



Max-Planck-Institut für Metallforschung
Stuttgart

**Mechanische Eigenschaften und Mikrostruktur
epitaktischer Ag/Ni-Multilagenschichten**

Tobias Schmidt

Dissertation
an der
Universität Stuttgart

Bericht Nr. 211
Oktober 2007

Mechanische Eigenschaften und Mikrostruktur epitaktischer Ag/Ni-Multilagenschichten

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

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Tobias K. Schmidt
aus Offenbach a. M.

Hauptberichter: Prof. Dr. phil. Eduard Arzt
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Dehm
Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2007

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

Stuttgart, Juni 2007

Danksagung:

Die vorliegende Doktorarbeit wurde im Rahmen des Graduiertenkollegs (285) "Innere Grenzflächen" der Deutschen Forschungsgemeinschaft zwischen Mai 2003 bis Juni 2007 am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart angefertigt.

Ich danke vor allem Prof. Dr. E. Arzt für die Möglichkeit in seiner Abteilung zu promovieren und für die Übernahme des Hauptberichts.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. G. Dehm für die Übernahme des Mitberichts, die Unterstützung im fachlichen Bereich und für die außerordentlich gute Atmosphäre sowohl am Institut als auch auf Tagungen. Ebenso für die Gelegenheit zur Durchführung der elastischen Dehnungsmessungen am Erich Schmid Institut, Leoben (Österreich).

P. Gruber danke ich für die fachliche Unterstützung und seine Hilfsbereitschaft während der Schlussphase meiner Promotion.

Bei I. Lakemayer bedanke ich mich für die tatkräftige Unterstützung, die sie mir während der Herstellungsphase der Proben geleistet hat und für Ihre Geduld bei den Versuchen, epitaktische Schichten herzustellen.

Dr. J. Keckes und M. Martinschitz vom Erich Schmid Institut, Leoben (Österreich), möchte ich ganz herzlich für die Zusammenarbeit danken und für die Hilfe bei der Durchführung der elastischen Dehnungsmessung.

Mein Dank geht ebenfalls an das Graduiertenkolleg "Innere Grenzflächen" für die finanzielle Unterstützung, sowie seinen Professoren, Doktoranden und Studenten.

Für die schöne Zeit und das gute Betriebsklima möchte ich allen Mitarbeitern des MPI danken. Im Besonderen bei Dr. S. Orso, Dr. G. Richter & A. Richter, F. Thiele, Dr. C. Eberl.

Zu guter Letzt danke ich denjenigen, die mir den Rücken gestärkt haben, die die mir am Herzen liegen. Meiner Familie und meinen Freunden. Meiner Lebensgefährtin.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht	3
2.1 Mechanische Eigenschaften.....	3
2.2 Epitaktische metallische Schichten.....	12
2.3 Epitaktische Ag/Ni-Multilagenschichten.....	15
2.4 Chemische Eigenschaften und Materialkennwerte.....	18
3. Experimentelles	22
3.1 Schichtherstellung.....	22
3.1.1 Bestimmung der Herstellungsparameter.....	22
3.1.2 Ag/Ni-Multilagenschichten.....	22
3.2 Charakterisierung der Mikrostruktur.....	25
3.2.1 Raster-Ionen-Mikroskop.....	25
3.2.2 Röntgenographische Methoden.....	27
3.2.3 Elektronen-Rückstreu-Diffraktion (EBSD).....	29
3.3 Mechanische Eigenschaften.....	30
3.3.1 Substrat-Krümmungs-Methode.....	30
3.3.2 Nanoindentation.....	33
3.3.3 Röntgenographische Dehnungsermittlung.....	35
3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	37
3.4.1 Präparation für <i>in situ</i> TEM.....	37
3.4.2 <i>In situ</i> Transmissionselektronenmikroskopie.....	38
3.4.3 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM).....	39
4. Ergebnisse	41
4.1 Mikrostruktur.....	41
4.1.1 Bestimmung der Herstellungsparameter.....	41
4.1.2 Röntgenographische Untersuchung.....	47
4.1.3 Untersuchungen mit mikroskopischen Methoden.....	52
4.2 Mechanische Eigenschaften.....	58
4.2.1 Thermomechanische Spannungsmessung.....	59
4.2.2 Röntgenographische temperaturabhängige Dehnungsermittlung.....	70
4.2.3 Nanoindentation	74

4.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	78
4.4 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM).....	87
4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse.....	88
5. Diskussion.....	91
5.1 Bestimmung der Herstellungsparameter.....	91
5.2 Veränderung der Mikrostruktur durch Heiz-Kühl-Zyklen.....	93
5.3 Spannungs-Temperatur-Untersuchungen.....	95
5.4 Nanoindentation.....	104
5.5 <i>In situ</i> Transmissionselektronenmikroskopie.....	106
6. Schlussfolgerung.....	115
English Summary.....	119
Literaturverzeichnis.....	122

Liste der verwendeten Abkürzungen

A	projizierte Kontaktfläche
AES	Auger-Emissions-Spektroskopie-Analyse
CLP	Confined Layer Propagation-Modell
D	Diffusion
D_0	Diffusionskonstante
DD	Dislocation Dynamic Simulations
E	Elastizitätsmodul
$E(\varepsilon)$	elastische Energie zur Dehnung
EAM	Embedded Atom Method
EBSD	Elektronen-Rückstreu-Diffraktion
EDX	energie-dispersive röntgenographische Analyse
FIB	Focussed Ion Beam Microscope
G	Schubmodul
G_{biax}	biaxialer Schubmodul
G_f	Schubmodul Film
G_S	Schubmodul Substrat
H	Härte
H_0	Härte des Massivmaterials
K	Krümmung
K_f	Krümmung Substrat mit Film
K_S	Krümmung unbeschichtetes Substrat
MBE	Molecular Beam Epitaxy
M	biaxialer E-Modul
M_f	biaxialer E-Modul des Films
M_S	biaxialer E-Modul des Substrats
N	Anzahl der Versetzungen
P	Last
PVD	Physical Vapor Deposition
Q	Aktivierungsenergie
R	Loschmidtsche Zahl
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop

T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
W	gesamte Energie
XRD	X-ray Diffraction
a	Gitterparameter
a^+	Abstand benachbarter Netzebenen
a^*	Ausdehnungskoeffizient
at. %	Atomprozent
b	Burgersvektor
b_i	Burgersvektor mit Richtungskomponente
d	Korngröße
f	Grenzflächenspannung
h	Schichtdicke
h_f	Gesamtschichtdicke
h_s	Substratdicke
k_{HP}, k'_{HP}	Hall-Petch-Konstante
m	Beugungsordnung
n	Materialparameter
q	Quellgröße
s	Positionsangabe im Nix-Modell
$t(T)$	Zeit als Funktion der Temperatur
w	Breite eines Versetzungshalbringes
x	Diffusionsweg
α	Faktor
χ	Kippwinkel
ε	Dehnung
γ_{AgNi}	Arbeit zur Bildung der Ag/Ni-Grenzfläche
φ	Drehwinkel
κ	numerische Konstante
λ	Lagendicke

λ_A	Lagendicke des Materials A
λ_B	Lagendicke des Materials B
$\lambda_{CuK\alpha}$	Röntgenstrahlung der Wellenlänge 0,154056 nm
Λ	Periodizität
ν	Poissonzahl
2θ	Glanzwinkel
σ	Spannung
σ_0	Fließspannung des Massivmaterials
σ_k	kritische Spannung
$\bar{\sigma}_{krit}$	Konstante aus dem Hall-Petch- und Li-Modell
τ^*	Schubspannungsparameter
τ_0	Schubspannung des Massivmaterials
τ_{equi}	Schubspannung im Gleichgewicht
τ_{HP}	kritische Schubspannung des Hall-Petch-Modells
τ_Q	Schubspannung zur Aktivierung einer Versetzungsquelle

Tobias Karsten Schmidt

Mechanische Eigenschaften und Mikrostruktur epitaktischer Ag/Ni-Multilagenschichten
Institut für Metallkunde, Universität Stuttgart und Max-Planck-Institut für Metallforschung
Stuttgart, 2007.

121 Seiten; 78 Abbildungen; 6 Tabellen.

Kurzzusammenfassung

Um den immer höheren technischen Anforderungen an neue Materialien gerecht zu werden, ist es erforderlich, das Grundlagenwissen über dünne Schichten oder Multilagenschichten ständig zu erweitern. Diese Arbeit untersucht erstmals die Mikrostruktur und das mechanische Verhalten dünner epitaktischer Ag/Ni-Multilagenschichten. Bisherige Untersuchungen wurden nur an polykristallinen Multilagenschichten oder epitaktischen Einzelschichten durchgeführt.

Die Herstellung der epitaktischen Ag/Ni-Multilagenschichten auf (111) orientierten Si-Substraten wurde unter Ultrahochvakuum (UHV) mit Hilfe eines Kathodenzerstäubungsverfahrens durchgeführt. Die Dicke der alternierend aufgetragenen Ag- und Ni-Lagen variiert zwischen 100 und 400 nm, während die Gesamtdicke der Multilagenschichten zwischen 200 und 800 nm liegen.

Die Härte und die Fließspannungen der Ag/Ni-Multilagen wurden mit einem Nanoindentationsverfahren, der Substrat-Krümmungs-Methode und einer röntgenographischen Dehnungsermittlung bestimmt. Die Härte der Multilagenschichten nimmt Werte an, die zwischen 1,5 und 2,0 GPa liegen. Die Einzelschichten haben eine Härte von 0,5 GPa für Ag und 1,8 GPa für Ni. Die ermittelten Fließspannungen der Ag/Ni-Multilagenschichten variieren zwischen 350 und 800 MPa; die Spannungen der Einzelschichten liegen für Ag bei 100 MPa, für Ni bei 450 MPa. Sowohl die Härte als auch die Fließspannungen nehmen mit kleiner werdenden Lagendicken zu.

HRTEM-Untersuchungen und *in situ* TEM-Versuche haben gezeigt, dass die Ag/Ni-Grenzflächen semi-kohärent sind und unabhängig von der Lagendicke als Quellen und Senken für Versetzungen dienen. Dort gebildete Halbringe führen zu Threading-Versetzungen, wenn sie mit gegenüberliegenden Versetzungen oder Grenzflächen kombinieren. Eine Transmission der Versetzungen durch eine Grenzfläche wurde nicht beobachtet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden mit verschiedenen Modellen, die sich mit der Festigkeit in dünnen Schichten und Multilagenschichten beschäftigen, verglichen. Die bedeutendsten sind das Modell von Nix-Freund, das Quellenmodell nach von Blanckenhagen und das Hall-Petch-Modell.

Tobias Karsten Schmidt

Plasticity and microstructure of epitaxial Ag/Ni-multilayers
Institute of Physical Metallurgy, University of Stuttgart and
Max-Planck-Institute for Metals Research Stuttgart, 2007
121 pages; 78 figures; 6 tables

Abstract

To meet the still increasing technical demands of new materials, it is required to improve basic knowledge of thin films and multilayers. This thesis describes the microstructure and mechanical behaviour of thin epitaxial Ag/Ni-multilayers. Former investigations were only done on polycrystalline multilayers or epitaxial single layers.

The manufacture of epitaxial Ag/Ni-multilayers on (111) orientated Si-substrates was performed by a magnetron sputtering technique under ultra high vacuum (UHV). The thickness of the alternating Ag- and Ni-layers varies between 100 and 400 nm, the thickness of the whole film varies between 200 and 800 nm.

Hardness and flow stress of Ag/Ni-multilayers were measured with a nanoindentation technique, a substrate curvature method and by X-ray diffraction. The hardness of these multilayers varies between 1.5 and 2.0 GPa. The Ag single film hardness is 0.5 GPa and Ni film 1.8 GPa. The flow stress of the Ag/Ni-multilayers varies between 350 and 800 MPa. The Ag single layer shows a flow stress of 100 MPa and Ni of 450 MPa. Both hardness and flow stress increase with decreasing layer thickness.

In situ TEM and HRTEM experiments showed a semicoherent Ag/Ni-interface. It was observed that these interfaces act as sources and sinks. Dislocation loops formed at the interface expand and shrink according to the stress state. They combine with loops from the opposite interface or with the interface itself and form threading dislocations. Dislocation loops penetrating an interface were not observed.

Results were compared with various models which simulate flow stress in thin films and multilayers. The most important models are calculated by Nix-Freund, the Source-model after von Blanckenhagen and the Hall-Petch-model.

1. Einleitung

Einige elektronische Komponenten und Hochleistungs-Strukturwerkstoffe der heutigen Zeit machen sich die positiven Eigenschaften zu nutzen, welche die Dünnschicht-Technologie bietet, dazu gehören mikroelektronische Bauteile, magnetische Speichermedien und Oberflächenbeschichtungen. Die plastischen Eigenschaften dünner Schichten werden durch Versetzungsbewegungen bestimmt, die durch mehrere Nanometer dicke Schichten in ihrer Bewegung eingeschränkt werden. Ebenso haben 3D Defekte starke Auswirkungen auf die elektronischen und mechanischen Eigenschaften. Durch Elektromigration können sich beispielsweise Poren an Korngrenzen bilden, die senkrecht zum Stromfluss verlaufen. Einige Untersuchungen haben sich ausführlich mit dem Verhalten dünner Schichten aus kubisch flächenzentrierten (kfz) Metallen befasst, darunter sowohl polykristalline als auch epitaktische Schichten. Dabei ergaben sich Unterschiede im plastischen Verhalten, die auf das Vorhandensein von Korngrenzen zurückgeführt wurden. Eine weitere Anwendung dünner Schichten besteht in der Verwendung von Multilagenschichten, die sich durch hohe Stabilität gegen mechanische Belastungen oder durch interessante magnetische Eigenschaften auszeichnen. Metallische Multilagenschichten wurden verstärkt mit Mikrohärt-Verfahren untersucht. Diese Experimente wurden jedoch nur an polykristallinen Multilagenschichten mit Korngrößen durchgeführt, die nicht im Zusammenhang mit der Lagendicke standen. Analytische Methoden, die sich mit der Untersuchung von Multischichtsystemen befassen beziehen sich auf einkristalline Lagen, die durch semi-kohärente und kohärente Grenzflächen getrennt sind. Diese Grenzflächen sind in den Modellen für Versetzungen durchlässig.

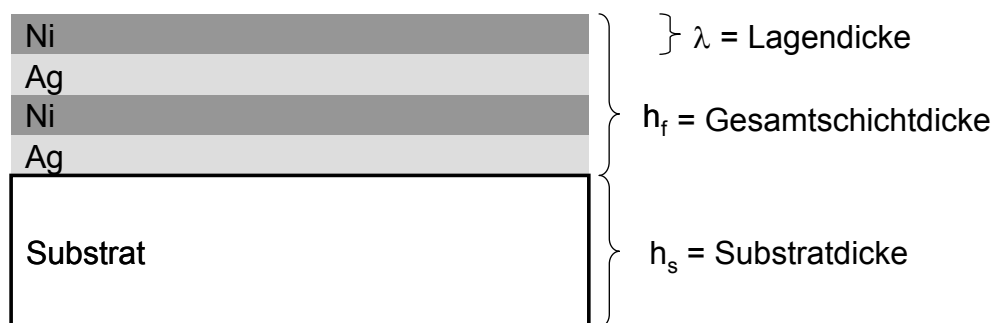


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung einer Ag/Ni-Multilagenschicht

1. Einleitung

Diese Arbeit befasst sich erstmals mit dünnen Schichten, die aus mehreren einkristallinen Lagen aus zwei unterschiedlichen kfz Metallen bestehen. Sie hat das Ziel, den Einfluss semi-kohärenter Grenzflächen zwischen den Schichten auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen und die Verformungsmechanismen aufzuklären. Durch einen wohl definierten Aufbau hinsichtlich der Lagendicken, einkristallinem Gefüge und definierten Grenzflächen, wird das Zusammenspiel zwischen Lagendicke, Gesamtschichtdicke, Versetzungsbewegung und Festigkeit zugänglich. Dabei soll vor allem geklärt werden, auf welche Art sich Versetzungen in diesen Systemen bewegen und ob sich die so gewonnenen Erkenntnisse mit den Ergebnissen der Untersuchungen an Einzelschichten in Zusammenhang bringen lassen, oder ob diese auf Effekte des Multilagenschichtsystems zurückzuführen sind.

Die Verwendung von epitaktischen Ag- und Ni-Lagen erlaubt es, eine Brücke zwischen experimentellen und analytischen Methoden zu schlagen. Die experimentell gewonnenen Erkenntnisse schaffen die zur Analyse notwendigen Rahmenbedingungen, die es zukünftig erlauben, bestehende analytische Modelle zu verbessern und gegebenenfalls neue Modelle zu entwickeln, um Praxis und Theorie zu vereinen.

2. Literaturübersicht

Dieses Kapitel ist in vier Unterkapitel aufgeteilt, die einen ausführlichen Überblick, der von den mechanischen bis zu den mikrostrukturellen Eigenschaften reicht, bieten.

Zunächst wird dabei auf bestehende Modelle zur Plastizität eingegangen und auf die damit verbundenen Versetzungsbewegungen in dünnen Schichten, unter anderem von Freund [01], Nix [02, 03], von Blanckenhagen [04, 05], Li [06] und Anderson [07]. Ebenso wird das Mikrohärte-Verhalten von Multilagenschichten unterschiedlicher Lagendicken und bestehend aus verschiedenen kfz Materialien betrachtet.

Die Besonderheit der untersuchten epitaktischen Ag/Ni-Multilagenschichten erfordert einen breit gefächerten Überblick über die mechanischen Eigenschaften dünner Schichten, insbesondere einen Vergleich zwischen dem thermomechanischen Verhalten polykristalliner und epitaktischer Schichten an den Materialsystemen Al und Cu.

Epitaktische Ag/Ni-Multilagenschichten wurden bisher nur zur Bestimmung der Grenzflächenenergie herangezogen. Um einige Fragestellungen zum thermischen Verhalten und zu möglichen Einflüssen der Grenzflächenenergie auf die mechanischen Eigenschaften vorweg zu nehmen, sind diese Erkenntnisse mit in das dritte Unterkapitel der Literaturübersicht eingeflossen.

Im vierten Unterkapitel folgt eine Zusammenstellung verschiedener chemischer und physikalischer Fakten des Materialsystems Ag/Ni. Dies ist erforderlich, um Einflüsse durch Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften auf das mechanische Verhalten untersuchen zu können.

Thermomechanische Untersuchungen an epitaktischen Multilagenschichten sind bisher nicht in der Literatur vorhanden.

2.1 Mechanische Eigenschaften

Ebenso wie in dünnen Schichten ist die eingeschränkte Bewegung der Versetzungen in mehrlagigen Schichten für die extrem hohen Fließspannungen verantwortlich. Berücksichtigt man, wie stark die Bewegung einer einzelnen Versetzung in einer dünnen Schicht eingeschränkt ist, wird ersichtlich, dass dünne Schichten um ein Vielfaches fester sind als

2. Literaturübersicht

Massivmaterialien. Abbildung 2-1 zeigt die Bewegung einer Versetzung auf einer Gleitebene durch eine einkristalline dünne Schicht, welche unter biaxialer Spannung steht. Da die Versetzung nur in der Schicht gleiten und nicht in das Substrat eindringen kann, wird sie gezwungen, nahe der Grenzfläche Schicht/Substrat ein Versetzungssegment abzulegen. Versetzungen dieser Art werden als Threading-Versetzung bezeichnet.

Die kritische Spannung σ_k , die notwendig ist, um die Versetzung durch die Schicht zu bewegen, wurde von Freund [01] berechnet:

$$\sigma_k = -\frac{G}{4\pi h b_1 (1-\nu)} \left\{ \left[b_1^2 + b_2^2 + (1-\nu)b_3^2 \right] \log\left(\frac{2h}{b}\right) - \frac{1}{2}(b_1^2 + b_2^2) \right\} \quad (2-1)$$

dabei entspricht b_i den einzelnen Richtungskomponenten des Burgersvektors, h ist die Schichtdicke, G der elastische Schubmodul und ν die Poissonzahl. Alle Parameter beziehen sich auf die Schicht.

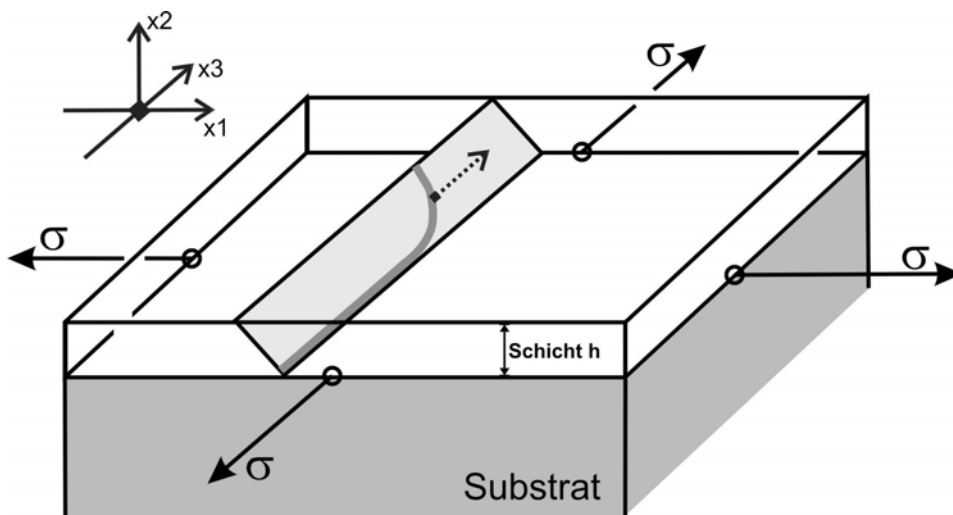


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung einer Versetzung, die sich aufgrund einer biaxialen Spannung σ auf einer (111) Gleitebene durch eine dünne Schicht mit der Dicke h bewegt.

Die Schichtdicke h hat von den in Gleichung (2-1) angegebenen Parametern den größten Einfluss auf die kritische Spannung. Näherungsweise besteht zwischen diesen beiden Größen ein umgekehrt proportionales Verhalten. Betrachtet man eine passivierte Schicht, so erhöht sich die kritische Spannung, weil die Versetzung ebenfalls ein Versetzungssegment nahe der Grenzfläche Schicht/Passivierung ablegt.

Hinzu kommt, dass sich die Wechselwirkungen je nach Art der Grenzfläche unterscheiden können. So ist es möglich, dass Bildkräfte den Abstand des abgelegten Versetzungssegments zur Grenzfläche erhöhen und damit die effektive Schichtdicke für nachfolgende Versetzungen weiter eingeengt wird (Abbildung 2-2).

2. Literaturübersicht

Die Bildkräfte werden durch die unterschiedlichen Schubmodule der Materialien, zwischen denen die Grenzfläche verläuft, beeinflusst. Um diesen Einfluss geltend zu machen, führt Nix [02] einen Parameter κ mit:

$$\kappa = \frac{G_f - G_S}{G_f + G_S} \quad (2-2)$$

ein, der die Bildkräfte berücksichtigt.

Die Indizes f und S des Schubmoduls G stehen für die metallische Schicht (f) bzw. das Substrat (S). Mit dieser Annahme beträgt die Spannung τ_{equi} , die benötigt wird, um die Fehlpassungsversetzung an der Position s zu halten:

$$\tau_{equi} = \frac{G_f b}{4\pi} \left[\frac{\kappa}{h-s} + \frac{1}{s} - \frac{\kappa}{h+s} \right]. \quad (2-3)$$

und die dazugehörige Schubspannung τ_k , um die Versetzung durch die Schicht zu bewegen:

$$\tau_k = \frac{G_f b}{4\pi} \left[\log\left(\frac{s}{b}\right) + \kappa \log\left(\frac{h-b}{h-s}\right) - \kappa \log\left(\frac{h+s}{h+b}\right) \right] \quad (2-4)$$

Die Festigkeitssteigerung durch unterschiedliche Schubmodule der beteiligten Materialien ist moderat und beträgt nach dieser Methode für besonders steife Substrate ungefähr 30% [02]. Das gilt für unpassivierte Schichten mit einer Schraubenversetzung, die auf einer Gleitebene senkrecht zur Grenzfläche Substrat/Schicht gleitet.



Abbildung 2-2: Schematische Darstellung einer dünnen Schicht mit der Dicke h und einer Versetzung, die sich an der Grenzfläche Substrat/Schicht mit dem Abstand $h-s$ abgelegt hat. Die effektive Schichtdicke beträgt s .

Hindernisse in Form von Fehlpassungsversetzungen an den Grenzflächen können mit Versetzungen anderer Gleitebenen Wechselwirken. In der Realität können diese Hindernisse sowohl abstoßende als auch anziehende Wirkung auf andere Versetzungen haben, mit dem Ergebnis, dass sich die effektive Schichtdicke mehr oder weniger stark verringert (Abbildung 2-3). Bei einer Multilagenschicht ist zu erwarten, dass dieser Effekt durch die Anwesenheit von zwei Grenzflächen noch verstärkt wird.

2. Literaturübersicht

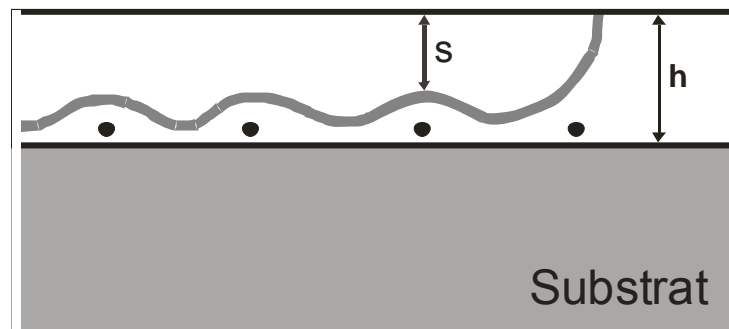


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung einer Versetzung, die durch Fehlpassungsversetzungen an der Grenzfläche Substrat/Schicht eingeschränkt wird.

Nix [02] hat einige dieser Beispiele für den Fall einer einfachen Schraubenversetzung, die sich auf einer Gleitebene senkrecht zum Substrat bewegt, analytisch berechnet und postuliert, dass Versetzungswechselwirkungen durch Grenzflächenversetzungen die Beweglichkeit von Versetzungen einschränken und eine Festigkeitssteigerung bewirken. Nix [02] berechnet mit dem vereinfachten Modell einer Schraubenversetzung in einer dünnen Schicht, anhand des Beispiels einer $1\ \mu\text{m}$ dicken Al-Schicht mit Al_2O_3 -Passivschicht auf Si-Substrat (Abbildung 2-4), eine Festigkeitssteigerung um das 6,6-fache. Das ergibt mit der Fließgrenze von reinem Al, die von Nix mit 23 MPa [02] angegeben wird, eine biaxiale Fließspannung von etwa 150 MPa. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit Daten von Venkatraman und Bravman [08] für passivierte Al-Schichten.

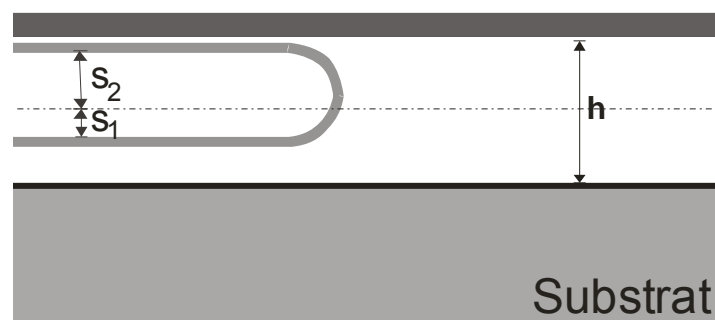


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung einer dünnen Schicht mit der Dicke h und einer Versetzung, die sich sowohl auf der Grenzfläche Substrat/Schicht als auch auf der Grenzfläche Schicht/Passivierung abgelegt. Die effektive Schichtdicke beträgt $s_1 + s_2$.

Pant *et al.* haben mit versetzungsdynamischen Simulationen (engl.: Dislocation Dynamic Simulations; DD) die Versetzungswechselwirkungen in einkristallinen dünnen Schichten aus kfz Metallen simuliert [09, 10]. Es wurden zwei Fälle untersucht. Fall I: Der Einfluss von Fehlpassungsversetzungen an der Grenzfläche Schicht/Substrat auf

2. Literaturübersicht

Versetzungen, die auf (111) Ebenen gleiten. Fall II: Die Wechselwirkungen zwischen zwei Versetzungen auf sich kreuzenden $\{111\}$ Gleitebenen.

Die Untersuchung an 800 nm dicken Filmen ergab, dass im Fall I die Fehlpassungsversetzungen nur zu einer Erhöhung der kritischen Spannung zur Überwindung eines Hindernisses von maximal 30 % bewirken. Der Fall II bewirkt eine Festigkeitssteigerung von 11 %, wenn die Versetzungen nicht miteinander kombinieren. Dies ist bei Versetzungen der Fall, die sich auf parallel zueinander liegenden Gleitebenen bewegen. Bei Kombination der Versetzungen kann es je nach Konstellation der Gleitebenen und Gleitrichtungen zu einer Erhöhung der kritischen Schubspannung um das 3-fache oder um das 23-fache kommen.

Im Gegensatz zu den Berechnungen von Nix [02] kommt es bei Pant [09, 10] zu sehr viel geringeren Steigerungen der Festigkeiten durch Fehlpassungsversetzungen. Dabei muss beachtet werden, dass Nix von einem vereinfachten Modell mit Schraubenversetzungen auf $\{100\}$ Gleitebenen ausgegangen ist.

Ein Modell, das die Festigkeit in dünnen Schichten anhand von Versetzungsquellen beschreibt, wird von von Blanckenhagen vorgeschlagen [04, 05]. Ebenso wie beim Hall-Petch-Modell [11, 12] kommt es beim Versetzungsquellen-Modell zur plastischen Verformung, sobald die Spannungen innerhalb eines Kornes durch Versetzungsaufstau ein bestimmtes Maß überschreiten. Die Versetzungen werden bei diesem Modell durch eine Frank-Read-Quelle erzeugt. Die Schubspannung τ_Q , die benötigt wird, um eine Versetzungsquelle der Größe q in einer Schicht der Dicke h zu aktivieren, liegt in dünnen Schichten über der Schubspannung von Massivmaterialien und beträgt [04]:

$$\tau_Q = \frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{1}{q} \cdot \ln\left(\frac{\beta \cdot q}{b}\right) \quad (2-5)$$

Die Gleichung gilt nur für Schichten in denen die Schichtdicke h größer als die Korngröße d ist. Für den Faktor $\beta = 3,0$ ergeben sich die besten Übereinstimmungen mit den zur Aktivierung der Quelle benötigten simulierten Spannungen. Nach von Blanckenhagen [04, 05] sind die kleinsten einschränkenden Dimensionen festigkeitsbestimmend.

2. Literaturübersicht

Neben dem für Massivmaterialien herangezogenen Hall-Petch-Modell [11, 12] gibt es eine Variation des Modells von Li [06]. Dieses berücksichtigt unter Anderem einen Versetzungsaufstau, der von einer Gleitebene aus in zwei entgegengesetzte Richtungen verläuft (Abbildung 2-5). Li bezeichnet dieses Modell als beidseitig endenden Versetzungsaufstau (Gleichung (2-7)). Dabei verändert sich die Hall-Petch-Gleichung

$$\sigma_k = \sigma_0 + \sqrt{\frac{2G^2 b(2-\nu)}{4\pi(1-\nu)}} \cdot \sigma_{krit} \frac{1}{d}, \quad (2-6)$$

mit $\sigma_{krit} = G/30$, um den Faktor 2 zu

$$\sigma_k = \sigma_0 + 2 \sqrt{\frac{2G^2 b(2-\nu)}{4\pi(1-\nu)}} \cdot \sigma_{krit} \frac{1}{d} \quad (2-7)$$

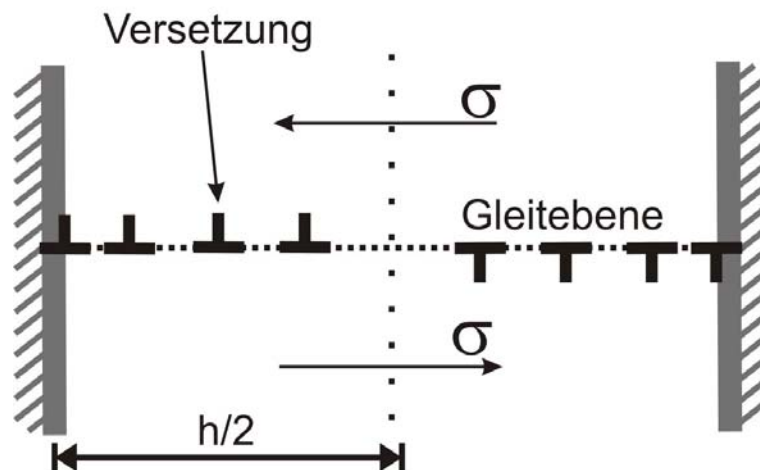


Abbildung 2-5: Beidseitig endender Versetzungsaufstau nach dem Modell von Li [06].

Härtemessungen mit Hilfe der Nanoindentation sind eine häufig verwendete Methode um ultradünne Mehrschichtsysteme zu untersuchen. Zahlreiche Versuche [13 - 18] haben gezeigt, dass die gemessenen Härten von Mehrschichtsystemen quantitativ in Übereinstimmung mit dem Hall-Petch-Verhalten stehen:

$$\sigma_k = \sigma_0 + \frac{k_{HP}}{\sqrt{d}} \quad (2-8)$$

Dabei ist d die Korngröße, σ_k die Fließspannung, k_{HP} die materialspezifische Hall-Petch-Konstante und σ_0 die Fließspannung des Massivmaterials mit einer Korngröße von $d \rightarrow \infty$.

2. Literaturübersicht

Angewendet auf die Härte von Mehrschichtsystemen wird angenommen, dass sich die Härte H in Abhängigkeit von der über die gesamte Schicht konstant bleibenden Lagendicke λ wie folgt verhält:

$$H = H_0 + \frac{k_{HP}}{\sqrt{\lambda}} \quad (2-9)$$

Dabei ist anzumerken, dass alle untersuchten Schichten polykristallin sind [13, 14, 15, 19, 20]. Die analysierten epitaktischen Cu/Ni-Multilagenschichten haben semi-kohärente Phasengrenzen [19]. Epitaktische Multilagenschichten mit kohärenten Grenzflächen sind nicht in bisherige Untersuchungen mit eingeflossen.

Misra *et al.* [13, 14, 15, 19, 20] befassen sich hauptsächlich mit dem Verhalten von ultradünnen Multilagenschichten. Unter Anderem haben sie die Härte von Multilagenschichten mit Lagendicken > 50 nm mit dem Hall-Petch-Verhalten beschrieben.

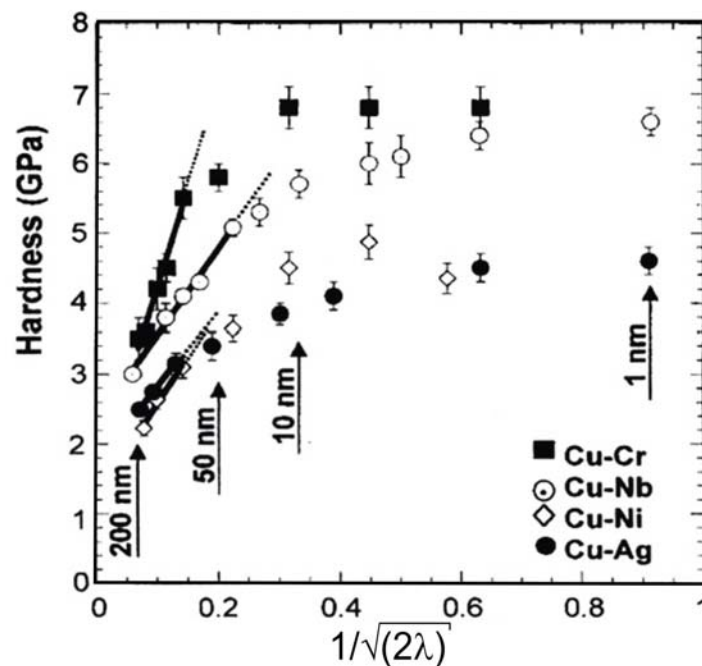


Abbildung 2-6: Härte über der reziproken Wurzel der Lagendicke λ . Für Lagendicken, die größer als 50 nm sind, verhält sich die Härte linear und steht in Übereinstimmung mit dem Hall-Petch-Mechanismus [15].

Bei Lagendicken von $\lambda < 50$ nm ist kein Trend erkennbar, die Härte bleibt annähernd konstant. Ein ähnliches Verhalten wurde bei thermomechanischen Spannungs-Messungen an dünnen Einzel-Schichten beobachtet [21]. Ab Schichtdicken kleiner als 400 nm zeigten diese ein Plateau der Spannungen.

2. Literaturübersicht

Wiederhirn zeigt in seiner Arbeit [22], dass das Fließspannungs-Plateau von einem Messartefakt verursacht wird. Bei den Plateauwerten handelt es sich um keine echten Fließspannungen, die Schichten befinden sich noch im elastischen Bereich. Besonders ultradünne Schichten erreichen durch die geringen thermoelastischen Dehnungen nicht die zum Fließen erforderlichen Spannungen.

Die von Misra *et al.* [13, 14, 15, 19, 20] untersuchten Multilagenschichten weisen in ihrer Korngröße keine Korrelation mit den Lagendicken auf. Die Korngröße wird nicht in die Untersuchungen einbezogen, auch nicht in Fällen für $d < \lambda$. Besonders in den Größenbereichen, in denen Hall-Petch-Verhalten postuliert wird, ist das Verhältnis Korngröße zu Lagendicke entscheidend. Des Weiteren werden von Misra *et al.* [13, 14, 15, 19, 20] keine Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zur Analyse des Versetzungsverhaltens durchgeführt, um den Hall-Petch-Mechanismus zu bestätigen. Diese Umstände zeigen, dass die Härte von Multilagenschichten ebenso von der Korngröße der Multilagenschichten beeinflusst werden kann und nicht nur eine Funktion der Lagendicke ist. Untersuchungen von Cammarata *et al.* [23] und Clemens *et al.* [16] haben ebenfalls ein Hall-Petch-Verhalten für die von ihnen untersuchten Multilagenschichten postuliert.

Andere Härteuntersuchungen an Multilagenschichten mit der Periodizität $\Lambda = \lambda_A + \lambda_B$ [24] haben zu einem von Hall-Petch abweichenden Potenzgesetz geführt.

$$H = H_0 + k\Lambda^{-n} \quad (2-10)$$

Dabei ist H die Härte der Multilagenschicht und H_0 die Härte des Massivmaterials. k und n sind vom Material und den Messparametern abhängige Konstanten.

Ein Vergleich der Funktionen $H = F(\lambda)$ mit $\sigma = F(h)$ ist gleichbedeutend mit einem Vergleich des Hall-Petch-Modells mit dem Nix-Freund-Modell. Beide haben ihre Berechtigung, aber eine Aussage, welches dieser Modelle dem realen Verhalten der Versetzungen in dünnen Mehrschichtsystemen entspricht, kann nur durch weitere Untersuchungen, z.B. *in situ* TEM-Untersuchungen getroffen werden.

TEM-Untersuchungen von Anderson *et al.* [07] an Multilagenschichten mit unterschiedlichen Lagendicken haben zu mehreren Ergebnissen geführt. Untersucht werden die Schichtmaterialien Cu und Ni, die ein System mit vollständiger Mischungslücke bilden.

Die Multilagenschichten mit alternierenden 30 nm Cu- und 60 nm Ni-Lagen zeigen Versetzungen, die sich in der Ni-Lage ähnlich wie beim Orowanmechanismus ausbauchen. Diese Versetzungssegmente werden entlang der kohärenten Grenzflächen beobachtet [07]. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit TEM-Untersuchungen von Moffat [25] an

2. Literaturübersicht

Multilagenschichten. Weiterhin werden Versetzungen von einer Versetzungsquelle an der Cu/Ni-Grenzfläche emittiert. Diese anfangs ausgebauchten Versetzungen bauchen sich bis zur gegenüberliegenden Grenzfläche aus, um sich im Anschluss daran wie die von Nix-Freund beschriebenen Threading-Versetzungen [26] fortzubewegen. Es wird von Anderson angenommen [07], dass diese Versetzungen durch die kohärenten Grenzflächen transmittieren. Während der *in situ* TEM-Untersuchungen war es nicht möglich, eine vollständige Analyse des Gleitsystems durchzuführen [07]. Die untersuchten TEM-Proben zeigen Risse an ihren Rändern und dort lokal Versetzungsanhäufungen, die sich durch wiederholte Aktivierung einer Frank-Read-Quelle gebildet haben könnten. Laut Anderson *et al.* [07] stehen die beobachteten Ereignisse in guter Übereinstimmung mit dem Hall-Petch-Mechanismus. Diesen beschrieben Anderson *et al.* [07] quantitativ durch:

$$\tau_{HP} = \tau_0 + \left(\frac{Gb\tau^*}{\pi\lambda} \right) \quad (2-11)$$

τ_{HP} ist die absolute kritische Schubspannung der Multilagenschichten nach dem Hall-Petch-Mechanismus, τ_0 entspricht der kritischen Schubspannung des Massivmaterials und N der Anzahl der Versetzungen, die an den Grenzflächen aufgestaut werden. N wird mit

$$N = \frac{\pi\lambda(\tau - \tau_0)}{G_{biax}b} \quad (2-12)$$

angenommen [27]. b ist der Burgersvektor und

$$G_{biax} = \frac{G}{1-\nu} \quad (2-13)$$

der biaxiale Schubmodul. Nach Anderson [07] beträgt die effektive Schubspannung τ^* zum Zeitpunkt des Durchschreitens einer Versetzung durch eine Grenzfläche $\tau^* = N(\tau - \tau_0)$.

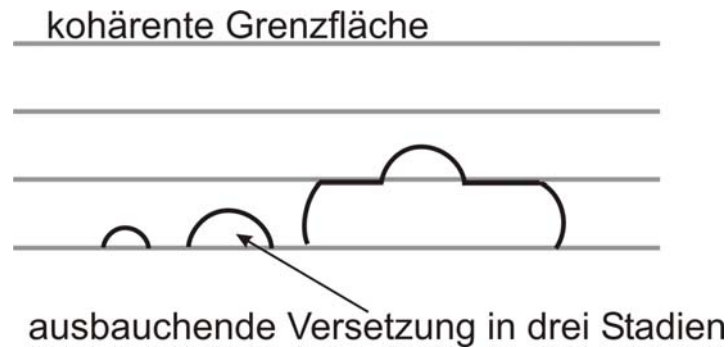


Abbildung 2-7: Versetzungsbewegung nach dem CLP-Modell

Um die beobachteten Versetzungsereignisse zu beschreiben, nimmt Anderson [07] an, dass sich Versetzungen durch die einzelnen Lagen nach dem „Confined Layer Propagation-Model“ (CLP-Modell) bewegen. Das CLP-Modell beschreibt eine Bewegung, die der Versetzungsbewegung gleicht, die von Nix und Freund in Einzelschichten beschrieben wird, mit dem Unterschied, dass beim CLP die Versetzungen zwischen den Fehlpassungsversetzungen die Grenzflächen durchtreten können (Abbildung 2-7). Damit eine Versetzung durch die Grenzfläche hindurch treten kann, muss sie zuerst den geänderten Schubmodul der Schicht überwinden, was im Falle des Übergangs von Ni zu Cu einen Energiegewinn darstellt. Zusätzlich muss die Kohärenzspannung der Grenzfläche und das dort evtl. vorliegende Fehlpassungsversetzungsnetzwerk überwunden werden. Diese Einflüsse verändern nicht das Verhalten nach Hall-Petch, sondern lediglich die Materialkonstanten innerhalb der Gleichung (2-13).

Anderson [07] weist darauf hin, dass trotz der schwer durchzuführenden *in situ* TEM-Experimente und der Einfachheit der verwendeten Modelle und Gleichungen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Fließspannungen besteht, sowie dass eine geringe Veränderung der Mikrostruktur bereits einen starken Einfluss auf die Fließspannung der Multilagenschichten haben kann.

2.2 Epitaktische metallische Schichten

Als Epitaxie wird ein geordnetes Kristallwachstum bezeichnet (aus dem Griechischen; "Epi" bedeutet "gleich" und "Taxis" "in geordneter Weise"). Die von einem einkristallinen Substrat vorgegebene atomare Ordnung wird auf eine wachsende Schicht übertragen.

2. Literaturübersicht

Epitaktische Filme wachsen im Idealfall einkristallin auf dem Substrat und besitzen dann im Gegensatz zu herkömmlichen dünnen Filmen keine Korngrenzen. Die Herstellung erfordert bestimmte Film/Substrat Kombinationen, sowie eng begrenzte Parameterbereiche für die Substrattemperaturen und die Abscheideraten, zusätzlich ist meist Ultrahochvakuum notwendig. Ein häufig verwendetes physikalisches Abscheidungsverfahren aus der Gasphase (PVD; engl.: Physical Vapor Deposition) zur Herstellung von epitaktischen Schichten ist die Molekularstrahlepitaxie (MBE; engl. Molecular Beam Epitaxy), bei der metallische Schichten mit sehr kleinen Abscheideraten von wenigen Atomlagen pro Minute aufgebracht werden. Dadurch wird den Atomen erlaubt, sich passend zu der vom Substrat vorgegebenen Struktur anzuordnen [28]. Ein weniger häufig verwendetes Verfahren zur Herstellung epitaktischer Schichten ist das Kathodenzerstäuben. Hier liegen die Abscheideraten oft im Bereich von einigen nm/s und sind damit um das 10- bis 100-fache höher als bei MBE. Durch die hohe kinetische Energie der Atome und Ionen von etwa 30 eV [01] entstehen Punktdefekte in den Schichten, die durch anschließendes Glühen oder durch Abscheiden bei höheren Temperaturen beseitigt werden müssen.

Ein wichtiger Faktor beim Abscheideprozess ist die Temperatur. Hohe Temperaturen erhöhen die Beweglichkeit der Adatome auf der Substratoberfläche. Bei zu hohen Temperaturen führt eine teilweise Benetzung zwischen Schicht und Substratmaterial zu Inselwachstum, und es entsteht bei geringen Schichtdicken kein geschlossener Film. Ziel ist es, die Beweglichkeit der Adatome soweit zu erhöhen, dass es ihnen möglich ist, sich der Ordnung der Oberfläche anzupassen, jedoch ein Inselwachstum zu unterbinden.

Der Vorteil epitaktischer Schichten gegenüber polykristallinen Schichten ist, dass sie keine Korngrenzen aufweisen. Korngrenzen beeinflussen das mechanische Verhalten dünner, metallischer Schichten und erschweren die Analyse von mechanischen Größeneffekten, die durch Schichtdicke, Korngröße und Ober- bzw. Grenzfläche beeinflusst werden. Durch das Fehlen von Korngrenzen in epitaktischen Schichten wird die Anzahl der Freiheitsgrade verringert, die Versetzungsbewegung nähert sich dem Nix-Freund-Modell [29] an. Dieses Modell beschreibt die Spannungserhöhung in dünnen Schichten durch Einschränkung der Versetzungsbewegung. Die tatsächlich gemessenen Spannungen polykristalliner Schichten sind jedoch um ein Vielfaches höher. Die von Dehm *et al.* [30] ermittelten Fließspannungen in epitaktischen Schichten in Abbildung 2-8 zeigen gute Übereinstimmungen mit dem Nix-Freund-Modell. Dennoch sind nach wie vor die mechanischen Eigenschaften dünner Schichten nicht vollständig verstanden. Die Möglichkeiten, die uns die Beobachtung der Versetzungsbewegung z.B. durch *in situ* TEM [31] oder Simulationen [04, 05, 07] gegeben

2. Literaturübersicht

hat, erlauben es, bestehende Modelle im Bereich der Beschreibung der Versetzungsbewegung zu verifizieren und gegebenenfalls neue Modelle zu entwickeln.

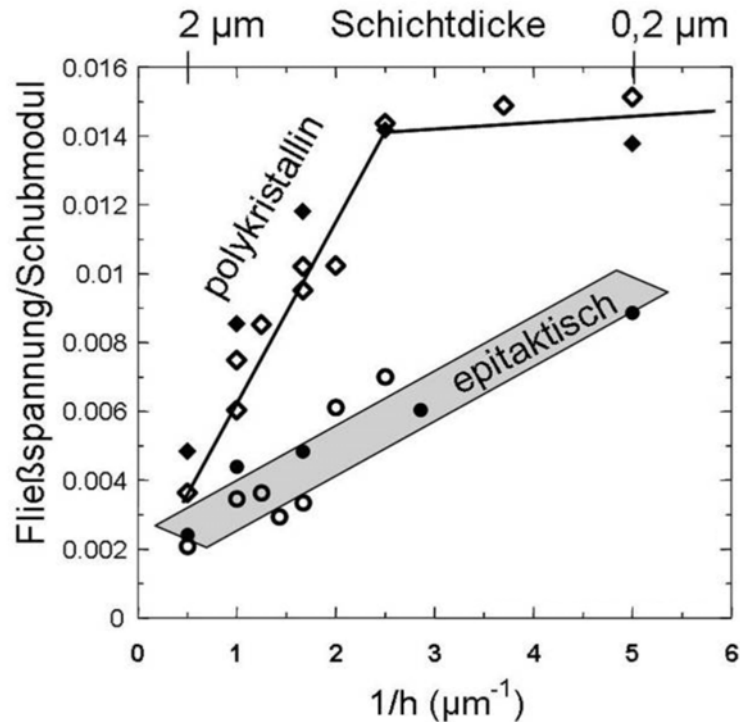


Abbildung 2-8: Auf den Schubmodul normierte Fließspannung über die reziproken Schichtdicken von epitaktischen und polykristallinen Cu- und Al-Schichten nach Dehm *et al.* [30]. $G_{Al} = 26$ GPa und $G_{Cu} = 45$ GPa. Die Fließspannungen der epitaktischen Schichten sind vergleichbar mit dem Nix-Freund-Modell [29].

Aufgrund unterschiedlicher Kristallsymmetrien von Substrat- und Schichtmaterial können in epitaktischen Schichten spezielle Korngrenzen wie z.B. Zwillingsgrenzen als Domänengrenzen auftreten. Diese können die Bewegung von Versetzungen behindern [32], ebenso wie Kleinwinkelkorngrenzen, die sich bei geringer epitaktischer Qualität bilden. *In situ* Beobachtungen am TEM an 200 bis 2000 nm dicken polykristallinen Cu- [08] und Al-Filmen [31] haben gezeigt, dass Korngrenzen als Quellen und Senken für Versetzungen dienen und dass an der Grenzfläche zwischen amorphem Substrat und metallischem Film Versetzungen absorbiert werden [33]. Im Gegensatz dazu haben Untersuchungen an 100 bis 2000 nm dicken epitaktischen Al- und Cu-Filmen [34] ergeben, dass Versetzungen vorwiegend an der Grenzfläche zwischen kristallinem Substrat und Film emittiert werden. Gründliche Erkenntnisse zur Versetzungsaktivität von Zwillingsgrenzen und freien Oberflächen liegen in der Literatur nicht vor.

In Abbildung 2-9 haben Dehm *et al.* [30] den Spannungs-Temperatur-Verlauf polykristalliner und epitaktischer Al-Schichten gegenübergestellt. Zu Beginn des Spannungs-

2. Literaturübersicht

Temperatur-Zyklus stehen die metallischen Schichten unter biaxialer Zugspannung, die mit dem Ansteigen der Temperatur zunächst linear abnimmt; die dünnen Schichten verhalten sich thermoelastisch. Die plastische Verformung beginnt ab Temperaturen $> 100^{\circ}\text{C}$ im Druckbereich. Die Druckspannungen der epitaktischen Schichten werden durch Versetzungsgleiten abgebaut. Mit Beginn der Abkühlung verhalten sich die Schichten zunächst wieder thermoelastisch. Bedingt durch die hohe Temperatur und die dadurch gegebene geringe Fließgrenze ist der Bereich der thermoelastischen Verformung kleiner als zu Beginn des Temperaturzyklus. Die biaxialen Spannungen bei Raumtemperatur am Ende eines Heiz-Kühl-Zyklus werden im Allgemeinen als Fließspannungen behandelt, da sich zu diesem Zeitpunkt die Schicht aufgrund thermischer Spannungen plastisch verformt. Polykristalline Schichten beenden den Temperaturzyklus mit höheren biaxialen Spannungen als epitaktische Schichten (Abbildung 2-9). Dieses Verhalten ist durch Korngrenzen bedingt, welche Versetzungsbewegungen behindern. Zusätzlich zeigen polykristalline Al-Schichten während des ersten Aufheizzyklus einen Druckspannungsanstieg, unmittelbar mit dem Beginn der diffusionsgesteuerten plastischen Verformung, der durch Bildung von Hillocks verursacht wird. Im Gegensatz dazu tritt in unpassivierten Cu-Schichten nach Gao *et al.* [35] "eingeschränktes Diffusionskriechen" (engl. "Constrained Diffusional Creep") auf.

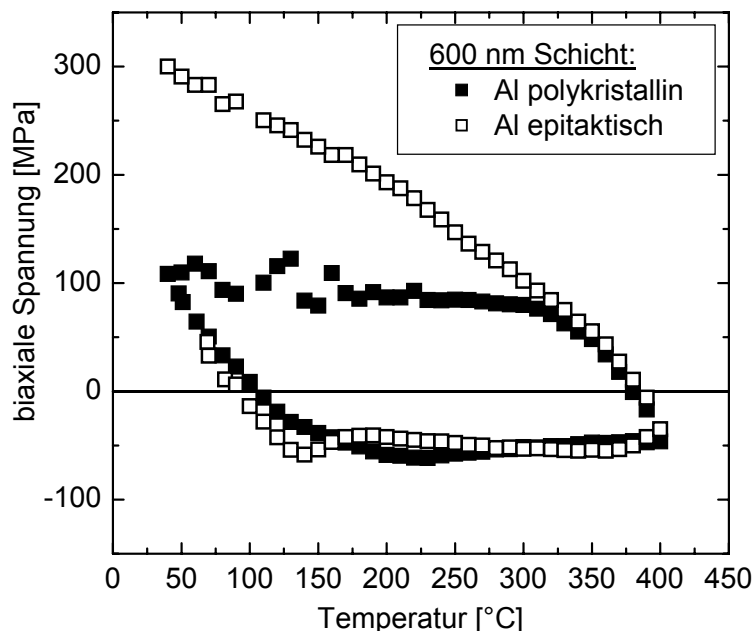


Abbildung 2-9: Fließspannung über die Temperatur einer epitaktischen und einer polykristallinen 600 nm dicken Al-Schicht auf (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat nach Dehm *et al.* [30].

2.3 Epitaktische Ag/Ni-Multilagenschichten

Ein Teil der Forschungsarbeiten an epitaktischen Ag/Ni-Multilagenschichten befasst sich mit der Bestimmung der Grenzflächenspannungen zwischen Ag und Ni. Diese Arbeiten beschäftigen sich nicht direkt mit mechanischen Eigenschaften, werden aber dennoch hier erwähnt, weil sie auch die Herstellung und die mikrostrukturelle Untersuchung von Ag/Ni-Multilagenschichten beschreiben. Außerdem kann bei Lagendicken, die kleiner sind als die kritische Lagendicke von wenigen Nanometern [36], die Grenzflächenspannung zwischen Ag und Ni einen Einfluss auf das thermomechanische Verhalten und die Schichtspannung haben.

Gumbsch *et al.* [37, 38] haben in ihren Arbeiten die Grenzflächenenergie zwischen Ag und Ni analysiert. Mit der „Embedded Atom Method“ (EAM) [39] wurden die Oberflächen- und Grenzflächenspannungen unter Berücksichtigung von Bruchversuchen, dem Benetzungswinkel an Tripelpunkten in Kristallen und der theoretischen Fehlpassung zwischen Ag und Ni berechnet. Dabei wurde die semi-kohärente Grenzfläche zwischen zwei epitaktischen, parallel zueinander orientierten, (111) Oberflächen simuliert. Das Fehlpassungsverhältnis $m = a_{Ag}/a_{Ni}$ wurde mit $m = 6/7$ und die Grenzflächenenergie γ_{111} mit $0,42 \text{ J/m}^2$ berechnet. Aus den relativ geringen Werten für die Grenzflächenspannung schlossen Gumbsch *et al.* [37, 38], dass diese keinen Einfluss auf die bei dem Komposit Ag/Ni beobachtete Erhöhung des E-Moduls hat.

Ruud *et al.* [40] haben Spannungen in polykristallinen, $\langle 111 \rangle$ texturierten Ag/Ni-Multilagenschichten mit Lagendicken von 1 bis 8 nm mit der Substratkrümmungsmethode bestimmt und die Gitterkonstanten der Ag- und Ni-Lagen mit Hilfe von Röntgenuntersuchungen bei Raumtemperatur gemessen. Aus der Differenz der ermittelten Spannung des Multilagenschichtsystems und den Spannungen der Ag- und Ni-Lagen ergab sich eine Grenzflächenspannung $f = -2,27 \pm 0,67 \text{ J/m}^2$. Zur Berechnung wurde das Energiegleichgewicht gebildet, das die Energien zur Bildung der Ag/Ni-Grenzflächen und die elastische Energie gleich setzt. Durch die hohe Anzahl der Grenzflächen kann die Energie der freien Oberfläche vernachlässigt werden. Zur genaueren Berechnung folgt die Energiebilanz für isotrope Schichten:

$$W = \gamma_{AgNi} + E(\varepsilon_{Ag}) + E(\varepsilon_{Ni}) \quad (2-14)$$

Dabei entspricht W der gesamten Energie, die benötigt wird, um eine Einheit Lagrangian-Fläche zu gewinnen, γ_{AgNi} der Arbeit zur Bildung der Ag/Ni-Grenzfläche und $E(\varepsilon_{Ag})$ und $E(\varepsilon_{Ni})$ der elastischen Energie zur Dehnung der gesamten mehrlagigen Ag/Ni-Schicht.

2. Literaturübersicht

Integriert man die Energiebilanz über die Dicke, so ergibt sich für die Spannung σ in einer mehrlagigen Schicht:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{2f}{\Lambda}, \quad (2-15)$$

wobei σ_0 die Spannung, ermittelt aus der elastischen Dehnung, σ die Spannung, f die Grenzflächenspannung und Λ die Periodizität der Multilagenschicht ist. Die Spannung σ wird mit der Substrat-Krümmungs-Methode ermittelt, σ_0 mit Hilfe röntgenographischer Methoden.

Josell *et al.* [41] beschäftigten sich ebenfalls mit den Spannungen zwischen Ag und Ni. Hier wurde die Bestimmung der Spannung mit Röntgenuntersuchungen an freistehenden polykristallinen Schichten vorgenommen. Es wurden Schichten mit einer gesamten Schichtdicke von 1,2 bis 3,5 μm und Lagendicken von 2,2 bis 10 nm untersucht. Die Spannungen an der Grenzfläche wurden anhand der ermittelten elastischen Dehnungen in den Ag- und Ni-Lagen ermittelt. Die Grenzflächenspannung schwankt bei Lagendicken $< 2,3$ nm zwischen 1,1 und 2,5 J/m². Für Lagendicken zwischen 2,3 und 10 nm beträgt sie $-2,02 \pm 0,26$ J/m².

Härtemessungen an Ag/Ni-Multilagenschichten wurden von Geisler *et al.* [42] und von Ruud *et al.* [40] durchgeführt. In beiden Fällen wurden 800 nm dicke Ag/Ni-Multilagenschichten mit Hilfe des Magnetronsputterverfahrens auf (100) orientierten Si-Substraten aufgedampft. Um die Rauigkeit der einzelnen Lagen zu minimieren wurde das Aufdampfen der Schichten an Substraten durchgeführt, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurden. Alle Schichten sind polykristallin und weisen $\langle 111 \rangle$ Texturen auf. Die Dicken der Ag- und Ni-Lagen bewegen sich zwischen 0,6 bis 11,5 nm bei Ruud *et al.* [40] und zwischen 0,5 bis 21,5 nm bei Geisler *et al.* [42]. Geisler *et al.* [42] veröffentlichten ihre gemessenen Referenzwerte der reinen Ag- und Ni-Schichten, die für polykristallines Ag 2,0 GPa und für polykristallines Ni 6,4 GPa betragen. Ruud *et al.* [40] gaben nur das Verhältnis zwischen den gemessenen Härtewerten H der Ag/Ni-Schichten und der gemittelten Härte H_0 aller gemessenen Referenzwerte für Ag- und Ni-Einzelschichten an. Die so ermittelten Werte für H/H_0 liegen bei 1,3 und 1,5. Im Vergleich dazu ergeben sich bei Geisler *et al.* [42] H/H_0 Werte von 1,1 und 1,5 für Schichten mit Lagendicken von 5,0 bzw. 22,5 nm.

Schweitz *et al.* [43] berichteten von Ag/Ni-Multilagenschichten, die nach einer Wärmebehandlung (22h/260°C) Degradation aufweisen. Als Degradation werden die Auflösung der Lagenstruktur, Brückenbildung zwischen den Lagen und das Koagulieren von Ag und Ni bezeichnet. Zu Beginn der Degradation bilden sich Brücken zwischen den einzelnen Lagen, die schließlich sphärische Einschlüsse aus reinem Ag und Ni formen. Bei

2. Literaturübersicht

den polykristallinen, (111) texturierten Multilagenschichten mit Lagendicken von 2,2 nm wird vermutet, dass die Degradation durch Korn- und Phasengrenzen gesteuerte Diffusionsprozesse verursacht wird. Da die Textur trotz Degradation nahezu unverändert blieb, wird vermutet, dass Diffusionsprozesse ausschlaggebend für die Degradation sind und nicht Wachstums- und Nukleationsprozesse. Es wurde ebenfalls festgestellt, dass die Degradation bei Multilagenschichten, die bei -145°C bedampft wurden, 50-mal schneller abläuft als bei Schichten, die bei einer Bedampfungstemperatur von $+10^{\circ}\text{C}$ hergestellt wurden. Eine niedrige Abscheidetemperatur hat zur Folge, dass die mittlere Korngröße geringer ist. Durch die hohe Korngrenzenfläche nimmt die innere Energie zu und erhöht die Triebkraft für die beobachtete Degradation. Bei diesen Versuchen wurde nicht der Einfluss auf das Degradationsverhalten durch Änderung der Lagendicken untersucht, sondern die Veränderungen, die durch unterschiedliche Wärmebehandlungen entstehen.

2.4 Chemische Eigenschaften und Materialkennwerte

Die kfz Metalle Ag und Ni bilden ein monotektisches System [44] (Abbildung 2-10). Ag hat einen Schmelzpunkt von 962°C und Ni von 1495°C . Das Monotektikum befindet sich bei 1435°C und weist einen eutektischen Punkt bei 960°C auf. Ag und Ni bilden bei 960°C ein Eutektikum aus Ag und Ni, das auf der Ag-Seite eine Löslichkeit von 1 at. % für Ni aufweist. Bei Temperaturen $< 700^{\circ}\text{C}$ ist Ni im Ag praktisch nicht mehr löslich. Ag besitzt bei 500°C eine Löslichkeit von $< 0,2$ at. % im Ni.

Ag bildet mit Si ein eutektisches System [44] (Abbildung 2-11) mit einem gemeinsamen Schmelzpunkt von 835°C . Beide Bestandteile weisen im festen Zustand keine Löslichkeit ineinander auf. Mit Ni bildet Si ein System [44], das eine Vielzahl intermetallischer Verbindungen aufweist (Abbildung 2-12).

Zu den wichtigsten Materialkennwerten gehören neben den Gitterkonstanten und den elastischen Steifigkeitskonstanten, die Kenngrößen zur Diffusion. Diese sind in Tabelle 2-1 dargestellt.

2. Literaturübersicht

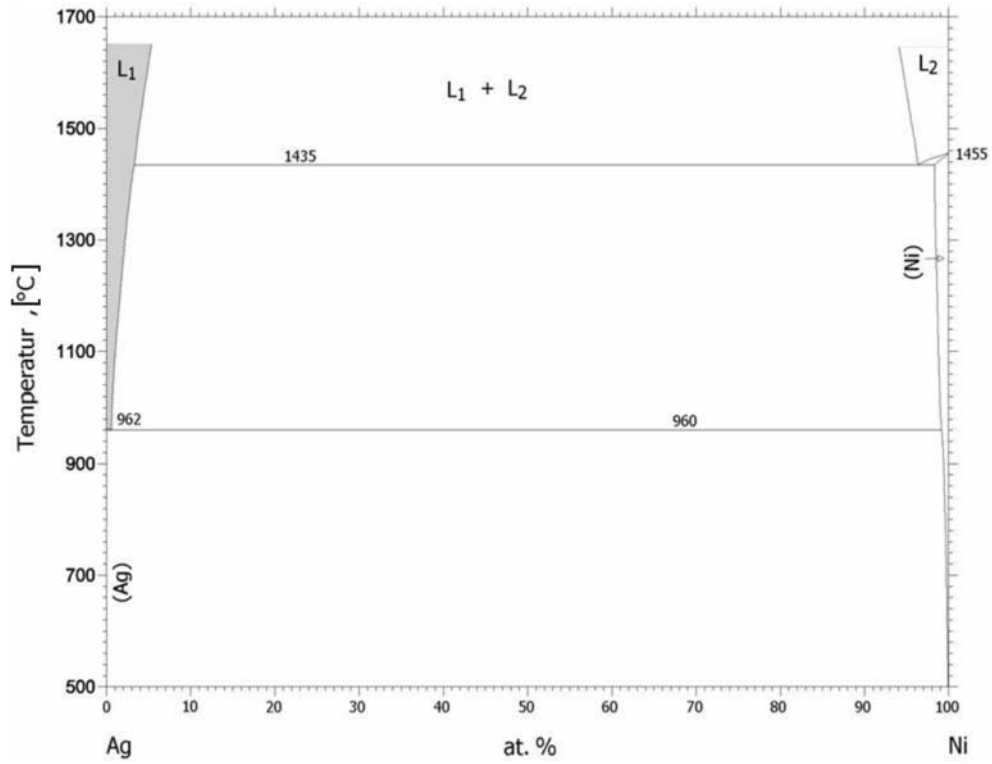


Abbildung 2-10: Phasendiagramm des monotektischen Systems von Ag und Ni [44].

2. Literaturübersicht

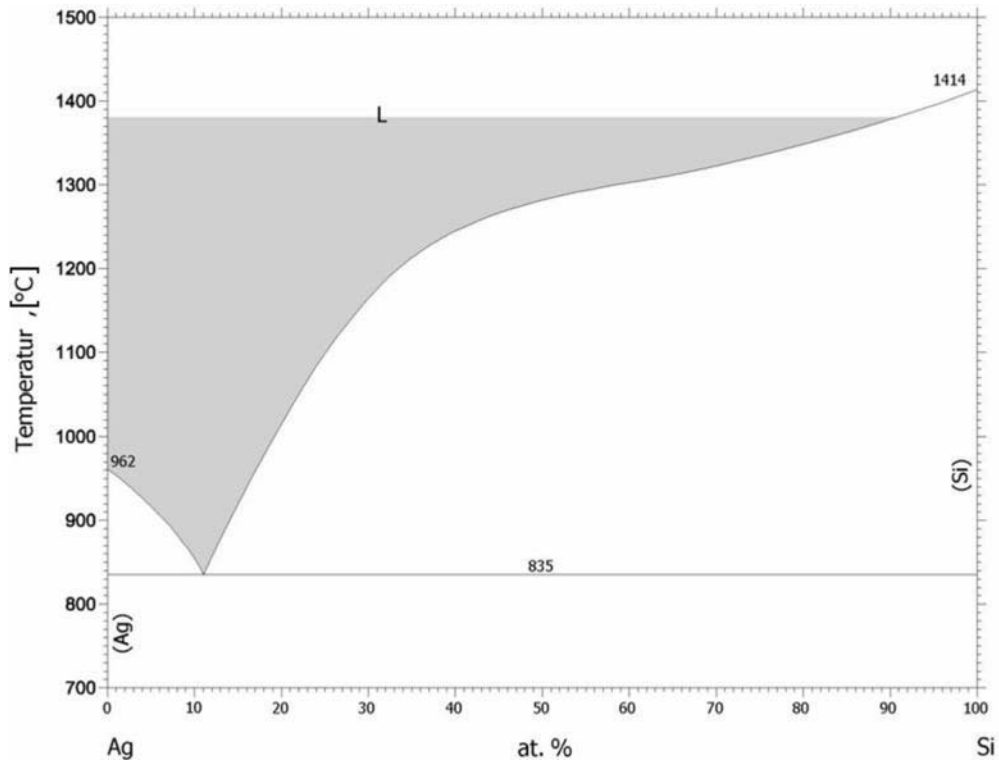


Abbildung 2-11: Phasendiagramm des eutektischen Systems von Ag und Si [44].

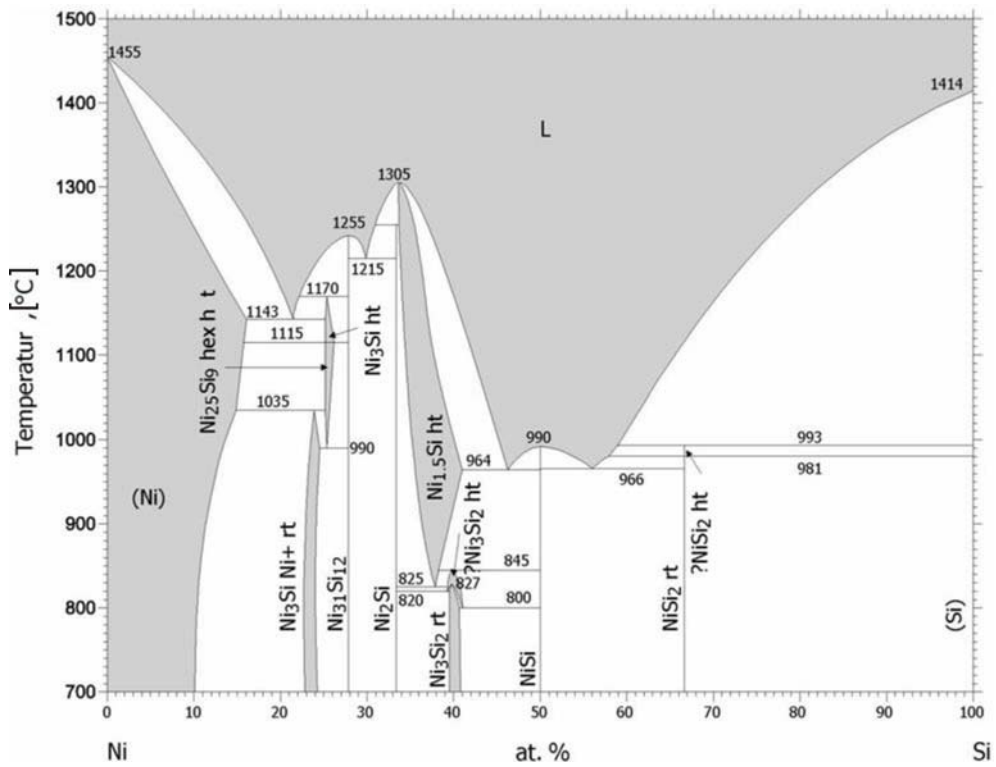


Abbildung 2-12: Ni/Si-Phasendiagramm mit vielen unterschiedlichen Phasengleichgewichten [44].

2. Literaturübersicht

Tabelle 2-1: Tabelle mit den wichtigsten Materialparametern des Ag und Ni.

Materialparameter	Ag	Ni
Gitterparameter a [nm] [45]	0,409	0,352
Gitterstruktur	kfz	kfz
C_{11} [GPa] [28]	124	247
C_{44} [GPa] [28]	46	125
C_{12} [GPa] [28]	93	147
$E_{(111)\langle 110 \rangle}$ [GPa]	120,2	304,6
$G_{\{111\}\langle 110 \rangle}$ [GPa]	25,7	75,0
thermischer Ausdehnungskoeffizient [$10^{-6}/K$] [46]	19,1	13,3
Selbstdiffusion D_0 [cm^2/s] (1384-1521 K) [46]		1,27
Selbstdiffusion Q [kJ/mol] (1384-1521 K) [46]		279,7
Selbstdiffusion D_0 [cm^2/s] (594-994 K) [46]	0,278	
Selbstdiffusion Q [kJ/mol] (594-994 K) [46]	181,7	
Diffusion Ni in Ag D_0 [cm^2/s] (1022 – 1223 K) [46]		21,9
Diffusion Ni in Ag Q [kJ/mol] (1022 – 1223 K) [46]		229,3
Diffusion Ag in Ni D_0 [cm^2/s] (1123 – 1323 K) [46]	8,25	
Diffusion Ag in Ni Q [kJ/mol] (1123 – 1323 K) [46]	282,3	

3. Experimentelles

3.1 Schichtherstellung

Dieses Kapitel teilt sich in zwei Unterkapitel auf. Zunächst werden die Versuche beschrieben, die zur Bestimmung der Herstellungsparameter durchgeführt wurden. Im Anschluss daran folgt die Beschreibung der Herstellung epitaktischer Ag/Ni-Multilagenschichten, indem die Anforderungen an Schichtmaterialien und Bedampfungsparameter, sowie der Aufbau des Multischichtsystems beschrieben werden.

3.1.1 Bestimmung der Herstellungsparameter

Zur Bestimmung der Herstellungsparameter wurden beginnend mit Ag die Ag- und Ni-Lagen auf (0001) Al₂O₃-, (100) Si- und (111) orientierten Si-Substraten aufgedampft. Die Substrattemperatur wurde zu diesem Zeitpunkt der Versuche als veränderlicher Parameter gesetzt, der zwischen Raumtemperatur und 300°C lag. Außerdem variierte die Lagendicke zwischen 80 und 400 nm.

Zur röntgenographischen Untersuchung der hergestellten Versuchsproben wurden θ - 2θ und φ -Messungen der (111) Ag- und (200) Ni-Reflexe mit Röntgendiffraktometern Xpert (Philips) und D5000 (Siemens) erstellt. Die θ - 2θ -Messungen wurden in den 2θ -Winkelbereichen von 20° bis 120° mit einer Schrittweite von 0,1° und einer Schrittdauer von 15 s durchgeführt. Die Reflexe des (200) Ag bei $2\theta = 44,3^\circ$ und für (111) Ni bei $2\theta = 44,5^\circ$ liegen so nahe beieinander, dass es nicht möglich ist, diese eindeutig voneinander zu trennen. Die φ -Messungen wurden bei $\chi = 54,7^\circ$ und $70,5^\circ$ von $\varphi = 0^\circ$ bis 354° mit einer Schrittweite von 6° und einer Dauer von 10 s aufgenommen.

3.1.2 Ag/Ni-Multilagenschichten

Bei der Herstellung der Schichten müssen mehrere Parameter beachtet werden, darunter Anforderungen an die Schichtmaterialien, Probengeometrien, den Aufbau der Multilagenschichten und ihre Mikrostruktur.

3. Experimentelles

Die Wahl der Schichtmaterialien wird von mehreren Faktoren beeinflusst, wobei die Auswahlpriorität in dem epitaktischen Wachstum der Multilagenschichten liegt und der Bedingung, dass die Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen und dem Substrat nicht von intermetallischen Verbindungen gestört werden. Außerdem soll das verwendete Materialsystem möglichst geringe Löslichkeiten ineinander und das binäre System eine Schmelztemperatur von mehr als 900°C aufweisen, damit die Schichten während der Versuche nicht aufschmelzen.

Mehrere Versuche mit Al, Cu, Ni und Ag als Schichtmaterialien haben ergeben, dass die Kombination aus Ag und Ni am besten geeignet ist, um epitaktische Multilagenschichten herzustellen.

Die metallischen Ag/Ni-Multilagenschichten wurden epitaktisch auf einkristallinen, (111) orientierten Si-Substraten durch Kathodenzerstäubung abgeschieden. Die verwendeten Substrate haben einen Durchmesser von 50 mm und eine Dicke von 250 bis 300 µm. Die (111) orientierten Si-Substrate wurden vor dem Beschichtungsvorgang in der Anlage 1h lang unter Ultrahochvakuum (UHV) bei einem Druck p von $< 10^{-8}$ mbar und einer Temperatur von 850°C gegläht. Dadurch wird die natürliche Oxidschicht auf der Probenoberfläche entfernt. Noch unter Vakuum wurde die Substratoberfläche mit Hilfe einer Auger-Emissions-Spektroskopie-Analyse (AES) auf noch nicht vollständig entfernte Oxide untersucht. Waren noch Oxide vorhanden, wurde das Substrat einem zehnmütigen Ar^+ -Ionen-Plasma mit einer Stärke von 200 eV ausgesetzt. Das Ar^+ -Ionen-Plasma kann eine geringe Veränderung der Oberflächenrauigkeit bewirken, gewährleistet aber, dass die Oberfläche frei von Oxiden ist. Alle Substrate wurden im Anschluss an die Vorbehandlung in die Magnetronspalteranlage transferiert, ohne das UHV zu brechen. Beginnend mit der ersten Lage aus Ag wurden die Ag/Ni-Multilagenschichten bei 300°C aufgedampft. Das Abscheiden in der Magnetronspalteranlage erfolgt bei einem Basisdruck von mindestens 4×10^{-10} mbar mit einer Abscheiderate von 0,55 nm/s für Ag und 0,37 nm/s für Ni. Die Sputterleistung beträgt 100 W mit einem konstanten Argonfluss von 0,5 cm³/s. Zeitgleich wurden jeweils eine Si-Scheibe mit einem Durchmesser von 50 mm und zwei kleine rechteckige Si-Bruchstücke mit einer Fläche von jeweils 1 bis 2 cm² beschichtet.

Die Anforderungen an die verwendeten Si-Substrate wurden von der nach dem Aufdampfen ermittelten Mikrostruktur abhängig gemacht. Vorbereitende Untersuchungen haben gezeigt, dass polierte (111) orientierte Si-Substrate geeignet sind, um Ag/Ni-Multilagenschichten in zufrieden stellender Qualität herzustellen. Da Ni in Verbindung mit Silizium Silizide bildet (Abbildung 2-12), ist es nicht möglich, Ni direkt auf das Substrat

3. Experimentelles

abzuscheiden. Ag bildet mit dem Si-Substrat ein eutektisches System (Abbildung 2-11), dessen eutektischer Punkt bei 835°C und bei 11 at. % Si liegt. Aus diesem Grund werden die Schichten zur Untersuchung der Eigenschaften von epitaktischem Ni mit einer Pufferschicht Ag ausgestattet, die gewährleistet, dass Ni nicht mit dem Si-Substrat reagiert. Ag ermöglicht das epitaktische Wachstum des Ni während des Aufdampfungsprozesses. Die Dicke der Ag-Zwischenschicht beträgt 100 bzw. 150 nm. Um den Spannungszustand der Ni-Schicht mit der Substrat-Krümmungs-Methode untersuchen zu können, ohne dabei die von der Ag-Zwischenschicht verursachten Spannungen mit einbeziehen zu müssen, wird auf der Rückseite des Substrats ebenfalls eine 100 bzw. 150 nm dicke Ag-Schicht aufgetragen [47]. Die Si-Substrate mussten zu diesem Zweck beidseitig poliert werden.

Die *in situ* Beobachtung von Versetzungsbewegungen mit dem verwendeten TEM JEOL 2000FX (Jeol, Japan) erfordert, dass die Dicken der einzelnen Lagen nicht kleiner als 80 nm sind. Dünnere Lagen erfordern eine höhere Auflösung, wodurch die Empfindlichkeit der Messung auf Probenbewegungen erhöht wird. Die thermische Drift während eines Temperaturzyklus kann so stark ausgeprägt sein, dass eine Beobachtung von Versetzungen nicht mehr möglich ist.

Für die Untersuchung am TEM und der mechanischen Eigenschaften wurden Multilagenschichten mit unterschiedlichen Lagendicken und konstant bleibender Gesamtdicke von nominell 800 nm hergestellt. Die nominellen Lagendicken betragen 100, 133, 200 und 400 nm. Dadurch ergeben sich Multilagenschichten mit 8, 6, 4 und 2 Lagen. Mit dem Kathodenzerstäubungsverfahren ist es nicht möglich, Ag epitaktisch dünner als 80 nm (nominell 100 nm) abzuscheiden. Außerdem werden dünnere Multilagenschichten mit einer Gesamtdicke von 400 nm hergestellt, die Lagendicken von 100 und 200 nm aufweisen. Ebenso wird eine Multilagenschicht mit 200 nm Gesamtdicke hergestellt, die 2 Lagen mit einer Dicke von jeweils 100 nm aufweist. Das ermöglicht den direkten Vergleich von Multilagenschichten mit gleichen Lagendicken bei sich ändernden Gesamtdicken, sowie unterschiedlicher Lagendicke bei gleich bleibender Gesamtdicke von 800 nm. Die Organisation der Multischichtsysteme findet sich in Tabelle 3-1.

3. Experimentelles

Tabelle 3-1: Organisation der Multischichtsysteme der hergestellten Proben mit Erläuterung.

Lagen- dicke	Material	Anzahl der Lagen	Schicht- dicke	Bezeichnung	Skizze
100 nm	Ag/Ni-Multilagenschicht	8	800 nm	8x100	
133 nm	Ag/Ni-Multilagenschicht	6	800 nm	6x133	
200 nm	Ag/Ni-Multilagenschicht	4	800 nm	4x200	
400 nm	Ag/Ni-Multilagenschicht	2	800 nm	2x400	
800 nm	Ag-Referenz	1	800 nm	800 Ag	
800 nm	Ni-Referenz *	1	900 nm	900 Ni	
800 nm	Ni-Referenz *	1	950 nm	950 Ni	
100 nm	Ag/Ni-Multilagenschicht	4	400 nm	4x100	
200 nm	Ag/Ni-Multilagenschicht	2	400 nm	2x200	

*: Um zu verhindern, dass sich Ni-Silizide bilden, wurde eine 100 bzw. 150 nm dicke Ag-Zwischenschicht auf beidseitig poliertem Si-Substrat aufgedampft. Die Dicke der Ni-Schicht beträgt 800 nm.

3.2 Charakterisierung der Mikrostruktur

3.2.1 Raster-Ionen-Mikroskop

Das Raster-Ionen-Mikroskop (engl.: Focussed Ion Beam Microscope; FIB) dient zur Abbildung und Charakterisierung der Mikrostruktur der metallischen Multilagenschichten. Es kann auch zur Erzeugung von Proben-Querschnitten und zur TEM-Probenpräparation verwendet werden.

Der Ga^+ -Ionenstrahl rastert über die Probenoberfläche, dadurch werden Sekundärelektronen (SE) emittiert, die ortsabhängig detektiert werden. Die Menge der aus der Probenoberfläche austretenden Sekundärelektronen nimmt mit der Eindringtiefe der Ga^+ -Ionen ab. Die Ga^+ -Ionen können je nach Orientierung des Kristalls unterschiedlich tief eindringen. Der Kontrast des Bildes steht in direktem Zusammenhang mit den detektierten SE und wird auch als Orientierungskontrast (engl.: Channeling Contrast) bezeichnet. In Abbildung 3-1 wird der Orientierungskontrast anhand einer schematischen Darstellung von Ga^+ -Ionenquelle, Detektor, SE und unterschiedlich gekippter Probe beschrieben. Diese Darstellung wird von den Aufnahmen einer dünnen Cu-Schicht mit einer (111) Fasertextur und dem Kontrastunterschied bei 0° und 20° Verkippung begleitet.

3. Experimentelles

Die hochenergetischen Ga^+ -Ionen treffen mit einem hohen kinetischen Impuls (30,0 keV) auf die Probenoberfläche. Dies bewirkt neben der Emittierung von SE, dass die Oberflächenatome zerstäubt werden. Außerdem dringen die Ga^+ -Ionen einige Nanometer tief in die Probe ein und können dort implantiert werden. Das destruktive Element der Oberflächenzerstäubung wird dazu genutzt, gezielt Materie zu entfernen. Verbindet man diese Eigenschaft mit der Probenverkipfung, wird eine Abbildung eines Querschnittes durch eine dünne Multilagenschicht möglich. Auf diese Weise lassen sich Probenoberflächen so modellieren, dass man Querschnittsproben für das TEM erhält. Diese Proben haben üblicherweise eine Dicke von $\sim 0,1 \mu\text{m}$ und sind im TEM elektronentransparent. Weiterhin können so TEM-Querschnittsproben an definierten Stellen entnommen werden.

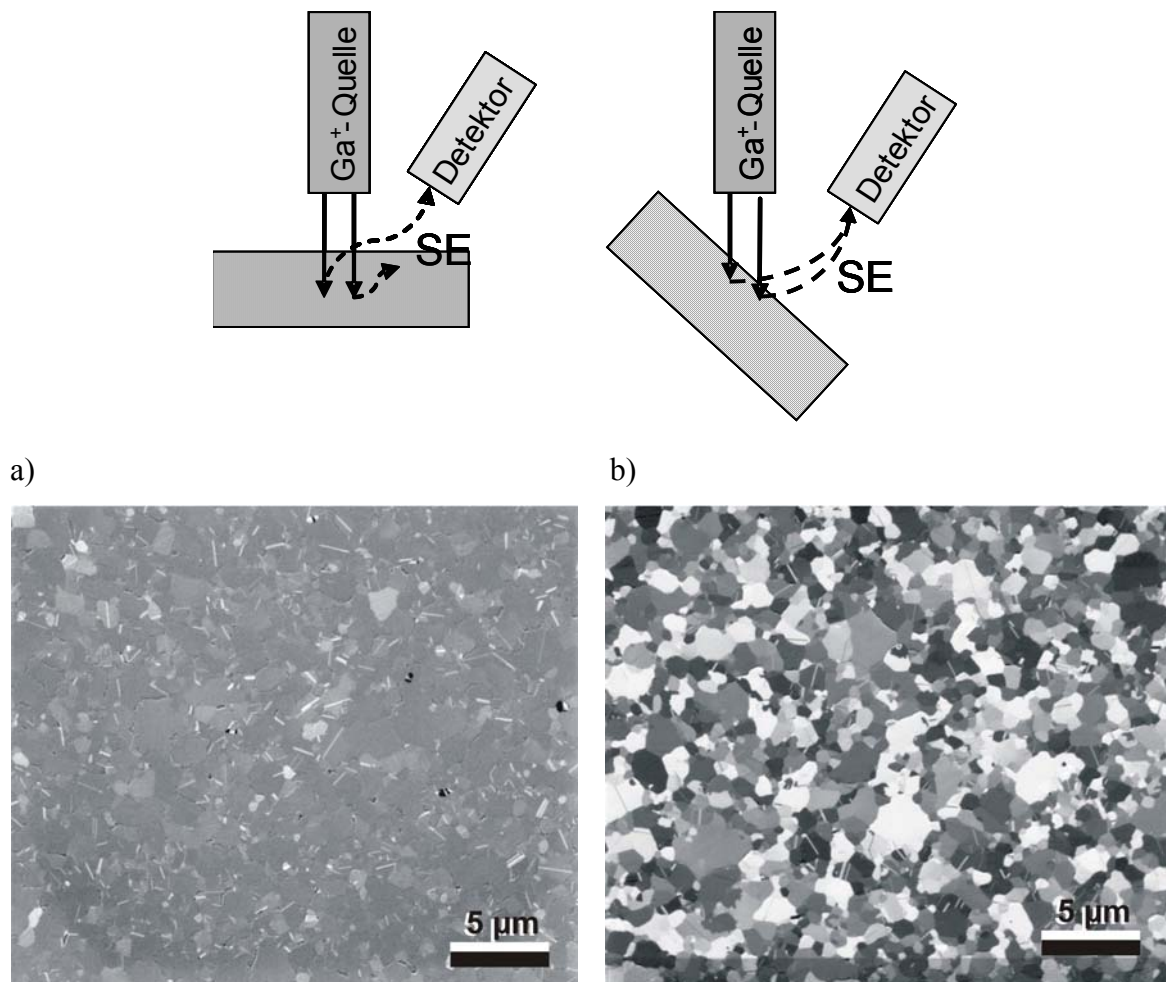


Abbildung 3-1: Schematische Abbildungen der Ga^+ -Ionen (oben) und des Einflusses der Kristallorientierung auf den Kontrast der Abbildung (unten). Die unteren Abbildungen zeigen dieselbe Cu-Probe mit einer stark ausgeprägten (111) Fasertextur. Im Fall a) befindet sich die Probenoberfläche senkrecht zum Ionenstrahl, die Anzahl der detektierten Sekundärelektronen (SE) ist unabhängig von der Rotation der Kristallite. In Abbildung b) ist die Probe zum Ionenstrahl gekippt, die Rotation der Kristallite verändert den Kontrast.

3. Experimentelles

Mit dem FIB ist es möglich, die Ag/Ni-Multilagenschichten sorgfältig auf ihre Mikrostruktur zu überprüfen. Dabei stehen die Epitaxie und die Domänenstruktur im Vordergrund. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Möglichkeit, die Querschnitte der Ag/Ni-Multilagenschichten zu überprüfen. Abbildung 3-2 zeigt eine mit dem FIB präparierte TEM-Probe, die den Querschnitt eines Härteeindrucks in einer Ag/Ni-Multilagenschicht zeigt. Bei diesem Versuch, Ag/Ni-Multilagenschichten zu präparieren, konnten keine Versetzungsstrukturen sichtbar gemacht werden, weil zu viele Artefakte erzeugt wurden. Aufgrund der Empfindlichkeit des verwendeten Probenmaterials gegenüber der Implantation von Ga^+ -Ionen ist es nicht möglich, TEM-Proben in ausreichend guter Qualität mit dem FIB herzustellen.

In dieser Arbeit wird ein FIB der Marke 200xP von FEI verwendet, das mit hochenergetischen Ga^+ -Ionen (30 keV) arbeitet. Alle angefertigten Gefügeaufnahmen werden mit einer Kippung von 35° bis 45° durchgeführt, um einen ausreichenden Orientierungs- kontrast zu gewährleisten.

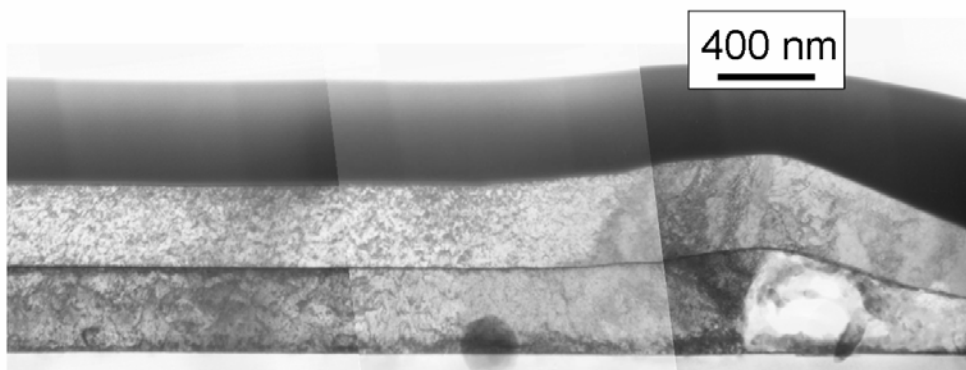


Abbildung 3-2: TEM-Abbildung im Zweistrahlfall zur Darstellung von Versetzungen des Querschnitts eines Härteeindrucks in einer Ag/Ni-Multilagenschicht. Durch die Anfälligkeit der Ag/Ni-Multilagenschicht gegenüber der Ga^+ -Ionen Implantation sind viele Artefakte entstanden.

3.2.2 Röntgenographische Methoden

Das Prinzip der Charakterisierung der Mikrostruktur mit Hilfe von Röntgenstrahlung basiert auf der Bragg-Bedingung (Gleichung 3-1). Ist diese erfüllt, wird elektromagnetische Strahlung an den Netzebenen des Metalls gebeugt. Es findet konstruktive Interferenz statt, wenn:

$$2a^+ \sin \theta = m \lambda_{\text{CuK}\alpha} \quad (3-1)$$

3. Experimentelles

ist. Dabei ist $m = 1, 2, \dots$ die Beugungsordnung, a^+ der Abstand benachbarter Netzebenen, 2θ der Glanzwinkel und $\lambda_{CuK\alpha}$ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, die im Fall einer Cu-Anode $\lambda_{CuK\alpha} = 0,154056$ nm beträgt.

Die globale Mikrostruktur der Ag/Ni-Multilagenschichten wird mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie analysiert. Die Orientierung und die Qualität der Epitaxie der Ag/Ni-Multilagenschichten werden somit zerstörungsfrei bestimmt. Im Gegensatz zu den mikroskopischen Untersuchungsmethoden wird innerhalb kurzer Zeit ein ca. 1 cm² großer Bereich analysiert. Dieser Bereich entspricht der Größe des Strahlflecks, eine Verkleinerung desselben ist bei den verwendeten Geräten nicht möglich. Jedoch kann ein örtlich begrenzter Defekt unter dem Strahlfleck die Analyse des gesamten untersuchten Bereichs beeinflussen. Für Ergebnisse mit einer besseren Ortsauflösung ist es notwendig, andere Methoden zu verwenden, die die Ergebnisse mit den im FIB oder TEM beobachteten Mikrostrukturen in Übereinstimmung bringen. Eine Möglichkeit dazu bietet die Elektronen-Rückstreuung-Diffraktion (engl.: Electron Backscatter Diffraction; EBSD).

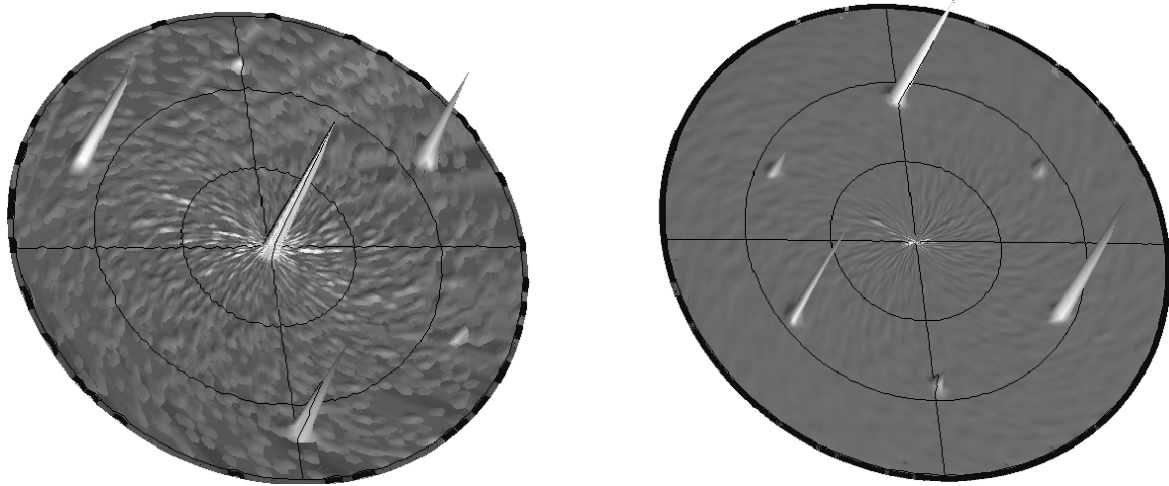
Die röntgenographischen Untersuchungen zur Texturbestimmung wurden mit den Röntgendiffraktometern durchgeführt, die mit einer Eulerwiege ausgerüstet sind und mit monochromatischer Cu-K α_1 -Strahlung arbeiten. Die Untersuchungen beinhalten die Ermittlung der globalen Textur der Ag/Ni-Multilagenschicht mit Hilfe von θ - 2θ -Messungen und Polfiguren zur Bestimmung der Lage und Breite der Orientierungsverteilung, sowie die Messung einzelner Intensitätsspitzen mit kleiner Schrittbreite.

Die θ - 2θ -Messungen werden mit einem Abschwächer aufgenommen, der die starke Intensität der Si (111) Spitze vermindert, um eine Überlastung des Detektors zu vermeiden. Die Schrittweite und Dauer der Messungen betragen bei allen untersuchten Proben 0,02° und 3 s°. Bei epitaktischen Ag/Ni-Multilagenschichten auf (111) orientiertem Si erwartet man (111) orientierte Ag- und Ni-Lagen.

Die Polfiguren werden erstellt, indem der 2θ -Winkel konstant gehalten und die Probe um den Kippwinkel φ und um den Drehwinkel ψ rotiert bzw. gekippt wird. Auf diese Weise wird die Summe aller Gitterebenen in ihrer Ausrichtung gemessen und auf die Qualität der Epitaxie überprüft. Der 2θ -Winkel wird durch das untersuchte Material und die zugehörige Gitterebene festgelegt. Dabei ist der aus den θ - 2θ -Messungen ermittelte Braggwinkel ausschlaggebend. Da der Braggwinkel der (200) Ebenen des Ag von $2\theta \approx 44,25^\circ$ direkt neben dem für die (111) Ebenen des Ni mit $2\theta \approx 44,49^\circ$ liegt, werden vom Ni (200) Polfiguren (Abbildung 3-3 b)) angefertigt, anstatt (111) Polfiguren wie es beim Ag (Abbildung 3-3 a))

3. Experimentelles

der Fall ist. Die Polfiguren werden mit einer Schrittweite der φ Kippung und der ψ Drehung auf 2° und einer Dauer von $0,5 \text{ s}^\circ$ gemessen.



a) (111) Ag-Polfigur

b) (200) Ni-Polfigur

Abbildung 3-3: Beispiele für eine a) (111) Ag und eine b) (200) Ni Polfigur einer epitaktischen Ag/Ni-Multilagenschicht.

3.2.3 Elektronen-Rückstreu-Diffraktion (EBSD)

Bei der Elektronen-Rückstreu-Diffraktion handelt es sich um eine Methode, die in Verbindung mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) angewendet wird. Sie ermöglicht es, die kristallographischen Orientierungen ortsabhängig und in kurzer Zeit zu messen und auszuwerten. Dabei rastert der Elektronenstrahl den gewünschten Bereich ab. Die Probe ist üblicherweise um 70° gegenüber dem einfallenden Elektronenstrahl gekippt (Abbildung 3-4 a)). Die einfallenden Elektronen treten mit der Probenoberfläche in Wechselwirkung. Ein Teil der dabei einfallenden Elektronenwelle erfüllt die Bragg-Bedingung (Gleichung (3-1)) und wird am Gitter gebeugt. Aufgrund der Kippung der Probe wird ein Großteil der rückgestreuten Strahlung in Richtung der Phosphorblende gebeugt und bildet ein fluoreszierendes Bild aus Kikuchi-Linien, die mit der CCD-Kamera aufgezeichnet werden (Abbildung 3-4 b)). Dieses Kikuchi-Bild besteht aus Linien charakteristischer Breite, die in definiertem Winkel zueinander stehen. Mit Hilfe einer Software (channel 5 der Firma HKL) und den Materialparametern Gitterkonstante und Kristallstruktur werden diese Daten für jeden Punkt der Probenoberfläche in Orientierungsangaben umgewandelt. Im Gegensatz zur Röntgenbeugung, welche die globale Textur untersucht, liefert die Methode der EBSD Informationen über die lokale Orientierung der Kristalle.

3. Experimentelles

Die EBSD-Untersuchungen zur Analyse der lokalen Orientierung wurden an einem Feldemissions-REM (Leo 1530-VP) mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV durchgeführt.

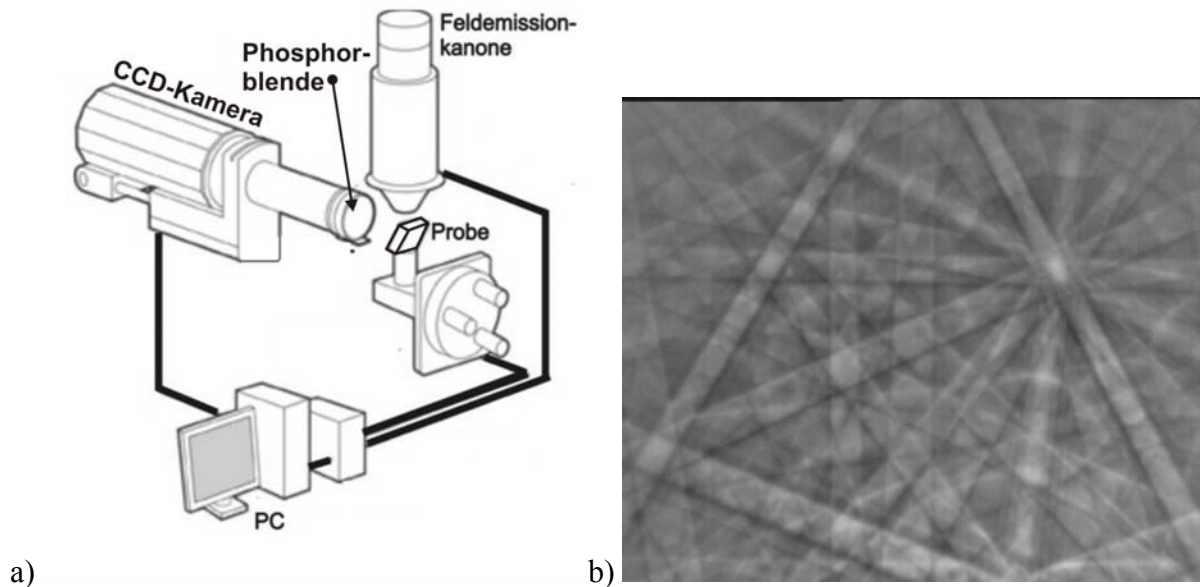


Abbildung 3-4: a) Schematische Darstellung eines EBSD-Systems. b) Kikuchi-Bild von reinem Si. (Abbildung 3-4 b) wird freundlicherweise vom Department of Metals and Materials Engineering der University of British Columbia, Vancouver, Kanada zur Verfügung gestellt).

3.3 Mechanische Eigenschaften

3.3.1 Substrat-Krümmungs-Methode

Die Substrat-Krümmungs-Methode ist eine häufig verwendete Untersuchungsmethode zur Bestimmung der biaxialen Spannungen dünner Filme in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um metallische Filme, die sich auf keramischen, halbmimetallischen oder auch auf metallischen Substraten befinden können.

Das Prinzip zur Berechnung der biaxialen Spannungen in Abhängigkeit von der Temperatur beruht auf der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung des Substrats und der aufgedampften metallischen Schicht. Hervorgerufen durch den Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schichtmetalle Ag und Ni im Vergleich zu dem Substratmaterial Si, erfährt die Probe durch Veränderung der Temperatur eine Krümmungsänderung.

3. Experimentelles

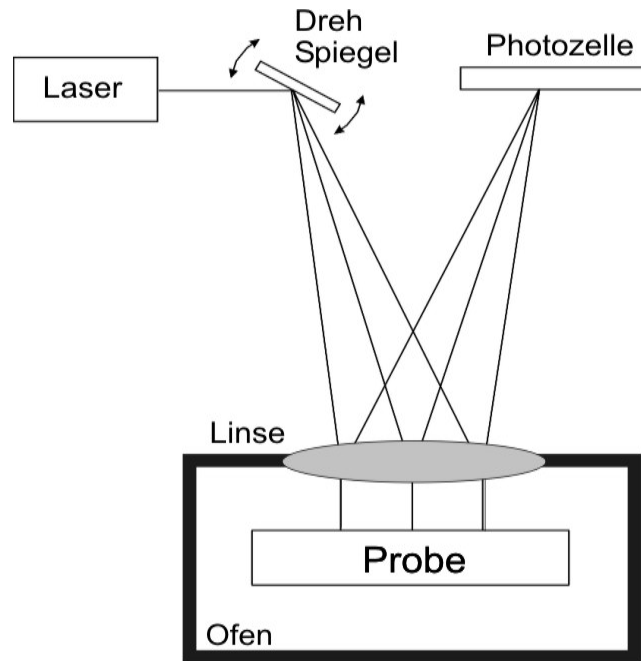


Abbildung 3-5: Schemazeichnung der Substrat-Krümmungs-Apparatur ROSE. Während eines Temperaturzyklus rastert der Laser orts aufgelöst über die Probenoberfläche, ein rechnergestütztes System ermittelt mit den gewonnenen Daten die biaxialen Spannungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Innerhalb der Versuchsanordnung (Abbildung 3-5) befindet sich die Probe in einem regelbaren Ofen mit Stickstoff-Inertgas-Spülung, welche auch als Kühleinheit fungiert [48]. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben handelt es sich um kreisförmige, 50 mm durchmessende (111) orientierte Si-Scheiben, beschichtet mit einer Ag/Ni-Multilagenschicht. Die reflektierende Probenoberfläche wird mit einem Laser abgetastet. Die Software berechnet mit Hilfe der ortsauflösenden Photozelle die Krümmung der Oberfläche. Die Spannungen in den Schichten werden aus der Krümmungsdifferenz zwischen den unbeschichteten und den beschichteten Substraten mit der Stoney-Gleichung (3-2) [49] bestimmt. Die Referenz-Krümmungen K_S der 250 bis 300 μm dicken Substrate wurden vor dem Beschichtungsprozess in der ROSE-Apparatur gemessen.

$$\sigma = \frac{M_S h_S^2}{6h} (K_f - K_S) \quad (3-2)$$

Dabei entspricht σ der biaxialen Spannung, K_S der Ausgangskrümmung des unbeschichteten Substrats, K_f der Krümmung mit Film, M_S dem biaxialen E-Modul des Substrates, h_S der Substratdicke und h der Filmdicke. Die biaxialen E-Module M_f für Ni und für Ag betragen $M_{Ni} = 304,6 \text{ MPa}$ und $M_{Ag} = 120,2 \text{ MPa}$ (Tabelle 2-1), für das Substratmaterial (111) Si beträgt er $M_{Si} = 169,4 \text{ MPa}$ [28]. Nur wenn das Substrat um mehr als das 100-fache dicker ist als die Schicht, lassen sich bei der Berechnung der biaxialen

3. Experimentelles

Filmspannungen die biaxialen E-Module der Schichtmaterialien vernachlässigen (Gleichung 3-2) [48]. Neben den biaxialen Filmspannungen lässt sich die thermische Spannung σ_{th} mit dem Hookeschen Gesetz bestimmen:

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1-\nu} \varepsilon_{th} = M_f \Delta \alpha \Delta T \quad (3-3)$$

Die Poissonzahl ν für epitaktisches Ni wird mit 0,31 und für Ag mit 0,38 angenommen [28]. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten [50] der Schicht bestehend aus Ag mit $\alpha_{Ag} = 19,1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ und Ni mit $\alpha_{Ni} = 13,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ sind größer als die des Si mit $\alpha_{Si} = 2,616 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

Die Substrat-Krümmungs-Methode an den Ag/Ni-Multilagenschichten wurde an der ROSE-Apparatur (Raster-Optische Spannungs-Ermittlung) [48] (Abbildung 3-5) durchgeführt, wobei die Filmspannungen als Funktion der Temperatur bei konstanten Heiz- und Kühlraten ermittelt werden können. Alle Spannungs-Temperatur-Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre und unter Zugabe von sauerstoffreduzierenden Medien, um Oxidation zu verhindern. Als Reduktionsmittel dienten Ta-Folie und Zellulose. Zu Beginn der Messung wurde die Kalibrierung der ROSE-Apparatur sorgfältig geprüft, bei Auftreten von Abweichungen wurde die Kalibrierung erneut durchgeführt.

Die Temperaturzyklen wurden zwischen 40°C und 400°C sowie zwischen 40°C und 500°C durchgeführt. Die Temperatur wird während der Messung mit Typ K Thermoelementen gemessen, die von Quarzglasakanülen gestützt auch als Dreifuß-Probenhalter fungieren. Die Aufheiz- und Abkühlraten betragen 6 K/min. Beim Abkühlen unterhalb 100°C werden, aufgrund geringer Wärmeableitung, kleinere Kühlraten von 4 K/min verwendet.

Die 2x100 und 4x100 Ag/Ni Multilagenschichten wurden ausschließlich bis 400°C zyklisiert. Es war nicht möglich, Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C durchzuführen, da die höhere Nettokrümmung dieser Proben bei Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C zu einem Signalverlust führt; um diesen zu vermeiden ist ein Nachjustieren der Probenposition innerhalb des Ofens der Substratkrümmungs-Apparatur erforderlich. Zum Nachjustieren ist es notwendig den Ofen zu öffnen, wodurch der Sauerstoffgehalt im Ofen erhöht wird und es deshalb zur Oxidation der Ag/Ni-Multilagenschichten kommen kann. Bei wenigen Messungen wurde auf ein Nachjustieren verzichtet um eine Oxidation zu vermeiden. Diese Heiz-Kühl-Kurven sind an dem Fehlen einiger Messpunkte zu erkennen.

3.3.2 Nanoindentation

Eine weitere Methode zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der Multilagenschichten, neben der Substrat-Krümmungs-Methode, ist das Nanoindentationsverfahren. Bei der Nanoindentation wird die Härte H üblicherweise wie folgt berechnet:

$$H = \frac{P}{A} \quad (3-4)$$

P entspricht der aufgebrachten Last und A der projizierten Kontaktfläche unterhalb des Indenters. Die Kontaktfläche A wird bei der Nanoindentation nicht direkt gemessen, sondern über die Eindringtiefe und die Form des Indenters berechnet. Während der Indentation oszilliert der Indenter mit 50 Hz, um die Steifigkeit in Abhängigkeit von der Eindringtiefe zu bestimmen. Durch die oszillierende Bewegung wird das Material in regelmäßigen Abständen entlastet. Der E-Modul lässt sich aus der elastischen Dehnung während der Entlastung berechnen. Diese Methode wird auch als "continuous stiffness" Methode bezeichnet [51].

Die Härtemessungen an den epitaktischen Einzelschichten 900 Ni, 950 Ni und 800 Ag, sowie an epitaktischen Ag/Ni-Multilagenschichten 8x100, 6x133, 4x200 und 2x400 wurden mit dem SA2 Nanoindenter (MTS) durchgeführt. Die Härte wurde bei Raumtemperatur mit einer Berkovich-Diamantspitze bei Eindringtiefen zwischen 50 und 150 nm bestimmt.

Die Kurve in Abbildung 3-6 zeigt den typischen Härteverlauf eines unbeschichteten, (111) orientierten Si-Substrats. Die Härte wird nach der Methode von Oliver und Pharr [51, 52] bestimmt und entspricht dem Härteverlauf eines monolithischen Materials. Charakteristisch ist der unregelmäßige Härteverlauf während der ersten 100 nm Eindringtiefe. Dieses Anfangsverhalten wird üblicherweise durch die Oberflächenbeschaffenheit bestimmt, typische Beispiele hierfür sind Unregelmäßigkeiten wie offene Poren oder Oberflächenrauigkeit. Eine Oxidationsschicht hat ebenfalls einen großen Einfluss auf das Verhalten zu Beginn des Eindrucks. Die Indenterspitze ist nicht perfekt geformt und wird durch Abnutzung abgerundet. Bei der Berechnung der Eindringtiefe wird die Abweichung des Indenters von der perfekten Geometrie durch eine Fehlerfunktion ausgeglichen. Diese wird mit Hilfe von Eindrücken in Proben mit definierter Härte erstellt.

3. Experimentelles

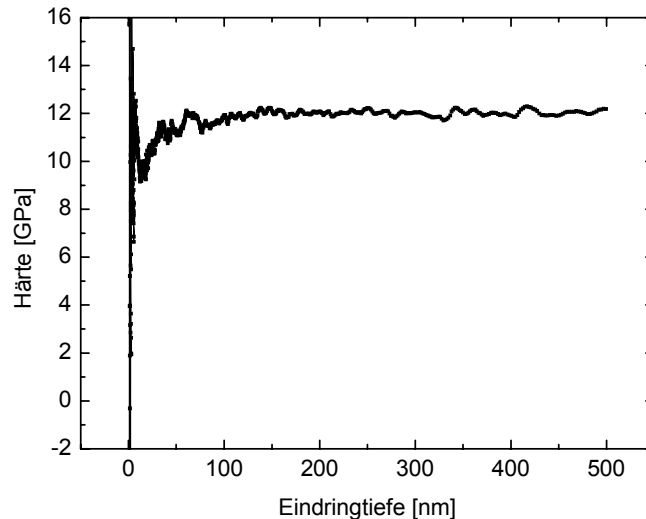


Abbildung 3-6: Härte über Eindringtiefe eines unbeschichteten (111) orientierten Si-Substrates mit nativem Oxid auf der Oberfläche. Bei geringen Eindringtiefen <15 nm treten sehr große Schwankungen auf, die vermutlich durch die Verletzung der Oxidschicht auf der Oberfläche und die beginnende Rissbildung im Substrat verursacht werden. Die Schwankungen beim weiteren Verlauf der Härte sind auf Rissbildung zurückzuführen.

Obwohl die hohe Auflösung der Eindringtiefe moderner Nanoindenter die Indentation dünner Schichten erlaubt, ergeben sich Probleme bei der Trennung von Effekten, die vom Substrat hervorgerufen werden und solcher, die von der zu messenden Schicht stammen. Zu beachten ist hierbei, dass elastische Dehnungen weit reichende Einflüsse haben und dass plastische Verformungen örtlich begrenzt sind. Empirische Daten haben gezeigt, dass die Härte bis zu einer Eindringtiefe von ca. 10 bis 15 % der Schichtdicke unbeeinflusst vom Substrat bleibt [52]. Mit Ag und Ni als Schichtmaterialien und Si als Substratmaterial liegt der Fall einer weichen Schicht auf einem harten Substrat vor. Aus diesem Grund wird bei den Nanoindentations-Experimenten an Ag/Ni-Multilagenschichten die gemessene Steifigkeit schon bei relativ geringen Eindringtiefen vom Substrat beeinflusst.

Bei jeder gemessenen Ag/Ni-Multilagenschicht wird die mittlere Härte aus 16 bis 24 Eindrücken bestimmt. Alle Messungen wurden mit einem Berkovich-Indenter durchgeführt. Die Eindringtiefe entspricht Werten von 300 bis 500 nm, der Abstand der einzelnen Eindrücke beträgt sowohl in X- als auch in Y-Richtung mindestens $50 \mu\text{m}$. Die verlangsamte Annäherung der Indenterspitze an die Probenoberfläche erfolgt ab einem Abstand von angenommenen 1000 nm mit einer Geschwindigkeit von 5 nm/s. Die Software (Test Works 4.0) bestimmte den Beginn der Indentation, indem sie den Zeitpunkt registrierte, an dem eine Änderung der Steifigkeit beginnt. Um äußere Störungen auszuschließen wird die Indentation abgebrochen, sobald die Indentationsgeschwindigkeit um mehr als $\pm 0,05$ nm/s schwankt. Das kann beispielsweise durch Erschütterungen ausgelöst werden. Bevor die Mittelwerte der

3. Experimentelles

Härte und der E-Module gebildet wurden, erfolgte die manuelle Aussortierung der fehlerhaften Last-Weg-Kurven. Bei den aussortierten Daten handelte es sich um Messkurven, die stark abweichende Daten für Last, E-Modul, Härte oder Eindringtiefe liefern. Ursache hierfür sind Erschütterungen während der Messung, Verunreinigungen oder Defekte auf der Probenoberfläche.

3.3.3 Röntgenographische Dehnungsermittlung

Die röntgenographische Dehnungsermittlung bestimmt die Dehnung anhand des Netzebenenabstands, der mit Hilfe monochromatischer Röntgenstrahlung ermittelt wird. Die Dehnung berechnet sich über die Differenz des Netzebenenabstandes im ungedehnten und gedehnten Zustand. Um die Dehnung entlang der drei Hauptachsen zu bestimmen ist es notwendig, die Dehnungen von mindestens zwei Netzebenen zu bestimmen. Die Spannungsmessung kann mit Hilfe einer luftdichten, röntgenamorphen Probenkammer (Anton-Paar GmbH, Graz), während eines Temperaturzyklus durchgeführt werden.

Die Röntgenuntersuchungen zur Bestimmung der thermischen Spannungen in den einzelnen Ag- und Ni-Lagen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Keckes und Martinschitz in Leoben (Österreich) am Erich Schmid Institut durchgeführt. Die biaxialen Spannungen der Ag- und der Ni-Lagen wurden mit der $\sin^2\psi$ -Methode anhand der Netzebenenabstände der (311), (400) und zwei unterschiedlicher {222} Ebenen berechnet. Auf diese Weise wurden für jeden Messpunkt acht Koordinaten mit der Eulerwiege angefahren. Die Koordinaten wurden mit einer Schrittgeschwindigkeit der φ Kippung und der ψ Drehung auf 0,01°/s gemessen. Die Untersuchungen wurden mit einem Diffraktometer (D8 Discover) mit Polykapillare und Eulerwiege in einer luftdichten, heizbaren Probenkammer durchgeführt. Alle Spannungstemperatur-Messungen finden unter Stickstoffatmosphäre statt, um Oxidation zu verhindern. Die Ag/Ni-Multilagenschichten werden vor dem Temperaturzyklus einmalig bis 400°C erhitzt, um den ersten Zyklus zu simulieren. Die Messungen werden zwischen 40°C und 400°C durchgeführt mit Aufheiz- und Abkühlraten, die im Mittel 3 bis 4 K/min betragen. Die Raten sind nicht genau definiert, weil zur Messung eines Datenpunktes acht Koordinaten angefahren werden müssen und so 1 bis 2 min vergehen. Die Datenpunkte wurden alle 20°C aufgenommen.

3. Experimentelles

Zur Berechnung der Spannungen der Ag/Ni-Multilagenschichten kann davon ausgegangen werden, dass alle Lagen der gleichen Dehnung ausgesetzt sind. In diesem Fall kann man von einem iso-Dehnungs-Modell bzw. von einem Voigt-Modell [53] ausgehen.

Die biaxialen Filmspannungen der Ag/Ni-Multilagenschichten können dann über folgende Gleichung berechnet werden.

$$\sigma = \frac{\sigma_{Ag}h_{Ag} + \sigma_{Ni}h_{Ni}}{h_f} \quad (3-5)$$

3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

3.4.1 Präparation für *in situ* TEM

Die TEM-Proben wurden mit einer klassischen Querschnittspräparation hergestellt. Dazu wurde die zu untersuchende Probe mit einer Diamantdrahtsäge in Streifen geschnitten. Die Ag/Ni-Probenoberflächen wurden mit flüssigem Heißkleber (G-1 Epoxy Kit; Gatan) aufeinander geklebt. Der Kleber härtet nach einer Stunde bei 130°C im Ofen aus. Um TEM-Proben mit 3 mm Durchmesser zu erhalten, wurden auf der Ober- und Unterseite der aufeinander geklebten Proben stabförmige Siliziumplättchen aufgeklebt. Die so entstandenen 3 mm dicken Stäbe (Abbildung 3-7 a)), bestehend aus zwei aneinander liegenden Proben, sind umschlossen von stabförmigen Siliziumabdeckungen. So vorbereitet wird das Probenstäbchen in 600 µm dicke Scheiben geschnitten (Abbildung 3-7 b)). Diese Scheiben werden mit einem Muldenpoliergerät der Firma Gatan auf eine Dicke von 20 µm poliert. Diese Mulde wird mit einem Ar⁺-Ionenstrahl (Gatan Dual Ion Mill, Modell 600) und Kühlung der Probe mit flüssigem Stickstoff soweit gedünnt, bis die metallischen Ag/Ni-Schichten Elektronentransparenz aufweisen (Abbildung 3-7 c)).

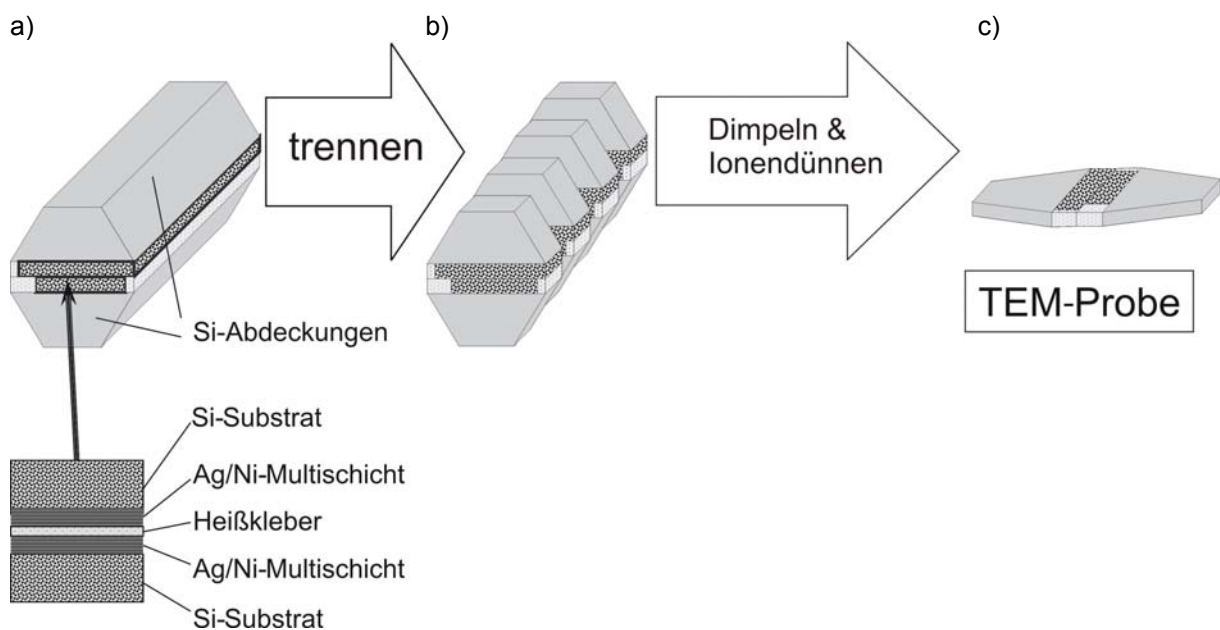


Abbildung 3-7: Schematische Beschreibung einer TEM-Querschnittspräparation. a) Si-Abdeckungen mit eingeschlossenen Proben, nach dem ersten Präparationsschritt. b) In Scheiben mit 3 mm Ø geschnittene Proben. c) Gedimpelte und Ionen gedünnte, fertig präparierte TEM-Probe.

3.4.2 *In situ* Transmissionselektronenmikroskopie

Die *in situ* Untersuchungen der metallischen Multilagenschichten im TEM dienen der Untersuchung der Versetzungsbewegung in den einzelnen Ag- und Ni-Lagen. Durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Substrats und der metallischen Ag/Ni-Schicht werden thermische Spannungen durch Temperaturänderungen hervorgerufen. Das ermöglicht die Beobachtung von Versetzungsbewegungen, die durch die thermischen Spannungen und durch den Elektronenstrahl aktiviert werden. Der Spannungszustand der TEM-Proben ist im Gegensatz zu den unversehrten, (111) orientierten Ag/Ni-Multilagenschichten nicht isotrop.

Sowohl die konventionellen Aufnahmen als auch die *in situ* TEM-Untersuchungen werden bei 200 kV Beschleunigungsspannung mit einem JEOL 2000FX (Jeol, Japan) durchgeführt. Die Versetzungsstrukturen werden unter Einstellen von unterschiedlichen Zweistrahlfällen abgebildet. Für die Heiz-Experimente wird ein Doppelkippheizhalter Modell 652 der Firma Gatan verwendet.

Im Vergleich zu anderen Heizexperimenten, beispielsweise der Substratkrümmungsmessung, ist der Spannungszustand in TEM-Proben durch die freien Oberflächen nicht biaxial, sondern uniaxial. Die Dicke von wenigen 100 nm in Durchstrahlrichtung fördert die Oberflächendiffusion normal zur Beobachtungsrichtung. Dadurch gelangen Verunreinigungen schneller in die Schicht und können das mechanisch aktivierte Gleiten von Versetzungen behindern. Die Geometrie der untersuchten TEM-Proben verringert die thermischen Spannungen, die das Substrat auf die Schicht ausüben kann. Daher werden die Proben mit hohen Heiz- und Kühlraten von bis zu 50 °/min zyklert, um Gleiten der Versetzungen hervorzurufen. Bei kleineren Heiz- und Kühlraten konnten nur wenige Versetzungsbewegungen beobachtet werden. Die Proben wurden bis maximal 450°C erhitzt, höhere Temperaturen führen zu Artefaktbildung und Auflösungserscheinungen in den Multilagenschichten. Bei der Artefaktbildung handelt es sich um Bildung von Punktdefekten und um das Beschlagen der Oberfläche, vor allem in den Ni-Lagen. Degradation wurde während der *in situ* Untersuchungen nicht beobachtet.

Die *in situ* TEM-Untersuchungen wurden mit einer hochempfindlichen CCD Kamera und einem S-VHS Videorekorder mit einer Bildwiederholrate von 24 Bildern/s aufgenommen. Die digitale Nachbearbeitung der Videos erfolgte mit der Software "Pinnacle Studio Plus", die Überarbeitung von Einzelbildern mit der Software Adobe Photoshop 7.0.

3.4.3 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)

Die HRTEM-Aufnahmen wurden mit dem JEOL 4000FX (Jeol, Japan) mit einer Beschleunigungsspannung von 400keV an einer 6x133, die bereits mehrere Heiz-Kühl-Zyklen durchlaufen hatte, untersucht. Diese Untersuchung diente ausschließlich dazu, die Ag/Ni-Grenzfläche zu charakterisieren.

4. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zu den Untersuchungen der Mikrostruktur, den mechanischen Eigenschaften und dem *in situ* beobachteten plastischen Verhalten vorgestellt. Die Röntgenbeugungsexperimente wurden genutzt, um die globale Mikrostruktur der Ag/Ni-Multilagenschichten zu untersuchen. Das Verfahren der Elektronen-Rückstreuung-Diffraktion (EBSD) wurde verwendet, um die Mikrostruktur an lokal definierten Bereichen zu analysieren. Mit Hilfe der röntgenographisch gewonnenen Daten und durch einen Abgleich verschiedener FIB- und EBSD-Aufnahmen identischer Proben war eine qualitative Charakterisierung der Oberflächentextur möglich. Untersuchungen mit dem TEM und HRTEM gaben Aufschluss über die Versetzungsstruktur in den Schichten und an der Ag/Ni-Grenzfläche.

4.1 Mikrostruktur

Zur Herstellung epitaktischer Multilagenschichten waren umfassende Versuche mit der Magnetronsputteranlage notwendig. Um die Qualität und Güte der Mikrostruktur und der Oberflächenbeschaffenheit dieser Bedampfungsversuche zu analysieren wurden die Schichten mit röntgenographischen Methoden und dem FIB untersucht. Als wichtigste Qualitätsmerkmale galten: Epitaxie, intakte Ag- bzw. Ni-Lagen, eine ausscheidungsfreie Grenzfläche und eine glatte Oberfläche. Zur Ermittlung der Bedampfungsparameter wurden die Ag/Ni-Multilagenschichten bei unterschiedlichen Temperaturen, mit wechselnden Lagendicken und auf unterschiedliche Substrate aufgedampft.

4.1.1 Bestimmung der Herstellungsparameter

Ein wichtiger Gesichtspunkt zur Herstellung epitaktischer Schichten war die Auswertung der Ergebnisse zu den Bedampfungsexperimenten der Ag/Ni-Multilagenschichten mit unterschiedlichen Parametern. Die Ergebnisse werden aufgeteilt in die verwendeten Substrate aus (0001) Al₂O₃, (100) Si und (111) Si; die Bedampfungstemperaturen bei Raumtemperatur und 300°C; sowie die Lagendicken von 100 und 400 nm.

4. Ergebnisse

Al₂O₃-Substrate:

Die Abbildungen 4-1 a) bis d) dokumentieren die Charakteristika einer 2x400 Ag/Ni-Multilagenschicht auf (0001) Al₂O₃-Substrat. Die FIB-Aufnahme in Abbildung 4-1 a) zeigt die Ni-Oberfläche der Ag/Ni-Multilagenschicht und einen Querschnitt durch die Ag- und Ni-Lage. Die Ni-Lage besteht aus hellen und dunklen Domänen. Innerhalb der dunklen Bereiche und teilweise am Übergang zu den hellen Bereichen sind Furchen zu erkennen. Bei diesen Furchen handelt es sich um Großwinkelkorngrenzen. Die Abtragungsrate der oberen Atome durch den Ionenstrahl des FIB ist abhängig von der Orientierung der Ni-Kristalle. Unterschiedlich orientierte Kristalle erzeugen strukturierte Oberflächen, damit weisen die Furchen auf das Vorhandensein von Großwinkelkorngrenzen hin.

In der Ag-Lage sind zwei verschiedene Domänen zu erkennen. Auf der gesamten Probenoberfläche sind vereinzelt Poren zu finden. Die θ - 2θ -Messung in Abbildung 4-1 b) zeigt deutliche Reflexe für (111) orientiertes Ag und Reflexe bei $2\theta = 44,4^\circ$ und $90,4^\circ$, bei denen es sich um (111) Ni handelt. (200) Ag-Reflexe weisen den gleichen 2θ -Winkel auf, können aber aufgrund der Polfiguren ausgeschlossen werden. Die Polfiguren in Abbildung 4-1 c) und d) geben Aufschluss über die Textur der einzelnen Lagen. Die (111) Ag-Polfigur in Abbildung 4-1 c) zeigt einen verbreiterten mittleren Reflex, ebenso wie sechs verbreiterte (111) Reflexe bei $\chi = 70,5^\circ$ und eine schwache (111) Fasertextur. Diese Fasertextur mit den sechs Reflexen zeigt, dass diese Ag/Ni-Multilagenschicht polykristalline, (111) orientierte Ag-Bestandteile mit Fasertextur und eine Population epitaktischer (111) Körner, mit Anzeichen von epitaktischem Wachstum, enthält. Die schwache Fasertextur bei $\chi = 54,7^\circ$ zeigt, dass die Ag-Lage auch einen Bestandteil an (200) orientierten Körnern und sechs Reflexe bei $\chi = 34,5^\circ$ von (110) orientierten Körnern besitzt. Die (200) Ni-Polfigur in Abbildung 4-1 d) besitzt bei $\chi = 54,7^\circ$ sechs starke, aber verbreiterte Reflexe, die in eine Fasertextur übergehen und von (111) orientierten Kristalliten stammen. Die sechs Reflexe weisen darauf hin, dass sich das Ni zumindest teilweise den (111) orientierten Ag-Körnern im Schichtwachstum angepasst hat.

Die Qualität der Ag/Ni-Multilagenschichten auf Al₂O₃-Substrat war nicht gut genug um weitergehende Experimente mit ihnen durchzuführen.

4. Ergebnisse

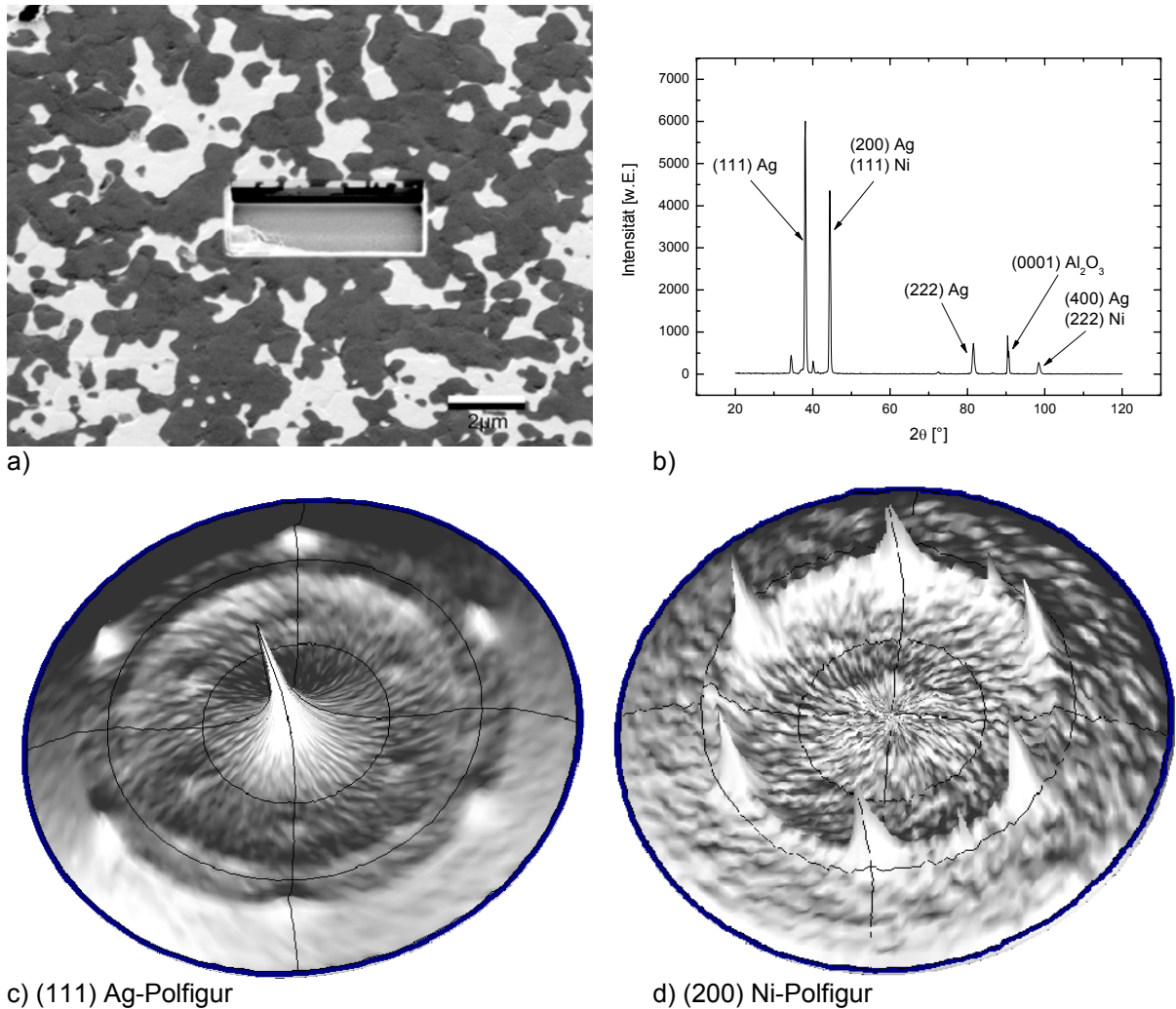


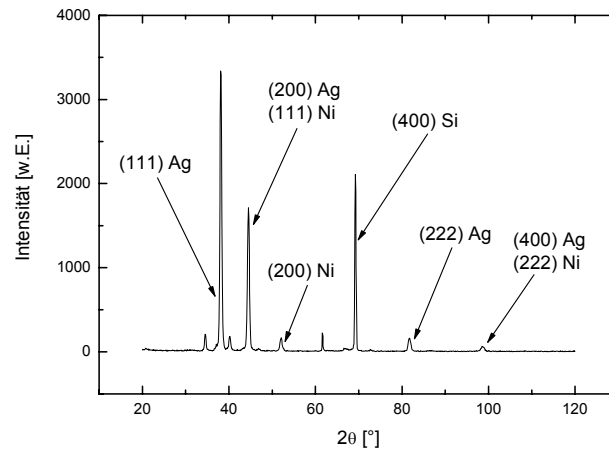
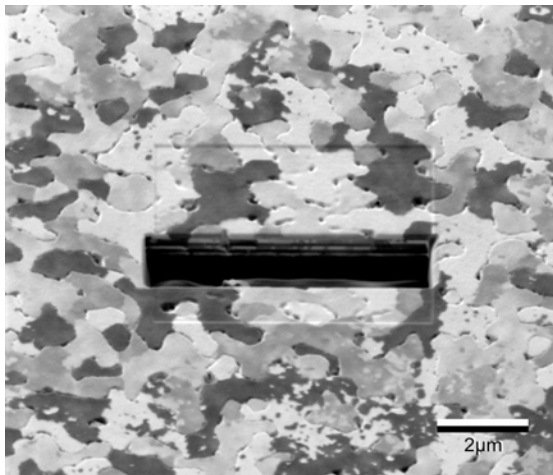
Abbildung 4-1: 2x400 Ag/Ni-Multilagenschicht, die bei 300°C auf ein (0001) Al₂O₃-Substrat aufgedampft wurde. a) FIB-Aufnahme; zu erkennen sind helle und dunkle Bereiche (Domänen). In den dunklen Bereichen sind Großwinkelkorngrenzen zu erkennen. Auf der Oberfläche befinden sich vereinzelt Poren (links oben). b) Die θ - 2θ -Messung zeigt einen deutlichen (111) Ag-Reflex, sowie Reflexe bei 44,4° und 98,4°, die nicht getrennt werden können. Die (111) Ag-Polfigur in Abbildung 4-1 c) zeigt sechs (111) Reflexe, die in eine Fasertextur übergehen, ebenso eine leichte (200) Fasertextur und sechs (110) Reflexe. d) zeigt Reflexe, die von (111) Ni herrühren und in eine Fasertextur übergehen.

(100) Si-Substrate:

Die bei 300°C auf (100) Si-Substrate aufgedampften Ag/Ni-Multilagenschichten bestehen laut θ - 2θ -Messung aus (111) Ag, (200) Ag, (111) Ni und (200) Ni. Die FIB-Aufnahme in Abbildung 4-2 a) zeigt eine 8x100 Ag/Ni-Multilagenschicht. Die verschiedenen Grautöne entsprechen Körnern mit unterschiedlichen Orientierungen. Dies wird bestätigt durch Furchen zwischen den Körnern, die von Großwinkelkorngrenzen stammen. Vereinzelt haben sich Grübchen gebildet, die entlang der Großwinkelkorngrenzen liegen und eine Tiefe aufweisen, die einer Lagendicke (nominell 100 nm) entsprechen.

4. Ergebnisse

Weiterhin sind Bereiche zu erkennen, die unterschiedliche Orientierungen aufweisen, ohne von Großwinkelkorngrenzen getrennt zu sein; hierbei handelt es sich um unterschiedliche Domänen mit verschiedenen Orientierungen.



a)

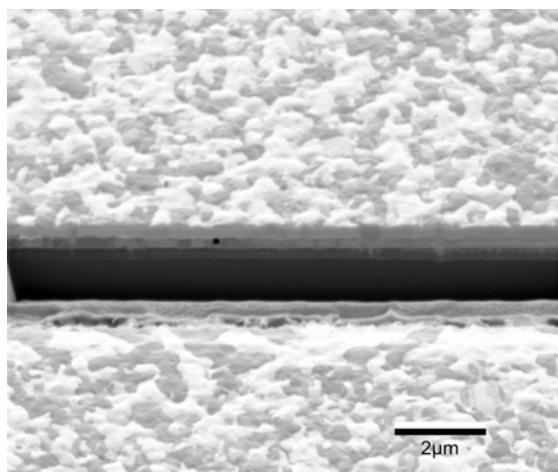
b)

Abbildung 4-2: 8x100 Ag/Ni-Multilagenschicht, die bei 300°C auf ein (100) orientiertes Si-Substrat aufgedampft wurde. a) FIB-Aufnahme; zu erkennen ist der teils polykristalline und teils epitaktische Aufbau der Ag/Ni-Multilagenschicht. b) θ -2 θ -Messung; Die Reflexe für (111) Ag, (200) Ag, (111) Ni und (200) Ni zeigen, dass die Ag/Ni-Multilagenschicht polykristallin ist.

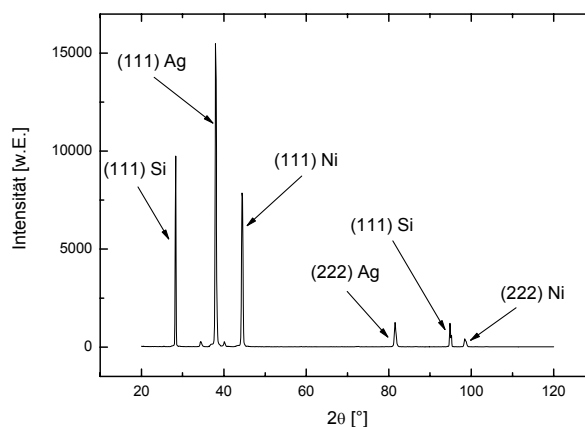
(111) Si-Substrat bei Raumtemperatur:

Betrachtet man die Ergebnisse in den Abbildungen 4-3 a) und b) einer 2x400 Ag/Ni-Multilagenschicht, die bei Raumtemperatur auf (111) Si aufgedampft wurde, so zeigt der Querschnitt der FIB-Aufnahme eine unregelmäßige Grenzfläche zwischen Ag und Ni sowie eine Pore. Die Probenoberfläche spiegelt die Unebenheiten der Grenzfläche wider und weist eine Strukturierung auf, die auf eine polykristalline Multilagenschicht hinweist. Die θ -2 θ -Messung zeigt ausgeprägte (111) Ag- und (111) Ni-Reflexe.

4. Ergebnisse



a)

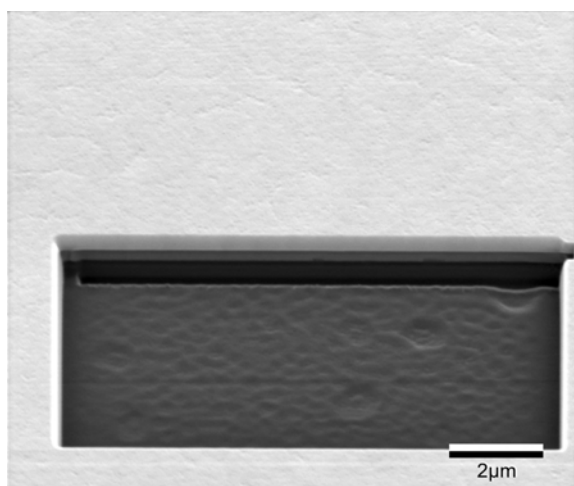


b)

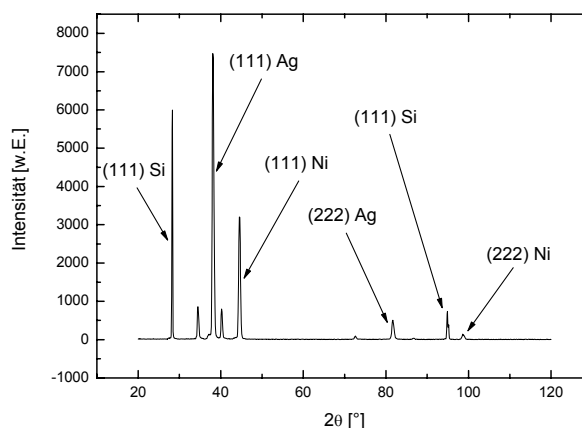
Abbildung 4-3: a) FIB-Aufnahme einer bei Raumtemperatur aufgedampften 2x400 Ag/Ni-Multilagenschicht auf (111) Si-Substrat. Sowohl die Probenoberfläche als auch die Grenzfläche zwischen dem Ag und Ni sind uneben. b) Die θ - 2θ -Messung zeigt Reflexe für (111) Si, (111) Ag und (111) Ni.

(111) Si-Substrat bei 300°C:

Die ersten erfolgreichen Versuche, epitaktische Multilagenschichten mit einer Magnetronspalteranlage herzustellen, gelangen an (111) Si-Substraten einer Sputtertemperatur von 300°C. Abbildungen 4-4 a) und b) dokumentieren die hohe Qualität einer 2x400 Ag/Ni-Multilagenschicht. Die Probenoberfläche ist glatt, ebenso wie die Grenzflächen zwischen Ag und Ni. Die Untersuchung am FIB hat ergeben, dass die Probe von einer Domänenart dominiert wird und dass sie epitaktisch ist. Die θ - 2θ -Messung zeigt (111) Reflexe des Ag und Ni, sowie (111) Reflexe des Si-Substrats.



a)



b)

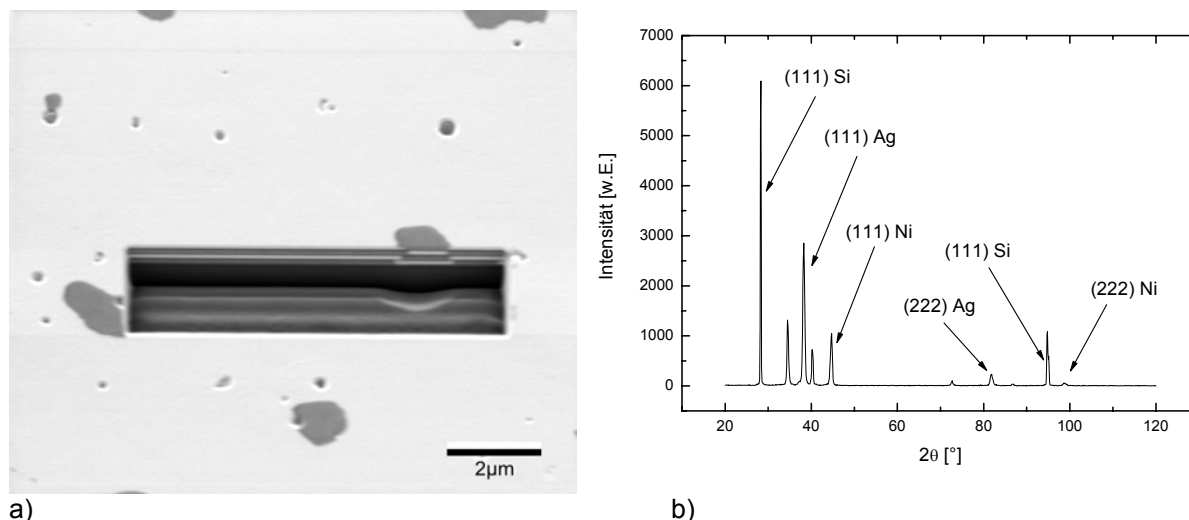
Abbildung 4-4: 2x400 Ag/Ni-Multilagenschicht, die bei 300°C auf ein (111) Si-Substrat aufgedampft wurde. a) FIB-Abbildung, die eine glatte Ag-Oberfläche und eine glatte Ag/Ni-Grenzfläche zeigt. b) θ - 2θ -Messung, die Reflexe für (111) Si, (111) Ag und (111) Ni aufweist.

4. Ergebnisse

(111) Si-Substrat bei 300°C mit 100 nm dicken Lagen:

Die Untersuchung mit dem FIB in Abbildung 4-5 a) hat ergeben, dass Ag und Ni mit einer Domänenstruktur aufwachsen. Bei einer Lagendicke von 100 nm ist die Oberfläche von vereinzelt vorkommenden Grübchen geprägt, die einer Tiefe der obersten Ni-Lage entspricht.

Der Versuch 8x100 Ag/Ni-Multilagenschichten mit Lagendicken von nominell 100 nm herzustellen war erfolgreich.



a) b)
Abbildung 4-5: 8x100 Ag/Ni-Multilagenschicht, die bei 300°C auf ein (111) Si-Substrat aufgedampft wurde. a) FIB-Querschnitt; Auf der Oberfläche zeigen sich vereinzelt Grübchen. Es sind zwei unterschiedliche Domänen zu erkennen. b) θ - 2θ -Messung einer epitaktischen Ag/Ni-Multilagenschicht mit Reflexen von (111) Ag und (111) Ni.

Eine Herstellung von Ag/Ni-Multilagenschichten mit Lagen von nominell 80 nm auf (111) Si-Substraten bei 300°C ist nicht gelungen, die einzelnen Lagen waren nicht geschlossen. Tabelle 4-1 enthält eine Zusammenfassung der Herstellungsparameter und Ergebnisse zu den Versuchen, Ag/Ni-Multilagenschichten epitaktisch aufzudampfen. Sie zeigt, dass diese Schichten nur auf (111) orientierten Si-Substraten bei 300°C epitaktisch aufwachsen.

Tabelle 4-1: Verwendete Herstellungsparameter der Ag/Ni-Multilagenschichten.

Substrat	Orientierung	Substrat-Temperatur [°C]	Röntgendiffraktometrie			Mikrostruktur
			Ag	Ni		
Al ₂ O ₃	(0001)	300	(111) (100) (110)	(111)	polykristallin	
Si	(100)	300	(111) (100)	(111) (100)	polykristallin	
Si	(111)	30	(111)	(111)	polykristallin	
Si	(111)	300	(111)	(111)	epitaktisch	

4.1.2 Röntgenographische Untersuchung

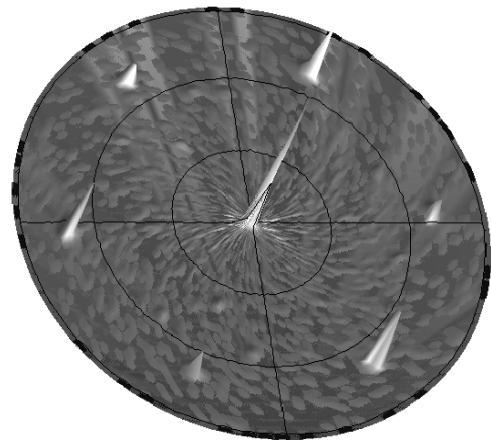
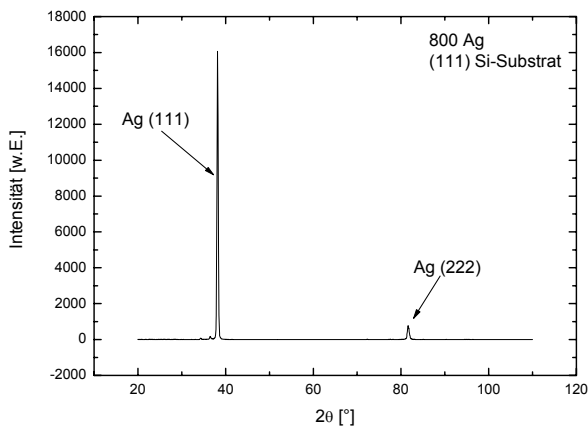
Nachdem es gelungen ist, die Herstellungsweise epitaktischer Ag/Ni-Multilagenschichten zu optimieren, galt es die Probenqualität zu verifizieren, um sicherzustellen, dass alle untersuchten Proben die benötigte Güte und Qualität aufweisen. Jede zur Analyse der mechanischen Eigenschaften verwendete Probe wurde mit röntgenographischen Methoden und dem FIB untersucht. Neben der Qualität der Proben nach der Herstellung stand die Qualität nach der Durchführung der thermomechanischen Untersuchungen im Vordergrund.

Die röntgenographischen Untersuchungen bestanden aus θ - 2θ -Messungen, (111) Ag-Polfiguren und (200) Ni-Polfiguren. Die Abbildungen 4-6 und 4-7 zeigen exemplarisch die Resultate der röntgenographischen Untersuchungen für die Ag- und Ni-Referenzproben sowie der Ag/Ni-Multilagenschichten 2x400 und 8x100.

Direkt nach der Herstellung zeigen alle Proben in den θ - 2θ -Messungen ausschließlich Reflexe des (111) orientierten Si-Substrats, sowie (111) Ag- und (111) Ni-Reflexe. Die Polfiguren des Ag und Ni haben eine sechszählige Symmetrie, die Intensitätsunterschiede in ihren Reflexen aufweist und damit auf unterschiedlich starke Populationen der beiden auftretenden Domänen hinweist. Bei einer Schrittweite φ von $1,0^\circ$ und χ von $2,0^\circ$ ist eine Mengenbestimmung mit Hilfe der Polfiguren nicht möglich. Die Ni-Referenzprobe 950 Ni in Abbildung 4-7 zeigt die φ -Breite eines (111) Ni-Reflexes bei konstanten $\chi = 70,5^\circ$. Die Reflexbreite von $2,0 \pm 0,5^\circ$ ist charakteristisch für alle Ag/Ni-Multilagenschichten, die keiner Temperaturbehandlung ausgesetzt wurden. Vereinzelt zeigten die Proben mit bloßem Auge erkennbare, trübe aussehende und wenige Quadratmillimeter große Bereiche auf der Schichtoberfläche. Diese Beeinflussung äußert sich in den Polfiguren durch eine Verbreiterung der Reflexe. Mikroskopische Untersuchungen mit Hilfe des FIB und mit EBSD am REM haben gezeigt, dass diese Schwankungen auf kleine, örtlich stark begrenzte Bereiche zurückzuführen sind und dass die hohe Texturqualität großflächig erhalten bleibt. Es besteht kein erkennbarer Zusammenhang zwischen der Lagendicke, dem am FIB qualitativ beobachteten Mengenverhältnis der Domänen und der φ -Breite der (111) Reflexe in den Polfiguren.

Der Einfluss, den die Temperaturbehandlung während der optischen Substratkrümmungsversuche auf die Proben hat, wird in den Polfiguren in den Abbildungen 4-8 und 4-9, und in den FIB-Aufnahmen in den Abbildungen 4-13 bis 4-15 dargestellt.

4. Ergebnisse

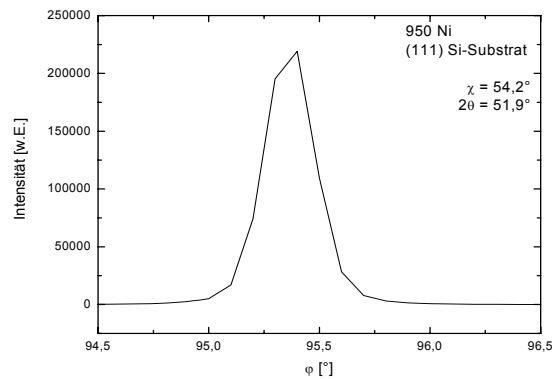
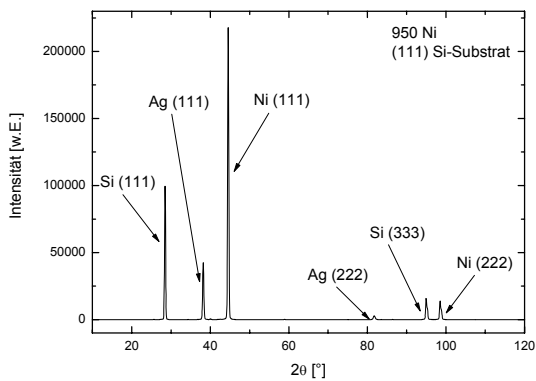


a)

b) (111) Ag-Polfigur

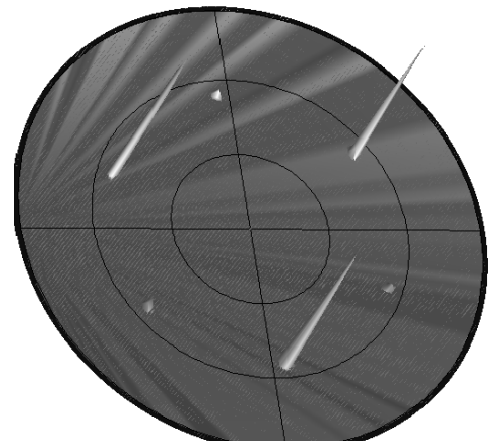
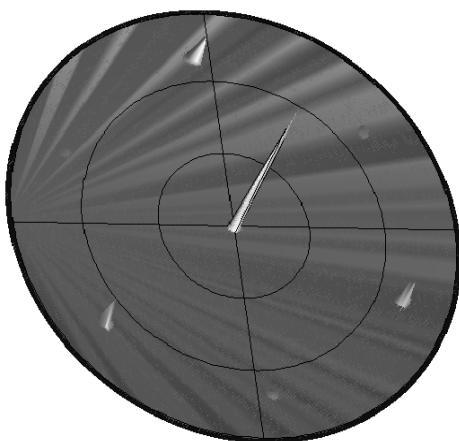
Abbildung 4-6: Ag-Referenzschicht 800 Ag, bei 300°C aufgedampft auf (111) Si-Substrat.

a) θ - 2θ -Messung; das Ag weist eine (111) Textur auf. b) (111) Ag-Polfigur mit einer sechszähligen Symmetrie, die auf eine epitaktische, aus zwei Domänen bestehende Schicht hinweist. Der mittlere Reflex wird durch die (111) Ebenen des Ag, die parallel zum Substrat liegen, verursacht.



a)

b)



c) (111) Ag-Polfigur

d) (200) Ni-Polfigur

Abbildung 4-7: Ni-Referenzschicht 950 Ni, bei 300°C auf ein (111) Si-Substrat aufgedampft.

a) θ - 2θ -Messung mit ausgeprägten (111) Ni-Reflexen und schwachen (111) Ag-Reflexen. b) φ -Messung eines (111) Ni-Reflexes bei $\chi = 54,2^\circ$ und $2\theta = 51,9^\circ$ mit einer Halbwertsbreite von $2,0^\circ \pm 0,5^\circ$. c) (111) Polfigur des Ag mit drei starken und drei schwachen Reflexen. d) (200) Polfigur des Ni, mit Reflexen der (111) Ebenen. Die Orientierungen der Reflexe der (111) Ag-Polfigur stimmen mit denen der (200) Ni-Polfigur überein.

4. Ergebnisse

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften mit Hilfe der Substrat-Krümmungsmessung umfasste ein- bis dreimaliges Aufheizen bis 500°C mit einer Heizrate von 10°/min und Abkühlen bis auf 40°C mit einer Kühlrate von -6 K/min zwischen 500°C und 100°C und von -4 K/min zwischen 100°C und 40°C. Die Versuche fanden unter Stickstoffatmosphäre statt. Abbildungen 4-8 a) und b) zeigen im direkten Vergleich die Ergebnisse der Röntgenuntersuchung von Ag/Ni-Multilagenschichten, die dreimal bis 500°C aufgeheizt wurden und solchen, die keiner Wärmebehandlung unterlagen.

In den θ - 2θ -Messungen zeigen sowohl die 2x400 in Abbildung 4-8 a), als auch die 8x100 Ag/Ni-Multilagenschichten mit 100 nm Lagen in Abbildung 4-9 a) keinen Unterschied im Ergebnis, unabhängig davon, ob sie unbehandelt sind oder drei Heiz-Kühl-Zyklen unterworfen wurden. Die (111) Textur des Ag und des Ni bleibt unverändert. Die Ag- und Ni-Polfiguren der 2x400 Ag/Ni-Multilagenschichten in Abbildung 4-8 b) zeigen ebenfalls keine Veränderung in ihrer Qualität, nachdem sie einer thermomechanischen Belastung unterzogen wurden. Die 8x100 Ag/Ni-Multilagenschichten in Abbildung 4-9 b) erfahren durch drei Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C eine Verbreiterung der φ -Reflexe der (111) Domänen des Ag und des Ni von ursprünglich $2,0^\circ \pm 0,5^\circ$ auf $5,0^\circ \pm 0,5^\circ$.

4. Ergebnisse

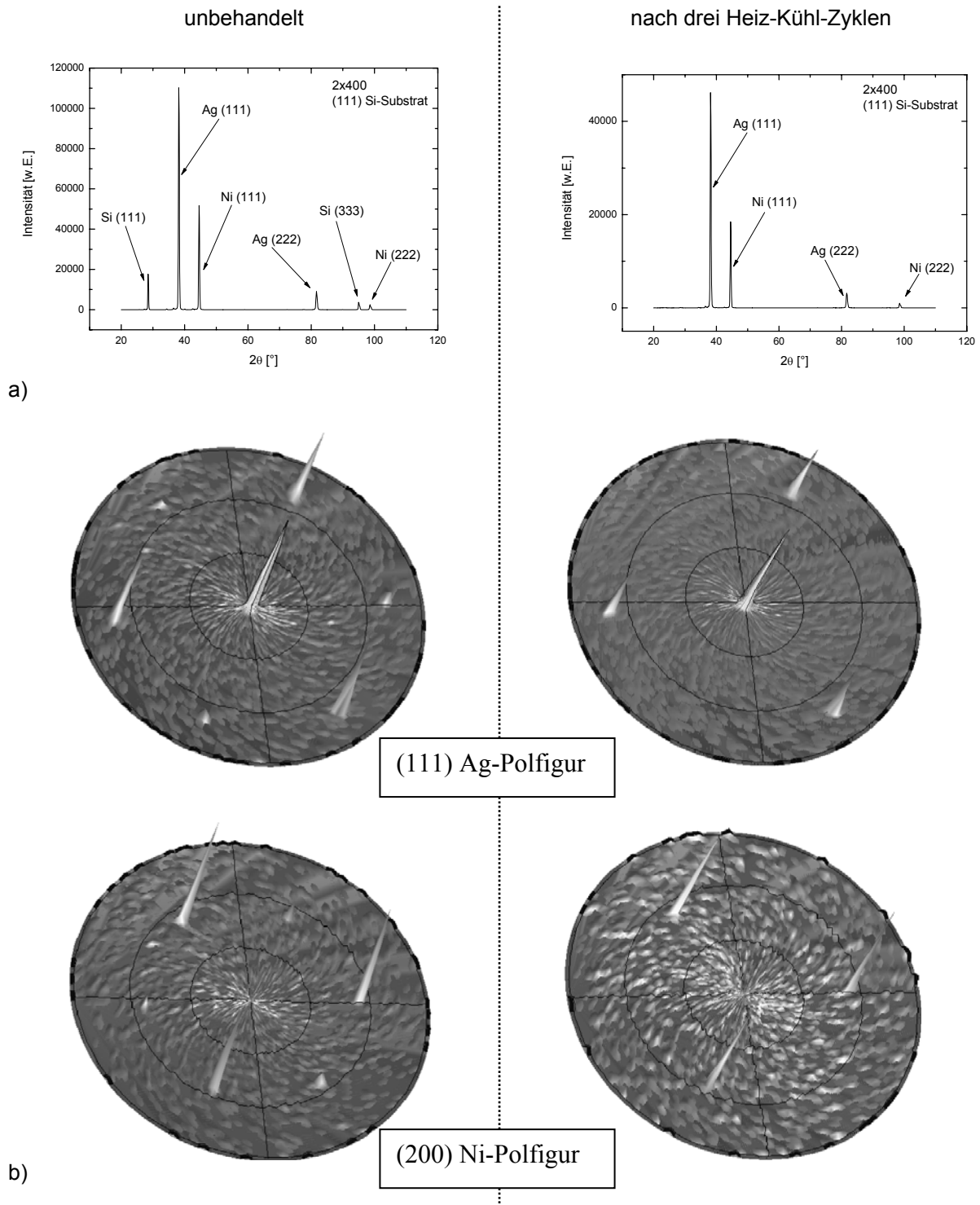


Abbildung 4-8: 2x400 Ag/Ni-Multilagenschicht auf (111) Si-Substrat bei 300°C aufgedampft. Gegenüberstellung der Proben im unbehandelten Zustand (links) und nach drei Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C (rechts). a) θ - 2θ Messungen; zu erkennen sind in beiden Diagrammen (111) Reflexe für Ag und Ni. b) Die (111) Ag- und die (200) Ni-Polfiguren weisen eine einkristalline Struktur, bestehend aus zwei Domänen, die um 60° zueinander rotiert sind, auf. Nachdem die Proben einem dreifachen Heiz-Kühl-Zyklus bis 500°C ausgesetzt wurden, zeigen die Polfiguren keine nennenswerte Veränderung. Die Epitaxie bleibt erhalten.

4. Ergebnisse

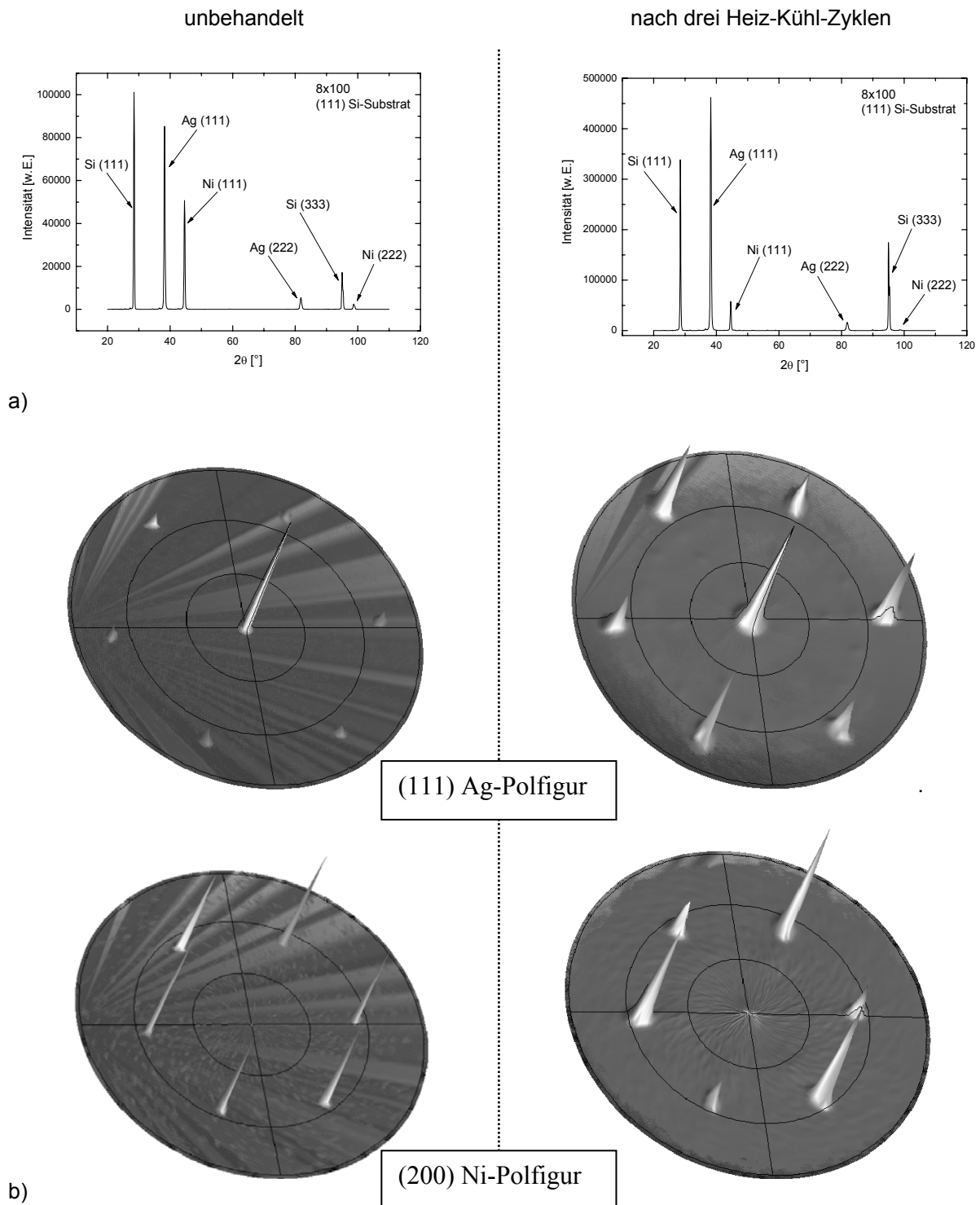


Abbildung 4-9: 8x100 Ag/Ni-Multilagenschicht, die bei 300°C auf ein Si-Substrat aufgedampft wurde. a) θ -2 θ -Messung; zu erkennen sind (111) Reflexe für Ag und Ni. Nach drei Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C bleibt das Ergebnis der θ -2 θ -Messung unverändert. b) Die unbehandelte (111) Polfigur des Ag und die (200) Polfigur des Ni zeigen eine einkristalline Struktur bestehend aus zwei Domänen, die um 60° zueinander rotiert sind. Nach drei Zyklen zwischen Raumtemperatur und 500°C zeigen sowohl die (111) Polfigur des Ag als auch die (200) Polfigur des Ni eine starke Verbreiterung der (111) Reflexe.

4.1.3 Untersuchungen mit mikroskopischen Methoden

Bei den Gefügeuntersuchungen muss zwischen den abbildenden Methoden FIB und REM und der beugenden Methode REM-EBSD unterschieden werden. Die mit dem Ionenstrahl-Mikroskop durchgeführten Untersuchungen liefern einen deutlichen Kontrast zwischen den einzelnen Domänen, d.h. der um 60° zueinander rotierten (111) orientierten Kristalle. Ebenso zeigt sich ein Kontrast zwischen den Schichtmaterialien Ag und Ni. Die Abbildung mit Sekundärelektronen und rückgestreuten Elektronen im REM ermöglicht nicht die Unterscheidung zwischen den einzelnen Domänen, der Materialkontrast ist jedoch sehr gut. Mit EBSD lassen sich die Orientierungsbeziehungen zwischen einzelnen Kristallen und einzelnen Domänen angeben.

Die Gefügeuntersuchungen zur Charakterisierung der Mikrostruktur wurden hauptsächlich mit einem konventionellen FIB durchgeführt, zwei Aufnahmen (Abbildung 4-10 c) und 4-11 b)) in diesem Kapitel wurden mit einem FIB/REM Dual-Beam-Mikroskop aufgenommen.

Gefüge der Ag/Ni-Multilagenschichten:

Neben den röntgenographischen Untersuchungsmethoden wurde die Mikrostruktur der Ag/Ni-Multilagenschichten auch mit dem FIB und dem REM untersucht. Diese Untersuchungen umfassten unter anderem die Analyse der Oberflächen- und Grenzflächenstruktur und die Orientierungsbestimmung der unterschiedlichen Gefügebestandteile.

Das Gefüge aller untersuchten Ag/Ni-Multilagenschichten besteht aus zwei Domänen, die durch Zwillingsgrenzen voneinander getrennt sind. Die Domänen der einzelnen Ag- und Ni-Lagen liegen bei allen Proben direkt übereinander. Die Oberflächen der untersuchten Ag/Ni-Multilagenschichten weisen keine nennenswerte Rauigkeit auf; die Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen und zum Si-Substrat haben einen sehr ebenen Verlauf.

Die Abbildungen 4-10 a) bis c) zeigen FIB- und REM-Aufnahmen einer 2×400 Ag/Ni-Multilagenschicht. Die Abbildungen a) und b) wurden am FIB angefertigt und stammen von einer thermisch unbehandelten Schicht. Der Orientierungskontrast des FIB erzeugt einen deutlichen Helligkeitskontrast zwischen den Domänen. Die Ni- und Ag-Domänen liegen übereinander, die Zwillingsgrenzen verlaufen senkrecht zum Substrat und zeigen keine Beeinflussung in ihrem Verlauf durch den Materialwechsel vom Ag zum Ni.

4. Ergebnisse

In der Aufnahme mit dem FIB/REM Dual-Beam-Mikroskop (Abbildung 4-10 c)) ist die Domänenstruktur nicht erkennbar, die einzelnen Domänen weisen durch die Darstellung mit Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen keinen unterschiedlichen Kontrast auf. Diese Abbildung stammt von derselben Probe, nachdem sie drei Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C unterworfen wurde. Die Oberflächenstruktur ist aufgrund des besseren Kontrastes des FIB/REM Dual-Beam-Mikroskops deutlicher zu erkennen und zeigt Grübchen, deren Anzahl und Form sich jedoch nicht von der thermomechanisch unbehandelten Probe unterscheidet. Sowohl die Probenoberfläche als auch der Verlauf der Grenzflächen hat sich nicht durch thermomechanische Behandlung der 2x400 Ag/Ni-Multilagenschichten verändert.

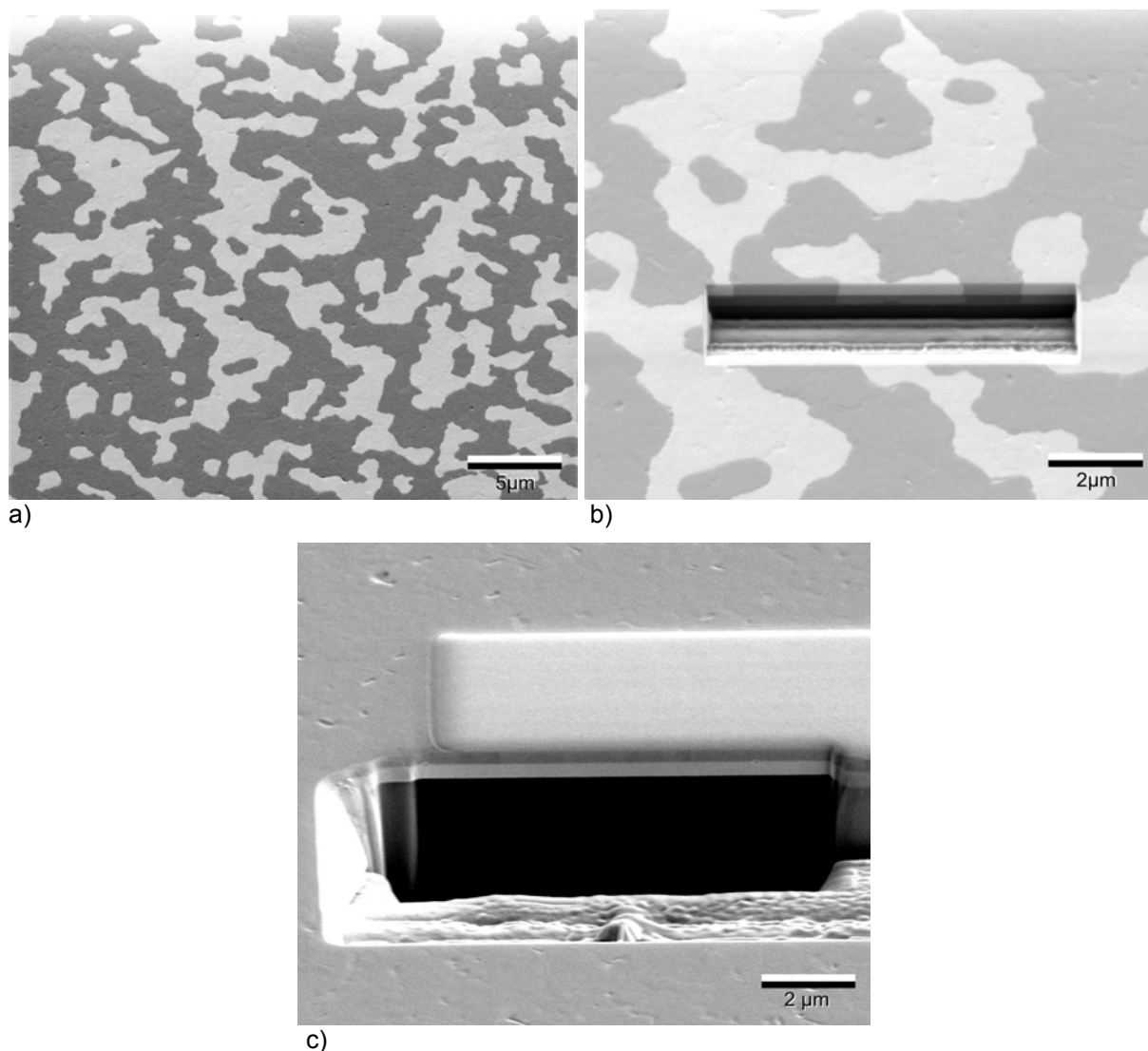


Abbildung 4-10: FIB- und REM-Abbildungen einer bei 300°C auf (111) Si-Substrat aufgedampften 2x400 Ag/Ni-Multilagenschicht. Die Aufsicht a) und der Querschnitt b) der unbehandelten Probe zeigen eine deutliche Domänenstruktur und eine glatte Oberfläche. c) REM-Aufnahme derselben Probe, nachdem sie drei Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C ausgesetzt war. Auf der Probenoberfläche befindet sich eine aufgedampfte Pt-Schicht. Auf der Oberfläche zeigen sich flache Grübchen, deren Anzahl und Form jedoch identisch zur unbehandelten Probe ist. Die Grenzflächen zwischen den Schichtmaterialien sind in allen Abbildungen glatt.

4. Ergebnisse

Die Herstellung der 8x100 Ag/Ni-Multilagenschichten gestaltete sich im Vergleich zu den 6x133, 4x200 und 2x400 Proben aufwändiger. Die in den Abbildungen 4-11 dargestellte 8x100 Ag/Ni-Multilagenschicht zeigt eine helle und eine dunkle Domäne, sowie Grübchen mit einer Tiefe von ungefähr einer Lagendicke. Ansonsten sind die Oberfläche und die Ag/Ni-Grenzflächen glatt. Die Grübchen wurden in dieser Form nur bei den 8x100 Ag/Ni-Multilagenschichten beobachtet. Die Grübchen nehmen eine Gesamtfläche von ~2% ein und haben einen durchschnittlichen Durchmesser von ~0,1 μm . Dieses Phänomen wurde nur bei einer der untersuchten 8x100 Proben beobachtet, die übrigen Ag/Ni-Multilagenschichten hatten keine Unebenheiten. Eine mögliche Ursache der Grübchenbildung wäre ein Unterschreiten der kritischen Lagendicke, die notwendig ist, um dichte Schichten herzustellen, aufgrund von 3-dimensionalem Inselwachstum.

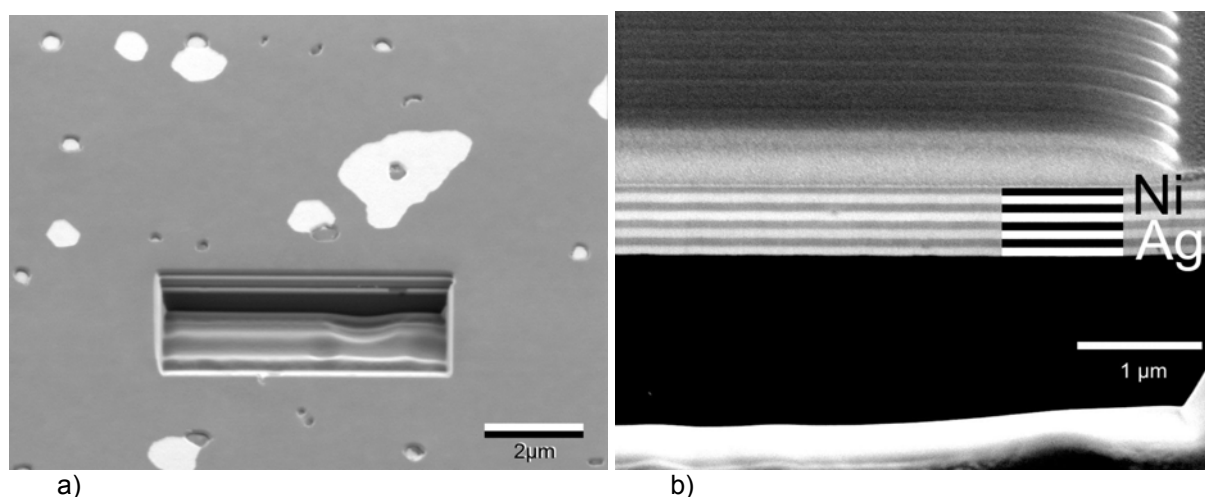


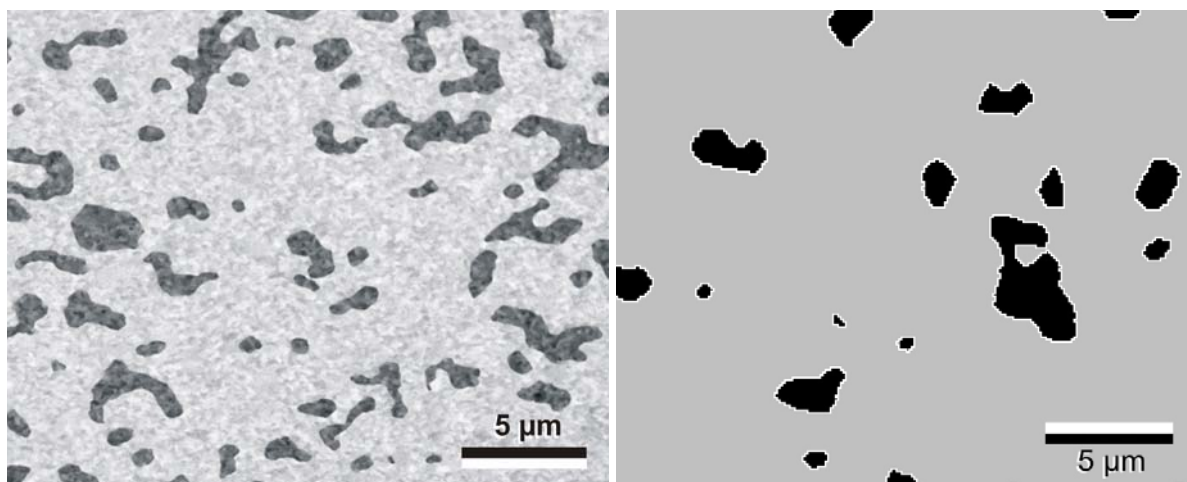
Abbildung 4-11: 8x100 Ag/Ni-Multilagenschicht, die bei 300°C auf ein (111) Si-Substrat aufgedampft wurde. A) FIB-Aufnahme mit Querschnitt. Zu erkennen sind helle und dunkle Domänen, sowie vereinzelte Grübchen. B) REM-Aufnahme eines Querschnitts. Die Probenoberfläche wurde mit Pt beschichtet.

Ergebnisse der EBSD-Untersuchung:

Zur Untersuchung der Domänenstruktur wurden die Ag/Ni-Multilagenschichten mit der EBSD-Methode untersucht. In Abbildung 4-12 sind eine FIB- und eine EBSD-Aufnahme einer 6x133 Ag/Ni-Multilagenschicht gegenüber gestellt. Abbildung 4-12 a) zeigt helle und dunkle Bereiche, die in ihrer Größe und Form mit denen in Abbildung 4-12 b) vergleichbar sind. Die Orientierungsbeziehung zwischen den Domänen lassen sich mit der EBSD-Methode eindeutig nachweisen. In Abbildung 4-12 b) hat die schwarze Domäne die Orientierungs-

4. Ergebnisse

beziehung $(111); < \bar{1}01 >$, die graue Domäne $(111); < \bar{1}10 >$. Die Domänen sind um 60° zueinander rotiert und somit durch Zwillingsgrenzen voneinander getrennt.



a) b)
Abbildung 4-12: Die 6x133 wurde bei 300°C auf ein (111) Si-Substrat aufgedampft. a) FIB-Aufnahme. Die Domänen lassen sich durch die unterschiedlichen Grautöne gut voneinander unterscheiden. b) EBSD-Abbildung derselben Probe am REM. Die schwarze Domäne hat die Orientierungsbeziehung $(111); < \bar{1}10 >$, die graue Domäne $(111); < \bar{1}01 >$.

Einfluss der Heiz-Kühl-Zyklen auf die Mikrostruktur:

Um den Einfluss der thermomechanischen Belastung durch die Untersuchungen mit der Substrat-Krümmungs-Methode auf die Stabilität der Mikrostruktur zu bestimmen, wurde die Mikrostruktur verschiedener Proben nach der Wärmebehandlung untersucht. Dazu wurden die Ag/Ni-Multilagenschichten 2x400, 4x200, 6x133 und 8x100 bis zu drei Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C im Ofen der ROSE-Anlage unterworfen. Die Ergebnisse unterscheiden sich teilweise erheblich voneinander, stehen aber in Korrelation mit den Spannungs-Temperatur-Messungen (s. Kapitel 4.2.1), die an den Proben durchgeführt wurden.

Üblicherweise zeigen Proben 8x100 und 6x133 mit geringeren Lagendicken nach dem dritten Heiz-Kühl-Zyklus oder auch schon nach dem zweiten Zyklus Veränderungen in der Struktur, in wenigen Fällen bereits nach dem ersten Zyklus. Die Proben 4x200 weisen frühestens nach dem zweiten Zyklus leichte Veränderungen in ihrer Mikrostruktur auf. An den Proben 2x400 konnten auch nach vier Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C keine Veränderungen nachgewiesen werden. Es wurde beobachtet, dass eine Veränderung der Mikrostruktur mit einer Abnahme der Druckspannungen bei hohen Temperaturen korreliert ist.

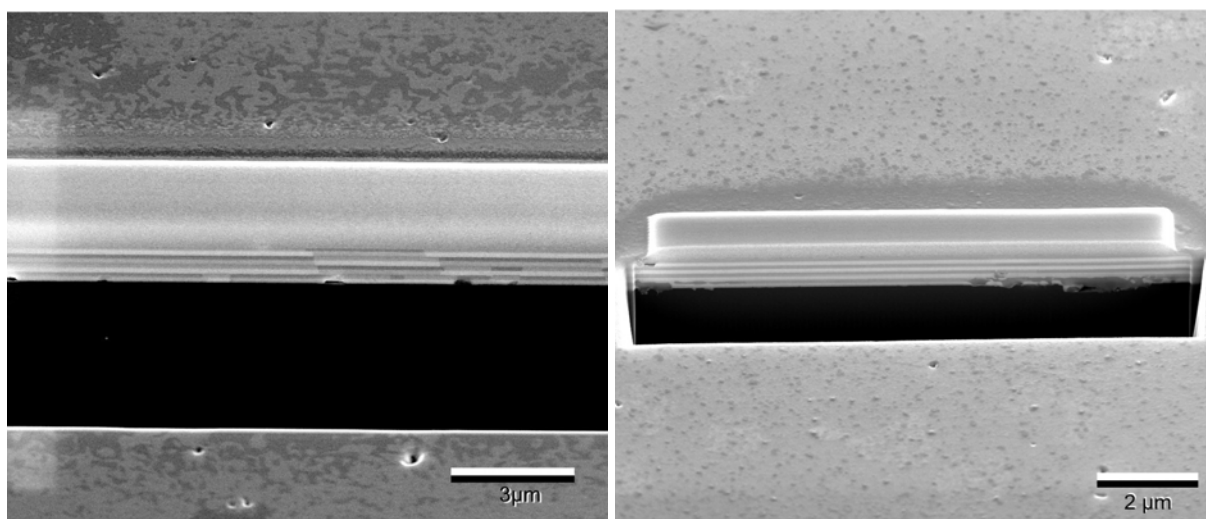
An der 8x100 Ag/Ni-Multilagenschicht in Abbildung 4-13 a) wurde ein Heiz-Kühl-Zyklus bis 500°C durchgeführt. Die Probenoberfläche ist von Artefakten bedeckt, die von der Behandlung im Ofen stammen. Der Querschnitt der 8x100 zeigt nur eine minimale

4. Ergebnisse

Veränderung der Mikrostruktur im Vergleich zu einer thermomechanisch unbehandelten Probe. Vereinzelt haben sich in der Ag-Lage, die an das Si-Substrat angrenzt, flache Poren gebildet. Diese Poren haben einen Volumenanteil von $<1\%$, der anhand von Querschnittsbildern ermittelt wurde. Abbildung 4-13 b) zeigt die Probe nach zwei Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C und die dadurch veränderte Mikrostruktur. Die Ag-Lage, welche direkt an das Si-Substrat grenzt, und die darüber liegende Ni-Lage haben ihre Lagenstruktur verloren, dieses Verhalten wird auch als Degradation bezeichnet. Das Ag beginnt zu koagulieren und ermöglicht so der darauf folgenden Ni-Lage einen direkten Kontakt mit dem Si-Substrat.

Poren aus dem vorangegangenen Zyklus, die in Kontakt mit dem Substrat sind, befinden sich vornehmlich an Stellen, an denen die Ag- und Ni-Lagen degradieren. Die Poren geben dem Ni die Möglichkeit, durch Oberflächendiffusion das Si-Substrat zu erreichen, um dort Silizide bilden zu können. Das Si-Substrat zeigt an diesen Stellen in den Querschnittsaufnahmen einen anderen Kontrast und gibt damit einen Hinweis, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Das Vorhandensein von Siliziden konnte jedoch mit der energiedispersiven röntgenographischen Analyse (EDX; engl.: Energy Dispersive X-ray Analysis) im REM aufgrund der kleinen Dimensionen nicht nachgewiesen werden.

Die 8×100 Proben mit geringen Lagendicken sind im Gegensatz zu Ag/Ni-Multilagenschichten mit dickeren Lagen anfälliger für Degradation während der Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C .



a) b)
Abbildung 4-13: REM-Querschnittsaufnahmen einer 8×100 Ag/Ni-Multilagenschicht, die einer unterschiedlichen Anzahl Heiz-Kühl-Zyklen unterworfen wurden. a) Nach einem Heiz-Kühl-Zyklus bis 500°C zeigt der Querschnitt keine auffälligen Veränderungen im Vergleich zu der nicht behandelten Probe in Abbildung 4-11. Die Mikrostruktur bleibt bis auf die Bildung vereinzelter Poren in den Ag-Lagen unverändert. b) Nach zwei Heiz-Kühl-Zyklen zeigt die Probe in den Lagen, die nahe am Substrat liegen, Degradation. Diese Veränderungen haben Auswirkungen auf den Spannungsverlauf bei Temperaturen über 400°C , wie in den Spannungs-Temperatur-Kurven in den Abbildungen 4-14 zu erkennen ist.

4. Ergebnisse

Abbildungen 4-14 a) und b) zeigen eine 6x133 Ag/Ni-Multilagenschicht, die drei Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C durchlaufen hat. Es ist deutlich zu erkennen, dass die untersten Ag- und Ni-Lagen zuerst von Degradation betroffen sind. An der Grenzfläche zum Si haben sich Poren gebildet und die zuvor glatte Si-Metall-Grenzfläche ist nun zerklüftet. In Abbildung 4-14 b) vergrößert sich die Querschnittsfläche des Ni im Vergleich zur unbehandelten Ag/Ni-Multilagenschicht. Untersuchungen mit EDX am REM ergaben keinen Aufschluss über das Vorhandensein von O, Si, Ag und Ni in den einzelnen Lagen, weil das Signalrauschen zu stark war.

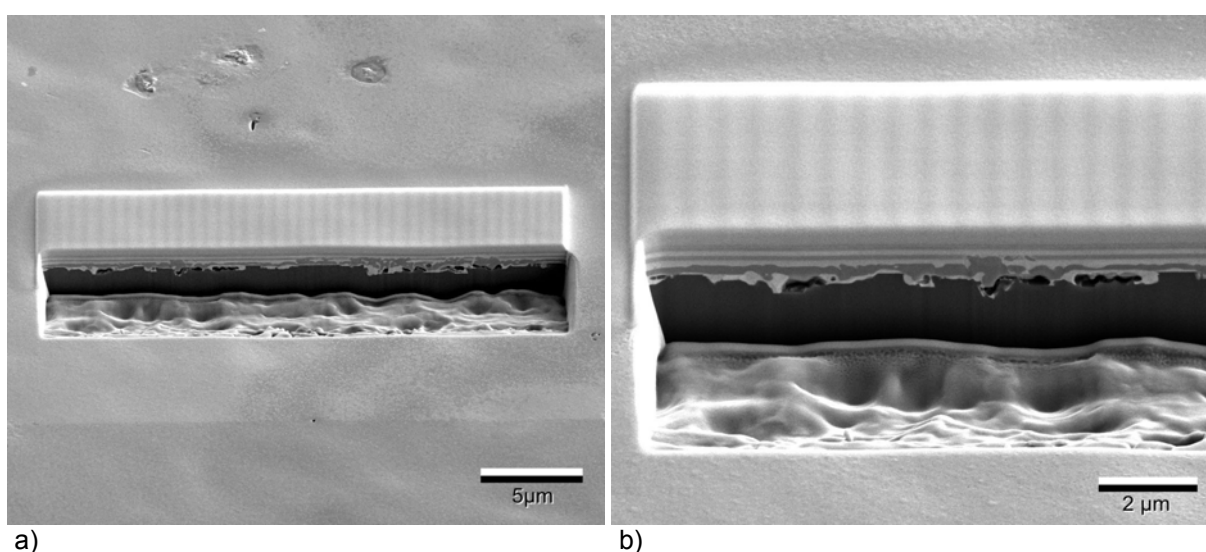
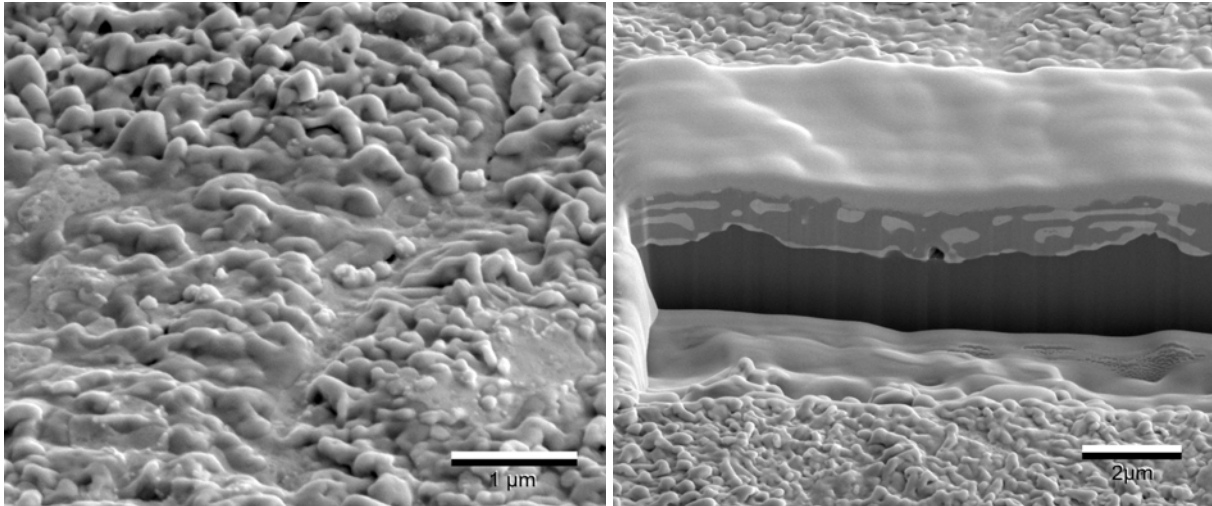


Abbildung 4-14: REM-Aufnahme einer 6x133 Ag/Ni-Multilagenschicht, nachdem sie im Zuge der Substrat-Krümmungs-Methode drei Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C durchlaufen hat. a) Übersichtsaufnahme der um 45° gekippten Probe. Auf der Probenoberfläche befinden sich Artefakte, die durch Oxidation hervorgerufen werden. b) Vergrößerte Ansicht der Querschnittsfläche. An der Grenzfläche der metallischen Schicht zum Si-Substrat haben sich Poren und Aufwerfungen gebildet. Die unterste Ag-Lage ist stark deformiert, die zweite Ag-Lage ist im Anfangstadium zur Degradation. Die unterste Ni-Lage steht in direktem Kontakt zum Substrat.

In den Abbildungen 4-15 a) und b) ist der ungünstigste Fall dargestellt, der beobachtet wurde. Die dazugehörige Spannungs-Temperatur-Kurve nahm während des dritten Temperaturzyklus in ihrer Reflektivität so stark ab, dass eine Spannungsmessung nicht mehr möglich war. Die Probe hatte makroskopisch ihren metallischen Glanz verloren. Dies ist üblicherweise der Fall sobald die Oberfläche oxidiert.

Abbildung 4-15 b) zeigt stark degradierte Ag- und Ni-Lagen. Das Ag ist teilweise koaguliert und das Ni bzw. die Ni-Verbindung reicht vom Substrat bis zur Oberfläche. Die zuvor glatte Oberfläche ist nach der Temperaturbehandlung stark deformiert. Das Si-Substrat wurde ebenfalls stark in Mitleidenschaft gezogen; große Poren und Aufwerfungen haben sich an der Grenzfläche Schicht/Substrat gebildet.

4. Ergebnisse



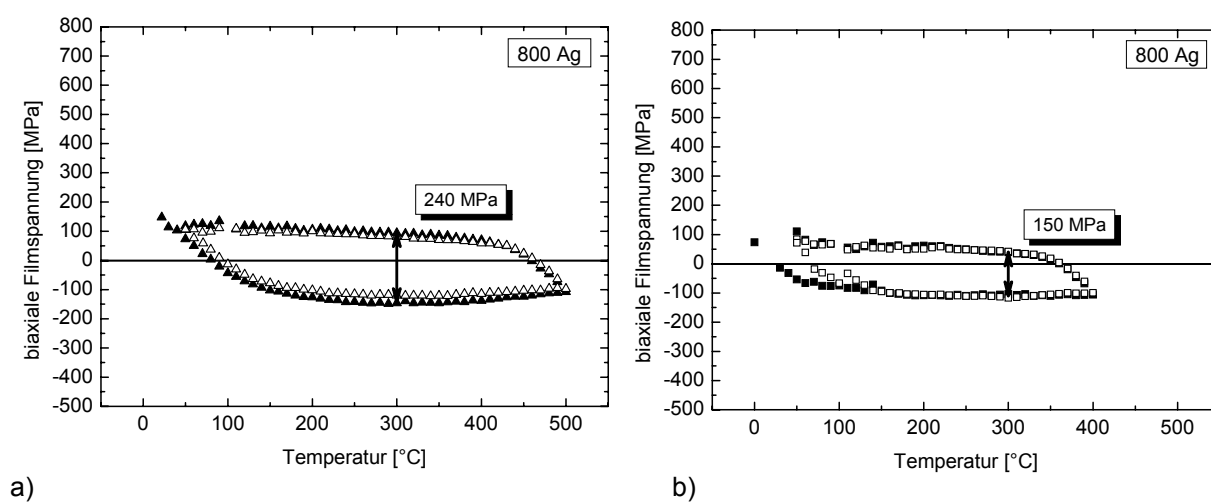
a) b)
Abbildung 4-15: 6x133 Ag/Ni-Multilagenschicht. a) Die Oberfläche der um 45° gekippten Probe zeigt Aufwerfungen und ist oxidiert. b) Der Querschnitt zeigt wenige große Poren an der Grenzfläche zum Si-Substrat. Die Ag-Lagen sind stark degradiert und zum Teil koaguliert. Das Ni hat direkten Kontakt zum Si-Substrat. Die zuvor glatte Si-Grenzfläche ist nun stark deformiert.

4.2 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der Ag/Ni-Multilagenschichten wurden in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Substratkrümmungsmethode und der röntgenographischen Dehnungsermittlung untersucht. Zusätzlich wurden Messungen mit dem Nanoindenter bei Raumtemperatur durchgeführt, um weitere Erkenntnisse zu gewinnen und um einen Vergleich mit den ermittelten Daten der röntgenographisch Spannungs-Temperatur-Messungen zu ermöglichen. In den einzelnen Kapiteln werden die Ergebnisse, beginnend mit den Ag- und Ni-Referenzschichten 800 Ag, 900 Ni und 950 Ni vorgestellt, gefolgt von den Ergebnissen der Ag/Ni-Multilagenschichten 2x400, 4x200, 6x133 und 8x100. Die Reihenfolge der Darstellung der Ag/Ni-Multilagenschichten erfolgt mit abnehmender Lagendicke. Im Anschluss daran folgten die 2x200, 4x100 und 2x100 Ag/Ni-Multilagenschichten, um das mechanische Verhalten bei konstanter Lagendicke und wechselnder Schichtdicke zu dokumentieren. Dargestellt sind jeweils der erste und ein darauf folgender Heiz-Kühl-Zyklus. An allen Proben wurden drei Heiz-Kühl-Zyklen sowohl bis 400°C als auch bis 500°C durchgeführt.

4.2.1 Thermomechanische Spannungsmessung

Ein direkter Vergleich zwischen den Ergebnissen zur Mikrostruktur in Kapitel 4.1 und den thermomechanischen Spannungsmessungen zeigt, dass Degradation in den Multilagenauftritt, sobald die Druckspannungen bei 500°C von einem Zyklus zum anderen abnehmen. Spannungs-Temperatur-Zyklen, die eine gute Reproduzierbarkeit zeigen, sind nicht von Degradation beeinflusst. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Spannungen bei Raumtemperatur nach dem zweiten Heiz-Kühl-Zyklus nicht von Degradationserscheinungen beeinflusst werden. Aus diesem Grund wurden nur die ersten beiden Heiz-Kühl-Zyklen zur Auswertung der Spannungen herangezogen. Bei den Untersuchungen bis 400°C wurden drei aufeinander folgende Temperaturzyklen ausgewertet. Der erste Heiz-Kühl-Zyklus hat im Vergleich zu den darauf folgenden Zyklen eine andere Initialspannung, dies ist durch die unterschiedliche thermische Vorbehandlung der einzelnen Proben bedingt.



a) b)
Abbildung 4-16: Erster und zweiter Heiz-Kühl-Zyklus der 800 Ag. a) Die Messung bis 500°C zeigt während der Abkühlungsphase bei 50°C Fließspannung von 110 MPa. b) Wird die Ag-Schicht bis 400°C erhitzt, ergibt sich eine Fließspannung von 70 MPa.

In den Abbildungen 4-16 sind die Spannungs-Temperatur-Kurven bis 500°C und bis 400°C der epitaktischen 800 Ag-Einzelschicht dargestellt. Die Heiz-Kühl-Zyklen der 800 Ag bis 400°C wurden direkt im Anschluss an die Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C durchgeführt. Zu Beginn der Versuche befinden sich die untersuchten Einzelschichten im Zugspannungsbereich. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Spannung zunächst linear ab; in diesem Bereich ist das Verhalten thermoelastisch. Das Abweichen von diesem thermoelastischen Verhalten kennzeichnet den Beginn der plastischen Verformung. Eine Besonderheit der Ag-Einzelschichten, die sich durch die niedrige Fließgrenze von Ag im Vergleich zum Ni

4. Ergebnisse

erklärt, liegt in dem frühen Wechsel von rein thermoelastischem zu plastischem Verhalten. Der Bereich, in dem während der ersten Aufheizphase plastische Verformung stattfindet, ist gleichmäßig und nicht durch einen Spannungsabfall gekennzeichnet, wie er bei polykristallinen Schichten zu beobachten ist. Vielmehr entspricht der Kurvenverlauf den von Dehm *et al.* [30] und Edongué *et al.* [34] untersuchten epitaktischen Al- und Cu-Schichten. Am Wendepunkt des Spannungs-Temperatur-Zyklus bei hohen Temperaturen kommt es wieder zu einer linearen Spannungsänderung, die ebenfalls thermoelastisches Verhalten kennzeichnet. Während der Abkühlung sind die biaxialen Filmspannungen im plastischen Bereich [54] durch einen sehr flachen Verlauf geprägt, sie verändern sich nur geringfügig. Die Spannungs-Temperatur-Kurven bis 400°C und bis 500°C gleichen sich in ihrem Verlauf, lediglich die Absolutwerte sind unterschiedlich.

Die während der Aufheizphasen ermittelten thermoelastischen Geraden der bis 500°C zyklerten Probe 800 Ag (Abbildung 4-16 a)) haben eine durchschnittliche Steigung von -2,3 MPa/K. Der aus den Ausdehnungskoeffizienten für Ag und Si sowie dem biaxialen E-Modul berechnete Wert der thermoelastischen Geraden liegt bei -2,0 MPa/K. Der frühe Beginn der plastischen Verformung liegt bei ungefähr 100°C und Druckspannungen von ungefähr 80 MPa. Der Verlauf der biaxialen Fließspannungen ist gleichmäßig, bis auf kleineren Schwankungen unterhalb von 200°C. Diese werden durch die Stickstoffkühlung des Ofens verursacht. Die Druckspannungen bei Temperaturen < 350°C nehmen während des Aufheizens nur leicht zu, sie sind nahezu konstant; ab 350°C nehmen sie wieder etwas ab. Während der Abkühlung steigen die Spannungen von 60 MPa bei 400°C bis zu 105 MPa bei 50°C nur geringfügig an.

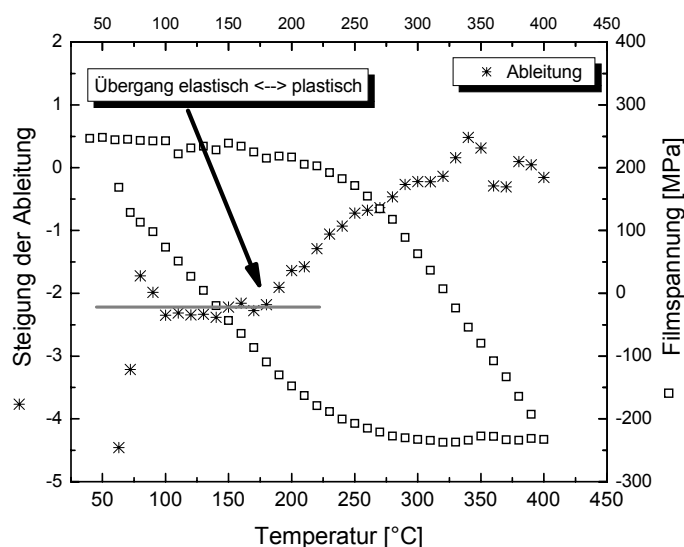
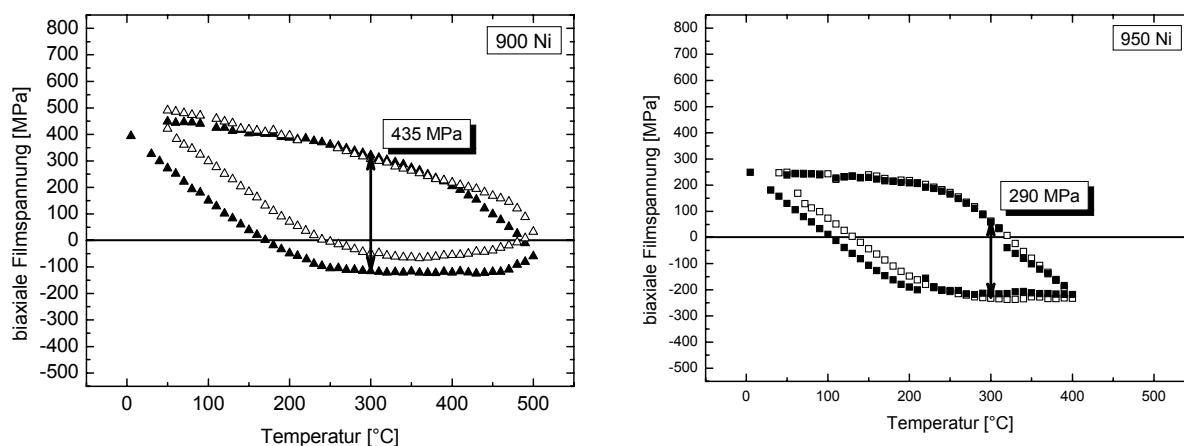


Abbildung 4-17: Darstellung zur graphischen Ermittlung des Übergangs von elastischer zu plastischer Verformung während der Spannungs-Temperatur-Messungen, anhand des zweiten Zyklus der 950 Ni.

4. Ergebnisse

Der Beginn der plastischen Verformung wird anhand der ersten Ableitung der Daten des Spannungs-Temperatur-Zyklus während dem Aufheizen ermittelt (Abbildung 4-17). Die Abweichung vom horizontalen Kurvenverlauf der Ableitung kennzeichnet den Beginn der plastischen Verformung. Die Ableitung wurde mit der Software Origin 7.0 gebildet, dazu wurde jeweils die Steigung zwischen zwei Datenpunkten berechnet.



a) b)
Abbildung 4-18: Spannungs-Temperatur-Messungen der 900 Ni und 950 Ni. a): Die Fließspannungen der 900 Ni bei 50°C betragen 445 MPa. b) Die 950 Ni zeigt im Heiz-Kühl-Zyklus bis 400°C Fließspannungen von 245 MPa. Die Unterschiede werden durch die 150 nm dicke Ag-Beschichtung auf der Rückseite der 950 Ni verursacht, die vermutlich polykristalline Bereiche aufweist.

Zwischen den epitaktischen Ni-Referenzschichten und den Si-Substraten befindet sich eine 100 bzw. eine 150 nm dicke Ag-Pufferschicht, die benötigt wird, um das Ni epitaktisch aufdampfen zu können. Damit der Spannungszustand der Ni-Schicht von der Ag-Pufferschicht unbeeinflusst bleibt, wurde auf der ebenfalls polierten Rückseite des Si-Substrats eine identische Ag-Schicht aufgebracht. Durch die doppelseitige Beschichtung der Substrate wurde die Bedampfungsprozedur besonders erschwert und nur wenige Proben in ausreichender Qualität konnten hergestellt werden. Unterschiede in der Mikrostruktur der Ag-Schichten können zu einer Verschiebung der biaxialen Filmspannung führen.

Die Untersuchung der epitaktischen 900 Ni bis 500°C in Abbildung 4-18 a) wies oberhalb von 450°C eine deutliche Diskrepanz in den Spannungswerten zwischen dem ersten und dem zweiten Zyklus auf. Dies wird durch eine beginnende Degradation der Ag-Pufferschicht oder durch Oxidation des Ni, während der Hochtemperaturphase des ersten Heiz-Kühl-Zyklus, verursacht. Im Anschluss an die Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C wurden Heiz-Kühl-Zyklen bis 400°C durchgeführt. Letztere wurden nicht in die Auswertung einbezogen, um eine Einflussnahme durch eine Veränderung der Mikrostruktur auf weitere

4. Ergebnisse

Spannungsmessungen auszuschließen. Zur Untersuchung der Heiz-Kühl-Zyklen bis 400°C in Abbildung 4-18 b) wurde eine 950 Ni verwendet, die bis zum dritten Zyklus gut reproduzierbare Spannungen zeigt. Aufgrund eines Programmabsturzes oxidierte diese Probe während des dritten Heiz-Kühl-Zyklus und konnte anschließend keinen Heiz-Kühl-Zyklus bis 500°C durchlaufen.

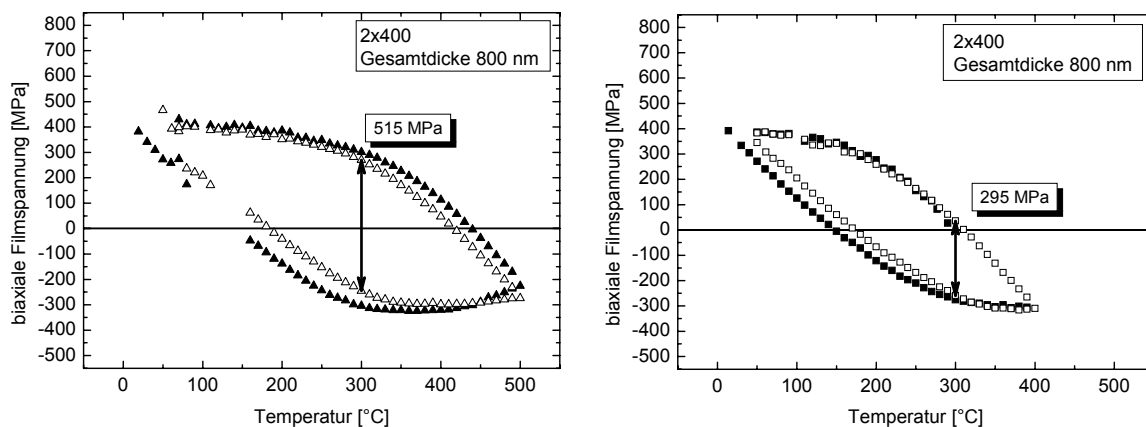
Die Unterschiede in den Fließspannungen bei Raumtemperatur in den Abbildungen 4-18 a) und b) werden durch unterschiedliche Probenchargen und durch Degradation der 900 Ni (Abbildung 4-18 a)) während der Hochtemperaturphase verursacht. Es kann davon ausgegangen werden, dass es bei dieser Probe schon während des ersten Heiz-Kühl-Zyklus zu Degradationserscheinungen kommt und einer daraus resultierenden Erhöhung der gemessenen Fließspannung bei Raumtemperatur. Zu Beginn der Spannungs-Temperatur-Messung waren keine Veränderungen der Mikrostruktur vorhanden. Die Fließspannungen einer nicht degradierten Probe müssen zwischen den Initialspannungen von 400 MPa und den ermittelten Fließspannungen nach Beendigung des ersten Heiz-Kühl-Zyklus von 450 MPa liegen. Der Einfluss der Degradation ist damit gering.

Die Steigung der thermoelastischen Geraden beträgt -2,4 MPa/K und ist vergleichbar mit den Ergebnissen der 800 Ag. Der theoretische Wert der thermoelastischen Geraden liegt bei -2,9 MPa/K. Die plastische Verformung der Ni-Schichten beginnt ab ~190°C, die Ag-Schichten weisen bereits ab 100°C plastische Verformung auf. Die Spannungshysterese dient als Maß für die Empfindlichkeit des Materials gegenüber Versetzungskriechen und thermisch aktiviertem Versetzungsgleiten [54].

Die 900 Ni hat bei 300°C eine Spannungshysterese von ~435 MPa, bei der 800 Ag beträgt diese ~240 MPa. Damit ist die 800 Ag empfindlicher gegenüber thermisch aktiviertem Versetzungsgleiten. Dabei darf nicht außer Acht gelassen werden, dass die Fließgrenzen von Ag und Ni stark unterschiedlich sind. Vergleicht man die Spannungshysterese der bis 400°C zyklerten 950 Ni und der 800 Ag zeigen sich ähnlich große Unterschiede. Die Fließspannung der bis 500°C zyklerten 950 Ni beträgt 345 MPa, die bis 400°C zyklerte 900 Ni weist eine Fließspannung von 435 MPa auf.

4. Ergebnisse

Nachdem die Messungen der Ag- und Ni-Referenzschichten vorgestellt wurden, folgen nun die Spannungs-Temperatur-Messungen der Ag/Ni-Multilagenschichten, beginnend mit den 2x400. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse der Schichten mit dünner werdenden Lagen und Gesamtschichtdicken von 800 bis 200 nm dargestellt.



a) b)
Abbildung 4-19: Erster und zweiter Heiz-Kühl-Zyklus der 2x400. a) Zwei Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C. Das thermoelastische Verhalten und der plastische Bereich sind deutlich voneinander getrennt. Die Fließspannung beträgt ~390 MPa. b) Die identische Probe bis 400°C zyklert zeigt Fließspannungen von 380 MPa.

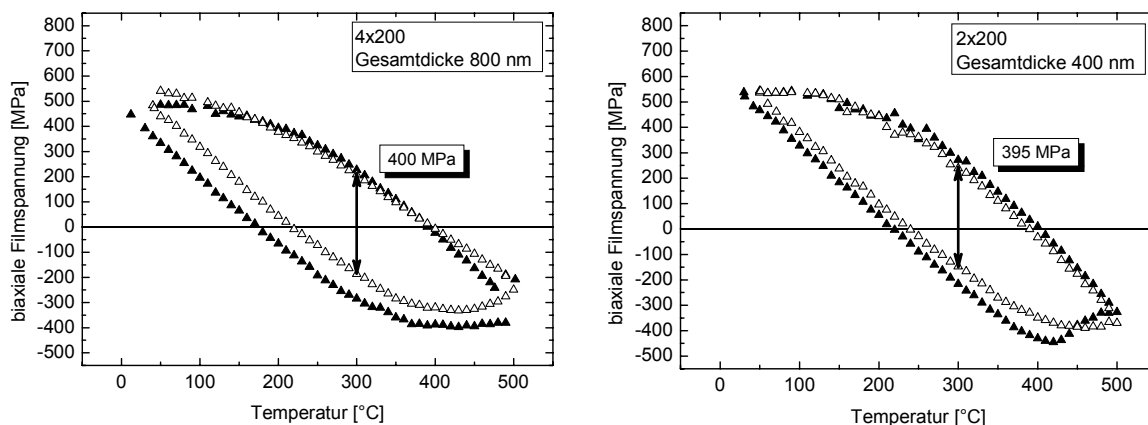
Die 2x400 zeichnen sich durch ihre thermische Stabilität gegenüber Degradation und die damit verbundene hohe Reproduzierbarkeit der Spannungs-Temperatur-Messungen aus. Die Kurven weisen ebenso wie die Einzelschichten kein Druckspannungsminimum auf.

Die thermoelastischen Geraden der zweiten Heiz-Kühl-Zyklen haben eine Steigung von -2,8 MPa/K. Unter Einbeziehung aller thermoelastischen Geraden der 2x400 ergibt sich ein Fehler von $\pm 0,1$ MPa/K. Das thermoelastische Verhalten hält an, bis Temperaturen oberhalb von 200°C und Druckspannungen zwischen 100 und 200 MPa erreicht werden. Es sei darauf hingewiesen, dass die Ag-Referenzschicht bereits bei Temperaturen oberhalb von 100°C und Druckspannungen nicht geringer als 80 MPa mit dem plastischen Fließen beginnt und die Ni-Referenzschicht erst bei Temperaturen oberhalb 190°C. Die Spannungshysterese bei 300°C der bis 500°C zyklerten 2x400 beträgt 515 MPa und ist damit größer als die der 900 Ni-Referenzschicht. Die Fließspannungen der 2x400 bei 50°C sind mit 390 MPa viel höher als die der Ag-Referenzschicht und geringfügig niedriger als die der Ni-Referenzschicht.

Während der Abkühlungsphasen zeigen die Schichten zwischen 500°C und 400°C ein nahezu stabiles thermoelastisches Verhalten mit einer Steigung von -2,4 MPa/K.

4. Ergebnisse

Im Folgenden werden die Schichten 4x200 und 2x200 mit konstant bleibender Lagendicke von 200 nm und wechselnder Gesamtschichtdicke von 800 und 400 nm vorgestellt.



a) b)
Abbildung 4-20: Erster und zweiter Heiz-Kühl-Zyklus von Ag/Ni-Multilagenschichten mit 200 nm dicken Lagen. a) Die 4x200 weist eine leichte Verschiebung der Spannungen bei hohen Temperaturen auf. Die Fließspannung am Ende des ersten Zyklus beträgt 485 MPa. Eine andere 4x200 hat Fließspannungen von 530 MPa gezeigt. b) Die 2x200 Ag/Ni ist mit den 4x200 vergleichbar, sie zeigt ähnliche Daten für die Fließspannung, Spannungshysterese und den Beginn der plastischen Verformung. Die Fließspannung bei 50°C beträgt 540 MPa.

Die in den Abbildungen 4-20 a) und b) gezeigte 4x200 mit 800 nm Gesamtdicke zeigt im zweiten Zyklus eine Veränderung der Druckspannung, die nicht mit dem ersten Zyklus in Übereinstimmung ist. Die Probe 2x200 mit 400 nm Gesamtdicke weist im ersten Zyklus bei 400°C einen Spannungsabfall auf, der auch bei Proben 6x133 (Abbildung 4-22) vorzufinden ist. Die Steigung der thermoelastischen Geraden des zweiten Heiz-Kühl-Zyklus der Proben 4x200 und 2x200 beträgt durchschnittlich $-2,8 \text{ MPa/K}$ mit einer Abweichung von $\pm 0,1 \text{ MPa/K}$. Ebenso gibt es Übereinstimmungen im Beginn der plastischen Verformung, der bei Temperaturen zwischen 260°C und 300°C und bei Druckspannungen zwischen 110 und 190 MPa liegt. Bei den bis 500°C zyklerten Proben beträgt die Spannungshysterese 395 und 400 MPa. Die Fließspannungen bei 50°C der bis 500°C zyklerten Proben betragen 485, 530 und 540 MPa. Die Probe mit einer Gesamtdicke von 400 nm weist eine Fließspannung von 535 MPa auf. Zyklert man diese Probe nur bis 400°C, ergibt sich eine Fließspannung von 510 MPa.

4. Ergebnisse

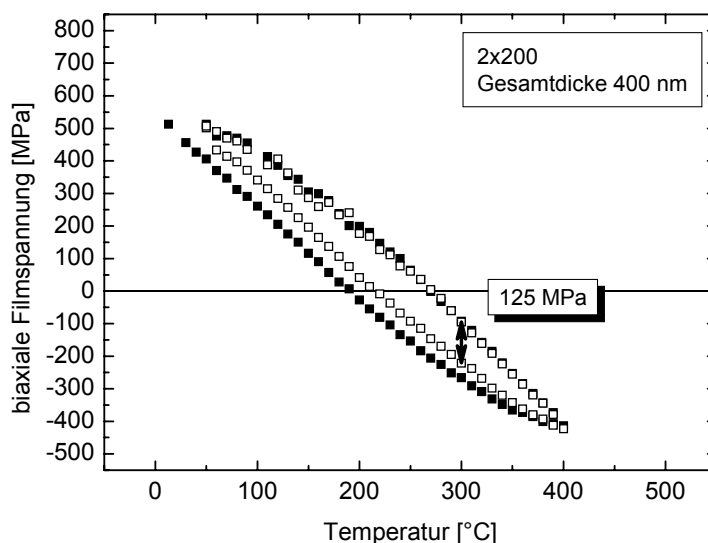


Abbildung 4-21: Erster und zweiter Heiz-Kühl-Zyklus bis 400°C der 2x200. Die Spannung bei Raumtemperatur beträgt 510 MPa.

Die Ag/Ni-Multilagenschichten 6x133 wurden ausschließlich bis 500°C zyklert und weisen eine Gesamtschichtdicke von 800 nm auf.

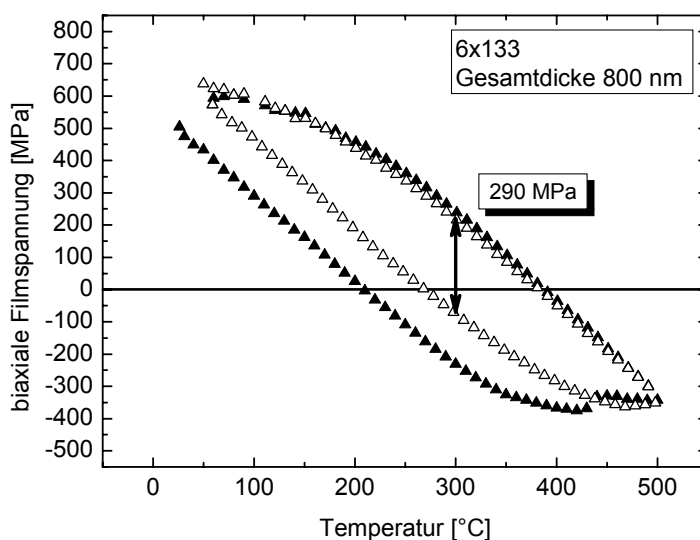
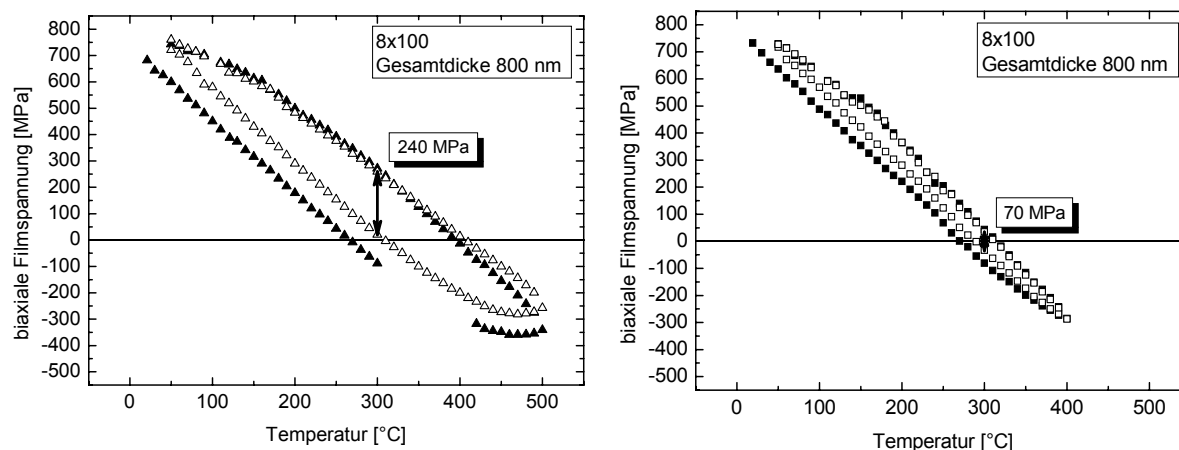


Abbildung 4-22: Erster und zweiter Heiz-Kühl-Zyklus bis 500°C einer 6x133, die eine Fließspannung von 595 MPa aufweist.

Der erste und zweite Zyklus der 6x133 ist gut reproduzierbar. Der erste Zyklus weist bei ungefähr 420°C und 375 MPa einen Spannungsabfall auf. Die ermittelte durchschnittliche Steigung der thermoelastischen Geraden ist mit $-2,8 \pm 0,1$ MPa/K identisch mit den Proben, die eine Lagendicke von 200 nm besitzen. Bei Temperaturen zwischen 260°C und 300°C und

4. Ergebnisse

Druckspannungen von ~ 100 MPa beginnt sich die Multilagenschicht plastisch zu verformen. Bei den Ag/Ni-Multilagenschichten mit 200 nm dicken Lagen beginnt die plastische Verformung bei vergleichbaren Temperaturen. Die Spannungshysterese bei 300°C beträgt 290 MPa und ist damit kleiner als bei den Multilagenschichten mit dickeren Lagen. Die Fließspannung bei 50°C beträgt 595 MPa.



a) b)
Abbildung 4-23: Spannungs-Temperatur-Messungen der 8x100. a) Bis 500°C zyklizierte Probe mit einer Fließspannung von 740 MPa. b) Die bis 400°C zyklizierte Probe zeigt eine vergleichbar hohe Fließspannung von 730 MPa.

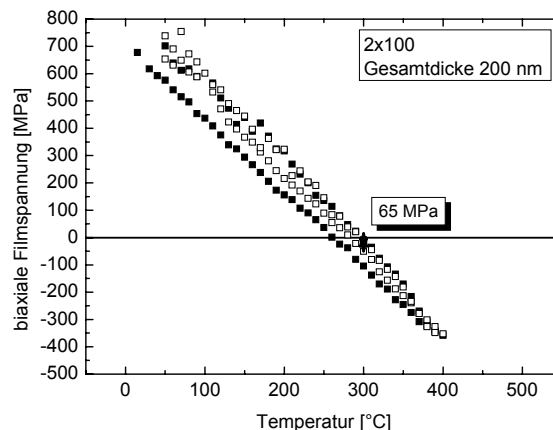
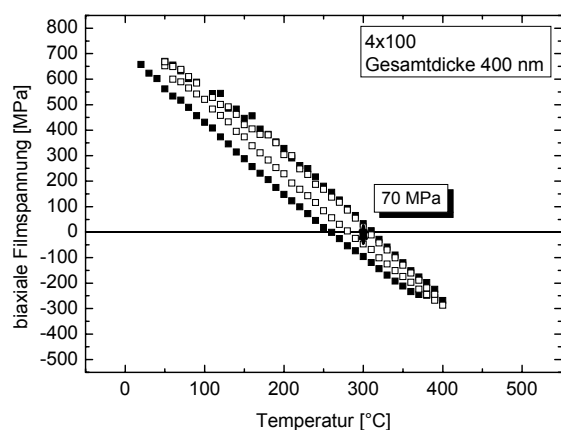
Die Ag/Ni-Multilagenschichten mit 100 nm dicken Lagen bilden die Gruppe mit den dünnsten untersuchten Lagen. Zunächst werden die Ergebnisse der 8x100 mit einer Gesamtdicke von 800 nm vorgestellt. Die bis 500°C zyklizierte Probe zeigt im zweiten Zyklus bei Temperaturen oberhalb von 450°C eine geringfügig niedrigere Druckspannung im Vergleich zum ersten Zyklus. Die bis 400°C zyklizierten Proben weisen nur eine sehr geringe Spannungshysterese von 70 MPa auf und damit nur ein geringes Maß an plastischer Verformung. Die Steigung der thermoelastischen Gerade der bis 500°C zyklizierten 8x100 beträgt mit nur geringfügiger Abweichung $-2,8$ MPa/K. Die bis 400°C zyklizierten 8x100 besitzen eine Steigung von $-2,9 \pm 0,1$ MPa/K. Der Beginn der plastischen Verformung der bis 500°C zyklizierten Probe setzt bei Temperaturen zwischen 240°C und 290°C ein. Die Spannungshysterese dieser Probe beträgt bei 300°C 240 MPa und die Fließspannung bei 50°C 740 MPa. Die Fließspannung der bis 400°C zyklizierten Ag/Ni-Multilagenschicht hat mit 730 MPa einen vergleichbaren Wert.

Neben den Ag/Ni-Multilagenschichten 8x100 mit einer Gesamtdicke von 800 nm in den Abbildungen 4-23 a) und b) wurden auch 4x100 mit Gesamtdicken von 400 nm in Abbildung 4-24 a) und 2x100 mit 200 nm Gesamtdicken in Abbildung 4-24 b) untersucht und

4. Ergebnisse

bis 400°C zyklert. Die 4x100 zeigt ebenso wie die 8x100 eine sehr geringe Spannungshysterese und damit nur eine geringe plastische Verformung. Die Messdaten der 2x100 streuen stärker als bei Schichten mit Gesamtschichtdicken von 400 und 800 nm. Die Probe weist ebenfalls ein sehr geringes Maß an plastischer Verformung auf. Die Steigungen der thermoelastischen Gerade des ersten und zweiten Zyklus der 4x100 betragen -2,9 MPa/K. Bei der Probe 2x100 unterscheiden sich die Steigungen der thermoelastischen Gerade des ersten und zweiten Zyklus. Der erste Zyklus hat eine für die Ag/Ni-Multilagenschichten etwas geringe Steigung von -2,7 MPa/K. Die Steigung des zweiten Zyklus beträgt -2,8 MPa/K und entspricht damit den ermittelten Steigungen der 2x400, 4x200 und 6x133.

Der Beginn der plastischen Verformung lässt sich bei beiden Proben nicht eindeutig festlegen, da die Differenzierung der Aufheizkurve, welche ein Abweichen vom linearen Verhalten verdeutlicht, nur eine geringfügige Veränderung mit steigender Temperatur aufweist. Die Spannungshysterese ist mit 65 MPa sehr gering. Die Fließspannung der 4x100 beträgt 690 MPa und ist damit niedriger als die bis 400°C zyklerte 8x100, bei der die Fließspannung 730 MPa beträgt. Die bei 50°C während der Abkühlung gemessenen Spannungen der 2x100 betragen 700 bis 740 MPa.



a) b)
Abbildung 4-24: Zwei Heiz-Kühl-Zyklen bis 400°C der 4x100 und 2x100. a) Sehr geringes Maß an plastischer Verformung. Die Fließspannung beträgt 690 MPa. b) Die Probe 2x100 mit einer Gesamtdicke von 200 nm zeigt ein sehr geringes Maß an plastischer Verformung. Die Spannungen bei 50°C liegen bei ~730 MPa.

4. Ergebnisse

Um die Festigkeitssteigerung in Abhängigkeit von der Lagendicke zu ermitteln, wurden die Fließspannungen in Abbildung 4-25 über die reziproke Lagendicke aufgetragen. Dabei wurden die wahren Lagendicken der Ag/Ni-Multilagenschichten verwendet, die während der TEM-Untersuchungen (s. Kapitel 4-3) bestimmt wurden.

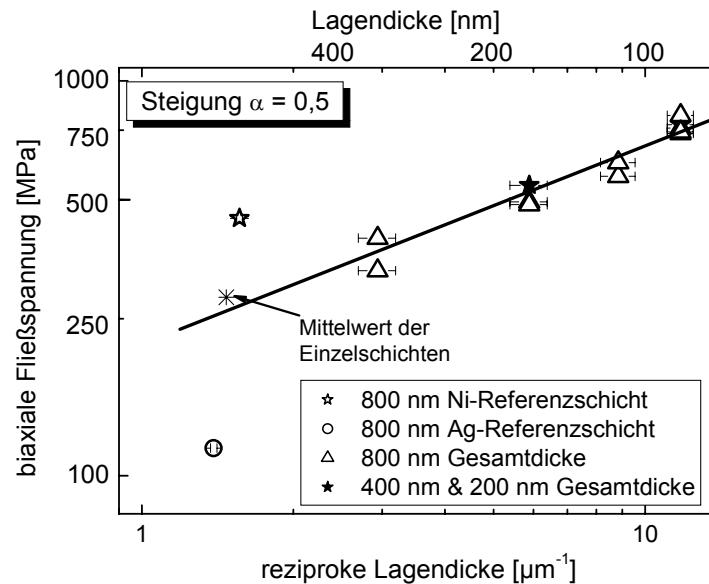


Abbildung 4-25: Biaxiale Fließspannung über reziproke Lagendicke. Die lineare Abhängigkeit weist eine Steigung α von 0,5 auf. Die offenen Symbole stehen für Proben mit einer Gesamtdicke h_S von 800 nm, die geschlossenen stehen für Gesamtschichtdicken von 400 und 200 nm.

Bei einer doppeltlogarithmischen Auftragung ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen den Fließspannungen und den reziproken Lagendicken, die in Gleichung (4-1) dargestellt ist.

$$\sigma \sim \lambda^{-\alpha} \quad \text{bzw.} \quad \sigma \sim \lambda^{-0,5} \quad (4-1)$$

Weiterhin ist erkennbar, dass die Fließspannungen der Proben gleicher Lagendicke aber unterschiedlicher Gesamtdicke vergleichbare Werte aufweisen. Die Fließspannungen des reinen Ni und des reinen Ag liegen ober- bzw. unterhalb der Geraden, welche die gemittelten Fließspannungen der Multilagenschichten kennzeichnet.

4. Ergebnisse

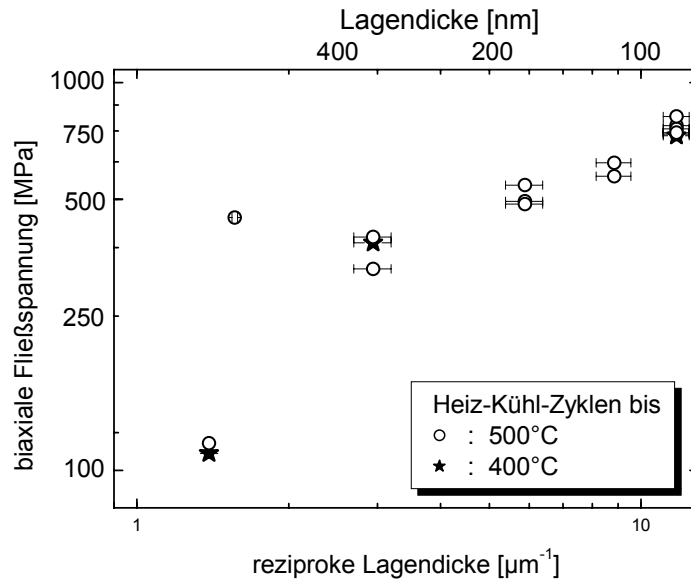


Abbildung 4-26: Doppeltlogarithmische Auftragung der Fließspannung über die reziproke Lagendicke der Spannungs-Temperatur-Messungen bis 400°C und 500°C.

In Abbildung 4-26 wurden zusätzlich zu den Werten aus Abbildung 4-25 die Fließspannungen der bis 400°C zyklerten Proben aufgetragen. Dabei zeigen sich nur geringfügige Abweichungen zwischen den verschiedenen Fließspannungen. Die bis 400°C zyklerten 4x100 und 2x100 wurden nicht in dieses Diagramm aufgenommen. Der Anteil plastischer Verformung dieser Proben ist so gering, dass die zum Fließen notwendige Spannung möglicherweise nicht erreicht wird. Die Spannungen bei 50°C während des Abkühlens wurden in Abbildung 4-27 mit aufgenommen.

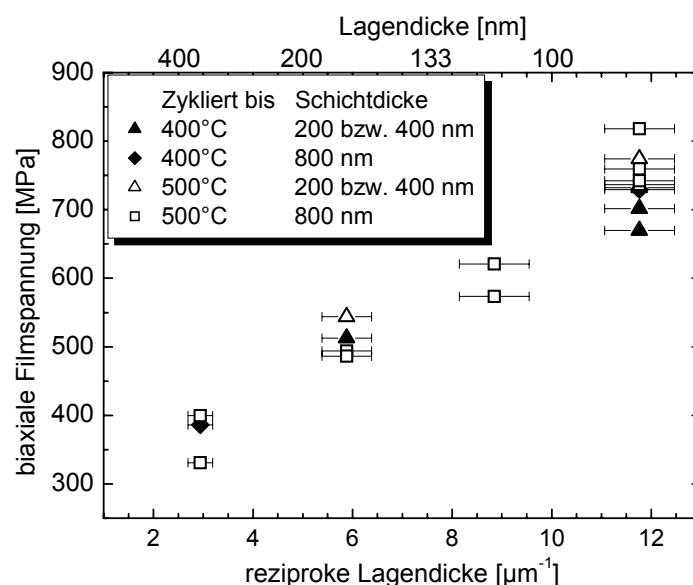


Abbildung 4-27: Doppeltlogarithmische Auftragung der Fließspannung über die reziproke Lagendicke der Spannungs-Temperatur-Messungen bis 400°C und 500°C und Gesamtschichtdicken von 200, 400 und 800 nm.

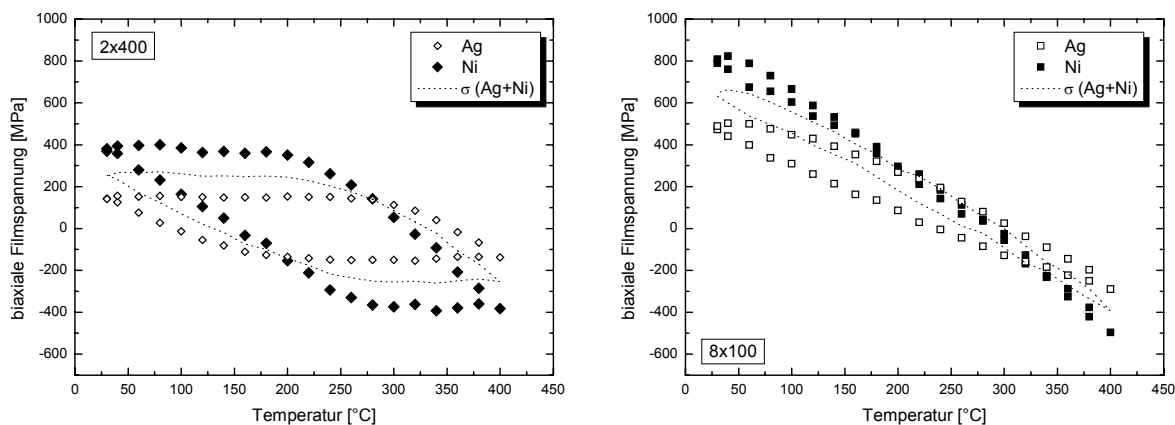
4. Ergebnisse

Die Proben lassen sich phänomenologisch in vier Gruppen aufteilen; Heiz-Kühl-Zyklen bis 400°C und 500°C sowie Gesamtschichtdicke von 800 nm und den kleineren mit Gesamtschichtdicken von 200 bzw. 400 nm. Abbildung 4-27 zeigt die Fließspannungen aller Ag/Ni-Multilagenschichten, um Unterschiede der einzelnen Gruppen zu verdeutlichen. Die bis 400°C zyklerten Proben zeigen grundsätzlich eine geringere Spannungshysterese als die bis 500°C Proben. Die Fließspannung sollte bei ausreichender plastischer Verformung nur geringfügig durch die Maximaltemperatur der Heiz-Kühl-Zyklen beeinflusst werden. Die bis 500°C zyklerten Proben sollten durch Verfestigung etwas höhere Fließspannungen aufweisen als die bis 400°C zyklerten Proben. Im Fall eines nicht ausreichenden Grades an plastischer Verformung ist die gemessene Spannung niedriger als die tatsächliche Fließspannung, die zum plastischen Fließen benötigte Spannung wurde nicht erreicht. Dieser Umstand trifft auf die Proben 2x100 und 4x100, die bis 400°C zyklert wurden, zu. Inwiefern dieses Verhalten von den unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der Lagenmaterialien Ag und Ni beeinflusst wird, lässt sich durch die Spannungs-Temperatur-Messung mit Hilfe der Substrat-Krümmungs-Methode nicht feststellen. Die bis 500°C zyklerten Proben 2x100, 4x100 und 2x200 mit Gesamtschichtdicken von 200 bzw. 400 nm liegen mit ihren Fließspannungen im oberen Bereich der ermittelten Spannungen.

4.2.2 Röntgenographische temperaturabhängige Dehnungsermittlung

Die röntgenographische Dehnungsermittlung der Proben 2x400 und 8x100 ermöglicht es, die Spannungen des Ni und Ag separat voneinander zu berechnen. Die temperaturabhängigen Messungen wurden an ca. 0,4 bis 1 cm² großen Stücken der Proben 2x400 und 8x100 unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Darstellung der Ag- und Ni-Einzelspannungen erfolgt in den Abbildungen 4-28 a) und b). Die Summe der Einzelspannungen wird in den Abbildungen 4-29 a) und b) zum Vergleich mit den ermittelten Spannungen der Substrat-Krümmungs-Methode abgebildet. In den Abbildungen 4-29 a) und b) sind die Dehnungen der Ag- und Ni-Lagen aufgetragen.

4. Ergebnisse



a)

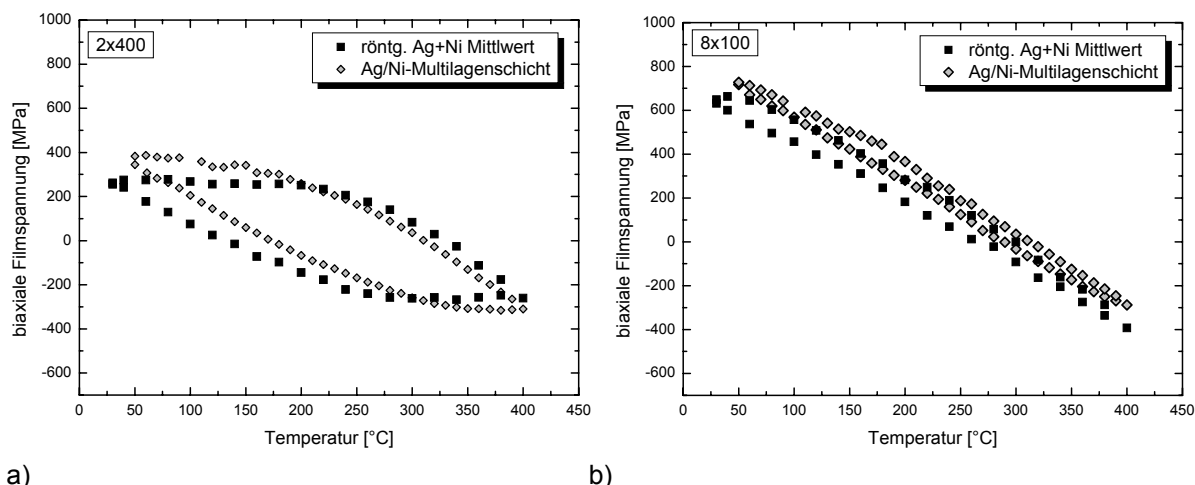
b)

Abbildung 4-28: Heiz-Kühl-Zyklen bis 400°C. a) 2x400; Die Fließspannungen betragen 150 MPa für Ag und für Ni ~400 MPa. b) 8x100; Die Ni-Lagen werden ausschließlich elastisch gedehnt, Ag zeigt nur ein geringes Maß an plastischer Verformung mit einer Fließspannung von 500 MPa.

In Abbildung 4-28 a) beginnt sich die Ag-Lage mit einer Rate von $-2,3 \text{ MPa/K}$ elastisch zu dehnen, beim Ni weist die thermoelastische Gerade eine Steigung von $-3,1 \text{ MPa/K}$ auf. Die plastische Verformung des Ag beginnt ab 120°C und -150 MPa , während das elastische Verhalten des Ni bei $\sim 240^\circ\text{C}$ und einer Druckspannung von 380 MPa in plastisches Verhalten übergeht. Die Fließspannungen betragen 150 MPa für Ag und 390 MPa für Ni.

Die Spannungen der 8x100 sind in Abbildung 4-28 b) dargestellt. Die thermoelastische Gerade des Ag beträgt $-2,1 \text{ MPa/K}$, Abweichungen vom thermoelastischen Verhalten treten bei $\sim 240^\circ\text{C}$ und einer Spannung von -5 MPa auf. Die Ni-Lage hingegen zeigt bis 280°C und einer Spannung von -50 MPa eine thermoelastische Gerade von $-3,0 \pm 0,1 \text{ MPa/K}$; im Anschluss daran verändert sich das thermoelastische Verhalten und die Steigung fällt auf $-4,4 \pm 0,2 \text{ MPa/K}$. Die Spannungen bei Raumtemperatur betragen beim Ag 500 MPa und beim Ni 820 MPa . Das Ni zeigt keine kein plastisches Verhalten. Die Veränderung des thermoelastischen Verhaltens der Ni-Lagen kann nicht auf ein natürliches Verhalten zurückgeführt werden, dennoch sind die Ursachen dafür unklar.

4. Ergebnisse



a) b)
Abbildung 4-29: Vergleich der Substrat-Krümmungs-Methode mit dem Mittelwert der röntgenographischen Dehnungsermittlung der Heiz-Kühl-Zyklen bis 400°C. a) Die Spannungen der 2x400 sind sowohl bei 400°C als auch bei Raumtemperatur niedriger als die der Substrat-Krümmungs-Methode. Trotzdem besteht eine gute Übereinstimmung der Spannungen zueinander. b) Die Messungen der 8x100 zeigen, dass sich die Proben ausschließlich elastisch verhalten.

Abbildungen 4-29 a) und b) zeigen neben der durchschnittlichen Spannung σ_{total} , die sich mit Gleichung (3-5) berechnen lässt, die Spannungen der Substrat-Krümmungs-Messung. Die röntgenographischen Spannungen der 2x400 sind niedriger, weil die Heiz- und Kühlraten 3 bis 4 K/min niedriger sind. Der Beginn der plastischen Verformung setzt ebenfalls früher ein als bei den Substrat-Krümmungs-Messungen. Das trifft nicht für die 8x100 zu, deren Festigkeit höher ist und die kaum plastisches Verhalten aufweisen. Die Steigungen der thermoelastischen Geraden der röntgenographischen Messung stimmen mit -2,7 MPa/K mit denen der Substrat-Krümmungs-Messung mit -2,8 MPa/K überein. Bei der 8x100, die eine Steigung von -2,7 MPa/K aufweist, verglichen mit einer Steigung von -2,9 MPa/K. Die Fließspannungen der 2x400 betragen 260 MPa, und sind damit niedriger als die Fließspannungen der Substrat-Krümmungs-Methode mit 390 MPa. Die röntgenographisch ermittelte Spannung der Probe 8x100 weist bei Raumtemperatur eine Spannung von 650 MPa auf. Diese ist im Vergleich zu den aus der Substrat-Krümmungs-Methode bestimmten Werten von 730 MPa niedriger. Bei beiden Proben ist der Anteil an plastischer Verformung gering und nur auf die Ag-Lagen beschränkt. Wie aus den Spannungen in Abbildung 4-28 b) ersichtlich ist, werden nur die Ag-Lagen plastisch verformt und die Ni-Lagen elastisch gedehnt.

4. Ergebnisse

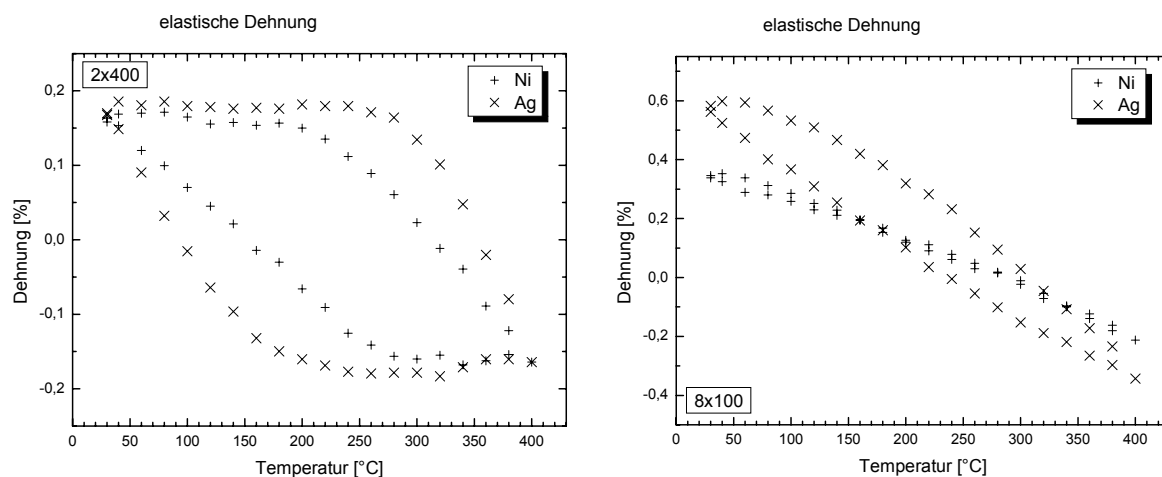


Abbildung 4-30: Elastische Dehnung. a) Die Dehnungen des Ag und Ni der 2x400 sind konstant im Bereich der plastischen Verformung. b) Das Ag und Ni der 8x100 zeigen keine Übereinstimmung im elastischen Verhalten. Die Ni-Lagen zeigen ein rein elastisches Verhalten. Die Ag-Lagen zeigen keinen eindeutigen plastischen Bereich.

In den Abbildungen 4-30 a) und b) sind die elastischen Dehnungen der Proben 2x400 und 8x100 aufgetragen. Bei der Probe 2x400 stimmen die elastischen Dehnungen der Ag- und der Ni-Lage nur in den Bereichen überein, in denen plastisches Fließen auftritt. In den rein elastischen Bereichen unterscheiden sich die Dehnungen voneinander. Die größte Differenz zwischen den elastischen Dehnungen des Ag und des Ni befindet sich bei Raumtemperatur und beträgt 0,12 %. Bei Zutreffen des Voigt-Modells [53] müssen in diesen Bereichen die Gesamtdehnungen der einzelnen Lagen durch plastische Verformung kompensiert werden. Die Dehnungen der Ag- und Ni-Lagen bei Raumtemperatur und bei 400°C stimmen mit $0,17 \pm 0,01$ % überein. Die Probe 8x100 hingegen weist keinen Bereich auf, in dem sowohl das Ag als auch das Ni plastisch fließen. Für das Ag gibt es bei Raumtemperatur Anzeichen für plastisches Fließen.

4. Ergebnisse

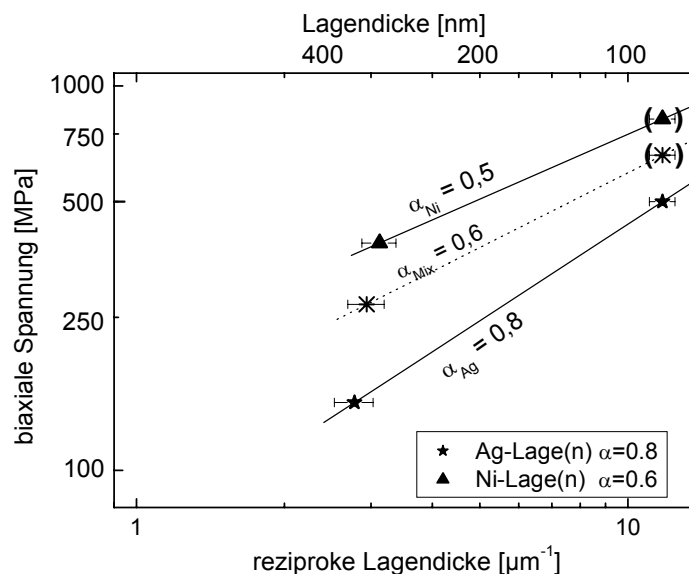


Abbildung 4-31: Spannungen bei Raumtemperatur über die reziproke Lagendicke. Die Steigung der Spannungen des Ni beträgt 0,6, wobei es sich bei den Spannungen der 8x100 nicht um Fließspannungen handelt. Die Steigung der Spannungen des Ag beträgt 0,8.

In Abbildung 4-31 sind die Ag- und Ni-Einzelspannungen doppelt-logarithmisch über die reziproke Lagendicke aufgetragen. Die Steigung der Fließspannungen der Ag-Lagen entspricht 0,8, die der Ni-Lagen 0,6. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei den Spannungen der 8x100 Ni-Lagen nicht um Fließspannungen handelt, weil sich diese ausschließlich elastisch dehnen. Die Spannungen der Ag-Lagen der 8x100 stehen in Verbindung mit den Spannungen der Ni-Lagen, da die Gesamtdehnung des Verbundes aus Ag- und Ni-Lagen identisch ist. Die Darstellung der elastischen Dehnungen in Abbildung 4-30 b) zeigt, dass die Dehnungen der Ag- und Ni-Lagen bei Raumtemperatur nicht übereinstimmen. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass die Spannungen der 8x100 nicht den Fließspannungen entsprechen.

4.2.3 Nanoindentation

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften mit Hilfe der Nanoindentation wurde an epitaktischen Einzelschichten aus Ag und Ni durchgeführt, sowie an epitaktischen Ag/Ni-Multilagenschichten mit einer Gesamtdicke von 800 nm. Bei geringen Eindringtiefen treten besonders hohe Härtewerte auf, dies wird verursacht durch hohe Initialspannungen zu Beginn der plastischen Verformung und durch Abrundungen der Diamantspitze, welche besonders bei kleinen Eindringtiefen zu Messartefakten führen können. Die Härte-

4. Ergebnisse

ergeben sich aus dem Mittelwert aller gemessenen Eindrücke, ebenso wird die Standardabweichung ermittelt, die ungefähr 50 MPa beträgt.

Abbildung 4-32 zeigt den Härteverlauf der Ag/Ni-Multilagenschichten 8x100, 6x133, 4x200 und 2x400. Die anfänglich hohen Härtewerte flachen schnell ab und münden in ein Plateau oder ein Minimum. Die Härte steigt nach dem Minimum, aufgrund des Substrateinflusses, mit zunehmender Eindringtiefe an. Die Härte des (111) Si-Substrates beträgt 10 bis 14 GPa. Die Eindringtiefe, bei der das Minimum auftritt, wird von der Lagendicke beeinflusst. Bei Lagen mit einer Dicke von 100 und 133 nm beginnt der Substrateinfluss zwischen 40 und 60 nm Eindringtiefe. Bei der 4x200 liegt das Minimum mit 1,55 GPa bei 70 nm und bei den 2x400 mit 1,47 GPa bei 100 nm. Betrachtet man den Härteverlauf der Ag/Ni-Multilagenschichten 4x200 und 2x400 bei einer Eindringtiefe zwischen 90 bis 250 nm, sind diese nahezu identisch. Man beachte, dass die oberste Lage aus Ni besteht, das um ein Vielfaches härter ist als Ag (siehe Abbildung 4-33). Ebenso ist die oberste Ni-Lage bei den 2x400 mit 400 nm doppelt so stark wie bei der 4x200. Die Härte der 6x133 nimmt nach einem besonders niedrigen Härtewert am Minimum steil zu und zeigt dann einen Härteverlauf, der unterhalb der 8x100 liegt.

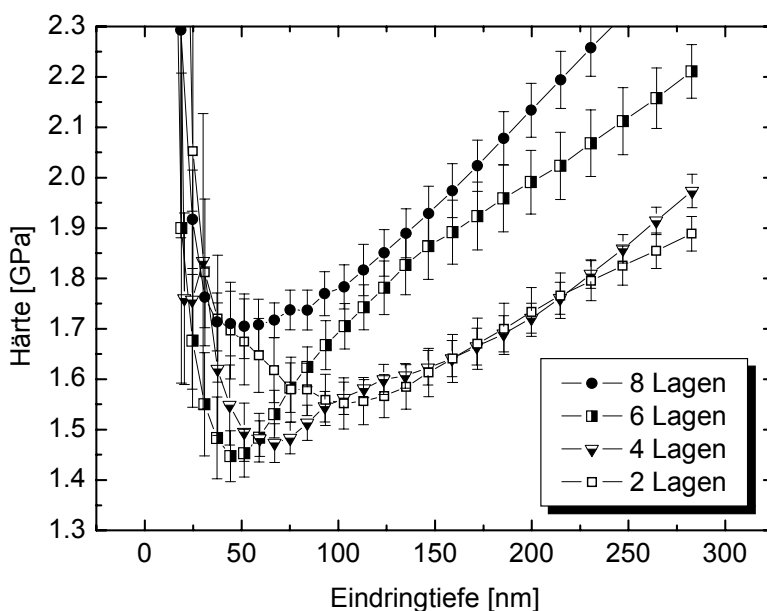


Abbildung 4-32: Härte-Eindringtiefe-Kurve der 2x400, 4x200, 6x133 und 8x100. Die 8x100 zeigt die höchsten Härtewerte, gefolgt von der 6x133. Die 2x400 und die 4x200 besitzen die niedrigsten Härtewerte.

Der Härteverlauf über der Eindringtiefe der epitaktischen Referenzschichten 800 Ag und 900 Ni ist in Abbildung 4-33 dargestellt. Die Härte der Ag-Schicht beträgt 0,5 GPa am

4. Ergebnisse

Minimum, das sich bei einer Eindringtiefe von 40 nm befindet. Die 950 Ni weist bei einer Eindringtiefe zwischen 70 und 120 nm ein Plateau der Härte von 1,8 GPa auf. Die epitaktische 900 Ni hat mit der 100 nm dicken Ag-Zwischenschicht eine Gesamtdicke von 900 nm. Die höhere Gesamtdicke bewirkt, dass der Substrateinfluss erst später eintritt als bei den 800 nm dicken Schichten.

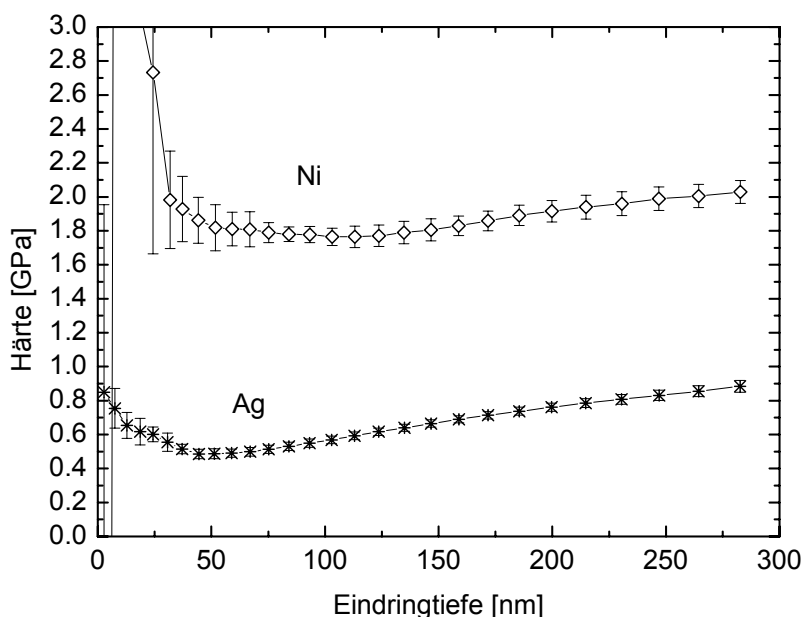


Abbildung 4-33: Darstellung des Härteverlaufs der epitaktischen Referenzproben 800 Ag und 900 Ni. Die 800 Ag besitzt eine Härte von 0,5 GPa und die 900 Ni von 1,8 GPa.

Die Härte wird üblicherweise an der Position des Minimums bzw. eines auftretenden Plateaus bestimmt. Bei dünnen metallischen Schichten ist diese Position abhängig von der Schichtdicke. Das Multischichtsystem Ag/Ni besteht aus zwei Materialien, die sich im $G_{\{111\}\langle 110 \rangle}$ um das Dreifache unterscheiden ($Ag = 25,7$ GPa; $Ni = 75,0$ GPa). Abbildung 4-34 veranschaulicht, wie sich eine Änderung der Lagendicke auf den Substrateinfluss auswirkt. Die Ag/Ni-Multilagenschichten mit Lagendicken kleiner als 200 nm ein Härte minimum bei Eindringtiefen aufweisen, die kleiner als 70 nm sind. Das Härte minimum der 2x400 liegt bei höheren Eindringtiefen, die Beeinflussung der Härte durch das Si-Substrat macht sich später bemerkbar. Bei den Ag/Ni-Multilagenschichten 6x133 und 8x100 befindet sich das Minimum bei 45 und 50 nm, der Einfluss des Si-Substrats auf die Härte beginnt früh. Bei den 4x200 und 2x400 beobachtet man das Minimum bei Eindringtiefen zwischen 65 und 105 nm. Das Volumen der plastischen Zone in vertikaler und horizontaler Ausbreitungsrichtung wird von der Steifigkeit und Duktilität des Materials beeinflusst. Der Substrateinfluss ist aus diesem Grund beim Ag früher zu beobachten als beim Ni.

4. Ergebnisse

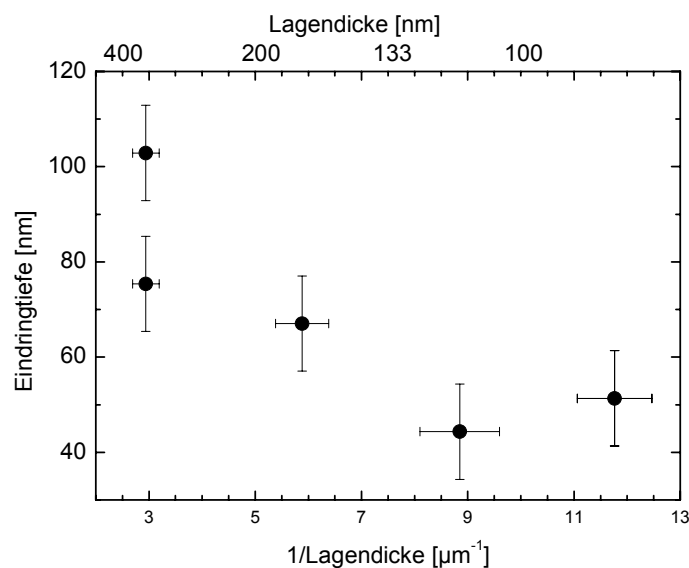


Abbildung 4-34: In dieser Darstellung ist die Eindringtiefe, bei der sich der Substrateinfluss bemerkbar macht, über die Lagendicke aufgetragen. Der Einfluss des Substrates auf die Härte verschiebt sich mit abnehmender Lagendicke zu kleineren Eindringtiefen.

Die Interpretation der Härte wird aufgrund des Substrateinflusses, der sich mit der Lagendicke ändert, erschwert. Da die Ag/Ni-Multilagenschichten kein Härteplateau aufweisen, ist es bereits bei geringen Eindringtiefen wahrscheinlich, dass die ermittelte Härte vom Substrat beeinflusst wird. Um eine Abschätzung der Festigkeitssteigerung in Abhängigkeit von der Lagendicke zu ermöglichen, wurde die Härte bei unterschiedlichen Eindringtiefen dargestellt. Die wahren Lagendicke wurden am TEM bestimmt (s. Kapitel 4.3). Abbildung 4-35 a) zeigt die Härte an der Position des Härteminimums, Abbildungen 4-35 b) bis c) zeigen die Daten bei Eindringtiefen von 65, 150 und 200 nm.

Die Abhängigkeit der Härte von der Lagendicke am Härteminimum und bei 65 nm Eindringtiefe (Abbildung 4-35 a) und b)) zeigt nur für die 6x133 und 8x100 den erwarteten Härteanstieg mit kleiner werdenden Lagendicken. Bei Eindringtiefen von 150 und 200 nm (Abbildung 4-35 c) und d)) weist die Härte der 4x200, 6x133 und 8x100 einen Anstieg mit dünner werdenden Lagendicken auf. Bei den Proben 2x400 wird die Härte hauptsächlich durch die oberste Lage, die aus Ni besteht, beeinflusst. Die Härte in den Abbildungen 4-35 c) und d) sind nahezu identisch, der Einfluss des Substrats verhält sich bei hohen Eindringtiefen linear.

4. Ergebnisse

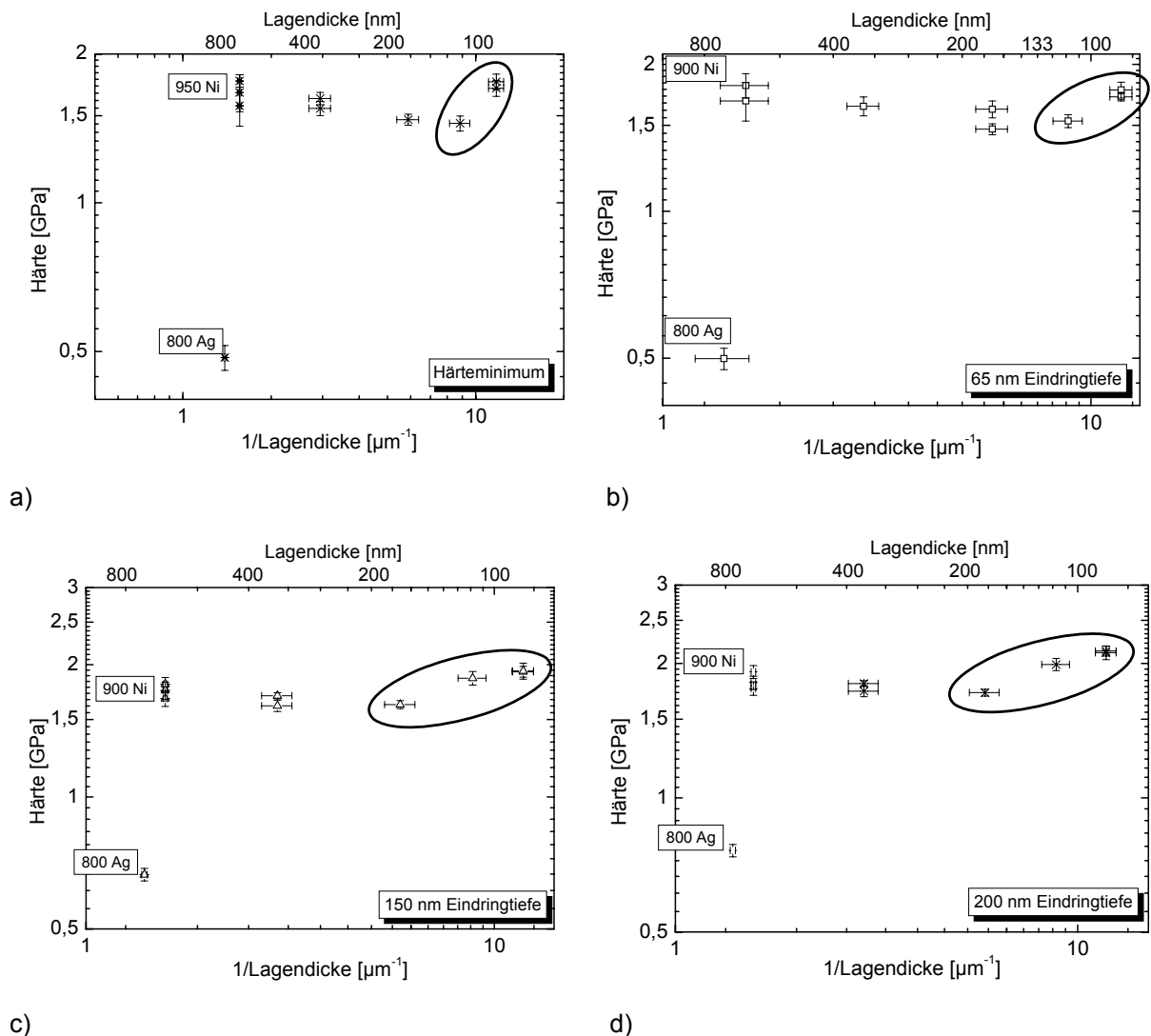


Abbildung 4-35: Diagramm der Härte über die Lagendicke der Härte minima bei Eindringtiefen von 65, 150 und 200 nm. a) Insbesondere bei den geringen Eindringtiefen der Härte minima ist die Härte der obersten Schicht, die aus Ni besteht ausschlaggebend. b) Bei der Eindringtiefe von 65 nm werden die 8x100 und 6x133 bereits vom Substrat beeinflusst, nicht jedoch die Proben 4x200, 2x400, ebenso wenig wie die Referenzproben 800 Ag und 900 Ni. c) Der Substrateinfluss beeinflusst die Härte aller Proben. Die Proben 4x200, 6x133 und 8x100 mit den dünnsten Lagen zeigen einen Härteanstieg mit kleiner werdenden Lagendicken. d) Bei einer Eindringtiefe von 200 nm werden alle Proben stark vom Substrat beeinflusst. Die Abbildungen c) und d) sind nahezu identisch, der Einfluss des Substrats verhält sich linear bei hohen Eindringtiefen.

4.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Ag/Ni-Proben bedurften einer aufwändigen Probenpräparation, da die Proben schon nach kurzer Verweildauer an der Luft oder im Exsikkator zerstört wurden. Betrachtet man eine TEM-Probe direkt nach der Präparation, findet man innerhalb derselben Schicht zwei unterschiedliche Gefüge. Es gibt Bereiche, die frei von Versetzungen sind und Bereiche,

4. Ergebnisse

die von verschiedenen Defekten durchsetzt sind. Bei diesen Defekten handelt es sich um Versetzungen, die durch die thermischen Spannungen und Wachstumsspannungen erzeugt werden, sowie um Punktdefekte, die durch Ionendünne hervorgerufen wurden. Werden die Proben *in situ* erhitzt, heilen einige der Defekte aus, in den Ni-Lagen verbleiben jedoch einige der Defekte.

Abbildung 4-36 wurde im Anschluss an einen Heiz-Kühl-Zyklus bis $\sim 400^\circ\text{C}$ aufgenommen. Die TEM-Aufnahme zeigt exemplarisch die Anordnung der Versetzungen in den Ag/Ni-Multilagenschichten. Beobachtet wurden vor allem Versetzungshalbringe an den Ag/Ni-Grenzflächen sowie wenige Versetzungen, die von einer Grenzfläche zur nächsten reichen, so genannte "Threading-Versetzungen". Bei den betrachteten Versetzungen handelt es sich infolge des abbildenden Mediums um eine 2D-Projektion der 3D-Anordnung. Eine Aussage über den Abstand der Verankerungspunkte in den Grenzflächen und der Versetzungslänge lässt sich nicht in ausreichender Genauigkeit treffen, da mit mindestens 1 bis 2° Fehler bei einer Kippung zu rechnen ist, was bei der Berechnung der Abstände zu mehreren Dutzend Nanometern Abweichung führt.

Die thermisch unbehandelte 4x200 in Abbildung 4-36 wird im Zweistrahlfall abgebildet und parallel zur Ag/Ni-Grenzfläche in unmittelbarer Nähe der [211] Zonenachse aufgenommen. In den Ag- und Ni-Lagen sind punkt- und linienförmige Artefakte zu erkennen. Um diese von den eigentlichen Versetzungen unterscheiden zu können, wurden sie mit hellen und dunklen Linien hervorgehoben. Unabhängig von der thermischen Vorbehandlung zeigt diese Probe Merkmale, die typisch für Ag/Ni-Multilagenschichten sind, Versetzungshalbringe und Threading-Versetzungen. Der Weg, den die Versetzungshalbringe, gemessen von der Grenzfläche bis zum weitest entfernten Punkt der Versetzung, in die Lage hinein reichen, beträgt im Mittel 9 ± 5 nm. Sie befinden sich sowohl an den Grenzflächen von Ag und Ni, als auch an der freien Oberfläche und zum Si-Substrat hin.

4. Ergebnisse

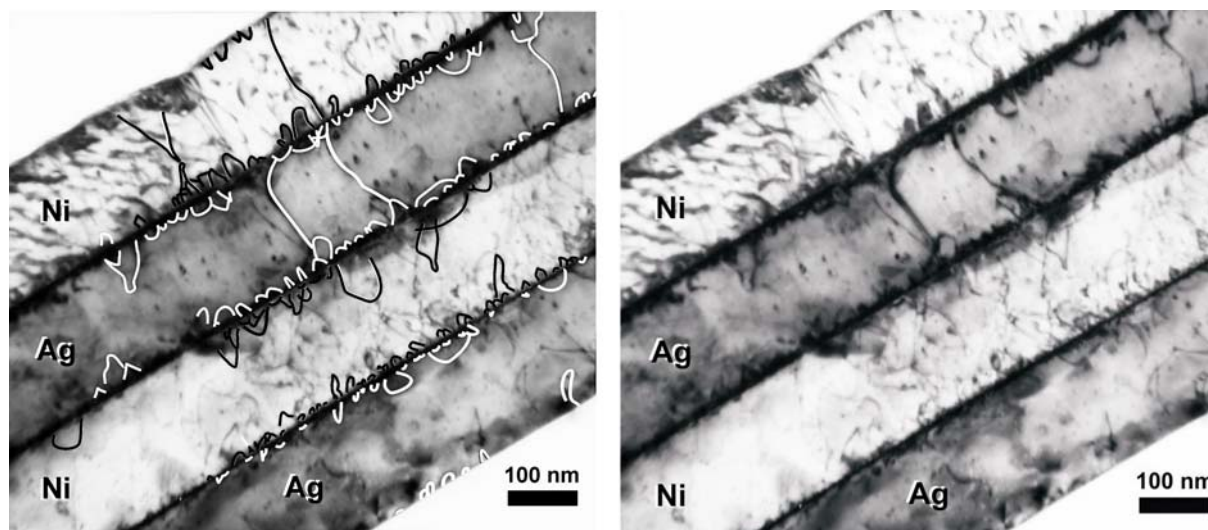


Abbildung 4-36: Exemplarische TEM-Aufnahme einer 4x200. Die Versetzungen wurden nachgezeichnet (links) um einen besseren Kontrast zu bieten. Alle Lagen zeigen eine große Anzahl an Versetzungshalbringen. Threading-Versetzungen sind nur wenige vorhanden.

Abbildung 4-36 wurde entlang der $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ Zonenachse aufgenommen. Die $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ Richtungen und die (111) Ebenen des Ni, Ag und Si liegen parallel zueinander. In der Mitte der obersten Lage befindet sich eine Domänengrenze, dort ändert sich die Orientierungsbeziehung zu $\{111\} \langle \bar{1}01 \rangle$.

Die Proben werden während der *in situ* TEM-Untersuchungen stark beansprucht, einige der Proben halten dieser Belastung nicht stand. Insbesondere die Proben mit dünnen Lagen, 6x133 und 8x100, zeigen sich empfindlich gegenüber Auflösungserscheinungen. Solche Erscheinungen sind nicht mit der Degradation während der Substrat-Krümmungsmessung vergleichbar. Ab Temperaturen $> 400^\circ\text{C}$ und bei längeren Standzeiten schon ab 350°C kann die Auflösung der Ag-Lagen und das Ablösen der einzelnen Lagen voneinander beobachtet werden. Indem die Heiz-Kühl-Zyklen mit schnellen Heiz- und Kühlraten durchgeführt und die Proben während der ersten 3 bis 5 Zyklen nur bis 350°C erhitzt werden, lassen sich die Proben ohne Auflösungserscheinungen untersuchen. Solche Phänomene traten in unregelmäßigen Abständen auf und wurden weder durch die Präparation noch durch die Art der Durchführung der Versuche beeinflusst. Beste Ergebnisse wurden erzielt, indem die Proben unmittelbar nach dem Ionendünnen im TEM untersucht wurden. Wurden die Proben länger als 10 h im evakuierten Exsikkator gelagert, zeigen sie im TEM Kristallite, die frei in den Raum gewachsen sind. Diese Kristallite treten bevorzugt an der Grenzfläche zum Si-Substrat auf. Eine EDX-Analyse zeigt nur die Elemente Ag, Ni und Si. Ein weiteres Phänomen, das sich während der *in situ* Versuche gezeigt hat, ist die Bildung eines

4. Ergebnisse

Oberflächenfilms, der die Durchstrahlbarkeit mit dem Elektronenstrahl vermindert und einige Defekte am Ausheilen hindert. Dieser Film bildet sich bevorzugt auf den Ni-Lagen.

In den Abbildungen 4-37 a) und b) sind die drei obersten Schichten einer 8x100 Probe zu erkennen. Die unteren Schichten sind entweder vom Elektronenstrahl nicht durchstrahlbar oder haben sich aufgelöst. Die verbleibenden Ag- und Ni-Lagen zeigen ausschließlich Threading-Versetzungen und nur vereinzelt Versetzungshalbringe. Im Allgemeinen werden in den Proben 6x133 und 8x100 vermehrt Threading-Versetzungen beobachtet. Das Penetrieren von Versetzungen durch die Ag/Ni-Grenzflächen wurde nicht beobachtet. Sich bewegende Versetzungshalbringe können Versetzungsbewegungen in benachbarten Lagen initiieren. Abbildung 4-37 a) zeigt eine um $\sim 14^\circ$ zur Ebenennormalen des Si-Substrats verkippte Probe, dadurch sind die Positionen der Threading-Versetzungen an den Grenzflächen erkennbar. Die Versetzungen penetrieren die Grenzfläche nicht, nur vereinzelt liegen die Verankerungspunkte zweier gegenüberliegender Versetzungen aneinander.

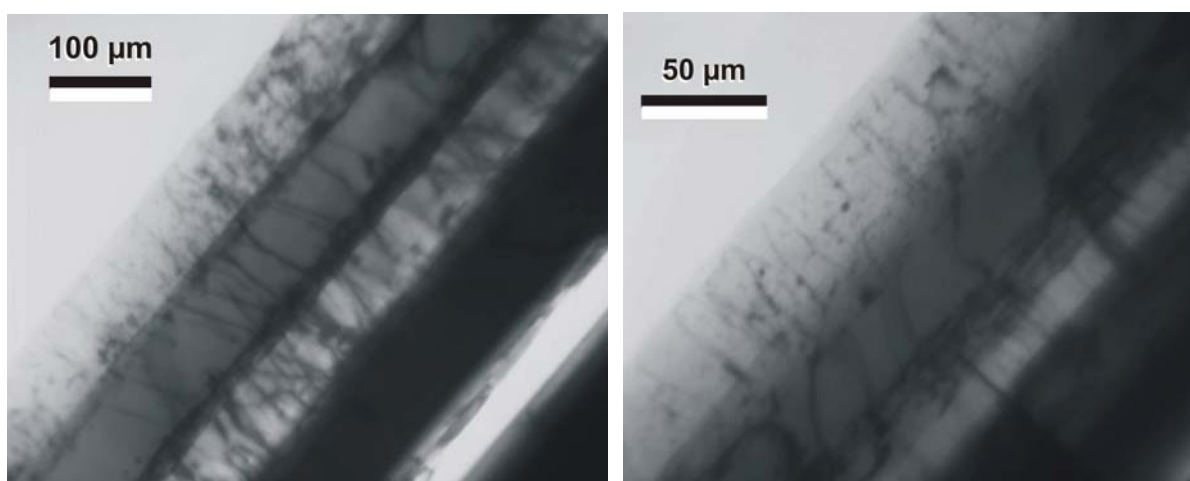
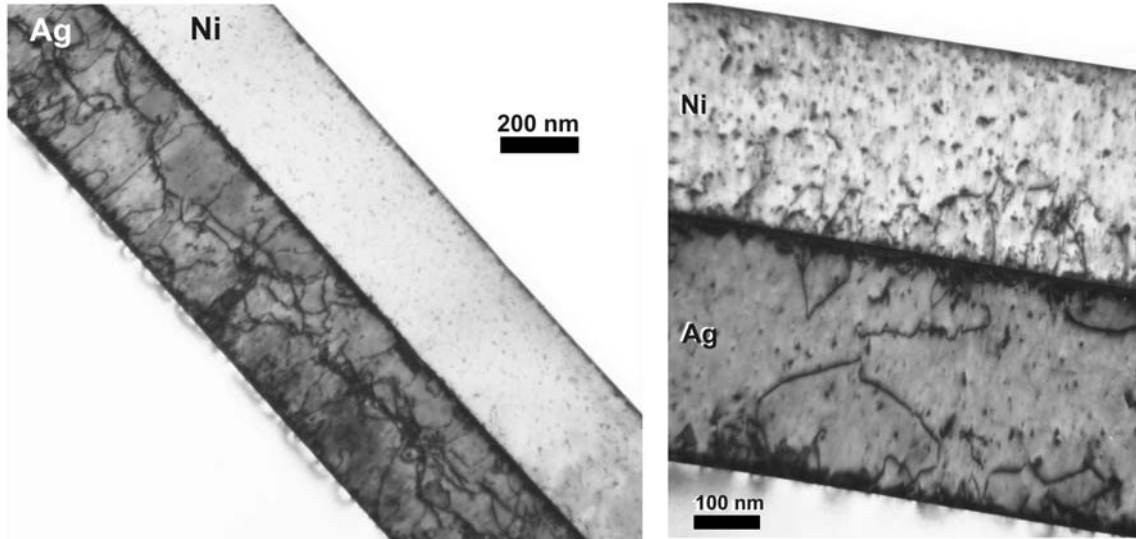


Abbildung 4-37: 8x100 *in situ* TEM-Probe nach mehreren Heiz-Kühl-Zyklen bis 400°C. a) Die um $\sim 14^\circ$ gekippte Probe zeigt die Verankerungspunkte der Threading-Versetzungen an den Grenzflächen. b) Dieselbe Probe im nicht gekippten Zustand. [211] Zonenachse.

Anhand der Abbildungen 4-38 a) und b) wird der Einfluss der *in situ* Heiz-Kühl-Versuche verdeutlicht. Befinden sich vor dem Heiz-Experiment in der Ag-Lage noch viele parallel zur Oberfläche verlaufende Versetzungen, und einige kleine punktförmige Defekte im Ni, zeigen sich nach mehrmaligem Aufheizen bis 450°C im Ag nur noch wenige solcher Versetzungen; im Ni sind die Punktdefekte stärker geworden. Im Ag zeigen sich einige Versetzungshalbringe, ebenso im Ni, nur dass sie dort schwerer zu erkennen sind. Diese Defekte haben, wie sich in den Experimenten zeigt, die Versetzungsbewegung im Ni behindert. Die Verschlechterung der Elektronentransparenz der Ni-Lagen wird mit jedem

4. Ergebnisse

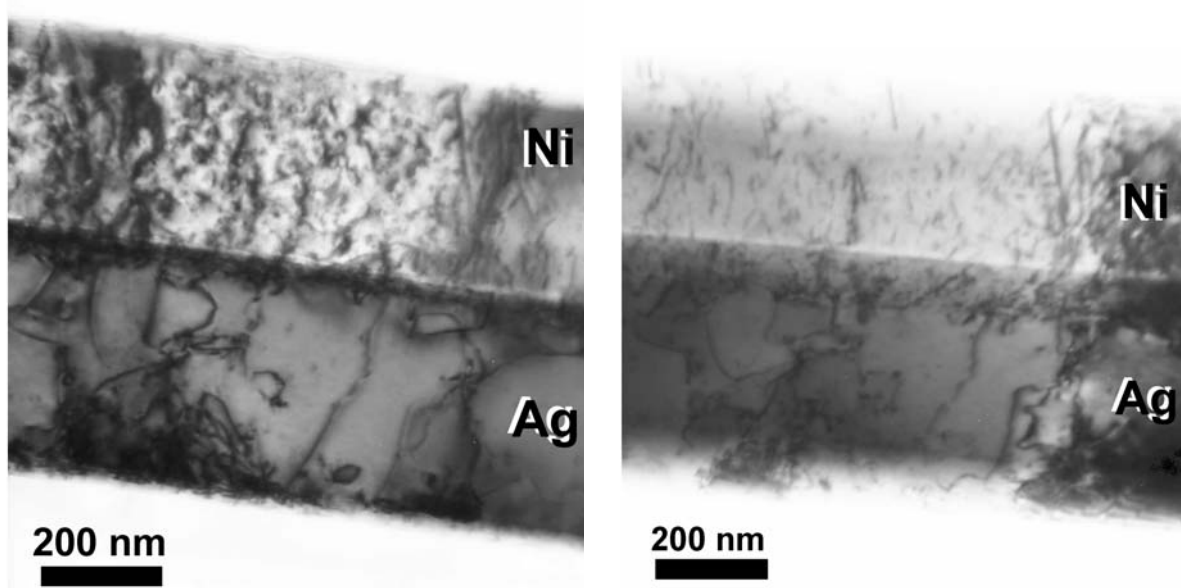
Temperaturzyklus gravierender, jedoch war bei einigen Proben eine Beobachtung von Versetzungsbewegungen während der ersten beiden Zyklen möglich.



a) b)
Abbildung 4-38: 2x400; a) Beginn des Heiz-Kühl-Zyklus. Punktdefekte im Ni. Artefakte und Versetzungen im Ag. b) Nach mehreren Heiz-Kühl-Zyklen bis 350°C. Die Punktdefekte im Ni haben sich verstärkt. Im Ag haben sich die Versetzungs-Artefakte zurückgebildet. Zu erkennen sind Versetzungshalbringe, die während der Heiz-Kühl-Zyklen expandieren und schrumpfen.

Abbildungen 4-39 a) und b) zeigen eine 2x400 nach fünf Heiz-Kühl-Zyklen bis 450°C, einmal senkrecht zur Ebenennormalen des Si-Substrates und in Abbildung 4-39 b) um $\sim 16^\circ$ gekippt zur Ebenennormalen.

4. Ergebnisse



a)

b)

Abbildung 4-39: Andere Probenposition derselben Probe wie in Abbildung 4-38 nach mehreren Heiz-Kühl-Zyklen. a) Durch die Heiz-Kühl-Zyklen sind im Ni viele Artefakte entstanden. Im Ag ist eine Threading-Versetzung und ein Bereich mit einer starken Anhäufung von Versetzungen erkennbar. b) Nach einer Verkipfung um 16° ist der Verlauf der Versetzungshalbringe an der Grenzfläche erkennbar.

Die beobachteten Versetzungsbewegungen lassen sich in drei Kategorien einteilen:

- a) Expansion und Kontraktion von Versetzungshalbringen. Dieser Mechanismus wird am häufigsten beobachtet. Abbildungen 4-40 a) und b) zeigen ein exemplarisches Beispiel.
- b) Expansion eines bzw. mehrerer Versetzungshalbringe bis zur gegenüberliegenden Grenzfläche bzw. Expansion bis zur Kombination mit einer anderen Versetzung und der darauf folgenden Bildung einer Threading-Versetzung. In Abbildungen 4-41 a) bis d) und 4-42 a) bis c) ist dieses Verhalten dargestellt. Dieses Verhalten ist vor allem in den ersten Zyklen zu beobachten, wenn erstmals höhere thermische Spannungen auf die Multilagenschichten wirken.
- c) Die Bewegung von Versetzungshalbringen beeinflusst die benachbarten Lagen derart, dass dort ebenfalls Bewegung von Versetzungen beginnt. Dieser Vorgang ist vor allem in den Proben 6x133 und 8x100 zu beobachten. In diesen Multilagenschichten sind die thermischen Spannungen am größten.

4. Ergebnisse

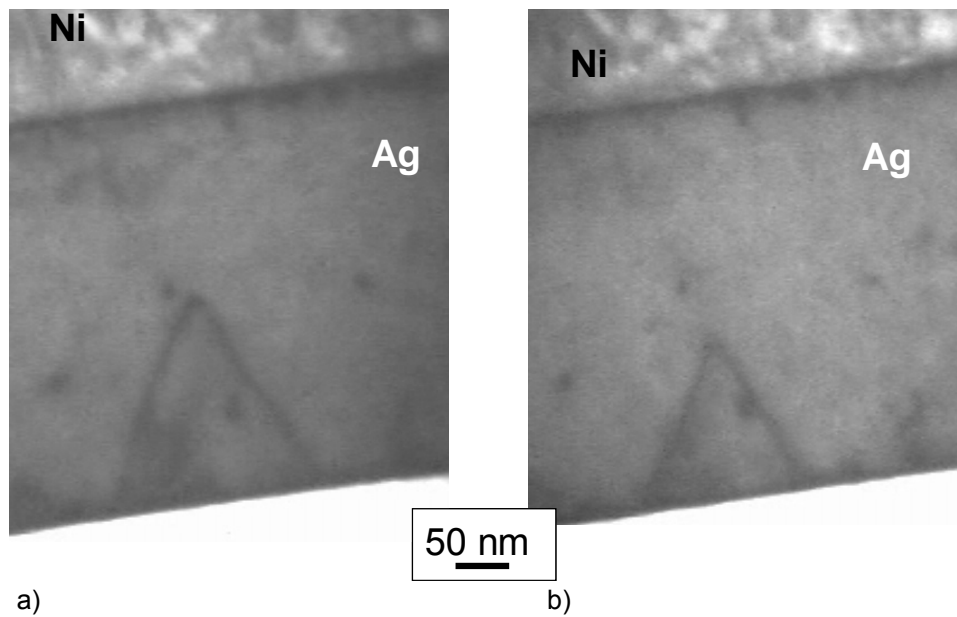


Abbildung 4-40: Versetzungshalbring mit einer scharfen Biegung in einer Ag-Lage einer 2x400 Probe. Dieser Halbring expandiert und schrumpft über mehrere Heiz-Kühl-Zyklen hinweg.

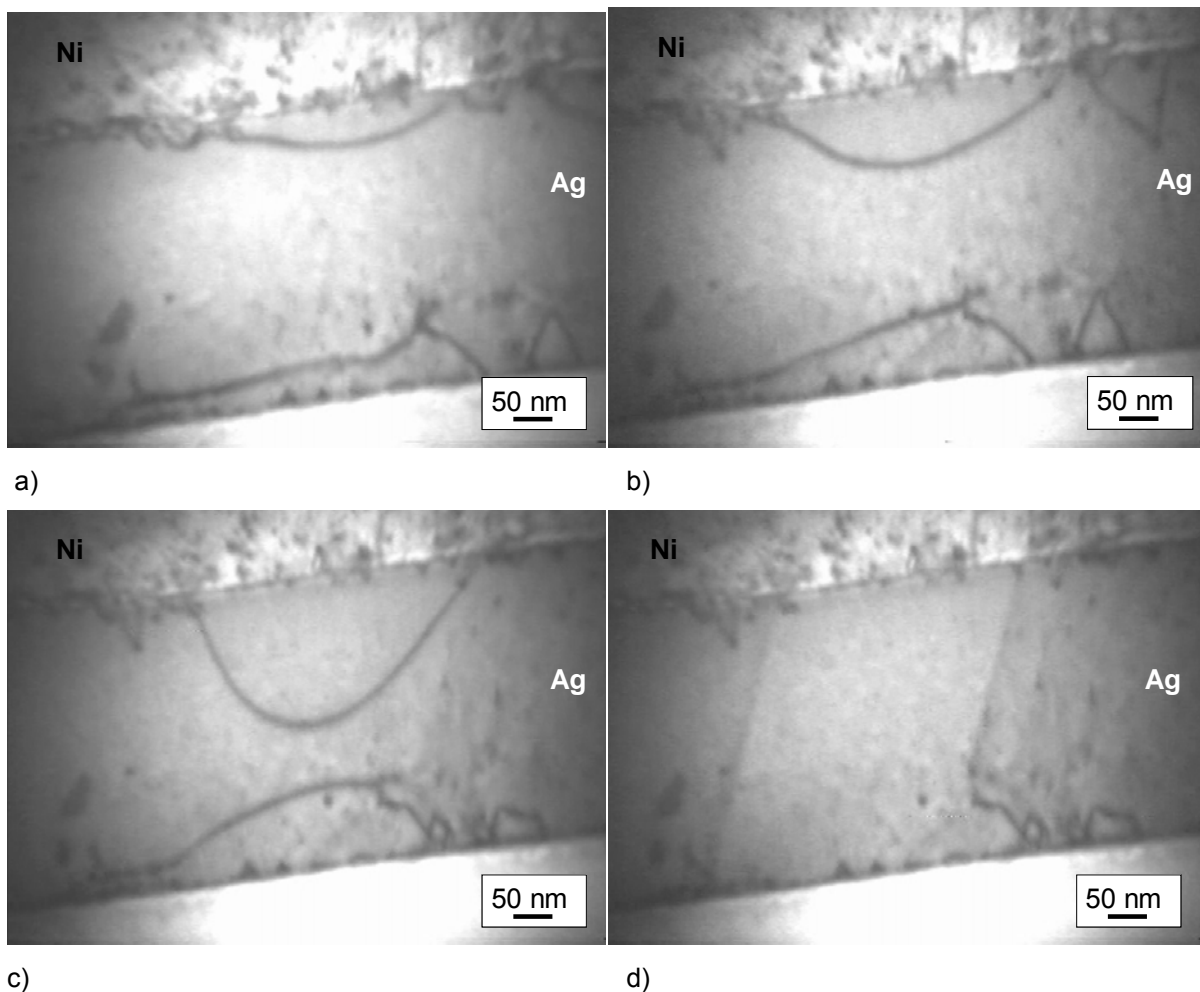


Abbildung 4-41: Die Abbildungen a) bis d) zeigen eine 2x400 mit zwei gegenüberliegenden Versetzungshalbringen, die expandieren und schließlich miteinander kombinieren. In Abbildung d) sind die entstandenen Threading-Versetzungen zur freien Oberfläche gewandert und haben dort Gleitspuren (Stufen in der freien Oberfläche) gebildet, die kurze Zeit später verschwinden.

4. Ergebnisse

Abbildungen 4-42 a) bis c) zeigen schrittweise, wie ein Versetzungshalbring expandiert und schließlich durch Kombination mit Versetzungshalbringen an der gegenüberliegenden Grenzfläche eine Threading-Versetzung bildet. Bei den Proben 2x400 und 4x200 treten besonders häufig nur die Expansion und Kontraktion von Versetzungshalbringen auf.

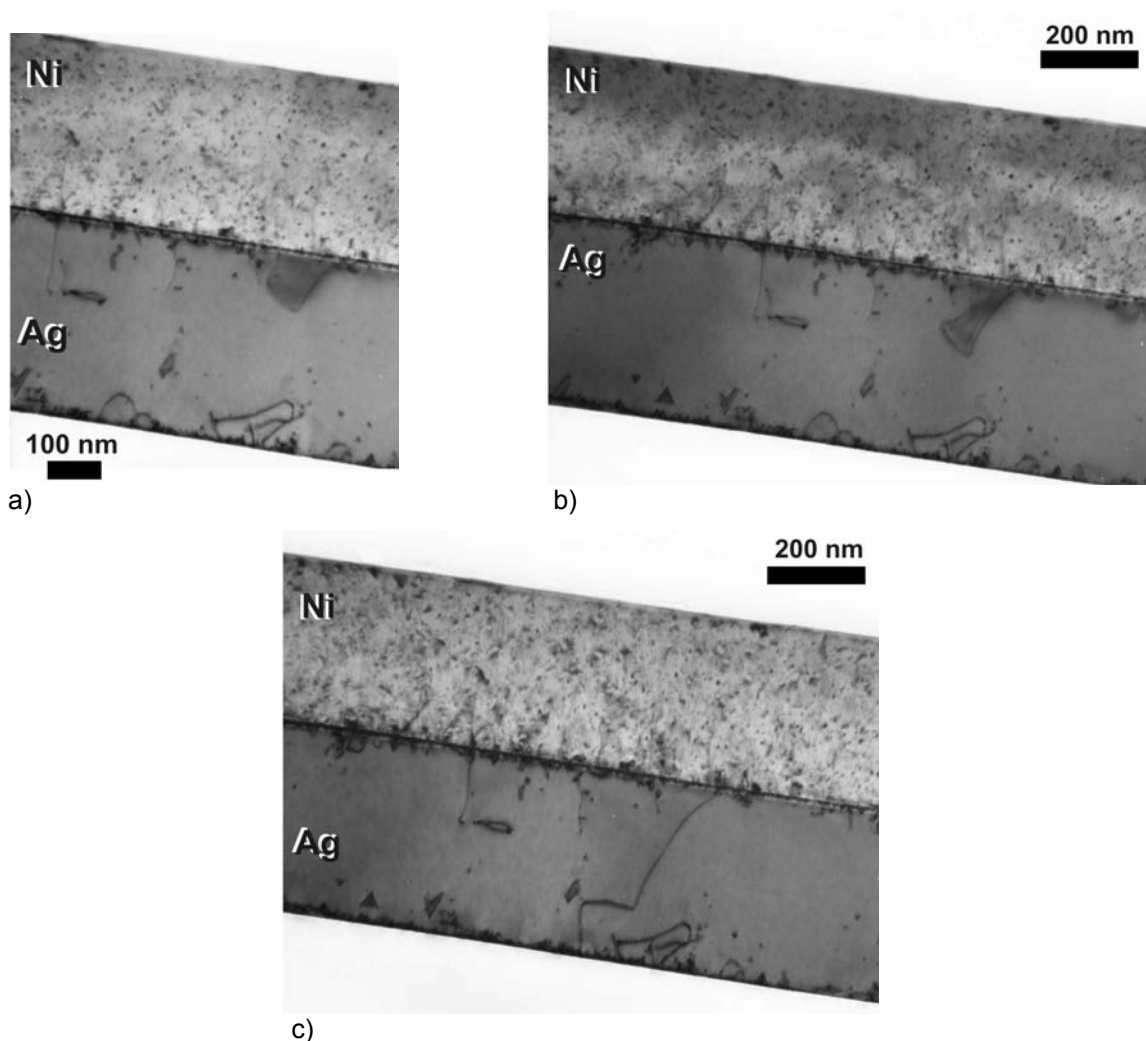


Abbildung 4-42: Bilderfolge einer 2x400. a) Ein Versetzungshalbring im Ag beginnt durch den Energieeintrag des Elektronenstrahls zu expandieren. b) Er kombiniert mit zwei Versetzungshalbringen an der gegenüberliegenden Grenzfläche. c) Als Folge der Kombination der Versetzungshalbringe hat sich eine Threading-Versetzung gebildet.

Die *in situ* Experimente an den 8x100 und 6x133 zeigen, dass bei Temperaturen ab 300°C bis 350°C in den Ag-Lagen und ab ~400°C in den Ni-Lagen Versetzungsbewegungen beginnen. Diese erfolgt dann sprunghaft und pflanzt sich in den benachbarten Lagen fort. Eine Expansion und Schrumpfung der Versetzungshalbringe wurde weniger häufig beobachtet als bei den Proben 2x400 und 4x200 mit dickeren Lagen. Nach mehreren Heiz-Kühl-Zyklen weisen die 8x100 und 6x133 mehr Threading-Versetzungen auf als die 2x400

4. Ergebnisse

und 4x200. Die 2x400 und die 4x200 zeigen in den Ag-Lagen ab 250°C bis 300°C plastische Verformung, in den Ni-Lagen ab 300°C. Versetzungshalbringe expandieren bei diesen Proben weniger häufig bis zur gegenüberliegenden Grenzfläche, bevor sie diese erreichen wechselt der Temperatur-Zyklus von seiner Heiz-Phase zur Kühl-Phase oder umgekehrt.

Am TEM wurden die Lagendicken der einzelnen Proben ausgemessen. Die Lagendicken der 8x100 zeigen untereinander Abweichungen, ebenso die Lagendicken zweier unterschiedlicher 2x400 Proben. Im Allgemeinen waren die Lagen um 5 bis 10 Prozent dünner als bei der Herstellung beabsichtigt. In Tabelle 4-2 finden sich die ermittelten Lagendicken mit Standardabweichung.

Tabelle 4-2: Auftragung der tatsächlichen Schicht- bzw. Lagendicken der Ag- und Ni-Lagen, die am TEM ermittelt wurden.

Material	Bezeichnung	Nominelle Lagendicke	Wahre Lagendicke	Standardabweichung
Ni	950 Ni	800	640	10
Ag	800 Ag	800	720	10
Ag	2x400	400	360	10
Ni	2x400	400	320	10
Ag	4x200	200	180	10
Ni	4x200	200	175	10
Ag	6x133	133	115	7
Ni	6x133	133	110	7
Ag	8x100	100	85	5
Ni	8x100	100	85	5

4.4 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)

Die Struktur der Ag/Ni-Grenzflächen wurde mit Hilfe der HRTEM untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass sich an der Grenzfläche vom Ag und Ni keine Silizide oder sonstige intermetallische Phasen gebildet haben. Weiterhin handelt es sich bei der Grenzfläche um eine semi-kohärente Grenzfläche.

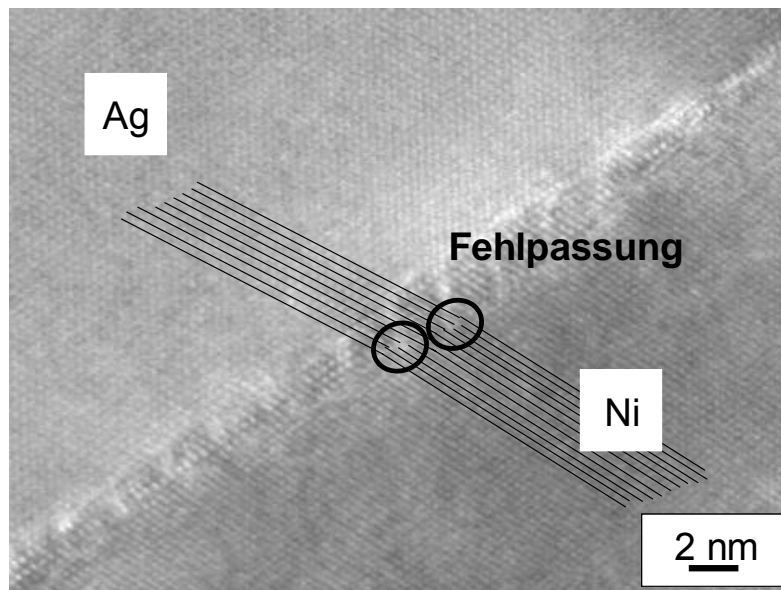


Abbildung 4-43: HRTEM-Aufnahme der semi-kohärenten Ag/Ni-Grenzfläche an einer 8x100 mit nachgezeichneten Gitterebenen und den Fehlpassungsversetzungen.

Abbildung 4-43 zeigt eine HRTEM-Aufnahme mit dem Elektronenstrahl parallel zur Grenzfläche entlang der $[1\bar{1}0]$ Richtung. Diese Aufnahme wurde angefertigt, nachdem mehrere Heiz-Kühl-Zyklen durchgeführt wurden. Das Verhältnis der Gitterabstände $a_{Ag} : a_{Ni}$ beträgt ungefähr $6 : 7$ und spiegelt sich in der Abbildung wider, dort stehen jeweils sechs Gitterebenen des Ag sieben des Ni gegenüber. Die $[0\bar{1}1]$ Richtungen des Ag und Ni sind in der beobachteten Probe um 5° zueinander verkippt. Diese Verkipfung wurde vermutlich durch die mechanische Belastung während der Heiz-Kühl-Zyklen verursacht.

4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Herstellungsparameter haben ergeben, dass Ag/Ni-Multilagenschichten eine optimale epitaktische Mikrostruktur aufweisen, wenn sie auf (111) orientierten Si-Substraten bei 300°C unter UHV-Bedingungen hergestellt werden.

Die Mikrostruktur aller Proben wurde mit Hilfe röntgenographischer Methoden und dem FIB untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Multilagenschichten mit einer (111) Orientierung aufwachsen. Die Reflexbreite in den Polfiguren der (111) Domänen beträgt nach der Herstellung $2,0^\circ \pm 0,5^\circ$. Nachdem drei Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C durchgeführt wurden, beträgt die φ -Reflexbreite der (111) Domänen $5,0^\circ \pm 0,5^\circ$. Nach drei Heiz-Kühl-Zyklen zeigen manche Proben eine Degradation der unteren Lagen, dabei tritt eine geringfügige Verbreiterung der (111) Reflexe auf. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit den von Schweitz *et al.* [43] durchgeführten Untersuchungen.

Die wichtigsten Daten der Substrat-Krümmungs-Methode und der röntgenographischen Dehnungsermittlung sind in den Tabellen 4-3 a) und b) zusammengefasst. Aus diesen ist ersichtlich, dass die Fließspannungen mit sinkenden Lagendicken zunehmen. Weiterhin bleiben die Fließspannungen bei gleichen Lagendicken und wechselnden Heiz-Kühl-Zyklen bis 400°C und 500°C konstant. Die Fließspannungen sind unabhängig von den Gesamtschichtdicken. Die röntgenographisch ermittelten mittleren Spannungen der 2x400 und 8x100 sind niedriger als die Spannungen aus der Substrat-Krümmungs-Methode. Die Messungen der Einzelspannungen zeigen bei den 2x400 gleiche Dehnungen beim Ag und Ni im Bereich der Fließspannung. Bei den 8x100 ist das nicht der Fall, das lässt darauf schließen, dass bei den Heiz-Kühl-Zyklen bis 400°C die Fließspannungen nicht erreicht werden. Die mit dem Nanoindentationsverfahren durchgeführten Härtemessungen haben ebenfalls gezeigt, dass die Härte mit kleiner werdender Lagendicke ansteigt.

Die *in situ* TEM-Untersuchungen zeigen eine Temperaturabhängigkeit im plastischen Verhalten der Ag- und Ni-Lagen. In den Ag-Lagen beginnen die Versetzungen bei niedrigeren Temperaturen zu gleiten, in den Ni-Lagen zeigt sich erst bei höheren Temperaturen plastisches Verhalten. Die Versetzungsbewegung erfolgt über Halbringe, die sich auf (111) Gleitebenen von einer Grenzfläche zur anderen bewegen. Bei Lagendicken von 200 und 400 nm expandieren die Versetzungshalbringe nicht bis zur gegenüberliegenden Grenzfläche. Bei Lagendicken von 133 und 100 nm expandieren die Versetzungshalbringe häufig von einer Grenzfläche zur anderen und bilden dabei Threading-Versetzungen. Ein

4. Ergebnisse

Durchtreten von Versetzungen durch die semi-kohärente Grenzfläche wurde nicht beobachtet. Die HRTEM-Untersuchungen haben belegt, dass die Ag/Ni-Grenzflächen semi-kohärent sind.

Tabelle 4-3: Zusammenfassung der Daten aus den Spannungs-Temperatur-Untersuchungen der Substrat-Krümmungs-Methode und der röntgenographischen Dehnungsermittlung. a) Darstellung der Fließspannungen bei Raumtemperatur σ_{RT} nach Heiz-Kühl-Zyklen bis 400°C und bis 500°C, sowie die thermoelastischen Geraden, aus den Experimenten und aus den Materialparametern berechnet.

Probenbezeichnung	σ_{RT} (bis 500°C) [MPa]	σ_{RT} (bis 400°C) [MPa]	Thermoelastische Gerade [MPa/K]	Theoretische thermoelastische Gerade [MPa/K]
Substrat-Krümmungs-Methode:				
Ag 800	105	60	-2,3	-2,0
Ni 900	450	435	-2,7	-2,5
Ni 950	-	245	-2,7	-2,5
8x100	740	730	-2,8 bis -2,9	-2,5
4x100	-	730	-2,9	-2,5
6x133	595	-	-2,8	-2,5
4x200	530 bis 540	535	-2,8	-2,5
2x200	-	510	-2,8	-2,5
2x400	390	380	-2,8	-2,5
Röntgenographische Dehnungsermittlung:				
8x100	-	500 (Ag)	-2,1 (Ag)	-2,0 (Ag)
		820 (Ni)	-3,1 (Ni)	-2,9 (Ni)
		660 (Mittelwert)	-2,7 (Mittelwert)	-2,5 (Mittelwert)
2x400	-	150 (Ag)	-2,3 (Ag)	-2,0 (Ag)
		390 (Ni)	-3,1 (Ni)	-2,9 (Ni)
		270 (Mittelwert)	-2,7 (Mittelwert)	-2,5 (Mittelwert)

4. Ergebnisse

b) Darstellung der Temperatur und der Spannung zu Beginn der plastischen Verformung, sowie die Spannungshysterese.

Probe	Beginn der plastischen Verformung		Hysterese	
	Spannung [MPa]	Temperatur [°C]	bis 500°C	bis 400°C
Substrat-Krümmungs-Methode:				
Ag 800	-80	100	240	150
Ni 900 / Ni 950	-140	190	435	290
8x100	-100	240 bis 290	240	70
4x100	-	-	-	-
6x133	-100	260 bis 300	290	-
4x200	-110 bis -190	260 bis 300	400	395
2x200	-200	250	-	-
2x400	-100 bis 200	200	515	295
Röntgenographische Dehnungsermittlung:				
8x100	-130 (Ag) keine (Ni) -	300 (Ag) keine (Ni) -	-	150 (Ag) 30 (Ni) 70 (Mittelw.)
2x400	-110 (Ag) -360 (Ni) -	160 (Ag) 280 (Ni) -		430 (Ag) 260 (Ni) 300 (Mittelw.)

5. Diskussion

In diesem Kapitel werden die Herstellungsparameter und die präsentierten Ergebnisse der Spannungs-Temperatur-Messungen, der Nanoindentation und der *in situ* TEM-Versuche diskutiert. Es wird auf die Möglichkeiten zur Herstellung von (100) und (110) orientierten Ag/Ni-Multilagenschichten auf (0001) Al₂O₃- und (100) Si-Substraten eingegangen. Die während den Experimenten festgestellten Veränderungen durch Degradation werden analysiert und die Ursachen dieser Schädigungen werden mit Hilfe der Diffusion und den Erkenntnissen aus FIB- und Spannungs-Temperatur-Untersuchungen diskutiert.

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften, also die Experimente zur Substrat-Krümmungs-Methode und der röntgenographischen Spannungsmessung, werden in direkten Vergleich zueinander gesetzt. Ebenso werden Gemeinsamkeiten aus diesen Untersuchungen mit bestehenden Modellen zur Versetzungsbewegung in dünnen Schichten verglichen. Weiterhin werden die experimentell ermittelten Härtewerte mit Hilfe eines neuen Ansatzes zur Bestimmung der Härte so modifiziert, dass die Abhängigkeit $H \sim \lambda^\alpha$ diskutiert werden kann. Dabei ist unter Anderem von Interesse, dass der E-Modul des Ni mit 305 MPa mehr als doppelt so groß ist als der von Ag, der 120 MPa beträgt.

Die Untersuchungen der Mikrostruktur während der *in situ* TEM-Experimente wird verwendet, um einen Zusammenhang zwischen den beobachteten Versetzungsstrukturen bzw. -bewegungen mit den Schichtspannungen und mit den Modellen nach Nix [02, 03], von Blanckenhagen [04, 05] und Li [06] zu ermitteln.

5.1 Bestimmung der Herstellungsparameter

Tabelle 4-1 enthält die Herstellungsparameter der Ag/Ni-Multilagenschichten und die Ergebnisse zu den Versuchen, Ag und Ni epitaktisch aufzudampfen. Sie zeigt, dass Ag nur auf (111) orientierten Si-Substraten bei 300°C epitaktisch aufwächst.

Eine genauere Betrachtung der Ergebnisse zu Untersuchungen der Mikrostruktur von Ag/Ni-Multilagenschichten auf anderen Substraten zeigt, dass die Ag- und Ni-Lagen auf dem Al₂O₃-Substrat eine kleine Population an Kristallen gebildet haben, die in einer Domänenstruktur aufgewachsen sind und damit auch Ansätze an epitaktischem Wachstum zeigen. Möglicherweise könnte die Veränderung einiger Bedampfungsparameter wie

5. Diskussion

Temperatur und Abscheidungsrate das Ergebnis zugunsten einer epitaktischen (111) Ag/Ni-Multilagenschicht verbessern. Hinweise dafür liefern uns die Unterschiede der Proben auf (111) Si-Substraten, die bei 30°C und bei 300°C aufgedampft wurden. Eine Erhöhung der Substrattemperatur von Raumtemperatur auf 300°C führt dort zu den erwünschten epitaktischen Strukturen. Jedoch wird dadurch eine verstärkte Inselbildung verursacht [55], was vor allem die Herstellung von Ag-Lagen erschwert, insbesondere wenn diese geringe Lagendicken aufweisen. Im Gegensatz dazu führt eine Temperatur von 30°C, unabhängig vom verwendeten Substrat, zu einer polykristallinen Struktur der Schichten und damit zu einem nicht zufrieden stellenden Ergebnis.

Von besonderem Interesse wäre die Herstellung von epitaktischen (100) orientierten Ag/Ni-Multilagenschichten zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften. Die Herstellung von (100) orientierten Ag/Ni-Multilagenschichten ist unter Umständen auf (100) Si-Substraten möglich. Abbildung 4-2 zeigt Anteile aus epitaktischen (100) orientierten Domänen in den Ag/Ni-Multilagenschichten auf (100) Substraten. Eine Erhöhung der Bedampfungstemperatur von Raumtemperatur auf 300°C führt auf (111) orientierten Substraten zu den gewünschten epitaktischen Schichten. Das legt ebenfalls den Schluss nahe, dass eine Veränderung der Substrattemperatur auf beispielsweise 200°C oder 350°C die Mikrostruktur auf (100) Si-Substraten verbessern könnte. Da diese Versuche sehr zeitaufwändig sind, konnten im Zuge dieser Arbeit leider keine weiteren Bedampfungsexperimente durchgeführt werden um diese Vermutung zu bestätigen. Die finale Herstellung von epitaktischen Ag/Ni-Multilagenschichten erfolgte schließlich auf (111) orientierten Si-Substraten bei 300°C.

Ein weiterer entscheidender Punkt ist die Lagendicke; die dünnste an TEM-Proben ermittelte Ag- und Ni-Lagendicke betrug ~80 nm. Ein Fehler bei der Bestimmung der Abscheideraten hat zu dünneren Lagen geführt, einige der 8x100 sind nicht 100 nm dick geworden, sondern haben Lagendicken von 80 bis 100 nm. Einige 8x100 Proben weisen eine geringfügige Oberflächenstörung durch Grübchen auf. Nur Proben mit dünnen Lagen von 80 nm bis 90 nm weisen diese Grübchen auf. Des Weiteren wurden Versuche unternommen, Schichten mit Lagendicken von nominell 80 nm herzustellen, das entspricht einer wahren Lagendicke von ungefähr 60 nm. Die einzelnen Lagen dieser Schichten waren jedoch nicht geschlossen.

Um die thermomechanischen Eigenschaften von Ni-Einzelschichten auf Si-Substrat untersuchen zu können, wurden Substrate verwendet, die beidseitig mit einer dünnen Ag-Schicht versehen wurden. Die Mikrostruktur der Ag-Schichten beeinflusst die

Anfangskrümmung, dadurch kann sich eine konstante Verschiebung der Spannungs-Temperatur-Kurve ergeben. Somit ergeben sich Unterschiede in den Fließspannungen der Proben 900 Ni und 950 Ni (Abbildung 4-18). Die Fließspannungen der 950 Ni sind mit 245 MPa verhältnismäßig klein. Die Ag-Schicht auf der Rückseite der 900 Ni zeigt große trübe Bereiche, die auf eine Mikrostruktur hinweisen, die nur wenige epitaktische Bestandteile aufweist. Die Gesamtspannung wird beeinflusst durch die Festigkeit der Schicht auf der Rückseite des Substrates. Da polykristalline Schichten höhere Festigkeiten aufweisen als epitaktische Schichten [30] wird durch eine nicht epitaktische Rückseitenbeschichtung die gemessene Spannungs-Temperatur-Messung zu niedrigeren Werten hin verschoben. Die Mikrostruktur der 950 Ni zeigt keine sichtbaren Abweichungen in ihrer epitaktischen Mikrostruktur.

5.2 Veränderung der Mikrostruktur durch Heiz-Kühl-Zyklen

Die Veränderungen der Mikrostruktur während der Heiz-Kühl-Zyklen werden durch die Diffusion des Ni in der Ag-Matrix verursacht. Eine einfache Abschätzung des Diffusionsweges mit der Einstein-Smoluchowski-Gleichung zeigt den mittleren Diffusionsweg der Ag- bzw. Ni-Atome in der Ag- bzw. Ni-Matrix.

$$x^2 = 2Dt(T) \quad (5-1)$$

Die Zeit t ist eine Funktion der Temperatur T der Heiz-Kühl-Zyklen, die eine definierte Heiz-/Kühlrate von 6 K/min haben. Die temperaturabhängigen Diffusionskonstanten wurden anhand von

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right), \quad (5-2)$$

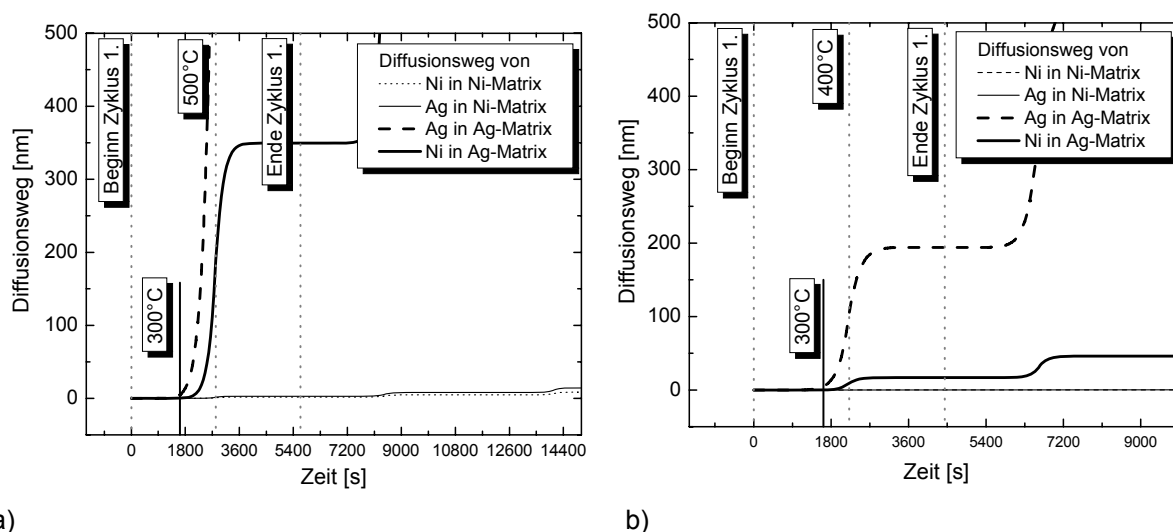
mit den Literaturwerten für D_0 und Q (Tabelle 2-1), der Loschmidtschen Zahl R und der Versuchsdauer $t(T)$ der Heiz-Kühl-Zyklen berechnet. In den Abbildungen 5-1 a) und b) ist der Diffusionsweg der Ag- und Ni-Atome in Ag- bzw. Ni-Matrix über die Zeit für jeweils drei Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C und bis 400°C aufgetragen. In beiden Auftragungen überwiegt der Diffusionsweg der Ag- und Ni-Atome in der Ag-Matrix deutlich gegenüber dem Diffusionsweg in einer Ni-Matrix. Der Diffusionsweg in einer Ni-Matrix ist vernachlässigbar klein. Ebenso ist aus den Diagrammen der große Unterschied des mittleren Diffusionsweges zwischen den bis 500°C und den bis 400°C zyklisierten Proben ersichtlich.

5. Diskussion

Der mittlere Diffusionsweg der Ni-Atome in einer Ag-Matrix beträgt 350 nm nach dem ersten Zyklus bis 500°C und 20 nm nach einem Zyklus bis 400°C. Dass die berechneten Diffusionswege nur eingeschränkt auf das reale Verhalten der Ag/Ni-Multilagenschichten übertragbar sind, wird in den Abbildungen 4-13 a) und b) gezeigt. In diesen treten Veränderungen der Mikrostruktur nicht im selben Maß auf, in dem sie laut Abbildung 5-1 a) auftreten sollten. Vielmehr wurden bei einer 8x100 nach einem Heiz-Kühl-Zyklus bis 500°C sehr geringe Mikrostrukturveränderungen beobachtet (Abbildung 4-13 a)), welche die Bildung einer Pore in der untersten, 90 nm dicken Ag-Lage umfassen. Diese Veränderungen entsprechen einem Diffusionsweg von ungefähr 45 nm (Lagendicke/2) und sind nicht in allen Proben des Typs 8x100 zu finden. Der berechnete mittlere Diffusionsweg gibt keinen quantitativen Aufschluss über die Schädigungen, jedoch zeigt er, dass die Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C im Vergleich zu den Zyklen bis 400°C eine starke Belastung der Proben zur Folge hat. Während der *in situ* TEM-Untersuchungen wurde beobachtet, dass Versetzungsbewegungen im Ag ungefähr ab 300°C und im Ni ab 350°C auftreten. Diese Temperaturen stimmen mit dem Beginn der Diffusion in Abbildung 5-1 a) überein.

Bei der Spannungs-Temperatur-Messung der 6x133 werden Schädigungen frühestens nach zwei Zyklen beobachtet, bei der 4x200 erst nach drei Zyklen. Die Schwere der Veränderung ist nicht nur von der Lagendicke abhängig, sondern auch von der Schichtbeschaffenheit zu Beginn der Versuche sowie von den Druckspannungen. Ob dabei den Ni-Atomen ermöglicht wird, durch die Ag-Lage zu diffundieren und mit dem Si zu einem Ni-Silizid zu reagieren und somit eine Schädigung hervorzurufen, konnte nicht nachgewiesen werden, ist aber wahrscheinlich. Zu erwähnen ist noch, dass die Proben, die bis 400°C zyklisiert wurden, keinerlei Schädigungen aufweisen.

5. Diskussion



a) b)
Abbildung 5-1: Diffusionsweg in Abhängigkeit von der Zeit während mehrerer Heiz-Kühl-Zyklen. Die Zeit ergibt sich aus der Heiz-/Kühlrate der Spannungs-Temperatur-Messung. Der Diffusionsweg der Ag- und Ni-Atome in Ag-Matrix überwiegt dem in der Ni-Matrix. a) Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C. b) Heiz-Kühl-Zyklen bis 400°C.

5.3 Spannungs-Temperatur-Untersuchungen

Die Zusammenfassung aller Daten aus den Spannungs-Temperatur-Zyklen in Tabelle 4-3 a) und b) zeigt deutlich die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der einzelnen Untersuchungsparameter.

Die Fließspannungen der bis 500°C zyklerten entsprechen denen der bis 400°C zyklerten Proben. Es hat sich gezeigt, dass die Verfestigung durch plastische Verformung unabhängig von der maximalen Temperatur der Heiz-Kühl-Zyklen ist. Die plastische Verformung nimmt mit kleiner werdender Lagendicke ab und ist unabhängig von der Gesamtschichtdicke. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Fließspannung gleicher Lagendicken vergleichbare Werte annimmt. Die Gesamtschichtdicke hat keinen Einfluss auf die Fließspannung, die Lagendicke allein ist festigkeitsbestimmend. Die Festigkeit wird durch die kleinste Dimensionsgröße bestimmt, ähnlich wie bei polykristallinen Schichten die kleinste Dimension die Fließspannung bestimmt, also entweder die Korngröße oder die Schichtdicke [05].

Die thermoelastischen Geraden der Ag/Ni-Multilagenschichten stimmen mit $-2,8 \pm 0,1$ MPa/K gut überein und verändern sich weder mit der Lagendicke noch mit der Gesamtschichtdicke. Bei polykristallinen Einzelschichten verändert sich die thermoelastische Gerade mit der Schichtdicke [30, 31]. Bei den Ag/Ni-Multilagenschichten verändert sich sowohl die Schicht- als auch die Lagendicke, die Steigung der thermoelastischen Geraden

5. Diskussion

bleibt dabei konstant. Bei den polykristallinen Schichten verändert sich die thermoelastische Gerade mit der Korngröße, die abhängig von der Schichtdicke ist. Das elastische Verhalten der Ag/Ni-Multilagenschichten unterliegt keiner Größenabhängigkeit. Die Steigung der thermoelastischen Gerade der Substrat-Krümmungs-Messung liegt nahe an der theoretischen Steigung für Ni. Ein Vergleich mit der röntgenographischen Dehnungsermittlung zeigt, dass die theoretischen Werte niedriger sind als die ermittelten. Damit lässt sich zu einem gewissen Maß die Diskrepanz zwischen dem theoretischen Mittelwert aus Ag und Ni und dem der Substrat-Krümmungs-Messung erklären. Hinzu kommen die starken Unterschiede der elastischen Konstanten vom Ni und Ag, der $G_{\{111\}\langle 110 \rangle}$ des Ni ist um den Faktor drei höher als der für Ag. Angewendet auf das Voigt-Modell für iso-Dehnung bedeutet das, dass ein Großteil der Spannungen auf den Ni-Lagen lasten, die damit auch einen größeren Anteil am thermoelastischen Verhalten haben. Verwendet man die Steigungen für Ag- und Ni-Lagen aus der röntgenographischen Dehnungsmessung und setzt sie in selbe Verhältnis wie ihre Schubmodule ($G_{Ag}/G_{Ni} \sim 1/3$) ergibt sich eine Steigung der thermoelastischen Gerade von -2,75 MPa/K, die sehr gut mit den Werten der Substrat-Krümmungs-Methode übereinstimmt.

In Tabelle 4-3 b) wird der Beginn der plastischen Verformung gekennzeichnet durch die Spannung und die Temperatur, bei der eine Abweichung vom linearen thermoelastischen Verhalten auftritt. Die Experimente zur Substrat-Krümmungs-Methode zeigen, dass die plastische Verformung der Ag/Ni-Multilagenschichten bei Druckspannungen von 100 bis 200 MPa und Temperaturen von 200°C bis 300°C beginnt.

Die röntgenographisch ermittelten Spannungen in Abbildungen 4-28 a) und b) (s. Kapitel 4.2.2) zeigen die Ag- und Ni-Spannungen getrennt voneinander. Da diese Versuche mit einer kleineren Heiz-Kühl-Rate von 3 bis 4 K/min durchgeführt wurden, ergeben sich im Fall der 2x400 niedrigere Spannungen. Dies erklärt die Diskrepanz zwischen den Filmspannungen der Substrat-Krümmungs-Messungen und den berechneten Mittelwerten aus den Ag- und Ni-Einzelspannungen (Abbildung 4-29 a) und b)).

Die Filmspannungen verteilen sich gleichmäßig auf die Ag- und Ni-Lagen in Abhängigkeit der biaxialen E-Module [53]; die Gesamtdehnung der Ag/Ni-Multilagenschicht entspricht den Dehnungen der Einzellagen. In Abbildungen 4-30 a) und b) sind die Dehnungen des Ag und des Ni getrennt voneinander aufgetragen. Nur in dem Bereich, in dem sowohl im Ag als auch im Ni plastische Verformung auftritt, ist iso-Dehnung vorhanden. In Bereichen, in denen die elastischen Dehnungen des Ag und Ni nicht übereinstimmen, muss die Differenz der elastischen Dehnungen durch plastische Dehnung ausgeglichen werden.

5. Diskussion

Abbildung 4-28 b) und 4-30 b) zeigen, dass die Ni-Lagen der 8x100 nur elastisch gedehnt werden und die Ag-Lagen nur geringfügig plastisch verformen. Das Plateau wird aus drei Messpunkten gebildet und kennzeichnet das Vorhandensein plastischer Verformung zwischen 30°C und 60°C. In den folgenden Betrachtungen wird davon ausgegangen, dass es sich bei den Spannungen des Ag um Fließspannungen handelt.

Sollten sich die Ni-Lagen in den Experimenten der Substrat-Krümmungs-Methode bis 500°C ebenfalls nur elastisch verhalten, wären die dort ermittelten Werte für die Fließspannungen zu niedrig. Allerdings zeigen diese Untersuchungen ein ausreichend großes Maß an plastischer Verformung, die vermutlich nicht ausschließlich von den Ag-Lagen getragen wird. Die *in situ* TEM-Untersuchungen haben ebenfalls gezeigt, dass die Ni-Lagen ab Temperaturen zwischen 350°C und 400°C Versetzungsbewegungen und damit plastische Verformung zeigen.

Der Beginn der plastischen Verformung zeigt eine leichte Steigung in den Werten für Spannung und Temperatur mit kleiner werdender Lagendicke. Diese liegen bei Spannungen zwischen -100 und -200 MPa und 200°C bis 300°C. Für die Ag-Lagen der 8x100 beginnt die plastische Verformung bei einer Druckspannung von 130 MPa bei einer Temperatur von 300°C. Bei der 2x400 betragen diese Werte 110 MPa und 160°C und stimmen mit denen der Substrat-Krümmungs-Methode bis 400°C überein. Betrachtet man die Ni-Lagen, so zeigt sich bei der 8x100, dass sich das Ni nicht oder nur sehr geringfügig plastisch verformt. In der 2x400 beginnt sich die Ni-Lage bei -360 MPa und 280°C plastisch zu verformen. Die Spannungshysterese nimmt mit der Lagendicke ab und ist bei Heiz-Kühl-Zyklen bis 400°C um ein Vielfaches kleiner als bei Zyklen bis 500°C. Die Spannungshysterese in den Ag-Lagen ist bei der 2x400 größer als die der Ni-Lage mit 260 MPa. Bei der 8x100 beträgt die Hysterese 150 MPa bei Ag und 30 MPa bei Ni. Diese Daten zeigen, dass ein Großteil der plastischen Verformung durch das Ag bestimmt und auch von diesem getragen wird. Die Steigung der thermoelastischen Gerade wird durch die Ni-Lagen bestimmt; die Fließspannung ist vom Mittelwert der Fließspannungen der beteiligten Materialien sowie von der Lagendicke abhängig.

Die geläufigsten Modelle, die zur Beschreibung des Verfestigungsmechanismus durch Versetzungsbewegung herangezogen werden, sind das Nix-Freund-Modell [01, 02, 03] und seine Modifikationen und ein Quellen-Modell nach von Blanckenhagen [04, 05]. Das Nix-Freund-Modell beschreibt einkristalline Schichten, das Quellen-Modell wird für polykristalline Schichten herangezogen. Die mit dem Nix-Freund-Modell berechneten Spannungen (Gleichung (2-1)) stehen nicht in Übereinstimmung mit dem Verhalten der

5. Diskussion

Ag/Ni-Multilagenschichten. Bei diesem Modell werden Bildkräfte und Fehlpassungsversetzungen nicht berücksichtigt. Die Spannungen steigen nicht im selben Maße mit der Lagendicke an, wie es im Experiment ermittelt wurde. Abbildung 5-2 zeigt die biaxialen Fließspannungen der Ag/Ni-Multilagenschichten im Vergleich zu den kritischen Spannungen in der Gleitebene. Der Schmid-Faktor zwischen den Schubspannungen in der Gleitebene ($\bar{1}11$); $[110]$ und den Zugspannungen beträgt 0,184. Die Spannungen der verwendeten Modelle wurden getrennt für Ag und Ni berechnet, um anschließend mit Gleichung (3-5) in mittlere Spannungen einer Ag/Ni-Multilagenschicht umgerechnet zu werden.

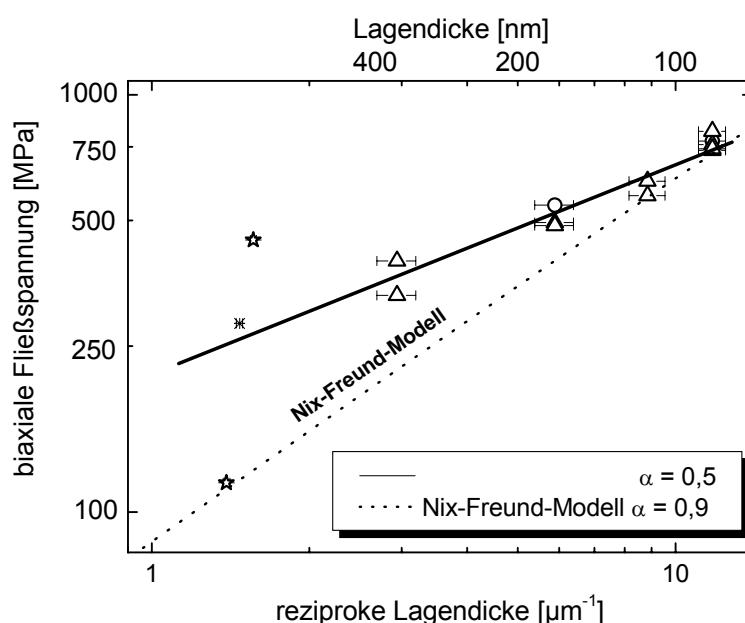


Abbildung 5-2: Doppeltlogarithmische Auftragung der Fließspannung über die reziproke Lagendicke der Spannungs-Temperatur-Messungen bis 400°C und 500°C und dem Nix-Freund-Modell für die Ag/Ni-Multilagenschicht.

In einem erweiterten Nix-Freund-Modell (Gleichung (2-3)), das die Bildkräfte an den Grenzflächen mit einbezieht, wird die Schichtdicke durch Fehlpassungsversetzungen an den Grenzflächen eingengt (s. Kapitel 2-1). Um den Einfluss der Bildkräfte zu verdeutlichen, wurde hier von einer beidseitigen Einengung s_1 und s_2 von 20 nm ausgegangen. Für $s_1 = s_2 = 0$ entspricht die Funktion dem Nix-Freund-Modell (Gleichung (2-1)). Die Einengung von 20 nm wurde anhand der durchgeführten TEM-Untersuchungen bestimmt; der mittleren Abstand, den Versetzungshalbbringe von der Grenzfläche einnehmen, beträgt ungefähr 10 nm. Um den Einfluss der Parameter s_1 und s_2 zu verdeutlichen, wurde bewusst ein hoher Wert gewählt. Dieses erweiterte Modell hat zur Folge, dass der negative Exponent α mit der Einengung $s_{1,2}$ wächst. Die Parameter haben vor allem eine Auswirkung auf die Spannungen

5. Diskussion

in dünnen Schichten. In Abbildung 5-3 mit $s_{1,2} = 20$ nm beträgt $\alpha = 1,1$, im Gegensatz zum Nix-Freund-Modell ($s_{1,2} = 0$ nm), bei dem $\alpha = 0,9$ beträgt. Der experimentell ermittelte Anstieg der Fließspannung mit der reziproken Lagendicke λ beträgt $\alpha = 0,5$.

Dieses Modell bewirkt eine Anpassung des Nix-Freund-Modells an das plastische Verhalten von polykristallinen Schichten, welche ein α von 0,8 bis 1,2 zeigen [22]. Um die Festigkeit von epitaktischen Multilagenschichten beschreiben zu können, müsste das Modell einen kleineren Exponenten haben, die Erweiterung des Nix-Modells bewirkt einen gegenteiligen Effekt.

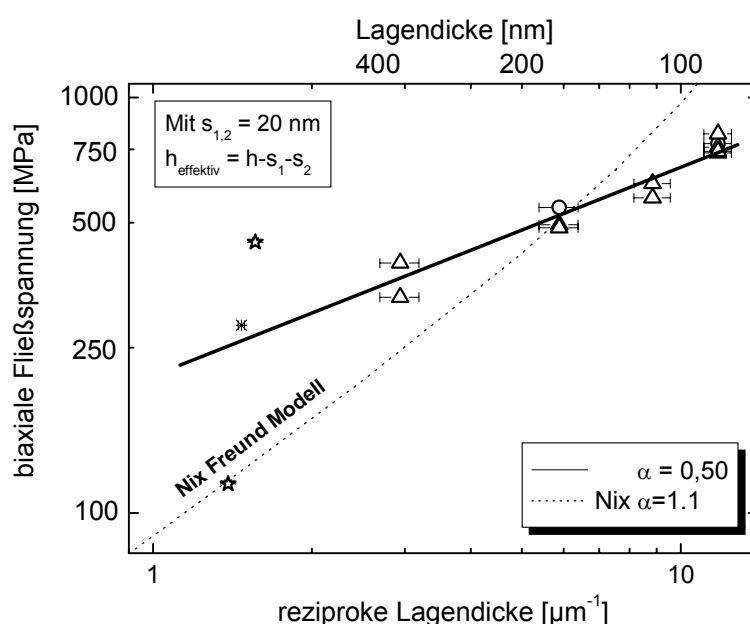


Abbildung 5-3: Fließspannung über die reziproke Lagendicke der Spannungs-Temperatur-Messungen bis 400°C und 500°C und dem erweiterten Nix-Freund-Modell.

Zusätzlich zu dem erweiterten Nix-Freund-Modell wird in Abbildung 5-4 der Einfluss der Fehlpassungsversetzungen an den Grenzflächen auf die Threading-Versetzung nach Nix [02] berücksichtigt (Gleichung (2-4)). Der Abstand der Fehlpassungsversetzungen wurde mit $w = 1,7$ nm angegeben, das entspricht dem Abstand der Fehlpassungsversetzungen in den Ag/Ni-Multilagenschichten. Die dabei ermittelten Spannungen steigen noch stärker mit kleiner werdenden Schichtdicken an, der Anstieg der Spannungen ist nicht linear für dicke Schichten und beträgt $\alpha = 0,9$, mit dünner werdenden Schichtdicken nimmt α immer weiter zu. Die nach dem Nix-Freund-Modell berechneten Spannungen steigen unabhängig von der Komplexität der Modifikationen des Modells stärker an als die Fließspannungen der epitaktischen Ag/Ni-Multilagenschichten. Eine Übereinstimmung mit dem Modell von Nix-

5. Diskussion

Freund besteht nicht. Dies wird durch einen Versetzungsmechanismus verursacht, der sich vom diesem Modell unterscheidet. In Kapitel 4.3 wird dieser Versetzungsmechanismus beschrieben. Da die Plastizität der Ag/Ni-Multilagenschichten über Versetzungshalbringe abläuft und nicht über Threading-Versetzungen, war eine Übereinstimmung mit dem Modell nicht zu erwarten.

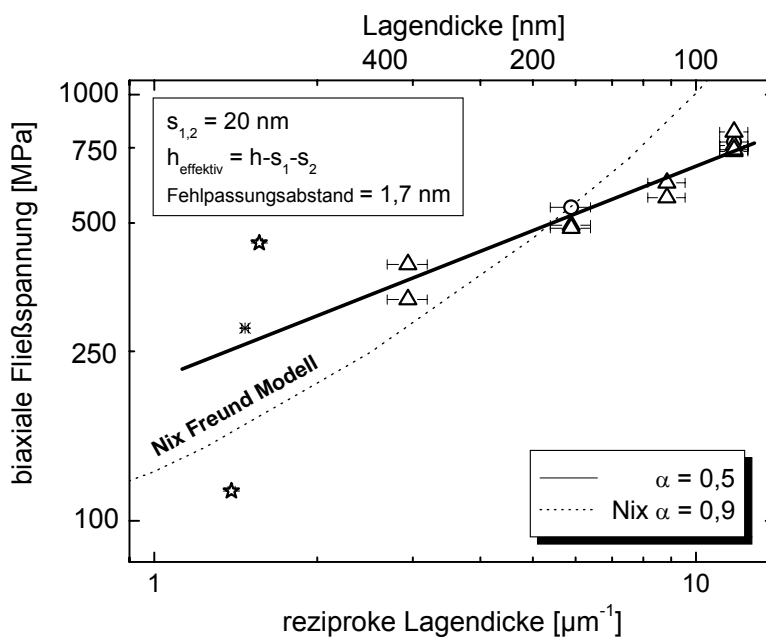
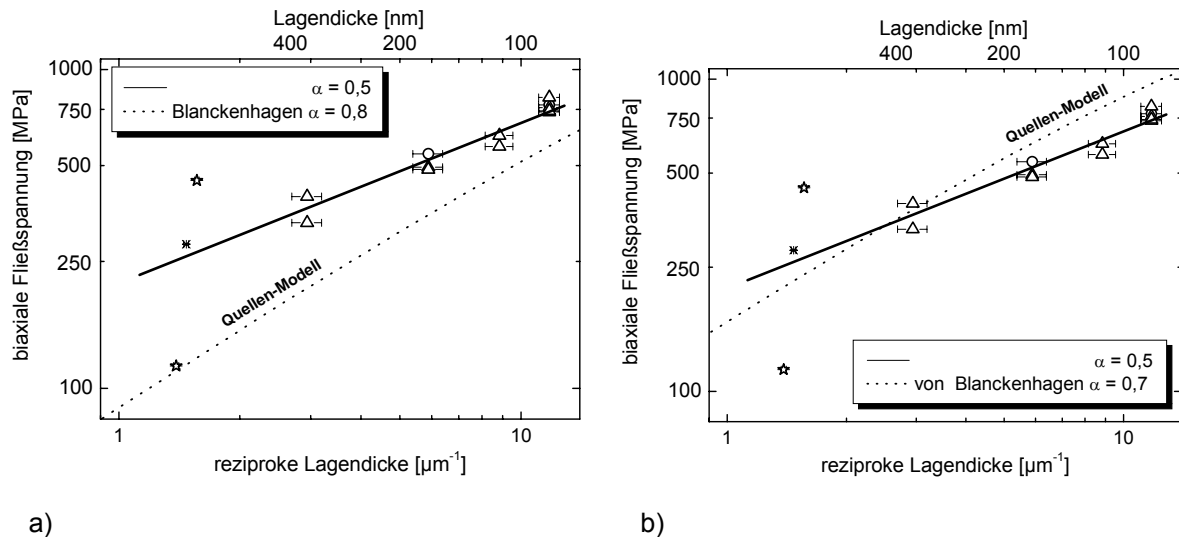


Abbildung 5-4: Fließspannung über die reziproke Lagendicke der Spannungs-Temperatur-Messungen bis 400°C und 500°C und dem erweiterten Nix-Freund-Modell inklusive dem Einfluss von Bildkräften und Fehlpassungsverstetzungen.

Die mit dem Quellenmodell [04, 05] berechneten Spannungen, dargestellt in den Abbildungen 5-5 a) und b) liefern mit $\alpha = 0,8$ eine bessere Übereinstimmungen mit den Fließspannungen der Ag/Ni-Multilagenschichten als die nach dem Modell von Nix [02] berechneten Spannungen. Dabei ist zu beachten, dass in Abbildung 5-5 a) eine Quellgröße verwendet wurde, die einem Viertel der Lagendicke entspricht. In Abbildung 5-5 b) wird die Breite der Versetzungshalbringe als Quellgröße verwendet ($1/9$ der Lagendicke), die aus den TEM-Untersuchungen gewonnen wurden. Diese praxisnahe Quellgröße führt zu höheren Spannungen und zu einer Verminderung von α auf 0,7, also zu einem etwas flacheren Spannungsanstieg mit kleiner werdenden Lagendicken. Damit nähert sich das Modell den Spannungswerten der Ag/Ni-Multilagenschichten und ihrer Lagendickenabhängigkeit an. Übereinstimmungen der Versetzungsbewegung des Quellen-Modells mit dem beobachteten Verhalten liegen in der Quellgröße und in der Expansion der Versetzungshalbringe bis zur

5. Diskussion

Grenzfläche. Das Modell bezieht sich jedoch auf Körner, die Quelle ist auf allen Seiten von Grenzflächen umgeben. Das Versetzungsmodell nach von Blanckenhagen reproduziert die Spannungen der gemessenen Ag/Ni-Multilagenschichten unzureichend.



a) b)
 Abbildung 5-5: Fließspannung über die reziproke Lagendicke der Spannungs-Temperatur-Messungen bis 400°C und 500°C und den Spannungen, die sich mit dem Quellen-Modell nach von Blanckenhagen ergeben. a) Quellgröße = 1/4. b) Quellgröße = 1/9.

Die Darstellung der biaxialen Fließspannungen der Ag/Ni-Multilagenschichten über die reziproke Lagendicke zeigt eine $\sigma \sim \lambda^{-0,5}$ Abhängigkeit, ebenso wie sie vom Hall-Petch-Verhalten bekannt ist. In Abbildung 5-6 werden die Spannungen des Hall-Petch-Modells den biaxialen Filmspannungen der Ag/Ni-Multilagenschichten gegenübergestellt. Die über Ag und Ni gemittelten Hall-Petch-Spannungen sind linear über die Wurzel der Lagendicke aufgetragen. Sie werden nach Gleichung 2-6 mit $\sigma_{0Ag} = 105$ MPa und $\sigma_{0Ni} = 450$ MPa berechnet, die sich aus den Fließspannungen der Ag- und Ni-Einzelschichten ergeben, sowie der der Größe $\sigma_{krit} = G/30$. Die so berechneten Fließspannungen des Hall-Petch-Modells liegen weit unterhalb der Spannungen der Ag/Ni-Multilagenschichten. Übereinstimmungen mit dem Hall-Petch-Mechanismus sind durch $\alpha = 0,5$ vorhanden, durch die starken Unterschiede in den Absolutwerten ist ein Vergleich jedoch nur eingeschränkt möglich.

Übereinstimmungen existieren auch mit den beobachteten Versetzungsbewegungen in den Ag/Ni-Multilagenschichten. Versetzungen stauen sich an einer Grenzfläche und können durch Spannungsaufbau Versetzungsbewegung im gegenüberliegenden Korn bzw. in der gegenüberliegenden Lage initiieren. Dieser Vorgang wurde vor allem in den Ag/Ni-Multilagenschichten 6x133 und 8x100 beobachtet.

5. Diskussion

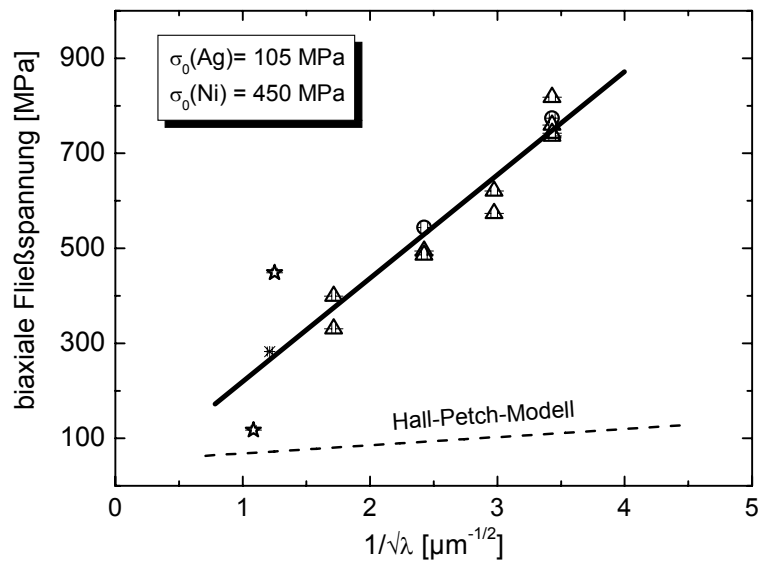


Abbildung 5-6: Fließspannung der Spannungs-Temperatur-Messungen bis 400°C und 500°C über die Wurzel der Lagendicke. Zusätzlich wurde das Hall-Petch-Modell für die gemittelten Werten des Ag und Ni aufgetragen.

Das Li-Modell (Gleichung (2-7)) baut auf dem Hall-Petch-Modell auf, Li *et. al* haben eine Abhängigkeit für einen beidseitigen Versetzungsaufstau in dünnen epitaktischen Schichten/Körnern modelliert. Die so berechneten Spannungen liegen näher an denen der Ag/Ni-Multilagenschichten als die des Hall-Petch-Modells, sie sind jedoch immer noch zu niedrig um ein übereinstimmendes Festigkeitsverhalten aufzuweisen.

Das verwendete Versetzungsmodell mit dem Ansatz, dass sich Versetzungen in entgegengesetzte Richtungen bewegen, stimmt mit der beobachteten Versetzungsbewegung überein, bei der sich Versetzungen ebenfalls an zwei gegenüberliegenden Grenzflächen aufstauen können. Dennoch besteht keine Übereinstimmung mit dem Hall-Petch- oder dem Li-Modell.

5. Diskussion

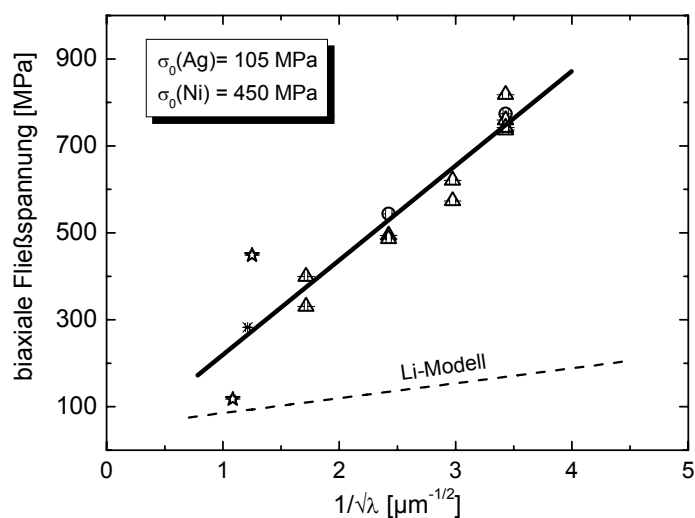


Abbildung 5-7: Fließspannung der Spannungs-Temperatur-Messungen bis 400°C und 500°C über die Wurzel der Lagendicke, sowie dem Li-Modell für die gemittelten Daten aus Ag und Ni.

Vergleicht man die Modelle mit den Daten, die aus den röntgenographischen Untersuchungen gewonnen wurden (Abbildung 5-8), muss beachtet werden, dass sich die 8x100 nur zum Teil plastisch verformt hat. Es ist also nur ein Vergleich mit den Fließspannungen der Ag-Lagen möglich, da sich die Ni-Lagen der 8x100 beim Heiz-Kühl-Zyklus bis 400°C nicht plastisch verformen. Die Steigung der Ag-Lagen in Abbildung 5-8 ist mit 0,9 fast doppelt so groß wie die Steigung der Ag/Ni-Multilagenschichten, die mit der Substrat-Krümmungs-Methode bis 500°C gemessen wurden.

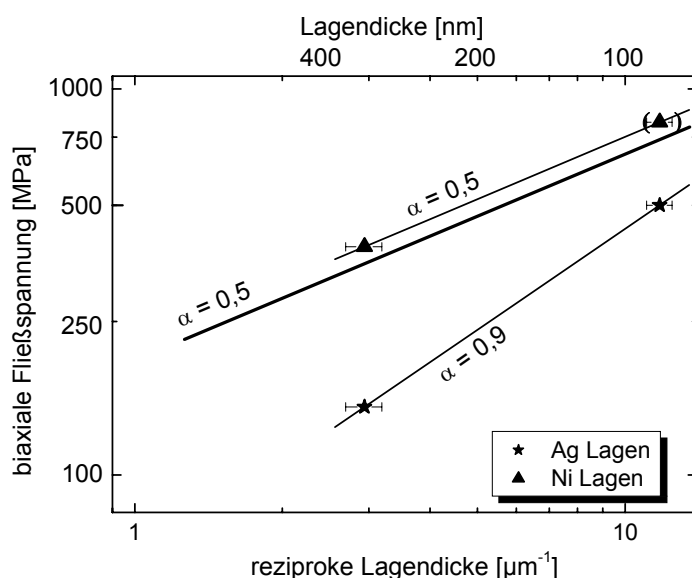
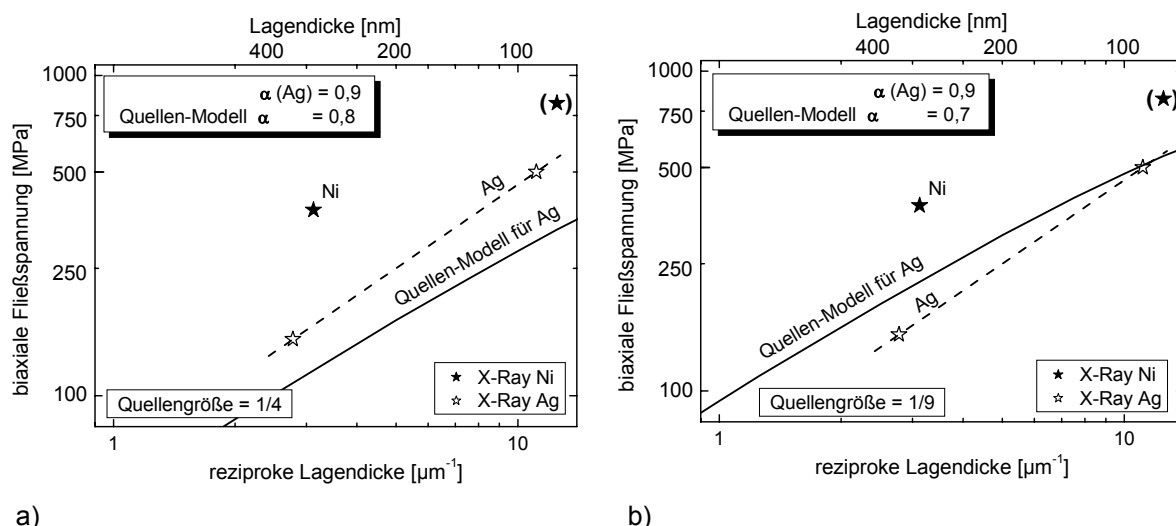


Abbildung 5-8: Fließspannung der röntgenographisch ermittelten bis 400°C Ag- und Ni-Lagen über die reziproke Lagendicke. Die Steigung der Ag/Ni-Multilagenschichten aus der Substrat-Krümmungs-Methode ist ebenfalls aufgetragen.

5. Diskussion



a) b)
Abbildung 5-9: Fließspannung der Ag- und Ni-Lagen der röntgenographischen Dehnungsmessung über die reziproke Lagendicke bis 400°C. a) Quellgröße = 1/4. b) Quellgröße = 1/9.

Ein Vergleich der Festigkeit der Ag-Lagen mit dem Quellen-Modell ($q = 1/4$ und $q = 1/9$) in den Abbildungen 5-9 a) und b) zeigt von allen untersuchten Modellen zur Festigkeitssteigerung die beste Übereinstimmung, sowohl in den Absolutwerten, als auch in der Festigkeitssteigerung in Abhängigkeit der Lagendicke. Insbesondere das Quellen-Modell mit der angepassten Quellgröße von $q = 1/9$ zeigt eine gute Annäherung an die Festigkeit und der Steigung α der Ag-Lagen. Ein Vergleich mit den Ni-Lagen ist nicht möglich, da sich die Ni-Lagen der 8×100 nur elastisch dehnen.

Aufgrund der Tatsache, dass nur eine 2×400 und eine 8×100 Probe mit diesem Verfahren untersucht wurden, kann es zu einer Verschiebung der Spannungswerte kommen; weitere Proben sind erforderlich, um eine genügend große Statistik an Messdaten zu erlangen

5.4 Nanoindentation

Die Ergebnisse zur Nanoindentation in Abbildung 4-32 zeigen die Veränderungen des Härteverlaufs in Abhängigkeit von der Eindringtiefe. Auffällig ist die Tatsache, dass die Ag/Ni-Multilagenschichten ein mit der Eindringtiefe veränderliches Härteverhalten aufweisen. Offensichtlich bildet der Ag/Ni-Metallverbund mit dem Si-Substrat einen „weichen“ Film auf einem „harten“ Substrat. Die obersten zwei Lagen können als „harte“ Ni-Lage auf „weicher“ Ag-Lage bzw. als „harter“ Film auf „weichem“ Substrat behandelt werden. Für Eindringtiefen, die kleiner sind als eine Lagendicke, werden dadurch die Härtewerte stark durch die Härte der steiferen Ni-Lage beeinflusst. Dieser Umstand macht es

5. Diskussion

notwendig, die Darstellung der Härte als Funktion der Lagendicke für Eindringtiefen vorzunehmen, die größer sind als die 2- bis 4-fache Lagendicke. Der Substrateinfluss macht sich ab einer Eindringtiefe von 50 bis 100 nm bemerkbar, das entspricht in einer 2x400 1/8 bzw. 1/4 der Lagendicke. Um den Substrateinfluss auszuschließen, müssen die Untersuchungen an Multilagenschichten durchgeführt werden, die eine Gesamtschichtdicke aufweisen, die um ein Vielfaches größer ist als 800 nm. Dadurch wird verhindert, dass die plastische Zone unterhalb des Indenters in Kontakt mit dem Substrat kommt. Dies konnte jedoch nicht durchgeführt werden, da der verwendete Probensatz nur eine Gesamtschichtdicke von 800 nm aufweist.

Bei geringeren Eindringtiefen wird die Härte vor allem von der obersten Lage und der Lage mit der höchsten Steifigkeit beeinflusst. Um die Härte des gesamten Ag/Ni-Verbundes zu betrachten, ist es notwendig, dass sich die plastische Zone über alle Lagen möglichst gleichmäßig verteilt ausbreitet. Das ist bei hohen Eindringtiefen der Fall. Dadurch würde sich der Substrateinfluss entsprechend stark auf die Härte Daten auswirken, aber man kann so die Härte Daten der Ag/Ni-Multilagenschichten adäquat miteinander vergleichen, um die Abhängigkeit der Härte von der Lagendicke zu bestimmen. Da die verwendeten Nanoindenter nur bis zu einer Härte von ~ 3 GPa messen konnten, war dies nicht möglich.

Die Nanoindentations-Versuche haben gezeigt, dass sich die Ag/Ni-Multilagenschichten bei Eindringtiefen zwischen 200 und 800 nm linear verhalten. Aufgrund des linearen Verhaltens und anhand eines neuen Ansatzes werden die Härte Daten für eine Eindringtiefe von 800 nm abgeschätzt. Bei diesem Ansatz werden die Härte Daten, die nach Beginn des Substrateinflusses ein lineares Verhalten aufweisen, bis auf eine Eindringtiefe von 800 nm extrapoliert (Abbildung 5-10). Es wird angenommen, dass der lineare Härteverlauf der ausgewählten Datenpunkte bis zu einer Eindringtiefe von 800 nm beibehalten wird.

Die so ermittelten Werte weisen eine deutliche Abhängigkeit der Härte von der Lagendicke auf. Die Härte Werte sind in Abbildung 5-11 über die reziproke Lagendicke aufgetragen. Die so ermittelten Härte Werte sind stark von der Härte des Si-Substrats beeinflusst. Mit Hilfe des beschriebenen neuen Ansatz ergibt sich eine Steigerung der Härte mit kleiner werdender Lagendicke für alle untersuchten Proben. Vor der Extrapolation ergab sich nur eine Härte Steigung für die Proben 8x100 und 6x133. Die Steigung von $\alpha = 0,3$ stimmt nicht mit der Steigung von $\alpha = 0,5$ aus der Substrat-Krümmungs-Methode überein. Obwohl die Steigungen nicht übereinstimmen, kann mit Hilfe dieses neuen Ansatzes zweifelsfrei gezeigt werden, dass die Härte mit dünner werdenden Lagen ansteigt.

5. Diskussion

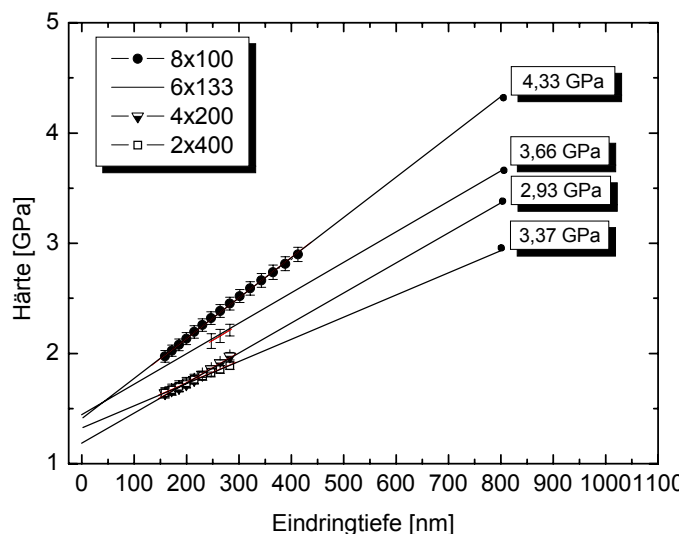


Abbildung 5-10: Extrapolation der Härte der Proben 8x100, 6x133, 4x200 und 2x400 bis zu einer Eindringtiefe von 800 nm.

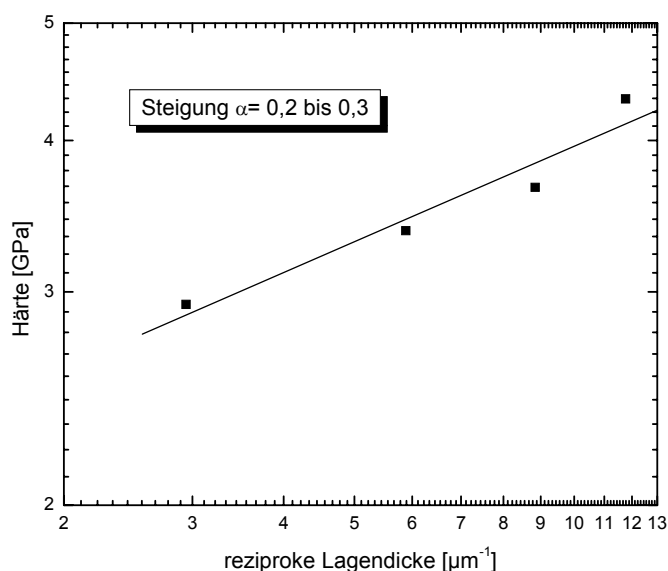


Abbildung 5-11: Doppeltlogarithmische Auftragung der Härte über die reziproke Lagendicke. Die Steigung beträgt $\alpha = 0,3$.

5.5 *In situ* Transmissionselektronenmikroskopie

Die Versetzungsbewegung in den TEM-Querschnittsproben beschränkt sich auf das Expandieren und Schrumpfen von Versetzungshalbringen. Threading-Versetzungen sind ebenfalls vorhanden, jedoch wurde eine Bewegung dieser kaum und wenn, dann nur in sehr geringem Ausmaß beobachtet. Dies kann jedoch durch die Probengeometrie bedingt sein, die zu einem einachsigen Spannungszustand führt, in dem die $\{111\}$ Gleitebenen bereits nach

5. Diskussion

wenigen 100 nm die freien Seitenflächen durchschneiden. Die mobilen Versetzungshalbringe zeigen zwei unterschiedliche charakteristische Formen. Sie bestehen sowohl aus runden, geschwungenen Formen oder setzen sich aus geraden Linien und scharfen Biegungen zusammen, ebenso existieren auch Mischformen. Die Fortbewegung der halbrund geformten Versetzungen erfolgt tangential zu dem Halbbogenmittelpunkt, dargestellt in Abbildung 5-12. Häufig verändert sich dabei die Krümmung und Breite des Halbbogens nicht, die Verankerungspunkte bleiben stationär. Bei den Versetzungshalbringen aus geraden Linien und scharfen Biegungen bewegen sich die Versetzungen senkrecht zu den linearen Bestandteilen der Versetzung, die Verankerungspunkte an der Grenzfläche bewegen sich dabei ebenfalls (Abbildung 4-40).

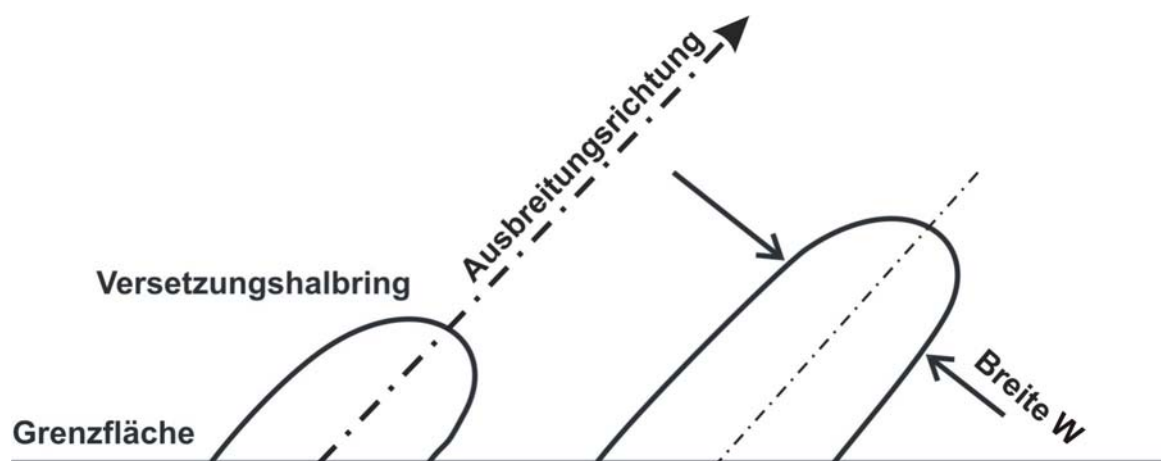


Abbildung 5-12: Schematische Darstellung der am häufigsten beobachteten Versetzungshalbringe und ihre Fortbewegungsart.

Die unterschiedlichen Formen und Bewegungen lassen vermuten, dass die scharfen Biegungen durch Kinken/Stufen zustande kommen. Die Kinken/Stufen sind durch das Schneiden zweier Versetzungen entstanden. Diese Versetzungen entstehen durch das Überschlagen von Versetzungshalbringen von einer Grenzfläche zur anderen, bzw. durch das Schneiden von Versetzungen miteinander.

Während der *in situ* Versuche wurden vor allem die größeren Versetzungshalbringe beim Expandieren und Schrumpfen beobachtet. Sobald ein Versetzungshalbring die gegenüberliegende Grenzfläche erreicht, bleiben die Flanken des Halbringes als Threading-Versetzungen bestehen. Ein Ausheilen der Threading-Versetzungen war nur möglich, indem sie die Schicht durch die freie Oberfläche verlassen, die durch die Probenpräparation gegeben ist.

5. Diskussion

Bei den Versetzungen mit Kinke/Stufe verläuft die Ausbreitungsrichtung nicht senkrecht zu den Grenzflächen, sondern senkrecht zu den linearen Versetzungslinien. Durch die unterschiedliche Ausbreitungsrichtung verändert sich die zur Fortbewegung benötigte Spannung. Neben der Vergrößerung der Versetzungslänge beim Expandieren bewegen sich die Enden der Versetzungen entlang der Grenzfläche. Da die Verankerungspunkte an den Grenzflächen meist stationär bleiben, oder nur kurz in der letzten Phase ihrer Bewegung mobil werden, ist das Verhalten der eckigen Versetzungen stark unterschiedlich zum Verhalten der runden Versetzungen. Es wird davon ausgegangen, dass die Versetzungen auf den $\{111\}$ Ebenen gleiten. Die Gleitrichtungen der Versetzungen können von der $\langle 110 \rangle$ Gleitrichtungen abweichen.

Bei den TEM-Mikrostrukturuntersuchungen der 8x100 und 6x133 wurde in den meisten Fällen festgestellt, dass sich die Versetzungen mit gleich bleibender Versetzungshalbringbreite durch die Lagen bewegen und dabei geradlinige Versetzungen an ihren Flanken hinterlassen, die zu Threading-Versetzungen werden, nachdem die Versetzung die gegenüberliegende Grenzfläche erreicht hat. Einige dieser Threading-Versetzungen haben sich während der weiteren Durchführung der *in situ* Versuche mit kleinen, schrittweise durchgeführten Bewegungen bis zu freien Oberfläche bewegt und sind dabei ausgeheilt. Bei den Proben 4x200 und 2x400 haben die Versetzungshalbringe einen größeren Durchmesser. Während der Bewegung haben die Versetzungshalbringe mit einer ihrer Flanken die freie Oberfläche berührt, diese Gleitspur unterscheidet sich von den zuvor beschriebenen Beobachtungen. Die andere Flanke zeigte unterdessen eine gerade verlaufende Versetzung. Aus diesen Gründen wurde die Breite der Versetzungshalbringe als ausschlaggebend für die Höhe der Fließspannungen angenommen.

Das Auszählen des Abstandes der „Grenzfläche“ zu dem „tiefsten Punkt des Versetzungshalbringes“ einer 4x200 (Abbildung 5-13) zeigte, dass die Abstände innerhalb der Ag- und Ni-Lagen sich nicht voneinander unterschieden, die mechanischen Eigenschaften sowie die Gitterparameter hatten keinen Einfluss auf die Verteilung. Weiterhin ist die Verteilung verhältnismäßig breit, der Großteil der Abstände lag zwischen 5 und 15 nm. Im Gegensatz zu der unten aufgeführten Auszählung der Breite der Versetzungshalbringe w findet diese Art des Ausmessens keine Übereinstimmungen zu den mechanischen Spannungen.

5. Diskussion

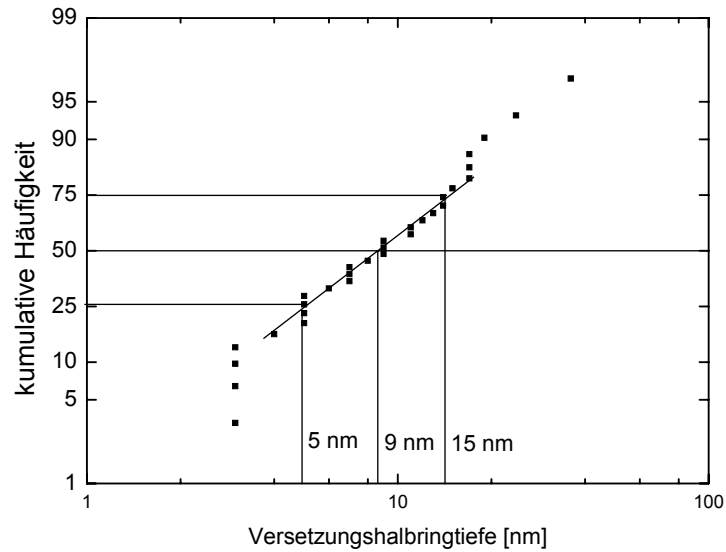


Abbildung 5-13: Abstand der Versetzungshalbringe von der Grenzfläche einer 2x400. Ausgezählt wurden die Versetzungen in den Ag- und in den Ni-Lagen.

Die Breite der Versetzungshalbringe w , über die ein Gleiten erfolgen kann, wurde an den 2x400 und 4x200 bestimmt. Die Häufigkeit wird in Abbildung 5-14 a) bis d) über die Breite aufgetragen, dort sind die Ag- und Ni-Lagen getrennt voneinander aufgetragen. Die ermittelten Breiten stehen in direktem Zusammenhang mit den Lagendicken, die berechneten Verhältnisse entsprechen dem Neunfachen der Lagendicke. Der Faktor 9 unterliegt einem Fehler bis zu ± 5 . Der Fehler wurde anhand einer Fehlerfortpflanzung berechnet. Die Breite der Versetzungslinie in den Abbildungen beträgt maximal 10 nm, diese Limitation der Ablesegenauigkeit führt zu einem Fehler von ± 5 nm. Für die Lagendicke wurde ein Fehler von ± 10 nm angenommen, der sich aus lokalen Schwankungen der Lagendicke ergibt. Tabelle 5-2 zeigt die mittlere Breite der Versetzungshalbringe, die Lagendicke, den Faktor „Lagendicke/Breite“ und den sich daraus ergebenden Fehler des Faktors.

5. Diskussion

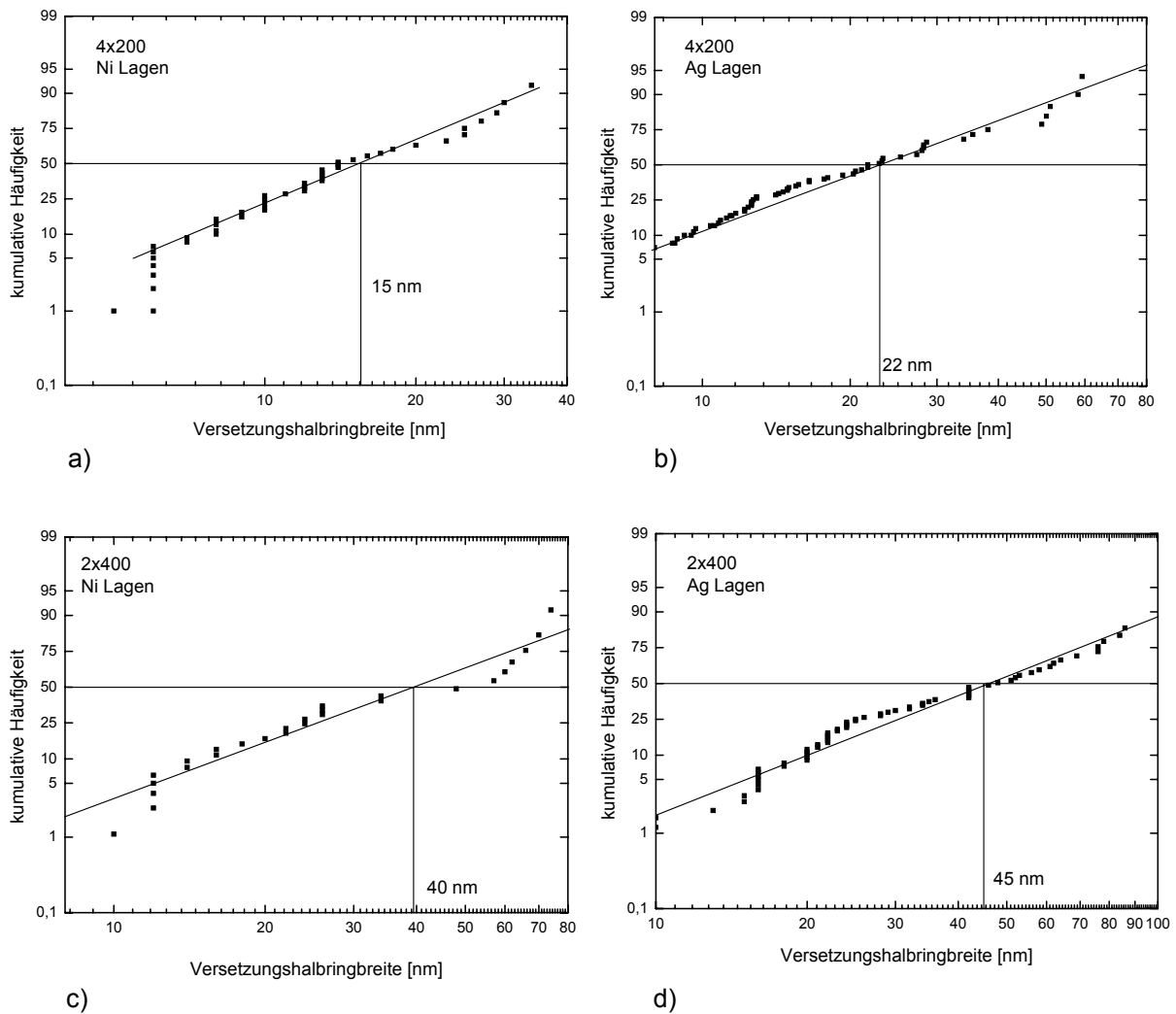


Abbildung 5-14: Breite der Versetzungshalbringe in den 4x200 (a) und b)) und in den 2x400 (c) und d)). a) In den Ni-Lagen wurden 50 Versetzungshalbringe ausgezählt. Die mittlere Breite beträgt 15 nm. b) Die Auszählung ergab 80 Versetzungshalbringe in den Ag-Lagen mit einer mittleren Breite von 22 nm. c) 30 Versetzungshalbringe in den Ni-Lagen, die mittlere Breite beträgt 40 nm. d) 70 Versetzungshalbringe in den Ag-Lagen mit einer mittleren Breite von 45 nm.

Tabelle 5-2: Darstellung der Abhängigkeit der Breite der Versetzungshalbringe von der Lagendicke.

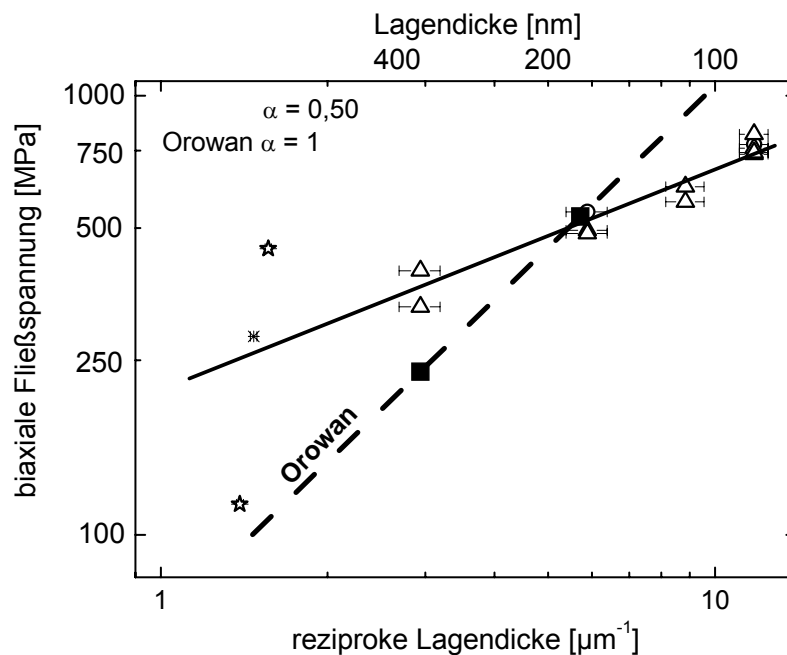
Breite der Halbringe [nm]	Lagendicke [nm]	Lagendicke / Breite der Halbringe	Fehler [nm]	Lagen-Material
15	180	12,0	± 5,0	Ag
22	170	7,1	± 2,4	Ni
40	360	9,0	± 1,5	Ag
45	320	7,1	± 1,1	Ni

5. Diskussion

Die Versetzungshalbringe mit den runden Formen und ihrem individuellen Bewegungsverhalten bieten sich an, um mit Hilfe des Orowan-Mechanismus [28] die Fließspannungen der Ag/Ni-Multilagenschichten zu bestimmen (Gleichung (5-1)). Beim Orowan-Mechanismus wird eine Spannungserhöhung durch die Erhöhung der Linienenergie hervorgerufen, die durch die Verlängerung der Versetzung verursacht wird. Bei diesen Versetzungen bleiben die Verankerungspunkte zu Beginn der Bewegung stationär. Angewendet auf Breite der Versetzungshalbringe w , die sich proportional zur Lagendicke verhält, ergibt sich eine Abhängigkeit der Spannung von

$$\sigma = \frac{Gb}{w} \approx \frac{9Gb}{\lambda} \sim \lambda^{-1} \quad (5-1)$$

Die mit dem Orowan-Mechanismus ermittelten Spannungen entsprechen in ihren Absolutwerten denen der Subtrat-Krümmungs-Messungen, jedoch steigen die Fließspannungen mit kleiner werdenden Lagendicken unterschiedlich stark an. Ein Vergleich mit den Ag-Lagen aus der röntgenographischen Dehnungsermittlung zeigt etwas höhere Spannungen für den Orowan-Mechanismus, die Proportionalitätsfaktoren α sind ähnlich.



a)

b)

Abbildung 5-15: Orowan-Modell in Abhängigkeit von der Versetzungshalbringbreite w . a) Im direkten Vergleich mit den Fließspannung der Spannungs-Temperatur-Messungen bis 400°C und 500°C. b) Im Vergleich mit den Fließspannungen der Ag-Lagen aus der röntgenographischen Dehnungsermittlung.

5. Diskussion

Um Parallelen der beobachteten Versetzungsbewegungen mit den Modellen von Nix [02, 03] von Blanckenhagen [04] und Li [06] zu erkennen, werden die charakteristischen Merkmale der Beobachtungen zusammengefasst. Die Versetzungen in den Ag/Ni-Multilagenschichten teilen sich in drei unterschiedliche Erscheinungsformen auf: Threading-Versetzungen, weitestgehend eckige Versetzungen und abgerundete Versetzungshalbringe. Allgemein gilt, dass es innerhalb der Ag/Ni-Multilagenschichten Regionen gibt, in denen nur sehr wenige Versetzungen auftreten und Regionen, in denen größere Ansammlungen von Versetzungen aller Art auftreten. Die Verankerungspunkte der Threading-Versetzungen sind nahezu immobil. Ihre Entstehung wurde beim Überspringen eines Versetzungshalbringes von einer Grenzfläche zur anderen beobachtet. Einige Threading-Versetzungen sind seit der Herstellung in den Lagen vorhanden. Die eckigen Versetzungen entstehen ebenfalls durch Schneidprozesse zweier Versetzungshalbringe, die sich an gegenüberliegenden Grenzflächen befinden. Bei diesen Versetzungen wurde festgestellt, dass ihre Verankerungspunkte nicht stationär sind, bzw. dass sich diese bei geringen Temperaturänderungen fortbewegen. Die Versetzungen, die für das mechanische Verhalten verantwortlich gemacht werden, sind die bogenförmigen Versetzungshalbringe. Diese Versetzungen befinden sich an den Grenzflächen, ihre Verankerungspunkte verändern ihre Position nur geringfügig im Vergleich mit der Mobilität des bogenförmigen Teils der Versetzung. Sie sind mit Abstand die am häufigsten anzutreffenden Versetzungen und auch die mobilsten. Ihre Geschwindigkeit ist dabei unterschiedlich, werden sie nicht durch Punktdefekte an ihrer Bewegung gehindert, so bewegen sie sich gleichförmig. Werden sie an der Bewegung gehindert, steigen die Spannungen an, und sobald sie sich dann vom Hindernis lösen, bewegen sie sich schneller als das Auge ihnen folgen kann. Die kleineren Versetzungshalbringe bewegen sich weniger häufig als die größeren und benötigen dafür größere Temperaturänderungen. Weiterhin wurde festgestellt, dass sich der Durchmesser der Versetzungsbögen während der Bewegung nur geringfügig verändert. Das hat zur Folge, dass die Versetzungshalbringe bei ihrer Bewegung gerade Spuren an ihren Flanken hinter sich herziehen. Als Quelle für mobile Versetzungen wurden die unterschiedlichen Grenzflächen ausgemacht.

Beim Nix-Modell bewegen sich die Threading-Versetzungen horizontal zur Schicht und bestimmen so die mechanische Festigkeit. Während der Fortbewegung der Versetzung werden Teile dieser an den Grenzflächen abgelegt, dabei schränken Fehlpassungsversetzungen an der Grenzfläche die effektive Lagendicke weiter ein. Das beobachtete Versetzungsverhalten stimmt nicht mit diesem Modell überein, die Gründe dafür liegen an den Verankerungspunkten der Threading-Versetzungen, die stationär bleiben. Offensichtlich

5. Diskussion

liegen die Verankerungspunkte auf Höhe der Fehlpassungsversetzungen und werden durch Gitterverzerrungen stark in ihrer Bewegung eingeschränkt. Eine plastische Verformung über Threading-Versetzungen ist nicht gegeben, weil durch die Versetzungshalbringe eine einfachere Möglichkeit zur plastischen Verformung gegeben ist.

Das Modell nach von Blanckenhagen beschreibt eine Versetzungsquelle, die sich im Zentrum eines Korns befindet, und eine Größe hat, die $1/3$ der Korngröße entspricht. Dort werden Versetzungen emittiert, die sich an der Korngrenze ablegen. Dadurch und durch die Bildung weiterer Versetzungen wird das mechanische Verhalten bestimmt. Als Versetzungsquelle kommt bei den Ag/Ni-Multilagenschichten nur die Grenzfläche in Frage. Beim Modell von von Blanckenhagen sitzt die Versetzungsquelle in der Mitte des Korns. Dieser Unterschied hat nach von Blanckenhagen *et. al* [04, 05] nur geringfügigen Einfluss auf die Festigkeit und kann vernachlässigt werden. Nimmt man an, dass die Quellgröße der mittleren Breite der Versetzungshalbringe w entspricht, liefert das angepasste von Blanckenhagen-Modell Fließspannungen mit vergleichbaren Festigkeiten wie die Ag/Ni-Multilagenschichten. Das Modell zeigt mit $q = \lambda/9$ einen stärkeren Spannungsanstieg mit kleiner werdenden Lagendicken als die Ag/Ni-Multilagenschichten und geht davon aus, dass die Versetzung an allen vier Seiten des Korns abgelegt wird. In der Praxis wird die Versetzung nur an der gegenüberliegenden Grenzfläche abgelegt und hinterlässt Threading-Versetzungen. Das von Blanckenhagen-Modell zeigt mehrere Ähnlichkeiten mit den beobachteten Versetzungsbewegungen.

Das Li-Modell stellt eine Erweiterung des Hall-Petch-Modells für einkristalline Multilagenschichten dar. Es beschreibt den theoretischen Versetzungsaufstau an den Grenzflächen, ohne die Versetzungsbewegung als Ganzes zu untersuchen. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Versetzungen an den Grenzflächen in einer Lage aufstauen, um durch Spannungsaufbau in der benachbarten Lage Versetzungsbewegung zu initiieren. Bei den *in situ* TEM-Untersuchungen wurde festgestellt, dass Versetzungsbewegung häufiger in unmittelbarer Nähe von benachbarten Lagen auftritt, in denen kurz zuvor ein Überschlag von Versetzungshalbringen beobachtet wurde. Dies trifft vor allem auf Proben 8x100 und 6x133 zu, bei denen die Versetzungshalbringe kürzere Wege zurücklegen müssen um an die gegenüberliegende Grenzfläche zu gelangen.

Der Festigkeitsanstieg des Li- und des Hall-Petch-Modells flacht mit steigender Ausgangsspannung σ_{0Ag} und σ_{0Ni} immer weiter ab. Selbst unter der Annahme, dass die Ausgangsspannungen Null entsprechen, liegen die Absolutwerte der Modelle weit unterhalb der im Experiment ermittelten Daten, auch ein so angepasstes Modell liefert keine

5. Diskussion

Übereinstimmung. Der Unterschied zwischen dem Versetzungs-Modell und der Praxis besteht in der Tatsache, dass in den 2x400 und 4x200 ein Großteil der Versetzungsbewegung erfolgt, ohne dass ein Versetzungshalbring mit der ihm gegenüberliegenden Grenzfläche in Kontakt tritt. Die Versetzungshalbringe beschränken sich in diesen Fällen auf Expansion und Schrumpfung.

6. Schlussfolgerung

Das Ziel dieser Arbeit, die Herstellung und die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften sowie der Mikrostruktur, ist erfolgreich erreicht worden. Die Herstellung epitaktischer Multilagenschichten mit einem Kathodenzerstäubungsverfahren ist im UHV mit dem Materialsystem Ag und Ni auf (111) orientierten Si-Substraten durchgeführt worden. Die Mikrostruktur der Ag/Ni-Multilagenschichten besteht aus einkristallinen Schichten mit zwei Domänen.

Die Mikrostruktur einiger Schichten degradiert während der Spannungs-Temperatur-Messungen unter mechanischer Belastung in unterschiedlichem Ausmaß, davon sind vor allem Multilagenschichten mit kleinen Lagendicken betroffen. Das hatte jedoch nur geringen Einfluss auf die Ergebnisse, da Degradationseinflüsse sorgfältig untersucht wurden, um fehlerhafte Proben auszusortieren und um Defekte durch Degradation zu minimieren. Während der Degradation werden Filmspannungen abgebaut, indem Ag koaguliert und Si-Atome im Ni gelöst werden. Die Einflüsse auf die Fließspannungen durch Degradation sind bei den betroffenen Proben während der ersten beiden Heiz-Kühl-Zyklen sehr gering. Davon sind nur die Proben 8x100 und 6x133 bei Heiz-Kühl-Zyklen bis 500°C betroffen. Die epitaktische Kristallstruktur geht während der Degradation nicht verloren, diese Beobachtung wurde ebenfalls von Clemens *et al.* [56] gemacht und kann auf Diffusion zurückgeführt werden.

Die Nanoindentationsversuche an den Ag/Ni-Multilagenschichten zeigen eine Härtezunahme mit sinkender Lagendicke. Die Ergebnisse unterliegen einem starken Substrateinfluss, da das Substrat mit einer Härte von ~12 GPa um ein Vielfaches härter ist als die Ag/Ni-Multilagenschicht. Diese Versuche geben wenig Aufschluss über die Festigkeit der Schichten, die ermittelten Härte Daten der Ag/Ni-Multilagenschichten haben Werte, die mit den Ni-Einzelschicht vergleichbar sind. Das kann auf die zu kleinen Gesamtschichtdicken zurückgeführt werden, die eine Härtemessung ohne Substrateinfluss verhindern. Die Faustregel, dass der Substrateinfluss ab einer Eindringtiefe von 10 bis 20% zur Geltung kommt, wurde in den Versuchen mit Multilagenschichten bestätigt. Der Substrateinfluss tritt ab Eindringtiefen von 8 bis 14 % auf, vor allem die Proben mit kleinen Lagendicken zeigen früher den Einfluss des Substrats auf die gemessene Härtewerte. Der Zusammenhang zwischen Härte H und Lagendicke λ beträgt $H \sim \lambda^{-0,3}$ und wird nicht zu einem Vergleich mit

6. Schlussfolgerung

bestehenden Modellen herangezogen, da der verwendete neue Ansatz, um dieses Verhältnis zu bilden, weder verifiziert werden kann, noch mit dem Verhältnis aus den Spannungs-Temperatur-Messungen übereinstimmt.

Die Spannungs-Temperatur-Messungen haben gezeigt, dass die Fließspannungen abhängig von der kleinsten Dimensionsgröße sind, der Lagendicke. Die plastische Dehnung zeigt abnehmende Tendenzen mit kleiner werdender Gesamtschichtdicke und ist auf die niedrigeren Maximaltemperaturen der Heiz-Kühl-Zyklen zurückzuführen. Die plastische Dehnung, ermittelt mit der Substrat-Krümmungs-Messung, für die 8x100 bis 500°C beträgt ungefähr 20 %; bis 400°C ungefähr 7 %. Ermittelt für die röntgenographischen Dehnungsmessungen ergeben sich vergleichbare plastische Dehnungen. Bei einer Dehnung von 20 % kann angenommen werden, dass sich sowohl die Ni-Lagen als auch die Ag-Lagen bei den Heiz-Kühl-Versuchen bis 500°C plastisch verformen. Der Zusammenhang zwischen Fließspannung σ und Lagendicke λ der Substrat-Krümmungs-Methode beträgt

$$\sigma \sim \lambda^{-0,5}.$$

Die röntgenographischen Dehnungsmessungen an den 8x100 haben gezeigt, dass sich in den dünnen Multilagenschichten, die bis 400°C zyklert wurden, nur die Ag-Lagen plastisch verformen. Die röntgenographische Dehnungsermittlung zeigt deutlich, dass sich bei den 8x100 ausschließlich die Bestandteile aus Ag plastisch verformen, das Ni hingegen zeigt keine plastische Verformung. Verursacht wird dies durch die hohen Fließspannungen des Ni gegenüber dem Ag. Dies lässt sich auch während den TEM-Untersuchungen beobachten, in den Ag-Lagen zeigt sich früher Versetzungsbewegung als in den Ni-Lagen. Das Verhältnis der Fließspannungen der Ag-Lagen verhält sich stark unterschiedlich zu den Ergebnissen der Substrat-Krümmungs-Messungen. Mögliche Gründe dafür sind vor allem bei den Untersuchungen der röntgenographischen Dehnungsermittlung zu suchen. Bei diesen wurden nur wenige Proben untersucht und es konnten so nicht genügend Daten gesammelt werden um Fehlerquellen ausschließen zu können. Eine mögliche Fehlerquelle und Erklärung für die hohen Fließspannungen des Ag kann die Degradation der Schicht sein, diese erhöht die gemessenen Fließspannungen in den Substrat-Krümmungs-Messungen. Sollte dies der Fall sein, verändert sich der Verfestigungsmechanismus. Dazu gehört die Bildung von Phasengrenzen durch Degradation, diese verkleinern die kleinste Dimensionsgröße; die Fließgrenze im Ag steigt an. Neben der Degradation kommt es durch Diffusion zur Mischkristallhärtung indem sich Si-Atome im Ni lösen und so die Festigkeit des Ni erhöhen. Als Folge dessen werden die Ergebnisse der röntgenographisch ermittelten Fließgrenze der Ag-Lagen in der 8x100 von weiteren Betrachtungen ausgeschlossen.

6. Schlussfolgerung

Die während den *in situ* TEM-Untersuchungen gemachten Beobachtungen haben gezeigt, dass Modelle wie das Nix-Freund-Modell mit all seinen Modifikationen nicht auf die Ag/Ni-Multilagenschichten anwendbar sind. Anders verhält es sich mit den Modellen von von Blanckenhagen [04, 05], dem Orowan-Mechanismus [28] und Hall-Petch [11, 12] bzw. Li [06]. Diese Modelle haben gemeinsam, dass die dort simulierte Versetzungsbewegungen mehr oder weniger mit den Gegebenheiten in den Ag/Ni-Multilagenschichten übereinstimmen.

Sowohl das Hall-Petch-Modell als auch das Li-Modell zeigen kaum Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten, obwohl davon ausgegangen werden kann, dass ein Versetzungsaufstau an den Grenzflächen der Ag/Ni-Multilagenschichten stattfindet. Dieser Umstand wird möglicherweise dadurch verursacht, dass die Hall-Petch-Konstante für das untersuchte System starke Abweichungen aufweist.

Der Orowan-Mechanismus bzw. das Ausbauchen und Bewegen von Versetzungshalbringen konnte während der *in situ* TEM-Versuche häufig beobachtet werden. Die berechneten Fließspannungen stimmen in ihren Absolutwerten gut mit den Experimenten überein, einzig das Verhältnis $\sigma \sim \lambda^{-1}$ zeigt eine große Abweichung. Eine Auszählung der Breite der Versetzungshalbringe w wurde jedoch nur bei den 2x400 und 4x200 durchgeführt. Für diese Proben ergibt sich ein Verhältnis von $w = \lambda/9$. Da die Breite der Versetzungshalbringe der Proben 6x133 und 8x100 nicht ausgezählt wurde ist es möglich, dass sich bei dünneren Lagen eine abweichende Abhängigkeit von der Lagendicke ergibt, die eine bessere Übereinstimmung mit dem Orowan-Mechanismus zeigt.

Das von Blanckenhagen-Modell, welches unter Anderen auf dem Orowan-Mechanismus und auf dem Hall-Petch-Modell aufbaut [57], zeigt die größten Übereinstimmungen, sowohl mit den beobachteten Versetzungsbewegungen als auch mit den ermittelten Fließspannungen. Die auffälligste Übereinstimmung wurde mit einer Simulation eines dreidimensionalen Kornes mit 20 Versetzungsquellen gefunden. Die dort beobachteten Versetzungsbewegungen zeigen ebenfalls Versetzungshalbringe, die auf dieselbe Weise expandieren und bei Kontakt mit der Kornbegrenzung „Threading-Versetzungen“ bilden [57]. Betrachtet man Abbildung 5-5 b), in der die Quellgröße q anhand der Versetzungshalbringbreite w bestimmt wurde, erkennt man die Übereinstimmung der Modell-Daten mit den Resultaten der Experimente für die Proben 2x400 und 4x200, anhand derer die Breite w ermittelt wurde. Für Proben mit kleineren Lagendicken ergeben sich stärkere Abweichungen zwischen Modell und Praxis. Eine Übereinstimmung für alle Lagendicken ergibt sich, wenn

6. Schlussfolgerung

das Verhältnis Lagendicke λ zur Breite w mit kleiner werdenden Lagendicken abnimmt. Ebenso muss beachtet werden, dass die Breite w abhängig von der Steifigkeit der beteiligten Materialien ist. Inwieweit Bildkräfte Einfluss auf die Breite w haben, kann alleine durch auszählen der Breite in zwei Proben unterschiedlicher Lagendicken nicht ermittelt werden.

Abschließend wird darauf hingewiesen, dass zur Verifizierung des von Blankenhagen-Modells weitere *in situ* TEM-Untersuchungen, vor allem an den 8x100 und den 6x133 durchgeführt werden müssen. Da sich die Ag/Ni-Multilagenschichten als sehr empfindlich gegenüber Oxidation und thermischer Schädigung erwiesen haben, sind diese Versuche nur schwer durchzuführen. Abgesehen von der Empfindlichkeit eignen sich die epitaktischen Ag/Ni-Multilagenschichten als Referenz für zukünftige Untersuchungen zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften und der Versetzungsbewegung in metallischen Multilagenschichten. Sollte es gelingen, Ag/Ni-Multilagenschichten mit dünneren Lagendicken herzustellen, kann dieses System zur Bestimmung der Versetzungsmechanismen im Bereich der „kritischen Lagendicke“ [20] herangezogen werden. Weitere Anwendungen liegen in der Umsetzung der beobachteten Versetzungsbewegungen durch analytische Methoden, wie sie beispielsweise von Anderson [07] durchgeführt werden.

Als Grunderkenntnisse dieser Arbeit sind vor allem

- die Bestätigung der Abhängigkeit der Fließspannung von der kleinsten Dimensionsgröße,
 - die Beobachtung, dass die Versetzungsbewegung über Versetzungshalbringe erfolgt,
 - dass Threading-Versetzungen immobil sind und damit keine Übereinstimmungen zum häufig verwendeten Nix-Freund-Modell zeigen,
 - dass sich die Filmspannung aus den Spannungen der einzelnen Komponenten der Lagen zusammensetzt [47],
 - die gefundene Abhängigkeit der Fließspannung von der Lagendicke $\sigma \sim \lambda^{-0,5}$ beträgt,
- und die bedeutendste Feststellung,
- dass die Quellgröße q von der Lagendicke λ abhängig ist.

Damit ergeben sich interessante Überlegungen, beispielsweise für welche Dicken das Verhältnis $q \sim \lambda$ abweicht, oder wie sich die Abhängigkeit in ultra-dünnen Schichten verändert.

English Summary

This work focuses on three main parts: the manufacture of epitaxial Ag/Ni-multilayers by magnetron sputtering, the measurement of the flow stress in dependence of layer thickness and total thickness, and the interpretation with different mechanical dislocation models to determine flow stress. Former investigations were only done on polycrystalline multilayers or epitaxial single layers.

The manufacture of epitaxial Ag/Ni-multilayers on (111) orientated Si-substrates was performed under UHV conditions with a base pressure of $4 \cdot 10^{-10}$ mbar at 300°C. After cleaning the substrate surface with argon-ion bombardment, first the Ag was deposited, followed by the Ni-layer to prevent a reaction between Si and Ni. The thickness of the alternating Ag- and Ni-layers varied between 100 and 400 nm, the total thickness of the multilayer between 200 and 800 nm (Table 3-1). A Ni-reference was made by deposition of an Ag-layer on the front and back side of double side polished substrate to prevent a reaction between the Si and Ni and to balance the stress of the Ag-layer. Also a 800 nm thick Ag-reference was made.

The texture of Ag/Ni-multilayers was determined by X-ray diffraction (XRD) θ - 2θ scans and pole figures using *Cu-K α* radiation. The texture of 2x400 and 8x100 Ag/Ni-multilayers prior to thermal cycling and subsequently is seen in figure 4-8 and 4-9.

XRD measurements, EBSD and FIB characterization of the Ag/Ni-multilayers reveal similar microstructure. The figures 4-10 to 4-12 show the typical microstructure of epitaxial Ag/Ni-multilayers. The multilayers possess a domain structure with two different orientations. The stresses in the multilayers arise from differences in thermal expansion between the composite of Ag- and Ni-layers and the substrate during thermal cycling. Stress is measured by using a laser scanning technique. The samples were cycled in a nitrogen atmosphere between room temperature and a maximum temperature of 400°C respectively 500°C. The cooling and heating rates were maintained at 6 K/min, except during cooling from 100°C to room temperature with 4 K/min. The thermal straining experiments were performed for all Ag/Ni-multilayers and for the Ag- and Ni-reference. The results are plotted in figures 4-19 to 4-24 and show that the stress hysteresis as a measure of plastic deformation decreases with the layer thickness. A summary of the Ag/Ni-multilayer stress-temperature data is shown in Table 4-3. The thermal elastic slope of the Ag/Ni-multilayer is formed by the thermal expansion coefficients set into proportions of the Ag and Ni shear module. Plastic

deformation at the substrate-curvature measurements starts at temperatures between 200°C and 300°C, this corresponds to the *in situ* TEM measurements. Furthermore, figures 4-20, 4-23 b) and 4-24 show that the thermal stress characteristics for samples with same layer thickness and different total thickness are the same. The flow stress at room temperature plotted in figure 4-25 increases with decreasing layer thickness, it varies between 350 and 800 MPa. The Ag-reference shows a flow stress of 100 MPa and the Ni-reference of 450 MPa. Equation (4-1) gives a proportionality of $\alpha = 0.5$.

TEM investigations were performed using cross-sectional specimens. HRTEM experiments showed a semicoherent Ag/Ni-interface. During *in situ* TEM samples were thermally cycled under vacuum between room temperature and 400°C. It was observed that these interfaces act as sources and sinks. Dislocation loops formed at the interface expand and shrink according to the stress state. Dislocation loops penetrating an interface were not observed. Thermal-stress-induced dislocation motion in the Ag/Ni-multilayers can be classified in three different categories:

- A frequently observed mechanism is the expansion and shrinking of loops linear with cooling and heating rate (*in situ* TEM Figure 4-40, schematic figure 5-12).
- Dislocation loops combine with loops from the opposite interface or with the interface itself and form threading dislocations (Figures 4-41 and 4-42).
- The motion of dislocation loop influences dislocations in adjoining layers. This mechanism is seen in samples with small layers 6x133 and 8x100.

At temperatures above ~200°C for Ag and ~300°C for Ni dislocation mediated plasticity was observed. The size of the dislocation loops w was measured for the 2x400 and 4x200 and its distribution is plotted in figure 5-14. The loop size w stays nearly constant over the multilayer and shows no difference between the layer materials. For the 2x400 and 4x200 the loop size w is proportional to the layer thickness λ ;

$$w \sim \lambda/9.$$

Finally, biaxial film stress and the observed dislocation mechanisms were compared with the flow stress calculated out of theoretical dislocation behaviour from the following models:

- Nix-Freund-model [01, 02] and variations after Freund [03] including mirror forces and the increase in flow stress due to misfit dislocation at the interface (figure 5-1 to 5-3),

English Summary

- Hall-Petch-model [11, 12] and a variation for double sided dislocation pile up at two opposing interfaces after Li [06] (figure 5-6 and 5-7),
- Source-model after von Blanckenhagen [04, 05]. The flow stress scales with the reciprocal source size q . The theoretical proportion is $q = 4$, experimentally observed is $q = w = \lambda/9$ (Figure 5-5).

Flow stress σ of the Ag/Ni-multilayers correlates over the reciprocal layer thickness λ with a slope α of 0.5. The Li-Model has the same slope but lower flow stress. The source-model calculated with a source size $q = \lambda/9$ correlates with the results of the samples 2x400 and 4x200. For the samples 6x133 and 8x100 the calculated flow stresses after von Blanckenhagen were larger. For smaller layer thicknesses than 200 nm it was not possible to measure a loop size distribution because the optical error stays constant and oversizes the predicted loop size. Probably, the source size changes with layer thickness because of mirror forces and misfit dislocation distortion field. The source model after von Blanckenhagen with measured source size shows good correlation with the experiment and the dislocation mechanism is almost the same.

Literaturverzeichnis

- [01] Freund LB. J Appl Phys 1987;54:553.
- [02] Nix WD. Scripta Mat 1998;39:545.
- [03] Nix WD. Metall Trans 1989;20A:2217.
- [04] von Blanckenhagen B, Gumbsch P, Arzt E. Modelling Simul Mater Sci Eng 2001;9:157.
- [05] von Blanckenhagen B, Gumbsch P, Arzt E. Phil Mag Let 2003;83:1.
- [06] Li JCM, Chou YT. Metallurgical Trans 1970;1:1145.
- [07] Anderson PM, Foecke T, Hazzledine PM. MRS Bulletin 1999;24:27.
- [08] Venkatraman R, Bravman JC. J Mater Res 1992;7:2040.
- [09] Pant P, Schwarz KW, Baker SP. Acta Mater 2003;51:3243.
- [10] Pant P, Schwarz KW, Baker SP. Mat Res Soc Symp Proc 2001;673:P2.2.1.
- [11] Hall EO. Proc R Soc B, 1951;64:474.
- [12] Petch NJ. Iron Steel Inst 1953;174:25.
- [13] Misra A, Hirth JP, Hoagland RG. Acta Mat 1998;53:4817.
- [14] Misra A, Kung H. Adv Eng Mat 2001;3:217.
- [15] Misra A, Hirth JP, Kung H. Phil Mag A 2002;82:16.
- [16] Clemens BM, Kung H, Barnett SA. MRS Bulletin 1999;24:20.
- [17] Barnett SA, Shiun M. A Rev Mat Sci 1994;24:481.
- [18] Was GS, Foecke T. Thin Solid Films 1996;286:1.
- [19] Misra A, Verdier M, Lu YC, Kung H, Mitchell TE, Nastasie M, Embury JD. Scripta Mat 1998;39:555.
- [20] Misra A, Kung H, Embury JD. Scripta Mat 2004;50:707.
- [21] Balk TJ, Dehm G, Arzt E. Acta Mater 2003;51:4471.
- [22] Wiederhirn G. *The strenght limits of ultra-thin copper films*, Dissertation Universität Stuttgart. In Vorbereitung.
- [23] Cammarata RC, Soeradzki K, Speapen F. J Appl Phys 2000;87:1227.

- [24] Xu JH, La Rocca GC, Bassani F, Wang D, Gao JY. *Optics Communications*. 2002;216:157.
- [25] Moffat TP. *J Electrochem Soc* 1995;142:3767.
- [26] Matthews JW, Marder S, Light TB. *J Appl Phys* 1970;41:3800.
- [27] Leibfried G. *Z Phys* 1951;130:214.
- [28] Courtney TH. *Mechanical Behavior of Materials*, McGraw Hill Publishing Company, New York. 1990.
- [29] Nix WD. *Metall Trans* 1989;20A:2217.
- [30] Dehm G, Balk TJ, Edongué H, Arzt E. *Micro Eng* 2003;70:412.
- [31] Legros M, Dehm G, Balk TJ, Arzt E, JR, Bostrom O, Gergaud P, Thomas O, Kaouache B. *Mat Res Soc Symp Proc* 2003;779:W4.2.1.
- [32] Thurnbull; "Untersuchungen an Massivmaterialien mit Zwillingsgrenzen"
- [33] Dehm G, Arzt E. *App Phy Letters* 2000;77:1126.
- [34] Edongué H. *Dünnschichtplastizität und Wechselwirkung von Gitterversetzungen mit der Film/Substrat Grenzfläche*, Dissertation Universität Stuttgart, 2004.
- [35] Gao H, Zhang L, Nix WD, Thompson CV, Arzt E. *Acta Mater* 1999;47:2865.
- [36] Cammarata RC. *Scrip Mat* 2004;50:751.
- [37] Gumbsch P, Daw MS, Foiles SM, Fischmeister HF. *PhysRevB* 1991;43:833.
- [38] Gumbsch P, Daw MS. *PhysRevB* 1991;44:3934.
- [39] Daw MS, Baskes MI. *Phys Rev B* 1984;29:6443.
- [40] Ruud JA, Jervis TR, Spaepen F. *J Appl Phys* 1994;75:4969.
- [41] Josell D, Bonevich JE, Shao I, Cammarata RC. *J Mater Res* 1999;14:4358.
- [42] Geisler H, Schweitz KO, Chevallier J, Böttiger J, Samwer K. *Phil Mag A* 1999;79:485.
- [43] Schweitz KO, Geisler H, Chevallier H, Böttiger J, Feidenhans'l R. 1998, *Mater Res Soc Symp Proc*
- [44] Pauling File Binaries Edition V1.0, *Inorganic Database and Design System*. 2002/1.
- [45] Software. *CarIne v3.1*, Crystallography (Frankreich);1989-2004.
- [46] Landold-Börnstein. *Zahlenwerte & Funktionen; Mechanisch-Thermische Zustandsgrößen*; Springer-Verlag 1971
- [47] Schmidt TK, Balk TJ, Dehm G, Arzt E. *Scripta Mater* 2004;50:733.

- [48] Keller RM. *Thermodynamisches Verhalten und Mikrostruktur dünner, polykristalliner Cu-Schichten*, Dissertation Universität Stuttgart, 1996.
- [49] Stoney GG. Proc R Soc 1909;82:172.
- [50] Adams JH. Metals Handbook Vol.2; *Properties and Selection –nonferrous Alloys and Spectral –purpose Materials*, ASM international, Cleveland. 1990.
- [51] Oliver WC, Pharr GM. J Mater Res 1992;7:1564.
- [52] Oliver WC, Pharr GM. J Mater Res 2004;19:3.
- [53] Vorlesung; *Mechanische Eigenschaften der Werkstoffe, Werkstoffwissenschaft VII*; Universität Stuttgart (1998)
- [54] Weiss D. *Deformation mechanisms in pure and alloyed copper films*, Dissertation Universität Stuttgart, 2000.
- [55] Thompson CV. A Rev Mat Sci 2000;30:159.
- [56] Clemens BM, Nix WD, Ramaswamy V. J Appl Phys 2000;87:2816.
- [57] von Blanckenhagen B. *Versetzungen in dünnen Metallschichten*, Dissertation Universität Stuttgart, März 2002.