Max-Planck-Institut für Metallforschung
Stuttgart

Die martensitische Phasenumwandlung in dünnen Kobaltschichten

Heiko Th. Hesemann

Dissertation
an der
Universität Stuttgart

Bericht Nr.: 122
Juli 2002

Die martensitische Phasenumwandlung in dünnen Kobaltschichten

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Heiko Thorsten Hesemann

aus Mülheim an der Ruhr

Hauptberichter:	Prof. Dr. E. Arzt
Mitberichter:	Prof. Dr. F. Aldinger

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juli 2002

Max-Planck-Institut für Metallforschung und
Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart

2002

Heiko Hesemann

THE MARTENSITIC PHASE TRANSFORMATION IN THIN COBALT FILMS

148 pages, 46 figures, 2 tables

Abstract

Shape memory alloys are used in micromechanical devices. The shape memory effect is based on a martensitic phase transformation. Due to the geometrical constraints the mechanical and the transformation behavior of a thin film differs from the bulk material. Also, a martensitic transformation depends on stress and thin metal films usually develop a high film stress. The difference of the martensitic transformation in thin films compared to bulk material is not fully understood. Therefore, the martensitic fcc→hcp phase transformation was studied in 0.2 to 3 µm thick Co films that had been sputtered onto Si substrates. This transformation is based on the glide of Shockley partial dislocations (SPD) on every other close-packed plane. The film stress was measured as a function of temperature by a substrate curvature method. During the temperature cycles, the martensitic phase transformation manifested as a stress drop while cooling. For a higher tensile stress, the transformation started at a lower temperature by 0.5 K/MPa. Hence, a higher film stress impedes the transformation although the work done during the transformation helps the transformation to occur. This behavior is in contradiction to thermodynamical considerations and has never been observed in bulk Co.

The texture has been measured by X-rays of a Cu source. Furthermore, the transformation was studied *in-situ* by X-rays of a synchrotron source. These measurements showed that the impedance of the transformation strongly depends on the inclination angle of the glide plane of the SPD compared to the film surface.

A presented nucleation model assumpts that the sum of the Burgers vectors of each of the SPD in a martensite plate vanishs. Furthermore, the SPD nucleate at an inhomogenity and move individually into a grain. The model is applied to the Co films and explains the experimental results well.

Heiko Hesemann, Max-Planck-Institut für Metallforschung und Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart, 2002

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdrucks, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Fotokopie, Mikrokopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

Heiko Hesemann

DIE MARTENSITISCHE PHASENUMWANDLUNG IN DÜNNEN KOBALTSCHICHTEN

Kurzzusammenfassung

In der Mikrosystemtechnik werden dünne Schichten aus Formgedächtnislegierungen in Mikroaktuatoren verwendet. Der Formgedächtniseffekt basiert auf einer martensitischen Phasenumwandlung. Jedoch unterscheidet sich das Materialverhalten in dünnen Schichten aufgrund der geometrischen Einschränkung von dem in Massivmaterial. Insbesondere zeigen dünne Metallschichten hohe Spannungen, die eine martensitische Umwandlung maßgeblich beeinflussen. Der Größeneffekt auf die Umwandlungen ist nicht vollständig geklärt. Daher wurde in dieser Arbeit die martensitische kfz→hdp Phasenumwandlung in 0,2 bis 3µm dicken polykristallinen Co-Schichten auf Si-Substraten untersucht. Die Schichtspannung wurde mit einer Substratkrümmungsmessmethode als Funktion der Temperatur gemessen. Während der Temperaturzyklen verursachte die martensitische Umwandlung beim Abkühlen eine Spannungsreduzierung. Gleichzeitig verschob sich der Beginn der Umwandlung durch eine höhere Zugspannung zu tieferen Temperaturen um 0,5 K/MPa. Dieses erstmals beobachtete Verhalten, das zwei gegenläufige Einflüsse der Schichtspannung belegt, widerspricht thermodynamischen Betrachtungen. Die dabei zu berücksichtigende Textur wurde mittels Cu-Kα-Röntgenstrahlung bestimmt. Darüber hinaus wurde bei *in-situ* Experimenten mit Synchrotron-Röntgenstrahlung eine vom Neigungswinkel der Gleitebenen der SPV zur Schichtoberfläche abhängige Behinderung der Umwandlung gefunden.

Diese Umwandlung beruht auf der Bewegung von Shockley-Partialversetzungen (SPV). Ein im Rahmen dieser Arbeit vorgestelltes Keimbildungsmodell beruht darauf, dass Martensitplatten aus SPV mit sich zu Null addierenden Burgersvektoren bestehen. Diese SPV bewegen sich zu Beginn der Umwandlung einzeln von einer Keimstelle ins Korninnere. Das Übertragen dieses Modells auf die dünnen Co-Schichten führt zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

Danksagung

Die vorliegende Doktorarbeit wurde in der Zeit zwischen November 1997 und Juni 2002 am Max-Planck-Institut für Metallforschung und am Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart angefertigt.

Für die Stellung des Promotionsthemas, die ausführlichen Diskussionen und Anregungen und die Übernahme des Hauptberichts danke ich Herrn Prof. Dr. E. Arzt ebenso wie für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe.

Herrn Prof. Dr. F. Aldinger danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts.

Bei Herrn Dr. P. Müllner möchte ich mich herzlich für die zahlreichen wissenschaftlichen Gespräche und sein großes Interesse an dieser Arbeit bedanken. Darüber hinaus danke ich ihm dafür, dass er stets ein offenes Ohr hatte und mir auch mit freundschaftlichem Rat zur Seite stand.

Für Anregungen und Diskussionen bin ich Herrn Dr. O. Kraft dankbar.

Ebenfalls bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. S. Baker, Herrn D. Nowak und Herrn Dr. K. Finkelstein für Diskussionen, Anregungen und die starke Unterstützung bei der Organisation und Durchführung der Experimente an der Cornell High Energy Synchrotron Source in Ithaca, New York, USA.

Herrn Berckhemer danke ich sehr für die enorme Hilfe bei der Herstellung des Probenhalters für die Experimente an der Cornell High Energy Synchrotron Source.

Herrn Dr. D. Müller, Herrn R. Völker und Herrn F. Thiele danke ich für die Herstellung der untersuchten Schichten.

Letztlich möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Abteilung Arzt für die angenehme Atmosphäre und gute Zusammenarbeit bedanken.

INHALTSVERZEICHNIS

LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE vii

LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN x

1 EINLEITUNG 1

2 GRUNDLAGEN 4

2.1 Martensitische Phasenumwandlungen 4
2.1.1 Thermodynamik und Einfluss von Spannungen 6
2.1.2 Die martensitische Phasenumwandlung in Kobalt (Co) 12
2.1.3 Martensitische Phasenumwandlungen in dünnen Schichten 19
2.2 Koordinatensysteme 20
2.3 Elastizitätstheorie dünner Schichten 23
2.4 Ziel dieser Arbeit 27

3 EXPERIMENTELLES 30

3.1 Schichtherstellung 30
3.2 Spannungsmessung 32
3.3 Orientierungsabbildende Rasterelektronenmikroskopie (OIM) 36
3.4 Untersuchungen mit Röntgenstrahlung (XRD) 37
3.4.1 Untersuchungen mit Röntgenstrahlung einer Drehanodenröntgenquelle 38
3.4.2 Untersuchungen mit Synchrotron-Röntgenstrahlung 40
3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) 44
3.6 Mikroskopie mit dem fokussierten Ionenstrahl (FIB) 44
3.7 Aufstellung aller präsentierten Experimente 45

4 ERGEBNISSE 47

4.1 Mikrostruktur nach der Herstellung 47
4.2 Mikrostrukturentwicklung nach Wärmebehandlung bei konstanter Temperatur 49
4.3 Texturentwicklung begleitend zur Spannungsmessung 53
4.4 *In-situ* Messungen der Umwandlung mittels Synchrotron-Röntgenstrahlung 55

4.5 Allgemeines zu den Spannungs-Temperatur-Kurven 61
4.6 Ausbildung eines Spannungsabfalls 63
4.7 Zyklen nach Abschrecken 68
4.8 Besondere Temperaturzyklen 68
4.9 Relaxationsmessung während der Umwandlung 71
4.10 Verfestigung bei hoher Temperatur 72
4.11 Unterschiedliche Schichtdicken 72
4.12 Verschiebung der Umwandlungstemperatur 74
4.13 Zusammenfassung der Ergebnisse 76

5 MODELL 78

5.1 Ausgangspunkt 78
5.2 Triebkraft für die Keimbildung 79
5.3 Übertragung auf eine dünne Schicht 83

6 DISKUSSION 87

6.1 Bemerkungen zum Spannungssprung 88
6.2 Mikrostrukturentwicklung 91
6.3 Spannungsinduzierte Verschiebung der Martensitstarttemperatur 97
6.4 Entwicklung des Spannungssprungs 102
6.5 Umwandlungsbehinderung in $(111)_{kfz}$ texturierten Körnern 106
6.6 Umwandlungsarbeit und Spannungssprung 110
6.7 Allgemeine Schlussfolgerungen zum Modell 116

7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 118

8 LITERATUR 122

ANHANG

A: Tabelle 2: Eckpunkte der Spannungsmessungen 132
B: Koordinatentransformation 137
C: The Martensitic Phase Transformation in Cobalt Thin Films 139

LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE

α	geometrischer Winkel bei Röntgenuntersuchungen
α_{ij}^{f}	Koeffizienten des Tensors der thermischen Ausdehnung der Schicht
α_{ij}^{s}	Koeffizienten des Tensors der thermischen Ausdehnung des Substrates
α^{s}	thermische Ausdehnung des Substrates
α^{hdp}	thermische Ausdehnung der hdp Phase parallel zur Schichtoberfläche
α^{kfz}	thermische Ausdehnung der kfz Phase parallel zur Schichtoberfläche
β	Drehwinkel
χ	geometrischer Winkel bei Röntgenuntersuchungen
ε_0	Normaldehnung senkrecht zur Habitusebene
ε_{kl}	Koeffizienten des Tensors der elastischen Verzerrung (k, l = 1, 2, 3)
ε_{ij}^{f}	Koeffizienten des Tensors der gesamten Verzerrung der Schicht
$\varepsilon_{ij}^{f,elastisch}$	Koeffizienten des Tensors der elastischen Verzerrung der Schicht
$\varepsilon_{ij}^{f,plastisch}$	Koeffizienten des Tensors der plastischen Dehnung der Schicht
$\varepsilon_{ij}^{f,R}$	Koeffizienten des Tensors aller übrigen Verzerrungen der Schicht
$\varepsilon_{ij}^{f,thermisch}$	Koeffizienten des Tensors der thermischen Dehnung der Schicht
$\varepsilon_{ij}^{f,tr}$	Koeffizienten des Tensors der Umwandlungsverzerrung der Schicht
ε_{ij}^{s}	Koeffizienten des Tensors der gesamten Verzerrung des Substrates
ε_{ij}^{tr}	Koeffizienten des Tensors der Umwandlungsverzerrung (i, j = 1, 2, 3)
γ	technische Scherung der Umwandlung
ψ	geometrischer Winkel bei Röntgenuntersuchungen
θ	Bragg-Winkel
λ	Wellenlänge von Röntgenstrahlung
ν	Poissonzahl
σ_0	senkrecht auf Habitusebene wirkende Normalspannung
σ_A	Spannung am Punkt A
$\Delta\sigma_A$	Spannungssprung auf Punkt A folgend

σ_B	Spannung am Punkt B
$\Delta\sigma_B$	Spannungssprung auf Punkt B folgend
σ_{ij}	Koeffizienten des Spannungstensors (i, j = 1, 2, 3)
σ_f	gemittelte Schichtspannung
σ^{hdp}	gemittelte Spannung einer hdp Co-Schicht
σ^{kfz}	gemittelte Spannung einer kfz Co-Schicht
$\Delta\sigma$	Spannungssprung
τ, τ_i	in Gleitrichtung und auf Gleitebene (Habitusebene) aufgelöste Scherspannung
ω	Neigungswinkel der Habitusebenen zur Schichtoberfläche
A_F	Austenitendtemperatur
A_S	Austenitstarttemperatur
$\lvert b \rvert$	Betrag des Burgersvektors einer Shockley-Partialversetzung
$\boldsymbol{B}$	Tensor der Bain-Verzerrung
C_{ijkl}	Koeffizienten des Steifigkeitstensors (i, j, k, l = 1, 2, 3)
C_{ijkl}^{hdp}	Koeffizienten des Steifigkeitstensors der hdp Phase (i, j, k, l = 1, 2, 3)
d_{111}	Abstand der $(111)_{kfz}$ Ebenen zueinander
dx	von gerader, unendlich langer Shockley-Partialversetzung zurückgelegte Wegstrecke
E	Elastizitätzmodul
E_{el}	elastische Verzerrungsenergie
F_1	zur Versetzungsbewegung nötige Kraft
F_2	treibende Kraft für Versetzungsbewegung
G	Gibbssche Freie Enthalpie
G^{hdp}	Gibbssche Freie Enthalpie der hdp Phase
G^{kfz}	Gibbssche Freie Enthalpie der kfz Phase
$\Delta G^{kfz\rightarrow hdp}$	Differenz der Gibbsschen Freien Enthalpien der Phasen bei der kfz→hdp Phasenumwandlung
H	Helmholtzenthalpie
$\Delta H^{kfz\rightarrow hdp}$	Umwandlungsenthalpie der kfz→hdp Phasenumwandlung
k	Kalibrierkonstante
l	Länge eines Segmentes einer unendlich langen, geraden Shockley-Partialversetzung

L	Linsenbrennweite
m_i	Schmidfaktor
m_1	Steigung des linearen Verlaufs der σ-T-Kurve zu Beginn des Aufheizens
m_2	Steigung des linearen Verlaufs der σ-T-Kurve zu Beginn des Abkühlens
m_3	Steigung des linearen Verlaufs der σ-T-Kurve am Ende des Abkühlens
M	biaxialer Elastizitätsmodul
M_F	Martensitendtemperatur
M_S	Martensitstarttemperatur
ΔM_S	Veränderung der Martensitstarttemperatur
M^s	biaxialer Elastizitätsmodul des Substrates
M^hdp	biaxialer Elastizitätsmodul der hdp Phase
M^kfz	biaxialer Elastizitätsmodul der kfz Phase
p	hydrostatischer Druck
$\boldsymbol{P}$	Rotationstensor
P	Schichtkoordinatensystem
P_X	gerade Wegstrecke, die ein Laser auf einer Photozelle überstreicht
$\boldsymbol{R}$	Rotationsmatrix
R	Krümmungsradius
$\boldsymbol{S}$	Tensor einer kristallgitterinvarianten Scherung
S	Entropie
S^hdp	Entropie der hdp Phase
S^kfz	Entropie der kfz Phase
$\Delta S^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}}$	Änderung der Entropie bei der kfz→hdp Phasenumwandlung
t_f	Schichtdicke
t_s	Substratdicke
T	Temperatur
T_0	Referenztemperatur, bei der die Schicht spannungsfrei ist
T_A	Temperatur am Punkt A
ΔT_A	Temperaturunterschied zwischen Punkt A und dem Beginn des linearen Verlaufs der σ-T-Kurve am Ende des Abkühlens
T_B	Temperatur am Punkt B
ΔT_B	Temperaturunterschied zwischen Punkt B und dem Beginn des linearen Verlaufs der σ-T-Kurve nach dem Spannungssprung beim Aufheizen
T_eq	Gleichgewichtstemperatur zweier Phasen

T_{max}	maximale Temperatur während eines Zyklus bei den Spannungsmessungen
T_{Sub}	Abscheidetemperatur am Substrat
ΔT	Temperaturdifferenz
U	Umwandlungskoordinatensystem
$\Delta U_{Keim}^{kfz \rightarrow hdp}$	Energie, die für die Bildung eines Martensitkeims mindestens aufzubringen ist
$\boldsymbol{V}$	Tensor der makroskopisch auftretenden Umwandlungsverzerrung
V	umwandelndes Volumen
V^{kfz}	molares Volumen der kfz Phase
V^{hdp}	molares Volumen der hdp Phase
$\Delta V^{kfz \rightarrow hdp}$	Änderung des molaren Volumens während der kfz→hdp Phasenumwandlung
W_1	zur Versetzungsbewegung zu verrichtende Arbeit
W_2	durch umwandelndes Volumen V frei werdende Enthalpie
W_X	gerade Wegstrecke, die ein Laser auf einer Probe überstreicht

LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

σ-T-Kurve	Spannungs-Temperatur-Kurve bei einer Spannungsmessung
σ-T-Verlauf	Spannungs-Temperatur-Verlauf bei einer Spannungsmessung
FIB	Mikroskopie mit den fokussierten Ionenstrahl (focused ion beam)
hdp	hexagonal dichtest gepackt
kfz	kubisch flächenzentriert
kfz→hdp	kubisch flächenzentriert zu hexagonal dichtest gepackt
OIM	Orientierungsabbildende Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SPV	Shockley-Partialversetzung
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XRD	Untersuchungen mit Röntgenstrahlung (Röntgendiffraktometrie)

1 EINLEITUNG

Martensitische Phasenumwandlungen zeigen im Massivmaterial ein durch die Thermodynamik teilweise erklärbares Umwandlungsverhalten, so z. B. beim Einfluss von Spannungen auf den Beginn der Umwandlung [1, 2]. Jedoch spielt auch die Kinetik eine wichtige, aber nicht vollständig geklärte Rolle. Schreitet eine martensitische Umwandlung voran, werden durch den neu entstandenen Martensit Spannungsfelder hervorgerufen, die einer weiteren Vergrößerung des Martensitanteils entgegenstehen. Deswegen schreiten martensitische Phasenumwandlungen im Allgemeinen nicht isotherm voran, wie das bei anderen Umwandlungen der Fall ist. Für die Bildung von Martensit ist daher ein Temperaturgradient notwendig. Darüber hinaus sind nach allgemeiner Annahme Spannungsüberhöhungen für die Keimbildung notwendig, d. h. die Keimbildung ist heterogen und muss an Defekten oder Inhomogenitäten initiiert werden [3, 4, 5]. Jedoch ist der genaue Mikromechanismus zur Bildung eines Martensitkeims auch im Massivmaterial noch ungeklärt [6]. Dabei beruhen die martensitischen Phasenumwandlungen und somit ihre Keimbildung meist auf der Bewegung von Versetzungen. Da in dünnen Schichten die Versetzungsbewegung und die Nukleation der Versetzungen aufgrund der eingeschränkten Dimensionen behindert ist [7], wird ein zum Massivmaterial unterschiedliches Umwandlungsverhalten erwartet. Weiterhin weisen dünne, polykristalline Metallschichten häufig eine ausgeprägte Textur auf, was ebenfalls das Umwandlungsverhalten gegenüber dem quasi-isotropen Massivmaterial beeinflussen kann. Durch die Untersuchung martensitischer Phasenumwandlungen in dünnen Schichten werden daher neue Erkenntnisse erwartet, die das Verständnis über diese Umwandlungen im Allgemeinen und in dünnen Schichten im Speziellen vertiefen.

Das Verständnis der martensitischen Phasenumwandlungen in dünnen Schichten ist für die Mikrosystemtechnik von großer Bedeutung. Bauteile, z. B. Hebel (Mikroaktuatoren), Ventile und Motoren, werden immer kleiner, um Raum zu sparen und ihren Wirkungsgrad zu erhöhen. Beispielsweise sind Mikroaktuatoren aus einem System unterschiedlicher Schichten

aufgebaut. Ihre Bewegung wird durch die kontrollierte Verzerrung einer dieser Schichten verursacht. Dabei können Formgedächtnislegierungen eingesetzt werden. Der Formgedächtniseffekt basiert auf einer martensitischen Umwandlung, deren Mechanismen insbesondere in kleinen Dimensionen nicht vollständig verstanden wird [8]. Erschwerend kommt hinzu, dass Materialien in kleinen Dimensionen andere Eigenschaften insbesondere ein anderes mechanisches Verhalten als im Massivmaterial aufweisen [9], weil durch das geringere Volumen beispielsweise Grenzflächeneffekte eine viel größere Rolle spielen. Diese veränderten Eigenschaften können ihrerseits das Umwandlungsverhalten eines Werkstoffes in einer dünnen Schicht gegenüber dem Massivmaterial verändern. Dünne Schichten weisen häufig sehr viel höhere mechanische Spannungen als das entsprechende Massivmaterial auf [10], wobei Spannungen eine martensitische Phasenumwandlung beeinflussen. Darüber hinaus lassen sich in dünnen Schichten nur schwer gezielte Legierungszusammensetzungen herstellen. Jedoch hängt das Verhalten von martensitischen Phasenumwandlungen stark von der genauen Zusammensetzung ab [11, 12]. Aufgrund der vielen Einflussfaktoren auf das Umwandlungsverhalten wird das Verständnis metallphysikalischer Phänomene in kleinen Dimensionen immer wichtiger.

In dieser Arbeit wird das Umwandlungsverhalten von dünnen, polykristallinen Kobaltschichten (Co-Schichten) auf Substraten in Abhängigkeit von Schichtspannung und Mikrostruktur, insbesondere Textur und Schichtdicke, untersucht. Dabei werden die Auswirkungen von Einschränkungen, wie sie eine dünne Schicht auf einem Substrat erfährt, auf die martensitische Umwandlung der kubisch flächenzentrierten (kfz) zur hexagonal dichtest gepackten (hdp) Phase studiert. Die untersuchten Schichten sind 0,2 bis 3 µm dicke Co-Schichten auf einkristallinen Siliziumsubstraten. Diese Schichten werden mittels Magnetronsputtern hergestellt und einer zusätzlichen Wärmebehandlung unterworfen. Dabei wird teilweise die mechanische Spannung in der Schicht *in-situ* mittels Messung der Substratkrümmung bestimmt. Die Mikrostruktur der Schichten wird mit Röntgenbeugung,

orientierungsabbildender Mikroskopie, Mikroskopie mit dem fokussierten Ionenstrahl und Transmissionselektronenmikroskopie an diesen Schichten untersucht. Ein neues Versetzungsmodell für die Keimbildung der martensitischen Phase wird vorgeschlagen, das in sehr guter Übereinstimmung mit den wesentlichen experimentellen Befunden ist. Das Modell und die gewonnenen Erkenntnisse sind keineswegs auf die Umwandlung in Co beschränkt, sondern allgemein auf die martensitische kfz→hdp Phasenumwandlung übertragbar [13], wie z. B. in Co-Ni-Legierungen [14] oder Fe-Mn-Si-Legierungen. Die letztgenannten Legierungen weisen den Formgedächtniseffekt auf und können innerhalb von Schichtverbunden als Mikroaktuatoren in der Mikrosystemtechnik eingesetzt werden [15]. Darüber hinaus ist das Modell nicht auf kleine Dimensionen beschränkt, so dass eine Übertragung auf die martensitische kfz→hdp Phasenumwandlung in Massivmaterial möglich sein sollte, wie beispielsweise in Co-Legierungen, die in der Medizintechnik als Körperimplantate eingesetzt werden [16].

2 GRUNDLAGEN

Martensitische Phasenumwandlungen werden durch sehr viele Faktoren beeinflusst, wie z. B. durch Spannungen, Textur und geometrische Einschränkungen. Daher spielen bei der Untersuchung der martensitischen Umwandlung in dünnen Kobaltschichten (Co-Schichten) eine Reihe verschiedener Gesichtspunkte eine große Rolle, z. B. die Thermodynamik, Orientierungsbeziehungen und die Elastizitätstheorie. Deswegen werden nach einer kurzen Einführung in allgemeine Aspekte martensitischer Phasenumwandlungen die für diese Arbeit wichtigsten, aus der Literatur bekannten Aspekte besprochen. Zunächst folgen thermodynamische Betrachtungen insbesondere zum Einfluss von mechanischen Spannungen auf den Beginn der Umwandlungen. Daran schließt sich eine Beschreibung der martensitischen kfz→hdp Phasenumwandlung in Co an. Aufgrund der großen Bedeutung mechanischer Spannungen für martensitische Umwandlungen, werden danach einige Zusammenhänge zur Elastizitätstheorie dünner Schichten aufgezeigt. Zuletzt wird das Ziel dieser Arbeit definiert.

2.1 Martensitische Phasenumwandlungen

Die martensitische Phase in Stahl wurde von Martens, nach dem diese Phasen und ihre Umwandlungen benannt sind, entdeckt und beschrieben [17]. Martensitische Phasenumwandlungen weisen eine Reihe von Charakteristika auf, worin sie sich von anderen Umwandlungen unterscheiden [18, 19, 20, 21, 22]. Ihre wichtigste Eigenart ist, dass sie diffusionslos sind. Üblicherweise wandelt ein hochsymmetrisches Gitter einer Hochtemperaturphase, Austenit, mit einer festen Orientierungsbeziehung in ein niedriger symmetrisches Gitter einer Tieftemperaturphase, Martensit, um. Dabei gleiten Atomlagen einer speziellen Kristallgitterebene in bestimmten Richtungen aneinander ab, wobei die Atome ihre Position kollektiv um weniger als einen atomaren Abstand ändern. Diese spezielle Kristallgitterebene wird Habitusebene genannt. Da es innerhalb des Kristallgitters des

Austenits häufig mehrere kristallographisch identische Ebenen gibt, die Habitusebene sein können, und weil es innerhalb einer Habitusebene unterschiedliche, aber kristallographisch identische Scherrichtungen geben kann, können aus einer austenitischen Phase unterschiedlich orientierte, jedoch kristallographisch äquivalente Varianten des Martensits entstehen.

Bei der Ableitung der Atomlagen treten mikroskopische Scherungen auf, die sich meistens zu makroskopischen Scherungen aufaddieren. Die makroskopisch mit einer martensitischen Phasenumwandlung auftretende Verzerrung $\boldsymbol{V}$ setzt sich im Allgemeinen aus drei Beiträgen zusammen. Diejenige Verzerrung, die das Kristallgitter des Austenits in das des Martensits überführt, ist die Bain-Verzerrung $\boldsymbol{B}$. Um das Wachsen des Martensits nicht durch elastische Verzerrungsenergie zu behindern, muss die Habitusebene verzerrungsfrei sein und darf nicht relativ zur Ausgangsphase rotieren. Deshalb müssen diejenige Verzerrung und diejenige Rotation der Habitusebene, die aufgrund der Bain-Verzerrung $\boldsymbol{B}$ auftreten, durch eine zusätzliche, das Kristallgitter nicht verändernde (kristallgitterinvariante) Scherung $\boldsymbol{S}$ und eine Rotation $\boldsymbol{P}$ ausgeglichen werden. Die makroskopisch auftretende Verzerrung $\boldsymbol{V}$ ergibt sich zu:

$$\boldsymbol{V} = \boldsymbol{PSB} \tag{2.1}$$

Die Scherung $\boldsymbol{S}$ und die Rotation $\boldsymbol{P}$ werden oft durch vollständige Versetzungen oder Zwillinge innerhalb des Martensits erzeugt. Näheres zu dieser Thematik findet sich in [23], die Theorien nach Bowles und Mackenzie oder nach Wechsler, Liebermann und Read finden sich in [24-29].

Martensit entsteht meist in Form von Platten, die bei hinreichend großer Abkühlgeschwindigkeit mit annähernder Schallgeschwindigkeit in den Austenit hineinwachsen [30]. Allerdings wandelt nicht das gesamte Volumen gleichzeitig martensitisch um; vielmehr wandelt bei einer gegebenen Unterkühlung unter die Gleichgewichtstemperatur nur ein

bestimmter Volumenanteil des Austenits martensitisch um. Dieses Umwandlungsverhalten wird durch lokale Spannungsfelder verursacht, die aufgrund der Umwandlungsverzerrung um die Martensitplatten herum entstehen und das Wachstum behindern [31]. Da die treibende Kraft für die Umwandlung bei jeder Temperatur konstant ist (folgender Abschnitt 2.1.1), wandelt wegen der mit fortschreitender Umwandlung zunehmenden Spannungsfelder nur ein Teil des Austenits um. Erst bei weiterer Unterkühlung vergrößert sich der umgewandelte Volumenanteil aufgrund der zunehmenden treibenden Kraft weiter. Häufig bleibt selbst bei sehr großer Unterkühlung Restaustenit übrig.

2.1.1 Thermodynamik und Einfluss von Spannungen

Thermodynamische Zusammenhänge werden am Beispiel der martensitischen kfz→hdp Phasenumwandlung erläutert, sie gelten aber allgemein für alle martensitischen Phasenumwandlungen. Einen tieferen Einblick in die Thermodynamik von Phasenumwandlungen im Allgemeinen gewährt beispielsweise [32]. Für detailliertere Betrachtungen zur Thermodynamik der martensitischen Phasenumwandlungen sei auf [1, 2] verwiesen.

Phasengleichgewicht

Martensitische Phasen können thermodynamisch entweder metastabil oder stabil sein. Wird die Gibbssche Freie Enthalpie $G = H - S \cdot T$ (*H:* Helmholtzenthalpie, *S:* Entropie) der kfz und der hdp Phase, G^{kfz} bzw. G^{hdp}, gegen die Temperatur T aufgetragen, so ergeben sich in erster Näherung zwei sich schneidende Geraden mit den Steigungen $-S^{kfz}$ und $-S^{hdp}$, wobei $S^{kfz} > S^{hdp}$ (Abb. 2.1). Die Phase, die bei einer gegebenen Temperatur die geringere Gibbssche Freie Enthalpie aufweist, ist thermodynamisch stabiler. Am Schnittpunkt der beiden Geraden sind die Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht; die zugehörige Temperatur ist die Gleichgewichtstemperatur T_{eq}. Martensitische Phasenumwandlungen sind üblicherweise

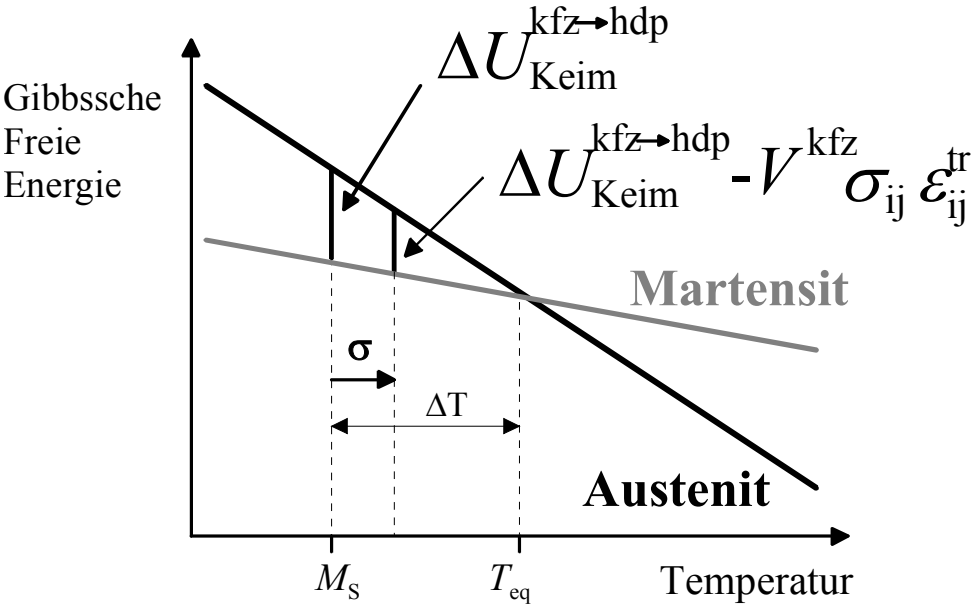


Abb. 2.1: Gibbssche Freie Enthalpie der kfz (austenitischen) und der hdp (martensitischen) Phase in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Phase mit der niedrigeren Enthalpie ist thermodynamisch stabil. Der Unterschied der Enthalpien der beiden Phasen bei einer bestimmten Temperatur entspricht der thermodynamischen Triebkraft für die Umwandlung. Für einen Martensitkeim ist beim Abkühlen ein Energiebetrag $\Delta U_{\text{Keim}}^{\text{kfz}\rightarrow\text{hdp}}$ durch eine Unterkühlung ΔT notwendig. Vermindert der gebildete Keim aufgrund der Umwandlungsverzerrung $\varepsilon_{\text{ij}}^{\text{tr}}$ die elastisch gespeicherte Energie durch eine Reduzierung der Spannung σ_{ij}, wird ein Teil der für den Keim nötigen Energie durch die Verminderung der elastischen Energie aufgebracht. Dadurch verringert sich ΔT bzw. erhöht sich die Martensitstarttemperatur M_S.

Phasenumwandlungen erster Ordnung, d. h. mit der Umwandlung ist beispielsweise eine Unstetigkeit der Helmholtzenthalpie und der Entropie verbunden. Es treten starke Umwandlungsverzerrungen auf, die häufig mit einer Volumenänderung verbunden sind. Austenit wandelt beim Abkühlen nicht bei T_{eq}, sondern erst bei einer bestimmten Unterkühlung $\Delta T = M_S - T_{eq}$ martensitisch um, wobei die tiefere Temperatur die Martensitstarttemperatur M_S ist. Die Temperatur, ab der sich bei weiterem Abkühlen der Volumenanteil des Martensits nicht weiter erhöht, ist die Martensitendtemperatur M_F. Für die Rückumwandlung zum Austenit sind die Temperaturen A_S und A_F entsprechend definiert. Auf

diese Weise entsteht eine Hysterese um die Gleichgewichtstemperatur T_{eq} herum. Die Umwandlung und die dazugehörigen Temperaturen können beispielsweise durch die Messung der Probenlänge indirekt beobachtet und so bestimmt werden (Abb. 2.2). Dieses Temperaturverhalten der Umwandlung wird mit Keimbildungsschwierigkeiten in Verbindung gebracht, da bei der Entstehung eines Keims Oberflächen und elastische Verzerrungen auftreten. Dafür sind Energiebeiträge nötig, die durch die bei der Umwandlung frei werdende Gibbssche Freie Enthalpie aufzubringen sind. Daher wandelt die kfz Phase erst dann um, wenn die Summe der Gibbsschen Freien Enthalpie $\Delta G^{\text{kfz}\rightarrow\text{hdp}}$ für die Umwandlung, die sich aus derjenigen der beiden Phasen zusammensetzt, und der für die Keimbildung nötigen Energie $\Delta U_{\text{Keim}}^{\text{kfz}\rightarrow\text{hdp}} > 0$ negativ wird:

$$\Delta G^{\text{kfz}\rightarrow\text{hdp}} + \Delta U_{\text{Keim}}^{\text{kfz}\rightarrow\text{hdp}} = \Delta H^{\text{kfz}\rightarrow\text{hdp}} - T \cdot \Delta S^{\text{kfz}\rightarrow\text{hdp}} + \Delta U_{\text{Keim}}^{\text{kfz}\rightarrow\text{hdp}} < 0 \quad (2.2)$$

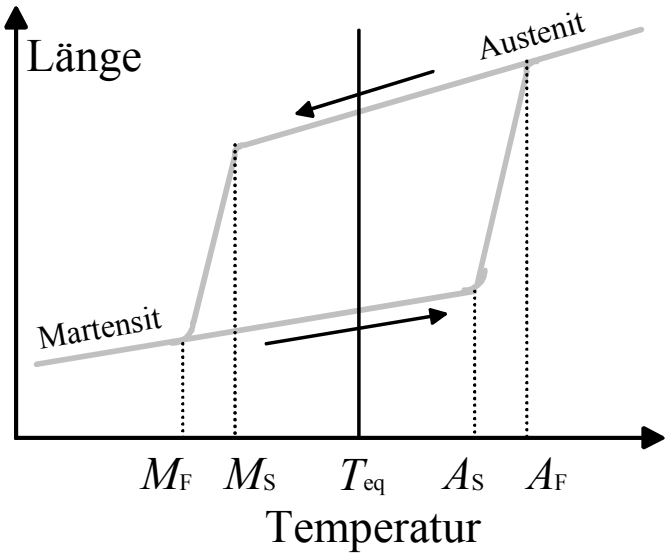


Abb. 2.2: Dilatationsmessung während eines Temperaturzyklus: Beim Abkühlen wandelt Austenit ab der Martensitstarttemperatur M_S in Martensit um, ab der Martensitendtemperatur (engl. martensite finish, M_F) entsteht kein weiterer Martensit, obgleich dessen Phasenanteil oft noch nicht 100% beträgt. Beim Aufheizen wandelt Martensit ab der Austenitstarttemperatur A_S in Austenit um, bei der Austenitendtemperatur A_F entsteht kein weiterer Austenit mehr, wobei hier der Phasenanteil oft annähernd 100% ist. Es entsteht typischerweise eine Hysterese um die Gleichgewichtstemperatur T_{eq}.

Die Temperatur, bei der $\Delta G^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}}$ ebenso groß wie $\Delta U_{\mathrm{Keim}}^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}}$ wird, somit die für einen Keim nötige Energie durch die Differenz der Gibbsschen Freien Enthalpien der beiden Phasen aufgebracht wird und die Umwandlung auftritt, ist die Martensitstarttemperatur M_S (Abb. 2.1).

Spannungsinduzierte Verschiebung der Martensitstarttemperatur

Mit jeder Martensitvariante, die aus dem Kristallgitter einer austenitischen Phase entstehen kann, sind andere Umwandlungsverzerrungen verbunden. Unter einer anliegenden Spannung können diese Verzerrungen entweder zu einer Erhöhung oder zu einer Erniedrigung der Spannung führen. Bei der Umwandlung treten üblicherweise diejenigen Varianten bevorzugt auf, durch deren Entstehung sich die Spannung reduziert [33]. Für einen kfz Austenit kann aufgrund der hohen Symmetrie davon ausgegangen werden, dass es bei den meisten gegebenen Spannungszuständen mindestens eine Martensitvariante gibt, durch deren Bildung die Spannung und damit die elastische Verzerrungsenergie reduziert wird [33]. Dabei wird die für den Keim nötige Energie nicht nur durch die bei der Umwandlung frei werdenden Gibbssche Freie Enthalpie erhalten, sondern teilweise durch die Reduzierung der elastischen Verzerrungsenergie. Da dann eine geringere Differenz der Gibbsschen Freien Enthalpien der beiden Phasen notwendig ist, damit $\Delta G^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}}$ und $\Delta U_{\mathrm{Keim}}^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}}$ gleich groß werden, erhöht sich M_S (Abb. 2.1). $\Delta G^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}}$ ergibt sich unter Berücksichtigung der während der Umwandlung geleisteten Arbeit, die gleichbedeutend mit der Änderung der elastischen Verzerrungsenergie ist, allgemein zu:

$$\Delta G^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}} = \Delta H^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}} - T\cdot\Delta S^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}} - V^{\mathrm{kfz}}\cdot\sigma_{\mathrm{ij}}\cdot\varepsilon_{\mathrm{ij}}^{\mathrm{tr}} \qquad (2.3)$$

Dabei sind V^{kfz} das molare Volumen der kfz Phase, σ_{ij} der Tensor der anliegenden Spannung

und ε_{ij}^{tr} der Verzerrungstensor der Phasenumwandlung. Daraus lässt sich die Verschiebung von M_S aufgrund einer anliegenden Spannung angeben. Die Energie $\Delta U_{Keim}^{kfz \rightarrow hdp}$, die für die Bildung eines Martensitkeims benötigt wird, ist näherungsweise von der Spannung unabhängig. Weiterhin zeigt auch die Umwandlungsenthalpie $\Delta H^{kfz \rightarrow hdp}$ keine Spannungsabhängigkeit und bleibt auch bei einer unterschiedlichen Martensitstarttemperatur M_S nahezu unverändert. Demnach verändert sich unter zwei unterschiedlichen Spannungszuständen nur M_S und die geleistete Arbeit, da die für einen Keim mindestens nötige Energie in beiden Fällen gleich bleibt und durch die Gibbssche Freie Enthalpie $\Delta G^{kfz \rightarrow hdp}$ aufzubringen ist. Somit ergibt sich aus der Gleichung 2.3 für eine Änderung dM_S der Martensitstarttemperatur aufgrund einer Änderung der angelegten Spannung dσ_{ij}:

$$-\mathrm{d}M_S \cdot \Delta S^{kfz \rightarrow hdp} = V^{kfz} \cdot \varepsilon_{ij}^{tr} \cdot \mathrm{d}\sigma_{ij} \qquad (2.4)$$

wobei $\Delta S^{kfz \rightarrow hdp} < 0$ ist. Die Gleichung 2.4 stellt den allgemeinen Fall für die thermodynamische Spannungsabhängigkeit der Martensitstarttemperatur dar [1]. Für einen hydrostatischen Spannungszustand ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} \neq 0$, alle anderen $\sigma_{ij} = 0$) ergibt sich der Zusammenhang nach Clausius-Clapeyron [1]:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = -\frac{\Delta S^{kfz \rightarrow hdp}}{\Delta V^{kfz \rightarrow hdp}} \qquad (2.5)$$

mit dem hydrostatischen Druck $p = -\frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$ und mit der umwandlungsbedingten Volumenänderung $\Delta V^{kfz \rightarrow hdp} = V^{kfz} \cdot (\varepsilon_{11}^{tr} + \varepsilon_{22}^{tr} + \varepsilon_{33}^{tr})$. Eine Veränderung von M_S aufgrund einer anliegenden Spannung ist für eine Vielzahl von martensitischen Phasenumwandlungen bekannt. Hilft eine äußere Spannung der martensitischen Umwandlung, erhöht sich also M_S, so spricht man von spannungsinduziertem Martensit. Dessen Platten sind linsenförmig und erscheinen im Querschnitt als Nadeln. Die mit dieser Form verbundenen

großen Scherungen wechselwirken mit der anliegenden Spannung. Beeinflusst die Spannung die Umwandlung jedoch kaum oder gar nicht, spricht man von thermisch induziertem Martensit, dessen Platten rechteckig sind und im Querschnitt wie Latten aussehen. Mit diesen Platten sind nur geringe Scherungen verbunden, was auf eine geringe Wechselwirkung mit der anliegenden Spannung schließen lässt. Im Massivmaterial wird in der Regel eine Begünstigung der martensitischen Phasenumwandlung durch eine anliegende Spannung gefunden. Das gilt nicht nur für Stahl, sondern auch für eine Vielzahl anderer Materialien, wie Fe-Mn-Si oder Ni-Ti. Auch in Co wird ein begünstigender Einfluss einer anliegenden Zugspannung auf M_S gefunden [34], der sich in einer Erhöhung von M_S mit zunehmender Zugspannung äußert. Die gefundene Abhängigkeit wird mit 3 K/MPa angegeben. Die theoretische Betrachtung dieser Abhängigkeit geht auf [33] zurück, wobei die geleistete Arbeit als Summe aus den Produkten $\tau \cdot \gamma$ und $\sigma_0 \cdot \varepsilon_0$ angegeben wird (τ ist die auf die Habitusebene und in die Gleitrichtung aufgelöste Scherspannung, γ die technische Scherung der Umwandlung, σ_0 die auf die Habitusebene wirkende Normalspannung und ε_0 die Normaldehnung senkrecht zur Habitusebene). Es wird dort angenommen, dass die Verschiebung ΔM_S der Martensitstarttemperatur durch die in einem Spannungszustand maximal mögliche Arbeit bestimmt wird [33]. Diese Betrachtung führt zu einer der Gleichung 2.4 ähnlichen Formulierung:

$$\Delta M_S = -\frac{V^{kfz} \cdot \left(\tau \cdot \gamma + \varepsilon_0 \cdot \sigma_0\right)_{max}}{\Delta S^{kfz \rightarrow hdp}} \tag{2.6}$$

Dabei wird von großen, makroskopischen Scherungen ausgegangen.

2.1.2 Die martensitische Phasenumwandlung in Kobalt (Co)

Thermodynamische Größen und Orientierungsbeziehung

Co durchläuft mit einer Hysterese um eine Gleichgewichtstemperatur T_{eq} eine martensitische Phasenumwandlung von einer kfz Hochtemperaturphase (Austenit) zu einer thermodynamisch stabilen hdp Tieftemperaturphase (Martensit) [35, 36]. Die Gleichgewichtstemperatur T_{eq} wird von [37] mit 417°C±7°C, die Martensitstarttemperatur M_S beim Abkühlen mit ca. 388°C, die Austenitstarttemperatur A_S beim Aufheizen mit etwa 421°C angegeben. Diese Angaben werden in der Literatur bislang am häufigsten zitiert. Eine andere Untersuchung gibt M_S mit 416°C und A_S mit 433°C an [34]. Als Gleichgewichtstemperatur wird dort die aus diesen beiden Werten gemittelte Temperatur von etwa 425°C postuliert. Da die Umwandlung in Co keine eindeutigen Endtemperaturen hat, werden M_F und A_F nicht angegeben. Die Umwandlungsenthalpie beträgt etwa $\Delta H^{kfz \rightarrow hdp} \approx$ -464 J/mol [38]. Die Phasenumwandlung in Co ist dabei schwach erster Ordnung.

Die Habitusebene ist bei der martensitischen kfz→hdp Phasenumwandlung eine dichtest gepackte Ebene, von denen der kfz Austenit vier aufweist. Die verschiedenen Gleitrichtungen innerhalb einer Habitusebene führen jeweils zur kristallographisch gleichen Martensitvariante, so dass insgesamt vier Martensitvarianten aus dem kfz Kristallgitter entstehen können. Die Orientierungsbeziehung der beiden Kristallgitter ist [39]:

$$\text{Habitusebene: } (111)_{kfz} \,//\, (0001)_{hdp}$$

$$\text{Scherrichtung: } \left[\bar{1}\,\bar{1}\,2\right]_{kfz} \,//\, \left[10\bar{1}0\right]_{hdp}$$

Die Gittertransformation wird von Shockley-Partialversetzungen (SPV) mit Burgersvektoren des Typs $1/6 \cdot \langle 11\bar{2} \rangle$ getragen, die sich auf jeder zweiten dichtest gepackten Ebene bewegen und so die Stapelfolge des kfz Kristallgitters, ABC, in die des hdp, AB, umwandeln (Abb. 2.3). Jede dichtest gepackte Ebene im kfz oder hdp Gitter weist sechs mögliche Burgersvektoren für SPV auf, von denen sich zwei Gruppen mit jeweils drei Vektoren zu Null

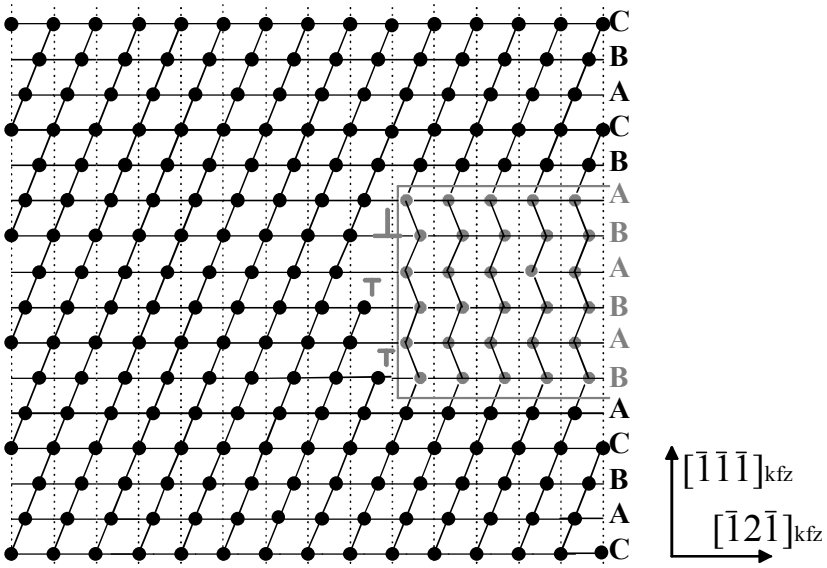


Abb. 2.3: Die martensitische kfz→hdp Phasenumwandlung beruht auf der Bewegung von SPV. Bewegen sich SPV auf jeder zweiten dichtest gepackten Ebene, verändert dies die Stapelfolge der dichtest gepackten Ebenen von der kubischen, ABC, zur hexagonalen, AB. Bei der Rückumwandlung laufen die Versetzungen zurück.

addieren. Bei der Rückumwandlung laufen diese SPV nach allgemein akzeptierter Annahme zurück. Die Burgersvektoren der sich in übernächsten Ebenen bewegenden SPV können entweder identisch sein oder sie heben sich idealerweise gegenseitig auf. Im ersten Fall wird aufgrund der sich aufaddierenden mikroskopischen Scherungen eine große makroskopische Scherung verursacht, im zweiten Fall nicht (Abb. 2.4). Im zweiten Fall können beispielsweise in der $(111)_{kfz}$ Ebene die Burgersvektoren $1/6\cdot\langle\bar{2}11\rangle$, $1/6\cdot\langle1\bar{2}1\rangle$ und $1/6\cdot\langle11\bar{2}\rangle$ alternieren und sich so die mikroskpoischen Scherungen der SPV in der Summe aufheben. Die entstehenden Martensitplatten dieser beiden Fälle unterscheiden sich in ihrer Erscheinung. Sind es SPV mit gleichem Burgersvektor, die sich auf jeder zweiten Ebene bewegen, stoßen sie sich gegenseitig ab und es entsteht eine linsenförmige Martensitplatte, wie es für spannungsinduzierten Martensit mit großen Scherkomponenten üblich ist. Solche Martensitplatten wechselwirken stark mit einer anliegenden Spannung. Im zweiten Fall

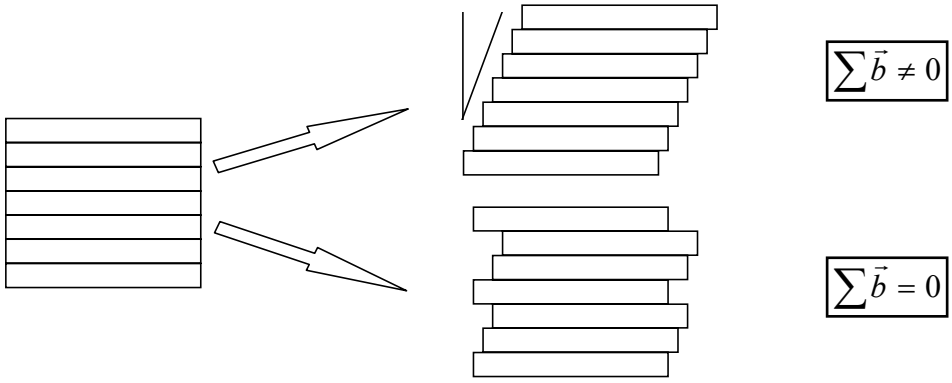


Abb. 2.4: Martensitische kfz→hdp Phasenumwandlung mit und ohne makroskopische Scherung: Weisen die SPV in jeder übernächsten Ebene denselben Burgersvektor auf, tritt eine makroskopische Scherung auf. Sind die Burgersvektoren dieser SPV unterschiedlich und heben sich gegenseitig auf, ergibt sich keine makroskopische Scherung.

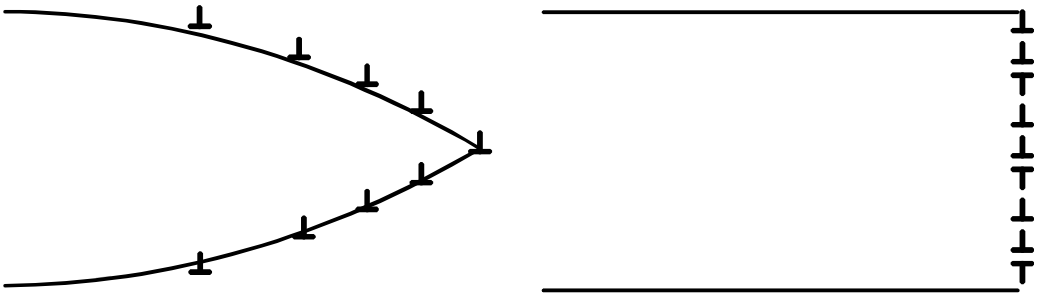


Abb. 2.5: Querschnitte von Martensitplatten: (a) spannungsinduzierter Martensit: Wenn sich auf benachbarten Ebenen SPV mit gleichem Burgersvektor bewegen, stoßen sie sich gegenseitig ab und es entsteht im Querschnitt ein nadelförmiger Martensit. (b) Bewegen sich hingegen SPV mit Burgersvektoren, die sich zu Null addieren, ziehen sie sich an und es entsteht eine im Querschnitt lattenförmige Martensitplatte mit geraden Grenzflächen.

entsteht hingegen eine rechteckige Martensitplatte ohne große Scherkomponenten (Abb. 2.5), die mit einer anliegenden Spannung kaum oder gar nicht wechselwirkt.

Es ist für Co nicht zweifelsfrei geklärt, ob es SPV mit gleichen oder unterschiedlichen Burgersvektoren sind, die sich in der jeweils übernächsten Ebene bewegen. Nach [40, 41] bewegen sich SPV mit demselben Burgersvektor zu Beginn des Keimwachstums hintereinander.

Jedoch heben sich nach [42] in einer Co-Ni-Legierung die einzelnen Scherkomponenten der SPV auf mehreren Ebenen bereits auf einer Längenskala von wenigen µm und nach [43] in Co auf einer Längenskala von 10 bis 30 nm auf. In einer anderen Untersuchung wird auf die Existenz von Keimen mit einer Dicke von sechs Habitusebenen geschlossen [44], was drei SPV in jeweils der übernächsten dichtest gepackten Ebene eines solchen Keims entspricht. Da sich genau drei Burgersvektoren der möglichen SPV innerhalb einer Habitusebene zu Null aufaddieren können, weisen die SPV eines solchen Keims vermutlich drei unterschiedliche Burgersvektoren auf und die Scherungen kompensieren sich dann bereits auf dieser Längenskala. Der größte Teil der Untersuchungen zu Co legt die Schlussfolgerung nahe, dass sich auf unterschiedlicher Längenskala die Scherkomponenten aufheben.

Das Umwandlungsverhalten in Co hängt, wie bei vielen anderen martensitischen Phasenumwandlungen auch, von der Abkühlgeschwindigkeit ab. Die hdp Kristallstruktur des Martensits bleibt dabei bis zu einer Abkühlgeschwindigkeit von 100 K/s erhalten [45].

Umwandlungsverzerrung

Mit der kfz→hdp Phasenumwandlung in Co ist eine makroskopische Verzerrung verbunden. Bei der Bewegung einzelner SPV scheren Atomebenen aneinander ab. Da sich die Burgersvektoren der SPV in einer Martensitplatte jedoch zu Null addieren, heben sich diese Scherkomponenten gegenseitig auf und es tritt keine durch die Bewegung der SPV verursachte makroskopische Scherung auf. Während der Phasenumwandlung verändern sich aber auch die Atomanstände. Bei der kfz→hdp Umwandlung vergrößern sich die Atomabstände in der Habitusebene isotrop um 0,021 %, wohingegen sich die Abstände dieser Ebenen um -0,242 % verringern (Abb. 2.6). Diese Zahlenwerte wurden aus den Gitterparametern bei 420°C in [46] berechnet. Aufgrund eigener röntgenographischer Untersuchungen wurden die dort präsentierten Gitterparameter gegenüber anderen in der

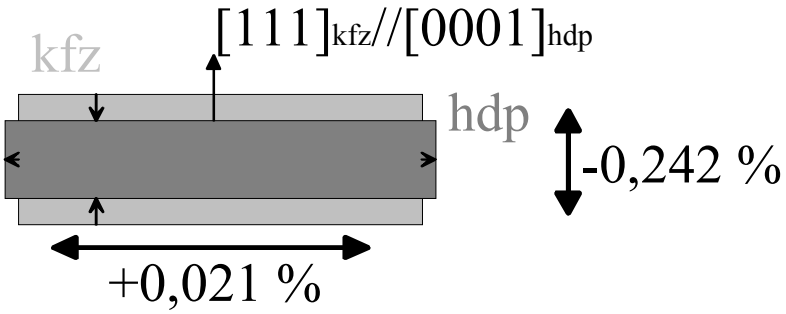


Abb. 2.6: Umwandlungsverzerrung (nicht maßstabsgetreu): Bei der martensitischen kfz→hdp Phasenumwandlung in Co dehnt sich die Habitusebene aus, während sich der Abstand dieser Kristallgitterebenen zueinander verringert.

Literatur gefundenen Werten bevorzugt. Die Verzerrung ε_{ij}^{tr} während der martensitischen Umwandlung in Co ergibt sich bei 420°C zu:

$$\varepsilon_{ij}^{tr} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11}^{tr} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22}^{tr} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}^{tr} \end{pmatrix} \qquad (2.7)$$

mit $\varepsilon_{11}^{tr} = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$ und $\varepsilon_{33}^{tr} = -2{,}42 \cdot 10^{-3}$. Dieser Tensor bezieht sich auf das Umwandlungskoordinatensystem U, das in Kapitel 2.2 vorgestellt werden wird. Leicht abweichende Zahlenwerte für die Umwandlungsverzerrung finden sich beispielsweise in [47].

Diese Umwandlungsverzerrung entspricht der Bain-Verzerrung ***B***. Da weder eine starke Versetzungsbewegung noch Zwillingsbildung in den Martensitplatten zu beobachten ist, tritt offensichtlich weder eine kristallgitterinvariante Scherung ***S*** noch eine Rotation ***P*** auf. Offen bleibt die Frage, warum die Habitusebene nicht verzerrungsfrei ist oder auf welche Weise die Verzerrungen innerhalb der Habitusebene ausgeglichen werden. Möglicherweise sind die Dehnungen innerhalb der Habitusebenen so gering, dass nur wenige Versetzungen im Martensit nötig sind, um eine verzerrungsfreie Habitusebene zu erhalten.

Keimbildung

Bei Phasenumwandlungen muss zwischen Keimbildung und Keimwachstum unterschieden werden. Im Falle der martensitischen kfz→hdp Phasenumwandlung sind die heterogene Keimbildung und das Dickenwachstum der Martensitplatten, also der Mechanismus, durch den die SPV in die jeweils übernächste dichtest gepackte Ebene gelangen, ungeklärt. Es gibt in der Literatur kaum experimentelle Untersuchungen zur Keimbildung des Martensits in Co [48]. Im Folgenden werden aus der Literatur mehrere Keimbildungsmodelle für die martensitische kfz→hdp Phasenumwandlung insbesondere in Co beschrieben.

Eine Gruppe von Modellen basiert auf Polmechanismen. Der erste Polmechanismus wurde zunächst für die Zwillingsbildung in kfz Materialien vorgeschlagen [49]. Bei der Zwillingsbildung bewegen sich SPV mit gleichem Burgersvektor in jeweils direkt benachbarten dichtest gepackten Ebenen. Ein ähnlicher Polmechanismus wurde dann für die Umwandlung in Co vorgeschlagen [50, 51]. Bei diesem Polmechanismus wird eine Versetzungskonfiguration von zwei sesshaften Polversetzungen und zwei mobilen SPV vorausgesetzt. Dabei bewegen sich die zwei SPV, die bei der Aufspaltung einer vollständigen Versetzung mit Burgersvektor des Typs $1/2\langle\bar{1}10\rangle$ entstehen, um die sesshaften Polversetzungen herum. Die SPV bewegen sich dabei aufgrund einer Schraubenkomponente der Polversetzungen in die übernächste, dichtest gepackte Ebene. Dabei wandeln die SPV die kfz in die hdp Phase um (Abb. 2.7). Alle Modelle, die auf diesem oder einem ähnlichen Polmechanismus beruhen, weisen die Schwierigkeit auf, dass sich beim ersten Umlauf die beiden SPV in einem Abstand von lediglich zwei dichtest gepackten Ebenen passieren müssen. Das erscheint unwahrscheinlich, da die zugehörige Passierspannung bei diesem geringen Abstand sehr groß ist [52].

Ein ähnliches Modell, in [36] vorgestellt, beruht auf einem Mechanismus der in [53] auch für die Zwillingsbildung in kfz Materialien vorgeschlagen wurde. Dabei spaltet ein

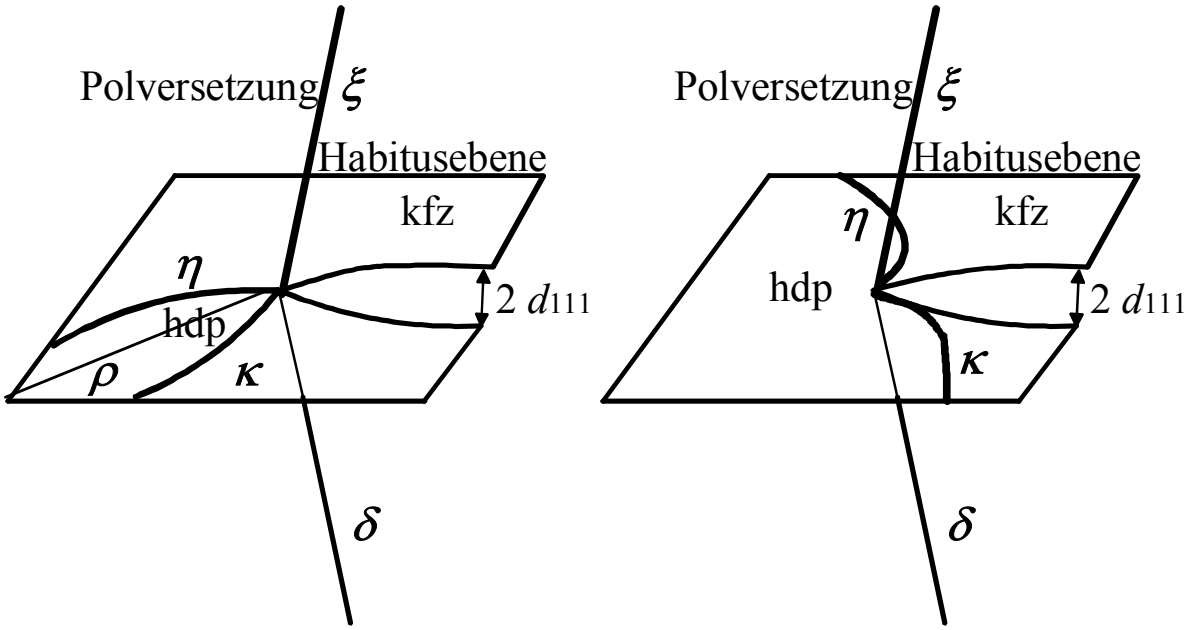


Abb. 2.7: Polmechanismus nach Seeger für die martensitische kfz→hdp Phasenumwandlung [50, 51]. Eine vollständige Versetzung ρ: $(a/2)\cdot[\bar{1}\,10]_{kfz}$ spaltet auf einer Habitusebene, $(111)_{kfz}$, in SPV mit Burgersvektoren η: $(a/6)\cdot[\bar{1}\,2\,\bar{1}]_{kfz}$ und κ: $(a/6)\cdot[\bar{2}11]_{kfz}$ auf. Die SPV η gleitet im Uhrzeigersinn um die Polversetzung ξ: $(a/2)\cdot[211]_{kfz}$, κ gegen den Uhrzeigersinn um δ: $(a/2)\cdot[\bar{1}\,\bar{2}\,\bar{1}]_{kfz}$ herum. Sie wandeln dabei die kfz Phase in die hdp um. Die beiden SPV müssen sich nach der ersten Umrundung der Polversetzungen im Abstand von nur zwei dichtest gepackten Ebenen ($2d_{111}$) passieren.

Versetzungssegment auf einer dichtest gepackten Ebene in eine gleitfähige SPV und eine sesshafte Frank-Partialversetzung auf. Die SPV bewegt sich um die nicht gleitfähige Versetzung herum und hinterlässt dabei einen Stapelfehler. Sobald die SPV einmal um die andere Versetzung herum ist, rekombinieren beide und bewegen sich mit Hilfe eines Quergleitprozesses in die übernächste dichtest gepackte Ebene. Dort wiederholt sich der Prozess und die kfz Phase wird in die hdp Phase überführt. Hierbei ist jedoch nicht klar, warum sich die rekombinierte Versetzung während des Quergleitprozesses ausgerechnet in die übernächste dichtest gepackte Ebene bewegt. Bewegen sich SPV in jeder Ebene statt in jeder zweiten Ebene, entsteht ein kfz Zwilling. Gleiten die SPV mehrere dichtest gepackte Ebenen weit quer, so entstehen Stapelfolgen, die zu anderen Phasen als der hdp Phase führen.

Zwillinge und andere Phasen werden aber bei Ankühlgeschwindigkeiten unter 100 K/s in der nach diesem Modell zu erwartenden, großen Häufigkeit nicht gefunden.

In einem weiteren Modell [54] wird von der Wechselwirkung einer Vielzahl von Stapelfehlern ausgegangen, die zunächst einen vier bis acht Habitusebenen dicken Keim erzeugen und danach untereinander derart reagieren, dass Martensitplatten entstehen. Hierbei ist das Passieren von SPV im Abstand von nur zwei dichtest gepackten Ebenen und eine Vielzahl komplizierter Versetzungsreaktionen nötig. Das Auftreten all dieser nötigen Ereignisse erscheint höchst unwahrscheinlich.

Andere Modellvorstellungen gehen von bereits vorhandenen Stapelfehlern oder Martensitplatten aus, von denen die (weitere) Umwandlung erfolgt. Bei [55] erfolgt spontan die Bildung und das Ausbreiten von Stapelfehlern von Defekten, wie einer Korngrenze, aus. Allerdings gibt es keine Begründung, warum die Stapelfehler im Abstand von jeweils zwei dichtest gepackten Ebenen entstehen sollten, was für die Umwandlung des kfz Kristallgitters in das hdp Gitter notwendig ist. In anderen Fällen werden durch Spannungen im Reaktionsbereich [56] oder aufgrund eines entstehenden Versetzungsdipols [57] Versetzungsringe erzeugt, die die Umwandlung fortschreiten lassen. Diese Modelle setzen unwahrscheinliche Versetzungsanordnungen oder gar einen bereits vorhandenen Keim voraus, ohne auf dessen Entstehung näher einzugehen.

2.1.3 Martensitische Phasenumwandlungen in dünnen Schichten

In dünnen Ni-Ti-Schichten auf Substraten wurde die martensitische Phasenumwandlung, insbesondere ihre Thermodynamik, untersucht [58]. Dabei wird eine Theorie zu martensitischen Phasenumwandlungen, die für thermodynamische Betrachtungen von Umwandlungen stark erster Ordnung angewendet werden kann, auf die dünnen Schichten übertragen. Bei diesen Umwandlungen tritt eine große Scherung auf, die in Verbindung mit den geometrischen Einschränkungen einer dünnen Schicht auf einem Substrat zu einer

typischen Mikrostruktur führen. Es bilden sich Domänen einzelner Martensitvarianten aus. Die berechnete, makroskopische Umwandlungsverzerrung führt zu einem Spannungssprung während der Umwandlung, der experimentell an den dünnen Ni-Ti-Schichten gefunden und verstanden wird. Diese Schichten können an der Grenzfläche zum Substrat, je nach Substrat und Beschichtungsmethode, eine bis zu 50 nm dicke Schicht nicht umwandelnden Austenits aufweisen, deren Existenz auch im Rahmen der oben genannten Theorie gedeutet werden kann [59]. Bei diesen Betrachtungen wird vor allem die Thermodynamik der Umwandlungen berücksichtigt, d. h. die für martensitische Phasenumwandlungen typischen und wichtigen kinetischen Effekte werden kaum beachtet.

An dünnen Co-Schichten wurden kaum Untersuchungen durchgeführt. In bis zu 0,27 μm dicken Co-Schichten wurde bei Messungen der mechanischen Spannung mit einer Substratkrümmungsmethode nichts beobachtet, das durch die auftretende Umwandlung verursacht wurde [60]. Daher wird dort angenommen, dass keine martensitische Umwandlung in diesen Schichten auftritt. Zwar wandelt ein bei der Herstellung entstandener Anteil an hdp Phase beim ersten Aufheizen um, aber beim darauf folgenden Abkühlen tritt keine martensitische Phasenumwandlung auf. Daneben wurde in Co-Einkristallen eine Behinderung der Umwandlung in oberflächennahen Bereichen gefunden [61].

2.2 Koordinatensysteme

In dieser Arbeit wird beim Koordinatensystem des hdp Kristallgitters die Miller-Bravaissche Schreibweise mit vier Komponenten und beim kfz Kristallgitter die Millersche Schreibweise mit drei Komponenten verwendet. Daher beziehen sich in dieser Arbeit alle Richtungen und Ebenen mit drei Komponenten auf das kfz Gitter oder auf ein kartesisches Koordinatensystem und alle mit vier Komponenten auf das hdp Gitter.

Im Falle des hdp Gitters ist die Richtung $[hkil]_{hdp}$ häufig nicht senkrecht zur Ebene $(hkil)_{hdp}$. Eine kristallographische Behandlung des hdp Kristallgitters, insbesondere in Bezug auf Ebenen und Richtungen, ist in [62] gegeben. Im kartesischen Koordinatensystem des kfz Gitters ist die Richtung $[hkl]_{kfz}$ senkrecht zur Ebene $(hkl)_{kfz}$. Zwei in dieser Arbeit verwendete Koordinatensysteme und der Neigungswinkel ω werden im Folgenden definiert. Eine kurze Behandlung von Koordinatentransformationen findet sich im Anhang.

Die untersuchten Proben liegen als dünne Schichten auf Substraten vor, daher erweist es sich als günstig, ein kartesisches Koordinatensystem P der Probe in fester Beziehung zur Schichtgeometrie zu definieren. Die Achsen P_1 und P_2 des Schichtkoordinatensystem P liegen beliebig, aber parallel zur Schichtoberfläche in der Schicht und P_3 zeigt senkrecht aus der Schicht heraus (Abb. 2.8). P_1 und P_2 können dem betrachteten Problem entsprechend gewählt werden. Das Schichtkoordinatensystem P wird beispielsweise zur Beschreibung der Textur der Schicht und der Orientierung einzelner Körner in der Schicht verwendet. Um eine Kristallorientierung in Bezug zum Schichtkoordinatensystem P anzugeben wird bei jeder Betrachtung diejenige Kristallgitterebene angegeben, die parallel zu der von P_1 und P_2 aufgespannten Ebene und somit parallel zur Schichtoberfläche ist. Bei den elastizitäts-theoretischen Betrachtungen von Verzerrungen und Spannungen in der Schicht werden die Gleichungen häufig auf die Achsen dieses Koordinatensystems bezogen.

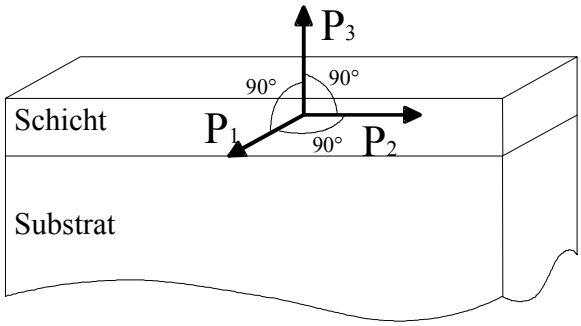


Abb. 2.8: Schichtkoordinatensystem P. Die Achsen P_1 und P_2 des kartesischen Koordinaten-systems liegen parallel zur der Schichtoberfläche, während die Achse P_3 senkrecht dazu ist.

Es ist zweckmäßig ein weiteres kartesisches Koordinatensystem U für die Umwandlung selbst zu definieren (Abb. 2.9). Die Achse U_3 soll senkrecht auf der Habitusebene stehen, wohingegen die Achsen U_1 und U_2 beliebig in dieser Ebene liegen sollen und entsprechend der jeweiligen Betrachtung gewählt werden. Diese Definition ist sinnvoll, da die bei der Phasenumwandlung auftretenden Verzerrungen innerhalb der Habitusebene isotrop sind und somit die elastizitätstheoretischen Betrachtungen der Umwandlung für Austenit und Martensit in diesem Umwandlungskoordinatensystem U vorgenommen werden können.

Der Winkel ω sei der Winkel zwischen P_3 und U_3, also die Verkippung von Schicht- und Umwandlungskoordinatensystem. Der Winkel ω ist somit der Neigungswinkel ω der Habitusebene zur Schichtoberfläche (Abb. 2.10).

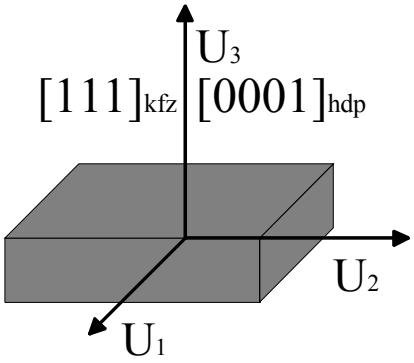


Abb. 2.9: Umwandlungskoordinatensystem U. Die Achsen U_1 und U_2 des kartesischen Koordinatensystems liegen parallel zur Habitusebene, während die Achse U_3 senkrecht dazu ist.

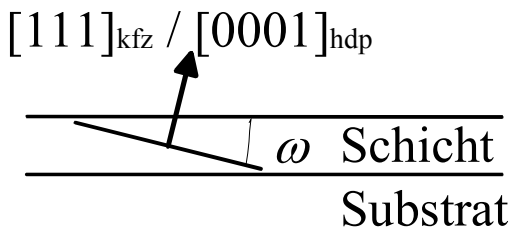


Abb. 2.10: Definition des Neigungswinkels ω der dichtest gepackten Ebenen zur Schichtoberfläche.

2.3 Elastizitätstheorie dünner Schichten

Die mechanischen Eigenschaften von kristallinen Festkörpern sind richtungsabhängig. Polykristallines Massivmaterial weist mit statistisch orientierten Körnern eine Quasi-Isotropie auf. Hingegen besitzen dünne Metallschichten meistens eine ausgeprägte Textur senkrecht zu ihrer Oberfläche, weshalb die Eigenschaften richtungsabhängig sind. Dabei gibt das allgemeine Hookesche Gesetz den orientierungsabhängigen Zusammenhang zwischen den elastischen Verzerrungen ε_{kl} und den dadurch verursachten Spannungen σ_{ij} wieder:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \qquad (i, j, k, l = 1, 2, 3) \qquad (2.8)$$

C_{ijkl} ist der Steifigkeitstensor. Die Tensoren σ_{ij}, ε_{kl} und C_{ijkl} sind auf dasselbe kartesische Koordinatensystem bezogen.[1]

Wenn eine dünne Schicht ideal auf einem sehr viel dickeren Substrat haftet (Dünnschichtnäherung), werden der Schicht die Verzerrungen des Substrates parallel zur gemeinsamen Grenzfläche aufgezwungen [64]. Weiterhin wird bei der Dünnschichtnäherung davon ausgegangen, dass elastische Verzerrungen lediglich in der Schicht auftreten, so dass das Substrat keine viel geringere Steifigkeit als die Schicht aufweisen darf. Im Folgenden wird eine einkristalline Schicht mit idealer Haftung auf einem sehr viel dickeren Substrat betrachtet, dessen mechanische Eigenschaften und dessen thermische Ausdehnung parallel zur Grenzfläche isotrop seien. Verzerrungen sollen über eine Temperaturänderungen ΔT aufgebracht werden, wobei die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{kl}^{f} und α_{kl}^{s} von Schicht bzw. Substrat unterschiedlich sind. Das Substrat soll lediglich eine thermische

[1] Die Tensoren lassen sich unter Berücksichtigung ihrer Symmetrie zu Matrizen vereinfachen:

$$\sigma_v = C_{vw}\, \varepsilon_w \qquad (v, w = 1, 2, 3, 4, 5, 6)$$

Wie die Matrixkomponenten aus den Tensorkomponenten hervorgehen und nähere Betrachtungen zu den Tensoren und ihrer Symmetrie, ist beispielsweise in [63] dargestellt. Die Matrizen sind auf dasselbe Koordinatensystem wie ihre zugrunde liegenden Tensoren bezogen. Die Matrizen selbst können nicht in ein anderes Koordinatensystem transformiert werden. Um das zu erreichen, müssen die zugrunde liegenden Tensoren transformiert und dann in Matrixschreibweise überführt werden.

Ausdehnung aufweisen, was für die verwendeten, einkristallinen (100) Si-Substrate in guter Näherung stimmt. Es ergeben sich für den betrachteten Schicht-Substrat-Verbund einige Randbedingungen [64]. Aufgrund der isotropen Eigenschaften des Substrates in der zur Schichtoberfläche parallelen Ebene, müssen die Komponenten $\varepsilon_{11}^{\mathrm{s}}$ und $\varepsilon_{22}^{\mathrm{s}}$ der Gesamtverzerrung des Substrates gleich sein. Diese Komponenten ergeben sich aus der thermischen Ausdehnung des Substrates:

$$\alpha_{11}^{\mathrm{s}} \cdot \Delta T = \varepsilon_{11}^{\mathrm{s}} = \varepsilon_{22}^{\mathrm{s}} = \alpha_{22}^{\mathrm{s}} \cdot \Delta T \tag{2.9}$$

mit $\alpha_{11}^{\mathrm{s}} = \alpha_{22}^{\mathrm{s}}$. Dabei ist $\Delta T = T - T_0$ Temperaturunterschied der aktuellen Temperatur T zu einer Referenztemperatur T_0, bei der Schicht und Substrat parallel zur Grenzfläche identische Dimensionen aufweisen, d. h. die Schicht spannungsfrei ist. Der Index s bezeichnet Substratgrößen. Alle Tensoren sind hier und im Folgenden auf das Schichtkoordinatensystem P bezogen. Da das Substrat nur thermische Ausdehnung aufweist, muss die Komponente $\varepsilon_{12}^{\mathrm{s}}$ der Gesamtverzerrung der Schicht Null sein:

$$\varepsilon_{12}^{\mathrm{s}} = 0 \tag{2.10}$$

Unter der Annahme idealer Haftung muss für die Komponenten $\varepsilon_{11}^{\mathrm{f}}$ und $\varepsilon_{22}^{\mathrm{f}}$ sowie nicht in Randnähe für die Komponente $\varepsilon_{12}^{\mathrm{f}}$ der Gesamtverzerrung der Schicht gelten:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11}^{\mathrm{s}} &= \varepsilon_{11}^{\mathrm{f}} \\ \varepsilon_{22}^{\mathrm{s}} &= \varepsilon_{22}^{\mathrm{f}} \\ \varepsilon_{12}^{\mathrm{s}} &= \varepsilon_{12}^{\mathrm{f}} \end{aligned} \tag{2.11}$$

Der Index f bezeichnet Schichtgrößen. Weiterhin können senkrecht zur Schicht keine

Spannungen auftreten, da die Schicht sich ungehindert in dieser Richtung ausdehnen kann. Daher gilt für die Schichtspannung σ_{ij}:

$$\sigma_{33} = \sigma_{32} = \sigma_{31} = 0 \tag{2.12}$$

Es ergibt sich allgemeinen für den Spannungstensor und den Gesamtverzerrungstensor der dünnen Schicht (nicht in Randnähe):

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \varepsilon_{kl}^{f} = \begin{pmatrix} \alpha_{11}^{s}\Delta T & 0 & \varepsilon_{13}^{f} \\ 0 & \alpha_{11}^{s}\Delta T & \varepsilon_{23}^{f} \\ \varepsilon_{13}^{f} & \varepsilon_{23}^{f} & \varepsilon_{33}^{f} \end{pmatrix} \tag{2.13}$$

Die Gesamtverzerrung ε_{kl}^{f} einer dünnen Schicht setzt sich aus einer Vielzahl einzelner Verzerrungen zusammen, die bei linearelastischem Verhalten addiert werden:

$$\varepsilon_{kl}^{f} = \varepsilon_{kl}^{f,\text{thermisch}} + \varepsilon_{kl}^{f,\text{elastisch}} + \varepsilon_{kl}^{f,\text{plastisch}} + \varepsilon_{kl}^{f,tr} + \varepsilon_{kl}^{f,R} \tag{2.14}$$

Es sind: $\varepsilon_{kl}^{f,\text{thermisch}}$ die thermische Ausdehnung, $\varepsilon_{kl}^{f,\text{elastisch}}$ die mit einer Schichtspannung verbundene elastische Verzerrung, $\varepsilon_{kl}^{f,\text{plastisch}}$ die plastische Dehnung, die durch Versetzungsgleiten und Diffusionsprozesse hervorgerufen wird, $\varepsilon_{kl}^{f,tr}$ die Umwandlungsverzerrung und $\varepsilon_{kl}^{f,R}$ die durch alle übrigen Effekte hervorgerufene Verzerrung, wie beispielsweise durch Verdichtung bei Kornwachstum in einer polykristallinen Schicht. Im Weiteren sollen lediglich die Umwandlungsverzerrung, die thermische Ausdehnung und die elastische Verzerrung berücksichtigt werden. Die Komponenten ε_{11}^{f} und ε_{22}^{f} der Gesamtverzerrung der Schicht ergeben sich somit zu:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11}^{f} &= \varepsilon_{11}^{f,\text{thermisch}} + \varepsilon_{11}^{f,\text{elastisch}} + \varepsilon_{11}^{f,tr} \\ \varepsilon_{22}^{f} &= \varepsilon_{22}^{f,\text{thermisch}} + \varepsilon_{22}^{f,\text{elastisch}} + \varepsilon_{22}^{f,tr} \end{aligned} \tag{2.15}$$

Aus den Gleichungen 2.9, 2.11 und 2.15 ergeben sich die Komponenten $\varepsilon_{11}^{\mathrm{f,elastisch}}$ und $\varepsilon_{22}^{\mathrm{f,elastisch}}$ der elastischen Verzerrung der Schicht zu:

$$\varepsilon_{11}^{\mathrm{f,elastisch}} = (\alpha_{11}^{\mathrm{s}} - \alpha_{11}^{\mathrm{f}})(T - T_0) - \varepsilon_{11}^{\mathrm{f,tr}}$$

$$\varepsilon_{22}^{\mathrm{f,elastisch}} = (\alpha_{22}^{\mathrm{s}} - \alpha_{22}^{\mathrm{f}})(T - T_0) - \varepsilon_{22}^{\mathrm{f,tr}} \qquad (2.16)$$

Hierbei wurde berücksichtigt, dass $\varepsilon_{\mathrm{kl}}^{\mathrm{f,thermisch}} = \alpha_{\mathrm{kl}}^{\mathrm{f}} \cdot (T - T_0)$ die thermische Ausdehnung der Schicht (k, l = 1, 2, 3) ist. Wenn nur die Umwandlungsverzerrung, die thermische Ausdehnung und die elastische Verzerrung auftreten, führen die Gleichungen 2.10, 2.11 und 2.15 für die Scherkomponente $\varepsilon_{12}^{\mathrm{f,elastisch}}$ der elastischen Verzerrung der Schicht zu:

$$\varepsilon_{12}^{\mathrm{f,elastisch}} = -\varepsilon_{12}^{\mathrm{f,thermisch}} - \varepsilon_{12}^{\mathrm{f,tr}} \qquad (2.17)$$

Für den Fall der kfz und der hdp Phase und unter Berücksichtigung des in Gleichung 2.7 definierten Verzerrungstensors der Umwandlung ergeben sich diese Scherkomponenten zu Null. Somit folgt der elastische Verzerrungstensor der Schicht zu:

$$\varepsilon_{\mathrm{kl}}^{\mathrm{f,elastisch}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11}^{\mathrm{f,elastisch}} & 0 & \varepsilon_{13}^{\mathrm{f,elastisch}} \\ 0 & \varepsilon_{22}^{\mathrm{f,elastisch}} & \varepsilon_{23}^{\mathrm{f,elastisch}} \\ \varepsilon_{13}^{\mathrm{f,elastisch}} & \varepsilon_{23}^{\mathrm{f,elastisch}} & \varepsilon_{33}^{\mathrm{f,elastisch}} \end{pmatrix} \qquad (2.18)$$

Die Komponenten $\varepsilon_{11}^{\mathrm{f,elastisch}}$ und $\varepsilon_{22}^{\mathrm{f,elastisch}}$ sind in Gleichung 2.16 angegeben, die Komponenten $\varepsilon_{13}^{\mathrm{f,elastisch}}$, $\varepsilon_{23}^{\mathrm{f,elastisch}}$ und $\varepsilon_{33}^{\mathrm{f,elastisch}}$ sind weder für diesen Verzerrungstensor noch für den der Gesamtverzerrung der Schicht in Gleichung 2.13 beschränkt und können beliebige Werte annehmen. Im Falle der Gesamtverzerrung addieren sich daher die einzelnen Beiträge aus der Umwandlungsverzerrung, der thermischen Ausdehnung und der elastischen Verzerrung zur Gesamtverzerrung der Schicht auf. Für den Zusammenhang der

Schichtspannung und der elastischen Verzerrung der Schicht gilt das Hookesche Gesetz nach Gleichung 2.8:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = C_{ijkl} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11}^{f,elastisch} & 0 & \varepsilon_{13}^{f,elastisch} \\ 0 & \varepsilon_{22}^{f,elastisch} & \varepsilon_{23}^{f,elastisch} \\ \varepsilon_{13}^{f,elastisch} & \varepsilon_{23}^{f,elastisch} & \varepsilon_{33}^{f,elastisch} \end{pmatrix} \qquad (2.19)$$

C_{ijkl} (i, j, k, l = 1, 2, 3) ist der 81-komponentige Steifigkeitstensor, für Co entweder derjenige der kfz Phase [65] oder derjenige der hdp Phase [66]. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Steifigkeitstensoren und thermischen Ausdehnungskoeffizienten ergibt sich sowohl für kubische $(100)_{kfz}$- und $(111)_{kfz}$-texturierte Schichten, als auch für hexagonale $(0001)_{hdp}$-texturierte Schichten der äquibiaxiale Spannungszustand (zur Schreibweise von Texturen: Kapitel 2.2):

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \varepsilon_{kl}^{f,elastisch} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11}^{f,elastisch} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11}^{f,elastisch} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}^{f,elastisch} \end{pmatrix} \qquad (2.20)$$

Sind die mechanischen Eigenschaften innerhalb einer Ebene isotrop, wie es bei den oben genannten Ebenen und einem äquibiaxialen Spannungszustand der Fall ist, dann beschreibt der biaxiale Elastizitätsmodul M den Zusammenhang zwischen Dehnungen und Spannungen in jeder Richtung innerhlab dieser Ebene. Dieser ergibt sich aus dem Elastizitätsmodul E und der Poissonzahl ν der jeweiligen Richtung innerhalb der Ebene:

$$M = \frac{E}{1-\nu} \qquad (2.21)$$

2.4 Ziel dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist es, den Größeneffekt auf die martensitische kfz→hdp Phasenumwandlung in dünnen Co-Schichten auf Substraten zu untersuchen und einen Beitrag zur Klärung der Umwandlungsmechanismen zu leisten. Dabei wird besonderer Wert auf den

Einfluss der in dünnen Schichten vorhandenen hohen Spannungen, der Schichtdicke und der Textur der Schichten gelegt.

Bei martensitischen Phasenumwandlungen in Massivmaterial sind noch immer eine ganze Reihe sehr wichtiger Fragen unbeantwortet. Trotz teilweise sehr spezieller Experimente, wie beispielsweise an Einkristallen oder nach definierten Verformungsschritten, sind die Mikromechanismen der Keimbildung unklar, was an der Vielzahl in der Literatur diskutierter Modelle zu erkennen ist. Daneben weist auch das Keimwachstum teilweise ungeklärte Fragen auf. Beispielsweise ist im Falle einer kfz→hdp Phasenumwandlung das Dickenwachstum der Martensitplatten nicht verstanden.

Das fehlende Verständnis der Keimbildungsmechanismen und anderer offener Fragen liegt vor allem im schwierigen experimentellen Zugang begründet. Zahlreiche Faktoren, wie Versetzungsnetzwerke, Korngrenzen, Zwillinge, bereits vorhandene Martensitplatten oder andere Defekte, Legierungszusammensetzung, Abkühlgeschwindigkeit und mechanische Spannungen, beeinflussen das Auftreten und das Voranschreiten der Umwandlungen und können häufig nicht separat untersucht werden. Deswegen sind bisher nur Teilaspekte der Umwandlungen, wie beispielsweise die kristallographischen Beziehungen zwischen Austenit und Martensit, sowie die Morphologie des Martensits und die auftretenden Umwandlungs-verzerrungen weitestgehend geklärt. Jedoch wurden bisher die meisten Erkenntnisse aus Untersuchungen an Massivmaterial gewonnen. Im Zuge der Miniaturisierung wird nun ein anderer und bislang kaum erforschter Weg beschritten, um die offenen Fragen aufzuklären. Dünne Schichten, die ideal auf einem Substrat haften, weisen aufgrund der Einschränkungen in einer Dimension und aufgrund der Beschränkungen durch das Substrat neue Rand-bedingungen für martensitische Phasenumwandlungen auf.

Für dünne Schichten ergeben sich aber auch zusätzliche Einflussfaktoren auf die martensitischen Phasenumwandlungen. Die Aktivierung von Versetzungsquellen und die Versetzungsbewegung sind in dünnen Schichten eingeschränkt [7]. Da Versetzungen die

martensitischen Umwandlungen tragen, kann ein anderes Umwandlungsverhalten erwartet werden. Weiterhin führt die Behinderung der Versetzungserzeugung und Versetzungsbewegung in dünnen Metallschichten häufig zu einer viel höheren Fließgrenze als im Massivmaterial [7], weshalb größere Spannungen auftreten können, die ebenfalls die martensitische Umwandlung maßgeblich beeinflussen. Darüber hinaus muss eine Textur berücksichtigt werden. Polykristallines Massivmaterial zeigt meist ein quasi-isotropes Verhalten. Hingegen wird in dünnen Metallschichten oft eine ausgeprägte Textur parallel zur Schichtnormalen gefunden, wodurch die Anisotropie der Umwandlung eine besondere Rolle spielen kann.

Es wird deutlich, dass auch in dünnen Schichten viele, gleichzeitig auftretende Effekte bei der Umwandlung zu erwarten sind. Jedoch werden aufgrund der besonderen Randbedingungen neue Erkenntnisse für die martensitische Umwandlung in Co und für die martensitische kfz→hdp Phasenumwandlung im Allgemeinen erwartet. Diese Erkenntnisse können zumindest auf die gleiche martensitische Umwandlung in dünnen Schichten aus technisch relevanteren Materialien übertragen werden, wie beispielsweise Fe-Mn-Si-Legierungen. Diese Legierungen weisen den Formgedächtniseffekt auf und können in der Mikrosystemtechnik eingesetzt werden. In dieser Arbeit wurde jedoch bewusst ein Einelementsystem gewählt, um Schwierigkeiten verbunden mit der Legierungszusammensetzung zu vermeiden.

Durch die Erforschung der martensitischen kfz→hdp Phasenumwandlung in dünnen Co-Schichten wird also zweierlei erreicht. Erstens werden Erkenntnisse über das Umwandlungsverhalten in dünnen Schichten gewonnen und zweitens werden durch die besonderen Randbedingungen neue Schlussfolgerungen auf die martensitische Umwandlung auch im Massivmaterial ermöglicht.

3 EXPERIMENTELLES

Die martensitische Phasenumwandlung wurde in dünnen Co-Schichten untersucht. Dazu wurde die Schichtspannung als Funktion der Temperatur mit einer Substratkrümmungsmess-methode gemessen, wodurch der Zusammenhang zwischen der Schichtspannung und der Umwandlung *in-situ* untersucht werden konnte. Die Mikrostruktur der Schichten wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Mikroskopie mit dem fokussierten Ionenstrahl (FIB), orientierungsabbildender Rasterelektronenmikroskopie (OIM) und Röntgenbeugung bestimmt. Dabei wurden die meisten Untersuchungen bei Raumtemperatur (RT) nach Temperaturzyklen oder anderen, speziellen Wärmebehandlungen vorgenommen. Darüber hinaus wurden Röntgenbeugungsexperimente auch während Temperaturzyklen an einem Synchrotron durchgeführt. Dabei konnte die Umwandlung *in-situ* beobachtet werden.

3.1 Schichtherstellung

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben waren 0,2 bis 3 µm dicke, polykristalline Co-Schichten, die mit einem Magnetron-Sputterprozess auf Substraten abgeschieden wurden. Als Substrate wurden handelsübliche 4-zoll große, (100)-orientierte Siliziumeinkristallscheiben, sogenannte Si-Wafer, verwendet, die zwischen 400 und 540 µm dick sind. Die Si-Wafer weisen beidseitig 50 nm thermisches Oxid (SiO_x, Zusammensetzung nahe SiO_2) und eine zusätzliche 50 nm dicke amorphe Si_xN_y-Schicht auf (Zusammensetzung nahe Si_3N_4). Die Si_xN_y-Schicht wurde im Fall der 3 µm dicken Schichten nachträglich in einer N_2-Atmosphäre mit einem Si-Target aufgesputtert. Diese amorphen Schichten dienen als Diffusionsbarriere [67]. Vor dem Sputtern der Co-Schichten wurde die Herstellkammer bis zu einem Restdruck von etwa $4 \cdot 10^{-7}$ Pa evakuuiert. Anschließend wurde Ar-Plasma bei einem Ar-Druck von etwa 0,5 Pa gezündet und das Substrat mittels Ionenbeschuss gereinigt. Die Co-Schichten wurden mit einer Sputterrate von 1,0 bis 1,2 µm je Stunde abgeschieden. Das Targetmaterial war zu 99,95% reines Co. Die Schichtdicke wurde über Testabscheidungen bestimmt. Sofern

nicht anders erwähnt, wurde die Temperatur des Substrates nicht kontrolliert; dadurch nahm die Temperatur bei der Abscheidung mit zunehmender Schichtdicke zu. Die 3 µm dicken Schichten erreichten dabei eine maximale Temperatur von etwa 100°C. Auf die einseitig aufgebrachten Co-Schichten wurde als Oxidationsschutz zusätzlich eine amorphe, 50-100 nm dicke Si_xN_y-Schicht mit einem Si-Target in N_2-Atmosphäre aufgesputtert. Um die von der Deckschicht verursachte Krümmung zu kompensieren, wurde eine gleich dicke Si_xN_y-Schicht auch auf die Rückseite der Si-Wafer gesputtert. Die Schichtgeometrie ist in Abb. 3.1 schematisch gezeigt. Kleinere Proben für die orientierungsabbildende Mikroskopie (OIM, Kapitel 3.3), *in-situ* Röntgenuntersuchungen (Kapitel 3.4.2), die Transmissionselektronen-mikroskopie (TEM, Kapitel 3.5) und die Mikroskopie mit dem fokussierten Ionenstrahl (FIB, Kapitel 3.6) waren mit Co besputterte, ca. $(2 \cdot 2)$ cm² große Bruchstücke von diesen Si-Wafern. Bei diesen Proben wurde auf die zusätzliche Si_xN_y-Schicht auf der Probenrückseite, nicht aber auf die Deckschicht verzichtet.

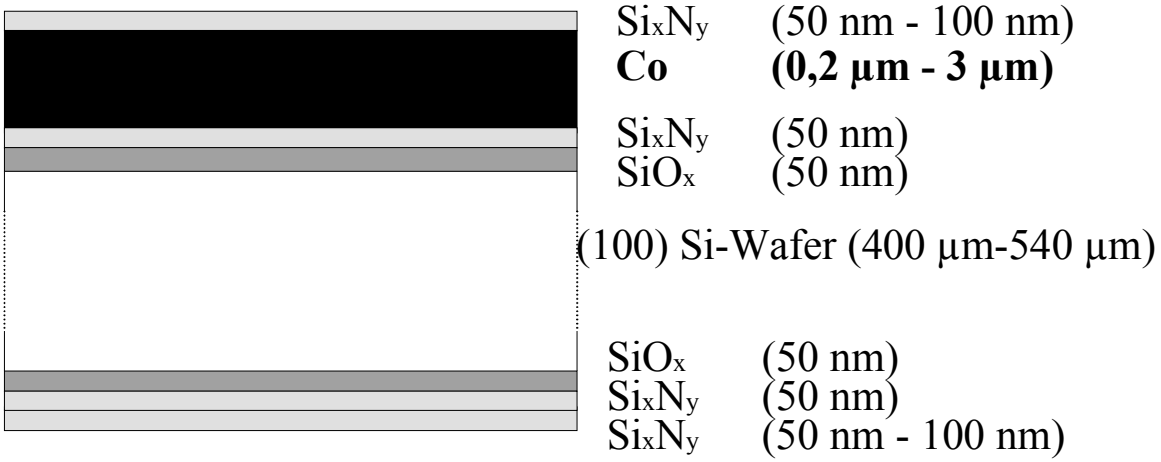


Abb. 3.1: Schichtgeometrie der verwendeten Proben: Amorphe SiO_x-Schichten (Zusammensetzung nahe SiO_2) und Si_xN_y-Schichten (Zusammensetzung nahe Si_3N_4) dienen als Diffusionsbarriere oder Oxidationsschutz der 0,2 bis 3,0 µm dicken Co-Schichten. Damit nur die Co-Schichten zu einer Krümmung des Schicht-Substrat-Verbundes führen, sind die SiO_x- und Si_xN_y-Schichten symmetrisch und mit gleicher Schichtdicke auf Vorder- und Rückseite der Wafer.

3.2 Spannungsmessung

Die Gesamtenergie eines Verbundes aus einem Substrat und einer auf ihm ideal haftenden, verspannten Schicht wird vermindert, indem der Verbund sich krümmt. Dabei entscheidet ein Kräftegleichgewicht am Rande der Schicht über die Stärke der Krümmung [68]. Diese Krümmung ist der in der Schicht vorhandenen Spannung proportional. Daher kann aus der Krümmung des Verbundes auf die durchschnittliche Schichtspannung parallel zur Schichtoberfläche mit Hilfe der Gleichung von Stoney [69] geschlossen werden:

$$\sigma_{\mathrm{f}} = M^{\mathrm{s}} \frac{{t_{\mathrm{s}}}^2}{6 \cdot R \cdot t_{\mathrm{f}}} \qquad (3.1)$$

Dabei sind: σ_{f} die über diejenige Strecke der Probe gemittelte Spannung, von der die gemittelte Krümmung gemessen wird, M^{s} der biaxiale Elastizitätsmodul des Substrates, t_{s} und t_{f} die Dicken von Substrat bzw. Schicht, *R* der über eine Strecke der Probe gemittelte Krümmungsradius des Verbundes. Die verwendeten (100) Si-Wafer sind parallel zur Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat isotrop [70]. Der errechnete Spannungswert wird über die gesamte Messstrecke gemittelt, es werden also keine lokalen Unterschiede der Spannung gemessen.

Durch Dehnungsunterschiede zwischen Schicht und Substrat wird der Spannungszustand in der Schicht verändert (Kapitel 2.3). Bei der verwendeten Substratkrümmungsmessmethode wird die Schichtspannung in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, d. h. Dehnungen werden in der Schicht durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen von Schicht und Substrat verursacht [68]. Bei dieser Versuchsführung muss für die Beurteilung der Ergebnisse immer berücksichtigt werden, dass gleichzeitig zum einen die Temperatur und zum anderen die thermische Dehnung verändert werden. Dadurch kann das mechanische Verhalten der Schichten nicht einfach auf die elastische Verzerrung oder die Temperatur zurückgeführt werden, vielmehr überlagern sich häufig beide Einflüsse. Diese

Methode zur Messung der Schichtspannung ist unempfindlich gegenüber Schwankungen der Schichtdicke einer Probe und gegenüber unterschiedlichen Probengeometrien, sofern die Probendicke sehr viel kleiner als die anderen Probendimensionen ist [71].

Die Messapparatur ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt und in [72] näher beschrieben, die wichtigsten Punkte werden hier aber kurz zusammengefasst. Ein rotierender Spiegel befindet sich im Brennpunkt einer plankonvexen Linse. Ein Laserstrahl wird mit Hilfe dieses rotierenden Spiegels in einer Linie über die Probe geführt. Der Strahl wird von der Probe auf eine ortsempfindliche Photozelle reflektiert. Dabei besteht ein fester Zusammenhang zwischen der Krümmung R der Probe und der Länge P_x, die der reflektierte Strahl auf der Photozelle überstreicht:

$$\frac{P_x}{2 \cdot L \cdot W_x} = \frac{k}{R} \tag{3.2}$$

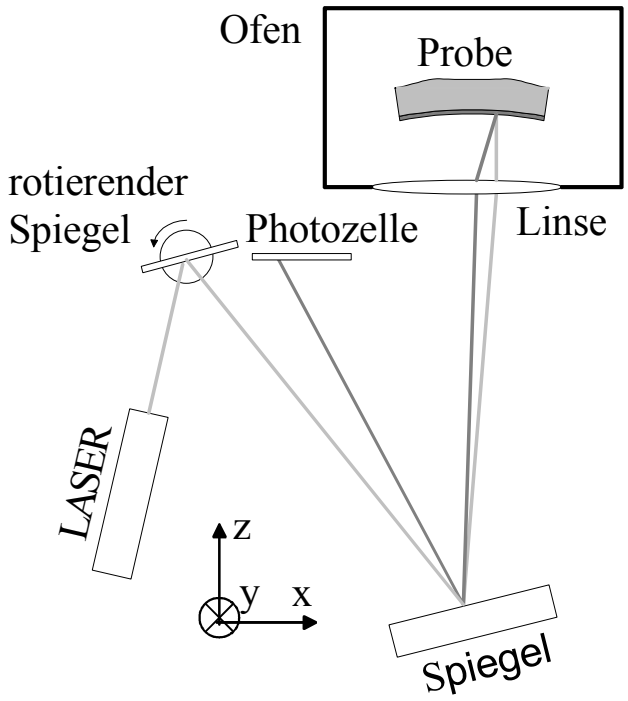


Abb. 3.2: Schemaskizze der Apparatur zur Substratkrümmungsmessung: Zur Spannungsmessung wird die der Schichtspannung proportionale Krümmung der Proben gemessen. Dazu dient ein Laserstrahl, der in einer Linie über die Probe streicht und dann auf eine ortsempfindliche Photozelle trifft. Die Länge des auf der Photozelle überstrichenen Bereichs ist ein Maß für die Krümmung der Probe.

W_X ist die auf der Probe überstrichene Länge, L ist die Linsenbrennweite und k eine Kalibrierkonstante. Bei einer ideal flachen Probe trifft der reflektierte Strahl in nur einem Punkt auf der Photozelle auf, je stärker die Probe gekrümmt ist, desto länger wird der überstrichene Bereich P_x. Die Richtung, mit der der Strahl die Photozelle überstreicht, gibt das Vorzeichen der Krümmung an. Die Probe befindet sich in einem Ofen. Bei den Temperaturzyklen in dieser Arbeit wurden die Proben mit einer Rate von 6 K/min bis zur maximalen Temperatur T_{max} aufgeheizt und danach mit derselben Rate gekühlt. Diese Rate wurde während des Abkühlens unter 100°C auf 4 K/min reduziert, weil die Apparatur die höhere Kühlrate nicht erreicht. Die maximale Temperatur T_{max} wird bei den Messungen jeweils angegeben, die Endtemperatur eines jeden Zyklus ist 40°C. Zum Kühlen wird die Kammer mit gasförmigem Stickstoff knapp über der Temperatur von Flüssigstickstoff gespült. Während der Messungen wird die Probenkammer kontinuierlich mit einem geringen Stickstoffffluss gespült, um eine sauerstoffarme Atmosphäre zu schaffen. Darüber hinaus wird der Sauerstoffgehalt reduziert, indem ein zelluläres Blatt *Techni Cloth®* der Firma Texwipe Company (New Jersey, USA) in die Probenkammer gelegt wird, das bei Temperaturen über 250°C sukzessive verbrennt. Die Krümmung wurde während der Versuche alle 10 K gemessen. Im Falle von Relaxationsmessungen wird die Messpunkterfassung exponentiell an die Haltezeit angepasst, so dass zunächst Messpunkte in dichter Folge und später in immer größeren Zeitintervallen aufgenommen werden.

Bei den Experimenten wurden die einzelnen Zyklen jeder Probe ungeachtet der jeweiligen Versuchsführung fortlaufend nummeriert. Manche Zyklen wurden direkt hinter-einander ausgeführt, wobei die Probe neu in den Ofen gelegt wurde. Zwischen anderen Zyklen lagen bis zu einigen Tagen, so dass sich die bei RT vorhandene Spannung durch Relaxationsprozesse reduzierte.

Korrekturen

Die Eigenkrümmungen der Si-Wafer wurden vor der Beschichtung als Referenz bei RT bestimmt. Bei den Temperaturzyklen der beschichteten Si-Wafer wurden die gemessenen Krümmungen um die jeweilige Eigenkrümmung des Substrates durch die Auswertesoftware automatisch korrigiert. Näheres zur Referenzmessung und zur Fehlerabschätzung der Messpunkte findet sich in [73].

Mit zunehmender Schichtspannung, also stärkerer Krümmung der Probe, nimmt die Länge P_x des vom Laserstrahl auf der Photozelle abgestrichenen Bereichs zu. Während der Laserstrahl diese Wegstrecke abrastert, werden in gleichen Zeitabständen etwa 200 ± 20 Messpunkte aufgezeichnet und ihre durchschnittliche Entfernung zueinander auf der Photozelle berechnet. Diese Distanz der einzelnen Messpunkte wird auf die durchschnittliche Distanz genauso vieler Messpunkte auf der Probe bezogen, wobei die Länge der Messstrecke auf der Probe manuell eingegeben wird. Aufgrund von Temperaturbewegungen der Probenkammer oder der Probe selbst kann es vorkommen, dass diese Weglänge P_x nicht mehr vollständig auf der Photozelle liegt. Dadurch vermindert sich die Anzahl der Messpunkte auf der Photozelle während aufeinander folgender Messungen sprunghaft oder graduell. Die restlichen Messpunkte befinden sich neben der Photozelle und werden nicht erfasst. Zwar bleibt die durchschnittliche Distanz zwischen den Messpunkten auf der Photozelle gleich, jedoch wird die Länge der Probe nur auf die Anzahl der auf der Photozelle liegenden Messpunkte bezogen. Dadurch wird deren durchschnittliche Distanz zueinander auf dem Wafer größer angenommen, als sie tatsächlich ist. In der Folge erscheinen der Krümmungsradius größer und die daraus berechnete Schichtspannung kleiner.

Dieser Fehler wurde nachträglich mit Hilfe der Rohdaten korrigiert. Hierzu wurde die Anzahl der Messpunkte auf der Probe manuell auf die Anzahl der Messpunkte der Referenzmessung gesetzt. Danach wurde die Krümmung bestimmt, die Eigenkrümmung des unbeschichteten Si-Wafers abgezogen und die Schichtspannung nach Stoney berechnet. Bei

dieser Korrektur wurden Messungen mit weniger als 80 Messpunkten auf der Photozelle aufgrund der wesentlich schlechteren Statistik verworfen.

3.3 Orientierungsabbildende Rasterelektronenmikroskopie (OIM)

Mit OIM werden mittels Rückstreuelektronenbeugungsbildern (Rückstreu-Kikuchibilder) in einem Rasterelektronenmikroskop Kristalltyp und Kristallorientierungen an verschiedenen Stellen der Proben bestimmt [74]. Das verwendete Rasterelektronenmikroskop war ein LEO 438VP mit einer Wolframkathode. Durch Abrastern einer Probe mit dem Elektronenstrahl können Orientierungskarten erstellt werden, wobei die in diesen Messungen verwendete Schrittweite des Strahls auf der Probe meist 0,5 µm, aber auch 1,0 µm betrug. Die zur vollautomatischen Messung und zur Messdatenbearbeitung verwendete Software ist von der Firma Tex Sem Laboratories und trägt die Bezeichnung OIM® 2.6.1. Jeder Messpunkt wurde durch diese Software hinsichtlich der Phase, nämlich kfz oder hdp Co, und hinsichtlich der jeweiligen Orientierung untersucht. Die mit dieser Methode erhaltenen Informationen repräsentieren nur die oberflächennahen Bereiche bis etwa 100 nm Tiefe. Die Ortsauflösung beträgt bei diesem System etwa 0,3 µm und die Winkelauflösung 1°. Methode und apparativer Aufbau sind in [75] detailliert erläutert.

Die Messdaten lassen sich vielfältig weiterverarbeiten. So werden für Orientierungskarten zwischen Messpunkten Linien eingezogen, wenn deren Orientierung mehr als 5° (dünne Linien) und mehr als 15° (dicke Linien) voneinander abweicht. Dadurch erhält man ein Abbild des Gefüges, im Folgenden OIM-Bild genannt, sofern die betrachtete Körner größer als die Rasterschrittweite auf der Probe sind. Darüber hinaus können aus diesen Daten Polfiguren oder inverse Polfiguren berechnet werden. Der mit dieser Methode gemessene Oberflächenbereich betrug bei diesen Untersuchungen bis zu $(50 \cdot 70)\mu m^2$. Um genügend Intensität für die Rückstreuelektronenbeugungsbilder bei einem mit maximal 30 kV beschleunigten Elektronenstrahl mit einer Stromstärke von 3 nA zu erhalten, wurde die

Si_xN_y-Oxidationsschutzschicht auf den Proben vor der Messung durch reaktives Ionenätzen mit CF_4-Gas in einem Plasmalab 80 Plus der Firma Oxford Instruments oder mit dem FIB (Kapitel 3.6) entfernt.

3.4 Untersuchungen mit Röntgenstrahlung (XRD)

Verschiedene Untersuchungsmethoden mittels Beugung von Röntgenstrahlen (Röntgendiffraktometrie) wurden zur Charakterisierung der Proben insbesondere ihrer Textur und Phasen angewandt. Die Methoden werden in [76] näher beschrieben. Röntgenbeugung beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen an Gitterebenen. Die Bedingung für das Auftreten dieser Beugung ist in der Bragg-Gleichung wiedergegeben:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \tag{3.3}$$

Dabei sind n die Ordnung der beugenden Ebenen, λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, d der Abstand der beugenden Ebenen und θ der Bragg-Winkel, unter dem der einfallende und der gebeugte Strahl zur Ebene liegen. In dieser Arbeit wurden sogenannte θ-2θ Messungen, Polfiguren und Schnitte durch die Polfiguren gemessen [76]. Die θ-2θ Messungen wurden mit einer Drehanodenröntgenquelle durchgeführt. Die Schnitte waren sogenannte χ Messungen, die mit derselben Röntgenquelle durchgeführt wurden, und ψ Messungen an der *Cornell High Energy Synchrotron Source*, CHESS, in Ithaca, New York, U. S. A. Diese Winkel (θ, χ, ψ) werden in den folgenden Abschnitten definiert. Sofern die Polfiguren rotationssymmetrisch sind, was diejenigen der wärmebehandelten Schichten waren, enthalten die Schnitte die gesamte Information über die Textur, weshalb in dieser Arbeit keine Polfiguren gezeigt werden.

3.4.1 Untersuchungen mit Röntgenstrahlung einer Drehanodenröntgenquelle

Mittels Cu-Kα-Röntgenstrahlung wurden in einem Bruker Texturdiffraktometer Polfiguren und χ Messungen bei dem θ Winkel der dichtest gepackten Ebenen sowie θ-2θ Messungen aufgenommen bzw. durchgeführt. Die θ-2θ Messungen wurden innerhalb des Bereiches 2θ = 30° bis 140° vorgenommen. Die Messanordnung für diese Untersuchungen ist in Abb. 3.3 (a) schematisch dargestellt. Die Schrittweite des Winkels θ betrug dabei meist 0,012° oder 0,02° und die Messzeit meist 5 bis 15 s je Schritt. Einige kfz und hdp Reflexe liegen so dicht beisammen, dass sie mit dieser Apparatur nicht aufgelöst werden konnten, so vor allem der $(111)_{kfz}$ und der $(0002)_{hdp}$ Reflex. Auch die Reflexe der höheren Ordnung dieser Texturkomponenten konnten nicht voneinander getrennt werden. Es wurde also ein überlagerter Peak beider Röntgenreflexe gemessen. Für χ Messungen wurde bei konstanter θ-2θ Anordnung die Probe um die Schnittgerade von Probe und Beugungsebene, die durch den einfallenden und den gebeugten Strahl aufgespannt wird, um den Winkel χ rotiert (Abb. 3.3 (d)). Der Winkel χ reicht bei dieser Messanordnung von 0° bis 90°, wobei die Intensität des Signals am Detektor bei Winkeln über 85° wegen Abschattung stark absinkt. Bei den Polfiguren wurde χ in Schritten $\Delta\chi$ = 1° von 0° bis 90° erhöht, während die Probe bei jedem Winkel χ in Schritten von 6° um ihre Schichtnormale rotiert wurde. Polfiguren und χ Messungen wurden von dem überlagerten $(111)_{kfz}/(0002)_{hdp}$ Peak gemacht, so dass die erhaltenen Ergebnisse sowohl kfz, als auch hdp Anteile enthalten. Eine χ Messung ist eine Speiche einer rotationssymmetrischen $(111)_{kfz}$ oder $(0002)_{hdp}$ Polfigur. Die Messungen weisen einen hohen Untergrund auf, da die verwendete Strahlung eine Energie knapp über der K-Absorptionskante des Co hat. Für die Messungen wurde eine Eulerwiege 511.5 der Firma Huber benutzt [77]. Die Apparatur ermöglicht die Verwendung eines Eigenbauprobenhalters, der die Röntgenmessung ganzer vier Zoll großer Wafer erlaubt. Dadurch war es möglich, an einigen Proben Texturmessungen jeweils zwischen einzelnen Temperaturzyklen in der

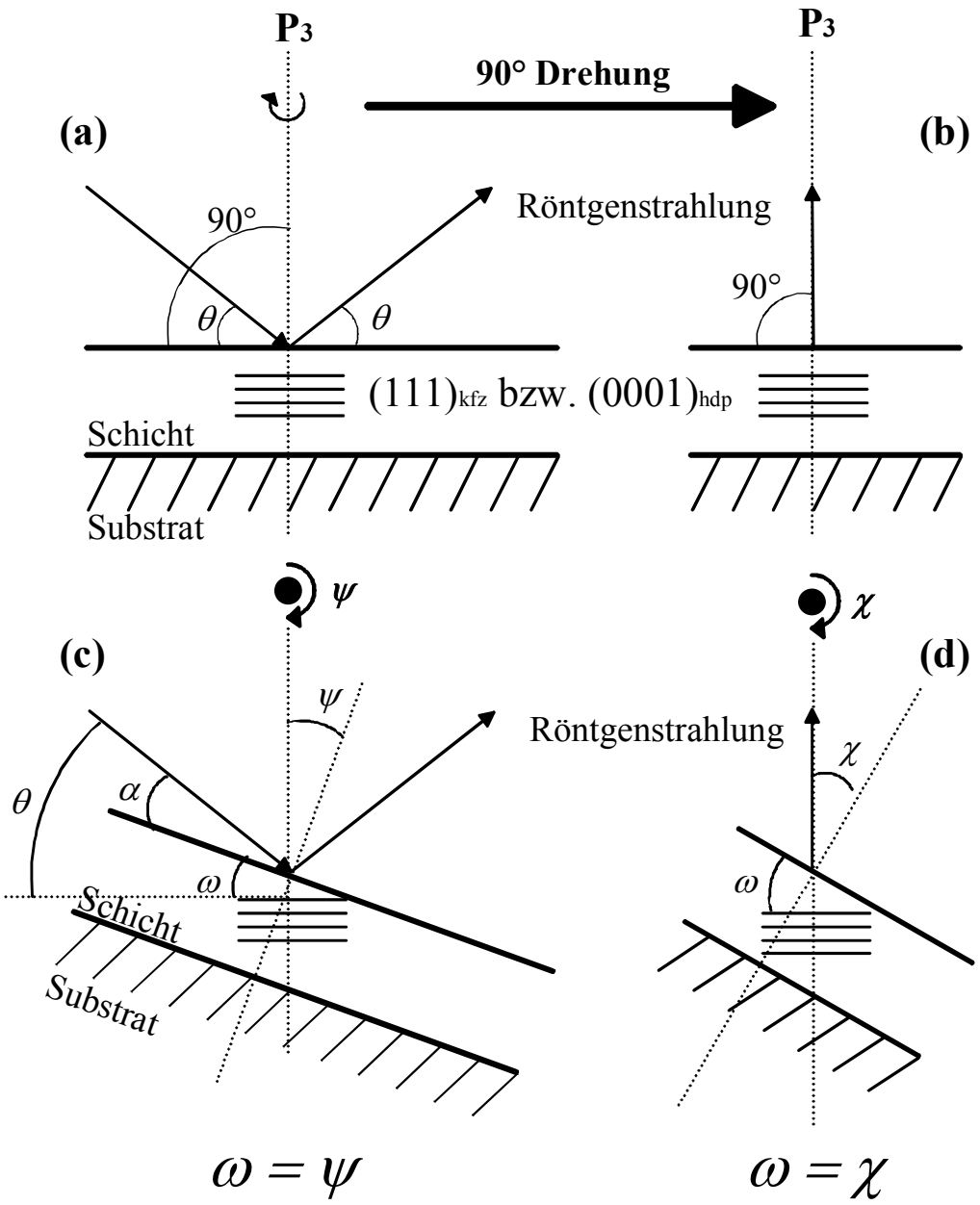


Abb. 3.3: Skizzen zu den Messanordnungen bei den Röntgenuntersuchungen: (a) θ-2θ Messanordnung. (b) andere Perspektive der θ-2θ Messanordnung. Durch Drehen der Anordnung in (a) um 90° an der Probennormalen, Achse P_3, erhält man die Perspektive in (b). (c) Messanordnung bei den ψ Messungen am Synchrotron (CHESS). Bei diesen Messungen wird die Messanordnung in (a) an einer Achse senkrecht zur Bildebene der Skizze um einen Winkel ψ rotiert. (d) Messanordnung bei den χ Messungen an der Drehanodenröntgenquelle. Bei diesen Messungen wird die Messanordnung in (b) an einer Achse senkrecht zur Bildebene der Skizze um einen Winkel χ rotiert. In den Diagrammen (c) und (d) ist jeweils auch der Neigungswinkel ω eingetragen.

Substratkrümmungsapparatur vorzunehmen. Die amorphen Deckschichten behinderten die Messungen nicht.

3.4.2 Untersuchungen mit Synchrotron-Röntgenstrahlung

Die genaue Wellenlänge der Röntgenstrahlung $\lambda = 0{,}165314$ nm bei diesen Experimenten, sowie die hohe Intensität und geringe Divergenz der Röntgenstrahlung eines Synchrotrons erlauben eine Auflösung der $(222)_{kfz}$ und $(0004)_{hdp}$ Reflexe mit ausreichend hohem Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Durch die geringere Energie des Röntgenstrahls wurden diese Messungen, θ-2θ und ψ Messungen, unterhalb der K-Absorptionskante von Co durchgeführt, weshalb der Untergrund sehr gering war. Um die Experimente durchführen zu können, wurde ein spezieller Probenhalter konstruiert, der im Folgenden beschrieben wird (Abb. 3.4).

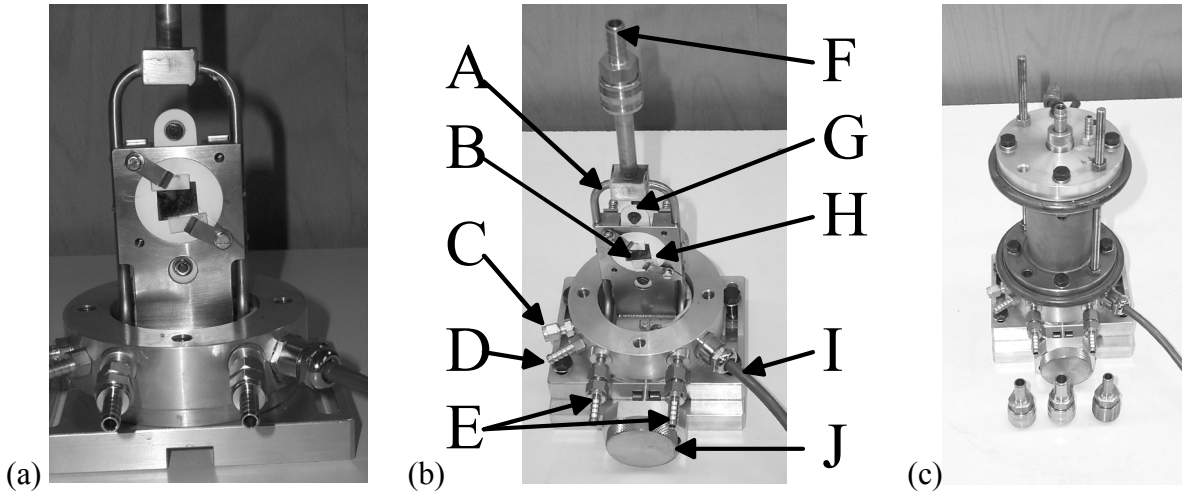


Abb. 3.4: Probenhalter für die Röntgenmessungen am CHESS: (a) Frontansicht, (b) Aufsicht, (c) Aufsicht auf den geschlossenen Probenhalter mit Berylliumwandung.
A) Kühlwasserrohr, B) $(2 \cdot 2)$ cm² große Probe, C) Thermoelementdurchführung, D) Gaseinlass, E) Kühlwasserzuleitung, F) Kühlwasserableitung, G) Stromanschluss für BORALECTRIC® Heizplatte, H) keramische Trennscheibe mit Rille für ein Thermoelement, I) Stromkabel, J) Verstellschraube einer Verschiebeeinrichtung. Der geschlossene Probenhalter wurde mit Stickstoff gespült, um eine den Spannungsmessungen ähnliche Atmosphäre zu erzeugen. Der Gasauslass befindet sich im Deckel.

Die Probe wurde mittels Berylliumfedern auf eine etwa 5 mm dicke keramische Trennscheibe geklemmt. Diese befindet sich vor einer glaskeramischen BORALECTRIC® Heizplatte HT-22 der Firma tectra [78]. Zum Kühlen des Probenhalters und der Probe sind von Kühlwasser durchflossene Rohre angebracht. Ein Thermoelement befindet sich unterhalb der Probe in einer Rille. Der Temperaturunterschied dieses Elementes zur nicht aufliegenden Schichtoberseite wurde nicht gemessen, war aber aufgrund der beobachteten Rückumwandlungstemperaturen geringer als 50°C bei der maximalen Temperatur T_{max} = 530°C. Bei diesen Experimenten wird die Nominaltemperatur des Thermoelementes angegeben, die zur Datenerfassung und Versuchsführung benutzt wurde. Der Probenhalter ermöglicht eine Heiz- und Kühlrate von über 40 K/min. Die Versuche wurden über 300°C mit 6 K/min und darunter mit 25 K/min durchgeführt. Der Probenhalter wird mit einem zylindrischen Mantel aus Beryllium abgeschlossen (Abb. 34 (c)). Ein stetiger Fluss von ultrahochreinem Stickstoff stellte eine sauerstoffarme und der Substratkrümmungsapparatur ähnliche Atmosphäre sicher. Der Probenhalter wurde in eine Eulerwiege 512.5 mit 6-Kreis Geometrie der Firma Huber [77] eingebaut.

Die Probe, eine 4 cm² große und 3 µm dicke Co-Schicht auf Substrat, wurde vor diesen Messungen viermal bis 500°C in der Substratkrümmungsmessapparatur zykliert, wobei sie auf ein unbeschichtetes Substrat gelegt wurde. Die auf der Schicht belassene Si_xN_y-Deckschicht behinderte die Röntgenmessungen nicht. Am CHESS wurden ψ Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abb. 3.3 (c) gezeigt. Wegen Abschattung durch Teile der Messanordnung konnte die Probe hierbei nicht um die Schnittgerade der Probe mit der Beugungsebene wie bei den χ Messungen mit der Drehanodenröntgenquelle rotiert werden. Daher wurde sie um eine Achse senkrecht zur Beugungsebene um den Winkel ψ rotiert. Eine Rotation der Probe entspricht einer Veränderung des Winkels α des einfallenden Röntgenstrahls zur

Schichtoberfläche. Es gilt folgender Zusammenhang zwischen α, ψ und dem Winkel θ zwischen reflektiertem Strahl und beugender Ebene (Abb. 3.3 (c)):

$$\alpha = \theta - \psi \tag{3.4}$$

Da die Mitte des verwendeten Liniendetektors, der einen 2θ Bereich von $\Delta 2\theta = 4{,}6°$ erfasste, bei dem konstanten Wert $2\theta = 108°$ stand, beträgt der maximal mögliche Wert für den Kippwinkel $\psi = 54°$. Für größere Kippwinkel wird der einfallende Strahl von der Probe selbst abgeschattet. Der Röntgenstrahl hatte einen Querschnitt von etwa 2 mm². Allerdings waren aufgrund der durchschnittlichen Korngröße der polykristallinen Co-Schicht von einigen µm, der geringen Divergenz und der genau definierten Energie der verwendeten Strahlung die Messbedingungen derart, dass im Detektor nur Signale von wenigen Körnern aus dem betrachteten Volumen gemessen wurden. Mitunter können die gemessenen Signale auch nur von einem einzelnen Korn stammen. Dies folgt aus einer groben Betrachtung des detektierten Raumwinkels und der hohen Sensitivität der Signalintensität auf die exakten Winkel von unter 0,1°. Die verwendeten Schrittmotoren der Eulerwiege hatten eine Positionsgenauigkeit, die deutlich besser als diese Sensitivität der Signalintensität auf die Winkelposition war.

Die Anzahl eingestrahlter Röntgenquanten konnte während dieser Messungen nicht konstant gehalten werden. Eine Folie leitete einen bestimmten Teil des einfallenden Röntgenstrahls vor der Probe auf einen zweiten Detektor, der zur Normierung der eingestrahlten Röntgenquantenintensität verwendet wurde. Das Verhältnis der abgeleiteten zu den durchgelassenen Röntgenquanten war aber zeitlich nicht konstant, wie Referenzmessungen zeigten. Somit können die Absolutwerte von Intensitäten verschiedener Messungen nicht direkt miteinander verglichen werden. Da mit dem Liniendetektor gleichzeitig der $(222)_{\mathrm{kfz}}$ und der $(0004)_{\mathrm{hdp}}$ Reflex gemessen wurde, können jedoch die Peakintensitäten während ein und derselben Messung ins Verhältnis gesetzt und diese Verhältnisse verschiedener Messungen miteinander verglichen werden. Die Probe wurde am CHESS zweimal bis 530°C zykliert.

Dabei wurden bei den folgenden Temperaturen sowohl beim Heizen als auch beim Kühlen ψ Messungen durchgeführt: RT, 100°C, 200°C, 300°C, 325°C, 350°C, 370°C, 390°C, 410°C, 430°C, 450°C, 470°C, 500°C und 530°C. Die bei jedem Temperaturschritt gemessenen Winkelschrittweiten von ψ sind: $\Delta\psi = 0{,}15°$ zwischen $\psi = 0°$ und 21°, $\Delta\psi = 0{,}3°$ zwischen $\psi = 21°$ und 54°.

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde bei $\lambda = 0{,}177121$ nm eine 4 cm² große Probe einer 0,2 µm dicken Schicht auf Substrat nach fünf Zyklen bis 500°C in der Substratkrümmungsmessapparatur einmal am CHESS bis 500°C aufgeheizt. Beim Abkühlen wurden bei 500°C, bei 355°C und bei 20°C Messungen mit $\psi = 0°$ durchgeführt. Die Mitte des Liniendetektors befand sich wegen der unterschiedlichen Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung am Wert $2\theta = 120°$. Dabei wurden ebenfalls die $(222)_{kfz}$ und $(0004)_{hdp}$ Reflexe gemessen.

Das vom Röntgenstrahl erfasste Volumen in der Schicht variiert mit dem Winkel zwischen der Probenoberfläche und dem einfallenden Strahl. Im Falle der 3 µm dicken Schicht wurden die gemessenen Intensitäten auf das untersuchte Volumen bei senkrecht einfallendem Strahl normiert, indem die gemessenen Intensitäten mit dem Faktor $\cos(36+\psi)$ multipliziert wurden. Da im Falle der 0,2 µm dicken Schicht ψ nicht variiert wurde, wurde auf diese Korrektur verzichtet. Für die Bestimmung der integralen Peakintensitäten der Röntgenreflexe wurden die Peaks mittels der Software Table Curve 4.0 der Firma AISN Software Inc. (Mapleton, Oregon, USA) durch einen Gauß-Lorentz-Peak angefittet. Dabei wurde der Untergrund durch eine lineare Funktion angenähert und von den Peakintensitäten abgezogen.

3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Untersuchungen wurden an einem Jeol 200 CX mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Die verwendeten Proben wurden aus etwa $(2 \cdot 2)$ cm² großen Plättchen mit Ultraschall herausgebohrt und wie folgt weiter präpariert. Jede ausgebohrte Scheibe wurde von der Rückseite auf etwa 100 µm konventionell heruntergeschliffen. Danach wurde mit einem Dimpler eine Mulde in die Scheibe geschliffen, bis die dünnste Stelle nur noch wenige 10 µm dick war. Nun wurde so lange mit einer Mischung aus Fluss- und Salpetersäure geätzt, bis die metallene Seite zu Tage trat (Rotfärbung des Si). Dabei wurde davon ausgegangen, dass die durchsichtigen SiO_x- und Si_xN_y-Schichten eine deutlich langsamere Ätzrate als das Si haben. Anschließend wurden Schichten mit Dicken über 0,2 µm noch bis zum Auftreten eines Loches mit Argonionen bei einer Beschleunigungsspannung von 4 kV und mit einem Strom von 1 mA unter einem flachen Neigungswinkel von 6° geätzt. Nähere Angaben zu diesem Präparationsverfahren findet man in [73].

3.6 Mikroskopie mit dem fokussierten Ionenstrahl (FIB)

Bei der Mikroskopie mit dem fokussierten Ionenstrahl eines FEI 200 wird ein fein fokussierter Strahl aus Galliumionen über die Probe gerastert. Durch die Wechselwirkung der Ionen mit der Probe treten Sekundärelektronen aus, die zur Bilderzeugung wie in einem Rasterelektronenmikroskop genutzt werden. Dabei ändert sich die Intensität der Elektronen in Abhängigkeit von der Eindringrichtung der Ionen in das Kristallgitter, es kommt zum Channeling-Kontrast, der an Proben mit sehr sauberen Oberflächen in der Elektronenmikroskopie lange bekannt ist. Da beim FIB die Oberfläche wegen eines geringen Abtrags durch die Ionen kontinuierlich gereinigt wird, tritt der Channeling-Kontrast ständig auf. Daher erscheinen unterschiedlich orientierte Körner in unterschiedlichen Grautönen. Neben dem säubernden Abtrag der Oberfläche treten durch den Ionenstrahl auch Schädigungen auf. In der Probe werden erstens Ga-Ionen implantiert, zweitens wird die Probe durch Sputterprozesse

geschädigt. Der Grad dieser Schädigung hängt vom Ionenstrom (Probenstrom) ab. Bei geringem Probenstrom ist sie klein, weshalb solche Ströme zur Bilderzeugung genutzt werden. Bei großem Strom ist die Schädigung groß. Große Probenströme können gezielt zur Bearbeitung der Probe eingesetzt werden: Es lassen sich beispielsweise Löcher sputtern. Durch einen kippbaren Probentisch können nach senkrechten Schnitten die Schnittkanten unter einem Blickwinkel von 45° betrachtet werden. Die Ionen werden mit 30 kV beschleunigt und der Probenstrom wurde bei diesen Untersuchungen zwischen 70 und 6600 pA variiert. In der Probenkammer ist während der Untersuchungen ein Hochvakuum. Die Deckschicht der mit dem FIB betrachteten Proben wurde entweder zuvor durch reaktives Ionenätzen mit CF_4-Gas oder durch längere Bestrahlung im FIB-Mikroskop abgetragen.

3.7 Aufstellung aller präsentierten Experimente

Unterschiedliche Untersuchungsmethoden wurden auf verschiedene Proben angewendet. In der folgenden Tabelle 1 wird eine Übersicht über die hier vorgestellten, repräsentativen Proben und Untersuchungen gegeben. Darüber hinaus sind Untersuchungen an weiteren Proben durchgeführt worden, die einzelnen Proben in dieser Tabelle in der Herstellung und im Ergebnis entsprechen und deswegen nicht präsentiert werden.

Als Probenbezeichnung Bez. ist hier die interne Benennung der Proben angegeben, t_f ist die Schichtdicke und T_s die Abscheidetemperatur, also die Temperatur des Substrates bei der Beschichtung. Temperatur- und Zeitangaben als Bemerkung beziehen sich auf spezielle Wärmebehandlungen nach der Abscheidung und vor weiteren Untersuchungen.

Tabelle 1: Übersicht der vorgestellten Proben und an ihnen durchgeführten Untersuchungen: Spannungsmessung mittels einer Substratkrümmungsmessmethode (Substratkrümmung), Untersuchungen mit Röntgenstrahlung (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (OIM), Mikroskopie mit dem fokussierten Ionenstrahl (FIB), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Probennummer	**Bez.**	t_f **(µm)**	T_s **(°C)**	**Substratkrümmung**	**XRD**	**OIM**	**FIB**	**TEM**	**Bemerkung**
1	33-2	1	o. K.					X	
2	VIIIa	3	o. K.				X		
3	37	0,2	o. K.	X	X				D
4	38	0,5	o. K.	X	X				D
5	39	1	o. K.	X	X				D
6	40	2	o. K.	X	X				D
7	j4	3	o. K.	X	X				D
8	j2	3	o. K.		X				D
9	Iva	0,5	o. K.				X		400°C / 1 h
10	IIIa	1	o. K.				X		400°C / 1 h
11	Ia	2	300				X		400°C / 0,5 h
12	IIa	3	o. K.				X		400°C / 0,5 h
13	IIb	3	o. K.			X	X		400°C / 5 h
14	61	3	o. K.	X		X			400°C / 5 h
15	C5	3	o. K.		X				S
16	C2	0,2	o. K.		X				S
17	48	3	550	X					
18	58	2	o. K.	X					

Es bedeuten:

o. K.: ohne Kontrolle der Abscheidetemperatur

D: Drehanodenröntgenquelle

S: Synchrotronröntgenquelle

400°C / 0,5 h: Wärmebehandlung bei 400°C für 0,5 Stunden im UHV

400°C / 1 h: Wärmebehandlung bei 400°C für 1 Stunde im UHV

400°C / 5 h: Wärmebehandlung bei 400°C für 5 Stunden im UHV

4 ERGEBNISSE

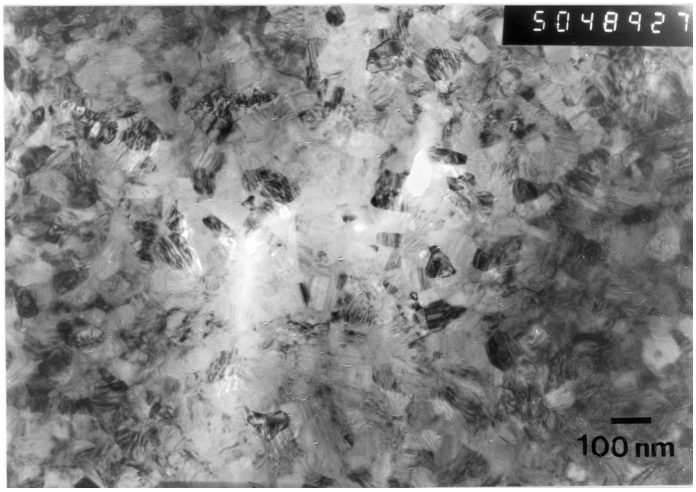
Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an Co-Schichten lassen sich in zwei Gruppen aufteilen: Mikrostrukturuntersuchungen und Spannungsmessungen. In dieser Reihenfolge werden die Ergebnisse vorgestellt. Die Proben und die an ihnen durchgeführten Experimente sind in Kapitel 3.7 zusammengestellt.

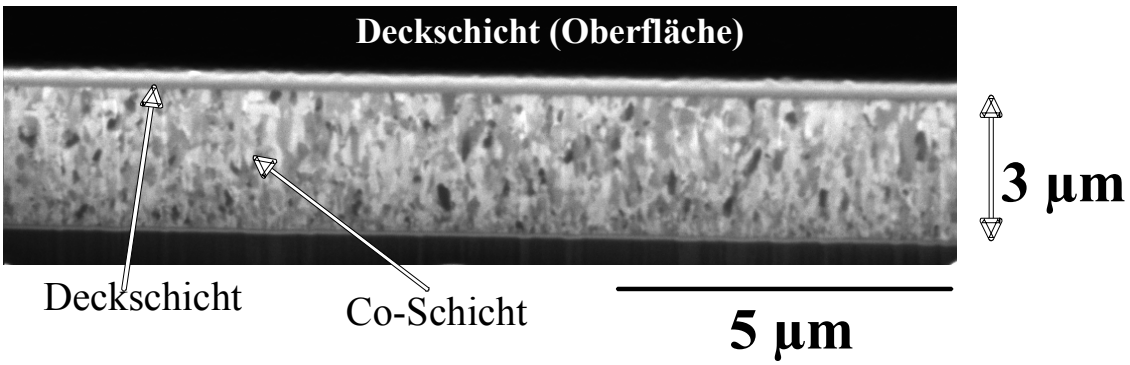
Zur Charakterisierung der Schichten wurden χ Messungen und ψ Messungen mit Röntgenstrahlung unter einem Winkel $\theta_{111/0002}$ durchgeführt (Kapitel 3.4). Dieser Winkel war jeweils der Bragg-Winkel der dichtestgepackten Ebenen der kfz oder hdp Phase. Daher entsprechen die Winkel χ und ψ jeweils dem Neigungswinkel ω zwischen dichtestgepackten Ebenen und der Schichtoberfläche (Abb. 3.3 (c) und (d)). Im Folgenden wird darum nur noch dieser Neigungswinkel ω benutzt.

4.1 Mikrostruktur nach der Herstellung

Nach der Herstellung sind die Schichten polykristallin und weisen Korngrößen von maximal 200 nm auf. Die Korngröße nimmt dabei mit der Schichtdicke zu. Die Mikrostruktur einer 1 µm dicken Schicht ist im TEM-Bild der Probe 1 (Abb. 4.1 (a)) gezeigt; dabei ist die Einstrahlrichtung parallel der Schichtnormalen. Außerdem vergrößert sich die Korngröße mit zunehmender Entfernung vom Substrat, wobei die Körner stängelförmig werden. Das ist in dem Querschnitt einer 3 µm dicken Schicht (Probe 2) zu erkennen (Abb. 4.1 (b)). Die Diffraktogramme von θ-2θ Messungen der 0,2 bis 3 µm dicken Schichten (Proben 3 bis 7) zeigen drei Peaks (Abb. 4.2): bei etwa $2\theta = 41{,}5°$, $2\theta = 47{,}5°$ und $2\theta = 44{,}5°$. Die beiden ersten Peaks lassen sich eindeutig der hdp Phase zuordnen, nämlich dem $(10\bar{1}0)_{hdp}$ und dem $(1\bar{1}01)_{hdp}$ Reflex. Der dritte gehört zu den dichtest gepackten Ebenen der kfz oder zu denen der hdp Phase, also den $(111)_{kfz}$ bzw. $(0002)_{hdp}$ Ebenen. Diese beiden letztgenannten Reflexe konnten nicht aufgelöst werden und der gemessene Peak ist, sofern beide Texturkomponenten

(a)





(b)

Abb. 4.1: (a) TEM-Bild einer 1 µm dicken Schicht (Probe 1) im Herstellungszustand, (b) FIB-Querschnittsbild einer 3 µm dicken Schicht (Probe 2) im Herstellungszustand. Die Schicht ist unter einem Blickwinkel von 45° zu sehen, weshalb die Höhe zur lateralen Ausdehnung um den Faktor $2^{-0,5}$ verkürzt ist. Die Korngröße nimmt innerhalb einer Schicht vom Substrat zur Oberfläche hin zu. Die Si_xN_y-Deckschicht wird durch die Ionenimplantation im FIB schwach leitend und erscheint als dunkelgraue Schicht. Die hellgraue Schicht ist vermutlich wieder abgeschiedenes Co, das zuvor unregelmäßig abgetragen wurde.

auftreten, eine Überlagerung dieser beiden. Eine ω Messung einer 3 µm dicken Schicht (Probe 8) zeigt, dass die dichtest gepackten Ebenen der entsprechenden Texturkomponente um bis zu 35° zur Schichtoberfläche geneigt vorliegen (siehe Abb. 4.7 (a)). Die beiden Reflexe, die eindeutig zu der hexagonalen Texturkomponenten $(10\bar{1}0)_{hdp}$ und $(1\bar{1}01)_{hdp}$ gehören, nehmen mit der Schichtdicke zu, wohingegen der $(111)_{kfz}$ bzw. $(0002)_{hdp}$ Reflex relativ abnimmt (Abb. 4.2). Der Untergrund steigt deutlich mit der Schichtdicke an.

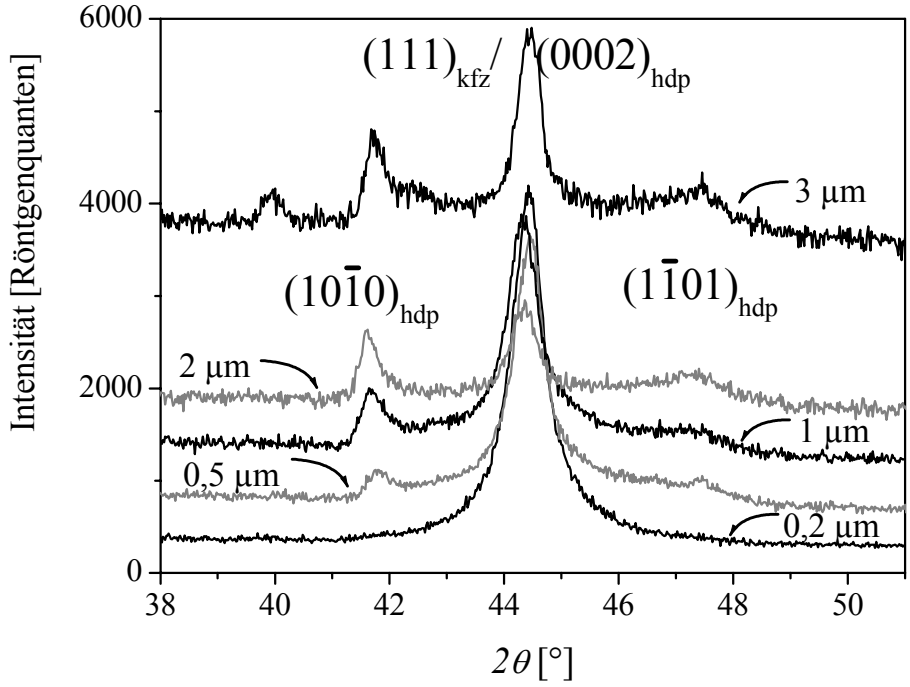


Abb. 4.2: Diffraktogramme von θ-2θ Messungen der 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 und 3,0 µm dicken Schichten (Proben 3 bis 7) im Herstellungszustand: Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Intensität der $(10\bar{1}0)_{hdp}$ und $(1\bar{1}01)_{hdp}$ Röntgenreflexe zu. Der Peak, bei dem sich die beiden $(0002)_{hdp}/(111)_{kfz}$ Röntgenreflexe überlagern, nimmt hingegen ab.

Dies beruht auf der bei Co starken Fluoreszenz aufgrund der verwendeten Cu-Kα-Strahlung, die mit dem Volumen, also der Schichtdicke, zunimmt.

4.2 Mikrostrukturentwicklung nach Wärmebehandlung bei konstanter Temperatur

Nach einer Wärmebehandlung für 30 oder 60 Minuten bei 400°C im Hochvakuum werden die Körner vom Substrat her größer (Abb. 4.3 (a) bis (d)). Die dicksten der 0,5 bis 3 µm dicken Schichten (Proben 9 bis 12) weisen vor allem an der Schichtoberfläche kleine Körner auf (Bereiche A in Abb. 4.3 (c) und (d)). Es stellt sich keine kolumnare Kornstruktur ein. Die gewachsenen Körner weisen ein Aspektverhältnis auf, wobei die längste Ausdehnung parallel oder nahezu parallel zur Schichtoberfläche liegt. In dieser längsten Ausdehnung sind die Körner ein- bis zweimal so groß wie die Schichtdicke. Nach einer Wärmebehandlung für fünf

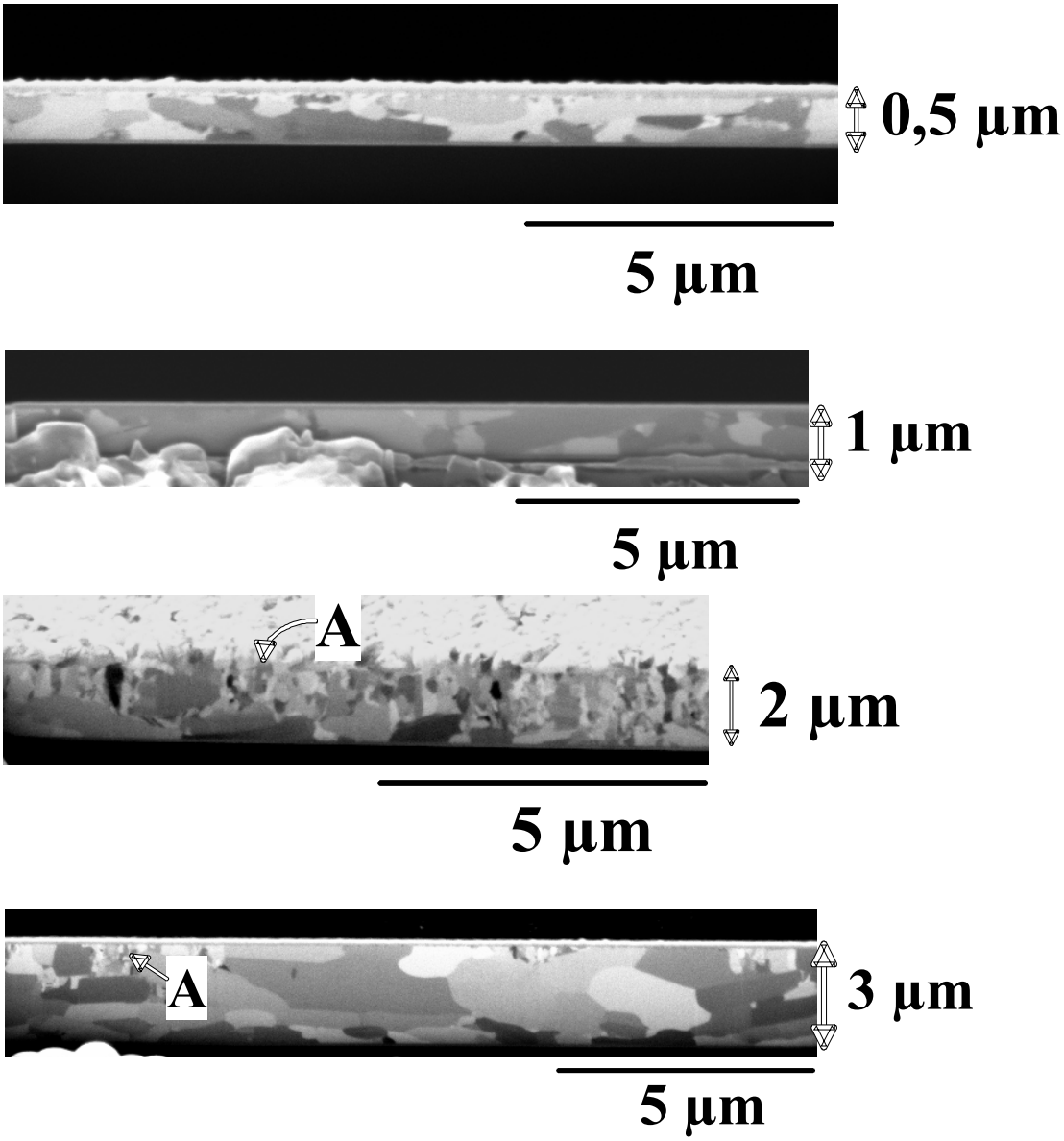


Abb. 4.3: FIB-Querschnittsbilder: (a) 0,5 µm dicke Schicht (Probe 9) nach einer Wärmebehandlung bei 400°C für 60 Minuten. (b) 1 µm dicke Schicht (Probe 10) nach einer Wärmebehandlung bei 400°C für 60 Minuten. (c) 2 µm dicke Schicht (Probe 11) nach einer Wärmebehandlung bei 400°C für 30 Minuten. (d) 3 µm dicke Schicht (Probe 12) nach einer Wärmebehandlung bei 400°C für 30 Minuten. Kornwachstum tritt vom Substrat her auf, kleine Körner befinden sich an der Schichtoberfläche (Bereiche A in (c) und (d)). Die gewachsenen Körner weisen ein großes Aspektverhältnis auf, wobei die größere Ausdehnung parallel zur Schichtoberfläche liegt und ein- bis zweimal so groß wie die Schichtdicke ist.

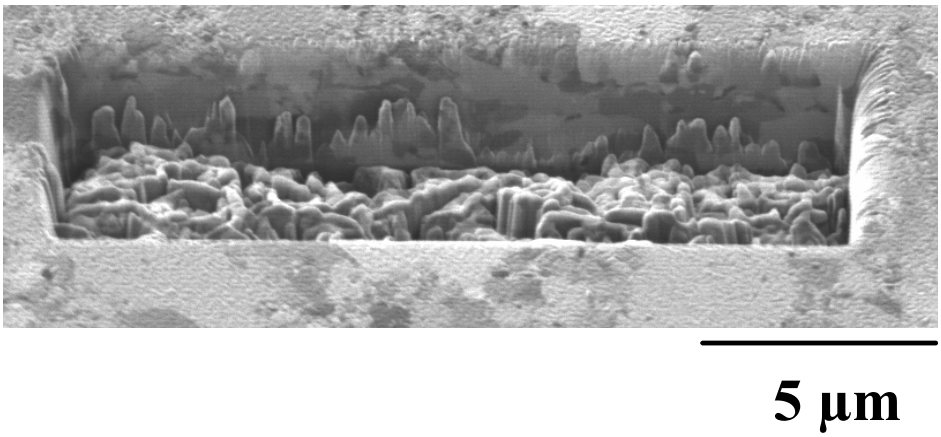
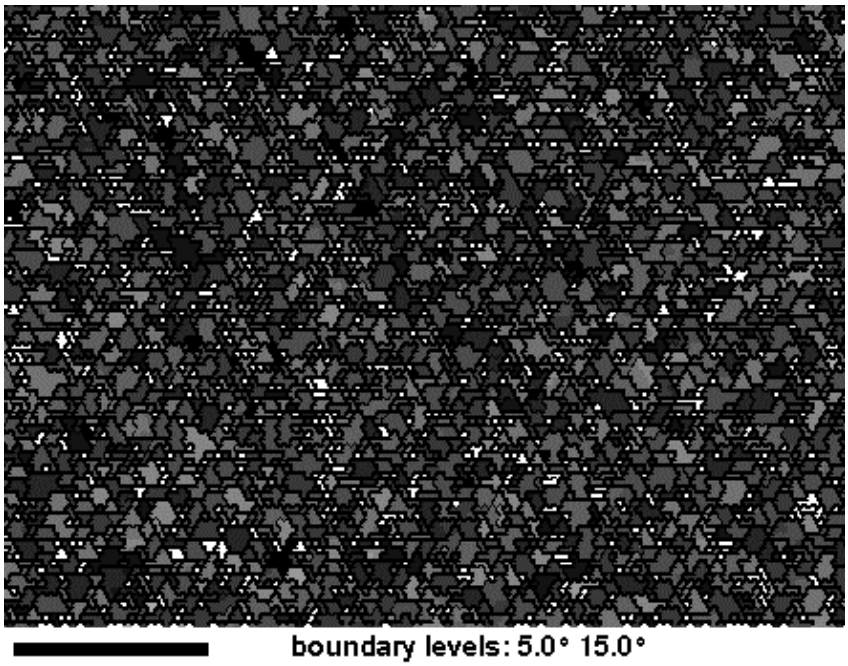
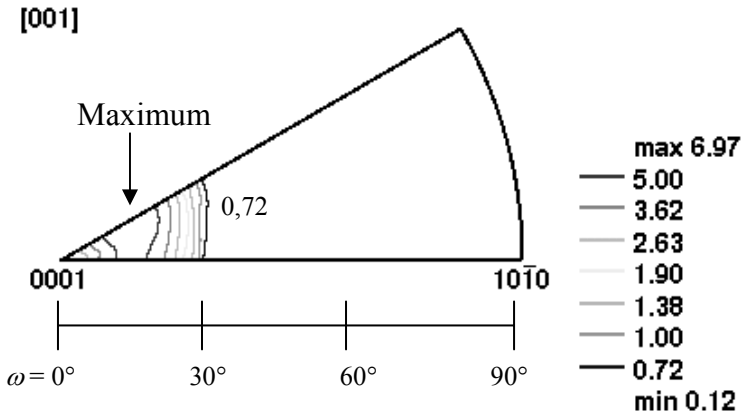


Abb. 4.4: FIB-Querschnittsbild einer 3 µm dicken Schicht (Probe 13) nach einer Wärmebehandlung bei 400°C für fünf Stunden. Die Körner in der Schicht weisen ein großes Aspektverhältnis auf, wobei die größere Ausdehnung parallel zur Schichtoberfläche vorliegt. Die Deckschicht ist mittels reaktiven Ionenätzens entfernt worden. Durch eine zulange Ätzzeit zeigt die Oberfläche strukturelle Schädigungen. Im Grund des Sputterloches sind die zerklüfteten Überbleibsel der Co-Schicht zu sehen.

Stunden bei 400°C im Hochvakuum ändert sich dieses Aspektverhältnis in einer 3 µm dicken Schicht nicht (Probe 13, Abb. 4.4). Die größere Ausdehnung der Körner ist parallel zur Schichtoberfläche, wobei die Körner nicht von der Schichtoberseite bis zur Schichtunterseite reichen. Auch die oberflächennahen Körner weisen eine laterale Ausdehnung in der Größenordnung der Schichtdicke auf (Abb. 4.5 (a)). Diese Körner sind zum größten Teil hdp und weisen eine Ringtextur der $(0001)_{hdp}$ Ebenen auf, wobei das Maximum zwischen 10° und 20° liegt (Abb. 4.5 (b)).



(a)



(b)

Abb. 4.5: 3 µm dicke Schicht (Probe 13) nach einer Wärmebehandlung bei 400°C für fünf Stunden: (a) OIM-Bild. (b) inverse $[0001]_{hdp}$ Polfigur. Die laterale Größe der oberflächennahen, vor allem hdp Körner liegt im Bereich der Schichtdicke. Es hat sich eine Ringtextur herausgebildet, bei der die $(0001)_{hdp}$ Ebenen vor allem zwischen 10° und 20° geneigt sind.

4.3 Texturentwicklung begleitend zur Spannungsmessung

Nach dem ersten Temperaturzyklus bis 500°C weisen die Diffraktogramme der θ-2θ Messungen von den 0,2, 0,5 und 1 µm dicken Schichten (Proben 3 bis 5) jeweils einen Reflex bei etwa $2\theta = 44{,}5°$ auf, der zu den überlagerten $(111)_{kfz}$ bzw. $(0001)_{hdp}$ Texturkomponenten gehört (Abb. 4.6). Neben diesen Reflexen weisen die Schichten keine von anderen Texturkomponenten auf. Die Diffraktogramme der θ-2θ Messungen der 2 und 3 µm dicken Schichten (Proben 6 und 7) weisen keine Reflexe auf (Abb. 4.6). Die Diffraktogramme der ω Messungen bei $2\theta = 44{,}48°$ (für den $(111)_{kfz}$ bzw. $(0002)_{hdp}$ Reflex) von den 2 und 3 µm dicken Schichten zeigen eine Ringtextur (Abb. 4.7 (a)). Die dichtest gepackten Ebenen sind vor allem um 10° bis 25° zur Schichtoberfläche geneigt. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt diese Ringtextur ab. Gleichzeitig nehmen die Reflexe bei $\omega = 0°$ und etwa $\omega = 70°$ stark zu, die zu einer $(111)_{kfz}$ Texturkomponente gehören (Abb. 4.7 (b)). Dabei kann

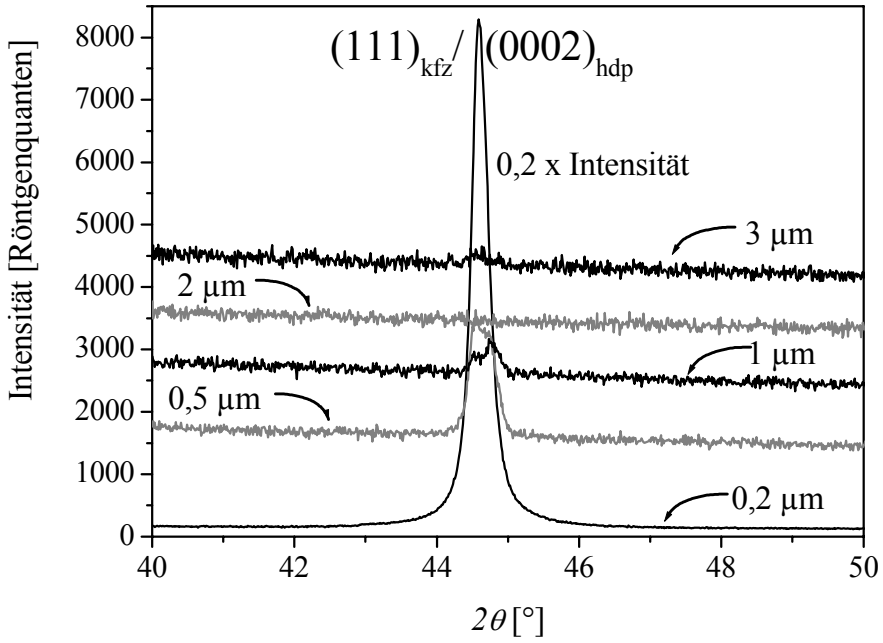
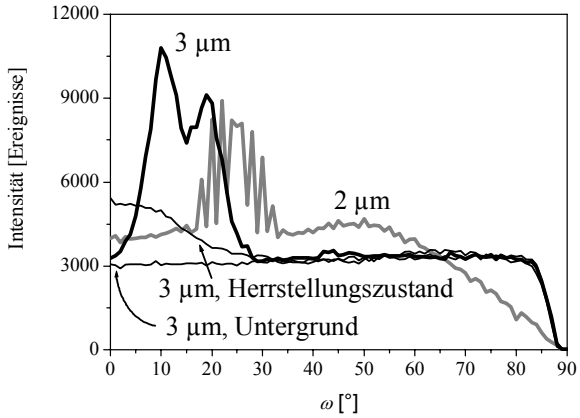
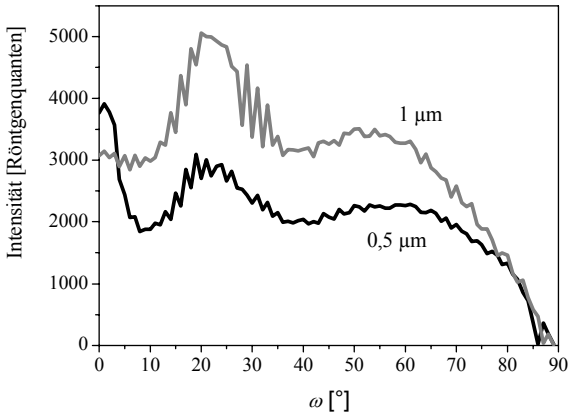


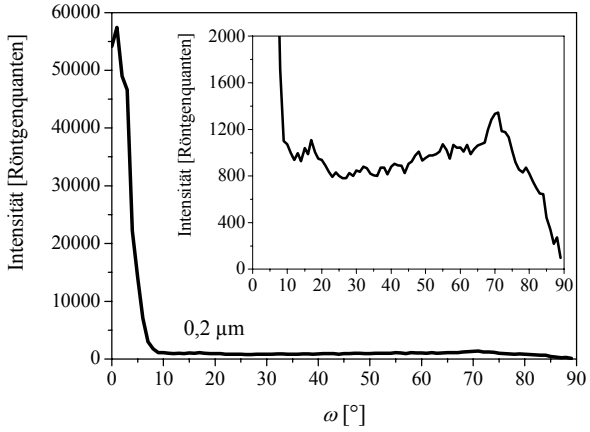
Abb. 4.6: Diffraktogramme von θ-2θ Messungen der 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 und 3,0 µm dicken Schichten (Proben 3 bis 7) nach dem ersten Zyklus bis 500°C, die Intensität der 0,2 µm Schicht ist mit dem Faktor 0,2 multipliziert worden. Der einzige, gemessene Röntgenreflex von Ebenen parallel zur Schicht ist $(0002)_{hdp}$ / $(111)_{kfz}$, dieser nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab.



(a)



(b)



(c)

Abb. 4.7: Diffraktogramme von ω Messungen bei $2\theta = 44{,}48°$: (a) 3 und 2 µm dicke Schicht (Proben 7 bzw. 6), eine Untergrundmessung der 3 µm dicken Schicht nach dem ersten Temperaturzyklus und eine Messung einer anderen 3 µm dicken Schicht (Probe 8) im Herstellungszustand. (b) 1 und 0,5 µm dicke Schicht (Proben 5 und 4). (c) 0,2 µm dicke Schicht (Probe 3) nach dem ersten Zyklus bis 500°C. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt eine Ringtextur, bei der dichtest gepackte Ebenen zwischen 5° und 30° zur Schichtoberfläche geneigt liegen, ab, wohingegen die Reflexe bei $\omega = 0°$ und $\omega = 70°$ zunehmen, die zu einer $(111)_{kfz}$ Texturkomponente gehören. Dem $(111)_{kfz}$ Reflex kann ein $(0002)_{hdp}$ Reflex überlagert sein.

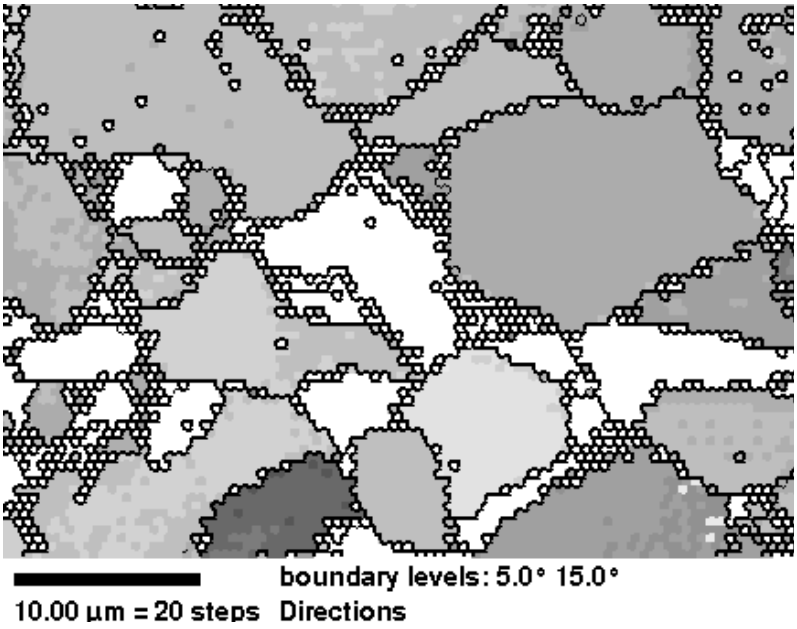


Abb. 4.8: OIM-Bild einer 3 µm dicken Schicht (Probe 14) nach dem 13. Zyklus bis T_{max} = 500°C, alle hdp Messpunkte, bei denen der Neigungswinkel ω der Basalebenen zur Schichtoberfläche kleiner 35° ist, sind grau/schwarz unterlegt. Weiß sind diejenigen hdp Körner, deren Basalebenen um mehr als 35° geneigt sind, und alle kfz Komponenten. Auch nach 13 Zyklen sind die meisten Basalebenen der hdp Schicht um bis zu 35° zur Oberfläche geneigt. Die Körner sind lateral maximal drei bis viermal so groß wie die Schichtdicke.

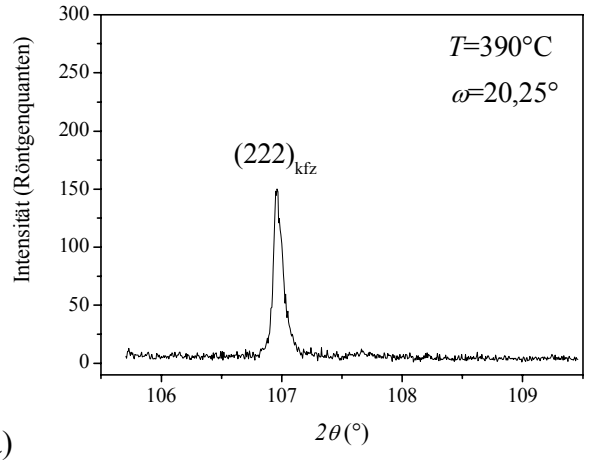
dem $(111)_{kfz}$ Reflex der $(0002)_{hdp}$ Reflex überlagert sein. Die Intensität des Untergrundes dieser Messungen verringert sich bei hohen Winkeln ($\omega > 85°$) aufgrund von Abschattung drastisch. Die Neigung der dichtestgepackten Ebenen ändert sich in oberflächennahen Bereichen auch nach vielen Zyklen nicht. Nach 13 Zyklen bis 500°C weist eine 3 µm dicke Schicht (Probe 14) zumindest in den oberflächennahen Bereichen einen großen Anteil bis zu 35° zur Schichtoberfläche geneigter Basalebenen auf (Abb. 4.8).

4.4 *In-situ* Messungen der Umwandlung mittels Synchrotron-Röntgenstrahlung

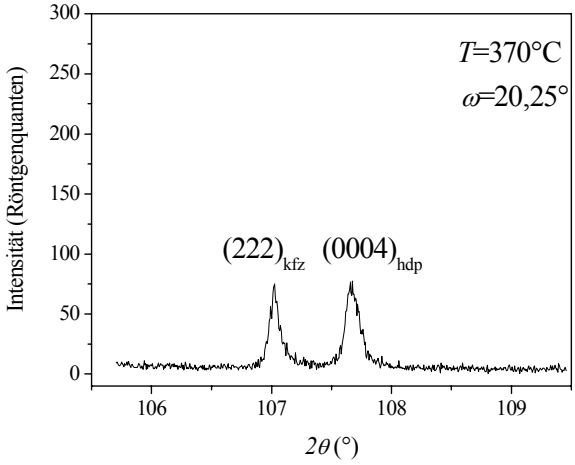
Die folgenden Diffraktogramme wurden beim Abkühlen gemessen und zeigen jeweils bis zu zwei Peaks: die $(222)_{kfz}$ und $(0004)_{hdp}$ Röntgenreflexe. Die Winkelposition 2θ der beiden Reflexe verschiebt sich während der Messungen aufgrund zweier Einflüsse. Einerseits

verändert die thermische Ausdehnung die Abstände der dichtest gepackten Ebenen: Beim Abkühlen verringert sich die Distanz dieser Ebenen. Wegen der Bragg-Bedingung (Gleichung 3.3) verschieben sich die Reflexe dabei hin zu höheren Winkelpositionen 2θ. Einen kleineren Einfluss auf die Position der Reflexe hat andererseits auch die Schichtspannung, die sich aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat bei einer Temperaturänderung ändert (Kapitel 2.3). Die Schichtspannung drückt die dichtest gepackten Ebenen in Abhängigkeit von ihrem Neigungswinkel entweder zusammen oder dehnt sie auseinander. Aufgrund der Bragg-Bedingung verschieben sich dadurch die Winkelpositionen 2θ der Röntgenreflexe. Die in Abhängigkeit von der Temperatur gemessene Verschiebung der Reflexe wird dabei von der stärkeren thermischen Ausdehnung überlagert, eine Trennung des thermischen und des durch die Spannung bedingten Anteils konnte nicht vorgenommen werden.

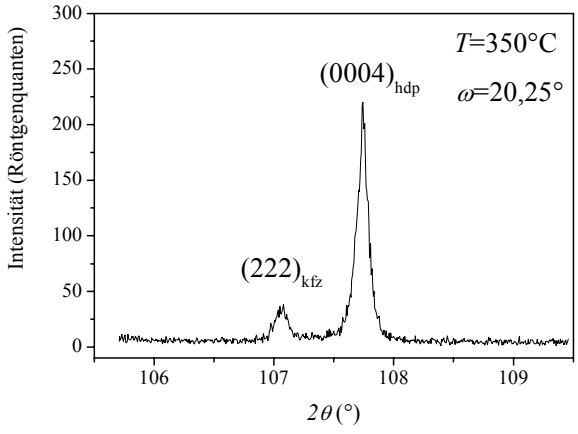
Die 3 µm dicke Schicht (Probe 15) weist ein vom Neigungswinkel ω abhängiges Umwandlungsverhalten auf. Unter dem Neigungswinkel $\omega = 20{,}25°$ ist bei 390°C $(222)_{kfz}$ der einzige Röntgenreflex (Abb. 4.9 (a)), wohingegen bei 370°C auch der $(0004)_{hdp}$ Reflex in etwa gleicher Intensität wie $(222)_{kfz}$ auftritt (Abb. 4.9 (b)). Bei 350°C ist die Intensität des $(0004)_{hdp}$ Reflexes größer als die des $(222)_{kfz}$ Reflexes (Abb. 4.9 (c)). Die relativen Peakgrößen für die dichtest gepackten Ebenen unter einem Neigungswinkel $\omega = 16{,}2°$ unterscheiden sich von den eben vorgestellten. Wie auch bei $\omega = 20{,}25°$ sind die beugenden Ebenen bei 390°C alle kfz (Abb. 10 (a)). Im Gegensatz zum Verhältnis der Peakflächen unter dem Winkel $\omega = 20{,}25°$ ist unter dem Winkel $\omega = 16{,}2°$ bei 370°C die Peakfläche des $(0004)_{hdp}$ Reflexes im Verhältnis zu derjenigen des $(222)_{kfz}$ Reflexes viel größer (Abb. 4.10 (b)).



(a)

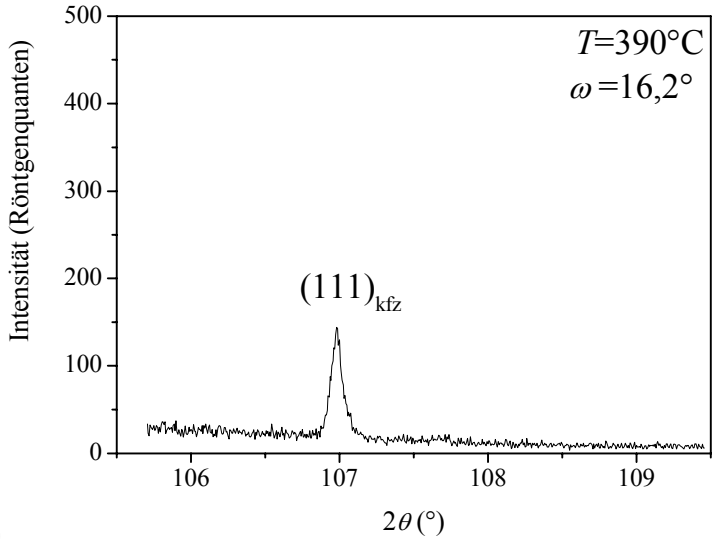


(b)

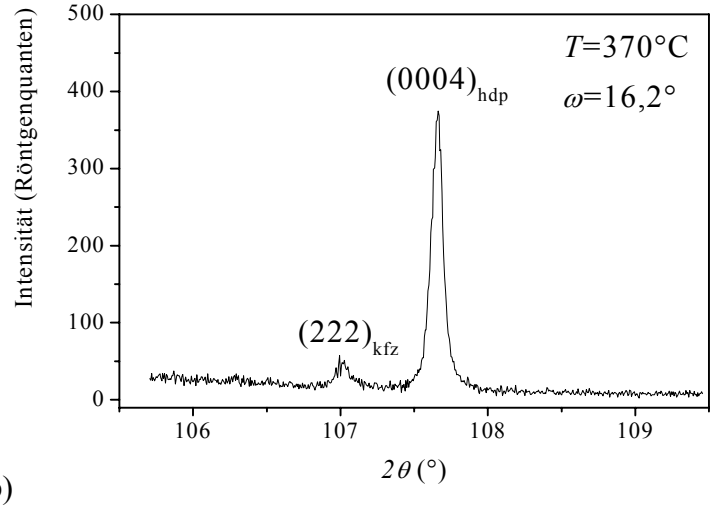


(c)

Abb. 4.9: Diffraktogramme einer 3 µm dicken Schicht (Probe 15) bei (a) 390°C, (b) 370°C und (c) 350°C während des Abkühlens unter dem Winkel $\omega = 20{,}25°$. Es liegen bis zu zwei Reflexe vor, die zu den $(111)_{kfz}$ und $(0001)_{hdp}$ Texturkomponenten gehören. Bei 390°C sind alle dichtest gepackten Ebenen kfz. Bei 370°C liegen etwa gleich große hdp und kfz Reflexe vor. Nach weiterer Abkühlung bis 350°C ist der hdp Reflex größer als der kfz Reflex.



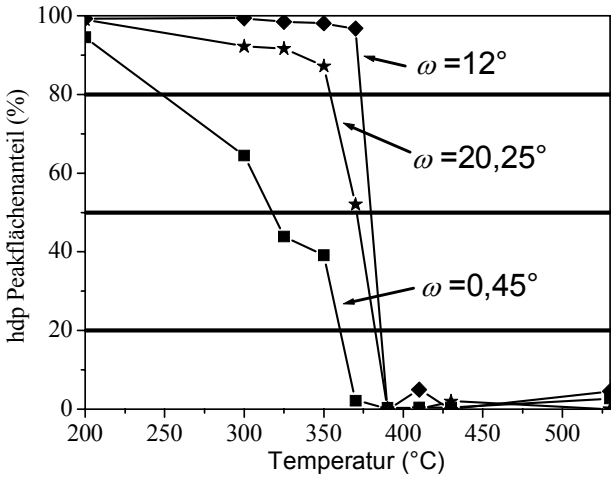
(a)



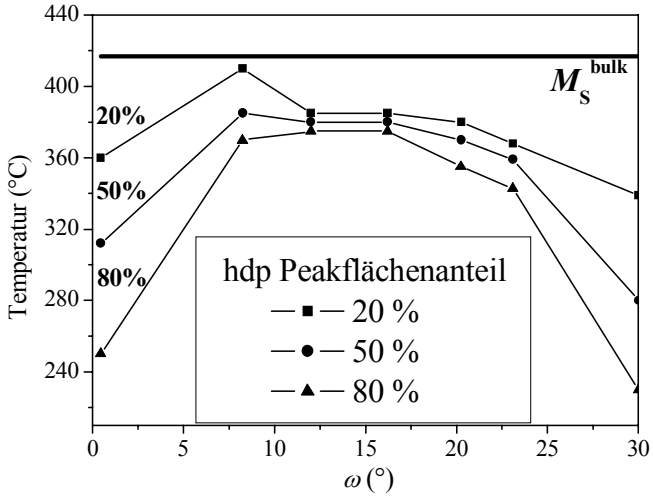
(b)

Abb. 4.10: Diffraktogramme einer 3 µm dicken Schicht (Probe 15) bei (a) 390°C und (b) 370°C während des Abkühlens unter einem Winkel ω = 16,2°. Bei 390°C ist nur der kfz Reflex vorhanden, bei 370°C ist der Reflex der hdp Phase viel größer als derjenige der kfz Phase.

Wie die Messungen zeigen, hängen die Verhältnisse der integralen Peakintensitäten des $(222)_{kfz}$ und des $(0004)_{hdp}$ Reflexes von der Temperatur beim Abkühlen und vom Neigungswinkel ω ab (Abb. 4.11(a)). Demnach ist diejenige Unterkühlung, die zum Erreichen eines hdp Peakflächenanteils von 20, 50 oder 80% nötig ist, für Körner mit unterschiedlich zur Schichtoberfläche geneigter Habitusebene verschieden (Abb. 4.11(b)) Die dichtest gepackten



(a)



(b)

Abb. 4.11: Peakflächenanteile des $(0004)_{hdp}$ Röntgenreflexes an der Summe der Peakfächen des $(0004)_{hdp}$ und des $(222)_{kfz}$ Reflexes in Abhängigkeit von (a) Temperatur und (b) Neigungswinkel ω. (a) Aus den Peakflächenanteilen bei konstantem ω am Beispiel ω = 0,45, 12 und 20,25° werden die Temperaturen abgeschätzt, bei denen die Peakflächenanteile 20, 50 und 80% betragen. (b) Die Temperaturen bei denen die Peakflächenanteile 20, 50 und 80% betragen. Die Martensitstarttemperatur M_S^{bulk} für spannungsfreies massives Co ist als Linie eingezeichnet. Diejenigen dichtest gepackten Ebenen mit ω = 8,25°, ω = 12° und 16,2° zeigen bei den geringsten Unterkühlungen unter M_S^{bulk} einen zunehmenden hdp Peakflächenanteil. Außerdem ist die Temperaturdifferenz zwischen 20 und 80% hdp Peakflächenanteil dort am geringsten.

Ebenen unter einem Neigungswinkel von $\omega = 8{,}25°$ bis $\omega = 16{,}2°$ zeigen bei den kleinsten Temperaturdifferenzen zur Martensitstarttemperatur des spannungsfreien Massivmaterials einen hdp Phasenanteil von 20 bis 80%. Im Gegensatz dazu werden die Peakflächenanteile von 20% der hdp Phase im Falle niedrigerer und bei höherer Neigungswinkel ω erst bei tieferen Temperaturen erreicht. So beträgt der Peakflächenanteil der hexagonalen Phase für $\omega = 0{,}45°$ erst bei etwa 360°C 20 %. Die Temperaturdifferenz zwischen einem Anteil der hexagonalen Phase von 20% bis 80% ist bei kleinen und großen Winkeln ω sehr viel größer als im Bereich zwischen etwa $\omega = 8{,}25°$ und $\omega = 16{,}2°$. Die Ergebnisse bei einem Neigungswinkel von etwa $\omega = 8{,}25°$ sind zu etwas höheren Temperaturen verschoben.

In der 0,2 µm dicken Schicht (Probe 16) wurde unter dem Neigungswinkel $\omega = 0°$ ein kleiner Anteil der hdp Phase gefunden (Abb. 4.12). Bei 500°C ist nur der $(222)_{kfz}$ Reflex vorhanden. Bei 355°C tritt daneben noch ein kleiner $(0004)_{hdp}$ Reflex auf. Bei RT ist dieser ein wenig größer. Diese Messungen wurden mit einer anderen Wellenlänge als in den oben beschriebenen Experimenten durchgeführt, weshalb die 2θ Positionen der Reflexe sich von denen der vorangehenden Diffraktogramme unterscheiden.

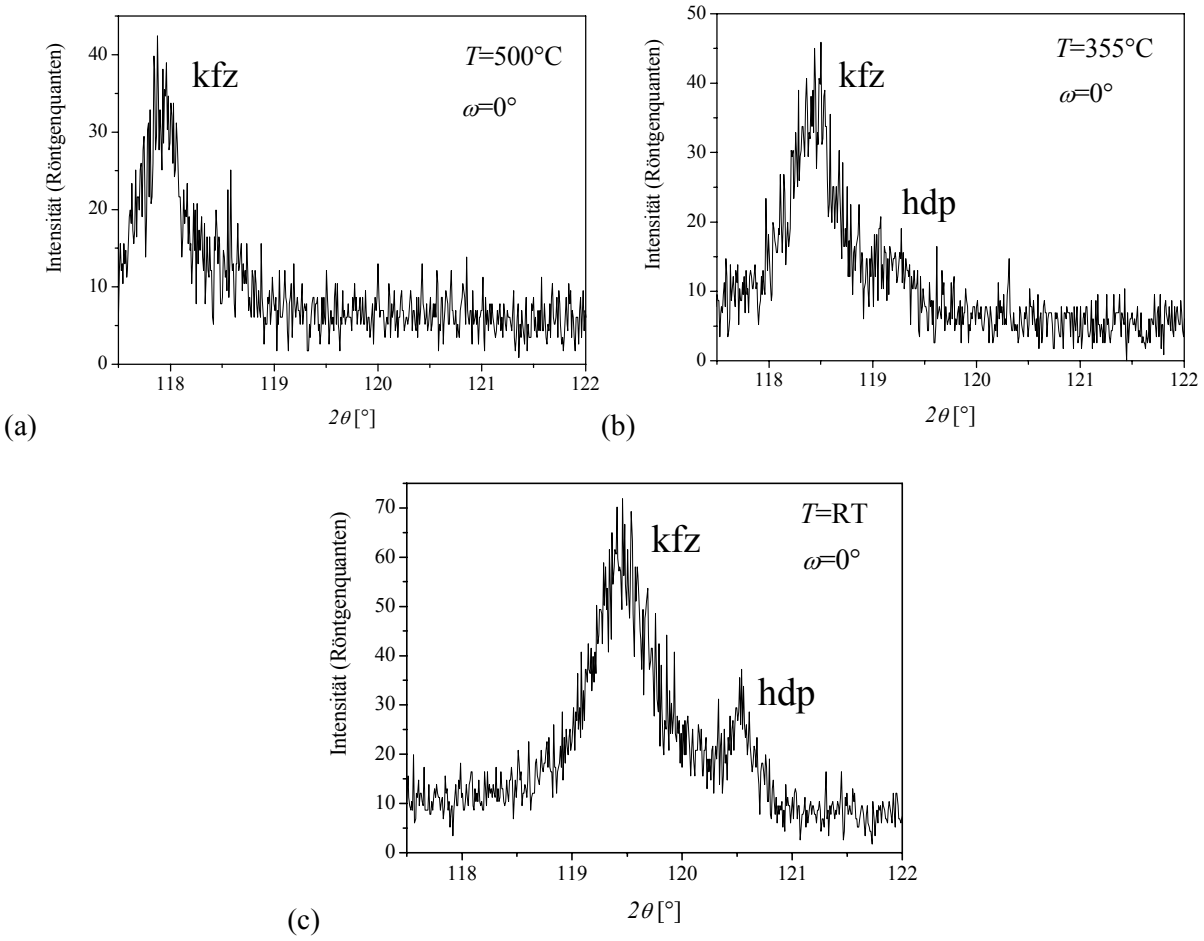


Abb. 4.12: Diffraktogramme von θ-2θ Messungen ($\omega = 0°$) einer 0,2 µm dicken Schicht (Probe 16) bei (a) 500°C, (b) 355°C und (c) RT während des Abkühlens. In der Schicht tritt während des Abkühlens ein kleiner hdp Phasenanteil auf.

4.5 Allgemeines zu den Spannungs-Temperatur-Kurven

Bevor auf einzelne Messungen eingegangen wird, sollen am Beispiel einer typischen Spannungs-Temperatur-Kurve, im folgenden σ-T-Kurve genannt, einige wichtige Beobachtungen zusammenfassend vorgestellt werden, um den Überblick der dann folgenden Ergebnisse zu erleichtern (Abb. 4.13). Aufgetragen ist die aus der gemessenen Krümmung des Substrates berechnete Spannung der Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur. Beim Aufheizen verringert sich die anfänglich in der Schicht vorhandene Zugspannung linear mit der Steigung m_1, bis sich schließlich eine Druckspannung aufbaut. Im Druckspannungsbereich bei erhöhten Temperaturen ändert sich die Spannung nicht mehr linear, die Steigung wird

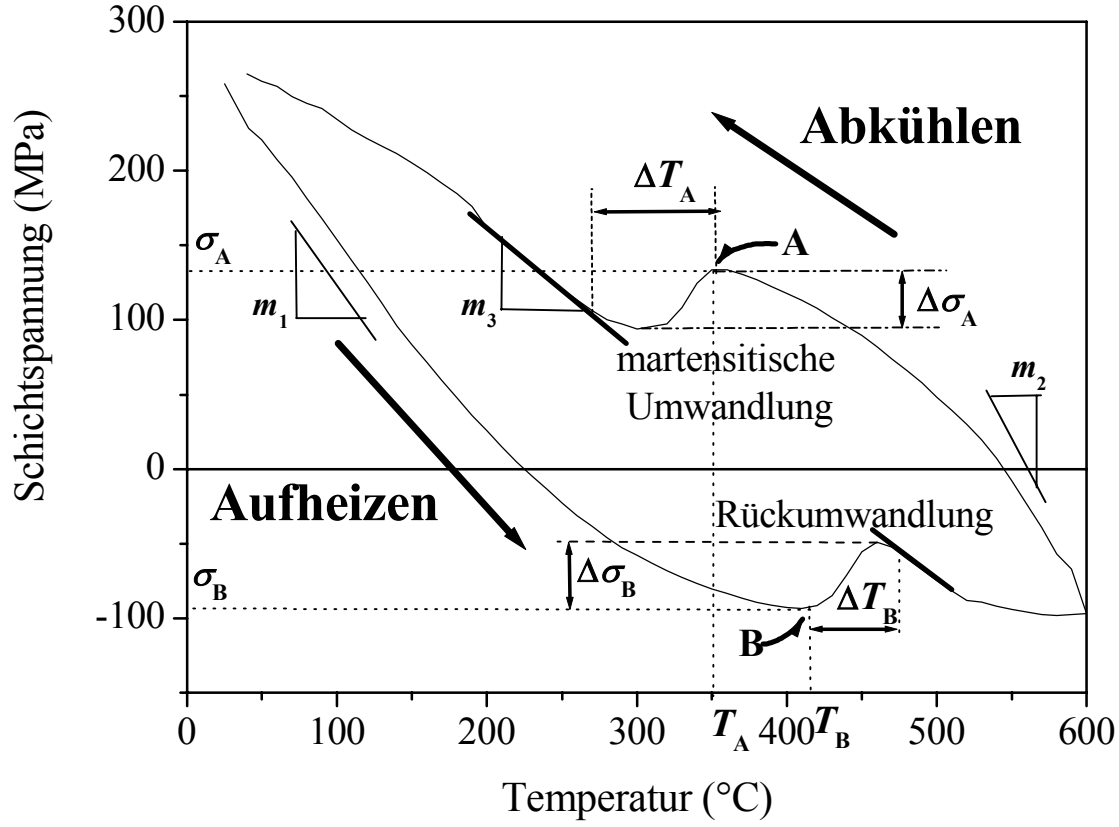


Abb. 4.13: Typische Spannungs-Temperatur-Kurve (Probe 7, 17. Zyklus) und die wichtigsten Definitionen.

geringer. Ab etwa 430°C verkleinert sich die Druckspannung sprunghaft. Dabei ist der maximale Druckspannungswert als Punkt B definiert. Die Größe des Spannungssprungs ist $\Delta\sigma_B$. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur wächst die Druckspannung bis zu einem Plateauwert an. Die Temperaturdifferenz zwischen Punkt B und derjenigen Temperatur, ab der die Druckspannung nach dem Spannungssprung wieder linear anwächst, ist ΔT_B. Nach Erreichen der maximalen Temperatur T_{max} wird abgekühlt. Die Druckspannung verringert sich linear, diesmal mit der Steigung m_2, bis sich eine Zugspannung in der Schicht aufbaut. Auch hier weicht die Spannungs-Temperatur-Kurve bei vergleichsweise geringen Spannungen vom anfänglich linearen Verhalten ab. Darüber hinaus verkleinert sich die Zugspannung unterhalb von 400°C sprunghaft. Der höchste Spannungswert vor dem Spannungssprung ist als Punkt A definiert, die Größe des Spannungssprungs als $\Delta\sigma_A$. Bei

manchen Kurven tritt kein Spannungssprung, sondern nur ein Spannungsplateau auf. Bei weiterem Abkühlen wächst die Zugspannung weiter an, häufig linear mit der Steigung m_3. Die Temperaturdifferenz zwischen Punkt A und derjenigen, geringeren Temperatur, ab der sich die σ-T-Kurve linear ändert, ist ΔT_A. Die drei eingeführten Steigungen m_1, m_2 und m_3, die Spannungswerte und Temperaturen der Punkte A und B, σ_A, σ_B, T_A und T_B, die Größen der Spannungssprünge $\Delta\sigma_A$ und $\Delta\sigma_B$ und die Temperaturdifferenzen ΔT_A und ΔT_B finden sich im in Tabelle 2 im Anhang A.

Zur besseren Lesbarkeit werden in der folgenden Beschreibung der Ergebnisse die Spannungssprünge, die auf die martensitische Umwandlung und deren Rückumwandlung zurückgehen, bereits als Bereiche der Umwandlung gedeutet. Eine Besprechung dieser Deutung folgt in Kapitel 6.

4.6 Ausbildung eines Spannungsabfalls

Während der ersten vier Zyklen bis T_{max} = 500°C zeigen die untersuchten Schichten eine Entwicklung des Spannungssprungs im Bereich der martensitischen Umwandlung beim Abkühlen. Die ersten vier Zyklen bis 500°C einer 3 µm dicken Schicht (Probe 7) werden im Folgenden ausführlich beschrieben (Abb. 4.14). Bei allen späteren σ-T-Kurven werden vor allem die für diese Arbeit wichtigen Unterschiede herausgestellt.

Zu Beginn des ersten Zyklus, d. h. im Herstellungszustand, hat die Schicht eine Zugspannung von etwa 250 MPa. Während des Aufheizens verkleinert sich die Zugspannung linear mit einer Steigung m_1 = –1,7 MPa/K. Ab etwa 155°C baut sich dann eine Druckspannung in der Schicht auf, die bei 280°C ein Maximum von -175 MPa erreicht. Danach reduziert sich die Druckspannung bis auf einen Wert von -31 MPa bei etwa 390°C. Dieses Spannungsniveau bleibt bis zur Maximaltemperatur annähernd konstant, weist aber eine kleinere Schwankung zwischen 440°C und 470°C auf. Beim Abkühlen reduziert sich die Druckspannung linear mit der Steigung m_2 = -1,3 MPa/K und ab 480°C baut sich wieder eine

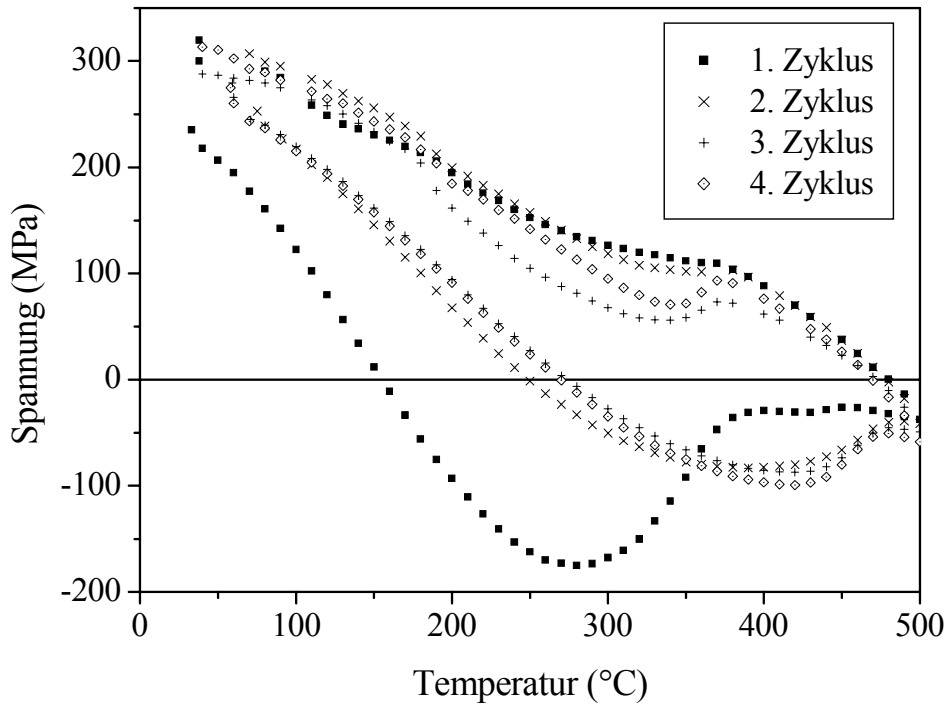


Abb. 4.14: 3 µm dicke Co-Schicht (Probe 7), erster bis vierter Zyklus: In den ersten Zyklen bis T_{max} = 500°C entwickelt sich beim Abkühlen ein Spannungssprung.

Zugspannung in der Schicht auf. Unterhalb von 370°C bleibt die Spannung bis 340°C bei ungefähr 110 MPa konstant, der Punkt A liegt bei 370°C und hat einen Spannungswert von 110 MPa. Nach dem Spannungssprung ändert sich die Zugspannung annähernd linear mit der Steigung m_3 = -0.9 MPa/K, bis sie bei 40°C den Spannungswert 320 MPa erreicht.

Im zweiten Zyklus fällt die Zugspannung wieder linear ab. Die Zugspannung liegt über den Werten des ersten Zyklus und die Schicht weist erst ab etwa 250°C einen Druckspannungszustand auf. Das Maximum im Druckspannungsbereich unterhalb 300°C tritt nun und in den folgenden Zyklen nicht mehr auf. Im Druckspannungsbereich weicht die Kurve bereits bei einer sehr geringen Spannung vom linearen Verlauf ab und wächst schließlich nur noch gering an. Von 420°C (Punkt B) bis 490°C tritt ein deutlicher Spannungssprung auf, dabei reduziert sich die Druckspannung in der Schicht von -80 MPa auf -39 MPa, $\Delta\sigma_B$ ist also 41 MPa. Der Messpunkt bei T_{max} = 500°C weist dann wieder einen größeren Druckspannungswert als der bei 490°C auf. Beim Abkühlen folgt die Kurve derjenigen des ersten

Zyklus bis zu 370°C. In jenem Bereich, in dem im ersten Zyklus ein Spannungsplateau auftritt, erscheint nun ein geringer Spannungsabfall. Punkt A tritt bei 103 MPa und der gleichen Temperatur wie im ersten Zyklus auf. Bei weiterem Abkühlen fällt der Spannungsverlauf mit dem des ersten Zyklus zusammen. Die σ-T-Kurve des dritten Zyklus verläuft während des Aufheizens bei geringfügig anderen Spannungswerten als der zweite Zyklus. Der Spannungssprung ab 430°C während des Aufheizens tritt etwas deutlicher als im zweiten Zyklus auf. Beim Abkühlen sind die Spannungswerte bis 200°C geringer als im zweiten Zyklus. Das Spannungsplateau oder der geringe Spannungsabfall der ersten beiden Zyklen tritt nun als deutlicher Spannungssprung auf. Punkt A liegt diesmal bei 380°C und 72 MPa. Die Kurve des vierten Zyklus hat kaum Unterschiede zu der des zweiten. Der Spannungssprung während des Aufheizens ist kaum ausgeprägter als im zweiten Zyklus. Hingegen tritt während des Abkühlens ein noch größerer Spannungssprung als im dritten Zyklus auf. Ähnlich wie im ersten und zweiten Zyklus liegt Punkt A bei 370°C und 94 MPa.

Der Spannungssprung aufgrund der martensitischen Umwandlung während des Abkühlens vergrößert sich mit zunehmender Zyklenzahl von keinem Spannungssprung im ersten Zyklus bis zu etwa -23 MPa im vierten Zyklus. Zugleich reduziert sich ΔT_A von etwa -130°C im ersten Zyklus auf -40°C im vierten Zyklus. Diese Entwicklung des Spannungssprungs bei der martensitischen Umwandlung tritt auch bei einer anderen 3 µm dicken Schicht (Probe 14) auf, die zuvor bei 400°C für fünf Stunden im Hochvakuum ausgelagert und erst anschließend bis T_{max} = 500°C zykliert wurde. Im ersten Zyklus beginnt bei Punkt A noch ein annäherndes Plateau mit ungefähr gleich bleibenden Spannungswerten (Abb. 4.15). In den darauf folgenden Zyklen erhöht sich $\Delta\sigma_A$ bis auf -17 MPa im 4. Zyklus. Gleichzeitig verringert sich ΔT_A von –120°C im ersten Zyklus auf -80°C im 4. Zyklus. Am Ende der Zyklen verlaufen die σ-T-Kurven gleich. Im Gegensatz zur Probe 7, die nicht vor dem ersten Temperaturzyklus im Hochvakuum wärmebehandelt wurde, zeigt die σ-T-Kurve

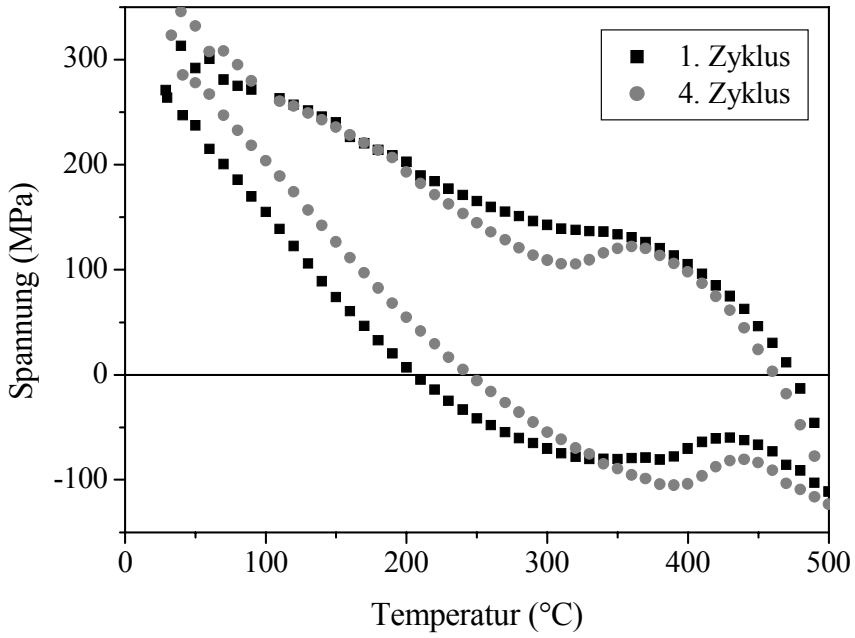


Abb. 4.15: 3 µm dicke Schicht (Probe 14) nach einer Wärmebehandlung bei 400°C für fünf Stunden im Hochvakuum, erster und vierter Zyklus: Nach dieser Wärmebehandlung zeigt der erste Zyklus kein Druckspannungsmaximum unterhalb von 300°C, aber bereits einen ausgeprägten Spannungssprung im Bereich der Rückumwandlung. Der Spannungssprung aufgrund der martensitischen Umwandlung beim Abkühlen entwickelt sich vom ersten bis zum vierten Zyklus.

des ersten Zyklus der Probe 14 kein Druckspannungsmaximum unterhalb 300°C. Darüber hinaus ist der Spannungssprung der Rückumwandlung ab Punkt B bereits im ersten Zyklus ausgebildet und änderte sich kaum zwischen dem ersten und zweiten Zyklus, wie das bei Probe 7 passiert.

Ebenso entwickelt sich der Spannungssprung während des Abkühlens, wenn eine 3 µm dicke Schicht (Probe 17) bei einer konstanten Substrattemperatur von 550°C abgeschieden wurde (ohne Abb.). Wie bei der wärmebehandelten Probe 14, weist die σ-T-Kurve des ersten Zyklus kein Druckspannungsmaximum unterhalb von 300°C auf, wohingegen der Spannungssprung aufgrund der Rückumwandlung ab Punkt B beim Aufheizen bereits zu beobachten ist. Diese σ-T-Kurven unterscheiden sich qualitativ nicht von denen der Probe 14 (Abb. 4.15), weshalb sie hier nicht zusätzlich gezeigt werden.

Auch bei einer 2 µm dicken Schicht (Probe 18) entwickelt sich der Spannungssprung beim Abkühlen innerhalb der ersten Zyklen bis 500°C (ohne Abb.). Sie weist im ersten Zyklus, genau wie Probe 7, ein Druckspannungsmaximum unterhalb von 300°C und einen erst ab dem zweiten Zyklus zu beobachten Spannungssprung beim Aufheizen auf. Die σ-T-Kurven gleichen qualitativ denen der Probe 7 in Abb. 4.14, wobei sie höhere Spannungswerte bei T_{max} und RT zeigen. Auf die Unterschiede verschieden dicker Schichten wird in Kapitel 4.11 eingegangen.

Der Spannungssprung entwickelt sich unterschiedlich zu den oben vorgestellten Proben, wenn eine Schicht zunächst mehrere Male bis 600°C zykliert wird. Bei der 2 µm dicken Schicht (Probe 6) entwickelt sich während der ersten fünf Temperaturzyklen kein Spannungssprung. In dem Bereich der martensitischen Umwandlung bleibt das Spannungsplateau des ersten Zyklus in den folgenden Zyklen erhalten. Diese Ergebnisse werden im Kapitel 4.11 näher besprochen. Hier wird der Spannungssprung beim Abkühlen des vierten und fünften der darauf folgenden fünf Zyklen bis 500°C, also insgesamt der neunte und zehnte, besprochen (Abb. 4.16). Es entwickelt sich bis zum neunten Zyklus kein

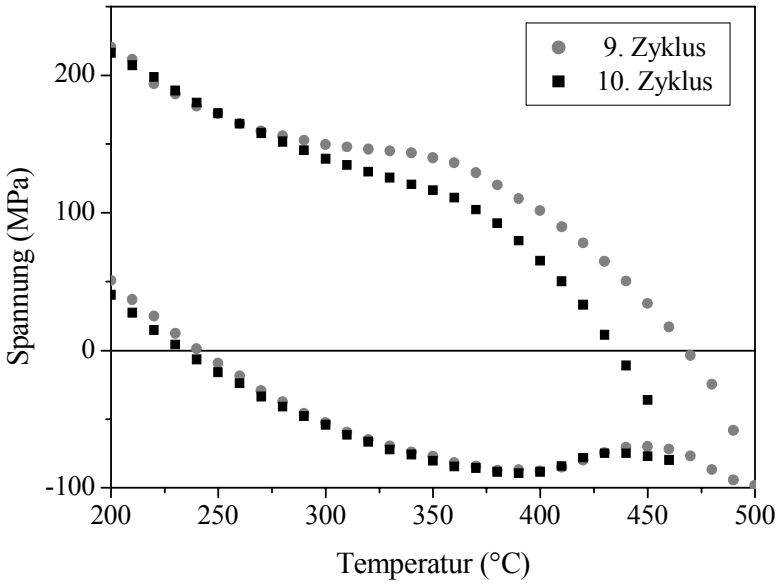


Abb. 4.16: Neunter und zehnter Zyklus einer 2 µm dicken Schicht (Probe 6): Nach fünf Zyklen bis T_{max} = 600°C wird diese Probe noch fünfmal bis T_{max} = 500°C und dann bis T_{max} = 460°C zykliert. Es tritt kein Spannungssprung, beim Abkühlen auf.

Spannungssprung im Bereich der martensitischen Umwandlung. Wird die Maximaltemperatur auf T_{max} = 460°C erniedrigt, so ist auch kein Spannungsplateau mehr zu beobachten. Vielmehr wächst die Spannung lediglich langsamer mit sinkender Temperatur an, als es vor dem Punkt A der Fall ist.

4.7 Zyklen nach Abschrecken

Durch Abschrecken der Probe 7 in flüssigem Stickstoff vor dem sechsten und siebten Zyklus bis T_{max} = 500°C verändert sich im Bereich der Umwandlungen nichts (ohne Abb.). Ein Unterschied im Vergleich zum vierten Zyklus in Abb. 4.14 besteht darin, dass die Schicht eine geringere Anfangszugspannung von 233 MPa und eine geringere Steigung m_1 = -0,9 MPa/K beim Aufheizen aufweist. Kurz vor dem Spannungssprung durch die Rückumwandlung laufen die σ-T-Kurven dieser Zyklen mit derjenigen des vierten Zyklus dieser Probe zusammen.

4.8 Besondere Temperaturzyklen

Im zehnten und elften Zyklus wird Probe 7 nur bis zu T_{max} = 470°C bzw. T_{max} = 450°C aufgeheizt. Während im zehnten Zyklus das Abkühlen noch nach dem Spannungssprung beim Aufheizen beginnt, liegt das Temperaturmaximum im elften Zyklus inmitten des Umwandlungsbereichs. Der Spannungssprung fällt in diesem Zyklus kaum kleiner als derjenige im 4. Zyklus dieser Probe (Abb. 4.14) aus. Im elften Zyklus ist der Spannungssprung beim Abkühlen jedoch kleiner als im zehnten Zyklus (Abb. 4.17). Punkt A liegt im elften Zyklus bei σ_A = 40 MPa und T_A = 380°C. Abgesehen von dem geringeren Spannungssprung und den etwas anderen Spannungswerten nach Erreichen von T_{max} zeigt der elfte Zyklus aber keine weiteren Unterschiede in der σ-T-Kurve im Vergleich zum zehnten Zyklus.

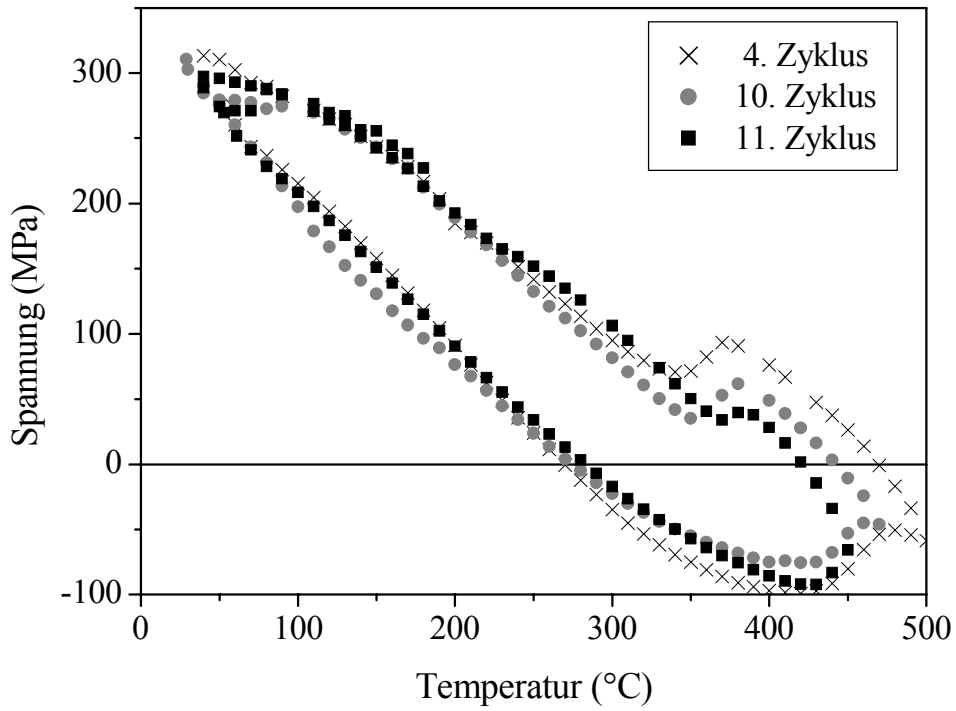


Abb. 4.17: Der 4. (wie in Abb. 4.14), 10. und 11. Temperaturzyklus einer 3 µm dicken Schicht (Probe 7): Wird beim Aufheizen vor Erreichen des Endes des Spannungssprungs abzukühlen begonnen, so verringert sich der Spannungssprung beim Abkühlen.

Probe 7 wird im 19. Zyklus zwischen 380°C und 600°C, also oberhalb der Martensitstarttemperatur, zykliert (Abb. 4.18). Es ergibt sich ein für kfz Schichten mit Deckschicht typischer Verlauf der Schichtspannung in Abhängigkeit von der Temperatur. Beim darauf folgenden Zyklieren der hexagonalen Tieftemperaturphase zwischen 160°C und 400°C ergibt sich ein zigarrenförmiger σ-T-Verlauf, der ebenfalls keine Besonderheiten aufweist und hier nicht gezeigt ist. Beim Zyklieren zwischen 300°C und 500°C über die den Umwandlungsbereich hinweg verändert sich der durch die martensitische Umwandlung hervorgerufene Spannungssprung nicht, aber derjenige der Rückumwandlung ist kleiner als beim ersten Aufheizen innerhalb dieses Zyklus (Abb. 4.19). Es baut sich vor dem Spannungssprung eine etwas geringere Druckspannung als beim ersten Aufheizen dieses Zyklus auf.

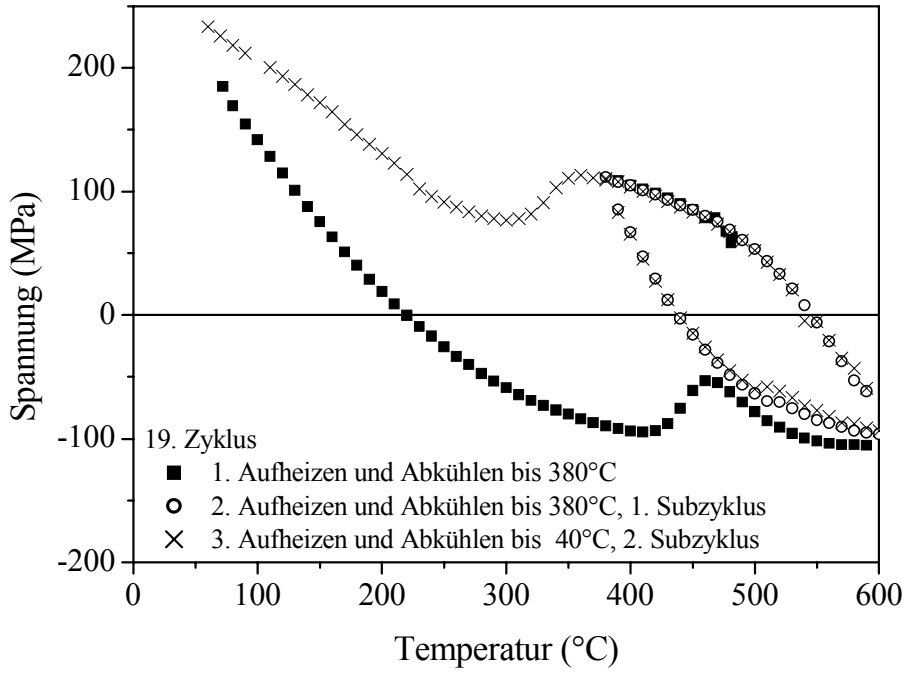


Abb. 4.18: 3 µm dicke Schicht (Probe 7): 19. Zyklus mit 2 Subzyklen zwischen 380°C und 600°C, also im Bereich der Hochtemperaturphase. Messpunkte wurden im Bereich ab dem ersten Erreichen von T_{max} bis 480°C nachträglich entfernt (*Korrekturen* in Kapitel 3.2)

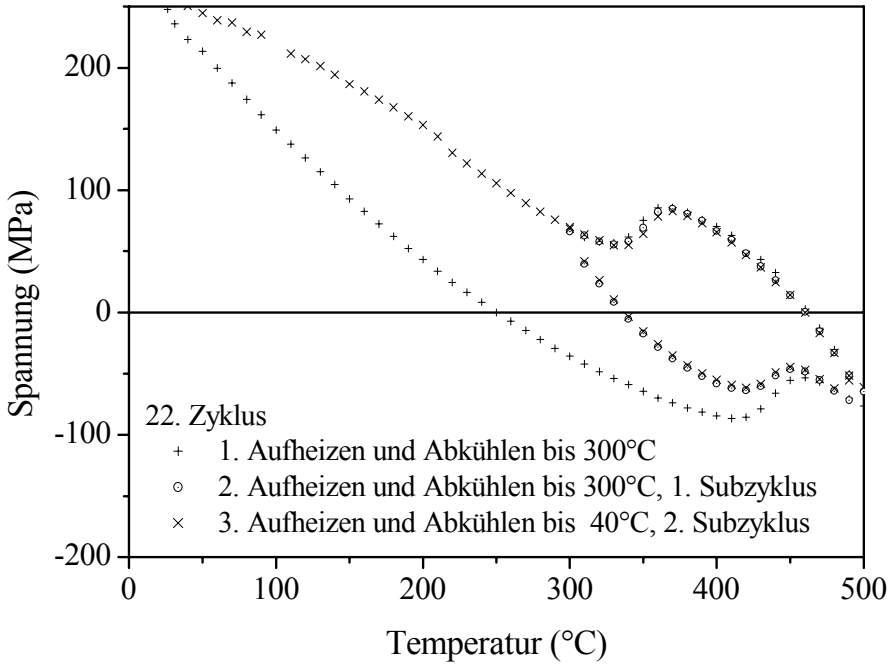
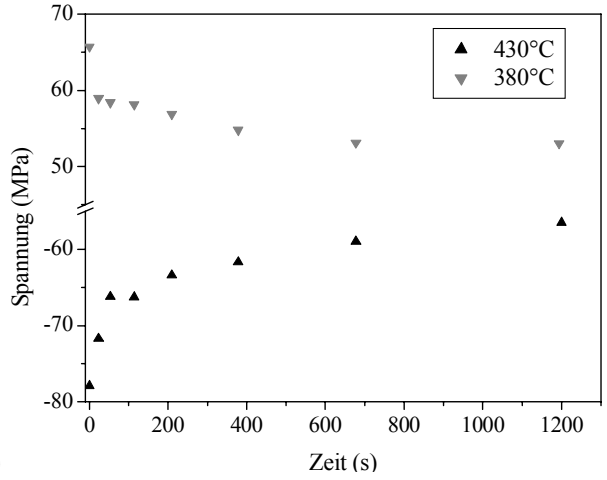


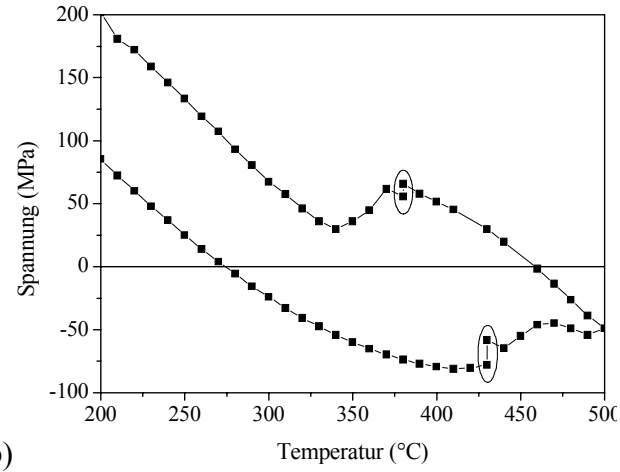
Abb. 4.19: 3 µm dicke Schicht (Probe 7): 22. Zyklus mit 2 Subzyklen zwischen 300°C und 500°C. Der Spannungssprung beim Aufheizen wird etwas geringer, wenn kurz nach dem Spannungssprung beim vorherigen Abkühlen die Temperatur wieder erhöht wird. Der Punkt B beim Aufheizen zeigt keine starke Abhängigkeit von der anliegenden Spannung.

4.9 Relaxationsmessung während der Umwandlung

Spannungsrelaxationsmessungen werden an einer 3 µm dicken Schicht (Probe 7) im achten Temperaturzyklus bis T_{max} = 500°C durchgeführt. Und zwar wird die Schicht im Bereich der Spannungssprünge sowohl bei 430°C während des Aufheizens als auch bei 380°C während des Abkühlens für jeweils 20 Minuten relaxiert (Abb. 4.20 (a) und (b)). Die Spannung verringert sich von –78 MPa auf –56 MPa bei 430°C und von 66 MPa auf 53 MPa bei 380°C. Die σ-T-Kurve des danach jeweils fortgesetzten achten Zyklus zeigt einen dem vierten Zyklus (Abb. 4.14 oder 4.17) ähnlichen Verlauf, lediglich beim Abkühlen ist die Spannung bis etwa 200°C etwas geringer. Die Spannungssprünge sind gleich.



(a)



(b)

Abb. 4.20: Achter Zyklus einer 3 µm dicken Schicht (Probe 7): (a) Relaxation bei 430°C während des Aufheizens und bei 380°C während des Abkühlens. (b) Detail der σ-T-Kurve des entsprechenden Zyklus. Trotz Relaxation verändern sich die Spannungssprünge beim Aufheizen und Abkühlen im Vergleich zu vorhergehenden Zyklen dieser Probe nicht.

4.10 Verfestigung bei hoher Temperatur

Nach 13 Temperaturzyklen bis maximal 500°C wird Probe 7 im 14. bis 16. Zyklus bis 600°C, im 17. Zyklus wieder bis 500°C und im 18.Zyklus bis 700°C zykliert (Abb. 4.21). Dabei bildet sich oberhalb von 550°C ein Druckspannungsplateau aus, das mit zunehmender Zyklenzahl größere Werte annimmt. Die Plateauspannung wächst von –77 MPa im 14. Zyklus bis zu -121 MPa im 18. Zyklus. Beim Abkühlen treten vor der Umwandlung ebenfalls höhere Spannungen auf, wobei der Umwandlungspunkt A dann zu tieferen Temperaturen verschoben ist.

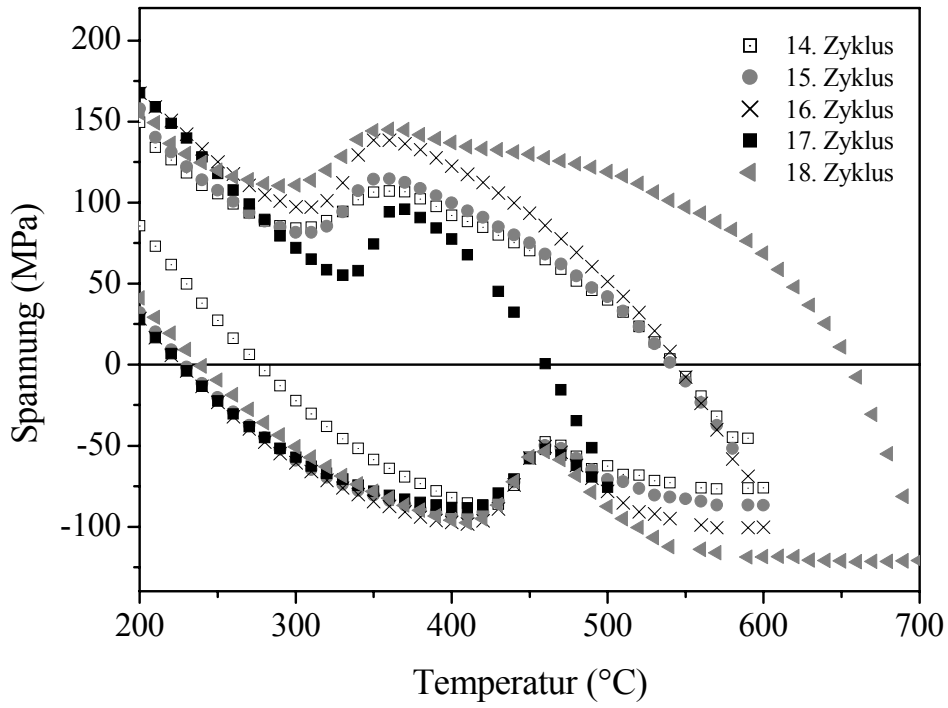


Abb. 4.21: 3 µm dicke Schicht (Probe 7): Ausschnitte der Zyklen 14 bis 18. Mit größer werdender Zyklenzahl erhöht sich das Niveau des Spannungsplateaus über 550°C beim Aufheizen.

4.11 Unterschiedliche Schichtdicken

Im Folgenden werden die Spannungsmessungen von 0,2 bis 2 µm dicken Schichten (Proben 3 bis 6) während Zyklen bis 600°C vorgestellt. Bei der 2 µm dicken Schicht wurden aufgrund mangelnder Zuverlässigkeit im vierten Zyklus die Werte zwischen 440°C beim Aufheizen

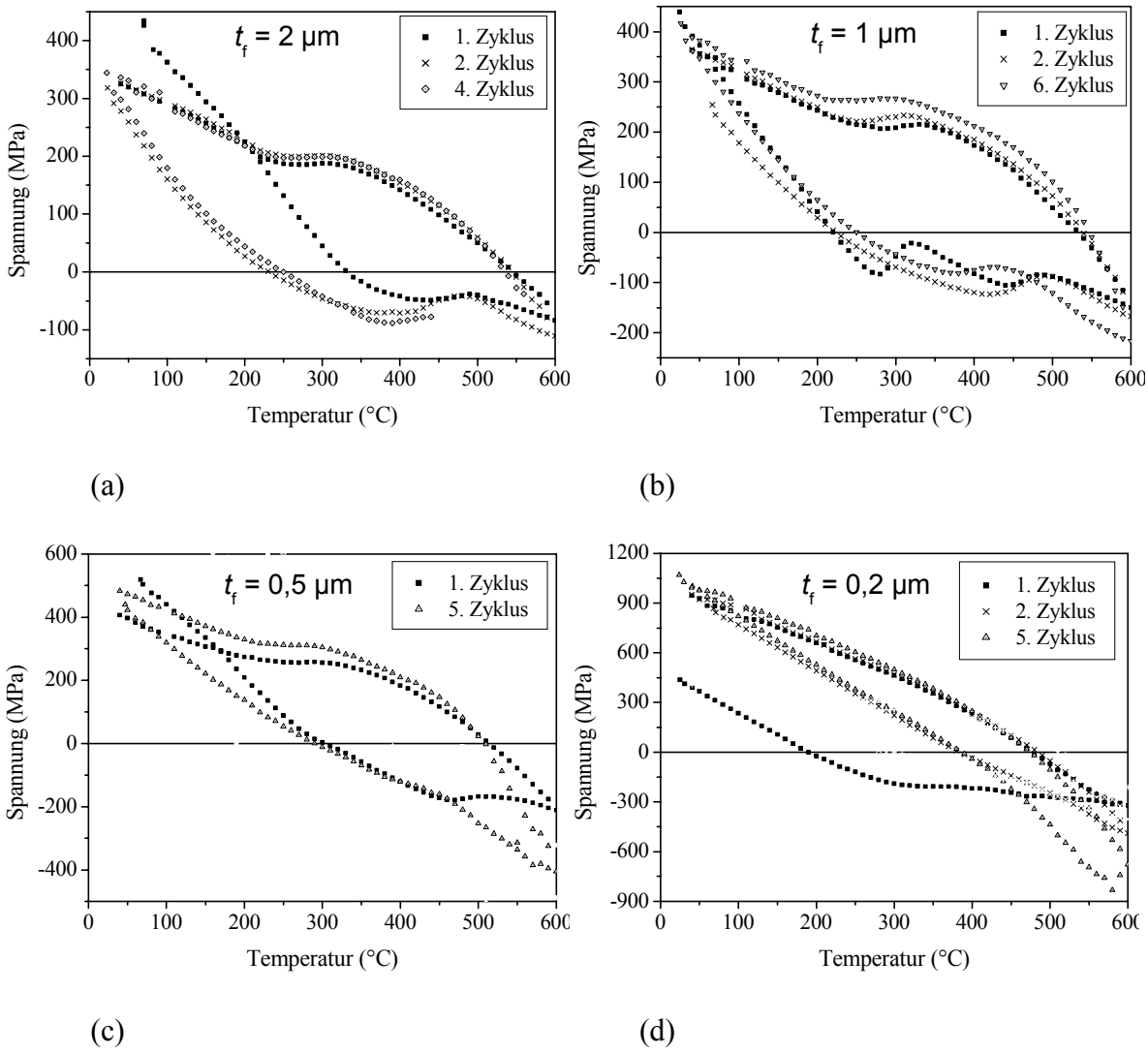


Abb. 4.22: Temperaturzyklen bis T_{max} = 600°C: (a) 2 µm dicke Schicht (Probe 6): erster, zweiter und vierter Zyklus. (b) 1 µm dicke Schicht (Probe 5): erste, zweiter und sechster Zyklus. (c) 0,5 µm dicke Schicht (Probe 4): erster und fünfter Zyklus. (d) 0,2 µm dicke Schicht (Probe 3): erster und fünfter Zyklus. Mit abnehmender Schichtdicke werden die Schichtspannungen bei RT und σ_A größer, T_A verschiebt sich dabei zu tieferen Werten. Im Falle der 0,2 µm dicken Schicht wird kein Punkt A gefunden.

und 560°C beim Abkühlen nachträglich entfernt (*Korrekturen* in Kapitel 3.2). Die 2 µm dicke Schicht zeigt sowohl bei RT, T_{max} und T_A die niedrigsten Spannungswerte (Abb. 4.22 (a)). Diese Spannungswerte nehmen mit abnehmender Schichtdicke zu, wobei sich T_A zu tieferen Temperaturen verschiebt (1 µm dicke Schicht in Abb. 4.22 (b) und 0,5 µm dicke Schicht in Abb. 4.22 (c)). Im Falle der 0,2 µm dicken Schicht wird kein Punkt A oder B beobachtet

(Abb. 4.22 (d)). Diese dünnste Schicht weist die größten Schichtspannungen bei RT, nämlich σ = 1035 MPa, und bei T_{max}, σ = -684 MPa, auf. Im Gegensatz zu den bis T_{max} = 500°C zyklierten Proben entwickelt sich kein ausgeprägter Spannungssprung, die martensitische Umwandlung verursacht lediglich ein Spannungsplateau oder einen kleinen Spannungssprung. Das Druckspannungsmaximum unterhalb 300°C nimmt mit abnehmender Schichtdicke ab und tritt in den 0,5 und 0,2 µm dicken Schichten nicht auf.

4.12 Verschiebung der Umwandlungstemperatur

Der Punkt A des Spannungssprungs der martensitischen Phasenumwandlung beim Abkühlen wird aufgrund der Schichtspannung beeinflusst. Das ist besonders an den Zyklen 5, 16 und 17 der Probe 7 zu erkennen (Abb. 4.23). Durch die Erhöhung von T_{max} = 500°C im 5. auf T_{max} = 600°C im 16. Zyklus erhöht sich die Zugspannung im Bereich der martensitischen Umwandlung und der Punkt A tritt bei einer tieferen Temperatur auf. Im darauf folgenden

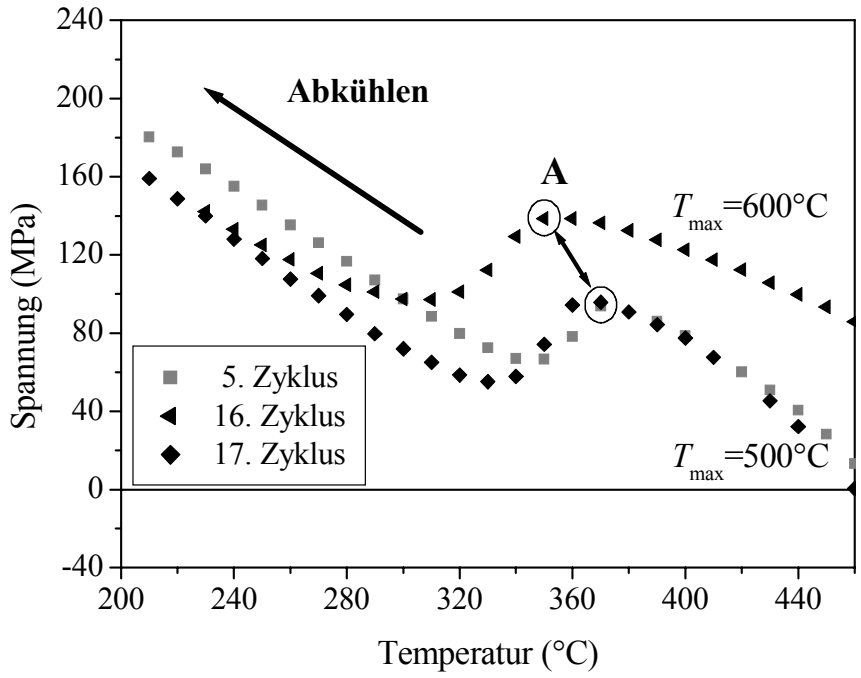


Abb. 4.23: Detail beim Abkühlen während des 5., 16. und 17. Zyklus einer 3 µm dicken Schicht (Probe 7): Die Umwandlungstemperatur T_A hängt offensichtlich mit der Schichtspannung σ_A zusammen. Bei höherer Maximaltemperatur werden die Schichtspannungen beim Abkühlen größer und die Umwandlung erfolgt bei niedrigerer Temperatur.

Zyklus wird wieder nur bis T_{max} = 500°C zykliert und der Punkt A liegt bei nahezu denselben Werten, wie im 5. Zyklus. Die systematische Auswertung aller Punkte A zeigt, dass die Umwandlung mit zunehmender Schichtzugspannung zu tieferen Temperaturen verschoben ist (Abb. 4.24). Ergebnisse aller 89 Punkte A der durchgeführten Spannungs-Temperatur-Messungen sind in diesem Diagramm enthalten. Insbesondere sind alle Daten unabhängig von der Schichtdicke der Proben und von der Vorgeschichte der Proben, also der Zyklier-geschichte, wie z. B der maximalen Temperatur T_{max} und von der Behandlung der Proben zwischen den Zyklen, wie z. B. dem Abschrecken in flüssigem Stickstoff oder den unter-schiedlichen Lagerzeiten zwischen den einzelnen Messungen, enthalten. Es wurde kein einziger Punkt A in diesem Diagramm weggelassen. Als Fehlerbalken sind die abgeschätzten

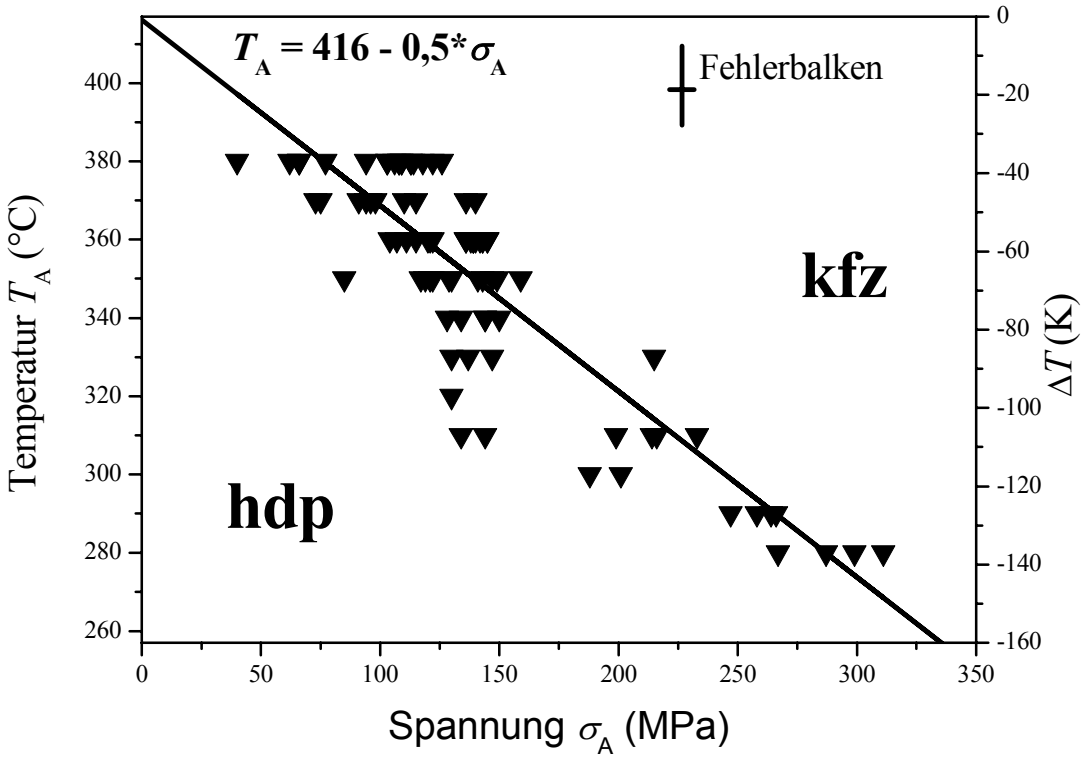


Abb. 4.24: Unterkühlung $\Delta T = T_A - M_S^{bulk}$ in Abhängigkeit von der Schichtzugspannung σ_A. In diesem Diagramm sind alle 89 Punkte A der durchgeführten Spannungsmessungen mit einer Spannungsreduzierung im Bereich der martensitischen Phasenumwandlung beim Abkühlen aufgenommen. Es zeigt sich, dass bei einer um 2 MPa höheren Schichtzug-spannung die Umwandlungstemperatur T_A um 1 K erniedrigt wird.

Fehler angegeben, die vor allem auf der Ungenauigkeit der exakten Bestimmung des Punktes A basieren. Durch lineare Regression lässt sich eine Gerade an diese Werte anfitten:

$$T_A = M_S^* - 0{,}5 \cdot \sigma_A \cdot \frac{K}{MPa} \tag{4.1}$$

mit $M_S^* = 416°C$. Demnach erniedrigt sich die Martensitstarttemperatur um 1 K für eine um 2 MPa größere Zugspannung.

4.13 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Korngröße der polykristallinen Schichten ist im Herstellungszustand viel kleiner als die Schichtdicke. Nach der Abscheidung zeigen die Schichten parallel zur Schichtoberfläche hauptsächlich Röntgenreflexe der hdp Phase, die mit zunehmender Schichtdicke abnehmen. Hingegen vergrößert sich mit abnehmender Schichtdicke ein überlagerter Röntgenreflex der dichtest gepackten Ebenen der hdp und der kfz Phase. Die dichtest gepackten Ebenen dieser Texturkomponente haben in den 3 µm dicken Schichten mit einer breiten Verteilung eine Neigung von bis zu 35° zur Schichtoberfläche. Während der ersten Wärmebehandlung entwickelt sich entweder bei konstanter Temperatur im Bereich der hdp Phase oder bei einem Temperaturzyklus über den Umwandlungsbereich hinweg eine typische Mikrostruktur aus. Nahe der Grenzfläche zum Substrat treten zuerst große Körner auf. Diese erreichen dabei Korngrößen, die in der Größenordnung der Schichtdicken liegen. Allerdings weisen sie dann ein großes Aspektverhältnis auf. Die größere, laterale Ausdehnung kann bis zu einem Mehrfachen der Schichtdicke betragen, wohingegen die Ausdehnung senkrecht zur Schichtoberfläche maximal die Hälfte der Schichtdicke beträgt. Bei einigen Körnern ist die längste Ausdehnung auch leicht zur Oberfläche geneigt. Die Schichten weisen nach der Wärmebehandlung eine Ringtextur der dichtest gepackten Ebenen der hdp Phase auf, wobei diese Ebenen hauptsächlich zwischen etwa 10° und 20° zur Oberfläche geneigt sind. Hingegen weisen die 0,2 µm dicken Schichten bei RT eine relativ scharfe $(111)_{kfz}$ Textur mit geringen

Anteilen einer $(0001)_{hdp}$ Textur auf. Mit zunehmender Schichtdicke verändert sich die Zusammensetzung der Texturkomponenten graduell. Die martensitische Phasenumwandlung zeigt eine vom Neigungswinkel der Habitusebene zur Schichtoberfläche abhängige Behinderung. In denjenigen Körnern mit unter 8° oder über 16° geneigter Habitusebene ist die Umwandlung stark behindert.

Bei den Spannungsmessungen wird im ersten Temperaturzyklus vorher nicht wärmebehandelter Schichten mit Schichtdicken von 0,5, 1,0, 2,0 und 3,0 µm ein Druckspannungsmaximum bei etwa 280°C beobachtet. Dieses tritt sowohl in den nachfolgenden Zyklen als auch in den Temperaturzyklen der vorher wärmebehandelten Schichten nicht auf. Während des Abkühlens wird im Bereich der martensitischen Umwandlung ein Spannungsplateau oder ein Spannungssprung beobachtet. In Zyklen bis T_{max} = 500°C entwickelt sich beim Abkühlen aus einem Spannungsplateau im ersten Zyklus ein Spannungssprung, der sein danach nahezu unverändertes Maximum im vierten Zyklus erreicht. Gleichzeitig verkleinert sich der Temperaturbereich ΔT_A des Spannungssprungs solange, bis der Spannungssprung $\Delta\sigma_A$ seinen maximalen Wert erreicht. Hingegen verändert sich beim Zyklieren bis T_{max} = 600°C mit zunehmender Zyklenzahl das Spannungsplateau während des Abkühlens nicht. Wird nach mehreren Temperaturzyklen bis T_{max} = 600°C nur noch bis T_{max} = 500°C zykliert, entwickelt sich ebenfalls kein Spannungssprung. Bestenfalls entwickelt sich ein sehr kleiner Spannungssprung, der jedoch innerhalb der apparativen Messungenauigkeit liegt. Die Rückumwandlung beim Aufheizen zeigt keine solche Abhängigkeit von der Zyklenzahl, vielmehr tritt spätestens ab dem zweiten Zyklus ein nahezu unveränderter Spannungssprung auf. Die 0,2 µm dicken Schichten weisen weder beim Aufheizen noch beim Abkühlen einen Spannungssprung oder ein Spannungsplateau auf. Der Beginn der Umwandlung zeigt eine systematische Abhängigkeit von der Schichtspannung: die Temperatur (T_A) verschiebt sich um 1 K zu tieferen Temperaturen je 2 MPa höherer Zugspannung (σ_A). Für eine spannungsfreie Schicht zeigt eine Ausgleichsgerade einen Temperatur-Achsenabschnitt von 416°C.

MODELL

In diesem Kapitel wird ein auf einem mechanischen Gleichgewicht basierendes Versetzungsmodell für die Keimbildung bei der martensitischen kfz→hdp Phasenumwandlung vorgestellt. Nach diesem Modell ergibt sich eine Abhängigkeit des Beginns der Umwandlung von einer anliegenden Spannung, die sich deutlich von der thermodynamischen Abhängigkeit unterscheidet. Das Modell wird in Kapitel 6 auf die martensitische Phasenumwandlung in dünnen Co-Schichten übertragen.

5.1 Ausgangspunkt

Das Modell geht von heterogener Keimbildung aus. Keimstellen sind Inhomogenitäten, wie beispielsweise Korngrenzen oder Teilchen, die als Versetzungsquellen dienen (schematisch in Abb. 5.1). Nach der Bildung der SPV an der Inhomogenität bewegen sie sich nacheinander in jeweils einer übernächsten dichtest gepackten Ebene ins Korninnere und bilden eine

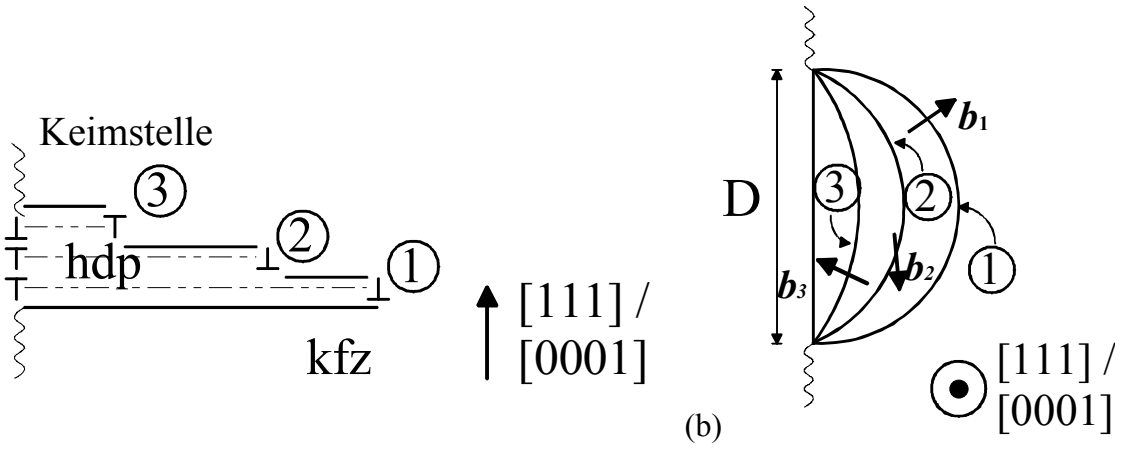


Abb. 5.1: Schemazeichnung eines Keims an einer Inhomogenität: (a) Querschnitt, (b) Aufsicht. Als Keimstellen dienen geeignete Versetzungsquellen (z. B. Korngrenzen, dargestellt durch Wellenlinien). Damit die Umwandlung abläuft, müssen in benachbarten Gleitebenen SPV mit sich in der Summe aufhebenden Burgersvektoren laufen, d. h. mindestens drei SPV mit unterschiedlichem Burgersvektor sind zur Bildung einer Martensitplatte nötig. Die Versetzung mit dem günstigsten Burgersvektor, SPV 1, bewegt sich bei einer anliegenden Spannung zuerst ins Korninnere, diejenige mit dem ungünstigsten Burgersvektor, SPV 3, wird von der anliegenden Spannung behindert und bewegt sich zuletzt ins Korninnere.

Martensitplatte. Dabei sollen sich die Burgersvektoren der SPV einer Martensitplatte in Summe aufheben, so dass sich die weitreichenden Spannungsfelder der Scherkomponenten der einzelnen SPV gegenseitig kompensieren. Daher werden sich die SPV, nachdem sie sich von der Keimstelle aus nacheinander ins Korninnere bewegt haben, gegenseitig anziehen und gemeinsam im Korn weiterbewegen. Diese Gruppe von SPV wird von der anliegenden Spannung nicht mehr beeinflusst. Demnach beschreibt die Bildung der SPV an der Inhomogenität und ihre nachfolgende Emission ins Korninnere die Keimbildung und die gemeinsame Bewegung der SPV im Korn das Keimwachstum der martensitischen kfz→hdp Phasenumwandlung.

In jeder dichtest gepackten Ebene gibt es zwei Gruppen von jeweils drei Burgersvektoren der SPV, die sich in der Summe zu Null addieren, wobei die Burgersvektoren innerhalb jeder dieser beiden Gruppen einen Winkel von 120° zueinander einschließen. Nach diesem Modell wird die Keimbildung der Umwandlung maßgeblich davon beeinflusst, dass SPV mit allen Burgersvektoren einer dieser beiden Gruppen von der Inhomogenität gebildet und anschließend emittiert werden müssen. Bei dieser Emission gibt es immer SPV, deren Bewegung durch einen anliegenden Spannungszustand behindert wird. Die folgende Betrachtung geht von Inhomogenitäten aus, die SPV mit jedem Burgersvektor in ausreichender Häufigkeit bilden können, d. h. im Folgenden wird die Bewegung einzelner SPV ins Korninnere betrachtet.

5.2 Triebkraft für die Keimbildung

Ein umwandelndes Material unterliege einem homogenen Spannungszustand. Zunächst werden Kräfte auf eine einzelne SPV betrachtet. In Abb. 5.2 ist eine gerade SPV der Länge *l*

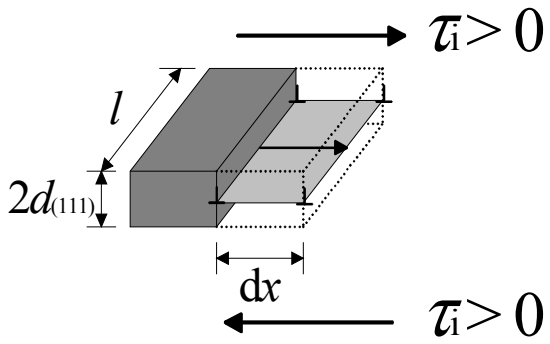


Abb. 5.2: Schemazeichnung zur Betrachtung einer Energiebilanz: Eine gerade Shockley-Partialversetzung mit Burgersvektor *b* und Länge *l* gleitet eine Wegstrecke d*x*. Dabei muss eine Arbeit W_1 gegen eine anliegende Scherspannung τ_i geleistet werden. Gleichzeitig wird durch die Umwandlung des Volumens $V = 2 \cdot d \cdot l \cdot dx$ die Enthalpie W_2 frei.

skizziert. Wenn diese sich eine Wegstrecke d*x* bewegt, muss an ihr die Arbeit W_1 gegen eine anliegende Scherspannung τ_i geleistet werden:

$$F_1 = \frac{dW_1}{dx} = \tau_i \cdot |b| \cdot l \qquad (5.1)$$

Dabei ist $|b|$ der Betrag des Burgersvektors der SPV. Der Index i steht für die jeweilige auf die Gleitebene und in Gleitrichtung aufgelöste Scherspannung, die sich auf unterschiedlich zur anliegenden Spannung orientierte Habitusebenen und Burgersvektoren bezieht. Die Kraft F_1 steht der Bewegung der SPV dann entgegen, wenn dW_1<0 gilt. Hingegen wirkt eine anliegende Spannung unterstützend, wenn dW_1>0 ist.

Bei der Umwandlung des Volumens $V = 2 \cdot d_{111} \cdot l \cdot \mathrm{d}x$ (d_{111} sei der Abstand dichtest gepackter Ebenen der kfz Phase) wird die Energie W_2 frei:

$$W_2 = \Delta G^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}} \cdot \frac{V}{V^{\mathrm{kfz}}} = \frac{\Delta G^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}} \cdot l \cdot 2 \cdot d_{111} \cdot \mathrm{d}x}{V^{\mathrm{kfz}}} \qquad (5.2)$$

Dabei sind $\Delta G^{\text{kfz}\rightarrow\text{hdp}}$ die Gibbssche Freie Energie aus Gleichung (2.2) und V^{kfz} das molare Volumen der kfz Phase. Die daraus resultierend Kraft F_2 ist:

$$F_2 = -\frac{dW_2}{dx} = -2\frac{d_{111}\cdot l}{V^{\text{kfz}}}\Delta G^{\text{kfz}\rightarrow\text{hdp}} \tag{5.3}$$

Die Kraft F_2 unterstützt die Bewegung der SPV, wenn dW_2<0. Die Umwandlung schreitet durch die Bewegung der SPV dann voran, wenn gilt:

$$F_1 + F_2 > 0 \tag{5.4}$$

Wenn F_1 und F_2 gleich groß aber entgegengesetzt sind, herrscht ein mechanisches Gleichgewicht zwischen der die Versetzung treibenden Kraft F_2 und der zur Bewegung der Versetzung mindestens notwendigen Kraft F_1. Dies führt zu:

$$2\frac{\Delta G^{\text{kfz}\rightarrow\text{hdp}}\cdot d_{111}}{V^{\text{kfz}}} = \tau_{\text{i}}\cdot|b| \tag{5.5}$$

Der Schmidfaktor[2] $m_{\text{i}} = \tau_{\text{i}}/\sigma$ ist der Quotient aus der Scherspannung τ_{i}, die auf die Versetzung in der Gleitebene und in Richtung des Burgersvektors wirkt, und einer anliegenden Spannung σ. Für ein kfz Gitter und eine SPV gilt $\frac{d_{111}}{|b|} = \sqrt{2}$. Daraus folgt für Gleichung 5.5:

$$\Delta G^{\text{kfz}\rightarrow\text{hdp}} = \frac{m_{\text{i}}\cdot V^{\text{kfz}}\cdot\sigma}{2\cdot\sqrt{2}\cdot} \tag{5.6}$$

[2] Zur hier verwendeten Definition des Schmidfaktors: Der Spannungstensor wird in ein Koordinatensystem transformiert, bei dem die Richtung 1 durch den Burgersvektor der Versetzung und die Richtung 3 durch die Gleitebenennormalen gegeben ist. Dann ist die Komponente σ_{13} die auf die Gleitebene und in Gleitrichtung aufgelöste Scherspannung. Bestehen die Komponenten des ursprünglichen Spannungstensors aus der Spannung σ oder 0 und lässt sich die Komponente σ_{13} des transformierten Spannungstensors als Produkt eines Faktors und dieses Spannungswertes σ darstellen, so wird dieser Faktor als Schmidfaktor definiert [79]. Aufgrund dieser Definition können sich negative Schmidfaktoren ergeben. Dann wirkt die Gleitkraft unter dem gegebenen Spannungszustand in die entgegen gesetzte Richtung der Stufenkomponente des Burgersvektors der Versetzung. Dies ist im vorliegenden Fall wichtig, da sich abhängig von der Richtung der Versetzungsbewegung der Anteil Martensit vergrößert oder verkleinert.

Mit Gleichung (2.2), $T = M_S$ ergibt sich:

$$\Delta H^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}} = \frac{m_i \cdot V^{\mathrm{kfz}} \cdot \sigma}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot} + M_S \cdot \Delta S^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}} \tag{5.7}$$

Da $\Delta H^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}}$ unabhängig von der anliegenden Spannung σ ist, ergibt sich die Verschiebung ΔM_S von der Martensitstarttemperatur M_S^{bulk} des spannungsfreien Massivmaterials zur Martensitstarttemperatur M_S bei der anliegenden Spannung σ zu:

$$\Delta M_S = M_S - M_S^{\mathrm{bulk}} = -\frac{m_i \cdot V^{\mathrm{kfz}}}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot \Delta S^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}}} \cdot \sigma \tag{5.8}$$

Mit $\Delta S^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}} = \Delta H^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}} / T_{\mathrm{eq}}$ folgt:

$$\Delta M_S = M_S - M_S^{\mathrm{bulk}} = -\frac{m_i \cdot V^{\mathrm{kfz}} \cdot T_{\mathrm{eq}}}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot \Delta H^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}}} \cdot \sigma \tag{5.9}$$

Dabei hängt die Verschiebung ΔM_S der Martensitstarttemperatur von einigen thermodynamischen Zustandsgrößen des Materials, der anliegenden Spannung und dem Schmidfaktor der durch einen Spannungszustand am stärksten behinderten SPV ab. Das ist unter einem Zugspannungszustand der betragsmäßig höchste, negative Schmidfaktor und unter einem Druckspannungszustand der betragsmäßig höchste, positive Schmidfaktor ($\Delta H^{\mathrm{kfz}\rightarrow\mathrm{hdp}} < 0$). Für Co ergibt sich für einen minimalen Schmidfaktor $m_i = 0$ und für einen maximalen Schmidfaktor $m_i = -0{,}5$ in Abhängigkeit von einer Zugspannung σ eine minimale und maximale Verschiebung der Martensitstarttemperatur von $\Delta M_S = 0$ bzw. $\Delta M_S = -1{,}89 \cdot \sigma \cdot \mathrm{K/MPa}$.

Bei der bisherigen Betrachtung wird aber nur eine dichtest gepackte Ebene als Habitusebene berücksichtigt. In einem kfz Material gibt es aber vier dichtest gepackte Ebenen, die Habitusebene sein können. Treten zudem noch unterschiedliche Texturkomponenten in dem Material auf, so muss ein effektiver Schmidfaktor bestimmt werden. Der effektive Schmidfaktor hängt dabei von der Textur und dem Spannungszustand ab. Bei einer

gegebenen Textur muss für jede dichtest gepackte Ebene innerhalb einer Texturkomponente der Schmidfaktor von derjenigen SPV bestimmt werden, deren Bewegung durch den Spannungszustand am stärksten behindert wird. Von den so ermittelten Schmidfaktoren innerhalb einer Texturkomponente, wird der betragsmäßig niedrigste ausgewählt, da die Umwandlung in derjenigen dichtest gepackten Ebene mit der geringsten Behinderung zuerst auftreten wird. Danach werden diese Schmidfaktoren jeder einzelnen Texturkomponenten mit der relativen Häufigkeit dieser Texturkomponente gewichtet. Dadurch ergibt sich der effektive Schmidfaktor.

5.3 Übertragung auf eine dünne Schicht

Im Folgenden wird der effektive Schmidfaktor für eine Ringtextur der dichtest gepackten Ebenen innerhalb einer dünnen Schicht und unter einem äquibiaxialen Spannungszustand bestimmt. Dazu wird zunächst der größte und der kleinste Schmidfaktor ermittelt, den drei SPV mit drei sich zu Null addierenden Burgersvektoren innerhalb einer dichtest gepackten Ebene haben können, die beliebig in einer dünnen Schicht liege. Die Achse U_3 des Umwandlungskoordinatensystems U sei senkrecht zu dieser dichtest gepackten Ebene und die Achse U_1 parallel zu einem der drei betrachteten Burgersvektoren. Die anderen beiden Burgersvektoren schließen mit diesem Burgersvektor einen Winkel von 120° ein, wobei sie in der von U_1 und U_2 aufgespannten Ebene liegen. Nun wird der Spannungstensor (Gleichung 2.13), der auf das Schichtkoordinatensystem P bezogen ist, so transformiert, dass dessen neue Achse 3 parallel zu U_3 und dessen neue Achse 1 parallel zu U_1 liegt. Dazu wird P um den Winkel ω um die Achse P_2 rotiert, so dass P_3 (die neue Achse 3 des Spannungstensors) und U_3 parallel zueinander zu liegen kommen (Abb. 5.3). Dadurch liegen die Achsen 1 und 2 (ehemals P_1 und P_2) in derselben Ebene wie U_1 und U_2. Danach wird um den Winkel β um die

neue Achse 3 (Achse U_3) gedreht, bis die Achse 1 und U_1 parallel sind. Die Rotationsmatrizen sind:

$$\boldsymbol{R}_1 = \begin{pmatrix} \cos\omega & 0 & -\sin\omega \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\omega & 0 & \cos\omega \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{R}_2 = \begin{pmatrix} \cos\beta & -\sin\beta & 0 \\ \sin\beta & \cos\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{5.9}$$

Die Matrix der gesamten Rotation ergibt sich aus $\boldsymbol{R_1}$ und $\boldsymbol{R_2}$ zu:

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{R}_2 \cdot \boldsymbol{R}_1 = \begin{pmatrix} \cos\omega\cdot\cos\beta & -\sin\beta & -\sin\omega\cdot\cos\beta \\ \cos\omega\cdot\sin\beta & \cos\beta & -\sin\omega\cdot\sin\beta \\ \sin\omega & 0 & \cos\omega \end{pmatrix} \tag{5.10}$$

Nun wird die Spannungskomponente σ_{13} des transformierten Spannungstensors berechnet (Gleichung B.4 im Anhang B), bei dem die Achse U_3 parallel der Gleitebenennormalen und die Achse U_1 parallel dem jeweiligen Burgersvektor der SPV, also der jeweiligen

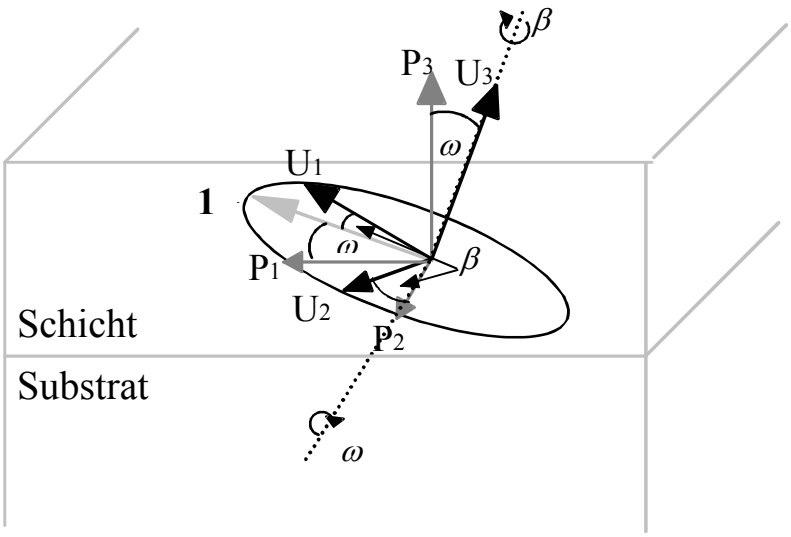


Abb. 5.3: Transformation des Schichtkoordinatensystems P zur Berechnung von Schmidfaktoren. Zuerst wird um den Winkel ω mit P_2 als Drehachse rotiert. Dann erfolgt eine Rotation um den Winkel β mit der Achse U_3 als Drehachse. Man erhält das Umwandlungskoordinatensystem U, wobei die Achse U_1 parallel dem Burgersvektor von derjenigen SPV ist, deren Schmidfaktor berechnet wird, und die Achse U_3 parallel der Gleitebenennormalen dieser SPV.

Gleitrichtung, ist. Die Werte für die beiden übrigen Burgersvektoren ergeben sich, wenn man β durch β_1 für den einen und β_2 für den anderen Burgersvektor ersetzt:

$$\beta_1 = \beta + 120° \qquad \beta_2 = \beta + 240° \tag{5.11}$$

Dadurch bekommt σ_{13} die Form: $m_i \cdot \sigma$, wobei m_i der Schmidfaktor der Versetzung mit demjenigen Burgersvektor ist, der parallel zur Achse U_1 liegt:

$$\sigma_{13} = m_i \cdot \sigma \qquad \text{mit} \qquad m_i = \sin\omega \cdot \cos\omega \cdot \cos\beta \tag{5.12}$$

Damit lässt sich in Abhängigkeit vom Neigungswinkel ω und vom Winkel β der Schmidfaktor einer jeden der drei SPV berechnen. Trägt man die größten und kleinsten Schmidfaktoren der drei SPV in Abhängigkeit von ω auf, so ergibt sich jeweils ein Band von Werten (Abb. 5.4).

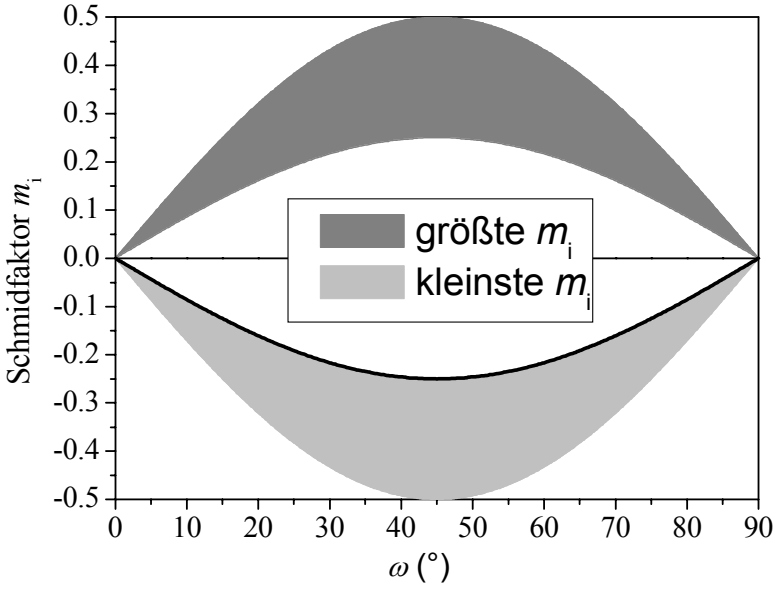


Abb. 5.4: Bänder von größten und kleinsten Schmidfaktoren m_i (dunkel- bzw. hellgrau) in Abhängigkeit vom Neigungswinkel ω der die Burgersvektoren enthaltenden Habitusebene zur Schichtoberfläche: Es werden drei Burgersvektoren mit einem Winkel von 120° zueinander in einer dichtest gepackten Ebene bei einem äquibiaxialen Spannungszustand betrachtet. Da diese drei Burgersvektoren um eine Achse senkrecht zu dieser Ebene rotiert sein können, entstehen Bänder von möglichen Schmidfaktoren. Im Band der kleinsten Schmidfaktoren sind die größten Werte als dunkle Linie eingezeichnet.

Die Bänder für die größten und die kleinsten von jeweils drei Schmidfaktoren bei einem konstanten Neigungswinkel ω entstehen aufgrund des Winkels β, der sich zwischen 0° und 360° bewegen kann. Zwischen diesen beiden Bändern liegt der Bereich der mittleren der drei Schmidfaktoren. Dabei ist zu beachten, dass je nach Wert von ω und β jeder der drei Burgersvektoren abwechselnd mal den größten, den mittleren oder den kleinsten Schmidfaktor hat. Das Band der kleinsten (also betragsmäßig höchsten, negativen) Schmidfaktoren spiegelt die am meisten durch eine anliegende Zugspannung behinderten SPV wider.

Liegt in einer dünnen Schicht eine rotationssymmetrische Textur der Habitusebenen vor, bei der auch kein bevorzugter Winkel β auftritt, beginnt die Umwandlung in jenen Texturkomponenten, bei denen die am stärksten behinderte SPV im Vergleich zu den am stärksten behinderten SPV anderer Texturkomponenten weniger behindert wird. Die Umwandlung beginnt, sobald die ersten der am meisten behinderten SPV sich zu bewegen beginnen. Daher sind es die SPV mit den größten Schmidfaktoren innerhalb des Bandes der kleinsten Schmidfaktoren, die sich zuerst bewegen und die Umwandlung beginnen (dunkle Linie in Abb. 5.4). Aus der sich in Abhängigkeit von ω ergebenden Linie und einer Gewichtung mit den unter dem jeweiligen Neigungswinkel ω tatsächlich vorliegenden Texturanteilen der dünnen Schicht lässt sich der effektive Schmidfaktor m_i bestimmen. Die Übertragung auf die dünnen Co-Schichten erfolgt in Kapitel 6.3.

An dieser Stelle soll nochmals betont werden, dass die in diesem Kapitel geführten Betrachtungen zum Einfluss einer Spannung auf die Keimbildung sich auf die Emission der SPV beschränken. Dabei wird davon ausgegangen, dass genügend viele SPV an Inhomogenitäten vorhanden sind und ihre Bewegung ins Korninnere durch eine anliegende Spannung beeinflusst wird. Insbesondere wird keine Aussage über die Eignung der Inhomogenitäten zur Bildung von SPV gemacht.

6 DISKUSSION

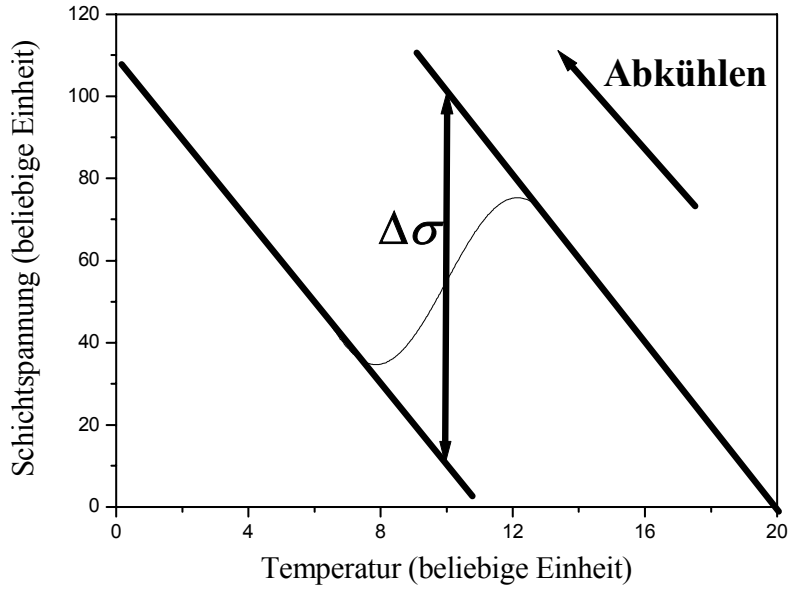
Zur Behandlung martensitischer Phasenumwandlungen gibt es bereits eine Vielzahl von Arbeiten. Eine Betrachtung, die vor allem die Thermodynamik dieser Umwandlungen berücksichtigt, wird auf die Umwandlung in dünnen Ni-Ti-Schichten übertragen und weiterentwickelt [58, 80, 81]. Dabei wird einerseits die für martensitische Umwandlungen wichtige Kinetik nicht berücksichtigt und andererseits von großen Scherungen und einer Umwandlung stark erster Ordnung ausgegangen. Jedoch können im Falle der martensitischen kfz→hdp Phasenumwandlung in Co die kinetischen Effekte nicht vernachlässigt werden und die beiden genannten Voraussetzungen sind nicht erfüllt. Daher ist eine Anwendung der vorgeschlagenen Betrachtungen auf Co nicht möglich. Vielmehr werden in diesem Kapitel die experimentellen Befunde vor allem im Lichte des in Kapitel 5 vorgeschlagenen Modells zur Keimbildung besprochen.

Nach einigen Bemerkungen zu den gemessenen Spannungssprüngen (Kapitel 6.1) soll auf die Mikrostrukturentwicklung eingegangen werden, die von der Umwandlung vermutlich nicht beeinflusst wird, diese jedoch ermöglicht (Kapitel 6.2). Danach wird eine offensichtliche Diskrepanz zwischen den experimentellen Befunden und thermodynamischen Vorhersagen zur Verschiebung der Martensitstarttemperatur diskutiert, die auf den Einfluss der anliegenden Spannung auf die Keimbildung während der Umwandlung in Co zurückgeführt werden kann (Kapitel 6.3). Die aus der Literatur bekannten Keimbildungsmodelle lassen sich aber nicht zufrieden stellend auf die experimentellen Befunde in den Co-Schichten anwenden oder sie setzen viele und unwahrscheinliche Annahmen voraus (*Keimbildung* in Kapitel 2.1.2). Daher wurde im Rahmen dieser Untersuchungen ein weiteres Modell entwickelt, das in Kapitel 5 vorgestellt wird. Dieses Modell wird auf die dünnen Co-Schichten übertragen und eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen gefunden (Kapitel 6.3). Mit Hilfe dieses Modells wird ebenfalls die Entwicklung des Spannungssprungs während der ersten Temperaturzyklen erklärt (Kapitel 6.4). Daran schließt sich eine Besprechung der

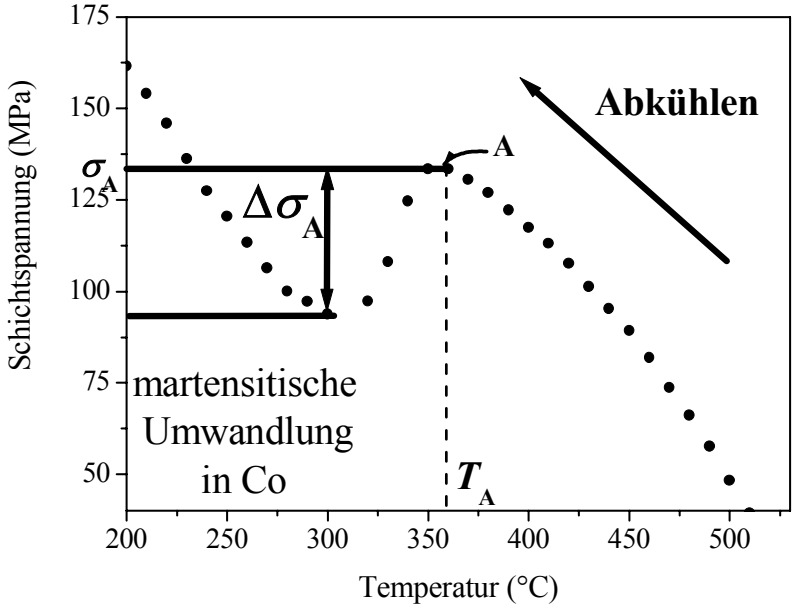
Umwandlungsbehinderung in denjenigen Körnern an, deren Habitusebene parallel zur Schichtoberfläche liegen (Kapitel 6.5). Die 0,2 µm dicken Schichten weisen vor allem Körner mit einer solchen Textur auf. Die Größe der gefundenen Spannungssprünge und die Umwandlungsarbeit werden danach diskutiert (Kapitel 6.6). Die Diskussion schließt mit allgemeinen Schlussfolgerungen zum vorgestellten Modell ab (Kapitel 6.7).

6.1 Bemerkungen zum Spannungssprung

Zunächst sind einige einführende Worte über die σ-T-Kurven der Co-Schichten nötig. Die Martensitstarttemperatur M_S bezeichnet im Allgemeinen diejenige Temperatur, bei der die ersten Martensitplatten auftreten. Dünne Schichten, die im Bereich rein elastischen Verhaltens eine martensitische Umwandlung durchlaufen, weichen bei M_S von diesem elastischen Verhalten aufgrund der Umwandlungsverzerrung ab, d. h. es tritt eine Reduzierung des Spannungszuwachses auf. Die elastische Verzerrung führt zu einer linearen Abhängigkeit der Schichtspannung von der Temperatur (vgl. Gleichungen 2.16 und 2.19), der thermoelastischen Geraden. In die elastischen Bereiche vor und nach der Umwandlung können Ausgleichsgeraden gelegt werden (Abb. 6.1 (a)). Der Versatz der extrapolierten Geraden ist der Spannungssprung, der durch die Umwandlung verursacht wird. Dies ist beispielsweise bei Schichten aus der Formgedächtnislegierung Ni-Ti der Fall [58]. Dort, wo die σ-T-Kurve beim Abkühlen zuerst von der Ausgleichsgeraden abweicht, liegt M_S. Anders als Ni-Ti-Schichten weisen die Co-Schichten bereits vor der martensitischen Umwandlung plastische Prozesse auf, die eine Bestimmung einer Ausgleichsgeraden erschweren (Abb. 6.1 (b)). Die Schichtspannung ändert sich zu Beginn des Abkühlens stärker als kurz vor dem Auftreten des Spannungssprungs. Plastische Dehnung wird in dünnen Metallschichten vor allem durch Diffusions- oder Versetzungsgleitprozesse verursacht. In Cu-Schichten ohne Deckschicht trägt Oberflächendiffusion stark zur plastischen Dehnung bei [82]. Jedoch kann bei den Co-Schichten davon ausgegangen werden, dass Diffusionsprozesse keine große Rolle spielen,



(a)



(b)

Abb. 6.1: Zur Definition des Spannungssprungs: (a) Tritt vor und nach der Umwandlung rein elastisches Verhalten auf, so entspricht der auf die Umwandlung zurückgehende Spannungssprung der Differenz zweier Ausgleichsgeraden in den Bereichen elastischen Verhaltens. Tritt vor der Umwandlung, wie bei den Co-Schichten, auch plastische Dehnung auf, so lässt sich keine Ausgleichsgerade angeben. Dadurch kann auch der mit der Umwandlung tatsächlich auftretende Spannungssprung nicht bestimmt werden. (b) Um dennoch Aussagen über die Spannungssprünge machen zu können, wird die Differenz zwischen dem maximalen und minimalen Spannungswert des beobachteten Spannungssprungs aus der σ-T-Kurve verwendet. Dieser Wert ist kleiner als der tatsächlich durch die Umwandlung verursachte Spannungssprung.

weil durch die Deckschicht der stärkste Diffusionsprozess, nämlich Oberflächendiffusion, stark eingedämmt wird. Außerdem werden die Schichten im Vergleich zur hohen Schmelztemperatur von 1496°C für Co nicht stark aufgeheizt. Deshalb sind Diffusionsprozesse nur in geringem Ausmaße zu erwarten. Es verbleibt Versetzungsgleitung als stärkste Ursache für plastische Dehnung. Aufgrund der hohen, auftretenden Spannung in den Schichten ist Versetzungsbewegung sehr wahrscheinlich.

Die plastische Dehnung ist aber auch zeitabhängig, wie Relaxationsmessungen im Bereich der Spannungssprünge zeigen (Kapitel 4.9). Obwohl die Schichtspannung während der Relaxation durch zunehmende plastische Dehnung kleiner wird, ändert sich nicht der Verlauf der Spannungssprünge, sobald die Messungen fortgesetzt wird (Abb. 4.20). Die relaxierte Spannung wird also innerhalb eines Messpunktes im Abstand von 10 K durch die thermische Ausdehnung ausgeglichen. Allerdings zeigt der unveränderte Verlauf des Spannungssprungs, dass die Umwandlung in dem betrachteten Zeitrahmen kaum isotherm voranschreitet. Deshalb beruht dieser Spannungsabbau vermutlich nicht auf der fortschreitenden Umwandlung, sondern vielmehr auf Kriechmechanismen, die aber nur in geringem Maß auftreten.

Die Umwandlungsverzerrung und die plastische Dehnung können in den σ-T-Kurven nur schwer getrennt werden. Daher lassen sich die Umwandlungsverzerrung und die tatsächliche Martensitstarttemperatur nicht exakt ablesen. Um dennoch eine Aussage über den Beginn der Umwandlung machen zu können, wird in den gemessenen σ-T-Kurven der Punkt A definiert, dessen Temperatur eine untere Grenze für M_S angibt (Kapitel 4.5). Eine Aussage über die Änderung der Spannung während der Umwandlung wird durch eine andere Definition für den Spannungssprung möglich. Der Unterschied zwischen dem höchsten Wert vor dem Spannungsabfall und dem geringsten Spannungswert vor der wieder beginnenden Erhöhung der Spannung wird als Spannungssprung $\Delta\sigma_A$ definiert (Kapitel 4.5, Abb. 4.13 und 6.1 (b)), dies stellt ebenfalls eine untere Grenze dar.

6.2 Mikrostrukturentwicklung

In dünnen Metallschichten mit Korngrößen, die viel kleiner als die Schichtdicke sind, tritt in der Regel während des ersten Aufheizens nach der Abscheidung Kornwachstum auf [73]. Dies kann auch bei den hier untersuchten Co-Schichten beobachtet werden (Kapitel 4.1 bis 4.3). Dabei stellt sich eine typische Mikrostruktur in den Schichten ein, die im Folgenden nochmals kurz zusammengefasst wird. Nach dem Kornwachstum weisen die Co-Schichten anders als bei vielen anderen Metallschichten (z. B. Cu [82], Ag und Ni [83]) keine kolumnare Kornstruktur auf. Die Körner sind in ihrer lateralen Ausdehnung in der Größenordnung der Schichtdicke, aber sie verlaufen nicht von der Schichtoberfläche bis zur Grenzfläche am Substrat (Abb. 4.3). Nach einer Wärmebehandlung, bei der Kornwachstum offensichtlich begonnen hat, aber noch nicht abgeschlossen ist, treten große Körner nahe der Schicht-Substrat-Grenzfläche auf, wohingegen kleine Körner an der Schichtoberseite gefunden werden (Abb. 4.3 (c) und (d)). Kornwachstum beginnt demnach nahe der Schicht-Substrat-Grenzfläche. Während des Kornwachstums tritt außerdem ein typischer Texturumschlag auf, bei darauf folgenden Wärmebehandlungen bleibt diese Textur dann unverändert: Es bildet sich in den 3 µm dicken Schichten eine Ringtextur der hdp Basalebenen aus, die vorwiegend zwischen 10 und 20°, maximal etwa 35° zur Schichtoberfläche geneigt sind (Abb. 4.5 und 4.7). Diese Mikrostruktur entwickelt sich sowohl beim Zyklieren bis 500°C oder 600°C (also bis zu einer Maximaltemperatur oberhalb der Umwandlungstemperatur), als auch bei einer fünfstündigen Wärmebehandlung bei 400°C (also unterhalb der Umwandlungstemperatur). Das deutet darauf hin, dass sich die Mikrostruktur im Stabilitätsbereich der hdp Phase während des ersten Aufheizens entwickelt. Weiterhin zeigen die Schichten eine schichtdickenabhängige Entwicklung der Mikrostruktur. Je dicker die Schichten sind, desto stärker entwickelt sich die oben beschriebene Textur. Die 0,2 µm dicken Schichten zeigen eine davon abweichende Textur. Die dichtest gepackten Ebenen liegen vor allem parallel zur Schichtoberfläche und diese Schichten bleiben auch bei Raumtemperatur beinahe vollständig

kfz, sie weisen also eine $(111)_{kfz}$ Textur auf (Abb. 4.6, Abb. 4.7 und Abb. 4.12). Die nächst dickeren, untersuchten Schichten (0,5 µm) weisen eine Mischung aus der Textur der 0,2 und der 3 µm dicken Schichten auf. Der kfz Texturanteil nimmt mit zunehmender Schichtdicke weiter ab. Bei einer Schichtdicke von 2 µm entspricht die Textur der hdp Ringtextur der 3 µm dicken Schicht.

Spannungs-Temperatur-Messungen während des ersten Zyklus stimmen mit der Interpretation von Kornwachstum im Stabilitätsbereich der hdp Phase überein. Durch die Reduzierung von freiem Volumen, wie in Korngrenzen, wird eine Schicht während des Kornwachstums verdichtet. Befindet sich die Schicht in einem Druckspannungszustand führt die Verdichtung zu einer negativen Dehnung, die die vorhandene Druckspannung reduziert. Tritt die Verdichtung in einem ausreichend engen Temperaturintervall während des Aufheizens auf, führt die Überlagerung der thermischen Ausdehnung einerseits und der Verdichtung der Schicht andererseits zu einem Druckspannungsmaximum. Dieses wird bei den dickeren Co-Schichten etwa bei 280°C beobachtet (Abb. 4.14). Nach dem ersten Zyklus wird dieses Druckspannungsmaximum nicht mehr beobachtet, weil die Verdichtung der Schicht zum größten Teil abgeschlossen ist. Ähnliche Resultate werden bei anderen Metallschichten beobachtet, z. B. Cu [73].

Die treibende Kraft für Kornwachstum ist im Allgemeinen die Reduzierung der Gesamtenergie der einzelnen Körner. Diese wird bei unterschiedlich großen Körnern hauptsächlich von ihrer Korngrenzflächenenergie im Verhältnis zu ihrem Volumen bestimmt. Kleine Körner haben dabei ein größeres Korngrenzen-zu-Volumenverhältnis oder, anders ausgedrückt, einen kleineren Krümmungsradius ihrer Grenzflächen, weshalb die treibende Kraft umgekehrt proportional zur Korngröße ist. Bei dünnen Schichten müssen außerdem weitere Grenzflächenenergien, wie die der Grenzflächen zu dem Substrat und der Oberfläche berücksichtigt werden. Zusätzlich wird beim Anliegen einer mechanischen Spannung das Kornwachstum auch von der elastischen Verzerrungsenergie der einzelnen Körner beeinflusst

[84]. Diese verschiedenen Einflüsse führen letztlich zu einer Bevorzugung bestimmter Texturkomponenten gegenüber anderen. Dabei ist bei großem Oberflächen-zu-Volumen-verhältnis der Beitrag der Grenzflächenenergien entscheidend, wohingegen mit zunehmendem Volumen und größer werdender Anisotropie der elastischen Eigenschaften der Beitrag der elastischen Verzerrungsenergie schließlich überwiegt. In dünneren Schichten werden demnach Körner mit geringer Oberflächenenergie im Wachstum begünstigt und mit zunehmender Schichtdicke wachsen bevorzugt Körner mit niedriger elastischer Verzerrungs-energie [85].

Das Kornwachstum in den 3 µm dicken Co-Schichten geht nicht von der Oberfläche aus, sondern beginnt an der Grenzfläche zum Substrat, wo die Korngröße nach der Abscheidung am kleinsten und somit die Triebkraft am größten ist. Dabei entscheiden Unterschiede in der Grenzflächenenergie und der elastischen Verzerrungsenergie der einzelnen Körner in diesem Bereich, welche gegenüber ihren nahezu gleichgroßen Nachbarn im Wachstum bevorzugt sind. Unterschiede von Grenzflächenenergien treten bei diesen Körnern lediglich aufgrund verschiedenartiger Korngrenzen auf, da es in der Schicht keine freien Oberflächen gibt. Diese Unterschiede sind um etwa eine Größenordnung kleiner als diejenigen von freien Oberflächen. Daher wird angenommen, dass das Kornwachstum der hdp Phase bei den auftretenden hohen Schichtspannungen nicht von Unterschieden der Grenzflächenenergie, sondern von Unterschieden der elastischen Verzerrungsenergie dominiert wird. Darüber hinaus ist die hdp Phase sehr anisotrop, was ebenfalls für einen starken Einfluss der elastischen Verzerrungsenergie spricht. In den dickeren Schichten geht die gefundene Textur demnach auf den Einfluss der elastischen Verzerrungsenergie der hdp Phase zurück. Da der Einfluss der Grenzflächenenergie mit abnehmender Schichtdicke größer wird, lässt sich die starke $(111)_{kfz}$ Textur der dünneren Schichten verstehen. Die dichtest gepackten Ebenen weisen die geringste Oberflächenenergie auf und bilden deshalb die Oberfläche [86].

Wegen der verschiedenen Elastizitätsmoduln unterscheidet sich die elastische Verzerrungsenergie einzelner Körner abhängig von ihrer Orientierung in der Schicht. Um diese Verzerrungsenergie für den Fall der dünnen Co-Schichten abzuschätzen wird folgende Betrachtung durchgeführt. Die molare elastische Verzerrungsenergie E_{el} ist:

$$E_{el} = \frac{1}{2} \cdot V^{hdp} \cdot C_{ijkl}^{hdp} \cdot \varepsilon_{kl}^{f,elastisch} \cdot \varepsilon_{ij}^{f,elastisch} \qquad (6.1)$$

Dabei sind: $\varepsilon_{kl}^{f,elastisch} = \varepsilon_{ij}^{f,elastisch}$ für ij = kl, $V^{hdp} = 6{,}76\,cm^3/mol$ das molare Volumen der hdp Phase, C_{ijkl}^{hdp} der Steifigkeitstensor der hdp Phase, der für jede betrachtete Orientierung des Kristallgitters innerhalb der Schicht zu transformieren ist. Die elastische Verzerrung $\varepsilon_{kl}^{f,elastisch}$ der Schicht wird durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen von Substrat und Schicht verursacht. Somit folgt für eine einkristalline Schicht auf einem isotropen Substrat im Schichtkoordinatensystem P:

$$\varepsilon_{11}^{f,elastisch} = (\alpha_{11}^{s} - \alpha_{11}^{f}) \cdot (T - T_0)$$

$$\text{und:} \quad \varepsilon_{22}^{f,elastisch} = (\alpha_{22}^{s} - \alpha_{22}^{f}) \cdot (T - T_0) \qquad (6.2)$$

Dabei sind α_{ij} die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat (Index s) und Schicht (Index f), T die aktuelle Temperatur und T_0 eine Referenztemperatur, bei der die Schicht spannungsfrei ist. Dabei ist zu beachten, dass die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{11}^{f} und α_{22}^{f} für die hdp Phase von der Orientierung des Kristallgitters zur Schichtgeometrie abhängen. Bei Erwärmen beträgt der Ausdehnungskoeffizient parallel zu den Basalebenen $12{,}8 \cdot 10^{-6}\,/\,K$ und senkrecht dazu $18{,}0 \cdot 10^{-6}\,/\,K$ (berechnet nach [46]). Der Ausdehnungskoeffizient des kubischen Si-Substrates ist isotrop und mit $3 \cdot 10^{-6}\,/\,K$ angenommen. Die Textur nach Kornwachstum ist eine rotationssymmetrische Ringtextur der Basalebenen, daher wird hier die elastische Verzerrungsenergie für den folgenden Fall berechnet: Zunächst liegen

die Basalebenen parallel in der Schicht, dann werden sie um jeweils 1° um die Achse P_1 des Schichtkoordinatensystems P (Kapitel 2.2) gedreht und ihre elastische Verzerrungsenergie je 1 K Erwärmung von einem spannungsfreien Zustand aus berechnet. Unter Berücksichtigung der Orientierungsabhängigkeiten des Steifigkeitstensors und der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der hdp Phase, sowie der Randbedingungen für dünne Schichten (Kapitel 2.3), ergibt sich die in Abb. 6.2 (a) gezeigte Abhängigkeit der elastischen Verzerrungsenergie vom Neigungswinkel ω der Basalebenen. Bei parallel in der Schicht liegender Basalebene sind $13{,}37\,\mathrm{mJ/(mol\cdot K)}$ an elastischer Verzerrungsenergie gespeichert. Mit zunehmendem Neigungswinkel ω nimmt diese Energie ab und erreicht nahe 34° ein Minimum mit $12{,}25\,\mathrm{mJ/(mol\cdot K)}$. Danach steigt die gespeicherte elastische Verzerrungsenergie stark an und erreicht bei senkrecht in der Schicht liegenden Basalebenen $18{,}11\,\mathrm{mJ/(mol\cdot K)}$. Demnach werden bei einem von der elastischen Verzerrungsenergie dominierten Kornwachstum diejenigen hdp Körner in den Co-Schichten bevorzugt, deren Basalebenen einen Neigungswinkel von etwa 34° zur Schichtoberfläche haben. Die experimentell gefundene Textur nach einer Wärmebehandlung weist hauptsächlich einen Anteil an Körnern auf, deren Basalebenen um maximal 35° zur Oberfläche geneigt sind, wobei der Anteil der Körner mit Neigungswinkeln über 20° mit zunehmendem Neigungswinkel stark abnimmt. Das lässt sich unter Berücksichtigung der typischen Textur der dickeren Schichten nach der Herstellung erklären. Die um etwa 34° geneigten Körner sind aufgrund der niedrigen elastischen Verzerrungsenergie zwar im Wachstum bevorzugt, allerdings gibt es von ihnen nach der Abscheidung nur wenige (Abb. 6.2 (b)). Das Kornwachstum richtet sich aber nach den Nachbarschaftsbeziehungen der jeweiligen Körner, d. h. jeweils die Energieunterschiede benachbarter Körner entscheiden darüber, ob ein Korn gegenüber seinen Nachbarkörnern wächst oder schrumpft. Daher wachsen auch diejenigen Körner mit geringeren Neigungswinkeln der Basalebenen. Jedoch nimmt für diese die Triebkraft fürs Wachstum mit abnehmendem Neigungswinkel ab.

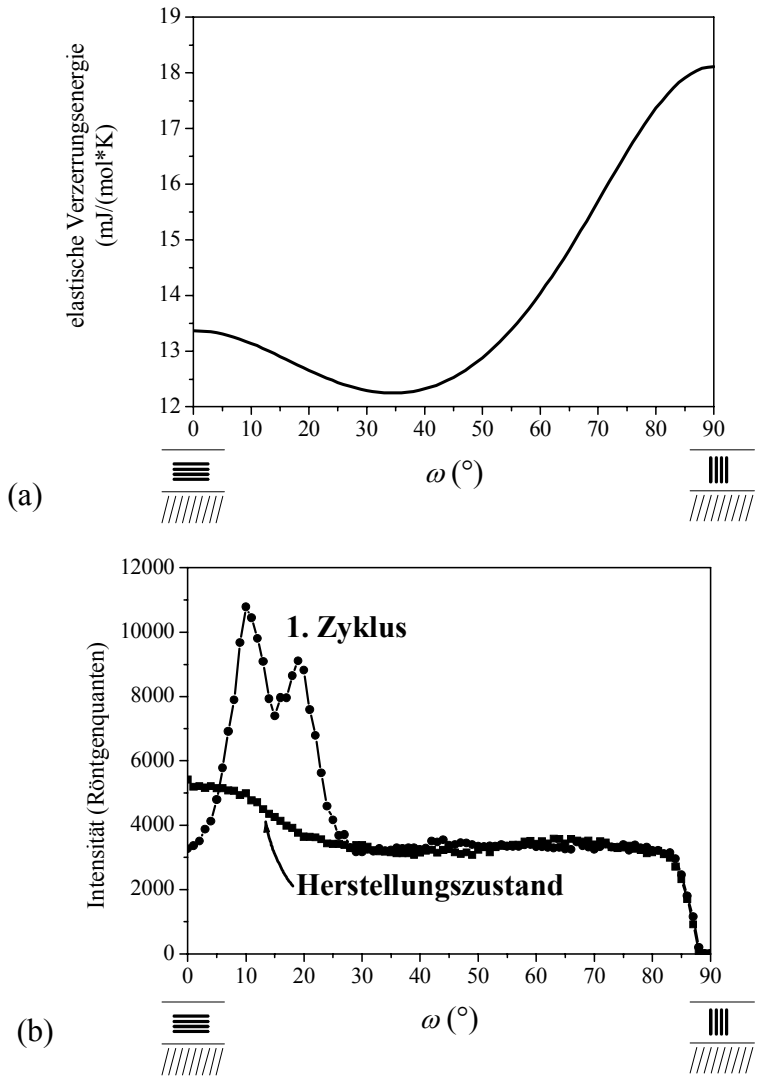


Abb. 6.2: Texturentwicklung in Abhängigkeit vom Neigungswinkel ω: (a) Elastische Verzerrungsenergie E_{el} einer einkristallinen hdp Co-Schicht auf einem (100) Si-Substrat je 1 K Temperaturerhöhung. Berücksichtigt werden der richtungsabhängige thermische Ausdehnungskoeffizient und der Steifigkeitstensor der hdp Phase von Co. Die Verzerrungsenergie beträgt für eine Orientierung mit parallel zur Schichtoberfläche liegender Basalebene etwa 13,37 mJ/($\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}$). Mit zunehmendem Neigungswinkel ω sinkt die Verzerrungsenergie bis zu einem Minimum bei etwa 34° um 1,12 mJ/($\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}$) ab. Bei weiterem Kippen der Basalebenen steigt die Verzerrungsenergie wieder stark an. (b) Ringtexturen zweier 3 µm dicken Schichten nach der Herstellung (Probe 8) und nach dem ersten Temperaturzyklus (Probe 7). Es wachsen vor allem diejenigen Körner, die im Ausgangszustand einen großen Neigungswinkel ω der Basalebenen aufweisen. Allerdings nimmt im Herstellungszustand die Häufigkeit der Körner mit zunehmendem Neigungswinkel ab, so dass eine Ringtextur mit hauptsächlich zwischen etwa 10° und 20° geneigten Basalebenen entsteht.

6.3 Spannungsinduzierte Verschiebung der Martensitstarttemperatur

Die Martensitstarttemperatur M_S sinkt mit zunehmender Zugspannung um -0,5 K/MPa (Kapitel 4.12 und Abb. 4.24), d. h. die Umwandlung beginnt bei zunehmender Zugspannung mit einem größeren Unterschied zu M_S. Somit ist der Beginn der Umwandlung mit größer werdender Zugspannung stärker behindert. Die σ-T-Kurven der Spannungsmessungen des 5., 16. und 17. Zyklus der Probe 7 unterstützen die Schlussfolgerung, dass vor allem die Schichtspannung diese Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur hervorruft (Abb. 4.23). In diesen Zyklen erhöht sich die Spannung σ_A durch eine Variation von T_{max} zunächst im 16. Zyklus und erniedrigt sich im nächsten Zyklus wieder etwa auf denselben Wert wie in Zyklus 5. Dabei reduziert sich T_A zuerst und wird im darauf folgenden Zyklus wieder so groß wie im 5. Da Parameter wie Textur, Schichtdicke und Korngröße unverändert bleiben, kann tatsächlich die unterschiedliche Schichtspannung für dieses Verhalten verantwortlich gemacht werden. In Abb. 4.24 sind die Punkte A aller σ-T-Messungen sämtlicher untersuchten Proben enthalten, sofern eine Umwandlung beobachtet wird. Insbesondere sind Zyklen von unterschiedlich dicken Schichten, verfestigten Schichten und Schichten mit verschiedenen Temperaturbehandlungen enthalten.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen somit zwei wichtige Einflüsse einer anliegenden Schichtspannung. Einerseits wird eine Reduzierung der Spannung während der Umwandlung beobachtet (Abb. 4.14), was auf eine geleistete Arbeit hindeutet, die die Umwandlung unterstützt. Diese Beobachtung spiegelt den thermodynamischen Einfluss der Spannung wider, auf den im nächsten Absatz eingegangen wird. Andererseits wird eine Behinderung des Beginns der Umwandlung beobachtet (Abb. 4.24), der zu thermodynamischen Betrachtungen aufgrund der Spannungsreduzierung während der Umwandlung in krassem Gegensatz steht. Die Behinderung kann also thermodynamisch nicht erklärt werden, weshalb eine kinetische Ursache dafür angenommen werden muss. Die Trennung in Keimbildung und Keimwachstum

ist für Umwandlungen üblich. Dabei werden bei der martensitischen Umwandlung in dünnen Co-Schichten unterschiedliche Einflüsse der Schichtspannung auf die Keimbildung und das Keimwachstum beobachtet. Zwar begünstigt die anliegende Zugspannung nach den folgenden thermodynamischen Berechnungen die Umwandlung, aber dieser Begünstigung überlagert sich die viel stärkere kinetische Behinderung, die mit dem Mechanismus der Keimbildung zusammenhängt und im übernächsten Absatz behandelt wird.

Werden die Zusammenhänge der Thermodynamik (Kapitel 2.1.1) auf die kfz→hdp Umwandlung in dünnen Co-Schichten angewendet, ergibt sich aus Gleichung 2.4 bei parallel in der Schicht liegender Habitusebene und einem äquibiaxialen Spannungszustand (Gleichung 2.20):

$$\frac{\mathrm{d}M_\mathrm{S}}{\mathrm{d}\sigma_{11}} = -2\frac{V^{\mathrm{kfz}}}{\Delta S^{\mathrm{kfz}\to\mathrm{hdp}}}\varepsilon_{11}^{\mathrm{tr}} \tag{6.3}$$

Mit $V^{\mathrm{kfz}} = 6{,}78\,\mathrm{cm^3/mol}$, $\Delta S^{\mathrm{kfz}\to\mathrm{hdp}} = \Delta H^{\mathrm{kfz}\to\mathrm{hdp}} \big/ T_{\mathrm{eq}} = -464\mathrm{J}/689\mathrm{molK}$ und $\varepsilon_{11}^{\mathrm{tr}} = 2{,}1\cdot 10^{-4}$ folgt, dass die Verschiebung dM_S der Martensitstarttemperatur aufgrund einer anliegenden Zugspannung $+4{,}1\cdot 10^{-3}\,\mathrm{K/MPa}$ beträgt, d. h. eine um 100 MPa höhere Zugspannung erhöht M_S um 0,41 K. Die maximale Behinderung ergibt sich für den Fall, dass die Habitusebene senkrecht in der Schicht liegt. Es ergibt sich dann näherungsweise:

$$\frac{\mathrm{d}M_\mathrm{S}}{\mathrm{d}\sigma_{11}} = -\frac{V^{\mathrm{kfz}}}{\Delta S^{\mathrm{kfz}\to\mathrm{hdp}}}\varepsilon_{33}^{\mathrm{tr}} \tag{6.4}$$

Mit $\varepsilon_{33}^{\mathrm{tr}} = -2{,}42\cdot 10^{-3}$ folgt eine Verschiebung der Martensitstarttemperatur M_S von $-2{,}3\cdot 10^{-2}\,\mathrm{K/MPa}$, d. h. hier verringert eine um 100 MPa höhere Zugspannung M_S um $-2{,}3$ K. Diese beiden Berechnungen zeigen eine deutliche Diskrepanz zu den vorliegenden experimentellen Befunden. Zum einen ist die Größenordnung der Abhängigkeit der Umwand-

lungstemperatur von der Schichtspannung um ein bis zwei Größenordnungen zu klein und zum anderen ist unter Berücksichtigung der vorliegenden Textur das Vorzeichen falsch. Die Thermodynamik sagt für die parallel oder unter kleinem Neigungswinkel ω zur Schichtoberfläche in der Schicht liegenden Habitusebenen eine Begünstigung der Umwandlung durch eine Zugspannung voraus. Nur Habitusebenen mit einem großen Neigungswinkel ω werden durch eine Zugspannung in ihrer Umwandlung behindert. Der Grenzwinkel zwischen Begünstigung und Behinderung ergibt sich aus der während der Umwandlung geleisteten Arbeit, die beim Grenzwinkel Null wird. Dieser Grenzwinkel beträgt 23,6° (Kapitel 6.6), d. h. für die gefundene Textur mit vor allem flacheren Neigungswinkeln müsste die Umwandlung thermodynamisch durch eine Schichtspannung begünstigt sein und sich daher die Martensitstarttemperatur erhöhen, was aber nicht gefunden wird. Diese thermodynamische Begünstigung stimmt jedoch mit der Reduzierung der Schichtspannung nach Beginn der Umwandlung überein. Daher wird die Spannungsreduzierung auf die Thermodynamik der Umwandlung zurückgeführt.

In [33] wird eine etwas andere Betrachtung vorgeschlagen (Kapitel 2.1.1, Gleichung 2.6). Dabei wird von der maximal möglichen Umwandlungsarbeit beim Auftreten von spannungsinduziertem Martensit ausgegangen, um die Verschiebung von M_S in Abhängigkeit von der Schichtspannung zu berechnen. Es werden die maximal möglichen Scherungen berücksichtigt, d. h. die Burgersvektoren der SPV addieren sich in der Summe nicht zu Null, sondern sind einander identisch. Auch diese Betrachtung weist zwei deutliche Diskrepanzen zu den experimentellen Befunden auf. Einerseits wird die Abhängigkeit von M_S vom Betrag her überschätzt, da große Scherungen in dieser Betrachtung zu berücksichtigen sind. Andererseits wird auch dabei eine Begünstigung der Umwandlung, also eine Erhöhung von M_S, für flach in der Schicht liegende Habitusebenen vorhergesagt, wohingegen experimentell eine Behinderung gefunden wird.

Eine Erklärung für die Erniedrigung von M_S mit zunehmender Zugspannung muss also in einer Behinderung der Keimbildung gesucht werden, die in thermodynamischen Betrachtungen nicht berücksichtigt wird. Dabei muss auch erklärt werden, dass ein durch die anliegende Spannung behinderte Keimbildung beim Voranschreiten der Umwandlung plötzlich von einer anliegenden Spannung begünstigt werden kann, was sich im gefundenen Spannungssprung widerspiegelt.

Nach dem in Kapitel 5 beschriebenen Modell beruht die Umwandlung darauf, dass bei der heterogenen Keimbildung innerhalb einer Habitusebene SPV mit nicht nur einem Burgersvektor, sondern SPV mit sich in der Summe zu Null addierenden Burgersvektoren laufen müssen, so dass keine makroskopische Scherung auftritt. Für SPV sind dabei zwei Gruppen mit jeweils drei Burgersvektoren möglich, d. h. bei den emittierten SPV müssen entweder alle Burgersvektoren der einen, der anderen oder beider Gruppen gleichzeitig vorkommen. Im Folgenden soll von einem kleinstmöglichen Martensitkeim mit drei SPV ausgegangen werden. Bei der Emission bewegen sich die SPV nacheinander. Sofern die ersten SPV mit günstigeren Schmidfaktoren sich bereits von einer Inhomogenität ins Korninnere bewegt haben, ist somit die dritte SPV mit dem ungünstigsten Schmidfaktor im Hinblick auf einen anliegenden Spannungszustand für den Beginn der Umwandlung bestimmend. Sobald sich auch die dritte SPV ins Korninnere bewegt, ziehen sich die drei SPV aufgrund ihrer sich zu Null addierenden Burgersvektoren an. Daher weist die Gruppe aller drei SPV kein weitreichendes Spannungsfeld auf, weshalb die anliegende Spannung die Bewegung dieser Dreiergruppe nicht mehr beeinflusst, d. h. die Martensitplatte bewegt sich dann ohne Behinderung durch die anliegende Spannung weiter und kann durch die anliegende Spannung im weiteren Wachstum begünstigt sein, sofern die Umwandlungsverzerrungen die Spannung reduzieren. Dies wird in Co so gefunden. Die Schichtspannung wird reduziert, sobald die Umwandlung auftritt, obwohl der Beginn der Umwandlung durch die

Zugspannung behindert ist. Daher stimmt das Modell mit diesem experimentellen Befund überein.

In Gleichung 5.9 ist die vorausgesagte Abhängigkeit der Martensitstarttemperatur von der Spannung angegeben. Dabei ist neben thermodynamischen Größen für das jeweilige Material auch ein effektiver Schmidfaktor einzusetzen. Für Habitusebenen, die um den Neigungswinkel ω zur Schichtoberfläche geneigt sind, ergeben sich als Funktion von ω Bänder für den größten und kleinsten Schmidfaktor (Kapitel 5.3). Für eine Ringtextur mit Habitusebenen, die um jeden möglichen Winkel ω zur Schichtoberfläche geneigt sind, richtet sich der effektive Schmidfaktor in Abhängigkeit von ω nach den größten Werten aus dem Band der kleinsten Schmidfaktoren, d. h. der Schmidfaktor richtet sich bei dem Zugspannungszustand, der beim Auftreten der martensitischen Phasenumwandlung in den Co-Schichten vorliegt, nach den betragsmäßig niedrigsten, negativen Werten der dritten SPV. Die sich ergebende Linie negativer Schmidfaktoren (Abb. 5.4) wird nun mit der Textur der Co-Schichten gewichtet. Die dickeren Co-Schichten weisen eine Ringtextur der Basalebenen auf (Abb. 4.7). Diese Basalebenen müssen gleichzeitig den Habitusebenen der martensitischen Umwandlung entsprechen, so dass die Linie der Schmidfaktoren aus Abb. 5.4 mit der untergrundkorrigierten Ringtextur der 3 µm dicken Schicht nach einem Temperaturzyklus aus Abb. 4.7 (a) zu gewichten ist. Es ergibt sich ein effektiver Schmidfaktor m_i = -0,14. Aus dem Modell folgt die Veränderung ΔM_S der Martensitstarttemperatur aufgrund der Spannung zu:

$$\Delta M_S = -0{,}5 \cdot \sigma \cdot \mathrm{K/MPa} \qquad (6.5)$$

Das bedeutet eine Verringerung von M_S um 1 K für eine um 2 MPa höhere Zugspannung. Diese Abhängigkeit stimmt mit der experimentell gefundenen sowohl im Vorzeichen als auch im Betrag sehr gut überein (Gleichung 4.1), d. h. das Modell gibt auch die Spannungsabhängigkeit von M_S richtig wieder. Bei der an die experimentellen Werte angenäherten Geraden (Gleichung 4.1) wurde eine spannungsfreie Martensitstarttemperatur von 416°C

bestimmt. Diese stimmt mit dem Literaturwert für das spannungsfreie Massivmaterial überein [34].

Bei der Rückumwandlung bewegen sich die SPV nach allgemein akzeptierter Annahme rückwärts. Dadurch gibt es die Keimbildungsschwierigkeiten, wie sie die martensitische Phasenumwandlung aufweist, nicht oder zumindest in sehr viel schwächerer Form. Daher ist dieses Modell nicht auf die Rückumwandlung anwendbar, so dass eine Auswertung des Punktes B hier nicht gemacht wird. Außerdem ist es experimentell kaum möglich, die Spannung σ_B zu variieren: Selbst Abschrecken in flüssigem Stickstoff vor den Temperaturzyklen einer 3 µm dicken Schicht (Probe 7, Kapitel 4.7) verändert diese Spannung nicht.

6.4 Entwicklung des Spannungssprungs

Während der Temperaturzyklen bis T_{max} = 500°C tritt eine Entwicklung des Spannungssprungs beim Abkühlen auf. Vom ersten bis zum vierten Zyklus erhöht sich der Spannungssprung bei gleichzeitiger Abnahme der Temperaturdifferenz ΔT_A (Kapitel 4.6, Abb. 4.14 und Abb. 4.15). Ab dem vierten Zyklus verändert sich der σ-T-Verlauf nicht mehr. Da gleichzeitig der Spannungssprung während der Rückumwandlung beim Aufheizen unverändert bleibt und sich nicht ebenfalls entwickelt, muss der Volumenanteil, der insgesamt beim Abkühlen martensitisch umwandelt, bei jedem Zyklus annähernd gleich sein. Die Entwicklung des Spannungssprungs wird auf die Wechselwirkungen der Martensitplatten zurückgeführt, die im folgenden Absatz näher beleuchtet werden.

Gemäß der Modellvorstellung in Kapitel 5 dienen Korngrenzen und andere Inhomogenitäten als Keimstellen für Martensitplatten, es findet also heterogene Keimbildung an Inhomogenitäten oder Defekten statt. In Massivmaterial wird heterogene Keimbildung an Defekten bei den martensitischen Phasenumwandlungen angenommen und diese Annahme deswegen hier auch für dünne Schichten herangezogen. Nachdem sich ein wachstumsfähiger Keim gebildet hat, wachsen die Martensitplatten ins Korninnere, indem sich die SPV auf

jeweils den übernächsten dichtest gepackten Ebenen bewegen (Kapitel 2.1.2). Die Anzahl der Keimstellen ist dabei nicht beschränkt, insbesondere treten innerhalb eines Korns wahrscheinlich mehr als nur eine Keimstelle auf. In diesem Fall wachsen mehrere Martensitplatten ins Korninnere. Die Plattenränder werden dabei von SPV mit derart unterschiedlichen Burgersvektoren gebildet, dass sich die Scherkomponenten gegenseitig aufheben, d. h. die Burgersvektoren addieren sich zu Null. Dadurch weisen die SPV in den Martensitplatten keine weitreichenden Spannungsfelder auf und die einzelnen Platten werden durch die von anderen Keimstellen aus ins selbe Korn wachsenden Platten zunächst nicht beeinflusst, bis sie im Abstand von nur wenigen Burgersvektoren zueinander sind. Obgleich die Martensitplatten makroskopisch keine Spannungsfelder aufweisen, unterscheiden sich die Gegebenheiten auf einer mikroskopischen Längenskala drastisch. Die einzelnen SPV jeder Platten werden die in nächster Nähe liegenden SPV der anderen Platten spüren. Da die Reihenfolge der SPV in einer Platten willkürlich ist, unterscheidet sich die Anordnung der Burgersvektoren der SPV in unterschiedlichen Platten durch Permutation. Bewegen sich zwei Martensitplatten aufeinander zu, können sich somit unterschiedliche SPV in nächster Nähe aufeinander zu bewegen (Abb. 6.3 (a)). Dabei können die sich einander annähernden SPV anziehende oder abstoßende Kräfte aufeinander ausüben. Im ersten Fall kann es zu Versetzungsreaktionen kommen, d. h. die Versetzungskerne überlagern sich und bilden eine neue metastabile Struktur. Auch im zweiten Fall kann es zu Versetzungsreaktionen kommen, wenn die thermodynamische Triebkraft größer als die Abstoßung der beteiligten SPV ist. Bei der Rückumwandlung während des Aufheizens wird allgemein davon ausgegangen, dass sich die SPV der Martensitplatten zurückbewegen. Ist keine Versetzungsreaktion aufgetreten, ist das möglich. Aber das Reaktionsprodukt aus zwei SPV muss sich nicht notwendigerweise wieder in die ursprünglichen SPV aufspalten und es gibt auch keine chemische Triebkraft auf das Reaktionsprodukt, sich in irgendeine Richtung während der Rückumwandlung zu bewegen. Vielmehr ist anzunehmen, dass entweder ein Stapelfehler zurückbleibt oder dass sich eine

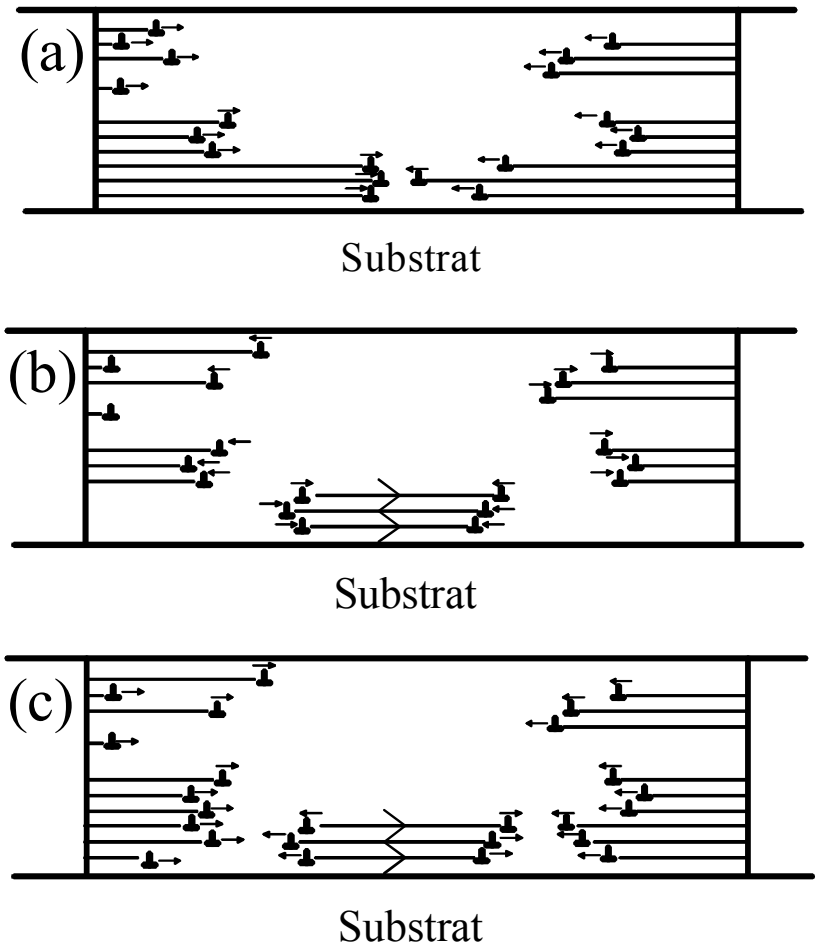


Abb. 6.3: Drei Zustände während der ersten beiden Temperaturzyklen in einem Korn (schematisch): (a) Während des ersten Abkühlens bei $T \leq M_S$ sind vor allem Korngrenzen Keimstellen. Sich einander annähernde Versetzungen können miteinander reagieren. (b) Beim darauf folgenden Aufheizen laufen die Versetzungen zurück, jedoch können dies einige derjenigen SPV, die eine Reaktion eingegangen sind, nicht. Diese Martensitplatten bilden sich zurück, indem sich entsprechende SPV von den Korngrenzen zu dem Bereich der Versetzungsreaktion bewegen. (c) Während des nachfolgenden Abkühlens bewegen sich bei $T \leq M_S$ wieder Versetzungen von den Korngrenzen, aber auch von dem zurückgebliebenen Bereich der vorherigen Versetzungsreaktion. Es sind also mehr Keimstellen als beim ersten Abkühlen vorhanden.

weitere SPV von der ursprünglichen Keimstelle aus in Richtung des Reaktionsproduktes bewegt und so die hexagonale Struktur in die kubische überführt (Abb. 6.3 (b)). Hier wird davon ausgegangen, dass der zweite Fall in ausreichender Häufigkeit in den Co-Schichten auftritt. Beim nächsten Abkühlen bilden die Reaktionsprodukte neue Keimstellen für die

Umwandlung. Gleichzeitig bleiben die Inhomogenitäten, von denen die ersten Martensitplatten losliefen, als Keimstellen erhalten (Abb. 6.3 (c)). Dadurch erhöht sich Anzahl der Keimstellen zu Beginn der martensitischen Umwandlung mit der Zyklenzahl. Aufgrund der zunehmenden Keimstellendichte während der Temperaturzyklen wandelt in den ersten Zyklen bis T_{max} = 500°C ein zunehmend größerer Volumenanteil bei M_S um. Durch die damit einhergehende, größere Verzerrung wächst der Spannungssprung $\Delta\sigma_A$ in den ersten Zyklen an. Gleichzeitig wird das bei weiterer Abkühlung umwandelnde Restvolumen mit zunehmender Zyklenzahl kleiner, weshalb sich ΔT_A verringert. Das beschriebene Bild der mit der Zyklenzahl zunehmenden Keimstellendichte wurde zur Erklärung von Resultaten an einer Fe-Mn-Legierung mit der martensitischen kfz→hdp Phasenumwandlung herangezogen [87].

Ab dem vierten Zyklus ändert sich der Spannungssprung nicht mehr. Da der Spannungssprung aber noch immer über ein Temperaturintervall auftritt und nicht bei einer einzigen Temperatur, wandelt nicht das ganze Volumen bei M_S um. Daher kann das Erreichen eines maximalen Spannungssprungs nicht mit der Menge umwandelnden Volumen korreliert werden. Vielmehr liegt die Ursache vermutlich darin, dass sich Keimstellen bildende und Keimstellen abbauende Prozesse ausgleichen und sich ein stationärer Zustand einstellt. Die Keimstellendichte kann durch Ausheilprozesse der Versetzungsprodukte abgebaut werden, die aus einer Reaktion der SPV entstanden sind. Wenn die Produkte der Versetzungsreaktionen mobil sind, können sie an Korngrenzen oder an anderen Inhomgenitäten ausheilen. Als Ausheilprozesse sind bei diesen Temperaturen aber auch kurzreichweitige Diffusionsprozesse denkbar.

Bei einer höheren Temperatur werden diese Ausheilprozesse sogar zunehmen und bei Zyklen über eine kritische Temperatur die entstandenen Versetzungsprodukte sofort wieder ausheilen, so dass keine Entwicklung des Spannungssprungs mit der Zyklenzahl zu beobachten ist. Dies wird für die Zyklen bis T_{max} = 600°C gefunden (Abb. 4.22): es entwickelt sich kein Spannungssprung. In den ersten Zyklen bis T_{max} = 600°C können sich dann in den

Körnern Keimstellen an beispielsweise Korngrenzen etablieren, wobei deren Anzahl durchaus sehr gering sein kann. In den nachfolgenden Zyklen bis T_{max} = 500°C werden diese Keimstellen bevorzugt die Umwandlung einleiten und aufgrund der geringen Keimstellendichte je Korn oder auch aufgrund etablierter Ausheilprozesse nur sehr viel langsamer Versetzungsprodukte entstehen, die die Keimstellendichte erhöhen. Daher ist in diesem Fall keine oder eine viel langsamere Entwicklung des Spannungssprungs zu erwarten, was experimentell gefunden wird (Kapitel 4.6). Andererseits können durch sehr viele Zyklen bis T_{max} = 500°C unzählige Versetzungsreaktionen und somit derartige Reaktionsprodukte auftreten, die auch bei Zyklen bis zu höheren Temperaturen nicht oder kaum ausheilen. Der Spannungssprung bleibt dann auch bei Zyklen zu höheren Temperaturen bestehen, was ebenfalls experimentell gefunden wird (Abb. 4.21). Diese Ausheilprozesse wurden experimentell aber nicht näher untersucht und können daher nicht weiter belegt werden.

Jedoch gibt es für die Versetzungsreaktionsprodukte, die auch in der kfz Phase erhalten bleiben müssen, ein weiteres experimentelles Indiz. Nach wiederholten Zyklen bis 500°C führen mehrere Zyklen bis T_{max} = 600°C oder T_{max} = 700°C zu einer Verfestigung der kfz Phase (Abb. 4.21). Die σ-T-Kurve zeigt während des Aufheizens und nach der Rückumwandlung ein Spannungsplateau, das durch das Erreichen der Fließgrenze der Co-Schicht und der damit verbundenen, plastischen Prozesse verursacht wird. Die durch die Versetzungsreaktionen entstandenen Produkte stellen Hindernisse für die Versetzungsbewegung dar. In der Folge kommt es zu einer mit zunehmender Zyklenzahl höheren Fließgrenze der Schicht und somit zu einem höheren Spannungsplateau nach der Rückumwandlung.

6.5 Umwandlungsbehinderung in $(111)_{kfz}$ texturierten Körnern

Die σ-T-Kurven der 0,2 µm dicken Schicht zeigen keine mit der Umwandlung in Verbindung zu bringende Unregelmäßigkeiten. Demnach bleibt die kfz Phase bei RT auch nach mehreren Temperaturzyklen zum größten Teil erhalten. Dies wurde mittels Spannungsmessungen auch

für 0,27 µm dicke Co-Schichten gefunden, wobei dort das vollständige Ausbleiben der martensitischen Umwandlung angenommen wird [60]. Die an der Drehanodenröntgenquelle durchgeführten Röntgenuntersuchungen weisen in der 0,2 µm dicken Schicht bei RT auf eine starke Textur mit dichtest gepackten Ebenen hin, die parallel zur Schichtoberfläche orientiert sind (Abb. 4.7 und Kapitel 4.3). Die *in-situ* Röntgenuntersuchungen am Synchrotron verfeinern jedoch das Bild. Dort wird in einer 0,2 µm dicken Co-Schicht die martensitische Umwandlung eines kleinen Teils der kfz Phase beobachtet, wobei die Habitusebene parallel zur Schichtoberfläche orientiert ist (Abb. 4.12). Dabei ist der umwandelnde Volumenanteil klein und die Umwandlung tritt vorwiegend erst zwischen 350°C und RT auf, was eine starke Behinderung der Umwandlung beweist, aber das vollständige Unterbleiben der Umwandlung widerlegt. Aufgrund des sehr kleinen umwandelnden Volumenanteils, der zudem noch auf ein großes Temperaturintervall ausgedehnt ist, zeigen die Spannungsmessungen keine Unregelmäßigkeiten und bei den Untersuchungen mit der Drehanodenröntgenquelle überlagern sich der $(111)_{kfz}$ und der $(0002)_{hdp}$ Reflex.

Eine Behinderung der Umwandlung in Körnern mit parallel zur Schichtoberfläche liegenden dichtest gepackten Ebenen wird bei den *in-situ* Röntgenexperimenten auch in der 3 µm dicken Schicht gefunden (Abb. 4.11). Es wird angenommen, dass die Behinderung der Umwandlung in der 0,2 µm und in der 3 µm dicken Schicht auf dieselbe Ursache zurückgeführt werden kann. Die Behinderung kann jedoch weder thermodynamisch noch durch den Einfluss der Schichtspannung auf die Keimbildung nach dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell erklärt werden. In den parallel zur Schichtoberfläche liegenden Ebenen tritt keine Scherspannung aufgrund einer anliegenden äquibiaxialen Schichtspannung auf, weshalb nach dem Modell keine Behinderung der Umwandlung durch die Schichtspannung erwartet wird. Diese experimentellen Befunde sind ungeklärt, jedoch soll auf mögliche Erklärungsansätze im Rahmen des vorgestellten Modells in diesem Abschnitt eingegangen werden.

Die Behinderung oder vielmehr das Unterbleiben der Umwandlung in den anderen dichtest gepackten Ebenen eines $(111)_{kfz}$ orientierten Korns kann auf den Einfluss der Schichtspannung zurückgeführt werden. Nach dem Modell wird die Keimbildung aufgrund des hohen gemittelten Schmidfaktors dieser dichtest gepackten Ebenen stark behindert. Die Umwandlungsarbeit steht der Umwandlung im Falle der so stark geneigten Habitusebenen zwar auch entgegen, jedoch ist dieser Effekt im Verhältnis vernachlässigbar. Der Einfluss der Schichtspannung auf die Keimbildung verursacht auch die Behinderung der Umwandlung in denjenigen Körnern in der 3 µm dicken Schicht, die einen Neigungswinkel der Habitusebene von über 16° aufweisen (Abb. 4.11).

Nach dem Modell wird der Einfluss der Schichtspannung auf die Umwandlung in der Behinderung der Emission einzelner SPV in der Anfangsphase der Keimbildung gesehen. Dabei wird davon ausgegangen, dass die SPV an Inhomogenitäten bereits vorhanden sind oder ungehindert entstehen können. Daher gehen die folgenden Erklärungsansätze für die Behinderung der Umwandlung in solchen Körnern, deren Habitusebene parallel in der Schicht liegt, davon aus, dass die Bildung von SPV behindert ist. Demnach teilt sich die Keimbildung dann in zwei Teilschritte auf: in die Bildung von SPV und in die Emission der gebildeten SPV ins Korninnere. Drei mögliche Ursachen für diese Behinderungen der Versetzungsbildung werden nun diskutiert.

Mangel an Versetzungsquellen

Korngrenzen können als Quellen für SPV dienen. Dafür muss die Korngrenze eine Kippkomponente mit der Kippachse parallel zur Schicht aufweisen. Bei einer starken $(111)_{kfz}$ Textur ist diese Kippkomponente nicht vorhanden. In diesem Fall ist die Ursache für die beobachtete Behinderung der Umwandlung in der Orientierung der Körner zu sehen.

Platzmangel

Als Keimstellen können neben den Korngrenzen aber auch Versetzungsnetzwerke auftreten. Solche Netzwerke treten im Massivmaterial nur in Körnern auf, die größer als etwa 0,5 µm im Durchmesser sind. Die Dimensionen der größten Körner in den dünnen Co-Schichten liegen in der Größenordnung der Schichtdicke (Abb. 4.3). Da die $(111)_{kfz}$ Körner in der 3 µm dicken Co-Schicht aufgrund ihrer größeren elastischen Verzerrungsenergie tendenziell kleiner als anders orientierte Körner bleiben, ist es denkbar, dass die Korngröße dieser $(111)_{kfz}$ Körner unter einer kritischen Korngröße bleibt, die zur Ausbildung von Versetzungsnetzwerken nötig ist. Darüber hinaus sind auch die $(111)_{kfz}$ Körner der 0,2 µm dicken Schicht vermutlich kleiner als 0,5 µm. Demnach treten die Versetzungsnetzwerke nicht auf, die die Zahl der Keimstellen erhöhen. Dadurch wird die Initiierung der SPV sehr unwahrscheinlich und die Umwandlung bleibt großteils aus. Weiterhin benötigen Versetzungsquellen Platz, der in kleinen Körnern nicht ausreichend vorhanden ist. Hiernach ist es also die Korngröße, die die Behinderung verursacht. In Co und Co-Ni-Massivmaterial wird ebenfalls eine Behinderung der Umwandlung in kleinen Körnern gefunden [89, 90], was diesen Erklärungsansatz unterstützt.

Fehlende Spannung

Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell geht davon aus, dass sich von einer Inhomogenität SPV mit drei zu Null addierenden Burgersvektoren ins Korninnere bewegen müssen. Dabei wird mindestens eine von einer anliegenden Spannung in ihrer Bewegung unterstützt, wohingegen mindestens eine von derselben Spannung in ihrer Bewegung behindert wird. Der Einfluss einer Spannung auf die Umwandlung wird demnach durch die am stärksten behinderte SPV bestimmt, die sich als letzte ins Korninnere bewegt (Kapitel 6.3). Danach laufen diese SPV gemeinsam ohne weitreichendes Spannungsfeld und somit ohne eine

weitere Behinderung durch die anliegende Spannung weiter. Da aber zunächst die Initiierung der ersten SPV nötig ist, sind dazu Scherspannungen im Korn nötig, um die Versetzungen von der Inhomogenität loszureißen. Die $(111)_{kfz}$ Körner weisen aber unter einem äquibiaxialen Spannungszustand keine Scherspannungen auf den zur Schichtoberfläche parallelen Ebenen auf. Daher wäre es denkbar, dass gar keine oder zumindest nicht genügend viele Versetzungen initiiert werden. In manchen polykristallinen, dünnen Schichten wird eine geringe Versetzungsbewegung in solchen Ebenen parallel zur Schichtoberfläche beobachtet [88], die vermutlich durch Scherungen benachbarter Körner verursacht wird. Dies passiert aber nur in geringem Maß, weshalb die Umwandlung in der dünnsten Co-Schicht dennoch teilweise auftritt. In diesem Fall ist es die fehlende Spannung, die die Umwandlungsbehinderung verursacht.

6.6 Umwandlungsarbeit und Spannungssprung

Mit dem molaren Volumen V^{kfz} des Austenits, der anliegenden Spannung σ_{ij}^{P} und der Umwandlungsverzerrung $\varepsilon_{ij}^{tr,U}$ ist die Arbeit W, die bei einer Umwandlung geleistet wird, ganz allgemein wie folgt definiert [1]:

$$W = -V^{kfz} \cdot \sigma_{ij}^{P} \cdot \varepsilon_{ij}^{tr,U} \tag{6.6}$$

Es wird das molare Volumen der Ausgangsphase verwendet, weil die angegebene Umwandlungsverzerrung sich auch auf diese bezieht. Der Verzerrungstensor der Umwandlung bezieht sich auf das Umwandlungskoordinatensystem U, die anliegende Schichtspannung hingegen auf das Schichtkoordinatensystem P. Um die Tensoren auf dasselbe Koordinatensystem zu beziehen, ist eine Transformation eines Tensors in das Koordinatensystem des anderen Tensors nötig. Bei der folgenden Betrachtung wird der Spannungstensor in das Umwandlungskoordinatensystem U transformiert (Anhang B). Der Spannungstensor ergibt sich zu:

$$\sigma_{ij}^{U} = \boldsymbol{R} \cdot \sigma_{ij}^{P} \cdot \boldsymbol{R}^{T} \tag{6.7}$$

mit der Rotationsmatrix $\boldsymbol{R}$ und ihrer transponierten $\boldsymbol{R}^{\mathbf{T}}$. Für einen äquibiaxialen Spannungszustand im Schichtkoordinatensystem P ergibt sich der Spannungstensor σ_{ij}^{U} im Umwandlungskoordinatensystem U zu:

$$\sigma_{ij}^{U} = \sigma \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 \omega & \sin \omega \cos \omega \\ 0 & \sin \omega \cos \omega & \sin^2 \omega \end{pmatrix} \tag{6.8}$$

mit den anliegenden Schichtspannungskomponenten des äquibiaxialen Spannungszustands: $\sigma_{11}^{P} = \sigma_{22}^{P} = \sigma$. Der Winkel ω entspricht dem Neigungswinkel der Habitusebenen zur Schichtoberfläche (Kapitel 2.2). Der Verzerrungstensor im Umwandlungskoordinatensystem U ist in Gleichung 2.7 wiedergegeben. Für die Arbeit W folgt somit:

$$W = -V^{\mathrm{kfz}} \cdot \sigma \cdot \left(\varepsilon_{11}^{\mathrm{tr}} + \varepsilon_{33}^{\mathrm{tr}} + \left(\varepsilon_{11}^{\mathrm{tr}} - \varepsilon_{33}^{\mathrm{tr}} \right) \cos^2 \omega \right) \tag{6.9}$$

Die Umwandlungsarbeit ist in Abhängigkeit vom Neigungswinkel ω in Abb. 6.4 gezeigt. Der Neigungswinkel ω, bei dem durch die martensitische kfz→hdp Phasenumwandlung keine Arbeit verrichtet wird, ergibt sich aus der Bedingung $W = 0$ zu:

$$\cos \omega = \sqrt{-\frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{33}}{\varepsilon_{11} - \varepsilon_{33}}} \tag{6.10}$$

Mit $\varepsilon_{11} = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$ und $\varepsilon_{11} = -2{,}42 \cdot 10^{-3}$ (Kapitel 2.1.2) folgt: $\omega_{W=0} = 23{,}6°$. Daher ist die Umwandlungsarbeit bei Habitusebenen mit kleineren Neigungswinkeln negativ und bei größeren Neigungswinkeln positiv. Die Schichtspannung hilft der Umwandlung bei kleinen Neigungswinkeln und behindert die Umwandlung bei großen Neigungswinkeln.

Für martensitische Umwandlungen wird gefunden, dass bei mehreren möglichen Martensitvarianten diejenige mit der betragsmäßig größten, negativen Arbeit bevorzugt auftritt [33]. Wird dies auf Co-Schichten übertragen, erklärt sich, warum die Textur trotz der wiederholten Umwandlungen konstant bleibt. Wandeln die um bis zu 35° geneigten

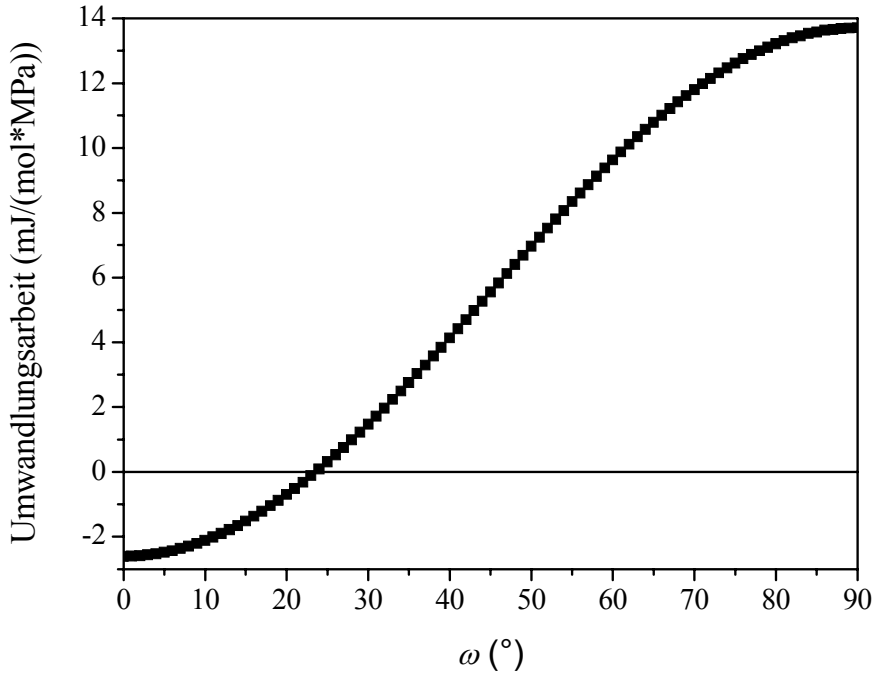


Abb. 6.4: Umwandlungsarbeit pro 1 MPa Zugspannung vor der Umwandlung bei einem äquibiaxialem Spannungszustand in Abhängigkeit des Neigungswinkels ω der Habitusebenen.

Habitusebenen der hdp Phase um, so entstehen im kfz Gitter jeweils drei weitere dichtest gepackte Ebenen. Diese haben dann andere Neigungswinkel zur Schichtoberfläche und zwar mindestens 35,5°, weil die dichtest gepackten Ebenen im kfz Gitter 70,5° zueinander geneigt sind. Für diese neuen dichtest gepackten Ebenen ist die Umwandlungsarbeit aber positiv. Wäre eine dieser neuen Ebenen bei der darauf folgenden martensitischen Umwandlung Habitusebene, so müssten bei Raumtemperatur Neigungswinkel der Basalebenen über 35° vorhanden sein, die jedoch auch nach mehreren Zyklen nicht gefunden werden (Abb. 4.7). Das bedeutet zum einen, dass auch in den Co-Schichten diejenige Martensitvariante bevorzugt entsteht, durch die die betragsmäßig größte, negative Arbeit geleistet wird (bei der sich also die anliegende Spannung am stärksten reduziert). Zum anderen bedeutet es, dass stets dieselben dichtest gepackten Ebenen Habitusebenen sind.

Die in Abhängigkeit vom Neigungswinkel ω maximal geleistete Arbeit ergibt sich aus der Bedingung, dass die erste Ableitung der Arbeit nach dem Neigungswinkel ω Null sein

muss. Die betragsmäßig größte, negative Arbeit tritt bei dem Neigungswinkel $\omega = 0°$ auf (Abb. 6.4). Der maximal mögliche Spannungssprung $\Delta\sigma$ tritt unter demselben Neigungswinkel auf. Er ergibt sich für parallel zur Schichtoberfläche liegende Habitusebenen in einer einkristallinen Schicht aus der Differenz σ^{hdp}-σ^{kfz}. Aus Gleichung 2.16 (a) folgt bei vollständiger kfz→hdp Phasenumwandlung unter Berücksichtigung der Isotropie der betrachteten Ebenen:

$$\sigma^{hdp} = M^{hdp} \cdot \left(\left(\alpha^{s} - \alpha^{hdp} \right) \cdot \Delta T - \varepsilon^{f,tr} \right) \tag{6.11}$$

und:
$$\sigma^{kfz} = M^{kfz} \cdot \left(\alpha^{s} - \alpha^{kfz} \right) \cdot \Delta T \tag{6.12}$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt für den Spannungssprung:

$$\Delta\sigma = \left(\frac{M^{hdp} \cdot \left(\alpha^{s} - \alpha^{hdp} \right)}{M^{kfz} \cdot \left(\alpha^{s} - \alpha^{kfz} \right)} - 1 \right) \cdot \sigma^{kfz} - M^{hdp} \cdot \varepsilon^{f,tr} \tag{6.13}$$

Da sich die Größen $M^{hdp} \cdot \left(\alpha^{s} - \alpha^{hdp} \right)$ und $M^{kfz} \cdot \left(\alpha^{s} - \alpha^{kfz} \right)$ abhängig von der Textur unterscheiden und nicht gleich groß sind, hängt die Größe des Spannungssprungs von dem Schichtspannungswert der kfz Phase vor der Umwandlung ab. Weist die Schicht vor der Umwandlung einen Zugspannungszustand ($\sigma^{kfz} > 0$) auf, so ist der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung (6.13) negativ. Da auch der rechte Term negativ ist, tritt eine Spannungsreduktion auf, die mit zunehmender Zugspannung vor der Umwandlung größer wird. Für σ^{kfz} = 0 MPa ergibt sich[3] eine Spannungsreduktion von $\Delta\sigma$ = -86,1 MPa, für eine Zugspannung von σ^{kfz} = 100 MPa folgt eine Spannungsreduktion von etwa $\Delta\sigma$ = -105,2 MPa und für σ^{kfz} = 200 MPa folgt eine Spannungsreduktion von etwa $\Delta\sigma$ = -124,3 MPa. Diese Werte sind größer als die experimentell beobachteten Werte von bis zu -58 MPa. Jedoch sind die nach der angewandten Methode ausgewerteten experimentellen Werte kleiner als die

[3] mit α^{Sub}=0,000003/K, α^{hdp}=0,000012/K, α^{kfz}=0,000015/K, M^{hdp}=410 GPa, M^{kfz}=380 GPa, $\varepsilon^{S,Umwandlung}$=0,00021

tatsächlichen Spannungssprünge (Kapitel 6.1). Außerdem sind die Habitusebenen vorwiegend zwischen etwa 10 und 20° zur Schichtoberfläche geneigt, während diese Berechnung für eine parallel zur Schichtoberfläche liegende Habitusebene durchgeführt ist. Wegen der Anisotropie der Umwandlungsverzerrung verkleinert sich die durch die Umwandlung auftretende Verzerrung parallel zur Schichtoberfläche bei geneigten Habitusebenen, weshalb ein geringerer Spannungssprung zu erwarten ist. Im Rahmen der Einschränkungen aus Kapitel 6.1 liegen die experimentell gefundenen Werte für den Spannungssprung in derselben Größenordnung wie diese berechneten Werte und stimmen daher mit den Erwartungen gut überein.

Für die Rückumwandlung der hdp zur kfz Phase folgt bei der entsprechenden Betrachtung eine Gleichung 6.13 entsprechende Gleichung:

$$\Delta\sigma = \left(\frac{M^{\mathrm{kfz}} \cdot \left(\alpha^{\mathrm{s}} - \alpha^{\mathrm{kfz}}\right)}{M^{\mathrm{hdp}} \cdot \left(\alpha^{\mathrm{s}} - \alpha^{\mathrm{hdp}}\right)} - 1 \right) \cdot \sigma^{\mathrm{hdp}} - M^{\mathrm{kfz}} \cdot \varepsilon^{\mathrm{f,tr}} \qquad (6.14)$$

Dabei ist die Umwandlungsverzerrung diesmal diejenige der hdp→kfz Phasenumwandlung, weshalb die negative Umwandlungsverzerrung der kfz→hdp Phasenumwandlung zu verwenden ist. Für die vollständige hdp→kfz Umwandlung in einer einkristallinen Schicht ergibt sich für parallel zur Schichtoberfläche liegenden Basalebenen unter einem äquibiaxialen Spannungszustand: für σ^{hdp} = 0 MPa eine Spannungserhöhung von $\Delta\sigma$ = 79,8 MPa und für eine Druckspannung von σ^{hdp} = -100 MPa eine Spannungserhöhung von $\Delta\sigma$ = 56,2 MPa. Die Spannungsmessungen zeigen, dass die Rückumwandlung stets bei einer Druckspannung von etwa -100 MPa beginnt, das entspricht einem berechneten Spannungssprung von 56,2 MPa für parallel in der Schicht liegende Habitusebenen. Im Rahmen der Einschränkungen aus Kapitel 6.1 stimmt dieser Wert gut mit den während der Spannungsmessungen beobachteten Werten $\Delta\sigma_{\mathrm{B}}$ überein (Anhang A). Warum diese Werte im Vergleich zu den Spannungssprungwerten der martensitischen Umwandlung besser mit den

berechneten Werten übereinstimmen, liegt am umwandelnden Volumenanteil, worauf weiter unten eingegangen wird.

Es ist offensichtlich, dass sich die berechneten Größen der Spannungssprünge von martensitischer Phasenumwandlung und ihrer Rückumwandlung unterscheiden. Experimentell ist der Spannungssprung der Rückumwandlung beim Aufheizen bei allen Messungen größer als derjenige der anschließenden martensitischen Umwandlung beim Abkühlen (z. B. Abb. 4.14). Dennoch verändert sich derjenige der Rückumwandlung beim wiederholten Aufheizen nicht. Demnach wandelt während beider Umwandlungen insgesamt etwa der gleiche Volumenanteil um. Wird eine Schicht direkt nach dem Spannungssprung beim Abkühlen wieder aufgeheizt, fällt der Spannungssprung der Rückumwandlung geringer aus, als wenn von RT aufgeheizt wird (Kapitel 4.8, Abb. 4.19). Nach der oben durchgeführten Berechnung der Spannungssprünge lässt aber eine geringere Druckspannung einen größeren Spannungssprung erwarten. Der Spannungssprung beim darauf folgenden Abkühlen ändert sich nicht (Abb. 4.19). Daraus ergibt sich folgende Schlussfolgerungen: Der Volumenanteil des Martensits beim Aufheizen ist abhängig von derjenigen Temperatur, bis zu der zuvor abgekühlt wurde. Die *in-situ* Röntgenbeugungsexperimente zeigen (Abb. 4.9, 4.10 und 4.12), dass bei hohen Temperaturen, also bei etwa T_{max} = 500°C, die Schicht vor allem kfz ist, d. h. der gesamte, vorher entstandene Martensit ist beim Aufheizen umgewandelt. Daher gehen die unterschiedlich großen Spannungssprünge beim Aufheizen von RT und direkt nach dem Spannungssprung beim Abkühlen auf einen unterschiedlich großen Volumenanteil des Martensits zurück. Demnach entsteht ein nicht zu vernachlässigender Teil des Martensits erst nach dem Spannungssprung in den σ-T-Kurven beim Abkühlen. Da jedoch keine Unregelmäßigkeit beim weiteren Abkühlen in den σ-T-Kurven beobachtet wird, muss die Zunahme der hdp Phase langsam und gleichmäßig über den dem Sprung folgenden Temperaturbereich sein. Dann ist die Umwandlungsverzerrung je Temperaturintervall klein und die Überlagerung mit der thermischen Dehnung führt zu der beobachteten Spannungszunahme.

Mit den beiden Spannungssprüngen beim Aufheizen und Abkühlen sind also verschieden große Volumenanteile umwandelnder Phase verbunden. Und zwar wandelt der größte Teil des bis RT martensitisch umgewandelten Volumens beim Aufheizen knapp über A_S um. Der Spannungssprung beim Aufheizen verläuft bis etwa 490°C, knapp darüber liegt hauptsächlich kfz Phase vor. Jedoch wandelt direkt unterhalb von M_S ein viel geringerer Volumenanteil als beim Aufheizen direkt oberhalb von A_S um.

Trotzdem stimmen die Vorhersagen der Spannungssprünge und die tatsächlich gefundenen gut überein. Das deutet darauf hin, dass die Annahme makroskopisch fehlender Scherkomponenten während der Umwandlung (Gleichung 2.7) gut ist. Bei der vorhandenen Textur würden die großen Scherkomponenten, selbst wenn sie sich teilweise gegenseitig kompensieren würden, zu weit größeren Spannungssprüngen führen. Außerdem würden in den einzelnen Körnern sehr hohe Spannungen auftreten und die Deckschicht durch die großen Scherungen zerstört werden, was nicht beobachtet wird.

6.6 Allgemeine Schlussfolgerungen zum Modell

Das hier vorgestellte Modell geht von nur wenigen Annahmen aus, die teilweise für martensitische Umwandlungen in Massivmaterial bereits gemacht wurden und weitgehend akzeptiert sind. Erstens entstehen Martensitplatten an Inhomogenitäten oder Defekten. Zweitens beruht die martensitische kfz→hdp Phasenumwandlung auf der Bewegung von SPV. Drittens addieren sich die Burgersvektoren der SPV einer Martensitplatte zu Null. Viertens werden die einzelnen SPV bei der Keimbildung nacheinander emittiert. Von diesen wenigen Annahmen ausgehend, leiten sich viele Erklärungen für die experimentellen Beobachtungen an dünnen Co-Schichten ab. Aus dem Modell folgt, dass sich eine Spannung behindernd auf die Bewegung von SPV mit ungünstig orientiertem Burgersvektor auswirkt. Die durch das Modell beschriebene Abhängigkeit der Martensitstarttemperatur von der

Schichtspannung wird trotz gegenläufiger thermodynamischer Tendenz experimentell bestätigt. Das beinhaltet nicht nur die Behinderung statt einer Begünstigung der Umwandlung, sondern auch die Größe der Abhängigkeit.

Da das Modell weder auf die martensitische kfz→hdp Phasenumwandlung in Co noch auf dünne Schichten beschränkt ist, kann es sowohl auf andere Materialien mit martensitischer kfz→hdp Phasenumwandlung, als auch auf Massivmaterial übertragen werden. Dabei steht es in keinem Widerspruch zu experimentellen Ergebnissen in der Literatur. Die Initiierung von Martensitplatten an bereits vorhandenen Platten wird in Co mittels Transmissionselektronenmikroskopie beobachtet [41]. Dabei laufen wenige SPV mit gleichem Burgersvektor von der Spitze einer bestehenden Martensitplatte weg und bilden eine neue Martensitplatte unter einem Winkel von 70,5°. In einer anderen Arbeit wird eine Oberfläche vor und nach dem Entstehen einer oberflächennahen Martensitplatte mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht [42]. Dabei gehen einzelne Teilbereiche einer Martensitplatte, die auch aus mehreren Platten bestehen kann, auf die Bewegung von SPV mit demselben Burgersvektor zurück, wobei sich die Scherkomponenten insgesamt aufheben. Das hier vorgestellte Modell geht nicht zwangsläufig davon aus, dass direkt benachbarte SPV unterschiedliche Burgersvektoren haben müssen. Es ist durchaus denkbar, dass es SPV mit demselben Burgersvektor sind, die sich in benachbarten, übernächsten Ebenen bewegen. Jedoch müssen sich dann in nicht zu großer Entfernung SPV mit den anderen sich insgesamt zu Null addierenden Burgersvektoren bewegen. Das hier vorgestellte Modell ist also konsistent mit den experimentellen Befunden, auch solchen aus der Literatur. Im Vergleich dazu liefern die bisher in der Literatur vorgestellten Keimbildungsmodelle, die teilweise viel detailliertere Annahmen zugrunde legen, keine zufrieden stellenden Erklärungen für die Resultate dieser Untersuchungen.

7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die martensitische kfz→hdp Phasenumwandlung wird in 0,2 bis 3 µm dicken Co-Schichten auf Substraten untersucht. Hierzu werden Messungen der mechanischen Schichtspannung während Temperaturzyklen und mikrostrukturelle Untersuchungen durchgeführt. Während des ersten Aufheizens der Schichten entwickeln sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke typische Texturen aus, nämlich in den 2 und 3 µm dicken Schichten eine Ringtextur der hdp Basalebenen und in den 0,2 µm dicken Schichten eine $(111)_{kfz}$ Textur mit geringen Anteilen einer $(0001)_{hdp}$ Textur. Die Textur der 0,5 und 1,0 µm dicken Schichten setzt sich aus diesen beiden Texturanteilen zusammen, wobei mit zunehmender Schichtdicke die Texturanteile der dünnsten Schichten graduell abnehmen und die der dicksten Schichten zunehmen. In den dünnsten Schichten wird erstmals die martensitische Phasenumwandlung durch einen beim Abkühlen entstehenden geringen $(0001)_{hdp}$ Texturanteil nachgewiesen.

In den Schichten mit Ringtextur ist die martensitische Phasenumwandlung beim Abkühlen als Reduzierung einer Zugspannung zu beobachten, was eine thermodynamische Unterstützung der Umwandlung durch diese Schichtspannung zeigt. Trotzdem verschiebt sich der Beginn der Umwandlung mit zunehmender Zugspannung zu tieferen Temperaturen, was eine Behinderung des Beginns der Umwandlung belegt. Diese gegenläufigen Einflüsse der Schichtspannung gehen auf den Unterschied zwischen Keimbildung und Keimwachstum während der Umwandlung zurück. Da die in der Literatur diskutierten Modelle zur Keimbildung die experimentellen Ergebnisse jedoch nicht zufrieden stellend erklären können, wird im Rahmen dieser Arbeit ein neues Keimbildungsmodell für die martensitischen kfz→hdp Phasenumwandlungen vorgestellt und auf die dünnen Co-Schichten übertragen.

Dieses Modell geht von nur wenigen Annahmen aus: Erstens dienen Inhomogenitäten oder Defekte als Keimstellen des Martensits. Zweitens bewegen sich bei der kfz→hdp Phasenumwandlung auf jeder zweiten dichtest gepackten Ebene SPV. Drittens addieren sich die Burgersvektoren der SPV einer Martensitplatte zu Null. Viertens werden die an einer

Keimstelle gebildeten SPV nacheinander emittiert. Aus den letzten beiden Bedingungen folgt, dass sich auch SPV bewegen müssen, deren Burgersvektoren ungünstig zu einer Spannung orientiert sind, d. h. die durch die Spannung in ihrer Bewegung behindert werden. Daraus ergibt sich für die Co-Schichten eine Erniedrigung der Martensitstarttemperatur bei einer Erhöhung der Zuspannung von 0,5 K/MPa. Diese Abhängigkeit wird experimentell mit sehr guter Übereinstimmung gefunden. Nachdem die SPV einzeln ins Korn emittiert wurden, bewegen sie sich dort gemeinsam weiter. In der Folge wird die Schichtspannung durch die verbleibende makroskopische Umwandlungsverzerrung reduziert. Das spiegelt den thermodynamischen Einfluss der Schichtspannung während des Keimwachstums wider.

Darüber hinaus entwickelt sich die Spannungsreduzierung, die aufgrund der martensitischen Phasenumwandlung auftritt, während der ersten vier Temperaturzyklen teilweise zu einem größeren Spannungssprung. Dies wird im Lichte des Modells mit einer steigenden Keimstellenzahl erklärt. Versetzungsreaktionen der SPV in unterschiedliche, sich einander annähernden Martensitplatten führen zu Defekten, die auch in der kfz Phase zurückbleiben und bei der erneuten martensitischen Umwandlung als Keimstellen dienen. Dadurch erhöht sich die Zahl der Keimstellen mit der Zyklenzahl, bis Ausheilprozesse zu einer etwa konstanten Anzahl von Keimstellen führen.

Die $(111)_{kfz}$ texturierten 0,2 µm dicken Schichten weisen, wie auch die $(111)_{kfz}$ texturierten Körner innerhalb einer 3 µm dicken Schicht, eine starke Behinderung der martensitischen Phasenumwandlung auf. Es wird angenommen, dass beide Behinderungen auf derselben Ursache beruhen. Allerdings kann dieser Befund nicht durch den Einfluss der Schichtspannung erklärt werden. Vielmehr wird die Keimbildung nach dem Modell in zwei Teilschritte unterteilt: die Bildung der SPV an Keimstellen und deren anschließenden Emission. Die vorgestellten Erklärungsansätze beruhen auf einer eingeschränkten Bildung der SPV. Dadurch tritt die martensitische Phasenumwandlung nur teilweise und stark behindert auf.

Die Übertragung des neuen Keimbildungsmodells für die martensitische kfz→hdp Phasenumwandlung auf dünne Co-Schichten führt zu zahlreichen Übereinstimmungen und keinen Widersprüchen. Dennoch stehen weitere Überprüfungen des Modells aus. Die martensitische kfz→hdp Phasenumwandlung beruht auf der Bewegung von SPV. Jedoch ist deren Initiierung insbesondere die Art der Keimstellen ungeklärt. Ebenfalls ist bislang unklar, ob oder unter welchen Bedingungen sich die Burgersvektoren benachbarter SPV zu Null addieren, wie es das Modell voraussetzt. Daher müsste zur Bestätigung der Annahmen die Keimbildung der Martensitplatten untersucht werden. Weiterhin müssten die nach diesem Modell zu erwartenden Produkte der Versetzungsreaktionen nach mehreren Temperaturzyklen in der kfz Phase nachgewiesen werden. Diese Nachweise sind experimentell schwierig zu erbringen. Jedoch können auch Vorhersagen des Modells über das Umwandlungsverhalten nachgeprüft werden. So sollte unter einem äquibiaxialen Druckspannungszustand ebenfalls eine Behinderung der martensitischen Phasenumwandlung auftreten, weil auch dabei einige SPV durch die Spannung in ihrer Bewegung behindert werden. Solche Untersuchungen können durch die Verwendung von Substraten mit einer größeren thermischen Ausdehnung als Co, z.B. Stahl, durchgeführt werden. Darüber hinaus kann der Textureinfluss untersucht werden. Einkristalline $(100)_{kfz}$ orientierte Schichten oder stark $(100)_{kfz}$ texturierte Schichten sollten aufgrund des Neigungswinkels der dichtest gepackten Ebenen zur Schichtoberfläche eine starke Behinderung der martensitischen Umwandlung zeigen. Darüber hinaus werden im Modell keine speziellen Annahmen getroffen, die seine Übertragbarkeit auf dünne Schichten oder auf die martensitische kfz→hdp Phasenumwandlung in Co beschränken. Daher ist es auch auf die Umwandlung in massivem Co und die martensitische kfz→hdp Umwandlung in anderen Materialien anwendbar. Im ersten Fall kann es zur Klärung des Umwandlungsmechanismus in Co beitragen. Im zweiten Fall ist eine gezielte Betrachtung der Anwendbarkeit auf die Umwandlung in Co-Legierungen, die beispielsweise in der Medizintechnik als Legierungen für Implantate verwendet werden, oder in Fe-Mn-Si-Legierungen, die einen

Formgedächtniseffekt aufweisen und technologisch für die Mikrosystemtechnik von Interesse sind, wünschenswert.

Wenn das Modell neben den experimentellen Befunden in dünnen Co-Schichten weitere Bestätigung findet, trägt es zum Verständnis der martensitischen kfz→hdp Phasenumwandlung maßgeblich bei. Dadurch könnte diese Umwandlung mit einer geeigneten Wahl der Bauteilgeometrie und einer einzustellenden Mikrostruktur kontrolliert werden. In der Folge wäre dann also gezieltes Werkstoffdesign möglich, das für viele technologische Anwendungen genutzt werden könnte.

8 LITERATUR

[1] Kato, M. and H.-R. Pak *Thermodynamics of Stress-Induced First Order Phase Transformations in Solids*, Physica Status Solidi (b), **123**, 415-424 (1984).

[2] Kato, M. and H.-R. Pak *Some Remarks on Thermodynamics of Stress-Induced Martensitic Transformations*, Physica Status Solidi (b), **130**, 421-430 (1985).

[3] Clapp, P.C. *The Critical Role of Defects in First-order Displacive Transformations*, Materials Science and Engineering, **A127**, 189-195 (1990).

[4] Olson, G.B. and M. Cohen *A General Mechanism of Martenisitic Nucleation: Part 3. Kinetics of Martensitic Nucleation*, Metallurgical Transactions A, **7A**, 1915-1923 (1976).

[5] Kajiwara, S. *Roles of Dislocations and Grain Boundaries in Martensite Nucleation*, Metallurgical Transactions A, **17A**, 1693-1702 (1986).

[6] L.E. Tanner, L.E. and M. Wuttig *Workshop on First-order Displacive Phase Transformations: Review and Recommendations*, Materials Science and Engineering, **Al27**, 137-144 (1990).

[7] von Blanckenhagen, B. *Versetzungen in dünnen Metallschichten*, Stuttgart, Deutschland: Universität Stuttgart, 2002; Dissertation.

[8] Otsuka, K. and C.M. Wayman (editors) *Shape Memory Alloys*. 1998, Cambridge: University Press.

[9] Arzt, E. *Size Effects in Materials due to Microstructural and Dimensional Constraints: A Comparative Review*, Acta materialia, **46** (16), 5611-5626 (1998).

[10] Nix, W.F. *Mechanical Properties of thin films*, Metallurgical Transactions A, **20A**, 2217-1145 (1989).

[11] Köster, W. *Über den Einfluss der Elemente auf die polymorphe Umwandlung des Kobalts*, Zeitschrift für Metallkunde, **43** (9), 297-303 (1952).

[12] Zhao, J.C. *The fcc/hcp Phase Equilibria and Phase Transformation in Cobalt-Based Binary Systems*, Zeitschrift für Metallkunde, **90** (3), 223-232 (1999).

[13] Babkevich, A.Yu., F. Frey, V. Gramlich, and W. Steurer *X-Ray Investigationof a Co-0.25 wt% C Alloy: Stacking Disorder in the Martensite Phase and Reverse hcp to fcc Martensitic Transformation*, Physica Status Solidi (a), **154**, 517-530 (1996).

[14] Hitzenberger, C. and H.P. Karnthaler *Weak-Beam TEM Study of the hcp to fcc Martensitic Phase Transformation Lamellae in CoNi*, Philosophical magazine A, **64** (1), 151-163 (1991)

[15] Kajiwara, S. *Characteristic Features of Shape Memory Effect and Related Transformation Behavior in Fe-Based Alloys*, Materials Science and Engineering, **A273-275**, 67-88 (1999).

[16] Saldivar Garcia, A. de J., A. Mani Medrano, and A. Salinas Rodriguez *Formation of hcp Martensite During the Isothermal Aging of an fcc Co-27Cr-5Mo-0.05C Orthopedic Implant Alloy*, Metallurgical and Materials Transactions A, **30A**, 1177-1184 (1999).

[17] Schumann, H. *Metallographie*, 12. Auflage, Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Seite 354.

[18] Christian, J.W., G.B. Olson, and M. Cohen *Classification of Displacive Transformations: What is a Martensitic Transformation?*, Journal de Physique IV, Colloque C8, **5**, C8-3 – C8-10 (1995).

[19] Hane, K.F. and T.W. Shield *Symmetry and Microstructure in Martensites*, Philosophical Magazine A, **78** (6), 1215-1252 (1998).

[20] Delaey, L., R.V.Krishnan, H. Tas, and H. Warlimont *Thermoplastiticity, Pseudoelasticity and the Memory Effects Associated With Martensitic Transformations Part 1: Structural and Microstructural Changes Associated With the Transformations*, Journal of Materials Science, **9**, 1521-1535 (1974).

[21] Krishnan, R.V., L. Delaey, H.Tas, and H.Warlimont *Thermoplastiticity, Pseudoelasticity and the Memory effects Associated with Martensitic Transformations Part 2: The Macroscopic Mechanical Behaviour*, Journal of Materials Science, **9**, 1536-1544 (1974).

[22] Warlimont, H., L.Delaey, R.V. Krishnan, and H. Tas *Thermoelasticity, Pseudoelasticity and the Memory effects Associated with Martensitic Transformations Part 3: Thermodynamics and Kinetics*, Journal of Materials Science, **9**, 1545-1555 (1974).

[23] Christian, J.W. *Crystallographic Theories, Interface Structures, and Transformation Mechanims*, Metallurgical and Materials Transactions A, **25A**, 1821-1839 (1994).

[24] Bowles, J.S. and J.K. Mackenzie *The Crystallography of Martensite Transformation I*, Acta Metallurgica, **2**, 129-137 (1954).

[25] Mackenzie, J.K. and J.S. Bowles *The Crystallography of Martensite Transformation II*, Acta Metallurgica, **2**, 138-147 (1954).

[26] Bowles, J.S. and J.K. Mackenzie *The Crystallography of Martensite Transformation III. Face-Centred Cubic to Body-Centred Tetragonal Transformations*, Acta Metallurgica, **2**, 224-234 (1954).

[27] Mackenzie, J.K. and J.S. Bowles *The Crystallography of Martensite Transformation IV. Body-Centred Cubic to Orthorhombic Transformations*, Acta Metallurgica, **5**, 137-149 (1957).

[28] Wechsler, M.S., D.S. Lieberman, and T.A. Read *On the Theory of the Formation of Martensite*, Journal of Metals (Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineering (AIME)), **197**, 1503 (1953)

[29] Lieberman, D.S., M.S. Wechsler, and T.A. Read *Cubic to Orthorhombic Diffusionless Phase Change – Experimental and Theoretical Studies of AuCd*, Journal of Applied Physics, **26**, 473 (1955).

[30] Knapp, H. und U. Dehlinger *Mechanik und Kinetik der Diffusionslosen Martensitbildung*, Acta Metallurgica, **4**, 289-297 (1956).

[31] Bergeon, N., G. Guenin, and C. Esnouf *Microstructural Analysis of the Stress-Induced ε Martensite in a Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy: Part I: Calculated Description of the Microstructure*, Materials Science and Engineering, **A242**, 77-86 (1998).

[32] Wedler, G. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, dritte durchgesehene Auflage. 1987, Weinheim, New York: VCH Verlagsgesellschaft mbH. Kapitel 1 und 2.

[33] Patel, J.R. and M. Cohen *Criterion for the Action of Applied Stress in the Martensitic Transformation*, Acta Metallurgica, **1**, 531-538 (1953).

[34] Nelson, J.O. and C.J. Altstetter *The Effect of Stress on the Allotropic Transformation in Cobalt*, Transaction of the Metallurgical Society of AIME, **230**, 1577-1583 (1964).

[35] Tokiano, A.R. and J.L. Tokich *The Transformation of Cobalt*, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineering (AIME), **175**, 728-741 (1948).

[36] Hsu, T.Y. *Martensitic Transformation fcc $\rightarrow$ hcp*, Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations (JIMIC-3), 1012-1015 (1999).

[37] Hess, J.B. and C.S. Barrett *Transformation in Cobalt-Nickel Alloys*, Journal of Metals (Transactions AIME), 194, 645-647 (1952).

[38] Normanton, A.S. *A Calorimetric Study of High-Purity Cobalt from 600 to 1600 K*, Metal Science, **9**, 455-458 (1975).

[39] Wassermann, G. *Über die Umwandlung des Kobalts*, Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechnik, **11**, 61-66 (1932).

[40] Bray, D.W. and J.M. Howe *High-Resolution Transmission Electron Microscopy Investigation of the Face-Center Cubic / Hexagonal Close-Packed Martensite Transformation in Co-31.8 Wt Pct Ni Alloy: Part 2. Plate Intersections, Extended Defects, and Nucleation Mechanisms*, Metallurgical and Materials Transactions A, **27A**, 3371-3380 (1996).

[41] Bray, D.W. and J.M. Howe *High-Resolution Transmission Electron Microscopy Investigation of the Face-Center Cubic / Hexagonal Close-Packed Martensite Transformation in Co-31.8Wt Pct Ni Alloy: Part 1. Plate Interfaces and Growth Ledges*, Metallurgical and Materials Transactions A, **27A**, 3362-3370 (1996).

[42] Waitz, T. and H.P. Karnthaler *The fcc to hcp Phase Transformation in CoNi Studied by TEM and AFM Methods*, Acta materialia, **45** (2), 837-847 (1997).

[43] Lysak, L.I. and B.I. Nikolin *Study of the relief formed on single crystals of steel Fe-Mn-C as a result of the $\gamma \rightarrow \varepsilon$ transformation*, The Physics of Metals and Metallography (Engl. Transl.), **17** (5), 59-62 (1964); Fiz. Metal. Metalloved., **17** (5), 703-707 (1964).

[44] Blaschko, O. *Martensitic Phase Transformations in Alkali Metals and Cobalt Alloys by Neutron Scattering Techniques*, Materials Science and Engineering, **Al27**, 257-264 (1990).

[45] Zhao, J.-C. and M.R. Notis *Kinetics of the fcc to hcp Phase Transformation and the Formation of Martensite in Pure Cobalt*, Scripta Metallurgica et Materialia, **32** (10), 1671-1676 (1995).

[46] Bolgov, I.S., Yu. N. Smirnov, and V.A. Finkel *Phase Transformation in Cobalt*, The Physics of Metals and Metallography (Engl. Transl.), **17** (6), 76-79 (1964); Fiz. Metal. Metalloved., **17** (6), 877-880 (1964).

[47] Bibring, H. et F. Sebilleau *Structure et transformation allotropique du cobalt, Revue de Metallurgie*, **LII** (7), 596-578 (1955).

[48] Frey, F. and H. Boysen *Disorder in Cobalt Single Crystals*, Acta Crystallographica, **A37**, 819-826 (1981).

[49] Cottrell, A.H. and B.A. Bilby , Philosophical Magazine, **42**, 573 (1951).

[50] Seeger, A. *Versetzungen und allotrope Umwandlungen*, Zeitschrift für Metallkunde, **44**, 247-253 (1953).

[51] Seeger, A. *Versetzungen und allotrope Umwandlungen II*, Zeitschrift für Metallkunde, **47** (9), 653-660 (1956).

[52] Bilby, B.A., Philosophical Magazine, **44**, 782 (1953).

[53] Venables, J.A. *Deformation Twinning in Face-Centred Cubic Metals*, Philosophical Magazine, **6**, 379-X (1961).

[54] Mahajan, S., M.L. Green, and D. Brasen *A Model for the FCC $\rightarrow$ HCP Transformation, Its Applications, and Experimental Evidence*, Metallurgical Transactions A, **8A**, 283-293 (1977).

[55] Olson, G.B. and M. Cohen *A General Mechanism of Martensitic Nucleation: Part I. General Concepts and the FCC→HCP Transformation*, Metallurgical Transactions A, **7A**, 1897-1904 (1976).

[56] Bollmann, W. *On the Phase Transformation of Cobalt*, Acta Matellurgica, **9**, 972-975 (1961).

[57] Hirth, J. P. *Discussion on Papers by W. Bollmann, M.H. Yoo and B.T.M. Loh, and S. Mendelson, Including a Written Contribution by J.P. Hirth* in *Fundamental Aspects of Dislocation Theory*, R. de Wit and R. Bullough, eds., National Bureau of Standards Special Publication, National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD, p. 547 (1970).

[58] Roytburd, A.L., T.S. Kim, Quanmin Su, J. Slutsker, and M. Wuttig *Martensitic Transformation in Constrained Films*, Acta Materialia, **46** (14), 5095-5107 (1998).

[59] Quanmin Su, S.Z. Hua, M. Wuttig *Martensitic transformation in $Ni_{50}Ti_{50}$ films*, Journal of Alloys and Compounds, **211/212**, 460-463 (1994).

[60] Cabral Jr., C., K. Barmak, J.Gupta, L.A. Clevenger, B. Arcot, D.A. Smith, and J.M.E. Harper *Role of Stress Relief in the Hexagonal-Close-Packed to Face-Center-Cubic Phase Transformation in Cobalt Thin Films*, Journal of Vacuum Science and Technology A, **11** (4), 1435-1440 (1993).

[61] Erbudak, M., E. Wetli, M. Hochstrasser, D. Pescia, and D.D. Vvedensky *Surface Phase Transitions of Single-Crystal Co*, Physical Review Letters, **79** (10), 1893-1896 (1997).

[62] Partridge, P.G. *The Crytallography and Deformation Modes of Hexagonal Close-Packed Metals*, Metallurgical Reviews, **12**, 169-194 (1967).

[63] Hirth, J.P. and J. Lothe *The Theory of Dislocations*, second edition. 1982, Malabar, Florida, USA: Krieger Publishing Company, chapter 2-2, pages 31-36.

[64] Murakami, M., T.-S. Kuan, and I.A. Blech. *Mechanical Properties of thin Films on Substrates*, Treatise on Materials Science and Technology, **24**, 163-210 (1982).

[65] Strauss, B., F. Frey, W. Petry, J. Trampenau, K.Nicolaus, S.M. Shapiro, and J.Bossy *Martensitic Phase Transformation and Lattice Dynamics of fcc Cobalt*, Physical review B, **54** (9), 6035-6038 (1996).

[66] Landolt-Börnstein *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*, Neue Serie, Gesamtherausgabe: K.-H. Hellwege, Gruppe III: Kristall- und Festkörperphysik, Band 2, Elastische, piezoelektrische, elektroskopische Konstanten und nichtlineare Suzeptibilitäten von Kristallen, R. Bechmann, R.F.S. Hearmon und S.K. Kurtz, Herausgeber: K.-H. Hellwege und A.M. Hellwege. 1969, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag. Seite 7.

[67] Pretorius, R., J.M. Harris, and M.-A. Nicolet *Reaction of Thin Metal Films With SiO_2 Substrates*, Solid States Electronics, **21**, 667-675 (1978).

[68] Flinn, P.A., D.S. Gardner, and W.D. Nix *Measurement and Interpretation of Stress in Aluminium-Based Metallization as a Funktion of Thermal History*, IEEE Transactions on Electron Devices, **ED-34**, 689-699 (1987).

[69] Stoney, G.G. *The Tension of Metallic Films deposited by Electrolysis*, Proceedings of the Royal Soviety of London A, **82**, 172-175 (1909).

[70] Brantley, W.A. *Calculated Elastic Constants for Stress Problems Associated With Semiconductor Devices*, Journal of Applied Physics, **44** (1), 534-535 (1973).

[71] von Preissig, F.J. *Applicability of the Classical Curvature-Stress Relation for Thin Films on Plate Substrates*, Journal of Applied Physics, **66**, 4262-4268 (1989).

[72] Keller, R.-M., S.P. Baker, and E. Arzt *Quantitative Analysis of Strengthening Mechanisms in Thin Cu Films: Effects of Thickness, Grain Size, and Passivation*, Journal of Materials Research, **13** (5), 1307-1317 (1998).

[73] Keller, R.-M. *Thermomechanisches Verhalten und Mikrostruktur dünner, Polykristalliner Kupferschichten*, Stuttgart, Deutschland: Universität Stuttgart, 1996; Dissertation.

[74] Dingley, D.J. and V. Randle *Micotexture Determination by Electron Back-Scatter Diffraction*, Journal of Materials Science, **27**, 4545-4566 (1992).

[75] Greiser, J. *Anwendung der orientierungsabbildenden Mikroskopie auf die Mikrostrukturentwicklung in dünnen Schichten*, Stuttgart, Deutschland: Universität Stuttgart, 1999; Dissertation.

[76] Glocker, R. *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen*, vierte Auflage. 1958, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer Verlag.

[77] HUBER Diffraktionstechnik GmbH, Sommerstrasse 4, D-83253 Rimsting, Germany

[78] Vertrieb in Deutschland: Schröder Spezialglaskeramik GmbH, Buchenweg 20, 25479 Ellerau, Germany

[79] Hirth, J.P. and J. Lothe *The Theory of Dislocations*, second edition. 1982, Malabar, Florida, USA: Krieger Publishing Company, page 288.

[80] Roitburd, A.L. *On the Thermodynamics of Martensite Nucleation*, Materials Science and Engineering, **A127**, 229-238 (1990).

[81] Roytburd, A.L. and J. Slutsker *Equilibrium Two-Phase Microstructure at Phase Transformation in a Constrained Solid*, Materials Science and Engineering, **A238**, 23-31 (1997).

[82] Weiss, D. *Deformation Mechanisms in Pure and Alloyed Copper Films*, Stuttgart, Germany: University of Stuttgart, 2000; PhD Dissertation.

[83] Seel, S.C., R.Carel, and C.V. Thompson *Texture Maps for Orientation Evolution During Grain Growth in Thin Films*, Materials Research Society Symposium Proceedings, **403**, 63-70 (1996).

[84] Chaudhari, P. *Grain Growth and Stress Relief in Thin Films*, The Journal of Vacuum Science and Technology, **9** (1), 520-522 (1972).

[85] Carel, R, C.V. Thompson, H.J. Frost *Computer Simulation of Strain Energy Effects vs. Surface and Interface Energy Effects on Grain Growth in Thin Films*, Acta Materialia, **44** (6), 2479-2494 (1996).

[86] Matysina, Z.A. *The Relative Surface Energy of Hexagonal Close-Packed Crystals*, Materials Chemistry and Physics, **60**, 70-78 (1999).

[87] Lee, Y.-K. and C.-S. Choi *Effects of Thermal Cycling on the Kinetics of the $\gamma \rightarrow \varepsilon$ Martensitic Transformation in an Fe-17 Wt Pct Mn Alloy*, Metallurgical and Materials Transactions A, **31A**, 2735-2738 (2000).

[88] Balk, T.J., G. Dehm, and E. Arzt *Observations of Dislocation Motion and Stress Inhomogenities in a Thin Copper Film*, Materials Research Society Symposium Proceedings, **673**, P2.7.1-P2.7.6 (2001).

[89] Owen, E.A. and D. Madoc Jones *Effect of Grain Size on the Crystal Structure of Cobalt*, Proceedings of the Royal Society of London, **67** (6b), 456-466 (1954).

[90] Hayzelden, C., K.Chattopadhyay, J.C. Barry, and B. Cantor *Transmission Electron Microscopy Observations of the fcc to hcp Martensite Transformation in Co-Ni-Alloys*, Philosophical Magazine, **63** (3), 461-470 (1991).

ANHANG

A: Tabelle 2: Eckdaten der Spannungsmessungen

Es sind Messwerte derjenigen σ-T-Kurven aufgeführt, von denen Temperatur und Spannung des Punktes A in Abb. 4.24 enthalten sind. Der Punkt A ist in Kapitel 4.5 definiert. Diese σ-T-Kurven weisen also einen Spannungssprung beim Abkühlen aufgrund der martensitischen Phasenumwandlung auf. In der Tabelle werden die folgenden Abkürzungen benutzt:

Bez	vom Autor durchgeführte Nummerierung der Proben
t_f	Schichtdicke
T_{Sub}	Temperatur des Substrates bei der Abscheidung
o. K.	ohne Kontrolle der Abscheidetemperatur des Substrates
Zyk	Temperaturzyklus während der Spannungsmessungen mittels der Substratkrümmung, die Zyklen sind fortlaufend nummeriert
T_{max}	die maximale Temperatur innerhalb eines Zyklus
T_A	Temperatur am Punkt A
ΔT_A	Temperaturdifferenz von Punkt A bis zum Einmünden in einen linearen Verlauf der σ-T-Kurve beim Abkühlen
σ_A	Spannung am Punkt A
$\Delta\sigma_A$	Spannungsdifferenz vom Punkt A bis zum Minimum des Spannungssprungs beim Abkühlen
T_B	Temperatur am Punkt B
ΔT_B	Temperaturdifferenz von Punkt B bis zum Einmünden in einen linearen Verlauf der σ-T-Kurve beim Abkühlen
σ_B	Spannung am Punkt B
$\Delta\sigma_B$	Spannungsdifferenz vom Punkt B bis zum Minimum des Spannungssprungs beim Aufheizen
m_1, m_2, m_3	Steigungen linearer Bereiche der σ-T-Kurven
Bem	Bemerkung, in der Spalte der Bemerkungen sind auch die Probennummern X aus Kapitel 4 angegeben: PX.

Bez	t_f (µm)	T_{Sub} (°C)	Zyk	T_{max} (°C)	T_A (°C)	ΔT_A (°C)	σ_A (MPa)	$\Delta\sigma_A$ (MPa)	T_B (°C)	ΔT_B (°C)	σ_B (MPa)	$\Delta\sigma_B$ (MPa)	m_1 (MPa/K)	m_2 (MPa/K)	m_3 (MPa/K)	Bem
j4	3	o. K.	1	500	370	-120	110	--	430	20	-31	5	-1,7	-1,3	-0,7	P7
			2	500	380	-60	103	-2	420	70	-80	41	-1,4	-1,5	-0,7	
			3	500	370	-50	73	-17	430	50	-86	41	-1,2	-1,3	-0,5	
			4	500	370	-40	94	-23	420	60	-99	48	-1,2	-1,6	-0,6	1
			5	500	370	-30	94	-27	430	40	-95	42	-1,1	-1,7	-0,7	
			6	500	370	-30	75	-27	430	40	-89	39	-0,9	-1,3	-0,3	2
			7	500	370	-30	98	-34	430	40	-101	46	-1,0	-1,9	-0,8	2
			8	500	380	-40	66	-36	420	50	-80	35	-1,4	-1,1	-0,4	3
			9	500	380	-30	94	-39	420	50	-98	44	-1,2	-1,8	-0,6	
			10	470	380	-30	62	-27	420	50	-76	30	-1,5	-1,4	-0,3	
			11	450	380	-10	40	-6	430	20	-92	26	-1,2	-1,7	-0,4	
			12	500	380	-30	66	-30	420	60	-68	34	-1,5	-1,1	-0,4	
			13	500	370	-20	91	-36	420	40	-91	42	-1,1	-1,8	-0,6	
			14	600	360	-90	107	-23	420	40	-87	39	-1,5	-1,2	-0,7	
			15	600	360	-80	115	-33	410	50	-93	44	-1,4	-1,4	-0,6	
			16	600	360	-80	138	-41	410	50	-98	47	-1,5	-1,7	-0,6	
			17	500	370	-50	96	-41	410	50	-88	35	-1,4	-1,7	-0,5	
			18	700	360	-100	145	-35	410	50	-98	44	-1,2	-2,4	-0,4	
64	3	o. K.	2	500	380	-70	113	-7	410	80	-87	40	-1,5	-1,7	-1,1	
			3	500	380	--	126	-19	430	60	-102	46	-1,5	-1,9	-1,0	
			4	500	380	--	113	-24	430	60	-101	43	-1,3	-1,8	-1,7	
			5	500	380	--	118	-30	430	60	-107	46	-1,3	-2,0	-1,8	
			6	600	350	--	141	-21	440	40	-107	45	-1,2	-2,0	-1,3	
			9	600	360	--	136	-43	430	40	-119	--	-1,8	-2,1	-1,0	

1: Abbruch bei 320°C und dann 4. Temperaturzyklus

2: vor dem Temperaturzyklus in flüssigem Stickstoff abgeschreckt

3: 20 min. relaxiert bei 430°C während des Aufheizens und bei 380°C während des Abkühlens

Bez	t_f (µm)	T_{Sub} (°C)	Zyk	T_{max} (°C)	T_A (°C)	ΔT_A (°C)	σ_A (MPa)	$\Delta\sigma_A$ (MPa)	T_B (°C)	ΔT_B (°C)	σ_B (MPa)	$\Delta\sigma_B$ (MPa)	m_1 (MPa/K)	m_2 (MPa/K)	m_3 (MPa/K)	Bem
62	3	o. K.	1	500	380	--	77	-6	440	40	-55	15	-1,9	-1,1	-0,7	
			4	500	380	-60	108	-21	440	50	-95	42	-1,6	-1,7	-1,2	
			5	500	380	-50	109	-30	440	50	-112	52	-1,7	-2,0	-1,1	
			6	500	380	-60	108	-31	440	50	-110	49	-1,3	-2,0	-1,2	
			7	500	380	-40	109	-38	440	40	-115	50	-1,4	-2,0	-0,9	
			8	500	380	--	114	-37	440	40	-100	42	-2,0	-2,0	-1,4	
			9	600	360	-130	136	-25	440	40	-115	52	-1,3	-2,1	-1,0	
			10	600	360	-90	139	-40	420	60	-132	62	-1,4	-2,3	-0,9	
			11	600	360	-120	140	-42	430	50	-117	57	-1,7	-2,1	-1,1	
			12	600	360	-100	140	-43	430	50	-114	57	-1,4	-2,0	-1,1	
			13	600	360	-110	145	-58	430	50	-123	60	-1,3	-1,8	-1,6	
61	3	o. K.	1	500	340	-120	134	--	390	30	-78	18	-1,6	-2,7	-0,6	P14
			2	500	350	-70	130	-5	390	20	-92	19	-1,7	-2,8	-0,9	
			3	500	350	-70	129	-10	380	30	-112	25	-1,7	-2,8	-0,9	
			4	500	360	-80	122	-17	390	40	-105	25	-1,6	-2,7	-1,0	
			5	500	360	-60	120	-19	390	30	-109	24	-1,7	-2,8	-0,8	
			6	500	360	-60	121	-20	390	30	-107	20	-1,6	-2,9	-0,8	
			8	500	370	-70	115	-32	400	50	-106	28	-1,4	-2,6	-1,2	
			9	500	380	-60	103	-34	430	30	-110	45	-1,3	-2,2	-0,8	
			11	500	380	-50	106	-37	420	40	-107	38	-1,4	-2,3	-0,8	
			13	500	380	-40	122	-48	420	40	-117	46	-1,6	-2,3	-1,0	

Bez	t_f (µm)	T_{Sub} (°C)	Zyk	T_{max} (°C)	T_A (°C)	ΔT_A (°C)	σ_A (MPa)	$\Delta\sigma_A$ (MPa)	T_B (°C)	ΔT_B (°C)	σ_B (MPa)	$\Delta\sigma_B$ (MPa)	m_1 (MPa/K)	m_2 (MPa/K)	m_3 (MPa/K)	Bem
48	3	550	2	500	360	-70	142	--	410	40	-97	6	-2,0	-2,6	-1,0	P17
			3	500	360	-70	139	-5	400	60	-103	11	-2,0	-2,7	-1,1	
			4	500	360	-60	143	-8	400	60	-110	12	-2,0	-2,9	-1	
			5	500	370	-50	140	-13	410	40	-112	18	-2,0	-2,9	-0,9	
			6	500	370	-60	136	-23	430	40	-115	34	-1,8	-2,4	1,2	
58	2	o. K.	1	500	340	-110	144	--	410	20	-58	1	-2,4	-2,3	-0,6	P18
			2	500	330	-70	147	--	410	20	-108	7	-1,8	-3,0	-0,7	
			3	500	350	--	143	--	410	--	-104	18	-1,9	-2,5	-0,7	
			4	500	330	-60	137	-3	--	20	--	--	-1,7	-2,7	-0,7	4
			5	500	350	-50	122	-4	400	50	-107	36	-1,8	-1,8	-0,7	
			7	500	350	-60	147	-15	390	30	-125	20	-2,0	-3,3	-0,8	
			8	500	360	-60	143	-18	390	30	-116	21	-1,8	-3,2	-0,8	
50	3	o. K.	2	500	310	-110	144	--	370	40	-97	11	-1,5	-2,5	-0,5	
			3	500	310	--	134	-2	380	40	-93	22	-1,7	-2,1	-0,5	
			4	500	320	-50	130	-2	380	30	-101	17	-1,5	-2,8	-0,5	
			5	500	330	-80	130	-6	370	20	-101	17	-1,7	-3,6	-0,6	
			6	500	340	-70	128	-6	370	20	-95	16	-1,3	-2,9	-0,5	
			7	500	350	-70	121	-10	390	40	-91	27	-1,7	-2,4	-0,6	
			8	500	350	-70	119	-11	400	40	-86	17	-1,5	-2,5	-0,5	
			9	500	350	-60	119	-12	390	40	-95	21	-1,6	-2,7	-0,5	
			10	500	350	-130	85	-9	370	20	-56	19	-1,5	-1,8	-1,0	
			11	500	360	-50	104	-17	420	40	-94	31	-1,5	-1,9	-0,7	
			12	500	360	-50	111	-21	420	40	-89	29	-1,5	-1,6	-0,6	
			13	500	360	-100	139	-39	420	50	-84	30	-1,5	-1,6	-0,5	

4: keine Messdaten um Bereich der Rückumwandlung

Bez	t_f (µm)	T_{Sub} (°C)	Zyk	T_{max} (°C)	T_A (°C)	ΔT_A (°C)	σ_A (MPa)	$\Delta\sigma_A$ (MPa)	T_B (°C)	ΔT_B (°C)	σ_B (MPa)	$\Delta\sigma_B$ (MPa)	m_1 (MPa/K)	m_2 (MPa/K)	m_3 (MPa/K)	Bem
40	2	o. K.	1	600	300	-80	188	-3	440	50	-49	9	-1,5	-1,4	-0,6	P6
			2	600	300	-80	201	-2	420	80	-68	27	-2,0	-1,9	-0,6	
			3	600	310	-80	216	--	420	30	-108	4	-2,2	-1,6	-0,6	
			4	600	310	-80	199	-2	390	40	-88	--	-2,0	-1,7	-0,8	
			5	600	310	-40	214	--	380	20	-92	11	-1,8	-2,4	-0,5	
			6	500	350	-100	159	--	400	20	-54	9	-1,7	-1,9	-0,5	
			7	500	350	-110	149	--	400	50	-82	22	-1,8	-2,3	-0,7	
			8	500	340	-110	150	--	400	30	-96	10	-1,8	-2,8	-0,7	
			9	500	340	-80	144	--	400	50	-87	17	-1,7	-2,4	-0,7	
			10	460	350	--	117	--	390	30	-89	13	-1,8	-2,3	-0,8	
39	1	o. K.	1	600	330	-90	215	-7	440	40	-106	22	-2,3	-2,2	-0,8	P5
			2	600	310	-90	233	-12	420	70	-123	34	-1,8	-2,6	-0,7	
			3	600	290	-80	266	-10	390	50	-109	20	-2,1	-3,3	-0,9	
			4	600	290	-90	247	-17	380	40	-96	17	-2,1	-3,4	-0,8	
			6	600	280	-90	267	-3	380	20	-81	13	-2,2	-3,8	-0,8	
38	0,5	o. K.	1	600	290	-90	258	-2	470	30	-179	11	-3,3	-2,6	-0,7	P4
			2	600	290	-70	264	-7	450	40	-190	10	-1,9	-3,0	-0,6	
			3	600	280	-70	299	-2	--	--	--	--	-2,5	-4,6	-0,7	
			5	600	280	-10	311	--	--	20	--	--	-2,5	-3,1	-0,6	
			6	600	280	-70	287	--	--	20	--	--	-2,3	-4,0	-0,7	

B: Koordinatentransformation

Bei der Betrachtung von Tensoren muss berücksichtigt werden, auf welches Koordinatensystem sie bezogen sind. Um einen Tensor mit Bezug auf ein Koordinatensystem in Bezug auf ein anderes auszudrücken, ist eine Koordinatentransformation nötig. Dafür wird die Rotationsmatrix $\boldsymbol{R}$ eingeführt, deren Komponenten aus den Richtungskosinus der Winkel zwischen den neuen (N_i) und den alten (A_j) Koordinatenachsen besteht:

$$R_{\mathrm{ij}} = a_{\mathrm{ij}} = \frac{N\mathrm{i} \cdot A\mathrm{j}}{|N\mathrm{i}| \cdot |A\mathrm{j}|} = \cos\alpha_{\mathrm{ij}} \qquad (\mathrm{i, j= 1, 2, 3}) \qquad (B.1)$$

Eine Transformation der Tensorkomponenten $T^{\mathrm{alt}}_{\mathrm{mn}}$ oder $T^{\mathrm{alt}}_{\mathrm{mnop}}$ von einem alten Koordinatensystem, zu einem neuen mit den Komponenten $T^{\mathrm{neu}}_{\mathrm{ij}}$ oder $T^{\mathrm{neu}}_{\mathrm{ijkl}}$ muss nach folgenden Gesetzen durchgeführt werden:

$$T^{\mathrm{neu}}_{\mathrm{ij}} = a_{\mathrm{im}} \cdot a_{\mathrm{jn}} \cdot T^{\mathrm{alt}}_{\mathrm{mn}} \qquad (\mathrm{i, j, m, n = 1, 2, 3}) \qquad (B.2)$$

$$T^{\mathrm{neu}}_{\mathrm{ijkl}} = a_{\mathrm{im}} \cdot a_{\mathrm{jn}} \cdot a_{\mathrm{ko}} \cdot a_{\mathrm{lp}} \cdot T^{\mathrm{alt}}_{\mathrm{mnop}} \qquad (\mathrm{i, j, k, l, m, n, o, p = 1, 2, 3}) \qquad (B.3)$$

Es gilt die Einsteinsche Summenkonvention. Die Koordinatentransformation kann auch mittels Matrizenrechnung durchgeführt werden:

$$\boldsymbol{T}^{\mathrm{neu}} = \boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{T}^{\mathrm{alt}} \cdot \boldsymbol{R}^{\mathrm{T}} \qquad (B.4)$$

Dabei sind $\boldsymbol{R}$ die Rotationsmatrix, die die Rotation des alten Koordinatensystems in das neue beschreibt, und $\boldsymbol{R^T}$ deren transformierte.

Spezialfall

Das Umwandlungskoordinatensystem U liege zunächst so zum Schichtkoordinatensystem P, dass zum einen die Ursprünge aufeinander lägen und zum anderen jeweils die Achsen P_1 und

U_1, P_2 und U_2 sowie P_3 und U_3 parallel - also aufeinander - seien. Eine Rotation um ω mit P_1 bzw. U_1 als Drehachse ist durch die folgende Rotationsmatrix $\boldsymbol{R}$ beschrieben:

$$\boldsymbol{R} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\omega & -\sin\omega \\ 0 & \sin\omega & \cos\omega \end{pmatrix} \tag{B.5}$$

ω ist der Neigungswinkel aus Kapitel 2.2. Der neue Tensor ergibt sich dann gemäß Gleichung (B.4) zu:

$$\boldsymbol{T}^{\text{neu}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\omega & -\sin\omega \\ 0 & \sin\omega & \cos\omega \end{pmatrix} \cdot \boldsymbol{T}^{\text{alt}} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\omega & \sin\omega \\ 0 & -\sin\omega & \cos\omega \end{pmatrix} \tag{B.6}$$

So wird der Spannungs-, Verzerrungs- oder Steifigkeitstensor in Abhängigkeit vom Neigungswinkel ω der Habitusebenen berechnet.

C: THE MARTENSITIC PHASE TRANSFORMATION IN COBALT THIN FILMS

Introduction

Shape memory alloys can be used in thin film form as micromechanical actuators, e.g. [1]. The shape memory effect is based on a martensitic transformation. It is known that the constraints imposed by a substrate and film thickness variations can significantly impede the martensitic transformation of Ni-Ti films depending on the film thickness [2]. It is well established that the martensitic transformation is affected by stress and metal thin films often develop high film stresses. Furthermore, the martensitic transformations are commonly controlled by nucleation processes that might also be influenced by the constraints of a thin film. It is reasonable to assume that thin film texture may also affect the martensitic transformation. The lack of knowledge about "thin film effects" on martensitic transformations and the technological relevance of these effects were the driving force behind this work.

Background

Upon cooling from a higher temperature, the hcp martensite phase is first observed to form at 416°C (M_S, the martensite start temperature), upon heating from a lower temperature the fcc austenite phase is observed at 433 C (A_S, the austenite start temperature). The equilibrium temperature T_{eq}, defined as $(M_S+A_S)/2$, is 425°C [3] and the Helmholtz enthalpy change during the transformation is ΔH = -464 J/mol [4]. In bulk material M_S usually increases with increasing stress level [5, 6]. The thermodynamic relationship between an applied stress σ_{ij} and M_S is:

$$-\mathrm{d}M_S \cdot \Delta S = V^{\mathrm{fcc}} \cdot \varepsilon_{ij}^{\mathrm{tr}} \cdot \mathrm{d}\sigma_{ij} \qquad (1)$$

where $\mathrm{d}M_S$ is the change of the martensite start temperature due to the change of applied stress $\mathrm{d}\sigma_{ij}$, ΔS is the entropy change during the fcc→hcp transformation, and $\varepsilon_{ij}^{\mathrm{tr}}$ is the transformation strain. The transformation mechanism is based on the motion of Shockley partial dislocations (SPD). Dislocations of type 1/6 $<112>_{fcc}$ (martensitic transformation) and 1/3 $<1\,\bar{1}\,00>_{hcp}$ (reverse transformation) glide on every other $(111)_{fcc}$ / $(0001)_{hcp}$ plane, which is the habit plane. In this way, the fcc stacking sequence, ABC, is changed to the hcp stacking order, AB, and vice versa. If these dislocations have identical Burgers vectors, a shear of $(2\sqrt{2})^{-1}$ occurs. If the sum of all Burgers vectors of these dislocations vanishes, no shear occurs. Besides this shear strain, normal strains also appear as a result of the change in inter atomic distance. In the hcp to fcc transformation, an isotropic in-plane shrinkage of the close-packed planes of about 0.021 % occurs at 420°C, whereas the lattice expands by 0.246 %

perpendicular to the close-packed planes resulting in a positive volume change of 0.2 % (calculated from [7]).

In a film on a substrate the film stress σ_f is due to strains caused by the difference between the thermal expansion of the film and the substrate, transformation strain ε_f^{tr}, plastic deformation $\varepsilon_f^{plastic}$ and densification processes ε_f^*. It is given by:

$$\sigma_f = M_f \left((\alpha_s - \alpha_f)\Delta T - \varepsilon_f^{tr} - \varepsilon_f^{plastic} - \varepsilon_f^* \right) \quad (2)$$

where α_s and α_f are the thermal expansion coefficients of the substrate and the film, M_f is the biaxial elasticity modulus of the film and ΔT the temperature difference between the actual temperature and reference temperature at which the film is stress free. The film stress can be measured through detecting the curvature of the substrate [8]. It is calculated with Stoney´s equation [9]:

$$\sigma_f = M \frac{t_s^2}{6 t_f R} \quad (3)$$

where M is the biaxial elastic modulus of the substrate, t_s and t_f are the thicknesses of the substrate and the film and R is the radius of curvature. Because of the thermal mismatch between film and substrate, a thermal stress is introduced in the film by temperature changes. The martensitic transformation should be visible as a deviation from this thermal stress. At high temperature and high stress, plastic deformation takes place.

Samples and Experiments

The results were obtained from 0.2, 0.5, 1, 2 and 3 µm thick Co films on Si substrates. A commercial 4-inch (100) Si wafer substrate was used with a 50 nm thick thermal oxide layer grown on the substrate. A 50 nm thick amorphous Si_xN_y layer was deposited by reactive sputtering of Si in an N_2-atmosphere with Ar ions. Co films were then sputtered at a rate of about 1.2 µm/h. The residual base pressure was about $4 \cdot 10^{-9}$ mbar and the Ar pressure was $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. During deposition there was no control of the substrate temperature, which rose to 96°C while depositing a 3 µm thick film. To protect against oxidation, an additional 50 nm thick amorphous Si_xN_y layer was sputtered on top of the Co films. In order to ensure that the curvature of the whole system was caused only by the Co films, a Si_xN_y layer with the same thickness as on the front side was sputtered onto the back side of the substrates [8].

The average film stress was measured with the substrate curvature method [8] using an apparatus described in [10]. Temperature cycles up to 700°C were performed in a nitrogen atmosphere with heating and cooling rates of 6 K/min. Upon Cooling the rate was reduced to 4 K/min below 100°C. A *Techni Cloth II*^{TM} paper (Texwipe Company, New Jersey, USA) was

put in the furnace in order to reduce the excess oxygen. Before sputtering, the curvature of the wafer was measured at room-temperature for reference.

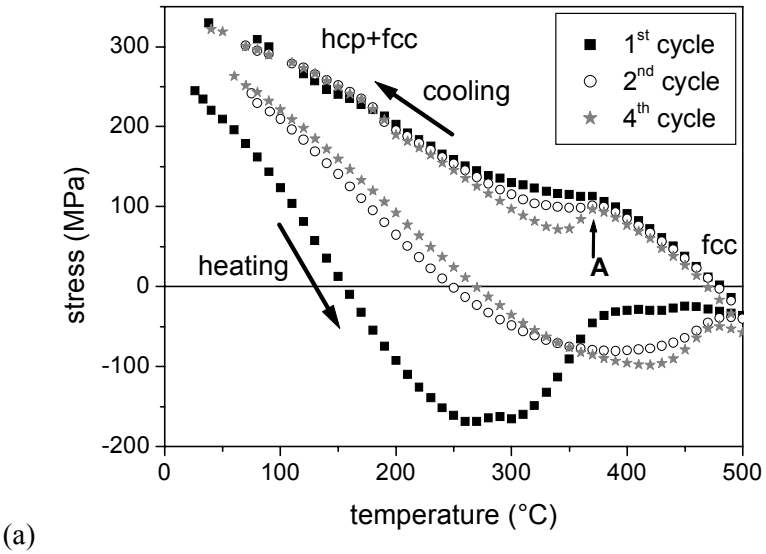
The film texture was measured by X-ray diffraction using Cu Kα radiation. X-ray diffraction experiments were also performed at the Cornell High Energy Synchrotron Source (CHESS) in Ithaca, NY, USA. These 0,2 and 3 μm thick samples were clamped onto a heating stage in a closed Be tube filled with ultra high purity nitrogen. The samples were heated four and five times before performing these experiments. The X-ray wavelength λ was selected using a double crystal Si monochromator. A position sensitive line-detector was positioned in such a way that the $(222)_{fcc}$ and $(0004)_{hcp}$ reflections of the cubic and hexagonal phases were measured simultaneously. These reflections have been too close together to be resolved by the conventional X-ray source. Due to the highly monochromatic X-rays available at CHESS and selection of λ so as to separate these peaks in 2θ, the peaks are easily and unambiguously separated. Standard texture scans were then conducted by holding 2θ constant and rotating the sample by an angle ψ about an axis perpendicular to the diffraction plane. The result is a map of the peak intensities from the $(222)_{fcc}$ and $(0004)_{hcp}$ planes as a function of the angle ψ between the film normal and the normal to the diffracting planes.

For the 3 μm thick film, λ = 0.165314 nm and 2θ = 105.7-109.4° were selected. X-ray peaks were recorded every 0.15° for ω angles from 0° to 21° and every 0.3° for ψ between 21° and 54°. In this geomety, the value of the angle ψ is limited to values less than θ, or 54°. Measurements were taken at room temperature, 100, 200, 300, 325, 350, 370, 390, 410, 430, 450, 470, 500, and 530°C during both heating and cooling. Between temperatures, the sample was heated or cooled at 25 K/min below 300°C and 6 K/min above 300°C. Two complete temperature cycles were performed. The peak areas were fitted with a linear combination of Gaussian and Lorentzian distributions after subtraction of the background using "Table Curve 4.0" software (AISN Software Inc., Mapleton, Oregon, USA). For the 0.2 μm thick film, λ = 0.165314 nm and 2θ = 117.5-122° were selected. One temperature cycle up to 500°C was performed. During cooling measurements were performed with ψ = 0° at 500°C, 355°C and room temperature

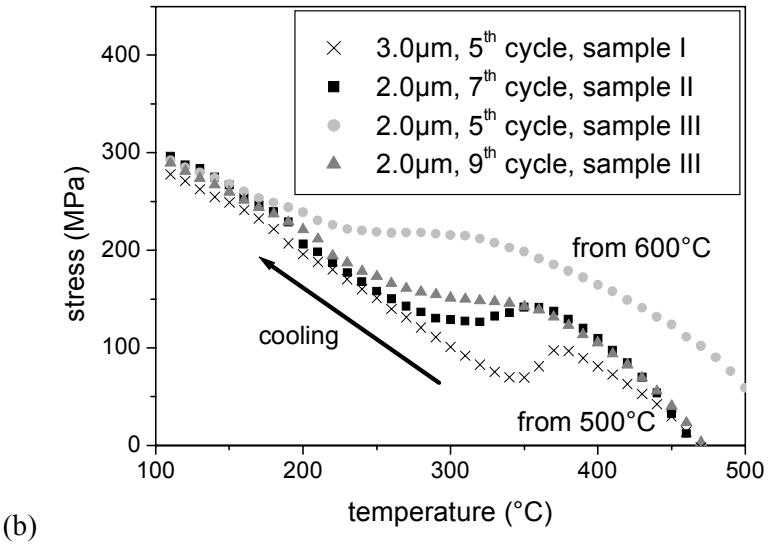
Results

The martensitic transformation manifests as a stress drop upon cooling and can be characterized by the stress maximum, σ_A, at the temperature, T_A. Although T_A does not exactly correspond to the martensite start temperature, M_S, it correlates well with M_S and may be taken as a measure of the onset of the transformation. The stress associated with TA varied with the film thickness or maximum temperature of the thermal cycles (Fig. 1(b)). As a result,

the martensitic start temperature decreased with increasing stress. It was concluded that the film stress is a critical parameter which strongly affects the martensitic transformation. Taking all measurements into account, it was found that the martensite start temperature decreases with 0.5 K/MPa tensile film stress (Fig. 2).



(a)



(b)

Fig. 1: (a) Typical σ-T-curves of 1st, 2nd and 4th temperature cycle up to 500°C of a 3 µm Co film. The martensitic transformation occurs as a stress drop during cooling. The onset of the transformation plateau or the local maximum before the stress drop is related to the martensite start temperature (A in fig. 1(a)). (b) 5th cycle and 7th cycle of two 2 µm thick Co films cycled up to 500°C, 5th and 9th cycle of another 2 µm Co film cycled up to 600°C five times and afterwards cycled up to 500°C (sample III).

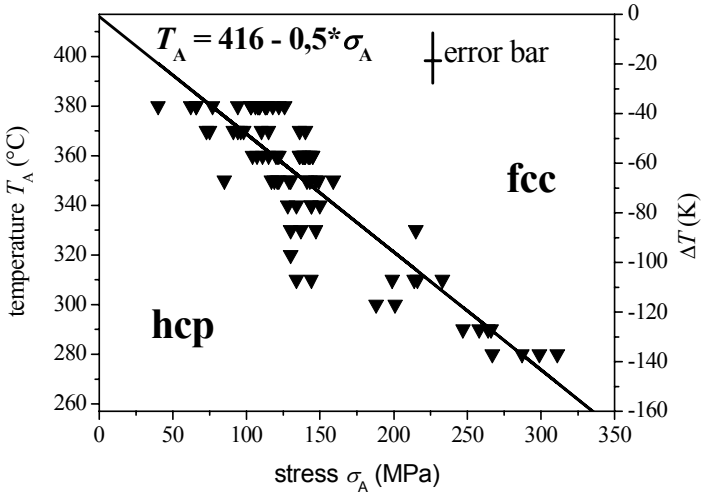
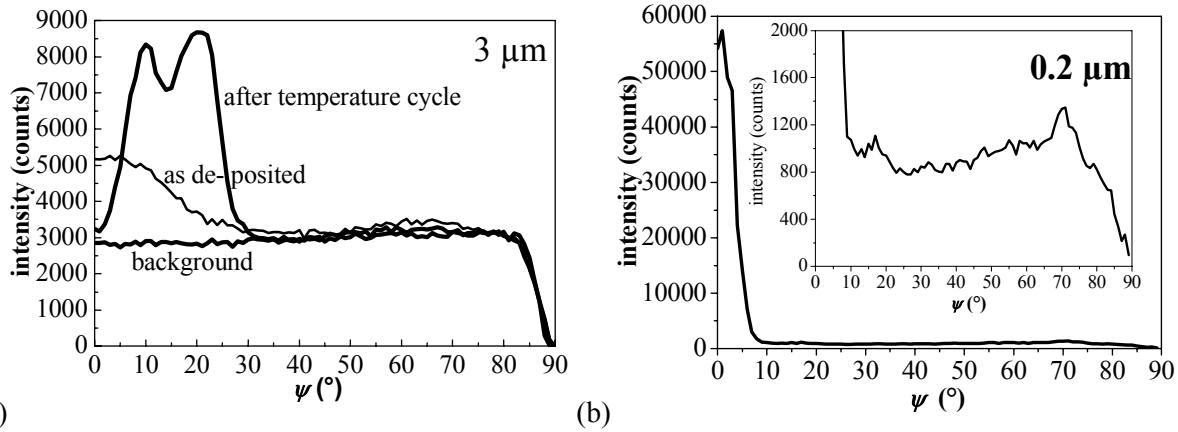


Fig. 2: Temperature T_A at A and the temperature difference ΔT between T_A (which is a little smaller than M_S) and the martensite start temperature $M_S^{bulk} = 416°C$ for stress free bulk Co as function of film stress. All data points from different samples with various film thicknesses, cycles and temperature histories are included. The error bars result from the uncertainty in determining the values for A from the curves. There is no data point that falls out of this pattern in Fig. 2. The figure shows that the martensite start temperature decreases with increasing film stress. This figure includes all data points obtained from samples with different film thickness and thermal history, for example.



(a) (b)

Fig. 3: (a) Typical ring texture of a 3 µm thick film. In the as deposited state, the film shows a very broad texture of the close-packed planes. The inclination angle ψ of these planes to the film surface is as high as 30°. After the first temperature cycle the close-packed planes of the hcp phase are inclined preferently between 10 and 20°. (b) The 0.2 µm thick films develop a strong $(111)_{fcc}/(0001)_{hcp}$ texture. The martensitic transformation is strongly hindered.

The 3 µm thick films develop a typical ring texture during the first temperature cycle as well as during a heat treatment at 400°C for 5 hours. The close-packed planes of the hcp phase are inclined between 0° and 35° to the film surface with a preference between 10° and 20° (Fig. 3(a)). The 0.2 µm thick films show a strong $(111)_{fcc}/(0001)_{hcp}$ texture (Fig. 3(b)). By increasing the film thickness, the $(111)_{fcc}/(0001)_{hcp}$ texture component decreases while the hcp

ring texture increases. The 2 µm thick films do not contain any measurable fcc components after thermal heat treatment.

Fig. 4 shows results of the synchrotron experiments at $\psi = 20.25°$. While cooling the 3 µm thick film, the $(111)_{fcc}$ peak is seen down to 390°C (Fig. 4(a)). At 370°C (Fig. 4(b)), a $(0004)_{hcp}$ peak, that belongs to the $(0001)_{hcp}$ texture component, is also present. The areas of the fcc and the hcp peaks are almost equal. Further cooling to 350°C leads to an increase in the hcp peak intensity and to a decrease in the fcc peak intensity (Fig. 4(c)). By plotting the area fractions of the hcp peaks as a function of temperature for a particular angle ψ during one cooling cycle, the progress of the transformation was obtained (Fig. 5(a)). The temperatures at which the area fraction of the hcp peak are 20, 50 or 80% were obtained by interpolation (Fig. 5(b)). The transformation begins at lower temperatures

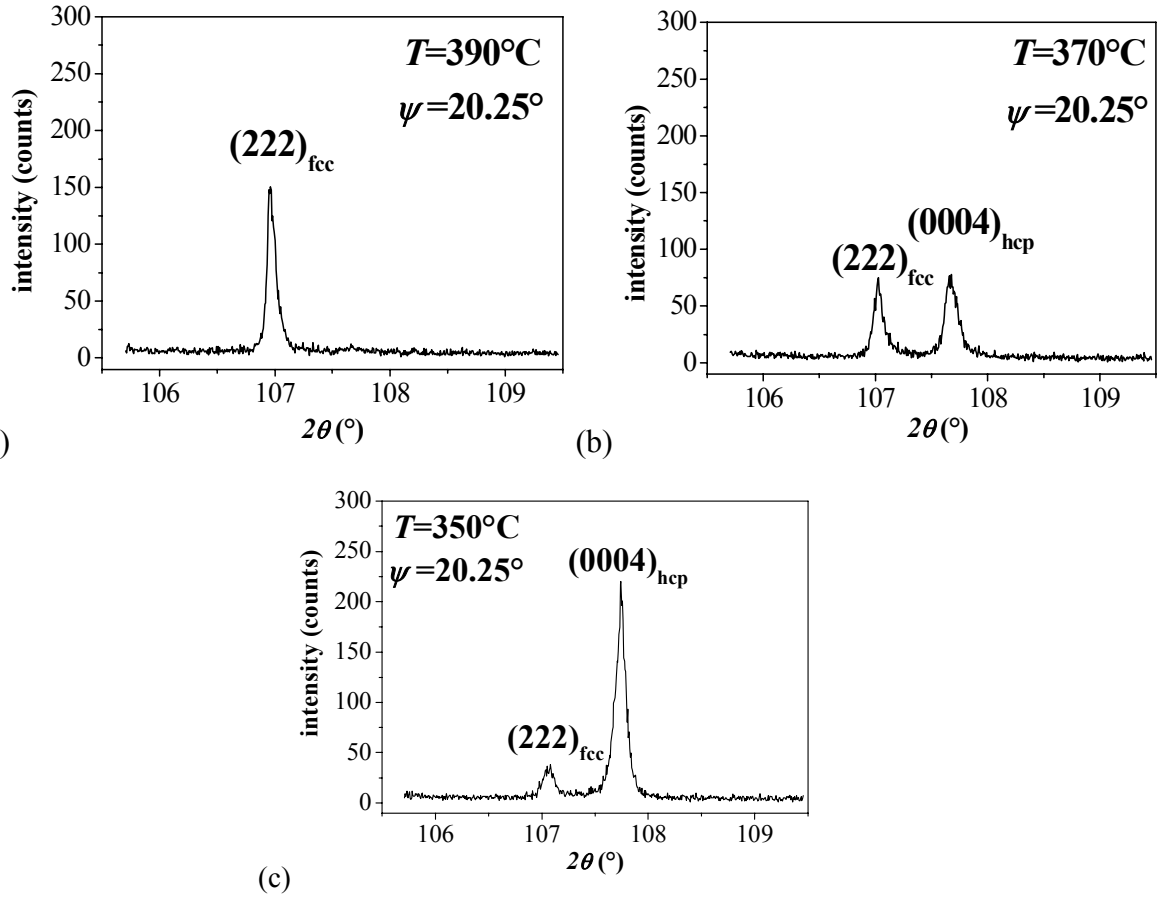


Fig. 4: 2θ Measurements with $\psi = 20.25°$ of a 3 µm thick film at (a) 390°C, (b) 370°C, and (c) at 350°C during cooling. The occurring peaks belong to the $(111)_{fcc}$ or the $(0001)_{hcp}$ texture component. At 390°C, all close packed planes belong to fcc grains. At 370°C the peak due to the fcc and the hcp phase are about equal sized, whereas at 350°C the hcp peak is bigger than the fcc peak.

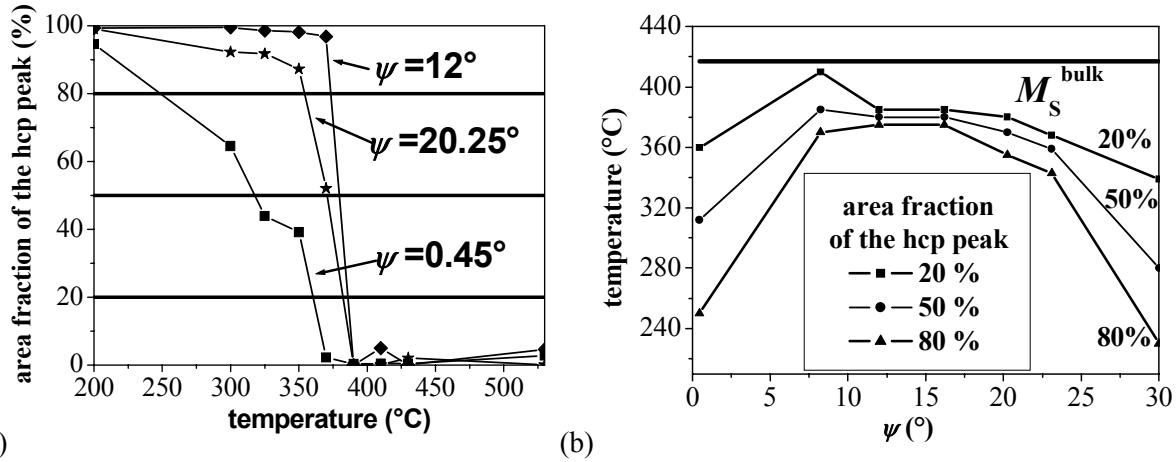


Fig. 5: Peak area fraction of the $(0004)_{hcp}$ reflection compared to the sum of the peak areas of the $(0004)_{hcp}$ and $(222)_{fcc}$ reflections as a function of (a) the temperature and (b) the angle ψ. (b) The area fractions 20, 50 and 80% are drawn as thin straight lines. The stress free Martensite start temperature M_S^{bulk} for bulk Co is 416° (thick straight line). Those grains in which the habit planes are inclined $\psi = 8.25°$, $\psi = 12°$ und $\psi = 16.2°$ show the smallest differences to M_S^{bulk} for reaching a peak area fraction of 20%, 50% and 80%. The temperature difference of an area fraction of 20% and 80% is smaller at these inclination angles than at smaller and larger angles.

than in stress-free bulk material. Furthermore, the impedance of the transformation depends on the inclination angle of the habit plane. In grains with habit planes almost parallel to the film surface and in grains with the habit planes inclined more than 16.2°, the transformation starts at a even larger undercooling and a larger temperature difference is needed for the hcp peak area fraction to grow from 20 to 80%.

Model

A Model for the nucleation of the martensitic fcc→hcp phase transformation was developed. The assumptions of the nucleation model are

(1) The transformation is carried by the motion of SPD´s.
(2) Martensite nucleates at extended structural inhomogenities such as grain boundaries and SPD´s are emitted from the nucleation site.
(3) The Burgers vectors of transformation dislocations add up to zero. The correlation length perpendicular to the habit plane can be of microscopic or mesoscopic scale and covers a multiple of 6 close packed planes.
(4) At the onset of nucleation, the transformation dislocations move individually.

The smallest nucleus is composed of three SPDs moving on every other close packed plane (Fig. 6a). When a SPD moves over a distance dx, the volume d$V = 2Ld_{111}$dx is transformed from the fcc to the hcp phase (L is the dislocation length and d_{111} the separation of close-packed planes, Fig. 6b). The associated energy change W^{chem} is the driving force for the motion of the dislocation and points for $T<T_{\text{eq}}$ always into the martensite phase (T_{eq} is the thermodynamic equilibrium temperature).

Assumption (4) implies that the lateral separation of individual dislocations is large compared to the vertical separation. Therefore, the stress field of one SPD is not screened and each SPD is exposed to the overall stress state that results in a Peach-Koehler force acting on the dislocation. Depending on the sign of the Burgers vector b and the shear stress component τ acting on the habit plane in the direction of the Burgers vector of the SPD, the Peach-Koehler force assists or obstructs the chemical driving force.

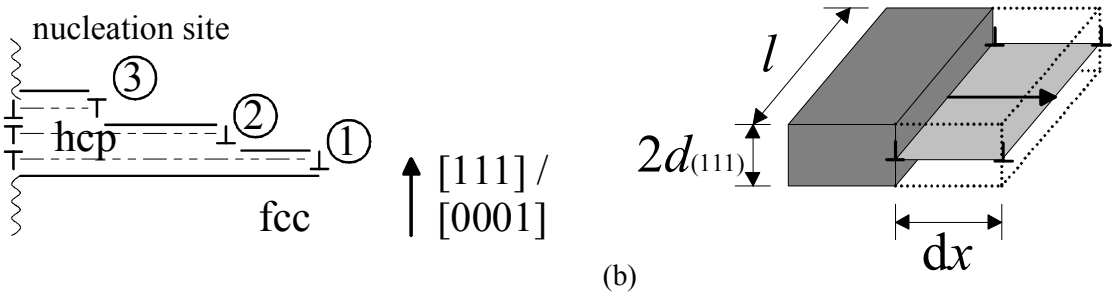
The chemical driving force is zero at the equilibrium temperature and increases with decreasing temperature. Since the three Burgers vectors of the elementary nucleus add up to zero, there is at least one dislocation for which the applied stress works against the chemical driving force. The dislocation for which the applied stress most effectively opposes the chemical driving force determines whether the nucleus growths. Mechanical equilibrium for that dislocation is given by:

$$W^{\text{chem}} + W^{\text{mech}} = 0\,. \tag{4}$$

The change of the martensite start temperature due to a stress becomes:

$$\Delta M_{\text{S}} = M_{\text{S}} - M_{\text{S}}^{\text{bulk}} = -\frac{m_{\text{i}} \cdot V^{\text{fcc}} \cdot T_{\text{eq}}}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot \Delta H} \cdot \sigma \tag{5}$$

where $\Delta G = \Delta H - M_{\text{S}}\Delta S$, $\Delta S = \Delta H/T_{\text{eq}}$, and $d_{111}/b = \sqrt{2}$, ΔH and ΔS are the differences of the



(a) (b)

Fig. 6: (a) From a nucleation site (NS) Shockley partial dislocations are emitted into an austenitic grain. The Burgers vectors of these dislocations sum up to zero. The motion of at least one type of dislocation is assisted by an applied stress (*e.g.* number 1) while the motion of at least one type is obstructed (*e.g.* number 3). (b) While moving, a Shockley partial dislocation of unit length L transforms the volume $2d_{111}L$dx to martensite.

Helmholtz enthalpies and of the entropies of the two phases, respectively, M_S^{bulk} is the martensite start temperature of the stress free bulk material and V^{fcc} is the molar volume of the fcc phase.

Discussion and conclusion

For a multitude of martensitic transformations shear stress always increases the martensite start temperature [11], since there are always martensite variants available, for which the shear stress assists the shape change. Thus, the *macroscopic shape change* controls the selection of a martensite variant and the effect of stress on the martensite start temperature. This is possible only if the shape change is produced similarly and homogeneously down to almost atomic length scale.

At variance with those observations, stress decreases the onset of the fcc to hcp transformation in Co thin films. The origin of that discrepancy is that the requirement of similar and homogeneous shape change is not fulfilled for the fcc to hcp transformation. On a microscopic (atomic) length scale, SPD´s produce a large shear strain that is the *microscopic shape change*. On a macroscopic length scale, however, the displacements of individual SPD cancel because their Burgers vectors sum up to zero. The remaining macroscopic shape change is due to changes of atomic bond lengths.

The microscopic shape change controls the effect of stress at the onset of the transformation. In all macroscopic martensite variants, there is at least one microscopic (or mesoscopic) "subvariant" for which the shear stress obstructs the martensite formation. This retardation leads to the observed decrease of the transformation temperature with increasing film stress with 0.5 K/MPa. This impedance is described by the presented model under consideration of the actual film texture. However, the dislocations producing the shape change 'see' the shear stress only at the beginning of the transformation as long as their own stress field is not screened by other dislocations. In a later stage when the dislocations move cooperatively, their Burgers vectors sum up to zero and cancel the effect of the shear stress. The resulting macroscopic shape change produces a positive work that is detected as a stress drop during the ongoing transformation.

The model presented agrees well with the observed behavior of Co thin films. Moreover, as there are no element specific assumptions, the model may also be applied to martensitic fcc to hcp transformations in bulk Co and in other materials than Co. Furthermore, it might be applied to similar transformations that are characterized by a simple change of stacking sequences.

References

[1] T. Saburi, "Ti-Ni Shape Memory Alloys in Shape Memory Materials", Eds. K. Otsuka and C. M. Wayman, Cambridge University Press, Cambridge 1998, pp. 49-96.

[2] Quanmin Su, S.Z. Hua, M. Wuttig, Journal of Alloys and Compounds, **211/212**, 460-463 (1994).

[3] Nelson, J.O. and C.J. Altstetter, Transaction of the Metallurgical Society of AIME, **230**, 1577-1583 (1964).

[4] Normanton, A.S., Metal Science, **9**, 455-458 (1975).

[5] Kato, M. and H.-R. Pak, Physica Status Solidi (b), **123**, 415-424 (1984).

[6] Kato, M. and H.-R. Pak, Physica Status Solidi (b), **130**, 421-430 (1985).

[7] Bolgov, I.S., Yu. N. Smirnov, and V.A. Finkel, The Physics of Metals and Metallography (Engl. Transl.), **17** (6), 76-79 (1964); Fiz. Metal. Metalloved., **17** (6), 877-880 (1964).

[8] Flinn, P.A., D.S. Gardner, and W.D. Nix, IEEE Transactions on Electron Devices, **ED-34**, 689-699 (1987).

[9] Stoney, G.G., Proceedings of the Royal Soviety of London A, **82**, 172-175 (1909).

[10] Keller, R.-M., S.P. Baker, and E. Arzt, Journal of Materials Research, **13** (5), 1307-1317 (1998).

[11] Patel, J.R. and M. Cohen, Acta Metallurgica, **1**, 531-538 (1953).