruments Inc., Santa Barbara, California, USA

¹¹ Der PtIr-Draht wurde von der Firma ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Karlsruhe bezogen.

wird registriert und durch die Software in eine Höheninformation $\Delta z(x,y)$ umgerechnet.

Nach dem Modell von Tersoff und Hamann können die Profile konstanten Tunnelstroms dabei als Profile konstanter lokaler Zustandsdichte an der Oberfläche interpretiert werden [Ter83, Ter85]. Die lokale Zustandsdichte stellt zwar nicht unbedingt die atomare Struktur der Oberfläche dar, wie z. B. bei Graphit [Gün92], kann aber gerade für mesoskopische Strukturen in guter Näherung als Topografie der Oberfläche gedeutet werden. Zusätzlich kann die Interpretation der STM-Bilder durch thermische Drift, Adsorbate und Sondenartefakte erschwert werden. Deshalb werden nur reproduzierbare Abbildungen zur Auswertung benutzt und zusätzlich jede Probe mit mehreren Spitzen untersucht.

Zur Darstellung der STM-Bilder wird die Höheninformation dann in eine lineare Farbskala umgewandelt (Abbildung 5.3). Helle Gebiete stellen dabei im STM-Bild höher liegende Bereiche dar, tiefer liegende werden dunkel markiert.

Neben jedem gezeigten STM-Bild wird im Folgenden die gewählte Höhenskalierung der Farbskala Δz , sowie die Seitenlänge L , Tunnelspannung U , der Tunnelstrom I und die Zeilenfrequenz ν angegeben.



Abbildung 5.3:

Farbskala der Höhenskalierung Δz

Zusätzlich zur grafischen Darstellung der STM-Bilder kann eine quantitative Analyse der Höheninformationen $z(\vec{r}) = z(x,y)$ Aussagen über charakteristische Längenskalen der untersuchten Oberfläche liefern. Die Rauigkeit einer Oberfläche ergibt sich dabei aus der Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung aller Höheninformationen:

$$\zeta = \sqrt{\langle z(x,y)^2 \rangle_{x,y} - \langle z(x,y) \rangle_{x,y}^2} \quad (5.8)$$

Als Maß für laterale Strukturen dient die zweidimensionale Auto- oder Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion:

$$C(\vec{R}) = \left\langle z(\vec{r} + \vec{R}) \cdot z(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r}}. \quad (5.9)$$

Diese beschreibt, inwiefern sich Oberflächenstrukturen unter einer Verschiebung \vec{R} wiederholen. Für isotrope Oberflächen darf über \vec{R} azimuthal gemittelt werden, d. h.:

$$C(R) = \left\langle C(\vec{R}) \right\rangle_{|\vec{R}|=R}. \quad (5.10)$$

Tritt ein Nebenmaximum bei $R=R_c$ in dieser eindimensionalen Autokorrelationsfunktion auf, so beschreibt diese Größe R_c die laterale Strukturgröße der Oberfläche [Ras83, Rei97].

5.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Messungen wurden von M. Seibt an einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) der Firma Philips vom Typ CM-200-UT-FEG am IV. Physikalischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt. Für die prinzipielle Funktionsweise und die theoretischen Grundlagen sei auf die Literatur verwiesen, z. B. [Rei93, Wil96].

Die untersuchten Querschliffe wurden nach einer Anleitung von E. Spieker [Spi99] aus $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten präpariert, die, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, für Messungen der mechanischen Spannungen hergestellt wurden.

Von diesen Querschliffen wurden TEM-Hellfeldaufnahmen und hochauflösende TEM-Aufnahmen (HRTEM) gemacht. Außerdem wurden zur Bestimmung der Schichtzusammensetzungen EDX-Analysen (Energy Dispersive X-ray analysis) durchgeführt.

6 Experimentelle Ergebnisse

6.1 Dünne Schichten der Formgedächtnislegierung TiNi

Zu Beginn dieser Arbeit wurden Untersuchungen an dünnen Schichten der binären Formgedächtnislegierung TiNi durchgeführt. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, wachsen diese Schichten bei nicht zu hohen Substrattemperaturen amorph auf. Durch Messungen der intrinsischen mechanischen Spannungen mittels der Zwei-Strahl-Lichtzeiger-Methode, der Oberflächenmorphologie mit dem STM und der Strukturanalyse durch Röntgendiffraktometrie wurden die Schichten untersucht und der Ausgangszustand für die Formgedächtnisschichten bestimmt. Es war die Idee, diese amorphen Ausgangsschichten mit definiertem Spannungszustand und definierter Mikrostruktur herzustellen und deren Einflüsse auf die charakteristischen Größen des Formgedächtniseffektes, wie beispielsweise auf die Phasenumwandlungstemperatur, den Spannungshub bei der Umwandlung oder die Temperaturhysterese, zu untersuchen.

6.1.1 Messungen der mechanischen Spannungen und Strukturanalyse

Der Spannungszustand und die Mikrostruktur dünner amorpher Aufdampfschichten können durch eine Reihe von Parametern beeinflusst werden. Nach der Wahl der Herstellungsmethode und bei festgelegtem Substrat sind dieses im Wesentlichen: Die Schichtzusammensetzung, die Schichtdicke und die Substrattemperatur.

Wie in Kapitel 3.1 erläutert, ist die Variation der Zusammensetzung für die binäre TiNi-Phase nur in geringem Maße auf der Ni-reichen Seite des Phasendiagramms (Abbildung 3.1) möglich. Die große Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen von der Zusammensetzung für das binäre TiNi-Legierungssystem macht daher eine gezielte Einstellung einer definierten Schichtzusammensetzung erforderlich. Diese ist aber durch Kokondensation mittels Elektronenstrahlverdampfens aufgrund der Ungenauigkeit in der Bestimmung der Toolingfaktoren und von Ratenschwankungen während des Aufdampfens mit hinreichender Genauigkeit für dünne TiNi-

Formgedächtnisschichten nur äußerst schwierig zu realisieren. Aus diesem Grunde wurde auf eine Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit verzichtet und es wurden lediglich stöchiometrische TiNi-Schichten hergestellt. Diese wurden bei unterschiedlichen Substrattemperaturen auf natürlich oxidierte Si(100)-Substrate kokondensiert und die während des Schichtwachstums auftretenden Spannungen mithilfe der in Kapitel 5.2 beschriebenen Zwei-Strahl-Lichtzeiger-Apparatur in Abhängigkeit der Schichtdicke gemessen. Für alle Schichten wurde die gleiche Aufdampftrate von 0,8 nm/s gewählt.

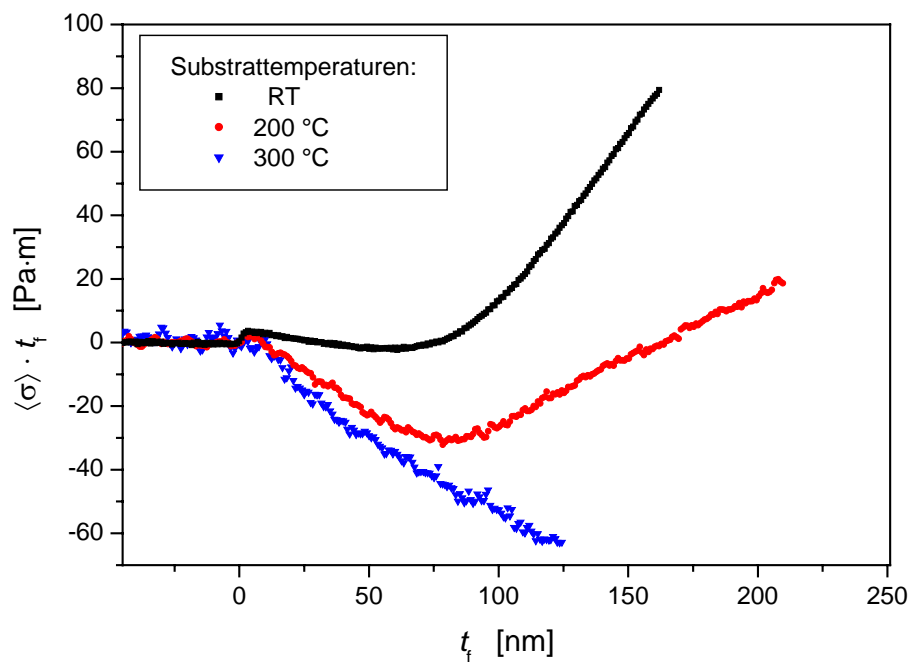


Abbildung 6.1: Messungen der intrinsischen mechanischen Spannungen von TiNi-Schichten während des Schichtwachstums bei verschiedenen Substrattemperaturen

In Abbildung 6.1 sind die beim Schichtwachstum auftretenden integralen Spannungen $\langle \sigma \rangle \cdot t_f$ als Funktion der Schichtdicke t_f bei drei unterschiedlichen Substrattemperaturen zwischen Raumtemperatur (RT) und 300 °C aufgetragen. Die Messungen zeigen die für amorphe Aufdampfschichten typischen Spannungsverläufe und sind qualitativ mit denen von binären CuTi-, TbCo-, ZrCo- und ZrCu-Schichten verschiedener Konzentrationen [Din92, Din95, Gey98, Mos89] oder von ternären $Zr_{65}Al_{7,5}Cu_{27,5}$ -Schichten [May01] vergleichbar.

Die bei einer bestimmten Schichtdicke momentan in den TiNi-Schichten auftretenden Spannungen werden, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, durch die Steigung der Messkurve bei dieser Schichtdicke gegeben. Zu Beginn des Schichtwachstums treten zunächst starke momentane Zugspannungen auf. Für die Schicht, die bei Raumtemperatur aufwächst, betragen sie 1,2 GPa. Für die anderen Schichten ist eine Auswertung nicht sinnvoll durchführbar, da die Messkurven aufgrund thermischer Effekte stärker verrauscht sind. Diese Zugspannungen treten nur bis zu einer Schichtdicke von ungefähr 5 nm auf. Im Anschluss an diese Zugspannungen in den Frühstadien folgt für alle Schichten ein Bereich konstanten Druckspannungsaufbaus. Die Schicht, die bei Raumtemperatur aufwächst, zeigt dabei die geringsten momentanen Druckspannungen, die für die anderen Schichten mit der Substrattemperatur zunehmen. Während die Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 300 °C aufgedampft wurde, über den ganzen Schichtdickenbereich bis 125 nm unter konstanten momentanen Druckspannungen aufwächst, kommt es bei den beiden anderen Schichten zu einem Abweichen von konstanten Druckspannungen und zu einem Übergang zu konstantem Zugspannungsaufbau für größere Schichtdicken. Dabei ist ein umso größerer Bereich konstanter Druckspannungen zu beobachten, je höher die Substrattemperatur ist. Die momentanen konstanten Zugspannungen in den Wachstumsspätstadien sind für die bei Raumtemperatur kokondensierte Schicht mit $\sigma=1,12$ GPa am größten und nehmen mit ansteigender Substrattemperatur ab. Bei einer Substrattemperatur von 200 °C betragen sie $\sigma=0,40$ GPa.

Substrattemperatur	Konstante Druckspannungen	Übergang von Druck- zu Zugspannungen bei	Konstante Zugspannungen
RT	-0,12 GPa	60 nm	1,12 GPa
200 °C	-0,52 GPa	81 nm	0,40 GPa
300 °C	-0,54 GPa	-	-

Tabelle 6.1: Auswertung der intrinsischen mechanischen Wachstumsspannungen im Bereich konstanten Druck- bzw. Zugspannungsaufbaus der TiNi-Schichten aus Abbildung 6.1

In Tabelle 6.1 ist die Auswertung dieser Spannungsmessungen hinsichtlich der momentan in den Schichten auftretenden Spannungen und des Überganges von Druck- zu Zugspannungen zusammengefasst.

Dass diese in den TiNi-Schichten auftretenden intrinsischen Wachstumsspannungen, genauso wie in den oben genannten Legierungssystemen, mit der Oberflächenmorphologie korreliert sind, verdeutlichen rastertunnelmikroskopische Messungen der Schichtoberflächen der bei Raumtemperatur (Abbildung 6.2.a) und bei 300 °C (Abbildung 6.2.b) aufgedampften TiNi-Schichten. Die STM-Bilder zeigen jeweils einen Ausschnitt der Seitenlänge $L=500$ nm und sind zum besseren Vergleich mit der gleichen Höhenskala $\Delta z=20$ nm dargestellt.

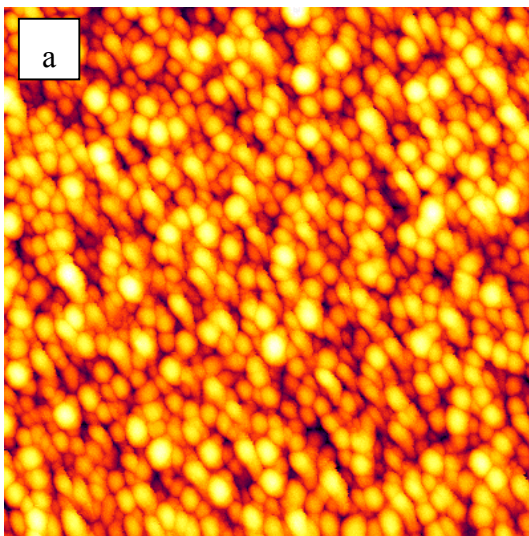


Abbildung 6.2.a:

STM-Bild der bei Raumtemperatur aufgedampften TiNi-Schicht ($t_f=162$ nm), zugverspannt

$L=500$ nm; $\Delta z=20$ nm

$U=-1000$ mV; $I=0,05$ nA; $\nu=0,69$ Hz

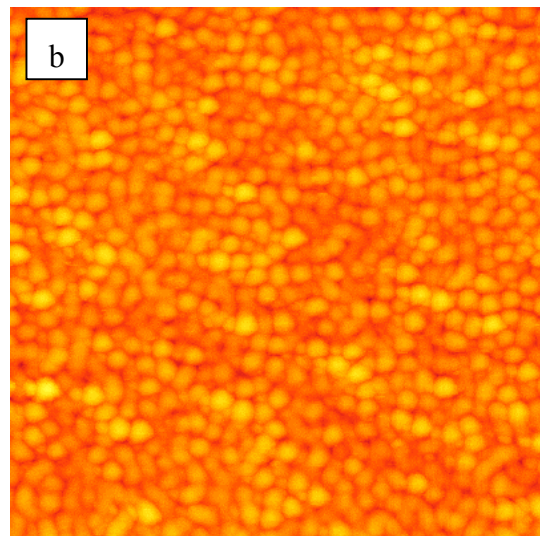


Abbildung 6.2.b:

STM-Bild der bei 300 °C aufgedampften TiNi-Schicht ($t_f=125$ nm), druckverspannt

$L=500$ nm; $\Delta z=20$ nm

$U=-1000$ mV; $I=0,05$ nA; $\nu=1,34$ Hz

In beiden STM-Bildern ist eine für amorphe Aufdampfschichten typische regellose Anordnung hügelartiger Oberflächenstrukturen zu erkennen. Während die TiNi-Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 300 °C unter konstanten Druckspannungen aufgewachsen ist, Strukturen kleiner Hügeldurchmesser und eine sehr

geringe Rauigkeit von $\zeta=0,90$ nm aufweist, variieren die lateralen Strukturen der zugverspannten, bei Raumtemperatur hergestellten TiNi-Schicht deutlich. Die Höhe der Strukturen hat ebenfalls stark zugenommen. Die berechnete Rauigkeit beträgt für diese Schicht $\zeta=2,64$ nm.

Die Strukturanalyse der kokondensierten Schichten erfolgte ex situ durch Weitwinkelröntgendiffraktometrie. In Abbildung 6.3 sind die auf die jeweilige Maximalintensität normierten Röntgendiffraktogramme der bei Substrattemperaturen von Raumtemperatur, 200 °C und 300 °C aufgedampften Schichten gezeigt.

Für Substrattemperaturen von Raumtemperatur und 200 °C weisen die Messkurven im untersuchten Winkelbereich das für amorphe Materialien typische breite Intensitätsmaximum und keinerlei kristalline Reflexe auf. Im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit der Röntgendiffraktometrie kann geschlossen werden, dass diese beiden Schichten vollständig amorph sind. Die bei einer Substrattemperatur von 300 °C aufgedampfte Schicht zeigt zusätzlich zu dem breiten Intensitätsmaximum der amorphen Phase einen Reflex bei ungefähr 42,8°, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sie eine amorphe Matrix mit kristallinem Anteil besitzt.

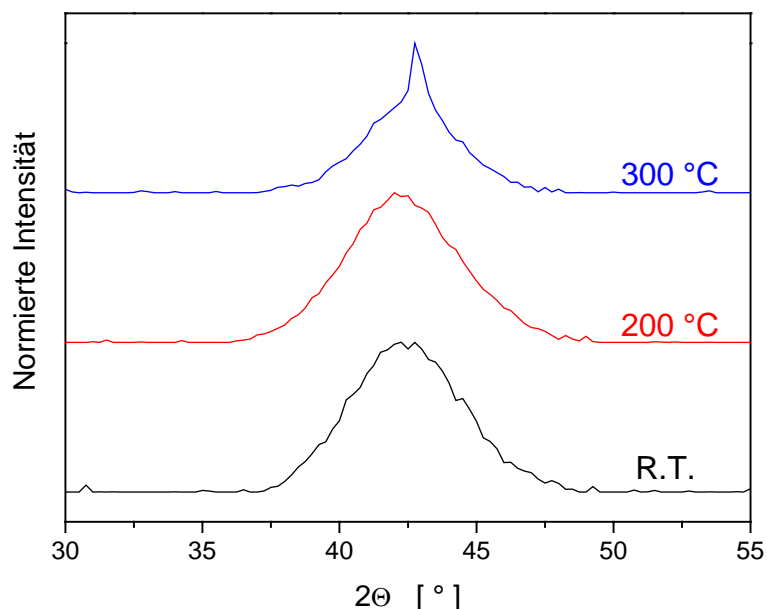


Abbildung 6.3: Röntgendiffraktogramme der bei verschiedenen Substrattemperaturen kokondensierten TiNi-Schichten

Da der Formgedächtniseffekt auf der thermoelastischen martensitischen Phasenumwandlung des Kristallgitters beruht, muss somit zur Herstellung dünner TiNi-Formgedächtnisschichten die Substrattemperatur bei der Kokondensation weiter erhöht werden oder sich eine Temperaturbehandlung zur vollständigen Kristallisation der amorphen Schichten anschließen. Untersuchungen von Ishida et al. an TiNi-Formgedächtnisschichten, die durch Sputterdeposition hergestellt wurden, haben zum einen gezeigt, dass ein Säulenwachstum zu porösen, spröden Schichten führt, die im Zugversuch beim Anlegen einer Spannung leicht reißen [Ish93]. Zum anderen berichten Gong et al., dass gesputterte TiNi-Schichten mit glatter Oberfläche und großen Kristalliten besonders gute Formgedächtniseigenschaften besitzen [Gon96]. Aus diesem Grunde wurde zur Kokondensation der TiNi-Schichten eine Substrattemperatur von 300 °C gewählt, so dass diese Schichten druckverspannt und damit verbunden mit einer geringen Rauigkeit aufwachsen (Abbildung 6.2.b). Anschließend wurden die Schichten bei einer Temperatur von 550 °C für 30 min ausgelagert. Dazu wurden die Schichten mit einer Rate von 10 °C/min aufgeheizt und nach der Auslagerung mit der gleichen Rate wieder abgekühlt.

Das Röntgendiffraktogramm einer so hergestellten, 100 nm dicken Schicht ist nach der Herstellung ex situ bei Raumtemperatur aufgenommen worden und in Abbildung 6.4 zu sehen. Nach der Temperaturbehandlung ist das breite Intensitätsmaximum der amorphen Phase verschwunden und es erscheinen scharfe Reflexe. Die Schicht ist polykristallin und das Röntgendiffraktogramm gleicht denen durch Sputterdeposition hergestellter polykristalliner Schichten [Bus90a, Gon96, Miy95]. Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, kann TiNi je nach Herstellungsbedingungen und Temperaturbereich in drei verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen: In der monoklinen martensitischen Tieftemperaturphase (B19'-Phase), in der kubisch raumzentrierten austenitischen Hochtemperaturphase (B2-Phase) und in der rhomboedrigen Zwischenphase (R-Phase). Diese Kristallstrukturen stellen für das TiNi jeweils nur geringfügige Modifikationen dar, da sie durch geringe, kooperative Atombewegungen bei der martensitischen Phasenumwandlung ineinander übergehen. Dennoch ist eine Unterscheidung der B2- und der B19'-Phase im

Röntgendiffraktogramm möglich. Die R-Phase stellt aber lediglich eine rhomboedrische Verzerrung der B2-Struktur mit gleichem Gitterparameter dar. Dieses führt beim Abkühlen in die R-Phase zu einer Aufspaltung des $(110)_{B2}$ - und des $(211)_{B2}$ -Reflexes, nicht aber des $(200)_{B2}$ -Reflexes, anhand derer die R-Phase identifiziert werden kann [Hwa92, Lin81, Miy95]. Beim Anlegen einer äußeren Spannung, im Falle der dünnen TiNi-Schicht hervorgerufen durch die Haftung der Schicht auf dem Si-Substrat, kommt es jedoch zur Ausbildung bevorzugter R-Phasen-Varianten, so dass diese Aufspaltung wieder aufgehoben wird und eine Unterscheidung zwischen der B2- und der R-Phase aufgrund der Auflösung der hier gezeigten Röntgendiffraktogramme allein nicht vorgenommen werden kann.

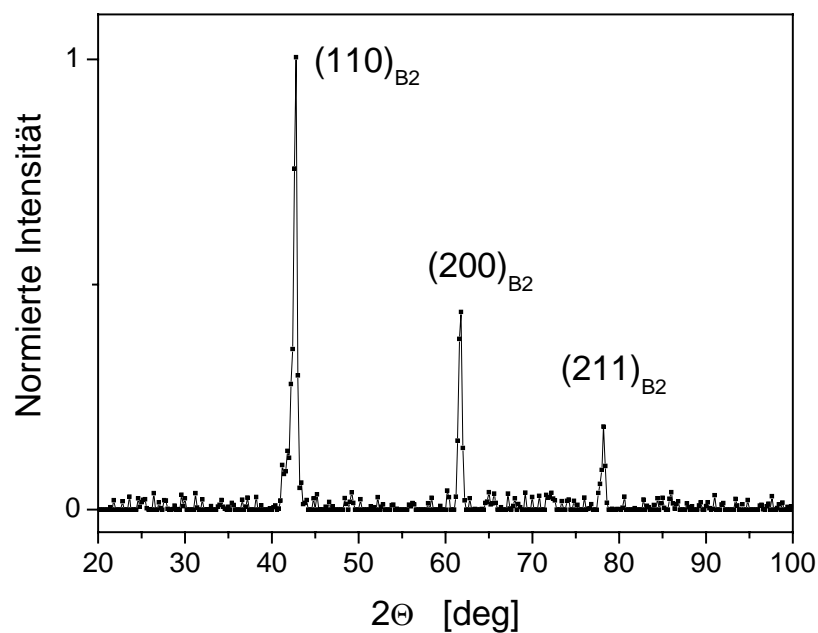


Abbildung 6.4: Röntgendiffraktogramm einer 100 nm dicken TiNi-Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 300 °C kokondensiert und anschließend für 30 min bei 550 °C ausgelagert wurde.

Die in Abbildung 6.4 auftretenden Reflexe lassen sich mit dieser Einschränkung anhand der JCPDS-ICDD-Röntgendatenbank der austenitischen B2-Struktur von TiNi zuordnen [JCP95]. Reflexe von Ausscheidungen oder von Reaktionsprodukten mit dem Si-Substrat sind nicht zu erkennen. Durch die gewählten Präpara-

tionsbedingungen ist es somit gelungen, polykristalline TiNi-Formgedächtnisschichten phasenrein herzustellen.

Das Auftreten der austenitischen Hochtemperaturphase (B2-Struktur) bei Raumtemperatur bedeutet jedoch, dass die Martensitstarttemperatur, der Beginn der Phasenumwandlung beim Abkühlen, unterhalb der Raumtemperatur liegt. Damit ist eine Untersuchung der martensitischen Umwandlung mit den zur Verfügung stehenden Messmethoden (Messung der mechanischen Spannungen und Röntgendiffraktometrie) nicht möglich, da bei diesen lediglich geheizt werden kann und keine aktive Kühlung für Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur vorhanden ist. Die Eigenschaft einer großen Temperaturhysterese des TiNi-Legierungssystems, typischerweise 30-50 °C, kann jedoch dazu führen, dass die Austenitstarttemperatur, der Beginn der Rückumwandlung in die Hochtemperaturphase beim Erwärmen, oberhalb der Raumtemperatur liegt und somit durch Abkühlen der Schicht in flüssigem Stickstoff in die Tieftemperaturphase die martensitische Phasenumwandlung beim Erwärmen einmal durchlaufen und vermessen werden kann. Deshalb wurde die oben gezeigte Schicht nach der Röntgenmessung in flüssigem Stickstoff abgekühlt und wieder in die Spannungsmessapparatur eingebaut. In Abbildung 6.5 sind die mechanischen Schichtspannungen beim Erwärmen des Schicht-Substrat-Verbundes dargestellt. Der Spannungsverlauf ist für zugverspannte Formgedächtnisschichten charakteristisch, bei denen eine direkte, einstufige Umwandlung der martensitischen B19'-Phase in die austenitische B2-Phase stattfindet, ohne eine vorherige Umwandlung in die R-Phase, was zu einer zweistufigen Umwandlung führen würde [Kru96a, Win99, Win00a]. Durch die größere thermische Kontraktion der TiNi-Schicht gegenüber dem Si-Substrat kommt es beim Abkühlen nach der Temperaturbehandlung zu linearen thermischen Zugspannungen. Beim Einsetzen der martensitischen Umwandlung werden bevorzugte Martensitvarianten gebildet, die zu einer Minimierung der Spannungen führen. Dieser Spannungsabbau ist den Zugspannungen überlagert, bis die martensitische Umwandlung bei der Martensitendtemperatur abgeschlossen ist, so dass bei weiterem Abkühlen erneut

thermische Zugspannungen aufgebaut werden. Beim darauffolgenden Erwärmen mit einer Heizrate von 2,5 °C/min (Abbildung 6.5) führt nun die stärkere thermische Ausdehnung der martensitischen TiNi-Schicht zu Druckspannungen, bis die Rückumwandlung in die austenitische Hochtemperaturphase einsetzt. Diese Rückumwandlung ist verbunden mit einer Kontraktion der Schicht und damit mit einem Aufbau von Zugspannungen, bis der ursprüngliche Spannungszustand des Austenits wiederhergestellt ist. Nachdem die Schicht vollständig umgewandelt ist, werden bei weiterem Erwärmen wiederum thermische Druckspannungen aufgebaut.

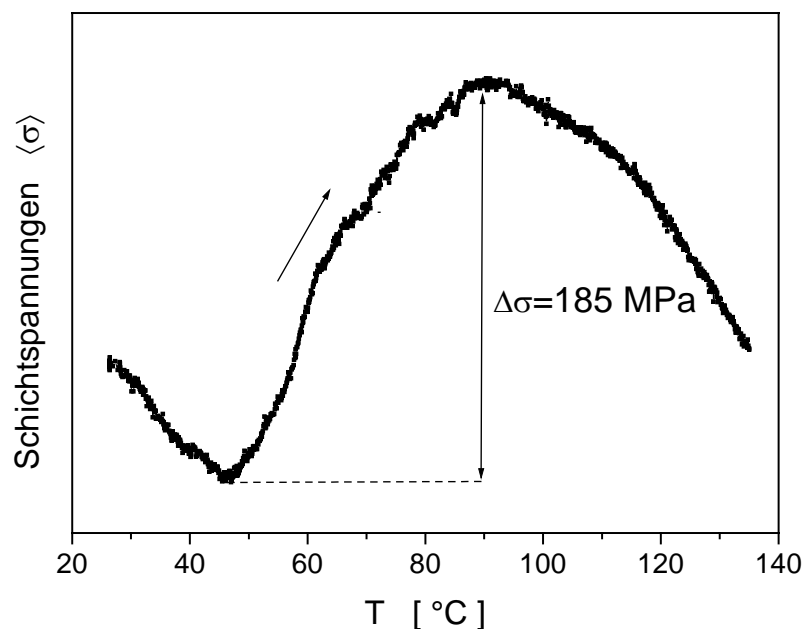


Abbildung 6.5: Verlauf der mechanischen Schichtspannungen einer 100 nm dicken TiNi-Schicht beim Erwärmen mit einer Heizrate von 2,5 °C/min. Die Schicht wurde vor der Messung in flüssigem Stickstoff abgekühlt.

Da die TiNi-Schicht ex situ in flüssigem Stickstoff abgekühlt und erst anschließend wieder in die Spannungsmessapparatur eingebaut wurde, ist der Spannungszustand der Schicht beim Beginn des Erwärmens nicht bestimmt, so dass hier lediglich die relative Spannungsänderung beim Erwärmen angegeben werden kann. Der Spannungshub $\Delta\sigma$, bedingt durch die martensitische Rückumwandlung, beträgt $\Delta\sigma = 185 \text{ MPa}$ und ist damit deutlich geringer als die für dickere, durch Sputterdeposition hergestellte Schichten bekannten Werte mit ungefähr 400 bis

600 MPa [Win99]. Die Umwandlungstemperaturen werden, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, durch die Onset-Methode bestimmt. Sie betragen $A_s=46\text{ °C}$ für die Austenitstarttemperatur und $A_f=92\text{ °C}$ für die Austenitendtemperatur und liegen damit im Bereich derer von gesputterten Schichten und vom Kompaktmaterial.

6.1.2 Röntgendiffraktometrie bei veränderlicher Temperatur

Um die Deutung des beobachteten Spannungsverlaufes der TiNi-Schicht als thermisch induzierte Phasenumwandlung der martensitischen B19'-Phase in die austenitische B2-Phase verifizieren zu können, wurden an einer weiteren, unter identischen Aufdampfbedingungen hergestellten Schicht Röntgenmessungen bei veränderlicher Temperatur durchgeführt.

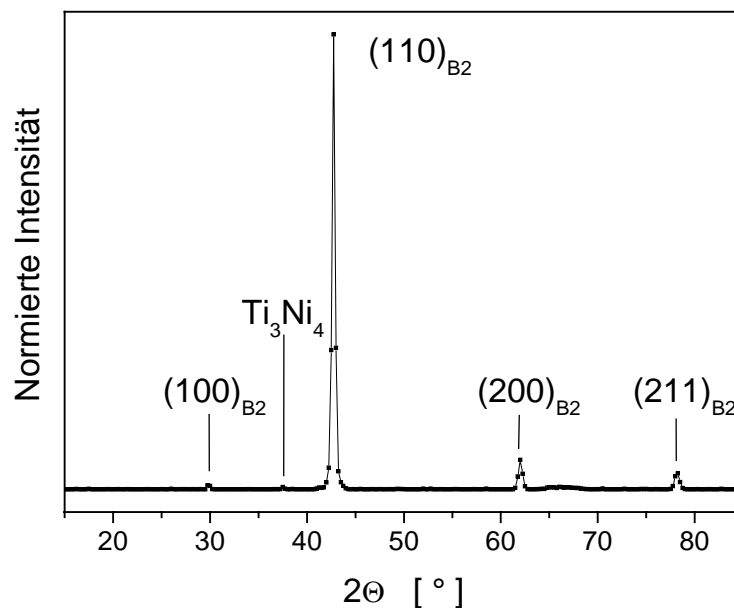


Abbildung 6.6: Röntgendiffraktogramm einer 100 nm dicken TiNi-Schicht aufgenommen bei Raumtemperatur direkt nach der Herstellung

Abbildung 6.6 zeigt das bei Raumtemperatur ex situ aufgenommene Röntgendiffraktogramm direkt nach der Herstellung dieser 100 nm dicken TiNi-Schicht. Es können wiederum die für polykristalline Schichten typischen (110)-, (200)- und (211)-Reflexe der austenitischen B2-Phase identifiziert werden. Zusätzlich treten noch zwei weitere Reflexe auf, wobei der Reflex bei $29,75^\circ$ als $(100)_{B2}$ -Reflex gedeutet werden kann und auf die geordnete B2-Phase mit Überstruktur hindeutet.

Der zweite zusätzlich auftretende Reflex bei $37,5^\circ$ deutet auf einen geringen Anteil von Ti_3Ni_4 -Ausscheidungen in der Schicht hin.

Die Röntgendiffraktogramme bei veränderlicher Temperatur (Abbildung 6.7) wurden mithilfe der in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Heizkammer im Hochvakuum aufgenommen. Gemessen wurde im Winkelbereich um den $(110)_{\text{B}2}$ -Reflex ($38^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$), den intensivitätsstärksten Reflex der B2-Phase bei Raumtemperatur (Abbildung 6.6), mit einer Winkelschrittweite von $0,1^\circ$ und einer Messzeit von 100 s pro Messintervall.

Vor der Messserie wurde die TiNi-Schicht in flüssigem Stickstoff abgekühlt, um eine Umwandlung in die martensitische Tieftemperaturphase herbeizuführen. Danach wurde sie in die Heizkammer eingebaut und erneut ein Röntgendiffraktogramm bei Raumtemperatur aufgenommen. Anschließend wurde die TiNi-Schicht auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Diese Temperatur wurde konstant eingeregelt und die Röntgenmessung durchgeführt, bevor die nächst höhere Temperatur angesteuert wurde. Die höchste eingestellte Temperatur betrug 150°C . Beim Abkühlen wurde genauso in anderer Richtung verfahren, so dass alle in Abbildung 6.7 gezeigten Röntgendiffraktogramme während eines Heizzyklusses aufgenommen wurden. In jedem Diagramm sind zwei Messungen unterschiedlicher Temperaturen gezeigt, um die Veränderungen in den Röntgendiffraktogrammen zu veranschaulichen. Dabei ist jeweils die niedrigere Temperatur schwarz und die höhere Temperatur rot gekennzeichnet. Die Position des $(110)_{\text{B}2}$ -Reflexes bei 80°C wird in jedem Diagramm durch den Pfeil wiedergegeben. Die zusätzlich auftretenden Reflexe sind durch vertikale Linien markiert.

Die Abbildungen 6.7.a-c zeigen die beim Erwärmen aufgenommenen Röntgendiffraktogramme. Nach dem Abkühlen der TiNi-Schicht in flüssigem Stickstoff treten im betrachteten Winkelbereich drei schwache Reflexe der martensitischen B19'-Phase auf. Der stärkste Reflex wird als austenitischer $(110)_{\text{B}2}$ -Reflex gedeutet. Nach Collen et al. und Gisser et al. ist dieser zu größeren Winkeln verschoben, solange B19'- und B2-Phase gemeinsam in der Schicht vorliegen [Col92, Gis92].

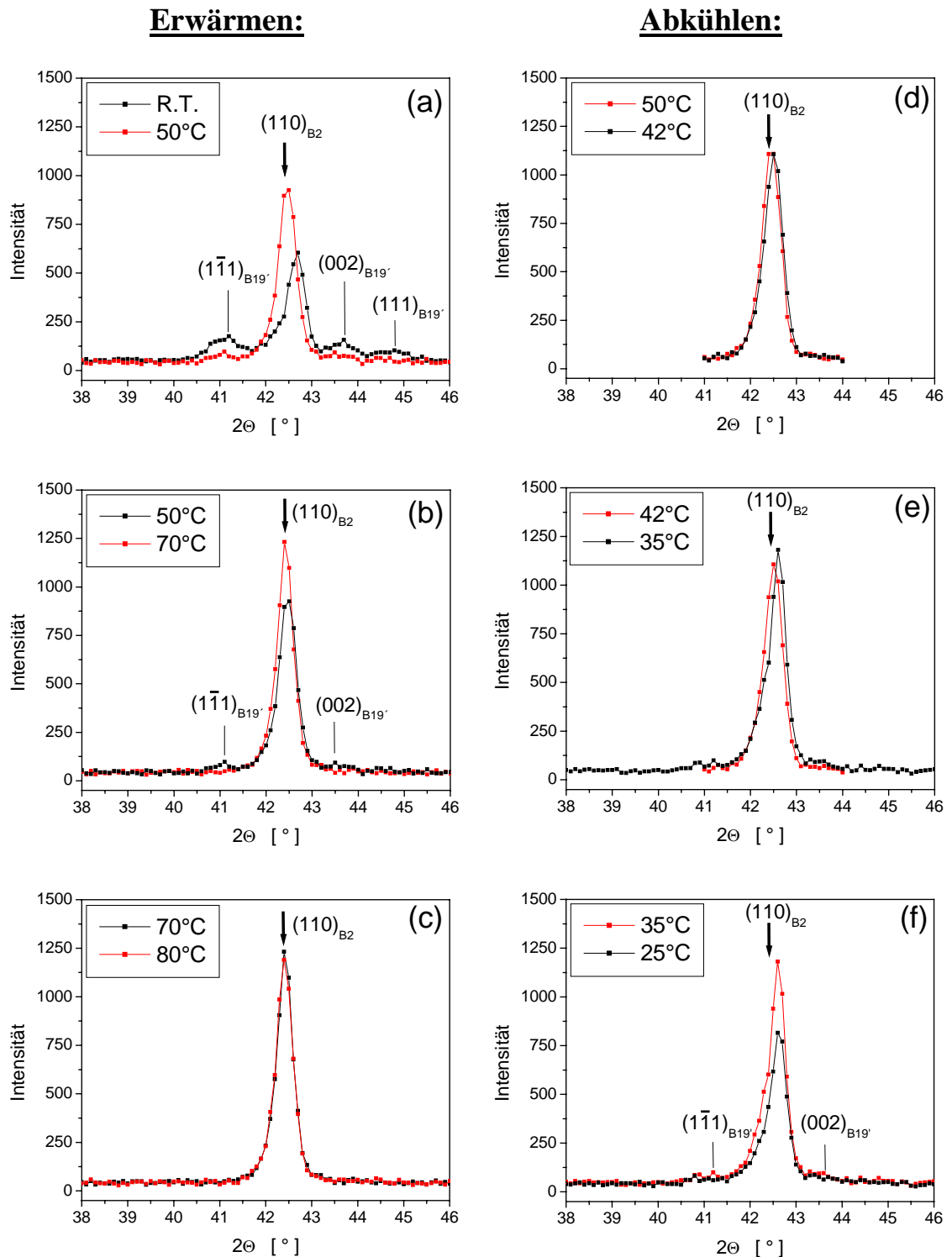


Abbildung 6.7: Röntgendiffraktogramme einer 100 nm dicken TiNi-Schicht, die vor der Messerie in flüssigem Stickstoff abgekühlt wurde, beim Erwärmen von Raumtemperatur bis 80°C (a-c) und beim Abkühlen von 50°C bis 25°C (d-f)

Das gemeinsame Auftreten der B19'- und der B2-Phase bedeutet, dass die Austenitstarttemperatur unterhalb der Raumtemperatur liegt und die Rückumwandlung in den Austenit noch nicht abgeschlossen ist. Beim Erwärmen auf 50 °C nimmt der Phasenanteil der B2-Phase weiter zu. Der $(110)_{B2}$ -Reflex gewinnt an Intensität und verschiebt sich zu kleineren Winkeln. Die Reflexe der B19'-Phase werden deutlich schwächer. Bei einer Temperatur von 70 °C sind die B19'-Reflexe verschwunden und die TiNi-Schicht ist vollständig in die B2-Phase umgewandelt.

Bei einer weiteren Temperaturerhöhung bleiben Position und Intensität des $(110)_{B2}$ -Reflexes unverändert, so dass geschlossen werden kann, dass die Austenitendtemperatur im Temperaturbereich zwischen 50 °C und 70 °C liegt.

Die beim darauffolgenden Abkühlen aufgenommenen Röntgendiffraktogramme sind in den Abbildungen 6.7.d-f dargestellt. Bis zu einer Temperatur von 42 °C sind keine Veränderungen in den Röntgendiffraktogrammen zu erkennen. Beim Abkühlen auf 35 °C beginnt der $(110)_{B2}$ -Reflex sich leicht zu größeren Winkeln zu verschieben, was auf eine beginnende Umwandlung in den Martensit hindeutet. Bei weiterem Abkühlen auf 25 °C wird der $(110)_{B2}$ -Reflex weiter verschoben und seine Intensität nimmt bei gleichbleibender Reflexbreite ab. Das bedeutet, dass der B2-Phasenanteil abnimmt und sich die B19'-Phase zu bilden beginnt. Im Röntgendiffraktogramm deuten sich Reflexe der B19'-Phase an Positionen an, wo sie vor dem Erwärmen bei Raumtemperatur auftraten (vgl. Abbildung 6.7.a). Die vollständige Umwandlung in die martensitische B19'-Phase kann aufgrund fehlender aktiver Kühlung für Temperaturen unterhalb Raumtemperatur nicht verfolgt werden. Das Röntgendiffraktogramm gleicht nach dem Heizzyklus dem direkt nach der Herstellung aufgenommenen (Abbildung 6.6).

6.1.3 Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen an dünnen mittels Elektronenstrahlverdampfens kokondensierten Schichten des binären Legierungssystems TiNi zeigen, dass diese Schichten bei Substrattemperaturen unterhalb von 300 °C amorph aufwachsen. Hinsichtlich der intrinsischen mechanischen Wachstumsspannungen weisen diese

amorphen TiNi-Schichten qualitativ das gleiche Verhalten wie Schichten anderer binärer Legierungssysteme aus einem „frühen“ und einem „späten“ Übergangsmetall¹² auf, wie z. B. CuTi-, TbCo-, ZrCo- und ZrCu-Schichten [Din92, Din95, Gey98, Mos89]. Der Spannungszustand der TiNi-Schichten kann durch die Variation der Substrattemperatur und der Schichtdicke gezielt eingestellt werden. So ist es möglich, für jede gewünschte Schichtdicke druck- oder zugverspannte amorphe Ausgangsschichten für die TiNi-Formgedächtnisschichten herzustellen. Raster-tunnelmikroskopische Messungen der Oberflächenmorphologie der TiNi-Schichten verdeutlichen die Korrelation des Spannungszustandes mit der Mikrostruktur der Schichten. Es zeigt sich, dass druckverspannte TiNi-Schichten relativ glatt aufwachsen. Mit dem Übergang von momentanen Druck- zu momentanen Zugspannungen ist eine Zunahme der Rauigkeit und ein Anwachsen der lateralen Strukturen verbunden, so dass die Mikrostruktur durch die Messung der intrinsischen Spannungen ebenfalls gezielt eingestellt werden kann.

Mit den gewählten Präparationsbedingungen und einer anschließenden Temperaturbehandlung zur vollständigen Kristallisation der amorphen Ausgangsschichten ist es gelungen, TiNi-Formgedächtnisschichten mit einer Schichtdicke von $t_f=100$ nm herzustellen. In den oben dargestellten Röntgendiffraktogrammen ist dabei kein bzw. nur ein sehr geringer Anteil von Ti_3Ni_4 -Ausscheidungen zu erkennen. Das Auftreten einer einstufigen Umwandlung in den Messungen der mechanischen Spannungen und das Ausbleiben der Aufspaltung des $(110)_{B2}$ -Reflexes in den während eines Heizzyklusses aufgenommenen Röntgendiffraktogrammen deutet auf eine direkte Phasenumwandlung zwischen der monoklinen martensitischen $B19'$ -Phase und der kubisch raumzentrierten $B2$ -Phase ohne das Auftreten der rhomboedrischen Zwischenphase (R-Phase) hin. Die Größe des beobachteten Spannungshubes bei der martensitischen Transformation der 100 nm dicken TiNi-Schicht beträgt $\Delta\sigma=185$ MPa und ist damit um einen Faktor 2 bis 3 kleiner als für dickere durch Sputterdeposition hergestellte Schichten.

¹² Mit einem „frühen“ Übergangsmetall ist ein im Periodensystem in der Gruppe der Übergangsmetalle links stehendes und mit einem „späten“ ein rechts stehendes Element gemeint.

Die Umwandlungstemperaturen beider untersuchter Schichten liegen in der Nähe der Raumtemperatur und damit im Bereich derer von gesputterten Schichten und vom Kompaktmaterial. Bei der Schicht, an der die Spannungsmessung durchgeführt wurde, liegt die Austenitstarttemperatur A_s bei 46 °C und die Austenitendtemperatur A_f bei 92 °C. Für die Schicht, an der die Röntgenmessungen bei veränderlicher Temperatur durchgeführt wurden, liegt A_s unterhalb der Raumtemperatur und A_f zwischen 50 °C und 70 °C und damit liegen beide Umwandlungstemperaturen mindestens 20 °C niedriger als für die andere identisch hergestellte Schicht. Der Grund hierfür kann in einem erhöhten Ni-Anteil in dieser Schicht liegen, der zu einem Absinken der Umwandlungstemperaturen im TiNi-Legierungssystem führt (Abbildung 3.2). Ein Hinweis auf einen erhöhten Ni-Anteil ist das Auftreten von metastabilen Ti_3Ni_4 -Ausscheidungen im Röntgendiffraktogramm, die sich bei einem Ni-Anteil größer als 50,5 At.-% Ni bei Auslagerungstemperaturen unterhalb von 680 °C bilden [Nis86].

Diese großen Unterschiede in den Umwandlungstemperaturen der TiNi-Schichten mit der gleichen nominellen stöchiometrischen Zusammensetzung deuten darauf hin, dass sich die in Kapitel 4.2 abgeschätzten Schwankungen der Schichtzusammensetzung aufgrund von Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Toolingfaktoren und aufgrund von Ratenschwankungen als zu groß erweisen, um unter identischen Präparationsbedingungen TiNi-Formgedächtnisschichten mit reproduzierbaren Umwandlungstemperaturen durch Elektronenstrahlverdampfen herzustellen. Zusätzlich zu diesen starken Schwankungen in den Umwandlungstemperaturen verbunden mit einer geringen Variation der Schichtzusammensetzung kommt die Problematik hinzu, dass die Martensitstarttemperaturen der untersuchten Schichten unterhalb der Raumtemperatur liegen und damit die martensitische Phasenumwandlung in situ durch Spannungsmessungen hier nicht verfolgt werden kann. Deshalb wurde auf eine weitere Untersuchung von binären TiNi-Schichten verzichtet.

Durch die teilweise Substitution von Cu für Ni sollte im Folgenden untersucht werden, ob sich durch Elektronenstrahlverdampfen ternäre $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ -

Formgedächtnisschichten herstellen lassen. Von durch Sputterdeposition hergestellten Schichten und vom Kompaktmaterial des Legierungssystems $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ ist bekannt, dass die Phasenumwandlungstemperaturen der martensitischen Umwandlung oberhalb der Raumtemperatur liegen und Schwankungen in der Schichtzusammensetzung nur geringe Auswirkungen auf die Umwandlungstemperaturen haben (Abbildung 3.5). Zusätzlich wird durch die Cu-Substitution für Ni die Breite der Temperaturhysterese in $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ stark reduziert (Abbildung 3.6), so dass die martensitische Umwandlung sowohl beim Erwärmen als auch beim Abkühlen vollständig oberhalb der Raumtemperatur abläuft.

Zeigt sich im Falle der durch Elektronenstrahlverdampfen kokondensierten Schichten, dass sie vergleichbare Umwandlungstemperaturen wie die durch Sputterdeposition hergestellten Schichten oder das Kompaktmaterial aufweisen, bedeutet dieses, dass die Eigenschaften der martensitischen Umwandlung mit den zur Verfügung stehenden Messmethoden bestimmt werden können.

6.2 Variation der Cu-Konzentration in dünnen $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten

Je nach Schichtzusammensetzung und Temperaturbereich kann das Legierungssystem $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ in drei verschiedenen Kristallstrukturen vorkommen. Während die austenitische Hochtemperaturphase unabhängig vom Cu-Anteil in der kubisch raumzentrierten B2-Struktur vorliegt, existieren zwei verschiedene Martensitstrukturen, zum einen die monokline B19'-Phase und zum anderen die orthorhombische B19-Phase. Die Phasenabfolge für das Kompaktmaterial und für Schichten, die durch Sputterdeposition hergestellt wurden, ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Es war das Ziel durch Kokondensation mittels Elektronenstrahlverdampfens dünne $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten herzustellen, die vergleichbare Phasenumwandlungstemperaturen und Formgedächtniseigenschaften aufweisen. Mittels Röntgendiffraktometrie und Messungen der mechanischen Spannungen sollte untersucht werden, welche Phasenabfolge in Abhängigkeit der Temperatur in diesen Schichten vorliegt und welchen Einfluss der Cu-Anteil auf die charakteristischen Größen des Formgedächtniseffektes besitzt. Aus diesem Grunde wurden die Schichten unter identischen Präparationsbedingungen hergestellt. Diese wurden alle bei Raumtemperatur auf natürlich oxidierte Si(100)-Substrate mit einer Rate von 0,5 nm/s aufgedampft. Zur Kristallisation wurden die Schichten bei einer Temperatur von 500 °C für 30 min ausgelagert. Die Heiz- und Abkühlrate betrug jeweils 10 °C/min. Nach dem Aufdampfprozess wurde für jede Schicht aus den deponierten Einzelschichtdicken der reinen Elemente auf den Schwingquarzwaagen und den jeweiligen Toolingfaktoren die Gesamtschichtdicke und die Schichtzusammensetzung bestimmt. Insgesamt wurden Schichten drei verschiedener Cu-Konzentrationen mit folgenden Zusammensetzungen hergestellt: $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{42,3}\text{Cu}_{7,0}$, $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ und $\text{Ti}_{51,4}\text{Ni}_{28,5}\text{Cu}_{20,1}$. Die Schichtdicke für die $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{42,3}\text{Cu}_{7,0}$ -Schicht beträgt 192 nm, für die beiden anderen 200 nm.

6.2.1 Dünne Schichten der Zusammensetzung $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{42,3}\text{Cu}_{7,0}$

Für die Substitution von 7 At.-% Cu für Ni in $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten ist nach der in Abbildung 3.5 dargestellten Phasenabfolge eine martensitische Phasenumwandlung zwischen der kubisch raumzentrierten B2-Phase, der austenitischen Hochtemperaturphase, und der monoklinen B19'-Phase, der martensitischen Tieftemperaturphase, zu erwarten. Zur Strukturanalyse der $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{42,3}\text{Cu}_{7,0}$ -Schicht, deren Schichtdicke $t_f=192$ nm beträgt, wurde bei Raumtemperatur ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen, das in Abbildung 6.8 gezeigt ist.

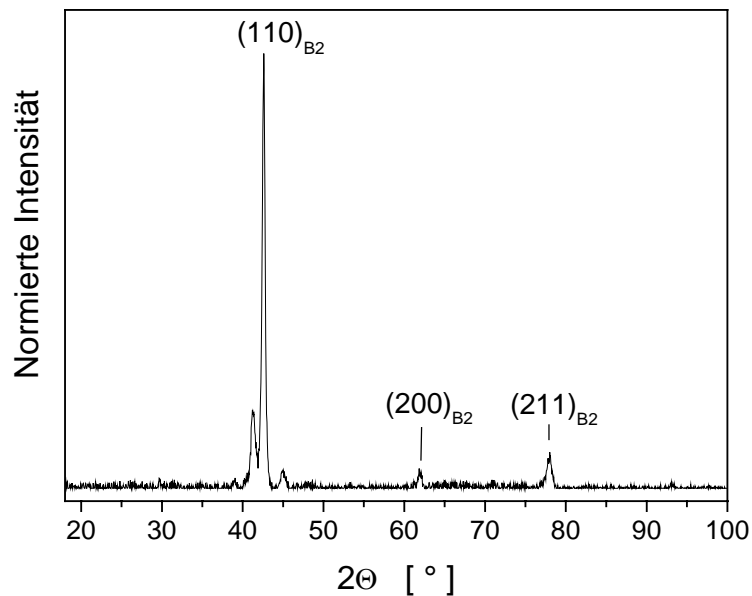


Abbildung 6.8: Röntgendiffraktogramm einer 192 nm dicken $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{42,3}\text{Cu}_{7,0}$ -Schicht aufgenommen bei Raumtemperatur

Die $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{42,3}\text{Cu}_{7,0}$ -Schicht liegt in der austenitischen Hochtemperaturphase vor. Es sind die für polykristalline $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten typischen (110)-, (200)- und (211)-Reflexe der B2-Struktur zu identifizieren. Der Gitterparameter der kubisch raumzentrierten B2-Struktur wurde anhand dieser Reflexe bestimmt. Er beträgt für diese Schicht $a=0,3003$ nm und liegt damit sehr nahe an den in Tabelle 3.2 gegebenen Literaturwerten. Da für die austenitische Hochtemperaturphase keine vergleichbaren Daten aus der JCPDS-ICDD-Röntgendatenbank vorliegen, wurden mithilfe des Gitterparameters die Positionen aller möglichen Reflexe der B2-Struktur berechnet. Diese sind in Tabelle A.1 im Anhang zusammengefasst. Die Indizierung

der im Röntgendiffraktogramm auftretenden Reflexe wurde in bester Übereinstimmung mit diesen Daten durchgeführt.

Zusätzlich dazu treten um den $(110)_{B2}$ -Reflex zwei weitere Reflexe auf, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Dabei könnte es sich um Reflexe möglicher Ausscheidungen oder um einen Anteil einer martensitischen Phase, der monoklinen B19'- oder der orthorhombischen B19-Phase, handeln. Diese lassen sich durch die Aufnahme eines Röntgendiffraktogramms bei einer höheren Temperatur unterscheiden. Die Reflexe der Martensitphase sollten dabei an Intensität verlieren oder vollständig verschwinden, wohingegen Reflexe von Ausscheidungen unverändert bleiben sollten.

Aus diesem Grunde wurde die $Ti_{50,7}Ni_{42,3}Cu_{7,0}$ -Schicht in die Heizkammer eingebaut und es wurden Röntgendiffraktogramme im Winkelbereich um den $(110)_{B2}$ -Reflex bei Raumtemperatur und bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommen. Die Messungen wurden jeweils mit einer Winkelschrittweite von $0,05^{\circ}$ und einer Messzeit pro Schritt von 30 s durchgeführt und sind zum Vergleich in Abbildung 6.9 gezeigt. Aufgrund der thermischen Ausdehnung der Schicht wird das Kristallgitter des Austenits aufgeweitet und der $(110)_{B2}$ -Reflex verschiebt sich leicht zu kleineren Winkeln. Die Form und die Intensität der beiden anderen Reflexe bleiben im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert, so dass geschlossen werden kann, dass es sich hierbei um Reflexe handelt, die von Ausscheidungen herrühren. Winzek berichtet, dass $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ -Schichten, die durch Sputterdeposition unter ähnlichen Präparationsbedingungen hergestellt wurden, Ti_2Ni -Ausscheidungen aufweisen [Win00b]. Demnach würde es sich bei diesen Reflexen um den (511) - bzw. den (440) -Reflex der Ti_2Ni -Phase handeln. Nach der JCPDS-ICDD-Röntgendatenbank könnten dieses aber auch Cu-reiche CuTi-Ausscheidungen sein, die in diesem Winkelbereich ebenfalls Reflexe aufweisen können [JCP95]. Eine eindeutige Zuordnung ist hier abschließend anhand der obigen Röntgenmessungen nicht möglich. In der Diskussion der Messungen zur Schichtdickenabhängigkeit von $Ti_{51}Ni_{34}Cu_{15}$ -Schichten, die diese Reflexe ebenfalls aufzeigen, wird hierauf erneut eingegangen.

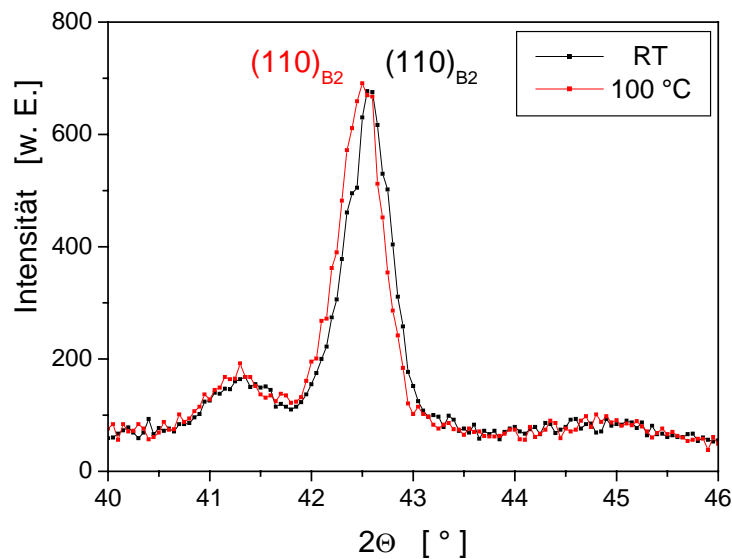


Abbildung 6.9: Röntgendiffraktogramme einer $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{42,3}\text{Cu}_{7,0}$ -Schicht aufgenommen bei Raumtemperatur und 100 °C im Winkelbereich der zusätzlich zur B2-Phase auftretenden Reflexe

Der Verlauf der mechanischen Schichtspannungen beim Erwärmen der $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{42,3}\text{Cu}_{7,0}$ -Schicht mit einer Heizrate von $3\text{ °C}/\text{min}$ ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Da die Schicht bei Raumtemperatur bereits in der austenitischen Hochtemperaturphase vorliegt, wie die Röntgendiffraktogramme zeigen, entstehen in der Schicht erwartungsgemäß nur Druckspannungen, verursacht durch die stärkere thermische Ausdehnung der Schicht gegenüber dem Substrat. Das leichte Abweichen vom konstanten Druckspannungsaufbau im Temperaturbereich von ungefähr 45 °C bis 70 °C deutet jedoch auf einen noch verbliebenen geringen Anteil von Martensit in der Schicht bei Temperaturen bis 45 °C hin. Beim Erwärmen wandelt der Martensit bis 70 °C unter Aufbau von Zugspannungen, die dem konstanten Druckspannungsaufbau überlagert sind, in den Austenit um. Aufgrund des sehr geringen Zugspannungsaufbaus in den Messungen der mechanischen Schichtspannungen und dem Ausbleiben martensitischer Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Phasenumwandlungstemperaturen für die $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{42,3}\text{Cu}_{7,0}$ -Schicht unterhalb der Raumtemperatur liegen. Dieses steht im Einklang mit Messungen von Winzek, der für $\text{Ti}_{51,6}\text{Ni}_{43,6}\text{Cu}_{4,8}$ - und $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schichten, die durch Sputterdeposition

hergestellt und ebenfalls bei 500 °C ausgelagert wurden, Umwandlungstemperaturen zwischen 0 °C und -5 °C findet [Win00b]. Als Ursache hierfür werden Ti_2Ni -Ausscheidungen gesehen, die einerseits die Ti-Konzentration der martensitischen Matrix herabsenken und somit ein Absinken der Umwandlungstemperaturen bewirken können. Andererseits können auch zur Matrix kohärente Ausscheidungen gebildet werden, die durch Erzeugung intrinsischer Spannungsfelder die Martensitbildung behindern und damit die Hochtemperaturphase stabilisieren [Kaj96a, Kaj96b].

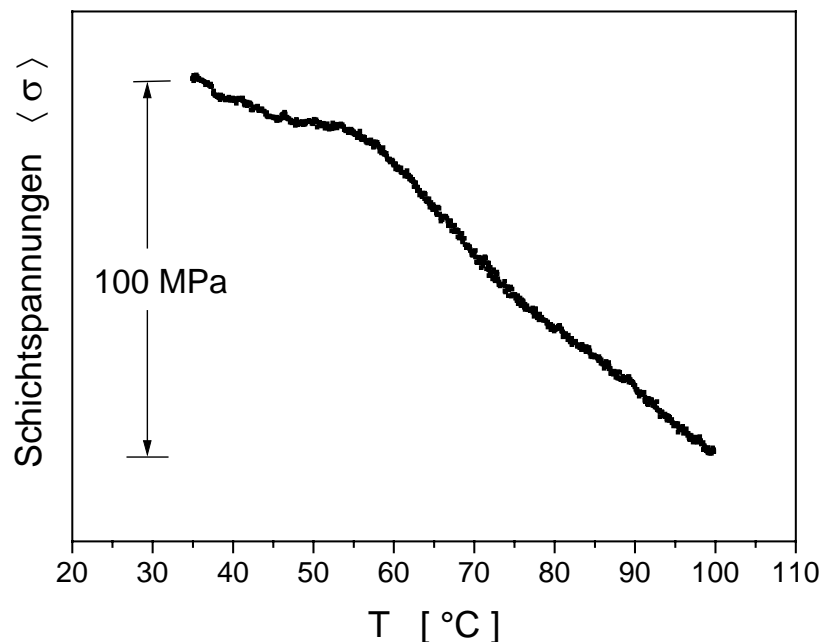


Abbildung 6.10: Verlauf der mechanischen Schichtspannungen beim Erwärmen einer $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{42,3}\text{Cu}_{7,0}$ -Schicht mit einer Schichtdicke von 192 nm

Mit dem Rastertunnelmikroskop wurden Messungen der Oberflächenmorphologie an der austenitischen $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{42,3}\text{Cu}_{7,0}$ -Schicht bei Raumtemperatur durchgeführt. In Abbildung 6.11 ist ein charakteristisches STM-Bild für diese Schicht gezeigt. Die für amorphe Aufdampfschichten typische regellose Anordnung hügelartiger Oberflächenstrukturen ist auch in der kristallisierten austenitischen Schicht zu erkennen. Der Durchmesser dieser Hügelstrukturen liegt bei ungefähr 10 nm und die aus diesem STM-Bild berechnete Rauigkeit beträgt $\zeta=1,45$ nm. Von Untersuchungen

durch von Hülsen an dünnen CuTi-Schichten, die unter den gleichen Präparationsbedingungen wie die TiNi- und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten in dieser Arbeit hergestellt wurden, ist bekannt, dass die Hügelstruktur dieser amorph aufwachsenden Schichten bei der Kristallisation erhalten bleibt [vHü98], so dass geschlossen wird, dass auch für die TiNi- und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten die beobachtete Oberflächenstruktur im Kristallinen von der Mikrostruktur im Amorphen vorgegeben ist.

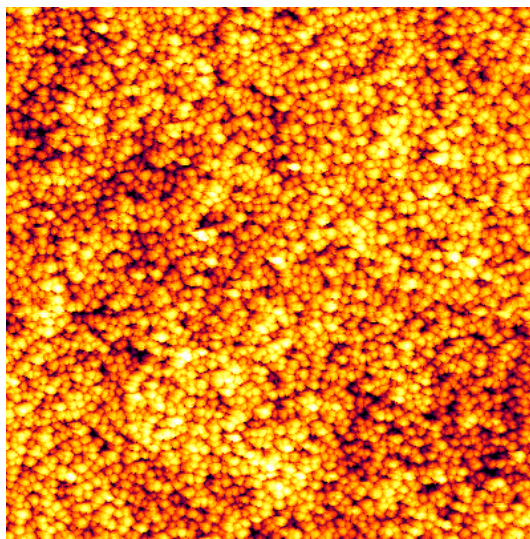


Abbildung 6.11:

STM-Bild einer austenitischen $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{42,3}\text{Cu}_{7,0}$ -Schicht bei Raumtemperatur

$L=1000\text{ nm}$; $\Delta z=10\text{ nm}$

$U=-800\text{ mV}$; $I=0,1\text{ nA}$; $\nu=0,69\text{ Hz}$

6.2.2 Dünne Schichten der Zusammensetzung $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$

Da die für eine Cu-Substitution von 7 At.-% Cu für Ni erwartete martensitische Umwandlung zwischen der kubisch raumzentrierten B2- und der monoklinen B19'-Phase oberhalb der Raumtemperatur nicht beobachtet werden konnte, wurden im Folgenden $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten hergestellt, deren Cu-Anteil mehr als 10 At.-% beträgt. Diese Schichten sollten nach der in Abbildung 3.5 dargestellten Phasenabfolge eine Umwandlung zwischen der B2- und der orthorhombischen B19'-Phase aufweisen. Es wurde, wie oben beschrieben, eine 200 nm dicke Schicht mit der Zusammensetzung $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ hergestellt. Das bei Raumtemperatur aufgenommene Röntgendiffraktogramm dieser Schicht ist in Abbildung 6.12 gezeigt. Aus den auftretenden Reflexen wurden in bester Übereinstimmung die

Gitterparameter der orthorhombischen B19-Struktur berechnet. Sie betragen $a=0,2904$ nm, $b=0,4250$ nm und $c=0,4150$ nm und sind damit fast mit den Gitterparametern identisch, die von Winzek für eine durch Sputterdeposition hergestellte $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht in Tabelle 3.2 angegeben werden [Win00b]. Die Tabelle A.2 im Anhang A gibt die aus den hier gemessenen Reflexen ermittelten Positionen aller möglichen Reflexe der B19-Struktur an.

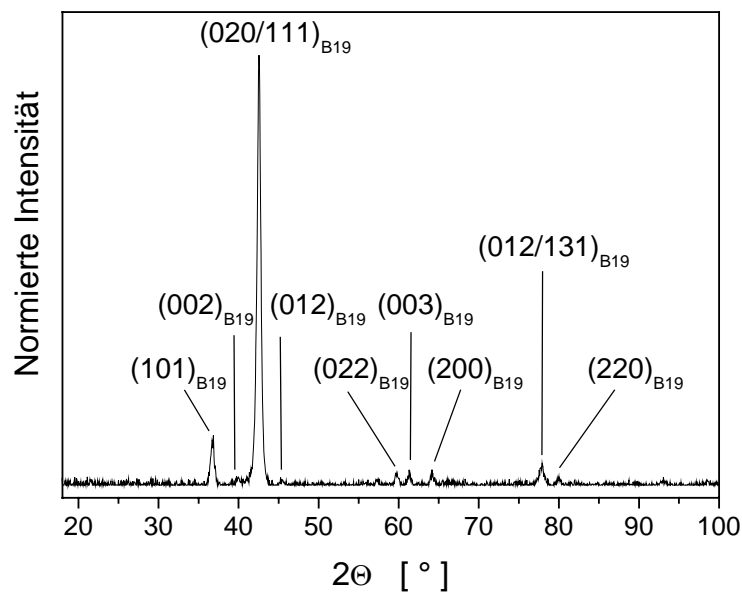


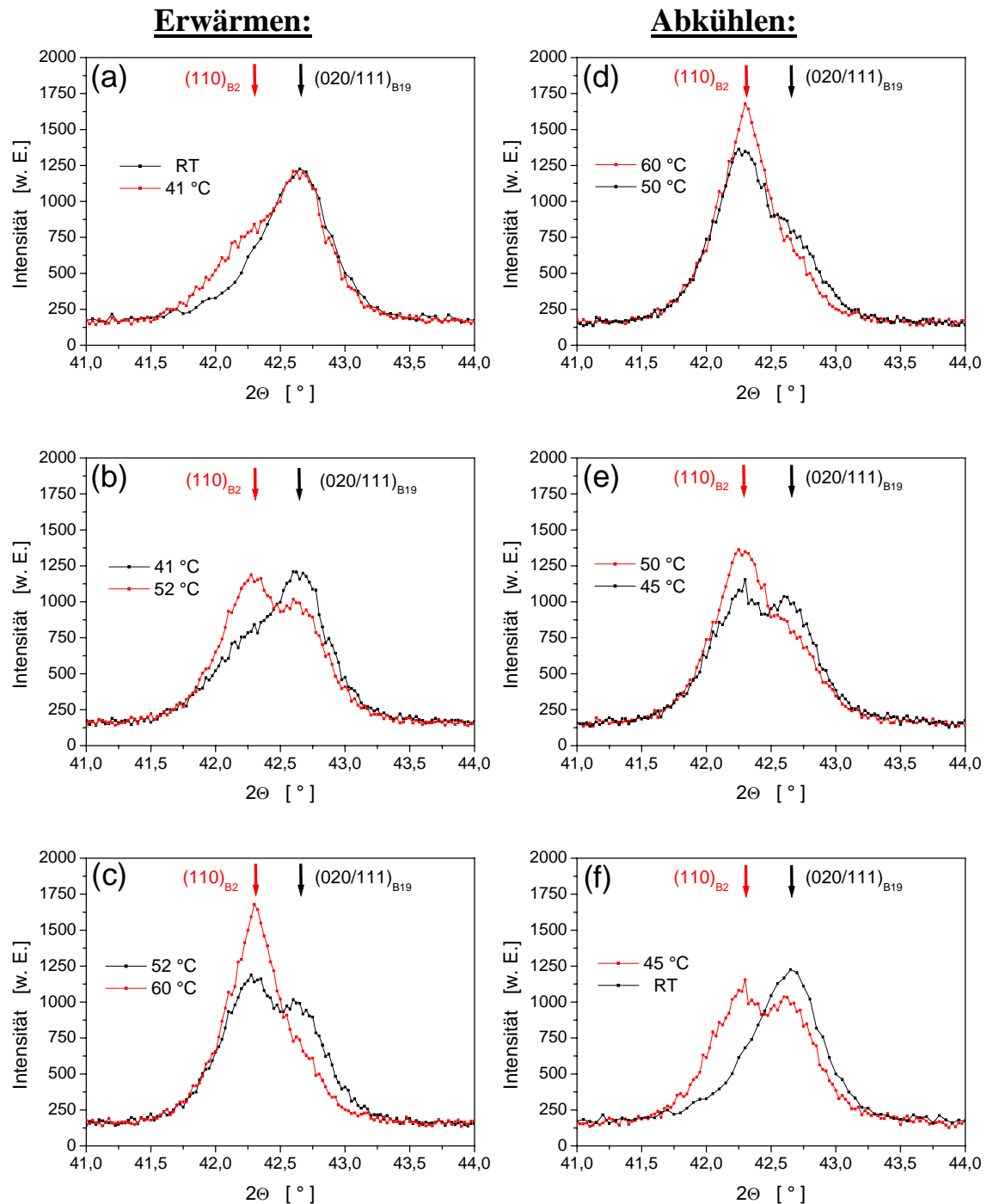
Abbildung 6.12: Röntgendiffraktogramm einer 200 nm dicken $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht aufgenommen bei Raumtemperatur

Anhand dieser Daten konnten alle im Röntgendiffraktogramm auftretenden Reflexe der B19-Phase zugeordnet und indiziert werden, so dass es für diese Schicht weder Hinweise auf mögliche Ausscheidungen noch auf Reaktionsprodukte mit dem Si-Substrat gibt. Die $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht liegt somit in der erwarteten orthorhombischen Tieftemperaturphase vor.

Im Folgenden sollte durch Röntgenmessungen und durch Messungen der mechanischen Schichtspannungen beim Erwärmen und Abkühlen der Schicht untersucht werden, ob diese eine martensitische Umwandlung durchläuft und welche Formgedächtniseigenschaften sie in diesem Falle besitzt.

Die Abbildungen 6.13.a-f zeigen die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Röntgendiffraktogramme der $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht, die während eines

Heizzyklusses gemessen wurden. Diese wurden im Winkelbereich des intensitätsstärksten Reflexes der orthorhombischen Tieftemperaturphase, dem (020/111)-Reflex, jeweils mit einer Winkelschrittweite von $0,025^\circ$ und einer Messzeit pro Schritt von 60 s aufgenommen. In den Diagrammen sind zum besseren Vergleich zwei Messkurven bei aufeinanderfolgenden Temperaturen gezeigt, wobei die bei höherer Temperatur aufgenommene Messkurve jeweils rot gekennzeichnet ist. Die Positionen des (020/111)-Reflexes der B19-Phase und des (110)-Reflexes der B2-Phase sind durch Pfeile markiert. Die beim Erwärmen aufgenommenen Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 6.13.a-c dargestellt. In dem bei Raumtemperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramm (vgl. Abbildung 6.12) ist kein Hinweis auf einen Phasenanteil der austenitischen B2-Phase zu finden. Beim Erwärmen der Schicht auf 41°C beginnt sich zusätzlich zum $(020/111)_{\text{B19}}$ -Reflex, der ansonsten unverändert bleibt, bei der Position des $(110)_{\text{B2}}$ -Reflexes eine Schulter auszubilden. Dieses deutet auf eine beginnende Umwandlung in die B2-Phase hin, die sich auf Kosten von Martensitvarianten anderer Orientierungen zu bilden beginnt. Die B19- und die B2-Phase liegen in diesem Temperaturbereich gemeinsam in der Schicht vor. Bei einer Temperatur von 52°C nimmt auch die Intensität und Breite des $(020/111)_{\text{B19}}$ -Reflexes ab und es ist deutlich ein zweiter Reflex, der (110)-Reflex der B2-Phase, und somit ein Anwachsen des Austenitanteils zu erkennen. Die Umwandlung in die austenitische B2-Phase ist bei einer Temperatur von 60°C abgeschlossen, da für höhere Temperaturen keine Veränderung im Röntgendiffraktogramm mehr beobachtet werden konnte. Bei dem darauffolgenden Abkühlen ist eine Rückumwandlung der Schicht in den martensitischen Ausgangszustand zu beobachten (Abbildungen 6.13.d-f). Bei einer Temperatur von 50°C hat die Umwandlung bereits begonnen. Die Intensität des $(110)_{\text{B2}}$ -Reflexes ist abgesunken und es bildet sich bei der Position des $(020/111)_{\text{B19}}$ -Reflexes eine Schulter aus. Beim weiteren Abkühlen auf 45°C sind wieder deutlich Reflexe beider Phasen zu erkennen, bis bei Raumtemperatur kein Hinweis mehr auf einen Phasenanteil der B2-Phase auszumachen ist.



Abbildungen 6.13: Röntgendiffraktogramme einer 200 nm dicken $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht beim Erwärmen von Raumtemperatur bis 60 °C (**a-c**) und anschließendem Abkühlen (**d-f**) im Winkelbereich um den intensivitätsstärksten Reflex der martensitischen B19-Phase

Um den Spannungshub, der mit dieser martensitischen Phasenumwandlung verbunden ist, bestimmen zu können und die charakteristischen Eigenschaften des Formgedächtniseffektes wie die Umwandlungstemperaturen und die Breite der Temperaturhysterese genauer als mit den bei nur wenigen unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen Röntgendiffraktogrammen ermitteln zu können, wurden Messungen der mechanischen Schichtspannungen durchgeführt. In Abbildung 6.14 ist ein für alle im Folgenden durchgeführten temperaturabhängigen Spannungsmessungen charakteristischer Temperaturverlauf gezeigt. Die Schichten wurden mit einer konstanten Heizrate von 3 °C/min bis zu einer Maximaltemperatur erwärmt, bei der die Temperatur für 5 min konstant gehalten wurde, bis die Maximaltemperatur eingeregelt war. Anschließend wurde die Schicht mit der gleichen Rate von 3 °C/min wieder abgekühlt. Bei einer Temperatur von ungefähr 75 °C kommt es aufgrund fehlender aktiver Kühlung zu einem Abweichen von der konstanten Abkühlrate und zu einem exponentiellen Abklingen der Temperatur auf Raumtemperatur.

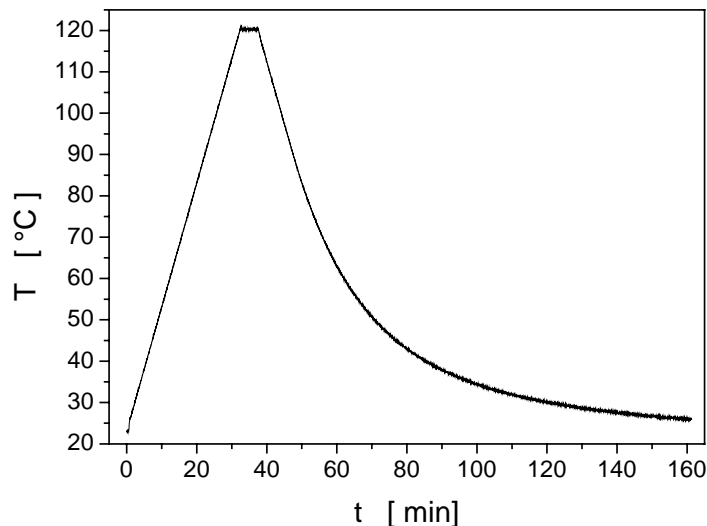


Abbildung 6.14: Charakteristischer Temperaturverlauf für die Messungen der mechanischen Spannungen der $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten

Der Verlauf einer so durchgeführten temperaturabhängigen Messung der mechanischen Schichtspannungen der $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht beim Erwärmen (rote Messkurve) und beim Abkühlen (schwarze Messkurve) ist in Abbildung 6.15 gezeigt

und entspricht dem typischen Verlauf einer zugverspannten Formgedächtnisschicht bei der martensitischen Umwandlung.

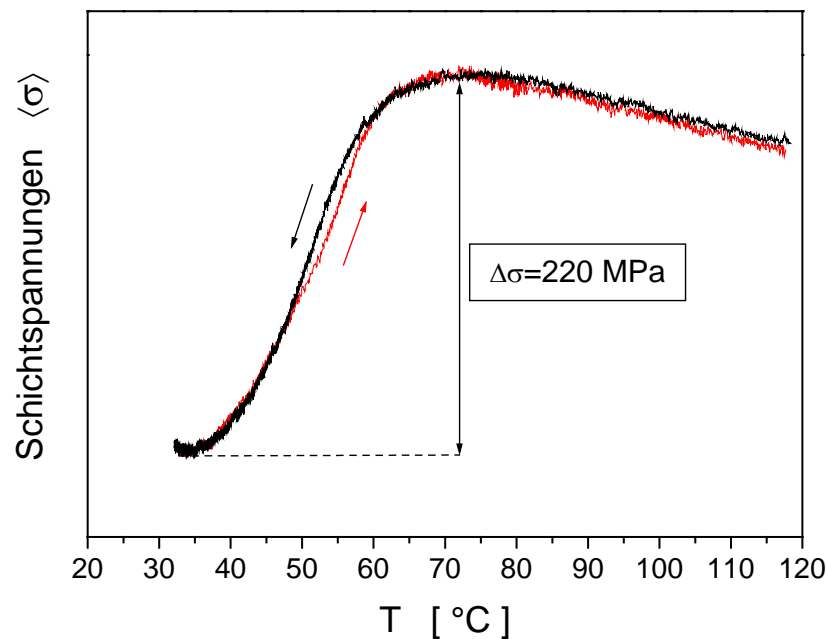


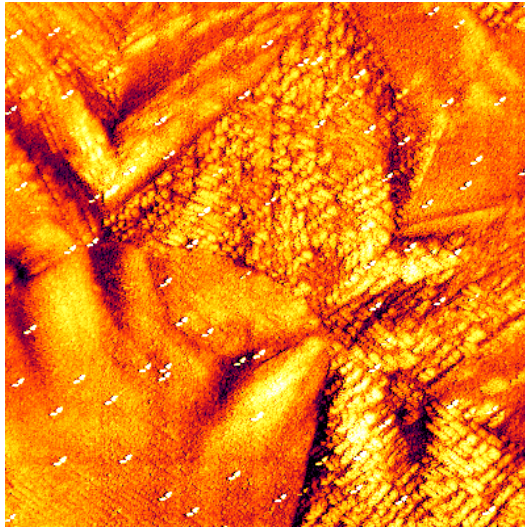
Abbildung 6.15: Verlauf der mechanischen Schichtspannungen beim Erwärmen und Abkühlen einer $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht mit einer Schichtdicke von 200 nm

Beim Abkühlen nach der Schichtpräparation resultieren diese Zugspannungen aus der stärkeren Kontraktion der austenitischen Schicht gegenüber dem Si-Substrat aufgrund des größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht. Beim Einsetzen der martensitischen Phasenumwandlung werden bevorzugte Martensitvarianten gebildet, die einen Abbau der Zugspannungen bewirken. Dieses führt zu einer Dehnung der Schicht. Die Schichtspannungen sinken ab, bis die martensitische Umwandlung vollständig durchlaufen ist. Bei weiterem Abkühlen werden erneut Zugspannungen aufgrund der stärkeren Kontraktion der jetzt martensitischen Schicht gegenüber dem Si-Substrat aufgebaut. Beim Erwärmen der Schicht entstehen umgekehrt Druckspannungen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Während der martensitischen Umwandlung wird aus den verschiedenen Martensitvarianten Austenit gebildet. Dieses ist mit einer Kontraktion der Schicht und somit einem Zugspannungsaufbau verbunden, bis die

gesamte Schicht umgewandelt und der ursprüngliche Spannungszustand des Austenits wiederhergestellt ist.

Da der Spannungsverlauf während der Kristallisation, der thermischen Auslagerung und dem anschließenden Abkühlen wegen zu großer thermischer Drift der Spannungsmessapparatur nicht gemessen werden konnte, bleibt der absolute Wert für den Spannungszustand bei Raumtemperatur unbestimmt. Es kann deshalb im Folgenden für die temperaturabhängigen Messungen der Schichtspannungen nur eine relative Spannungsänderung angegeben werden. Der durch die martensitische Umwandlung hervorgerufene Spannungsverlauf der $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht ist verbunden mit einer ungewöhnlich schmalen Hysterese. Im Verlauf der Umwandlung beträgt die Breite der Temperaturhysterese maximal $2\text{ }^\circ\text{C}$, während die Messkurven zu Beginn und am Ende der Hin- und Rückumwandlung sogar jeweils vollständig aufeinander verlaufen. Daraus folgt, dass es keinen Unterschied zwischen der Austenitstart- und der Martensitendtemperatur einerseits und zwischen der Martensitstart- und der Austenitendtemperatur andererseits gibt. Diese betragen $A_s=M_f=38\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $M_s=A_f=63\text{ }^\circ\text{C}$ und stimmen sehr gut mit den Umwandlungstemperaturen überein, die aus den temperaturabhängigen Röntgenmessungen (Abbildung 6.13) abgeschätzt werden können. Die bei der Phasenumwandlung auftretende Spannungsdifferenz zwischen dem Spannungszustand des Martensits und des Austenits beträgt für die 200 nm dicke $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht $\sigma=220\text{ MPa}$.

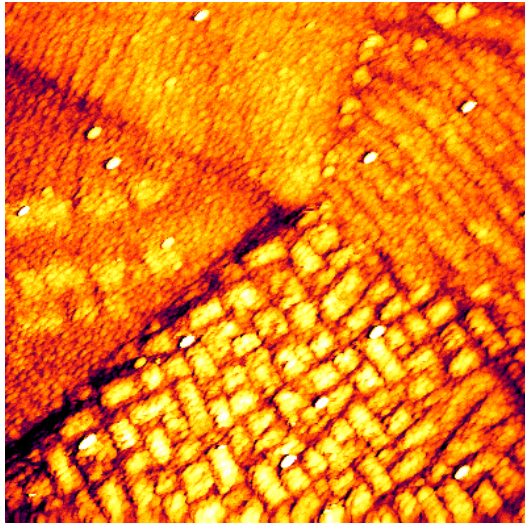
Außer der Änderung des Röntgendiffraktogrammes und des Spannungszustandes der Schicht ist mit der martensitischen Phasenumwandlung auch eine Veränderung der Oberflächenmorphologie zu beobachten. In Abbildung 6.16.a-c sind charakteristische STM-Bilder der $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht verschiedener Bildgröße gezeigt, die bei Raumtemperatur an verschiedenen Stellen der Schicht aufgenommen wurden. Die Seitenlängen L der STM-Bilder betragen 5000 nm , 2500 nm und 1000 nm . Während die Oberflächenmorphologie der austenitischen $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{42,3}\text{Cu}_{7,0}$ -Schicht denen von amorphen Aufdampfschichten gleicht (Abbildung 6.11), zeigt die $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht, die beim Abkühlen in die martensitische Tieftemperaturphase umgewandelt ist, unterschiedliche Strukturen auf verschiedenen

**Abbildung 6.16.a:**

STM-Bild einer martensitischen $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht bei Raumtemperatur

$L=5000 \text{ nm}$; $\Delta z=10 \text{ nm}$

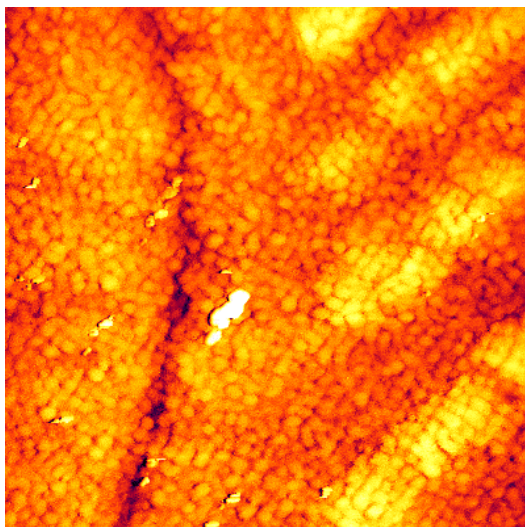
$U=-800 \text{ mV}$; $I=0,1 \text{ nA}$; $\nu=0,69 \text{ Hz}$

**Abbildung 6.16.b:**

STM-Bild einer martensitischen $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht bei Raumtemperatur

$L=2500 \text{ nm}$; $\Delta z=10 \text{ nm}$

$U=-800 \text{ mV}$; $I=0,1 \text{ nA}$; $\nu=0,69 \text{ Hz}$

**Abbildung 6.16.c:**

STM-Bild einer martensitischen $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht bei Raumtemperatur

$L=1000 \text{ nm}$; $\Delta z=10 \text{ nm}$

$U=-800 \text{ mV}$; $I=0,1 \text{ nA}$; $\nu=0,69 \text{ Hz}$

Längenskalen. Während in Abbildung 6.16.a ($L=5000$ nm) im linken oberen Bildausschnitt mehrere μm lange Martensitnadeln zu beobachten sind, die in einem Winkel von ungefähr 90° aufeinander zulaufen, zeigt die Abbildung 6.16.b ($L=2500$ nm) einen Bildausschnitt höherer Auflösung der kleineren, rechteckigen Strukturen mit Kantenlängen von ungefähr 100 nm bis 200 nm. Bei noch höherer Auflösung ist in Abbildung 6.16.c zusätzlich zu den höher liegenden nadelförmigen Strukturen im rechten Bildausschnitt die typische hügelartige Struktur amorpher Aufdampfschichten zu erkennen. Zusammenfassend sind in der martensitischen Schicht sowohl Oberflächenstrukturen zu beobachten, die beim Wachstum der amorphen Ausgangsschicht entstehen und bei der Kristallisation und der martensitischen Phasenumwandlung erhalten bleiben, als auch solche Strukturen, die durch die in Kapitel 2.3 beschriebene Selbstanpassung verschiedener Martensitvarianten verursacht werden.

6.2.3 Dünne Schichten der Zusammensetzung $\text{Ti}_{51,4}\text{Ni}_{28,5}\text{Cu}_{20,1}$

Um den Einfluss der Cu-Substitution auf die beobachtete martensitische Phasenumwandlung zwischen der kubisch raumzentrierten B2- und der orthorhombischen B19-Phase weiter zu untersuchen, wurde, wie oben beschrieben, eine 200 nm dicke Schicht der Zusammensetzung $\text{Ti}_{51,4}\text{Ni}_{28,5}\text{Cu}_{20,1}$ hergestellt.

Das bei Raumtemperatur aufgenommene Röntgendiffraktogramm in Abbildung 6.17 gleicht bis auf wenige intensitätsschwache Reflexe, die hier nicht zu beobachten sind, dem Röntgendiffraktogramm der $\text{Ti}_{50,9}\text{Cu}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht in Abbildung 6.12. Die aus den auftretenden Reflexen in bester Übereinstimmung berechneten Gitterparameter für die orthorhombische B19-Struktur dieser Schicht betragen $a=0,2914$ nm, $b=0,4252$ nm und $c=0,4519$ nm und zeigen nur geringfügige Abweichungen von den Gitterparametern der $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht.

Dieses steht im Einklang mit Untersuchungen von Bricknell et al., die berichten, dass Variationen im Cu-Anteil von $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ kaum Veränderungen der Gitterparameter der orthorhombischen Struktur bewirken [Bri79].

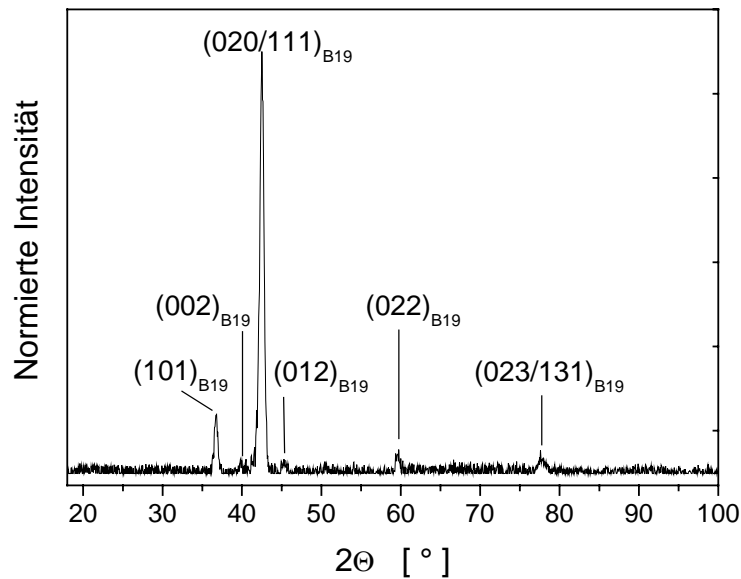


Abbildung 6.17: Röntgendiffraktogramm einer 200 nm dicken $\text{Ti}_{51,4}\text{Ni}_{28,5}\text{Cu}_{20,1}$ -Schicht aufgenommen bei Raumtemperatur

Aus diesem Grunde wurde zur Zuordnung der auftretenden Reflexe die in Anhang A.2 gegebene Tabelle aller möglichen Reflexpositionen der orthorhombischen B19-Struktur verwendet, die mit den Gitterparametern der $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht berechnet wurde. Mithilfe dieser Daten konnten alle Reflexe identifiziert werden, so dass es kein Anzeichen auf Ausscheidungen in der Schicht oder auf Reaktionsprodukte mit dem Si-Substrat gibt.

Ob in dieser Schicht ebenfalls eine martensitische Phasenumwandlung zu beobachten ist, wurde anhand einer Röntgenmessung bei 100 °C untersucht, die in Abbildung 6.18 zu sehen ist. Auch für die $\text{Ti}_{51,4}\text{Ni}_{28,5}\text{Cu}_{20,1}$ -Schicht ist die zu erwartende Umwandlung zwischen der orthorhombischen B19-Phase und der kubisch raumzentrierten B2-Phase zu erkennen. Wie für die $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht verschwindet der intensivitätsstärkste Reflex, der (020/111)-Reflex der B19-Phase, bei 100 °C vollständig und es erscheint ein Reflex bei etwas kleineren Winkeln, der als (110)-Reflex der B2-Phase identifiziert werden kann.

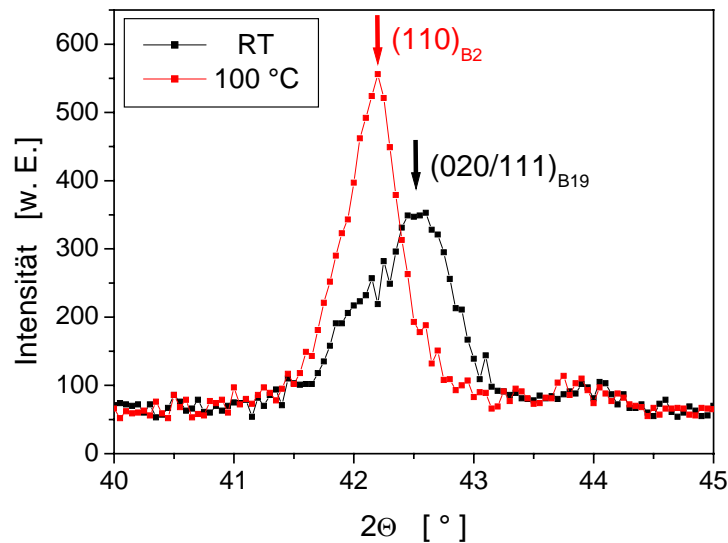


Abbildung 6.18: Röntgendiffraktogramme einer $\text{Ti}_{51,4}\text{Ni}_{28,5}\text{Cu}_{20,1}$ -Schicht im Winkelbereich des intensitätsstärksten Reflexes der B19-Phase aufgenommen bei Raumtemperatur und bei 100 °C

Der Verlauf der mechanischen Schichtspannungen während eines Heizzyklusses ist in Abbildung 6.19 gezeigt und entspricht ebenfalls qualitativ dem der $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht. Der Abbau der Zugspannungen beim Abkühlen in die martensitische Phase (schwarze Messkurve) und das Wiederherstellen des Spannungszustandes des Austenits beim Erwärmen (rote Messkurve) ist für diese Schicht jedoch mit einer etwas größeren Temperaturhysterese von ungefähr 4 °C verbunden. Dieses hat zur Folge, dass sich die Austenitend- und die Martensitstarttemperatur voneinander unterscheiden. Sie betragen $A_f=63$ °C und $M_s=60$ °C. Ob die martensitische Umwandlung in die orthorhombische Tieftemperaturphase bei Raumtemperatur bereits abgeschlossen ist, lässt sich anhand dieser Spannungsmessung ohne die Möglichkeit der aktiven Kühlung nicht klären. Zwar verschwindet die Hysterese beim Abkühlen der Schicht auf Raumtemperatur und die Messkurven laufen aufeinander, ein Übergang zu einem erneuten Zugspannungsaufbau ist hier nicht zu beobachten. Dieser sollte wie in der $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht nach vollständiger Umwandlung aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht und des Substrates wieder einsetzen. Die Spannungsdifferenz zwischen dem

Spannungszustand des Austenits vor der Umwandlung und dem Spannungszustand bei Raumtemperatur beträgt $\Delta\sigma=215$ MPa.

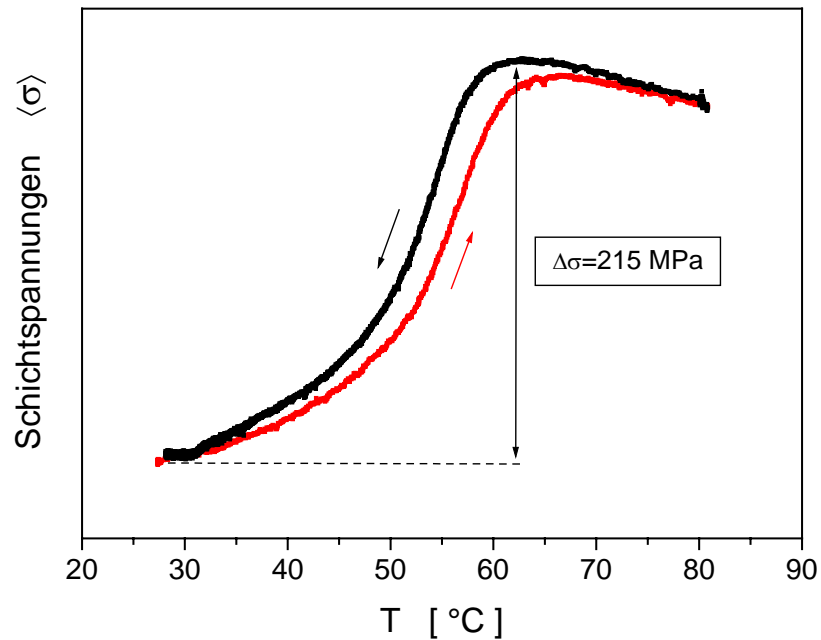


Abbildung 6.19: Verlauf der mechanischen Schichtspannungen einer 200 nm dicken $Ti_{51,4}Ni_{28,5}Cu_{20,1}$ -Schicht während eines Heizzyklusses

Das bedeutet, dass der Anstieg des Cu-Anteils von 14,8 At.-% auf 20,1 At.-% nur geringfügige Veränderungen in den Eigenschaften des Formgedächtniseffektes in den hier untersuchten $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ -Schichten zur Folge hat. Während die Umwandlungstemperaturen und der Spannungshub bei der Umwandlung nahezu unverändert bleiben, zeigt die $Ti_{51,4}Ni_{28,5}Cu_{20,1}$ -Schicht eine etwas breitere Temperaturhysterese von ungefähr 4 °C gegenüber der $Ti_{50,9}Ni_{34,3}Cu_{14,8}$ -Schicht, die nahezu keine Temperaturhysterese aufweist.

6.3 Variation der Schichtdicke der $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass sich unter den gewählten Präparationsbedingungen dünne $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten mit einem Cu-Anteil von 14,8 At.-% bzw. 20,1 At.-% herstellen lassen, die eine reversible martensitische Phasenumwandlung zwischen einer orthorhombischen Tieftemperaturphase und einer kubisch raumzentrierten Hochtemperaturphase aufweisen.

Abbildung 6.20 zeigt das Röntgendiffraktogramm einer unter identischen Präparationsbedingungen hergestellten $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{33,7}\text{Cu}_{15,8}$ -Schicht, die bei Raumtemperatur aufgedampft und keiner Temperaturbehandlung unterzogen wurde. Es sind wie für die binären TiNi-Schichten, die bei Substrattemperaturen bis 200 °C aufgedampft werden (Kapitel 6.1.1), keinerlei kristalline Reflexe, sondern lediglich das für amorphe Materialien typische breite Intensitätsmaximum zu beobachten.

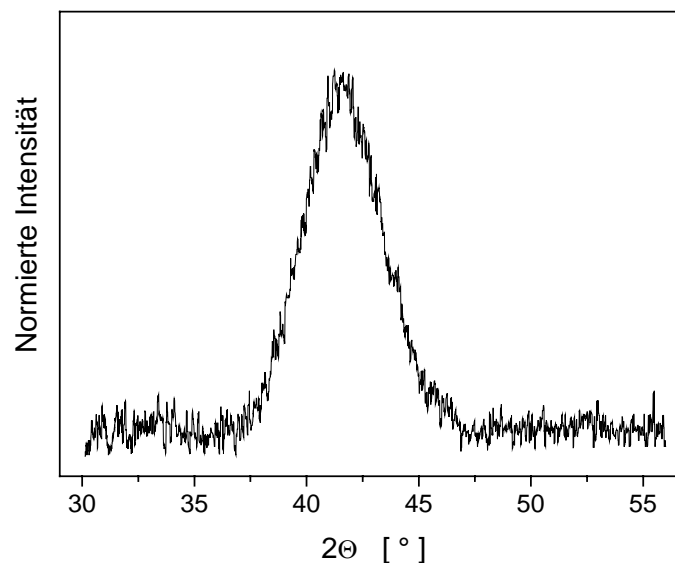


Abbildung 6.20: Röntgendiffraktogramm einer 200 nm dicken $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{33,7}\text{Cu}_{15,8}$ -Schicht, die bei Raumtemperatur aufgedampft und keiner Temperaturbehandlung unterzogen wurde

Im Folgenden sollte durch in situ Messungen der mechanischen Spannungen beim Schichtwachstum und anschließenden STM-Untersuchungen der Oberflächenmorphologie dieser amorph aufwachsenden $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten überprüft

werden, ob diese Schichten ebenfalls einen starken Zusammenhang zwischen dem Spannungszustand und der Oberflächenmorphologie zeigen, wie dieses von amorph aufwachsenden Schichten anderer Legierungssysteme bekannt ist.

Es war ein Ziel dieser Arbeit, den Spannungszustand und die Mikrostruktur der amorphen Ausgangsschichten durch Variation der Schichtdicke gezielt einzustellen und deren Einfluss auf die charakteristischen Eigenschaften des mit der martensitischen Umwandlung verbundenen Formgedächtniseffektes der kristallisierten Schichten zu untersuchen.

Aufgrund der nahezu verschwindenden Temperaturhysterese der 200 nm dicken $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht (Abbildung 6.15) sind Schichten dieser Zusammensetzung für eventuelle Anwendungen von besonderem Interesse und aus diesem Grunde für die folgenden Untersuchungen ausgewählt worden. Die Schichten sind, wie in Kapitel 4.2 im Detail beschrieben, aufgedampft worden. Die Aufdampftrate betrug für alle im Folgenden gezeigten Schichten 0,5 nm/s.

6.3.1 Schichtdickenvariation amorpher $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten

Die Entwicklung des Spannungszustandes der bei Raumtemperatur amorph aufwachsenden $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten wurde für eine Schichtdickenserie von 25 nm bis 200 nm in situ während des Aufdampfens untersucht. Die aus den aufgedampften Einzelschichtdicken der Elemente auf den Schwingquarzwaagen und aus den Toolingfaktoren bestimmten Zusammensetzungen der jeweiligen Schichten sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Dabei zeigt sich, dass die Schichten in ihrer tatsächlich aufgebrachten Zusammensetzung nur geringfügig von der nominellen Zusammensetzung $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ abweichen und dass auch mittels Elektronenstrahlverdampfens der einzelnen Elemente Legierungsschichten sehr gut reproduzierbarer Zusammensetzungen hergestellt werden können. Der Einfluss der Variation der Schichtzusammensetzung kann deshalb im Folgenden als sehr gering angenommen werden.

Schichtdicke [nm]	Titan [%]	Nickel [%]	Kupfer [%]
25	50,4	34,5	15,1
50	50,6	34,1	15,3
100	50,7	33,9	15,4
200	50,5	33,7	15,8

Tabelle 6.2: Berechnete Zusammensetzung der für die Schichtdickenserie hergestellten amorphen Schichten der nominellen Zusammensetzung $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$

In Abbildung 6.21 sind die während des Schichtwachstums auftretenden mechanischen Spannungen für diese Schichtdickenserie dargestellt. Die gemessenen Spannungsverläufe der einzelnen Schichten unterscheiden sich ebenfalls nur geringfügig voneinander, was einen weiteren Hinweis auf die geringe Variation der Schichtzusammensetzungen liefert, da diese für amorph aufwachsende Legierungsschichten im Allgemeinen stark von der Zusammensetzung abhängen.

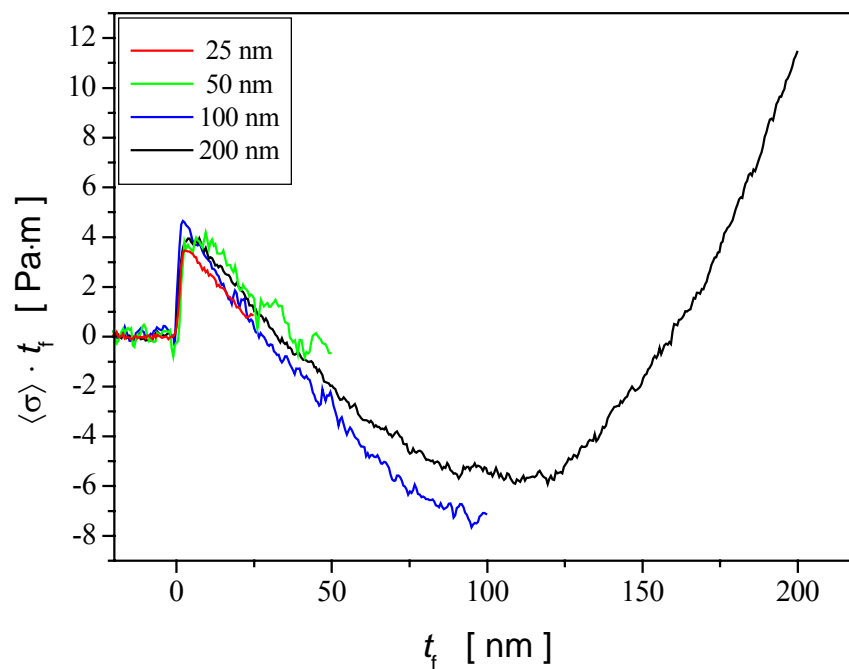


Abbildung 6.21: Messungen der intrinsischen mechanischen Spannungen für amorphe Schichten der nominellen Zusammensetzung $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ verschiedener Schichtdicken

Der Verlauf der integralen Spannungen $\langle \sigma \rangle \cdot t_f$ in Abhängigkeit der Schichtdicke entspricht dabei qualitativ dem der binären TiNi-Schichten aus Kapitel 6.1.1 und dem amorph aufwachsender Schichten anderer Legierungssysteme.

In den Frühstadien des Schichtwachstums bis zu einer Schichtdicke von ungefähr 3 nm treten zunächst starke momentane Zugspannungen auf. Darauf folgt für alle Schichten ein Bereich konstanten Druckspannungsaufbaus bis zu Schichtdicken von ungefähr 60 nm bis 70 nm. Für größere Schichtdicken kommt es zu einem Abweichen von diesem konstanten Druckspannungsaufbau und in den Wachstumsspätstadien für Schichtdicken oberhalb von 150 nm zu einem Übergang zu einem konstanten Zugspannungsaufbau. Der Übergang von den momentanen Druck- zu momentanen Zugspannungen findet ungefähr bei einer Schichtdicke von 115 nm statt. Für die für alle Schichtdicken charakteristische Spannungsmessung der 200 nm dicken $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{33,7}\text{Cu}_{15,8}$ -Schicht wurden die momentan in den Schichten auftretenden Spannungen bestimmt. Die Zugspannungen in den Frühstadien betragen $\sigma=1,7$ GPa und sind damit deutlich größer als die in den bei Raumtemperatur aufgedampften binären TiNi-Schichten. Die konstanten momentanen Druckspannungen im anschließenden Schichtdickenbereich sind dagegen mit $\sigma=-0,13$ GPa vergleichbar groß, wohingegen die konstanten momentanen Zugspannungen in den Wachstumsspätstadien für die $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{33,7}\text{Cu}_{15,8}$ -Schicht deutlich geringer sind (vgl. Tabelle 6.1).

Im Anschluss an diese Spannungsmessungen wurden an allen Schichten STM-Messungen durchgeführt, um die Entwicklung der Oberflächenmorphologie der amorphen $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten mit der Schichtdicke zu untersuchen und um zu überprüfen, ob eine Korrelation zwischen der Entwicklung der Oberflächenmorphologie und den Wachstumsspannungen besteht.

In Abbildung 6.22.a-d ist für jede untersuchte Schicht der Schichtdickenserie ein charakteristisches STM-Bild gezeigt. Die Messungen wurden alle unter Verwendung der gleichen Messparameter durchgeführt. Die Tunnelspannung betrug $U=-800$ mV, der Tunnelstrom $I=0,1$ nA und die Zeilenfrequenz $0,69 \text{ Hz} \leq \nu \leq 1,34 \text{ Hz}$. Die Seitenlängen der STM-Bilder betragen jeweils $L=500$ nm. Zum besseren Vergleich

und zur Verdeutlichung der Entwicklung der Oberflächenmorphologie ist die Höhenskalierung für alle STM-Bilder mit $\Delta z=10$ nm einheitlich gewählt.

Für alle Schichtdicken sind die für amorphe Aufdampfschichten typischen hügelartigen Strukturen zu erkennen, deren Höhe und laterale Abmessungen mit der Schichtdicke zunehmen. Eine quantitative Analyse der STM-Bilder wurde mithilfe der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion $C(R)$ (Gleichung 5.9 und 5.10) durchgeführt. Zum besseren Vergleich wurde diese normiert und ist in den Abbildungen 6.22.a-d zusätzlich neben dem jeweiligen STM-Bild dargestellt. Die Rauigkeit der Schichten ergibt sich aus der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion aus dem Wert $C(R=0)=\zeta^2$. Das erste Nebenmaximum gibt die Korrelationslänge R_c an, ein Maß für die laterale Strukturgröße, und ist in den jeweiligen Abbildungen 6.22.a-d gekennzeichnet. Während die so bestimmte Korrelationslänge R_c bis zu einer Schichtdicke von 100 nm gut mit den Größen der Hügelstrukturen übereinstimmt, ergibt sich für die 200 nm dicke Schicht aus der Abbildung 6.22.d eine Korrelationslänge von $R_c=40$ nm, die nicht mehr mit den wesentlich kleineren Hügelstrukturen übereinstimmt und Korrelationen auf größerer Skala beschreibt. Aus diesem Grunde wurde für die 200 nm dicke Schicht der durchschnittliche Hügeldurchmesser aus einem Linescan bestimmt. Dieser beträgt $d=18,0$ nm.

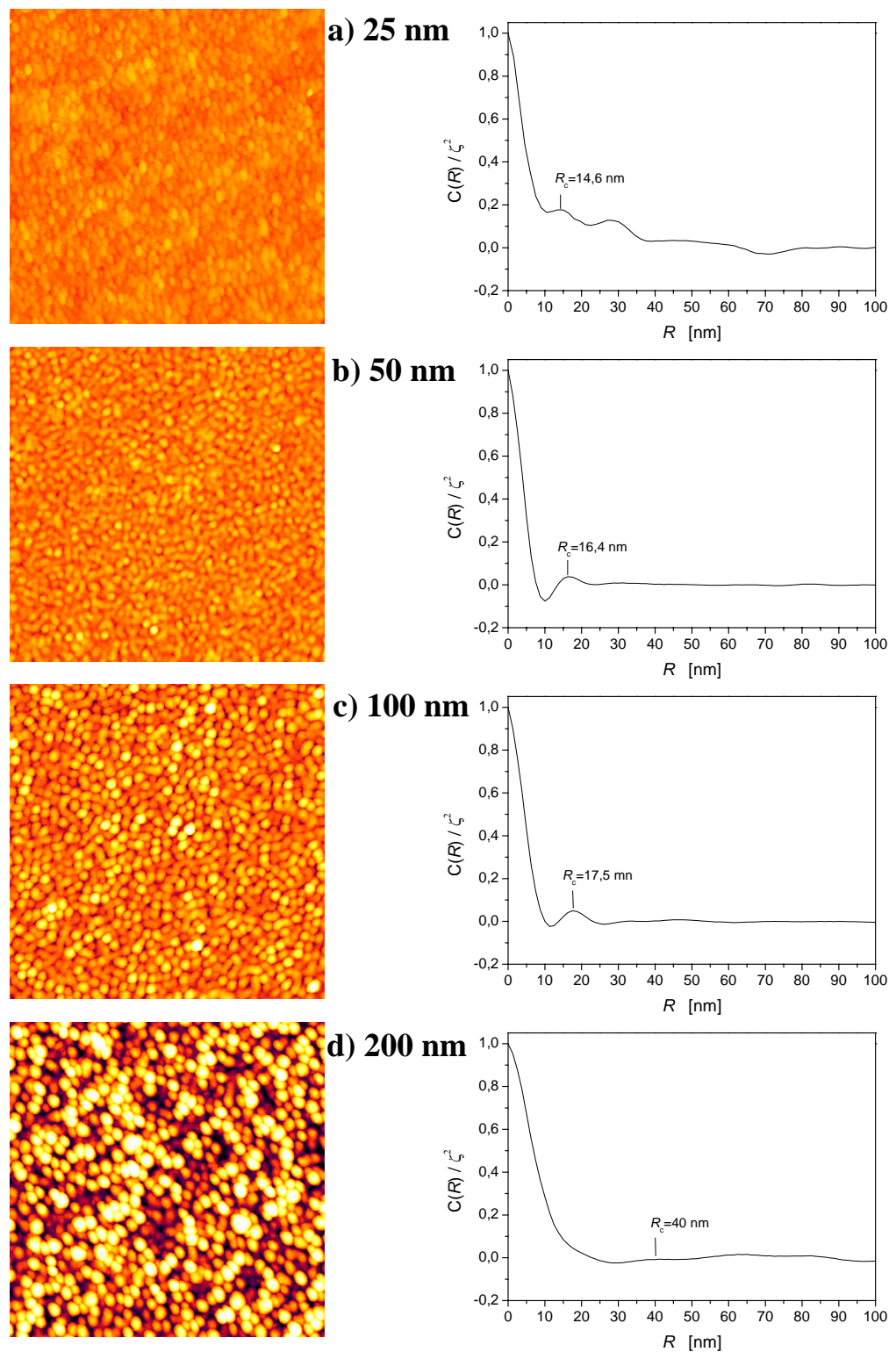


Abbildung 6.22: STM-Bilder mit einer Seitenlänge von $L=500 \text{ nm}$ und einer Höhenskala von $\Delta z=10 \text{ nm}$ und Höhen-Höhen-Korrelationsfunktionen der amorphen $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten verschiedener Schichtdicken t_f
a) $t_f=25 \text{ nm}$, **b)** $t_f=50 \text{ nm}$, **c)** $t_f=100 \text{ nm}$ und **d)** $t_f=200 \text{ nm}$

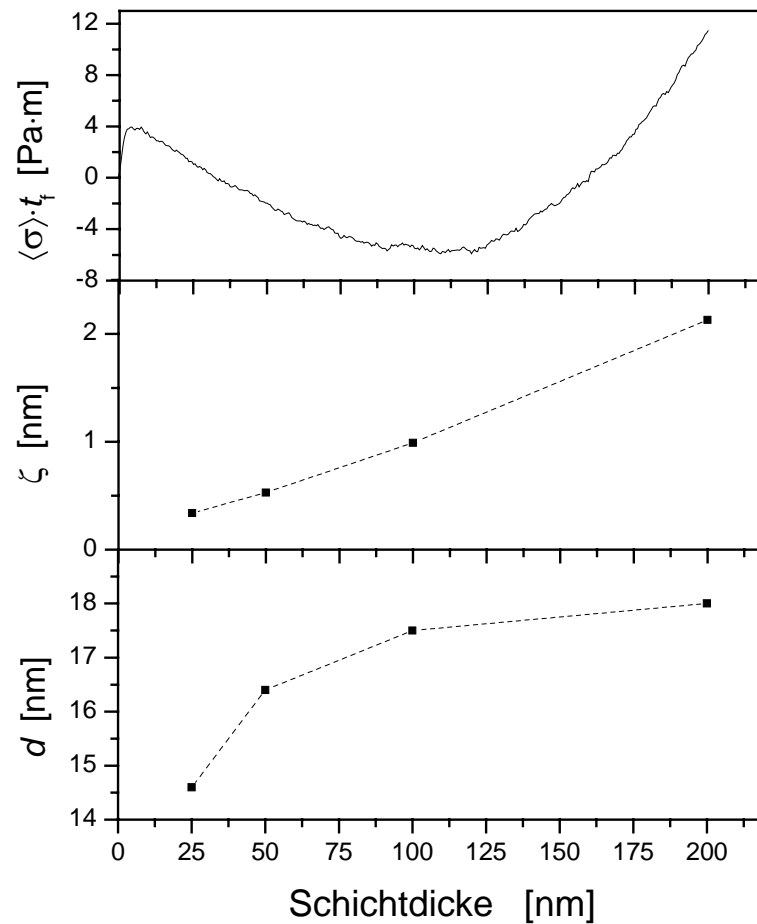


Abbildung 6.23: Verlauf der mechanischen Schichtspannungen dünner amorpher $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten und Entwicklung der Rauigkeit ζ und der Größe der Hügelstrukturen d ermittelt aus den STM-Messungen (Abbildung 6.22.a-d) in Abhängigkeit der Schichtdicke

In Abbildung 6.23 ist die Entwicklung der Rauigkeit ζ und der Größe der Hügelstrukturen d zusammen mit dem für diese Schichtdickenserie charakteristischen Spannungsverlauf der 200 nm dicken $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{33,7}\text{Cu}_{15,8}$ -Schicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke gezeigt. Die Auswertung der STM-Bilder ergibt sowohl eine Zunahme der Rauigkeit als auch einen Anstieg der Größe der Hügelstrukturen. Dieses steht im Einklang mit Messungen an dünnen amorphen CuTi- [Gey97, vHü97] und $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_{27,5}$ -Schichten [May00, May01], bei denen ein starker Zusammenhang zwischen den intrinsischen Wachstumsspannungen und der Entwicklung der Oberflächenmorphologie gefunden wurde. Dieser besteht darin, dass mit dem Übergang von momentanen Druck- zu momentanen Zugspannungen

ein Wechsel von einem planaren Wachstum zu einem Wachstum hügelartiger Strukturen verbunden ist. Dieser Übergang geht einher mit einer starken Zunahme der Rauigkeit und einer Sättigung der Abmessungen der lateralen Strukturen. Im Bereich des konstanten Spannungsaufbaus in den Wachstumsspätstadien wurde ebenfalls eine Sättigung der Rauigkeit beobachtet. Die in Abbildung 6.23 gezeigten Ergebnisse sind nicht ausreichend, um den gleichen Zusammenhang zwischen dem Spannungsverlauf und der Entwicklung der Oberflächenmorphologie für die hier untersuchten $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten zu verifizieren. Eine Sättigung der Rauigkeit ist bis zu einer Schichtdicke von 200 nm noch nicht zu beobachten und eine Sättigung der lateralen Strukturen beim Übergang von momentanen Druck- zu momentanen Zugspannungen deutet sich lediglich an.

Trotzdem lässt sich anhand dieser Ergebnisse deutlich zeigen, dass es durch die Variation der Schichtdicke möglich ist, sowohl druck- als auch zugverspannte amorphe Schichten mit lateralen Oberflächenstrukturen herzustellen, deren Größe mit der Schichtdicke korreliert ist.

6.3.2 Schichtdickenvariation kristalliner $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten

Im vorangegangenen Kapitel 6.3.1 wurde gezeigt, dass eine gezielte Einstellung des Spannungszustandes und der Mikrostruktur der amorphen Ausgangsschichten für die Formgedächtnisschichten durch die Variation der Schichtdicke möglich ist. Im Folgenden sollte durch die Variation der Schichtdicke der Einfluss des Spannungszustandes und der Mikrostruktur auf die charakteristischen Größen des Formgedächtniseffektes untersucht werden. Es war weiterhin das Ziel, sehr dünne Formgedächtnisschichten mit Schichtdicken von nur wenigen Nanometern herzustellen, die vergleichbare Eigenschaften wie Kompaktmaterialien aufweisen sollten.

Hierzu wurden Messungen einer weiteren Schichtdickenserie durchgeführt. Es wurden Schichten mit einer Schichtdicke von 300 nm, 150 nm, 75 nm und 50 nm hergestellt. Die Messwerte für die 200 nm dicke Schicht wurden von der in

Kapitel 6.2.2 beschriebenen $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht übernommen. Die Schichten wurden unter identischen Präparationsbedingungen wie für die im vorherigen Kapitel beschriebenen amorphen Schichten aufgedampft und anschließend in situ kristallisiert und thermisch ausgelagert. Zur Kontrolle sind wiederum die Schichtzusammensetzungen der einzelnen Schichten berechnet worden. Diese sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst und weichen für alle Schichten nur geringfügig von der nominellen Zusammensetzung $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ ab.

Schichtdicke [nm]	Titan [%]	Nickel [%]	Kupfer [%]
300	50,7	33,9	15,4
200	50,9	34,3	14,8
150	51,1	34,0	14,9
75	51,1	33,9	15,0
50	50,8	33,6	15,6

Tabelle 6.3: Berechnete Zusammensetzungen der für die Schichtdickenserie hergestellten kristallinen Schichten der nominellen Zusammensetzung $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$

Für die 50 nm dicke Schicht konnte in den Messungen der mechanischen Spannungen keine martensitische Umwandlung oberhalb der Raumtemperatur beobachtet werden. Die Verläufe der mechanischen Spannungen der anderen Schichten, die während des Erwärmens und des Abkühlens eine Umwandlung zeigen, sind zum Vergleich gemeinsam in Abbildung 6.24 dargestellt. Obwohl der Spannungsverlauf bei der Umwandlung für alle Schichten qualitativ der gleiche ist, variieren die charakteristischen Größen mit der Schichtdicke. Während die 200 nm dicke Schicht eine nahezu verschwindende Breite der Temperaturhysterese aufweist, zeigen die in dieser Serie hergestellten Schichten alle eine etwas größere Temperaturhysterese zwischen 3 °C und 5 °C. Für die 200 nm und 300 nm dicken Schichten ist beim Abkühlen auf Raumtemperatur ein Übergang zu einem Zugspannungsaufbau zu beobachten, so dass davon ausgegangen werden kann, dass für diese Schichten die martensitische Umwandlung oberhalb der Raumtemperatur vollständig durchlaufen wird. Die Messkurven beim Erwärmen und Abkühlen der beiden dünneren Schichten mit Schichtdicken von 75 nm und 150 nm laufen bei

Raumtemperatur zwar zusammen, zeigen aber noch keinen Übergang zu einem Zugspannungsaufbau, so dass die Martensitend- und die Austenitstarttemperatur dieser Schichten unterhalb der Raumtemperatur liegen. Dieses hat zur Folge, dass die Umwandlung oberhalb der Raumtemperatur nicht vollständig durchlaufen und damit auch nicht der maximal mögliche Spannungshub für diese Schichten gemessen werden kann.

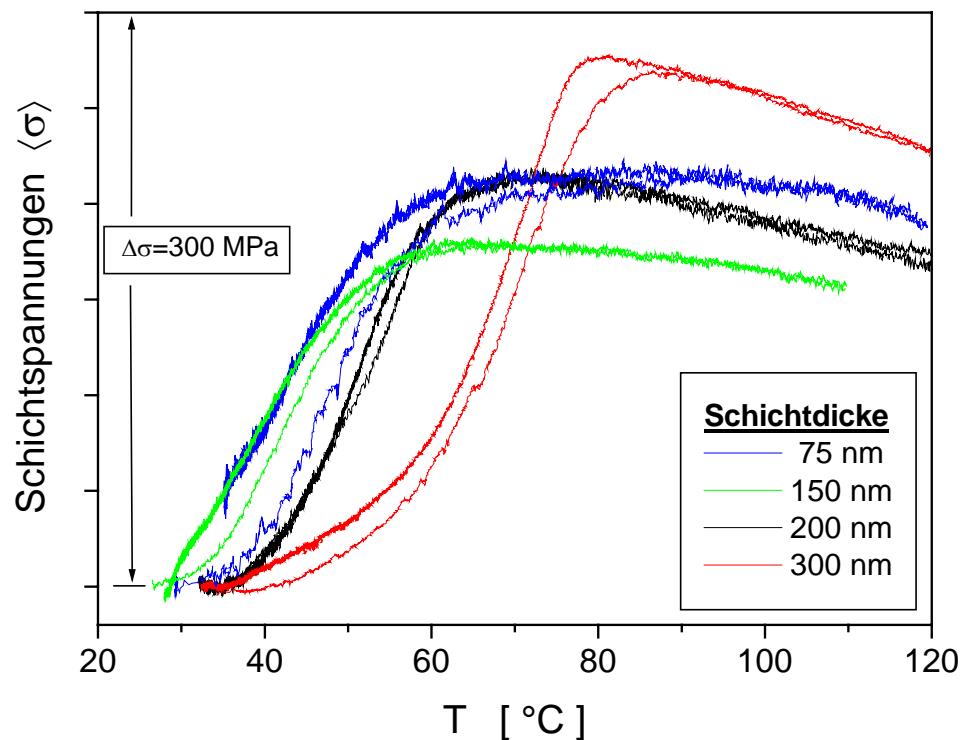


Abbildung 6.24: Verlauf der mechanischen Spannungen beim Erwärmen und Abkühlen der $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten verschiedener Schichtdicken

Mit dieser Einschränkung ist der Spannungshub $\Delta\sigma$ aus dem maximalen Spannungswert des Austenits und dem bei tiefster Temperatur gemessenen Wert beim Abkühlen bestimmt worden und gemeinsam mit den Martensitstarttemperaturen in der Tabelle 6.4 aufgeführt. Abbildung 6.25.a stellt die Entwicklung der Martensitstarttemperatur und Abbildung 6.25.b die des Spannungshubes in Abhängigkeit von der Schichtdicke dar. Diese Größen nehmen für die 300 nm dicke Schicht die höchsten Werte an und verringern sich mit der

Schichtdicke. Aufgrund der Unsicherheit in der Bestimmung des Spannungshubes und aufgrund der Tatsache, dass die 50 nm dicke Schicht keine Umwandlung zeigt, ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den charakteristischen Größen des Formgedächtniseffektes und der Schichtdicke, die mit den intrinsischen Spannungen und der Mikrostruktur korreliert ist, abzuleiten.

Schichtdicke [nm]	M_s [°C]	$\Delta\sigma$ [MPa]
75	58	215
150	53	178
200	63	217
300	78	276

Tabelle 6.4: Martensitstarttemperatur M_s und Spannungshub $\Delta\sigma$ der martensitischen Umwandlung der $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten verschiedener Schichtdicke

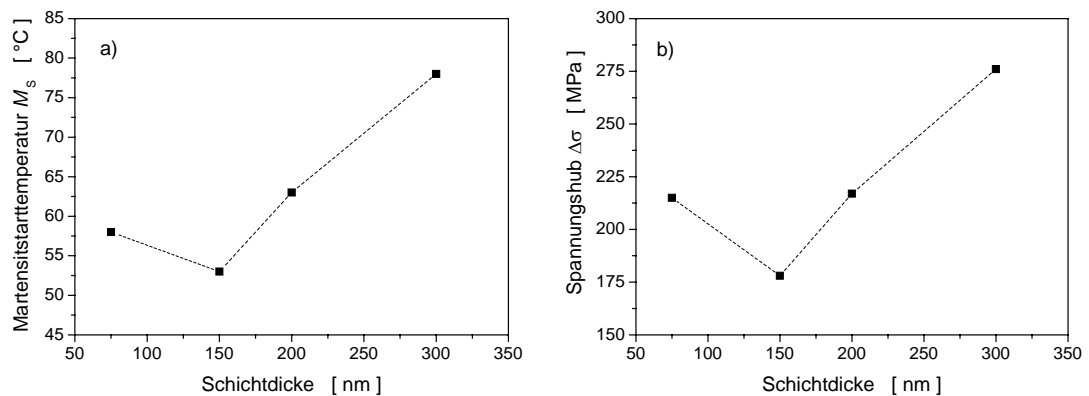


Abbildung 6.25: Entwicklung der Martensitstarttemperatur M_s (a) und des Spannungshubes $\Delta\sigma$ (b) in Abhängigkeit der Schichtdicke

Im Folgenden wurden zur Strukturanalyse Röntgendiffraktogramme aller Schichten aufgenommen. Es sollte überprüft werden, ob die Schichten phasenrein vorliegen oder ob die Veränderungen der charakteristischen Größen des Formgedächtniseffektes eventuell auf eine Ausscheidungsbildung in der Schicht oder auf Reaktionsprodukte mit dem Si-Substrat zurückzuführen sind. Abbildung 6.26 zeigt die bei Raumtemperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme der gesamten Schichtdickenserie.

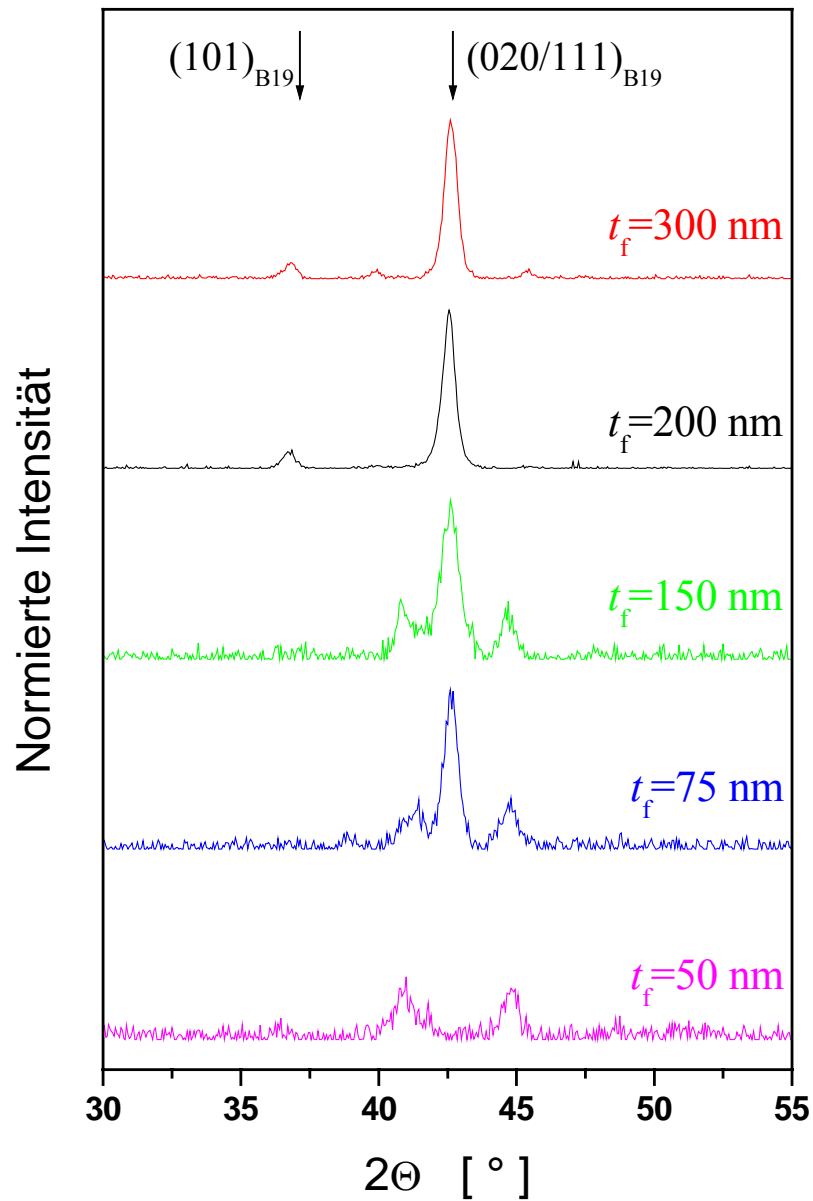


Abbildung 6.26: Röntgendiffraktogramme der $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten verschiedener Schichtdicken aufgenommen bei Raumtemperatur

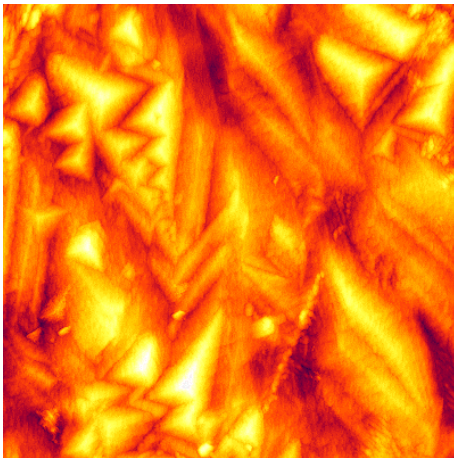
Das Röntgendiffraktogramm der 200 nm dicken Schicht ist bereits in Kapitel 6.2.2 beschrieben worden. Alle auftretenden Reflexe konnten der orthorhombischen martensitischen B19-Phase zugeordnet werden. Die Positionen der stärksten Reflexe der B19-Phase im hier untersuchten Winkelbereich, des $(101)_{\text{B}19}$ - und des $(020/111)_{\text{B}19}$ -Reflexes, sind durch Pfeile gekennzeichnet. Im Röntgendiffraktogramm

der 300 nm dicken Schicht treten diese beiden Reflexe ebenfalls wieder auf. Zusätzlich sind noch zwei intensitätsschwächere Reflexe zu beobachten, die als (002)- und als (012)-Reflexe der B19-Phase identifiziert werden können, so dass es weder für die 200 nm noch für die 300 nm dicke Schicht Hinweise auf Ausscheidungen oder auf Reaktionsprodukte mit dem Si-Substrat gibt.

Für die dünneren Schichten dieser Serie mit einer Schichtdicke von 75 nm und 150 nm sind um den intensivstärksten $(020/111)_{B19}$ -Reflex zwei weitere Reflexe zu erkennen. Diese beiden Reflexe sind nicht eindeutig zuzuordnen und wurden bereits in einer $Ti_{50,7}Ni_{42,3}Cu_{7,0}$ -Schicht beobachtet (vgl. Kapitel 6.2.1). Durch die Aufnahme eines Röntgendiffraktogramms bei 100 °C konnte nachgewiesen werden, dass es sich dabei nicht um Reflexe einer martensitischen Tieftemperaturphase handelt. Außerdem ergibt sich aus dem Vergleich mit den für die kubisch raumzentrierte B2-Hochtemperaturphase bestimmten Reflexpositionen, die in der Tabelle A.1 im Anhang A aufgeführt sind, keine Übereinstimmung, so dass geschlossen werden kann, dass die hier auftretenden Reflexe von Ausscheidungen oder von Reaktionsprodukten herrühren. Im Röntgendiffraktogramm der 50 nm dicken Schicht sind nur noch diese beiden Reflexe zu erkennen. Der $(020/111)_{B19}$ -Reflex ist vollständig verschwunden und im untersuchten Winkelbereich ist auch kein anderer Reflex der martensitischen B19-Phase zu beobachten. Das vollständige Verschwinden der martensitischen Phase erklärt das Ausbleiben der Umwandlung dieser 50 nm dicken Schicht in den Messungen der mechanischen Spannungen.

Das Ausbleiben der martensitischen Phasenumwandlung für Schichtdicken unterhalb 75 nm ist auch in rastertunnelmikroskopischen Messungen der Oberflächenmorphologie zu beobachten. Die in Kapitel 2 beschriebene Gitterdeformation bei der martensitischen Phasenumwandlung und die Selbstanpassung der Martensitvarianten haben die Ausbildung eines Oberflächenreliefs zur Folge. In den Abbildungen 6.27.a-d sind die $Ti_{51}Ni_{34}Cu_{15}$ -Schichten der Dickenserie zusammengefasst, die mit dem STM untersucht wurden. Die 300 nm dicke $Ti_{50,7}Ni_{33,9}Cu_{15,4}$ -Schicht, die den größten Spannungshub in den Messungen der mechanischen Spannungen aufweist, zeigt dabei das ausgeprägteste Relief (Höhenskala $\Delta z=25$ nm). Die

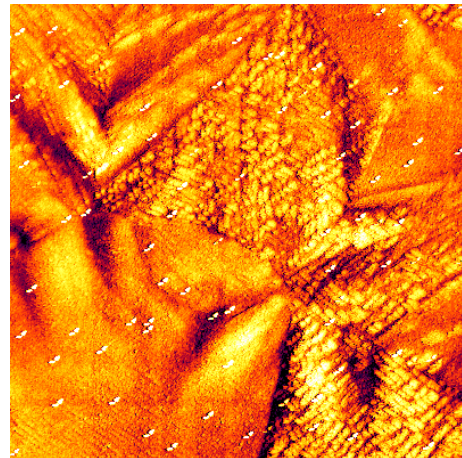
erkennbaren dreieckigen Strukturen sind charakteristisch für $T_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ -Schichten [Nam90a, Sab89b]. Mit der Dicke der Schichten nimmt auch die Höhe der erkennbaren Oberflächenstrukturen für die 200 nm und die 75 nm dicken Schichten ab ($\Delta z=10$ nm). Für die 50 nm dicke Schicht, die im Röntgendiffraktogramm keinen martensitischen Phasenanteil zeigt, ist außer der für amorphe Aufdampfschichten typischen Hügelstruktur, die bei der Temperaturbehandlung erhalten bleibt, keine weitere Strukturbildung zu beobachten.

**Abbildung 6.27.a:**

STM-Bild einer 300 nm dicken martensitischen $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{33,9}\text{Cu}_{15,4}$ -Schicht

$L=2500\text{ nm}$; $\Delta z=25\text{ nm}$

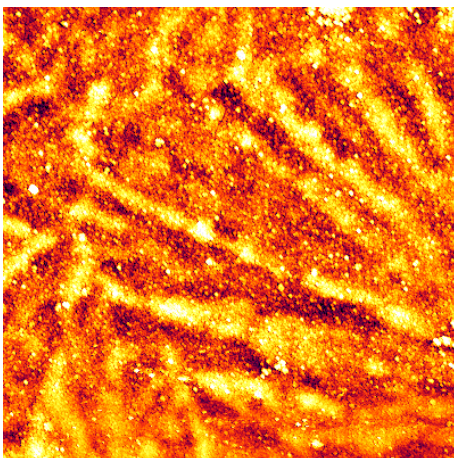
$U=-1000\text{ mV}$; $I=0,1\text{ nA}$; $\nu=0,69\text{ Hz}$

**Abbildung 6.27.b:**

STM-Bild einer 200 nm dicken martensitischen $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht

$L=2500\text{ nm}$; $\Delta z=10\text{ nm}$

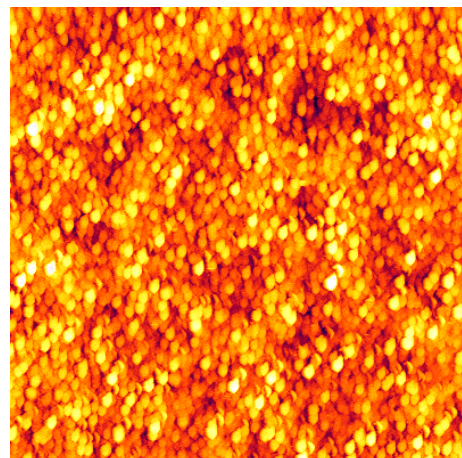
$U=-800\text{ mV}$; $I=0,1\text{ nA}$; $\nu=0,69\text{ Hz}$

**Abbildung 6.27.c:**

STM-Bild einer 75 nm dicken martensitischen $\text{Ti}_{51,1}\text{Ni}_{33,9}\text{Cu}_{15,0}$ -Schicht

$L=2500\text{ nm}$; $\Delta z=10\text{ nm}$

$U=-1000\text{ mV}$; $I=0,1\text{ nA}$; $\nu=0,69\text{ Hz}$

**Abbildung 6.27.d:**

STM-Bild einer 50 nm dicken $\text{Ti}_{50,8}\text{Ni}_{33,6}\text{Cu}_{15,6}$ -Schicht, ohne martensitischen Phasenanteil

$L=1000\text{ nm}$; $\Delta z=10\text{ nm}$

$U=-800\text{ mV}$; $I=0,05\text{ nA}$; $\nu=1,02\text{ Hz}$

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen von Winzek an $\text{Ti}_{52}\text{Ni}_{32}\text{Cu}_{16}$ -Schichten, die durch Sputterdeposition hergestellt wurden [Win00b], und von Hassdorf et al. an $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ -Schichten, die durch Molekularstrahlepitaxie hergestellt wurden [Has02a, Has02b], zeigen übereinstimmend, dass sich zwischen dem verwendeten thermisch oxidierten SiO_2 -Substrat und der Formgedächtnisschicht eine 50 nm dicke Ti_2Ni -Schicht bildet. Unter der Annahme, dass die in den Röntgendiffraktogrammen zusätzlich zu denen der B19-Phase auftretenden Reflexe von einer solchen Ti_2Ni -Grenzflächenschicht herrühren, lassen sich diese mithilfe der JCPDS-ICDD-Röntgendatenbank [JCP95] als die (511)- bzw. (440)-Reflexe, die intensivitätsstärksten Reflexe der Ti_2Ni -Phase, identifizieren.

Andere Autoren berichten dagegen, dass es bei binären TiNi-Schichten auf Si- oder SiO_2 -Substraten während der Temperaturbehandlung zu einer Durchmischung an der Grenzfläche durch Interdiffusion kommt und Silizide gebildet werden, die die martensitische Umwandlung behindern [Gis92, Hun86, Jar94, Ste97].

Um zu überprüfen, ob es in den hier untersuchten Schichten ebenfalls zu einer Bildung einer Reaktionsschicht an der Schicht-Substrat-Grenzfläche kommt und die beobachteten Fremdphasenanteile dünner Schichten auf eine solche Reaktionsschicht zurückzuführen sein könnten, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt.

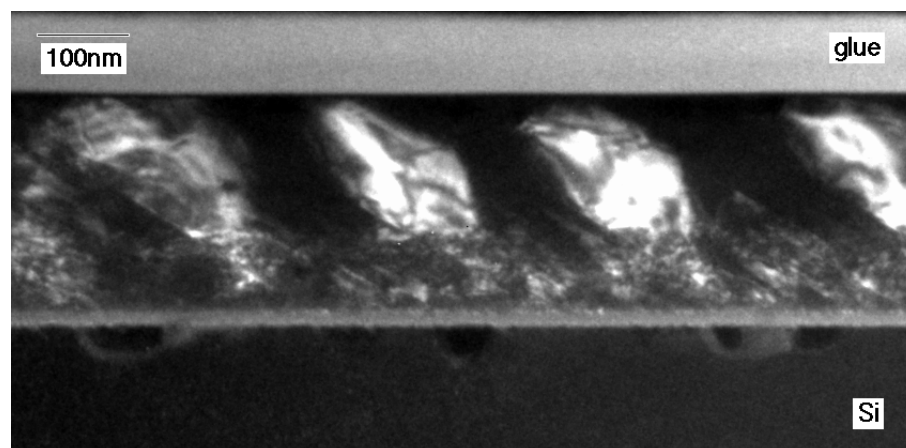


Abbildung 6.28: TEM-Aufnahme eines Querschliffes der 300 nm dicken martensitischen $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{33,9}\text{Cu}_{15,4}$ -Schicht

Abbildung 6.28 zeigt eine TEM-Aufnahme eines Querschliffes der 300 nm dicken $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{33,9}\text{Cu}_{15,4}$ -Schicht. Es sind deutlich eine ungefähr 20 nm dicke Grenzflächenschicht und Strukturen im Si zu erkennen, die auf eine Reaktion des Si-Substrates mit der $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schicht hindeuten. Erste EDX-Messungen an dieser Schicht haben ergeben, dass in der Grenzflächenschicht Anteile von Ti und Si zu finden sind. Die darüber liegende Schicht ist eine chemisch homogene $\text{Ti}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_z$ -Schicht. Der erkennbare Kontrast wird durch die unterschiedliche Orientierung der Kristallkörner hervorgerufen. Weitergehende TEM-Untersuchungen und EDX-Analysen wurden aufgrund der zu großen Dicke der präparierten TEM-Probe nicht durchgeführt, so dass keine Aussagen über eventuelle Ni- oder Cu-Anteile in der Reaktionsschicht oder in den Strukturen im Si gemacht werden können. Es kann jedoch geschlossen werden, dass die Bildung einer solchen Grenzflächenschicht die effektive Dicke der Formgedächtnisschichten verringert. Der Einfluss dieser Reaktionsschicht könnte dabei mit abnehmender Dicke der Schichten an Bedeutung gewinnen und zum Verlust der Formgedächtniseigenschaften führen.

Aus diesem Grund sollte im Folgenden durch den Einsatz einer Diffusionsbarriere zwischen dem natürlich oxidierten Si-Substrat und den aufgedampften Schichten untersucht werden, ob es gelingt, Grenzflächenreaktionen zu vermeiden und dadurch eine weitere Reduzierung der Schichtdicke der Formgedächtnisschichten zu erreichen.

6.4 Dünne Ta-Schichten als Diffusionsbarrieren

Als Diffusionsbarriere zwischen dem Si-Substrat und den $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten wurde Ta ausgewählt, das wie auch auf Ta basierende Legierungssysteme, z. B. TaN oder $\text{Ta}_x\text{Si}_y\text{N}_z$, besonders bei der Kupfermetallisierung in der Halbleiterindustrie als Diffusionsbarriere von Interesse ist. Holloway et al. konnten für ein Cu/Ta/Si-Schichtsystem zeigen, dass eine 50 nm dicke Ta-Schicht eine Durchmischung bis zu Auslagerungstemperaturen von 600 °C verhindert [Hol90]. Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) sollten Aufschluss darüber geben, ob sich Ta bei der hier notwendigen Auslagerungstemperatur von 500 °C auch als Diffusionsbarriere für $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten eignet.

Die Herstellung der Ta-Diffusionsbarrieren musste ex situ vorgenommen werden, da in der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten UHV-Anlage, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, lediglich drei Elektronenstrahlverdampfer zur Schichtpräparation zur Verfügung stehen. Die Ta-Schichten wurden deshalb in einer kommerziellen DC-Magnetronspalteranlage der Firma Electrotech Equipment GmbH vom Typ PLASMAFAB MS5200 hergestellt, die in der Dissertation von A. Käufer beschrieben ist [Käu02]. Als Substrat wurde ein 3-Zoll-Si(100)-Wafer verwendet, von dem Proben für die Röntgendiffraktometrie und Substrate zum Bedampfen zurechtgeschnitten wurden. Kleinwinkelröntgenmessungen ergaben eine Dicke der Ta-Schicht von $t_f=12,5$ nm, die mit einer ungefähr 1,5 nm dicken Oxidschicht bedeckt ist. Zur Präparation der $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schicht wurde ein Si-Substrat mit Ta-Schicht in die UHV-Kammer eingeschleust und eine 40 nm dicke Schicht unter unveränderten Bedingungen aufgedampft, kristallisiert und bei 500 °C für 30 min ausgelagert. Die tatsächliche Zusammensetzung der Schicht wurde bestimmt und beträgt $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{34,7}\text{Cu}_{14,6}$.

Das Weitwinkelröntgendiffraktogramm der Ta-Schicht ist in Abbildung 6.29 gezeigt (schwarze Messkurve). Während Ta als Kompaktmaterial in der kubisch raumzentrierten Gleichgewichtsphase (α -Phase) vorliegt, kann Ta als dünne Schicht – besonders als Sputterschicht – je nach Substrattemperatur und Schichtdicke auch in

der metastabilen β -Phase aufwachsen, die sich durch eine Temperaturbehandlung in die Gleichgewichtsphase umwandeln kann [Bak72, Cle92, Hie82]. Durch den Vergleich mit Messungen von Moseley und Seabrock können die drei hier auftretenden Reflexe als die (002)-, (410)- und (330)-Reflexe der β -Phase identifiziert werden [Mos73].

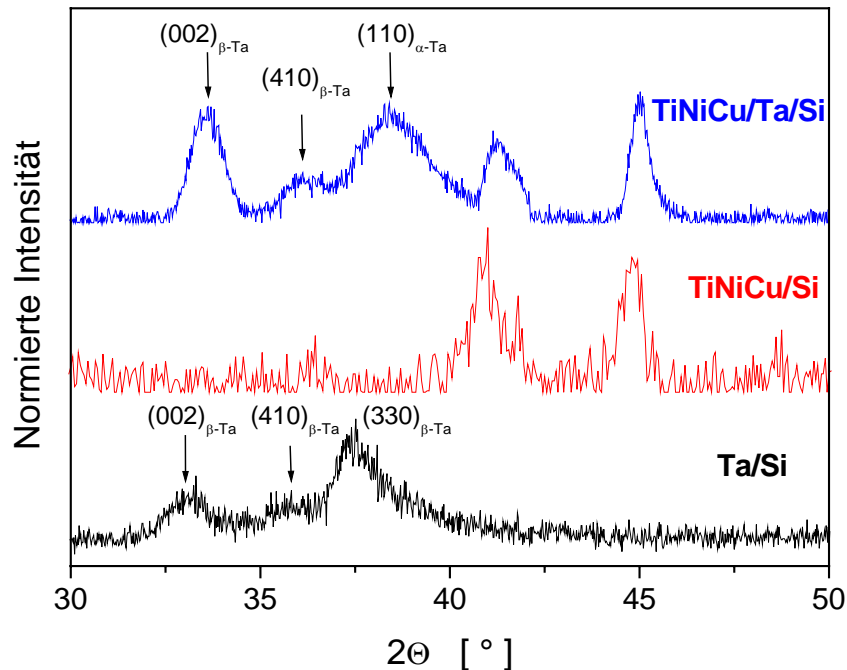
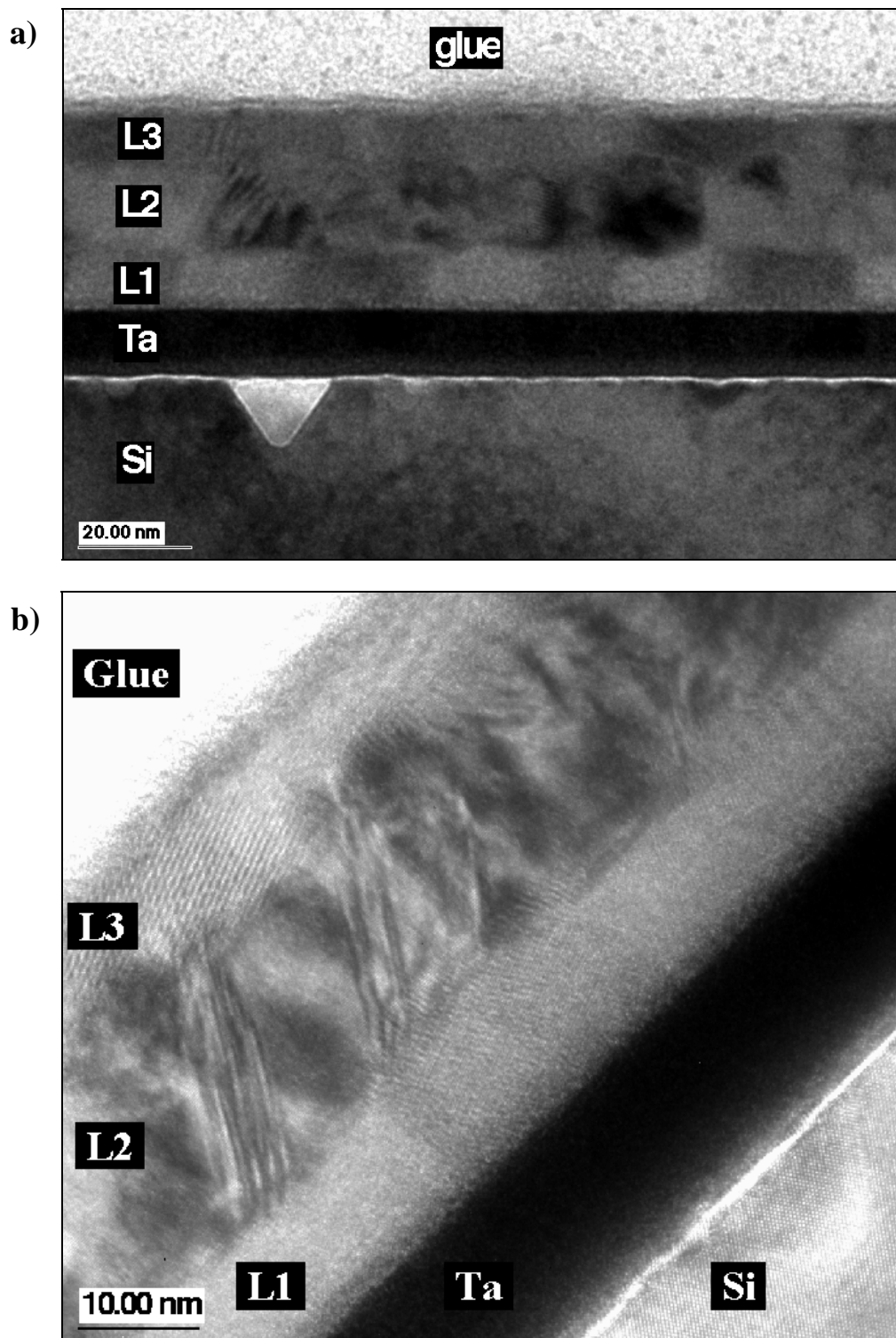


Abbildung 6.29: Röntgendiffraktogramm der 40 nm dicken $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{34,7}\text{Cu}_{14,6}$ -Schicht auf Ta (blau). Zum Vergleich sind die Röntgendiffraktogramme der wie hergestellten Ta-Schicht (schwarz) und der 50 nm dicken $\text{Ti}_{50,8}\text{Ni}_{33,6}\text{Cu}_{15,6}$ -Schicht (rot), die direkt auf Si aufgedampft wurde, gezeigt.

Im Röntgendiffraktogramm der $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{34,7}\text{Cu}_{14,6}$ -Schicht auf Ta (blaue Messkurve) sind ebenfalls die $(002)_{\beta\text{-Ta}}$ - und $(410)_{\beta\text{-Ta}}$ -Reflexe zu beobachten. Durch die Temperaturbehandlung ist die Ta-Schicht teilweise in die α -Phase umgewandelt. Der (330) -Reflex der β -Phase verschwindet und es ist der (110) -Reflex der α -Phase zu erkennen. Die zusätzlich zu den Ta-Reflexen auftretenden Reflexe entsprechen denen, die im Röntgendiffraktogramm der 50 nm dicken $\text{Ti}_{50,8}\text{Ni}_{33,6}\text{Cu}_{15,6}$ -Schicht (rote Messkurve) aus Kapitel 6.3.2 zu erkennen sind, die direkt auf das Si-Substrat aufgedampft wurde. Das bedeutet, dass auch mit einer Ta-Schicht als Diffusionsbarriere keine Reflexe der martensitischen B19- oder der austenitischen

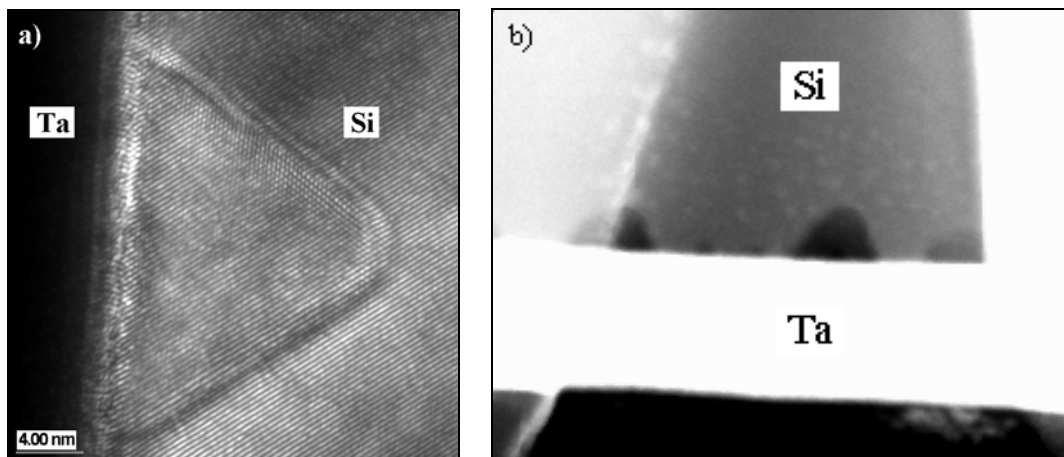
B2-Phase zu beobachten sind, sondern wiederum nur Reflexe der gleichen Ausscheidungen oder Reaktionsprodukte wie für Schichten auf einem Si-Substrat. Um zu überprüfen, ob die Reflexe dieser Schicht auf eine Ausscheidungsbildung in der Schicht, auf eine Ti_2Ni -Grenzflächenschicht oder auf eine Silizidbildung zurückzuführen sind, wurde die Schicht mit dem TEM untersucht. EDX-Messungen sollten Aufschluss über die beteiligten Phasen geben und eine Zuordnung der Reflexe ermöglichen.

Die Abbildungen 6.30.a und 6.30.b zeigen TEM-Hellfeldaufnahmen zweier unterschiedlicher Probenstellen mit verschiedener Auflösung. Es sind deutlich mehrere parallel zur Oberfläche des Si-Substrates strukturierte Einzellagen zu beobachten, deren Lagendicke kaum variiert. Oberhalb des Si-Substrates befindet sich eine ungefähr 1 nm dicke Schicht, bei der es sich um eine SiO_2 -Schicht auf der Substratoberfläche oder eine Reaktionsschicht handeln könnte. Die darüber liegende dunkel erscheinende Schicht entspricht in der Dicke ungefähr der Ta-Schichtdicke, die auf das Si-Substrat aufgesputtert wurde. In beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass der Übergang vom Substrat nicht scharf begrenzt ist. Das gleiche gilt für den Übergang vom Ta zur Lage L1, was durch eine Oxidbildung beim Proben transfer in die UHV-Kammer oder eine chemische Durchmischung an der Grenzfläche verursacht sein könnte. Über dem Ta sind deutlich vier weitere Einzellagen entstanden, wobei davon auszugehen ist, dass es sich bei der Schicht an der Oberfläche mit einer Schichtdicke von 2 nm bis 3 nm um eine TiO_2 -Schicht handelt, die sich während des Proben transfers an Luft gebildet hat. Die anderen drei Lagen L1 bis L3 müssen aus der aufgedampften $Ti_{50,7}Ni_{34,7}Cu_{14,6}$ -Schicht hervorgegangen sein. In Abbildung 6.30.a ist zu erkennen, dass die Einzellagen aus annähernd gleich großen Kristallkörnern bestehen, deren Kontrast durch unterschiedliche Orientierungen zustande kommt und für alle Lagen ähnlich ist. In höherer Auflösung (Abbildung 6.30.b) unterscheidet sich jedoch der Kontrast in der mittleren Lage L2 deutlich von dem, der in den beiden anderen Lagen L1 und L3 zu beobachten ist.



Abbildungen 6.30.a-b: Hellfeldaufnahmen eines Querschliffes der auf die Ta-Schicht aufgedampften 40 nm dicken $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{34,7}\text{Cu}_{14,6}$ -Schicht aufgenommen an unterschiedlichen Stellen mit verschiedenen Auflösungen

Zusätzlich zu dieser Lagenabfolge treten im Si in der Projektion dreieckige Strukturen auf, die auf eine Grenzflächenreaktion mit den darüber liegenden Schichten hindeuten. Um zu überprüfen, ob an der Ta/Si-Grenzfläche eine Silizidbildung stattgefunden hat, wurden von diesen dreieckigen Strukturen hochauflösende TEM-Aufnahmen (Abbildung 6.31.a) und TEM-Aufnahmen im Z-Kontrast-Modus (Abbildung 6.31.b) gemacht.



Abbildungen 6.31: a) Hochauflösende TEM-Aufnahme und b) TEM-Aufnahme im Z-Kontrast-Modus der dreieckigen Strukturen im Si

Im Z-Kontrast-Modus erscheinen die stark streuenden Elemente hell. Tantal streut von den hier beteiligten Elementen am stärksten, deshalb kann davon ausgegangen werden, dass sich in der hier vollständig weiß erscheinenden Schicht über dem Si im Wesentlichen Ta befindet. Im Vergleich zum Si streuen Ti, Ni und Cu stärker, so dass die dreieckigen Strukturen heller erscheinen müssten, wären diese Elemente hier zu finden. Es handelt sich somit nicht um Silizide, die bei der Temperaturbehandlung entstanden sind. Da die Strukturen dunkler als das umgebende Si, das von den beteiligten Elementen am schwächsten streut, erscheinen, bedeutet dieses, dass die Anzahl der streuenden Atome in den Strukturen verringert ist. Daraus folgt, dass es sich bei den hier beobachteten Strukturen um Löcher im Si handelt, wie sie aus anderen Untersuchungen bekannt sind [Eag93].

Um zu untersuchen, inwieweit das Si in die darüberliegenden Schichten hineindiffundiert ist und ob eine 12,5 nm dicke Ta-Schicht als Diffusionsbarriere

zwischen $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten und natürlich oxidiertem Si geeignet ist, wurden im Folgenden EDX-Messungen durchgeführt. Außerdem sollten die chemischen Zusammensetzungen der Einzellagen bestimmt werden, um zu überprüfen, ob mit der hier auftretenden Lagenstruktur eine chemische Phasenseparation verbunden ist und inwieweit die einzelnen Grenzflächen durchmischt sind.

Abbildung 6.32 zeigt eine STEM-Aufnahme, in der gekennzeichnet ist, wo der EDX-Linescan aufgenommen wurde. Dieser wurde senkrecht zur Substratoberfläche vom Si-Substrat aus über das gesamte Schichtsystem bis in den Kleber hinein gemessen.

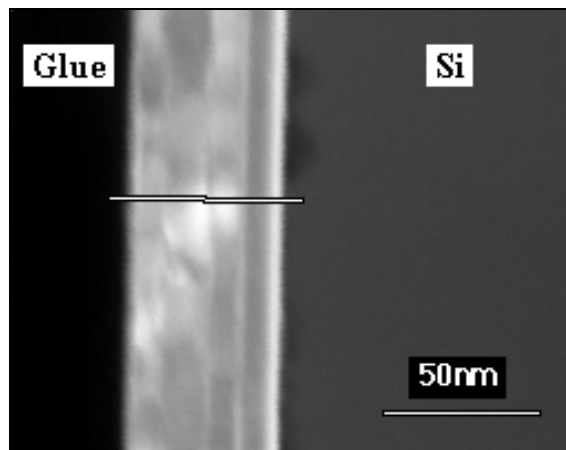


Abbildung 6.32: STEM-Aufnahme, in der der Verlauf des Linescans gekennzeichnet ist. Dieser wurde vom Si (rechts) über das gesamte Schichtsystem bis in den Kleber (links) durchgeführt.

Bei einem EDX-Linescan werden für die zu erwartenden Elemente feste Energiefenster im Energiespektrum vorgegeben und die in diesen Energiebereichen auftretenden Intensitäten aufgezeichnet. Die Energiefenster werden möglichst so gewählt, dass nur charakteristische Röntgenstrahlung einer bestimmten Linie eines Elementes auftritt und keine Überlappung mit Linien anderer Elemente vorhanden ist. In Abbildung 6.33 ist ein typisches Energiespektrum dargestellt, das in einer der Einzellagen aufgenommen wurde. Bei dem zu beobachtenden Kohlenstoff handelt es sich um Kontamination im TEM. Das Gold rührt vom Goldnetz her, auf das die TEM-Probe aufgebracht ist, und der Sauerstoff von der Oxidation der TEM-Probe beim Proben transfer an Luft. Für die EDX-Analyse wurden die Intensitäten der SiK -, TiK_{α} -, TiK_{β} -, NiK_{α} -, NiK_{β} -, CuK_{α} - und CuK_{β} -Linien aufgenommen, deren jeweilige

Energiefenster rot im Spektrum gekennzeichnet sind. Im Bereich der Ta-Schicht werden zusätzlich die Intensitäten der TaM_{α} -, $TaL_{\beta 1}$ - und $TaL_{\beta 2}$ -Linien gemessen. Der durch Bremsstrahlung und Fluoreszenz verursachte Hintergrund, in der Abbildung 6.33 mit BG bezeichnet, wurde in einem Energiebereich gemessen, in dem keine charakteristische Röntgenstrahlung auftritt, und für die jeweiligen Energiefenster angepasst und subtrahiert. Die bei diesem Linescan so gemessenen Intensitätsverläufe für die Elemente Si, Ta, Ti, Ni und Cu sind in Anhang B gezeigt.

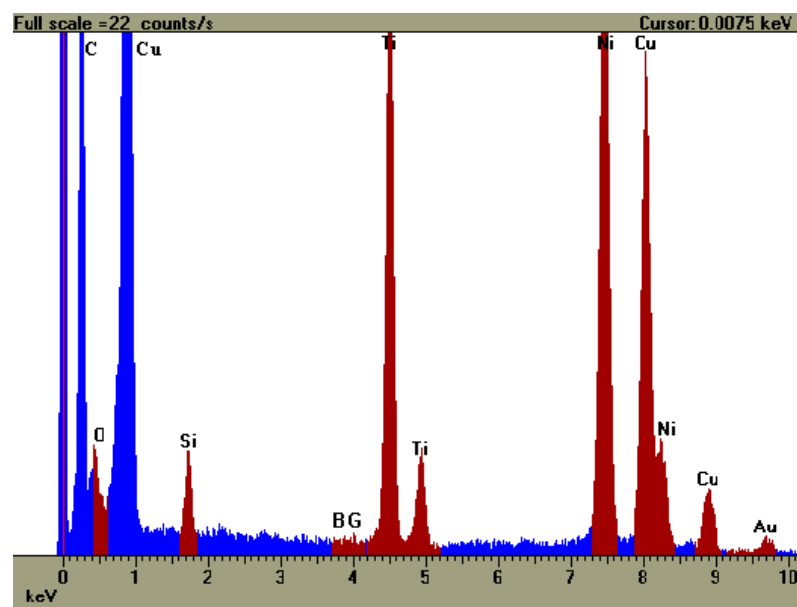


Abbildung 6.33: Typisches Energiespektrum, das in einer der Einzellagen aufgenommen wurde. Rot gekennzeichnet sind die ausgewählten Energiefenster, in denen die Intensität aufgezeichnet wird.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse des EDX-Linescans zusammengefasst werden. Dabei ist zu beachten, dass die hier gemessenen Intensitäten eine Faltung der von den tatsächlichen Konzentrationen hervorgerufenen Intensitäten mit der Breite des Elektronenstrahles darstellen. Diese apparativ bedingte Verschmierung wurde mit ungefähr 1,8 nm bestimmt. Da die Intensitäten der TaL_{β} -Linien innerhalb von ungefähr 1,5 nm abfallen, kann daraus geschlossen werden, dass das Ta scharfe Grenzflächen besitzt und weder in die TiNiCu-Schicht noch in das Si-Substrat diffundiert ist. Die Dicke der Ta-Schicht, die sich aus diesem Linescan ergibt, beträgt

11,4 nm und ist damit geringfügig kleiner als die mittels Kleinwinkelröntgenreflektometrie bestimmte Dicke von 12,5 nm.

Im Energiefenster der SiK-Linie ist ebenfalls die TaM_α-Linie zu finden, die in diesem Energiebereich zusätzlich an die gemessene Intensität angepasst wird. Der Abfall der Si-Intensität ist deutlich breiter als die apparative Verschmierung. Das bedeutet, dass Si, vermutlich aus den Löchern, die in den TEM-Aufnahmen zu erkennen sind, in das Ta hineindiffundiert ist. Nach ungefähr einem Drittel der Dicke der Ta-Schicht ist jedoch kein Si mehr zu beobachten. Der in den TEM-Aufnahmen (Abbildungen 6.30.a und 6.30.b) beobachtete unscharfe Übergang zwischen dem Si-Substrat und der Ta-Schicht ist somit auf das teilweise in die Ta-Schicht diffundierte Si zurückzuführen.

Die Intensitätsverläufe des EDX-Linescans für die Elemente Ti, Ni und Cu zeigen deutlich, dass mit der in den TEM-Bildern zu erkennenden Lagenstruktur auch eine chemische Modulation verbunden ist. Während die Ti-Intensität in den Lagen L1 und L3 größer ist als in der mittleren Lage L2, verhält sich dieses für die Ni-Intensität genau umgekehrt. Cu ist fast ausschließlich in der Lage L2 zu finden. In den Ti-reichen Lagen ist der Cu-Anteil sehr gering.

Die Breite des Abfalls der Ti-Intensität in der Ta-Schicht liegt im Bereich der apparativen Verschmierung, so dass geschlossen werden kann, dass kein Ti in die Ta-Schicht diffundiert ist. In den Abbildungen der einzelnen Linescans liegt die Ti-Flanke an der Schichtoberfläche mit ungefähr 2 nm bis 3 nm deutlich weiter links als die von Ni und Cu. Das bedeutet, dass es an der Schichtoberfläche zu einer Anreicherung von Ti, wahrscheinlich durch die Bildung von TiO₂, kommt. Die Dicke dieses Bereiches entspricht der in den TEM-Aufnahmen erkennbaren Oberflächenschicht. Die Ni-Flanke ist an der Grenzfläche zum Ta deutlich breiter als die von Ti. Es ist somit Ni bis ungefähr zur Mitte der Ta-Schicht hineindiffundiert. Die hohe Intensität, die im Energiefenster der CuK_α-Strahlung in der Ta-Schicht gemessen wird, ist auf die im gleichen Energiebereich auftretende Fluoreszenzstrahlung des Ta zurückzuführen. Diese kann abgeschätzt und subtrahiert

werden. Es ergibt sich eine homogene Verteilung der Cu-Konzentration in der Ta-Schicht, deren obere Grenze mit 5 % bestimmt wurde.

Im Si-Substrat konnten keinerlei Anteile der anderen Elemente beobachtet werden, so dass zusammenfassend geschlossen werden kann, dass Ta mit einer Schichtdicke von ungefähr 10 nm als Diffusionsbarriere zwischen dem hier verwendeten natürlich oxidiertem Si-Substrat und den $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten eine Silizidbildung an der Grenzfläche verhindert. Es sind jedoch Anteile von Cu und Ni in die Ta-Schicht hineindiffundiert.

Zusätzlich wurde aus dem Linescan die integrale Zusammensetzung $\text{Ti}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_z$ oberhalb der Ta-Schicht bestimmt. Diese beträgt $\text{Ti}_{51,4}\text{Ni}_{36,8}\text{Cu}_{11,8}$. Die aus den bei der Kokondensation aufgezeichneten Schichtdicken und den Toolingfaktoren der einzelnen Elemente berechnete Zusammensetzung ergibt: $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{34,7}\text{Cu}_{14,6}$. Der verringerte Cu-Anteil ist vermutlich dadurch zu erklären, dass Cu mit bis zu 5 At.-% homogen in der Ta-Schicht vorliegt und in der Berechnung der integralen Zusammensetzung nicht berücksichtigt wird. Dieses bedeutet eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten und der in der EDX-Analyse bestimmten Zusammensetzung, so dass die hier beobachtete Phasenseparation nicht auf Fehler in der integralen Schichtzusammensetzung zurückzuführen ist.

Eine mögliche Ursache einer solchen Phasenseparation in der Schicht könnte in Ratschwankungen während des Aufdampfprozesses für die einzelnen Elemente zu finden sein. Diese hätten Teillagen mit stark veränderter Zusammensetzung zur Folge, die während der Temperaturbehandlung in unterschiedlichen Phasen kristallisieren könnten. Während des Aufdampfprozesses wurden in äquidistanten Schritten die Schichtdicken der einzelnen Elemente von den Schichtdickenmonitoren abgelesen und mithilfe der Toolingfaktoren die Zusammensetzung der jeweils in diesem Zeitintervall aufgedampften Teillage bestimmt. Tabelle 6.5 fasst die bestimmten Schichtzusammensetzungen der Teillagen zusammen.

Aufdampfzeit [s]	Schichtzusammensetzung der jeweiligen Lage		
	Titan [%]	Nickel [%]	Kupfer [%]
18	50,7	34,0	15,3
36	51,4	34,5	14,1
54	50,0	35,6	14,4
72	51,0	34,3	14,7
90	50,3	35,2	14,5
101	50,8	34,9	14,3

Tabelle 6.5: Schichtzusammensetzungen der im jeweiligen Zeitintervall aufgedampften Teillage

Die Schwankungen in den Konzentrationen der einzelnen Elemente liegen bei ungefähr 1 bis 2 At.-% und weichen für jede Teillage weniger als 1 At.-% von der integralen Zusammensetzung $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{34,7}\text{Cu}_{14,6}$ ab, so dass Ratenschwankungen während des Aufdampfprozesses als Ursache für die hier beobachtete chemische Phasenseparation ausgeschlossen werden können.

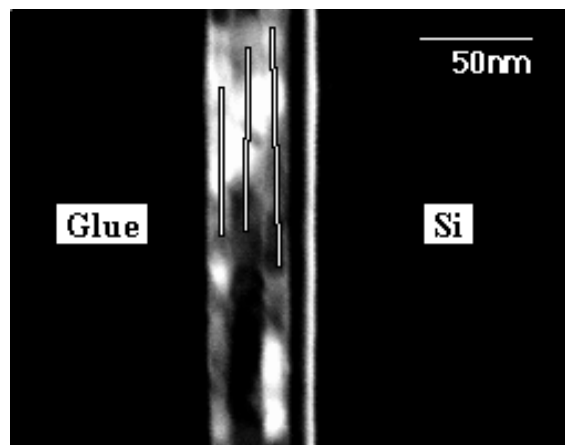


Abbildung 6.34: STEM-Aufnahme, in der gekennzeichnet ist, wo die EDX-Spektren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Einzellagen aufgenommen wurden.

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Einzellagen L1 bis L3 wurden EDX-Spektren über den gesamten Energiebereich jeweils an einem festen Ort aufgenommen, die computergesteuert hintergrundkorrigiert und ausgewertet werden können. Abbildung 6.34 zeigt eine STEM-Aufnahme, in der gekennzeichnet

ist, wo auf der Probe EDX-Spektren aufgenommen wurden. Entlang jeder Linie wurden dabei zehn Spektren in äquidistanten Schritten gemessen.

Die quantitative Analyse erfolgte mithilfe der Cliff-Lorimer-Methode [Wil96]. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Konzentrationen C_i eines Elementes i eine bestimmte Intensität charakteristischer Röntgenstrahlung hervorruft. Die Cliff-Lorimer-Gleichung 6.1 besagt, dass die Verhältnisse der Konzentrationen der einzelnen Elemente gegeben werden durch die Verhältnisse der hintergrundkorrigierten Intensitäten I_i hervorgerufen durch die einzelnen Elemente. Der Proportionalitätsfaktor k_{AB} , der sogenannte Cliff-Lorimer-Faktor, ist für dünne TEM-Proben im Wesentlichen abhängig von den Ordnungszahlen der Elemente A und B und der Energie des Elektronenstrahles und ist in der Literatur für alle Elemente tabelliert.

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (6.1)$$

Die Ergebnisse der so ausgewerteten einzelnen EDX-Spektren sind im Anhang C gegeben. Die bestimmten chemischen Zusammensetzungen an den zehn Messpunkten pro Einzellege weichen dabei nur sehr geringfügig voneinander ab, so dass auf sehr homogene Einzellagen geschlossen werden kann. Die jeweiligen Zusammensetzungen der Einzellagen wurden daher aus den Mittelwerten bestimmt und sind mit den aus dem Linescan ermittelten Einzellagendicken in Tabelle 6.6 zusammengefasst.

Lage 1	Lage 2	Lage 3
$\text{Ti}_{61}\text{Ni}_{35}\text{Cu}_4$	$\text{Ti}_{32}\text{Ni}_{41}\text{Cu}_{27}$	$\text{Ti}_{61}\text{Ni}_{35}\text{Cu}_4$
10,8 nm	15,5 nm	9,8 nm

Tabelle 6.6: Chemische Zusammensetzung der Einzellagen L1 bis L3 ermittelt aus den in Anhang C gezeigten Ergebnissen der EDX-Spektren

Zusammenfassend zeigen diese EDX-Ergebnisse, dass der in den TEM-Aufnahmen (Abbildung 6.30.a und 6.30.b) beobachtete Kontrast zwischen den Lagen von einer

chemischen Phasenseparation hervorgerufen wird. Die Lagen L1 und L3 weisen dabei den gleichen Kontrast auf, da sie auch chemisch identisch sind.

Die auftretenden Phasen mit den aus der EDX-Analyse bestimmten Zusammensetzungen lassen sich mithilfe des in Abbildung 6.35 dargestellten ternären Phasendiagramms nach van Loo et al. [vLo78] ermitteln. Die Einzellagen L1 und L3 mit einer Zusammensetzung von $Ti_{61}Ni_{35}Cu_4$ werden als Ti_2Ni -Phase interpretiert, in der ein geringer Anteil Cu gelöst ist, und die Einzellage L2 mit einer Zusammensetzung von $Ti_{32}Ni_{41}Cu_{27}$ als die sogenannte D-Phase. Bei der Ti_2Ni -Phase handelt es sich um eine kubisch flächenzentrierte Struktur, die bereits in Kapitel 3.1 beschrieben wurde. Die D-Phase besitzt eine tetragonale Struktur vom Typ $MoSi_2$.

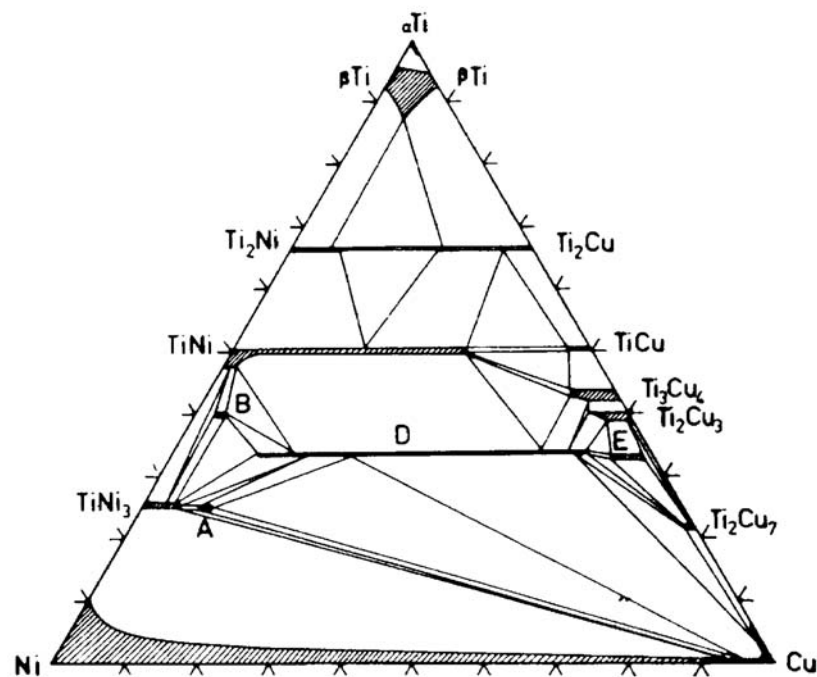


Abbildung 6.35: Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm des TiNiCu-Legierungssystems bei 800 °C nach van Loo et al. [vLo78]

Untersuchungen von Chang und Grummon an dünnen $Ti_{47,4}Ni_{46,5}Cu_{6,1}$ -Schichten, die durch Sputterdeposition hergestellt werden, zeigen beim thermischen Auslagern eine Ausscheidungsbildung zweier verschiedener Phasen in der kubischen B2-Matrix [Cha97]. Die erste Phase, Ti_2Ni , bildet sich ausschließlich in den Korngrenzen. Die

zweite Ausscheidungsphase, die sich sowohl in den Korngrenzen als auch im Korninneren bildet, hat eine chemische Zusammensetzung von $\text{Ti}_{33}\text{Ni}_{43}\text{Cu}_{24}$ und wird als $(\text{NiCu})_2\text{Ti}$ bezeichnet. Die Strukturanalyse ergibt, dass es sich hierbei um die von van Loo beschriebene tetragonale D-Phase handelt.

Dieses bedeutet, dass die von Chang und Grummon beschriebenen Ausscheidungen chemisch und strukturell identisch sind mit den Einzellagen der hier untersuchten Schichten. Durch einen Vergleich der Röntgendiffraktogramme lassen sich die bisher nicht identifizierten Reflexe der Fremdphasen in den hier untersuchten $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten zuordnen. Abbildung 6.36 zeigt nochmals das Röntgendiffraktogramm der 40 nm dicken $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{34,7}\text{Cu}_{14,6}$ -Schicht, die auf die Ta-Diffusionsbarriere aufgedampft wurde. Bei den beiden zusätzlich zu den Ta-Reflexen auftretenden Reflexen handelt es sich jeweils um eine Überlagerung von Reflexen der Ti_2Ni -Lagen L1 und L3 und der $(\text{NiCu})_2\text{Ti}$ -Lage L2 (D-Phase), was auf eine feste Orientierungsbeziehung zwischen den Einzellagen hindeutet.

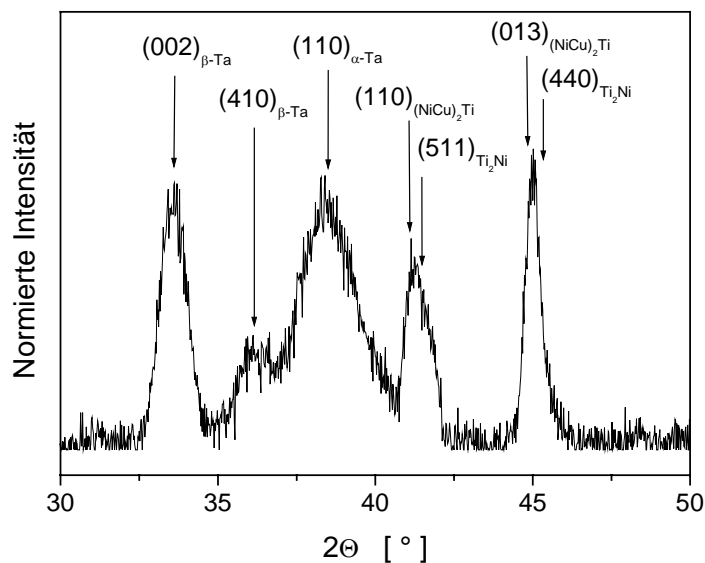
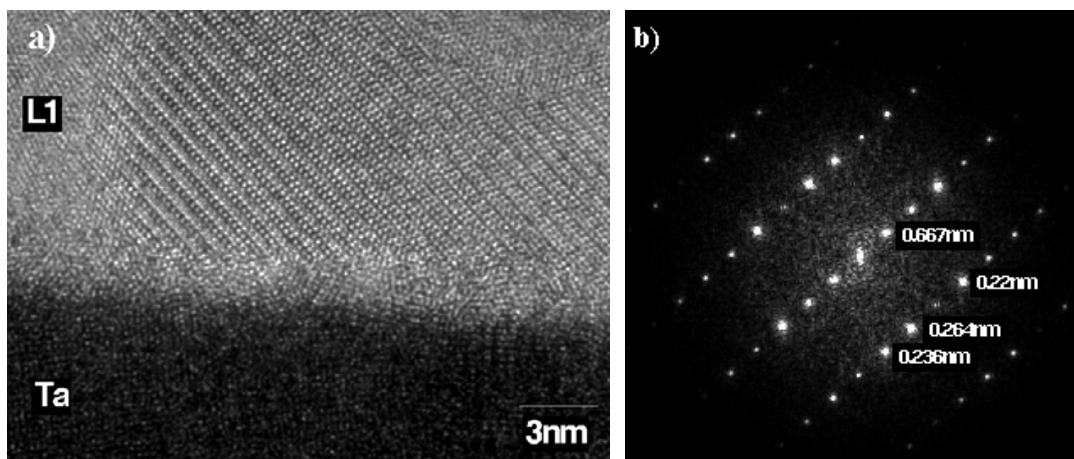


Abbildung 6.36: Röntgendiffraktogramm der 40 nm dicken $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{34,7}\text{Cu}_{14,6}$ -Schicht, die auf Ta aufgedampft wurde

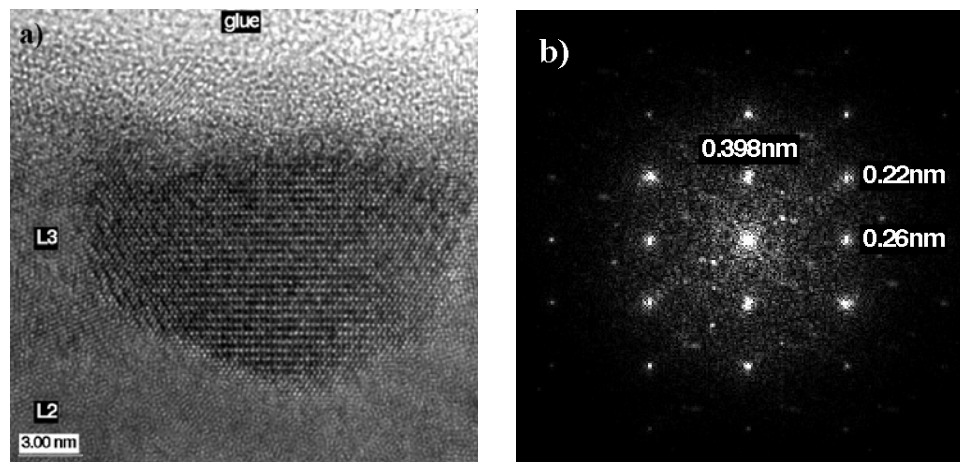
Um die ermittelten Strukturen der Einzellagen verifizieren zu können, wurden von der vorliegenden Lagenstruktur hochauflösende TEM-Aufnahmen gemacht.

Abbildung 6.37.a zeigt eine Aufnahme der Lage L1 mit der darunter liegenden Ta-Diffusionsbarriere. An der Grenzfläche dieser beiden Schichten befindet sich eine unstrukturierte, ungefähr 2 nm dicke Zwischenschicht, die, wie oben beschrieben, auf eine Durchmischung der oberen Ta-Schicht mit Ni und Cu zurückzuführen ist. Über der Zwischenschicht ist deutlich ein kristalliner Bereich in der Lage L1 zu erkennen. Von diesem wurde die Fouriertransformierte berechnet, die in Abbildung 6.37.b zu sehen ist. Aus dieser wurden für vier Reflexe die Netzebenenabstände berechnet, die in der Abbildung mit angegeben sind. Anhand der JCPDS-ICDD-Röntgendatenbank lassen sich diese Reflexe der Ti_2Ni -Phase zuordnen, so dass zusammenfassend geschlossen werden kann, dass es sich bei der Lage L1 mit der Zusammensetzung $Ti_{61}Ni_{35}Cu_4$ um eine Ti_2Ni -Schicht handelt, in der ein geringer Anteil von 4 At.-% Cu gelöst ist.



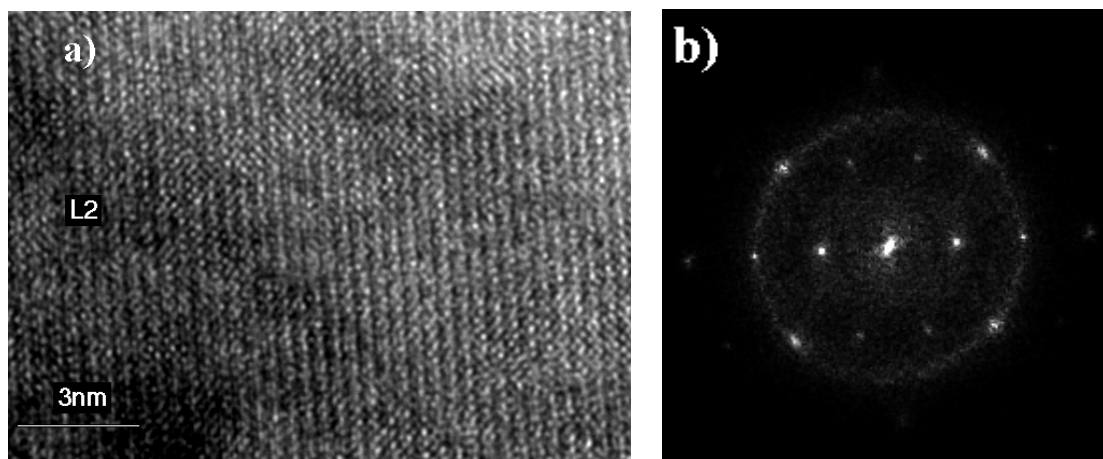
Abbildungen 6.37: a) Hochauflösende TEM-Aufnahme der Lage L1 mit der Zusammensetzung $Ti_{61}Ni_{35}Cu_4$ mit darunterliegender Ta-Diffusionsbarriere und b) berechnete Fouriertransformierte des kristallinen Bereiches in L1

Abbildung 6.38.a zeigt eine hochauflösende TEM-Aufnahme der Einzellege L3. Oberhalb dieser Lage ist an der Schichtoberfläche deutlich eine weitere, ungefähr 2 nm bis 3 nm dicke Schicht zu erkennen, die aufgrund der EDX-Ergebnisse als eine TiO_2 -Schicht gedeutet wurde. Für die Lage L3 ergibt sich aus der Fouriertransformierten (Abbildung 6.38.b), dass es sich auch hierbei um eine Ti_2Ni -Schicht handelt, in der der geringe Cu-Anteil gelöst ist.



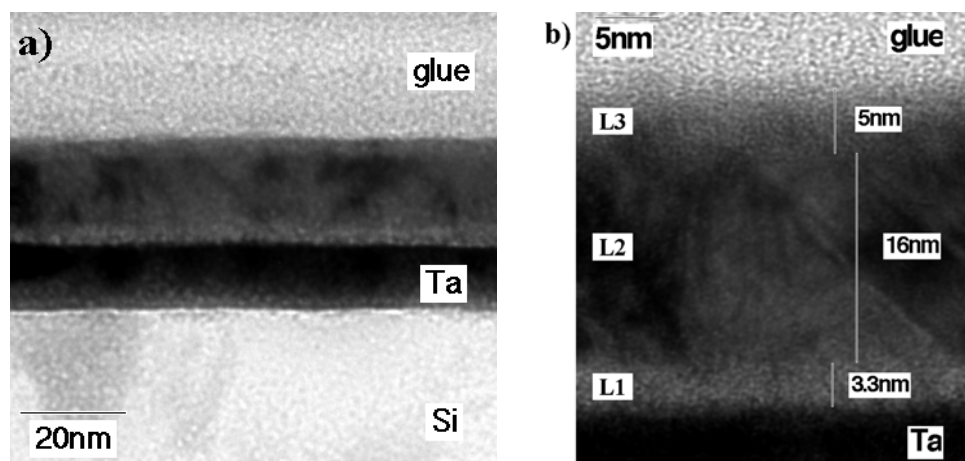
Abbildungen 6.38: a) Hochauflösende TEM-Aufnahme der Lage L3 mit der Zusammensetzung $\text{Ti}_{61}\text{Ni}_{35}\text{Cu}_4$ mit darüber liegender TiO_2 -Schicht
b) berechnete Fouriertransformierte des kristallinen Bereiches in L3

Von der mittleren Einzellege L2 mit der Zusammensetzung $\text{Ti}_{32}\text{Ni}_{41}\text{Cu}_{27}$ ist eine hochauflösende TEM-Aufnahme und die daraus berechnete Fouriertransformierte in den Abbildungen 6.39.a und 6.39.b gezeigt. Die Netzebenenabstände, die sich aus den hier auftretenden Reflexen ergeben, konnten keiner Phase eindeutig zugeordnet werden.



Abbildungen 6.39: a) Hochauflösende TEM-Aufnahme der Lage L2 mit der Zusammensetzung $\text{Ti}_{32}\text{Ni}_{41}\text{Cu}_{27}$ mit darüber liegender TiO_2 -Schicht
b) berechnete Fouriertransformierte des kristallinen Bereiches in L2

Die vorangegangenen Untersuchungen an einer 50 nm dicken $\text{Ti}_{50,8}\text{Ni}_{33,6}\text{Cu}_{15,6}$ -Schicht, die auf Si aufgedampft wurde, und an der oben beschriebenen 40 nm dicken $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{34,7}\text{Cu}_{14,6}$ -Schicht, die auf Ta aufgedampft wurde, haben gezeigt, dass für derartig dünne Schichten kein Formgedächtniseffekt mehr zu beobachten ist. Der Vergleich der Röntgendiffraktogramme weist darauf hin, dass jeweils die gleichen Fremdphasen auftreten. Um zu überprüfen, ob die beobachtete Phasenseparation in drei Einzellagen mit den ermittelten Zusammensetzungen und Strukturen charakteristisch für $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten mit Dicken unterhalb 50 nm ist oder ob für noch dünnere Schichten eventuell eine andere Phasenabfolge zu beobachten ist, wurde eine weitere, 25 nm dicke Schicht auf Ta aufgedampft und untersucht. Die Schicht wurde unter identischen Präparationsbedingungen wie die vorangegangene hergestellt und ihre Zusammensetzung beträgt $\text{Ti}_{49,4}\text{Ni}_{36,4}\text{Cu}_{14,2}$.



Abbildungen 6.40.a-b: Hellfeldaufnahmen eines Querschliffes der auf die Ta-Schicht aufgedampften 25 nm dicken $\text{Ti}_{49,4}\text{Ni}_{36,4}\text{Cu}_{14,2}$ -Schicht aufgenommen an unterschiedlichen Stellen mit verschiedenen Auflösungen

Die Abbildung 6.40.a zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme eines Querschliffes des Schicht-Substrat-Verbundes und Abbildung 6.40.b eine hochauflösende TEM-Aufnahme der Schicht. Es ist auch für diese nominell 25 nm dicke $\text{Ti}_{49,4}\text{Ni}_{36,4}\text{Cu}_{14,2}$ -Schicht deutlich eine Phasenseparation in drei Einzellagen zu erkennen. Die Einzellagendicken sind in Abbildung 6.40.b angegeben.

Für die 40 nm dicke Schicht, deren Einzellagendicken jeweils 10 nm und mehr betragen, wurden zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mehrere EDX-Spektren pro Einzellage an verschiedenen Stellen aufgenommen (vgl. STEM-Aufnahme in Abbildung 6.34). Die apparative Verschmierung des Elektronenstrahles von ungefähr 1,8 nm würde bei diesem Verfahren aufgrund der geringen Schichtdicke der Lagen L1 und L3 in der hier untersuchten Schicht zu großen Ungenauigkeiten führen. Aus diesem Grunde wurden einem Linescan ähnlich 60 EDX-Spektren in äquidistanten Schritten vom Si-Substrat über das Schichtsystem bis in den Kleber hineingemessen. In der dazugehörigen STEM-Aufnahme in Abbildung 6.41 ist der Verlauf der Spektrenaufnahme durch die Linie gekennzeichnet.

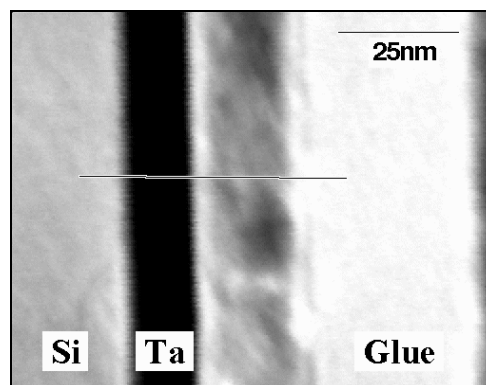


Abbildung 6.41: STEM-Aufnahme, in der gekennzeichnet ist, wo die EDX-Spektren zur Bestimmung der Konzentrationsprofile aufgenommen wurden.

Jedes EDX-Spektrum wurde dabei über die gesamte Energieskala aufgezeichnet und, wie oben beschrieben, mit dem Cliff-Lorimer-Verfahren ausgewertet. In Abbildung 6.42 ist die Auswertung dieser EDX-Spektren hinsichtlich der Ti-, Ni- und Cu-Konzentrationen dargestellt.

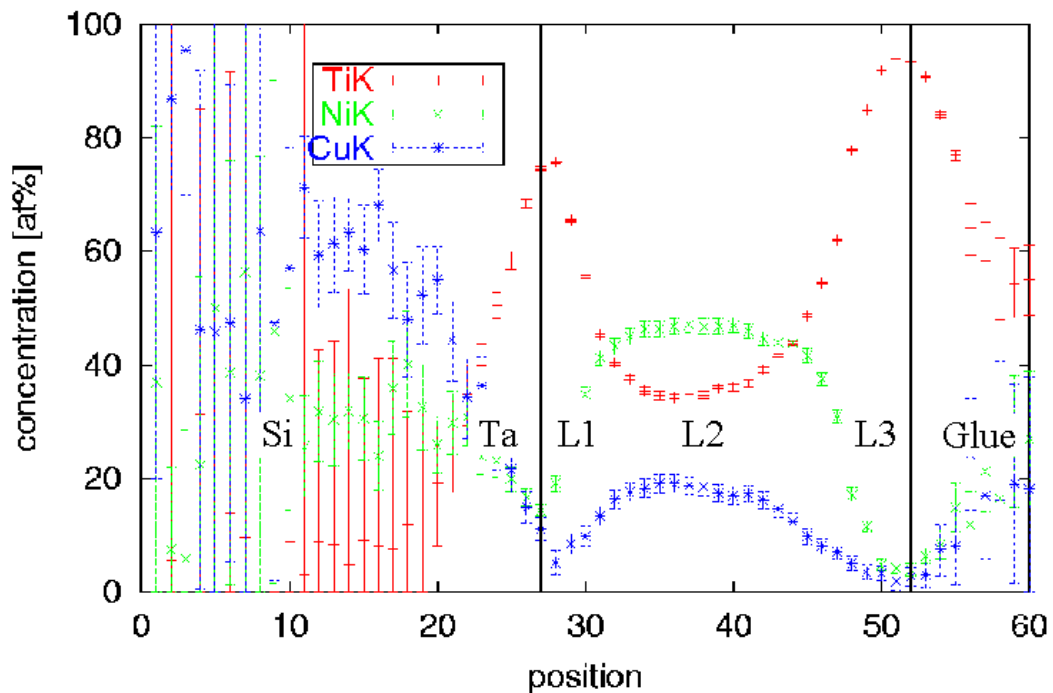


Abbildung 6.42: Auswertung der 60 EDX-Spektren für die 25 nm dicke $\text{Ti}_{49,4}\text{Ni}_{36,4}\text{Cu}_{14,2}$ -Schicht

Für die mittlere Lage L2 ergibt sich im auftretenden Konzentrationsplateau ungefähr eine Zusammensetzung von $\text{Ti}_{36}\text{Ni}_{46}\text{Cu}_{18}$. Dabei handelt es sich nach dem ternären Phasendiagramm in Abbildung 6.35 wie schon bei der Einzellage L2 bei der 40 nm dicken Schicht um die sogenannte D-Phase. Die Zusammensetzungen der Einzellagen L1 und L3 können aufgrund der starken Konzentrationsgradienten verursacht durch die geringen Schichtdicken der Lagen lediglich abgeschätzt werden. Dabei beträgt die Cu-Konzentration in der Einzellage L1 deutlich unter 10 At.-%. Die Ti-Konzentration variiert zwischen ungefähr 75 At.-% und 50 At.-% und die Ni-Konzentration zwischen 20 At.-% und 40 At.-%, so dass geschlossen wird, dass sich hier wie in der 40 nm dicken Schicht an der Grenzfläche zum Ta eine Ti_2Ni -Lage bildet, in der ein geringer Anteil Cu gelöst ist. Für die Einzellage L3 scheint sich jedoch eine andere als die Ti_2Ni -Phase auszubilden. Die Ni- und Cu-Konzentrationen fallen unter 5 At.-% ab und die Ti-Konzentration steigt auf 95 At.-% an, so dass nach dem Phasendiagramm angenommen wird, dass es sich hier um eine β -Ti-Schicht handelt, in der geringe Anteile Ni und Cu gelöst sind.

Es wird zusammenfassend festgehalten, dass in beiden Schichten, die im TEM untersucht wurden, eine Phasenseparation in drei Einzellagen zu beobachten ist. Während sich jedoch für die 40 nm dicke $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{34,7}\text{Cu}_{14,6}$ -Schicht eine Phasenabfolge Ta / Ti_2Ni / D-Phase / Ti_2Ni ausbildet, unterscheidet sich die 25 nm dicke $\text{Ti}_{49,4}\text{Ni}_{36,4}\text{Cu}_{14,2}$ -Schicht vor allem in einem erhöhten Ti-Anteil in allen drei Lagen. Für diese Schicht ergibt sich eine Phasenabfolge Ta / Ti_2Ni / D-Phase / β -Ti.

7 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Ergebnisse an dünnen Schichten der Formgedächtnislegierungen TiNi und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ dargestellt. Die Messungen an den amorphen Ausgangsschichten für das binäre TiNi und das ternäre $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$, sowie die Messungen an den kristallinen Formgedächtnisschichten der Zusammensetzungen TiNi, $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{42,3}\text{Cu}_{7,0}$, $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ und $\text{Ti}_{51,4}\text{Ni}_{28,5}\text{Cu}_{20,1}$ wurden im Detail beschrieben und durch den Vergleich mit Literaturdaten interpretiert. Im Folgenden sollen diese Messungen zusammenfassend diskutiert werden. Anschließend daran wird sich die Diskussion der Untersuchungen zur Schichtdickenvariation in dünnen $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten und zur im Transmissions-elektronenmikroskop beobachteten Phasenseparation.

Die Röntgendiffraktogramme der durch Kokondensation mittels Elektronenstrahlverdampfens hergestellten TiNi- und $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten zeigen, dass diese bei Substrattemperaturen unterhalb von 300 °C amorph aufwachsen. Das Wachstumsverhalten der amorphen Schichten wurde während der Schichtherstellung untersucht und weist sowohl für TiNi- als auch für $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten den für amorphe Aufdampfschichten typischen Spannungsverlauf auf. In Abhängigkeit der Schichtdicke sind dabei drei verschiedene Wachstumsstadien zu beobachten. Zu Beginn des Schichtwachstums treten starke Zugspannungen auf. Nach nur wenigen Nanometern folgt für alle untersuchten Schichten ein Bereich konstanten Druckspannungsaufbaus. Spannungsmessungen bei veränderlichen Substrattemperaturen an TiNi-Schichten zeigen, dass die momentan in der Schicht auftretenden Druckspannungen mit der Substrattemperatur zunehmen und der Übergang zu den in den Wachstumsspätstadien zu beobachtenden konstanten Zugspannungen mit steigender Substrattemperatur bei größeren Schichtdicken auftritt. Diese konstanten Zugspannungen in den Wachstumsspätstadien sind dabei für die bei Raumtemperatur kokondensierten Schichten am größten und nehmen mit der Substrattemperatur ab. Rastertunnelmikroskopische Messungen zeigen für alle untersuchten amorphen TiNi- und $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten die für solche amorphen Aufdampfschichten typischen hügelartigen Oberflächenstrukturen. Eine quantitative Auswertung der

aufgenommenen STM-Bilder ergibt, dass die Schichtrauigkeit und die Abmessungen der lateralen Strukturen mit der Schichtdicke zunehmen. Die Messungen an TiNi-Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen aufgedampft wurden, weisen zusätzlich auf einen Zusammenhang zwischen dem Spannungsverlauf und der Entwicklung der Oberflächenstrukturen der Schichten hin. Während die bei hohen Substrattemperaturen aufgedampften Schichten, die druckverspannt aufwachsen, eine geringe Rauigkeit und Hügelstrukturen kleiner Durchmesser besitzen, sind diese für die zugverspannten Schichten deutlich größer.

Aus diesen Messungen kann geschlossen werden, dass für eine definierte Schichtdicke durch Variation der Substrattemperatur beim Aufdampfen sowohl druck- als auch zugverspannte amorphe TiNi- und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Ausgangsschichten hergestellt werden können, deren Mikrostruktur durch den Spannungszustand vorgegeben ist.

Bei der gewählten Temperaturbehandlung entstehen durch Kristallisation der amorphen Ausgangsschichten sowohl TiNi- als auch $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Formgedächtnisschichten, bei denen im Folgenden das Umwandlungsverhalten während der martensitischen Phasenumwandlung mittels Röntgendiffraktometrie und Messungen der mechanischen Schichtspannungen in Abhängigkeit der Temperatur untersucht wurden. Außerdem wurden STM-Messungen der Oberflächenmorphologie bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Röntgendiffraktogramme der hergestellten binären TiNi-Schichten zeigen, dass beim Abkühlen bis auf Raumtemperatur noch keine martensitische Phasenumwandlung stattfindet. Die Schichten liegen in der austenitischen Hochtemperaturphase vor. Erst durch weiteres Abkühlen der TiNi-Schichten in flüssigem Stickstoff kommt es zur martensitischen Umwandlung. Aufgrund der großen Breite der Temperaturhysterese der binären TiNi-Schichten findet die Rückumwandlung vom Martensit in den Austenit jedoch oberhalb von Raumtemperatur statt und kann somit durch Röntgenmessungen und durch Messungen der mechanischen Schichtspannungen beim Erwärmen verfolgt werden. Die TiNi-Schichten zeigen dabei eine einstufige Phasenumwandlung von der martensitischen monoklinen B19'-

Struktur in die austenitische kubisch raumzentrierte B2-Struktur. Der Spannungshub, der dabei beobachtet wird, ist mit $\Delta\sigma=185$ MPa kleiner als der von dickeren Schichten, die durch Sputterdeposition hergestellt wurden, oder vom Kompaktmaterial. Dieses wird dadurch gedeutet, dass an der Grenzfläche zwischen den $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten und dem Si-Substrat bei der Temperaturbehandlung eine Reaktionsschicht entsteht und sich somit nur ein Teil der Schicht umwandelt.

Die großen Unterschiede von ungefähr 20 °C in den gemessenen Austenitstart- bzw. den Austenitendtemperaturen der Schichten lassen sich durch unterschiedliche Schichtzusammensetzungen erklären. Als Grund hierfür werden die in Kapitel 4.2 diskutierten Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Toolingfaktoren und Ratschwankungen der Elektronenstrahlverdampfer angesehen. Ti_3Ni_4 -Ausscheidungen in einer der untersuchten Schichten weisen auf einen erhöhten Ni-Anteil in dieser Schicht hin, der in TiNi-Legierungsschichten zu einem Absinken der Umwandlungstemperaturen führt. Die niedrigen Umwandlungstemperaturen der binären TiNi-Schichten verbunden mit einer großen Breite der Temperaturhysterese haben zur Folge, dass die martensitische Phasenumwandlung mit den vorhandenen Charakterisierungsmethoden nicht vollständig untersucht werden konnte. Außerdem verhindern die starken Schwankungen in den Umwandlungstemperaturen, verursacht schon durch eine geringe Variation der Schichtzusammensetzung, Rückschlüsse über den Einfluss des Spannungszustandes und der Mikrostruktur auf die Umwandlungstemperaturen.

Im Folgenden wurden daher ternäre $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Schichten untersucht. Für Cu-Konzentrationen von 15 At.-% und 20 At.-% konnten Formgedächtnisschichten hergestellt werden, die eine martensitische Phasenumwandlung von einer austenitischen kubisch raumzentrierten Hochtemperaturphase in eine martensitische orthorhombische Tieftemperaturphase zeigen und deren Eigenschaften mit denen von Kompaktmaterialien vergleichbar sind. Der Einfluss der Cu-Substitution besteht darin, dass die Breite der Temperaturhysterese deutlich herabgesenkt wird. Sie beträgt für alle untersuchten Schichten maximal 5 °C. Ein weiterer Vorteil sind die stabilen Umwandlungstemperaturen bei einer relativ großen Variation der Cu-

Konzentration für Schichten gleicher Schichtdicke. Für die Schichten mit einer Cu-Konzentration von 7 At.-% Cu liegt die Martensitstarttemperatur unterhalb der Raumtemperatur. Dieses ist auf Ti-reiche Ausscheidungen zurückzuführen, die einerseits die Ti-Konzentration in der martensitischen Matrix verringern und somit ein Absinken der Umwandlungstemperaturen zur Folge haben können. Andererseits können diese Ti-reichen Ausscheidungen als zur Matrix kohärente Ausscheidungen auftreten und durch intrinsische Spannungsfelder die Martensitbildung verhindern und damit zu einer Stabilisierung der Hochtemperaturphase führen. Die Messungen an den amorphen $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten haben gezeigt, dass es durch die Variation der Schichtdicke möglich ist, Ausgangsschichten mit definiertem Spannungszustand und einer definierten Mikrostruktur vorzugeben.

Es war die Idee, den Einfluss des Ausgangszustandes auf die charakteristischen Größen der martensitischen Phasenumwandlung zu untersuchen, um Eigenschaften, wie z. B. den Spannungshub, die Umwandlungstemperaturen oder die Breite der Temperaturhysterese, gezielt einstellen zu können. Ein weiteres Ziel bestand darin, Formgedächtnisschichten mit Schichtdicken von nur wenigen Nanometern herzustellen, die mit Kompaktmaterialien vergleichbare Eigenschaften aufweisen sollten und so für eventuelle Anwendungen in der Nanotechnologie von Interesse sein könnten.

Die Untersuchungen zur Schichtdickenvariation haben ergeben, dass es gelungen ist, die Schichtdicke für $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Formgedächtnisschichten bis auf 75 nm zu reduzieren. Die Schichten zeigen dabei einen für aktorische Anwendungen, wie z. B. Mikroschalter oder -stellelemente, ausnutzbaren Spannungshub von 200 MPa bis 300 MPa und Umwandlungstemperaturen oberhalb der Raumtemperatur. Außerdem weisen alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten dünnen $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Formgedächtnisschichten eine besonders geringe Breite der Temperaturhysterese von maximal 5 °C auf. Während jedoch bis zu Schichtdicken von 200 nm in den Röntgendiffraktogrammen keinerlei Anteile von Fremdphasen in den Schichten zu erkennen sind, ist dieses für dünnere Schichten nicht mehr der Fall. Für Schichtdicken von 150 nm und 75 nm sind neben der martensitischen Phase

Fremdphasen vorhanden. Bei einer weiteren Reduzierung der Schichtdicke bis auf 50 nm ist der Anteil der martensitischen Phase vollständig verschwunden, was zum Ausbleiben der martensitischen Phasenumwandlung und somit zum Verlust der Formgedächtnis-eigenschaften führt.

Ein Grund hierfür könnte in der für eine 300 nm dicke $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{33,9}\text{Cu}_{15,4}$ -Schicht im TEM beobachteten Reaktionsschicht an der Grenzfläche zwischen dem Si-Substrat und den $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten liegen. Um diese Reaktionsschicht zu vermeiden und damit eine weitere Reduzierung der Schichtdicke der Formgedächtnisschichten zu erreichen, wurde im Folgenden eine 12,5 nm dicke Ta-Schicht als Diffusionsbarriere zwischen den $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten und dem Si-Substrat eingesetzt.

Es wurden unter unveränderten Präparationsbedingungen $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten mit einer Dicke von 25 nm bzw. 40 nm auf die Ta-Schicht aufgedampft und in situ thermisch ausgelagert. Im Röntgendiffraktogramm sind neben den Reflexen, die dem Ta zugeordnet werden können, nur die Reflexe zu erkennen, die auch bei der 50 nm dicken $\text{Ti}_{50,6}\text{Ni}_{34,1}\text{Cu}_{15,3}$ -Schicht auftreten, die direkt auf das Si aufgedampft wurde, und als Reflexe von Fremdphasen gedeutet wurden. Es sind wiederum keine Anteile einer martensitischen Phase zu beobachten und damit auch keine Phasenumwandlung. Um die chemische Zusammensetzung und die Struktur dieser Fremdphasenanteile zu bestimmen, wurden die auf Ta aufgedampften Schichten mittels TEM-, HRTEM- und EDX-Messungen untersucht.

In den TEM-Aufnahmen der beiden Schichten sind dabei deutlich drei zur Oberfläche des Si-Substrates parallel strukturierte Einzellagen zu beobachten. Die EDX-Analyse zeigt, dass mit der in den TEM-Aufnahmen beobachteten Lagenstruktur auch eine chemische Phasenseparation verbunden ist. Für die Einzellagen der 40 nm dicken $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{34,7}\text{Cu}_{14,6}$ -Schicht an der Ta-Grenzfläche L1 und an der Schichtoberfläche L3 wurde eine Zusammensetzung von $\text{Ti}_{61}\text{Ni}_{35}\text{Cu}_4$ und für die mittlere Einzellage L2 eine Zusammensetzung von $\text{Ti}_{32}\text{Ni}_{41}\text{Cu}_{27}$ ermittelt. Aus den Ergebnissen der Strukturanalyse mittels Röntgendiffraktometrie und

hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie ergibt sich für die hier beobachtete Abfolge der Phasen: Ta / Ti₂Ni / D-Phase / Ti₂Ni.

Wegen Ungenauigkeiten der EDX-Analyse aufgrund der geringen Einzellagendicke L1 und L3 der 25 nm dicken Ti_{49,4}Ni_{36,4}Cu_{14,2}-Schicht können die Zusammensetzungen der Einzellagen für diese Schicht lediglich abgeschätzt werden. Es ist jedoch für alle drei Einzellagen eine erhöhte Ti-Konzentration zu erkennen.

Während die Einzellagen L1 bzw. L2 wie bei der 40 nm dicken Schicht als Ti₂Ni bzw. als D-Phase interpretiert werden, enthält die Lage 3 fast ausschließlich Ti, was als β-Ti mit geringen Anteilen Ni und Cu gedeutet wird. Es ergibt sich somit für diese Schicht eine etwas andere Phasenabfolge mit: Ta / Ti₂Ni / D-Phase / β-Ti.

Hassdorf et al. berichten für 400 nm dicke Ti₅₁Ni₃₈Cu₁₁-Schichten, die durch Molekularstrahlepitaxie bei Substrattemperaturen von 200 °C hergestellt wurden, ebenfalls über eine Ti₂Ni-Schicht an der Grenzfläche zum Substrat, mit einem zur darüber liegenden martensitischen Phase zunehmenden gelösten Cu-Anteil von 3 bis 10 At.-%. Die Entstehung dieser Ti₂Ni-Grenzflächenschicht wird begünstigt durch eine hoch orientierte TiO₂-Reaktionsschicht, die sich beim Aufdampfen bei diesen Substrattemperaturen durch die Reaktion des Ti mit dem Sauerstoff des verwendeten thermisch oxidierten SiO₂-Substrates bildet [Obe99] und auf der die Ti₂Ni-Schicht epitaktisch entsteht. Eine solche hoch orientierte TiO₂-Schicht an der Grenzfläche zum Ta ist in den hier untersuchten Schichten nicht zu beobachten und aufgrund der niedrigen Substrattemperaturen und des geringen Anteils an natürlichem Oxid auf dem Ta nicht zu erwarten. Es wird daher geschlossen, dass aufgrund verschiedener Substrate und der unterschiedlichen Substrattemperaturen für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten ein anderer Mechanismus zu der beschriebenen Phasenseparation führt.

Als Ursache für die auftretende Phasenseparation in den auf Ta aufgedampften Ti₅₁Ni₃₄Cu₁₅-Schichten wird vielmehr die beobachtete Ni- und Cu-Diffusion in die Ta-Diffusionsbarriere und die damit verbundene Änderung der mittleren Zusammensetzung der Schicht angesehen. Die EDX-Analyse ergibt, dass Cu mit einer Konzentration von ungefähr 5 At.-% über die gesamte Ta-Schicht homogen

verteilt ist und dass Ni bis ungefähr zur Mitte der Ta-Schicht hineindiffundiert ist. Hinweise auf einen Ti-Anteil in der Ta-Schicht konnten nicht gefunden werden. Dieses führt zu einer Verarmung der aufgedampften $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten an Ni und Cu und entsprechend zu einer Anreicherung von Ti in der verbliebenen Matrix. Als Folge hiervon kommt es zur Keimbildung der Ti_2Ni -Phase an der Grenzfläche in der lediglich ein geringer Cu-Anteil gelöst wird. Die Bildung der Ti_2Ni -Phase wird dabei solange fortgesetzt werden können, wie ausreichend Ti in der verbliebenen Matrix zur Bildung dieser Phase vorhanden ist. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Cu in Ti_2Ni wird sich jedoch der Cu-Anteil in der verbliebenen Matrix und besonders an der Grenzfläche oberhalb der Ti_2Ni -Phase erhöhen. Bei fortschreitender Ti_2Ni -Bildung verändert sich dabei die Zusammensetzung der Matrix so weit, dass es zur Ausbildung der sogenannten D-Phase mit einer Zusammensetzung von $\text{Ti}_{32}\text{Ni}_{41}\text{Cu}_{27}$ für die 40 nm dicke Schicht und von $\text{Ti}_{36}\text{Ni}_{46}\text{Cu}_{18}$ für die 25 nm dicke Schicht kommt. Die Entstehung der Einzellage L3 wird dabei als Kristallisation der verbliebenen Matrix gedeutet.

Unter der Annahme, dass sich bei gleicher Auslagerungstemperatur und -dauer bei beiden Schichten die gleichen Diffusionsprofile für Ni und Cu in der Ta-Schicht einstellen, bedeutet dieses, dass die mittlere Zusammensetzung der verbliebenen Matrix abhängig ist von der Schichtdicke. Es ergäbe sich mit abnehmender Schichtdicke eine immer stärkere Anreicherung von Ti in der verbliebenen Matrix.

Dieses ist in den EDX-Analysen der beiden Schichten zu beobachten. Während sich für die 40 nm dicke $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{34,7}\text{Cu}_{14,6}$ -Schicht eine Ta / Ti_2Ni / D-Phase / Ti_2Ni -Phasenabfolge ausbildet, zeigt die 25 nm dicke $\text{Ti}_{49,4}\text{Ni}_{36,4}\text{Cu}_{14,2}$ -Schicht für alle Einzellagen einen höheren Ti-Anteil und eine Ta / Ti_2Ni / D-Phase / β -Ti-Phasenabfolge. Es wird daher angenommen, dass mit zunehmender Schichtdicke der Einfluss der Ni- und Cu-Verarmung verringert wird und es damit ab einer bestimmten Schichtdicke nicht mehr zu einer Übersättigung an Ti in der verbliebenen Matrix kommt, was zur Ausbildung der Ti_2Ni -Phase führen würde.

Ob dieser hier vorgeschlagene Mechanismus für die Phasenseparation in den $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten, die auf Ta aufgedampft wurden, auf die Schichten, die auf Si

aufgedampft wurden, übertragbar ist, kann ohne weitere hochauflösende TEM-Messungen und EDX-Analysen an letzteren nicht abschließend geklärt werden. Die Untersuchungen zur Schichtdickenvariation der $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten auf Si legen dieses jedoch nahe. Während für vergleichsweise dicke Schichten mit Dicken von 200 nm und 300 nm in den Röntgendiffraktogrammen keine Reflexe von Fremdphasen auftreten, sind diese für dünnere Schichten zu beobachten. Außerdem zeigen TEM-Aufnahmen, dass bei der Temperaturbehandlung eine Reaktionsschicht an der Schicht-Substrat-Grenzfläche entsteht, deren chemische Zusammensetzung nicht analysiert wurde. Es wird jedoch vermutet, dass die Bildung dieser Reaktionsschicht ebenfalls zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung der verbliebenen Matrix führt und somit den gleichen schichtdickenabhängigen Einfluss auf die Entstehung der Phasenseparation besitzt wie die Ni- und Cu-Diffusion in den auf Ta aufgedampften Schichten.

In der Literatur wird ein ähnlicher Mechanismus wie der hier vorgeschlagene beschrieben. Stemmer et al. fanden in einer 2 μm dicken binären TiNi-Schicht, die durch Sputterdeposition auf ein Si(100)-Substrat aufgebracht und in situ bei 525 °C thermisch ausgelagert wurde, eine ähnliche Phasenabfolge wie die hier beobachtete [Ste97]. TEM-Aufnahmen zeigen, dass es in einer ungefähr 40 nm dicken Reaktionsschicht zwischen der TiNi-Schicht und dem Si-Substrat zu einer Ausbildung einer Lagenstruktur von drei Schichten kommt, wobei ebenfalls die Schichten L1 und L3 die Zusammensetzung Ti_2Ni aufweisen. Dabei wird die Bildung der Ti_2Ni -Lage an der Grenzfläche hervorgerufen durch eine Ni-Verarmung in der Reaktionsschicht, da Ni in das Si-Substrat hineindiffundiert und ein Ni-Silizid bildet. Das in die Schicht hineindiffundierende Si wird nicht in der Ti_2Ni -Phase an der Grenzfläche gelöst, sondern führt zu einer $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ -Schicht in der mittleren Lage. Es wird angenommen, dass diese Phase aufgrund der Übersättigung von Si oberhalb der Ti_2Ni -Phase gebildet wird, ähnlich wie die Cu-reiche D-Phase in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten, die auf Ta aufgedampft wurden.

Zusammenfassend wird daher für die in den hier untersuchten $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ -Schichten beobachtete Phasenseparation ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem

die Diffusion bzw. die Reaktion an der Schicht-Substrat-Grenzfläche zu einer Veränderung der mittleren chemischen Zusammensetzung in der verbliebenen Matrix führt und es als Folge davon durch die Anreicherung einzelner Elemente zur Bildung von Fremdphasen kommt. Dass die hier beobachtete Phasenseparation lediglich in dünnen Schichten mit Dicken kleiner als 200 nm auftritt, wird durch den abnehmenden Einfluss der Verarmung bzw. Anreicherung einzelner Elemente auf die mittlere Zusammensetzung für dicke Schichten gedeutet.

Um eine weitere Reduzierung der Schichtdicke von TiNi- und $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ -Formgedächtnisschichten zu erreichen, müssen somit die Diffusion und die Reaktionen an der Grenzfläche verhindert werden.

Eine Möglichkeit hierfür wäre der Einsatz von Diffusionsbarrieren. Durch die Verwendung einer 12,5 nm dicken Ta-Schicht als Diffusionsbarriere konnte zwar die Reaktion der $Ti_{51}Ni_{34}Cu_{15}$ -Schichten mit den darunter liegendem Si-Substrat bei der Temperaturbehandlung erfolgreich verhindert werden, die Ni- und Cu-Diffusion in die Ta-Schicht führte jedoch zu der beobachteten Phasenseparation. Um diese Diffusion zu vermeiden, müssten andere Diffusionsbarrieren, wie z. B. TaN oder $Ta_xSi_yN_z$, untersucht und optimiert werden.

Eine andere Möglichkeit bestünde für die dünnen $Ti_{51}Ni_{34}Cu_{15}$ -Schichten, die auf Ta aufgedampft werden, darin, vor dem Aufdampfen der $Ti_{51}Ni_{34}Cu_{15}$ -Schichten eine dünne Ni- und Cu-reiche Zwischenschicht auf die Ta-Schicht aufzubringen und so eine Ni- und Cu-Verarmung in der Formgedächtnisschicht zu verhindern.

Die Ergebnisse dieser hier vorgestellten Arbeit zeigen zusammenfassend, dass das Ausbleiben der martensitischen Phasenumwandlung und der damit verbundene Verlust der Formgedächtniseigenschaften für dünne Schichten nicht prinzipieller Natur ist und eine weitere Reduzierung der Schichtdicke auch unterhalb von 100 nm für TiNi- und $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ -Formgedächtnisschichten mit Eigenschaften, die denen vom Kompaktmaterial vergleichbar sind, möglich erscheint.

Anhang A

A.1 Röntgendaten für die B2-Struktur von $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{42,3}\text{Cu}_{7,0}$

Für kubische Kristallstrukturen gilt für den Netzebenenabstand d_{hkl} :

$$\frac{1}{d_{\text{hkl}}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{A.1})$$

Mit der Bragg-Bedingung (Gleichung 5.2) wird der Netzebenenabstand für Reflexe, die im Röntgendiffraktogramm bei dem Winkel 2Θ auftreten, gegeben durch:

$$d_{\text{hkl}} = \frac{\lambda}{2 \sin(2\Theta)} \quad (\text{A.2})$$

Nach Umformen folgt für den Winkel 2Θ :

$$2\Theta = \arcsin \left[\frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \right] \quad (\text{A.3})$$

Aus den im Röntgendiffraktogramm auftretenden Reflexen (Abbildung 6.8) wurde der Gitterparameter mit $a=0,3003$ nm für die $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{42,3}\text{Cu}_{7,0}$ -Schicht bestimmt. Daraus ergibt sich folgende Tabelle aller möglicher Reflexe der B2-Struktur bei Verwendung von Cu- K_α -Strahlung ($\lambda=1,5418$ Å):

2Θ (Cu- K_α)	h	k	l
29,752	1	0	0
42,577	1	1	0
52,804	1	1	1
61,788	2	0	0
70,068	2	1	0
77,931	2	1	1
93,127	2	2	0
100,74	2	2	1
100,74	3	0	0
108,553	3	1	0
116,743	3	1	1
125,578	2	2	2

Tabelle A.1: Mögliche Reflexe der kubisch raumzentrierten B2-Struktur

A.2 Röntgendaten für die B19-Struktur von $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$

Für orthorhombische Kristallstrukturen gilt für den Netzebenenabstand d_{hkl} :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{A.4})$$

Mithilfe der Bragg-Bedingung liefert die gleiche Umformung wie im Anhang A.1 folgenden Ausdruck für den Winkel 2Θ :

$$2\Theta = \arcsin \left[\frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \right] \quad (\text{A.5})$$

Für die $\text{Ti}_{50,9}\text{Ni}_{34,3}\text{Cu}_{14,8}$ -Schicht wurden aus dem Röntgendiffraktogramm (Abbildung 6.12) die Gitterparameter mit $a=0,2904$ nm, $b=0,4250$ nm und $c=0,4150$ nm bestimmt. Daraus ergibt sich folgende Tabelle aller möglicher Reflexe der B19-Struktur bei Verwendung von Cu- K_α -Strahlung ($\lambda=1,5418$ Å):

2Θ (Cu- K_α)	h	k	l
19,663	0	0	1
20,903	0	1	0
28,851	0	1	1
30,817	1	0	0
36,822	1	0	1
37,534	1	1	0
39,936	0	0	2
42,546	0	2	0
42,72	1	1	1
45,497	0	1	2
47,279	0	2	1
51,276	1	0	2
53,449	1	2	0
55,961	1	1	2
57,505	1	2	1
59,768	0	2	2
61,627	0	0	3
64,2	2	0	0
65,833	0	1	3
65,943	0	3	0
67,857	2	0	1
68,32	2	1	0
68,758	1	2	2
69,553	0	3	1
70,487	1	0	3
71,874	2	1	1
74,442	1	1	3
74,546	1	3	0
77,763	0	2	3
77,986	1	3	1
78,346	2	0	2
79,955	0	3	2
80,098	2	2	0
82,173	2	1	2
83,474	2	2	1
85,942	1	2	3
88,096	1	3	2
93,513	2	2	2
95,138	2	0	3
96,727	0	3	3
98,938	2	1	3
99,04	2	3	0
102,44	2	3	1

Tabelle A.2: Mögliche Reflexe der orthorhombischen B19-Struktur

Anhang B

Die Abbildungen B.1 bis B.5 zeigen die während des Linescans (Abbildung 6.32) über die 40 nm dicke $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{34,7}\text{Cu}_{14,6}$ -Schicht im jeweiligen Energiefenster gemessenen Intensitätsverläufe. Die Linien der in diesen Energiefenstern auftretenden charakteristischen Röntgenstrahlung und der Hintergrundstrahlung wurden numerisch angepasst.

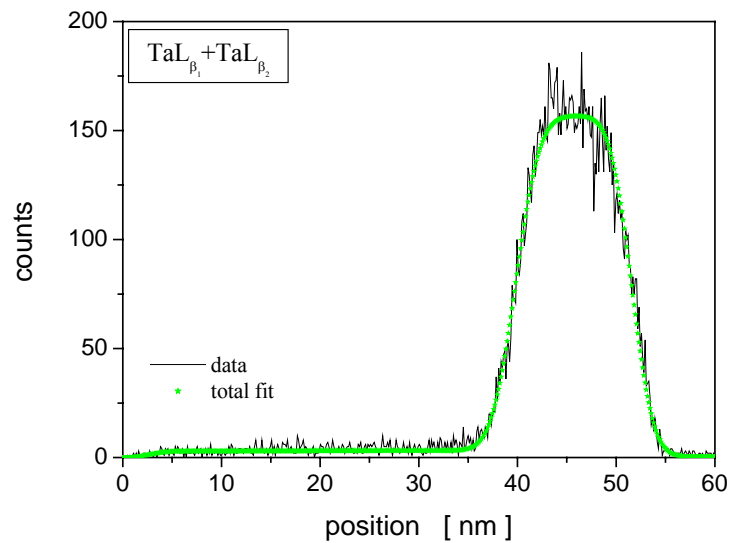


Abbildung B.1: Gemessener Intensitätsverlauf der TaL_{β} -Linien. Im *total fit* sind die Anpassungen der TaL_{β} -Linien und des Hintergrundes zusammengefasst.

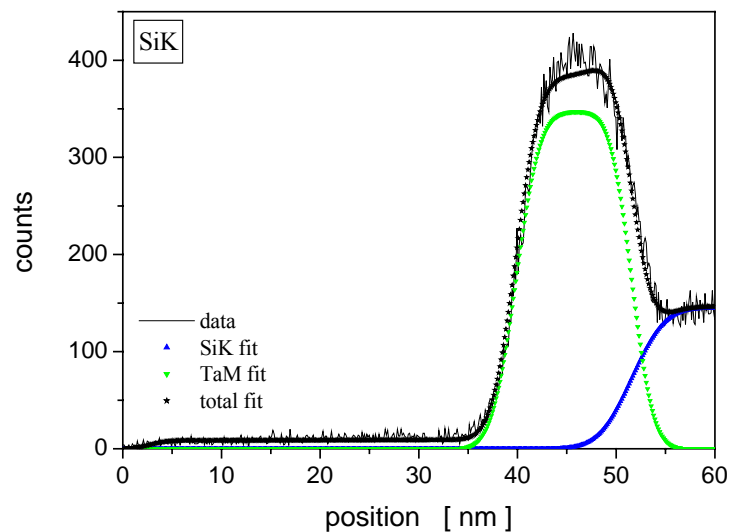


Abbildung B.2: Gemessener Intensitätsverlauf im Energiefenster der SiK-Linie. Der *total fit* enthält zusätzlich die Anpassung des Hintergrundes.

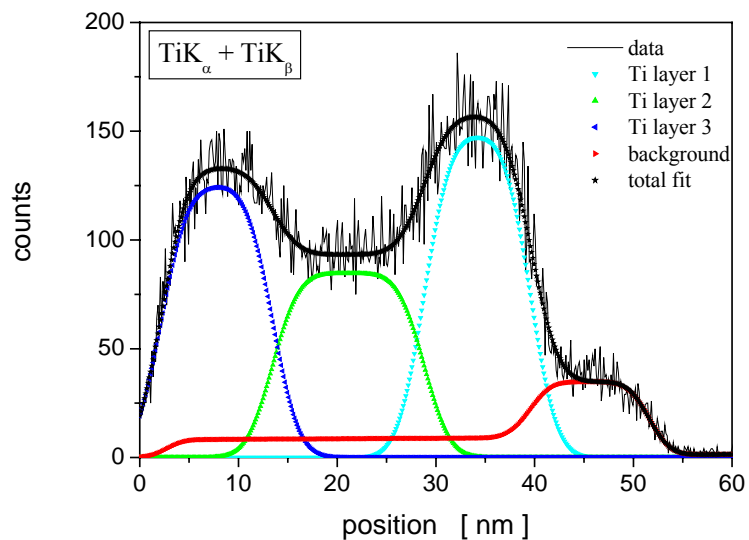


Abbildung B.3: Gemessener Intensitätsverlauf und die Anpassungen im Energiefenster der TiK-Linien

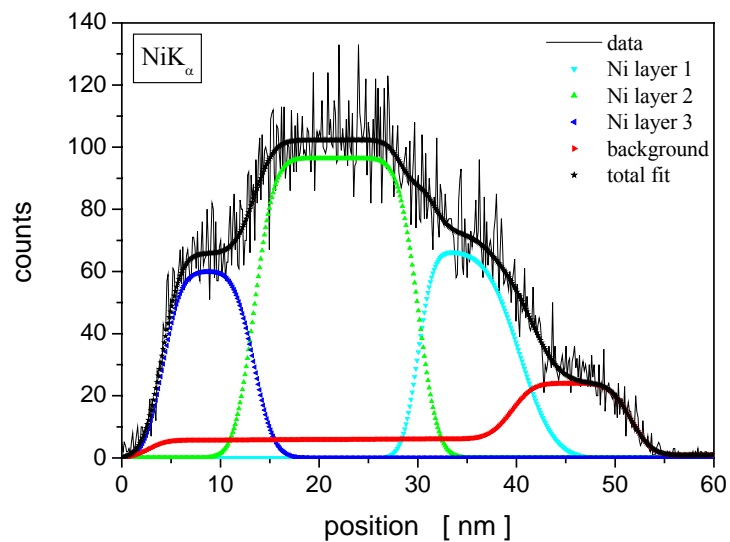


Abbildung B.4: Gemessener Intensitätsverlauf und die Anpassungen im Energiefenster der NiK_α-Linie

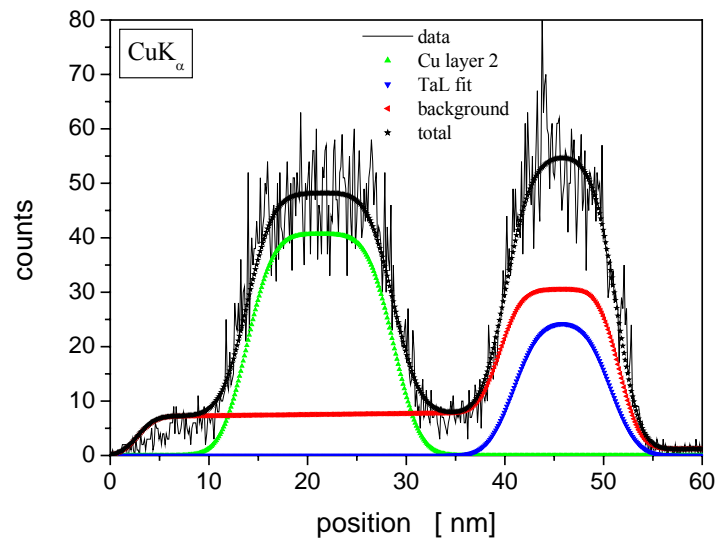


Abbildung B.5: Gemessener Intensitätsverlauf und die Anpassungen im Energiefenster der CuK_α-Linie

Anhang C

Bestimmung der Konzentrationen der Einzellagen L1 bis L3 für die 40 nm dicke $\text{Ti}_{50,7}\text{Ni}_{34,7}\text{Cu}_{14,6}$ -Schicht

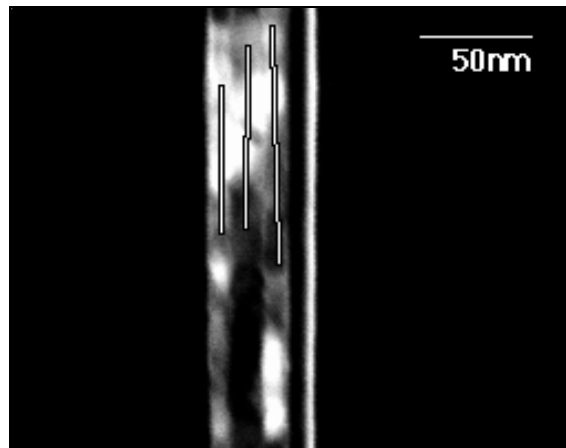


Abbildung 6.34: STEM-Aufnahme, in der gekennzeichnet ist, wo die EDX-Spektren zur Bestimmung der Konzentrationen der Einzellagen aufgenommen wurden

Lage 1:

Messpunkt	An jedem Messpunkt bestimmte Konzentration		
	Titan [%]	Nickel [%]	Kupfer [%]
1	58,13	36,20	5,67
2	60,84	34,26	4,90
3	60,76	35,12	4,12
4	62,31	34,21	3,48
5	60,06	36,27	3,68
6	61,99	34,13	3,87
7	59,34	37,11	3,55
8	60,81	35,43	3,76
9	61,83	34,38	3,79
10	62,02	34,93	3,06
Mittelwert	60,80	35,20	4,00

Tabelle C.1: Auswertung der EDX-Spektren für die Lage L1 an der Ta-Grenzfläche

Lage 2:

Messwert	An jedem Messpunkt bestimmte Konzentration		
	Titan [%]	Nickel [%]	Kupfer [%]
1	32,22	41,20	26,58
2	32,10	40,38	27,52
3	32,81	41,11	26,08
4	32,63	39,79	27,59
5	32,63	40,99	26,38
6	32,21	40,72	27,07
7	31,73	40,77	27,50
8	31,77	40,27	27,95
9	32,15	40,74	27,10
10	32,21	40,23	27,56
Mittelwert	32,20	40,60	27,10

Tabelle C.2: Auswertung der EDX-Spektren für die mittlere Lage L2**Lage 3:**

Messwert	An jedem Messpunkt bestimmte Konzentration		
	Titan [%]	Nickel [%]	Kupfer [%]
1	60,57	35,06	4,37
2	60,99	34,41	4,59
3	60,80	34,52	4,68
4	61,96	34,79	3,25
5	62,20	34,16	3,64
6	61,07	34,26	4,66
7	61,64	34,17	4,19
8	59,19	35,14	5,67
9	60,29	35,20	4,51
10	61,97	33,71	4,32
Mittelwert	61,10	34,50	4,40

Tabelle C.3: Auswertung der EDX-Spektren für die Lage L3 an der Schichtoberfläche

Literaturverzeichnis

- [Bai24] E. C. Bain, N. Y. Dunkirk, *The nature of martensite*, Trans. AIME **70** (1924), 25-35
- [Bak72] P. N. Baker, *Preparation and properties of tantalum thin films*, Thin Solid Films **14** (1972), 3-25
- [Ben97] W. L. Benard, H. Kahn, A. H. Heuer, M. A. Huff, *A titanium-nickel shape-memory alloy actuated micropump*, Int. Conf. Transducers 97, Chicago (1997), 361-364
- [Bic96] M. Bicker, *Messung von mechanischen Spannungen in dünnen Schichten mit einer Zwei-Strahl-Lichtzeigerdetektion*, Diplomarbeit, Universität Göttingen (1996)
- [Bic98] M. Bicker, U. von Hülsen, U. Laudahn, A. Pundt, U. Geyer, *Optical deflection setup for stress measurements in thin films*, Rev. Sci. Instrum. **69** (1998), 460-462
- [Bin82] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett. **49** (1982), 57-61
- [Bow54] J. S. Bowles, J. K. Mackenzie, *The crystallography of martensite transformations, I-III*, Acta Metall. **2** (1954), 129-137, 138-147, 224-234
- [Bra97] C. Braun, *Parratt*, Technische Universität Berlin (1997)
- [Bri79] R. H. Bricknell, K. N. Melton, O. Mercier, *The structure of NiTiCu shape memory alloys*, Metall. Trans. A **10** (1979), 693-697
- [Buc54] W. Buckel, R. Hilsch, *Einfluß der Kondensation bei tiefsten Temperaturen auf den elektrischen Widerstand und die Supraleitung für verschiedene Metalle*, Z. Phys. **138** (1954), 109
- [Bue63] W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, R. C. Wiley, *Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi*, J. Appl. Phys. **34** (1963), 1475-1477
- [Bus90a] J. D. Busch, A. D. Johnson, C. H. Lee, D. A. Stevenson, *Shape-memory properties in Ni-Ti sputter-deposited film*, J. Appl. Phys. **68** (1990), 6224-6228
- [Bus90b] J. D. Busch, A. D. Johnson, *Prototype micro-valve actuator*, Proc. IEEE Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst. Workshop, Napa Valley, CA (1990), 40-41
- [Bus92] J. D. Busch, M. H. Berkson, A. D. Johnson, *Phase transformations in sputtered Ni-Ti film: effects of heat treatment and precipitates*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **230** (1992), 91-96
- [Cha51] L. C. Chang, T. A. Read, *Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals – the Gold-Cadmium beta phase*, Trans. AIME **189** (1951), 47-52

- [Cha97] L. Chang, *Structure evolution in sputtered thin films of $Ti_x(Ni, Cu)_{1-x}$, I: Diffusive transformations*, Phil. Mag. A **76** (1997), 163-189
- [Che01] J. Z. Chen, S. K. Wu, *Crystallization temperature and activation energy of rf-sputtered near-equiatomic TiNi and $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ thin films*, J. Non-Cryst. Solids **288** (2001), 159-165
- [Cle92] L. A. Clevenger, A. Mutscheller, J. M. E. Harper, C. Cabral, K. Barmak, *The relationship between deposition conditions, the beta to alpha phase transformation, and stress relaxation in tantalum thin films*, J. Appl. Phys. **72** (1992), 4918-4924
- [Col92] K. R. Collen, A. B. Ellis, J. D. Busch, A. D. Johnson, *Structural and electrical properties of titanium-nickel films deposited onto silicon substrates*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **230** (1992), 97-102
- [Cul78] B. D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading (MA) (1978)
- [Din92] S. Dina, U. Geyer, G. v. Minnigerode, *Investigations on macroscopic intrinsic stress in amorphous binary-alloy films*, Ann. Phys. **1** (1992), 164-171
- [Din95] S. Dina, U. Geyer, G. v. Minnigerode, *Macroscopic intrinsic stress formation in amorphous CuTi films*, Ann. Phys. **4** (1995), 623-633
- [Eag93] D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya, D. C. Jacobson, *Equilibrium shape of Si*, Phys. Rev. Lett. **70** (1993), 1643-1646
- [Ebe94] P. Ebert, *Rastertunnelmikroskopie*, in *Komplexe Systeme zwischen Atom und Festkörper, 25. IFF-Ferienkurs*, KFA Jülich (1994)
- [Eck76] K. H. Eckelmeyer, *The effect of alloying on the shape memory phenomenon in nitinol*, Scr. Metall. **10** (1976), 667-672
- [Fuc89] H. Fuchs, *Strukturen – Farben – Kräfte: Wanderjahre der Raster-Tunnelmikroskopie*, Phys. Bl. **45** (1989), 105-115
- [Fun87] H. Funakubo, *Shape Memory Alloys*, Gordon and Breach Science Publishers (1987)
- [Gei94] J. F. Geisz, T. F. Kuech, M. G. Lagally, F. Cardone, R. M. Potemski, *Film stress of sputtered W/C multilayers and strain relaxation upon annealing*, J. Appl. Phys. **75** (1994), 1530-1533
- [Gey92] U. Geyer, *Rastertunnelmikroskopie an $YBa_2Cu_3O_7$ -Schichten: Interpretation der Bilder und der spektroskopischen Ergebnisse*, Dissertation, Universität Göttingen (1992)
- [Gey97] U. Geyer, U. von Hülsen, P. Thiyagarajan, *Surface roughening and columnar growth of thin amorphous CuTi films*, Appl. Phys. Lett. **70** (1997), 1691-1693
- [Gey98] U. Geyer, U. von Hülsen, H. Kopf, *Internal interfaces and intrinsic stress in thin amorphous Cu-Ti and Co-Tb films*, J. Appl. Phys. **83** (1998), 3065-3070

- [Gis92] K. R. C. Gisser, J. D. Busch, A. D. Johnson, A. B. Ellis, *Oriented nickel-titanium shape memory alloy films prepared by annealing during deposition*, Appl. Phys. Lett. **61** (1992), 1632-1634
- [Gon96] F. F. Gong, H. M. Shen, Y. N. Wang, *Structures and defects induced during annealing of sputtered near-equiatom NiTi shape memory thin films*, Appl. Phys. Lett. **69** (1996), 2656-2658
- [Gün92] H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger, *Scanning tunneling microscopy*, Band I-III, Springer-Verlag, Berlin (1992-1993)
- [Ham91] C. Hamann, M. Hietschold, *Raster-Tunnel-Mikroskopie*, Akademie Verlag, Berlin (1991)
- [Han87] P. K. Hansma, J. Tersoff, *Scanning tunneling microscopy*, J. Appl. Phys. **61** (1987), R1-R23
- [Har75] J. D. Harrison, D. E. Hodgson, *Use of TiNi in mechanical and electrical connectors*, in *Shape Memory Effects in Alloys*, J. Perkins, Plenum Press (1975), 517-524
- [Has95] T. Hashinaga, S. Miyazaki, T. Ueki, H. Horikawa, *Transformation and deformation behavior in sputter-deposited Ti-Ni-Cu thin films*, J. Physique IV, C8, **5** (1995), 689-694
- [Has02a] R. Hassdorf, J. Feydt, R. Pascal, S. Thienhaus, M. Boese, T. Sterzl, B. Winzek, M. Moske, *Phase formation and structural sequence of highly-oriented MBE-grown NiTiCu shape memory thin films*, Mater. Trans. **43** (2002), 933-938
- [Has02b] R. Hassdorf, J. Feydt, R. Pascal, S. Thienhaus, M. Boese, T. Sterzl, B. Winzek, M. Moske, *Highly oriented NiTiCu shape memory thin films grown by molecular beam epitaxy*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **695** (2002), L12.3.1-L12.3.6
- [Hie82] K. Hieber, N. M. Mayer, *Structural changes of evaporated tantalum during film growth*, Thin Solid Films **90** (1982), 43-50
- [Hin58] W. Hink, W. Petzold, *Röntgenstrahlinterferenzen an Aluminium-Aufdampf-Schichten*, Z. Angew. Physik **10** (1958), 553-562
- [Hol90] K. Holloway, P. M. Fryer, *Tantalum as a diffusion barrier between copper and silicon*, Appl. Phys. Lett. **57** (1990), 1736-1738
- [Hun 86] L. S. Hung, J. W. Mayer, *Interactions of four metallic compounds with Si substrates*, J. Appl. Phys. **60** (1986), 1002-1008
- [Hwa92] J. Y. Hwang, C. F. Yang, *Stressed in situ x-ray diffraction studies of a Ni-Ti shape memory alloy*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **276** (1992), 183-188
- [Iku90] K. Ikuta, *Micro/miniature shape memory alloy actuator*, Proc. IEEE Int. Conf. Robotics and Automation (1990), 2156-2161
- [Iri98] M. Irie, *Shape memory polymers*, in *Shape Memory Material*, K. Otsuka und C. M. Wayman, Cambridge University Press (1998), 202-219

- [Ish93] A. Ishida, A. Takei, S. Miyazaki, *Shape memory thin film of Ti-Ni formed by sputtering*, Thin Solid Films **228** (1993), 210-214
- [Jar93] A. P. Jardine, P. G. Mercado, *Dynamics of thin film NiTi cantilevers on Si*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **311** (1993), 161-166
- [Jar94] A. P. Jardine, J. S. Madsen, P. G. Mercado, *Characterization of the deposition and materials parameters of thin-film TiNi for microactuators and smart materials*, Materials Characterization **32** (1994), 169-178
- [JCP95] JCPDS-ICDD, Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Center of Diffraction Data, Powder Diffraction Files, Swarthmore, Pennsylvania (1995)
- [Joh91] A. D. Johnson, *Vacuum-deposited TiNi shape memory film: characterization and applications in microdevices*, J. Micromech. Microeng. **1** (1991), 34-41
- [Kah97] H. Kahn, W. L. Benard, M. A. Huff, A. H. Heuer, *Titanium-nickel shape memory thin film actuators for micromachined valves*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **444** (1997), 227-232
- [Kaj96a] S. Kajiwara, T. Kikuchi, K. Ogawa, T. Matsunaga, S. Miyazaki, *Strengthening of Ti-Ni shape-memory films by coherent subnanometric plate precipitates*, Phil. Mag. Lett. **74** (1996), 137-144
- [Kaj96b] S. Kajiwara, T. Kikuchi, K. Ogawa, T. Matsunaga, S. Miyazaki, *Formation of nanocrystals with an identical orientation in sputter-deposited Ti-Ni thin films*, Phil. Mag. Lett. **74** (1996), 395-404
- [Kie31] H. Kiessig, *Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten*, Ann. Phys. **10** (1931), 769-788
- [Kim95] T. Kim, Q. Su, M. Wuttig, *Thermo-mechanical Ni₅₀Ti₅₀/Si composite thin film switch*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **360** (1995), 375-380
- [Kit96] C. Kittel, *Das reziproke Gitter*, in *Einführung in die Festkörperphysik*, 11. Auflage, R. Oldenbourg Verlag, München, Wien (1996), 46-75
- [Koh99] M. Kohl, K. D. Skrobanek, S. Miyazaki, *Development of stress-optimised shape memory microvalves*, Sensors and Actuators **72** (1999), 243-250
- [Kop95] R. H. Kopf, *Rastersondenmikroskopische Untersuchungen an amorphen Tb-Co-Legierungsschichten*, Dissertation, Universität Göttingen (1995)
- [Kru96a] P. Krulevitch, A. P. Lee, P. B. Ramsey, J. C. Trevino, J. Hamilton, M. A. Northrup, *Thin film shape memory alloy microactuators*, Journal of Microelectromechanical Systems **5** (1996), 270-282
- [Kru96b] P. Krulevitch, P. B. Ramsey, D. M. Makowiecki, A. P. Lee, M. A. Northrup, G. C. Johnson, *Mixed-sputter deposition of Ni-Ti-Cu shape memory films*, Thin Solid Films **274** (1996), 101-105
- [Kud85] Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki, K. Otsuka, *Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at.%Ni alloy analyzed by the single crystal x-ray diffraction method*, Acta Metall. **33** (1985), 2049-2056

- [Kur92] K. Kuribayashi, T. Taniguchi, M. Yositate, S. Ogawa, *Micron sized arm using reversible TiNi alloy thin film actuators*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **276** (1992), 167-175
- [Kyl97] C. Kylner, L. Mattsson, *An optical instrument for overall stress and local stress relaxation analysis in thin metal films*, Rev. Sci. Instrum. **68** (1997), 143-149
- [Lie55] D. S. Lieberman, M. S. Wechsler, T. A. Read, *Cubic to orthorhombic diffusionless phase change – experimental and theoretical studies of AuCd*, J. Appl. Phys. **26** (1955), 473-484
- [Lin81] H. C. Ling, R. Kaplow, *Stress-induced shape changes and shape memory in the R and martensite transformations in equiatomic NiTi*, Metall. Trans. A **12** (1981), 2101-2111
- [Mak98] T. Maki, *Ferrous shape memory alloys*, in *Shape Memory Materials*, K. Otsuka, C. M. Wayman, Cambridge University Press (1998), 117-132
- [Mar90] R. E. Martinez, W. M. Augustyniak, J. A. Golovchenko, *Direct measurement of crystal surface stress*, Phys. Rev. Lett. **64** (1990), 1035-1038
- [May00] S. G. Mayr, *Wachstum amorpher Schichten: Vergleich von Experiment und Simulation im Bereich Oberflächenrauigkeit und mechanische Spannungen*, Dissertation, Universität Göttingen (2000)
- [May01] S. G. Mayr, K. Samwer, *Model for intrinsic stress formation in amorphous thin films*, Phys. Rev. Lett. **87** (2001), 036105/1-4
- [Mel81] K. N. Melton, O. Mercier, *The mechanical properties of NiTi-based shape memory alloys*, Acta Metall. **29** (1981), 393-398
- [Mel90] K. N. Melton, *Ni-Ti based shape memory alloys*, in *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman, Butterworth-Heinemann (1990), 21-35
- [Mer79] O. Mercier, K. N. Melton, *The substitution of Cu for Ni in NiTi shape memory alloys*, Metall. Trans. A **10** (1979), 387-389
- [Mic81] G. M. Michal, R. Sinclair, *The structure of TiNi martensite*, Acta Cryst. B **37** (1981), 1803-1807
- [Miy86] S. Miyazaki, K. Otsuka, *Deformation and transition behavior associated with the R-phase in Ti-Ni alloys*, Metall. Trans. A **17** (1986), 53-63
- [Miy95] S. Miyazaki, K. Nomura, A. Ishida, *Shape memory effects associated with the martensitic and R-phase transformations in sputter-deposited Ti-Ni thin films*, J. Physique IV, C8, **5** (1995), 677-682
- [Miy96a] S. Miyazaki, *Development and characterization of shape memory alloys*, in *Shape Memory Alloys*, M. Fremond, S. Miyazaki, Springer, Wien, New York (1996), 69-143
- [Miy96b] S. Miyazaki, T. Hashinaga, A. Ishida, *Martensitic transformations in sputter-deposited Ti-Ni-Cu shape memory alloy thin films*, Thin Solid Films **281-282** (1996), 364-367

- [Miy99] S. Miyazaki, A. Ishida, *Martensitic transformation and shape memory behavior in sputter-deposited TiNi-base thin films*, Materials Science and Engineering A **273-275** (1999), 106-133
- [Mob90] W. J. Moberly, K. N. Melton, *Ni-Ti-Cu shape memory alloys*, in *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman, Butterworth-Heinemann (1990), 46-57
- [Mos73] P. T. Moseley, C. J. Seabrook, *The crystal structure of β -tantalum*, Acta Cryst. B **29** (1973), 1170-1171
- [Mos88] M. Moske, *Mechanische Spannungen in amorphen ZrCu- und ZrCo-Aufdampfschichten*, Dissertation, Universität Göttingen (1988)
- [Mos89] M. Moske, K. Samwer, *The origin of internal stresses in amorphous transition metal alloy films*, Z. Phys. B **77** (1989), 3-9
- [Mur87] J. L. Murray, *The Ni-Ti (Nickel-Titanium) system*, in *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, ASM-International, Metal Parks (1987), 197-221
- [Nam90a] T. H. Nam, T. Saburi, Y. Kawamura, K. Shimizu, *Shape memory characteristics associated with the B2-B19 and B19-B19' transformations in a Ti-40Ni-10Cu (at.%) alloy*, Mater. Trans. JIM **31** (1990), 262-269
- [Nam90b] T. H. Nam, T. Saburi, K. Shimizu, *Cu-content dependence of shape memory characteristics in Ti-Ni-Cu alloys*, Mater. Trans. JIM **31** (1990), 959-967
- [Nis78] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformation*, M. E. Fine, M. Meshii, C. M. Wayman, Academic Press (1978)
- [Nis86] M. Nishida, C. M. Wayman, T. Honma, *Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys*, Metall. Trans. A **17** (1986), 1505-1515
- [Obe99] P. Oberhauser, R. Abermann, *Influence of substrate properties on the growth of titanium films: part III*, Thin Solid Films **350** (1999), 59-66
- [Öla32] A. Ölander, *The crystal structure of AuCd*, Z. Kristallograph. A **83** (1932), 145-148
- [Ots71] K. Otsuka, T. Sawamura, K. Shimizu, *Crystal structure and internal defects of equiatomic TiNi martensite*, Phys. Stat. Sol. (A) **5** (1971), 457-470
- [Ots90] K. Otsuka, *Introduction to the R-phase transition*, in *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman, Butterworth-Heinemann (1990), 37-45
- [Ots98] K. Otsuka, C. M. Wayman, *Martensitic transformation: thermodynamic aspects*, in *Shape Memory Materials*, K. Otsuka und C. M. Wayman, Cambridge University Press (1998), 21-26
- [Ots99] K. Otsuka, X. Ren, *Recent developments in the research of shape memory alloys*, Intermetallics **7** (1999), 511-528

- [Ots02] K. Otsuka, T. Kakeshita, *Science and technology of shape-memory alloys: new developments*, MRS Bulletin **27** (2002), 91-100
- [Per90] J. Perkins, D. Hodgson, *The two-way shape memory effect*, in *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman, Butterworth-Heinemann (1990), 195-206
- [Pur61] G. R. Purdy, J. G. Parr, *A study of the titanium-nickel system between Ti_2Ni and $TiNi$* , Trans. Metall. Soc. AIME **221** (1961), 636-639
- [Qua96] E. Quandt, C. Halene, H. Holleck, K. Feit, M. Kohl, P. Schloßmacher, A. Skokan, K. D. Skrobanek, *Sputter deposition of $TiNi$, $TiNiPd$ and $TiPd$ films displaying the two-way shape-memory effect*, Sensors and Actuators A **53** (1996), 434-439
- [Ras83] G. Rasigni, F. Varnier, M. Rasigni, J. P. Palmari, A. Llebaria, *Roughness spectrum and surface plasmons for surfaces of silver, copper, gold, and magnesium deposits*, Phys. Rev. B **27** (1983), 819-830
- [Ref97] Refsim 1.0, J. Novikoff, Hahn-Meitner Institut Berlin (1997)
- [Rei93] L. Reimer, *Transmission electron microscopy*, Springer, Berlin (1993)
- [Rei97] B. M. Reinker, *STM-Untersuchungen an amorphen $ZrCo$ - und $ZrAlCu$ -Aufdampfschichten*, Dissertation, Universität Augsburg (1997)
- [Rös98] P. C. Rösner, *Bestimmung der Freien Enthalpie bei der Martensitumwandlung in $NiTi$* , Diplomarbeit, Universität Augsburg (1998)
- [Ryh99] J. Ryhänen, *Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy*, Dissertation, Universität Oulu 1999
- [Sab84] T. Saburi, M. Yoshida, S. Nenno, *Deformation behavior of shape memory $Ti-Ni$ alloy crystals*, Scr. Metall. **18** (1984), 363-366
- [Sab89a] T. Saburi, *Structure and mechanical behavior of $Ti-Ni$ shape memory alloys*, Proc. MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats. **9** (1989), 77-91
- [Sab89b] T. Saburi, Y. Watanabe, S. Nenno, *Morphological characteristics of the orthorhombic martensite in a shape memory $Ti-Ni-Cu$ alloy*, ISIJ International **29** (1989), 405-411
- [Sab90] T. Saburi, *$Ti-Ni$ shape memory alloys*, in *Shape Memory Materials*, K. Otsuka, C. M. Wayman, Cambridge University Press (1998), 49-96
- [Sch90] A. J. Schell-Sorokin, R. M. Tromp, *Mechanical stresses in (sub)monolayer epitaxial films*, Phys. Rev. Lett. **64** (1990), 1039-1042
- [Seg73] A. Segmüller, *Observation of x-ray interferences on thin films of amorphous silicon*, Thin Solid Films **18** (1973), 287-294
- [Shi87] K. Shimizu, T. Tadaki, *Thermoelastic martensitic transformations*, in *Shape Memory Alloys*, H. Funakubo, Gordon and Breach Science Publishers (1987), 8-19
- [Spi99] E. Spiecker, *Antiphasengrenzen in geordnetem $(GaIn)P$* , Dissertation, Universität Göttingen (1999)

- [Ste97] S. Stemmer, G. Duscher, C. Scheu, A. H. Heuer, M. Rühle, *The reaction between a TiNi shape memory thin film and silicon*, J. Mater. Res. **12** (1997), 1734-1740
- [Sto09] G. G. Stoney, *The tension of metallic films deposited by electrolysis*, Proc. Roy. Soc. A **82** (1909), 172-175
- [Tad82] T. Tadaki, C. M. Wayman, *Electron microscopy studies of martensitic transformations in $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ alloys. Part II: Morphology and crystal structure of martensites*, Metallography **15** (1982), 247-258
- [Tad98] T. Tadaki, *Cu-based shape memory alloys*, in *Shape Memory Materials*, K. Otsuka, C. M. Wayman, Cambridge University Press (1998), 97-116
- [Tan97] W. Tang, *Thermodynamic study of the low-temperature phase B19' and the martensitic transformation in near-equiatomic Ti-Ni shape memory alloys*, Metall. Mater. Trans. A **28** (1997), 537-544
- [Tau88] P. Tautzenberger, *Shape-Memory-Stellelemente*, in *Legierungen mit Formgedächtnis*, D. Stöckel, E. Hornbogen, Expert-Verlag (1988), 64-102
- [Ter83] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Theory and application for the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. Lett. **50** (1983), 1998-2001
- [Ter85] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B **31** (1985), 805-813
- [Uch98] K. Uchino, *Shape memory ceramics*, in *Shape Memory Materials*, K. Otsuka und C. M. Wayman, Cambridge University Press (1998), 184-202
- [vHü93] U. von Hülsen, *Beobachtung von Wachstumsstrukturen amorpher CuTi-Aufdampfschichten mit dem Rastertunnelmikroskop*, Diplomarbeit, Universität Göttingen (1993)
- [vHü97] U. von Hülsen, P. Thiyagarajan, U. Geyer, *Surface roughening, columnar growth and intrinsic stress formation in amorphous CuTi films*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **441** (1997), 391-396
- [vHü98] U. von Hülsen, *Schichtwachstum, Relaxation und Kristallisation kokondensierter amorpher Cu-Ti-Schichten*, Dissertation, Universität Göttingen (1998)
- [vHu90] J. Van Humbeeck, R. Stalmans, M. Chandrasekaran, L. Delaey, *On the stability of shape memory alloys*, in *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman, Butterworth-Heinemann (1990), 96-105
- [vHu01] J. van Humbeeck, *Shape memory alloys: a material and a technology*, Advanced Engineering Materials **3** (2001), 837-850
- [vLo78] F. J. J. Van Loo, G. F. Bastin, A. J. H. Leenen, *Phase relations in the ternary Ti-Ni-Cu system at 800 and 870°C*, J. Less-Common Met. **57** (1978), 111-121
- [Wal90] J. A. Walker, K. J. Gabriel, M. Mehregany, *Thin-film processing of TiNi shape memory alloy*, Sensors and Actuators A **21-23** (1990), 243-246

- [Wan65] F. E. Wang, W. J. Buehler, S. J. Pickart, *Crystal structure and a unique „martensitic“ transition of TiNi*, J. Appl. Phys. **36** (1965), 3232-3239
- [Wec53] M. S. Wechsler, D. S. Liebermann, T. A. Read, *On the theory of the formation of martensite*, Trans. AIME **197** (1953), 1503
- [Wil96] D. B. Williams, C. B. Butler, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Plenum Press, New York and London (1996)
- [Win99] B. Winzek, E. Quandt, *Shape-memory Ti-Ni-X-films (X=Cu,Pd) under constraint*, Z. Metallkd. **90** (1999), 796-802
- [Win00a] B. Winzek, E. Quandt, H. Holleck, *Thin Ti(Ni,Cu) film composites*, Actuator 2000, Bremen (2000), 172-176
- [Win00b] B. Winzek, *Entwicklung, Herstellung und Charakterisierung von Mikroaktoren mit Formgedächtnisschichten auf der Basis von TiNi*, Dissertation, Universität Karlsruhe (2000)
- [Wu90] M. H. Wu, *Cu-based shape memory alloys*, in *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman, Butterworth-Heinemann (1990), 69-88
- [Zha90] C. S. Zhang, L. C. Zhao, T. W. Duerig, C. M. Wayman, *Effects of deformation on the transformation hysteresis and shape memory effect in a Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ alloy*, Scr. Metall. Mater. **24** (1990), 1807-1812

Danksagungen

Besonders herzlich danke ich Herrn Prof. Dr. K. Samwer für die freundliche und immer hilfsbereite Betreuung und die Möglichkeit unter seiner Anleitung meine begonnene Arbeit fortzuführen. Seine uneingeschränkte Unterstützung, die anregenden Diskussionen und viele wertvolle Ratschläge haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. G. von Minnigerode bleibe ich meinen Dank für die freundliche Aufnahme an das I. Physikalische Institut und für die Anregung zu einer experimentellen Arbeit in „UHV-West“ schuldig. Er wird mir immer als hilfsbereiter Mensch und engagierter Lehrer in Erinnerung bleiben.

Ulli Geyer danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und dafür, dass er nach dem unerwarteten Tod von Prof. Dr. G. von Minnigerode wie selbstverständlich die Betreuung für meine Arbeit übernommen hat und die Anregung zu dieser Doktorarbeit gegeben hat.

Herrn P. D. Dr. M. Moske danke ich, dass er meine Arbeit mit Interesse verfolgt hat und dass er in vielen anregenden Diskussionen hilfreiche Ratschläge gegeben hat.

Herrn P. D. Dr. M. Seibt danke ich für die tollen TEM- und EDX-Messungen, für die zahlreichen Diskussionen und seine stetige Hilfsbereitschaft.

Uta Bete und Carsten „Das Kampfschwein“ Mahn danke ich für ihren Einsatz im Labor und für die besonders freundschaftliche Zusammenarbeit.

Björn „Höchste Verletzungsgefahr“ Sass, Frank „Der schwarze Tankwart“ Leuenberger, Klaus „Drei Sorten Fleisch“ Krug, Uli „Air HolMilch“ von Hülsen und

Danksagungen

Peter „Der UHV-Ossi“ Rösner danke ich für nicht weniger als für ihre Freundschaft und dass Physik auch richtig Spass machen kann.

Stefan G. „Lestat“ Mayr danke ich für seine fachliche Unterstützung in der Endphase dieser Arbeit.

Kerstin „Nachts sind alle Radfahrer grau“ Thöne, Ludwig „Schleißkurs Unterschweißheim“ Beyland, Hartmut „Lola“ Eichenberg, Elmar „Grillmischer“ Gatzemeier, Axel „Pingel“ Bruchmann, Joachim „Alles mit der Ruhe“ Feist, Alexander und Bastian aus der feinmechanischen Werkstatt danke ich für die präzise und schnelle Erledigung aller Arbeiten.

Allen jetzigen und ehemaligen Angehörigen des I. Physikalischen Instituts danke ich für ein humorvolles und freundschaftliches Arbeitsklima.

Den Sonderforschungsbereichen 345 und 602 danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Doktorarbeit, namentlich Frau Gerda „Planungssicherheit“ Brocks, für ihre freundliche und engagierte Unterstützung.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die mein Studium mit großem Interesse verfolgt und mich in jeder Phase unterstützt haben.

Alexandra danke ich für ihre Geduld und Hilfe, besonders in der Endphase dieser Arbeit, und dafür, dass sie immer noch in meinen Danksagungen erscheint.

Lebenslauf

Angaben zur Person:

Name:	Henning Harms
Geburtstag:	13. Oktober 1970
Geburtsort:	Soltau
Staatsangehörigkeit:	Deutsch
Schulbildung:	
1977-1981:	Besuch der Wilhelm-Busch-Grundschule in Soltau
1981-1983	Besuch der Orientierungsstufe II in Soltau
1983-1990:	Besuch des Gymnasiums Soltau mit Abschluss Abitur im Mai 1990
Juli 1990-Juni 1991	Grundwehrdienst
Studium:	
WS 1991/1992-SS 2003	Studium der Physik an der Georg-August-Universität in Göttingen
Oktober 1994	Vordiplom
November 1997	Diplom
	Thema der Diplomarbeit: „Einfluß von Entmischungsphänomenen auf die supraleitenden Eigenschaften in massiven metallenen Gläsern“
Januar 1998-März 1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter des I. Physikalischen Institutes der Universität Göttingen
Seit April 1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im SFB 345 und SFB 602
April 2003	Abgabe der Dissertation mit dem Thema: „Mechanische Spannungen und Mikrostruktur dünner TiNi- und $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ -Formgedächtnisschichten“