

**Mikrostruktur und Phasenbildung
hochorientierter TiNiCu- und
NiMnAl-Formgedächtnisschichten,
hergestellt mittels
Molekularstrahl-Epitaxie**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Sigurd Thienhaus

aus

Köln

Bonn 2005

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Priv. Doz. Dr. M. Moske
2. Referent: Prof. Dr. K. Maier

Tag der Promotion: 21. Januar 2005

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden dünne Formgedächtnisschichten mittels Molekularstrahl-Epitaxie (MBE) hergestellt und hinsichtlich ihrer Mikrostruktur und Transformationseigenschaften systematisch analysiert.

Hierbei wurde zum einen das System TiNiCu als Vertreter der konventionellen Formgedächtnislegierungen, zum anderen das System NiMnAl, das zu der neuen Klasse der ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen gehört, untersucht.

Neben der Herstellung von homogenen Schichten mit definierter Zusammensetzung wurde auch ein kombinatorischer Ansatz verfolgt. Hierbei wurden Gradientenschichten hergestellt, bei denen die Konzentrationen der einzelnen Elemente um etwa 1 at%/cm über das Substrat variieren. Auf diese Weise wurden Proben hergestellt, auf denen Austenit- und Martensitphase bei Raumtemperatur koexistent sind, so dass die Phasengrenze genauer analysiert werden konnte.

Desweiteren wurden temperaturabhängige mechanische Spannungsmessungen durchgeführt, um die Transformationseigenschaften der Schichten zu untersuchen. Es wurden die Übergangstemperaturen der martensitischen Transformation, die Hysteresebreite und die Spannungsdifferenz zwischen Austenit- und Martensitphase (Spannungshub) bestimmt. Dies sind wichtige Parameter, die entscheidend sind für den Einsatz dieser Materialien in Anwendungsgebieten der Aktorik und Sensorik.

Durch Querschliff-TEM Untersuchungen der NiMnAl-Schichten konnte die Koexistenz zweier Martensitphasen (M2 und M14) nachgewiesen werden, die in dieser Form bisher noch nicht beobachtet worden sind. Das Phasengefüge liegt in mesoskopisch-periodischer Anordnung vor, wobei die M14-Phase eine langperiodische *shuffling*-Struktur aufweist. Röntgenbeugungsmessungen, die mit Hilfe eines Flächendetektors durchgeführt wurden, zeigen, dass sich in den Formgedächtnisschichten eine besonders hohe Vorzugsorientierung einstellt. Bemerkenswert ist hierbei, dass sich diese ausgeprägte Orientierung auf einem amorphen, ungeordneten Substrat ausbildet.

Für das NiTiCu-System wurde anhand der Analyseergebnisse ein Reaktionsschema entwickelt, welches, aufbauend auf der Ausbildung einer Phasensequenz während der Kristallisation, die Entstehung dieser hohen Orientierung erklärt.

Die Grundidee dieses Modells konnte auf das NiMnAl-System übertragen werden und auch hier die hohe Orientierung erklären.

Zusätzlich wurden NiMnAl-Filme auf einkristalline Substrate aufgewachsen, wobei gezeigt werden konnte, dass abhängig von der Unterlage rein epitaktisches Wachstum oder eine gestörte Epitaxie auftritt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen zu Formgedächtnislegierungen	5
2.1	Die martensitische Transformation	5
2.1.1	Thermodynamische Aspekte der martensitischen Transformation	7
2.1.2	Phänomenologische kristallographische Theorie von martensitischen Transformationen	10
2.2	Konventionelle Formgedächtnislegierungen	11
2.2.1	Einwegeffekt	12
2.2.2	Zweiwegeffekt	13
2.2.3	Superelastizität	14
2.3	Grundlagen des Systems TiNiCu	15
2.4	Ferromagnetische Formgedächtnislegierungen	18
2.5	Grundlagen des Systems NiMnAl	21
3	Experimentelles	27
3.1	Schichtherstellung mittels MBE	27
3.1.1	Depositionskammer	27
3.1.2	Kombinatorische Materialentwicklung	37
3.1.3	Analysekammer	40
3.2	EDX-Analyse	43
3.3	Untersuchung der Struktur mittels Röntgendiffraktometrie	44
3.4	Temperaturabhängige kapazitive Spannungsmessung	49
3.5	Querschliff-Transmissionselektronenmikroskopie	52
4	Charakterisierung der TiNiCu-Schichten	54
4.1	Charakteristische Prozessparameter	54
4.1.1	Verwendete Substrate	54
4.1.2	Depositionsparameter	54
4.1.3	Thermische Nachbehandlung und Kristallisation	56
4.2	Konzentrationsbereiche der untersuchten TiNiCu-Filme	56

4.3	Röntgenuntersuchungen an TiNiCu Schichten	59
4.4	Mechanische Spannungsmessungen	67
4.5	TEM-Analyse an TiNiCu-Schichten	71
5	Charakterisierung der NiMnAl-Schichten	74
5.1	Charakteristische Prozessparameter	74
5.1.1	Verwendete Substrate	74
5.1.2	Depositionsparameter	75
5.1.3	Thermische Nachbehandlung der Filme	75
5.1.4	Konzentrationsbereiche der untersuchten NiMnAl-Filme	76
5.2	Mechanische Spannungsmessungen	79
5.3	Röntgenuntersuchungen an NiMnAl-Schichten	81
5.3.1	Filme auf thermisch oxidierten Si-Substraten	81
5.4	TEM-Analyse der NiMnAl-Schichten	84
5.5	Filme auf einkristallinen Substraten	88
5.5.1	Einsatz von RHEED beim Filmwachstum auf Einkristallen	91
6	Diskussion	94
6.1	TiNiCu-Schichten	94
6.1.1	Transformationseigenschaften	95
6.1.2	Mikrostruktur und Phasenbildung	96
6.1.3	Vergleich zu Sputterschichten	103
6.1.4	Offene Fragen und Ausblick	107
6.2	NiMnAl-Schichten	108
6.2.1	Phasengebiete und Einfluss der Valenzelektronen	109
6.2.2	Mikrostruktur und Phasensequenz	112
6.2.3	Ordnungseinstellung	116
6.2.4	NiMnAl-Schichten auf Einkristallen	118
6.2.5	Offene Fragen und Ausblick	122
7	Zusammenfassung und Ausblick	123

Kapitel 1

Einleitung

In Zeiten immer schneller voranschreitender Miniaturisierung ist die Entwicklung neuer Materialien bei der Einführung zukunftsweisender Technologien ein ganz entscheidender Faktor.

Funktionswerkstoffe nehmen hier eine besonders wichtige Rolle ein. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei Zufuhr von elektrischer, magnetischer, thermischer oder mechanischer Energie Formänderungen ausführen. Zu dieser Werkstoffklasse zählen neben den piezoelektrischen und magnetostriktiven Materialien auch die Formgedächtnislegierungen. Während magnetostriktive und piezoelektrische Werkstoffe sich durch ihre hohen Schaltfrequenzen (bis zu 10 kHz bzw. 100 kHz) auszeichnen, ist das besondere Merkmal der Formgedächtnislegierungen eine um zwei Größenordnungen höhere Dehnung (bis zu 10 %) und das damit zusammenhängende hohe Arbeitsvolumen. Das macht sie gerade für den Bereich der Mikrosystemtechnik bei Sensor- und Aktuatoranwendungen besonders interessant.

Ihre Bezeichnung verdanken diese Legierungen dem Formgedächtniseffekt, bei dem ein deformierter Körper nach Erhitzen seine ursprüngliche Form wieder annimmt. Weitere Eigenschaften, die diese Legierungen sehr interessant für Anwendungen machen, sind z. B. Superelastizität, mechanische Stabilität und Korrosionsbeständigkeit.

Formgedächtnislegierungen lassen sich in zwei Klassen einteilen. Zunächst gibt es die konventionellen Formgedächtnislegierungen, deren Hauptvertreter das NiTi darstellt. Die hohen Dehnungen, die bei dieser Legierung durch Temperaturänderung induziert werden, sind zurückzuführen auf eine thermoelastische martensitische Transformation zwischen einer Hochtemperaturphase (Austenit) und einer Tieftemperaturphase (Martensit). Seit 1963 (der Entdeckung dieser Effekte am NiTi von Buehler *et al.* [1]) sind eine Vielzahl von Anwendungen entstanden, die sich die außergewöhnlichen Eigenschaften dieser Materialklasse zunutze machen. Anwendungen von Formgedächtnislegierungen kommen in vielen Bereichen, wie Automobilindustrie, Luft- und Raumfahrt, Maschinenbau, Sensorik und Aktorik und aufgrund der Biokompatibilität von NiTi auch häufig in der Medizintechnik zum Einsatz. Beispiele für Anwendungen sind u. a. Verbindungselemente, Antennen, Knochenanker, Blutgefäßprothesen, Mikrogreifer, Mikro-

pumpen, Mikrorelays und Mikroschalter.

Das System NiTi zeigt einen Formgedächtniseffekt nur in einem engen Bereich um die äquiatomare Zusammensetzung. Sowohl Konzentrationsänderungen als auch unterschiedliche thermische Nachbehandlungen haben großen Einfluss auf die Formgedächtniseigenschaften. Durch das Hinzulegieren weiterer Elemente zu Ni₅₀Ti₅₀ lassen sich die Transformationseigenschaften, wie Übergangstemperaturen und Hysteresebreite, so manipulieren, dass die Eigenschaften der Legierung der jeweiligen Anwendung angepasst sind. Wird Ni durch Cu substituiert, so verringert sich zum einen die Hysteresebreite, was optimierte Voraussetzungen für den Einsatz als Aktuator bietet, zum anderen wird die Sensibilität der Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom Ti-Gehalt stark herabgesetzt, was von großem Vorteil ist. Zusätzlich zu diesen auf NiTi basierenden Formgedächtnislegierungen gibt es weiterhin Systeme auf Cu-Basis, die den Formgedächtniseffekt zeigen, wie z. B. CuZnAl oder CuAlNi, wobei die Größe der Effekte bei diesen Legierungen geringer ist. Der Vorteil dieser Legierungen basiert auf der leichteren Verarbeitung und den geringeren Materialkosten. Auch in Keramiken und Polymeren wurde ein Formgedächtniseffekt nachgewiesen, wobei die Mechanismen hier jedoch verschieden sind [2].

Eine neue Klasse der Formgedächtnismaterialien bilden die ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen. Diese besitzen die zusätzliche Eigenschaft, dass sie in einem bestimmten Temperaturbereich ferromagnetisch geordnet sind. Hauptvertreter dieser Klasse ist die Heusler-Legierung Ni₂MnGa, an der im Jahr 1996 von Ullakko *et al.* ein großer magnetischer Formgedächtniseffekt gefunden wurde [3]. Im Gegensatz zu den konventionellen Formgedächtnislegierungen lässt sich bei diesen Materialien eine Dehnung magnetisch induzieren, wobei die Ursache für die große Dehnung hierbei nicht auf die Transformation Austenit/Martensit zurückzuführen ist, sondern durch eine Bewegung von Zwillingsgrenzen im Martensitzustand zu erklären ist. Da das Schalten zwischen zwei Formzuständen bei diesen Legierungen magnetisch erfolgen kann, besitzen ferromagnetische Formgedächtnislegierungen das Potential, die Vorteile der piezoelektrischen und der magnetostriktiven Materialien (schnelles Schalten) mit den Vorteilen der konventionellen Formgedächtnislegierungen (große reversible Dehnung und hohes Arbeitsvermögen) zu verbinden. Aus diesem Grunde sind die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet in den letzten Jahren stark angestiegen.

Obwohl bis zum jetzigen Zeitpunkt Ni₂MnGa die Legierung ist, die die größten Effekte zeigt und am intensivsten untersucht wurde, eignet sich dieses Material aufgrund seiner Sprödigkeit nur bedingt für den Einsatz in technischen Anwendungen. Auf der Suche nach möglichen Alternativen wurde bislang eine ganze Reihe weiterer Systeme untersucht, z. B. Fe-basierende Legierungen, wie FePt, FePd oder aber weitere Heusler-Legierungen, wie Co₂NiGa, Cu₂MnGa und Ni₂MnAl. Ni₂MnAl ist hierbei ein aussichtsreicher Kandidat, da die Duktilität dieser Legierung besser ist als die des Ni₂MnGa, sich die beiden Legierungen aber ansonsten sehr ähneln.

Sowohl bei den konventionellen als auch bei den ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen sind die größten reversiblen Dehnungen an Einkristallen zu beobachten. Die Kristall-Anisotropie ist hierbei für die Effektgröße ganz entscheidend. So ist die maximal reversible Dehnung in einem $\text{Ni}_{50.5}\text{Ti}_{49.5}$ -Einkristall entlang der [111]-Richtung mit $\epsilon = 10.6\%$ um mehr als das dreifache größer als in [100]-Richtung ($\epsilon = 3.1\%$) [4]. Auch für die ferromagnetischen FGL gilt, dass ein großer Effekt mit einer hohen Anisotropieenergie verbunden ist.

Aufgrund der statistischen Verteilung der Kristallite in polykristallinen Materialien sind daher die beobachteten Effekte weitaus geringer als in den Einkristallen. Hierin liegt die Motivation, texturierte, d. h. vorzugsorientierte Proben in beliebigen Orientierungen herzustellen, um eine maximal erreichbare reversible Dehnung auszunutzen.

Eines der Ziele dieser Arbeit war die Herstellung dünner Formgedächtnisschichten mittels Molekularstrahl-Epitaxie (MBE) und deren Charakterisierung hinsichtlich ihrer Transformations- und strukturellen Eigenschaften. Zum einen wurde das System TiNiCu (als Vertreter der konventionellen Formgedächtnislegierungen), zum anderen das System NiMnAl (als Vertreter der ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen) untersucht.

Das System TiNiCu wurde ausgewählt, um festzustellen, inwieweit sich Filme, die mit Hilfe von MBE-Technik im Ultrahochvakuum(UHV) hergestellt werden, von Filmen die mittels der gängigeren Kathodenzerstäubung (Sputter-Technik) hergestellt werden, unterscheiden. Tatsächlich wurden hierbei starke prozessabhängige Unterschiede in der Orientierungsausbildung beobachtet.

Da das System NiMnAl, welches ein potentieller Kandidat für ferromagnetische Formgedächtnislegierungen ist, noch sehr wenig untersucht ist, wurde bei der Herstellung dieser Schichten ein kombinatorischer Ansatz verfolgt. Hierbei wurden Gradientenschichten (bei denen die Konzentrationen über das Substrat variieren) hergestellt, deren Vorteil es ist, dass man in einem einzelnen Beschichtungsprozess Informationen über einen großen Bereich des Phasendiagramms erhält. Während es zu NiMnAl-Massivmaterial schon eine ganze Reihe an Untersuchungen gibt, wurden dünne NiMnAl-Schichten bisher nur sehr wenig untersucht. Gerade das Auftreten einer Vielzahl unterschiedlicher Martensitvarianten, wie sie im Massivmaterial beobachtet wurden, macht die mikrostrukturelle Charakterisierung dünner Schichten sehr reizvoll.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, die hergestellten Schichten hinsichtlich ihrer Orientierung genauer zu untersuchen, um festzustellen, durch welche Parameter die Orientierung der Filme beeinflusst wird. In diesem Rahmen wurden NiMnAl-Filme auch auf einkristalline Substrate aufgewachsen und charakterisiert.

Zur Gliederung der Arbeit:

Nachfolgend werden die Grundlagen zu Formgedächtnislegierungen vermittelt. Nach einer kurzen Einführung über die martensitische Transformation werden zunächst die

konventionellen und dann die ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen in ihrer Funktionsweise vorgestellt.

In Kapitel 3 werden die verschiedenen Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit Anwendung fanden.

Kapitel 4 behandelt detailliert die Ergebnisse, die an den TiNiCu-Schichten gewonnen wurden, in Kapitel 5 werden die Ergebnisse der NiMnAl-Schichten präsentiert.

An den Ergebnisteil schließt sich die Diskussion der gewonnenen Ergebnisse in Kapitel 6 an.

Den Abschluss dieser Arbeit bilden die Zusammenfassung und ein Ausblick in Kapitel 7.

Kapitel 2

Grundlagen zu Formgedächtnislegierungen

Kapitel 2 gibt eine Einführung in das Gebiet der Formgedächtnislegierungen. Zunächst werden die Grundlagen der martensitischen Transformation erläutert, die von grundlegender Bedeutung für den Formgedächtniseffekt ist. Es folgt die Beschreibung der besonderen Eigenschaften von Formgedächtnislegierungen, wie Einweg- und Zweiweg-effekt, sowie der Superelastizität. In Abschnitt 2.3 wird das System TiNiCu vorgestellt, welches einen Vertreter der konventionellen Formgedächtnislegierungen darstellt. Abschnitt 2.2 gibt eine Einführung in die neue Klasse der ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen. Grundlagen zum System NiMnAl, als Vertreter dieser Klasse, schliessen das Kapitel ab.

2.1 Die martensitische Transformation

Unter einer martensitischen Transformation versteht man einen displaziven, diffusionslosen Phasenübergang in Festkörpern, in Form einer Schertransformation, von einer Hochtemperaturphase, dem sogenannten Austenit in eine Tieftemperaturphase, den Martensit¹.

Das wohl bekannteste Legierungssystem welches eine martensitische Umwandlung zeigt ist der Stahl (FeC). Hier wandelt sich die Fe-reiche fcc-Struktur (Austenit) beim Abschrecken in eine raumzentrierte tetragonale Phase (Martensit) um, die der bcc- Gleichgewichtsphase α -Fe nahe kommt, jedoch aufgrund des C-Gehalts tetragonal verzerrt ist. Aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit und der damit zusammenhängenden fehlenden Mobilität der Atome ist Diffusion in diesem Falle nicht ausreichend möglich, was der Grund dafür ist, dass die Martensitphase metastabil ist.

¹Die Begriffe Austenit und Martensit sind zurückzuführen auf die beiden Metallurgen William Roberts-Austen und Adolph Martens, die sich im 19. Jhd. unter anderem mit der Härtung und Mikrostruktur von Stählen beschäftigten.

Die martensitische Umwandlung erfolgt oft durch Scherprozesse, bei denen die Atome sich kooperativ um nur sehr kleine Abstände, in der Regel kleiner als ein Atomabstand, bewegen. Trotz dieser nur geringen Atombewegungen führt die Transformation zu einer makroskopischen Formänderung (i. allg. aber nur zu einer geringen Volumenänderung). In Abb. 2.1 ist schematisch der Übergang vom Austenit in den Martensit dargestellt.

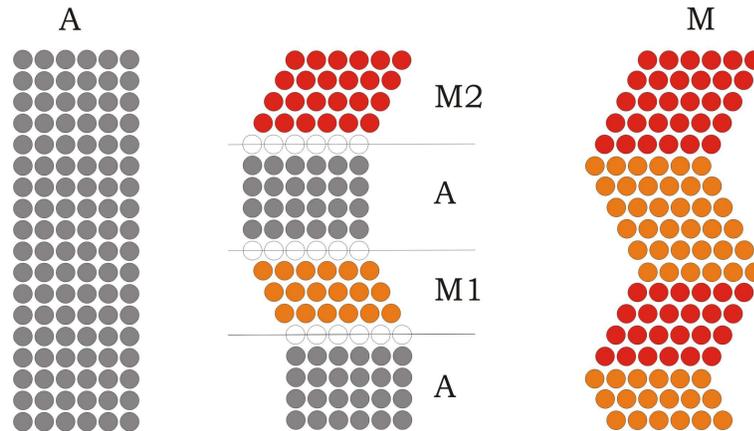


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Bildung von Martensitvarianten bei der martensitischen Transformation von der Austenitstruktur in die Martensitstruktur.

Vergleicht man die Bereiche M1 und M2, so erkennt man, dass ihre Kristallstrukturen identisch sind, ihre Orientierungen sich allerdings unterscheiden. Man spricht hier von verschiedenen Martensitvarianten. Da die Symmetrie der Martensitstruktur niedriger ist als die der Austenitstruktur, welche in ihrer Grundstruktur kubisch ist und 24 äquivalente Schersysteme besitzt, lassen sich aus einer Austenitstruktur bis zu 24 Martensitvarianten bilden.

Bei der martensitischen Transformation handelt es sich um eine Umwandlung erster Ordnung, die mit Keimbildung und Keimwachstum fortschreitet. Aufgrund der gerade erwähnten Formänderung bei der Transformation kommt es zu starker Verzerrung unmittelbar um die Martensitkeime, die sich in der Austenitmatrix bilden. Um die Verzerrungsenergien so gering wie möglich zu halten, bildet sich als Grenzfläche zwischen Austenit und Martensit die sogenannte Habitusebene aus. Diese Ebene ist weder verzerrt noch rotiert, was nur durch gitterinvariante Scherung wie Gleitung und Verzwillingung erreicht werden kann. Das Auftreten der Habitusebene, welche meistens hochindiziert vorliegt, ist eine charakteristische Eigenschaft von martensitischen Transformationen.

Aus Abb. 2.2 sind die für eine martensitische Umwandlung charakteristischen Größen zu ersehen. Kühlt man eine Probe ausgehend von der Austenitphase ab, so beginnt bei M_s die martensitische Umwandlung mit der Bildung und dem Wachstum von Martensitkeimen in der Matrix des Austenitgitters. Mit abnehmender Temperatur steigt

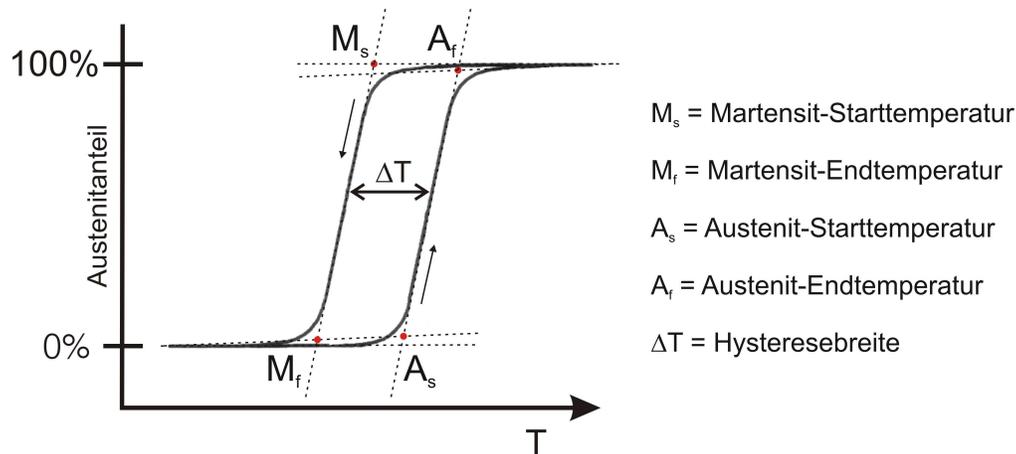


Abbildung 2.2: Hysteretischer Verlauf beim Phasenübergang und die dazugehörigen charakteristischen Übergangstemperaturen.

der Anteil an Martensit immer stärker an, bis bei M_f die Probe vollständig umgewandelt ist. Bei steigender Temperatur wird der Martensit bei A_s instabil und die Rücktransformation in den Austenit beginnt. Die vollständige Rückumwandlung ist bei A_f abgeschlossen. Ist diese Rücktransformation kristallographisch reversibel, so stellt sich wieder die ursprüngliche Austenitstruktur in ihrer alten Orientierung ein. Dies ist auch die Ursache des Formgedächtniseffekts, der in Kap. 2.2 näher besprochen werden soll. Die Transformation ist mit einer Hysterese ΔT verbunden, deren Ursache auf innere Reibung zurückzuführen ist, die entsteht, wenn die Phasengrenze Martensit/Austenit das Gitter durchläuft. Defekte im Kristall sowie die Inkompatibilität zwischen Austenit- und Martensitgitter verursachen eine Verbreiterung der Hysterese aufgrund der erhöhten Grenzflächenenergie und der damit erschwerten Keimbildung. Gitterverzerrungen führen zur Verschiebung der Übergangstemperaturen. Je nachdem ob der Martensit oder der Austenit verzerrt ist, wird A_s abgesenkt oder M_s erhöht. Dies erklärt auch das Auftreten von spannungsinduziertem Martensit (s. Kap. 2.1.1).

2.1.1 Thermodynamische Aspekte der martensitischen Transformation

Um ein Verständnis für die Gründe des Auftretens martensitischer Transformationen oder die Dynamik der Umwandlungen zu bekommen, muss man die auftretenden Energiebeiträge und insbesondere die Änderung der freien Enthalpie betrachten, welche die treibende Kraft bei der Transformation von der einen in die andere Phase darstellt. Abb. 2.3 zeigt schematisch jeweils die freien Enthalpiekurven von Austenit und Martensit als Funktion der Temperatur. Der Schnittpunkt beider Kurven T_0 entspricht der

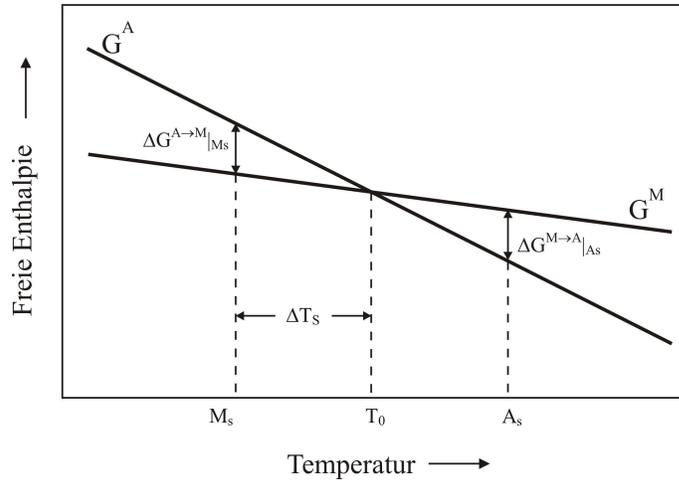


Abbildung 2.3: Freie Enthalpiekurven von Austenit- und Martensitphase.

Temperatur des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen beiden Phasen, welche im allgemeinen aber nicht mit einer der Umwandlungstemperaturen zusammenfällt. $\Delta G^{A \rightarrow M}|_{M_s} = G^M - G^A$ repräsentiert die treibende Kraft für die Martensitnukleation. T_0 ist ungefähr $\frac{1}{2}(M_s + A_s)$ [5].

Allgemein kann die Änderung der freien Enthalpie eines Systems beim Durchlaufen der Transformation angegeben werden als [5]:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_{nc} \quad (2.1)$$

ΔG_c ist hierbei der chemische Beitrag, der seinen Ursprung in der strukturellen Änderung zwischen Austenit und Martensit hat. ΔG_{nc} ist der sogenannte nichtchemische Anteil, der die Beiträge aus der Keimbildung zusammenfasst. Hierzu gehören die Verformungsenergie, die Grenzflächenenergie zwischen beiden Phasen und sowohl die Konfigurationsentropie als auch die Schwingungsentropie. Bei den meisten martensitischen Transformationen sind ΔG_c und ΔG_{nc} etwa gleich groß, was dazu führt, dass eine Unterkühlung für die Nukleation von Martensit notwendig ist, genauso wie eine Überhitzung für die Rücktransformation. Aus diesem Grunde sind auch M_s und M_f verschieden voneinander, da die elastische Energie, aufgrund von Spannungsfeldern um den Martensit, weiteres Wachstum verhindert, bis eine weitere treibende Kraft (eben die Unterkühlung) bereitgestellt wird.

Bisher wurde nur die temperaturinduzierte Umwandlung betrachtet und andere äußere Parameter vernachlässigt. Die Umwandlung in den Martensit kann innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls $M_s - M_d$ jedoch auch spannungsinduziert erfolgen², d. h. bei konstanter Temperatur durch das Anlegen einer mechanischen Spannung. Im Prinzip wird durch das äußere Spannungsfeld die Umwandlungstemperatur M_s erhöht.

² M_d ist definiert als maximale Temperatur, bei der spannungsinduzierter Martensit noch auftreten kann.

Dies lässt sich so verstehen, dass das System die Energie U aus dem Spannungsfeld gewinnt, so dass die Energiebilanz nun lautet:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_{nc} - U \quad (2.2)$$

Der Energiebeitrag U steht dem System also zusätzlich zur Verfügung, um die zur Umwandlung nötigen Energien aufzubringen, wodurch die Umwandlung zu höheren Temperaturen hin verschoben wird.

Eine alternative Darstellung des Zusammenhangs zwischen (uniaxialer) Spannung und Temperatur stellt die Clausius-Clapeyronsche Gleichung [6] dar:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \rho \frac{\Delta h}{\epsilon T} \quad (2.3)$$

σ ist hierbei die uniaxiale Spannung, ϵ die Transformationsdehnung, ρ die atomare Dichte und Δh die Transformationswärme pro Atom.

Martensitische Transformationen lassen sich in zwei Unterkategorien einteilen und zwar in die thermoelastischen und die nicht-thermoelastischen. Der Unterschied zwischen beiden Klassen lässt sich gut anhand von Abb. 2.4 verdeutlichen, in welcher die Änderung des elektrischen Widerstandes während der Transformation einmal für das System Au-47.5 at%Cd und einmal für Fe-29.0 at%Ni illustriert ist.

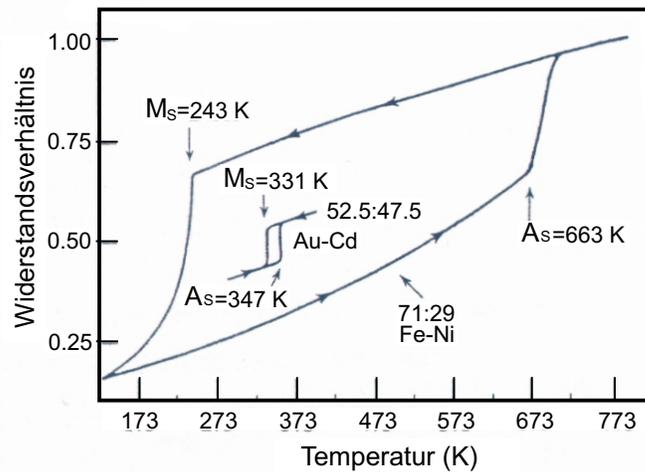


Abbildung 2.4: Widerstandsmessungen an einer AuCd-Legierung als Beispiel einer thermoelastischen und an FeNi als Beispiel einer nicht-thermoelastischen Transformation [5].

Die treibende Kraft bei der Transformation von AuCd ist sehr gering, was sich durch eine nur 15°C breite Hysteresebreite äußert. Die Martensitkeime wachsen langsam, wobei die Grenzschicht zwischen Martensit und Austenit beweglich bleibt. Die Rücktransformation ist kristallographisch reversibel, d. h. dass keine Nukleation der Austenitphase nötig ist. Der nichtchemische Beitrag ΔG_{nc} besteht in diesem Fall überwiegend

aus elastischen Energieanteilen, die in der Martensitphase gespeichert bleiben, womit sich wiederum die geringe Hysterese erklären lässt. Die Hysteresebreite beim FeNi dagegen ist mit 400 °C sehr breit, die treibende Kraft also entsprechend groß. Die Keime wachsen in diesem Fall überaus schnell (ausbruchartiges Wachstum), bis sie eine kritische Größe erreichen und die Grenzschicht zwischen Martensit und Austenit aufgrund von Gitterdefekten, die bei der raschen Umwandlung generiert wurden, unbeweglich wird. Die Bildung des Austenits erfolgt bei der Rückumwandlung ganz entsprechend zu der martensitischen Umwandlung durch die Bildung von Austenitkeimen in der Martensitphase. Aufgrund der Unbeweglichkeit der Grenzschicht um den Keim ist diese Art Wachstum irreversibel und führt zu großen dissipativen Energiebeiträgen, welche für die große Hysteresebreite verantwortlich sind. Eisenhaltige Legierungen sind typische Vertreter dieser nicht-thermoelastischen Martensittransformation. Legierungen, die einen Formgedächtniseffekt und Superelastizität zeigen, gehören zu der Klasse, die thermoelastisch umwandelt.

2.1.2 Phänomenologische kristallographische Theorie von martensitischen Transformationen

Das Ziel einer Theorie der martensitischen Phasenübergänge aus kristallographischer Sicht ist es, quantitativ die kristallographischen Parameter, die mit der Transformation zusammenhängen, wie z. B. Habitusebene und Orientierungsbeziehungen zwischen Austenit und Martensit vorherzusagen. Eine solche Theorie wurde unabhängig voneinander von Wechsler, Liebermann und Read [7] sowie Bowles und Mackenzie [8] in den 50er Jahren entwickelt. Sie beschreibt die mikroskopisch beobachtete Formänderung \mathbf{P}_1 als einen Prozess, der sich aus drei Transformationen zusammensetzt:

$$\mathbf{P}_1 = \mathbf{R} \mathbf{P}_2 \mathbf{B} \quad (2.4)$$

\mathbf{B} steht für eine Gitterdeformation, die die Änderung des Kristallgitters vom Austenit in den Martensit beschreibt, \mathbf{R} bezeichnet eine Rotation und \mathbf{P}_2 eine gitterinvariante Scherung.

Die Theorie geht davon aus, dass die Verformungsenergie während der Transformation minimal sein soll. Da große Verzerrungen gerade an der Grenzfläche Martensit-Austenit auftreten, lassen sich diese eliminieren, indem man als Grenzfläche eine invariante Ebene wählt, die im Mittel weder verzerrt noch rotiert ist. Eine solche invariante Ebene ist allerdings nicht alleine durch eine Gitterdeformation \mathbf{B} möglich, so dass zusätzlich eine gitterinvariante Scherung \mathbf{P}_2 erforderlich ist. Die so erhaltene Ebene muss allerdings noch rotiert werden \mathbf{R} , um für die Einhaltung der Orientierungsbeziehungen zu sorgen. Gleichung (2.4) entspricht einer Matrixgleichung aufgebaut aus 3×3 -Matrizen. Die Rechenschritte können in beliebiger Reihenfolge durchgeführt werden und sagen nichts über den zeitlichen Ablauf der Transformationen aus. Um nun z. B. die Habitusebene zu berechnen braucht man als Ausgangswerte nur

- Gitterparameter von Austenit und Martensit
- Gitterorientierung und
- gitterinvariante Scherung.

Die phänomenologische Theorie wurde schon erfolgreich auf viele Legierungssysteme wie Au-47.5(at%)Cd (kubisch-orthorhombische Transformation), In-20.7(at%)Tl (kubisch-tetragonale Transformation), CuAlNi (kubisch-monokline Transformation) und auch TiNiCu [9] angewendet.

2.2 Konventionelle Formgedächtnislegierungen

Im Jahre 1951 wurde erstmalig von Chang und Read ein Formgedächtniseffekt an einer Au-47.5 at%Cd-Legierung festgestellt [10]. Der Name dieses Effekts rührt daher, dass ein verformter Körper aus dieser Materialklasse beim Erhitzen seine ursprüngliche Gestalt wieder annimmt. Formgedächtnislegierungen (FGL) zeigen aber zusätzlich zu dieser Eigenschaft, eine ganze Reihe weiterer Effekte, die in diesem Abschnitt kurz beschrieben werden. Auch andere Systeme, die diese Besonderheiten aufwiesen, wurden gefunden, wie z. B. CuZn oder InTl, doch erst 1963 als Buehler *et al.* [1] den Formgedächtniseffekt an einer äquiatomaren NiTi-Legierung entdeckten, wurde damit begonnen sich intensiver mit dieser neuen Materialklasse zu beschäftigen. NiTi erhielt den Handelsnamen NITINOL (abgeleitet von NiTi und Naval Ordnance Laboratory) und schon bald gab es erste technische Anwendungen³. Allgemein zeichnen sich Formgedächtnislegierungen besonders durch ihr hohes Arbeitsvolumen aus, welches definiert wird durch $W = \frac{F \cdot d}{V}$, wobei F für eine Kraft, d für eine Auslenkung und V für ein Volumen stehen. Für NiTi liegt das Arbeitsvolumen in der Größenordnung von $10^7 \frac{J}{m^3}$, was zwei Größenordnungen größer ist, als das für Piezoelektrika mit $10^5 \frac{J}{m^3}$ [12]. Aufgrund dieses hohen Arbeitsvolumens eignen sich Formgedächtnislegierungen daher besonders zur Herstellung von Aktuatoren, aber auch in einer Vielzahl anderer Anwendungsgebiete kommen sie als Massivmaterialien oder in Form dünner Schichten zum Einsatz [11, 13, 14, 15] (z. B. Rohrkupplungen, Verbindungselemente, Brillengestelle, Thermo-schalter, Vibrationskontrolle, Mikropumpen, Mikrogreifer, Mikroschalter etc.). NiTi nimmt bei den konventionellen FGL eine herausragende Rolle ein, da diese Legierung einerseits die größten Effekte zeigt, andererseits zusätzlich auch noch biokompatibel ist, so dass ein Einsatz in der Medizintechnik möglich ist (Blutgefäßprothesen (*stents*), Endoskope, orthodontische Drähte, Knochenklammern, Fixierungsnägel, Knochenanker, chirurgische Instrumente etc.).

Andere Systeme, die auch Einzug in die kommerzielle Nutzung gefunden haben, sind die Cu-haltigen Legierungen wie CuAlNi oder CuZnX (X = Si, Sn, Al, Ga). Diese

³Die erste kommerzielle Anwendung war militärischer Art: Rohrkupplungen, die in der Hydraulik von Düsenjets eingesetzt wurden [11].

haben den Vorteil, dass sie etwa um den Faktor 10 billiger sind als NiTi, ihre Formgedächtniseffekte sind allerdings nicht so stark ausgeprägt. Für Anwendungen, an die weniger hohe Anforderungen gestellt werden, wie z. B. Thermoschalter, bieten sie aber eine gute Alternative.

2.2.1 Einwegeffekt

Verformt man eine Formgedächtnislegierung, die sich im Martensitzustand ($T < M_f$) befindet und erwärmt sie anschließend, so dass sie in die Austenitphase übergeht ($T > A_f$), so nimmt der verformte Körper seine ursprüngliche Gestalt wieder an, er erinnert sich also an seinen Ausgangszustand, woher der Name Formgedächtnis herrührt. Eine anschließende Abkühlung bringt keine weitere Formänderung mit sich, daher wird dieser Effekt als Einwegeffekt bezeichnet. Der Ausgangszustand an den sich die Probe beim Einwegeffekt erinnert, ist der Austenitzustand, wie in Abb. 2.5 gezeigt, wo der gerade beschriebene Zyklus im Spannungs-Dehnungs-Temperatur-Diagramm dargestellt ist. Es muss beachtet werden, dass es sich bei der Verformung im Marten-

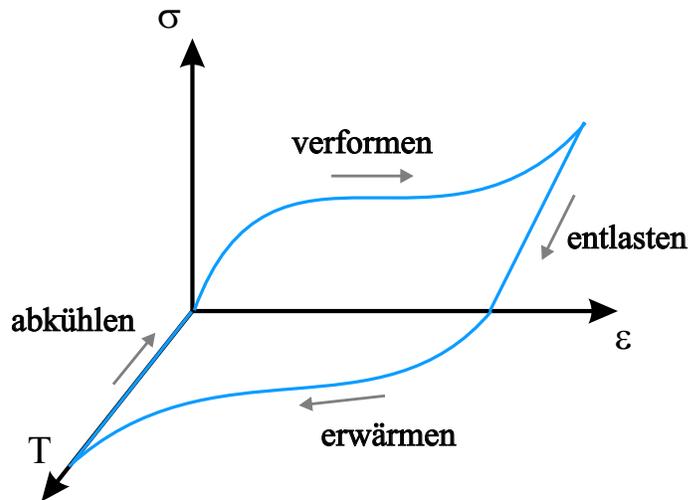


Abbildung 2.5: Einwegeffekt: Verformung und anschließende Wiederherstellung der Ausgangsgestalt durch Erhitzen.

sit nur um das Verschieben der hochbeweglichen Zwillingsgrenzen handelt, was auch als Entzwillung bekannt ist. Hierbei treten nur sehr geringe elastische Spannungen auf, die keine irreversiblen plastischen Verformungen durch Versetzungen bewirken. Oft wird hierbei auch von Pseudoplastizität gesprochen. Das Bewegen der Zwillingsgrenzen ist energetisch erheblich günstiger als die Bildung und das Bewegen von Versetzungen. Wird allerdings eine kritische Dehnung überschritten (NiTi $\epsilon \approx 8\%$ [29]), so kommt es auch bei den Formgedächtnislegierungen zur Versetzungsbildung und somit zur Bildung plastischer Anteile, so dass die reversible Umwandlung nicht vollständig ist.

2.2.2 Zweivegeeffekt

Während sich beim Einwegeeffekt der Körper nur an den Ausgangszustand im Austenit erinnert, erinnern sich Legierungen, die den Zweivegeeffekt zeigen, zusätzlich auch noch an den verformten Zustand im Martensit. Es ist also möglich nur durch Temperaturänderung zwischen zwei Formen eines Körpers zu schalten, was für Aktuatoranwendungen sehr interessant ist.

Der Zweivegeeffekt stellt sich allerdings nur nach vorausgegangener zyklischer thermo-mechanischer Behandlung (genannt *Training*) ein (s. Abb. 2.6), da die Ursache für diesen Effekt auf Versetzungsnetzwerke zurückzuführen ist, die zunächst einmal erzeugt werden müssen. Durch starke Verformung des Martensits beim *Training* bilden sich Versetzungen, die auch nach der Rücktransformation in den Austenit noch vorhanden sind und intrinsische Spannungsfelder darstellen. Diese Spannungsfelder sorgen beim Abkühlen somit für ein orientiertes Wachstum bevorzugter Martensitvarianten. Die erreichbaren Dehnungen beim Zweivegeeffekt sind dabei stets geringer als beim Einwegeeffekt (NiTi $\epsilon \approx 6\%$ [13]).

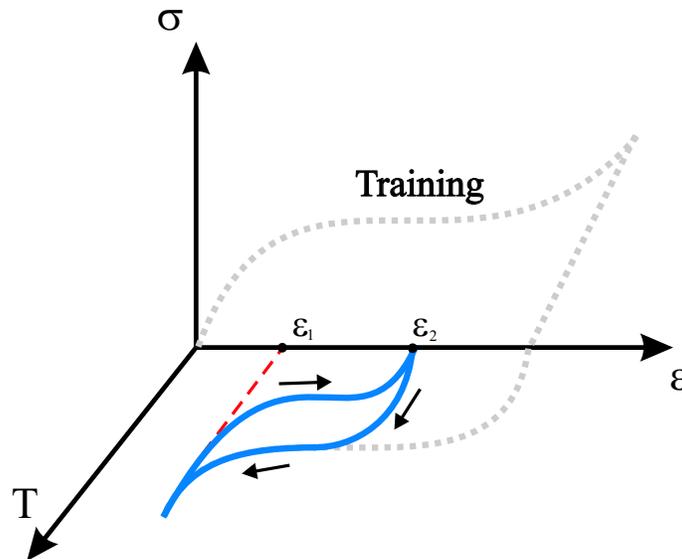


Abbildung 2.6: Zweivegeeffekt mit vorausgegangenem *Training*.

Eine besondere Art von Zweivegeeffekt stellt der *Allroundeffekt* dar, der von Nishida *et al.* an einer Ni-reichen TiNi-Legierung gefunden wurde [16]. Die Verformung zwischen zwei Zuständen bei dieser Legierung ist besonders groß und reproduzierbar. Ursache hierfür sind linsenförmige Ti_3Ni_4 Ausscheidungen, deren Spannungsfelder ähnlich den Versetzungsnetzwerken beim normalen Zweivegeeffekt das Wachstum bevorzugter Martensitvarianten lenken.

2.2.3 Superelastizität

Spannungsinduzierter Martensit ist nur innerhalb eines Temperaturintervalls zwischen Martensitstarttemperatur M_s und einer oberen Grenztemperatur, die als M_d bezeichnet wird, möglich. Oberhalb von M_d ist die plastische Verformung des Austenits energetisch günstiger und die Martensitbildung bleibt aus. Die angelegte mechanische Spannung ändert das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Austenit und Martensitphase und verschiebt die Transformationstemperatur zu höheren Werten, die man mit Hilfe der Clausius-Clapeyron Gleichung (s. Gl. (2.3)) bestimmen kann. Die sich bildenden Martensitvarianten versuchen die äußere Belastung abzubauen und es kommt zur Entzwillung. Schaut man sich das Spannungs-Dehnungs-Diagramm an (grüne Kurve in Abb. 2.7), so erkennt man ein Plateau, welches gerade dem Prozess der Entzwillung entspricht. Bei nahezu gleichbleibender Spannung nimmt die Dehnung hier zu und die Probe wird deformiert. Wird nun die Spannung zurückgenommen, wird eine Hysteresekurve durchlaufen und eine Rücktransformation setzt ein. Ist diese Transformation vollständig reversibel, so spricht man von Superelastizität, diese tritt jedoch nur innerhalb des Temperaturintervalls $A_f < T < M_d$ auf.

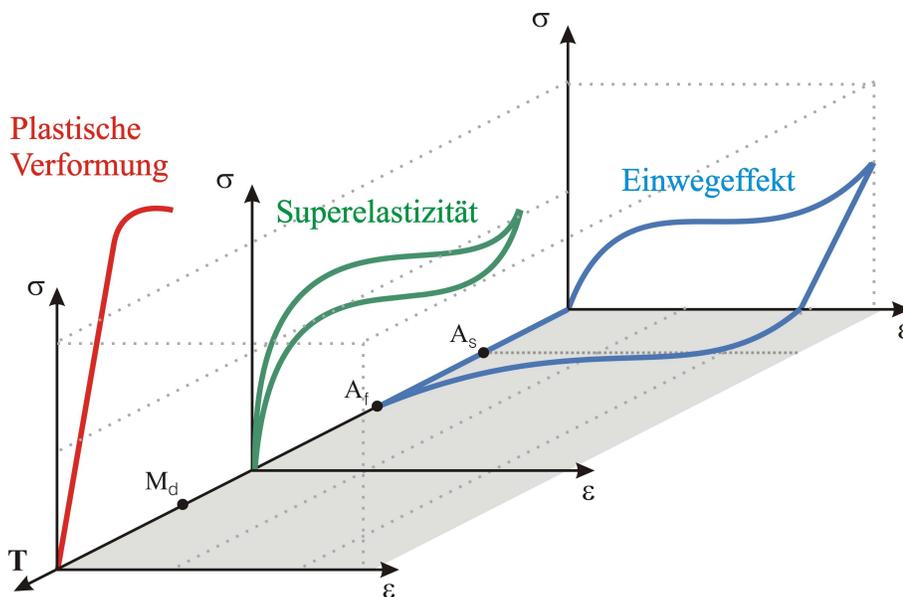


Abbildung 2.7: Superelastizität (grün), Einwegeffekt (blau) und plastische Verformung des Austenits (rot) aufgetragen in einem Spannungs-Dehnungs-Temperatur - Diagramm.

Der Ausgangszustand für die Superelastizität ist also der Austenitzustand. Es gibt jedoch auch ein Phänomen, welches als “Gummi-Elastizität” (*rubber-like-behaviour*) bezeichnet wird und der Superelastizität sehr ähnlich ist, welches allerdings nur im Martensitzustand vorliegt [17]. Auch hier geht die verformte Probe nach Entlastung in den ursprünglichen Zustand zurück und eine Hysteresese, wie sie auch die Superelastizität zeigt, wird durchlaufen. Dieser Effekt tritt in einigen AuCd Legierungen auf,

sowie in AuCuZn, CuAlNi und CuZnAl, nachdem diese im Martensitzustand für etwa 14 Stunden lang nachgeglüht wurden. Der Effekt geht nicht auf eine Transformation zurück, sondern beruht auf der reversiblen Bewegung von Zwillingskorngrenzen im Martensit.

Der Begriff Pseudoelastizität beschreibt den Effekt, dass sich eine Verformung bei konstanter Temperatur nur durch Entlastung zurückbildet (die Spannungs-Dehnungs-Kurve also geschlossen ist), unabhängig von der Ursache. Es handelt sich hier also um einen Oberbegriff, der beides, Superelastizität und auch "Gummi-Elastizität", beinhaltet.

2.3 Grundlagen des Systems TiNiCu

Ausgehend von der binären Standardlegierung $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ lassen sich durch Hinzulegen geeigneter dritter Elemente die Formgedächtniseigenschaften des Materials gezielt variieren. Sowohl die Substitution von Ti durch V, Cr, Mn oder Al als auch die Substitution des Ni durch Co oder Fe verringert die Übergangstemperaturen der martensitischen Transformation [18, 19]. Hinzufügen von Hf oder Pd dagegen erhöht die Transformationstemperaturen auf bis zu $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [20, 21, 22], so dass sich hierdurch ganz neue Anwendungsbereiche ergeben können, wie z. B. im Automobilsektor, wo durchaus grössere Umgebungstemperaturen die Regel sind. Auch die Hysteresebreite lässt sich variieren. Durch den Zusatz von Nb wird sie z. B. auf $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ verbreitert [23], während sie durch steigenden Cu-Gehalt immer mehr verringert wird [24]. Eine schmale Hysterese zusammen mit einer großen Erholungsdehnung bietet ideale Voraussetzungen für den Einsatz dieser Legierung als Aktuator. Mit steigendem Cu-Gehalt nimmt die Hysteresebreite zunächst ab, bleibt dann aber ab einem Cu-Gehalt von etwa 8 at% relativ konstant. Die niedrigsten Hysteresewerte für Massivmaterial (*Bulk*) liegen bei etwa $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ [25].

Durch die Substitution des Ni durch Cu wird die Sensibilität der Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom Ti-Gehalt stark reduziert [26]. Zwar bleibt diese weiterhin bestehen (s. Abb. 2.8), jedoch ist bei gleicher Erniedrigung der Ti-Konzentration die Absenkung von M_s beim NiTi etwa doppelt so groß wie beim TiNiCu.

Sowohl an Massivmaterialien als auch an dünnen Filmen wurde beobachtet, dass die martensitische Transformation bis zu einer Zulegierung von 30 at% Cu stattfindet [27]. Bei noch grösserer Cu-Konzentration kommt es dann zur Ausbildung einer tetragonalen TiCu-Phase und die Formgedächtniseigenschaften verschwinden. Während die ternäre Legierung im Austenit die gleiche Kristallstruktur aufweist wie auch die binäre TiNi-Legierung, nämlich die kubische B2-Überstruktur, gibt es im Martensit je nach Cu-Gehalt eine monokline und eine orthorhombische Kristallstruktur (s. Abb. 2.9). $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ Legierungen mit weniger als ca. 7.5 at% Cu liegen bei entsprechender Temperatur in der monoklinen B19' Phase vor, während Legierungen mit mehr als

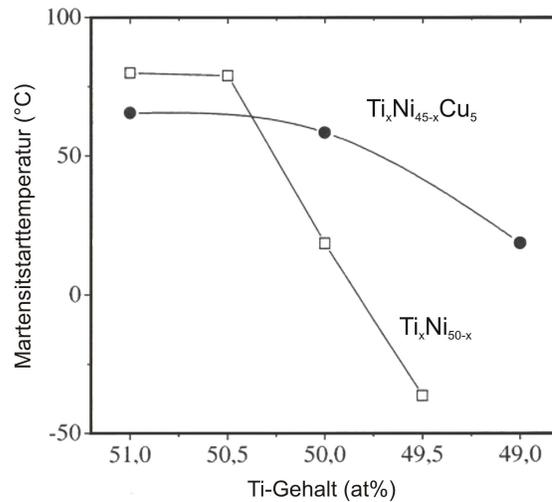


Abbildung 2.8: Abhängigkeit der Martensitstarttemperatur M_s vom Ti-Gehalt [26].

10 at% Cu die orthorhombische B19 Struktur zeigen. Kalorimetrische Messungen von Legierungen mit einem Cu-Gehalt zwischen 7.5 und 10 at% Cu zeigen eine zweistufige Umwandlung beim Erwärmen zunächst von der B19'- in die B19-Struktur und anschließend in die B2-Phase [24].

Die Übergangstemperatur von der Austenit- in die Martensitphase ist nur schwach vom Cu-Gehalt abhängig und variiert zwischen 40-50 °C. Die Übergangstemperatur von B19 nach B19' dagegen fällt stark mit zunehmendem Cu-Gehalt ab. Ab 15 at% Cu wird ein Übergang B19-B19' auch bei der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff (-196 °C) nicht mehr beobachtet [29].

Die Ursache für das Auftreten zweier verschiedener Martensitstrukturen begründen Ren *et al.* durch die Änderung der Gitterdynamik beim Zulegieren von Cu, was sie anhand von Messungen der elastischen Konstanten von TiNiCu-Einkristallen mit verschiedenem Cu-Gehalt belegen [30, 31].

Bricknell *et al.* untersuchten die Abhängigkeit der Gitterparameter in TiNiCu-Legierungen (Massivmaterial) vom Cu-Gehalt [32]. Sie stellten fest, dass ausgehend von $Ti_{50}Ni_{50}$ mit einer Gitterkonstanten von $d = 0.3015 \text{ nm}$ (bei Raumtemperatur), durch Substitution des Ni durch 10 at% Cu, der Gitterparameter der kubischen B2-Phase um etwa 1.5 % (auf $d = 0.3058 \text{ nm}$) ansteigt. Weiteres Zulegieren von Cu hat keine weitere Änderung zur Folge. Durch geringe Mengen an Cu wird das Gitter des $Ti_{50}Ni_{50}$ also aufgeweitet.

Ein Vergleich der Formgedächtniseigenschaften von Massivmaterial und von dünnen Filmen zeigt, dass diese durchaus miteinander vergleichbar sind und es keine außer-

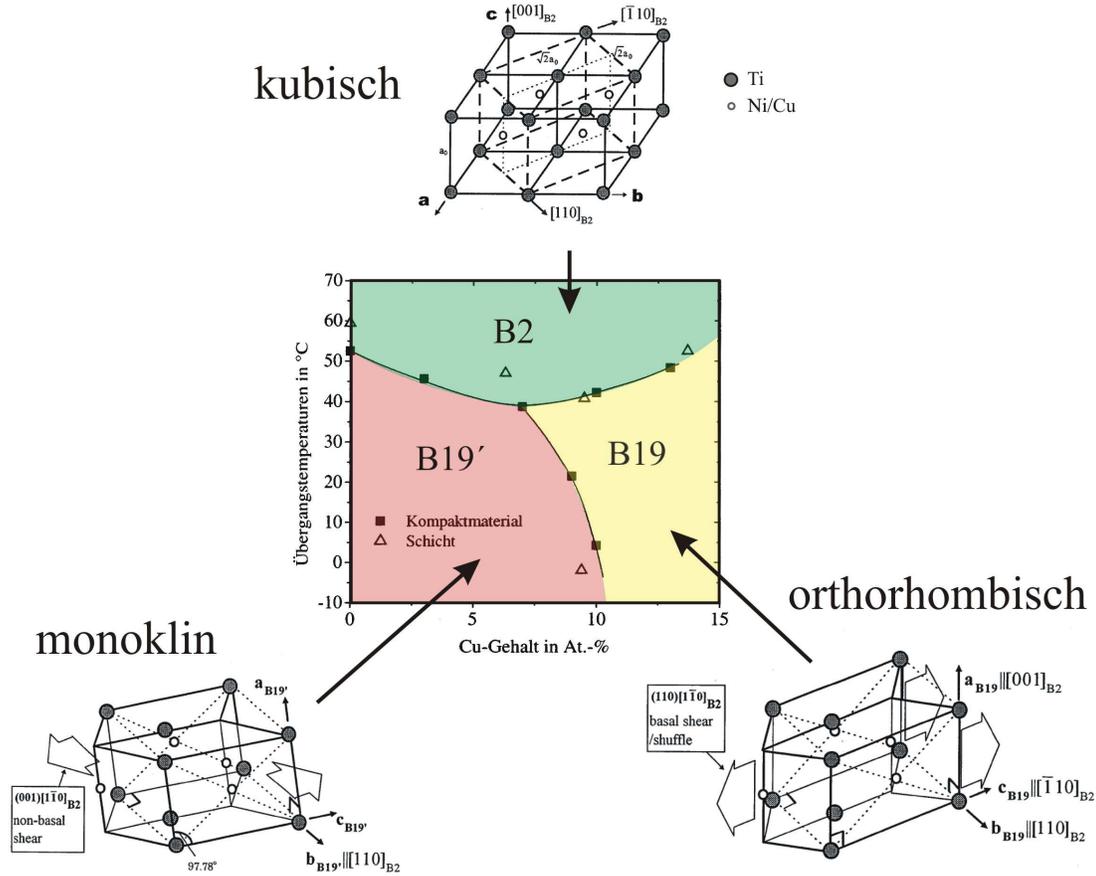


Abbildung 2.9: TiNiCu Phasendiagramm [24] (Ti-Gehalt fest bei 50 at%): B2 = Austenitstruktur, B19' = monokline Martensitstruktur und B19 = orthorhombische Martensitstruktur [28].

ordentlichen Unterschiede gibt. Allerdings weisen Filme, die aus der amorphen Phase bei niedriger Temperatur kristallisiert werden, eine sehr geringe Korngröße auf, was die mechanischen Eigenschaften stark verbessert. Da sich die Löslichkeitsbereiche im amorphen und kristallinen Zustand unterscheiden, ist auch eine unterschiedliche Mikrostruktur aufgrund der sich bildenden Ausscheidungen möglich [11].

Für die Herstellung von TiNiCu-Filmen wurde in den meisten Fällen Kathodenzerstäubung (*Sputtern*) [20] oder das Elektronenstrahlverdampfen [33] verwendet, die Herstellung dieser Schichten mittels MBE Technik unter UHV-Bedingungen, wie im Rahmen dieser Arbeit ausgeführt, dagegen ist neu.

2.4 Ferromagnetische Formgedächtnislegierungen

1996 wurde aufgrund der Beobachtung eines neuen großen magnetostriktiven Effekts von Ullakko *et al.* [3] die Klasse der Formgedächtnislegierungen durch die ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen erweitert. Ferromagnetische Formgedächtnislegierungen bilden eine Untergruppe der konventionellen FGL, da sie die zusätzliche Eigenschaft besitzen, innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs ferromagnetisch zu sein.

Ullakko *et al.* [3] stellten an einem Ni_2MnGa -Einkristall eine Dehnung von 0.2 % fest, die durch das Anlegen eines Magnetfeldes induziert wurde. Inzwischen gibt es Messungen, die an nichtstöchiometrischem Ni_2MnGa durchgeführt wurden, die eine Dehnung von fast 10 % bei einem angelegten Magnetfeld von 1 T bei Raumtemperatur aufweisen [34]. Obwohl die größten Dehnungen an einkristallinem Material beobachtet wurden, zeigen auch polykristalline Proben einen Effekt von bis zu 4 % [35]. Die hier genannten Dehnungen sind bei weitem größer, als bei dem besten zur Zeit bekannten magnetostriktiven Material Terfenol-D ($\text{Tb}_{0.33}\text{Dy}_{0.67}\text{Fe}_2$), welches nur eine magnetisch induzierte Dehnung von 0.24 % zeigt [36]. Dehnungen in Piezokeramiken beim Anlegen einer elektrischen Spannung liegen in der Größenordnung von 0.1 % [37].

Ähnlich wie NiTi bei den konventionellen FGL, nimmt NiMnGa bis zum jetzigen Zeitpunkt eine Sonderstellung bei den ferromagnetischen FGL ein, da dieses System zur Zeit das einzige ist, an dem solch große Effekte gemessen werden konnten. Es gibt jedoch eine Vielzahl von Systemen, die als mögliche Kandidaten für magnetische Formgedächtnislegierungen gelten, z. B. weitere sogenannte Heusler-Legierungen wie Ni_2MnAl , Co_2NiAl , Co_2MnGa und auch auf Fe-basierende Verbindungen wie FePt und FePd.

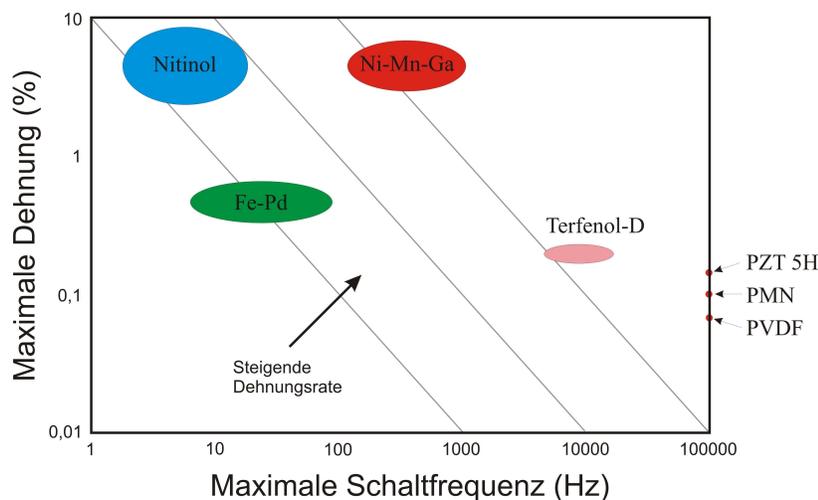


Abbildung 2.10: Übersicht der maximalen Schaltfrequenzen und Dehnungen von gängigen Aktuatormaterialien [38].

Das Potential für Anwendungen in dieser neuen Materialklasse ist sehr groß. Im Gegensatz zu magnetostriktiven und piezokeramischen Werkstoffen lassen sich hier große Dehnungen induzieren, was auch bei den konventionellen FGL der Fall ist, allerdings über ein Magnetfeld, so dass der Schaltvorgang zwischen zwei Zuständen sehr viel schneller ablaufen kann. Dies ist nämlich gerade der Nachteil der konventionellen FGL, bei denen die Wärmezufuhr und -abfuhr die Schaltzeit beeinträchtigt. In Abb. 2.10 sind für die gängigsten Aktuatormaterialien die maximalen Dehnungen und zugehörigen maximalen Schaltfrequenzen aufgetragen [38]. Die drei Punkte im rechten Bildbereich geben die Werte für Piezokeramiken (PZT), elektrostriktive Materialien (PMN) und piezoelektrische Polymere (PVDF) an. Das Diagramm lässt erkennen, dass die maximal mögliche Schaltfrequenz von NiMnGa, oberhalb von 1 kHz liegt und somit um etwa zwei Größenordnungen größer ist als die von NiTi, die nur einige 10 Hz beträgt (Jardine *et al.* geben in ihrer Arbeit eine maximale Schaltfrequenz für NiTi von 50 Hz an [39]).

Umorientierung von Martensitvarianten

Die gemessenen großen Dehnungen von mehreren Prozent, die bei den ferromagnetischen FGL auftreten können, sind nicht auf einen magnetisch induzierten Übergang zwischen Austenit- und Martensitphase zurückzuführen. Die eigentliche Ursache dieser Dehnungen bei niedrigen Magnetfeldern liegt in der magnetisch induzierten Bewegung von Zwillingsgrenzen im Martensitzustand. Im Gegensatz zu den konventionellen FGL spielt eine Phasentransformation in diesem Falle also keine Rolle.

Ferromagnetische Materialien zeigen auch ohne von außen angelegtes Magnetfeld eine spontane Magnetisierung, die in eine bestimmte Richtung zeigt, der sogenannten leichten Richtung, welche eng mit der Kristallstruktur zusammenhängt. Da die Kristallorientierungen der verschiedenen Zwillingsvarianten im Martensit unterschiedlich sind, zeigen somit auch die zugehörigen Magnetisierungsvektoren in verschiedene Richtungen. Wird ein äußeres Magnetfeld angelegt, so tendieren die magnetischen Momente dazu, sich an diesem auszurichten. Ist die magnetische Anisotropieenergie des Materials, d. h. die Energie die aufgewendet werden muss, um die Magnetisierung aus der leichten Richtung zu drehen, entsprechend groß, so ist es unter Umständen energetisch günstiger, dass die Zwillingsgrenzen verschoben werden. Abb. 2.11 zeigt in vereinfachter Darstellung den Unterschied der beiden Fälle von niedriger und hoher magnetischer Anisotropieenergie. Während sich die Probe mit niedriger magnetischer Anisotropieenergie kaum verformt, zeigt die andere Probe eine große Dehnung. Die Martensitvarianten, deren leichte Richtung in Richtung des äußeren Feldes ausgerichtet sind, wachsen auf Kosten der Varianten mit abweichender Ausrichtung. Bei größer werdendem Magnetfeld wandern die Zwillingskorngrenzen weiter bis im Idealfall der Kristall aus nur noch einer Variante besteht, deren Magnetisierungsrichtung der des äußeren Feldes entspricht.

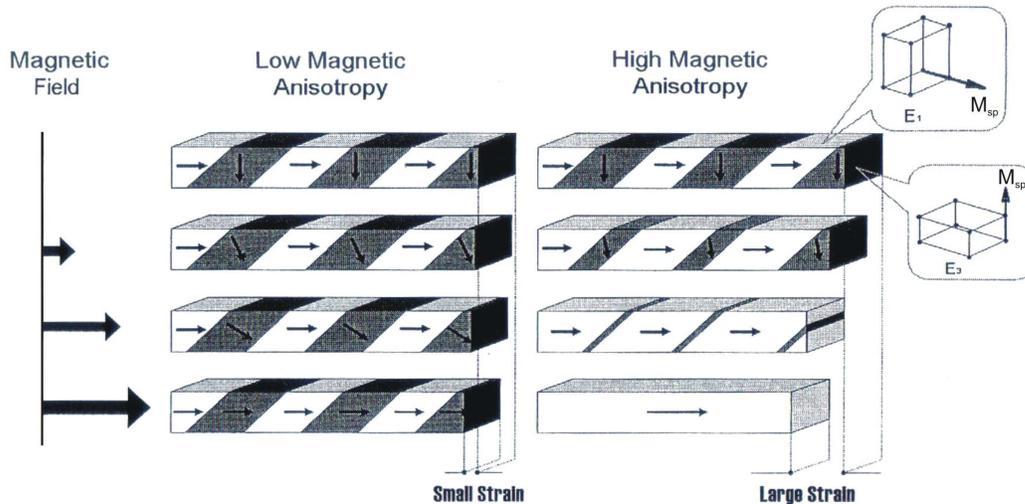


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung zur Umordnung der Martensitvarianten beim Anlegen eines Magnetfeldes [38].

Eingezeichnet sind auch die tetragonalen Einheitszellen der beiden gezeigten Martensitvarianten. \vec{M}_{sp} gibt jeweils die leichte Richtung an, die der c-Achse entspricht und in diesem Fall kleiner als die a-Achse ist. Besteht der Kristall allein aus der hellen Martensitvariante (kurze c-Achse in Längsrichtung der Probe), so ist die Probe maximal verkürzt. Legt man ein äußeres Magnetfeld senkrecht zur Probe an, werden die dunklen Martensitvarianten auf Kosten der hellen Variante wachsen und somit eine Verlängerung der Probe bewirken, da nun die (längere) a-Achse in Längsrichtung verläuft. Man erkennt leicht, dass somit die maximal mögliche Kontraktion des Kristalls durch das Verhältnis der Achsenlängen c/a gegeben ist. Voraussetzungen für einen großen Effekt bei den magnetischen Formgedächtnislegierungen ist also neben einer hohen Anisotropieenergie auch ein kleines c/a Verhältnis.

Anhand von Abb. 2.12 lässt sich erkennen, dass ein magnetisch induzierter Übergang vom Austenit in den Martensit prinzipiell möglich ist. Die Kegelfläche im σ -T-H-Diagramm stellt die Phasengrenze dar. Nimmt man als Ausgangspunkt im Austenitzustand eine Temperatur an, die nur 1°C oberhalb der Martensitstarttemperatur liegt, so berechneten Gonzalez *et al.* [41], dass ein Magnetfeld von 12 T nötig wäre, um die Transformation zu induzieren. Experimente von Cherechukin *et al.* konnten dies inzwischen bestätigen [42]. Durch eine von außen an die Probe angelegte mechanische Spannung ließe sich dieses Feld, wie man im Diagramm sehen kann, zwar stark verringern, für Anwendungen ist dieser Effekt aufgrund der hohen Magnetfelder aber nicht geeignet.

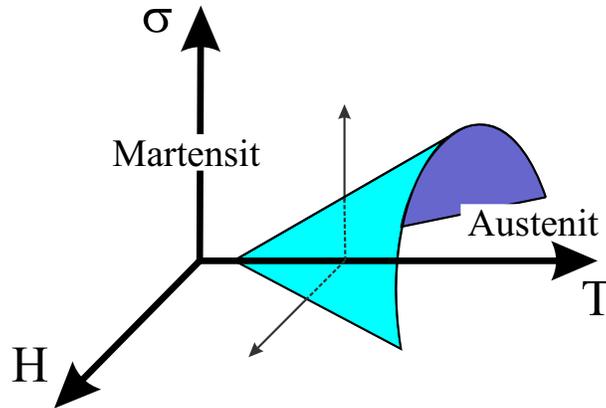


Abbildung 2.12: Magnetisch induzierter Martensit-Austenit Übergang (nach [40]).

2.5 Grundlagen des Systems NiMnAl

NiMnAl stellt eine mögliche Alternative zu dem System NiMnGa dar, welches relativ spröde ist, was für mögliche Anwendungen höchst unerwünscht ist. Durch das Ersetzen von Ga durch Al wird eine bessere Duktilität der Legierung erreicht [43].

Wie Ni_2MnGa gehört auch Ni_2MnAl zu den Heusler-Legierungen. Unter einer Heusler-Legierung versteht man eine ternäre intermetallische Verbindung der Form X_2YZ , die die L_{21} -Überstruktur besitzt (s. Abb. 2.13, links). X bezeichnet hierbei ein Übergangsmetall wie Co, Cu, Ni, Fe oder Pt; Y ist meistens Mn, und Z steht für Elemente wie Ge, Si, Ga, Sn, Sb, Al, In, etc. Im Falle dass X und Z nichtmagnetische Elemente sind, ist die Magnetisierung nur auf das Mn-Untergitter beschränkt, wenn X durch Ni oder Co gegeben ist, wie im hier betrachteten System, gibt es weitere Magnetisierungsanteile auf den Ni- bzw. Co-Plätzen.

In der Austenitphase des NiMnAl gibt es zwei mögliche Ordnungsgrade der Kristallstruktur, zum einen die hochgeordnete L_{21} -Phase (Abb. 2.13, links), zum anderen die einfache B2-Überstruktur (Abb. 2.13, rechts). Man kann beide Strukturen durch zwei ineinandergreifende Untergitter beschreiben, wobei das Ni auf einem einfach kubischen Untergitter mit der Gitterkonstanten $\frac{1}{2}a$ sitzt. Das andere Untergitter entspricht bei der L_{21} -Struktur einem NaCl-Gitter mit der Gitterkonstanten a , welches abwechselnd mit Mn und Al besetzt ist, bei der B2-Struktur dagegen sind Mn und Al statistisch auf diese Untergitterplätze verteilt. Für die L_{21} -Phase wird in der Literatur ein Gitterparameter von $a = 0.2941 \text{ nm}$ angegeben [44].

Ni_2MnAl nimmt eine besondere Stellung unter den Heusler-Legierungen ein, da es die einzige Legierung ist, die abhängig von der Kristallstruktur antiferromagnetisch oder ferromagnetisch vorliegt. Die strukturelle Ordnung der Atome spielt beim NiMnAl für die magnetischen Eigenschaften also eine entscheidende Rolle. Insbesondere die Mn-Atome beeinflussen über ihren Abstand zueinander den Magnetismus. Bei statistisch

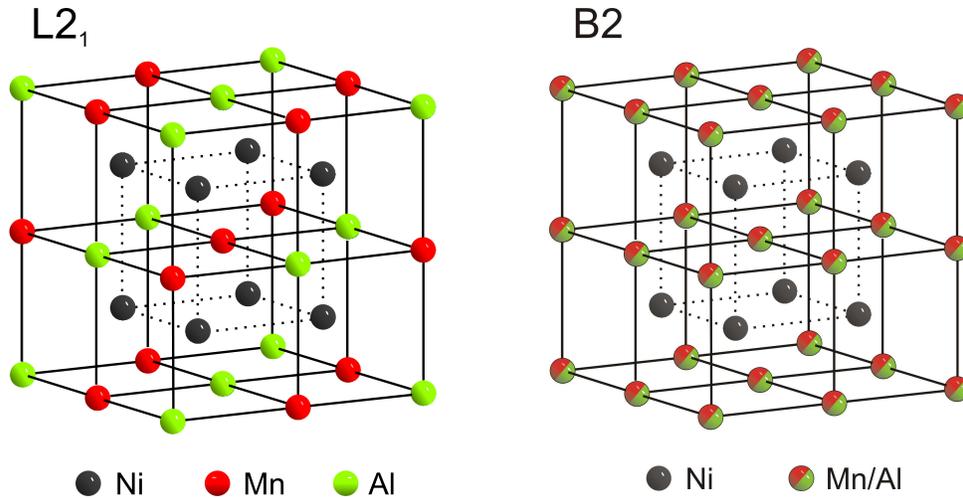


Abbildung 2.13: Die zwei Ordnungseinstellungen der Austenitstruktur von NiMnAl: Die geordnete L₂₁ Heusler-Phase (links), die halbgeordnete B₂-Struktur (rechts).

verteilten Mn-Atomen auf dem Untergitter in der B₂-Phase wird Antiferromagnetismus bevorzugt (konisch antiferromagnetische Ordnung [45]), da aufgrund der direkten Nachbarschaft von Mn-Atomen eine Delokalisierung der ungepaarten 3d-Elektronen möglich ist. In der L₂₁-Phase befinden sich dagegen Mn-Atome nie in direkter Nachbarschaft. Daher kann keine direkte Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten zweier Mn-Atome stattfinden. In diesem Fall wird die Kopplung der Mn-Atome durch die dazwischenliegenden Ni-Atome vermittelt. Kübler *et al.* zeigen anhand von Untersuchungen der elektronischen Struktur einer Reihe von Heusler-Legierungen, dass die Kopplung durch Mn-Ni-Hybride zustande kommt, die eine ferromagnetische Ordnung begünstigen.

Abb. 2.14 zeigt drei Gleichgewichtsphasendiagramme, wie sie von Kainuma *et al.* anhand von Messungen an Massivmaterialien erstellt wurden [44]. Die untersuchten Proben wurden hierbei einer Nachbehandlung bei 300 – 400 °C unterzogen. Während sich a) auf einen festen Ni-Gehalt von 50 at% bezieht, ist in b) der Mn-, bzw. in c) der Al-Gehalt auf 25 at% konstant gehalten. Wie man aus den Phasendiagrammen ersehen kann, variieren die Übergangstemperaturen vom Austenit in den Martensit über einen sehr großen Bereich von mehreren hundert °C und sind stark von der Zusammensetzung der Legierung abhängig. Variationen von 1 at% in der Konzentration können Änderungen der Transformationstemperatur von über 50 °C hervorrufen. Bei Temperaturen von unterhalb -100 °C wird kein Martensit mehr beobachtet. In der Austenitphase tritt bei höherer Temperatur die B₂-Phase, bei niedrigerer Temperatur die L₂₁-Phase auf. Auch hier ist die Umwandlungstemperatur bzw. Ordnungstemperatur zwischen den beiden Phasen wieder stark konzentrationsabhängig, allerdings nicht so stark wie die des martensitischen Übergangs. Bei der Curie-Temperatur T_c geht die paramagnetische L₂₁-Phase in die ferromagnetische L₂₁-Phase über. Die maximale Curie-Temperatur entspricht etwa 100 °C und liegt gerade bei der stöchiometrischen Zusammensetzung

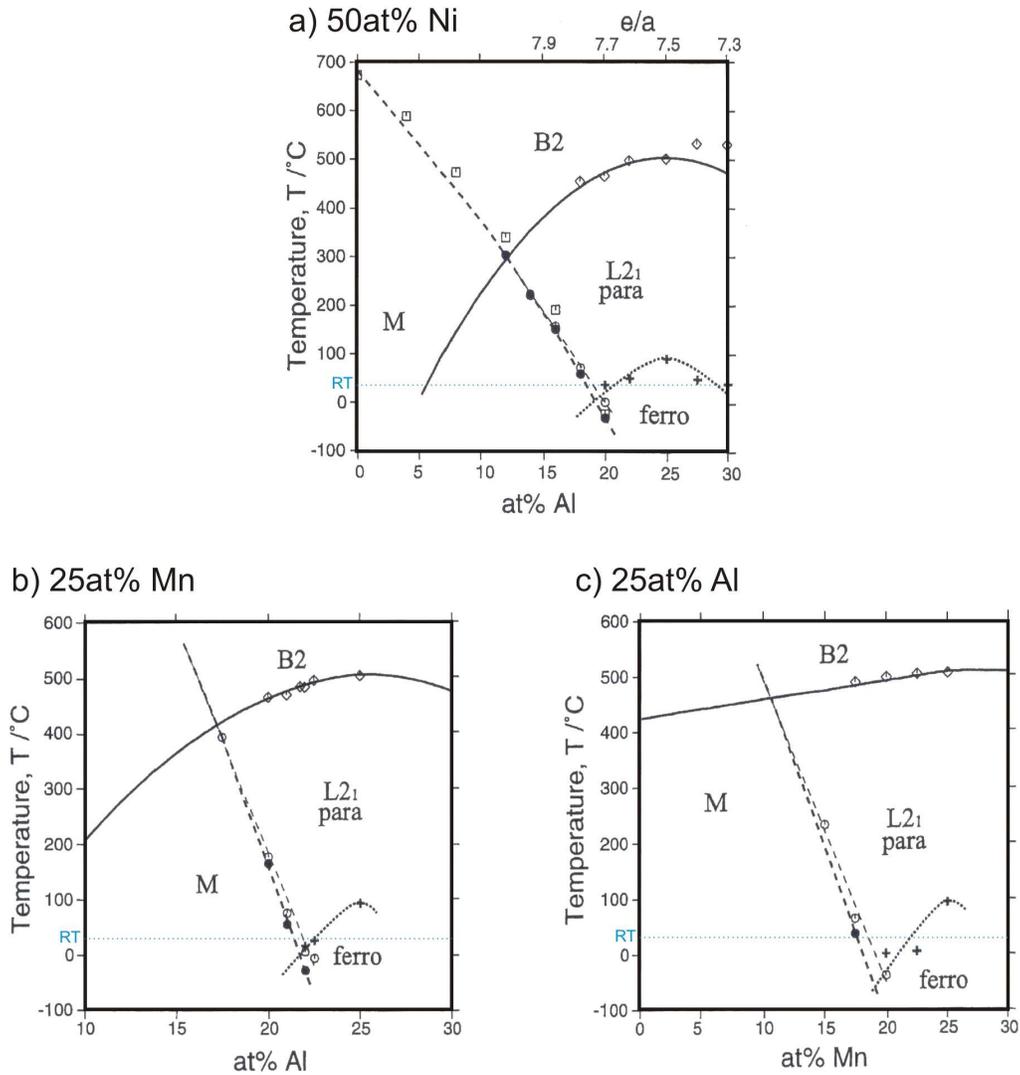


Abbildung 2.14: Gleichgewichts-Phasendiagramme von NiMnAl [44].

von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}$ vor. Abweichungen der Konzentration von der stöchiometrischen Zusammensetzung bedeuten somit ein Absinken der Curie-Temperatur.

In Abb. 2.14 a) ist zusätzlich auf der oberen x-Achse die mittlere Valenzelektronenzahl pro Atom (e/a) angegeben. Für ihre Berechnung wurde ausgegangen von einer Valenzelektronenzahl pro Atom von Ni 10 ($3d^8 4d^2$), Mn 7 ($3d^5 4s^2$) und Al 3 ($3s^2 3p^1$), wie es bei den Heusler-Legierungen üblich ist. An NiMnGa-Legierungen wurde festgestellt, dass durch das Verhältnis e/a , also durch die elektronische Struktur der Legierung, die Phasenstabilität kontrolliert wird, ähnlich wie bei den Hume-Rothery-Phasen [46]. Auch die Übergangstemperaturen variieren hier systematisch mit e/a [47]. Nach Wuttig *et al.* ist dies nicht nur bei NiMnGa-Legierungen der Fall, sondern auf alle Heusler-Legierungen übertragbar [48], so dass also auch beim NiMnAl davon ausgegangen werden muss,

dass Abhängigkeiten vom e/a-Verhältnis existieren.

Da bei der Zusammensetzung von Ni₂MnAl kein Martensit mehr beobachtet wird, wurden im Rahmen dieser Arbeit Proben mit einem etwas niedrigeren Al-Gehalt, in der Regel zwischen 15 at% und 25 at% hergestellt, um in ein Gebiet zu gelangen, in dem die martensitische Phase und ferromagnetische Ordnung gemeinsam vorliegen, wie es für das Ausnutzen des magnetischen Formgedächtniseffekts erforderlich ist.

Bei den Diagrammen aus Abb. 2.14 handelt es sich um zweidimensionale Schnitte aus einem komplexen dreidimensionalen Phasendiagramm. Ternäre NiMnAl-Phasendiagramme bei Raumtemperatur sind bislang nur in engen Konzentrationsbereichen bekannt. In Abb. 2.15 ist nun ein Gleichgewichtsphasendiagramm aus einer Arbeit von Kainuma *et al.* zu sehen [49], welches für Massivproben bei 1000 °C gilt. Zusätzlich dargestellt sind die binären Phasendiagramme von NiAl und NiMn. Der grau unterlegte Bereich im ternären Phasendiagramm entspricht der β -Phase, bei welcher es sich um die austenitische Hochtemperaturphase handelt und somit um das Konzentrationsgebiet welches hier von Interesse ist.

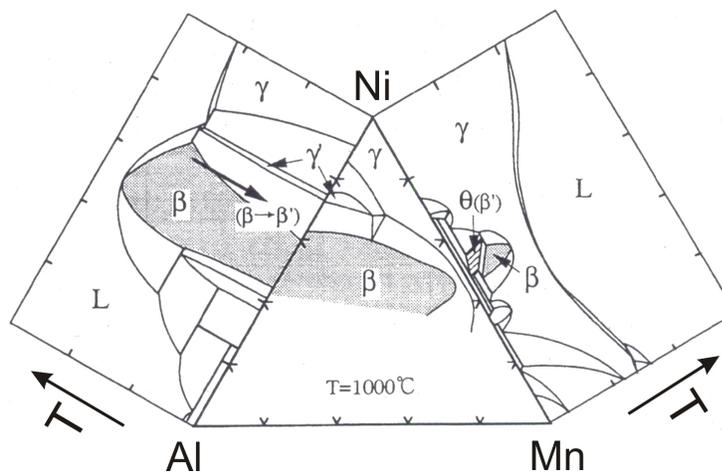


Abbildung 2.15: Ternäres Gleichgewichtsphasendiagramm für NiMnAl bei 1000 °C von Kainuma *et al.* [49]. (Links und rechts die binären Diagramme von NiAl bzw. NiMn.)

Während es sich bei Abb. 2.14 und Abb. 2.15 um Gleichgewichtsphasendiagramme handelt, zeigt Abb. 2.16 ein Nichtgleichgewichtsphasendiagramm von Morito *et al.* [50], in dem schnell abgeschreckte Massivproben untersucht wurden. Durch das schnelle Abschrecken der Proben, ist die Diffusionskinetik so stark eingeschränkt, dass es zu keinem Ordnungsübergang B2-L2₁ kommen kann, so dass im Austenitzustand nur die B2-Struktur im paramagnetischen bzw. antiferromagnetischen Zustand vorkommt.

Auf der Martensitseite zeigen sich im Phasendiagramm eine Vielzahl an verschiedenen Martensitstrukturen, die mit 10M, 12M und 14M bezeichnet sind und die abhängig

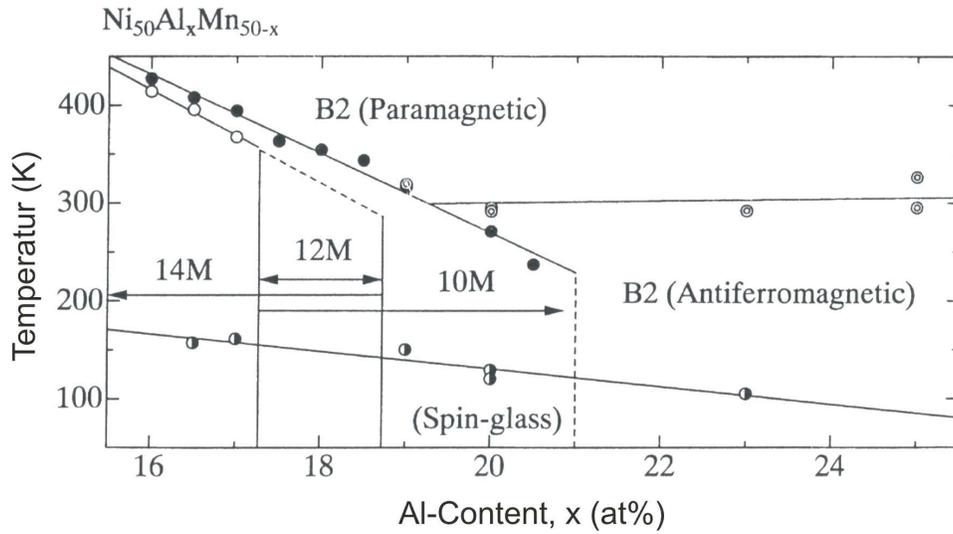


Abbildung 2.16: Nichtgleichgewichtsphasendiagramm von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Al}_x$ [50].

von der Konzentration allein oder zusammen mit den anderen Strukturen auftreten. Bei diesen handelt es sich um sogenannte *shuffling*-Strukturen, die eine langreichweitige periodische Stapelfolge aufweisen. Außer den oben genannten gibt es noch weitere solcher Strukturen, von denen in Abb. 2.17 eine Auswahl gezeigt ist. Die Struktur

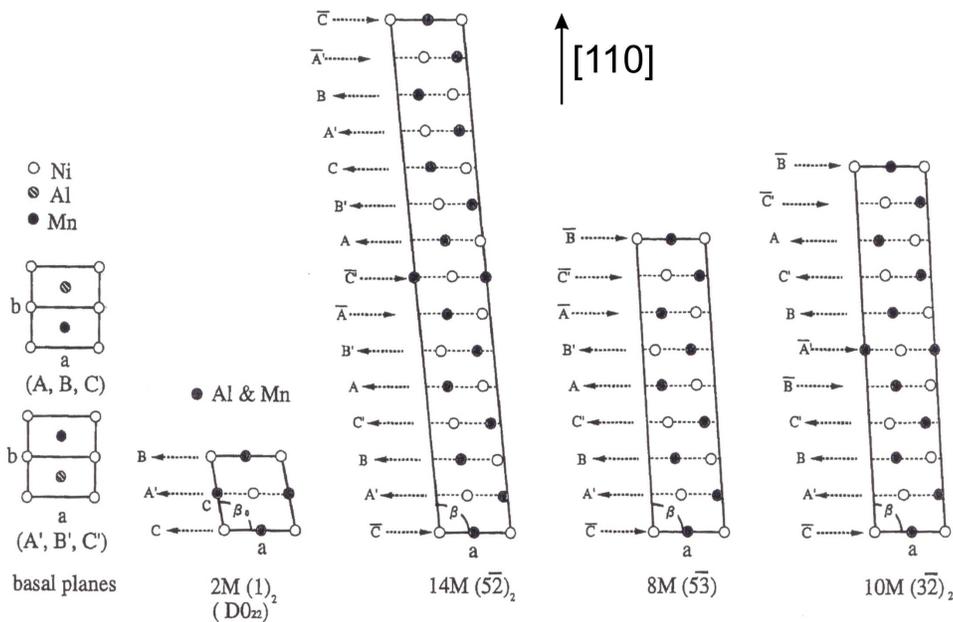


Abbildung 2.17: Auswahl an verschiedenen Martensit-*shuffling*-Strukturen [44].

mit der längsten Periode ist mit 14M bezeichnet, bei welcher die Atome entlang der

c-Achse ([110]-Richtung, bezogen auf die $L2_1$ -Struktur) moduliert sind. Erst nach 14 Atomlagen erreicht man wieder eine Ebene, die invariant zur Ausgangsebene ist. Die Modulation ist nicht sinusförmig, sondern setzt sich zusammen aus fünf (110)-Ebenen, die in $[1\bar{1}0]$ -Richtung und zwei (110)-Ebenen, die in $[\bar{1}10]$ -Richtung verschoben werden. Daher auch die Bezeichnung $(5\bar{2})$ in sogenannter Zhadanov-Notation. Erst nach einer weiteren Periode wird eine Ebene erreicht, die mit der Ursprungsebene identisch ist. Der Winkel β beträgt bei der 14M-Phase 94.5° [50].

Bei der 8M- und 10M-Struktur ist es ähnlich. Die 8M-Phase zeigt ein $(5\bar{3})$ -*shuffling*, wobei die achte Ebene wieder der ersten Ebene gleicht. Die 10M-Phase setzt sich aus zwei Perioden eines $(3\bar{2})$ -*shuffling* zusammen. Die 2M-Struktur stellt eine Ausnahme dar, da sie keine *shuffling*-Struktur besitzt. Sie kann aus der tetragonalen $L1_0$ CuAu-Struktur durch eine monokline Verzerrung abgeleitet werden. Die (110)-Basisebene wird durch vier Atome eines Untergitters aufgespannt mit einem Atom des anderen Untergitters im Zentrum. Die parallelen Ebenen sind gegen diese Basisebene in $[1\bar{1}0]$ -Richtung verschoben, so dass ein Winkel $\beta \approx 100^\circ$ zwischen $[1\bar{1}0]$ und $[110]$ besteht.

Untersuchungen, welche dieser *shuffling*-Strukturen bei den NiMnAl Legierungen stabil sind, wurden anhand von *ab-initio* Simulationen von T. Büsgen *et al.* parallel zu dieser Arbeit behandelt [51, 52].

Kapitel 3

Experimentelles

In diesem Kapitel wird zunächst die MBE-Beschichtungsanlage vorgestellt mit der die Formgedächtnisschichten hergestellt werden. In Abschnitt 3.1.2 wird eine kleine Einführung in die Methodik der kombinatorischen Materialentwicklung gegeben, die im Rahmen dieser Arbeit Anwendung fand. Desweiteren werden die zur Charakterisierung der Schichten verwendeten Laborgeräte und Methoden beschrieben.

3.1 Schichtherstellung mittels MBE

Die Herstellung von dünnen metallischen Legierungsschichten erfolgt mit Hilfe einer Molekularstrahl-Epitaxie-Bedampfungsanlage¹ (MBE, für *Molecular Beam Epitaxy*), die im Folgenden kurz vorgestellt wird.

Es handelt sich bei dieser um eine Ultra-Hochvakuum(UHV)-Anlage (Basisdruck von 10^{-11} mbar) mit der Substrate (in der Regel Si-Wafer) bis zu einer Größe von 4 Zoll homogen beschichtet werden können. Die Anlage besteht aus einer Depositionskammer (s. Abb. 3.1) und einer Analysekammer (s. Abb. 3.12), die über ein Transfersystem miteinander verbunden sind. Beide Kammern besitzen eine eigene Ladestation.

Die UHV-Bedingungen werden erreicht durch den parallelen Einsatz verschiedener Pumptypen, wie Turbomolekularpumpe, Ionengetterpumpe und Titan-Sublimationspumpe. Die Druckmessung erfolgt mit einem Bayard-Alpert-Vakuummeter, für die Restgasanalyse wird ein Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt. Nach jedem Öffnen der Beschichtungsanlage wird diese für mindestens 48 h bei 170 °C ausgeheizt.

3.1.1 Depositionskammer

Die Depositionskammer kann mit bis zu 6 Effusionszellen bestückt werden, die in einem Winkel von 32 ° zur Vertikalen eingebaut sind. Je nach zu verdampfendem Material werden verschiedene Zelltypen verwendet², die alle auf 100er Flanschen aufgebaut sind.

¹Firma Omicron, in Zusammenarbeit mit Firma MBE-Komponenten.

²Zellen und Tiegel: Firma MBE-Komponenten

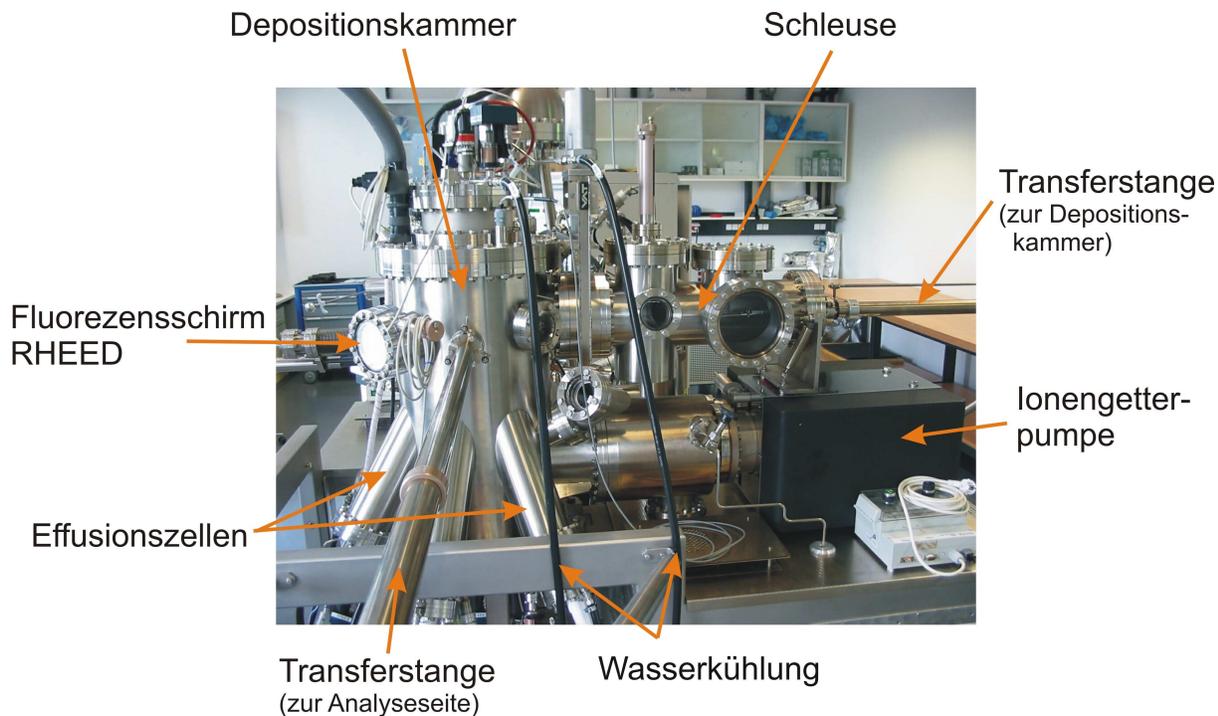


Abbildung 3.1: Depositionskammer der Molekularstrahl-Epitaxie-Anlage.

Die Standard-Effusionszelle (WEZ) ist mit einem Ta-Filament bestückt und wird im Dauerbetrieb bei Temperaturen von $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingesetzt. Für höher schmelzende Materialien wird die Hochtemperatur-Effusionszelle (HTEZ) mit W-Filament verwendet, die eine maximale Arbeitstemperatur von $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreichen kann. Eine Zelle des Typs HTS (*High Temperature Source*), die speziell für das Verdampfen von Ti konzipiert ist und mit einem Graphitfilament ausgestattet ist, erreicht Temperaturen bis etwa $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei der Al-Verdampferzelle handelt es sich um eine sogenannte *Cold-Lip*-Standard-Effusionszelle, bei der der Bereich des Tiegelrandes aufgrund einer geringeren Anzahl von Heizwicklungen eine leicht niedrigere Temperatur aufweist als der untere Bereich des Tiegels. Hierdurch wird verhindert, dass flüssiges Aluminium aufgrund der sehr starken Benetzung des Tiegelmateriale (pyrolytisches Bornitrid) über den Rand der Zelle hinaus kriecht. Durch die etwas niedrigere Temperatur erstarrt das Material im Randbereich und weitere Benetzung wird verhindert.

Jede einzelne Zelle ist von einem Kühlelement umgeben und besitzt einen eigenen Shutter. Als Shutter wurden Keramikshutter aus pyrolytischem Bornitrid (PBN) und auch Shutter aus Tantal mit einer Prägestruktur verwendet, welche eine höhere Steifigkeit besitzen.

Als Tiegelmateriale werden PBN, Al_2O_3 (Korund) und auch BeO (Berylliumoxid) verwendet. Das Tiegelvolumen variiert zwischen 28 und 35 cm^3 , das Füllvolumen liegt jedoch nur bei $1 - 2\text{ cm}^3$.

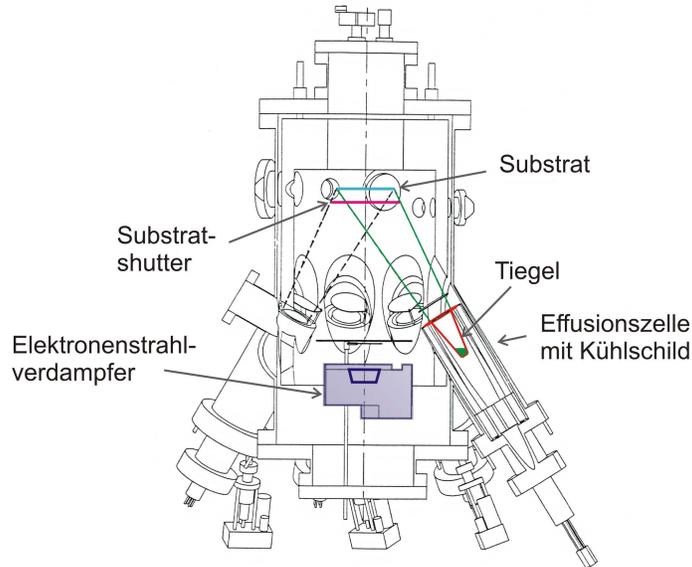


Abbildung 3.2: Skizze der Depositionskammer.

Die Temperaturmessung bei den Effusionszellen erfolgt über Thermoelemente (W 5%Re/W 26%Re), die unmittelbar unterhalb der Tiegel angebracht sind, so dass von einem gewissen Versatz, zwischen angezeigter und wahrer Temperatur der Schmelze, ausgegangen werden kann. Eine Abschätzung wie groß diese Differenz ist, lässt sich am Beispiel von Cu anhand von Abbildung 3.3 vornehmen. Zum einen ist die Zellentemperatur (bestimmt mit dem Thermoelement) aufgetragen gegen die Cu-Depositionsraten, zum anderen ist die Abhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks von der Temperatur der Cu-Schmelze dargestellt. Ein Abgleich der beiden Messkurven lässt auf eine Temperaturdifferenz von etwa $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ schließen.

Im Boden des Rezipienten ist ein Elektronenstrahlverdampfer eingebaut, der eine Leistungsaufnahme von 10 kW besitzt (s. Abb. 3.2). Dieser ist speziell für hochschmelzende Materialien wie Ti und Ta vorgesehen, so dass auch bei diesen Elementen Depositionsraten von einigen $\text{\AA}/\text{sek}$ möglich sind. Die Verdampfung erfolgt aus einem eingesetzten, leicht auswechselbaren Graphittiegel, der ein Fassungsvermögen von 60 cm^3 besitzt. Zur Verbesserung der Verdampfungscharakteristik ist der Elektronenstrahlverdampfer mit einer “Wobble”-Einheit ausgestattet, welche den Elektronenstrahl über das Verdampfungsgut rastert, so dass auch 4 Zoll große Substrate homogen beschichtet werden können.

Das zu bedampfende Substrat liegt kopfüber in einem Molybdänring, der sich unmittelbar unterhalb des Heizers befindet. Dieser kann mit bis zu $50\text{ U}/\text{min}$ rotiert und bis maximal $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt werden. Der Abstand von Effusionszellen und dem Substrat bzw. zwischen Heizer und Substrat kann um bis zu 30 mm variiert werden.

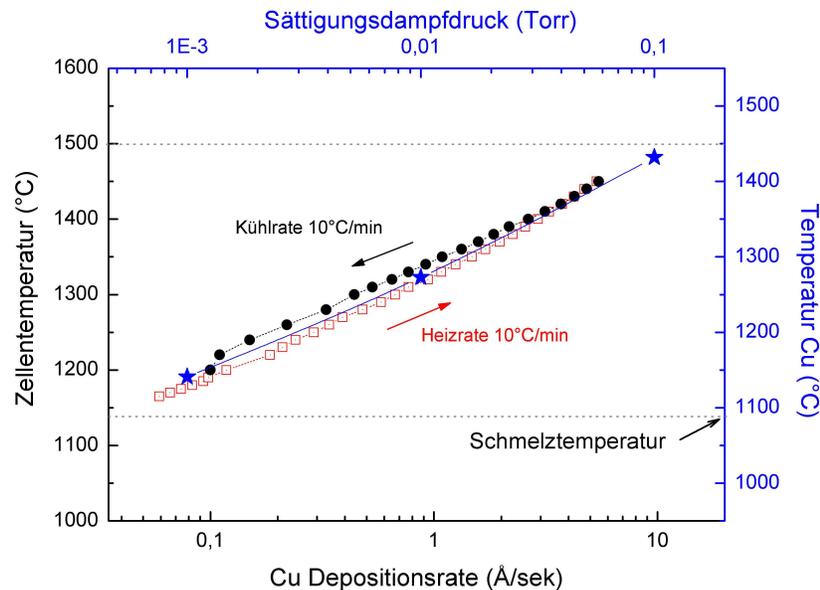


Abbildung 3.3: Temperaturversatz am Beispiel der Cu-Effusionszelle. Auf der linken Achse aufgetragen ist die vom Thermoelement angezeigte Temperatur, auf der rechten Achse die wahre Temperatur der Schmelze, kalibriert über die Dampfdruckkurve von Cu.

Im Inneren des Rezipienten, nahe der Wandung, befindet sich ein Ringtank, der mit flüssigem Stickstoff befüllt werden kann. Dieser Tank dient außer zur Kühlung auch als eine weitere Pumpeinheit, da die große gekühlte Fläche wie eine Kryopumpe wirkt. Die Wafer gelangen in die Depositionskammer über eine Schleuse, in der sich ein Wafermagazin für bis zu 6 Wafer befindet. Mit Hilfe von Adapterplatten aus Molybdän oder Edelstahl ist man auch in der Lage Proben anderer Geometrie in die Anlage einzubauen, wie z. B. Einkristalle oder zu bedampfende Proben kleinerer Dimension. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die genutzten Metalle, ihre Reinheit, Arbeitstemperaturen der Zellen und die verwendeten Tiegelmaterialien.

Kontrolle der Depositionsraten

Einer der wichtigsten Parameter bei der Schichtdeposition ist die Flussrate der zu kondensierenden Teilchen, da diese mit den Depositionsraten der einzelnen Materialien korreliert ist. Gerade bei der Ko-Deposition, also beim Aufdampfen aus mehreren Zellen, um entweder Multilagengestrukturen oder Legierungen ganz bestimmter Zusammensetzung herzustellen, müssen die Flussraten für jede einzelne Zelle präzise und unabhängig voneinander eingestellt und kontrolliert werden, um die gewünschte Stöchiometrie zu erzielen.

Element	Reinheit at %	Arbeitstemperatur °C	Zellentyp	Tiegel
Ti	99.995	1900	HTS	PG
			e ⁻ -Beam	PG
Ni	99.995	1453	HTEZ	BeO
Cu	99.9999	1150	WEZ	PBN
Mn	99.99	1244	WEZ	PBN
Al	99.999	660	WEZ	PBN

Tabelle 3.1: Aufdampfmaterialien, Zellentypen und Tiegelmaterialeien (Abkürzungen siehe Text).

Schwingquarz

Ein Standardinstrument zur Kontrolle der Depositionsraten ist ein Schwingquarz, der bei der Deposition mitbedampft wird. Seine Eigenfrequenz von anfänglich 6 MHz nimmt mit zunehmender Massenbelegung kontinuierlich ab und ist somit ein Maß für die Dicke des aufgedampften Films. Die Auflösung des Messgerätes³ beträgt $\pm 0.05 \text{ \AA}/\text{sek}$. Da der Schwingquarz den zu bedampfenden Wafer nicht abdecken darf, muss er neben diesem positioniert werden, so dass die Rate über einen Geometriefaktor angepasst werden muss. Beim Verdampfen aus mehreren Zellen ist eine gleichzeitige Positionierung des Schwingquarzes in dem Teilchenfluss aller Zellen ohne Abschattung der Wafers unmöglich. Daher wurde die Rate vor und nach dem Aufdampfprozess kontrolliert. Während der Deposition war der Schwingquarz zurückgezogen ohne dass eine Kontrolle möglich war.

Als Alternative bzw. Ergänzung zum Schwingquarz wurde ein weiteres Messgerät in die Anlage integriert, welches über das Prinzip der Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) die Raten bestimmt.

Flussratenüberwachung mittels AAS

Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) ist eine hocheinsensitive Technik, um die Teilchendichte in der Dampfphase zu bestimmen. Ausgenutzt wird hierbei die wellenlängenabhängige Absorption von Photonen. Licht mit einer scharf definierten Wellenlänge (Halbwertsbreite = 10^{-3} nm) wechselwirkt mit den Atomen des aufzudampfenden Elements, wobei die Absorption bei diesem Prozess ein Maß für die Teilchendichte darstellt. Da die Teilchendichte nahe am Substrat gemessen wird, korreliert diese mit der Depositionsrate.

Vorteile gegenüber dem Schwingquarz sind, dass die Messung der Flussdichte im Dampfstrahl während der Deposition stattfindet. Es kommt zu keiner Abschattung des Sub-

³Firma Inficon

strats, Temperaturschwankungen beeinflussen die Messung nicht und während des gesamten Depositionsprozesses kann die Depositionsrate kontinuierlich beobachtet werden.

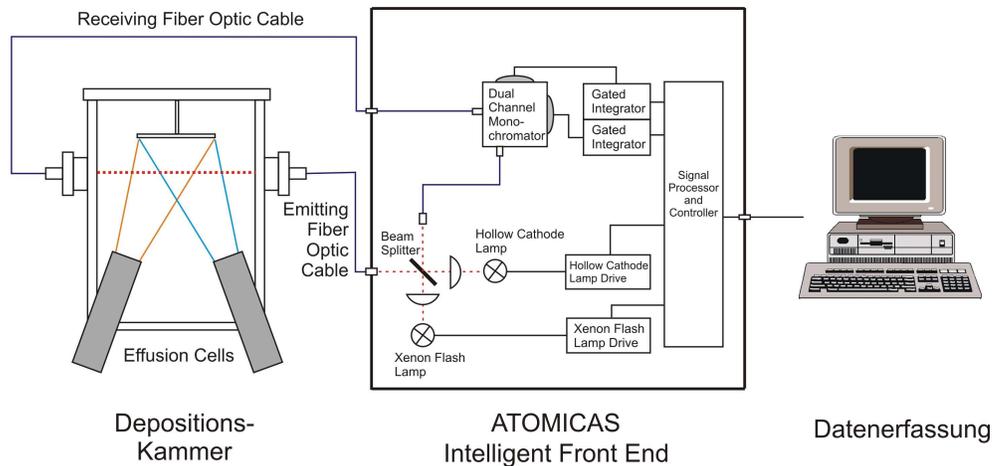


Abbildung 3.4: Aufbau des Atomabsorptionsspektrometers für die Flussratenkontrolle

Der Aufbau und die Einbindung des verwendeten sogenannten ATOMICAS Gerätes⁴ in die Beschichtungsanlage zeigt Abbildung 3.4. Es handelt sich hierbei um ein optisches System bestehend aus einer Hohlkathodenlampe (HCL) und einer Xenonblitzlampe (XFL), die beide gepulst betrieben werden. Die Hohlkathodenlampe, deren Kathodenmaterial dem aufzudampfenden Metall entspricht, sendet Licht mit charakteristischem Spektrum und spezifischer Wellenlänge aus, während die XFL ein breitbandiges Spektrum aufweist. Die XFL dient als Referenzsignal mit dem etwaige Änderungen während des Depositionsprozesses, die nicht mit der Depositionsrate zusammenhängen, korrigiert werden können. So kann sich z. B. die Intensität der HCL über längere Zeit ändern, oder ein dünner Film kann sich auf den Schaufenstern ablagern und somit die Transmission behindern. Diese Einflüsse werden in der hier gewählten Anordnung, da es sich um eine Differenzmessung handelt, eliminiert.

Das Licht beider Quellen wird zunächst durch einen Strahlteiler zusammengeführt und anschließend mit Hilfe einer Quarzlinse auf das Ende eines UV-Lichtleiters fokussiert. Dieser Lichtleiter wird nun über eine Optik durch ein spezielles Sichtfenster (Saphir) in die Depositionskammer eingekoppelt. Nach Absorption durch den Teilchenfluss wird das transmittierte Licht auf der gegenüberliegenden Seite des Rezipienten über eine entsprechende Empfängeroptik wieder aufgenommen und über einen zweiten UV-Lichtleiter in das ATOMICAS Gerät zurückgeführt. Ein Gittermonochromator mit einer Bandbreite von 5 nm wird nun benutzt, um sowohl die charakteristische Emissionslinie zu isolieren als auch die Bandbreite des XFL-Spektrums zu definieren. Ein

⁴Firma Intelligent Sensor Technologies

Silizium-Photodetektor misst dabei die Intensität des transmittierten Lichts. Über den Strahlteiler wird ein zweites Lichtbündel in den Monochromator geführt, welches nicht durch die Depositionskammer geleitet wird. Indem man die Lichtintensitäten der beiden Lichtquellen vor und nach der Absorption miteinander ins Verhältnis setzt, lassen sich durch Vergleich Störungen des Gesamtsystems eliminieren, da im Rezipienten nur Licht der Hohlkathodenlampe absorbiert wird, während die Absorption im breitbandigen Spektrum der XFL vernachlässigbar ist. Um aus dem Signal auf die Depositionsrate

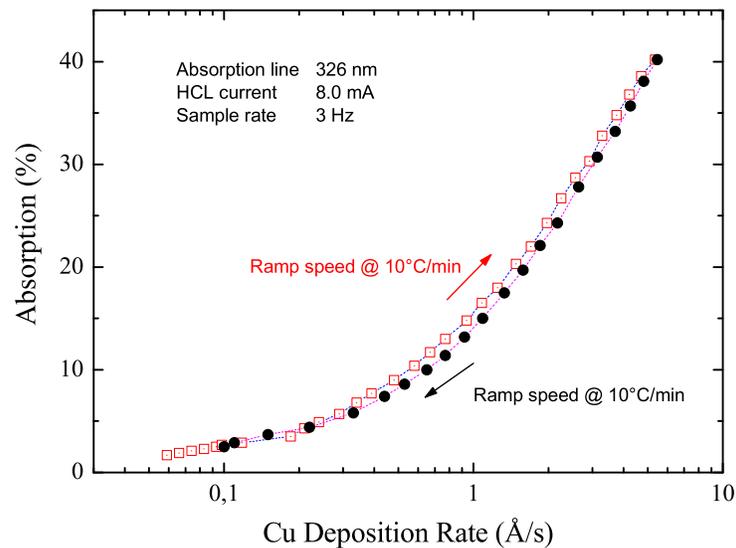


Abbildung 3.5: Kalibrierungskurve für das Element Cu, mit deren Hilfe sich aus der gemessenen Absorption die Depositionsrate bestimmen lässt.

schliessen zu können, müssen die Absorptionskurven zunächst mit Hilfe des Schwingquarzes kalibriert werden. Abb. 3.5 zeigt eine solche Kalibrierungskurve für das Element Cu. Die Depositionsraten wurden hierbei sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen aufgezeichnet. Aus der Kurve ist zu ersehen, dass eine Auflösung mit dem ATOMICAS von bis zu $0.01 \text{ \AA}/\text{sek}$ auch noch bei niedrigen Raten möglich ist.

Ein Nachteil bei diesem Gerät ist es, dass man für jedes Element eine eigene AAS Einheit benötigt. In der vorliegenden Arbeit wurde aber nur jeweils ein Element während des Depositionsprozesses überwacht.

Kontrolle des Schichtwachstums mittels RHEED

In der Depositionskammer ist ein RHEED (*Reflective High Energy Electron Diffraction*) System installiert. RHEED ist ein bewährtes Werkzeug zur *in situ* Charakterisierung

des Filmwachstums und Bestimmung von Oberflächenstrukturen. Das System besteht aus einer Elektronenkanone⁵, aus der die mit bis zu 30 kV beschleunigten Elektronen austreten und unter einem streifendem Einfallswinkel von 4° auf die Probe treffen. Das Beugungsmuster wird auf einem der Elektronenkanone gegenüberliegenden Fluoreszenzschirm detektiert. Dieses Bild wird mit einer CCD-Kamera aufgenommen und auf einem Computer mit Hilfe einer speziellen Software (kSA 400) analysiert. Der fla-

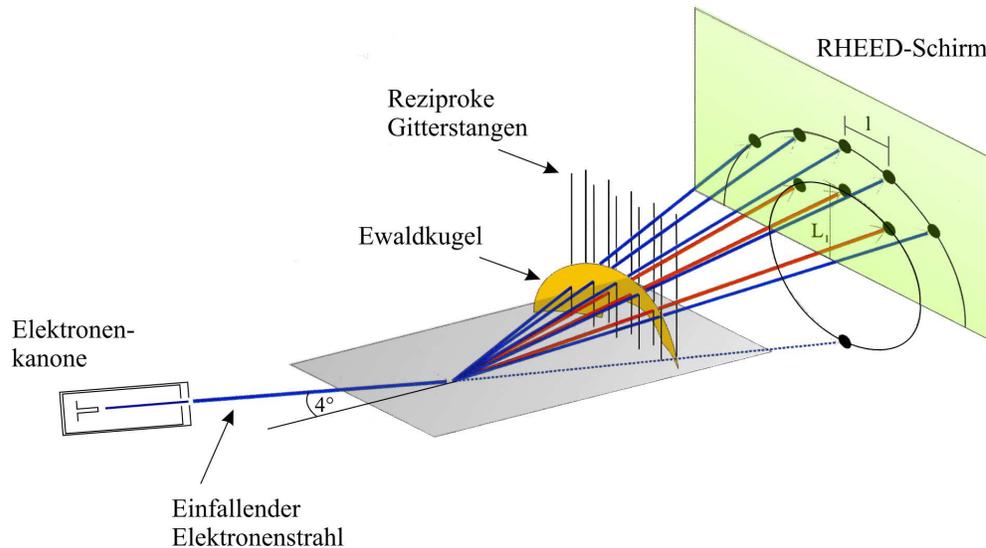


Abbildung 3.6: Schematischer RHEED - Aufbau (nach [53]). Die Elektronen treffen unter einem streifendem Einfallswinkel auf die Probe. Das Beugungsmuster wird auf einem Fluoreszenzschirm detektiert.

che Einfallswinkel limitiert die Eindringtiefe in die Probe, so dass der Elektronenstrahl nur an den ersten ein bis zwei Monolagen gebeugt wird. Dies ist auch der Grund für die hohe Oberflächensensitivität von RHEED.

Das Beugungsbild hängt sehr stark von der Oberflächenstruktur und der Morphologie der Probe ab. Abb. 3.7 zeigt anhand einiger Beispiele, wie die Beugungsreflexe sich bei unterschiedlichen Probenoberflächen verhalten. In a) ist ein schematisches Beugungsbild einer idealen glatten Oberfläche zu sehen. Man erkennt punktförmige Reflexe, die auf einem (Laue-)Ring angeordnet sind. Sowohl durch thermische Bewegung und Probeninhomogenitäten als auch durch Uneinheitlichkeit der Elektronenenergie wird dieser Fall jedoch so gut wie nie erreicht, so dass man statt punktförmigen Reflexen eher streifenförmige Reflexe beobachtet (siehe b)). Kommt es zu einem Inselwachstum auf dem Substrat, so entsteht ein Transmissions-Beugungsbild, wie es in Abb. 3.7 c) zu sehen ist. Polykristalline und texturierte Proben ergeben ein Beugungsmuster aus mehreren Ringen wie in d) dargestellt. Der Wellenvektor der Elektronen lässt sich wie

⁵Firma Staib

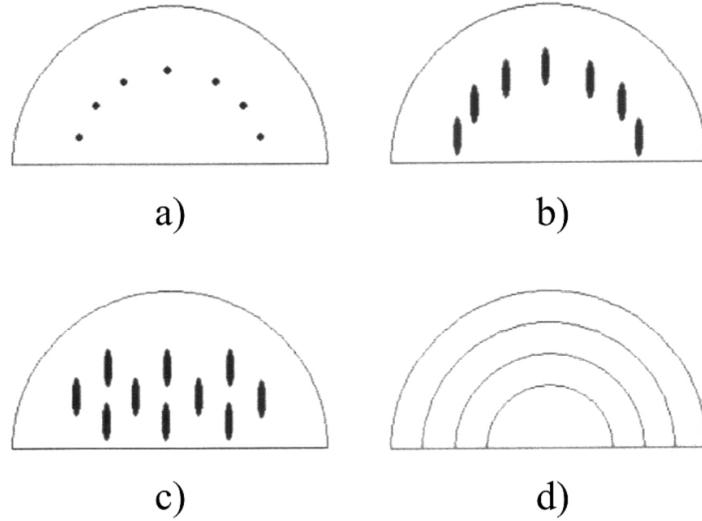


Abbildung 3.7: Beugungsreflexe bei verschiedener Oberflächenmorphologie. a) ideale Oberfläche b) reale Oberfläche c) Inselwachstum d) polykristalline oder texturierte Probe (nach [54]).

folgt berechnen:

$$k_0 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0E + \frac{E^2}{c^2}} \quad (3.1)$$

Elektronen mit einer Energie von 30 keV besitzen demnach eine Wellenlänge von 0.07 \AA ($k_0=90.26 \text{ \AA}^{-1}$).

Für das Auftreten von Beugungsreflexen muss die Laue-Bedingung erfüllt sein, die besagt, dass die Differenz des Wellenvektors \vec{k} (ausfallende Welle) zum Wellenvektor \vec{k}_0 (einfallende Welle) gleich einem reziproken Gittervektor \vec{G} sein muss [55]:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G} \quad \text{Laue-Bedingung} \quad (3.2)$$

Die Basisvektoren des reziproken Gitters der Oberfläche lassen sich mit Hilfe der Basisvektoren des realen Gitters und einem Normalenvektor $\vec{n} = (0, 0, 1)$, der senkrecht zur Oberfläche steht berechnen [56]:

$$\vec{g}_1^* = \frac{2\pi}{A} \vec{a}_2 \times \vec{n} \quad \vec{g}_2^* = \frac{2\pi}{A} \vec{n} \times \vec{a}_1 \quad (3.3)$$

$$\text{mit} \quad A = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{n}) \quad (3.4)$$

Da es sich bei einer Oberfläche um eine Struktur handelt, deren Periodizität in einer Raumrichtung gestört ist, ist das entsprechende reziproke Oberflächengitter senkrecht zur Oberfläche zu “Stangen” entartet, d. h. dass \vec{g}_1^* und \vec{g}_2^* nur die Projektion dieser

Stangen auf die Oberfläche darstellen.

Betrachtet man nur elastische Streuung, dann muss gelten:

$$|\vec{k}| = |\vec{k}_0|. \quad (3.5)$$

In diesem Fall lässt sich die Laue-Bedingung (Gl. (3.2)) mit Hilfe der Ewald-Konstruktion graphisch veranschaulichen. Dazu bildet man zunächst das reziproke Gitter und zeichnet den Wellenvektor \vec{k}_0 so ein, dass dieser an einem reziproken Gitterpunkt endet. Dann wird eine Kugel (die sogenannte Ewald-Kugel) mit dem Radius $|\vec{k}_0|$ um den Anfangspunkt von \vec{k}_0 gebildet. Für alle Gitterpunkte des reziproken Gitters die auf der Kugel liegen, ist die Laue-Bedingung erfüllt. In Abb. 3.8 ist die Ewald-Konstruktion und die Entstehung der Reflexe als Projektion der Schnittpunkte von reziproken Gitterstangen mit der Ewald-Kugel, noch einmal schematisch dargestellt. Die Größe der

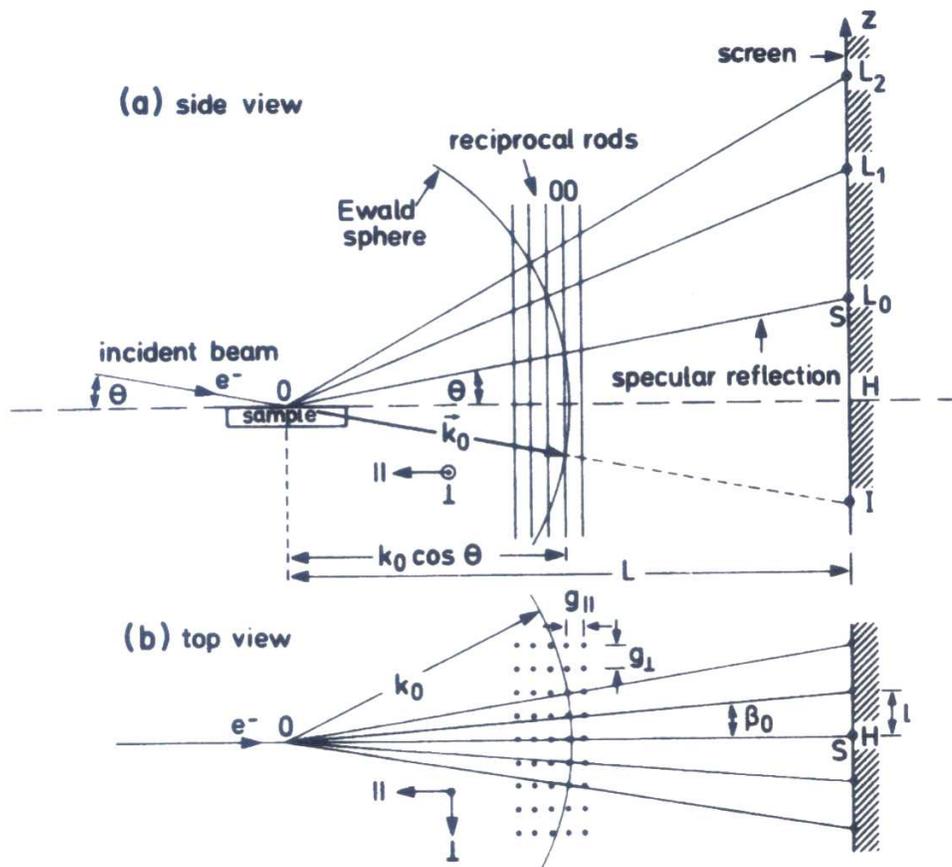


Abbildung 3.8: Entstehung der Beugungsreflexe mit Hilfe der Ewald-Konstruktion [55].

reziproken Gittervektoren g_{\perp} (senkrecht zum einfallenden Strahl) und g_{\parallel} (parallel zum einfallenden Strahl) lässt sich aus der Lage der RHEED-Reflexe (l bzw. L_n , s. Abb. 3.8)

und dem Abstand L (Probe-Schirm) berechnen [55]:

$$ng_{\parallel} = k_0 \left[\cos \theta - \frac{1}{\sqrt{(L_n/L)^2 + 1}} \right] \quad (n \in \mathbb{N}) \quad (3.6)$$

$$ng_{\perp} = \frac{k_0}{\sqrt{(L/nl)^2 + 1}} \quad (n \in \mathbb{N}) \quad (3.7)$$

Für kleine Winkel ($nl \ll L$) gilt:

$$ng_{\perp} = \frac{nl}{L} k_0 \quad (n \in \mathbb{N}) \quad (3.8)$$

Ein weiterer Anwendungsbereich des RHEED-Systems ist die Bestimmung der Kristallisationstemperatur, die sich beim Heizen einer noch amorphen Probe feststellen lässt, da sie mit dem Auftreten von Beugungsreflexen korreliert.

3.1.2 Kombinatorische Materialentwicklung

Die kombinatorische Materialentwicklung ist eine Methode bei der nicht sequentiell, sondern parallel gearbeitet wird. Anstatt nur einer Probe mit einer Zusammensetzung wird eine ganze Bibliothek verschiedenster Zusammensetzungen auf einem Substrat mit Hilfe der Dünnschichtdeposition hergestellt. Außer der Zusammensetzung können natürlich auch andere Parameter wie Schichtdicke, Temperatur oder ähnliches variiert werden. Nach dem Aufdampfprozess wird die Probe nach den gewünschten physikalischen Eigenschaften untersucht. Dies geschieht entweder parallel, d. h. alle Punkte werden gleichzeitig untersucht (z. B. durch ein optisches Verfahren) oder aber durch schnelles sequentielles Abrastern der einzelnen Messpunkte.

Der kombinatorische Ansatz zur Materialentwicklung ist nicht neu. Schon in den 60er Jahren gab es Gruppen, die in dieser Richtung arbeiteten [57, 58]. Einer der Hauptgründe, warum diese Techniken wieder in Vergessenheit gerieten, ist, dass die damaligen Computer und Messgeräte nicht die Geschwindigkeit, Automatisierung und Auflösung besaßen, die für eine vernünftige Auswertung sehr großer Datenmengen erforderlich waren.

Eine Renaissance erlebt dieses Arbeitsfeld nun wieder, gerade nachdem in anderen Wissenschaftszweigen, wie der Biotechnologie und Chemie (bzw. Pharmazie), in den letzten Jahren große Erfolge verzeichnet werden konnten mit Methoden, die den kombinatorischen Ansatz ausnutzen. Da die Verarbeitung der großen Datenmengen heutzutage kein Problem mehr darstellt und Messgeräte vorhanden sind, die die Material-Bibliotheken schnell und präzise abrastern können, verspricht man sich neue Impulse und ein schnelles Vorankommen auf der Suche nach neuen Materialien.

Es gibt verschiedene Verfahren Materialbibliotheken herzustellen. Eine ist die sogenannte *Precursor*-Methode, bei der die verschiedenen Zusammensetzungen dadurch erreicht werden, dass man Multilagenausgangsstoffen herstellt. Eine andere Möglichkeit bietet das sequentielle Aufwachsen von Keilen (variable Schichtdicke).

In beiden Fällen müssen die Filme im Anschluss an den Depositionsprozess einer thermischen Behandlung unterzogen werden, bei der die Materialien homogenisiert und kristallisiert werden. Der Aufwand ist relativ groß, da entweder Schattenmasken oder aber bewegliche Shutter innerhalb der Depositionskammer verwendet werden müssen. Der wohl einfachste Ansatz eine Materialbibliothek zu erstellen, der auch in dieser Arbeit verfolgt wurde, ist es den natürlichen Gradienten bei der Ko-Deposition verschiedener Materialien bei nicht rotierendem Substrat auszunutzen (s. Abb. 3.9). Hierbei erhält

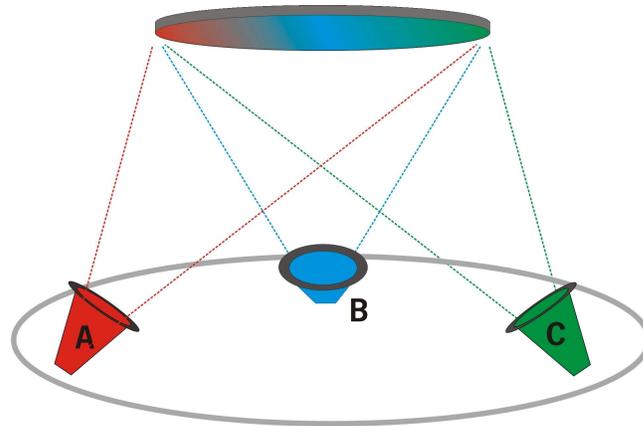


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Ko-Deposition aus verschiedenen Verdampferzellen.

man zusammenhängende Filme, die über den Wafer einen kontinuierlichen Übergang verschiedener Konzentrationen aufweisen, sogenannte *composition spreads* oder Gradientenschichten. Durch die schräg angebrachten Verdampferzellen der MBE-Anlage, die mit der Vertikalen einen Winkel von 32° bilden, ist die Aufdampfcharakteristik auf dem Substrat dann nicht mehr homogen und somit sind gute Voraussetzungen für eine große Konzentrationsvariation über das 4 Zoll grosse Substrat gegeben. Bei Substratrotation würden sich die Konzentrationsunterschiede hingegen wieder ausgleichen.

Um die Aufdampfcharakteristik zu untersuchen, wurden zunächst mehrere Wafer mit Hilfe von Lochmasken mit nur einem Element bedampft, so dass man ein Punktmuster (Punktdurchmesser = 5 mm) erhielt, welches mit Hilfe eines Profilometers ausgemessen wurde. Abb. 3.10 zeigt ein Diagramm für einen Goldfilm, der entlang einer Linie, die der Projektion der Aufdampfrichtung entspricht, vermessen wurde. Die relativ großen Fehlerbalken hängen mit der beschränkten Auflösung des Profilometers zusammen. Wie man sieht variiert die Schichtdicke über den Wafer um ca. 35 nm von 95 - 130 nm ($\pm 16\%$).

Auch aus der Geometrie der Anlage lässt sich die Variation der Schichtdicke über den Wafer abschätzen.

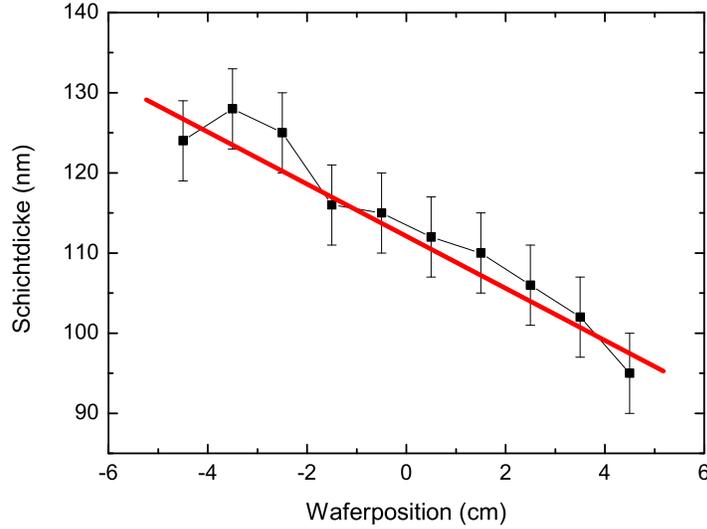


Abbildung 3.10: Schichtdickenprofil eines Goldfilms

Wird von einer ebenen, kleinflächigen Quelle die Masse m_1 verdampft, so wird davon nach dem Kosinusetz [59] (äquivalent zu Lamberts Gesetz aus der Optik) der Bruchteil

$$dm = \frac{m_1}{\pi} \cos \alpha d\omega \quad (3.9)$$

in den Raumwinkel $d\omega = dA/r^2$ unter dem Winkel α gegen die Flächennormale emittiert. Die räumliche Verteilung der Dampfstromdichte $\Phi(\alpha)$ (= Massenstrom pro Raumwinkeleinheit) ergibt sich damit zu

$$\Phi(\alpha) = \frac{m_1}{\pi} \cos \alpha = \Phi_0 \cos \alpha \quad \text{mit} \quad \Phi_0 = \frac{m_1}{\pi} \quad (3.10)$$

$\Phi(\alpha)$ repräsentiert zunächst nur den in das Raumwinkelement emittierten Materialstrom. Um die Schichtdickenverteilung auf einem in einem beliebigen Winkel zur Quelle geneigten Substrat zu erhalten, müssen noch zwei Faktoren berücksichtigt werden: Die Entfernung des Substrats von der Quelle sowie die Neigung des Substrats relativ zur Quelle. Unter Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse in Abb. 3.11 ergibt sich für die Auftreffrate in einem beliebigen Punkt des Substrates [59]:

$$R = \Phi(\alpha) \frac{\cos \Theta}{r^2} = \frac{m_1 \cos \alpha \cdot \cos \Theta}{\pi r^2} \quad (3.11)$$

Gleichung (3.11) wird auch als “Herz-Knudsen-Gesetz” bezeichnet und erlaubt die Bestimmung von Ratenverteilungen bzw. bei konstanter Verdampfungsrate auch Schichtdickenverteilungen für beliebige Aufdampfgeometrien. Für die vorliegende Geometrie

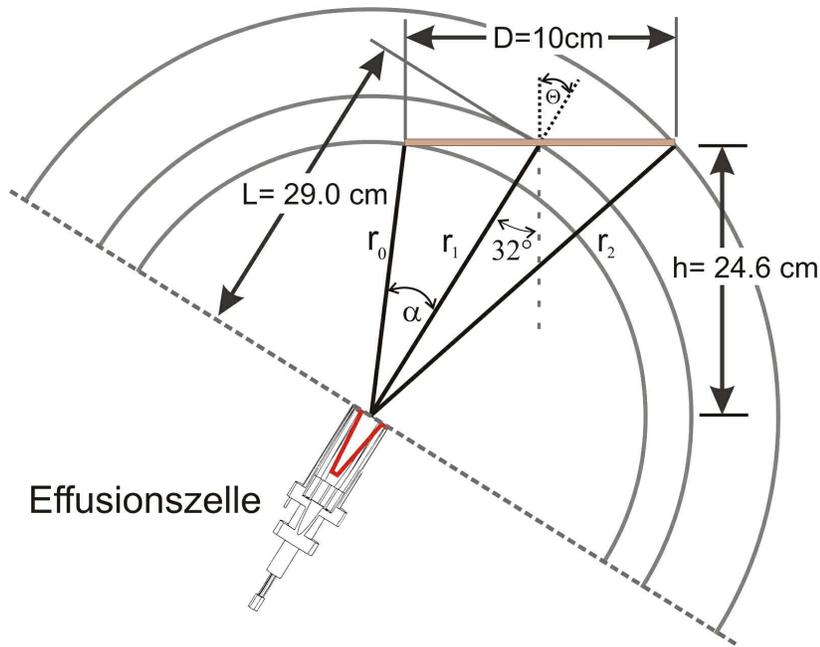


Abbildung 3.11: Geometrie der MBE und die für die Aufdampfcharakteristik relevanten Maße (nicht maßstabsgetreu).

der MBE-Anlage mit den in Abb. 3.11 angegebenen Maßen, würde sich, ausgehend von der Mitte eines 4 Zoll Wafers, eine Schichtdickenvariation von etwa $\pm 25\%$ ergeben, was größer ist als die experimentell bestimmte Variation von etwa $\pm 16\%$. Dies liegt daran, dass man es hier nicht mit einer punktförmigen, sondern mit einer ausgedehnten Verdampferquelle zu tun hat, die eine leicht abweichende Aufdampfcharakteristik besitzt. Natürlich gibt es auch noch weitere Parameter, die die Aufdampfcharakteristik mitbeeinflussen, wie z. B. der sich ändernde Füllstand der Zellen. Daher ist eine nachträgliche Kontrolle mittels EDX in allen Fällen angeraten, die auch jeweils durchgeführt wurde. Zusätzlich wurden auch Wafer unter Rotation mit Schattenmaske bedampft. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Inhomogenitäten, die beim kombinatorischen Ansatz gerade ausgenutzt werden, sich wegmitteln und ein homogener Film mit konstanter Schichtdicke entsteht. Auch diese Wafer wurden mit dem Profilometer, zusätzlich aber auch mit Röntgen-Kleinwinkelstreuung ausgemessen. Die Variation der Schichtdicke zwischen Wafermitte und Waferrand betrug in diesem Fall nur ca. 2%.

3.1.3 Analysekommer

Depositionskammer und Analyseteil sind miteinander verbunden, so dass Proben mit einer maximalen Größe von $15 \times 10 \text{ mm}^2$ *in situ* transferiert werden können. Somit besteht die Möglichkeit unmittelbar nach der Deposition eines Films dessen Ober-

fläche ohne störende Oxidschicht bzw. Oberflächen-Kontamination zu untersuchen. Folgende Untersuchungsmöglichkeiten sind gegeben:

- Oberflächenmorphologie
- Tiefenprofilanalyse und
- Chemisch element-spezifische Analyse.

Für die Abbildung der Oberflächen wird ein VT-STM (*Variable Temperature - Scanning Tunneling Microscope*) Rastertunnelmikroskop⁶ verwendet. Durch Kühlung mit flüssigem Helium kann eine Proben temperatur von bis zu $-220\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht werden. Bei Verwendung von speziellen Probenhaltern aus Molybdän sind maximale Temperaturen von $1225\text{ }^{\circ}\text{C}$ möglich, so dass ein Temperaturbereich von $1445\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgedeckt werden kann.

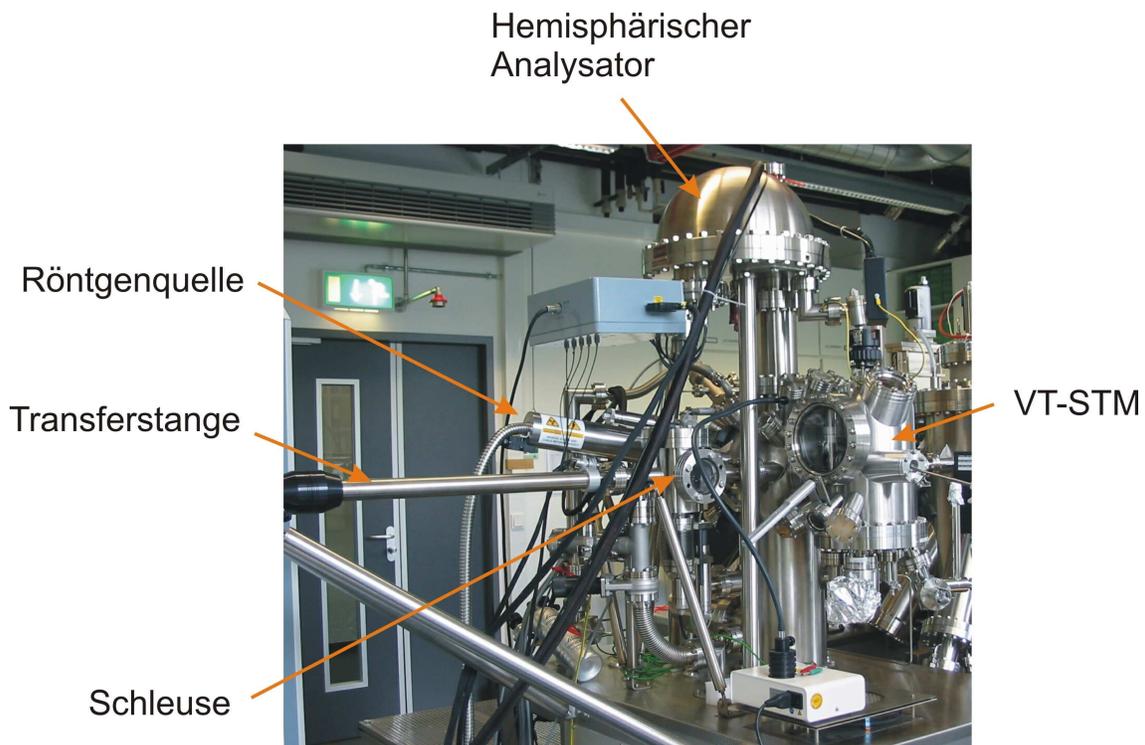


Abbildung 3.12: Analyseteil der UHV-Anlage.

Beim Rastertunnelmikroskop wird eine scharfe metallische Spitze, welche am vordersten Ende idealerweise ein einzelnes Sondenatom aufweist, einer zu untersuchenden, elektrisch leitenden Festkörperoberfläche bis auf wenige Ångström angenähert. Bei solch kleinen Abständen zwischen Spitze und Probe kann nach Anlegen einer elektrischen Spannung aufgrund des quantenmechanischen Elektronentunneleffektes ein

⁶Firma Omicron

Strom fließen, welcher äußerst stark (exponentiell) vom Abstand zwischen Spitze und Probe abhängt. Eine Veränderung dieses Abstands um nur ein Ångström bewirkt bereits eine Änderung des Tunnelstroms um einen Faktor 10 [60]. Somit lassen sich durch die Messung dieses Tunnelstroms sehr leicht Distanzen im Ångström- oder sogar Subångström-Bereich bestimmen. Beim zeilenweisen Abrastern der Probenoberfläche mit der Sondenspitze unter Konstanthaltung des Tunnelstroms wird die Spitze in erster Näherung in konstantem Abstand zur Festkörperoberfläche gehalten. Das Aufzeichnen der vertikalen Position der Sondenspitze während des Rasterprozesses erlaubt dann eine Konturenkarte der Festkörperoberfläche auf atomarer Skala zu erstellen. Die feinen Bewegungen der Sondenspitze werden dabei durch die Verwendung piezoelektrischer Stellelemente realisiert. Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung erfahren diese eine Längenänderung, welche bis in den Subångström-Bereich kontrolliert gesteuert werden kann. Das Aufzeichnen dieser Steuerspannungen kann somit direkt als Maß für die Position der Sondenspitze herangezogen werden.

Das Gerät kann auch als Rasterkraftmikroskop (AFM) betrieben werden, wobei sich hier die Spitze auf einem Biegebalken befindet. Die Messgröße ist in diesem Fall die effektive Kraft, die zwischen der Spitze und der Probe wirkt, die attraktiv oder repulsiv sein kann. Die Auslenkung des Biegebalken, wird mit Hilfe eines Laserstrahls detektiert, der von dem Balken auf eine Photodiode trifft. Auf diese Weise lassen sich Kräfte bis in den Nanonewton-Bereich messen. Eine ausführliche Beschreibung der STM- und AFM-Techniken findet sich z. B. bei [61].

Für die Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS) wird eine DAR400 Röntgenquelle (Firma Omicron) genutzt. Diese ist mit einer Zwillingsanode ausgestattet, die eine Anregung mit Mg- K_α und Al- K_α Strahlung erlaubt.

Die kinetische Energie der ausgelösten Elektronen wird mit einem hemisphärischen Analysator EA 125 (Firma Omicron) gemessen, der außer für XPS auch für die Augerelektronenspektroskopie (AES) genutzt wird. Während AES Informationen über die Zusammensetzung einer Probe liefert, gibt XPS zusätzlich Aufschluss über die Bindungsenergien der Elemente. Beide Verfahren lassen sich auch anwenden um Tiefenprofile zu erstellen. Durch wechselseitiges Absputtern des Filmes und Messung der Zusammensetzung lässt sich ein Konzentrationsprofil des Filmes in Richtung der Schichtnormalen erstellen. Das Abtragen des Filmes erfolgt hierbei mit einer Sputterkanone des Typs ISE 100 *Fine Focus Ion Gun* (Firma Omicron), bei der als Sputtergas Argon verwendet wird. Die Primärenergie der Argonionen kann max. 5 keV betragen, bei einer Spotgröße von $< 100 \mu\text{m}$. Gesputtert wird standardmäßig über eine Fläche von $2 \times 2 \text{ mm}^2$, wobei die Sputterraten bei etwa 1 nm/min liegen.

3.2 EDX-Analyse

Die Elektronenstrahl Mikroanalyse mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*) ist eine weit verbreitete Analysenmethode, mit der man die Zusammensetzung von Stoffen orts aufgelöst messen kann. Die EDX-Einheit ist einem Rasterelektronenmikroskop (REM) eingebunden. Mit einem Elektronenstrahl von 20 keV Energie, der auf einen ca. $1 \mu\text{m}^2$ großen Punkt fokussiert ist, wird die Probe zur Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt, die mit einem SiLi-Detektor analysiert wird. Die Energieauflösung des Gerätes beträgt 133 eV, die Tiefenauflösung, die mit dieser Messmethode erreichbar ist, entspricht in etwa 1-2 μm .

Die Messungen wurden durchgeführt an einem Supra 55 Rasterelektronenmikroskop⁷ und einem weiteren REM derselben Firma (Leo 1430), wobei die Geräte wahlweise mit einer Feldemissionskathode oder einer LaB₆-Kathode ausgestattet sind.

Die Datenaufnahme erfolgt mit Hilfe der sogenannten ISIS-Software, mit der ein automatisiertes Abrastern der Probe möglich ist, während die Auswertung der Daten mit der INCA-Software erfolgt⁸. Um den Fehler der Messdaten möglichst gering zu halten wurde jeweils ein Standard mitvermessen, dessen Zusammensetzung in etwa der des Films entsprach und mit dessen Hilfe die Spektren nachträglich kalibriert wurden. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die zur Verfügung stehenden Standards. Diese wurden von der Firma Hauner elementar im Lichtbogen eingeschmolzen und anschließend mit zwei verschiedenen Verfahren (AAS=Atomabsorptionsspektroskopie und ICP=*inductively coupled plasma*⁹) analysiert. Der Analysenfehler liegt bei $\pm 1\%$. Der Fehler in der Bestimmung der Zusammensetzung der Proben mittels EDX liegt bei etwa $\pm 0.3\text{at}\%$ je Komponente. Um die Ergebnisse der EDX-Analyse mit den

Nr.	Nominelle Zusammensetzung at %	Analyse at %
1	Ni ₅₅ Ti ₄₅	Ni _{54.6} Ti _{45.4}
2	Ni ₅₀ Ti ₅₀	Ni _{49.6} Ti _{50.4}
3	Ni ₄₅ Ti ₅₅	Ni _{44.8} Ti _{55.2}
4	Ti ₅₀ Ni ₄₀ Cu ₁₀	Ti _{50.6} Ni _{39.7} Cu _{9.7}
5	Ti ₅₀ Ni ₃₀ Cu ₂₀	Ti _{50.4} Ni _{30.2} Cu _{19.4}
6	Ni ₅₀ Mn ₃₅ Al ₁₅	Ni _{50.7} Mn _{34.6} Al _{14.7}

Tabelle 3.2: Verwendete Standards für die EDX-Analyse.

Röntgendaten abgleichen zu können, wurde ein Koordinatensystem für jeden Wafer

⁷Firma Leo

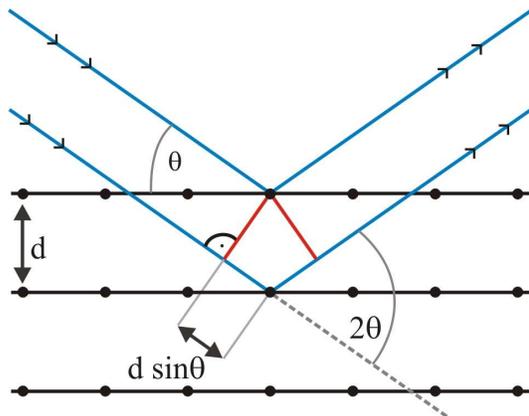
⁸Beide genannten Softwarepakete sind von Oxford Instruments.

⁹Ein in der Emissionsspektroskopie verwendetes Verfahren, bei dem ein im Hochfrequenzfeld ionisiertes Gas (z. B. Argon) als Atomisierungs- und Anregungsmedium für die Probe dient.

definiert, in das ein enges quadratisches Punktraster mit einem Abstand der Messpunkte von 5 mm gelegt wurde. Dieses Koordinatensystem wurde auch für die XRD-Messungen übernommen bzw. an diese angepasst, damit man den Messpunkten der Röntgendiffraktogramme die entsprechende Zusammensetzung zuordnen konnte.

3.3 Untersuchung der Struktur mittels Röntgendiffraktometrie

Die Standardmethode zur Analyse der Kristallstruktur einer Probe ist die Röntgendiffraktometrie. Ein anschauliches Modell zur Erklärung der auftretenden Beugungsreflexe wurde von Bragg geliefert. Der Kristall wird hierbei als eine Anordnung von zweidimensionalen Netzebenen angesehen. Röntgenstrahlen werden an diesen Netzebenen gebeugt und interferieren miteinander. Nur wenn die Bragg-Bedingung (s. Abb. 3.3) erfüllt ist, kommt es zu konstruktiver Interferenz der von den Netzebenen gebeugten Strahlen, und ein Signal lässt sich detektieren. Mit Hilfe der Bragg-Bedingung lassen sich nach Bestimmung der Beugungswinkel die Netzebenenabstände direkt berechnen [62]:



$$n\lambda = 2d \cdot \sin\Theta \quad (3.12)$$

Bragg-Bedingung

Abbildung 3.13: Anschauliche Darstellung der Beugung am Kristallgitter anhand der Bragg-Bedingung.

n gibt die Ordnung des Bragg-Reflexes an, λ bezeichnet die monochromatische Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d ist der Netzebenenabstand und Θ entspricht dem Winkel zwischen einfallender Röntgenstrahlung und der beugenden Netzebenenschar. Eine zur Bragg-Bedingung äquivalente Aussage stellt die Laue-Bedingung dar, die ausdrückt, dass die Differenz von einfallendem und gestreutem Wellenvektor gleich einem Vektor des reziproken Gitters sein muss [63]:

$$\vec{k} - \vec{k}' = \Delta\vec{k} = \vec{G} \quad \text{Laue-Bedingung} \quad (3.13)$$

Die Bragg- bzw. die Laue-Bedingung für das Auftreten von Beugungsinterferenz legen fest, unter welchen Bedingungen (Primärwellenlänge und Geometrie) Beugungsmaxima

auftreten. Die Intensität der auftretenden Reflexe wird jedoch durch die Verteilung der Streuzentren in der Einheitszelle bestimmt, wobei im Falle der Röntgenstrahlung die Verteilung $n(\vec{r})$ der Elektronendichte maßgeblich ist, da die Röntgenstrahlen an den Elektronen der Atome gestreut werden. Aufgrund der Periodizität des Kristalls ist $n(\vec{r})$ eine periodische Funktion des Gitters.

$$n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{R}) \quad \vec{R} : \text{Translationsvektor} \quad (3.14)$$

Wegen der Periodizität von $n(\vec{r})$ kann diese Funktion als Fourierreihe dargestellt werden. Dabei erfolgt die Zerlegung nach ebenen Wellen $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$, die ebenfalls die Gitterperiodizität haben. Die entsprechenden Wellenvektoren \vec{G} sind dabei die Vektoren des reziproken Gitters:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \cdot e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.15)$$

Betrachtet werden soll nun die Beugung an einer kontinuierlichen Elektronendichteverteilung. Physikalisch lässt sich dieser Prozess am besten so verstehen, dass die einfallende Welle in der Elektronendichteverteilung eine erzwungene Schwingung erzeugt, welche ihrerseits eine Welle abstrahlt (s. Abb. 3.14). Ausgehend von einem ein-

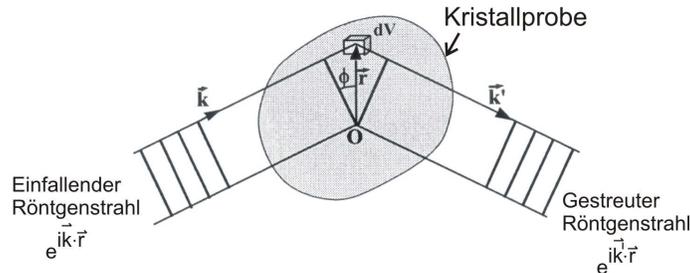


Abbildung 3.14: Schema zur Beugung an einer kontinuierlichen Elektronendichteverteilung [63].

fallenden Röntgenstrahl mit Wellenvektor \vec{k} , lässt sich die Intensität der gebeugten Welle mit Wellenvektor \vec{k}' bestimmen, wenn die Beiträge aller Volumenelemente des Kristalls berücksichtigt werden. Ein Element dV an der Stelle \vec{r} erzeugt einen Beitrag, der proportional zur Elektronendichte $n(\vec{r})$ und um den Betrag $\vec{k}\cdot\vec{r} - \vec{k}'\cdot\vec{r}$ phasenverschoben ist. Die gesamte Amplitude F ergibt sich durch Integration über das Volumen des Kristalls [63]:

$$F = \int dV n(\vec{r}) e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\cdot\vec{r}} = \int dV n(\vec{r}) e^{-i(\Delta\vec{k}\cdot\vec{r})} \quad \text{mit} \quad \Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}'. \quad (3.16)$$

$\Delta\vec{k}$ stellt somit die Änderung des Impulses beim Streuprozess dar. Bei elastischer Streuung sind die Beträge der beiden Vektoren gleich. Dies stellt nichts anderes als eine

Fourier-Zerlegung der Elektronendichte $n(\vec{r})$ dar. Da die Elektronendichte periodisch ist muss die Fouriertransformierte diskret sein. Unter Verwendung von Gleichung (3.14) ergibt sich:

$$F = \int dV \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i(\vec{G} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{r}) \quad \text{mit} \quad \Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}'. \quad (3.17)$$

Das Integral kann nur dann von Null verschieden sein, wenn $\vec{G} = \Delta\vec{k}$, d. h. wenn $\Delta\vec{k}$ ein Vektor des reziproken Gitters ist. Ein Beugungsreflex wird also nur beobachtet, wenn der Streuvektor gleich einem Vektor des reziproken Gitters ist (was wiederum gerade der Laue-Bedingung (Gl. (3.13)) entspricht).

Die Streuamplitude lässt sich also bei erfüllter Laue- bzw. Bragg-Bedingung angeben als:

$$F = \int dV n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) = N \int_{\text{Zelle}} dV n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) = N S_{\vec{G}}. \quad (3.18)$$

N stellt hierbei die Anzahl der Zellen im Kristall dar und $S_{\vec{G}}$ wird als Strukturfaktor bezeichnet. Der Strukturfaktor ist also die Fouriertransformierte der Streuamplitude über eine Einheitszelle, wobei der Punkt $\vec{r} = 0$ einen Eckpunkt dieser Zelle darstellt. Dieser Beitrag kann nun weiterhin aufgeteilt werden, indem man die Elektronendichte in Beiträge der einzelnen Atome aufteilt. Mit \vec{r}_j sei die Position eines Atoms bezeichnet. Dann stellt die Funktion $n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$ den Beitrag dieses Atoms zur Elektronendichte dar. Die gesamte Elektronendichte am Orte \vec{r} ist gegeben durch die Summe über die s Atome der Basis:

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (3.19)$$

Dies erlaubt es nun auch den Strukturfaktor in Beiträge der einzelnen Atome aufzuteilen:

$$S_{\vec{G}} = \int dV \sum_{j=1}^s n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (3.20)$$

Definiert man nun die Koordinate des Elektrons bezogen auf die Position des Kernes j mit $\rho = \vec{r} - \vec{r}_j$, so ergibt sich für den Strukturfaktor:

$$S_{\vec{G}} = \int dV \sum_{j=1}^s n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j). \quad (3.21)$$

Der Beitrag des einzelnen Atoms

$$f_j = \int dV n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}) \quad (3.22)$$

bezeichnet man als den Atomformfaktor, der ein Maß für die Streukraft des j -ten Atoms in der Einheitszelle ist. Die Integration erstreckt sich über den gesamten Raum. Der Atomformfaktor entspricht also im Wesentlichen der Fouriertransformierten der Elektronendichte und kann in erster Näherung als eine atomare Eigenschaft betrachtet werden.

Somit lässt sich der Strukturfaktor schreiben als:

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s f_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j), \quad (3.23)$$

d. h. der Strukturfaktor setzt sich additiv aus den Beiträgen der einzelnen Atome zusammen, wobei jeder Beitrag mit einem Phasenfaktor multipliziert wird.

Der Strukturfaktor kann dafür sorgen, dass Reflexe, die aufgrund der Bragg- bzw. Laue-Bedingung erlaubt sind, verschwindende Intensität haben. Das geschieht z. B. dann, wenn bei einer zweiatomaren Basis der Phasenunterschied der an den beiden Atomen der Basis gestreuten Welle gerade 180° ist. So ist z. B. der (111)-Reflex einer einatomigen bcc-Struktur verboten.

Atomformfaktor $f_j(\vec{G})$ und Strukturfaktor $S_{\vec{G}}$ sind im allgemeinen komplex. Gemessen wird aber nicht direkt die gestreute Amplitude, sondern die Intensität $I(\vec{G}) = |F(\vec{G})|^2$, die damit immer reell ist. Bei der Bildung des Absolutquadrates geht die Phaseninformation verloren und damit ist die Fouriertransformation nicht umkehrbar. Dieses Problem ist als das Phasenproblem bekannt. Daher ist es nicht möglich direkt aus den Intensitäten der Reflexe auf die Kristallstruktur rückzuschließen, sondern man muss den Umweg über Simulationen machen, die mit den gemessenen Daten verglichen werden.

Weitere Informationen zur Theorie der Röntgenbeugung finden sich z. B. unter [62, 64].

Das Röntgendiffraktometer

Röntgenmessungen wurden durchgeführt mit einem Röntgendiffraktometer der Firma Bruker, eine "D8 DISCOVER" Anlage mit Viertelkreis-Eulerwiege und einem GADDS (*General Area Detector Diffraction System*) High-Star Flächendetektor (s. Abb. 3.15 und Abb. 3.16). Der Probenstisch ist in drei Dimensionen (x-, y- und z-Richtung) verfahrbar. Bei der Röntgenquelle handelt es sich um eine Cu-Röhre, deren Strahlung mit Hilfe von zwei um 90° gekreuzten Göbel-Spiegeln parallelisiert wird. Diese Primäroptik produziert Strahlung hoher Intensität und geringer Divergenz (0.04°). Durch den Einsatz von Blenden ist eine Ortsauflösung von bis zu $50 \mu\text{m}$ möglich (Mikrodiffraction). Die Wellenlänge der Cu- K_α Strahlung beträgt 1.5418 \AA . Die Detektion der Röntgenstrahlen erfolgt mit Hilfe des Flächendetektors, mit dem man simultan große Bereiche entlang der 2Θ - und χ -Achsen erfassen kann (s. Abb. 3.17), so dass man unmittelbar Aussagen über Vorzugsorientierungen und Textur der Proben treffen kann. Vorzugsorientierte Filme haben z. B. nur eine begrenzte Ausbreitung in χ -Richtung,

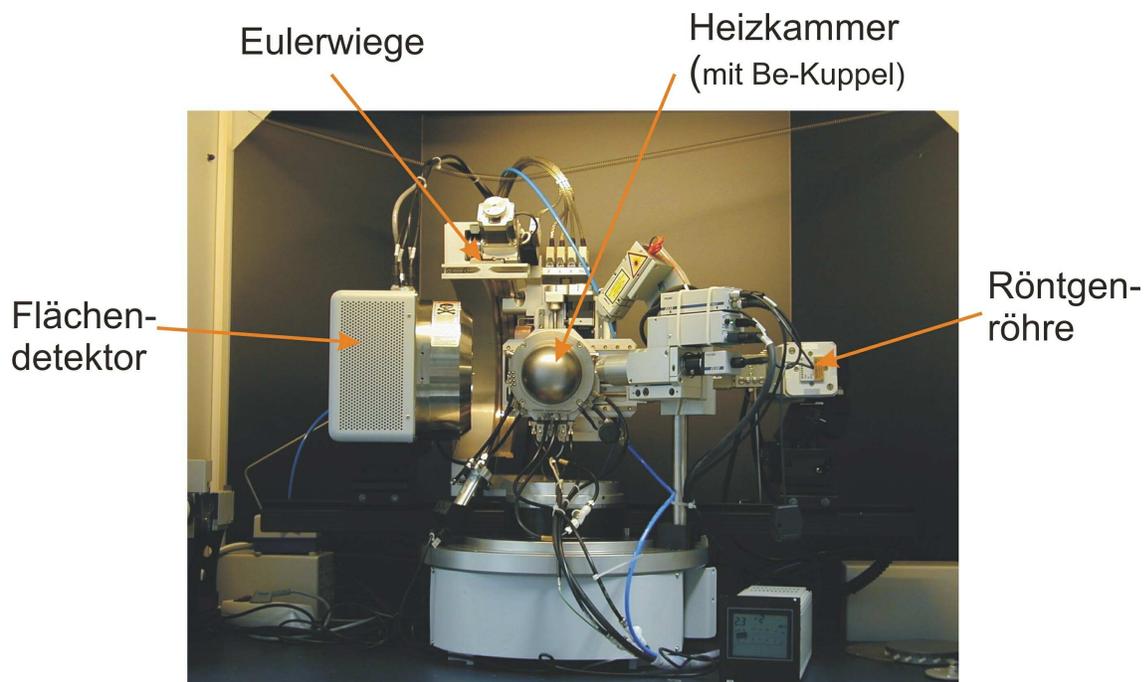


Abbildung 3.15: Röntgendiffraktometer mit Flächendetektor und Heizkammer.

während polykristalline Schichten durchgehende Reflexe aufweisen. Einkristalline Filme dagegen zeigen punktförmige Reflexe. Beim Standardabstand zwischen Probe und Detektor von 15 cm deckt die 2Θ -Achse einen Bereich von 30° ab, die χ -Achse einen Bereich von 50° .

Aufgrund der hohen Intensität der Röntgenstrahlung kann die Messzeit sehr gering gehalten werden. Alternativ zum Flächendetektor lässt sich auch ein NaI-Szintillationszähler als Detektor installieren. Dieser kommt bei Messungen bei denen hohe Auflösung

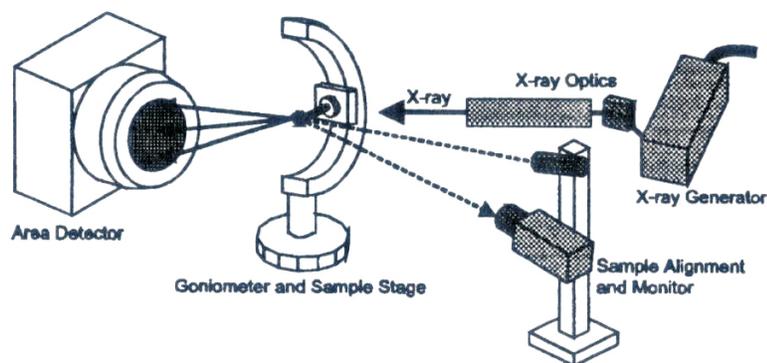


Abbildung 3.16: Schematischer Aufbau des Röntgendiffraktometer mit Flächendetektor [65].

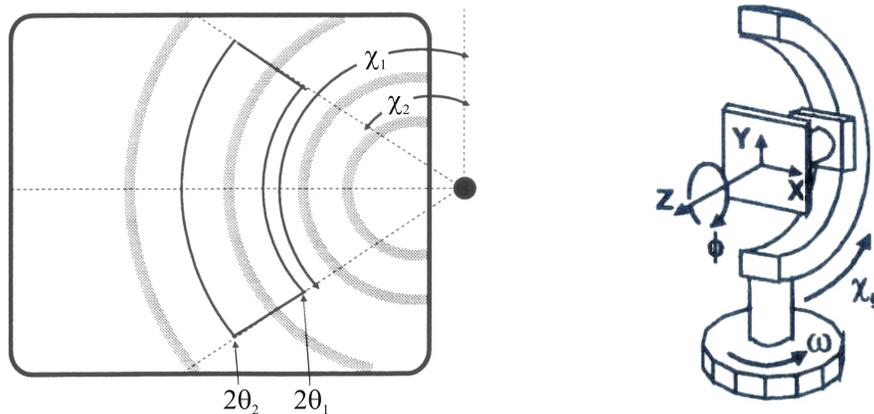


Abbildung 3.17: Links: Schematische Darstellung der 2Θ - und χ -Abdeckung einer Flächendetektoraufnahme. Rechts: Verfahrenbare Winkel des Goniometers [65].

verlangt wird, z. B. bei Schichtdickenuntersuchungen mittels Kleinwinkelbeugung, zum Einsatz.

Mit einer von caesar, zusammen mit der Firma *mri*, entwickelten Heizkammer, die auf der Eulerwiege befestigt wird und zusammen mit dem Flächendetektor betrieben werden kann, ist man in der Lage, temperaturabhängige Messungen durchzuführen und so strukturelle Änderungen, wie sie z. B. bei martensitischen Übergängen auftreten, direkt als Strukturinformation zu beobachten. Die maximale Probengröße in der Heizkammer beträgt ca. $15 \times 55 \text{ mm}^2$. Um die Oxidation der Proben bei hohen Temperaturen zu vermeiden ist die Kammer mit einer evakuierbaren (Druckbereich 10^{-3} mbar), für den Röntgenbereich transparenten, Beryllium-Halbkugel gekapselt, die während der Messung mit Argongas geflutet werden kann. Die Röntgenabsorption der Be-Kuppel beträgt nur etwa 15%. Auch mit dieser Kuppel ist die Einstellung aller erforderlichen Winkeleinstellungen gewährleistet. Mit einem Bornitrid-Heizer können Proben-Temperaturen von bis zu 800°C erreicht werden, wobei die Temperaturregelung über PID-Regler erfolgt.

3.4 Temperaturabhängige kapazitive Spannungsmessung

Eine Größe, die bei dünnen Filmen eine große Rolle spielt, ist die mechanische Spannung, welche sich während des Schichtwachstums im Film aufbaut, da sie Eigenschaften, wie z. B. die Kristallstruktur oder Übergangstemperaturen, direkt beeinflusst. Die temperaturabhängige Messung dieser Schichtspannungen erlaubt eine Beobachtung von Prozessen, wie das Ausheilen von Defekten, Rekristallisation oder auch von Phasenübergängen. Bei den Formgedächtnislegierungen lassen sich aus den Messkur-

ven zusätzlich zum Spannungshub die Übergangstemperaturen und Hysteresebreiten direkt ablesen.

Zur Messung der intrinsischen Spannungen der Schichten beim Durchlauf eines Temperaturzyklus wurde ein kapazitives Messverfahren mit drei Elektroden verwendet, mit welchem die Auslenkung des Substrat-Film-Verbundes bestimmt wird. Die maximal mögliche Proben temperatur beträgt 400 °C. Der Basisdruck der verwendeten Apparatur liegt bei 10^{-6} mbar, der Arbeitsdruck wird auf 10 mbar eingestellt, da die Messungen unter Argon-Schutzgasatmosphäre erfolgen, um eine optimale Temperaturankopplung des Systems zu gewährleisten. Abbildung 3.18 zeigt den schematischen Aufbau der Messapparatur. Die Kapazitäten werden mit der kommerziellen Messbrücke 2500 A gemessen¹⁰, die eine Auflösung von $2 \cdot 10^{-7}$ pF besitzt, so dass sogar Auslenkungen von wenigen Nanometern festgestellt werden können.

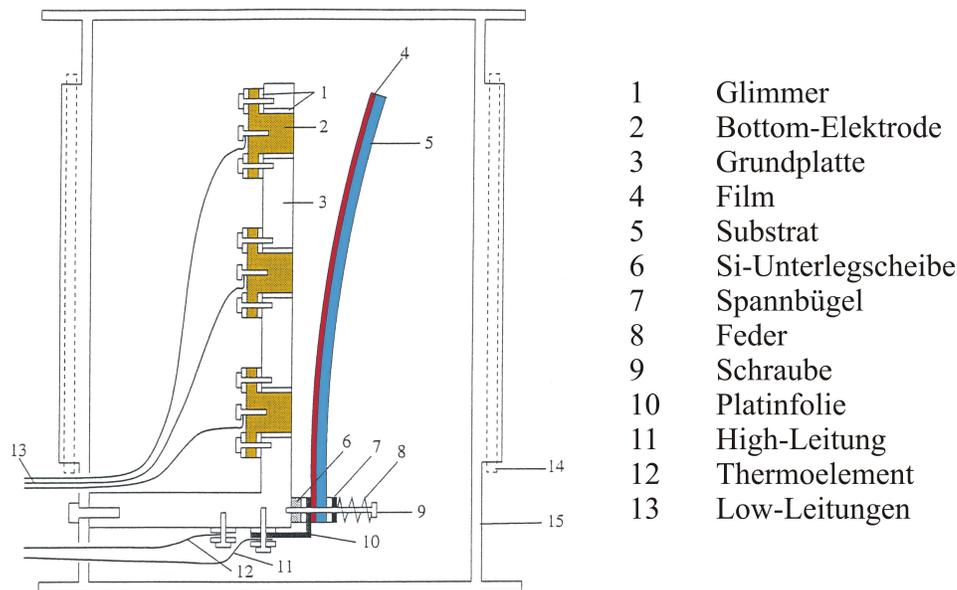


Abbildung 3.18: Aufbau der kapazitiven Spannungsmessung [66].

Aufgrund der Einbettung der drei Elektroden in die Grundplatte und der gewählten Schaltungsanordnung (Grundplatte auf Masse, Elektroden virtuell auf Masse) lassen sich die Abstände der einzelnen Elektroden von der Probenoberfläche (= Schichtoberfläche) mit Hilfe der Formel des idealen Plattenkondensators berechnen:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d}, \quad (3.24)$$

wobei C die Kapazität, A die Elektrodenfläche, d der Abstand Elektrode-Film und ε_0 bzw. ε_r die Dielektrizitätskonstante bzw. relative Dielektrizitätszahl sind.

¹⁰Firma Andeen Hagerling

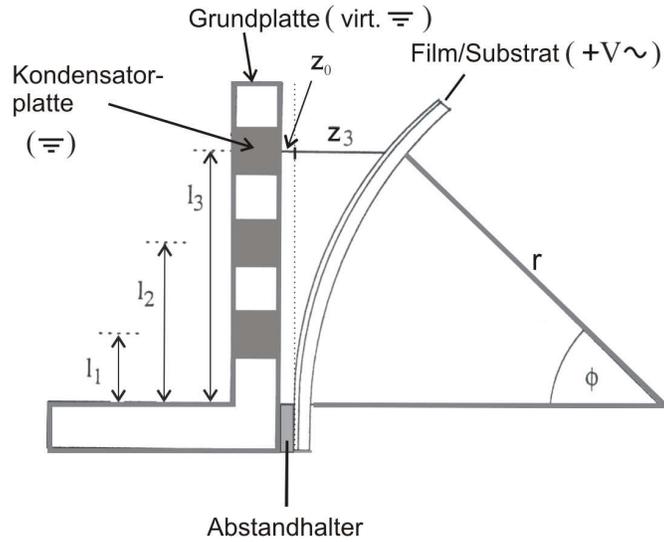


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung von Krümmungsradius und Auslenkung des Substrat-Schicht Verbundes [67].

Die 3-Punkt-Messung ermöglicht, im Gegensatz zu einer Messung mit nur einer Elektrode, die Elimination von Fehlern wie sie z. B. durch die Verkippung der Probe oder eine Verschiebung senkrecht zur Grundplatte auftreten, was bei Temperaturänderungen von bis zu 380 °C nicht zu vermeiden ist. Die allgemeine Substratauslenkung, die diese Effekte berücksichtigt lautet [67]:

$$z = \underbrace{z_0}_{\text{lineare Verschiebung}} + \underbrace{m \cdot l}_{\text{Verkippung}} + \underbrace{\frac{1}{2r} l^2}_{\text{Krümmung}} \quad (3.25)$$

Die verwendeten Größen sind Abb. 3.19 zu entnehmen, m entspricht hierbei einer Steigung.

Die Abstände des Films von den Elektroden betragen demnach jeweils:

$$z_1 = z_0 + m \cdot l_1 + \frac{1}{2r} l_1^2 \quad (3.26)$$

$$z_2 = z_0 + m \cdot l_2 + \frac{1}{2r} l_2^2 \quad (3.27)$$

$$z_3 = z_0 + m \cdot l_3 + \frac{1}{2r} l_3^2 \quad (3.28)$$

Die spezielle lineare Anordnung der Elektroden ($l_0 = l_2 - l_1 = l_3 - l_2$) erlaubt nun die Bestimmung des reziproken Krümmungsradius aus obigem Gleichungssystem

$$\frac{1}{r} = \frac{z_1 - 2z_2 + z_3}{l_0^2} \quad (3.29)$$

Hiermit lassen sich nun auch m und z_0 berechnen.

Die Auslenkung aus Gl. (3.25), die nur auf die Krümmung des Substrats zurückzuführen ist, lässt sich nun mit Hilfe von Gleichung (3.29) bestimmen, wobei die mittlere Elektrode als gemeinsamer Referenzpunkt festgelegt ist.

$$z_r = \frac{1}{2} \frac{l^2}{l_0^2} (z_1 - 2z_2 + z_3) \quad (3.30)$$

Nun ist ein Vergleich des Effektes von Krümmung, Auslenkung und Verschiebung der Probe in z -Richtung möglich.

Für die Berechnung der Schichtspannungen wird nun die Stoney-Gleichung [68] herangezogen

$$\sigma = \frac{E_{Substrat}}{(1 - \nu_{Substrat})} \cdot \frac{d_{Substrat}^2}{6 \cdot r \cdot d_{Film}}, \quad (3.31)$$

die in dieser Form für den Fall gilt, dass die Substratdicke \gg Filmdicke ist, was bei den in dieser Arbeit hergestellten Filmen auch immer erfüllt war ($d_{Substrat} = 525 \mu m$, $d_{Film} = 0.5 \mu m$). Der erste Faktor der rechten Seite entspricht hierbei dem Biaxial-Modul, wobei $E_{Substrat}$ dem uniaxialen Elastizitätsmodul und $\nu_{Substrat}$ der Poisson-Zahl des Substrates entspricht. Die Substrat- bzw. Filmdicke sind mit $d_{Substrat}$ bzw. d_{Film} bezeichnet, r ist der Krümmungsradius des Substrat-Film-Verbundes und σ ist die biaxiale Filmspannung. Ist die biaxiale Spannung positiv, handelt es sich um Zugspannungen, bei negativen Werten von σ entsprechend um Druckspannungen. (Zur Herleitung der Stoney-Gleichung siehe z. B. [68]).

3.5 Querschliff-Transmissionselektronenmikroskopie

Für die Gefügeuntersuchung wurden Proben im Querschliff für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) präpariert.

Zum Teil wurden die Proben an der Universität Bonn, in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. W. Mader, präpariert und analysiert. Die Präparation erfolgte durch Standardpräparationsmethoden wie Sägen, mechanisches Läppen, Dimpeln und anschließendes Ionenstrahldünnen. Die Untersuchung der Querschliffe erfolgte zum einen an einem Phillips Gerät (CM 30 ST) mit 300 kV Beschleunigungsspannung und LaB₆ Kathode, zum anderen wurde ein Gerät der gleichen Firma (CM 300 UT) verwendet, mit ebenfalls 300 kV Beschleunigungsspannung und Feldemissionskathode.

Weitere Proben wurden später bei caesar mit Hilfe von *Focused Ion Beam* (FIB) ebenfalls im Querschliff präpariert. Beim FIB wird aus einer Feldemissionskathode ein feiner fokussierter Strahl von Gallium-Ionen erzeugt, der mit einer kinetischen Energie bis max. 50 keV auf die Objekt Oberfläche fokussiert wird. Die Gallium-Ionen schlagen,

wenn sie mit hohem Impuls auf die Probenoberfläche treffen, lokal Atome aus dem Festkörperverband heraus. Wie mit einem Skalpell können so Strukturen mit einer Kantenauflösung von bis herunter zu 50 nm aus der Oberfläche herausgearbeitet werden.

Mit der FIB-Einheit wird eine dünne Lamelle mit den ungefähren Maßen $20 \mu m \times 4 \mu m \times 100 nm$ aus der Probe herausgetrennt, die dann ohne weitere Nachbehandlung direkt im TEM untersucht werden kann. Bei den zwei Transmissionselektronenmikroskopen bei caesar handelt es sich um Geräte der Firma Leo mit jeweils 200 kV Beschleunigungsspannung. Das Gerät vom Typ 922 A ist mit einer LaB_6 Kathode ausgestattet, besitzt einen Omega Filter und eine EDX-Einheit. Das andere Gerät vom Typ LIBRA besitzt eine Feldemissionskathode und ebenfalls eine EDX Einheit. Informationen zur Funktionsweise eines TEM finden sich z. B. in [69].

Kapitel 4

Charakterisierung der TiNiCu-Schichten

Dieses Kapitel behandelt das System TiNiCu, welches ein Vertreter der konventionellen Formgedächtnislegierungen ist. Zunächst wird die Schichtherstellung mit den verwendeten Prozessparametern beschrieben. Abschnitt 4.2 gibt Auskunft über die Konzentrationsbereiche der hergestellten Schichten. Im Anschluss werden die Ergebnisse der Charakterisierung der Filme hinsichtlich ihrer Transformationseigenschaften und Mikrostruktur präsentiert. Hierzu wurden sowohl mechanische Spannungsmessungen, Röntgenbeugungsmessungen als auch TEM-Untersuchungen vorgenommen.

4.1 Charakteristische Prozessparameter

4.1.1 Verwendete Substrate

Als Substrate wurden thermisch oxidierte Si-Wafer in (001)-Orientierung von 4 Zoll Durchmesser verwendet (amorphe Oberfläche). Es kamen aber auch kleinere Substrate des gleichen Materials zum Einsatz, um den *in situ*-Transfer in die Analysekammer nutzen zu können. Die Substratdicke beträgt $525\ \mu\text{m}$, die Oxidschicht ist mit 510 nm spezifiziert.

Der Grund für die Verwendung dieser speziellen Wafer liegt darin, dass das Silizium sonst mit dem Film reagiert und sich Silizide an der Grenzfläche Substrat-Film bilden, was die Formgedächtniseigenschaften unterdrücken kann und somit unerwünscht ist [70].

4.1.2 Depositionsparameter

Die Deposition von Ti erfolgte aufgrund seines sehr hoch liegenden Schmelzpunktes ($T_m = 1668\ \text{°C}$) standardmäßig aus dem Elektronenstrahlverdampfer, der sich im Bodenbereich der MBE-Anlage befindet. Mit diesem können auch für hochschmelzende

Materialien hohe Aufdampfraten erzielt werden.

Um die besondere Abstrahlcharakteristik der unter einem Winkel von 32° angebrachten Effusionszellen auch für das Ti nutzen zu können, wurde dieses alternativ zum Elektronenstrahlverdampfer aus einer speziellen Hochtemperaturzelle verdampft. Diese Zelle ist mit einem Graphitfilament ausgestattet, um Temperaturen von weit über 1900°C erreichen zu können. Der Tiegel der Zelle besteht aus hochreinem pyrolytischen Graphit. Aufgrund der extrem hohen Arbeitstemperaturen reagierte das hoch reaktive Ti jedoch mit dem Tiegelmateriale und bildete TiC im Randbereich des Tiegels (mit EDX und XRD nachgewiesen). Da es so nicht mehr möglich war das Ti komplett einzuschmelzen und ausreichende Depositionsraten zu erzeugen, war diese Hochtemperaturzelle jedoch nur begrenzt einsetzbar.

Ni und Cu, mit ihren niedrigeren Schmelztemperaturen, wurden standardmäßig aus den Effusionszellen verdampft.

Da sich der Si-Wafer allein aufgrund der Strahlungswärme, der sich in Betrieb befindlichen Effusionszellen auf über 150°C erwärmte, wurde eine Substrattemperatur von 200°C gewählt, um ein konstantes Temperaturprofil während des Wachstums zu gewährleisten. Bei dieser Temperatur wachsen die Legierungsfilme amorph auf. Für die Herstellung eines homogenen Films wird das Substrat rotiert, während man, um eine Gradientenschicht zu erhalten, den Film ohne Rotation aufwächst. Der Druck innerhalb der Aufdampfkammer während der Filmdeposition lag bei ca. 10^{-8} mbar. Die Schichtdicke betrug in den meisten Fällen 500 nm. Die folgende Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die Prozessparameter bei der Herstellung eines Films der nominellen Zusammensetzung $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$. Da die Depositionsrate auch vom Füllstand der Zel-

	Ti	Ni	Cu
Rate ($\text{\AA}/\text{sek}$)	1.8	0.9	0.2
Temp. d. Zellen	ESV	1650 - 1690 $^\circ\text{C}$	1410 - 1460 $^\circ\text{C}$
T_{sub}	200 $^\circ\text{C}$		
Rotation	ja		
Druck	$6.0 \cdot 10^{-8}$ mbar		

Tabelle 4.1: Prozessparameter einer typischen TiNiCu-Schicht in der nominellen Zusammensetzung $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$, wobei Ti hier aus dem Elektronenstrahlverdampfer (ESV) verdampft wurde.

len abhängt, kann man keine konstante Temperatur für eine Depositionsrate angeben. Um die Ratenstabilität zu überprüfen, wurde der Depositionsprozess bei längeren Aufdampfzeiten unterbrochen, um gegebenenfalls eine Nachregelung durchzuführen.

4.1.3 Thermische Nachbehandlung und Kristallisation

Da die Filme nach der Herstellung amorph sind, ist eine nachträgliche Glühbehandlung erforderlich, um diese zu kristallisieren. Diese Glühbehandlung wurde im Ultrahochvakuum innerhalb der Depositionskammer (*in situ*) durchgeführt. Der Wafer wurde mit einer Rate von 20 °C/min auf 650 °C geheizt, bei dieser Temperatur für 1 min geglüht und im Anschluss wieder mit einer Rate von 20 °C/min auf 200 °C abgekühlt. Ab einer Temperatur von 200 °C wurde die Abkühlrate auf 5 °C/min reduziert, um ein lineares Temperaturprofil beizubehalten.

Während des Glühprozesses wurde die Kristallisation mit RHEED beobachtet. Die Kristallisationstemperatur für einen $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ -Film liegt typischerweise bei 455 °C, entsprechend dem Auftreten von Reflexen auf dem Fluoreszenzschirm. Abb. 4.1 zeigt die RHEED-Bilder unmittelbar vor und nach der Kristallisation.

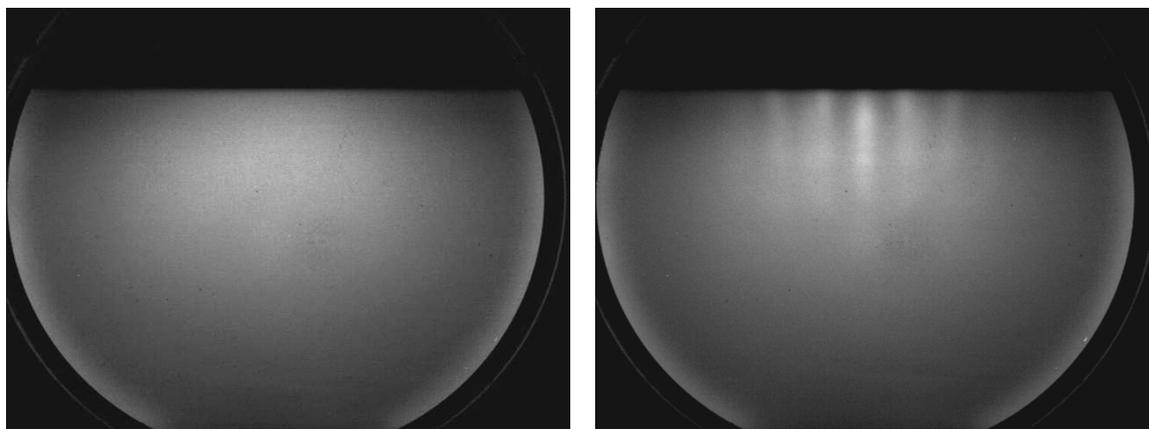


Abbildung 4.1: RHEED-Bilder einer $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ -Schicht: vor (links) und nach (rechts) der Kristallisation.

4.2 Konzentrationsbereiche der untersuchten TiNiCu-Filme

Im Wesentlichen wurden im Rahmen dieser Arbeit Filme im Konzentrationsbereich von $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ untersucht, da dies gerade der Bereich ist, wo B19'- und B19-Martensitphasen dicht beieinander liegen und zweistufige Übergänge vom Martensit in die Austenitphase möglich sind (s. Phasendiagramm in Abb. 2.9). Zusätzlich wurden jedoch auch Filme mit niedrigerem und höherem Cu-Gehalt hergestellt (nom. $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3$ bzw. $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}$).

Es wurden Filme sowohl unter Rotation als auch ohne Rotation hergestellt. Wie schon erwähnt, zeigten die rotierten Wafer eine sehr homogene Zusammensetzung über den gesamten Film, so dass nur einige Punkte auf dem jeweiligen Wafer mit EDX analysiert und deren Zusammensetzungen im Anschluss gemittelt wurden. Die Gradienten-

schichten wurden mit der EDX-Sonde abgerastert (Abstand der Messpunkte 5 mm), so dass man bis zu 300 Messpunkte pro Wafer erhielt. Die Zusammensetzungen aller während dieser Arbeit hergestellten TiNiCu-Filme sind im ternären Diagramm in Abb. 4.2 zusammengestellt. Die unterschiedliche Farbcodierung entspricht hierbei einzelnen Wafern. Die Streuung der einzelnen Komponenten lässt sich sehr gut in den EDX-

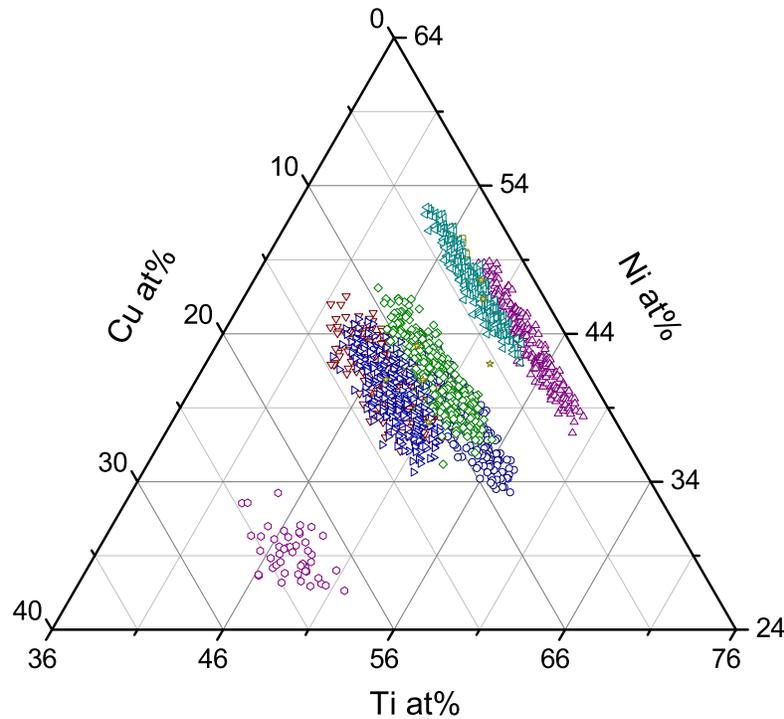


Abbildung 4.2: Ausschnitt des ternären Konzentrationsdiagramms mit allen Zusammensetzungen der hergestellten TiNiCu-Gradientenschichten.

Linien-Scans feststellen (s. Abb. 4.3), die an einer Gradientenschicht der nominellen Zusammensetzung $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ durchgeführt wurden. In diesen sind zum einen längs zur Transferrichtung, zum anderen quer zu dieser die Konzentrationen der Elemente über den gesamten Wafer in at% aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der Ti- und auch der Ni-Gehalt um bis zu 12 at% variieren, was einer Änderung von mehr als 1 at%/cm entspricht. Das Cu hingegen, welches nur einen kleinen Anteil an der Gesamtlegierung ausmacht, verändert sich nur um ca. 4 at% über den Wafer.

Um die Homogenität der Filme in Wachstums-Richtung, also senkrecht zum Substrat zu verifizieren, wurden XPS-Tiefenprofile an rotierten Wafern durchgeführt. Ein ungeglühter Film der nominellen Zusammensetzung $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ und der Schichtdicke

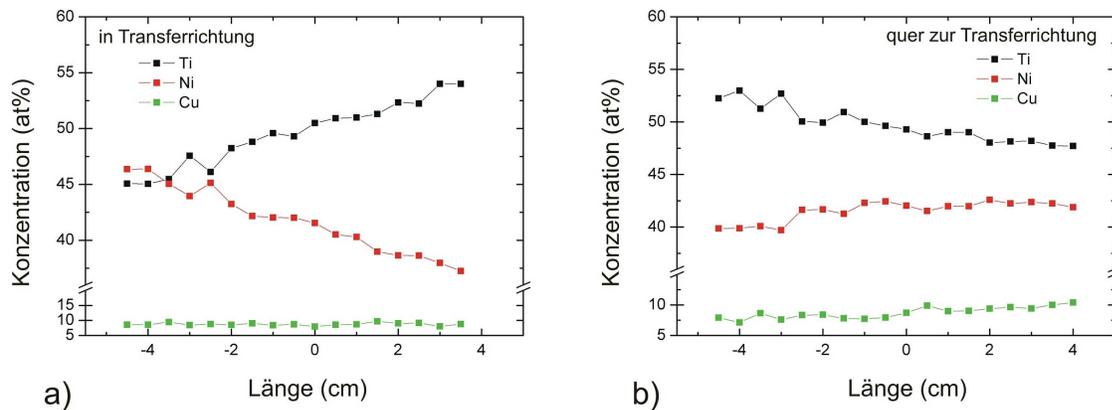


Abbildung 4.3: EDX-Linien-Scans einer $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ -Gradientenschicht, a) längs und b) quer zur Transferrichtung.

von 250 nm wurde unmittelbar nach der Herstellung *in situ* in den Analyseteil der Anlage transferiert. Der erste Messpunkt, direkt an der Oberfläche des Films, weist einen stark erhöhten Cu-Anteil auf, während Ni und Ti unterstöchiometrisch vorliegen (s. Abb. 4.4 a)). Diese Beobachtung lässt sich auf eine Cu-Segregation zurückführen, wie sie oft bei CuNi-Legierungen beobachtet wird [71]. Die weiteren Messpunkte in der Schicht zeigen, dass die Zusammensetzung des Films in Wachstumsrichtung sehr homogen ist und gut mit den durch EDX ermittelten Werten übereinstimmt.

Desweiteren wurde ein kristallisierter Film gleicher Zusammensetzung mit einer Schichtdicke von 480 nm untersucht. Diese Probe wurde nicht *in situ* analysiert, sondern nachdem die Schicht der äußeren Atmosphäre ausgesetzt war wieder in die Anlage eingeschleust. Das Tiefenprofil weist hier einige Besonderheiten auf (s. Abb. 4.4 b)). An der Grenzfläche zum Substrat und an der Oberfläche der Schicht gibt es Abweichungen

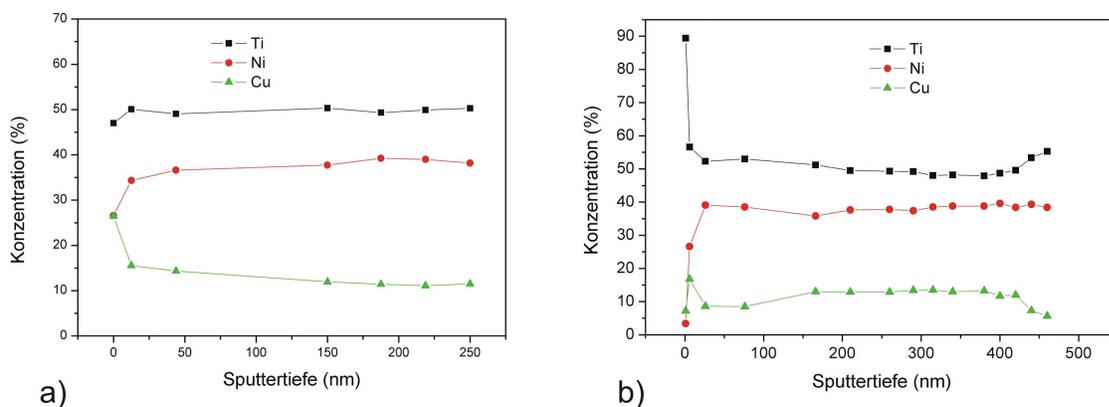


Abbildung 4.4: XPS-Tiefenprofil einer a) amorphen und b) einer kristallisierten $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ -Schicht.

von der angestrebten Zusammensetzung. An der Oberfläche herrscht ein sehr starker Ti-Überschuss von etwa 90 at% vor, welcher sich mit der Bildung einer dünnen TiO_2 -Schicht nach dem Belüften erklären lässt. Die erhöhte Cu-Konzentration an der Oberfläche ist wiederum auf Segregation zurückzuführen. Die starke Abweichung von der nominellen Zusammensetzung liegt allerdings nur in den ersten Monolagen der Schicht vor, danach ist auch dieser Film sehr homogen, zumindest bis zu den untersten 50 nm direkt an der Grenzfläche. Hier fällt auf, dass der Ti-Gehalt ansteigt, während Ni- und Cu-Gehalt leicht abfallen. Die Ursache für die Ti-Anreicherung an der Grenzfläche wird später bei der Diskussion der TEM-Aufnahmen näher erläutert werden. Zusätzlich zu den XPS-Tiefenprofilen wurde auch ein Tiefenprofil mit Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) an einer $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ -Schicht angefertigt, um Informationen über mögliche Verunreinigungen in dem Film zu erhalten. Die Analyse ergab, dass die Sauerstoffkonzentration gerade im Bereich der Auflösung des Gerätes liegt, so dass davon auszugehen ist, dass nicht mehr als max. 0.1 at% Sauerstoff in den Filmen eingebaut ist. Gleiches gilt für N- und C-Kontaminationen.

4.3 Röntgenuntersuchungen an TiNiCu Schichten

Die Röntgendiffraktogramme der hergestellten TiNiCu-Filme zeigen alle eine starke Vorzugsorientierung der Kristallite senkrecht zur Filmebene und das, obwohl sie auf einer amorphen Unterlage abgeschieden worden sind. Sowohl die Reflexe der Hochtemperatur- als auch die der Tieftemperaturphase besitzen in χ -Richtung eine nur sehr kleine Ausdehnung, was auf die hohe Orientierung hinweist. Dargestellt in Abb. 4.5 ist der strukturelle Übergang eines $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{38}\text{Cu}_{11}$ -Films von der Austenit- in die Martensitphase, aufgenommen in der Heizkammer des Röntgendiffraktometers als Funktion der Temperatur. Die durchgehenden Reflexe, die sich über den gesamten χ -Bereich er-

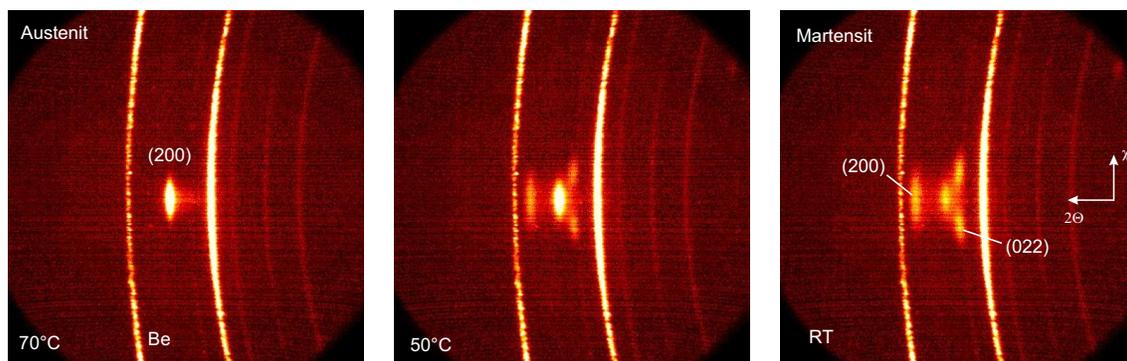


Abbildung 4.5: Temperaturabhängiger martensitischer Phasenübergang eines $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{38}\text{Cu}_{11}$ -Films, beobachtet in der Heizkammer mittels XRD. In 2θ -Richtung ist der Bereich von 42° bis 77° abgedeckt, das χ -Winkelintervall verläuft von -69° bis -111° .

strecken, sind auf das polykristalline Beryllium zurückzuführen, aus welchem der Dom der Heizkammer besteht. Bei 70°C ist ein hochorientierter Filmreflex bei $2\Theta = 61.4^\circ$ zu erkennen, den man als (200)-Reflex der zugehörigen B2(bcc)-Austenitphase identifiziert. Schaut man sich die Reflexbreite des Austenitreflexes in χ -Richtung einmal genauer an, so erkennt man, dass die Orientierung dieses Reflexes nur um $\pm 3^\circ$ senkrecht zur Unterlage variiert.

Bei 50°C hat der Phasenübergang vom Austenit in den Martensit bereits begonnen (s. Abb. 4.5) und die (200)- und (022)-Martensitreflexe treten auf. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Intensität des Austenitreflexes immer stärker ab.

Bei Raumtemperatur ist der Übergang abgeschlossen und die Martensitreflexe erreichen ihre größte Intensität, aber auch ein kleiner Rest des Austenitreflexes ist noch zu sehen. Die beobachteten Martensitreflexe sind zum einen der (200)-Reflex bei $\chi = -90^\circ$ (s. Abb. 4.6 a)) und der in χ aufgespaltene (022)-Reflex (s. Abb. 4.6 b)). Auch diese Reflexe sind wieder sehr stark vorzugsorientiert, mit einer Linienbreite von je $\pm 3^\circ$. Die Intensitätsmaxima des aufgespaltenen (022)-Reflexes liegen um etwa 7° auseinander und sind ein Indiz für das Vorhandensein zweier Martensitvarianten, die gegeneinander verkippt sind.

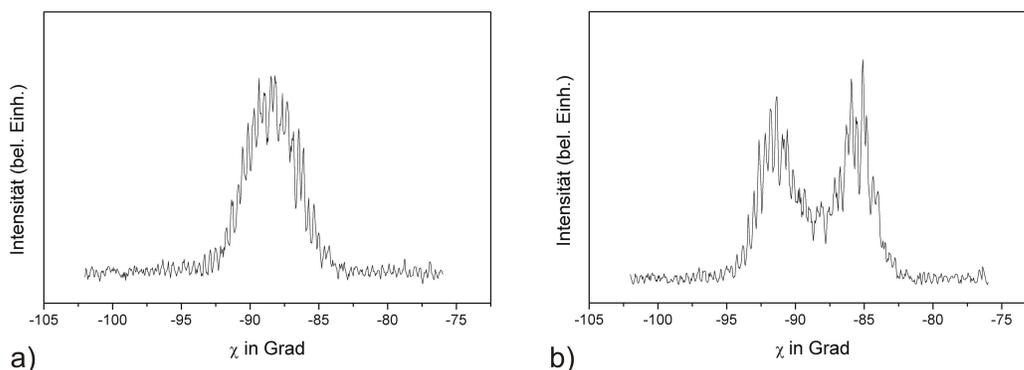


Abbildung 4.6: Über 2Θ integrierte Martensitreflexe: a) (200) und b) (022).

Aufgrund fehlender Referenzdaten lässt sich anhand der auftretenden Röntgenreflexe der Martensitphase, keine Aussage darüber treffen, ob die monokline B19'- oder die orthorhombische B19-Phase vorliegt.

Während der Transformation verschiebt sich der (200)-Austenitreflex bei fallender Temperatur hin zu kleineren 2Θ -Werten, was auf den sich ändernden Spannungszustand bei der Umwandlung zurückzuführen ist. In Abb. 4.7 ist die Änderung der Gitterkonstanten (parallel zur Schichtnormalen) bei sich ändernder Temperatur dargestellt, was indirekt dem Spannungszustand der Schicht entspricht. Die Gitterkonstanten wurden mit Hilfe der Bragg-Gleichung (s. Gl. (3.3)) berechnet. Man erkennt eine Änderung des Gitterparameters um 0.002 nm , was in etwa 0.7% entspricht.

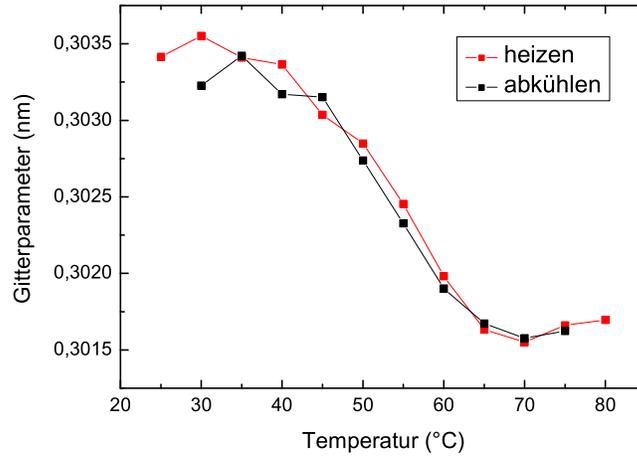


Abbildung 4.7: Abhängigkeit des Gitterparameters von der Temperatur während der Transformation, ausgehend vom (200)-Austenitreflex einer $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{38}\text{Cu}_{11}$ -Schicht.

In Abb. 4.8 ist nun ein Diagramm mit sämtlichen Röntgenreflexen des $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{38}\text{Cu}_{11}$ -Films im Martensitzustand abgebildet. Das Diagramm entstand aus mehreren Aufnahmen mit dem Flächendetektor, die anschließend über χ integriert und dann zusammengesetzt wurden. Es ist hinsichtlich der Reflexlage vergleichbar mit einem $\Theta/2\Theta$ -Scan in Bragg-Brentano Geometrie, nicht jedoch in den Intensitäten. In dem bei Raumtemperatur aufgenommenen Diffraktogramm erkennt man den zum Substrat gehörenden

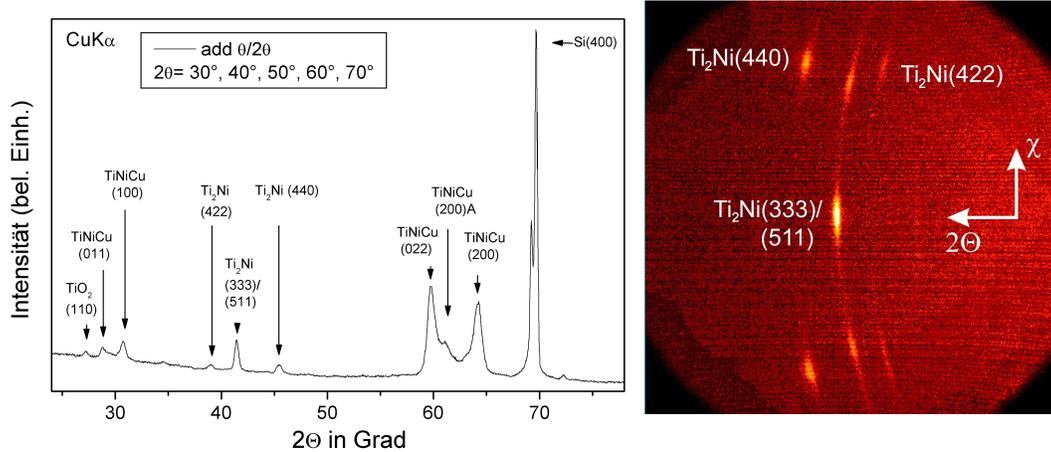


Abbildung 4.8: Röntgenreflexe eines $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{38}\text{Cu}_{11}$ -Films bei Raumtemperatur in der Martensitphase, integriert über χ (links). Beugungsreflexe der Ti_2Ni -Ausscheidungen (rechts) ($22.4^\circ < 2\Theta < 57.4^\circ$, $-63.0^\circ < \chi < -117.0^\circ$).

Si(400)-Reflex und die Martensitreflexe erster und zweiter Ordnung. Weitere Reflexe sind sowohl der Ti_2Ni -Phase als auch TiO_2 -Ausscheidungen zuzuordnen. Das TiO_2 ist vermutlich zurückzuführen auf die Oxidschicht auf der Oberfläche des Films, die sich nach dem Ausbau aus der Beschichtungsanlage gebildet hat. Mehrere Reflexe sind den Ti_2Ni -Ausscheidungen zuzuordnen, die sich bei Ti-reichen Zusammensetzungen ausbilden. Der (440)-Reflex bei $2\Theta = 45.5^\circ$ ist dabei mit dem $\text{TiNiCu}(111)$ -Reflex überlagert. Schaut man sich die zum Ti_2Ni gehörenden Reflexe genauer an (s. Abb. 4.8, rechts), so ist zu erkennen, dass sowohl der $(333)/(511)$ ¹ als auch die (422)- und (440)-Reflexe genauso hoch orientiert sind wie auch Martensit- bzw. Austenitreflex. Auch hier erstrecken sich die Reflexe jeweils nur um wenige Grad in χ -Richtung. Zu bemerken ist an dieser Stelle, dass sowohl der (422)- als auch der (440)-Reflex in konventioneller $\Theta/2\Theta$ -Geometrie mit $\chi = -90^\circ$ nicht zu beobachten sind.

In Abb. 4.9 sind Röntgendiffraktogramme einer $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3$ - bzw. einer $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}$ -Schicht bei Raumtemperatur abgebildet, die sich beide in der Martensitphase befinden. Die gezeigten Winkelintervalle betragen $42^\circ < 2\Theta < 77^\circ$ und $-69^\circ < \chi < -111^\circ$. Auch in diesen Fällen sind die Filme vorzugsorientiert, aber im Vergleich zu der Probe mit 10 at% Cu ist hier die Halbwertsbreite der Reflexe in χ -Richtung schon deutlich größer. Insbesondere ist der Anteil an Restaustenit sichtbar geringer.

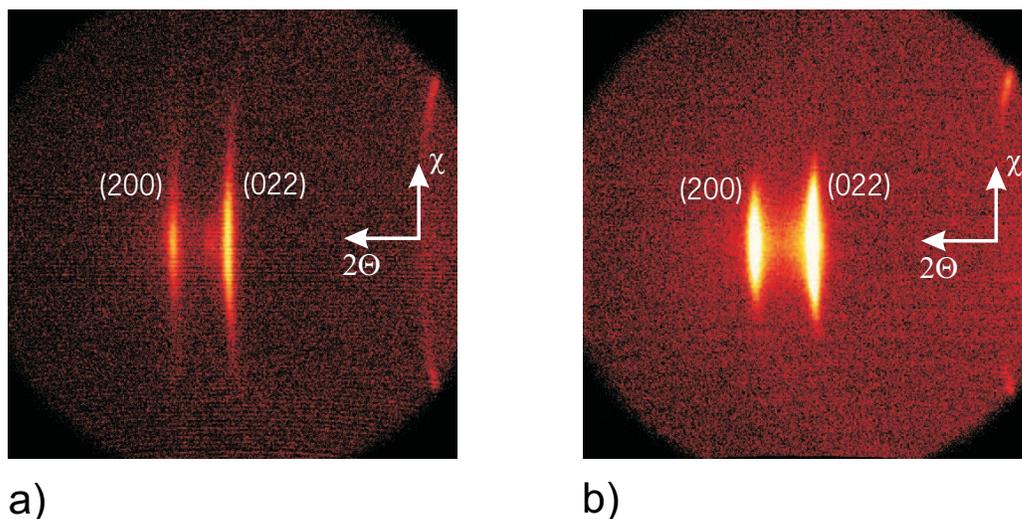


Abbildung 4.9: Röntgendiffraktogramme einer a) $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3$ - und b) $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}$ -Schicht, die beide in der Martensitstruktur vorliegen ($42^\circ < 2\Theta < 77^\circ$, $-69^\circ < \chi < -111^\circ$).

Um nun zu untersuchen, wie die Vorzugsorientierung von der Zusammensetzung der Filme abhängt, wurden Gradientenschichten hergestellt. Das gleiche Raster, welches bei den EDX-Messungen verwendet wurde, fand auch bei den XRD-Messungen Anwendung. In Abbildung 4.10 sind exemplarisch an einer TiNiCu-Schicht einige dieser Diffraktogramme bei Raumtemperatur mit den dazugehörigen Zusammensetzungen dargestellt. 2Θ - und χ -Bereich sind analog zu dem in Abb. 4.9. Die Konzentrationen

¹Aufgrund der Überlagerung in 2Θ lassen sich diese beiden Reflexe nicht unterscheiden [72].

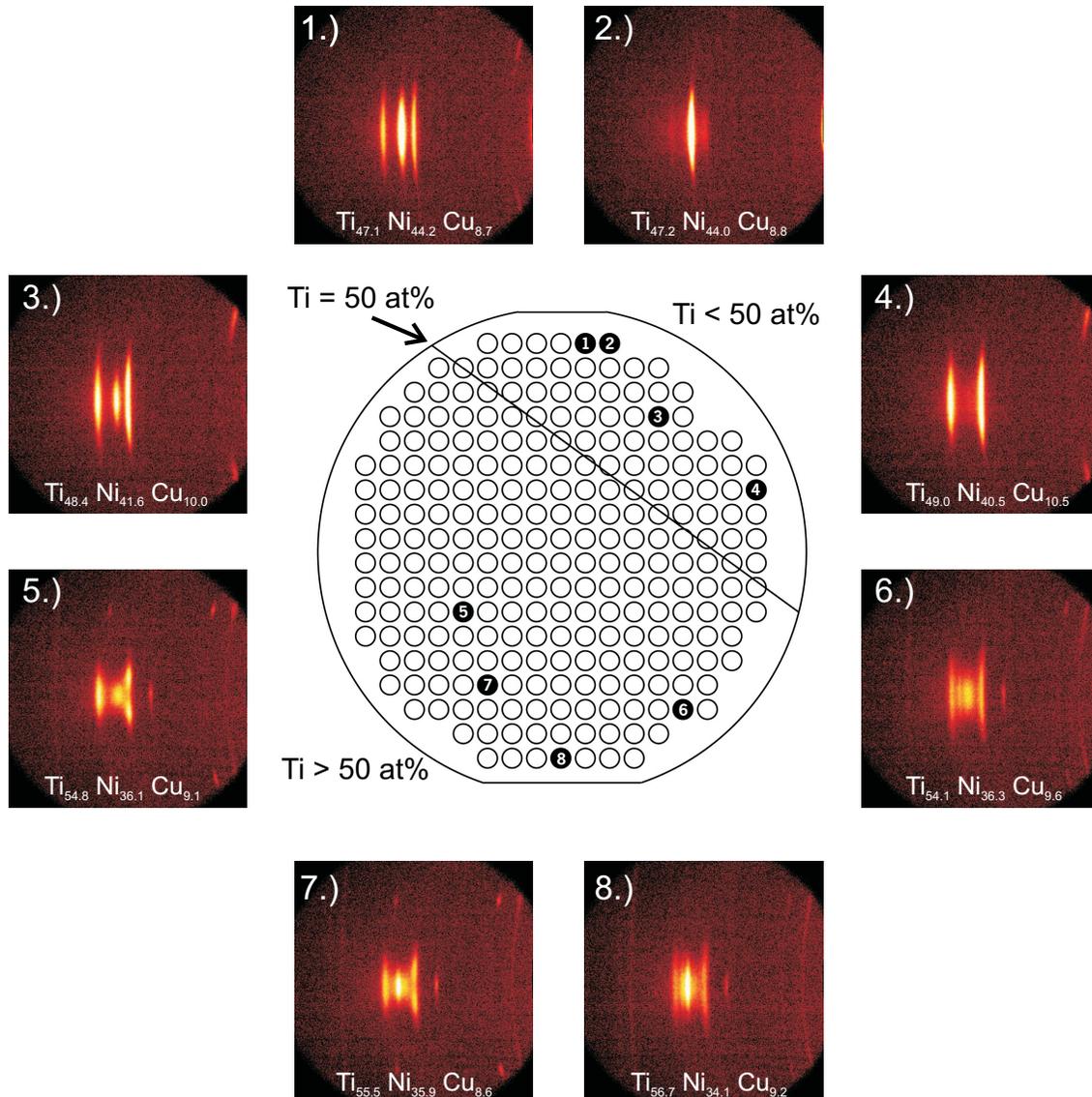


Abbildung 4.10: Zusammenstellung von Röntgendiffraktogrammen einer TiNiCu-Gradientenschicht. Die nominelle Zusammensetzung im Zentrum beträgt $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$. ($42^\circ < 2\Theta < 77^\circ$, $-69^\circ < \chi < -111^\circ$).

der einzelnen Elemente dieser Gradientenschicht variieren wie folgt:

$$47.1 < \text{Ti} < 58.1, \quad 33.3 < \text{Ni} < 44.2, \quad 7.2 < \text{Cu} < 11.3 \quad (\text{alle Angaben in at\%}).$$

Es ist zu erkennen, dass sich die auftretenden Beugungsreflexe in Abhängigkeit von der Konzentration der Schicht stark verändern. Auch Messpunkte, die unmittelbar nebeneinander liegen, sind sehr verschieden. Es gibt Bereiche, in denen nur reiner Martensit (Punkt 4) oder Austenit (Punkt 2) vorliegt, über den größten Teil der Gradientenschicht liegen die beiden Phasen jedoch gemeinsam vor, allerdings mit sehr unterschiedlichem Orientierungsgrad.

Die Halbwertsbreite (in χ -Richtung) des (200)-Austenitreflexes variiert über die Probe von etwa 2.5° bis zu 6.5° , die der Martensitreflexe variiert zwischen 4° und 7° . Desweiteren gibt es Diffraktogramme in denen die Aufspaltung des (022)-Martensitreflexes sehr deutlich ausgeprägt ist (Punkt 5), wobei sie in anderen Messpunkten nur sehr schwach ist (Punkt 6) oder gar nicht auftritt (z. B. Punkt 1). In einigen Punkten taucht sogar der (110)-Austenitreflex auf (anderer Winkelbereich, hier nicht gezeigt) der auf ein Wachstum der Kristalle in dichtest gepackter Lagenstruktur hindeutet.

Um die Abhängigkeit der Vorzugsorientierung von den Konzentrationen der Elemente genauer zu untersuchen, wurden nun die Halbwertsbreiten (HWB) der (200)-Austenit- und (200)-Martensitreflexe, der TiNiCu-Gradientenschicht von Abb. 4.10, in χ -Richtung bestimmt und aufgetragen. Hierzu wurde eine Anpassung mittels Gauß-Funktion an die

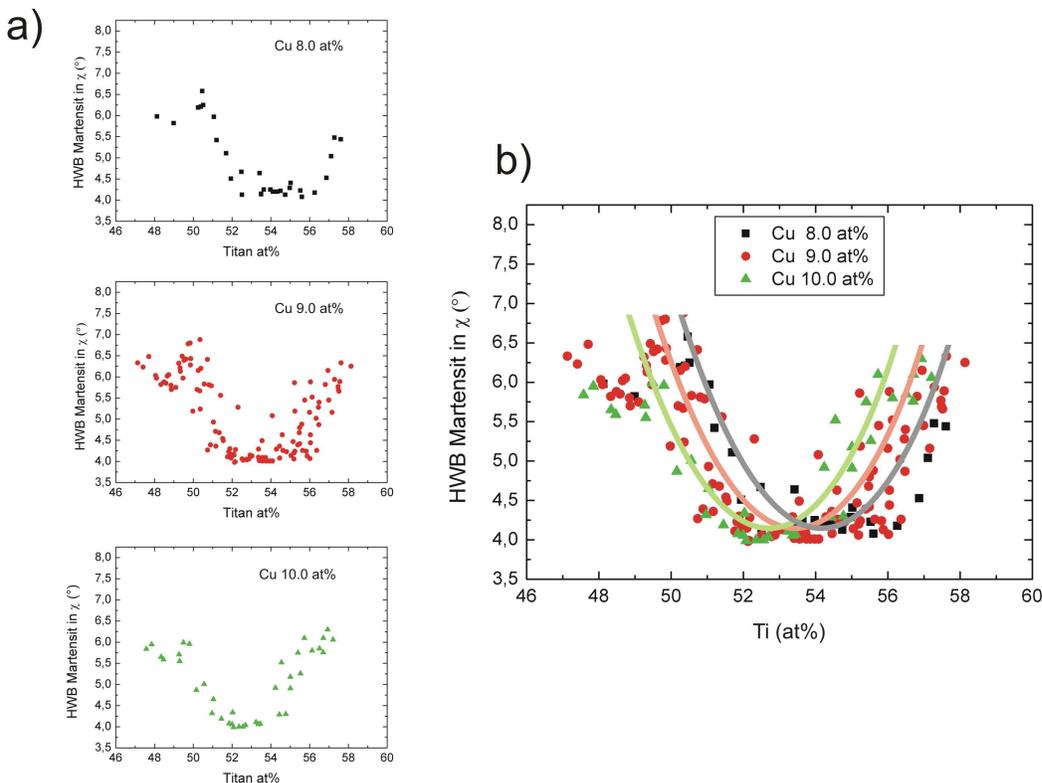


Abbildung 4.11: a) Aufgetragen sind die Halbwertsbreiten des (200)-Martensitreflexes (in χ -Richtung) in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt, bei unterschiedlichem festem Cu-Gehalt (bei Raumtemperatur). b) Messpunkte aus a) in einem Diagramm zusammengefasst. (Parabeln dienen lediglich der leichteren Veranschaulichung.) Sowohl in a) als auch in b) sind die Mittelwerte der Cu-Konzentrationsintervalle angegeben (Cu 8 at%: $7.7 < \text{Cu} < 8.3$; Cu 9 at%: $8.7 < \text{Cu} < 9.3$; Cu 10 at%: $9.7 < \text{Cu} < 10.3$ (alle Angaben in at%)).

über 2θ integrierten Beugungsreflexe vorgenommen und deren Halbwertsbreiten bestimmt. Da der (022)-Martensitreflex einerseits als einzelner Reflex, andererseits aber

auch aufgespalten vorkommt, war dieser für die Bestimmung der Halbwertsbreiten nicht geeignet.

In Abb. 4.11 sind jetzt die ermittelten Halbwertsbreiten des (200)-Martensitreflexes in Abhängigkeit von dem Ti-Gehalt aufgetragen. Da über einen einzelnen Wafer sämtliche Konzentrationen variieren, wurden zur besseren Darstellung die Messpunkte nach ihrem Cu-Gehalt sortiert, wobei die Diagramme in Abb. 4.11 a) jeweils exemplarisch einen Cu-Gehalt von ca. 8 at%, 9 at% und 10 at% repräsentieren.

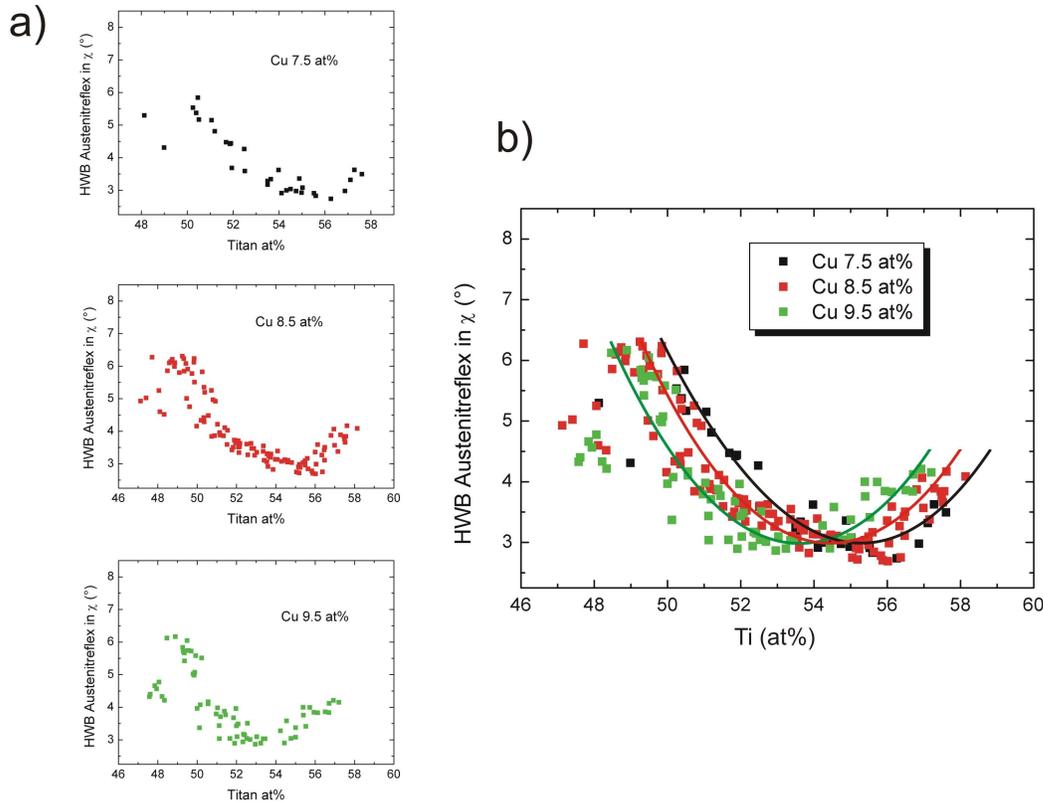


Abbildung 4.12: a) Aufgetragen ist die Halbwertsbreite des (200)-Austenitreflexes (in χ -Richtung) in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt bei unterschiedlichem festem Cu-Gehalt (bei Raumtemperatur). b) Messpunkte aus a) in einem Diagramm zusammengefasst. (Parabeln dienen lediglich der leichteren Veranschaulichung.) Sowohl in a) als auch in b) sind die Mittelwerte der Cu-Konzentrationsintervalle angegeben (Cu 7.5 at%: $7.2 < \text{Cu} < 7.8$; Cu 8.5 at%: $8.2 < \text{Cu} < 8.8$; Cu 9.5 at%: $9.2 < \text{Cu} < 9.8$ (alle Angaben in at%)).

Es ist die Tendenz zu erkennen, dass sich für jede Cu-Konzentration ein Minimum ausbildet, wobei die ermittelten Halbwertsbreiten in erster Näherung nahezu vollständig auf Parabeln liegen, die entsprechend dem jeweiligen Cu-Gehalt parallel zueinander verschoben sind. Mit steigendem Cu-Gehalt verschiebt sich das Minimum der jeweiligen Parabel zu immer niedrigerem Ti-Gehalt. Während die minimale Halbwertsbreite für etwa 8 at% Cu bei einem Ti-Gehalt von 54.8 at% zu finden ist, liegt das Minimum

für einen Cu-Gehalt von 10 at% bei 52.6 at% Ti. Auffallend ist, dass die Halbwertsbreite, die jeweils dem Minimum zugeordnet ist, in allen Fällen nahezu 4° beträgt. Unabhängig vom Cu-Gehalt, beobachtet man, dass es für einen Ti-Gehalt von unter 50 at% deutliche Abweichungen von dem parabelförmigen Verlauf gibt. In diesem Bereich fluktuiert die HWB um ein mittleres Niveau von etwa 6° .

Die Abhängigkeit der HWB des (200)-Austenitreflexes (s. Abb. 4.12) ähnelt in ihrem Verlauf sehr der des (200)-Martensitreflexes. Auch hier liegen die Werte der Halbwertsbreiten auf nahezu parabelförmigen Kurven, mit einem Minimum auf gleichbleibendem Niveau. Die Minima liegen bei einem Ti-Gehalt von 55.4 at%, 54.5 at% und 53.6 at% bzgl. einer Cu-Konzentration von jeweils etwa 7.5 at%, 8.5 at% bzw. 9.5 at%. Die minimale HWB beträgt in allen Fällen etwa 2.5° , die maximale HWB dagegen liegt bei etwa 6.5° . Auch hier entspricht die Lage der Halbwertsbreiten in der Ti-armen Phase (< 50 at%) nicht mehr dem parabelförmigen Verlauf.

Durch das Auftreten der Minima deutet sich an, dass es einen Konzentrationsbereich gibt, für den die Vorzugsorientierung der TiNiCu-Schicht besonders ausgeprägt ist. Die Zusammensetzung der Schichten spielt also eine wichtige Rolle für die Ausbildung einer Vorzugsorientierung, allerdings ist sie nicht alleine für diese verantwortlich.

Alle bisher beschriebenen TiNiCu-Filme haben die gleiche Glühbehandlung erfahren und zwar wurden alle mit den in Abschnitt 4.1.3 genannten Parametern *in situ* gegläht. Ein weiterer Film der nominellen Zusammensetzung $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ wurde nun zum Ver-

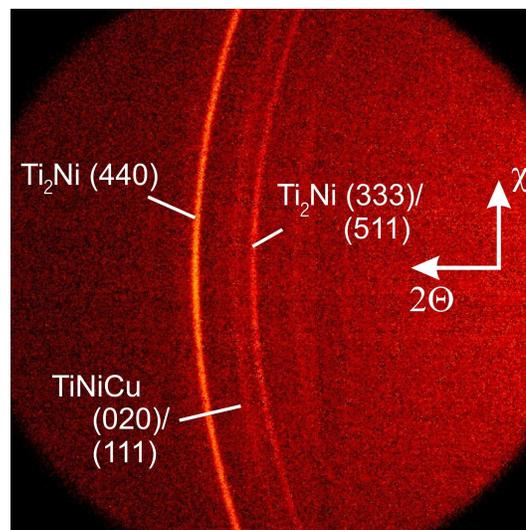


Abbildung 4.13: Röntgendiffraktogramm einer *ex situ* geglähten $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ -Schicht, die nach der Kristallisation polykristallin vorliegt ($23^\circ < 2\Theta < 57^\circ$, $-64^\circ < \chi < -116^\circ$).

gleich *ex situ* gegläht (allerdings mit identischen Glühparametern). Hierbei war dieser Film kurzzeitig der äußeren Atmosphäre ausgesetzt, was zwangsläufig die Bildung einer dünnen Oxidschicht an der Oberfläche des Films zur Folge hatte. Das Röntgen-

diffraktogramm dieser Schicht zeigt, im Gegensatz zu den *in situ* geglühten Proben durchgehende Beugungsringe, die auf eine polykristalline Struktur des Films hindeuten (s. Abb. 4.13). Bei den Hauptreflexen, die in dem gezeigten 2Θ -Bereich von 23° bis 57° auftreten, handelt es sich hierbei um die (111)-, (002)- und ($1\bar{1}1$)-Martensitreflexe.

4.4 Mechanische Spannungsmessungen

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der mechanischen Spannungsmessungen an den TiNiCu Schichten präsentiert. Zusätzlich zu der Information über die intrinsischen Spannungen in den Schichten lassen sich aus den Messkurven die Formgedächtniseigenschaften der Filme bestimmen, also Übergangstemperaturen zwischen Austenit- und Martensitzustand sowie die Hysteresebreite der Transformation. Bei den in den Messkurven aufgetragenen Spannungen handelt es sich um Spannungsänderungen. Das liegt daran, dass man den spannungsfreien Zustand der Schicht, welcher in diesem System bei Temperaturen oberhalb der Kristallisationstemperatur ($T_{krist} > 450^\circ\text{C}$) erreicht wird [20], nicht ohne weiteres bestimmen kann, da die Spannungsmessapparatur nur Temperaturen von max. 400°C erlaubt.

Abb. 4.14 zeigt anhand einer 500 nm dicken $\text{Ti}_{50.1}\text{Ni}_{46.4}\text{Cu}_{3.5}$ -Schicht einen typischen Spannungsverlauf im Zusammenhang mit einer martensitischen Transformation, mit

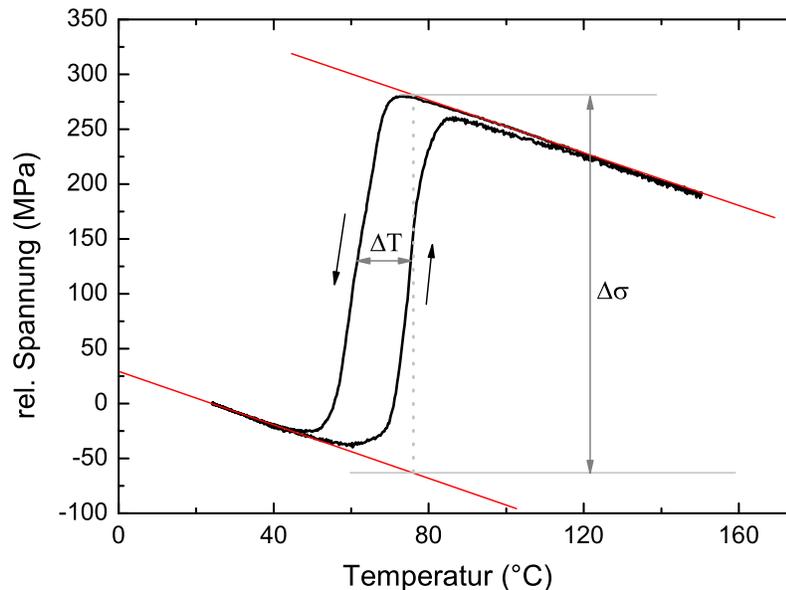


Abbildung 4.14: Spannungsverlauf einer homogenen $\text{Ti}_{50.1}\text{Ni}_{46.4}\text{Cu}_{3.5}$ -Schicht.

dem für sie charakteristischen Hystereseverlauf.

Ausgehend vom Martensitzustand kommt es zu Beginn der Austenitbildung bei $A_s=70^\circ\text{C}$ zur Relaxation und Druckspannung wird abgebaut. Bei $A_f=80^\circ\text{C}$ ist die Transformation im Wesentlichen abgeschlossen und der Film liegt in der Austenitphase vor. Bei weiter steigender Temperatur spielen nur noch thermische Spannungen eine Rolle. Kühlt man den Film ab, setzt bei $M_s=69^\circ\text{C}$ die Martensitbildung ein und Zugspannung wird abgebaut. Bei $M_f=54^\circ\text{C}$ liegt der Film im Martensit vor und der Verlauf ist wieder linear.

Der auftretende Spannungshub liegt hier bei etwa 340 MPa. Der Spannungshub ist im Rahmen dieser Arbeit definiert als Spannungsdifferenz zwischen den Schnittpunkten einer Isothermen und den Anpassungsgeraden (hier rot eingezeichnet), wie in Abb. 4.14 dargestellt.

Im reinen Martensitzustand ($T < 54^\circ\text{C}$) und im reinen Austenitzustand ($T > 80^\circ\text{C}$) zeigt der Verlauf der Kurve eine lineare negative Steigung. Ursache hierfür sind die verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Film und Substrat. Da der thermische Ausdehnungskoeffizient des Films mit $11.1 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (ermittelt aus den elementaren Ausdehnungskoeffizienten [73], wobei die Volumenprozent der einzelnen Elemente berücksichtigt wurden) grösser ist als der des Substrats ($\alpha_{Si} = 2.5 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ [73]), baut sich mit steigender Temperatur im Film Zugspannung ab.

Nach Gleichung (4.1) lässt sich mit Hilfe der Steigung $\frac{d\sigma}{dT}$ der E -Modul der Formgedächtnisschicht berechnen [74]:

$$E(T) = \frac{d\sigma(1-\nu)}{\int_{T_0}^{T_1} (\alpha_s - \alpha_f) dT} \approx \frac{\frac{d\sigma}{dT}(1-\nu)}{\alpha_s(T) - \alpha_f(T)}, \quad (4.1)$$

$\frac{d\sigma}{dT}$ wird hierbei direkt aus der Messkurve abgelesen, ν (≈ 0.3) ist die Poissonzahl, α_s und α_f sind jeweils die Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Film. Für die Austenitphase ergibt sich somit ein E -Modul von 104 GPa, wobei von einem Si-Substrat ausgegangen wurde.

Eine Berechnung des E -Moduls der Martensitphase wurde hier nicht vorgenommen, da eine Bestimmung der Steigung der Messkurve im Martensitbereich aufgrund des relativ kleinen zugänglichen Temperaturbereichs mit einem zu großem Fehler behaftet wäre. Messungen des E -Moduls in der Martensitphase wurden jedoch mit Hilfe von Laserakustik-Messungen an TiNiCu-Filmen durchgeführt (hier nicht gezeigt), wobei ein E -Modul von 50-60 GPa gemessen wurde [75]. Sowohl die Werte des E -Moduls in der Austenit- als auch die in der Martensitphase stimmen gut mit Werten überein, die aus der Literatur für TiNi-Filme bekannt sind (TiNi-Austenit: 106 GPa [76], TiNi-Martensit: 69 GPa [77]).

In Abbildung 4.15 ist eine Spannungsmessung an einer Probe der mittleren Zusammensetzung $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_{42}\text{Cu}_{10}$ dargestellt. Der Spannungshub dieser Schicht beträgt etwa

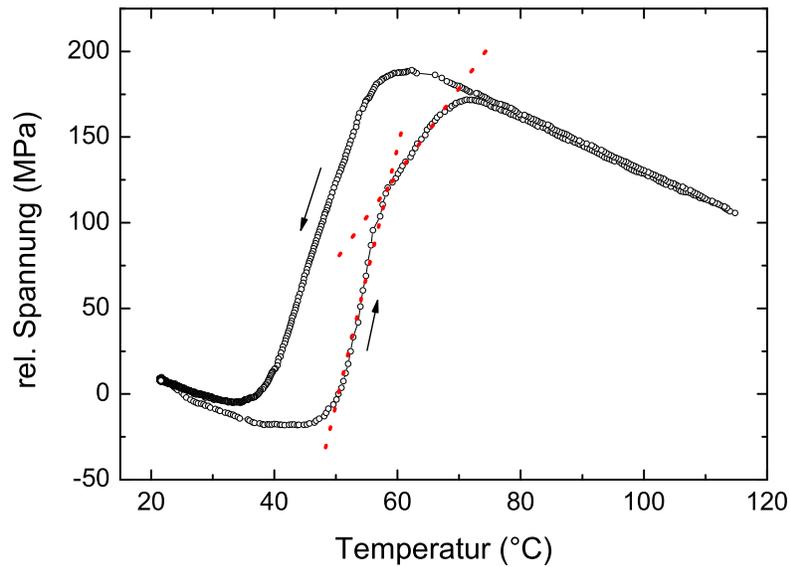


Abbildung 4.15: Spannungsprofil einer $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_{42}\text{Cu}_{10}$ -Schicht, an der sich andeutungsweise eine zweistufige Transformation B19'-B19-B2 erkennen lässt.

250 MPa, die Hysteresebreite liegt bei nur 9°C . Der E -Modul in der Austenitphase beträgt etwa 134 GPa. Beim Aufheizen der Probe zeigt sich andeutungsweise ein Knick in der Messkurve, der ein Hinweis darauf sein könnte, dass es sich hier um eine zweistufige Transformation (B19'-B19-B2) handelt, die in diesem Konzentrationsbereich erwartet wird (vgl. Abb. 2.9). Bei der Rücktransformation in die Martensitphase erfolgt der Übergang jedoch einstufig, was durch einen linearen Übergangsbereich gekennzeichnet ist.

Tabelle 4.2 gibt eine Übersicht über eine Auswahl weiterer charakterisierter Filme und ihrer Formgedächtniseigenschaften. Die Konzentrationen von Proben aus Gradientenschichten wurden gemittelt.

Trägt man die Hysteresebreite und auch die Martensitstarttemperatur über der Cu-Konzentration auf, ergeben sich die Abhängigkeiten, wie in Abb. 4.16 gezeigt. Es ist zu sehen, dass für einen Cu-Gehalt zwischen 0 und 10 at% die Hysteresebreite sehr stark abnimmt. Dies entspricht gerade dem Konzentrationsbereich, in dem, wie in Abb. 2.9 gezeigt, ein Übergang von der B2- in die B19'-Phase stattfindet. Für einen Cu-Anteil über 10 at% (das ist der Bereich, in dem eine zweistufige Transformation B2-B19-B19' existiert), ist die Abhängigkeit der Hysteresebreite vom Cu-Gehalt nicht mehr so stark ausgeprägt.

Auch die Martensitstarttemperatur variiert mit dem Cu-Gehalt (s. Abb. 4.16 b)). Mit steigendem Cu-Anteil sinkt M_s zunächst. Bei einer Cu-Konzentration zwischen

Zusammensetzung nach EDX	ΔT (°C)	M_s (°C)	M_f (°C)	A_s (°C)	A_f (°C)
Ti ₄₉ Ni ₄₈ Cu ₃	16.0	62	48	66	76
Ti ₅₃ Ni ₄₂ Cu ₅	13.0	60	46	61	70
Ti ₄₈ Ni ₄₃ Cu ₉	9.5	58	40	51	67
Ti ₄₈ Ni ₄₂ Cu ₁₀	9	58	37	50	70.5
Ti ₄₉ Ni ₄₁ Cu ₁₀	8.0	59	30	40	68
Ti ₅₁ Ni ₃₈ Cu ₁₁	8.0	61	42	52	72
Ti ₄₈ Ni ₂₉ Cu ₂₃	7.1	78	46	52	88
Ti ₄₇ Ni ₂₉ Cu ₂₄	7.0	78	45	51	88.5

Tabelle 4.2: Formgedächtnis-Eigenschaften, die aus Spannungsmesskurven ermittelt wurden.

9-10 at% erreicht sie ein Minimum, bevor sie mit steigender Cu-Konzentration wieder zunimmt.

Die in Abb. 4.16 dargestellten Abhängigkeiten stehen in Übereinstimmung zu Messungen anderer Gruppen, die dieses Verhalten ebenfalls beobachtet haben [12, 78]. Der Verlauf der Phasengrenze zwischen B19'- und B19-Struktur konnte hier anhand der vorliegenden Messdaten jedoch nicht ermittelt werden.

Eine Beobachtung, die bei sehr vielen Messungen auftrat, ist, dass die Hysteresebreite beim ersten Durchlauf der Messung sehr viel breiter war als bei folgenden Durchläufen, wobei der Spannungshub allerdings nahezu unverändert blieb. Ab dem zweiten Temperaturzyklus änderte sich der Verlauf der Messkurve nicht mehr. Abb. 4.17 zeigt, dass sich die Hysteresebreite um bis zur Hälfte reduziert, hier von 14°C auf 7°C. Mit der

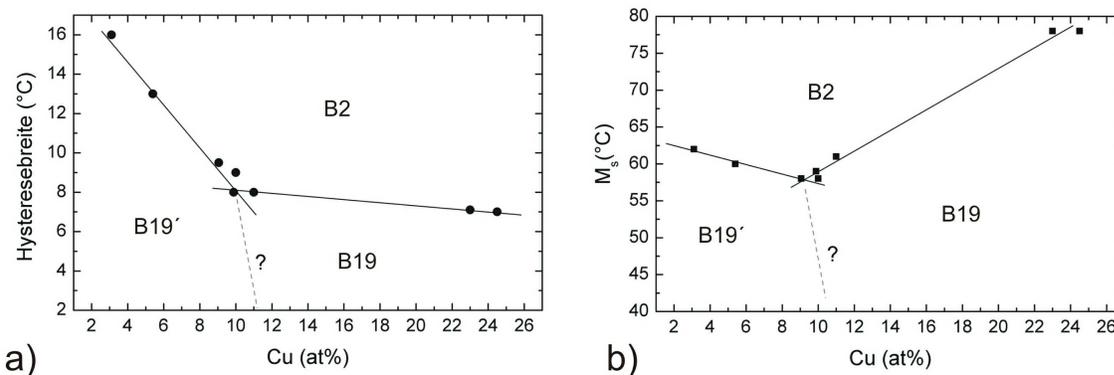


Abbildung 4.16: a) Abhängigkeit der Hysteresebreite vom Cu-Gehalt und b) Abhängigkeit der Martensitstarttemperatur M_s vom Cu-Gehalt.

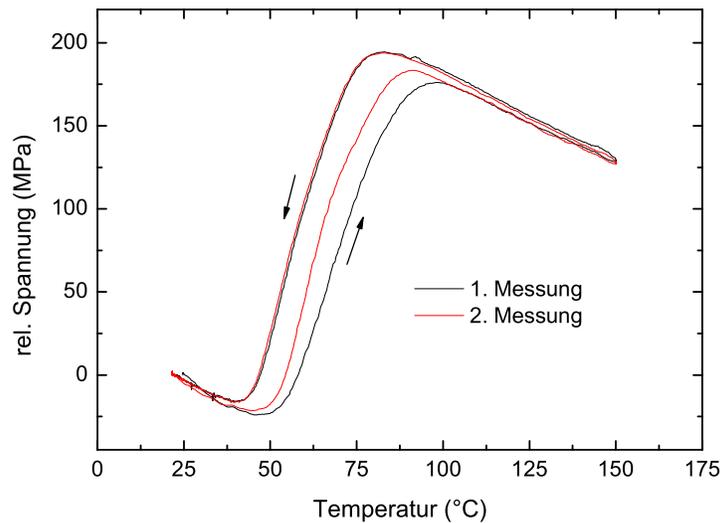


Abbildung 4.17: Zwei aufeinanderfolgende Temperaturzyklen einer $\text{Ti}_{47.0}\text{Ni}_{28.5}\text{Cu}_{24.5}$ -Schicht. Deutlich zu erkennen ist die geringere Hysteresebreite beim zweiten Durchlauf.

Reduzierung der Hysteresebreite ist auch eine Verschiebung der Austenitstart- und Austenitendtemperatur um ca. 4°C hin zu niedrigeren Temperaturen verknüpft, so dass eine Umwandlung in die Austenitphase nach dem ersten Durchlauf leichter geworden ist bzw. diese stabiler ist.

Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass es aufgrund des Sauerstoffs, der als Restgas in der Vakuumkammer vorhanden ist, beim Heizen der Schicht zur Oxidation kommt, woraufhin sich eine geringe Konzentrationsverschiebung einstellt, die die Übergangstemperaturen beeinflusst. Eine weitere denkbare Erklärung ist, dass es sich hierbei um einen Trainingseffekt handelt, wie er beim Zweizeffekt (s. Kap. 2.2) ausgenutzt wird.

4.5 TEM-Analyse an TiNiCu-Schichten

Um die Ursache der beobachteten Vorzugsorientierung zu klären, wurden Proben von dem $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{38}\text{Cu}_{11}$ -Film im Querschliff für das TEM präpariert. Die Proben wurden extern an der Universität Bonn, am Lehrstuhl von Prof. W. Mader untersucht.

Abbildung 4.18 zeigt eine invertierte Dunkelfeldaufnahme der Probe. Man erkennt ein kolumnares Filmwachstum parallel zur Substratnormalen mit Korngrößen, deren Dimension in etwa mit der Schichtdicke übereinstimmen. Auffallend ist eine bis zu 50 nm dicke Zwischenschicht, die direkt an die amorphe SiO_2 -Schicht angrenzt. Messungen mit der Mikrosonde (EDX) ergaben eine Zusammensetzung von $\text{Ti}_{66}\text{Ni}_{31}\text{Cu}_3$, so dass

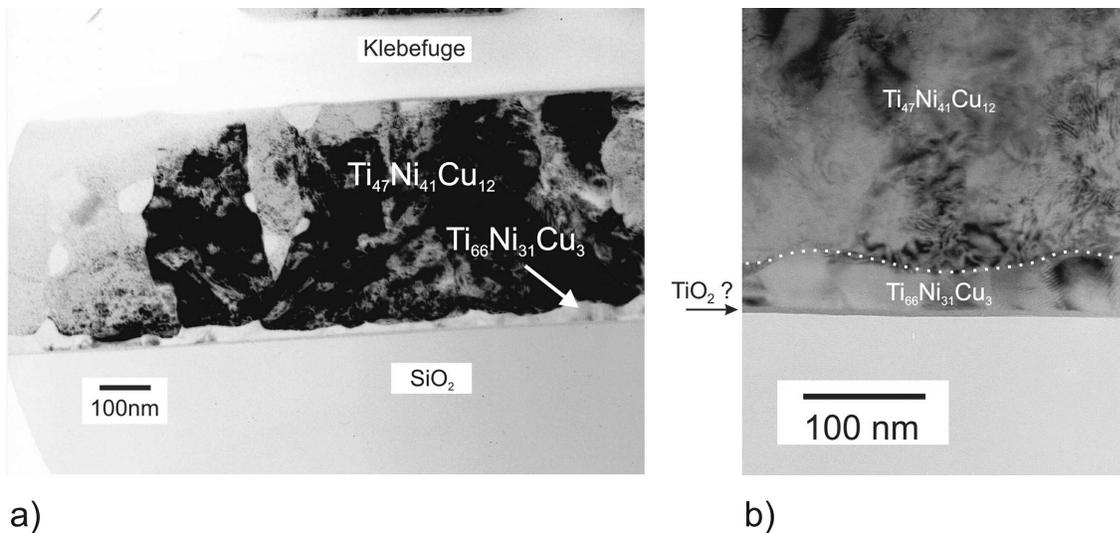


Abbildung 4.18: a) Querschnitt TEM-Aufnahme einer Ti₅₁Ni₃₈Cu₁₁-Schicht, wobei deutlich die Ti₂Ni(Cu)-Zwischenschicht zu erkennen ist. b) Vergrößerter Ausschnitt des Grenzflächenbereichs.

es sich bei dieser im Wesentlichen um eine Ti₂Ni-Phase mit einem kleinen Restgehalt an Cu handelt. Diese Beobachtung passt auch zu dem schon gezeigten, mit XPS erstellten Tiefenprofil dieser Schicht (s. Abb. 4.4), das nahelegt, dass die Zusammensetzung des Films nahe der Grenzschicht nicht mehr der nominellen Zusammensetzung entspricht. Hierbei muss erwähnt werden, dass sich die Ti₂Ni-Phase anhand ihrer Kristallstruktur und ihres Gitterparameters nicht von der sauerstoffhaltigen Ti₄Ni₂O-Phase unterscheiden lässt. Auch XPS-Messungen ergeben keine weiteren Hinweise hierzu, da die Energieverschiebung des Ti-Emissionssignals, die durch einen Sauerstoffeinbau verursacht wird, so gering ist, dass sie von dem Spektrometer nicht aufgelöst werden kann.

In der TEM-Aufnahme durch den geringen Kontrastunterschied nur schwer zu erkennen ist eine weitere nur wenige nm dicke Schicht, die jedoch nicht eindeutig identifiziert werden konnte (es wird angenommen, dass es sich hierbei um eine TiO₂-Schicht handelt, mehr hierzu in der Diskussion).

Der scharfe Grenzverlauf zwischen Film und Substrat deutet darauf hin, dass es zu keinerlei Reaktion bzw. Interdiffusion zwischen Ti und Si bzw. Ni und Si gekommen ist.

Aus der Zuordnung der Reflexe des Elektronenbeugungsbildes der Schicht (s. Abb. 4.19) lässt sich schließen, dass es sich in diesem Fall um die Austenitphase handelt. Da die Probe nach Herstellung im martensitischen Zustand vorlag, muss man davon ausgehen, dass durch die Präparation aufgrund von Spannungen und das Einbringen von Defekten die austenitische Phase den thermodynamisch stabileren Zustand darstellt.

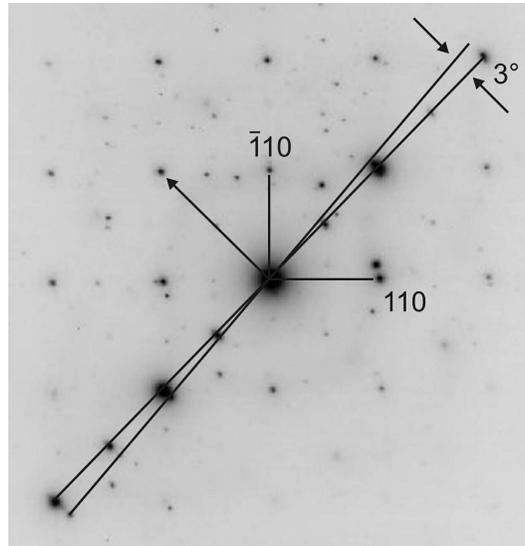


Abbildung 4.19: Elektronenbeugungsbild einer $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{38}\text{Cu}_{11}$ -Schicht, welche in der kubischen Austenitstruktur vorliegt. Der Pfeil entspricht einer Orientierung senkrecht zur Schichtnormalen.

Möglich ist aber auch, dass die Probe erst durch den Elektronenbeschuss umgewandelt ist. Zur Orientierung des Beugungsbildes ist ein Pfeil eingezeichnet, der senkrecht zur Substratnormalen liegt. Auch die Verkippung der Kristallite von etwa 3° , wie die Röntgenbeugungsmessungen ergaben, lassen sich im Beugungsbild feststellen.

Kapitel 5

Charakterisierung der NiMnAl-Schichten

NiMnAl stellt das zweite im Rahmen dieser Arbeit untersuchte System dar. NiMnAl gehört zu der Klasse der ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen. In Abschnitt 5.1 werden die Schichtherstellung, die thermische Nachbehandlung und die Bestimmung der Zusammensetzung der Formgedächtnisschichten beschrieben. Es folgen die Ergebnisse der mechanischen Spannungsmessungen (Abschnitt 5.2), die Aufschluss über das Transformationsverhalten der dünnen Filme geben. Die Abschnitte 5.3 und 5.4 behandeln die Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie und TEM. Das Kapitel wird abgeschlossen mit der Darstellung von Untersuchungen an NiMnAl-Filmen, die auf einkristallinen Substraten aufgewachsen wurden.

5.1 Charakteristische Prozessparameter

5.1.1 Verwendete Substrate

Analog zu den TiNiCu-Schichten wurden auch bei den NiMnAl-Filmen thermisch oxidierte Si-Wafer als Substrate verwendet, um Reaktionen zwischen der Unterlage und der Schicht zu unterbinden. Die Wafergröße beträgt 4 Zoll bei einer Dicke von $525\ \mu\text{m}$ sowie einer Oxidschicht von $510\ \text{nm}$ Dicke.

Zusätzlich zu diesen amorphen Unterlagen wurden auch $20 \times 20\ \text{mm}^2$ große MgO(001)- und $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ -Saphir-Einkristalle als Substrat verwendet. Das MgO-Substrat bietet aufgrund seiner geringen Fehlpassung zu den Gitterparametern der Schicht die Möglichkeit orientiertes Wachstum zu erzielen. Das Saphir-Substrat wurde als weiteres oxidisches Substrat herangezogen, um zu untersuchen, wie der Film bei nicht idealer Passung aufwächst.

Vor der Deposition der Filme wurden die MgO-Einkristalle für 90 min bei $600\ ^\circ\text{C}$, die Al_2O_3 -Einkristalle für 60 min bei $950\ ^\circ\text{C}$ gegläht, um Verunreinigungen von der Substratoberfläche zu entfernen.

5.1.2 Depositionsparameter

Die Elemente Ni, Mn und Al wurden aus Effusionszellen verdampft (für Zellentypen und Tiegelmaterialien s. Tab. 3.1).

Da Mn bereits unterhalb des Schmelzpunktes durch Sublimation verdampft und somit eine hinreichende Verdampfungsrate gewährleistet, wurde dieses Material nicht eingeschmolzen, sondern bei Temperaturen um 960 °C sublimiert.

Bei Filmen, die auf thermisch oxidierte Si-Wafer aufgebracht wurden, betrug die Substrattemperatur 200 °C. Da die Filme nach der Deposition nur teilkristallin vorlagen, mussten sie im Anschluss einer thermischen Nachbehandlung unterzogen werden.

Die Einkristalle wurden bei einer Substrattemperatur von 400 °C beschichtet, um eine höhere Mobilität der auftreffenden Atome zu gewährleisten und so epitaktisches Wachstum zu ermöglichen.

Der Druck in der Depositionskammer während der Filmherstellung lag bei 10^{-8} mbar. Die Filmdicke auf den Einkristallen variierte zwischen 50 nm und 250 nm, während die Filme auf den Si-Wafern durchweg 500 nm dick waren. Die Depositionsparameter eines Films der Zusammensetzung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Al}_{20}$, der auf thermisch oxidiertes Silizium aufgebracht wurde, sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Aufgrund der Abhängigkeit der Depositionsraten vom Füllstand der Zellen ist hier das entsprechende Temperaturintervall angegeben.

	Ni	Mn	Al
Rate (Å/sek)	0.50	0.35	0.30
Temp. d. Zellen	1560-1610 °C	930-980 °C	1160-1210 °C
T_{sub}	200 °C		
Druck	$5.0 \cdot 10^{-8}$ mbar		

Tabelle 5.1: Typische Depositionsparameter einer $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Al}_{20}$ -Schicht.

5.1.3 Thermische Nachbehandlung der Filme

Bei der Glühbehandlung der NiMnAl-Filme ist zu beachten, dass neben der Kristallisation der amorphen Filme auch die Einstellung eines bestimmten Ordnungsgrades angestrebt ist ($L2_1$ -Struktur). Ausgehend von den Ordnungstemperaturen des Massivmaterials, wie sie von Kainuma *et al.* bestimmt wurden [44], wurden die meisten der NiMnAl-Filme mit einer Rate von 20 °C/min auf 400 °C geheizt (was einer Temperatur im Bereich des Ordnungsübergangs $B2/L2_1$ entspricht, s. Abb. 2.14), dort für 60 min ausgelagert und mit gleicher Rate wieder abgekühlt.

Desweiteren wurden auch Filme bei höheren und bei niedrigeren Temperaturen von 800 °C bzw. 200 °C ausgelagert. Zusätzlich wurde bei einigen Filmen eine thermische

Langzeitbehandlung bei 200 °C bzw. 400 °C für eine Woche im UHV durchgeführt, um eine möglichst vollständig geordnete L₂₁-Struktur zu erhalten.

5.1.4 Konzentrationsbereiche der untersuchten NiMnAl-Filme

Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Konzentrationsbereich von NiMnAl untersucht werden, in dem Ferromagnetismus und Martensit nah beieinander bzw. zusammen vorliegen. Nach den von Kainuma *et al.* [44] an Massivproben bestimmten Phasendiagrammen (s. Abb. 2.14) liegt dieser Bereich in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung von Ni₂MnAl, jedoch bei etwas vermindertem Al-Gehalt (um etwa 20 at%). Es wurden aber auch Filme mit höherem Al-Gehalt hergestellt, da in diesem Fall von einer Zunahme der Curie-Temperatur auszugehen ist.

In Abb. 5.1 ist die Konzentrationsverteilung aller hergestellten NiMnAl-Filme in einem Phasendiagramm aufgetragen. Ein Vergleich mit dem ternären Phasendiagramm

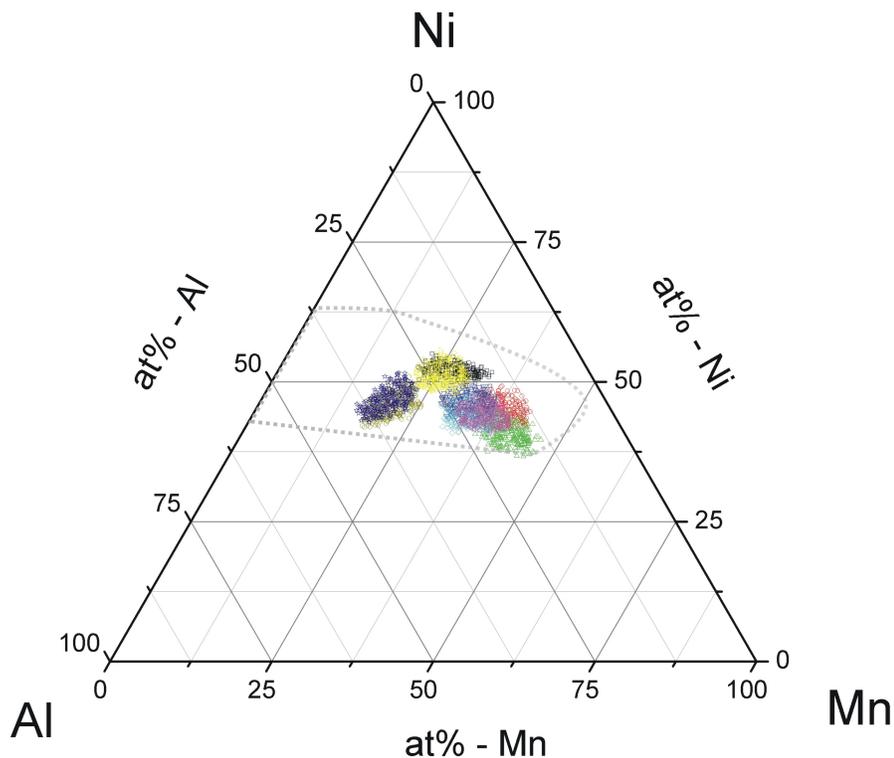


Abbildung 5.1: Ternäres Diagramm mit der Konzentrationsverteilung aller NiMnAl-Gradientenschichten. Die gepunktete Linie umschließt den Bereich der austenitischen β -Phase bei 1000 °C (vgl. Abb. 2.15).

in Abb. 2.15 zeigt, dass der gesamte in dieser Arbeit abgedeckte Konzentrationsbereich bei hohen Temperaturen Teil der β (B2)-Phase ist (gepunktete Linie in Abb. 2.15). Es wurden wiederum Schichten mit und ohne Substratrotation hergestellt. Bei den

rotierten Proben wurden nur einige wenige Punkte auf dem Wafer analysiert und die Konzentrationen anschließend gemittelt, da diese Wafer in ihrer Zusammensetzung sehr homogen sind. Bei den Gradientenschichten dagegen wurde wieder die gesamte Waferfläche mit der Mikrosonde abgerastert.

Die Variation der Zusammensetzung über eine NiMnAl-Gradientenschicht ist in Abb. 5.2 anhand eines $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{40}\text{Al}_{15}$ -Films veranschaulicht. Die Abbildungen zeigen eine Aufsicht auf die Depositionskammer und die Lage der einzelnen Verdampferzellen. In der Mitte ist jeweils (nicht maßstabsgetreu) das Substrat angedeutet. Die farbliche Codierung zeigt die Elementverteilung der jeweiligen Komponenten in dem NiMnAl-Film. Es ist gut zu erkennen, dass die Geometrie bzw. die Anordnung der Zellen die Verteilung über das Substrat bestimmt. Die Konzentration eines Elements ist auf der, der jeweiligen Zelle zugewandten Seite, größer als auf der entgegengesetzten Seite. Die Konzentrationsvariation von Ni liegt in diesem Fall bei 7 at%, die von Mn bei 12 at% und die von Al bei 9 at%. Im Mittel lässt sich sagen, dass die Variation der einzelnen Komponenten, wie auch beim TiNiCu, um etwa 1 at%/cm über die Gesamtfläche des Wafers kontinuierlich variiert. Übertragen auf die Gesamtschichtdicke bedeutet dies hier eine Variation von etwa 10 %.

Die Filme, die auf Einkristalle aufgewachsen wurden, waren zu dünn, um mit der EDX-Mikrosonde auf ihre Konzentration hin untersucht zu werden, so dass bei diesen nur die nominelle Zusammensetzung angegeben werden kann, die bei $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$ liegt.

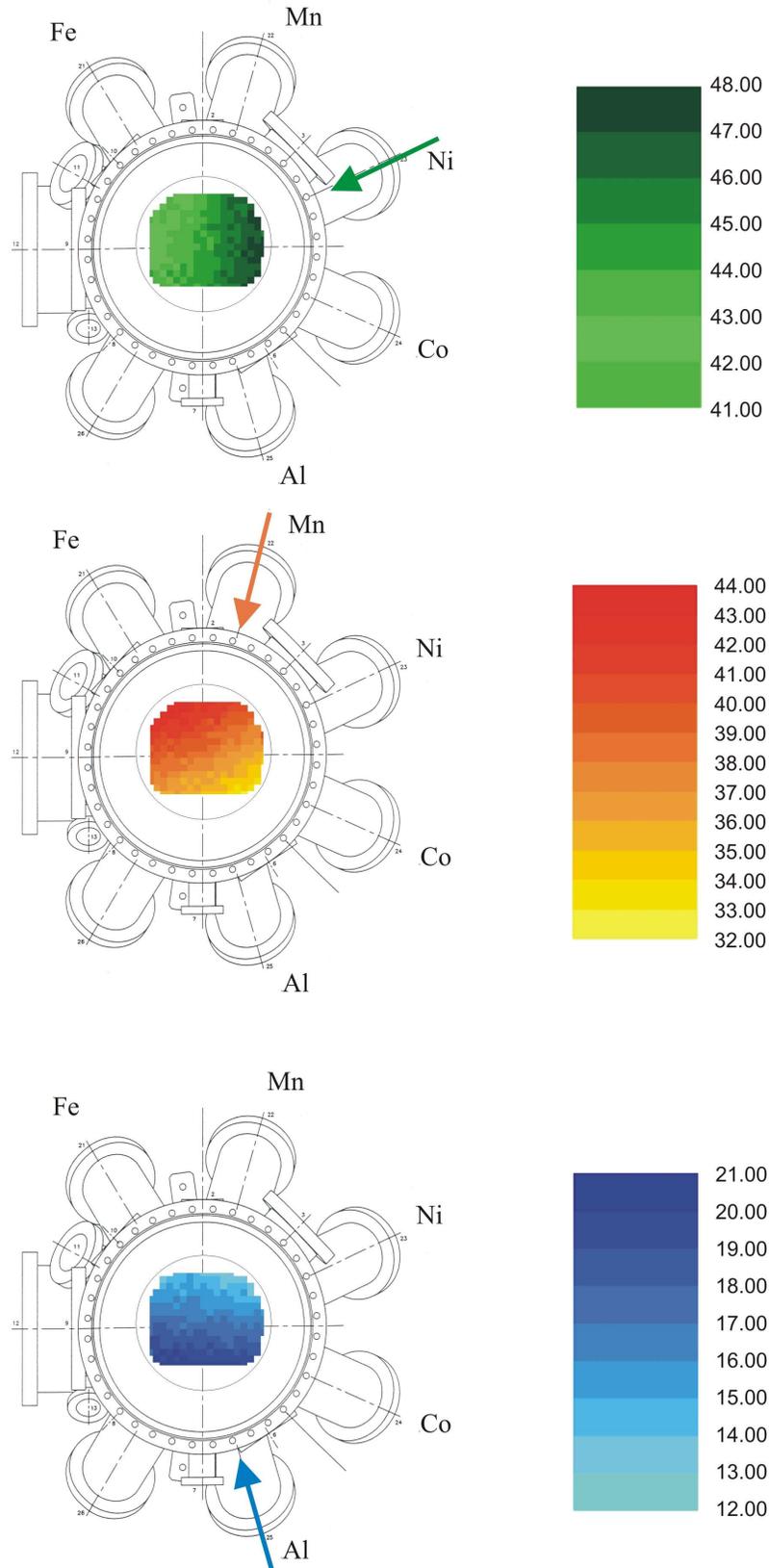


Abbildung 5.2: Die Abbildungen zeigen die Konzentrationsverteilung einer $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{40}\text{Al}_{15}$ -Gradientenschicht in Verbindung mit der Geometrie der Depositionskammer und der Orientierung der Effusionszellen.

5.2 Mechanische Spannungsmessungen

Die hergestellten Gradientenschichten haben den Vorteil, dass man auf einem Wafer einen größeren Konzentrationsbereich abscheiden kann. Von Nachteil hierbei ist es, dass alle Legierungskomponenten in ihrer Konzentration variieren, so dass man nicht in der Lage ist die Konzentration einer Komponente konstant zu halten und nur die anderen beiden Komponenten zu variieren. Hierdurch ist es sehr schwierig, die Eigenschaften der Filme, wie z. B. die Übergangstemperaturen, direkt miteinander zu vergleichen. Bei den Spannungsmessungen kommt noch erschwerend hinzu, dass die Konzentration über die Probengröße gemittelt werden muss.

In Abb. 5.3 sind drei Spannungsmessungen von Proben dargestellt, die aus einem Wafer stammen. Die mit a) gekennzeichnete Probe hat eine mittlere Konzentration von

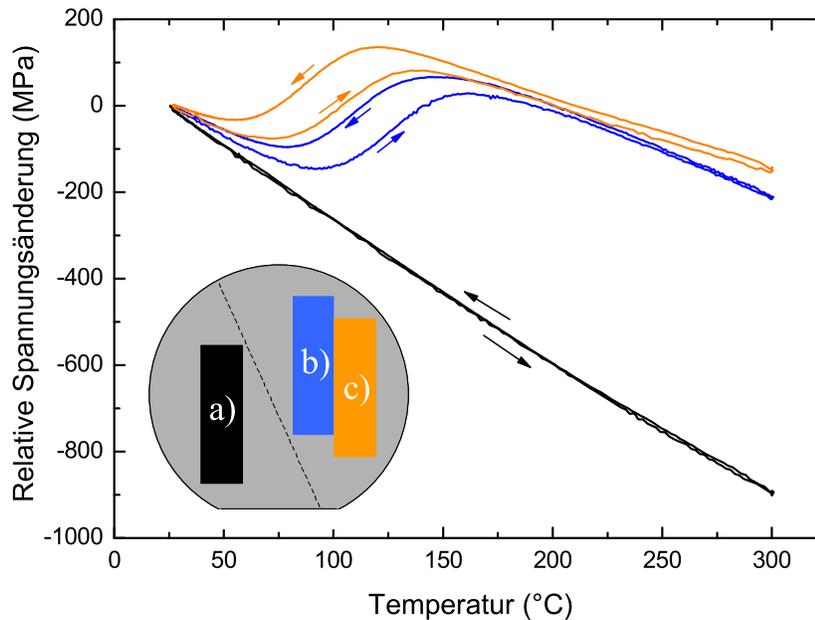


Abbildung 5.3: Spannungskurven austenitischer und martensitischer Probenstücke aus einer NiMnAl-Gradientenschicht. Die mittlere Konzentration der Proben beträgt: a) $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{36}\text{Al}_{20}$, b) $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{41}\text{Al}_{15}$ und c) $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{39}\text{Al}_{16}$.

$\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{36}\text{Al}_{20}$ und zeigt keinerlei Transformation, da diese schon bei Raumtemperatur im Austenitzustand vorliegt. Aus der Steigung der Messkurve wurde mit Hilfe von Gleichung (4.1) ein E -Modul von 105 GPa ermittelt. Allgemein wurde festgestellt, dass Schichten, deren Al-Gehalt mehr als 18.5 at% betragen, sich bei Raumtemperatur in der Austenitphase befinden und somit nicht transformieren.

Die Probenstücke b) $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{41}\text{Al}_{15}$ und c) $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{39}\text{Al}_{16}$ lagen auf dem Wafer unmittelbar nebeneinander, so dass sich ihre Zusammensetzungen nur geringfügig unterscheiden. Sie zeigen einen Hystereseverlauf mit einer Breite von 26°C bzw. 29°C . Der Spannungshub von Probe b) liegt bei 409 MPa , der von Probe c) bei etwa 386 MPa , was durchaus mit dem Spannungshub bei den mittels MBE hergestellten TiNiCu-Schichten vergleichbar ist. Die Transformationstemperaturen der beiden Waferstücke dagegen sind deutlich verschieden, so liegt z. B. die mittlere Martensitstarttemperatur von Probe b) bei 141°C , während die von Probe c) bei 115°C liegt. Welches der Elemente für die Verschiebung der Übergangstemperaturen verantwortlich ist, kann aus den anfangs erwähnten Gründen nicht geschlossen werden, allgemein sieht man aber, dass schon kleine Konzentrationsänderungen das Transformationsverhalten stark beeinflussen. Auch die Steigungen der Messkurven in der Austenitphase weichen voneinander ab, da aufgrund der Konzentrationsunterschiede auch die E -Moduln und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten variieren. Der E -Modul von Probe b) in der Austenitphase beträgt 77 GPa , der für Probe c) 60 GPa .

In Abb. 5.4 sind nun zusätzlich zu den Spannungsprofilen von Abb. 5.3 weitere Messungen an Proben gezeigt, die alle in gleicher Weise prozessiert wurden. Wie man sieht

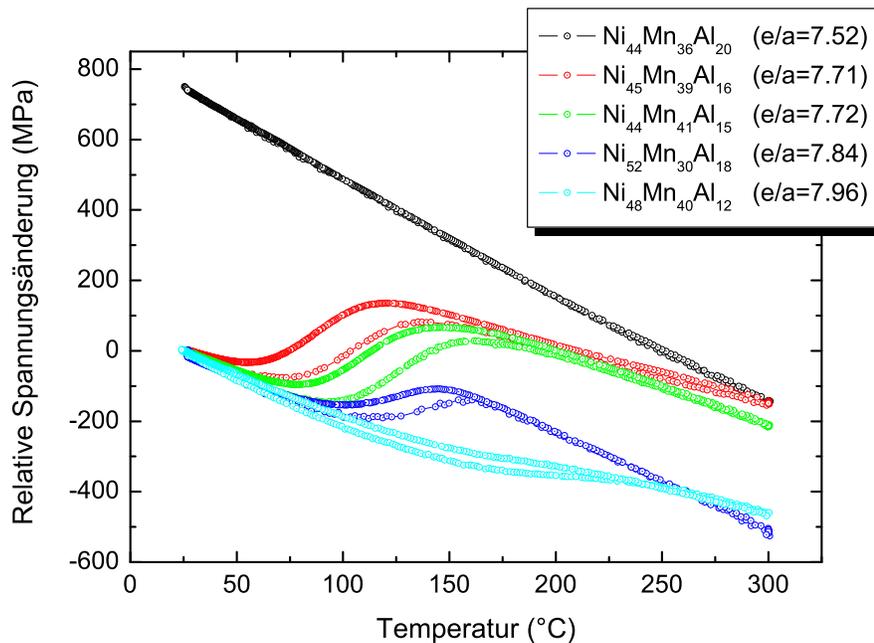


Abbildung 5.4: Spannungskurven von NiMnAl-Filmen unterschiedlicher Konzentration. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Martensitstarttemperatur mit steigendem e/a -Verhältnis zunimmt, während der Spannungshub dabei abnimmt.

ist bei größeren Konzentrationsänderungen auch der Spannungshub von der Zusam-

mensetzung abhängig. Aus Tabelle 5.2 ist zu ersehen, dass eine direkte elementspezifische Abhängigkeit von Spannungshub und Übergangstemperaturen jedoch nicht zu beobachten ist. Unter Berücksichtigung des e/a -Verhältnisses, also dem Verhältnis der

Konzentration (at%)	Spannungshub (MPa)	M_s (°C)	e/a
Ni ₄₄ Mn ₃₆ Al ₂₀	austenitisch	–	7.52
Ni ₄₅ Mn ₃₉ Al ₁₆	386	110	7.71
Ni ₄₄ Mn ₄₁ Al ₁₅	409	140	7.72
Ni ₅₂ Mn ₃₀ Al ₁₈	253	148	7.84
Ni ₄₈ Mn ₄₀ Al ₁₂	212	200	7.96

Tabelle 5.2: Dargestellt sind die Zusammenhänge zwischen Konzentration, Spannungshub, Martensitstarttemperatur M_s und der mittleren Valenzelektronenkonzentration e/a verschiedener NiMnAl-Schichten.

mittleren Valenzelektronenzahl pro Atom, für die jeweiligen Zusammensetzungen, erkennt man, dass es hier eine indirekte Abhängigkeit von der Zusammensetzung gibt, die elektronischer Art ist. Der abnehmende Spannungshub und die steigende Martensitstarttemperatur korrelieren nämlich mit einer Zunahme des e/a -Verhältnisses.

5.3 Röntgenuntersuchungen an NiMnAl-Schichten

5.3.1 Filme auf thermisch oxidierten Si-Substraten

Die Analyse der NiMnAl-Schichten mittels Röntgendiffraktometrie gestaltete sich anfangs etwas schwierig, da man ausgehend von der Standardgeometrie unter $\chi = -90^\circ$ keinerlei Reflexe beobachten konnte. Erst nach einer Verkippung der Probe um mehr als 35° in χ -Richtung traten Reflexe in Erscheinung.

Abb. 5.5 zeigt zwei Röntgendiffraktogramme, die beide bei Raumtemperatur aufgenommen wurden und zwei unterschiedlichen Konzentrationsbereichen auf einer NiMnAl-Gradientenschicht entsprechen. Diese Schicht zeigt einerseits Bereiche, die im Austenit vorliegen (Abb. 5.5 a)), andererseits aber auch martensitische Gebiete (Abb. 5.5 b)). In 2θ -Richtung reicht das Intervall von 25° bis 55° , χ erstreckt sich von -29° bis -79° . Das Zentrum der Aufnahmen entspricht also einem χ -Wert von -54° . Die Zusammensetzung der Schicht in der austenitischen Phase beträgt Ni_{46.9}Mn_{34.2}Al_{18.9}, die der martensitischen Phase ist Ni_{47.0}Mn_{36.9}Al_{16.1}. Die Halbwertsbreite des Austenitreflexes (in χ -Richtung) beträgt $16 \pm 1^\circ$, bei den Martensitreflexen liegt sie bei $18 \pm 2^\circ$.

Bei dem Austenitreflex handelt es sich um den (110)-Reflex. Die maximale Intensität dieses Reflexes wird bei einer Verkippung der Probe in χ um $35.3 \pm 0.2^\circ$ beobachtet, was gerade dem Winkel zwischen der [111]- und [110]-Richtung entspricht.

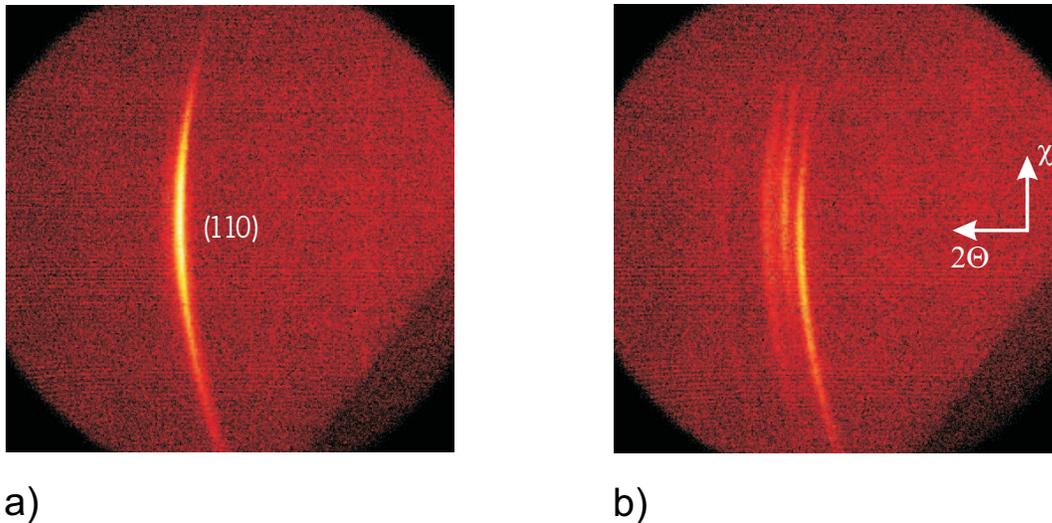


Abbildung 5.5: Röntgenbeugungsdiagramme einer Gradientenschicht bei der sowohl Austenit- als auch Martensitstruktur bei Raumtemperatur vorliegen: a) Austenitphase $\text{Ni}_{46.9}\text{Mn}_{34.2}\text{Al}_{18.9}$, b) Martensitphase $\text{Ni}_{47.0}\text{Mn}_{36.9}\text{Al}_{16.1}$ ($25^\circ < \Theta < 55^\circ$, $-29^\circ < \chi < -79^\circ$).

In Abb. 5.6 sind die über χ integrierten Röntgendiagramme für beide Phasen dargestellt. Während die Reflexe der Austenitphase eindeutig indiziert werden können, ist eine Zuordnung bei den Martensitreflexen aufgrund der dicht beieinander liegenden Beugungsmaxima und der großen Anzahl an möglichen Martensitphasen (vgl. Kap. 2.17) hier sehr schwierig. Auch Angaben in der Literatur, die Indizierung der Martensitreflexe betreffend, sind nicht eindeutig [43, 49, 79]. Anhand der Ergebnisse von Simulationsrechnungen, die von T. Büsgen im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt wurden, konnte eine Zuordnung der experimentell beobachteten Reflexe zu den Martensitvari-

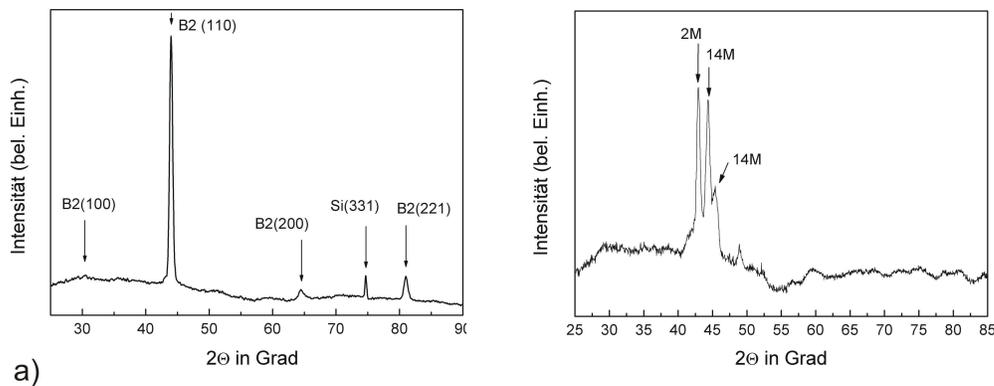


Abbildung 5.6: a) Austenit- ($\text{Ni}_{46.9}\text{Mn}_{34.2}\text{Al}_{18.9}$) und b) Martensitröntgendiffraktogramm ($\text{Ni}_{47.0}\text{Mn}_{36.9}\text{Al}_{16.1}$), nach Integration über χ , jeweils bei Raumtemperatur.

anten vorgenommen werden [51].

Bei Vorliegen einer geordneten L2₁-Struktur (Heusler-Phase) sollten im Röntgendiffraktogramm nur solche Reflexe sichtbar sein, die aus der Beugung an Ebenen mit ausschließlich geraden oder ungeraden Millerschen Indizes (h k l) hervorgehen. Hierbei werden drei Fälle unterschieden:

- a) h, k, l alle ungerade
- b) h, k, l alle gerade und $h+k+l = 4n+2$
- c) h, k, l alle gerade und $h+k+l = 4n$.

Während es sich bei den unter c) genannten Reflexen um die Hauptreflexe handelt, die unabhängig von der Ordnung auf den Untergittern immer auftreten, sind die unter a) und b) genannten Reflexe die charakteristischen Überstruktureflexe der Heusler-Phase, die auf eine Ordnung auf den Untergittern hindeuten.

Für diese drei Arten von Reflexen ergeben sich die Strukturformfaktoren der X₂YZ-Heusler-Phase wie folgt [80]:

$$F(111) = 4|f_Z - f_Y|, \quad (5.1)$$

$$F(200) = 4|f_Z + f_Y - 2f_X|, \quad (5.2)$$

$$F(220) = 4|f_Z + f_Y + 2f_X|. \quad (5.3)$$

Mit f sind hierbei jeweils die Atomformfaktoren von Ni, Mn und Al bezeichnet.

Alleine das Auftreten des (110)-Reflexes in der Austenitphase (s. Abb. 5.6 a)) deutet also schon daraufhin, dass keine L2₁-Struktur vorliegt, da dieser Reflex in der Heusler-Struktur verboten ist. Reflexe, die charakteristisch für die Heusler-Phase sind [43, 81], wie z. B. (111), (311) und (331), wurden nicht beobachtet.

Auch in den Diffraktogrammen der anderen bei 200 °C und 400 °C nachgeglühten NiMnAl-Filme treten diese Reflexe nicht auf. Alleine bei der bei 800 °C nachbehandelten Probe sind ansatzweise die (311)- und (331)-Überstruktureflexe der L2₁-Phase zu erkennen. Diese sind jedoch sehr intensitätsschwach. Auch in diesem Film überwiegt also die B2-Struktur, und nur ein sehr kleiner Anteil liegt hochgeordnet vor.

Das Auftreten des (100)-Reflexes im Diffraktogramm des Austenits (s. Abb. 5.6) deutet zumindest an, dass das Ni auf dem B2-Untergitter hochgradig geordnet ist.

Aufgrund der Unordnung auf dem Mn-Al Untergitter sind die Filme somit auch nicht ferromagnetisch geordnet, was anhand von Magnetisierungsmessungen, die an Proben unterschiedlicher Konzentration mit einem VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) durchgeführt wurden, nachgewiesen wurde.

Auch bei den NiMnAl-Filmen wurden Röntgenbeugungsbilder als Funktion der Temperatur aufgenommen. Abb. 5.7 zeigt exemplarisch an einem Probenstück der Zusammensetzung Ni_{44,0}Mn_{41,5}Al_{14,5} die strukturelle Umwandlung während des Phasenübergangs.

Die Probe wurde in Temperaturschritten von 5 °C bis 170 °C geheizt, wobei zwischenzeitlich Beugungsdiagramme aufgezeichnet wurden. Die dargestellten Bereiche im Beugungsdiagramm entsprechen Winkelintervallen von $25^\circ < 2\Theta < 55^\circ$ und $-29^\circ < \chi < -79^\circ$. Die Martensitreflexe verschwinden mit steigender Temperatur, während der Aus-

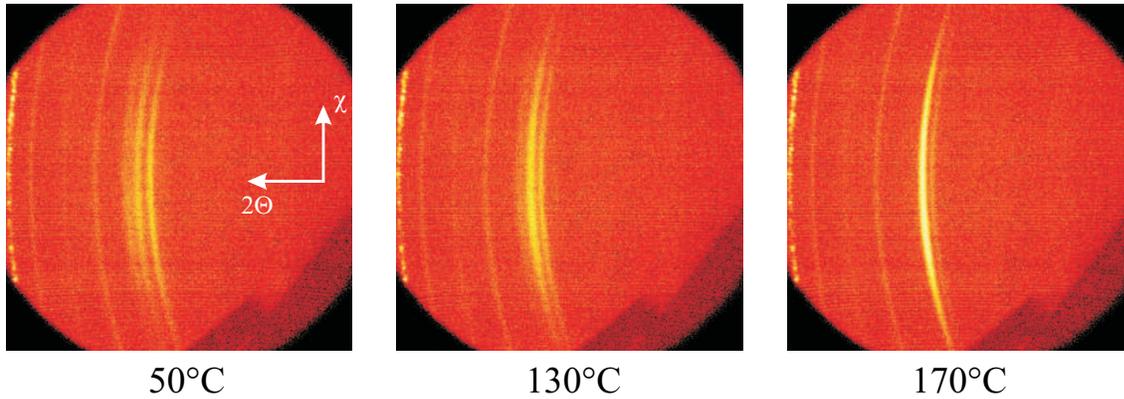


Abbildung 5.7: Temperaturabhängiger martensitischer Phasenübergang eines $\text{Ni}_{44.0}\text{Mn}_{41.5}\text{Al}_{14.5}$ -Films in Beugungsdiagrammen.

tenitreflex immer intensiver wird. Daneben treten Reflexe auf, die der Be-Abdeckung der Heizkammer zuzuordnen sind. Ab 165 °C sind keine Martensitreflexe mehr zu beobachten, die gesamte Probe liegt im Austenit vor. Eine geringe Verschiebung der Martensitreflexe beim Aufheizen (hin zu kleineren 2Θ -Werten) ist auf Transformations- bzw. thermische Spannungen zurückzuführen. Die Breite der jeweiligen Reflexe in χ -Richtung ändert sich während der Transformation nur marginal.

5.4 TEM-Analyse der NiMnAl-Schichten

Wie in Kap. 5.3 erwähnt, ist eine eindeutige Indizierung der beobachteten Martensitreflexe nicht möglich, so dass man anhand der Röntgenanalyse nicht sagen kann, welche Martensitstrukturen in den NiMnAl-Schichten vorliegen. Aus diesem Grunde wurden TEM-Proben im Querschliff untersucht, um weitere Anhaltspunkte über die zugrundeliegende Mikrostruktur zu erhalten.

Abb. 5.8 zeigt eine Dunkelfeldaufnahme eines $\text{Ni}_{51.4}\text{Mn}_{30.8}\text{Al}_{17.8}$ -Filmes in der Übersicht. Man erkennt sehr gut die etwa 500 nm dicke SiO_2 -Schicht und den in etwa ebenso dicken Filmbereich. Das Schichtwachstum, wie man es hier beobachtet, mit Korndicken im Bereich der Schichtdicke ist typisch für die thermische Deposition. Der Korndurchmesser beträgt einige 100 nm. Auffallend ist ein Streifenmuster abwechselnd heller und dunkler Bereiche, das sich durch den gesamten Film zieht.

Abb. 5.9 zeigt nun ein Streifenmuster bei einer höheren Auflösung. Die Breite sowohl der hellen als auch der dunklen Streifen beträgt gleichermaßen etwa 20-25 nm. Ein

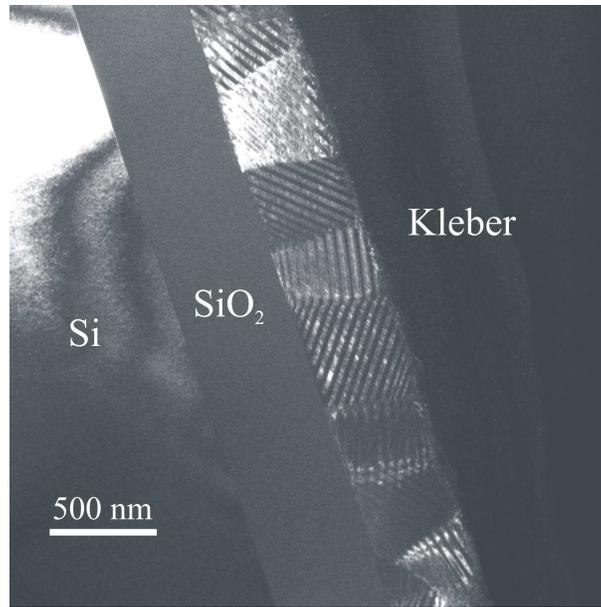


Abbildung 5.8: Dunkelfeldaufnahme eines $\text{Ni}_{51.4}\text{Mn}_{30.8}\text{Al}_{17.8}$ -Filmes im Querschliff. Deutlich zu sehen ist das vorliegende lamellare Gefüge des Films.

Vergleich der Beugungsbilder der zwei verschiedenen Phasen mit Referenzdaten des Massivmaterials [49] führte zur Identifizierung der Strukturen. Bei den hellen Streifen handelt es sich hierbei um die 2M-Martensitstruktur. Die Hauptreflexe im zugehörigen Beugungsbild sind hier doppelt vorhanden, was auf eine Periodizität von der doppelten Länge der Einheitszelle hinweist. In den dunklen Streifen liegt die 14M-Martensit-*shuffling*-Struktur vor. Diese zeichnet sich durch eine charakteristische 7-lagige-Überstruktur (sieben Überstruktur-Reflexe zwischen den Hauptreflexen) im

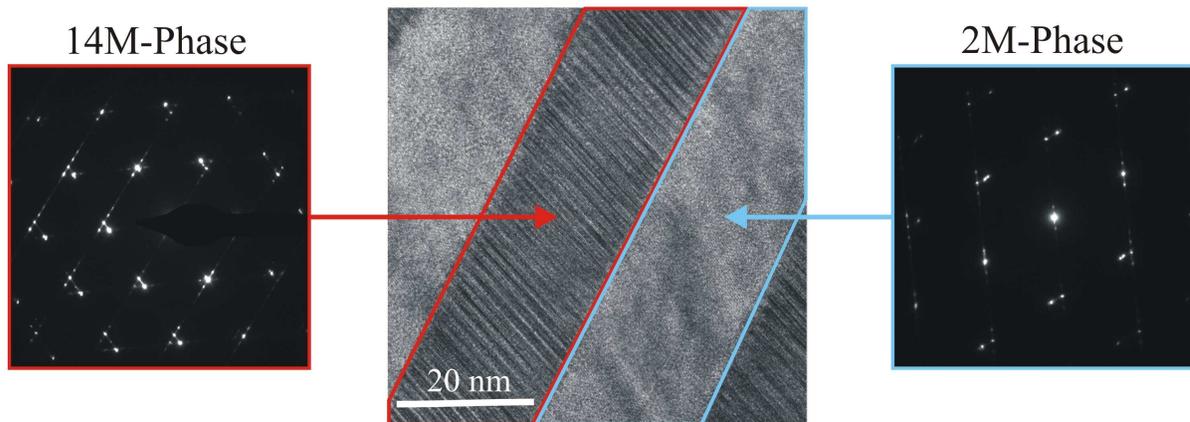


Abbildung 5.9: Phasensequenz innerhalb eines Kornes mit den dazugehörigen Beugungsbildern, anhand derer die beiden Martensitphasen als 2M und 14M identifiziert werden.

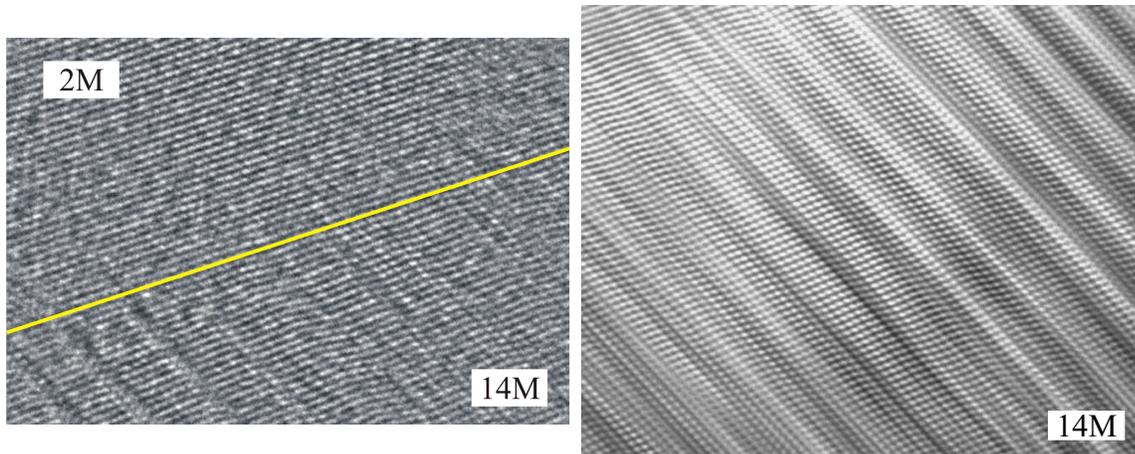


Abbildung 5.10: Grenzbereich zwischen 2M und 14M-*shuffling*-Struktur (links), sowie die 14M-Phase in Hochauflösung (rechts).

Beugungsbild aus, was auf eine sich nach sieben Einheitszellen wiederholende Modulation hinweist. Nach vorliegendem Kenntnisstand ist ein derartiges Phasengefüge, bestehend aus 2M- und 14M-Struktur, bislang noch nicht beobachtet worden.

Bei genauerer Betrachtung der dunklen 14M-Bereiche erkennt man eine gewisse Unterstruktur, die ihrerseits wiederum streifenförmig ist.

Abb. 5.10 zeigt eine hochauflösende Aufnahme des Grenzbereiches zwischen 2M- und 14M-Martensitstruktur. Bei der 2M-Struktur (im oberen Bereich des Bildes), bei der es sich nicht um eine *shuffling*-Struktur im strengen Sinne, sondern um eine einfach abge-

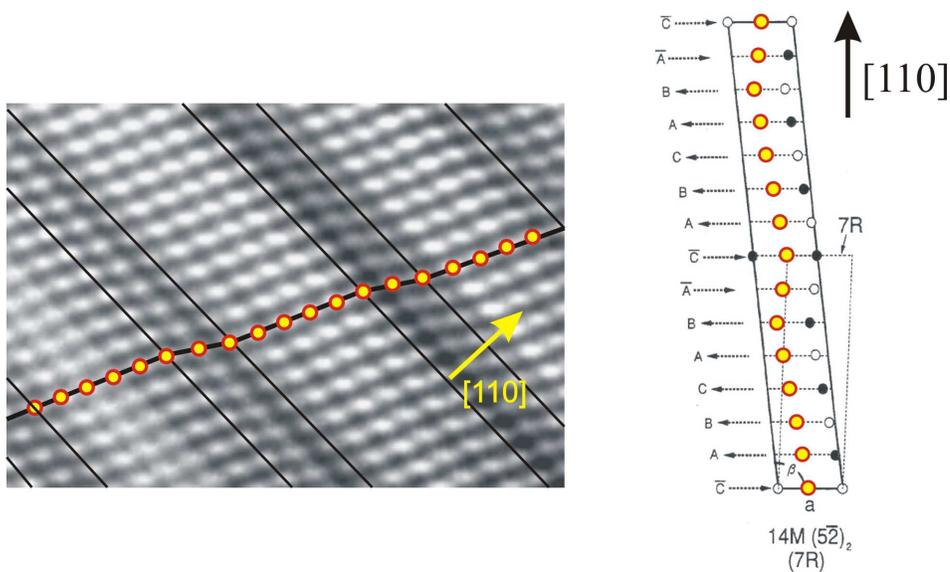


Abbildung 5.11: In Hochauflösung ist die $(5\bar{2})$ -Periodizität der 14M-*shuffling*-Struktur erkennbar. Rechts zum Vergleich die schematische Darstellung der 14M-Struktur [44].

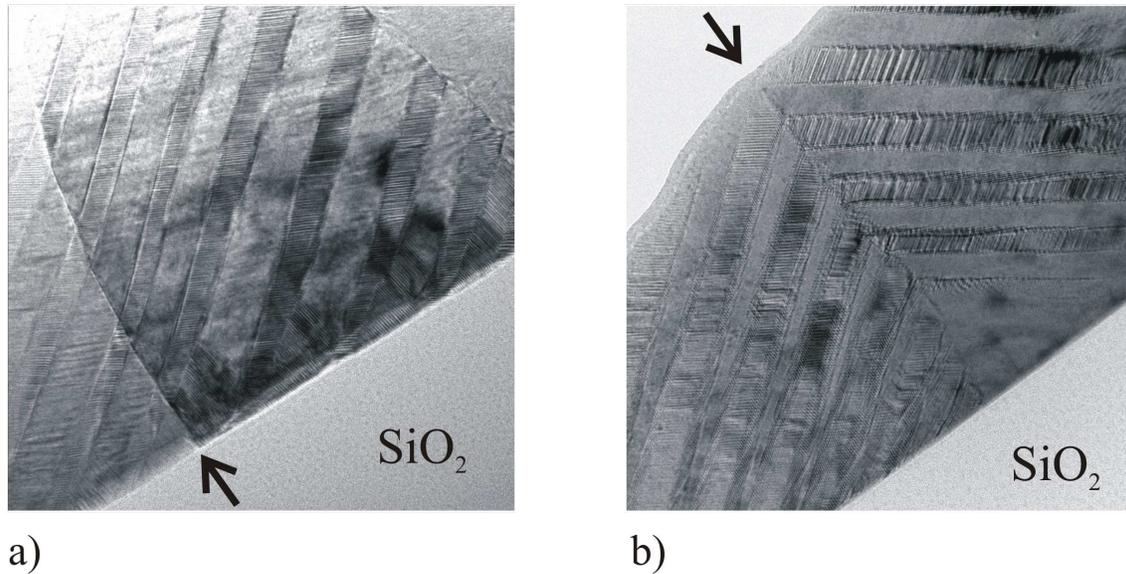


Abbildung 5.12: Dunkelfeldaufnahme des Korngrenzbereichs eines $\text{Ni}_{51.4}\text{Mn}_{30.8}\text{Al}_{17.8}$ -Filmes: a) Phasen- und b) Anti-Phasengrenze.

scherte Struktur handelt, erkennt man, eine geradlinige Anordnung einzelner Atomreihen. Bei der 14M-*shuffling*-Struktur dagegen sind die Atomreihen leicht wellenförmig angeordnet.

In höchster Auflösung lässt sich nun sogar die $(5\bar{2})$ -Periodizität ausmachen (s. Abb. 5.11), welche für die 14M-Struktur charakteristisch ist (vgl. Kap. 2.5). Durch diese genaue Zuordnung lässt sich jetzt auch eine präzise Aussage über die Kristallorientierung machen. Die Streifensequenz der 14M-Phase ist somit senkrecht zur $[110]$ -Richtung angeordnet, welche ihrerseits längs der c -Achse verläuft.

Interessant sind auch die Bereiche der Korngrenzen. Hier macht man zwei verschiedene Beobachtungen. Zum einen werden die Streifen durch die Korngrenze hindurch phasengerecht fortgeführt (s. Abb. 5.12 a)). Die 14M-Phase geht in die 14M-Phase über, die 2M-Phase in die 2M-Phase. Die Richtung der Streifen ändert sich hierbei nur geringfügig. Die Breite der Streifen bleibt erhalten, und die Grenzfläche scheint sehr kohärent zu sein. Es gibt aber auch Korngrenzen, bestehend aus einer Anti-Phasengrenze, an der sich die 14M-Phase im angrenzenden Korn an die 2M-Phase anschließt und umgekehrt (s. Abb. 5.12 b)). Bei diesem Phasenwechsel ändert sich auch die Richtung der Streifen ähnlich einer Zwillingsgrenze.

Abb. 5.13 zeigt die Grenzfläche zwischen dem Si-Substrat (bzw. dem SiO_2) und dem NiMnAl-Film. Man erkennt, dass sich auf dem SiO_2 zunächst nur die 14M-Phase ausbildet. Ab einer Schichtdicke von etwa 20 nm werden 14M-Zwillingsgrenzen beobachtet, die mit einer Änderung der Kristallorientierung und dem Auftreten der 2M-Phase im Zwischenbereich verknüpft sind.

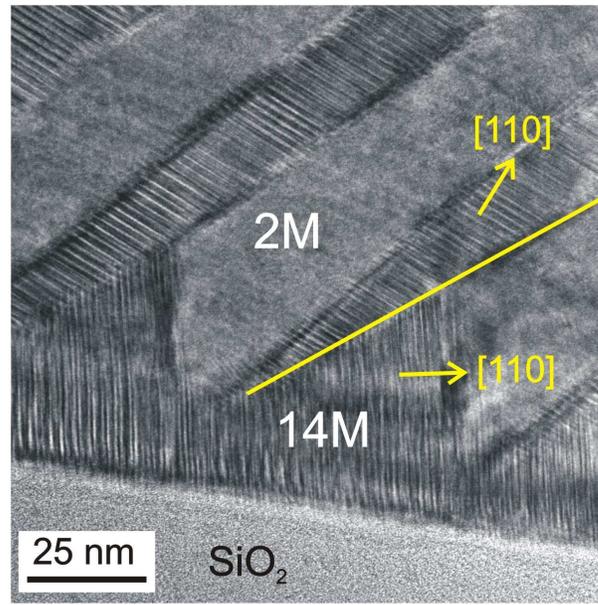


Abbildung 5.13: Grenzflächenbereich zwischen Substrat und NiMnAl-Film. Direkt auf dem SiO_2 liegt nur die 14M-Phase vor.

5.5 Filme auf einkristallinen Substraten

Die mit dem Flächendetektor aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von Filmen der nominellen Zusammensetzung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$ zeigen sowohl auf $\text{MgO}(001)$ - als auch auf $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ -Einkristallsubstraten, sehr scharfe, fast punktförmige Reflexe (s. Abb. 5.14).

Bei dem NiMnAl-Film auf MgO werden ausschließlich der (100)- und der (200)-Reflex der nächst höheren Ordnung beobachtet, die bei $2\Theta = 30.646^\circ$ bzw. $2\Theta = 63.805^\circ$ auftreten. Der Film auf dem Al_2O_3 -Substrat zeigt zum einen den (100)- bzw. (200)-Reflex bei $2\Theta = 30.791^\circ$ bzw. $2\Theta = 64.194^\circ$, zum anderen ist jedoch auch der (110)-Reflex bei $2\Theta = 44.016^\circ$ zu sehen. Die Halbwertsbreite (in χ -Richtung) des beobachteten (100)-Filmreflexes beim verwendeten MgO-Substrat beträgt 1.37° , während die Halbwertsbreite des (110)-Reflexes beim Al_2O_3 -Substrat 1.1° beträgt.

Für den NiMnAl-Film auf dem MgO-Substrat wurde zusätzlich mit dem Szintillationszähler eine sogenannte Rockingkurve aufgenommen, über die man ebenfalls Informationen über die Orientierung in χ -Richtung erhält, wobei die Auflösung im Vergleich zum Flächendetektor hier besser ist. Die auf diese Weise bestimmte Halbwertsbreite des (100)-Reflexes beträgt 0.8° , sie ist also noch etwas schmaler als die, die aus dem integrierten Beugungsbild ermittelt wurde.

Die vorliegenden Reflexe gehen in allen Fällen auf die Austenitphase zurück, Martensitreflexe sind nicht zu sehen. Wie schon bei den NiMnAl-Filmen, die auf thermisch oxidierten Si-Wafern aufgewachsen wurden, sind auch in diesem Fall keine Überstrukturen-

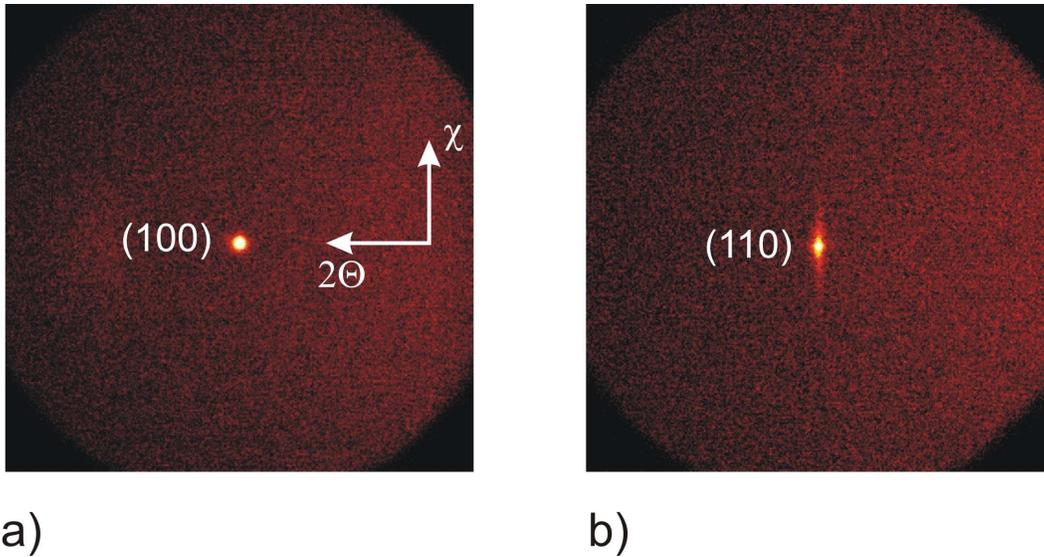


Abbildung 5.14: Beugungsreflexe von NiMnAl auf a) MgO(001) ($13.3^\circ < 2\Theta < 48.2^\circ$, $-57.4 < \chi < -122$) und b) $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ ($26.4^\circ < 2\Theta < 61.4^\circ$, $-65.7 < \chi < -114.7$).

flexe auszumachen, die auf eine $L2_1$ -Struktur hinweisen.

Das Auftreten nur einer einzigen Orientierungsrichtung beim NiMnAl-Film auf dem MgO-Substrat zusammen mit der geringen Halbwertsbreite, lässt vermuten, dass der Film in diesem Falle epitaktisch auf dem Einkristall aufgewachsen ist. Da in den Röntgendiffraktogrammen des NiMnAl-Films auf dem Saphir-Substrat jedoch mehrere Orientierungen zu beobachten sind, geht man hier eher von einem gestörten epitaktischen Wachstum aus.

Die hohe Orientierung der Kristallite verlangt eine Verkippung der Probe in χ -Richtung, um weitere Reflexe, die sonst nicht sichtbar wären, in das Blickfeld zu rücken. Abb. 5.15 a) zeigt die für die B2-Phase charakteristischen Beugungsmaxima eines $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$ -Films auf einem MgO-Substrat. Ausgehend von dem (110)-Reflex, gemessen bei $\chi = -70^\circ$, wurde ein sogenannter ϕ -Scan durchgeführt, bei dem das Substrat um 360° in ϕ -Richtung (um die eigene Achse) gedreht wird. Über einen solchen ϕ -Scan lassen sich Informationen über die laterale Symmetrie von Schicht und Substrat gewinnen.

Abb. 5.15 b) zeigt die Intensität des (110)-Reflexes in Abhängigkeit von ϕ . Man beobachtet, dass sich alle 90° ein scharfer Reflex ausbildet, während innerhalb dieser 90° -Intervalle die Intensität nahezu verschwindet. Diese vierzählige Symmetrie ist ein direkter Beleg für das epitaktische Wachstum des NiMnAl-Films auf dem MgO-Einkristall. Bei einem ϕ -Scan über den (110)-Reflex ($\chi = -45^\circ$) des NiMnAl-Films auf dem Al_2O_3 -Substrat wurde ebenfalls eine vierzählige Symmetrie gefunden, allerdings ist hier die Breite der Reflexe deutlich größer ($\text{HWB} = 15 \pm 1^\circ$) und zwischen den Hauptreflexen

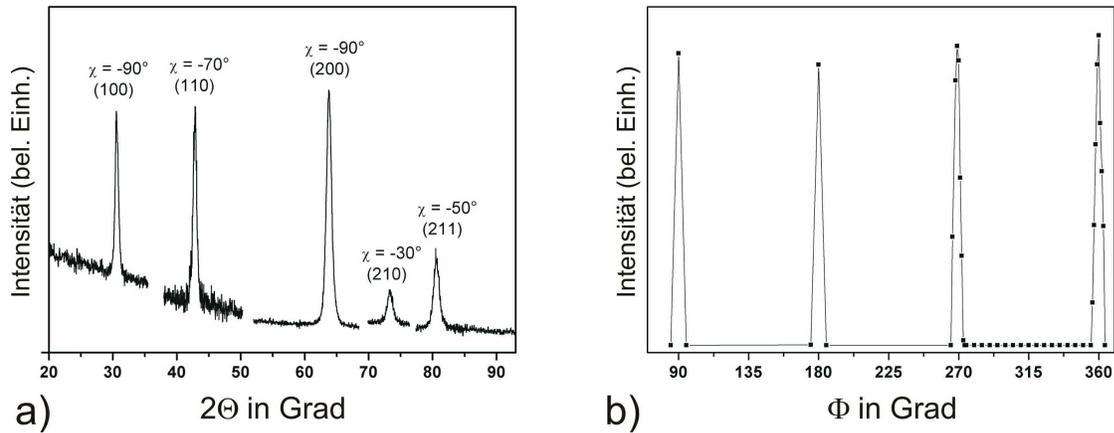


Abbildung 5.15: a) Zusammenstellung mehrerer Reflexe der B2-Phase eines $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$ -Films, für verschiedene χ -Werte, b) Φ -Scan über den B2(110)-Reflex von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$ auf $\text{MgO}(001)$, aufgenommen bei $\chi = -70^\circ$.

liegt ein erhöhter Intensitätsuntergrund vor, was ein Zeichen für das Vorhandensein weiterer verschieden orientierter Kristallite in dem Film ist.

Führt man einen ϕ -Scan sowohl für das Substrat als auch für den Film aus, lässt sich über einen Vergleich der Winkel, bei denen die Hauptreflexe auftreten, die laterale Ausrichtung von Film zu Substrat zueinander bestimmen. Für den NiMnAl-Film und das MgO-Substrat sind die Reflexe gerade um 45° gegeneinander verschoben, wodurch sich folgende Ausrichtung ergibt: $[110]_{\text{NiMnAl}} \parallel [100]_{\text{MgO}}$. Für den NiMnAl-Film auf dem Al_2O_3 -Substrat konnte nur die Ausrichtung der (100)-orientierten Filmbereiche auf dem Substrat ermittelt werden, hier gilt $[100]_{\text{NiMnAl}} \parallel [0001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Die Orientierung der in [110]-Richtung vorliegenden Gebiete konnte aufgrund der komplexen Struktur des Substrats nicht eindeutig geklärt werden.

Aus den 2θ -Werten der Röntgenmessungen lassen sich mit Hilfe der Bragg-Gleichung (s. Gl. (3.3)) die Gitterparameter senkrecht zur Filmebene bestimmen. Für den $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$ -Film auf dem MgO-Substrat ergibt sich hierbei ein Gitterparameter von $a = 0.2915 \text{ nm}$, was in etwa dem Wert für Ni_2MnAl -Massivmaterial entspricht, welches sich in der B2-Phase befindet ($a = 0.2941 \text{ nm}$ [44]). Da auch das MgO-Substrat eine kubische Gitterstruktur besitzt ($a = 0.4213 \text{ nm}$ [82]), lässt sich eine Gitterfehlpassung abschätzen, die, ausgehend von dem Gitterparameter des Massivmaterials, etwa 2% beträgt (s. auch Abb. 5.18.)

Für die Schicht auf dem Saphir-Substrat errechnet sich aus der Lage der Röntgenreflexe ein Gitterebenenabstand der (110)-Ebenen von $d = 0.2056 \text{ nm}$ und für die (100)-Ebenen von $d = 0.2901 \text{ nm}$. Eine Abschätzung für die Gitterfehlpassung ist in diesem Falle etwas schwieriger, da das Saphir-Substrat eine rhomboedrische Gitterstruktur besitzt ($a = 0.476 \text{ nm}$ und $c = 1.299 \text{ nm}$ [83]). Hierdurch ergibt sich eine Vielzahl an Möglichkeiten die beiden Gitter aufeinander auszurichten, wobei die geringste Fehlpassung

sung zwischen NiMnAl-Gitter und dem $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ -Substrat bei etwa 8% liegt.

5.5.1 Einsatz von RHEED beim Filmwachstum auf Einkristallen

Mit Hilfe des RHEED-Systems wurde untersucht, wie der Film auf der Unterlage aufwächst. Abb. 5.16 zeigt die auftretenden RHEED-Reflexe des MgO-Substrates vor der Schichtdeposition (Einfallrichtung in $[110]$ -Richtung des MgO-Substrats). Man erkennt scharfe punktförmige Reflexe, die auf Laue-Ringen angeordnet sind. Bei den streifenförmigen Reflexen handelt es sich um sogenannte Kikuchi-Linien, deren Ursache auf inelastische Streuung der Elektronen zurückzuführen ist, die hier jedoch nicht näher betrachtet werden sollen. In Abb. 5.17 a) sind die Reflexe des NiMnAl-Filmes un-

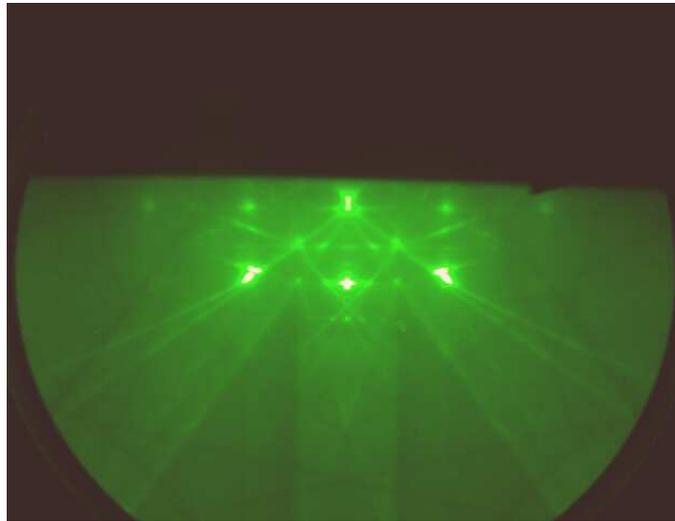


Abbildung 5.16: RHEED-Reflexe des MgO(001)-Substrats vor der Filmdeposition. Die Einfallrichtung des Elektronenstrahls liegt parallel zur $[110]$ -Richtung des Substrats.

mittelbar nach der Deposition (Einfallrichtung in $[100]$ -Richtung des NiMnAl-Filmes) gezeigt. Die Anordnung der RHEED-Reflexe des NiMnAl-Filmes lassen darauf schließen, dass hier Beugung durch Transmission stattfindet. Demnach herrscht also ein Inselwachstum vor, entweder nach Vollmer-Weber (reines Inselwachstum) oder nach Stranski-Krastanov (Lagen und Inselwachstum) (vgl. auch Abb. 3.7).

Aufnahmen, die mit dem Rasterkraftmikroskop gemacht wurden, bestätigen das Inselwachstum (s. Abb. 5.17 b)). Der abgebildete Ausschnitt entspricht hierbei $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$. Die Inseln haben einen Durchmesser von 100 - 200 nm, die maximale Korrugation beträgt 30 nm.

Aus den Abständen der Reflexe zueinander und der Geometrie des RHEED-Aufbaus lassen sich nun mit Hilfe der Gleichungen (3.3), (3.4) und (3.7) aus Kapitel 3.6 die

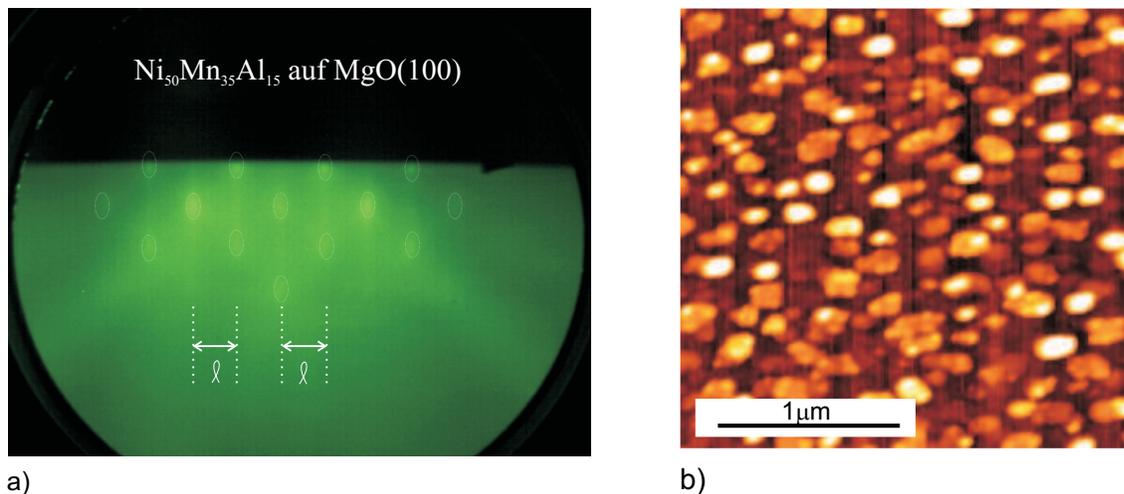


Abbildung 5.17: a) RHEED-Reflexe des NiMnAl-Films nach der Deposition (die Einfallrichtung des Elektronenstrahls entspricht der [110]-Richtung des MgO-Substrats), b) Rasterkraftmikroskop(AFM)-Aufnahme des NiMnAl-Films.

lateralen Gitterparameter von Substrat und Film bestimmen. (Wellenlänge der Elektronen 0.07 \AA , Abstand Probe-Schirm $26 \pm 2\text{ cm}$). Da der Abstand zwischen Probe und Fluoreszenzschirm nicht genau bestimmt werden kann, sind die errechneten Gitterparameter mit einem Fehler von etwa $\pm 9\%$ behaftet¹ (s. Tab. 5.3).

Substrat	RHEED (nm)	Literaturwert (nm)
MgO (100)	0.385 ± 0.03	0.4213 [82]
MgO (110)	0.566 ± 0.05	0.5958
NiMnAl (100)	0.262 ± 0.02	0.2941 [44]
NiMnAl (110)	0.388 ± 0.03	0.4159

Tabelle 5.3: Gitterparameter von MgO und NiMnAl: Vergleich der Gitterparameter, die aus den Abständen der RHEED-Beugungsreflexe ermittelt wurden, mit Literaturdaten.

Unter Berücksichtigung der Einfallrichtung des Elektronenstrahls und den zur jeweiligen Richtung ermittelten Gitterparametern von Substrat und Film lässt sich die Ausrichtung der Gitter zueinander bestimmen. Die in Abb. 5.18 beschriebene Anordnung entspricht hierbei genau der Ausrichtung, wie sie auch mit Hilfe der zwei ϕ -Scans bei den Röntgenbeugungsmessungen ermittelt wurde. Wie schon erwähnt, entspricht hierbei die [110]-Richtung des MgO der [100]-Richtung des aufgewachsenen Filmes, d. h. die [100]-Richtung von Substrat und Film sind um 45° zueinander gedreht.

Aufgrund der gestörten Epitaxie des NiMnAl-Films auf dem Al_2O_3 -Substrat und der

¹Das RHEED-System ist für 4 Zoll große Substrate ausgelegt und da der Elektronenstrahl nicht sichtbar ist, lässt sich seine momentane Position nicht genau bestimmen.

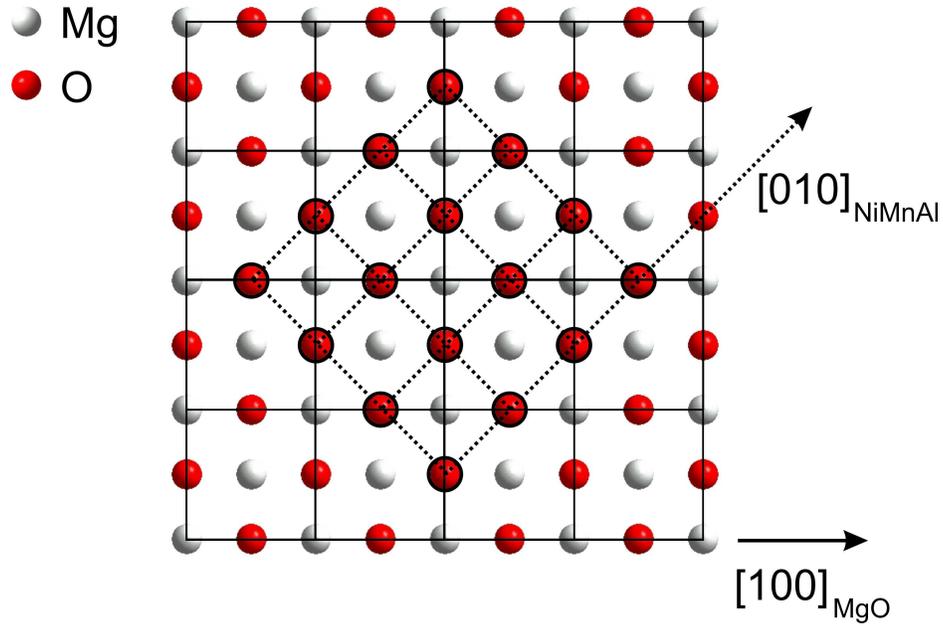


Abbildung 5.18: Schematische Darstellung der Orientierung von NiMnAl-Film und MgO-Substrat in Aufsicht: $[110]_{\text{NiMnAl}} \parallel [100]_{\text{MgO}}$.

komplexen Struktur der gewählten Substratebene, war in diesem Falle die Ermittlung der Ausrichtung der Gitter zueinander aus den RHEED-Daten nicht möglich.

Kapitel 6

Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den Formgedächtnisschichten detailliert erläutert.

Im ersten Teil dieses Kapitels (6.1) werden zunächst die TiNiCu-Schichten diskutiert. In Abschnitt 6.1.1 wird über deren Transformationseigenschaften berichtet, wie sie mit Hilfe der mechanischen Spannungsmessungen ermittelt wurden. In Abschnitt 6.1.2 wird anhand der erzielten Ergebnisse ein Modell aufgestellt, welches das Auftreten der Vorzugsorientierung in den TiNiCu-Schichten erklären kann. Es folgt Abschnitt 6.1.3 in dem die mittels MBE-hergestellten TiNiCu-Schichten mit Sputterschichten verglichen werden.

Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die Ergebnisse zu den NiMnAl-Schichten diskutiert. Abschnitt 6.2.1 beschreibt die auftretenden Phasengebiete und geht auf den Einfluss der Valenzelektronen ein. Im Folgenden werden die Mikrostruktur und die auftretende Phasensequenz in den NiMnAl-Schichten behandelt. Abschnitt 6.2.3 geht auf die Ordnungseinstellung in den Schichten ein. Abschließend werden Ergebnisse zu NiMnAl-Schichten auf Einkristallen präsentiert.

6.1 TiNiCu-Schichten

Die Deposition der TiNiCu-Schichten erfolgte auf thermisch oxidierten Si-Wafern mit 4 Zoll Durchmesser. Die scharfe Grenzfläche zwischen Substrat und Film, die in den TEM-Aufnahmen (Abb. 4.18) gut zu erkennen ist, deutet darauf hin, dass SiO_2 die Anforderungen als Diffusionsbarriere bestens erfüllt. Die Schichten, die im Mittel eine Dicke von 500 nm aufweisen, wurden bei einer Substrattemperatur von $T_{sub}=200^\circ\text{C}$ aufgewachsen und liegen im amorphen Zustand vor. Nach der Schichtdeposition wurden die Proben bei 650°C für 1 min gegläht, wobei das Einsetzen der Kristallisation mittels RHEED beobachtet werden konnte.

Die Zusammensetzung der Filme wurde gezielt variiert, indem die Depositionsraten der einzelnen Elemente über die Temperatur der Effusionszellen gesteuert wurden. Die

Zusammensetzung wurde standardmäßig mit der EDX-Mikrosonde überprüft. Es wurden sowohl homogene Filme als auch Gradientenschichten hergestellt, die in ihrer Gesamtheit drei Konzentrationsbereiche abdecken und zwar die Gebiete um $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ mit $x = 3, 10$ und 20 . Der Bereich um $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ ist hierbei der interessanteste, da bei dieser Zusammensetzung eine zweistufige Umwandlung von der kubischen B2- in die orthorhombische B19- und weiter in die monokline B19'-Phase erwartet wird [24]. Gradientenschichten haben den Vorteil, dass man in einem einzelnen Beschichtungsprozess Informationen über einen größeren Bereich des Phasendiagramms erhält. Homogene Schichten dagegen erlauben eine Vielzahl von Proben vergleichbarer Zusammensetzung zu untersuchen.

6.1.1 Transformationseigenschaften

Mit Hilfe der kapazitiven Spannungsmessung wurden die Proben hinsichtlich ihrer Transformationseigenschaften untersucht. An sämtlichen Filmen, die bei Raumtemperatur in der martensitischen Phase vorliegen, wurde beim Erwärmen die Transformation in den Austenit und beim Abkühlen die entsprechende Rücktransformation beobachtet. Die geringe Schichtdicke von 500 nm stellt hierbei kein Hindernis für die martensitische Transformation dar, wie von einigen Autoren in früheren Arbeiten angenommen wurde [84].

In der vor kurzem erschienenen Dissertation von H. Harms [33] wurde gezeigt, dass noch weitaus dünnere TiNiCu-Schichten die martensitische Umwandlung zeigen. In der zitierten Arbeit wurden mit dem Elektronenstrahlverdampfer hergestellte Filme der Konzentration $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{15}$ untersucht. Temperaturabhängige mechanische Spannungsmessungen zeigen, dass die Filme bis zur einer minimalen Schichtdicke von 75 nm noch transformieren. Bei einer 50 nm dicken TiNiCu-Schicht konnte keine martensitische Transformation festgestellt werden.

Aus den Messkurven der kapazitiven Spannungsmessungen wurden die Übergangstemperaturen der martensitischen Transformation und Größen wie Hysteresebreite und Spannungshub bestimmt. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung zu schon veröffentlichten Daten von dünnen Filmen [24, 32, 85]. Ein direkter Vergleich ist jedoch schwierig, da die Ausgangsspannungen in den Filmen aufgrund von unterschiedlichen Substraten, Zusammensetzungen und Glühbehandlungen verschieden sind und somit auch die einzelnen Messgrößen variieren. Der Spannungshub der in dieser Arbeit hergestellten TiNiCu-Filme beträgt zwischen 200 MPa und 460 MPa, je nach Zusammensetzung der Proben. Eine Abhängigkeit allein vom Cu-Gehalt konnte hierbei nicht festgestellt werden. An gesputterten Filmen vergleichbarer Zusammensetzung wurden Werte zwischen 250 MPa und 450 MPa gemessen [20].

Auch die Abhängigkeit der Martensitstarttemperatur und der Hysteresebreite vom Cu-Gehalt, wie sie in Abb. 4.16 gezeigt ist, findet sich in dieser Form in der Literatur wieder

[11, 24]. Charakteristisch ist die starke Abnahme der Hysteresebreite mit steigendem Cu-Gehalt bis zu 10 at%, während sich mit weiter zunehmender Cu-Konzentration die Hysteresebreite nur noch geringfügig ändert.

Die Martensitstarttemperatur M_s dagegen wird durch Erhöhung des Cu-Anteils zunächst abgesenkt, bis bei etwa 9 at% ein Minimum erreicht ist, von dem aus M_s mit weiter steigendem Cu-Gehalt wieder zunimmt.

Es fällt auf, dass sowohl für Abb. 4.16 a) als auch für Abb. 4.16 b) die Schnittpunkte zweier linear-extrapolierter Geraden bei etwa 9-10 at% Cu liegen, was in etwa der Konzentration entspricht, bei der die Grenze zwischen orthorhombischer (B19) und monokliner (B19') Martensitstruktur liegt (s. Abb. 2.9). Aus den Messkurven der Filme mit etwa 10 at% Cu konnte eine zweistufige Transformation von B19'-B19-B2 andeutungsweise festgestellt werden. Der Verlauf der Phasengrenze zwischen B19 und B19' (in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt) konnte anhand der vorliegenden Messdaten jedoch nicht ermittelt werden.

Aufgrund der durch die kapazitive Spannungsmessung erhaltenen Daten lässt sich feststellen, dass die vorzugsorientierten mittels MBE hergestellten TiNiCu-Filme (bezüglich ihrer Übergangstemperaturen, Hysteresebreite und Spannungsänderungen bei der martensitischen Transformation) sehr ähnlich sind zu Filmen, die mit anderen Methoden wie Kathodenzerstäubung oder Elektronenstrahlverdampfung hergestellt wurden und nicht texturiert vorliegen. Die (100)-Orientierung, die sich bei den MBE-Schichten einstellt, scheint also in dieser Hinsicht keinen besonderen Vorteil vor den polykristallinen Schichten zu haben.

Es gibt jedoch einige Arbeiten, die belegen, dass eine Vorzugsorientierung durchaus einen großen Einfluss auf die Effektgröße hat. Sowohl Saburi *et al.* als auch Miyazaki *et al.* [4, 98] untersuchten NiTi-Einkristalle mit verschiedenen Orientierungen und stellten fest, dass die maximal reversible Dehnung in Abhängigkeit von der jeweiligen Orientierung stark variiert. So wurde für die [001]-Richtung eine maximal reversible Dehnung von etwa 3 % ermittelt, während für die [111]-Richtung der Effekt bei etwa 10 % liegt. Theoretische Daten von Bhattacharya und Shu [99] stimmen mit den experimentellen Daten sehr gut überein. In ihrer Arbeit zeigen sie auch, dass die Effektgröße einer Schicht in {100}-Orientierung, wie sie bei den MBE-Schichten vorliegt, gerade die gleiche ist, wie die einer polykristallinen Schicht, so dass in diesem Fall, die hohe Orientierung mit keiner Zunahme der Dehnung in Verbindung steht.

6.1.2 Mikrostruktur und Phasenbildung

Die Röntgenuntersuchungen haben gezeigt, dass sich bei den im Rahmen dieser Arbeit angefertigten TiNiCu-Schichten eine besondere Mikrostruktur einstellt, die bei Schichten, die mit anderen Methoden hergestellt werden, nicht beobachtet wird. Die mittels MBE hergestellten Filme zeigen fast ausschließlich eine sehr hohe Vorzugsorientierung (s. Kap. 4.3), d. h. die Breite der Reflexe in χ -Richtung beträgt nur einige

wenige Grad, was auf eine relativ geringe Neigung der Kristallite gegenüber der Substratnormalen zurückzuführen ist. In der Austenitphase liegt diese Orientierung in der [100]-Richtung, im Martensit tragen die [100] bzw. [011]-Orientierungen am stärksten zur Intensität bei. Aufgrund von äußeren Zwangsbedingungen, die im Folgenden noch näher erläutert werden, stellt sich also eine von der dichtest gepackten Lagenstruktur abweichende Orientierung in der TiNiCu-Schicht ein. Auf der Suche nach einer Erklärung für das Zustandekommen der hohen Vorzugsorientierung wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Modell entwickelt, welches aufbauend auf der Ausbildung einer Phasensequenz während der Kristallisation, die Entstehung dieser hohen Orientierung erklärt. Dieses soll im Folgenden, exemplarisch an einem $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{38}\text{Cu}_{11}$ -Film, ausführlich diskutiert werden.

Der hier betrachtete Film zeigt in den Röntgendiffraktogrammen sowohl in der Austenit- als auch in der Martensitphase scharfe Reflexe, die auf eine hohe Vorzugsorientierung hindeuten (s. Abb. 4.5 und Abb. 4.6). Der (200)-Reflex des Austenits z. B. variiert nur um $\pm 3^\circ$ bezogen auf die Schichtnormale. Von den Martensitreflexen, die vergleichbare Breite besitzen, ist der (022)-Reflex in χ -Richtung um etwa 7° aufgespalten, was ein Anhaltspunkt für die Ausbildung zweier Martensitvarianten senkrecht zur Substratebene ist.

TEM-Untersuchungen der Schicht (s. Abb. 4.18) zeigen, dass sich an der Grenzfläche Substrat-Film eine durchgehende bis zu 50 nm dicke Zwischenschicht bildet, die mittels EDX als Ti_2Ni (mit geringem Cu-Anteil) identifiziert wurde. Von der Struktur und den Gitterparametern her könnte es sich hierbei auch um die $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ -Phase handeln [72, 86]. Ein O-Anteil der Schicht, lässt sich jedoch nicht innerhalb der Nachweisgrenze verifizieren, so dass diese Phase hier vermutlich nicht vorliegt.

Ti_2Ni ist eine Phase, die sich in Ti-reichen TiNiCu-Legierungen bildet, wie in dem von van Loo *et al.* [27] erstellten ternären Phasendiagramm zu sehen ist (s. Abb. 6.1). Das Phasendiagramm bezieht sich auf eine Temperatur von 800°C und gilt in dieser Form für Massivmaterialien. Der Existenzbereich der Austenitphase (B2) (hier rot dargestellt) ist sehr schmal und bereits eine Konzentration von über 50.5 at% Ti hat die Bildung der Ti_2Ni -Phase (blau dargestellt) zur Folge.

Ein XPS-Tiefenprofil des amorphen Films (vor der Kristallisation) zeigt eine homogene Zusammensetzung in Wachstumsrichtung (s. Abb. 4.4). Nach der Kristallisation wurde ebenfalls ein Tiefenprofil aufgenommen, in dem zu ersehen ist, dass die zunächst homogene Zusammensetzung sich im unteren Bereich der Schicht, an der Grenzfläche zum Substrat verändert, wobei die festgestellte Konzentration hier auf die Ti_2Ni -Phase hindeutet. Die beobachtete $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{Cu})$ -Lage entsteht also erst bei der Kristallisation des amorphen Films.

Anhand der Röntgenbeugungsmessungen wurde festgestellt, dass auch das $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{Cu})$

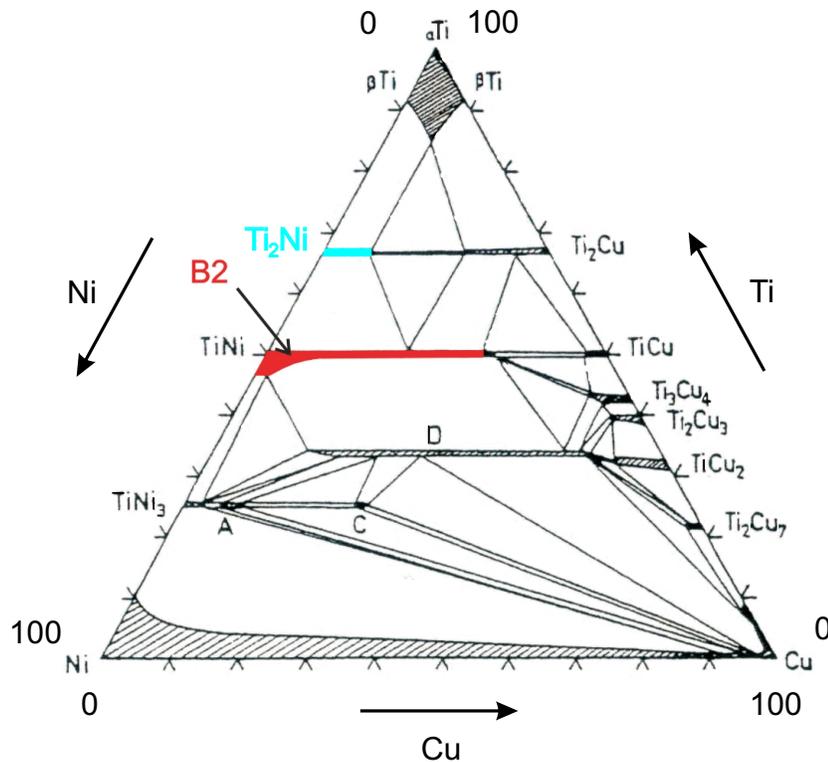


Abbildung 6.1: Ternäres Phasendiagramm von TiNiCu bei 800 °C, abgeleitet für Massivmaterialien [27].

stark vorzugsorientiert vorliegt, da auch hier scharfe schmale Reflexe vorhanden sind (s. Abb. 4.8 b)). Hieraus ergibt sich die Vermutung, dass der Film die hohe Vorzugsorientierung der $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{Cu})$ -Zwischenschicht übernimmt, welche sich beim Glühprozess einstellt.

Eine wichtige Rolle bei der Phasenbildung dürfte die Wechselwirkung zwischen dem hoch reaktiven Ti, welches aus der Gasphase angeboten wird, und dem Sauerstoff, der im SiO_2 des Substrats gebunden ist, spielen.

Untersuchungen zum Filmwachstum auf oxidischen (Film-)Substraten wurden von Abermann *et al.* durchgeführt [87, 88, 89]. Diese beschäftigen sich mit dem Wachstum von Ti-Filmen auf TiO_2 -Filmen, wobei während der Schichtherstellung die intrinsischen Spannungen gemessen wurden. Je nachdem, ob die Substrate amorph oder kristallin sind, werden zwei verschiedene Wachstumsmoden festgestellt.

Bei der Abscheidung von Ti auf einer amorphen Unterlage, beobachteten sie die Ausbildung einer polykristallinen Ti-Schicht.

Ein Anlassen des amorphen TiO_2 -Films bei 400 °C für 20 min führt hingegen zu einem quasi einkristallinen TiO_2 -Film (die genaue Kristallisationstemperatur von TiO_2 wurde hierbei nicht angegeben). Ein Ti-Film, der auf dieser Unterlage abgeschieden

wird, weist eine sehr hohe Orientierung auf. In diesem Fall stellte sich bei Bildung der ersten Monolage eine Druckspannung ein, die mit steigender Schichtdicke in Zugspannung übergeht. Die Autoren interpretieren dies mit einer Reaktion des ankommenden Ti mit dem Sauerstoff auf der kristallinen Substratoberfläche. Es kommt zur Oxidation der ersten Ti-Monolage und einer Reduktion des TiO_2 Substrats. Nach dieser Reaktion wächst der Film dann epitaktisch auf [90].

Analog ist davon auszugehen, dass es auch im Falle der Deposition von TiNiCu auf SiO_2 zu einer Reaktion zwischen Ti und dem Sauerstoff des Substrates kommt, in deren Verlauf sich eine dünne TiO_2 -Schicht herausbildet, die kristallin und hochorientiert vorliegt und die eine Unterlage für die $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{Cu})$ -Phase bildet. Hinweise hierfür liefern sowohl TEM-Aufnahmen als auch Röntgenmessungen. Bei den Querschliff-TEM-Untersuchungen wurde eine nur wenige nm dicke Schicht an der Grenzfläche zum Substrat festgestellt, die zwar nicht eindeutig identifiziert werden konnte, bei der es sich jedoch vermutlich um eine eben solche TiO_2 -Schicht handelt. In Röntgenbeugungsmessungen wurde der (110)-Reflex des TiO_2 beobachtet (s. Abb. 4.8 a)), der ebenfalls eine hohe Orientierung in χ -Richtung aufweist, dieser ist jedoch vermutlich zum überwiegenden Teil auf das TiO_2 auf der Oberfläche des Films zurückzuführen.

Wie aus dem Röntgendiffraktogramm in Abb. 4.8 b) zu ersehen ist, handelt es sich beim Hauptreflex des Ti_2Ni um den (333)/(511)-Reflex, der die Orientierung der fcc- Ti_2Ni Einheitszelle senkrecht zur Substratebene angibt. Obwohl man den (333)- und (511)-Reflex, aufgrund ihrer Überlagerung in 2Θ nicht voneinander trennen kann, ist aus reinen Symmetriegründen darauf zu schließen, dass es sich hier nur um den (333)-Reflex handelt, der für eine quasi dichtest gepackte Lagenstruktur in Wachstumsrichtung steht. Aufgrund der sehr komplexen Kristallstruktur des Ti_2Ni (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$) mit 96 Atomen pro Einheitszelle [72] ist es notwendig, sich die Konfiguration der Atome in der Ebene hinsichtlich der (333)-Orientierung zu veranschaulichen. Es stellt sich heraus, dass es eine ganze Anzahl verschiedener Ebenen gibt, deren Ebenennormale in [111]-Richtung liegt. Eine Ebene ist hierbei vor den anderen ausgezeichnet, da diese vollständig aus Ti-Atomen aufgebaut ist. Daher wird angenommen, dass diese Ebene eine entscheidende Rolle bei der Strukturbildung spielt. Die Ebene ist in Abb. 6.2 dargestellt, basierend auf einem Gitterparameter von 1.1438 nm für die Ti_2Ni -Einheitszelle, der in den TEM-Untersuchungen aus den Elektronenbeugungsdaten ermittelt wurde. Der im Vergleich zu Literaturangaben ($a = 1.1319$ nm [72]) leicht größere Wert für den Gitterparameter ist auf den geringen Cu-Anteil (etwa 3 at%) in der Ti_2Ni -Phase zurückzuführen, durch den das Gitter aufgeweitet wird. In blau eingetragen ist die mögliche Passung des Ti_2Ni -Gitters mit dem darunterliegenden TiO_2 -Gitter, wobei für dieses eine (110)-Orientierung angenommen wird, wie sie in den Röntgenmessungen beobachtet wurde. In rot angedeutet ist die Passung des auf dem Ti_2Ni deponierten TiNiCu-Film in (100)-Orientierung. (Die Seitenlängen der farbig markierten Zellen entsprechen Vielfachen der Gitterparameter der genannten Strukturen.)

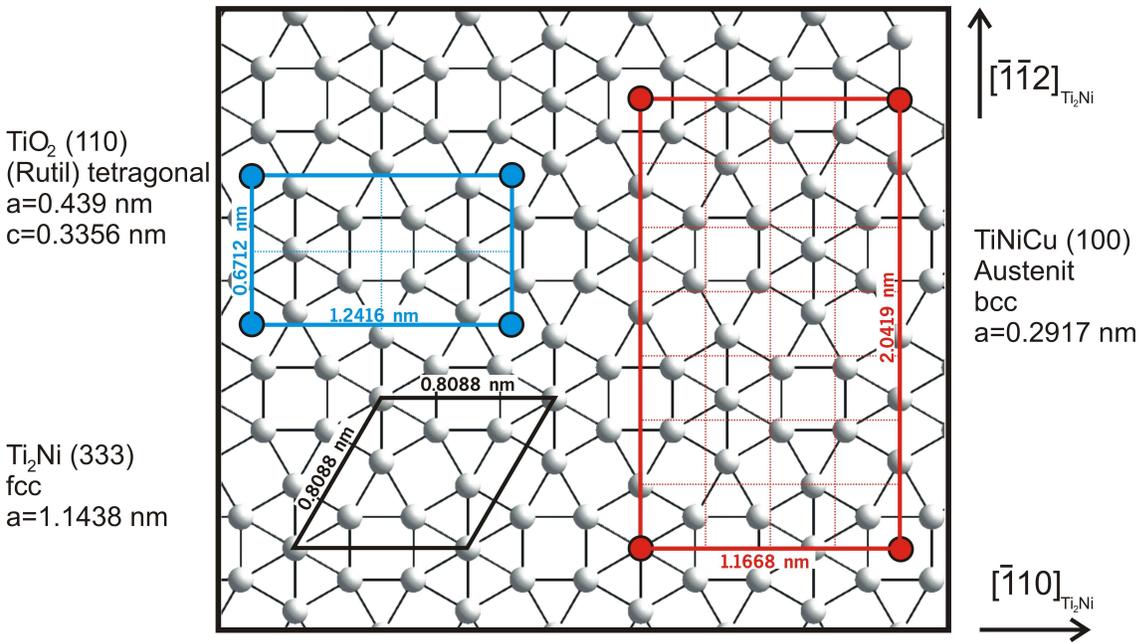


Abbildung 6.2: Atomare Konfiguration der (333)-Ebene von Ti_2Ni . Die Ebene besteht nur aus Ti-Atomen. Schematisch angedeutet ist in blau die mögliche Passung des Ti_2Ni -Gitters mit TiO_2 und in rot die Passung des Ti_2Ni -Gitters mit dem TiNiCu -Film. Die angegebenen Gitterparameter wurden aus Elektronenbeugungsdaten ermittelt.

Die Seitenansicht der Ti-Ebene (s. Abb. 6.3) lässt eine deutliche Korrugation erkennen (max. 0.07 nm), jedoch passt das hier gezeigte quasi hexagonale Gitter mit dem darunterliegenden $\text{TiO}_2(110)$ -Gitter mit einer Gitterabweichung von max. 4 % gut zusammen. Für das TiO_2 wurden die Gitterparameter des TiO_2 an der Oberfläche des Films für die Abschätzung verwendet. Auch der TiNiCu -Film und die $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{Cu})$ -Lage passen mit einer maximalen Fehlpassung von ebenfalls etwa 4 % gut zusammen, wenn von einer (100)-Orientierung der Austenitphase ausgegangen wird.

Da sich die hier beschriebene Phasensequenz erst bei der Kristallisation ausbildet, ist es



Abbildung 6.3: Konfiguration der $\text{Ti}_2\text{Ni}(333)$ -Ebene, in Seitenansicht entlang der $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung (Abb. 6.2 zeigt die Aufsicht auf diese Ebene). Die Ebene besteht ausschließlich aus Ti-Atomen deren Durchmesser hier dem Goldschmidt-Radius entsprechen ($d = 0.147 \text{ nm}$).

wichtig, die Kristallisationstemperaturen der einzelnen Phasen zu betrachten, um ein Kristallisationsschema hieraus ableiten zu können. Buschow untersuchte die Kristallisation von $\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x$ -Legierungen an schnell abgeschreckten Bändern [91]. Während die maximale Kristallisationstemperatur für $\text{Ti}_{42}\text{Ni}_{58}$ bei 549°C beobachtet wird, liegt z. B. die Temperatur für $\text{Ti}_{70}\text{Ni}_{30}$ um 106°C niedriger und zwar bei 443°C . Chen und Wu verglichen die Kristallisationstemperaturen dünner TiNi-Filme mit denen von TiNiCu-Filmen [92] und stellten fest, dass durch die Substitution des Ni durch Cu die Kristallisationstemperatur abgesenkt wird. Die Daten aus beiden gerade genannten Arbeiten sind in Abb. 6.4 zusammengestellt. Die Kristallisationstemperatur, die man mittels

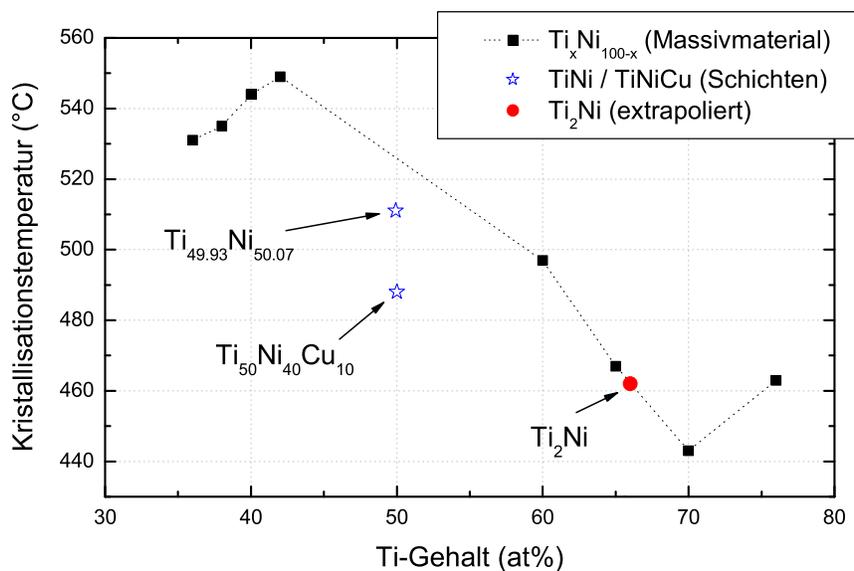


Abbildung 6.4: Kristallisationstemperaturen von $\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x$ und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ (nach Buschow [91] und Chen und Wu [92]).

Extrapolation aus diesem Diagramm für Ti_2Ni erhält, beträgt 460°C und liegt somit immer noch unterhalb der von $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$.

Da TiO_2 , wie oben schon angedeutet, schon bei 400°C kristallin vorliegt [89], ist davon auszugehen, dass die Kristallisation der Gesamtschicht an der Grenzfläche zwischen Substrat und Film an der sich gebildeten TiO_2 -Schicht einsetzt und von hier aus bis zur Oberfläche voranschreitet. In diesem Fall existiert also nur eine Kristallisationsfront, die ihren Ursprung an der Grenzfläche Substrat-Film hat (s. Abb. 6.5).

Wie in Kapitel 4.3 gezeigt, sind Position und Breite der bei TiNiCu-Schichten auftretenden Röntgenreflexe stark von der Zusammensetzung der Legierung abhängig. Exemplarisch an einer $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ -Gradientenschicht wurde der Einfluss unterschied-



Abbildung 6.5: Schema der Phasenbildung während der Kristallisation eines TiNiCu-Films. Die Pfeile deuten die Bewegungsrichtung der Kristallisationsfront an.

licher Konzentrationen auf die Vorzugsorientierung untersucht, indem die Halbwertsbreiten der (200)-Austenit- und (200)-Martensitreflexe bestimmt und gegenüber dem Ti-Gehalt aufgetragen wurden (s. Abb. 4.11 und Abb. 4.12). Hierbei wurde beobachtet, dass es einen Konzentrationsbereich gibt, für den die Halbwertsbreiten der Reflexe minimal sind. Zu beachten ist hier, dass die angegebenen Zusammensetzungen einen Mittelwert der Gesamtschicht widerspiegeln, wobei ein Konzentrationsprofil entlang der Schichtnormalen ($\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{Cu}) + \text{TiNiCu}$) nicht berücksichtigt wurde. Die Werte der HWB liegen tendenziell auf Parabeln, die entsprechend dem jeweiligen Cu-Gehalt parallel zueinander verschoben sind.

Die Minima der Parabeln liegen abhängig vom Cu-Gehalt zwischen 52 at%Ti und 56 at%Ti. Da die Voraussetzung für die Bildung der Ti_2Ni -Phase ein lokaler Ti-Überschuss ist, wird sich also auch hier eine Ti_2Ni -Lage an der Grenzfläche gebildet haben, deren hohe Orientierung von dem TiNiCu-Film übernommen wurde. Je größer der Überschuss an Ti, desto mehr Ti_2Ni wird gebildet, so dass die Dicke der Ti_2Ni -Schicht direkt von der Ti-Konzentration abhängig ist.

Mit weiter steigendem Ti-Gehalt nimmt die Vorzugsorientierung wiederum ab bzw. die HWB der Reflexe nimmt zu. Auch in diesem Fall wird sich eine Ti_2Ni -Zwischenschicht an der Grenzfläche zum Substrat bilden, jedoch kommt es aufgrund der hohen Ti-Konzentration zusätzlich zur Bildung von Ti_2Ni im Volumen der Schicht. Es setzt also ein konkurrierender Prozess ein, zwischen planarer Phasenbildung an der Grenzfläche und Phasenbildung im Schichtvolumen (s. Abb. 6.6). In den Röntgendiffraktogrammen von Filmen mit hohem Ti-Anteil (> 56 at%) werden Reflexe beobachtet, die dem Ti_2Ni zuzuordnen sind, aber als durchgehende Beugungsringe auftreten, welche auf eine polykristalline Struktur hindeuten. Das Auftreten dieser nichtorientierten Reflexe lässt sich dadurch erklären, dass die im Volumen gebildeten Ti_2Ni -Ausscheidungen keine Orientierungsbeziehung zur Umgebung besitzen. Zusätzlich zu der Kristallisationsfront, die von der Grenzfläche Substrat-Film ausgeht, gibt es hier also weitere Kristallisationszentren im Volumen der Schicht.

Wie aus dem Phasendiagramm in Abb. 6.1 hervorgeht, sollte sich für Ti-Konzentrationen

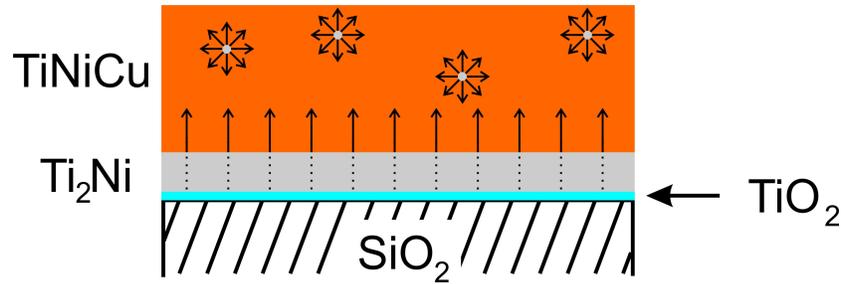


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung einer gemeinsamen Kristallisation an der Grenzfläche und im Volumen.

unterhalb von 50 at%, keine Ti_2Ni -Phase bilden. Es wird jedoch beobachtet, dass auch TiNiCu-Filme mit geringem Ti-Gehalt eine Vorzugsorientierung aufweisen. Hier muss davon ausgegangen werden, dass es trotz nomineller Unterstöchiometrie zur Ausbildung von Ausscheidungen kommt. Vermutlich bildet sich aufgrund des oxidischen Substrats ein Gradient im chemischen Potential aus, der zu einer Ti-Segregation zur Unterlage führt. An dieser treten dann zumindest lokal Bereiche auf, für die der Ti-Gehalt über 50 at% liegt und es so zur Ausbildung der Ti_2Ni -Phase kommt. In diesem Falle würde sich eine nur sehr dünne Ti_2Ni -Schicht bilden oder aber die Phase liegt nicht mehr zusammenhängend vor, so dass sich einzelne Ti_2Ni -Inseln bilden. Die Röntgenmessungen zeigen in diesem Fall keinerlei Hinweise auf das Vorliegen einer Ti_2Ni -Phase, jedoch wäre die Intensität der Reflexe für die gerade beschriebene Situation zu gering um detektiert zu werden.

In den Röntgendiffraktogrammen lässt sich bei einem sehr niedrigen Ti-Gehalt ($\text{Ti} < 47 \text{ at}\%$) zusätzlich der (110)-Austenitreflex beobachten, der auf ein Wachstum mit hohem Anteil von dichtest gepackter Lagenstruktur hinweist. Auch dieser Reflex weist eine Vorzugsorientierung auf. Wie schon erwähnt wird vermutet, dass sich aufgrund des sehr geringen Ti-Gehalts keine durchgehende Ti_2Ni -Schicht bildet, sondern stattdessen einzelne Ti_2Ni -Inseln entstehen. Hier treten nun zwei konkurrierende Orientierungen auf. Die Inseln induzieren weiterhin ein orientiertes Wachstum des TiNiCu-Films in [100]-Richtung, während das Gefüge zwischen diesen Bereichen in anderer Orientierung kristallisiert (s. Abb. 6.7 a)). Eine geometrische Abschätzung der Fehlpassung zwischen der TiO_2 -Schicht (die sich vermutlich unabhängig vom Ti-Gehalt bildet) und dem Gitter des (110)-Austenits beträgt nur etwa 2% (s. auch Abb. 6.2), so dass hiermit die Vorzugsorientierung des (110)-Reflexes erklärt werden könnte.

6.1.3 Vergleich zu Sputterschichten

Auch bei TiNiCu-Sputterschichten wurde anhand von TEM-Aufnahmen eine dünne $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{Cu})$ -Zwischenschicht an der Grenzfläche zum Si-Substrat festgestellt [20]. Hier weisen die Schichten nach der Kristallisation jedoch eine polykristalline Mikrostruktur

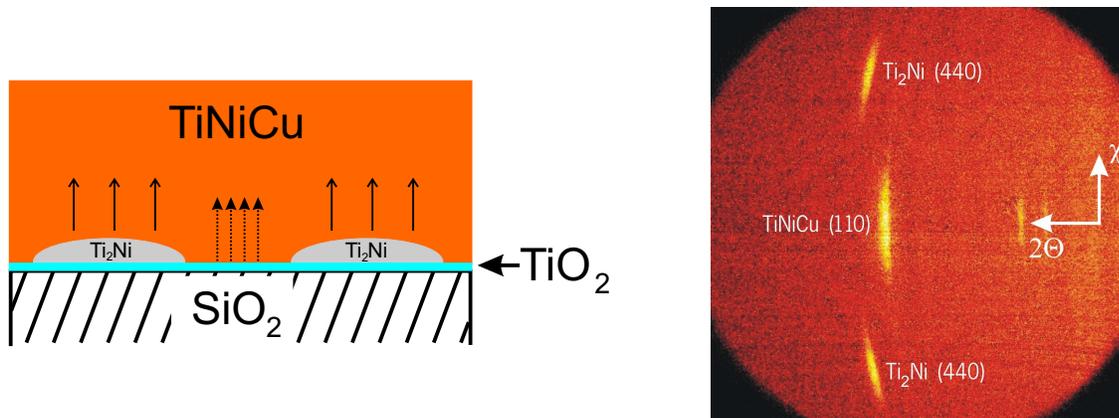


Abbildung 6.7: a) Veranschaulichung der Entstehung konkurrierender Vorzugsorientierungen, b) Austenitphase in (110)-Orientierung ($22.4^\circ < 2\Theta < 57.4^\circ$, $-63^\circ < \chi < -117^\circ$).

tur auf, und es ist keine bevorzugte Orientierung zu beobachten. Diese Filme wurden identisch zu den mittels MBE hergestellten Schichten zunächst amorph auf thermisch oxidierte Si-Wafer abgeschieden und nach der Deposition kristallisiert. Die intensitätsstärksten Reflexe dieser Proben sind der (110)-Reflex im Austenit und der (111/020)¹-Reflex im Martensit. Auch in der Literatur sind für das System TiNiCu immer diese Reflexe als Hauptreflexe angegeben [24, 92, 93]. Das Besondere bei den mittels MBE hergestellten Schichten ist nun, dass (mit einigen wenigen Ausnahmen) diese Reflexe, unabhängig von der Cu-Konzentration, überhaupt nicht auftreten (s. Abb. 6.8), es liegt also eine völlig anders geartete Intensitätsverteilung vor.

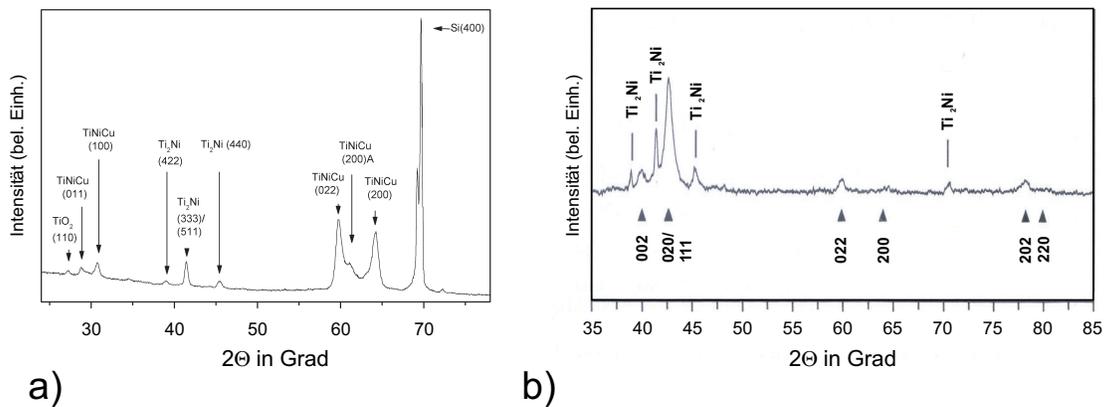


Abbildung 6.8: a) Röntgendiagramm einer mittels MBE hergestellten Ti_{51.7}Ni₃₈Cu₁₁-Schicht und b) einer freitragenden gesputterten Ti_{51.7}Ni_{39.7}Cu_{8.6}-Schicht [20].

Je nach Depositionsverfahren ergibt sich also eine völlig andere Mikrostruktur in den TiNiCu-Filmen. Dies wird auch anhand der Rastertunnelmikroskop(STM)-Aufnahmen

¹Die beiden Reflexe überlagern sich.

in Abb. 6.9 bestätigt.

Zum einen ist hier die Oberfläche des mittels MBE hergestellten TiNiCu-Films gezeigt. Der Durchmesser der Kristallite beträgt in diesem Fall etwa 120 nm, bei einer Korrugation von 9.2 nm. Es ist eine Vielzahl von Terrassen zu erkennen, die alle eine leichte Neigung aufweisen. Diese Beobachtung deckt sich mit den Röntgenbeugungsuntersuchungen, bei denen festgestellt wurde, dass die Kristallite bezüglich der Schichtnormalen nur um einige wenige Grad geneigt sind.

Im Gegensatz hierzu weist ein mittels Sputterverfahren hergestellter TiNiCu-Film eine deutlich geringere Korngröße von etwa 30 nm auf, wobei die Korrugation hier bei etwa 20 nm liegt. Die beiden Filme wurden vor den Aufnahmen jeweils an der Oberfläche durch Ar-Beschuss gereinigt (120 min bei 2.0 - 2.5 kV, 10 mA) und anschließend bei 620 °C im UHV ausgeheilt.

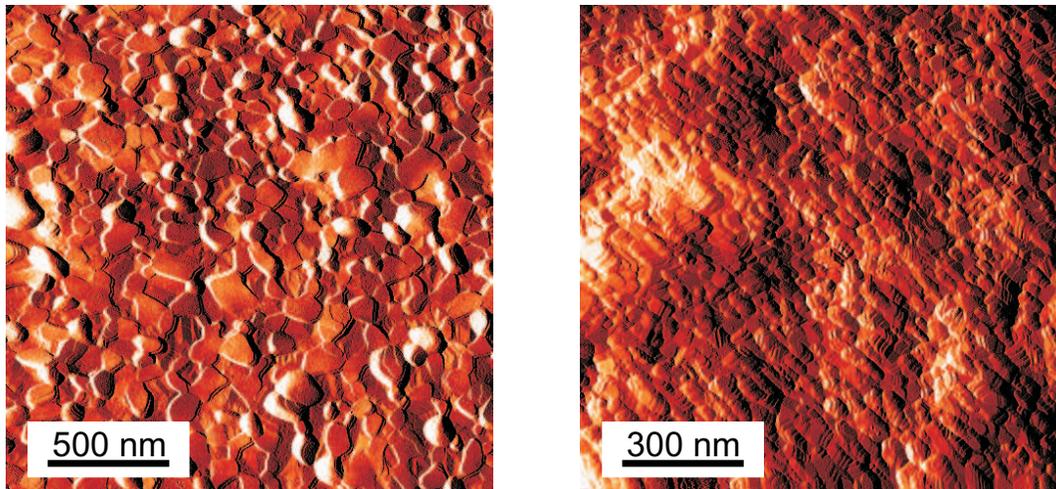


Abbildung 6.9: STM-Aufnahmen der Oberflächen einer mittels MBE hergestellten $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ -Schicht (links) und einer gesputterten Schicht gleicher Zusammensetzung (rechts).

Neben möglichen Restgaseinflüssen liegt der Hauptunterschied der beiden Beschichtungsverfahren in der kinetischen Energie, mit der die Deposition verbunden ist. Bei der Herstellung der Filme mittels MBE liegt die Energie der Teilchen nur im Bereich der thermischen Energie (meV). Beim Sputterverfahren, wo die Teilchen aus einem Target herausgeschlagen und auf das Substrat beschleunigt werden, liegt die mittlere Energie der Teilchen bei etwa 10 eV, es gibt jedoch auch einen höherenergetischen Bereich, in dem die Teilchen Energien von bis zu 100 eV besitzen [94, 95]. Die Energie dieser Atome ist groß genug, um bereits auf dem Substrat kondensierte Atome wieder freizusetzen. Daher sind für gesputterte Filme Mikrodefekte durchaus charakteristisch [12]. Außerdem wird in geringen Mengen das Sputtergas selbst mit in den Film eingebaut [96], welches dann vornehmlich an Korngrenzen segregiert.

Während MBE-Anlagen im UHV-Druckbereich betrieben werden, arbeiten viele Sputteranlagen, wie die hier verwendete, bei einem Basisdruck von

$10^{-6} - 10^{-7}$ mbar, so dass der Einfluss von Restgasen durchaus eine Rolle spielen kann.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die thermische Nachbehandlung bzw. die Kristallisation der Schichten. So wurden die gesputterten Schichten zwar unter Vakuum kristallisiert, allerdings geschah dies *ex situ* in einer anderen Anlage, wobei die Schichten zwischenzeitlich der äußeren Atmosphäre ausgesetzt waren. Daher wurde zum Vergleich eine amorphe MBE-Schicht präpariert, die ebenfalls einer *ex situ* Kristallisation unterzogen wurde. Als Ergebnis dieser Nachbehandlung zeigen sich ebenfalls polykristalline Reflexe, die sonst nur bei den Sputterschichten zu sehen sind. Eine Vorzugsorientierung ist in diesem Fall nicht festzustellen.

Anhand dieser Beobachtung lässt sich jedoch noch nicht abschließend feststellen, dass die Vorzugsorientierung nur dann auftritt, wenn die Filme *in situ* gegläht werden. So wurde z. B. auch an einer gesputterten Multilagenschicht², die als Sequenz von (2 nm Ti)/(50 nm Ti₅₀Ni₃₅Cu₁₅) Doppelschichten aufgewachsen und anschließend bei 650 °C (*ex situ*) homogenisiert wurde, eine Vorzugsorientierung gefunden (s. Abb. 6.10). Der gezeigte Martensitreflex besitzt eine (111)-Orientierung (dichteste Lagenpackung), also eine andere als bei den MBE-Schichten festgestellte Orientierung.

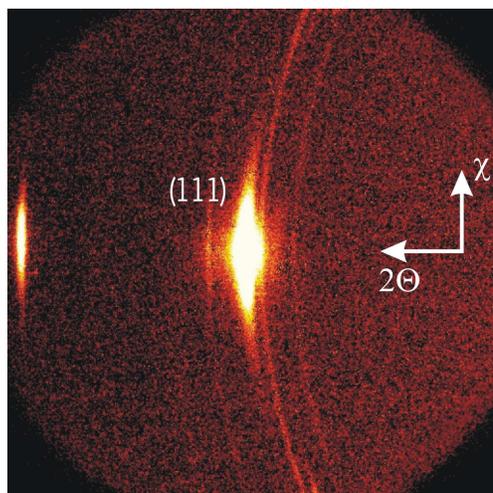


Abbildung 6.10: Röntgenbeugungsbild einer gesputterten TiNiCu-Schicht im Martensit, die aus einem (2 nm Ti)/(50 nm Ti₅₀Ni₃₅Cu₁₅)-Multilagen-System homogenisiert wurde.

Wie hier gezeigt, spielt es eine große Rolle, ob die amorphen Schichten *in situ* oder *ex situ* kristallisiert werden. In dem Fall, dass die Schichten kurzzeitig der äußeren Atmosphäre ausgesetzt werden, bildet sich an ihrer Oberfläche eine dünne TiO₂-Schicht. Aufgrund des Oxidfilms an der Oberfläche (und der schon erwähnten sehr niedrigen Kristallisationstemperatur von TiO₂) ist davon auszugehen, dass das Oxid eine zweite Kristallisationsfront, bestehend aus nicht-orientierten Kristalliten hervorruft, wobei

²Die Schicht wurde in der Gruppe *Smart Materials* bei caesar hergestellt.

die Kristallisation von der Oberfläche her (aufgrund unterschiedlicher Morphologie) anders verläuft als von der Grenzfläche Substrat-Film. Während sich an der Grenzfläche zum Substrat eine hochorientierte $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{Cu})$ -Schicht bildet, die als Unterlage für eine geordnete TiNiCu-Schicht dient, bildet sich an der Oberfläche der Schicht keine orientierte Keimschicht aus, so dass die Kristallisation von hier aus ungeordnet vor sich geht. Es existieren in diesem Fall also zwei Kristallisationsfronten, die aufeinander zulaufen (s. Abb. 6.11). In den Röntgenaufnahmen lassen sich jedoch keine Reflexe

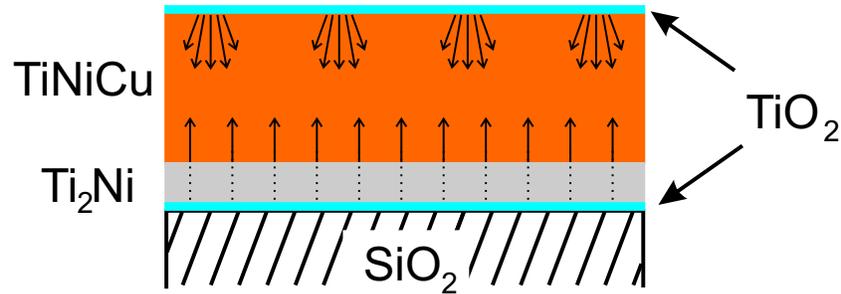


Abbildung 6.11: Kristallisationsschema einer *ex situ* Nachbehandlung.

ausmachen, die auf einen vorzugsorientierten Gefügeanteil hindeuten, wahrscheinlich weil diese von den Reflexen der polykristallinen Struktur überlagert sind.

Das unmittelbare Vergleichsexperiment, nämlich eine gesputterte Schicht *in situ* zu glühen war aufgrund fehlender technischer Voraussetzungen nicht möglich.

Aufgrund von Mikrodefekten, Diffusion von Sauerstoff und weiteren Restgaseinflüssen bei gesputterten Schichten ist durchaus zu erwarten, dass es bei den Sputterschichten zusätzlich zu den beiden Kristallisationsfronten an Oberseite und Unterseite des Films auch noch weitere Kristallisationszentren im Volumen der Schicht gibt.

Das Auftreten der Vorzugsorientierung bei gesputterten Multilagenschichten lässt sich mit dem oben beschriebenen Modell jedoch nicht ohne weiteres erklären. Allerdings ist das Vorliegen einer dichtesten Lagenpackung bei gesputterten Filmen und Multilagen durchaus üblich. Aufgrund der hohen kinetischen Energie der Atome kommt es hier zu einer Art Komprimierung der Atome innerhalb der Schichten (*atomic peening*) [97]. Bei den gesputterten Multilagen würde man davon ausgehen, dass von jeder Grenzfläche des Schichtsystems eine Kristallisationsfront ausgeht, die jeweils die gleiche Orientierung vermittelt. Wegen fehlender Details wurde dies jedoch nicht weiter untersucht.

6.1.4 Offene Fragen und Ausblick

Obwohl ein umfassendes Modell vorgestellt wurde mit dem sich die Entstehung der Vorzugsorientierung der TiNiCu-Schichten auf thermisch oxidierten Si-Substraten erklären lässt, bleiben im Detail noch eine Reihe offener Fragen bestehen.

So ist noch unklar, warum ein mittels MBE hergestellter $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ -Film auf thermisch

oxidiertem Si-Substrat keinerlei Vorzugsorientierung aufweist, obwohl auch hier die Voraussetzung für die Bildung einer Ti_2Ni -Schicht gegeben ist. Welche Rolle spielt also der Cu-Gehalt bei der Einstellung der hohen Orientierung? Eine mögliche Erklärung ist, dass aufgrund der Aufweitung des Gitters durch das Hinzulegieren von Cu, die Unterschiede zwischen den Gitterparametern von TiNiCu-Film und der $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{Cu})$ -Zwischenschicht kleiner werden, so dass die Fehlpassung zwischen den beiden Phasen abnimmt. (Das Hinzulegieren von 10 at% Cu zu $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ hat eine Gitteraufweitung von 1.2 % zur Folge [32]). Eine gute Passung zwischen beiden Gittern hat für das hier betrachtete System eine hohe Orientierungsbeziehung zur Folge, die im Idealfall zum Wachstum epitaktischer Schichten führen könnte.

Aus den durchgeführten Röntgenbeugungsmessungen unter Bragg-Brentano-Geometrie lassen sich jedoch nur Informationen der Gitterebenenabstände in Richtung der Schichtnormalen bestimmen und keine lateralen Gitterparameter. Da es sich bei der Austenitphase um eine kubische Phase handelt, sollten die Gitterparameter in der Ebene natürlich identisch zu dem Gitterparameter in Wachstumsrichtung sein. Spannungen in der Schicht verändern jedoch die Gitterparameter, so dass es Abweichungen hiervon gibt. Aufgrund der fehlenden Informationen über die lateralen Gitterparameter bei verschiedenen Cu-Konzentrationen, konnte die Passung zwischen den Gittern daher nicht exakt untersucht werden.

Ein Punkt, der noch weiterer Untersuchungen bedarf, ist die Aufspaltung des (022)-Martensitreflexes. Die Aufspaltung findet nur in einem eng begrenzten Konzentrationsbereich statt, während für Konzentrationen außerhalb dieses Bereichs keine Aufspaltung auftritt. Auch hier könnte wiederum die Passung mit der Unterlage eine wichtige Rolle spielen.

Weiterhin sollte ein gezielter Nachweis hinsichtlich der Ausbildung von TiO_2 an der Grenzfläche geführt werden, da diesem (wie gezeigt wurde) eine Schlüsselrolle bei der Orientierungsbildung zukommt. Interessant ist sicherlich auch, vor der Deposition des eigentlichen Films Zwischenschichten eines geeigneten Materials aufzubringen, um die Reaktion an der Grenzfläche zwischen Substrat und Film gezielt zu beeinflussen. Auch der Einsatz verschiedenster Substrate wäre hier denkbar.

6.2 NiMnAl-Schichten

Die NiMnAl-Schichten wurden wie auch die TiNiCu-Schichten auf thermisch oxidierte 4-Zoll Si-Wafer aufgebracht. Zusätzlich wurden MgO- und Al_2O_3 -Einkristalle als Substrat verwendet, um das Filmwachstum auf hochorientierten Unterlagen zu untersuchen.

Die Stöchiometrie der Filme lag in einem größeren Bereich um die Zusammensetzung von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}$. Ausgehend von den Phasendiagrammen in Abb. 2.14 ist für einen Al-

Gehalt von 25 at% die höchste Curie-Temperatur zu erwarten, während bei geringerer Al-Konzentration die Martensitstarttemperatur ansteigt und somit gute Voraussetzungen für die Koexistenz von martensitischer Phase und Ferromagnetismus gegeben sind. Während die NiMnAl-Schichten auf den Einkristallsubstraten bei einer Temperatur von $T_{sub} = 400\text{ °C}$ unmittelbar kristallin aufwuchsen, wurden die Schichten, welche bei einer Substrattemperatur von 200 °C auf die thermisch oxidierten Si-Wafer aufgedampft wurden, zunächst einer thermischen Nachbehandlung unterzogen, um diese vollständig zu kristallisieren. Sie wurden unmittelbar nach der Deposition *in situ* mit einer Rate von 20 °C/min auf 400 °C geheizt, dort für 60 min geglüht und anschließend mit ebenfalls 20 °C/min wieder abgekühlt. Zusätzlich wurden Proben bei 200 °C und bei 800 °C nachbehandelt.

6.2.1 Phasengebiete und Einfluss der Valenzelektronen

Das in Abb. 6.12 gezeigte ternäre Phasendiagramm stellt einen vergrößerten Ausschnitt aus dem Phasendiagramm in Abb. 5.1 dar, in welchem die Konzentrationsverteilung aller hergestellten NiMnAl-Gradientenschichten auf thermisch oxidierten Si-Substraten aufgetragen ist. Jedem Messpunkt liegt ein Röntgendiffraktogramm zugrunde, aus dem sich die bei Raumtemperatur auftretende Struktur (Austenit oder Martensit) bestimmen lässt, so dass eine Zuordnung der Phasen zur jeweiligen Zusammensetzung möglich ist. Die beobachteten Phasen sind in dem ternären Diagramm farblich markiert. Deutlich zeichnet sich eine geradlinige scharfe Grenze zwischen den beiden Strukturbereichen ab (hier gestrichelt dargestellt). Zusammensetzungen, bei denen beide Phasen vorliegen wurden nicht speziell gekennzeichnet, daher gibt es einen gewissen Überlappbereich beider Phasen. Ein Vergleich der hier ermittelten Phasengrenze mit experimentellen Daten aus der Literatur, wie z. B. den Phasendiagrammen in Abb. 2.14 und Abb. 2.16, zeigt eine gute Übereinstimmung des Stabilitätsbereichs der Martensitphase bei Raumtemperatur. Die gerade genannten Phasendiagramme enthalten jedoch nur sehr wenige Messpunkte bei Raumtemperatur. Im Vergleich hierzu bietet Abb. 6.12 wesentlich detailliertere Informationen.

Zusätzlich sind in das Diagramm einzelne Geraden eingezeichnet, die jeweils einer konstanten mittleren Valenzelektronenkonzentration (e/a) entsprechen. Das Besondere hier ist, dass sich eine e/a -Abhängigkeit der Phasengrenze bei konstanter Temperatur beobachten lässt, welche aus anderen Phasendiagrammen, wie z. B. Abb. 2.14 und Abb. 6.17, so nicht hervorgeht.

Die in dieser Arbeit ermittelte Grenze zwischen Austenit- und Martensitstruktur liegt gerade innerhalb des Intervalls $7.45 < e/a < 7.85$. Die Martensitstruktur wird bis zu einem e/a -Verhältnis von etwa 8.0 beobachtet. Legierungen, deren e/a -Verhältnis größer als 8.0 ist, wurden hier nicht untersucht. Für Konzentrationen, die ein e/a -Verhältnis von weniger als 7.45 aufweisen, wird bei Raumtemperatur kein Martensit mehr beob-

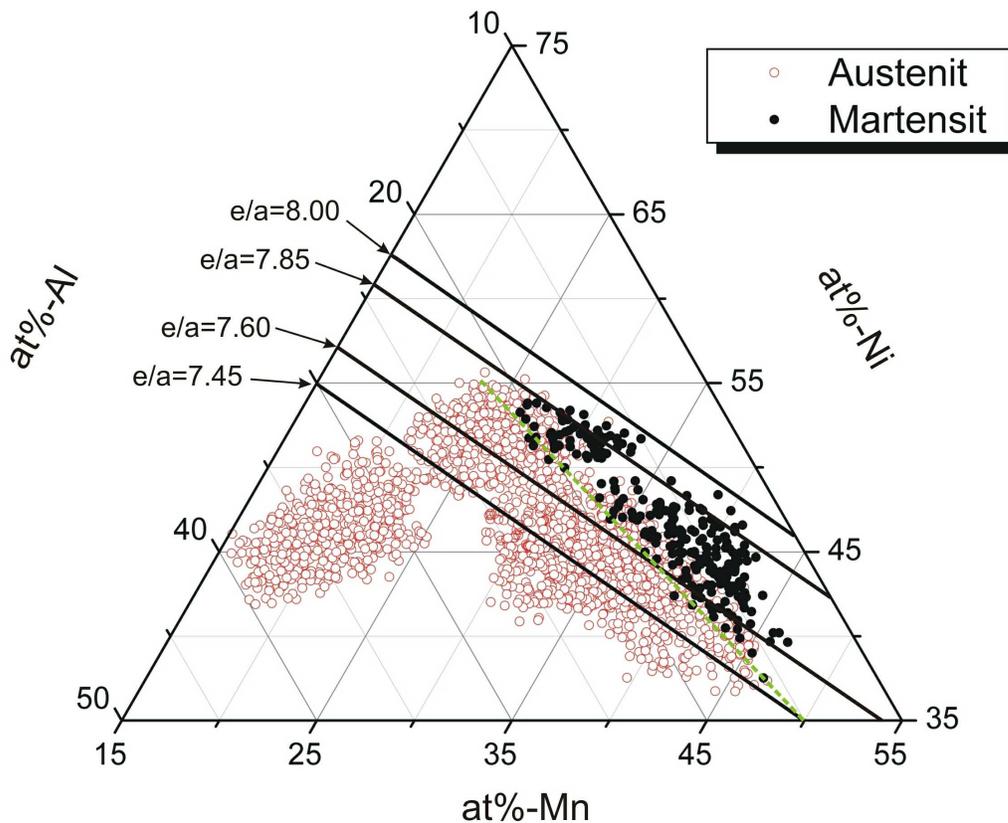


Abbildung 6.12: Stabilitätsbereiche der NiMnAl-Martensit- und Austenitphase bei Raumtemperatur. Der Verlauf der Phasengrenze ist hierbei nur angedeutet (gestrichelte Linie).

achtet. Dies steht in Übereinstimmung mit konzeptionellen Überlegungen von Wuttig *et al.* [48], die ein e/a -Verhältnis von 7.4 als untere Grenze angeben, jenseits derer die Martensitphase in ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen nicht mehr stabil ist.

Analogien hierzu gibt es bei den sogenannten Hume-Rothery-Phasen. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Phasenstabilität abhängig ist von der mittleren Valenzelektronenkonzentration e/a . So transformieren z. B. binäre bcc-Cu-Legierungen nahe eines kritischen e/a -Verhältnisses von $3/2$ martensitisch [100]. Bei den Hume-Rothery-Phasen gibt es weitere charakteristische e/a -Verhältnisse, bei denen jeweils intermetallische Verbindungen gleicher Struktur gefunden werden (s. Tabelle 6.1). Daher werden diese Phasen auch als Elektronenphasen bezeichnet im Gegensatz zu Phasen, deren Stabilitätsgebiete z. B. von geometrischen Faktoren abhängig sind. Das Auftreten solcher Elektronenverbindungen hängt eng mit der metallischen Bindung zusammen und lässt sich mit Hilfe der Elektronentheorie recht gut erklären (siehe z. B. [101]). Für die Berechnung des e/a -Verhältnisses bei den Hume-Rothery-Phasen werden bei den

e/a	3/2 (= β -Phasen)			21/13	7/4
Struktur	CsCl- Struktur	β -Mn Struktur	hex. dichteste Packung	γ -Messing Struktur	hex. dichteste Packung
Beispiel	CuNi	Ag ₃ Al	Cu ₃ Ga	Cu ₅ Zn ₈	CuZn ₃

Tabelle 6.1: Klassifizierung der Hume-Rothery-Elektronenphasen nach Struktur und mittlerer Valenzelektronenkonzentration e/a.

Übergangselementen die d-Elektronen zum Teil nicht mitgezählt. So wird die Wertigkeit von Fe, Co, Ni z. B. mit Null angesetzt, Mn wird mit 3 gerechnet. Hieraus ergibt sich, dass Ni₂MnAl nach dieser Berechnungsgrundlage einem e/a-Verhältnis von 3/2 entspricht und somit eine typische β -Phasen-Legierung darstellt.

Wie aus Abb. 6.12 zu ersehen ist, verläuft die Grenze zwischen Austenit- und Martensitphase weder parallel zu den Achsen des ternären Diagramms noch parallel zu den eingezeichneten e/a-Geraden, was andeutet, dass die Ursachen für den hier beobachteten Verlauf sehr komplex sein müssen. Es existiert also kein festes e/a-Verhältnis, bei dem die Austenit- oder Martensitstruktur instabil wird und in die jeweils andere Struktur umwandelt. Im Martensit sind jedoch eine Vielzahl von Varianten möglich (s. Abb. 2.17), wobei auch mehrere Strukturen gleichzeitig auftreten können, wie in Abschnitt 5.4 dargestellt. Da unterschiedliche Strukturen vermutlich auch bei unterschiedlichem e/a-Verhältnis instabil werden, könnte dies eine Erklärung dafür sein, warum die Phasengrenze nicht parallel zu den eingezeichneten e/a-Geraden verläuft.

Die Übergangstemperaturen der Formgedächtnisschichten wurden mit Hilfe der mechanischen Spannungsmessungen bestimmt. Die Martensitstarttemperatur der untersuchten Probenstücke lag je nach Konzentration zwischen 110 °C (Ni₄₅Mn₃₉Al₁₆) und 200 °C (Ni₄₈Mn₄₀Al₁₂). Es wurde beobachtet, dass die Übergangstemperaturen sehr empfindlich von der Konzentration der Proben abhängen. So hat eine Änderung der Zusammensetzung um etwa 1 at% pro Element eine Verschiebung der Martensitstarttemperatur von bis zu 30 °C zur Folge. Desweiteren wurde beobachtet, dass mit ansteigendem e/a-Verhältnis der Spannungshub abnimmt, während die Martensitstarttemperatur zunimmt (s. Abb. 5.4).

Auch andere Gruppen untersuchten die Abhängigkeit der Martensitstarttemperatur von magnetischen Formgedächtnislegierungen vom e/a-Verhältnis [46, 47, 48, 102, 103], wobei die meisten Ergebnisse für NiMnGa vorliegen. Chernenko zeigte für das NiMnGa-System, dass eine empirische lineare Beziehung zwischen Martensitstarttemperatur M_s und e/a-Verhältnis existiert [46]. Aber auch andere magnetische FGL mit Heusler-Struktur, wie z. B. CoNiGa, CoMnAl und NiMnAl wurden untersucht und zeigen tendenziell ebenfalls eine lineare Abhängigkeit. Sämtliche dieser Untersuchungen wurden

an Massivmaterialien durchgeführt. In Abb. 6.13 ist nun ein Diagramm gezeigt, welches aus der Arbeit von Schlagel *et al.* [103] entnommen wurde. Die eingetragenen Werte stammen aus Messungen an NiMnGa, zusätzlich wurden jedoch auch die im Rahmen dieser Arbeit an NiMnAl-Legierungen festgestellten Übergangstemperaturen eingetragen, um eine lineare Abhängigkeit von e/a zu demonstrieren. Auch hier deutet

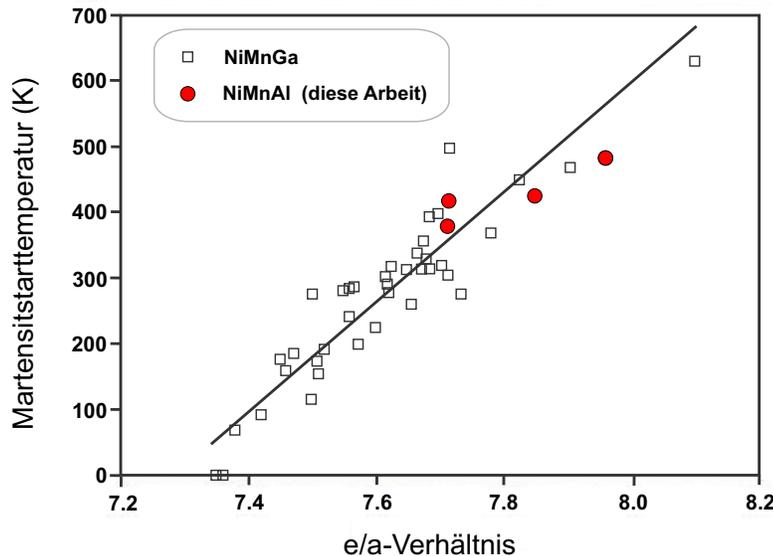


Abbildung 6.13: Abhängigkeit der Martensitstarttemperatur M_s von der mittleren Valenzelektronenzahl pro Atom e/a [103]. Zusätzlich sind eigene experimentelle Daten von NiMnAl aufgetragen.

der Verlauf der Führungslinie an, dass es ein mittleres e/a -Verhältnis gibt, unterhalb dessen der Martensit nicht mehr stabil ist. Diese Stabilitätsgrenze liegt bei einem e/a -Verhältnis von etwa 7.4, wobei zur Zeit noch nicht bekannt ist, weshalb sie gerade bei diesem Wert auftritt [48].

6.2.2 Mikrostruktur und Phasensequenz

Die Austenitphase der NiMnAl-Schichten konnte anhand der Reflexe, die der B2-Struktur zuzuordnen sind, eindeutig identifiziert werden. Der Hauptreflex ist hierbei der (110)-Reflex, der nach Kippung der Probe in χ -Richtung um $35.3 \pm 0.2^\circ$ die größte Intensität aufweist (s. Abb. 5.5 a)). Die Verkippung entspricht genau dem Winkel zwischen der [111]- und der [110]-Richtung, was bedeutet, dass die [111]-Richtung parallel zur Substratnormalen orientiert ist (s. Abb. 6.14). Der Film liegt also in (111)-Orientierung vor, einer Orientierung, bei der die dichtest gepackten Ebenen nicht parallel zur Filmebene liegen.

Der (111)-Reflex wurde aufgrund zu geringer Intensität (s. Strukturfaktor Gl. (5.1)) hier jedoch nicht beobachtet, so dass unter einem Winkel von $\chi = -90^\circ$ keine Reflexe

zu beobachten waren.

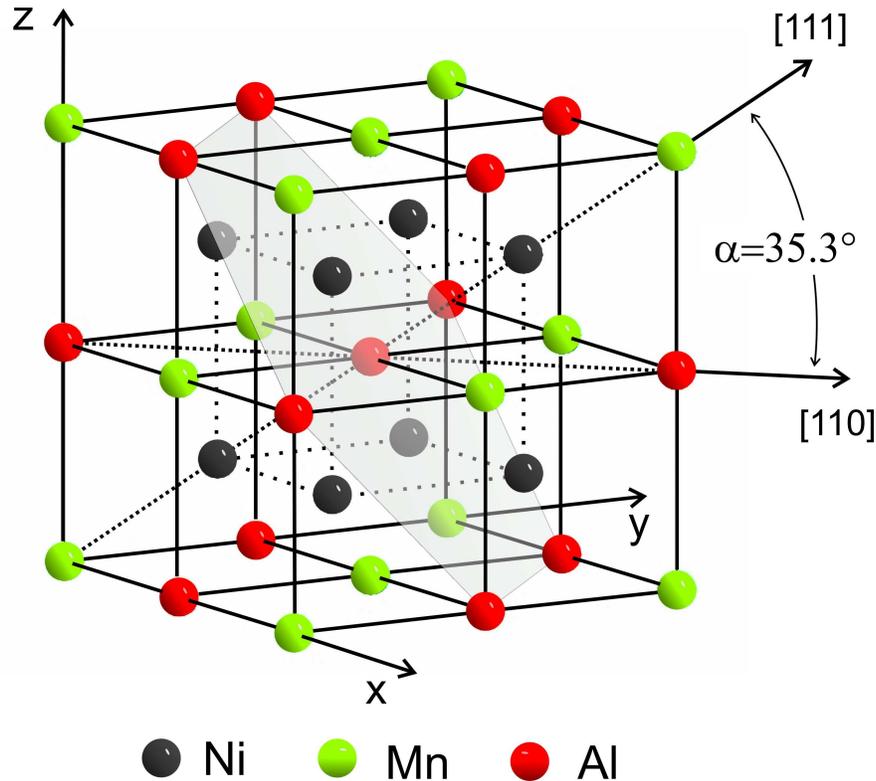


Abbildung 6.14: Gitterstruktur der Heusler-Phase. Hervorgehoben sind die (111)-Diagonalebene sowie die Orientierungsbeziehung zwischen [110]- und [111]-Orientierung.

In der Martensitphase werden im vergleichbaren Winkelbereich drei Beugungsmaxima beobachtet, die mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie mangels fehlender bzw. sich widersprechender Referenzdaten aus der Literatur nicht eindeutig identifiziert werden können. Diese Reflexe haben ihre maximale Intensität, wenn die Probe um $36 \pm 2^\circ$ in χ -Richtung gekippt wird.

Anhand von Beugungsbildern an TEM-Proben konnte gezeigt werden, dass es sich bei diesen Phasen um die 2M- und die 14M-Martensitstrukturen handelt.

Um die beobachteten Beugungsreflexe der Martensitstruktur zuordnen zu können, wurden von T. Büsgen im Rahmen einer Diplomarbeit *ab-initio* Simulationen durchgeführt [51]. Anhand der berechneten Strukturdaten konnten von ihm Röntgen-(Pulver)diffraktogramme der verschiedenen Martensitphasen simuliert werden. Die Übereinstimmung der experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit mit den von T. Büsgen simulierten Daten ist zunächst nicht ideal, was jedoch mit der Tatsache zusammenhängt, dass die Simulation für eine hochgeordnete Ni_2MnAl -Heusler-Phase (bei 0 K) durchgeführt wurde. Werden jedoch Korrekturen ausgeführt, die berücksichtigen, dass die experimentell untersuchte Probe eine abweichende Konzentration hat und nicht vollständig geordnet ist, so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen simulierten und

experimentell bestimmten Daten (s. Abb. 6.15). Hierbei wurde der Winkel β der 2M-Phase um 3° gegenüber der berechneten Struktur verringert und der Gittervektor c der 14M-Phase um 1% gegenüber des berechneten verlängert.

Da bei dem simulierten Diffraktogramm von einer Pulverprobe ausgegangen wird, können die theoretisch bestimmten Intensitäten von den gemessenen Intensitäten der kristallographisch vorzugsorientierten MBE-Schicht abweichen.

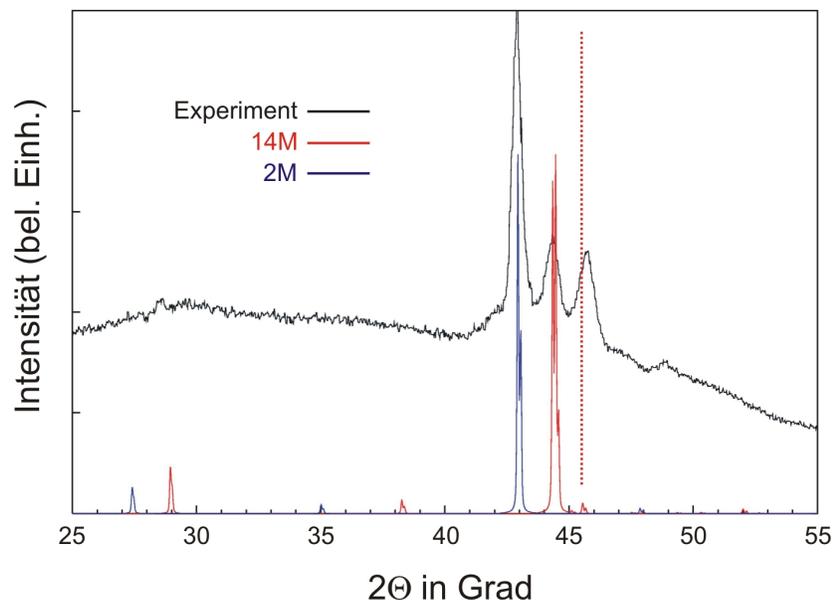


Abbildung 6.15: Vergleich des experimentell bestimmten Beugungsdiagramms der Martensitphase von NiMnAl mit dem simulierten Röntgendiffraktogramm der 2M- und 14M-Phasen [52].

Erst anhand dieser *ab-initio* Simulationen konnte eine Zuordnung der mittels Röntgendiffraktometrie beobachteten Martensitreflexe vorgenommen werden.

Das im vorangegangenen Kapitel beschriebene Modell, mit dem sich die hohe Vorzugsorientierung der TiNiCu-Filme auf thermisch oxidierten Si-Wafern begründen lässt, kann nun auch in ähnlicher Weise auf das NiMnAl-System angewendet werden, um die dort auftretende (111)-Orientierung zu erklären.

Analog zu der Beobachtung bei den TiNiCu-Schichten, dass eine Ti-Segregation zum oxidischen Substrat auftritt, ist es naheliegend, dass es (aufgrund der hohen chemischen Affinität des Al zum O) beim NiMnAl-System zu einer Anreicherung von Al an der Grenzfläche kommt, die zu einer strukturellen Ordnung ähnlich der von α -Al₂O₃ führt.

Untersuchungen von U. Diebold [104], die unter anderem das Wachstum von metallischen Schichten auf oxidischen Substraten (TiO₂) untersucht hat, bestätigen, dass die

Neigung von Al zur Oxidation sehr groß ist und zeigen, dass es z. B. beim Aufwachsen von reinem Al auf TiO_2 zur Oxidation an der Grenzfläche kommt.

Die (111)-Ebene der NiMnAl-Struktur (s. Abb. 6.16) entspricht einer hexagonalen Struktur, die sich mit einer Fehlpassung von $< 1\%$ fast perfekt auf einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ -Unterlage anordnen lässt (s. auch [105]). Ausgegangen wurde hierbei von einem Gitterparameter für NiMnAl von $a = 0.2941 \text{ nm}$ [44] und für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ von $a = 0.476 \text{ nm}$ und $c = 12.99 \text{ nm}$ [83]. Die (001)-Ebene von Al_2O_3 besteht ausschließlich aus Al-Atomen. Sie besitzt zudem eine leichte Korrugation ($< 0.1 \text{ nm}$).

Bei einem NiMnAl-Film in (110)-Orientierung würde (bei gleicher Unterlage) die Fehlpassung mehr als 8% betragen. Aufgrund der besseren Passung ist zu erwarten, dass die (111)-Orientierung (die hier auch beobachtet wird) gegenüber der (110)-Orientierung strukturell bevorzugt wird. Zusätzlich gilt, dass die (111)-Orientierung eine dichtest gepackte Flächenbelegung mit Al-Atomen gewährleistet.

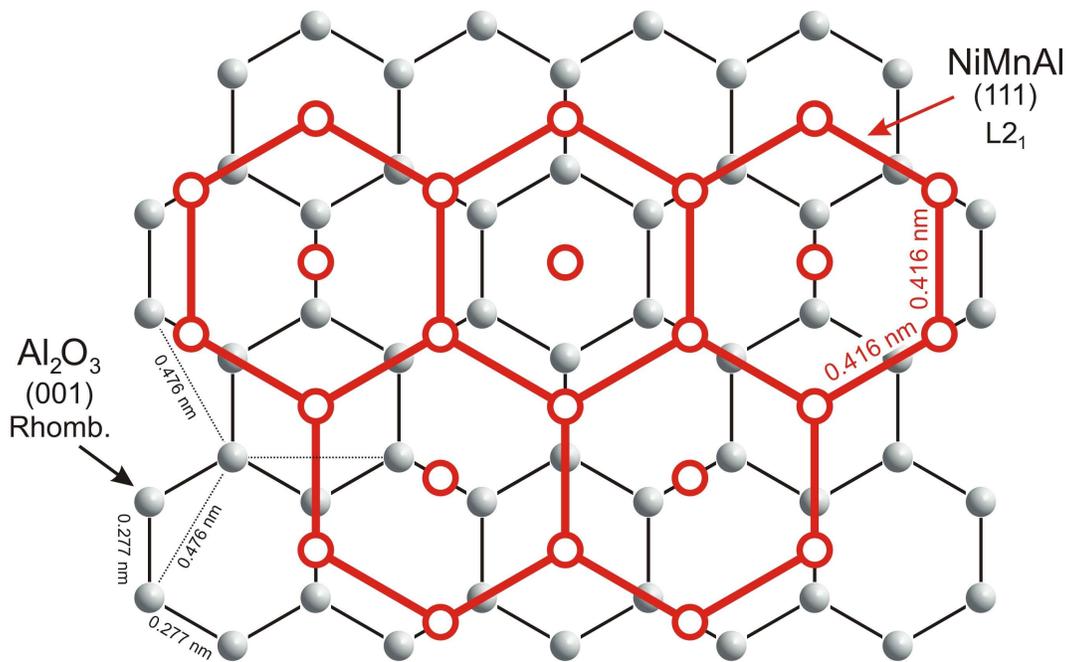


Abbildung 6.16: (001)-Ebene von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, hier allein bestehend aus Al-Atomen. Schematisch darauf angeordnet die (111)-Ebene von NiMnAl (vgl. Abb. 6.14).

Nach dem bisherigen Kenntnisstand existieren noch keine Gefügeuntersuchungen an dünnen NiMnAl-Filmen, so dass man zum Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten auf die Experimente mit vergleichbaren Massivmaterialien zurückgreifen muss.

Wie anhand der TEM-Untersuchungen der NiMnAl-Filme festgestellt wurde, liegen für den Konzentrationsbereich um $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{31}\text{Al}_{18}$ die 2M- und die 14M-Martensitstruktur in einem lamellaren Gefüge vor, wobei die Breite der einzelnen Lamellen in etwa gleich

groß ist (≈ 20 nm). Obwohl auch in Massivproben die 2M- und 14M-Phasen auftreten, konnte ein solch räumlich alternierendes Auftreten beider Phasen dort bislang nicht beobachtet werden. Zwar berichten sowohl Inoue *et al.* [106] als auch Kainuma *et al.* [49] von Konzentrationsbereichen, in denen beide Phasen zusammen vorliegen, jedoch ist dort jeweils eine der Phasen nur als Restanteil in der Legierung vorhanden.

Ausgehend von dem Phasendiagramm in Abb. 2.16 nach Morito *et al.* [50] werden bei einer Massivprobe bei einem Al-Gehalt von etwa 18 at% die Martensitphasen 10M, 12M und 14M identifiziert. Dies ist eine gänzlich andere Situation als sie bei den dünnen Filmen beobachtet wird.

Es liegt die Vermutung nahe, dass die Ursachen für die unterschiedliche Strukturausbildung in den dünnen Filmen mechanische Spannungen sind (Wachstumsspannungen und thermische Spannungen). Hierbei sollte gerade die langperiodische *shuffling*-Struktur der 14M-Phase besonders gut Transformationsspannungen und/oder intrinsische Spannungen abbauen können und somit zur Stabilisierung der 2M-Phase beitragen.

Hierfür spricht auch, dass sich gerade in dem Grenzbereich Substrat-Film, wo Spannungen aufgrund der Fehlpassung auftreten, ein schmaler Bereich erstreckt (etwa 20 nm breit), in dem ausschließlich die 14M-Phase vorliegt (s. Abb. 5.13).

Die Ursache für das Zustandekommen der Phasen- bzw. Antiphasengrenzen, wie sie in den TEM-Aufnahmen beobachtet wurden, konnte im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen bisher nicht näher geklärt werden.

6.2.3 Ordnungseinstellung

Bei der thermischen Nachbehandlung der NiMnAl-Filme wurde die hochorientierte $L2_1$ -Heusler-Struktur angestrebt, die Voraussetzung für eine ferromagnetische Ordnung in diesem System ist. Für einen Großteil der mittels MBE hergestellten NiMnAl-Schichten wurde eine Auslagerungstemperatur von 400°C gewählt bei einer Glühdauer von 60 min. Dies entspricht einer Temperatur im Bereich des Ordnungsübergangs von der B2 in die $L2_1$ -Phase (s. auch Abb. 6.17). Zusätzlich wurden auch Proben bei höheren (800°C) und bei niedrigeren Temperaturen (200°C) thermisch nachbehandelt, wobei die Auslagerungszeit bis zu einer Woche betrug.

Während in den Beugungsdiagrammen der bei 800°C nachgeglühten Probe sehr intensitätsschwache Überstruktureflexe der $L2_1$ -Phase nachgewiesen werden konnten, die auf einen geringen Anteil an der hochgeordneten Heusler-Phase hindeuten, zeigen sämtliche der anderen Proben keine dieser charakteristischen Reflexe. Alles deutet darauf hin, dass das Mn-Al Untergitter nicht geordnet ist und die Filme in der B2-Phase vorliegen. Aufgrund der Unordnung auf dem Mn-Al Untergitter sind die Filme somit auch nicht ferromagnetisch, was anhand von Magnetisierungsmessungen, die an ausgewählten Proben mit einem VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) durchgeführt wurden, nachgewiesen wurde.

An Massivmaterialien wird in der Regel eine Glühbehandlung bei 350°C bis 400°C

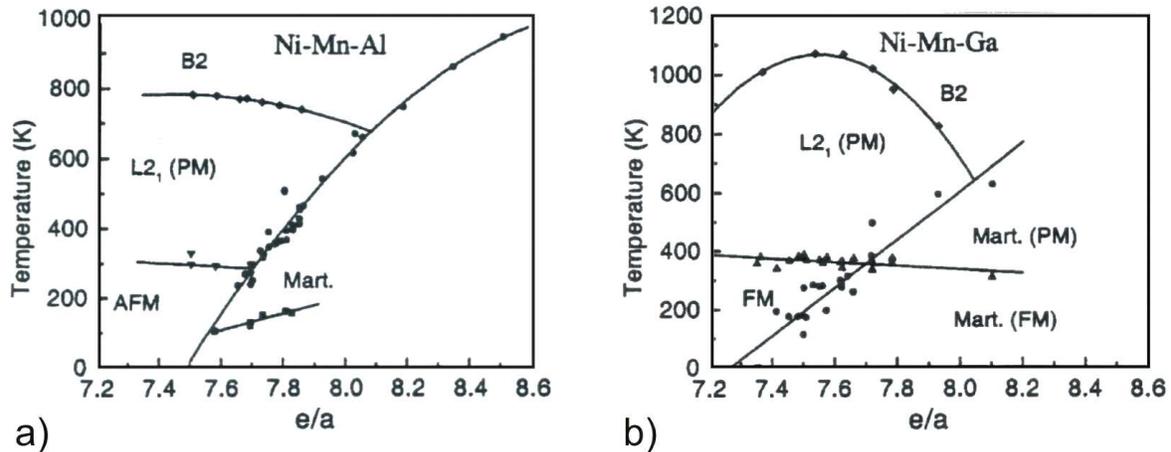


Abbildung 6.17: Phasendiagramme von a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Al}_x$ und b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ (Massivmaterial) als Funktion der mittleren Elektronenkonzentration e/a [102]. Auffallend die bei NiMnGa weit höher liegende Ordnungstemperatur zwischen B2- und L2₁-Phase.

durchgeführt, um die hochgeordnete L2₁-Struktur zu erhalten [43, 107, 108].

Ein Vergleich der Literatur zu NiMnAl-Massivproben, deutet darauf hin, dass die thermische Nachbehandlung ganz empfindlichen Einfluss darauf hat, in welchem Maße sich eine Ordnung auf dem Mn-Al Untergitter der Legierung einstellt. So berichten Acet *et al.* [43] darüber, dass auch nach einer 30-tägigen thermischen Nachbehandlung von Ni₂MnAl bei 380 °C sich keine einphasige L2₁-Struktur einstellt, sondern immer noch ein Rest der B2-Phase in der Legierung vorhanden ist. Ishida *et al.* [107] dagegen geben an, dass sie nach einer Auslagerung von drei Tagen bei 400 °C nur noch die L2₁-Phase vorfinden.

Während nach dem Phasendiagramm von NiMnAl in Abb. 6.17 die Übergangstemperatur zwischen der B2- und der L2₁-Phase für Ni₂MnAl bei etwa 500 °C liegt, wird diese nach einer Veröffentlichung von J. Soltys mit etwa 720 °C aufgeführt [81]. In der zitierten Arbeit wurden die Proben jedoch nach der Auslagerung nicht wie in den anderen Fällen langsam abgekühlt, sondern schnell abgeschreckt.

In einer jüngst erschienenen Arbeit von Famodu *et al.* sind dünne NiMnAl-Gradientenschichten hergestellt und analysiert worden [79]. Auch hier wird darauf hingewiesen, dass sich die Parameter der thermischen Nachbehandlung ganz entscheidend auf den Ordnungsgrad auswirken. Es wurden Sputterfilme bei Raumtemperatur auf Si-Wafer amorph abgeschieden und anschließend bei Temperaturen von 580 °C bzw. 700 °C kristallisiert und gegläht. Magnetisierungsmessungen an den bei 700 °C geglähten NiMnAl-Filmen deuten auf eine ferromagnetische Ordnung hin, so dass von einem geordneten Mn-Al Untergitter ausgegangen wird. Zusätzlich zu dem bisher bekannten Konzentrationsbereich (um die stöchiometrische Zusammensetzung von Ni₂MnAl), innerhalb dessen eine ferromagnetische Ordnung in den NiMnAl-Legierungen auftritt, berich-

ten Famodu *et al.* von einem weiteren Gebiet, bei hoher Al-Konzentration, in dem ferromagnetische Ordnung vorliegt. Dieser Konzentrationsbereich deckt etwa das Gebiet von Ni(9-25 at%), Mn (15-50 at%) und Al (40-70 at%) ab, wobei die höchste remanente Magnetisierung bei einer Zusammensetzung von $\text{Ni}_{14}\text{Mn}_{32}\text{Al}_{54}$ festgestellt wurde. Röntgenbeugungsmessungen zeigen, dass die Gitterparameter der Struktur innerhalb dieses Bereichs größer sind als in den anderen nichtmagnetischen Bereichen des Phasendiagramms. Dies könnte das Auftreten der ferromagnetischen Ordnung erklären, da durch das aufgeweitete Gitter, der Abstand der Mn-Ionen zueinander größer wird, wodurch die ferromagnetische Phase gegenüber der antiferromagnetischen Phase begünstigt wird.

Wie die obigen Ergebnisse zeigen, ist die thermische Nachbehandlung der NiMnAl-Legierungen und die damit verbundene Ordnungseinstellung von vielen Parametern abhängig. Für dünne Schichten, so scheint es, muss die Auslagerung bei höheren Temperaturen als bei den Massivmaterialien erfolgen, da sich eine $L2_1$ -Ordnung sonst nicht einstellt.

Ein Vergleich mit dem Heusler-System NiMnGa zeigt, dass sich in diesem System (auch in dünnen Schichten) die $L2_1$ -Struktur bei einer thermischen Nachbehandlung bei etwa 730°C komplett einstellt, ohne Restanteile der B2-Phase. Der Grund dafür, dass in diesem System die Stabilisierung der $L2_1$ -Phase weniger kritisch ist, liegt an der beim NiMnGa weitaus höheren Ordnungstemperatur zwischen $L2_1$ - und der B2-Phase (s. Abb. 6.17 b)). Während für Ni_2MnGa diese etwa 800°C beträgt, liegt sie für das Ni_2MnAl -System um etwa 290°C niedriger bei 510°C [102]. Bei dieser Temperatur ist die Kinetik des Ordnungsprozesses weitaus langsamer als in der NiMnGa-Legierung [109], was sich in den atomaren Diffusionsraten widerspiegelt.

6.2.4 NiMnAl-Schichten auf Einkristallen

Um das Filmwachstum und die Orientierungsbildung auf hochorientierten Unterlagen zu untersuchen, wurden NiMnAl-Schichten auf Einkristallsubstrate aufgebracht. Es wurden zum einen MgO(001)- und zum anderen $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ -Einkristalle verwendet. Die Filme wurden bei einer Substrattemperatur von $T_{sub} = 400^\circ\text{C}$ aufgebracht. Bei dieser Temperatur wachsen die Filme kristallin auf. Die nominelle Zusammensetzung der Filme liegt bei $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$.

Das Röntgendiffraktogramm des NiMnAl-Films auf dem MgO-Substrat zeigt sowohl in 2θ - als auch in χ -Richtung sehr scharfe Beugungsmaxima (s. Abb. 5.14 a)), was auf eine extrem gute Orientierung in Wachstumsrichtung hindeutet. Die unter $\chi = -90^\circ$ beobachteten Reflexe entsprechen hierbei dem (100)- bzw. (200)-Reflex der B2-Struktur. Anhand eines Φ -Scans, der unter einem Winkel von $\chi = -70^\circ$ durchgeführt wurde, konnte eine vierzählige Symmetrie festgestellt werden, die ein direkter Nachweis für

epitaktisches Wachstum des NiMnAl-Films auf dem MgO-Substrat ist. Während sich mit Hilfe der Bragg-Gleichung (s. Gl. (3.3)) aus den XRD-Daten die Gitterparameter senkrecht zur Schichtebene bestimmen lassen, ergeben sich aus der Reflexlage in den RHEED-Beugungsbildern zusätzlich Informationen zu den lateralen Gitterparametern. Für den NiMnAl-Film auf dem MgO(001)-Substrat ist die Ausrichtung der beiden Gitter zueinander wie folgt zu beschreiben: $[110]_{NiMnAl} \parallel [100]_{MgO}$, wobei der Gitterebenenabstand der (100)-Filmebenen $d = 0.2915$ nm beträgt. Ausgehend von diesem Gitterparameter beträgt die Gitterfehlpassung zur Unterlage hin etwa 2%.

Die Röntgenuntersuchungen zeigen für den NiMnAl-Films auf dem Al_2O_3 -Substrat scharfe Beugungsreflexe. In diesem Fall werden jedoch zwei verschiedene Orientierungen beobachtet, zum einen die (100)- und zum anderen die (110)-Orientierung. Dies bedeutet, dass der Film nicht durchgängig epitaktisch aufgewachsen ist, sondern, dass eine gestörte Epitaxie vorliegt, bei der einkristalline Bereiche mit unterschiedlicher Orientierung vorliegen. Die Ausrichtung der in [100]-Richtung orientierten Filmbereiche auf dem Substrat wurde mit Hilfe zweier Φ -Scans (von Film und Substrat) bestimmt und ist gekennzeichnet durch $[100]_{NiMnAl} \parallel [0001]_{Al_2O_3}$. Die Ausrichtung der in [110]-Richtung orientierten Gebiete konnte aufgrund der komplexen Struktur der Unterlage dagegen nicht eindeutig geklärt werden. (Die Oberfläche des $Al_2O_3(11\bar{2}0)$ -Substrats setzt sich in dieser Orientierung aus rechteckigen Gitterzellen zusammen, im Gegensatz zu quadratischen Zellen beim MgO(001)-Substrat). Auch die RHEED-Daten geben keine weiteren Anhaltspunkte darüber, wie die Gitter aufeinander angeordnet sind.

Ausgehend von den mit Hilfe der Röntgenbeugung ermittelten Gitterebenenabständen von $d(110) = 0.2056$ nm bzw. $d(100) = 0.2901$ nm, ergibt sich eine minimale Gitterfehlpassung von etwa 8%.

Sowohl die NiMnAl-Filme auf MgO- als auch auf Al_2O_3 -Substraten weisen die B2-Struktur auf und zeigen keine Überstrukturreflexe der $L2_1$ -Phase, so dass die Voraussetzungen für ein Vorliegen ferromagnetischer Ordnung nicht gegeben sind.

Wie wichtig die Ordnung der Struktur für die magnetischen Eigenschaften der Legierung ist, wird anhand von Abb. 6.18 gezeigt. Dargestellt sind VSM-Messungen von drei epitaktischen Ni_2MnAl -Filmen, die mittels MBE-Technik bei unterschiedlicher Substrattemperatur auf einkristalline GaAs(001)-Substrate aufgewachsen wurden [110]. Vor der Schichtdeposition wurde zunächst eine nur wenige Monolagen dicke $Sc_{0.3}Er_{0.7}As$ -Zwischenschicht aufgedampft, die eine Reaktion zwischen Substrat und Film verhindern soll.

Die Depositionstemperaturen korrelieren hier direkt mit der Ordnung der Struktur sowie der magnetischen Ordnung. Der Film, der bei einer Substrattemperatur von 180 °C aufgewachsen wurde, liegt in der B2-Struktur vor und ist antiferromagnetisch geordnet.

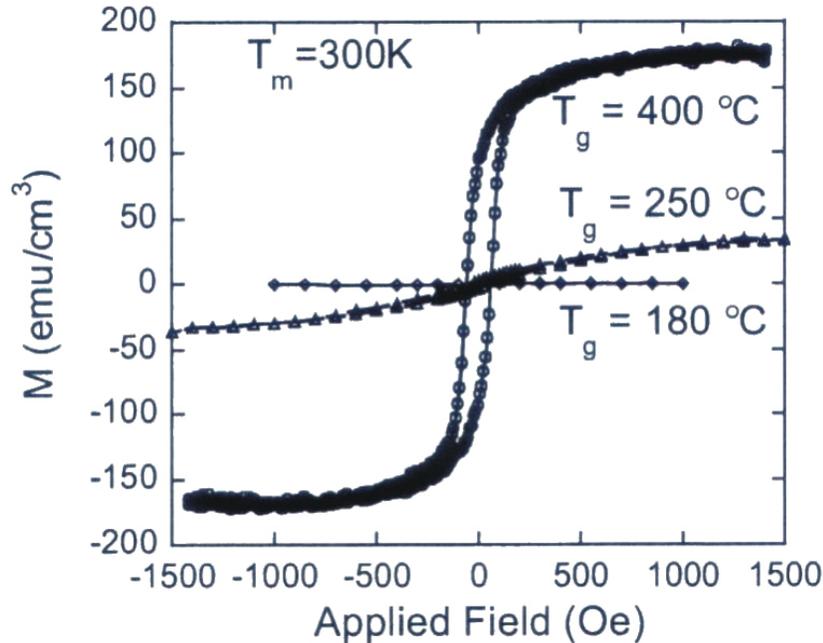


Abbildung 6.18: Magnetisierungsmessungen von epitaktischen Ni_2MnAl -Schichten mit unterschiedlicher Ordnung [110]. Während die bei 180°C aufgebraute Schicht in der B2-Phase vorliegt, liegt die bei 400°C hergestellte Schicht in der geordneten L_{21} -Phase vor.

Die VSM-Messung des bei $T_{sub} = 400^\circ\text{C}$ deponierten Films zeigt dagegen, dass dieser Film ferromagnetisch ist und in der hochgeordneten L_{21} -Struktur vorliegt. Bei einer Substrattemperatur von $T_{sub} = 250^\circ\text{C}$ liegen B2- und L_{21} -Phase nebeneinander vor. Die Curie-Temperatur des ferromagnetisch geordneten Films liegt bei etwa 80°C , was recht gut mit dem Wert für Ni_2MnAl -Massivmaterial übereinstimmt. Dieser Wert liegt bei etwa 90°C [44].

Es gibt weitere Arbeiten von Dong *et al.*, die epitaktisches Wachstum von Heusler- und Halb-Heusler-Legierungen auf einkristallinen Substraten untersuchen [111, 112, 113, 114]. Bei diesen Arbeiten stehen jedoch nicht die Formgedächtniseigenschaften der Legierungen im Vordergrund, sondern das Interesse gilt hier der theoretisch vorausgesagten hohen Spinpolarisation dieser Materialien, die somit als mögliche Kandidaten für den Einsatz in Bauelementen der “Spintronik”³ gelten. Aus diesem Grunde wurden dort typische Halbleitereinkristallsubstrate verwendet (z. B. GaAs, InAs oder $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$). In Abb. 6.19 sind die Gitterparameter verschiedener Heusler- und Halb-Heusler-Legierungen und der verwendeten Substrate aufgelistet. Zusätzlich eingetragen wurde der in der vorliegenden Arbeit aus den Röntgenreflexen bestimmte Gitterpara-

³Während in der Elektronik die Ladungen der Elektronen ausgenutzt werden, um Prozesse zu steuern, sind es in der “Spintronik” die Spins der Elektronen, die diese Rolle übernehmen.

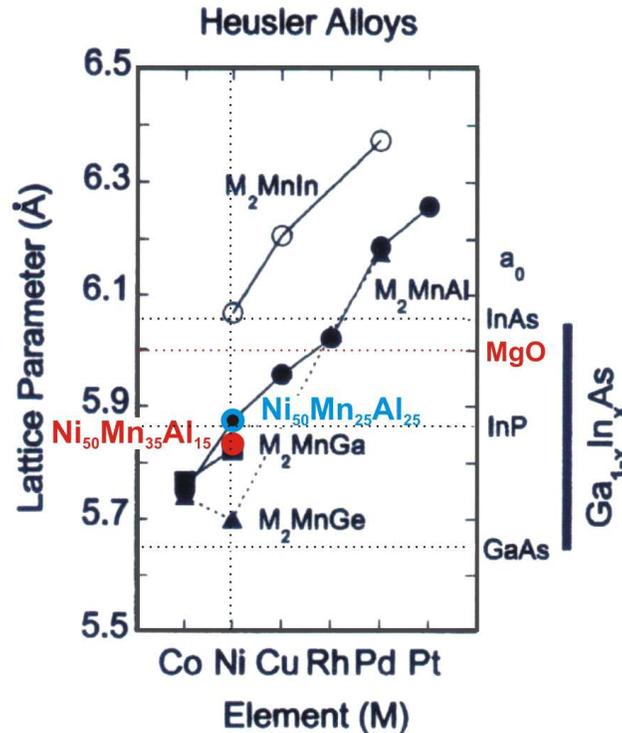


Abbildung 6.19: Gitterparameter verschiedener Heusler- und Halb-Heusler-Legierungen und Substrate [112]. Zusätzlich eingetragen sind die Daten zu NiMnAl und MgO.

meter für $Ni_{50}Mn_{35}Al_{15}$ und der für die [110]-Richtung des MgO(001)-Substrats (rot markiert). (Für das NiMnAl wurde der doppelte Wert des Gitterparameters eingetragen, um dem unterschiedlichen Ordnungsgrad Rechnung zu tragen.) Wie aus dem Diagramm zu erkennen ist, liegt für die zusammengestellten Daten die Größe der Fehlpassung zwischen Substrat und Film bei max. 5%, was in etwa vergleichbar ist mit der Fehlpassung der NiMnAl-Filme auf dem MgO- und Al_2O_3 -Substrat. Außerdem ist zu sehen, dass die Gitterparameter von $Ni_{50}Mn_{25}Al_{25}$ und $Ni_{50}Mn_{35}Al_{15}$ sehr dicht beieinander liegen, trotz des großen Konzentrationsunterschieds. Auch Kainuma *et al.* zeigen, dass bei einer festen Ni-Konzentration von 50 at% die Gitterparameter (hier im Massivmaterial) nahezu konstant bleiben, wenn sich Mn- bzw. Al-Gehalt wechselseitig ändern ($Ni_{50}Mn_{15}Al_{35}$: $a = 0.290$ nm; $Ni_{50}Mn_{30}Al_{20}$: $a = 0.291$ nm [49]).

Da der Goldschmidt-Radius der Metalle von Co zu Pt stetig zunimmt [115] ($d(Co) = 0.1252$ nm, $d(Pt) = 0.1387$ nm), nimmt auch der Gitterparameter der jeweils zugehörigen Legierung zu, wie aus Abb. 6.19 zu erkennen ist. Durch das Zulegieren von Komponenten ist also der (*in-plane*) Gitterparameter der Filme variierbar, so dass Epitaxie auf den verschiedensten Unterlagen möglich ist.

Obwohl die Substrattemperatur der in der vorliegenden Arbeit hergestellten MBE-Filme identisch war zu der von Dong *et al.* verwendeten, wurde bei den $Ni_{50}Mn_{35}Al_{15}$ -

Schichten auf MgO- und Al₂O₃-Substraten nicht die geordnete Heusler-Struktur beobachtet. Ursache hierfür könnte sein, dass die Ordnungstemperatur zwischen B2- und L2₁-Struktur konzentrationsabhängig ist, wie in Abb. 6.17 gezeigt. Für jede Zusammensetzung müsste also einzeln eine Optimierung der Substrattemperatur oder einer geeigneten thermischen Nachbehandlung durchgeführt werden, um die L2₁-Struktur zu erhalten.

In einer jüngst publizierten Arbeit wurden von Dong *et al.* epitaktische Ni₂MnGa-Schichten auch hinsichtlich ihrer Formgedächtniseigenschaften untersucht [116]. Nach dem Ablösen der Schicht vom Substrat liegt diese bei Raumtemperatur in der Martensitstruktur vor und zeigt beim Durchlauf eines Temperaturzyklus einen Zweiweg-Formgedächtniseffekt. Ein ferromagnetischer Formgedächtniseffekt konnte erst an freistehenden Ni₂MnGa-Biegebalken bei einer Temperatur von -140 °C beobachtet werden.

6.2.5 Offene Fragen und Ausblick

Ein Punkt, der im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden konnte, ist die Entstehung des lamellaren Gefüges in den NiMnAl-Filmen. Eine sequentielle Anordnung von 2M- und 14M-Martensitstruktur wurde in Massivmaterialien bisher nicht beobachtet. Wahrscheinlich sind es die intrinsischen Spannungen in den Schichten, aufgrund derer sich hier andere Martensitvarianten ausbilden als in den Massivmaterialien. In diesen ist der äußere Zwang eines Substrats nicht gegeben. Beim Abbau von Spannungen scheint die 14M-Struktur eine besondere Rolle zu spielen. Weitere TEM-Untersuchungen sind nötig, um Änderungen der Mikrostruktur mit Variation der Konzentration und speziell mit der Temperatur während der Phasentransformation Martensit-Austenit zu beobachten.

Desweiteren bedarf es einer Optimierung der Parameter der thermischen Nachbehandlung der Schichten um eine Ordnungseinstellung in die L2₁-Phase zu erzielen. Hier deutet sich an, dass höhere Anlasstemperaturen als bei den Massivmaterialien nötig sind, um die hochgeordnete Heusler-Struktur zu erhalten. Nach Vorliegen der L2₁-Struktur ist insbesondere eine Charakterisierung ihrer magnetischen Eigenschaften reizvoll und interessant.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Herstellung dünner hochorientierter Filme der Formgedächtnis-Legierungssysteme TiNiCu als Vertreter der konventionellen Formgedächtnislegierungen und NiMnAl, das zu der neuen Klasse der ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen gehört, mit Hilfe der Molekularstrahl-Epitaxietechnik möglich ist. Die hergestellten Schichten wurden hinsichtlich ihrer Transformationseigenschaften und Mikrostruktur systematisch analysiert.

Bei der hier verwendeten Beschichtungsmethode werden die Depositionsraten über die Betriebstemperatur der einzelnen Effusionszellen geregelt, aus denen heraus die Materialien in elementarer Form verdampft werden. Daher ist man in der Lage Filme über einen weiten Konzentrationsbereich herzustellen.

Als Substrate wurden in der Regel thermisch oxidierte Si-Wafer mit einem Durchmesser von 4 Zoll verwendet.

Es wurden einerseits dünne Schichten unter Substratrotation hergestellt, die eine sehr homogene Zusammensetzung aufweisen und somit erlauben eine Vielzahl von Proben vergleichbarer Zusammensetzung zu untersuchen. Zum anderen wurde ein kombinatorischer Ansatz verfolgt, bei dem Gradientenschichten ohne Substratrotation aufgebracht wurden, wobei die Konzentrationen der einzelnen Elemente um etwa 1 at%/cm über den Wafer variieren. Vorteil der Gradientenschichten ist, dass man in einem einzelnen Beschichtungsprozess Informationen über einen großen Bereich des Phasendiagramms erhält. So wurden z. B. auch Wafer hergestellt, auf denen Austenit- und Martensitphase bei Raumtemperatur koexistent sind, so dass die Phasengrenze genauer untersucht werden konnte.

Die Zusammensetzung aller Filme wurde standardmäßig mittels EDX analysiert. Die Gradientenschichten wurden hierbei unter Verwendung eines Punktrasters mit 5 mm Abstand untersucht.

Eine Untersuchung der Filme mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie lässt darauf schließen, dass die Kontaminationen durch eingelagerte Restgase in den Schichten nur minimal sind. Sowohl O als auch N oder andere Restgase sind maximal nur unterhalb der Nachweisgrenze vorhanden.

Die Deposition der TiNiCu-Filme auf thermisch oxidierte Si-Wafer erfolgte bei einer Substrattemperatur von 200 °C, wobei die Filme nach der Deposition amorph vorlagen. Anschließend wurden sie *in situ* einer thermischen Nachbehandlung unterzogen, in deren Verlauf das Einsetzen der Kristallisation mit Hilfe des RHEED-Systems beobachtet wurde.

Um die Transformationseigenschaften der Schichten zu untersuchen, wurden mechanische Spannungsmessungen beim Durchlauf eines Temperaturzyklus durchgeführt. Aus den so gewonnen Messkurven lassen sich die Übergangstemperaturen der martensitischen Transformation, die Hysteresebreite und auch die Spannungsdifferenz zwischen Austenit- und Martensitphase (Spannungshub) bestimmen. Dies sind wichtige Parameter, die entscheidend sind für einen Einsatz dieser Materialien in Anwendungsgebieten der Aktorik oder Sensorik.

Für die TiNiCu-Schichten konnte gezeigt werden, dass deren Transformationseigenschaften mit denen von gesputterten dünnen Filmen übereinstimmen. Kleinere Abweichungen lassen sich mit Hilfe leicht unterschiedlicher Konzentrationen oder Glühbehandlungen erklären. Eine zweistufige martensitische Transformation B19'-B19-B2, wie sie für $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ -Legierungen mit einem Cu-Gehalt von $x > 10$ at% beschrieben wird, konnte mittels der hier verwendeten Messmethode andeutungsweise beobachtet werden.

Röntgenbeugungsmessungen, die mit Hilfe eines Flächendetektors durchgeführt wurden, zeigen, dass sich in den TiNiCu-Schichten eine besonders hohe Orientierung der Kristallite parallel zur Schichtnormalen einstellt, welche nicht einer dichtest gepackten Lagenstruktur entspricht und die bei gesputterten Schichten zum Vergleich nicht beobachtet wird. Bemerkenswert hierbei ist, dass sich eine solch ausgeprägte Vorzugsorientierung auf einem amorphen, ungeordneten Substrat ausbildet. Für das Zustandekommen dieser außergewöhnlichen Vorzugsorientierung wurde anhand der erarbeiteten Analysedaten ein Reaktionsschema aufgestellt, welches, aufbauend auf der Ausbildung einer Phasensequenz während der Kristallisation, die Entstehung dieser hohen Orientierung erklärt. Die Kristallisation beginnt in diesem Falle an der Grenzfläche Substrat-Film und schreitet von hier bis zur Oberfläche der Schicht voran. Findet die Kristallisation *in situ* statt, so bildet sich nur eine Kristallisationsfront, während sich bei einer *ex situ* Nachbehandlung eine zweite eher unkorrelierte Kristallisationsfront ausbildet, die von der Oberfläche des Films bzw. an der sich hier gebildeten TiO_2 -Schicht in das Filminnere voranschreitet. Folge des Auftretens verschiedener Kristallisationsfronten ist die Ausbildung einer polykristallinen Mikrostruktur.

Da dünne Filme des NiMnAl-Systems noch wenig in der Literatur beschrieben worden sind, wurde zunächst eine Vielzahl an Gradientenschichten hergestellt, deren Konzentrationen einen großen Bereich im Phasendiagramm abdecken. Mit Hilfe der Röntgenbeugung konnten die bei Raumtemperatur vorliegenden Existenzgebiete von Austenit

und Martensit eingegrenzt werden. Aus dem resultierenden ternären Phasendiagramm lässt sich eine e/a -Abhängigkeit (mittlere Valenzelektronenzahl pro Atom) der Phasengrenze bei konstanter Temperatur feststellen. Ähnlich zu den Hume-Rothery-Phasen wird die Phasenstabilität im NiMnAl-System weitgehend durch die elektronische Struktur bestimmt.

Da es für NiMnAl noch kaum Daten zu dünnen Schichten und deren Transformations-temperaturen gibt, wurden die Werte hier mit denen von NiMnAl-Massivmaterialien verglichen. Es zeigt sich, dass die Übergangstemperaturen von dünnen Schichten in etwa denen der Massivmaterialien entsprechen. Auch hier wurde eine lineare Abhängigkeit der Martensitstarttemperatur von dem e/a -Verhältnis, in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Massivmaterialien, festgestellt.

Die NiMnAl-Filme weisen ebenfalls eine Vorzugsorientierung auf, wobei die Grundidee des Modells, welches die Ausbildung der Vorzugsorientierung bei den TiNiCu-Schichten erklärt, auch auf dieses System übertragen werden kann. Auch in diesem Falle sind es die Abläufe bzw. Reaktionen an der Grenzfläche Substrat-Film, die zu der Einstellung der Orientierung führen.

Die TEM-Aufnahmen der NiMnAl-Filme zeigen ein lamellares Gefüge zweier Martensitvarianten, die als 2M- und 14M-Martensitstruktur identifiziert wurden. Obwohl beide Strukturen schon in NiMnAl-Massivmaterial beobachtet wurden, treten diese Varianten in früheren Arbeiten weder gemeinsam noch in dem hier betrachteten Konzentrationsbereich auf. Dies zeigt, dass die Mikrostruktur in den dünnen Schichten sich stark von der in den Massivmaterialien unterscheidet. Die Ursache dieser Phasensequenz ist bislang noch nicht voll verstanden, es wird jedoch vermutet, dass die auftretenden Phasen mit einer Akkomodation von Spannungen im Zusammenhang stehen, wobei der 14M-Phase aufgrund ihrer langperiodischen *shuffling*-Struktur ein besonderer Stellenwert zukommt.

Wie die Analyse der Röntgendiffraktogramme ergab, überwiegt der Anteil der B2-Phase gegenüber dem Anteil der L2₁-Heusler-Phase, die durch eine ferromagnetische Ordnung gekennzeichnet ist. Daher bedarf es einer weiteren Optimierung der thermischen Nachbehandlung, so dass sich eine möglichst vollständige Ordnung auf dem Mn-Al Untergitters des NiMnAl einstellt. Nach erfolgter Optimierung sollte es möglich sein den Einfluss verschiedener Orientierungsrichtungen auf die magnetischen Eigenschaften der Filme zu untersuchen.

Zusätzlich zu den Filmen auf thermisch oxidierten Si-Substraten wurden NiMnAl-Filme auf MgO(001)- und Al₂O₃-(11 $\bar{2}$ 0) Einkristallsubstraten aufgewachsen. Das MgO(001)-Substrat wurde aufgrund seiner geringen Fehlpassung zwischen Substrat und Film gewählt, um so ein orientiertes Wachstum der Schicht zu induzieren. Das Al₂O₃(11 $\bar{2}$ 0)-Substrat wurde als weiteres oxidisches Substrat herangezogen, um zu untersuchen, wie der Film abweichend von einer idealen Passung aufwächst. Da die Deposition hier bei

400 °C erfolgte, wuchsen die Filme unmittelbar kristallin auf. In beiden Fällen liegen die Filme hochorientiert vor. Röntgenbeugungsmessungen bestätigen ein epitaktisches Wachstum des NiMnAl auf MgO, was auf eine geringe Fehlpassung der beiden Gitter von etwa 2% zurückzuführen ist. Beim NiMnAl-Film auf Al₂O₃ wurden Beugungsmaxima verschiedener Orientierungen beobachtet, was andeutet, dass eine gestörte Epitaxie vorliegt. Hier besteht eine relativ große Fehlpassung von mindestens 8% zwischen beiden Gittern.

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass es mittels MBE-Technik möglich ist hochorientierte Formgedächtnisschichten auf amorphen Substraten herzustellen, wobei ein Modell erarbeitet wurde, welches das Auftreten der Vorzugsorientierung erklären kann. Weitere Untersuchungen sind jedoch nötig, um in der Lage zu sein, beliebige Orientierungen einzustellen.

Für das noch wenig untersuchte System NiMnAl konnte eine Reihe neuer Erkenntnisse gewonnen werden. So wurde ein Phasengefüge festgestellt, welches in dieser Art bisher noch nicht beobachtet wurde und das andeutet, dass sich die Mikrostruktur in dünnen Filmen von der in Massivmaterialien unterscheidet.

Das erstellte ternäre Phasendiagramm von NiMnAl gibt eine detaillierte Übersicht über die Phasengrenze zwischen Austenit und Martensit und deren e/a-Abhängigkeit bei Raumtemperatur.

Literaturverzeichnis

- [1] W.J. Buehler, J.W. Gilfrich und R.C. Wiley, *Journal of Applied Physics*, **34**, 1475 (1963)
- [2] K. Otsuka und C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, 184-219 (1998)
- [3] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O’Handley, und V.V. Kokorin, *Applied Physics Letters*, **69**, 1966 (1996)
- [4] T. Saburi, M. Yoshida und S. Nenno, *Scripta Metallurgica*, **18**, 363-366 (1984)
- [5] L. Kaufman und M. Cohen, *Progress in Metal Physics*, **7**, Pergamon Press, Oxford, 1957, 169
- [6] L. Bergmann und C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band1*, de Gruyter (1998)
- [7] M.S. Wechsler, D.S. Lieberman und T.A. Read, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, **197**, 1503 (1953)
- [8] J.S. Bowles und J.K. Mackenzie, *Acta Metallurgica*, **2**, 129 (1954)
- [9] T. Saburi, Y. Watanabe und S. Nenno, *ISIJ International*, **29** (5), 405-411 (1989)
- [10] L.C. Chang und T.A. Read, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, **191** (1), 47-52 (1951)
- [11] K. Otsuka und X. Ren, *Intermetallics*, **7**, 511-528 (1999)
- [12] S. Miyazaki und A. Ishida, *Materials Science and Engineering A*, **273-275**, 106-133 (1999)
- [13] J. Van Humbeeck, M. Chandrasekaran und L. Delaey, *Endeavour*, **15** (4), 148 (1991)
- [14] J. Van Humbeeck, *Advanced Engineering Materials*, **3** (11), 837-850 (2001)

- [15] M. Kohl, D. Dittmann, E. Quandt, B. Winzek, S. Miyazaki und D.M. Allen, *Materials Science and Engineering A*, **273-275**, 784-788 (1999)
- [16] M. Nishida und T. Honma, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **18**, 1293 (1984)
- [17] X. Ren und K. Otsuka, *Nature*, **389**, 579-582 (1997)
- [18] T. Honma, Y. Shugo und M. Matsumoto, *Bulletin of Research Inst. Mineral Dressing and Metallurgy*, Tohoku Univ., **28**, 209 (1972)
- [19] K.H. Eckelmeyer, *Scripta Metallurgica*, **10**, 667-672 (1975)
- [20] B. Winzek, Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe, (2000)
- [21] X.L. Meng, Y.F. Zheng, Z. Wang und L.C. Zhao, *Materials Letters*, **45**, 128 (2000)
- [22] X.D. Han, R. Wang, Z. Zhang und D.Z. Yang, *Materials Letters*, **30**, 23-28 (1997)
- [23] K.N. Melton, J. Simpson und T.W. Duerig, *Proceedings Int. Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT-86)*, Jpn. Inst. Metals, 1053 (1986)
- [24] S. Miyazaki, T. Hashinaga und A. Ishida, *Thin Solid Films*, **281-282**, 364-367 (1996)
- [25] W.J. Moberly und K.N. Melton, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Butterworth-Heinemann, 46-57 (1990)
- [26] W.J. Moberly, J.L. Proft, T.W. Duerig und R. Sinclair, *Materials Science Forum*, **56-58**, 605-610 (1990)
- [27] F.J.J. Van Loo, G.F. Bastin und A.J.H. Leenen, *Journal of Less-Common Materials*, **57**, 111 (1978)
- [28] X. Ren und K. Otsuka, *Scripta Materialia*, **11**, 1669-1675 (1998)
- [29] K. Otsuka und C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, 75 (1998)
- [30] X. Ren, N. Miura, K. Taniwaki, K. Otsuka, T. Suzuki, K. Tanaka, Y. Chumlyakov und M. Asai, *Materials Science and Engineering A*, **273-275**, 190-194 (1999)
- [31] X. Ren, K. Taniwaki, K. Otsuka, T. Suzuki, K. Tanaka, Y. Chumlyakov und T. Ueki, *Philosophical Magazine A*, **79** (1), 31-41 (1999)
- [32] R.H. Bricknell, K.N. Melton und O. Mercier, *Metallurgical Transactions A*, **10A**, 693 (1979)
- [33] H. Harms, Dissertation, Universität zu Göttingen, (2003)

-
- [34] A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska und K. Ullakko, *Applied Physics Letters*, **80** (10), 1746 (2002)
- [35] K. Ullakko, Y. Ezer, A. Sozinov, G. Kimmel, P. Yakovenko und V.K. Lindroos, *Scripta Materialia*, **44**, 475-480 (2001)
- [36] H. Minagawa, K. Kamada, H. Nagai, Y. Nakata und T. Okutani, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **248**, 230-235, (2002)
- [37] G.H. Haertling, *Journal of the American Ceramic Society*, **82** (4), 797 (1999)
- [38] J. Cui und M. Wuttig, MRS Fall Meeting 2003, Tutorial FTD: Smart Materials, (2003)
- [39] A.P. Jardine, J.S. Madsen und P.G. Mercado, *Materials Characterization*, **32**, 169-178 (1994)
- [40] R.C. O'Handley, S.M. Allen, *Encyclopedia of Smart Materials*, Wiley (2002)
- [41] A.A. Gonzalez-Comas, E. Obrado, L. Manosa, A. Planes, V.A. Chernenko, B.J. Hattink und A. Labarta, *Physical Review B*, **60**, 7085 (1999)
- [42] A.A. Cherechukin, I.E. Dikshtein, D.I. Ermakov, A.V. Glebov, V.V. Koledov, D.A. Kosolapov, V.G. Shavrov, A.A. Tulaikova, E.P. Krasnoperov und T. Takagi, *Physics Letters A*, **291**, 175 (2001)
- [43] M. Acet, E. Duman, E. Wassermann, L. Manosa und A. Planes, *Journal of Applied Physics*, **92** (7), 3867 (2002)
- [44] R. Kainuma, F. Gejima, Y. Sutou, I. Ohnuma und K. Ishida, *Materials Transactions JIM*, **41** (8), 943 (2000)
- [45] K.R.A. Ziebeck und P.J. Webster, *Journal of Physics F: Metal Physics*, **5**, 1756 (1975)
- [46] V.A. Chernenko, *Scripta Materialia*, **40** (5), 523-527 (1999)
- [47] X. Jin, M. Marioni, D. Bono, S.M. Allen, R.C. O'Handley und T.Y. Hsu, *Journal of Applied Physics*, **91** (10), 8222-8224 (2002)
- [48] M. Wuttig, L. Liu, K. Tsuchiya und R.D. James, *Journal of Applied Physics*, **87** (9), 4707-4711 (2000)
- [49] R. Kainuma, H. Nakano und K. Ishida, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **27** (12), 4153-4162 (1996)
- [50] S. Morito, T. Kakeshita, K. Hirata und K. Otsuka, *Acta Materialia*, **46** (15), 5377 (1998)

- [51] T. Büsgen, Diplomarbeit, Stiftung caesar, (2003)
- [52] T. Büsgen, J. Feydt, R. Hassdorf, S. Thienhaus, M. Moske, M. Boese, A. Zayak und P. Entel, *Physical Review B*, **70**, 014111 (2004)
- [53] J. Klein, Dissertation, Universität zu Köln, (2001)
- [54] P.K. Larsen und P.J. Dobson, *RHEED and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, Plenum Press (1987)
- [55] W. Braun, *Applied RHEED*, Springer Tracts in Modern Physics, **154**, Springer-Verlag, 13 (1999)
- [56] J.E. Mahan, K.M. Geib, G.Y. Robinson und R.G. Long, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **8** (5), 3692 (1990)
- [57] K. Kennedy, T. Stefansky, G. Davy, V.F. Zackay und E.R. Parker, *Journal of Applied Physics*, **36**, 3808 (1965)
- [58] N.C. Miller und G.A. Shirn, *Applied Physics Letters*, **10**, 86 (1967)
- [59] G. Kienel, K. Röhl, *Vakuumbeschichtung 2*, VDI Verlag, 75 (1995)
- [60] J. Bienlein und R. Wiesendanger, *Einführung in die Struktur der Materie*, Teubner (2003)
- [61] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press (1994)
- [62] H.P. Klug und L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley (1974)
- [63] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg (1996)
- [64] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press (1998)
- [65] BRUKER axs, GADDS Bedienungsanleitung
- [66] M. Moske, Habilitationsschrift, Universität Augsburg, (1997)
- [67] M.E. Weiß, Diplomarbeit, Universität Augsburg, (1995)
- [68] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, Academic Press (1991)
- [69] B. Fultz und J.M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer (2001)
- [70] S. Stemmer, G. Duscher, C. Scheu, A. Heuer und M. Rühle, *Journal of Materials Research*, **12** (7), 1734 (1997)

- [71] H.H. Brongersma, P.A.J. Ackermann und A.D. van Langeveld, *Physical Review B*, **34** (8), 5974 (1986)
- [72] M.H. Mueller und H.W. Knott, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **227**, 674-678 (1963)
- [73] D.E. Gray, *American Institute of Physics Handbook*, McGraw-Hill Book Company (1963)
- [74] D.S. Grummon, *Materials Science Forum*, **327-328**, (2000) 295-302
- [75] R. Hassdorf, J. Feydt, S. Thienhaus, M. Boese und M. Moske, *Conference Proceedings SMST-2003*, 713-722 (2003)
- [76] G. Bihlmayer, R. Eibler und A. Neckel, *Philosophical Magazine B*, **73** (3), 511-524 (1996)
- [77] D.C. Dunand, D. Mari, M.A.M. Bourke und J.A. Roberts, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **27** (9), 2820-2836 (1996)
- [78] T.H. Nam, T. Saburi und K. Shimizu, *Materials Transactions JIM*, **31** (11), 959-967 (1990)
- [79] O.O. Famodu, J. Hattrich-Simpers, M. Aronova, K. Chang, M. Murakami, M. Wuttig, T. Okazaki, Y. Furuya, L.A. Knauss, L.A. Bendersky, F.S. Biancaniello und I. Takeuchi, *Materials Transactions*, **45** (2), 173-177 (2004)
- [80] H.P.J. Wijn, *Landolt-Börnstein*, New Series III, **19c**, Springer (1988)
- [81] J. Soltys, *Physical Status Solidi*, **66**, 485 (1981)
- [82] J.L. Menendez, P. Caro und A. Cebollada, *Journal of Crystal Growth*, **192**, 164-174 (1998)
- [83] Z. Dai, C. Bednarski-Meinke, R. Loloee und B. Golding, *Applied Physics Letters*, **82** (22), 3847-3849 (2003)
- [84] S.Z. Hua, C.M. Su und M. Wuttig, *MRS Symposium Proceedings.*, **308**, 33-37 (1993)
- [85] P. Krulevitch, P.B. Ramsey, D.M. Makowiecki, A.P. Lee, M.A. Northrup und G.C. Johnson, *Thin Solid Films*, **274**, 101-105 (1996)
- [86] H.T. Takeshita, H. Tanaka, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara und M. Haruta, *Journal of Alloys and Compounds*, **311**, 188-193 (2000)
- [87] M. Poppeller und R. Abermann, *Thin Solid Films*, **295**, 60-66 (1997)

- [88] M. Poppeller und R. Abermann, *Thin Solid Films*, **300**, 11-17 (1997)
- [89] M. Poppeller und R. Abermann, *Thin Solid Films*, **350**, 59-66 (1999)
- [90] P. Oberhauser, M. Poppeller und R. Abermann, *MRS Symposium Proceedings*, **648**, P3.19.1 (2001)
- [91] K.H.J. Buschow, *Journal of Physics F: Metal Physics*, **13**, 563 (1983)
- [92] J.Z. Chen und S.K. Wu, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **288**, 159-165 (2001)
- [93] C.M. Craciunescu, J. Li und M. Wuttig, *Thin Solid Films*, **434**, 271-275 (2003)
- [94] H. Wenzl, *Dünne Schichten und Schichtsysteme*, 17. IFF-Ferienkurs Forschungszentrum Jülich Vorlesungsmanuskript, 71-109 (1986)
- [95] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman und J.E. Greene, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **21** (5), S117-S127 (2003)
- [96] R.F. Bunshah, *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, Noyes Publications, 354 (1994)
- [97] K. O'Donnell, J. Kostetsky und R. DeVito, *NEXX Systems*, presented at the Flip Chip Conference (2003)
- [98] S. Miyazaki, S. Kimura, K. Otsuka und Y. Suzuki, *Scripta Metallurgica*, **18**, 883-888 (1984)
- [99] Y.C. Shu und K. Bhattacharya, *Acta Materialia*, **46** (15), 5457-5473 (1998)
- [100] P.E.A. Turchi, M. Sluiter, F.J. Pinski, D.D. Johnson, D.M. Nicholson, G.M. Stocks und J.B. Staunton, *Physical Review Letters*, **67** (13), 1779-1782 (1991)
- [101] P. Haasen, *Physikalische Metallkunde*, Springer-Verlag, 113f (1984)
- [102] L. Manosa, A. Planes, M. Acet, E. Duman und E.F. Wassermann, *Journal of Applied Physics*, **93** (10), 8498-8500 (2003)
- [103] D.L. Schlagel, Y.L. Wu, W. Zhang und T.A. Lograsso, *Journal of Alloys and Compounds*, **312**, 77-85 (2000)
- [104] U. Diebold, *Surface Science Reports*, **48**, 53-229 (2003)
- [105] G. Dehm, B.J. Inkson und T. Wagner, *Acta Materialia*, **50**, 5021-5032 (2002)
- [106] T. Inoue, S. Morito, Y. Murakami, K. Oda und K. Otsuka, *Materials Letters*, **19**, 33-37 (1994)

- [107] Y. Sutou, I. Ohnuma, R. Kainuma und K. Ishida, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **29** (8), 2225-2227 (1998)
- [108] A. Fujita, K. Fukamichi, F. Gejima, R. Kainuma und K. Ishida, *Applied Physics Letters*, **77** (19), 3054-3056 (2000)
- [109] R.W. Overholser, M. Wuttig und D.A. Neuman, *Scripta Materialia*, **40**, 1985 (1999)
- [110] X.Y. Dong, J.W. Dong, J.Q. Xie, T.C. Shih, S. McKernan, C. Leighton und C.J. Palmstrøm, *Journal of Crystal Growth*, **254**, 384-389 (2003)
- [111] J.W. Dong, L.C. Chen, J.Q. Xie, T.A.R. Müller, D.M. Carr, C.J. Palmstrøm, S. McKernan, Q. Pan und R.D. James, *Journal of Applied Physics*, **88** (12), 7357-7359 (2000)
- [112] J.W. Dong, J. Lu, J.Q. Xie, L.C. Chen, R.D. James, S. McKernan und C.J. Palmstrøm, *Physica E*, **10**, 428-432 (2001)
- [113] Q. Pan, J.W. Dong, C.J. Palmstrøm, J. Cui und R.D. James, *Journal of Applied Physics*, **91** (10) 7812-7814 (2002)
- [114] J.W. Dong, L.C. Chen, C.J. Palmstrøm, R.D. James und S. McKernan, *Applied Physics Letters*, **75** (10) 1443-1445 (1999)
- [115] E. Teatum, K. Gschneidner und J. Waber, *Compilation of calculated data useful in predicting metallurgical behaviour of the elements in binary alloy systems*, **LA-2345**, Los Alamos Scientific Laboratory, (1960)
- [116] J.W. Dong, J.Q.Xie, C. Adelman, C.J. Palmstrøm, J. Cui, Q. Pan, T.W. Shield, R.D. James und S. McKernan, *Journal of Applied Physics*, **95** (5), 2593-2599 (2004)

Hiermit versichere ich, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe. Diese Dissertation wurde noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegt und abgesehen von den unten angegebenen Teilpublikationen wurde sie noch nicht veröffentlicht.

Teilveröffentlichungen

R. Hassdorf, J. Feydt, R. Pascal, S. Thienhaus, M. Boese, T. Sterzl, B. Winzek und M. Moske, *MRS Symposium Proceedings*, **695**, 465-470 (2002)

R. Hassdorf, J. Feydt, R. Pascal, S. Thienhaus, M. Boese, T. Sterzl, B. Winzek und M. Moske, *Materials Transactions*, **43** (5), 933-938 (2002)

R. Hassdorf, J. Feydt, S. Thienhaus, M. Boese und M. Moske, *SMST-2003 Conference Proceedings*, 713-722 (2003)

R. Hassdorf, J. Feydt, S. Thienhaus, R. Borowski, M. Boese, T. Walther und M. Moske, *MRS Symposium Proceedings*, **785**, 57-64 (2004)

B. Winzek, S. Schmitz, H. Rumpf, T. Sterzl, R. Hassdorf, S. Thienhaus, J. Feydt, M. Moske und E. Quandt, *Materials Science and Engineering A*, **378** (1-2), 40-46 (2004)

T. Büsgen, J. Feydt, R. Hassdorf, S. Thienhaus, M. Moske, M. Boese, A. Zayak und P. Entel, *Physical Review B*, **70**, 014111 (2004)

T. Büsgen, J. Feydt, R. Hassdorf, S. Thienhaus, A. Zayak, P. Entel und M. Moske, *Phase Transitions*, **78**, 267 (2005)

R. Hassdorf, J. Feydt, S. Thienhaus, M. Boese, L. Buform, N. Conté und M. Moske, *Materials Science Forum*, **475-479**, 3827-3830 (2005)