

Entwicklung metallischer PVD-Schichten für NiTi-Substrate mit großer Verformbarkeit

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

Dissertation

von

M. Sc. Fabian Seifried

Tag der mündlichen Prüfung: 22.07.2019

Hauptreferent: Herr apl. Prof. Dr. rer. nat. Sven Ulrich
Korreferenten: Herr Prof. Dr. rer. nat. Martin Dienwiebel
Herr Univ.-Prof. DI Dr. mont. Paul Heinz Mayrhofer

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben. Zuerst möchte ich mich bei Herrn apl. Prof. Dr. rer. nat. Sven Ulrich und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Hans Jürgen Seifert bedanken, die mir die Möglichkeit gegeben haben, diese Dissertation am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik anzufertigen. Herrn Prof. Dr. rer. nat. Martin Dienwiebel und Herrn Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Paul Mayrhofer danke ich für die Übernahme des Korreferats. Frau Prof. Dr.-Ing. Bettina Frohnafel danke ich für den Prüfungsvorsitz.

Insbesondere möchte ich mich bei meinem Betreuer Herrn Dr.-Ing. Michael Stüber für sein Wissen, seine kreativen Ideen und seine vielfältigen Ratschläge bedanken. Herrn Dr. rer. nat. Harald Leiste danke ich für die konstruktiven Diskussionen und die exzellente Unterstützung. Darüber hinaus möchte ich mich bei Frau Dr. rer. nat. Ruth Schwaiger für die hervorragende Unterstützung und die intensiven Diskussionen bezüglich der Indentierung recht herzlich bedanken. Das Weiteren gilt mein Dank Herrn Dipl.-Ing. Cristoph Pauly von der Universität des Saarlandes für das Herstellen der TEM-Proben mittels FIB.

Herrn Steffen Mumbauer und Herrn Stefan Zils danke ich für die technischen Hilfestellungen und den unermüdlichen Einsatz in den PVD-Laboren. Frau Beate Rabsch trug durch die Durchführung der Transmissions- und der Rasterelektronenmikroskopie zum Gelingen der Arbeit bei. Herrn Dr. Helmut Riedl danke ich für die DSC-Messungen, die konstruktiven Diskussionen und die schöne Zeit in Wien, Österreich. Ich danke Herrn Kolja Erbes für die Durchführung der Mikrosondenanalysen. Ich bedanke mich bei Herrn Sigfried Baumgärtner, der mich durch das Durchführen der Zugversuche unterstützt hat. Für die technischen Hilfestellungen und das angenehme Arbeitsklima möchte ich mich bei Herr Steffen Schweiger bedanken. Besonders herzlich möchte ich den Herren Stefan Beirle, Dr.-Ing. Marc Strafela und Christian Poltorak für die angenehme Arbeitsatmosphäre danken. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Klaus Seemann, Frau Dr.-Ing. Stefanie Spitz, Frau Dr. rer. nat. Monika Rinke, und Frau Yin Gao.

Kieselbronn, im Juli 2019, Fabian Seifried

Kurzfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf dem Beschichten von pseudo-elastischen $\text{Ni}_{50,9}\text{Ti}_{49,1}$ -Legierungen mit einer Dicke von $1000\ \mu\text{m}$, da mit der Schicht die Röntgensichtbarkeit der NiTi-Legierung gesteigert werden kann. Die abgeschiedenen metallischen Schichten bestehen hauptsächlich aus den Refraktärmetallen Ta, Nb und Ti und weisen eine Gesamtschichtdicke von $10\ \mu\text{m}$ auf. Als Beschichtungsverfahren wird das Magnetron-Hochleitungskathodenzerstäuben in nicht reaktiver Ar-Atmosphäre verwendet. Die abgeschiedenen metallischen Schichten werden mit Hinblick auf deren Mikrostruktur, Morphologie und ausgewählte mechanische Eigenschaften untersucht. Das Bestimmen der Mikrostruktur und Morphologie geschieht mit den folgenden Analyseverfahren: Röntgendiffraktometrie (XRD), Raster- (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die metallischen Schichten in einer dichtgepackten Struktur mit säulenförmigen Körnern aufwachsen. Durch die Variation der Modulationslänge der Viellagenschichten kam es zur Stabilisierung metastabiler Phasen wie beispielsweise der tetragonalen Ta-Phase. Das Stabilisieren der tetragonalen Ta-Phase muss unterbunden werden, weil diese Phase ein sprödes Werkstoffverhalten zeigt. Es wird unter Berücksichtigung der Querkontraktionszahl sowohl der Elastizitätsmodul der Schichten (Nanoskala) als auch der Schicht/Substrat-Stoffverbunde (Mikroskala) bestimmt. Ein Vergleich zwischen den Werten des Elastizitätsmoduls der abgeschiedenen Werkstoffe (Vollmaterial, Literaturwerte) und den durch die Nanoindentierung bestimmten Ergebnisse zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Werten und den Werten des Vollmaterials. Der Ritztest mit kontinuierlich zunehmender Kraft und die Mikroindentierung werden zur Beurteilung der Haftfestigkeit der metallischen Schichten auf NiTi-Substraten verwendet. Der Ritztest suggeriert, dass die metallischen Schichten bei hohen Normalkräften plastisch verformt werden. Jedoch wird unabhängig vom Schichtsystem und den verwendeten Testbedingungen kein Ablösen der Schichten vom NiTi-Substrat beobachtet. Um einen möglichen Einfluss des Beschichtungsprozesses auf das Umwandlungsverhalten von NiTi-Legierungen (Austenit \leftrightarrow Martensit) beurteilen zu können, wird die Differentialthermoanalyse am Schicht/Substrat-Stoffverbund angewendet. Diese Analyse zeigt, dass die metallischen Schichten hauptsächlich die Phasenumwandlung des Martensits in den Austenit der NiTi-Substrate beeinflussen. Die mechanische Belastbarkeit der metallischen Schichten wird mittels Zugversuch bewertet. Der Vergleich zwischen unbeschichtetem und beschichtetem NiTi-

Substrat zeigt, dass die metallischen Schichten das pseudo-elastische Werkstoffverhalten der NiTi-Legierungen nicht beeinflussen. Des Weiteren ist es gelungen, Nb-Einlagenschichten, Ta-Nb-Vielagenschichten mit konstanter Einzellagendicke in Höhe von 8 nm und Ta-Ti-Vielagenschichten mit einem Dickenverhältnis der Einzellagen größer gleich 2:1 als geeignete Schichtsysteme zur Steigerung der Röntgensichtbarkeit der NiTi-Legierung zu identifizieren. Hierbei zeigen die Ta-Ti-Vielagenschichten mit einem Dickenverhältnis der Einzellagen von 10:1 die größte Absorption von Röntgenstrahlung.

Abstract

In this study, pseudo-elastic $\text{Ni}_{50,9}\text{Ti}_{49,1}$ alloy sheets of 1000 μm thickness were coated with 10 μm thick refractory metal thin films, by non-reactive d.c. magnetron sputtering. The aim of the deposited thin films is to enhance the radiopacity of the NiTi alloy. These thin films were characterized with regard to their microstructure, morphology and selected mechanical properties. Microstructural characterization of the thin films included X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) analyses. SEM images show, that the thin films grow in a densely packed structure with columnar grains. With the multilayer approach metastable phases like tetragonal Ta can be observed in the metal thin films. The tetragonal Ta phase has to be suppressed because of its brittle material behavior. The Young's Modulus (consideration of Poisson's ratio) of both the thin films and thin film / substrate compounds were investigated on various scales. For this purpose, indentation experiments were performed using both nano- and microindentation techniques. A comparison of the values of the Young's Modulus of the thin film materials (in bulk, literature data) and the results obtained from nanoindentation shows a very good agreement between the measured data and bulk data. Progressive scratch tests and microindentation technique were used to evaluate the adhesion of the thin films on the NiTi substrate. The scratch tests suggest that the metallic thin films undergo plastic deformation at larger normal forces. However, no thin film delamination is observed, independent of the material combinations and testing conditions applied. To evaluate the potential impact of the surface coating and the deposition process to the phase transition behaviour of the NiTi shape memory alloys, differential scanning calorimetry (DSC) analyses on the thin film / substrate compounds were done. These analyses show that the transition behaviour of NiTi substrate can be influenced by metal thin films. The deposited thin films mainly influence the Martensite to Austenite transition of the NiTi substrate. To evaluate the elasticity of the metal thin films and the integrity of the compounds during elastic deformation, tensile tests were performed on the thin film / NiTi compounds. A comparison between coated and uncoated NiTi substrate reveals that the thin film does not change the fatigue behaviour of the NiTi substrate. Moreover static and dynamic mechanical properties of metal coated NiTi shape memory alloys will be observed in more detail. Conclusions and recommendations will be given for a material selection of refractory thin films design as radiopaque coatings on NiTi substrates for medical applications.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzfassung	III
Abstract.....	V
Inhaltsverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis.....	XI
Tabellenverzeichnis	XXI
Abkürzungsverzeichnis.....	XXIII
Symbolverzeichnis.....	XXV
1 Einleitung	1
2 Werkstoffwissenschaftliche Grundlagen.....	7
2.1 Der Formgedächtniswerkstoff NiTi	7
2.1.1 Prinzip der martensitischen Phasenumwandlung.....	7
2.1.2 Pseudoelastizität.....	10
2.1.3 Metallkundliche Grundlagen von NiTi	11
2.2 Schichtwerkstoffe	14
2.3 Verformung und Versagen metallischer Werkstoffe.....	16
2.3.1 Vollmaterial.....	16
2.3.2 Dünne Schichten	22
2.4 Kathodenerstäubung	23
2.4.1 Magnetron-Hochleistungskathodenerstäubung.....	23
2.4.2 Keimbildung und Schichtwachstum	26
3 Stand der Forschung	29
3.1 Aktuelle Entwicklung zu NiTi- und Ti-basierten Werkstoffen.....	29
3.1.1 Herstellung massiver Werkstoffe mittels schmelzmetallurgischer Verfahren.....	29
3.1.2 Entwicklungen in der Dünnschichttechnologie	32
3.2 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von metallischen Schichten	39
3.2.1 Untersuchungen an freistehenden Schichten	39
3.2.2 Untersuchungen an Schicht/Substrat-Stoffverbunden	41
4 Systematische Werkstoffauswahl und experimentelle Methoden.....	47
4.1 Methodik zur systematischen Auswahl der Schichtwerkstoffe.....	47
4.2 Substratauswahl und -vorbehandlung	49
4.3 Schichtherstellung mit DC-Magnetron-Hochleistungskathodenerstäubung	51
4.4 Schichtdicken- und Rauheitsmessung mit dem Tastschnittverfahren.....	54

4.5	Charakterisierung der Strahlenundurchlässigkeit der Werkstoffe mittels Röntgendiagnostik	56
4.6	Elektronenstrahlmikroanalyse	57
4.7	Untersuchungen zur Schichtmikrostruktur und –morphologie.....	58
4.7.1	Röntgendiffraktometrie	58
4.7.2	Rasterelektronenmikroskopie	60
4.7.3	Transmissionselektronenmikroskopie	60
4.8	Bestimmung ausgewählter mechanischer Eigenschaften	61
4.8.1	Elastischer Eindringmodul	61
4.8.2	Zugversuche an den Schicht/Substrat-Stoffverbunden.....	64
4.8.3	Beurteilung der Schichtkohäsion und -adhäsion mittels Ritztest.....	65
4.8.4	Schichteigenstress	66
4.9	Untersuchungen zu Phasenumwandlungen und Umwandlungstemperaturen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie	67
5	Ergebnisse.....	71
5.1	Werkstoffauswahl und Vorbemerkungen	71
5.1.1	Nutzwertanalyse zur systematischen Werkstoffauswahl.....	71
5.1.2	Mikrostruktur und Morphologie von ausgewählten Einlagenschichten....	73
5.1.3	Qualitative und modellhafte Untersuchungen zur Beurteilung der Röntgen-sichtbarkeit beschichteter NiTi-Proben	80
5.1.4	Mechanische Eigenschaften und Verformungsverhalten ausgewählter Schichtwerkstoffe auf NiTi-Legierungen.....	82
5.1.5	Auswirkung ausgewählter Schichtwerkstoffe auf die Phasenumwandlung und Umwandlungstemperatur von NiTi-Legierungen	86
5.2	Ta- und Nb-Einlagenschichten	92
5.2.1	Mikrostruktur und Morphologie.....	92
5.2.2	Mechanische Eigenschaften der Schichten.....	99
5.2.3	Phasenumwandlung und Umwandlungstemperatur der beschichteten NiTi-Legierung.....	114
5.3	Ta-Nb- und Ta-Ti-Viellagenschichten.....	118
5.3.1	Untersuchungen zur Röntgensichtbarkeit.....	119
5.3.2	Mikrostruktur und Morphologie	121
5.3.3	Mechanische Eigenschaften der Viellagenschichten.....	137
5.4	TaNb- und TaTi-Legierungsschichten.....	162
5.4.1	Untersuchungen zur Röntgensichtbarkeit.....	162
5.4.2	Mikrostruktur und Morphologie	164
5.4.3	Mechanische Eigenschaften der Legierungsschichten	177
6	Diskussion	191
6.1	Mikrostruktur und Morphologie der Schichten	191

6.2	Mechanische Eigenschaften der Schichten	198
6.3	Verformungsverhalten nanokristalliner Werkstoffe.....	209
6.4	Gegenseitiger Einfluss von Schicht und NiTi-Substrat.....	210
6.5	Folgerungen für die Anwendbarkeit.....	212
7	Zusammenfassung und Ausblick	215
	Literaturverzeichnis	221
	Lebenslauf.....	247
	Liste wissenschaftlicher Veröffentlichungen.....	249
	Anhang	251
	Eidesstattliche Versicherung.....	251

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Anpassung des Martensits: a) Anpassung durch Gleiten und b) durch Verzwillingen [17].....	8
Abbildung 2: Auswirkung der Umwandlungstemperatur auf die mechanische Spannung nach der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung [19].	9
Abbildung 3: Schematisches Nennspannungs-Totaldehnungs-Diagramm einer NiTi-Formgedächtnislegierung im Temperaturbereich zwischen A_f - und M_d -Temperatur [21].	10
Abbildung 4: Phasendiagramm des binären Systems Ni-Ti [33].	12
Abbildung 5: Kristallstruktur von NiTi in der Austenit- und Martensitphase [34,35]...	12
Abbildung 6: Phasendiagramm des binären Systems Ta-Nb [55].....	15
Abbildung 7: Phasendiagramm des binären Systems Ta-Ti [56,57].	16
Abbildung 8: Schematisches Nennspannungs-Totaldehnungs-Diagramm und die aus dem Diagramm ablesbaren Werkstoffkennwerte [61].....	17
Abbildung 9: Vergleich zwischen dem schematischen Nennspannungs-Totaldehnungs-Diagramm von Edelstahl (1.4404) und NiTi-Formgedächtnislegierungen [67].....	20
Abbildung 10: Schematische Darstellung eines Wöhlerdiagramms resultierend aus einer Dehnungsamplitude (ϵ_a), die im Zug- und Druckbereich den gleichen Betrag ($R = -1$) aufweist.	21
Abbildung 11: Schematische Darstellung einiger wichtiger Prozesse der Kathodenzerstäubung im Gleichstrom (DC)-Modus [79].	23
Abbildung 12: Strukturzonenmodell nach <i>Anders</i> [89].	27
Abbildung 13: Schematische Darstellung des Bulge-Tests mit einer rechteckigen Membran [190].	40
Abbildung 14: Mögliche Versagensarten beim Ritztest in Abhängigkeit von der Schicht- und der Substrathärte [219].....	43
Abbildung 15: Systematischer Werkstoffauswahlprozess nach <i>Reuter</i> [255].	47

Abbildung 16: Die Geometrie der Zugprobe aus NiTi stellt sicher, dass die Zugprobe innerhalb der Messlänge (G_M) belastet wird.	50
Abbildung 17: Schematische Darstellung der Beschichtungskammer zur Abscheidung von metallischen Ein-, Viellagen und Legierungsschichten. Das Substrat befindet sich auf einem drehbaren, geerdeten, unbeheizten Teller und wird zur Abscheidung unter das entsprechende Target bewegt.	52
Abbildung 18: Schematische Darstellung eines segmentierten Targets und der Substratpositionen unter dem Target.	53
Abbildung 19: Bestimmung der Schichtdicke mit Hilfe eines Profilometers: (a) Si-Substrat mit partieller Kaptonabdeckung vor dem Einbringen in den Rezipienten, (b) nach dem Ätzprozess, (c) nach dem Ätzen, Beschichten und Entfernen des Kaptonbands. ...	55
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Aufnahme im Computertomographen.	57
Abbildung 21: Elastischer und plastischer Anteil der Eindringarbeit [258].	64
Abbildung 22: Wärmestrommessung eines unbeschichteten NiTi Substrats mit martensitischer Phasenumwandlung. Zusätzlich eingetragen sind die über das Tangentenverfahren definierten Umwandlungstemperaturen.	68
Abbildung 23: Funktionsprinzip einer Wärmestrom-DSC nach [264].	69
Abbildung 24: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme von Mo- und Ti-Schichten auf NiTi-Substraten, und des mechanisch polierten, unbeschichteten NiTi-Substrats.	74
Abbildung 25: Polfiguren der abgeschiedenen Einlagenschichten (a) Mo, (b) Ti.	76
Abbildung 26: REM-Aufnahme des Bruchquerschnitts von (a) Mo- und (b) Ti-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten.	77
Abbildung 27: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an einer Mo-Schicht auf einem NiTi-Substrat. (a) Hellfeld-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen Mo-Schicht und NiTi-Substrat, (b) Hellfeld-Aufnahme aus einem zentralen Bereich des Querschnitts der Mo-Schicht (c) HRTEM-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen Mo-Schicht und NiTi-Substrat sowie SAED-Beugungsaufnahme der Mo-Schicht. Die farblich markierten Bereiche sind im Text erläutert.	79

Abbildung 28: Aufnahmen am Computertomographen von halbseitig beschichteten NiTi-Substraten (jeweils rechts). (a) W, (b) Ta, (c) Mo, (d) Nb (e) V und (f) Ti.	81
Abbildung 29: Modellhafte Beurteilung der Röntgensichtbarkeit verschiedener Schichtwerkstoffe mittels Grauwertanalyse. Die rote, gestrichelte Linie dient als Vergleich für das unbeschichtete NiTi-Substrat.....	82
Abbildung 30: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Ti-Schichten auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach Totaldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung.....	84
Abbildung 31: REM-Aufnahmen der Oberflächen der W-Schichten auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach Totaldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung.....	85
Abbildung 32: DSC-Messkurven des unbeschichteten, mechanisch polierten NiTi Substrates sowie von beschichteten NiTi-Substraten (beschichtet mit Mo-, Ti- und W-Einlagenschichten).....	87
Abbildung 33: Zusammenfassung der ausgewählten Schichtwerkstoffe Ta, Nb und Ti sowie die daraus ableitbaren Kombinationsmöglichkeiten für Viellagen- und Legierungsschichten. Außerdem Bewertung werkstoffspezifischer Eigenschaften (Erläuterungen siehe Text).....	91
Abbildung 34: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme der auf NiTi-Substraten abgeschiedenen Ta- und Nb-Einlagenschichten, sowie der unbeschichteten NiTi-Substrate.....	93
Abbildung 35: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme (Winkelbereich 37° - 40°) von Ta- und Nb-Einlagenschichten zur Identifizierung der Verschiebung des (110)-Beugungsreflexes gegen die theoretische Position wie in der entsprechenden PDF-Karte spezifiziert (gestrichelte Linie).	94
Abbildung 36: Polfiguren der auf NiTi-Substrate abgeschiedenen Einlagenschichten (a) Ta, (b) Nb.....	95
Abbildung 37: REM-Aufnahmen des Bruchquerschnitts metallischer Schichten auf der verwendeten NiTi-Legierung (a) Ta und (b) Nb.	96

Abbildung 38: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an einer Nb-Schicht auf einem NiTi-Substrat. (a) Hellfeld-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen Nb-Schicht und NiTi-Substrat, (b) Hellfeld-Aufnahme aus einem zentralen Bereich des Querschnitts der Nb-Schicht (c) HRTEM-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen Nb-Schicht und NiTi-Substrat sowie SAED-Beugungsaufnahme der Nb-Schicht. Die farblich markierten Bereiche sind im Text erläutert.	98
Abbildung 39: Mikroindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die Ta- und Nb-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten und des unbeschichteten NiTi-Substrats in Abhängigkeit der Normalkraft. Die Linie zwischen zwei Laststufen dient ausschließlich der Darstellung und zeigt keinen funktionalen wissenschaftlichen Zusammenhang. Die Bedeutung der vertikalen gestrichelten Linie wird im Text erläutert.....	100
Abbildung 40: Nanoindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die Ta- und Nb-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten und für das unbeschichtete NiTi-Substrat in Abhängigkeit der Eindringtiefe, bis zu einer Eindringtiefe von 200 nm.....	102
Abbildung 41: Nanoindentierung: Exemplarische Last-Eindringkurven zur Bestimmung des elastischen und plastischen Anteils der Eindringarbeit für Ta- und Nb-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten.....	104
Abbildung 42: Nennspannungs-Totaldehnungs-Kurven für Ta- und Nb-Vollmaterial aufgezeichnet bei Raumtemperatur [272].	106
Abbildung 43: Lichtmikroskopische-Aufnahmen der verbleibenden Eindrücke in metallischen Einlagenschichten nach der Mikroindentierung mit einer Normalkraft von 8000 mN und einer Eindringtiefe $> 10 \mu\text{m}$. (a) Ta, (b) Nb.....	107
Abbildung 44: Resultierende Ritzspuren einer Rockwell Prüfspitze (Spitzenradius: $200 \mu\text{m}$), die mit linear ansteigender Kraft ($0 - 30 \text{ N}$) über die Schichtoberfläche geführt wird: (a) Ta- und (b) Nb-Schichten auf NiTi-Substraten.	108
Abbildung 45: Zugversuche an Ta und Nb beschichteten sowie unbeschichteten NiTi-Substraten. (a) Zugversuchskurven bis zur Totaldehnung von 6 % und (b) Zugversuchskurven für das zyklische Belasten der Proben.	110

Abbildung 46: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Ta-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach Totaldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung	111
Abbildung 47: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Nb-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach Totaldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung	112
Abbildung 48: DSC-Messkurven des unbeschichteten, polierten NiTi Substrates sowie von beschichteten NiTi-Substraten (beschichtet mit Ta- und Nb-Einlagenschichten). 114	
Abbildung 49: Modellhafte Beurteilung der Röntgensichtbarkeit der Ta-Nb- und Ta-Ti-Viellagenschichten bei konstanter Gesamtschichtdicke. (a) Erwartete Röntgensichtbarkeit der Viellagenschichten, (b) Computertomographische Aufnahme einer Ta-Nb-Viellagenschicht mit einem Schichtdickenverhältnis 5:1, (c) Computertomographische Aufnahme einer Ta-Nb-Viellagenschicht mit einem Schichtdickenverhältnis 1:1 (100:100 nm).....	120
Abbildung 50: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme der auf NiTi-Substraten abgeschiedenen Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 110 nm - 200 nm.....	121
Abbildung 51: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme (Winkelbereich 37° - 40°) von Ta-Nb-Viellagenschichten (Modulationslänge 110 nm - 200 nm) zur Identifizierung der Verschiebung des (110)-Beugungsreflexes zu kleineren Beugungswinkeln gegenüber der in der PDF-Karte spezifizierten theoretischen Position (gestrichelte Linie).....	123
Abbildung 52: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme der auf NiTi-Legierungen abgeschiedenen Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 4 nm - 16 nm.....	124
Abbildung 53: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme (Winkelbereich 35° - 42°) von Ta-Nb-Viellagenschichten (Modulationslänge 4 nm - 16 nm) zur Identifizierung der Verschiebung des (110)-Beugungsreflexes und der (410)-, (212)- sowie (331)-Beugungsreflexe zu kleineren Beugungswinkeln gegenüber der in der PDF-Karte spezifizierten theoretischen Position (gestrichelte Linie).	126

- Abbildung 54: REM-Aufnahmen der Bruchquerschnitte der Ta-Nb-Viellagenschichten mit variiertem Verhältnis der Einzellagendicke. (a) Ta-Nb 100:10 nm, (b) Ta-Nb 100:20nm, (c) Ta-Nb 100:50 nm, (d) Ta-Nb 100:100 nm. 128
- Abbildung 55: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an einer Ta-Nb-Viellagenschicht auf einem NiTi-Substrat. (a) Hellfeld-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen Ta-Einzellage und NiTi-Substrat, (b) Hellfeld-Aufnahme aus einem zentralen Bereichs des Querschnitts der Ta-Nb-Viellagenschicht, (c) HRTEM-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen Ta- und Nb-Einzellage und NiTi-Substrat sowie SAED-Beugungsaufnahme der Ta-Nb-Viellagenschicht. Die farblich markierten Bereiche sind im Text erläutert. 130
- Abbildung 56: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme der auf NiTi-Substraten abgeschiedenen Ta-Ti-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 110 nm - 200 nm. 132
- Abbildung 57: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme (Winkelbereich $37,5^\circ$ - 39°) von Ta-Ti-Viellagenschichten (Modulationslänge 110 nm - 200 nm) zur Identifizierung der Verschiebung des (110)-Beugungsreflexes von Ta beziehungsweise des (002)-Beugungsreflexes von Ti zu kleineren Beugungswinkeln gegenüber der in der PDF-Karte spezifizierten theoretischen Position (Ti: rot gestrichelte Linie, Ta: schwarz gestrichelte Linie). 134
- Abbildung 58: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an einer Ta-Ti-Viellagenschicht auf einem Si-Substrat. (a) Hellfeld-Aufnahme aus einem zentralen Bereich des Querschnitts Ta-Ti-Viellagenschicht, (b) HRTEM-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen Ta- und Ti-Einzellage sowie SAED-Beugungsaufnahme der Ta-Ti-Viellagenschicht. Die farblich markierten Bereiche sind im Text erläutert. 136
- Abbildung 59: Mikroindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm - 200 nm auf NiTi-Substraten und des unbeschichteten NiTi-Substrats in Abhängigkeit der Normalkraft. Die Linie zwischen zwei Laststufen dient ausschließlich der Darstellung und zeigt keinen funktionalen wissenschaftlichen Zusammenhang. Die Bedeutung der vertikalen gestrichelten Linie wird im Text erläutert. 138
- Abbildung 60: Nanoindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen

110 nm - 200 nm auf NiTi-Substraten und für das unbeschichtete NiTi-Substrat in Abhängigkeit der Eindringtiefe, bis zu einer Eindringtiefe von 200 nm.....	140
Abbildung 61: Mikroindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 4 nm - 16 nm auf NiTi-Substraten und des unbeschichteten NiTi-Substrats in Anhängigkeit der Normalkraft. Die Linie zwischen zwei Laststufen dient ausschließlich der Darstellung und zeigt keinen funktionalen wissenschaftlichen Zusammenhang. Die Bedeutung der vertikalen gestrichelten Linie wird im Text erläutert.	142
Abbildung 62: Nanoindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 4 nm - 16 nm auf NiTi-Substraten und für das unbeschichtete NiTi-Substrat in Abhängigkeit der Eindringtiefe, bis zu einer Eindringtiefe von 200 nm.....	143
Abbildung 63: Nanoindentierung: Exemplarische Last-Eindringkurven zur Bestimmung des elastischen und plastischen Anteils der Eindringarbeit für Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm und 16 nm auf NiTi-Substraten.	145
Abbildung 64: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 200 nm auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach Totaldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung.	147
Abbildung 65: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 110 nm auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach Totaldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung. In (d) sind Kratzer parallel zur Zugrichtung sichtbar. In (e) sind schwarze Flecken erkennbar, die Verschmutzungen der Probe darstellen.	148
Abbildung 66: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 16 nm auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach Totaldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung. Die schwarzen Flecken sind Verschmutzungen der Probe und haben keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Schichten.	150
Abbildung 67: Mikroindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die Ta-Ti-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm - 200 nm auf NiTi-Substraten und des unbeschichteten NiTi-Substrats in	

Abhängigkeit der Normalkraft. Die Linie zwischen zwei Laststufen dient ausschließlich der Darstellung und zeigt keinen funktionalen wissenschaftlichen Zusammenhang. Die Bedeutung der vertikalen gestrichelten Linie wird im Text erläutert.	153
Abbildung 68: Nanoindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die Ta-Ti-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm - 200 nm auf NiTi-Substraten und für das unbeschichtete NiTi-Substrat in Abhängigkeit der Eindringtiefe, bis zu einer Eindringtiefe von 200 nm.	154
Abbildung 69: Nanoindentierung: Exemplarische Last-Eindringkurven zur Bestimmung des elastischen und plastischen Anteils der Eindringarbeit für Ta-Ti-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm und 150 nm auf NiTi-Substraten.....	157
Abbildung 70: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Ta-Ti-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 150 nm auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach Totaldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung.....	159
Abbildung 71: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Ta-Ti-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 110 nm auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach Totaldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung.....	160
Abbildung 72: Modellhafte Beurteilung der Röntgensichtbarkeit der TaNb- und TaTi-Legierungsschichten. (a) Erwartete Röntgensichtbarkeit der Legierungsschichten, (b) Computertomographische Aufnahme einer Ta ₇₂ Nb ₂₈ -Legierungsschicht, (c) Computertomographische Aufnahme einer Ta ₄₄ Ti ₅₆ -Legierungsschicht.....	163
Abbildung 73: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme der auf NiTi-Legierungen abgeschiedenen TaNb-Legierungsschichten mit dem Ta-Gehalt von 36 at.-% - 72 at.-%.....	164
Abbildung 74: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme (Winkelbereich 37° - 40°) von TaNb-Legierungsschichten (Ta-Gehalt 36 at.-% - 72 at.-%) zur Identifizierung der Verschiebung des (110)-Beugungsreflexes zu kleineren Beugungswinkeln gegenüber der in der PDF-Karte spezifizierten theoretischen Position (gestrichelte Linie).....	166
Abbildung 75: REM-Aufnahmen des Bruchquerschnitts der (a) Ta ₆₄ Nb ₃₆ - und (b) Ta ₅₅ Nb ₄₅ -Legierungsschichten.	168

- Abbildung 76: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an einer Ta₇₂Nb₂₈-Legierungsschicht auf einem NiTi-Substrat. (a) Hellfeld-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen Ta₇₂Nb₂₈-Schicht und NiTi-Substrat, (b) Hellfeld-Aufnahme aus einem zentralen Bereichs des Querschnitts der Ta₇₂Nb₂₈-Schicht, (c) HRTEM-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen Ta₇₂Nb₂₈-Schicht und NiTi-Substrat sowie SAED-Beugungsaufnahme der Ta₇₂Nb₂₈-Schicht. Die farblich markierten Bereiche sind im Text erläutert..... 170
- Abbildung 77: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme der auf NiTi-Substraten abgeschiedenen TaTi-Legierungsschichten mit dem Ta-Gehalt von 44 at.-% - 91 at.-%. 172
- Abbildung 78: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme (Winkelbereich 37° bis 40°) von TaTi-Legierungsschichten (Ta-Gehalt 44 at.-% – 91 at.-%) zur Identifizierung der Verschiebung des (110)-Beugungsreflexes zu kleineren Beugungswinkeln gegenüber der in der PDF-Karte spezifizierten theoretischen Position (gestrichelte Linie). 174
- Abbildung 79: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an einer Ta₇₀Ti₃₀-Legierungsschicht auf einem Si-Substrat. Hellfeld-Aufnahme im Bereich der Schichtoberfläche sowie SAED-Beugungsaufnahme der Ta₇₀Ti₃₀-Schicht. Die rote Markierung zeigt ein Korn der Ta₇₀Ti₃₀-Schicht mit säulenförmigem Charakter. 176
- Abbildung 80: Mikroindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die TaNb-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 36 at.-% - 72 at.-% auf NiTi-Substraten und des unbeschichteten NiTi-Substrats in Abhängigkeit der Normalkraft. Die Linie zwischen zwei Laststufen dient ausschließlich der Darstellung und zeigt keinen funktionalen wissenschaftlichen Zusammenhang. Die Bedeutung der vertikalen gestrichelten Linie wird im Text erläutert. 178
- Abbildung 81: Nanoindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die TaNb-Legierungsschichten mit dem Ta-Gehalt von 36 at.-% - 72 at.-% auf NiTi-Substraten und für das unbeschichtete NiTi-Substrat in Abhängigkeit der Eindringtiefe, bis zu einer Eindringtiefe von 200 nm. 179
- Abbildung 82: Nanoindentierung: Exemplarische Last-Eindringkurven zur Bestimmung des elastischen und plastischen Anteils der Eindringarbeit für TaNb-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 72 at.-% und 36 at.-% auf NiTi-Substraten. 182

Abbildung 83: Mikroindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die TaTi-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 44 at.-% - 91 at.-% auf NiTi-Substraten und des unbeschichteten NiTi-Substrats in Abhängigkeit der Normalkraft. Die Linie zwischen zwei Laststufen dient ausschließlich der Darstellung und zeigt keinen funktionalen wissenschaftlichen Zusammenhang. Die Bedeutung der vertikalen gestrichelten Linie wird im Text erläutert.	184
Abbildung 84: Nanoindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die TaTi-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 44 at.-% - 91 at.-% auf NiTi-Substraten und für das unbeschichtete NiTi-Substrat in Abhängigkeit der Eindringtiefe, bis zu einer Eindringtiefe von 200 nm.	185
Abbildung 85: Nanoindentierung: Exemplarische Last-Eindringkurven zur Bestimmung des elastischen und plastischen Anteils der Eindringarbeit für TaTi-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 91 at.-% und 44 at.-% auf NiTi-Substraten.....	188
Abbildung 86: Gitterparameter der Legierungsschichten in Abhängigkeit vom Nb- und Ti-Gehalt.	196
Abbildung 87: Nanoindentierung: Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Werten des Elastizitätsmoduls für die Ta-Nb- sowie für die Ta-Ti-Viellagenschichten mit variiertem Verhältnis der Einzellagendicke.	202
Abbildung 88: Nanoindentierung: Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Werten des Elastizitätsmoduls für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 4 nm - 16 nm.	204
Abbildung 89: Nanoindentierung: Elastizitätsmodul der Legierungsschichten in Abhängigkeit vom Nb- und Ti-Gehalt.	207

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich ausgewählter mechanischer Kennwerte von NiTi-Formgedächtnislegierungen und Edelstahl [40–45].	13
Tabelle 2: Eigenschaften potentieller metallischer Werkstoffe für das Beschichten von NiTi-Formgedächtnislegierungen.	14
Tabelle 3: Ausgewählte Legierungssysteme, die den Formgedächtniseffekt zeigen [24,95–99].	30
Tabelle 4: Übersicht der Targetleistungen zur Herstellung der Ein-, Viellagen- und Legierungsschichten. N/Z: Nicht zutreffend.	54
Tabelle 5: Punktzahl des jeweiligen Metalls und Ergebnis der Nutzwertanalyse.	72
Tabelle 6: Umwandlungstemperaturen für Martensit und Austenit der mit Mo, Ti und W beschichteten NiTi-Substrate sowie für die mechanisch polierten, unbeschichteten NiTi-Substrate.	88
Tabelle 7: Umwandlungswärme von mit Mo, Ti und W beschichteten NiTi-Legierungen sowie für das polierte, unbeschichtete NiTi-Substrat. ΔH_{AR} : Umwandlungswärme Austenit in R-Phase, ΔH_{RM} : Umwandlungswärme R-Phase in Martensit; ΔH_{MA} : Umwandlungswärme Martensit in Austenit.	89
Tabelle 8: Vergleich zwischen dem Elastizitätsmodul aus der Literatur und den durch die Mikro- und Nanoindentierung gemessenen Werten. SD steht für Standardabweichung.	103
Tabelle 9: Umwandlungstemperaturen für Martensit und Austenit der mit Ta und Nb beschichteten NiTi-Substrate, sowie für das mechanisch polierte, unbeschichtete NiTi-Substrat.	115
Tabelle 10: Umwandlungswärme von mit Ta und Nb beschichteten NiTi-Legierungen, sowie für das polierte, unbeschichtete NiTi-Substrat. ΔH_{AR} : Umwandlungswärme Austenit in R-Phase, ΔH_{RM} : Umwandlungswärme R-Phase in Martensit; ΔH_{MA} : Umwandlungswärme Martensit in Austenit.	116
Tabelle 11: Design der Viellagenschichten.	118

Tabelle 12: Vergleich zwischen den mit der Mikro- und Nanoindentierung gemessenen Werten für den Elastizitätsmodul der Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm - 200 nm. SD steht für Standardabweichung.....	141
Tabelle 13: Vergleich zwischen den mit der Mikro- und Nanoindentierung gemessenen Werten für den Elastizitätsmodul der Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 4 nm - 16 nm. SD steht für Standardabweichung.....	144
Tabelle 14: Vergleich zwischen den mit der Mikro- und Nanoindentierung gemessenen Werten für den Elastizitätsmodul der Ta-Ti-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm - 200 nm. SD steht für Standardabweichung.....	155
Tabelle 15: Vergleich zwischen den mit der Mikro- und Nanoindentierung gemessenen Werten für den Elastizitätsmodul der TaNb-Legierungsschichten mit dem Ta-Gehalt von 36 at.-% - 72 at.-%. SD steht für Standardabweichung.....	180
Tabelle 16: Vergleich zwischen den mit der Mikro- und Nanoindentierung gemessenen Werten für den Elastizitätsmodul der TaTi-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 44 at.-% - 91 at.-%. SD steht für Standardabweichung.....	186
Tabelle 17: Überblick zur Mikrostruktur ausgewählter Schichtwerkstoffe. a : Gitterparameter gemessen, a_{PDF} : Gitterparameter theoretisch, Δ : Abweichung zwischen Gitterparameter gemessen und theoretisch und N/Z: Nicht zutreffend.....	198
Tabelle 18: Übersicht des Elastizitätsmoduls, der elastischen und plastischen Anteile der Eindringarbeit für die Einlagen-, Viellagen- und Legierungsschichten.....	208

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
CSM	Kontinuierliche Kontaktsteifigkeitsmessung (engl.: continuous stiffness measurement)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl.: chemical vapour deposition)
DC	Gleichstrom (engl.: direct current)
DLC	Diamantartiger Kohlenstoff (engl.: diamond-like carbon)
DSC	Differentialthermoanalyse (engl.: differential scanning calometry)
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
FGL	Formgedächtnislegierung
FIB	Ionenfeinstrahl (engl.: focused ion beam)
FWHM	Halbwertsbreite
HCF	high-cycle-fatigue
hdp	Hexagonal dichteste Kugelpackung
hex	hexagonal
HF	Hochfrequenzband
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: high resolution transmission electron microscopy)
kfz	kubisch flächenzentriert
krz	kubisch raumzentriert
LCF	low-cycle-fatigue
NiTi	Nickel-Titan
N/Z	Nicht zutreffend
PDF	Referenzdatenbank (engl.: Powder-Diffraction-File), herausgegeben vom International Centre For Diffraction Data
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl.: physical vapour deposition)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SD	Standardabweichung (engl.: standard deviation)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
Tetr.	Tetragonal

tF	Tetragonal flächenzentriert
tR	Tetragonal raumzentriert
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray diffraction)
z. B.	zum Beispiel

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
$2a$	m	Schichtbreite
A	1	Bruchdehnung ($A_g + A_e$)
a	m	Gitterparameter
A_e	1	Einschnürdehnung
A_f	°C	Austenitendtemperatur (engl.: austenite finish temperature)
A_g	1	Gleichmaßdehnung
A_p	°C	Austenitpeaktemperatur
$A_{pro.}$	m ²	Projizierte Kontaktfläche
A_s	°C	Austenitstarttemperatur
d_{hkl}	m	Netzebenenabstand
d_s	m	Substratdicke
E	Pa	Elastizitätsmodul
E_i	Pa	Elastizitätsmodul des Eindringkörpers
E_s	Pa	Elastizitätsmodul des Substrats
G	J	Gibb'sche freie Enthalpie
G_{ges}	m	Gesamtlänge der Zugprobe
G_M	m	Messlänge der Zugprobe
G_Z	Pa	Schubmodul
h	m	Auslenkung
k	J · K ⁻¹	Boltzmann-Konstante
L	m	Mittlere Korngröße
L_K	m	Kameralänge
M_d	°C	Obere Temperaturgrenze für pseudo-elastisches Werkstoffverhalten
M_f	°C	Martensitendtemperatur (engl.: martensite finish temperature)
M_p	°C	Martensitpeaktemperatur
M_s	°C	Martensitstarttemperatur
n	1	Anzahl der Doppellagen
N_f	1	Lastwechsel bis zum Bruch
n_R	1	Ordnung der Reflexion
\emptyset	m	Durchmesser

p	Pa	Druck
P	W	Targetleistung
r	m	Atomradius
R_b	m	Beugungsradius
R_{eS}	Pa	Streckgrenze (elastisches Materialverhalten)
R_K	m	Krümmungsradius
R_m	Pa	Zugfestigkeit
$R_{p0,2}$	Pa	Werkstoffwiderstand gegen Überschreiten einer plastischen Verformung
S	$N \cdot m^{-1}$	Kontaktsteifigkeit
T	$^{\circ}C$	Temperatur
t	m	Schichtdicke (engl.: thickness)
$T_0(0)$	$^{\circ}C$	Thermodynamische Gleichgewichtstemperatur
T_M	$^{\circ}C$	Schmelztemperatur des Schichtwerkstoffs (engl.: melting temperature)
T_S	$^{\circ}C$	Substrattemperatur
T_U	$^{\circ}C$	Umwandlungstemperatur
tz	m	Dicke der Zugprobe
W	m	Breite der Messlänge der Zugprobe
W_{total}	$N \cdot m$	Aufgewendete mechanische Eindringarbeit
W_{elast}	$N \cdot m$	Elastischer Anteil der Eindringarbeit
W_{plast}	$N \cdot m$	Plastischer Anteil der Eindringarbeit
x_1	s	Zeitpunkt 1
x_2	s	Zeitpunkt 2
Y_{tot}	1	Totale Zerstäubungsausbeute (engl.: total sputtering yield)
α''	1	Ti-Martensitphase
α_P	$^{\circ}$	Polfigurkoordinate
β	$^{\circ}$	Winkel der Elementarzelle
β_{HP}	1	Ti-Hochtemperaturphase
β_P	$^{\circ}$	Polfigurkoordinate
ΔH	J	Umwandlungsenthalpie
Δh	m	Höhendifferenz
ΔH_{AR}	$J \cdot g^{-1}$	Umwandlungswärme Austenit in R-Phase
ΔH_{MA}	$J \cdot g^{-1}$	Umwandlungswärme Martensit in Austenit

ΔH_{RM}	$J \cdot g^{-1}$	Umwandlungswärme R-Phase in Martensit
ΔS	$J \cdot K^{-1}$	Entropieänderung
ΔT	$^{\circ}C$	Umwandlungstemperatur
ΔT	$^{\circ}C$	Temperaturdifferenz
ΔT_H	$^{\circ}C$	Breite der thermischen Umwandlungshysterese
ΔV	m^3	Volumenänderung
ε	1	Dehnung
ε_a	1	Dehnungsamplitude
ε_D	1	Dauerfestigkeit
ε_e	1	Elastischer Anteil der Totaldehnung
ε_p	1	Plastischer Anteil der Totaldehnung
ε_t	1	Totaldehnung ($\varepsilon_p + \varepsilon_e$)
θ	$^{\circ}$	Beugungswinkel
λ_D	m	Debye-Radius
λ_e	m	Wellenlänge der Elektronen
λ_W	m	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
ν	1	Querkontraktionszahl
ν_f	1	Querkontraktionszahl der Schicht
ν_i	1	Querkontraktionszahl des Eindringkörpers
ν_s	1	Querkontraktionszahl des Substrats
ρ	$kg \cdot m^{-3}$	Dichte
σ	Pa	Mechanische Spannung
σ_e	Pa	Schichteigenspannung
σ_n	Pa	Nennspannung
σ_f^A	Pa	Spannungswert für Ende der Rückumwandlung in den Austenit
σ_f^M	Pa	Spannungswert für Ende der martensitischen Phasenumwandlung
σ_s^A	Pa	Spannungswert für Start der Rückumwandlung in den Austenit
σ_s^M	Pa	Spannungswert für Beginn der martensitischen Phasenumwandlung
χ	$^{\circ}$	Kippwinkel
Ω	$m^3 \cdot mol^{-1}$	Molares Volumen
ω	$^{\circ}$	Beugungswinkel

Φ ° Drehwinkel

1 Einleitung

Durch den Einsatz intelligenter Werkstoffe (Smart Materials) ist es möglich, die Miniaturisierung von elektronischen Systemen wie beispielsweise des Mobiltelefons weiter voranzutreiben. Außerdem können Funktionselemente (Aktuatoren, Stellelemente) in technischen Prozessen mit intelligenten Werkstoffen realisiert werden [1], so dass man nicht auf komplizierte elektrische, pneumatische oder hydraulische Antriebe zurückgreifen muss. Hierdurch werden erhebliche konstruktive Vereinfachungen und Kosteneinsparungen erreicht. Zu den intelligenten Werkstoffen zählen unter anderem die Formgedächtnislegierungen (FGL), die Piezokeramiken, elektro- und magnetorheologische Flüssigkeiten und bestimmte Polymere, die auch den Formgedächtniseffekt zeigen. Formgedächtnislegierungen haben die Eigenschaft, nach einer Verformung durch Erhöhung der Temperatur oder Reduzierung der äußeren Kraft ihre ursprüngliche Form wieder anzunehmen. Insbesondere haben die Formgedächtnislegierungen ein großes Anwendungsgebiet im Bereich Aktorik, Sensorik, Mikrosystemtechnik, Automobilindustrie, Luft- und Raumfahrtindustrie und Medizintechnik [2]. Aufgrund des ausgeprägten Formgedächtniseffekts und pseudo-elastischen Werkstoffverhaltens im Vergleich zu anderen Formgedächtnislegierungen wie z. B. FeMnSi (eisenbasierte FGL) oder CuZnAl (kupferbasierte FGL) werden hauptsächlich Nickel-Titan (NiTi)-Legierungen mit Konzentrationen die in der Nähe von 50 at.-% Ni liegen zur Realisierung technischer Anwendungen eingesetzt. Ein großes Anwendungs- und Forschungsgebiet der NiTi-Legierungen stellt die Medizintechnik dar (z. B. Stents) [3].

Formgedächtnislegierungen weisen ihren Formgedächtniseffekt und ihr pseudo-elastisches Werkstoffverhalten durch eine thermoelastische martensitische Phasenumwandlung auf. Bei NiTi-Legierungen ist dies ein struktureller Phasenübergang erster Ordnung von einer Hochtemperaturphase (Austenit) zu einer Tieftemperaturphase (Martensit). Mit sinkender Temperatur und / oder Anlegen einer äußeren Kraft vollzieht sich die martensitische Phasenumwandlung. Durch diesen diffusionslosen Prozess entstehen zunächst große Spannungen im Werkstoff, die fast vollständig durch Bildung von Martensit-Zwillingen minimiert werden (keine Versetzungsbewegungen). Somit bleiben bei der Rückumwandlung, die durch Auflösung der Martensitkristalle geschieht, keine Defekte in der Austenitphase zurück. Es entsteht der identische Austenitkristall wie vor der martensiti-

schen Umwandlung, die Phasenumwandlung ist also thermoelastisch. Die makroskopische Form der Probe ändert sich durch die Zwillingsbildung, beim Anlegen einer äußeren Kraft, wie beispielsweise beim Zugversuch (weitere Ausführungen siehe Kapitel 2.1).

Im medizinischen Bereich werden NiTi-Legierungen häufig als Implantatwerkstoff eingesetzt. Jedoch zeigen die NiTi-Legierungen ein geringes Absorptionsvermögen von Röntgenstrahlung, was zu einer unzureichenden Sichtbarkeit der NiTi-Legierungen in der medizinischen Bildgebung (in der Regel basiert diese auf röntgenographischen Methoden) führt. Die unzureichende Röntgensichtbarkeit von NiTi-Legierungen erschwert beispielsweise das korrekte Platzieren eines NiTi-Stents (Gefäßstütze) im menschlichen Körper und erhöht somit das Risiko des medizinischen Eingriffs für den Patienten. Das Beschichten eines Stents mit metallischen Werkstoffen, die ein hohes Absorptionsvermögen für Röntgenstrahlung aufweisen, kann die oben beschriebene Herausforderung lösen. Es muss jedoch beachtet werden, dass der Kosten-Nutzen-Faktor des beschichteten Stents sichergestellt ist. Deshalb sind Edelmetalle und seltene Erden keine Option für einen Schichtwerkstoff. Bisher existieren noch keine Lösungen, Stents aus NiTi (Wandstärke: 80 – 100 μm) vollständig zu beschichten [4]. Des Weiteren wäre es denkbar, dass sich durch das Beschichten von NiTi dessen Biokompatibilität optimieren lässt.

Diese aus der Praxis abgeleiteten Herausforderungen können mit der PVD-Beschichtungstechnologie gelöst werden, da die Werkstoffeigenschaften wie z. B. die Mikrostruktur, die vorhandenen Phasen im Werkstoff, gezielt beeinflusst werden können. Trotzdem ergeben sich aus den praktischen Anforderungen an die potentiellen Schichten die folgenden Problemstellungen: Werkstoffe mit einem hohen Absorptionsvermögen von Röntgenstrahlen (Werkstoffe im Bereich der Ordnungszahlen von 22 bis 82) zeigen im Vergleich zu NiTi-Legierungen unterlegene Verformungseigenschaften. Im Unterschied zu den in der Regel verwendeten Schichtdicken von mehreren Nanometern ist für eine ausreichende Absorption der Röntgenstrahlung eine Schichtdicke von mehreren Mikrometern notwendig (Lambert-Beersches Gesetz). Dies ergibt nicht, wie in vielen Fällen, ein Schicht/Substrat-Dickenverhältnis im Bereich von 1:1000, sondern führt zu einem signifikant verringerten Schicht/Substrat-Dickenverhältnis (z. B. eine Schichtdicke von 10 μm und eine Substratdicke von 1000 μm führt zu einem Verhältnis von 1:100, oder beim Beschichten eines Stents mit einer Wandstärke von 100 μm und einer Schichtdicke von 10 μm ergibt sich sogar ein Verhältnis im Bereich von 1:10). Somit stellen die

Schichten keine reine Oberflächenfunktionalisierung wie beim Dickenverhältnis 1:1000 dar, sondern sie müssen in diesen neuen Fällen auch (makroskopische) Volumeneigenschaften aufweisen, die zur NiTi-Legierung passen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die folgenden Fragestellungen diskutiert: Ist es grundsätzlich möglich, einen werkstoffwissenschaftlichen Ansatz für das Design elastisch-plastisch verformbarer Schichten zu identifizieren, die auf NiTi-Legierungen abgeschieden werden können? Diese Schichten müssen in der Lage sein, die mechanischen Verformungen des Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbundes ohne wesentliche Schädigungen zu ertragen. Das wesentliche Ziel der Schichten ist es, die Absorptionsfähigkeit von Röntgenstrahlen zu erhöhen und somit die Röntgensichtbarkeit der beschichteten NiTi-Legierung (im Vergleich zur unbeschichteten NiTi-Legierung) unter Beibehaltung des elastischen Verhaltens des Stoffverbunds zu erhöhen. Diese individuellen Fragestellungen sollen systematisch, modellhaft und werkstoffwissenschaftlich mithilfe folgender Lösungsansätze bearbeitet werden: Wie bereits oben beschrieben, kommen als Werkstoffe für die Absorption von Röntgenstrahlung grundsätzlich Metalle mit einer Ordnungszahl im Bereich von 22 – 82 infrage. Um die möglichen Elemente für grundlegende Untersuchungen zur Schichtabscheidung und zum Schichtwachstum auf NiTi, sowie zu ausgewählten Schichteigenschaften sinnvoll, aber ohne Einschränkung der Allgemeinheit der Aussagen, auszuwählen, soll ein Katalog potentiell relevanter Werkstoffeigenschaften erstellt werden. Die infrage kommenden Elemente werden nach diesen Kriterien bewertet und ausgewählt: Ta und Nb. Neben Ta und Nb nimmt Ti eine Sonderrolle als Werkstoff für Viellagen- und Legierungsschichten in dieser Arbeit ein.

Zur Realisierung einer röntgendichten (hohes Absorptionsvermögen von Röntgenstrahlung) Schicht, die das pseudo-elastische Werkstoffverhalten von NiTi-Legierungen potentiell tolerieren sollte, werden in dieser Arbeit deshalb in einem ersten Ansatz Einlagenschichten aus den genannten Refraktärmetallen betrachtet. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei metallischen Einlagenschichten die mechanischen Eigenschaften oft mit der Schichtdicke korrelieren. So beschreiben *Lu et al.* [5], dass metallische Schichten mit einer Dicke von ungefähr 500 nm eine erhöhte Bruchdehnung aufweisen im Vergleich zu Schichten mit einer Dicke von mehreren Mikrometern. Deshalb wurden in einem weiteren Ansatz zum Schichtdesign Ta- und Nb- sowie Ta- und Ti-Einzellagen in einer Viel-

lagenschicht kombiniert und charakterisiert. Die systematische Variation der Modulatlänge (Doppellagendicke) dient ebenfalls zur Beeinflussung des Schichtwachstums (Kristallitgrößen, Anpassung der Orientierungen) und führt zu vielen neuen Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich solche Viellagenstrukturen als besonders resistent gegenüber Rissausbreitung zeigen und oft Steigerungen der Härte oder der Elastizitätsmoduli aufweisen [6–13]. Außerdem wird ein materialkombinatorischer Ansatz gewählt, um neuartige TaNb- respektive TaTi-Legierungsschichten in einem großen Konzentrationsbereich innerhalb eines Beschichtungsprozesses abzuscheiden. Dieser Ansatz beruht darauf, dass die gewählten Werkstoffe im gleichen Kristallgitter kristallisieren und in bestimmten Konzentrationsbereichen vollständig ineinander löslich sind sowie eine lückenlose Mischkristallreihe bilden können. Somit sollten sich neue binäre Legierungen mit einstellbaren Eigenschaften (entsprechend der Vegard'schen Regel) in Form dünner Schichten herstellen lassen.

Zur Herstellung der röntgengedichten Schichten auf NiTi-Formgedächtnislegierungen wurde das Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben verwendet, da dieses Verfahren viele Vorteile bietet. Beispielsweise lassen sich das Schichtwachstum und die Mikrostruktur über die Einstellung der Prozessparameter Druck, Temperatur, Teilchenfluss und Teilchenenergien modifizieren, sodass gezielt Einfluss auf die Schichteigenschaften genommen werden kann. Darüber hinaus lassen sich verschiedene Werkstoffe mit den unterschiedlichsten Eigenschaften in Viellagenschichten kombinieren. Die Abscheidung der jeweiligen Schichtwerkstoffe lässt sich dabei unabhängig voneinander kontrollieren, sodass in Viellagenschichten zielgerichtet Lagenstrukturen im Nanometerbereich eingestellt werden können.

Das primäre Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer röntgengedichten, verformbaren Schicht, die das pseudo-elastische Werkstoffverhalten von NiTi-Formgedächtnislegierungen toleriert, ohne zu versagen. Hierbei wurde das für das betrachtete System „röntgengedichte Schicht / Formgedächtnislegierung“ neue und herausfordernde Verhältnis aus Schichtdicke und Substratdicke (kleiner gleich 1:100, sogar bis zu 1:10) besonders berücksichtigt, was dazu führte, dass sowohl die Eigenschaften der funktionalen Schicht als auch die Eigenschaften des Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbundes betrachtet und aneinander angepasst werden mussten. Insbesondere wurde der Einfluss der Lagenanzahl und

/ oder des Dickenverhältnisses der Einzellagen auf ausgewählte mechanische Eigenschaften der Schichten und der Stoffverbunde bestimmt. Das sekundäre Ziel war es, einen Kennwert für eine Schichteigenschaft zu identifizieren, der mit dem Schichtversagen unter mechanischer Belastung korreliert. Anhand der erarbeiteten Viellagenschichten im Rahmen dieser Arbeit kann eine Empfehlung für das Design der funktionalen Schichten beziehungsweise des gesamten Stoffverbundes werkstoffunabhängig identifiziert werden.

2 Werkstoffwissenschaftliche Grundlagen

Die Entwicklung neuartiger Schichtwerkstoffe für die Erhöhung der Röntgensichtbarkeit von NiTi-Legierungen erfordert grundlegende Kenntnisse in den Bereichen der Formgedächtniswerkstoffe, der Verformung und dem Versagen metallischer Werkstoffe sowie der Herstellung dünner Schichten, die in diesem Kapitel vorgestellt werden.

2.1 Der Formgedächtniswerkstoff NiTi

2.1.1 Prinzip der martensitischen Phasenumwandlung

Der Begriff „martensitische Phasenumwandlung“ beschreibt einen bestimmten diffusionslosen Phasenübergang in Festkörpern. Hierbei finden keine Platzwechselforgänge der Atome statt und es bildet sich eine neue Kristallstruktur aus. Die martensitische Phasenumwandlung beschreibt ursprünglich das Umwandlungsverhalten in Stählen. Die hieraus abgeleiteten Begriffe Austenit und Martensit werden jedoch auch zur Beschreibung der Hoch- beziehungsweise Tieftemperaturphase anderer Legierungen benutzt, beispielsweise für sogenannte Formgedächtnislegierungen. Die phänomenologische Beschreibung der martensitischen Phasenumwandlung erfolgt auf mathematischem Weg [14–16]. Sie beschreibt nicht die Sprünge der Atome in Legierungen, sondern lediglich die Dehnung von Gitterzellen. Die Theorie basiert auf zwei grundlegenden Prinzipien: Auf der einen Seite findet die Umwandlung einer Elementarzelle nach dem Bain'schen Prinzip statt, d. h. die martensitische Kristallstruktur wird durch die geringsten Gitterdehnungen erreicht. Auf der anderen Seite wächst der Martensit über eine Habitusebene, die weder verzerrt noch rotiert wird. Beide Prinzipien sind nur unter folgenden Bedingungen miteinander vereinbar:

- Das Austenitgitter wird durch eine Verzerrung nach dem Bain'schen Prinzip berechnet.
- Das Gitter wird anschließend gitterinvariant geschert, d. h. entweder verzwillingt oder durch Gleiten deformiert, um die Habitusebene zu garantieren (siehe Abbildung 1).
- Das nun berechnete Gitter wird rotiert, um die Habitusebene rotationsfrei homogen zu scheren.

Die im zweiten Schritt beschriebene Verzwillingung des Martensits ist eine notwendige Bedingung für den Formgedächtniseffekt. Die Zwillings Ebenen sind leicht beweglich, da ihre Bildung keine Grenzflächenenergie erfordert. Deshalb erfolgt das Verschieben dieser Ebenen bereits bei geringen mechanischen Spannungen. Wird die Verzwillingung vollständig aufgehoben, so wird von Entzwilligung gesprochen.

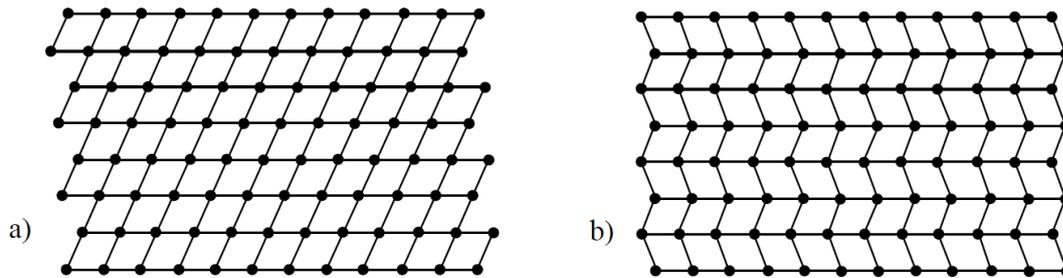


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Anpassung des Martensits: a) Anpassung durch Gleiten und b) durch Verzwillingen [17].

Der Martensit ist zum Austenit kompatibel, wenn die Anpassung des Martensitgitters an die Habitusebene des Austenitgitters ohne große Spannungsfelder stattfindet. Ist jedoch der Aufbau großer Spannungsfelder für die Anpassung notwendig, dann ist der Martensit inkompatibel zum Austenit. Der Zwang zur Habitusebene führt zu einer begrenzten Anzahl möglicher Martensitvarianten [18]. Die Inkompatibilität des Martensits zum Austenit ist mit hohen Grenzflächenenergien verbunden und hat entscheidenden Einfluss auf die Phasenumwandlung von NiTi-Formgedächtniswerkstoffen. Diese Werkstoffe unterliegen thermoelastischen Umwandlungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass gleitfähige Grenzflächen nicht nur durch Temperaturänderungen, sondern auch durch geringe mechanische Spannungen verschoben werden können [19].

Zur Beschreibung der martensitischen Phasenumwandlung wird die Gleichung nach Clausius-Clapeyron verwendet [19]:

$$\frac{d\sigma_0}{dT_0} = -\rho \cdot \frac{\Delta H}{\varepsilon \cdot T_0(0)} \quad (1)$$

Mit Gleichung (1) lässt sich die Verschiebung der Umwandlungstemperatur ΔT aufgrund der mechanischen Spannung σ bestimmen. In Gleichung (1) sind σ_0 und T_0 die Gleichgewichtsspannung und -temperatur der Phasenumwandlung. ρ repräsentiert die Dichte des Werkstoffs. ΔH steht für die Änderung der Umwandlungsenthalpie und ε beschreibt die auftretende Dehnung bei der Phasenumwandlung. $T_0(0)$ ist die thermodynamische Gleichgewichtstemperatur zwischen der Austenit- und Martensitphase und ist für den spannungsfreien Zustand definiert. Abbildung 2 zeigt die lineare Abhängigkeit der mechanischen Spannung, um Martensit zu induzieren, von der Temperatur ($\sigma_0(T)$ -Gerade).

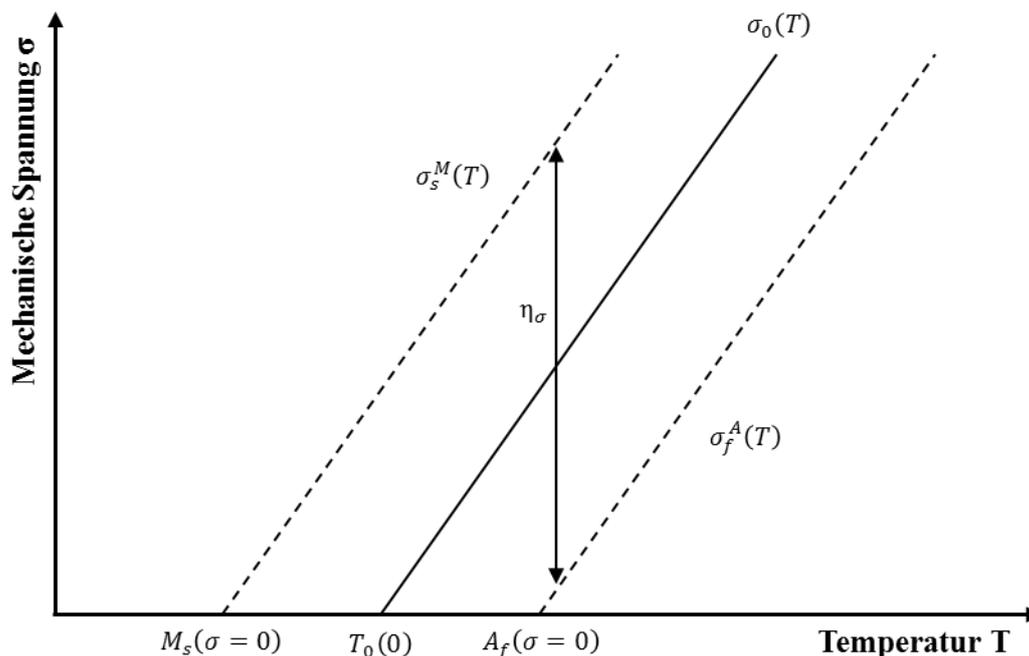


Abbildung 2: Auswirkung der Umwandlungstemperatur auf die mechanische Spannung nach der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung [19].

Die in Abbildung 2 dargestellte mechanische Spannung σ_s^M definiert den nötigen Spannungswert, um die spannungsinduzierte martensitische Phasenumwandlung auszulösen. σ_f^A kennzeichnet die mechanische Spannung, ab welcher die Rückumwandlung in den Austenit stattfindet. Beide Spannungswerte sind von der Temperatur abhängig. η_σ definiert die Spannungshysterese der spannungsinduzierten martensitischen Phasenumwandlung und ist abhängig von den Werkstoffeigenschaften wie z. B. von der Korngröße, den Versetzungen oder den Ausscheidungen. Des Weiteren ist die Spannungshysterese von den äußeren Belastungsbedingungen wie beispielsweise dem Spannungszustand, der Dehnrates und der Probengeometrie abhängig. Sie ist keine intrinsische Eigenschaft der martensitischen Phasenumwandlung. Unter der Annahme, dass die Spannungshysterese

nicht von der Temperatur oder mechanischen Spannung beeinflusst wird, definieren die Schnittpunkte $M_s(\sigma = 0)$ und $A_f(\sigma = 0)$ die hypothetischen Temperaturen, bei denen die spannungsinduzierte martensitische Phasenumwandlung ohne äußere mechanische Spannung stattfinden könnte [19].

2.1.2 Pseudoelastizität

Im Rahmen dieser Arbeit werden als Substratwerkstoff ausschließlich NiTi-Formgedächtnislegierungen und deren pseudo-elastische Eigenschaften betrachtet. Die martensitische Phasenumwandlung kann sowohl durch Abkühlen als auch durch das Anlegen einer äußeren Spannung hervorgerufen werden. Charakteristisch für den spannungsinduzierten Martensit in einer NiTi-Formgedächtnislegierung ist der in Abbildung 3 gezeigte Verlauf des Nennspannungs-Totaldehnungs-Diagramms [20].

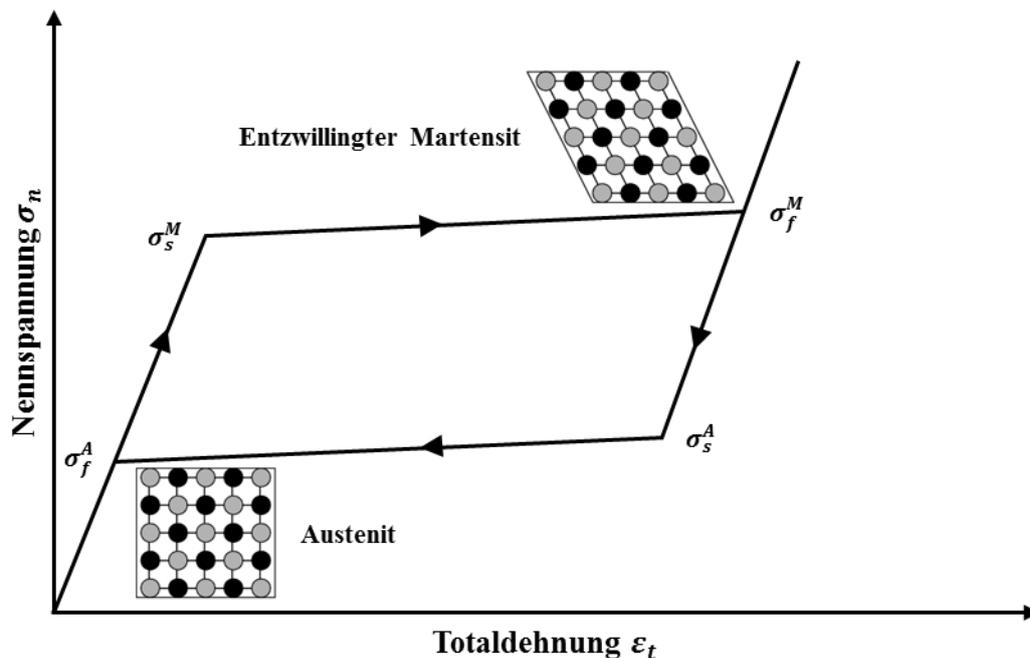


Abbildung 3: Schematisches Nennspannungs-Totaldehnungs-Diagramm einer NiTi-Formgedächtnislegierung im Temperaturbereich zwischen A_f - und M_d -Temperatur [21].

Ab der Nennspannung σ_s^M wandelt sich der Austenit in Martensit um und es bildet sich ein Spannungspalteu (Nennspannung bleibt bei steigender Totaldehnung näherungsweise konstant) aus. Der Martensit kann sich aufgrund der angelegten Nennspannung entzwillingen und ermöglicht somit innerhalb des Plateaus eine Verformung der NiTi-Formgedächtnislegierung bei konstanter Nennspannung. Diese spannungsinduzierte

Martensitumwandlung ist auf den Temperaturbereich zwischen der Martensitstarttemperatur M_s und einer Temperaturobergrenze mit der Bezeichnung M_d beschränkt. Ab der Temperatur M_d ist die plastische Verformung des Austenits energetisch günstiger als die Martensitbildung. Zwischen M_s und M_d steigt σ_s^M linear mit der Temperatur an (siehe Abbildung 2). In Abbildung 3 ist der Temperaturbereich zwischen Austenitendtemperatur A_f und M_d dargestellt, weil innerhalb dieses Bereichs NiTi pseudo-elastisches Werkstoffverhalten aufweist (vollständig reversible Totaldehnung ε_t) [17,22].

2.1.3 Metallkundliche Grundlagen von NiTi

Im Jahr 1961 beschrieben *Purdy und Parr* [23] vom Naval Ordnance Laboratory erstmals den Formgedächtniseffekt in NiTi. Die NiTi-Formgedächtnislegierung ist seitdem auch unter dem Handelsnamen Nitinol bekannt (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory). NiTi zeigt alle mit dem Formgedächtniseffekt verbundenen Eigenschaften wie Einwegeffekt, Zweiwegeeffekt und Pseudoelastizität [2,17,18,22]. Aufgrund dieser Eigenschaften werden NiTi-Formgedächtnislegierungen in vielfältigen Anwendungen benutzt [1,24–27]. Jedoch sind die Legierungseigenschaften sehr stark von der chemischen Zusammensetzung und der thermomechanischen Vorbehandlung abhängig [28–31]. Die geringe temperaturabhängige Löslichkeit von Ni und Ti in der NiTi-Phase erklärt die starke Abhängigkeit der Legierungseigenschaften von der chemischen Zusammensetzung und wird durch das Phasendiagramm in Abbildung 4 veranschaulicht. Bei einem Überschuss von Ti wird die Ausscheidungsphase Ti_2Ni gebildet, bei einem Überschuss von mehr als 0,5 At.-% Ni entsteht die Ausscheidungsphase $TiNi_3$ [32]. Die Umwandlungstemperaturen der martensitischen Phasenumwandlungen werden durch den Ni-Gehalt der Legierung bestimmt. Bereits eine Abweichung von 0,1 At.-% Ni verschiebt die Umwandlungstemperaturen um 18,5 °C [18].

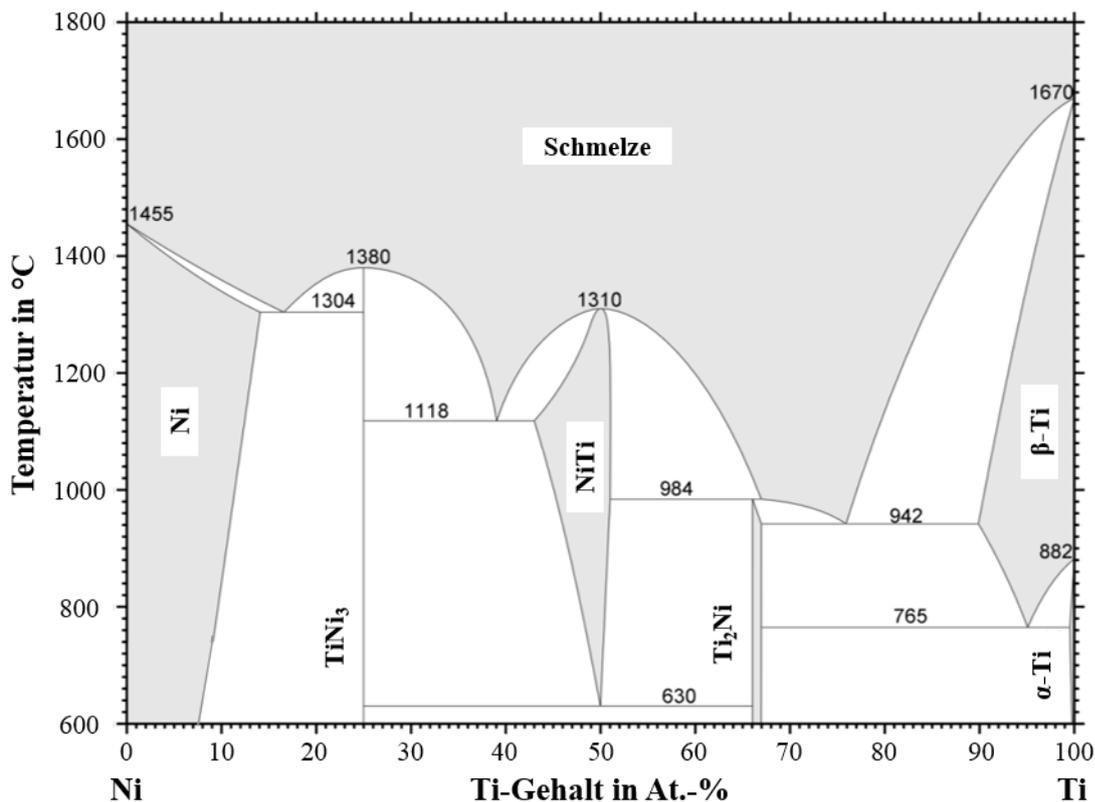
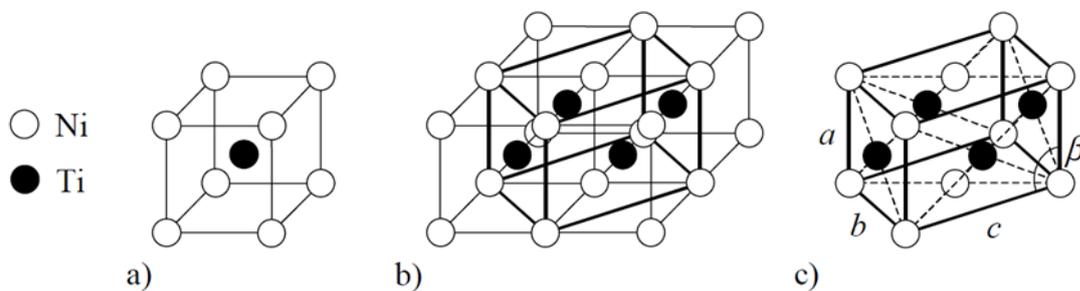


Abbildung 4: Phasendiagramm des binären Systems Ni-Ti [33].

Die martensitische Phasenumwandlung verläuft von der kubisch primitiven B2-Struktur (Hochtemperaturphase) zur monoklinen B19'-Struktur (Tieftemperaturphase) [18]. In Abbildung 5 ist der Übergang zur monoklinen Elementarzelle der martensitischen Phase durch Verzerrung einer geeignet gewählten tetragonalen Elementarzelle in der austenitischen Kristallstruktur dargestellt.



- Kubisch primitive Elementarzelle in B2-Struktur,
- Vier benachbarte kubische Elementarzellen (Bain'sche Konstruktion) und
- Tetragonal flächenzentrierte Elementarzelle, die bei der martensitischen Phasenumwandlung zur monoklinen Elementarzelle wird ($\beta \neq 90^\circ$).

Abbildung 5: Kristallstruktur von NiTi in der Austenit- und Martensitphase [34,35].

Bei der martensitischen Phasenumwandlung entsteht durch die Gitterverzerrung die monokline Martensitstruktur. Diese Phasenumwandlung führt in polykristallinen NiTi-Formgedächtnislegierungen unter Zugbelastung zu elastischen Totaldehnungen von bis zu 8 % [36]. Wird die martensitische Phasenumwandlung durch eine hohe Defektdichte oder durch einen Ni-Überschuss zu niedrigeren Umwandlungstemperaturen verschoben, so kommt es zur Bildung einer rhomboedrischen Zwischenphase, der R-Phase, und es entsteht ein zweistufiger Übergang $B2 \rightarrow R\text{-Phase} \rightarrow B19'$ [18,37]. NiTi-Formgedächtnislegierungen im Austenit zeigen die drei möglichen Gleitsysteme: (011) [100], (011) [$\bar{1}1$] und (100) [010]. Aus energetischen Gründen wird das Gleitsystem (011) [100] bevorzugt aktiviert. Dieses Gleitsystem zeigt mit $142 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ die geringste Aktivierungsenergie [38,39].

Zur Veranschaulichung des Unterschieds zwischen NiTi und konventionellen metallischen Werkstoffen wie beispielsweise Edelstahl (1.4057 und 1.4404), sind in Tabelle 1 ausgewählte Werkstoffeigenschaften von NiTi und Edelstahl, die Bedeutung für diese Arbeit haben, aufgelistet.

Tabelle 1: Vergleich ausgewählter mechanischer Kennwerte von NiTi-Formgedächtnislegierungen und Edelstahl [40–45].

Werkstoff	NiTi	1.4057	1.4404
Bruchdehnung A	30 - 50 %	10 - 14 %	40 %
Elastizitätsmodul E	70 GPa (Austenit)	215 GPa	180 GPa
Elastische Dehnung	8 %	0,8 %	0,5 - 0,8 %
Dehngrenze $R_{p0,2}$	140 – 700 MPa	600 MPa	470 MPa
Zugfestigkeit R_m	1300 MPa	800 MPa	540 MPa

Tabelle 1 zeigt deutliche Unterschiede im elastischen und plastischen Werkstoffverhalten zwischen NiTi und Edelstahl. Signifikante Unterschiede zeigen sich vor allem beim Elastizitätsmodul E und der elastischen Dehnung. Der Elastizitätsmodul ist für Edelstahl ungefähr um den Faktor 3 größer als bei NiTi. Außerdem weist NiTi eine zehnfach größere elastische Dehnung als Edelstahl auf. Diese Unterschiede charakterisieren NiTi im Vergleich zu Stahl als einen superelastischen (pseudo-elastisch) metallischen Werkstoff. Die in Tabelle 1 gezeigten Kennwerte dienen lediglich zur Einordnung der mechanischen

Werkstoffeigenschaften und sind von der exakten Legierungszusammensetzung des jeweiligen Werkstoffs abhängig.

2.2 Schichtwerkstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit werden hauptsächlich Ta und Nb als Schichtwerkstoffe verwendet. Ti besitzt in dieser Arbeit eine Sonderrolle und wird sowohl als Riss-Inhibitor in Viellagenschichten als auch für die Legierungsschichten als Legierungselement verwendet. Als eigenständiger Schichtwerkstoff kann Ti nicht verwendet werden, da die Dichte ρ zu gering ist. Die Schichtwerkstoffe Ta und Nb wurden anhand einer systematischen Werkstoffauswahl in Kapitel 5.1.1 identifiziert. Die Grundlage für diese systematische Werkstoffauswahl stellen die in Tabelle 2 gezeigten Werkstoffe und Werkstoffeigenschaften dar. Bei den potentiellen Werkstoffen zur Beschichtung von NiTi-Legierungen handelt es sich um die Metalle Ta, V, Nb, Mo, und W (siehe Kapitel 4.1). Außerdem sind die Werkstoffeigenschaften von Ti in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Eigenschaften potentieller metallischer Werkstoffe für das Beschichten von NiTi-Formgedächtnislegierungen.

Element	Kristallstruktur bei RT	Dichte ρ in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Elastizitätsmodul E in GPa	Dehngrenze $R_{p0,2}$ in MPa	Bruchdehnung A in %
Ti	hex	4,51 [46]	105 [47]	390 [48]	30 [49]
Ta	krz	16,69 [46]	188 [47]	150 [49]	40 [47]
V	krz	6,00 [46]	140 [47]	450 [50]	35 [47]
Nb	krz	8,57 [46]	105 [51]	150 [52]	59 [52]
Mo	krz	10,28 [46]	337 [47]	700 [53]	20 [47]
W	krz	19,25 [46]	416 [47]	1200 [54]	2 [47]

Tabelle 2 zeigt, neben den relevanten Werkstoffen, die zugehörigen Werkstoffeigenschaften wie Kristallstruktur, Dichte ρ , Elastizitätsmodul E , Dehngrenze $R_{p0,2}$ und Bruchdehnung A . Diese Eigenschaften beeinflussen sowohl das Absorptionsvermögen für Röntgenstrahlung (Dichte ρ) als auch die Verformbarkeit der Werkstoffe. Neben den Einlagenschichten (Ta und Nb) werden mit den ausgewählten Werkstoffen Ta, Nb und Ti sowohl Viellagen- als auch Legierungsschichten abgeschieden. Für die TaNb-Legierungsschichten kann die Existenz von ausschließlich einer Phase bei Raumtemperatur aus

dem in Abbildung 6 gezeigten Phasendiagramm für das binäre System Ta-Nb abgeleitet werden. Das Phasendiagramm für das binäre Ta-Nb-System bildet offensichtlich eine lückenlose Mischkristallreihe der Art Ta_xNb_{1-x} mit $0 < x < 100$ at.-%., d. h. das System zeigt vollständige Löslichkeit im festen Bereich.

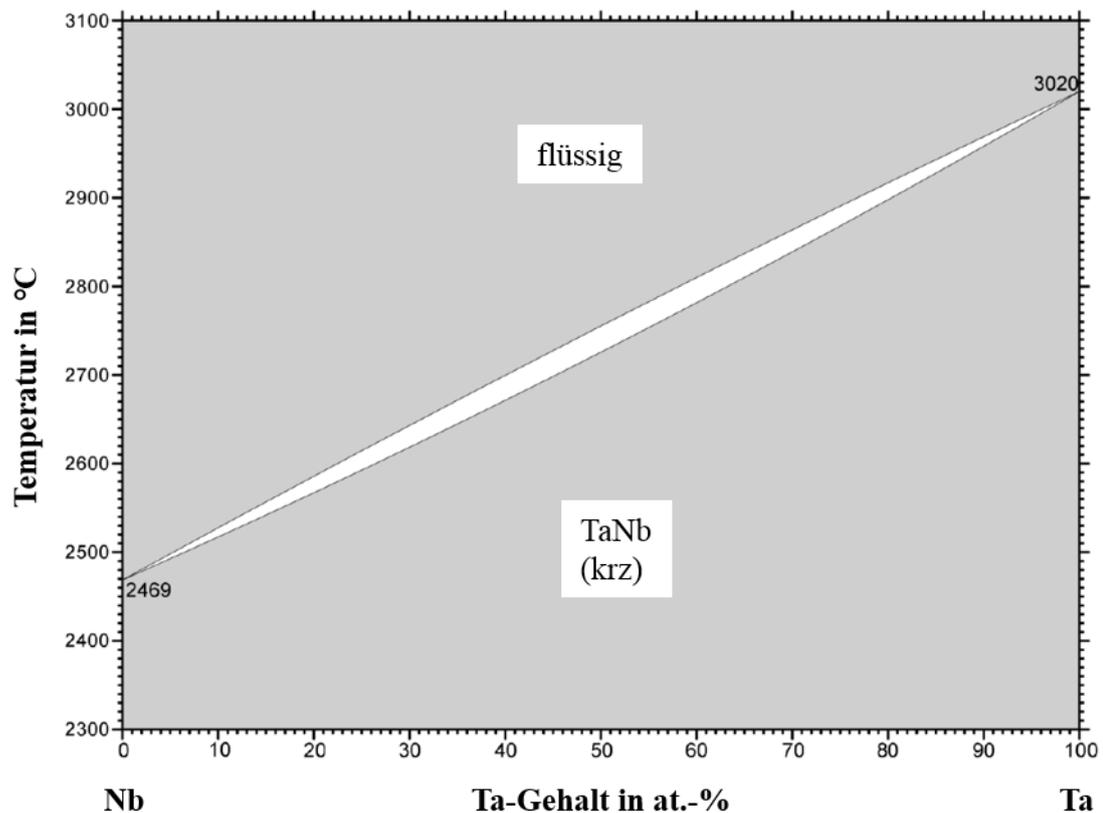


Abbildung 6: Phasendiagramm des binären Systems Ta-Nb [55].

Das Phasendiagramm in Abbildung 6 zeigt vollständige Mischbarkeit der beiden beteiligten Werkstoffe Nb und Ta über den gesamten Konzentrationsbereich. Neben dem Phasendiagramm für das binäre System Ta-Nb zeigt Abbildung 7 das Phasendiagramm des binären Systems Ta-Ti.

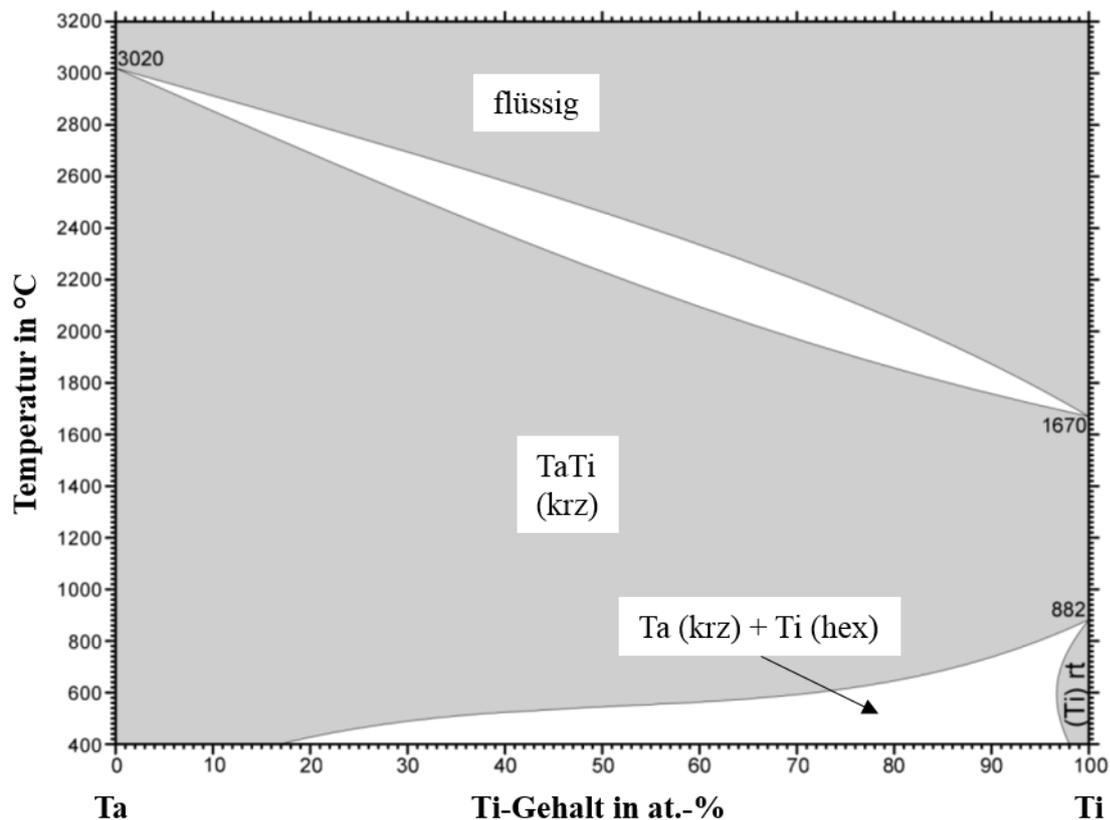


Abbildung 7: Phasendiagramm des binären Systems Ta-Ti [56,57].

Das in Abbildung 7 gezeigte Phasendiagramm zeigt die drei stabilen Hauptphasen des binären Systems Ta-Ti: flüssig, TaTi und Ti. Die TaTi-Phase ist krz. Bei Temperaturen oberhalb von 882 °C, dient Ta als Stabilisator für die β_{HP} Ti-Phase. Die in Abbildung 7 gezeigte Ti-Phase hat bei Raumtemperatur eine hex-Kristallstruktur. Bei Temperaturen unterhalb von 882 °C und einem Ti-Gehalt größer als 18 at.-% entsteht ein Zwei-Phasen-gebiet aus Ta (krz) und Ti (hex). Das binäre System TaTi kann auch weitere Phasen wie beispielsweise krz Ta [58], tetragonales Ta [59] und β_{HP} Ti [60] aufweisen.

2.3 Verformung und Versagen metallischer Werkstoffe

2.3.1 Vollmaterial

Das in Abbildung 8 dargestellte schematische Nennspannungs-Totaldehnungs-Diagramm beschreibt das makroskopische Verformungsverhalten von metallischen Werkstoffen und definiert die mechanischen Werkstoffkennwerte. Das in Abbildung 8 gezeigte Diagramm wird im Zugversuch nach DIN EN ISO 6892-1:2016 ermittelt. Hierbei wird die Nennspannung (technische Spannung) aufgetragen, d. h. die ermittelte Spannung ist immer auf den Ausgangsquerschnitt der Zugprobe bezogen. Zur Bestimmung der wahren

Spannung wird sich auf den sich während des Zugversuchs verändernden Querschnitt bezogen.

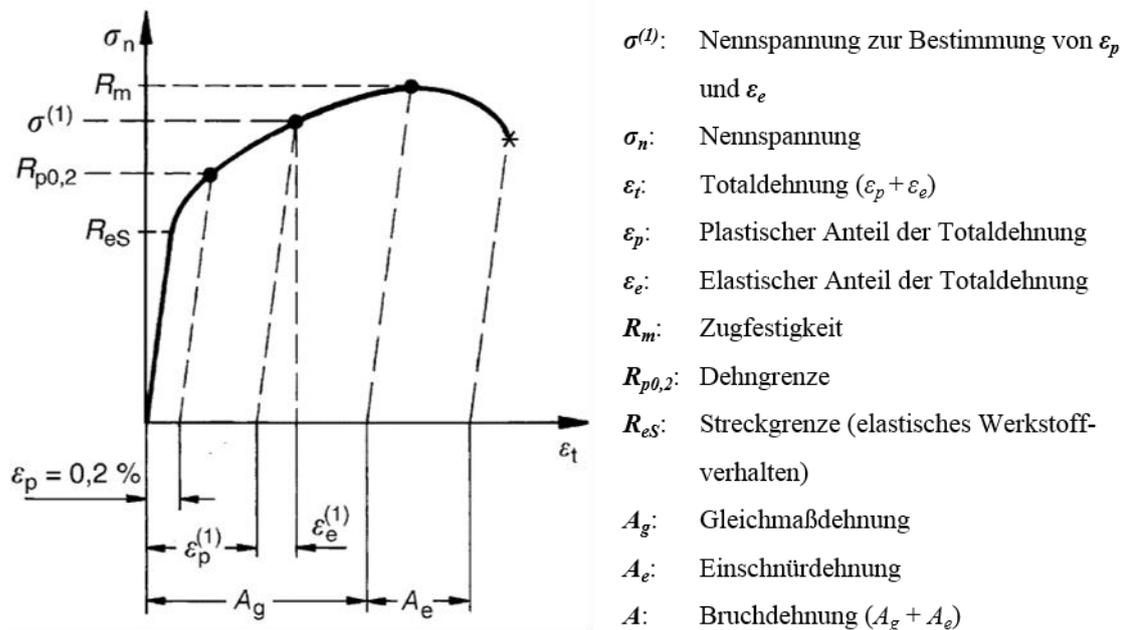


Abbildung 8: Schematisches Nennspannungs-Totaldehnungs-Diagramm und die aus dem Diagramm ablesbaren Werkstoffkennwerte [61].

Das Nennspannungs-Totaldehnungs-Diagramm kann in zwei Teile gegliedert werden. Der erste Bereich beschreibt die elastische Verformung der Zugprobe und ist gekennzeichnet durch einen linearen Anstieg der Spannung mit der Dehnung. Dieser linear-elastische Bereich kann durch das Hooke'sche Gesetz beschrieben werden:

$$\sigma_n = E \cdot \epsilon_e \quad (2)$$

Der Elastizitätsmodul E beschreibt dabei die Steigung der Nennspannungs-Totaldehnungs-Kurve. Dieser Kennwert ist ein Maß für den Widerstand eines Werkstoffs gegen die elastische Verformung. Das elastische Werkstoffverhalten von Metallen wird in der Regel durch die 0,2%-Dehngrenze $R_{p0,2}$ beschrieben. Diese ist der Werkstoffwiderstand gegen das Überschreiten einer plastischen Verformung von $\epsilon_p = 0,2 \%$. Bei der elastischen Verformung kommt es zur Verlängerung der Zugprobe und zu einer damit verbundenen Verringerung des Probenquerschnitts. Dieses beschriebene Verhältnis wird durch die Querkontraktionszahl ν ausgedrückt. Der zweite Bereich der Nennspannungs-Totaldehnungs-Kurve wird als plastischer Bereich („Fließen“) bezeichnet [61–63].

Bei der elastischen Verformung werden die Atome durch das Anlegen einer äußeren Kraft, die im Inneren des Werkstoffs Spannungen induziert, aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt. Nach Zurücknahme der äußeren Kraft streben die Atome wieder die Gleichgewichtslage an. Somit ist die elastische Verformung reversibel. Übersteigt die äußere Kraft die elastische Verformbarkeit des Metalls, werden die Atombindungen aufgebrochen und neu gebildet. Der metallische Werkstoff wird plastisch verformt (irreversibel) [62]. Das plastische Verformen von Metallen wird durch das Bewegen einer Vielzahl von Versetzungen ermöglicht. Versetzungen können sich auf verschiedene Arten bewegen, z. B. durch Klettern oder Gleiten. Das Gleiten der Versetzungen ist energetisch günstiger (sofern genug Gleitsysteme aktiviert werden können) und ist deshalb in der Regel für das Bewegen von Versetzungen verantwortlich. Das Gleiten erfolgt auf den Gleitebenen unter der Einwirkung von Schubspannungen. Als Gleitebene wird die bevorzugte kristallographische Ebene der Versetzungsbewegung bezeichnet. Diese entspricht der am dichtesten gepackten Ebene der jeweiligen Kristallstruktur. Bevorzugt findet das Abgleiten der Ebenen in kubischen Systemen unter einem Winkel von 45° (bezogen auf die Richtung, der angelegten äußeren Kraft) statt, da hier die maximale Schubspannung wirkt. Die Bewegungsrichtung ist die sogenannte Gleitrichtung (mit Atomen dicht gepackte Richtung). Die Kombination aus Gleitebene und Gleitrichtung wird als Gleitsystem bezeichnet. Das Gleitsystem ist von der Kristallstruktur (kubisch-raumzentriert (krz), kubisch-flächenzentriert (kfz) und hexagonal-dichtest-gepackt (hdp)) des Metalls abhängig. Die krz-Metalle zeigen die folgenden Gleitebenen und -richtungen: $\{110\}$ $\langle 111 \rangle$, $\{112\}$ $\langle 111 \rangle$ und $\{123\}$ $\langle 111 \rangle$. Jedoch werden einige dieser insgesamt 48 möglichen Gleitsysteme erst bei höheren Temperaturen aktiviert. Metalle mit krz-Gitterstruktur haben mindestens zwölf Gleitsysteme und sind deshalb im Vergleich zu hdp-Metallen (mindestens 3 Gleitsysteme) duktiler [61,62,64–66].

Zur Charakterisierung der metallischen Werkstoffe wird unter anderem die Duktilität des Werkstoffs herangezogen. Ein Metall, das stark plastisch verformbar ist, bevor Bruchversagen auftritt, wird als duktil bezeichnet. Die Duktilität eines Metalls wird durch die Bruchdehnung A quantifiziert. Die Bruchdehnung A entspricht der Totaldehnung ε_t bis zum Bruch. Anhand der Bruchfläche kann ein metallischer Werkstoff als duktil (starke plastische Verformung vor dem Bruch) oder spröde (keine oder geringe plastische Verformung vor dem Bruch) identifiziert werden. Zusammen mit der Streckgrenze R_{eS} definiert die Duktilität die Risszähigkeit (auch nur Zähigkeit genannt) von Metallen. Je höher

die Risszähigkeit eines Metalls ist, desto größer ist die Fläche unterhalb der Nennspannungs-Totaldehnungs-Kurve. In der Regel zeigen duktile Metalle eine größere Risszähigkeit als spröde Metalle, obwohl diese eine höhere Zugfestigkeit R_m aufweisen [61,62]. Als Zugfestigkeit R_m wird in Abbildung 8 die maximale Nennspannung bezeichnet, die der Werkstoff toleriert, bevor Werkstoffversagen eintritt. In Abbildung 9 ist der qualitative Vergleich zwischen den Nennspannungs-Totaldehnungs-Diagrammen von Edelstahl (1.4404) und NiTi-Formgedächtnislegierungen dargestellt. Dieser Vergleich zeigt, dass das statische Verformungsverhalten von Edelstahl und NiTi grundsätzlich unterschiedlich ist. Die Nennspannungs-Totaldehnungs-Kurve von Edelstahl zeigt den kontinuierlichen Beginn der plastischen Verformung (Fließen) des Werkstoffs und beschreibt eine Verfestigungskurve vom Typ I, da der ausgewählte Edelstahl keine ausgeprägte Streckgrenze mit inhomogenem Dehnungsbereich aufweist. Die in Abbildung 9 dargestellte Nennspannungs-Totaldehnungs-Kurve für NiTi-Formgedächtnislegierungen zeigt im Vergleich zu Edelstahl (1.4404) grundsätzlich verschiedenes Verformungsverhalten. Die NiTi-Formgedächtnislegierungen bilden, abhängig von der Legierungszusammensetzung, für eine definierte Nennspannung ein Plateau aus. Dieses Plateau ist das Ergebnis der Phasenumwandlung von Austenit in Martensit und definiert das pseudo-elastische Werkstoffverhalten von NiTi-basierten Werkstoffen. Im Anschluss an das Plateau verläuft die Nennspannungs-Totaldehnungs-Kurve ähnlich wie die Kurve des Edelstahls.

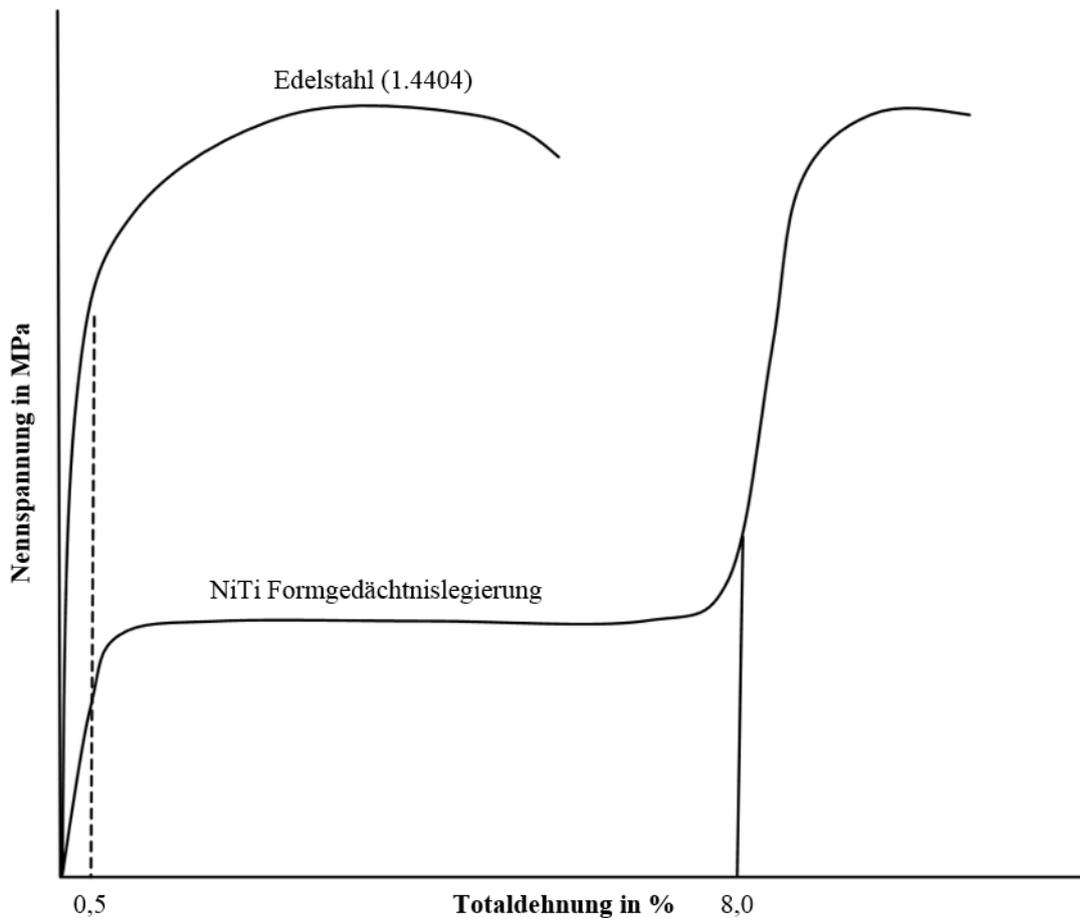


Abbildung 9: Vergleich zwischen dem schematischen Nennspannungs-Totaldehnungs-Diagramm von Edelstahl (1.4404) und NiTi-Formgedächtnislegierungen [67].

Der signifikante Unterschied der beiden in Abbildung 9 dargestellten Kurven ist, dass der Edelstahl eine elastische Totaldehnung bis zu 0,5 % aufweist und die NiTi-Formgedächtnislegierungen eine elastische Dehnung von bis zu 8,0 % aufweisen können. Ein weiterer Unterschied zwischen den in Abbildung 9 gezeigten Kurven besteht in der Steigung der Hooke'schen Gerade beziehungsweise dem Elastizitätsmodul E der beiden Werkstoffe.

Neben dem statischen Verhalten metallischer Werkstoffe ist auch die Betrachtung des dynamischen Werkstoffverhaltens notwendig. Hierfür wird hauptsächlich der Wöhlerversuch verwendet, der den Werkstoff zyklisch beansprucht. Der Wöhlerversuch kann wie der Zugversuch entweder spannungs- oder dehnungsgeregelt durchgeführt werden. Der Wöhlerversuch ist beendet, wenn Werkstoffversagen eintritt (Riss, Bruch) oder die definierte Zyklenzahl erreicht wird. Die zyklische Beanspruchung des Werkstoffs beim Wöhlerversuch erfolgt abhängig von der Versuchsdurchführung durch Zug- und Druckbelastung, Torsion, Biegung oder Querkraftschub. Der Wöhlerversuch führt nicht, wie beim

Zugversuch, zu einem Gewaltbruch (Werkstoffversagen), sondern zu einem Ermüdungsbruch. Ursache hierfür sind lokale Spannungsüberhöhungen an Gitterbaufehlern im kristallinen Werkstoff, das Aufstauen von Versetzungen an Korngrenzen und festen Ausscheidungen. Diese Spannungsüberhöhungen führen lokal sehr begrenzt zu mikroplastischen Verformungen, die wiederum zu Kaltverfestigung und Versprödung führen. Nach einer Vielzahl von Lastwechseln ist die Verfestigung des Werkstoffs zu groß und es findet keine weitere Mikroverformung statt. Es tritt dann das Versagen (Riss, Bruch) des metallischen Werkstoffs ein. Aus mehreren Wöhlerversuchen bei unterschiedlichen Laststufen wird die Wöhlerkurve für den jeweiligen Werkstoff ermittelt [61,63]. In einem Wöhlerdiagramm (siehe Abbildung 10) kann die Dehnungsamplitude ε_a in Abhängigkeit der bis zum Bruch ertragenen Lastwechsel N_f doppeltlogarithmisch aufgetragen werden.

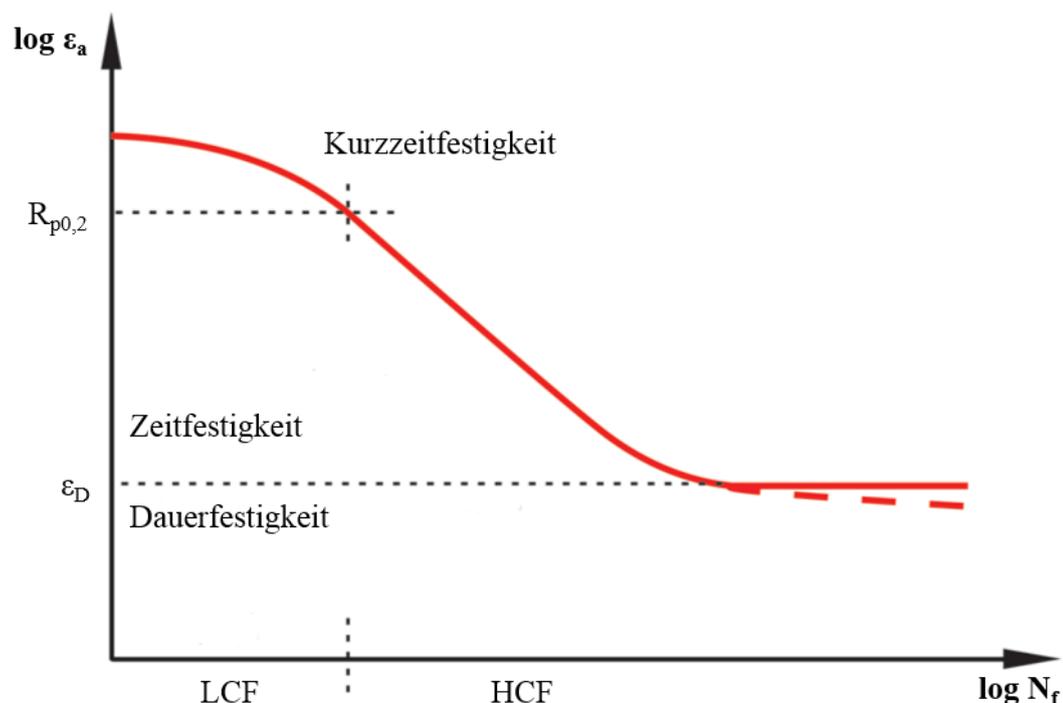


Abbildung 10: Schematische Darstellung eines Wöhlerdiagramms resultierend aus einer Dehnungsamplitude (ε_a), die im Zug- und Druckbereich den gleichen Betrag ($R = -1$) aufweist.

In Abbildung 10 sind drei Bereiche zu unterscheiden: Kurzzeitfestigkeit (LCF) mit Dehnungsamplituden oberhalb der Dehngrenze $\varepsilon_a \geq R_{p0,2}$, Zeitfestigkeit mit $R_{p0,2} > \varepsilon_a > \varepsilon_D$ (HCF) und Dauerfestigkeit $\varepsilon_a = \varepsilon_D$. Ein horizontaler Verlauf im Bereich der Dauerfestigkeit, wie er in Abbildung 10 gezeigt ist, ist nur für Metalle mit krz- und hexagonaler (hex)-Kristallstruktur typisch (empirische Beobachtungen) [68].

2.3.2 Dünne Schichten

Die mechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise die plastische Verformung von dünnen Schichten, unterscheiden sich im Allgemeinen von den mechanischen Eigenschaften des entsprechenden Vollmaterials. Gründe hierfür sind die besondere Mikrostruktur, das große Oberflächen zu Volumen Verhältnis und die verringerte Korngröße [69]. Einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat das Substrat, deshalb muss zwischen den Eigenschaften freistehender Schichten und denen des Schicht/Substrat-Stoffverbundes unterschieden werden. Eine Viellagenstruktur kann ebenfalls dazu verwendet werden, die mechanischen Eigenschaften der Schichten und des Stoffverbundes zu beeinflussen [70–72].

Die plastische Verformung von mikrokristallinen (durchschnittliche Korngröße größer als 1 μm) krz-Metallen (Ta und Nb) wird hauptsächlich durch die Bewegung von Schraubenversetzungen bestimmt. Diese Schraubenversetzungen haben eine wesentlich geringere Beweglichkeit als die Stufenversetzungen (hauptsächlich in kfz Metallen für die plastische Verformung verantwortlich). Außerdem haben die Schraubenversetzungen nicht nur eine Gleitebene wie z. B. die Stufenversetzungen, sondern können sich von einer Gleitebene zur nächsten bewegen, vorausgesetzt der Burgers-Vektor bleibt unverändert [73–75]. Bei nanokristallinen Werkstoffen (durchschnittliche Korngrößen kleiner gleich 100 nm) wird die plastische Verformung nicht durch Versetzungsbewegungen verursacht, sondern durch die Neubildung von Versetzungen. Für das Neubilden von Versetzungen ist eine deutlich höhere Spannung notwendig als für das Bewegen von Versetzungen. Diese neugebildeten Versetzungen können sich aber fast reibungslos durch das Korn bewegen. Dies führt zu einer höheren Auflösungsrate der Versetzungen an der freien Oberfläche im Vergleich zur Multiplikation von Versetzungen (z. B. Aufstauen von Versetzungen an Korngrenzen). Demzufolge müssen immer neue Versetzungen gebildet werden, um die plastische Verformung von nanokristallinen Werkstoffen einzuleiten. Dies führt zu einer höheren Dehngrenze und macht nanokristalline Werkstoffe widerstandsfähiger gegenüber plastischer Verformung [74–78].

In Bezug auf das mechanische Verhalten der abgeschiedenen Einlagenschichten mit einer Dicke von 10 μm ist davon auszugehen, dass die plastische Verformung wie beim Voll-

Für das Zerstäuben des Festkörpers sind Ionen erforderlich. Diese Ionisation findet, dargestellt in Abbildung 11, über das Prinzip der DC-Glimmentladung statt. Hierbei werden freigesetzte Elektronen über ein stationäres elektrisches Feld mindestens auf die Ionisationsenergie des Inertgases (z. B. Ar $\sim 16 - 28$ eV) beschleunigt [80]. Die kinetische Energie eines Elektrons hängt von der mittleren freien Weglänge und der Stärke des elektrischen Feldes ab. Als mittlere freie Weglänge wird die Strecke bezeichnet, die ein Elektron zurücklegt, bis es auf ein Atom stößt. Je länger dieser Weg ist, desto größer ist die kinetische Energie durch die Beschleunigung im elektrischen Feld. Die freie Weglänge hängt von der Art und dem Druck des Arbeitsgases ab. Kommt es zu einem Stoß zwischen den beschleunigten Elektronen und den neutralen Ar-Atomen, werden dabei zusätzliche Elektron-Ionen-Paare erzeugt. Dieser Stoßprozess führt zu einer Vervielfältigung der Ladungsträger. Die dadurch ausgelöste Ionisierung der Ar-Atome führt zur Entstehung eines Plasmas (Gasentladung). Unter einem Plasma (ionisiertes Gas) wird ein quasi-neutrales Gemisch aus Ionen und Elektronen (Elektronen- und Ionendichte sind gleich groß) verstanden. Die Debye-Kugel definiert die Quasineutralität des Plasmas im Raum, weil die Summe aller Ladungen innerhalb dieser Kugel noch nahezu Null ist (Differenz: $1 / 10000$). Folglich müssen die Abmessungen des Plasmas größer als der Radius der Debye-Kugel λ_D sein, weil dann die thermischen Abweichungen von der Quasineutralität nur in kleinen Teilvolumina des Gesamtsystems (Plasma) auftreten können. Bei der Kathodenzerstäubung wird das Substrat im Abstand einiger Zentimeter vom Target auf der Anode (Substratteller) positioniert. Das Substrat und das Target sind meistens parallel zueinander angeordnet und befinden sich in einem Rezipienten im Hochvakuum, um Verunreinigungen und Kontaminationen durch Fremdatome zu minimieren. In den Rezipienten wird Ar als Inertgas eingeleitet. Zwischen Kathode und Anode findet das Zünden des Plasmas statt. Die hierfür notwendige Zündspannung wird durch das Paschen-Gesetz beschrieben und ist vom Arbeitsgas, dem Elektrodenabstand sowie dem Druck innerhalb des Rezipienten abhängig. Die positiv geladenen Ar-Ionen im Plasma werden im elektrischen Feld in Richtung Kathode beschleunigt. Besitzen die Ionen eine kinetische Energie, die größer als die Bindungsenergie der Atome im Festkörper ist, so können Atome aus dem Target herausgeschlagen werden. Die Bindungsenergie liegt bei einigen Elektronenvolt. Die Schwelle der Zerstäubungsausbeute liegt in der Regel in einem Bereich von 10 eV – 30 eV [81]. Die Energie der Ionen ist von der angelegten Spannung an der Kathode, dem Arbeitsgasdruck und der Art des Arbeitsgases mit definierter Ionisationsenergie, abhängig. Typischerweise beträgt die Energie der Ar-Ionen 100 eV bis 1000 eV und

liegt somit signifikant über der Bindungsenergie von Atomen im Festkörperverbund sowie über der Schwellenenergie für den Zerstäubungsprozess [82]. Aufgrund des Ionenbeschusses werden neben Targetatomen und $-$ ionen beispielsweise auch Sekundärelektronen ausgelöst. Dieser Vorgang findet bei der Kathodenzerstäubung mit Gleichspannung in sehr geringem Maße statt. Die Sekundärelektronen bewegen sich aufgrund des negativ geladenen Targets von der Kathode weg. Besitzen die Sekundärelektronen eine Energie von mehr als 16 eV (Ionisationsenergie des Arbeitsgases Ar) können im Plasma Ionisationsprozesse, zum Beispiel durch Stöße, ausgelöst werden [83,84]. Somit ionisieren Sekundärelektronen wie auch Elektronen aus dem Plasma weitere Ar-Atome und tragen zur Aufrechterhaltung des Plasmas bei [85].

Die Zerstäubungsrate, mit der das Target zerstäubt wird, hängt von mehreren Faktoren ab. Während der Zerstäubung finden Impulsübertragungsprozesse der ankommenden Ionen auf das Kristallgitter des Festkörpers statt. Wie viele Atome aus dem Target herausgelöst werden, kann mit Hilfe der Theorie der linearen, binären Stoßkaskade beschrieben werden [86]. Die totale Zerstäubungsausbeute Y_{tot} ist die Anzahl der Targetatome, die pro auftreffendem Ion aus dem Target herausgelöst werden. Diese ist abhängig vom verwendeten Werkstoff für das Target, von den auftreffenden Ionen (Art des Arbeitsgases) und deren kinetischer Energie sowie vom Einfallswinkel der Ionen [87]. Aufgrund der geringen Ionenstromdichte sind bei der in Abbildung 11 gezeigten Kathodenzerstäubung nur kleine Zerstäubungsraten realisierbar. Deshalb wurde das Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben entwickelt. Hierbei befindet sich hinter der Kathode (Target) zusätzlich ein Magnet, wie z. B. ein Permanentmagnet, weshalb die Anordnung auch als Magnetron bezeichnet wird (siehe Abbildung 17 in Kapitel 4.3). Der Magnet überlagert dem vorhandenen elektrischen Feld ein zusätzliches Magnetfeld. Dieses Magnetfeld übt zusätzliche Kräfte auf die geladenen Teilchen im Plasma aus und führt dazu, dass sich dicht unterhalb des Targets ein intensives, ionisiertes Plasma bildet, das die Form eines Torus besitzt. Dies führt dazu, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ionisierter Ar-Ionen in der Nähe des Targets drastisch ansteigt und folglich mehr Ionen in kürzerer Zeit das Target zerstäuben können [86].

Bei dem in Abbildung 11 gezeigten Aufbau können ausschließlich elektrisch leitende Festkörper zerstäubt werden. Befindet sich auf der Kathode ein elektrisch isolierender

Werkstoff, so kann kein Gleichstrom fließen und keine Energie in das Plasma eingekoppelt werden. Deshalb muss anstatt einer Gleichspannung eine Wechselspannung mit der Frequenz 13,56 MHz an die Elektroden angelegt werden (HF-Modus). Die Elektronen werden durch das induzierte Wechselfeld abwechselnd in beide Richtungen beschleunigt. Aufgrund ihrer hohen Masse können die Ar-Ionen dem Wechselfeld bei hohen Frequenzen nicht folgen und es bildet sich eine Potentialdifferenz zwischen Kathode und Plasma sowie zwischen Anode und Plasma aus. Durch die Oszillation der Elektronen im Wechselfeld kommt es vermehrt zu Stoßionisationen der Ar-Atome. Die Ar-Ionen bewegen sich in Richtung Target und lösen dort Targetatome heraus, die anschließend auf dem Substrat kondensieren. Da die Schichtabscheidung mit einer gepulsten Prozessführung nicht verwendet wird, wird auf eine weitere Beschreibung der physikalischen Grundlagen dieses Verfahrens an dieser Stelle verzichtet.

2.4.2 Keimbildung und Schichtwachstum

Die hohen Abscheideraten für metallische Werkstoffe und die niedrige Substrattemperatur im Verhältnis zur Schmelztemperatur des Targets beim Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben führen dazu, dass kinetische Prozesse bei der Schichtabscheidung dominieren. Deshalb können über die Prozessparameter (z. B. Druck, Temperatur, Teilchenfluss und Teilchenenergien) die physikalischen und chemischen Randbedingungen eingestellt werden, die Einfluss auf die Schichtstruktur und damit auf die Schichteigenschaften haben. Beim Auftreffen der Targetatome auf die Substratoberfläche erfolgt die Kondensation dieser Atome in drei Schritten. Zuerst überträgt das ankommende Atom seine kinetische Energie auf die Substratoberfläche und lagert sich als loses Adatom ab. Daraufhin erfolgt die Schichtbildung diffusionsgesteuert (Oberflächendiffusion). Durch Energieaustausch mit bereits kondensierten Adatomen nimmt das Atom seinen energetisch günstigsten Platz ein (Adsorption), oder es verlässt die Oberfläche durch Desorption beziehungsweise Zerstäubungseffekte. Als letzter Schritt erfolgt die Diffusion der kondensierten Targetatome im Schichtvolumen (Volumendiffusion) [82]. Der Diffusionsweg, welchen Atome auf der Substratoberfläche zurücklegen können, bestimmt, ob ein Gleichgewichtszustand erreicht werden kann. Für Diffusionswege zwischen $\sim 0,5 - 1$ nm ist die Beweglichkeit der Atome auf der Substratoberfläche niedrig, sodass eine ungeordnete amorphe Phase entsteht. Für Diffusionswege ab ~ 100 nm ist die Atombeweglichkeit hingegen groß genug, um eine geordnete kristalline Phase bilden zu können [88].

In Abbildung 12 ist das Strukturzonenmodell nach *Anders* [89] gezeigt, das anstelle des Arbeitsgasdrucks die deponierte Energie E^* pro schichtbildendem Teilchen berücksichtigt, wohingegen das Strukturzonenmodell nach *Thornton* [90–92] die Gefügestruktur abgeschiedener Schichten in Abhängigkeit der Schichtstruktur vom Ar-Gasdruck und dem Verhältnis zwischen Substrattemperatur T_S und Schmelztemperatur des Schichtwerkstoffs T_M unterteilt. Thorntons Strukturzonenmodell basiert auf experimentellen Untersuchungen an polykristallinen metallischen Schichten. Es eröffnet jedoch auch ein detailliertes Verständnis für das Aufwuchsverhalten zerstäubter Schichten verschiedener Art (z. B. von Nitriden, Karbiden oder Boriden der Übergangsmetalle, von Oxiden, Halbleiterwerkstoffen und vielen anderen) und für die Beeinflussung ihrer Struktur durch die Prozessparameter (z. B. Druck, Temperatur, Teilchenfluss und Teilchenenergien).

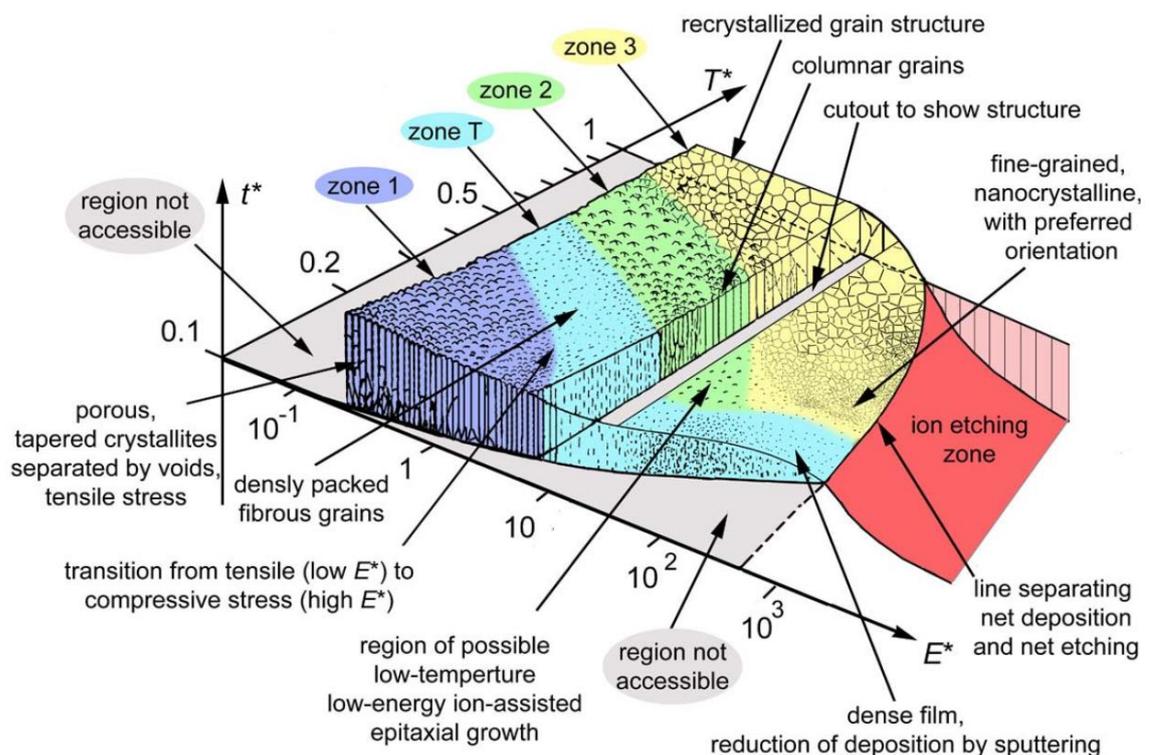


Abbildung 12: Strukturzonenmodell nach *Anders* [89].

Die Klassifizierung der Schichtstruktur erfolgt durch vier Zonen, die im Folgenden beschrieben sind [90–92]:

- **Zone 1:** Dieser Bereich wird durch eine geringe Oberflächendiffusion der Schichtatome charakterisiert und Abschattungseffekte können nicht kompensiert

werden. Aus diesem Grund erfolgt ein deutlich ausgeprägtes säulenförmiges Kristallitwachstum und es ergibt sich eine poröse Schichtstruktur. Die abgeschiedene Schicht weist eine geringere Dichte als das entsprechende Festkörpermateriale auf.

- **Zone T:** Die Oberflächendiffusion in der Übergangzone T ist gegenüber der in Zone 1 erhöht. Dies kann beispielsweise durch Verringern des Ar-Gasdrucks geschehen. Die Zone T weist eine faserförmige, dichte Struktur mit glatter Oberfläche auf.
- **Zone 2:** In Zone 2 nimmt die Oberflächendiffusion stark zu, sodass säulenförmige Strukturen mit geringer Porosität und Schichtoberflächen-Rauheit gebildet werden. Mit steigender Substrattemperatur nimmt der Säulendurchmesser zu, die Schicht wird dichter und die Haftfestigkeit steigt.
- **Zone 3:** Zusätzlich zur Oberflächendiffusion ist Volumendiffusion möglich und es ergibt sich eine polykristalline Struktur mit hoher Packungsdichte und glatter Schichtoberfläche.

Ein weiteres relevantes Strukturzonenmodell wurde durch *Messier et al.* [93] eingeführt, um den Einfluss der negativ angelegten Substratvorspannung (sogenanntes Bias) auf die Schichtstruktur zu berücksichtigen. Zu guter Letzt wird noch das Konzept für ein Strukturzonenmodell von *Barna und Adamik* [94] vorgestellt. Dieses berücksichtigt den Beitrag der Fremdatomkonzentration (z. B. Kontamination, Dotier- oder Legierungselemente) zur Bildung der Schichtstruktur.

3 Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird der aktuelle Stand der Forschung zur aktuellen Entwicklung von NiTi- und Ti-basierten Werkstoffen sowohl in der Schmelzmetallurgie als auch in der Dünnschichttechnologie beleuchtet. Darüber hinaus werden die möglichen Charakterisierungsmethoden für die mechanischen Eigenschaften von freistehenden Schichten und von Schicht/Substrat-Stoffverbunden vorgestellt.

3.1 Aktuelle Entwicklung zu NiTi- und Ti-basierten Werkstoffen

3.1.1 Herstellung massiver Werkstoffe mittels schmelzmetallurgischer Verfahren

Die Entwicklung der Formgedächtniswerkstoffe begann in den 1930er Jahren mit Arbeiten zu einem Cd-Au Legierungssystem [2,95]. Im Rahmen dieses Entwicklungsprozesses wurde eine Vielzahl von Formgedächtniswerkstoffen entwickelt, welche exemplarisch in Tabelle 3 aufgelistet sind. Anhand von Tabelle 3 kann eine Einteilung der Formgedächtniswerkstoffe in Cu-, Fe- und Ni-basiert vorgenommen werden.

Tabelle 3: Ausgewählte Legierungssysteme, die den Formgedächtniseffekt zeigen [24,95–99].

Legierungssystem	Zusammensetzung in at.-%	Änderung der Kristallstruktur	Umwandlungsbereich in °C
AgCd	44 – 49 Cd	B2 → 2H	-190 bis -50
AuCd	46,5 – 50 Cd	B2 → 2H	30 bis 100
CuAlNi	14 – 41,5 Al; 3 – 4,5 Ni	DO ₃ → 2H	-140 bis 100
CuSn	15 Sn	DO ₃ → 2H, 18R	-120 bis 30
CuZn	38,5 – 41,5 Zn	B2 → 9R, rhomboedrisch M9R	-180 bis -10
CuZnAl	3 – 8 Al 4 – 6 Al; 22 – 28 Zn	B2 (DO ₃) → 9R, M9R (18R, M18R)	0 bis 150 RT
InTi	18 – 23 Ti	kfz → tF	60 bis 100
NiAl	36 – 38 Al	B2 → 3R	-180 bis 100
NiTi	49 – 51 Ni	B2 → monoklin B2 → rhomboedrisch	-50 bis 110
FePd	30 Pd	kfz → tF	-100
FePt	25 Pt	L12 → tR	-130
MnCu	5 – 35 Cu	kfz → tF	-250 bis 180
FeMnSi	32 Mn; 6 Si	kfz → hex	-200 bis 150

Die NiTi-Legierungssysteme stellen mit ihren einzigartigen Eigenschaften das wichtigste Legierungssystem der Formgedächtniswerkstoffe dar [2,24,95,100]. Cu-basierte Legierungssysteme zeigen beispielsweise weniger ausgeprägte thermische Stabilität, erhöhte Sprödigkeit und geringere mechanische Festigkeit, was ihre mögliche Nutzung auf spezifische Anwendungsgebiete beschränkt [101,102]. NiTi-Legierungen sind dagegen für vielfältige Anwendungen interessant, z. B. als Gefäßimplantate (Stents), Aktuatoren, Brillengestelle und Verbindungsstücke [1,24,103–105]. Aufgrund der praktischen Relevanz von NiTi wurde NiTi als Substratwerkstoff im Rahmen dieser Arbeit ausgewählt. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden im Wesentlichen NiTi-basierte Formgedächtniswerkstoffe behandelt. Die Formgedächtniseigenschaften von NiTi können beispielsweise mit thermomechanischen Prozessen und / oder Wärmebehandlungen für den jeweiligen Anwendungsfall angepasst werden [106–109]. Jedoch sind binäre NiTi-Legierungen

nicht für den Einsatz bei hohen Temperaturen geeignet, da die martensitische Phasenumwandlung nur bis ca. 100 °C effektiv stattfindet, z. B. ist das in Abbildung 8 gezeigte Plateau nicht mehr so stark ausgeprägt [110,111]. Um NiTi-Formgedächtniswerkstoffe auch bei höheren Temperaturen nutzen zu können, werden ternäre Legierungssysteme NiTi-X intensiv erforscht, wobei X Elemente wie Cr, Cu, Hf, Pd, V und Zr umfasst [110,112]. So führt beispielsweise das Hinzulegieren von Cu zu einer Verkleinerung der Umwandlungshysterese von NiTi-Formgedächtniswerkstoffen [113]. Darüber hinaus wurden auch quarternäre NiTiCuCo- und NiTiCuPd-Legierungen beschrieben, die das Umwandlungsverhalten der NiTi-basierten Formgedächtniswerkstoffe beeinflussen [112]. Neben dem Umwandlungsverhalten können durch die zusätzlichen Legierungselemente auch die Korrosionsbeständigkeit, der Verschleißwiderstand und die Biokompatibilität verbessert werden [110]. Zusätzlich zu den NiTi-basierten Formgedächtniswerkstoffen werden auch Ru-basierte Legierungen als Hochtemperatur-Formgedächtniswerkstoffe verwendet. Bekannteste Vertreter dieser Legierungsgruppe sind die äquiatomaren Legierungen RuNb und RuTa [114,115]. Neben den bisher beschriebenen Legierungen sind auch magnetische Formgedächtnislegierungen bekannt wie z. B. NiMnGa. Diese zeigen zusätzlich zum thermischen Formgedächtniseffekt eine Formänderung aufgrund der Einwirkung eines äußeren Magnetfelds [116–118].

Ein großes Anwendungsgebiet der NiTi-Formgedächtniswerkstoffe ist die Medizintechnik. Die Ni-Überempfindlichkeit und toxische Wirkung von Ni auf den menschlichen Organismus haben die intensive Forschung zu β_{HP} Ti-Legierungen stimuliert [119], um einen Substitutionswerkstoff für NiTi zu entwickeln. Der bekannteste Vertreter dieser Legierungsgruppe ist Ti₆Al₄V. Dieser wird häufig als Werkstoff für medizinische Implantate verwendet [120]. Jedoch beinhaltet auch diese Legierung zytotoxische Elemente wie V und Al [121]. Aus diesem Grund wurde etwa ab 1990 damit begonnen, V- und Al-freie β_{HP} Ti-Legierungen zu untersuchen [122]. Diese Legierungen zeigen ebenfalls den Formgedächtniseffekt und pseudo-elastisches Werkstoffverhalten [123,124]. Im Folgenden werden die in der Medizintechnik häufig eingesetzten Ti-Legierungssysteme, die ausschließlich Stabilisierungselemente für die β_{HP} Ti-Phase enthalten, aufgeführt [119,120,122,125–131]: TiNb, TiNbTa, TiNbZr, TiNbMo, TiNbIn, TiNbHf, TiNbZrTa, TiMo, TiMoZrFe, TiMoNbZr, TiZr und TiTa. Anhand des TiNb-Legierungssystems soll exemplarisch der Einfluss eines dritten Legierungselements auf die Eigenschaften der β_{HP} Ti-Legierungen beschrieben werden. Die Elemente Ta, Fe, Zr, Mo, Sn und Si haben einen

geringen Einfluss auf die Mikrostruktur, aber große Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften. Des Weiteren können die Formgedächtniseigenschaften mit den aufgeführten Elementen beeinflusst werden [132]. Der Elastizitätsmodul von β_{HP} Ti-Legierungen liegt in einem Bereich zwischen 55 GPa– 110 GPa [122,133] und ist somit vergleichbar mit den Werten der NiTi-basierten Formgedächtniswerkstoffe. Jedoch ist das pseudo-elastische Werkstoffverhalten der β_{HP} Ti-Legierungen nicht so stark ausgeprägt wie das der NiTi-basierten Legierungen [124].

3.1.2 Entwicklungen in der Dünnschichttechnologie

a) Dünne Schichten aus NiTi und anderen Formgedächtniswerkstoffen

Dünne Schichten basierend auf NiTi-Legierungen zeigen wie das Vollmaterial überlegene Formgedächtniseigenschaften [134,135]. Sie zeigen ebenfalls pseudo-elastisches Werkstoffverhalten, eine lange Lebensdauer bis zur Ermüdung (Versagen), weisen eine gute Biokompatibilität auf sowie eine gute chemische Korrosionsbeständigkeit. Außerdem können NiTi-basierte Schichten im Bereich von wenigen Millisekunden thermisch zyklert werden [134,136]. Alle diese Eigenschaften prädestinieren NiTi-basierte Schichten, um Mikroaktuatoren und verschiedene Bauteile und Komponenten in der Mikrosystemtechnik, wie z. B. Ventile, Pumpen, optische und elektrische Schalter, herzustellen [137–140]. NiTi-basierte Schichten werden hauptsächlich mit dem Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben abgeschieden, da mit dem Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben eine hohe Haftfestigkeit, Härte, Reproduzierbarkeit und Flexibilität erreicht werden kann [141]. Des Weiteren ermöglicht dieses Verfahren nicht nur das Abscheiden von binären, sondern auch von neuartigen ternären Formgedächtniswerkstoffen [141]. Die NiTi-Schichten werden entweder durch das Zerstäuben eines Targets mit fester Legierungszusammensetzung oder durch Ko-Deposition und sequentielle Abscheidung der jeweiligen Metalle (z. B. als Viellagenschicht) hergestellt. Bei der Schichtabscheidung von einem Target fester chemischer Zusammensetzung muss berücksichtigt werden, dass die Targetzusammensetzung nicht unbedingt der endgültigen Schichtzusammensetzung entspricht. Dies resultiert daraus, dass Ti-Atome mit dem verbleibenden Sauerstoff im Rezipienten reagieren können. Deshalb wird für eine äquiatomare NiTi-Legierungsschicht eine Targetzusammensetzung von 51,8 at.-% Ti und 48,2 at.-% Ni empfohlen [141,142]. Um eine kristalline Struktur der NiTi-basierten Schichten zu erreichen, ist es in der Regel notwendig, diese nach der Schichtabscheidung im Vakuum zu glühen [143].

Wie bereits erwähnt, ist das Herstellen von NiTi-Legierungsschichten auch mit Hilfe eines Viellagenverbunds möglich. Hierbei werden in abwechselnder Reihenfolgen Einzelschichten aus Ni und Ti bei Raumtemperatur abgeschieden, wobei diese sowohl unterschiedliche als auch gleiche Einzelschichtdicken aufweisen können. Um die NiTi-Formgedächtnislegierung zu erhalten, erfolgt eine Wärmenachbehandlung der abgeschiedenen Viellagenschichten, beispielsweise bei 480 °C, damit sich die Atome der Einzelschichten durchmischen können [144]. Ein wesentlicher Vorteil bei diesem Verfahren ist, dass die Schichtzusammensetzung beliebig angepasst werden kann und nicht von der Targetzusammensetzung abhängt [141]. Vergleichbar mit dem Vollmaterial können die Umwandlungstemperatur und -hysterese der NiTi-Legierungsschichten durch Hinzulegieren eines dritten Elementes beeinflusst werden. Für Mikroaktuatoren sind beispielsweise NiTiCu-Legierungsschichten aufgrund ihrer kleinen thermischen Umwandlungshysterese und NiTiPd-Legierungsschichten aufgrund ihrer hohen Umwandlungstemperaturen bestens geeignet. Diese Eigenschaften führen zu einem schnellen Ansprechverhalten von Mikroaktuatoren [113,145]. *Buenconsejo et al.* [146,147] verfolgen einen NiTi / W beziehungsweise $(\text{Ti} / \text{Ni} / \text{W})_n$ Viellagenansatz, um die NiTi-Phasenumwandlung $B2 \rightarrow R$ zu erzwingen. Diese Umwandlung zeigt eine kleinere thermische Umwandlungshysterese ($< 3 \text{ °C}$) als $R \rightarrow B19'$ und wird durch das Element W hervorgerufen.

b) Dünne Schichten aus Ti und dessen Legierungen

β_{HP} Ti-Legierungen werden ebenfalls als dünne Schichten bevorzugt mit dem Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben hergestellt. *Musil et al.* [148] beschreiben allgemein die Prozesse, die zur Schichtabscheidung der Hochtemperaturphase (β_{HP}) des jeweiligen Werkstoffs, z. B. Ti, führen. Es findet ein Wechselspiel zwischen der schnellen Kondensation der schichtbildenden Teilchen auf der Substratoberfläche (Abkühlung aus dem Plasma = Abschrecken) und einer oberflächlichen Aktivierung der Platzwechselforgänge (Diffusion) infolge eines Ionenbeschusses statt. Der Ionenbeschuss führt zu einer temporären, lokalen Erwärmung (Beweglichkeitserhöhung), die den Diffusionsweg der Atome auf der Substratoberfläche geringfügig vergrößert. Die β_{HP} -Phase ist das Ergebnis der Mischung von Werkstoffen mit unterschiedlicher Kristallstruktur. Somit sind die Schichteigenschaften durch die eingebrachte Energie während des Schichtwachstums, durch die chemische Schichtzusammensetzung sowie durch die Kristallstruktur der beteiligten

Schichtwerkstoffe bestimmt. β_{HP} Ti-Schichten lassen sich in zwei Kategorien einteilen: binäre- und Mehrkomponenten-Systeme.

Zuerst werden die binären β_{HP} Ti-Legierungsschichten betrachtet. Das Herstellen dieser Schichten erfolgt entweder mit einem Target definierter chemischer Zusammensetzung oder mit zwei Targets aus reinen Metallen mit hoher Reinheit. Bei TiNb-Legierungsschichten ist die Mikrostruktur vom Nb-Gehalt abhängig. Tatsächlich wandelt bei einem Nb-Gehalt von 15 at.-% das hexagonale, reine Ti in Ti-Martensit (α'' -Phase) um. Ab einem Nb-Gehalt von 20 at.-% bildet sich ausschließlich die β_{HP} Ti-Phase aus. Folglich ist es mit dem Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben prinzipiell möglich, die β_{HP} Ti-Phase bei niedrigeren Temperaturen (Substrat hat Raumtemperatur) im Gegensatz zum Vollmaterial zu stabilisieren. Außerdem ändert sich die Vorzugsorientierung der TiNb-Legierungsschichten mit steigendem Nb-Gehalt von $\{111\}$ zu $\{110\}$. Weiterhin ändert sich auch die Schichtstruktur mit steigendem Nb-Gehalt. Für einen niedrigen Nb-Gehalt entspricht die Schichtstruktur der Zone II und für einen hohen Nb-Gehalt der Zone T im Thornton-Diagramm. Der Elastizitätsmodul wird durch einen höheren Nb-Gehalt reduziert [149–151]. TiTa-Legierungsschichten werden dahingehend optimiert, die α'' -Phase von Ti zu stabilisieren. Im Bereich von 30 at.-% – 38 at.-% Ta liegt die α'' -Phase bei Raumtemperatur vor. Diese TiTa-Legierungsschichten zeigen vergleichbare Martensit-Starttemperaturen M_s wie analoge Legierungen aus Vollmaterial, z. B. $Ti_{67}Ta_{33}$, (M_s : ~ 165 °C) und finden in Mikroaktuatoren ihre Anwendung. Das Ausbilden der metastabilen β_{HP} Ti-Phase wird in diesem System für einen Ta-Gehalt von 43 at.-% - 57 at.-% erwartet. Für einen Ta-Gehalt größer als 58 at.-% bildet sich zusätzlich zur β_{HP} Ti-Phase noch die tetragonale Ta-Phase aus. Die tetragonale Ta-Phase ist spröde und bildet sich bekanntlich bei der Schichtabscheidung mittels Kathodenzerstäubung. Die Mikrostruktur der TiTa-Legierungsschichten kann ebenfalls durch den Ta-Gehalt bestimmt werden. Ein niedriger Ta-Gehalt führt zu grobem Säulenwachstum (Durchmesser: ~ 600 nm), wohingegen das Erhöhen des Ta-Gehalts zu feineren säulenförmigen Kristalliten führt (Durchmesser: ~ 100 nm). Das Wachstum der säulenförmigen α'' -Kristallite erfolgt orthogonal zu den $\{120\}_{\alpha''}$ und $\{102\}_{\alpha''}$ Netzebenen, die parallel mit den $\{111\}_{\beta}$ Ebenen sind. Deshalb ordnen sich die ersten TiTa-Atome in einer krz-Struktur auf der Substratoberfläche an [59,152–154]. Untersuchungen an Ti-basierten Schichten mit Legierungselementen wie beispielsweise Cr, Fe und Zr zeigen ebenfalls eine Stabilisierung der β_{HP} Ti-Phase. Ein zunehmender Zr-Gehalt führt beispielsweise zur Erhöhung des Elastizitätsmoduls,

weil sich die spröde omega Ti-Phase aus der β_{HP} Ti-Phase ausscheidet. Diese zeigt hohe Werte für den Elastizitätsmodul und wird auch in TiNb- sowie TiTa-Legierungsschichten beobachtet. Sowohl für TiCr- als auch für TiZr-Legierungsschichten wird eine säulenförmige Mikrostruktur nachgewiesen. Die säulenförmigen Kristallite der TiCr-Legierungsschichten wachsen orthogonal zu den $\{110\}$ -Netzebenen [155–157]. Die β_{HP} Ti-Phase kann ebenfalls durch eine Viellagenstruktur stabilisiert werden, wenn die Dicke der Ti-Einzellagen kleiner als 8 nm ist. Dann zeigt die Ti-Einzellage ausschließlich die krz-Struktur. Für Einzellagendicken größer als 8 nm wird die β_{HP} Ti-Phase nur in einem Übergangsbereich der Grenzflächen von ~ 2 nm beobachtet, z. B. in Ti-Nb Viellagenschichten. Die Stabilisierung der β_{HP} Ti-Phase in Viellagenschichten führt zur Reduzierung der Härte für das jeweilige Schichtsystem und wird z. B. in Ti-Ta-Viellagenschichten beobachtet [8,158,159].

Wie bereits erwähnt, werden auch Ti-Legierungsschichten mit mehr als zwei Elementen erforscht. Dabei liegt ein Forschungsschwerpunkt auf TiNbZr basierten Legierungsschichten, da diese großes Potential für industrielle Anwendungen zeigen. Der Zusatz von Zr zu TiNb fördert die Mischkristallverfestigung in dieser Legierung. Die Phasenbildung (α'' und β_{HP}) wird durch den Ionenbeschuss (Substratvorspannung) beeinflusst und hat direkte Auswirkungen auf die mechanischen Schichteigenschaften, z. B. Verringerung des Elastizitätsmoduls. Die Ausbildung der Grenzflächen beim Abscheiden einer Viellagenschicht aus Ti-, Nb- und Zr-Einzellagen zeigt eine Abhängigkeit vom verwendeten Substratwerkstoff (Edelstahl und Silizium) [160–162]. *Achache et al.* [163,164] untersuchten das mehrkomponentige Schichtsystem TiNbZrTa und identifizierten Schichten, die pseudo-elastisches Werkstoffverhalten und die β_{HP} Ti-Phase aufweisen. Der Gasdruck und der durch die Substratvorspannung induzierte Ionenbeschuss der aufwachsenden Schichten beeinflussen die Mikrostruktur sowie die mechanischen Eigenschaften dieser Legierungsschichten. Bei niedrigen Gasdrücken weisen die Schichten eine $\{110\}$ -Vorzugsorientierung auf. Eine weitere Erkenntnis ist, dass die Pseudoelastizität bei der Schichtabscheidung mit Substratvorspannung deutlich abnimmt. Das Dotieren der TiNbZrTa-Legierungsschichten mit Sauerstoff führt zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit. Im Vergleich zu NiTi-basierten Legierungsschichten müssen β_{HP} Ti-basierte Schichten nicht zwingend wärmebehandelt werden, um kristalline Mikrostruktur zu erreichen. Ursache des kristallinen Schichtwachstums (bei Raumtemperatur) bei β_{HP} Ti-Legierungsschichten ist der geringe Atomgrößenunterschied zwischen den beteiligten

Legierungselementen und die geringe positive Mischungsenthalpie dieser Elemente [153].

c) Funktionale Schichten auf NiTi Formgedächtnislegierungen und auf medizintechnisch relevanten Ti-Legierungen

NiTi-Formgedächtnislegierungen und Ti-Legierungen werden häufig beschichtet, um eine gewünschte Oberflächenfunktionalisierung einzustellen. Die meisten Veröffentlichungen zu beschichteten NiTi-Substraten und Substraten basierend auf Ti-Legierungen haben einen Bezug zur Medizintechnik und das Ziel, die Biokompatibilität oder die Korrosionsbeständigkeit eines Implantats zu verbessern. Hierbei hat sich weder ein bevorzugter Beschichtungsprozess noch ein Schichtwerkstoff ergeben. In der Medizintechnik wird hauptsächlich die Ti-Legierung Ti_6Al_4V eingesetzt. Das Beschichten der Ti_6Al_4V -Legierungen verfolgt unterschiedliche Ziele. *Hee et al.* [165] verwenden Ta als Schichtwerkstoff, um die Korrosionsbeständigkeit der Ti_6Al_4V Legierungen zu verbessern. Die Ta-Schicht bildet nämlich an ihrer Oberfläche eine Ta_2O_5 -Oxidschicht aus, die eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweist. Diese Ta-Schichten werden mittels Lichtbogenverdampfen (DC-Plasma, Substratvorspannung: -100 V, Schichtdicke: 3 μm) hergestellt. Neben reinen metallischen Schichten werden auch Oxidschichten wie z. B. Nb_2O_5 , $(Nb_yCu_{1-y})O_x$ Schichten (reaktives Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubung, DC-Plasma, Schichtdicke: ~ 210 nm) verwendet, um die Korrosionsbeständigkeit von medizintechnisch relevanten Ti-Legierungen zu verbessern [166]. Außerdem erhöhen diese Oxidschichten die Härte der Ti_6Al_4V -Legierungen, was zu einem verbesserten Verschleißwiderstand der Ti-Legierungen führt. Weiterhin kann die Dauerfestigkeit und die Härte der Ti_6Al_4V Legierungen mit Hilfe von TiAlN-Schichten (reaktives Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubung, DC-Plasma, Schichtdicke: 2 μm) verbessert werden [167]. Die Mikrostruktur und somit die Härte der TiAlN-Schichten auf Ti_6Al_4V Substraten kann gezielt durch die Substratvorspannung eingestellt werden. Neben TiAlN-Schichten werden auch häufig TiCuN-Schichten (Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubung, DC-Plasma, Schichtdicke: 4 μm – 10 μm) auf Ti_6Al_4V -Substrate abgeschieden. Diese nitridbasierten Schichten steigern den Verschleißwiderstand gegen Reibung [168] und können somit die Lebensdauer eines künstlichen Gelenks aus Ti_6Al_4V im menschlichen Körper verlängern.

Wie bereits erwähnt, sind NiTi-Legierungen aufgrund des ausgeprägten Formgedächtniseffekts ein wichtiger industrieller Werkstoff. Durch das Beschichten von NiTi können dessen Eigenschaften weiter optimiert werden. Mit Kohlenstoff (Plasma-Immersionen-Ionenimplantation & Abscheidung, HF-Plasma, Schichtdicke: 75 nm) beschichtete NiTi-Substrate zeigen eine Verbesserung der Biokompatibilität und Korrosionsbeständigkeit [169]. Eine derartige positive Auswirkung auf die Eigenschaften von NiTi-Legierungen ist häufig für diamantartige Kohlenstoff (DLC)-Schichten zu beobachten [170–172]. Außerdem haben die abgeschiedenen DLC-Schichten keinen Einfluss auf die Umwandlungstemperatur und das pseudo-elastische Werkstoffverhalten der NiTi-Legierungen [171]. Jedoch werden DLC-Schichten auf NiTi Formgedächtnislegierungen kritisch diskutiert, weil das Belasten des Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunds im Bereich von 6 % – 8 % Totaldehnung (Pseudoelastizität) bisher zum Versagen der DLC-Schichten führt [173]. Unterschiedliche Arten von DLC-Schichten auf NiTi-Formgedächtnislegierungen werden bisher mit den folgenden Beschichtungsverfahren und Schichtdicken abgeschieden: plasma-basierte Ionenimplantation, HF-Plasma, Schichtdicke: 200 nm [170]; Plasma-Immersionen-Ionenimplantation und Abscheidung, HF-Plasma Schichtdicke: 25 nm [171]; chemische Gasphasenabscheidung, HF-Plasma, Schichtdicke: 850 nm [173]. Neben den reinen Kohlenstoffschichten gibt es Veröffentlichungen zu karbidischen Schichten (z. B. TiC), die ebenfalls die Bioverträglichkeit der NiTi-Substrate im Vergleich zum unbeschichteten Zustand verbessern. Solche karbidbasierten Schichten auf NiTi werden ebenfalls mit der Plasma-Immersionen-Ionenimplantation und Abscheidung hergestellt (HF-Plasma, Schichtdicke: 3 μm) [174]. Weitere für die Beschichtung von NiTi-Legierungen eingesetzte Werkstoffe sind Schichten auf Nitrid- oder Oxidbasis. ZrN-Schichten (reaktive Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubung, DC-Plasma, Schichtdicke: 550 nm - 700 nm) zeigen im Vergleich zu unbeschichteten NiTi-Substraten erhöhte Härte und Korrosionsbeständigkeit. Diese Eigenschaften können durch die Kristallorientierung in der Schicht beeinflusst werden, welche von der Substrattemperatur abhängt [175]. Für TiN-Schichten (Lichtbogenverdampfen, DC-Plasma, Schichtdicke: 1 μm) auf NiTi-Substraten wurde gezeigt, dass die Biokompatibilität von Produkten für die Medizintechnik verbessert werden kann, indem beispielsweise die Abgabe von Ni-Ionen in den menschlichen Organismus reduziert wird [176]. Die TiN-Schichten (Lichtbogenverdampfen, DC-Plasma, Schichtdicke: 1 μm) verbessern die Korrosionsbeständigkeit von NiTi-Legierungen, wenn sie in einen Zweilagenvorbund mit Ti eingebettet

werden [177]. *Sun et al.* [178] zeigen, dass nicht nur ein mehrlagiger (Ti, N)/Ti Schichtaufbau, sondern auch ein (Ti, O)/Ti oder (Ti, O, N)/Ti Schichtaufbau (Plasma-Immersion-Ionenimplantation und Abscheidung, HF-Plasma, Schichtdicke: 850 nm) die Korrosionsbeständigkeit sowie die Biokompatibilität von NiTi-Legierungen steigert. Darüber hinaus zeigen diese Schichtsysteme niedrige Reibungskoeffizienten und eine verbesserte Eindringhärte im Vergleich zu unbeschichteten NiTi-Legierungen. Weitere Verbesserungen der Korrosionsbeständigkeit und der Biokompatibilität von NiTi liefern Aluminiumoxid- (elektrochemische Abscheidung, Schichtdicke: 90 μm) [179] sowie Tantaloxid-Schichten (reaktive Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubung, HF-Plasma, Schichtdicke 50 nm – 950 nm) [180].

Zusätzlich zu den bisher betrachteten nicht-metallischen Schichtwerkstoffen existieren auch metallische Schichtwerkstoffe die sich für das Beschichten von NiTi-Formgedächtnislegierungen eignen. Vor allem Ta wird bevorzugt als metallischer Schichtwerkstoff für NiTi-Legierungen eingesetzt, weil es zusätzlich zur Korrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität die Röntgensichtbarkeit von NiTi-Legierungen verbessert. Zu beachten ist, dass sich bei der Abscheidung von Ta auf NiTi die spröde tetragonale Ta-Phase ausbilden kann [181,182]. *Park et al.* haben festgestellt, dass für eine gute Röntgensichtbarkeit von Ta/NiTi-Stoffverbunden mindestens eine Schichtdicke von 10 μm Ta notwendig ist. Außerdem haben sie gezeigt, dass auf NiTi abgeschiedene Ta-Schichten mit einer Dicke von 5 μm Totaldehnungen bis zu 10 % tolerieren [183]. Für das Abscheiden von Ta-Schichten auf NiTi-Legierungen werden die folgenden Beschichtungsverfahren und Schichtdicken verwendet: Plasma-Immersion-Ionenimplantation und Abscheidung, HF-Plasma, Schichtdicke: 3,3 μm [182]; Ionenplattieren mit thermischem Bogen, DC-Plasma, Schichtdicke: 3 μm [181]; Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubung, DC-Plasma, Schichtdicke: 5 μm – 10 μm [183]. Im Gegensatz zu *Park et al.* haben *Heßing et al.* [173] festgestellt, dass metallische Schichten wie z. B. Ti (Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubung, DC-Plasma, Schichtdicke: 1,1 μm) auf NiTi keine Totaldehnungen größer als 1 % tolerieren ohne zu versagen. Um die Röntgensichtbarkeit von NiTi-Legierungen zu erhöhen, ist es nicht zwingend notwendig, die metallische Schicht wie beispielsweise Ta (Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubung, DC-Plasma, Schichtdicke: 10 μm – 20 μm) auf dem gesamten Substrat abzuscheiden [184]. Eine weitere Möglichkeit, die Biokompatibilität von NiTi-Legierungen zu verbessern, bietet W als Schichtwerkstoff. Jedoch wurden bisher keine Untersuchungen hinsichtlich des Versagens von

W-Schichten (Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubung, DC-Plasma: Schichtdicke: 1,20 μm – 1,85 μm) unter mechanischer Zugbelastung beziehungsweise zyklischer Belastung mit definierter Totaldehnungs-Amplitude durchgeführt [185].

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass metallische Werkstoffe den nicht-metallischen Werkstoffen für die Beschichtung von NiTi-Formgedächtnislegierungen vorzuziehen sind. Diese verbessern in der Regel nicht nur die Korrosionsbeständigkeit und die Biokompatibilität, sondern auch die Röntgensichtbarkeit aufgrund der höheren Massendichte ρ im Vergleich zu DLC, Oxiden, Nitriden und Karbiden. Außerdem wurde für metallische Werkstoffe (Ta-Schichten mit einer Dicke von 5 μm) nachgewiesen, dass diese das pseudo-elastische Werkstoffverhalten von NiTi-Legierungen ohne zu versagen tolerieren können. Für das Abscheiden metallischer Schichten auf NiTi-Legierungen hat sich die Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubung als Beschichtungsverfahren durchgesetzt, weil die thermische Belastung des NiTi-Substrats gering gehalten werden kann. Der Einfluss von metallischen Schichten beziehungsweise dem Beschichtungsprozess auf das Umwandlungsverhalten von NiTi-Legierungen wurde bisher nur rudimentär und werkstoffwissenschaftlich nicht genauer untersucht. Hinsichtlich des mechanischen Versagens metallischer Schichten auf NiTi-Legierungen widersprechen sich die bisherigen Ergebnisse teilweise. Dies legt eine ausführlichere Untersuchung zum Versagensverhalten metallischer Schichten auf NiTi-Legierungen nahe.

3.2 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von metallischen Schichten

Es gibt eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften und des Verformungsverhaltens dünner Schichten. Im Rahmen dieses Kapitels werden die folgenden Schichteigenschaften bei Raumtemperatur berücksichtigt: Elastizitätsmodul, Eigenspannungen, Bruchverhalten, Adhäsion und Kohäsion sowie Ermüdungsverhalten.

3.2.1 Untersuchungen an freistehenden Schichten

Eine der ersten, detailliert beschriebenen Methoden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von freistehenden Schichten war der Bulge-Test. Dieses Verfahren wurde

durch die Arbeitsgruppe von Professor *Nix* [186,187] anhand einer rechteckigen Membran etabliert. Hierbei wird eine rechteckige, freistehende, am Rand fixierte Schicht gleichmäßig mit Hilfe eines Gases mit Druck beaufschlagt und die resultierende Auslenkung in der Mitte der Aufwölbung als Funktion des aufgebracht Gasdrucks bestimmt. Somit ist es möglich, den Elastizitätsmodul und die Eigenspannungen von freistehenden Schichten zu bestimmen [188,189]. In Abbildung 13 ist der Bulge-Test mit einer rechteckigen Schicht schematisch dargestellt.

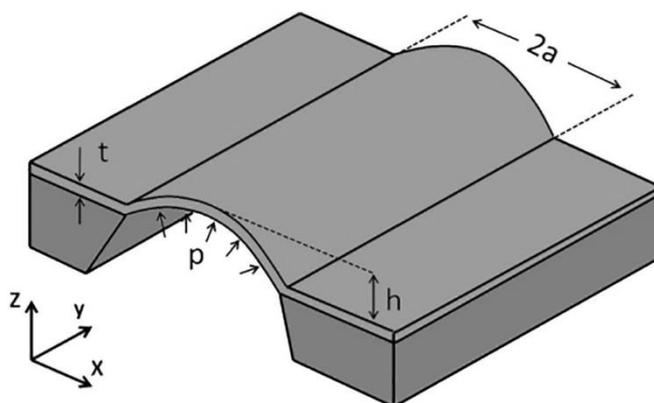


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Bulge-Tests mit einer rechteckigen Membran [190].

In Abbildung 13 repräsentiert t die Schichtdicke, p den aufgebracht Gasdruck, h die Auslenkung in der Mitte der entstandenen Aufwölbung und $2a$ die Schichtbreite. Mit dem Bulge-Test ist es auch möglich, die Nennspannungs-Totaldehnungs-Kurve von Viellschichten zu bestimmen [191]. Jedoch ist zu beachten, dass die Ergebnisse von der gemessenen Auslenkung h und der Verfestigungsrate des jeweiligen Werkstoffs abhängig sind [72]. Folglich ist es notwendig, die tatsächliche Auslenkung h der freistehenden Schicht messen zu können [190]. Das Bestimmen der mechanischen Eigenschaften von beispielsweise metallischen Cu-, W-, Au-, Ag-, Ti-, NiCr-Schichten mit dem Bulge-Test zeigt vergleichbare Werte wie das Vollmaterial [191–194].

Wie zum Bestimmen der mechanischen Eigenschaften von Vollmaterial kann auch für freistehende Schichten der Zugversuch verwendet werden. Hierbei können die elastischen sowie plastischen Werkstoffigenschaften direkt aus den experimentellen Daten abgeleitet werden. Jedoch ist der Zugversuch von drei Aufgabenstellungen abhängig: Probenherstellung, Kraftaufbringung und Dehnungsmessung. Jede dieser Aufgaben wird zu einer neuen Herausforderung, wenn die Zugproben klein und dünn sind [195]. Wie von

Haque und Saif [196] beschrieben, wurden die grundlegenden Erkenntnisse zum Zugversuch an freistehenden Schichten von *Tsuchiya et al.* [197] und *Sharpe et al.* [198] erarbeitet. Die größte Herausforderung besteht darin, die freistehenden Schichten in der Zugprüfmaschine einzuspannen. Klassische Einspannmethode wie z. B. Bolzen und Loch sind für freistehende Schichten nicht geeignet. Des Weiteren ist das Herstellen von Zugproben aus freistehenden Schichten schwierig und zeitaufwändig, da das Substrat an der Messlänge z. B. durch chemisches Ätzen entfernt werden muss. Außerdem verformen sich freistehende Schichten aufgrund der Eigenspannung, wenn sie vom Substrat gelöst werden. Zusätzlich muss immer sichergestellt sein, dass es sich beim Zugversuch um einen einachsigen Spannungszustand handelt [70,195,199]. Die verschiedenen Einspann- und Präparationsmethoden für freistehende Schichten wurden von *Kamat* [195] zusammengefasst. Der Zugversuch an freistehenden Schichten wurde vielfach modifiziert und an die Schichtanforderungen angepasst [200–202]. Der Zugversuch an freistehenden metallischen Schichten (z. B. Al, Ag, und Cu) liefert Werte für den Elastizitätsmodul die kleiner oder gleich den für das entsprechende Vollmaterial bekannten Werten sind [203].

Neben dem Bulge-Test und dem Zugversuch sind ebenfalls noch die Ausleger-Methode sowie Druckversuche für freistehende Schichten bekannt. Mit der Ausleger-Methode kann neben Informationen über den Elastizitätsmodul und die Streckgrenze [71] auch die Bruchzähigkeit der freistehenden Schichten abgeleitet werden [204]. Die Druckversuche erlauben es, die freistehenden Schichten hinsichtlich der Dehnratenabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften zu untersuchen [205]. Es sind nur vereinzelt Ergebnisse zum Ermüdungsverhalten an freistehenden Schichten publiziert [206,207]. Das Ermüdungsverhalten von dünnen Schichten wird hauptsächlich für Schicht/Substrat-Stoffverbunde analysiert.

3.2.2 Untersuchungen an Schicht/Substrat-Stoffverbunden

Für Stoffverbunde ist es herausfordernd, zwischen den reinen Schichteigenschaften und dem Substrateinfluss eindeutig zu unterscheiden. Deshalb sind die gemessenen Werte oft verschieden von denen, die an freistehenden Schichten ermittelt werden können. Jedoch ist es oftmals notwendig, Untersuchungen an solchen Stoffverbunden durchzuführen, weil es zu Problemen bei der Präparation von freistehenden Schichten kommt. Außerdem verformen sich freistehende Schichten infolge von Eigenspannungen und die vorhandene

technische Infrastruktur lässt in der Regel nur Messungen an Stoffverbunden zu. Aus diesen Gründen ist der Substrateinfluss zu tolerieren, aber auch kritisch zu diskutieren.

Freistehende Schichten zeigen so zum Beispiel oft eine niedrigere Duktilität als haftende Schichten [208,209]. In diesem Abschnitt stehen die Stoffverbunde aus metallischen Schichten auf unterschiedlichen Substratwerkstoffen im Vordergrund. Die hohen Bruchdehnungswerte für abgeschiedene metallische Schichten auf elastischen Substraten wurden von *Gruber et al.* [210] sowie von *Xiang et al.* [211] bestätigt. Jedoch ist zu beachten, dass die Dehnbarkeit haftender Schichten vom gewählten Substratwerkstoff abhängig ist [212]. Die kritischen Werte für das Schichtversagen, z. B. die Bruchdehnung, werden in der Regel mittels Zugversuchsaufbauten bestimmt. Hierbei werden die Risse in der Schicht oder die Rissausbreitung visuell analysiert und bewertet. Die Rissgeometrie und der Abstand zwischen den Rissen ist werkstoffabhängig und dient zur Beschreibung der jeweiligen Schicht [210]. Weitere Untersuchungen zeigen, dass die Rissausbildung beziehungsweise das Schichtversagen auch von der Schichtdicke und der Mikrostruktur der Schichten abhängt [213]. Die Werte für die Bruchdehnung können durch den Einsatz von Viellagenschichten, aufgrund der veränderten Mikrostruktur beeinflusst werden [214]. Sowohl bei Ein- als auch bei Viellagenschichten muss die Schichtablösung zwingend vermieden werden, weil sonst der positive Einfluss des elastischen Substrats verloren geht [215]. Neben der Beurteilung des Bruchverhaltens der abgeschiedenen Schicht besteht auch die Möglichkeit, den Elastizitätsmodul der haftenden Schichten zu bestimmen. Das Verifizieren des bestimmten Elastizitätsmoduls der Schicht erfolgt durch den Vergleich mit dem bekannten Elastizitätsmodul des Vollmaterials [216]. Neben der Möglichkeit, die Dehnbarkeit metallischer Schichten durch den Substratwerkstoff zu beeinflussen, kann auch eine Schichtstrukturierung verwendet werden [209]. Hierbei wird gezielt eine Struktur, z. B. ein Rissnetzwerk aus Verzweigungen in die Schicht eingebracht, die zu einer besseren mechanischen Verformbarkeit der Schicht führt.

Die Adhäsion der abgeschiedenen Schichten ist von zentraler Bedeutung für deren Versagensverhalten. Das bekannteste Prüfverfahren zum Bestimmen der Adhäsion ist der Ritztest [217]. *Bull* [218,219] entwickelte die in Abbildung 14 dargestellte Übersicht der möglichen Versagensarten beim Ritztest in Abhängigkeit der Schicht- und Substrathärte.

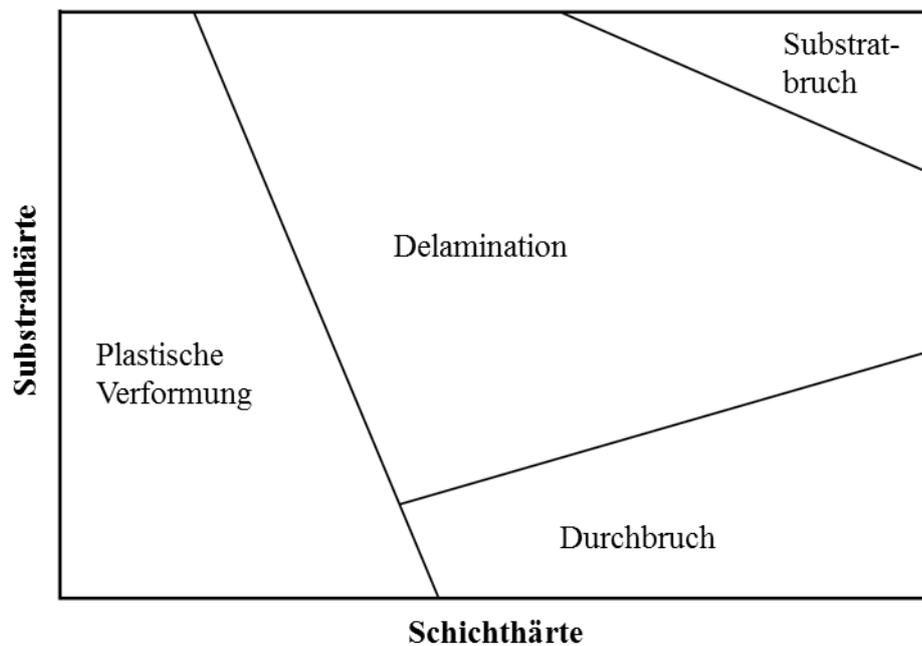


Abbildung 14: Mögliche Versagensarten beim Ritztest in Abhängigkeit von der Schicht- und der Substrathärte [219].

Als Prüfkörper für den Ritztest wird in der Regel ein Rockwell „C“-Diamant verwendet, weil dieser einen guten Kompromiss zwischen Standzeit und Komplexität der Datenauswertung liefert [219]. Die Anwendung dieses Ritztests führt oft zu Fehlinterpretationen bezüglich der Adhäsion, weil die Schichten oftmals Versagensarten zeigen, die ausschließlich dem kohäsiven Schichtversagen zuzuordnen sind [220,221]. Um die Adhäsion der Schichten überprüfen zu können, sollte ein Prüfkörper mit großem Spitzenradius verwendet werden (der Einfluss des Spitzenradius ist vor allem bei weichen Schichten, z. B. bei Metallen, zu beobachten und gilt nur bedingt für Hartstoffschichten). Hierdurch wird das durch Biegung induzierte Spannungsfeld reduziert und das durch Druck induzierte Spannungsfeld vergrößert. Die beim Ritztest entstehenden Druckspannungen führen nämlich zum adhäsiven Schichtversagen [220]. Bei CrN- und TiN-Schichten (harte Schichten) auf einem weichen Substrat wird adhäsives Schichtversagen mit einer Kugel als Prüfkörper erreicht [222]. In der Literatur wird der Ritztest vielfach für dünne metallische Schichten (mit Schichtdicken kleiner als 1 μm) eingesetzt und es werden unterschiedliche Spitzenradien für den Prüfkörper verwendet [223–225].

Beim Abscheiden metallischer Schichten entstehen oft Eigenspannungen, die einen Einfluss auf die Schichteigenschaften haben. Die Eigenspannungen sind von einer Vielzahl von Kriterien wie z. B. dem unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten

zwischen Schicht- und Substratwerkstoff abhängig. Außerdem führt eine unterschiedliche Struktur und Zusammensetzung von Substrat- und Schichtwerkstoff zur Erhöhung der Eigenspannungen (Kohärenzspannungen zwischen Schicht und Substrat). Das Verändern der Mikrostruktur der Schichten durch Verringern der Gitterfehler wie beispielsweise Leerstellen, Korngrenzen innerhalb der Schichten, resultiert ebenfalls in erhöhten Eigenspannungen [226]. Während der PVD-Beschichtung ist beispielsweise der Ar Gasdruck und die Substrattemperatur (siehe Kapitel 2.4.2) von entscheidender Bedeutung, um die Eigenspannungen von metallischen Schichten einzustellen [227]. Für metallische Schichten wird gezeigt, dass sich bei niedrigem Ar-Gasdruck Druck-Eigenspannungen in der Schicht einstellen [227,228].

Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls und der Eindringhärte einer Schicht wird die Auswertung der instrumentierten Eindringprüfung typischerweise nach dem Oliver und Pharr-Modell durchgeführt [229–231]. Die Herausforderung, den Elastizitätsmodul (und die Härte) der Schicht mittels instrumentierter Eindringprüfung zu bestimmen, besteht darin, den Substrateinfluss auf die Messwerte zu erkennen beziehungsweise zu vermeiden [232]. In der Vergangenheit wurde eine Vielzahl von mathematischen Modellen erarbeitet, die den Substrateinfluss auf die Messwerte abschätzen und diese um den Substrateinfluss korrigieren [232–235]. Das Anwenden dieser Modelle verändert die Messwerte, da die Modelle Annahmen (z. B. Werkstoffisotropie) und mathematische Vereinfachungen beinhalten. Dies muss bei der Ergebnisinterpretation berücksichtigt werden. Für die instrumentierte Eindringprüfung wird oftmals die Bückle-Regel herangezogen, um den Substrateinfluss auf die Messwerte vernachlässigen zu können. Gemäß dieser empirischen Regel existiert kein Substrateinfluss bei Eindringtiefen kleiner gleich 10 % der Gesamtschichtdicke [236]. Jedoch stellten beispielsweise *Saha und Nix* [237,238] fest, dass der Substrateinfluss von den mechanischen Eigenschaften des Substrats und der Schicht abhängig ist. Bei Ähnlichkeit des Elastizitätsmoduls von Schicht und Substrat hat das Substrat keinen signifikanten Einfluss auf die Messwerte des Elastizitätsmoduls der Schicht auch bei Eindringtiefen größer als 10 % der Schichtdicke [236]. Folglich ist es empfehlenswert, für jeden Schicht/Substrat-Stoffverbund den Elastizitätsmodul für verschiedene Eindringtiefen zu bestimmen, um eine potentielle Abhängigkeit mit der Eindringtiefe zu erkennen [239]. Aus diesem Grund besitzen die meisten Messgeräte ein Modul zur kontinuierlichen Aufzeichnung der Kontaktsteifigkeit (CSM) [240]. Ein wei-

teres Artefakt, das bei metallischen Schichten berücksichtigt werden muss, ist der Werkstoffaufwurf (pile-up) im Bereich um den Eindringkörper. Dieser kann zur Überhöhung der gemessenen Werte für den Elastizitätsmodul führen und muss deshalb kritisch geprüft werden [236,241]. Ein weiterer Einfluss auf die Ergebnisse der instrumentierten Eindringprüfung ist durch die Dehnrates des zu untersuchenden Schichtwerkstoffes gegeben. Diese Dehnratesabhängigkeit ist von der Korngröße der Schicht abhängig [242,243]. Um eine Vergleichbarkeit der Messungen untereinander zu gewährleisten, muss eine konstante Dehnrates für alle Messungen gewählt werden. Zur Verifizierung der gemessenen Werte für den Elastizitätsmodul der Schicht wird in der Regel der Elastizitätsmodul des Vollmaterials verwendet [233,237]. Dies ist möglich, weil der Elastizitätsmodul hauptsächlich vom Bindungscharakter und nicht von der Mikrostruktur abhängig ist. Zusätzlich zum Elastizitätsmodul und zur Eindringhärte kann beim Verwenden einer sphärischen Prüfspitze die Nennspannungs-Totaldehnungs-Kurve aus der Last-Eindringkurve ermittelt werden. Jedoch ist das Ergebnis stark von den Werten für den Spitzenradius, dem Kontaktradius und der Kontakteindringtiefe abhängig. Das Bestimmen der tatsächlichen Werte dieser genannten Parameter ist sehr aufwändig [244,245]. Die Indentierung und Interpretation der Messergebnisse für harte Schichten (in der Regel auch auf harten und / oder weichen Substraten) ist ebenfalls eine Herausforderung, obwohl diese Methode weltweit standardmäßig verwendet wird. Sowohl für die Indentierung bei harten als auch bei weichen Schichten ist die Oberflächengüte (Rauheit) ein wichtiger Faktor, um die Messergebnisse korrekt interpretieren zu können. Beispielsweise führt eine große Oberflächenrauheit zur Streuung (große Standardabweichung) der Messwerte [229].

Neben den bisher betrachteten statischen Werkstoffeigenschaften sind auch die dynamischen Werkstoffeigenschaften von Interesse. Das heutige Verständnis des Ermüdungsverhaltens von dünnen metallischen Schichten auf einem Substrat resultiert zu einem Großteil aus dynamischen Zugversuchen, Biegeversuchen mit Biegebalken, mit Schichten, die eine kfz Struktur aufweisen (z. B. Cu, Al, Ag). Hierfür wurden die Schichten auf ein verformbares Substrat, z. B. Kapton, abgeschieden und anschließend zyklert. Das Zyklert findet entweder mit einem Zugversuchs- oder Biegetestaufbau statt [246–248]. *Schwaiger et al.* [249] zeigten mit TEM Untersuchungen, dass Cu-Schichten mit einer Dicke von 3 μm persistente Gleitbänder (Schwerpunkt der plastischen Verformung) wie das Vollmaterial aufweisen. Diese Gleitbänder bilden den Kern für kurze Risse im Werk-

stoff und führen zum Versagen. Diese Ähnlichkeit verschwindet bei dünneren metallischen Schichten. Ab einer Schichtdicke von 200 nm ist zu beobachten, dass sich Risse bevorzugt an Korngrenzen ausbilden. Da in vielen Fällen die Streckgrenze von dünnen Schichten größer ist, findet keine plastische Verformung bis zum Erreichen der kritischen Spannung, die zur Rissbildung an den Korngrenzen führt, statt [5,250]. Eine gute Schichtadhäsion kann zu einer erhöhten Dauerfestigkeit beitragen, weil es zur verzögerten Schichtablösung kommt, die für das Entwickeln von Gleitbändern notwendig ist. Außerdem kann die Rissbildung an den Korngrenzen erwartet werden [251]. Des Weiteren ist das Ermüdungsverhalten bei Schichten dicker als 200 nm (Kristallitgröße in der Schicht nimmt zu) von der Kornorientierung und der damit verbundenen unterschiedlichen Fließspannung abhängig. Somit führt eine geringere Fließspannung zur Bildung von Gleitbändern beziehungsweise zu Extrusionen, die die Lebensdauer verkürzen [5,252,253]. Um die Dauerfestigkeit der Schichten zu erhöhen, können mittels Viellagenschichten gezielt Grenzflächen erzeugt werden, die die Rissausbreitung in der Schicht unterdrücken [254].

4 Systematische Werkstoffauswahl und experimentelle Methoden

Im folgenden Kapitel werden das Konzept der systematischen Werkstoffauswahl, die daraus abgeleiteten Schichtwerkstoffe, und die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt.

4.1 Methodik zur systematischen Auswahl der Schichtwerkstoffe

Die Werkstoffauswahl erfolgte durch die von *Reuter* [255] beschriebene Vorgehensweise und untergliederte sich in vier Phasen. Dieser Werkstoffauswahlprozess ist in Abbildung 15 zusammenfassend dargestellt.

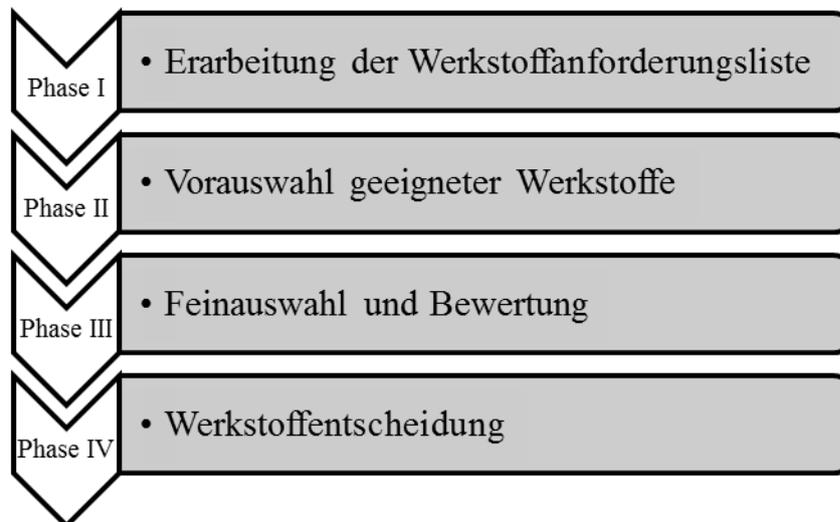


Abbildung 15: Systematischer Werkstoffauswahlprozess nach *Reuter* [255].

Als Ausgangspunkt für die Werkstoffauswahl standen die chemischen Elemente des Periodensystems zur Verfügung. Gemäß Abbildung 15 wurden in Phase I die folgenden Werkstoffanforderungen definiert:

- **Werkstoffklasse:** Metall
- **Kristallstruktur:** krz
- **Massendichte¹ ρ :** $\geq 6,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- **Kosten:** $< 0,40 \text{ €} \cdot \text{g}^{-1}$
- **Einsatzgebiet:** Medizintechnik möglich
- **Beschaffung:** kommerziell möglich

Die Werkstoffanforderungen wurden auf die Eigenschaften der NiTi-Substrate abgestimmt. Es wurde die Werkstoffklasse „Metalle“ gewählt, da diese im Vergleich zu Hartstoffen oder keramischen Werkstoffen eine hohe Verformbarkeit zeigen und mit Gleichspannung zerstäubt werden können. Die Werkstoffklasse der „Polymere“ scheidet aus, weil aufgrund ihrer niedrigen Dichte ρ ein geringes Absorptionsvermögen von Röntgenstrahlung zu erwarten ist. Metalle mit einer krz-Kristallstruktur wurden als Beschichtungswerkstoff bevorzugt, da diese identische Gleitsysteme wie NiTi Formgedächtnislegierungen im austenitischen, nicht-verformten Zustand zeigen. Weiterhin zeigen Metalle mit krz-Kristallstrukturen ähnlich wie hex-Kristallstrukturen eine höhere Dauerfestigkeit im Vergleich zu kfz-Kristallstrukturen bei zyklischer Belastung. Außerdem können Metalle mit einer krz-Kristallstruktur zur Stabilisierung der β_{HP} Ti-Phase genutzt werden. Zur Verbesserung des Absorptionsverhaltens von Röntgenstrahlung der NiTi-Formgedächtnislegierungen, wurden ausschließlich Metalle mit einer Dichte ρ größer als $6,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ in Betracht gezogen. Damit eine praktische Anwendung der entwickelten dünnen Schichten prinzipiell realisiert werden kann, sollten die Kosten für ein Gramm des eingesetzten Targetwerkstoffs den Wert von $0,40 \text{ €}$ nicht übersteigen. Dieser Grenzwert führt zu einem optimierten Kosten-Nutzen-Verhältnis von beschichteten NiTi-Stents im Vergleich zu NiTi-Stents mit Markerpunkten. Neben den Kosten für die Schichtwerkstoffe war es wichtig, dass die Schichtwerkstoffe am Markt kommerziell frei verfügbar sind. Um die potentielle Anwendbarkeit der dünnen Schichten in der Medizintechnik zu ermöglichen, wurde darauf geachtet, dass die ausgewählten Metalle keine toxische Wirkung auf den menschlichen Organismus haben. Diese definierten Werkstoffanforderungen wurden dazu genutzt, eine Vorauswahl geeigneter Schichtwerkstoffe zu treffen (siehe Kapitel 2.2).

¹ In dieser Arbeit wird der Begriff Dichte synonym zur Massendichte verwendet.

Die Feinauswahl und Bewertung der getroffenen Vorauswahl wurde anhand folgender Werkstoffeigenschaften durchgeführt: Dichte ρ , Elastizitätsmodul E , Dehngrenze $R_{p0,2}$ und Bruchdehnung A . Um das Absorbieren von Röntgenstrahlen zu verbessern, wurden Metalle mit einer hohen Dichte favorisiert. Darüber hinaus sollten die potentiellen Schichtwerkstoffe einen niedrigen Elastizitätsmodul und eine große Bruchdehnung aufweisen. Ein niedriger Elastizitätsmodul führt dazu, dass Schichtwerkstoffe einen geringen Widerstand gegen Verformung zeigen. Des Weiteren wurden Metalle mit einer niedrigen Dehngrenze bevorzugt. In der Regel zeigen Metalle mit einer niedrigen Dehngrenze duktiles Werkstoffverhalten und eine ausgeprägte plastische Verformbarkeit (siehe Abbildung 9). Für die finale Werkstoffauswahl wurde diese eigenschaftsbezogene Bewertung der potentiellen Schichtwerkstoffe mit einer anwendungsorientierten Nutzwertanalyse kombiniert. Die genannten Werkstoffeigenschaften stellten ebenfalls die Bewertungskriterien für die Nutzwertanalyse dar. Als Bewertungsmaßstab wurden Punkte von 8 (sehr gut) bis 0 (ungenügend) vergeben. Die Gesamtpunktzahl pro Bewertungskriterium betrug immer 20. Die Bewertungskriterien wurden wie folgt gewichtet: Bruchdehnung A : 0,45; Elastizitätsmodul E : 0,25; Dichte ρ : 0,20; und Dehngrenze $R_{p0,2}$: 0,10. Die Bruchdehnung und der Elastizitätsmodul wurden am höchsten bewertet, weil diese Eigenschaften maßgeblich für die elastische und plastische Verformbarkeit der Schichtwerkstoffe verantwortlich sind. Daraufhin folgt die Dichte der Schichtwerkstoffe, die maßgeblich für die Röntgensichtbarkeit der Werkstoffe verantwortlich ist. Die niedrigste Gewichtung erhielt die Dehngrenze, weil diese per Definition eine Spannung ist. Die Verformbarkeit von NiTi-Formgedächtnislegierungen und anderen Metallen wird jedoch über die Totaldehnung beschrieben, weshalb die Dehngrenze nur eingeschränkt zur Beurteilung der Verformbarkeit von metallischen Werkstoffen verwendet werden kann. Das Ergebnis der Nutzwertanalyse diente zur Unterstützung der Werkstoffentscheidung. Des Weiteren wurden auch Einlagenschichten aus Mo, W, V und Ti auf NiTi-Formgedächtnislegierungen abgeschieden, wobei Ti eine Sonderrolle einnimmt (Details siehe Kapitel 5.1).

4.2 Substratauswahl und -vorbehandlung

Die jeweilige Methode zur Schichtcharakterisierung bestimmte die Wahl des Substratwerkstoffs und dessen Geometrie. Prinzipiell erfolgte das Abscheiden der Schichten auf Ni_{50,9}Ti_{49,1}-Substraten (Memory Metalle GmbH, Weil am Rhein) mit der Geometrie

$10 \cdot 10 \cdot 1 \text{ mm}^3$, $10 \cdot 10 \cdot 0,150 \text{ mm}^3$ und „Zugprobe“. Die NiTi-Substrate für den Zugversuch hatten die in Abbildung 16 dargestellte Geometrie. Die Geometrie der Zugproben wurde mittels Laserschneiden² hergestellt.

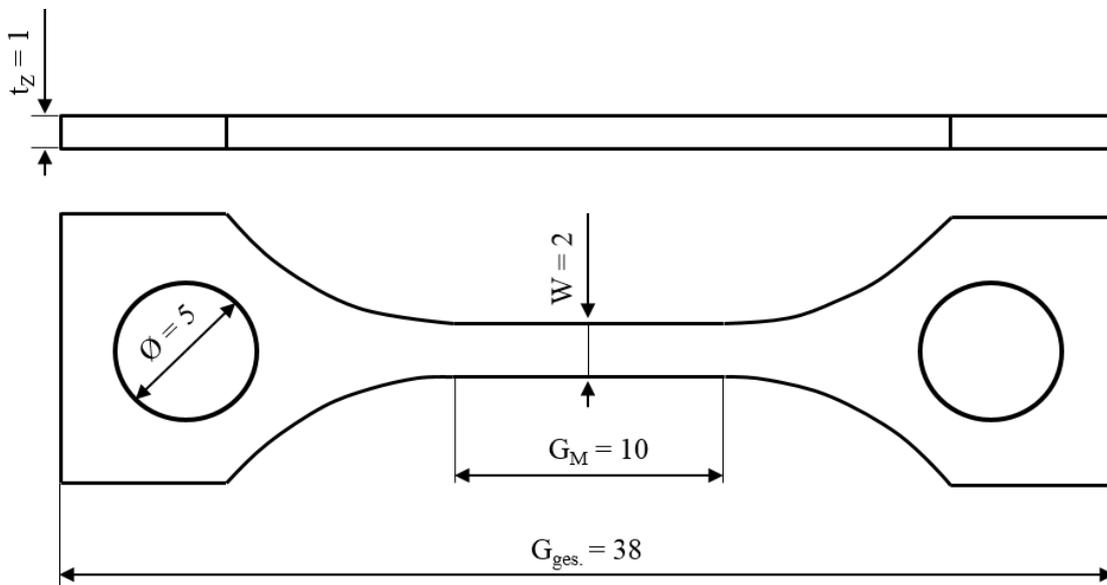


Abbildung 16: Die Geometrie der Zugprobe aus NiTi stellt sicher, dass die Zugprobe innerhalb der Messlänge (G_M) belastet wird.

Die Oberfläche der verwendeten NiTi-Substrate wurde schrittweise bis zu einer Körnung von 4000 mit SiC-Schleifpapier poliert. Anschließend wurde die Endbearbeitung dieser vorbehandelten Oberfläche mit einer kolloidalen Siliziumoxidsuspension bis zu den Rauheitswerten $R_t = \sim 50 \text{ nm}$, durchgeführt. Für die Bestimmung der Schichteigenspannungen und zur Schichtcharakterisierung im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurden zusätzlich Si(100)-Substrate (CrysTec GmbH, Berlin) für die Beschichtung verwendet. Zur Bestimmung der Schichteigenspannungen wurden Si(100)-Substrate mit der Geometrie $2 \cdot 12 \cdot 0,190 \text{ mm}^3$ und $2 \cdot 12 \cdot 0,500 \text{ mm}^3$ verwendet. Für die TEM-Untersuchungen wurden Si(100)-Substrate mit der Geometrie $10 \cdot 10 \cdot 0,500 \text{ mm}^3$ benutzt. Alle Substrate wurden vor dem Einbringen in die Beschichtungsanlage für 10 min in Aceton im Ultraschallbad gereinigt.

² Herr Heino Besser, KIT, IAM – AWP, Gruppe: Laserprozessentechnik.

4.3 Schichtherstellung mit DC-Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubung

Die Herstellung der Schichten erfolgte in einer Beschichtungsanlage der Firma Leybold Heraeus vom Typ Z550. Eine schematische Darstellung des Rezipienten ist in Abbildung 17 zu sehen. Der Rezipient besaß vier mögliche Target-Positionen, die auf einem bestimmten Radius jeweils um 90° versetzt angeordnet waren. Es konnten zwei Targets gleichzeitig oder sequentiell mit einer Gleichspannungsversorgung (DC-Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubung) betrieben werden. Die Substrate wurden auf einem drehbaren Teller positioniert. Mit dieser Anlagenkonfiguration war es möglich, sowohl Ein-, Viellagen- als auch Legierungsschichten herzustellen. Zur Abscheidung der Einlagen- und Legierungsschichten (Aufbau des Targets für Legierungsschichten siehe Abbildung 18) wurden die Substrate unter das entsprechende Target bewegt. Die Viellagenschichten wurden sowohl mit der Stop-and-Go-Methode als auch nach der dynamischen Methode hergestellt. Beide Methoden haben gemeinsam, dass die einzelnen Lagen der Viellagenschichten sequentiell abgeschieden wurden. Jedoch befand sich der Substratteller bei der dynamischen Methode, im Gegensatz zur Stop-and-Go-Methode, während des gesamten Beschichtungsprozesses in dauerhafter Rotation. Der Abstand zwischen Target und Substratteller betrug 50 mm. Der Prozessgasfluss wurde mit einer Gasmischanlage bestehend aus vier Massenflussreglern vom Typ Multi Gas Controller 547C der Firma MKS gesteuert, mit der der Prozessgasdruck sowie der Gasfluss verschiedener Prozessgase geregelt werden konnte.

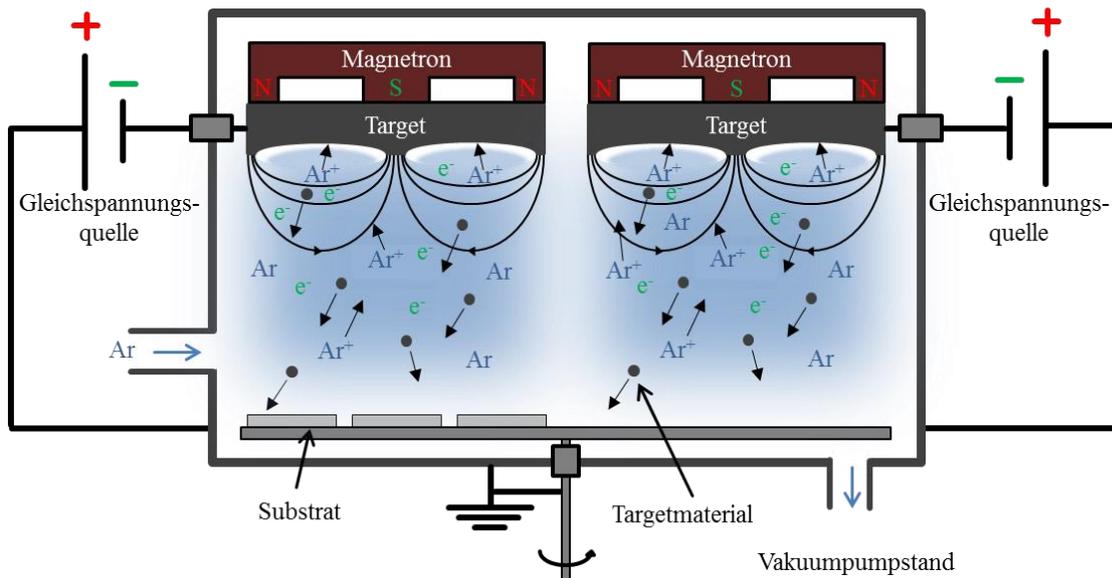


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Beschichtungskammer zur Abscheidung von metallischen Ein-, Viellagen und Legierungsschichten. Das Substrat befindet sich auf einem drehbaren, geerdeten, unbeheizten Teller und wird zur Abscheidung unter das entsprechende Target bewegt.

Als Ausgangswerkstoffe zur Herstellung der Ein- und Viellagenschichten dienten Targets (FHR Anlagenbau GmbH, Ottendorf-Okrilla) aus den in Tabelle 4 aufgeführten Refraktärmetallen mit einer Reinheit von $\sim 99,5\%$ und einem jeweiligen Durchmesser von 75 mm. Das Abscheiden der TaNb- und TaTi-Legierungsschichten erfolgte mit Hilfe von segmentierten Targets mit einem Durchmesser von ebenfalls 75 mm. Hierbei war die Schichtkonstitution von der Substratposition unter dem segmentierten Target abhängig und wurde nach dem Beschichtungsprozess bestimmt. In Abbildung 18 sind das segmentierte Target und die Substratpositionen unter dem Target schematisch dargestellt.

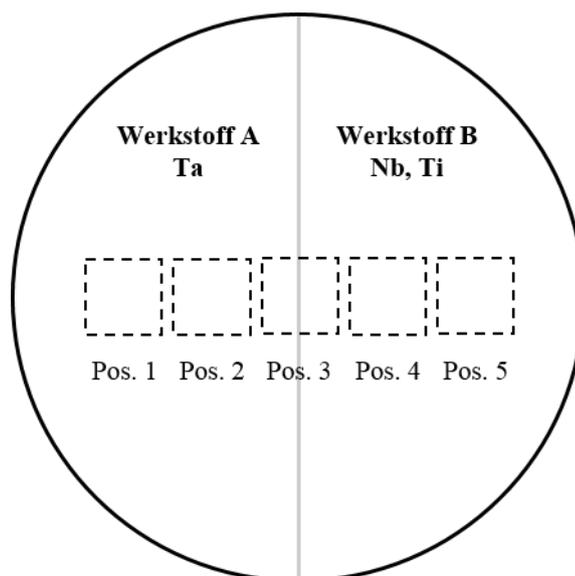


Abbildung 18: Schematische Darstellung eines segmentierten Targets und der Substratpositionen unter dem Target.

Das Herstellen von Legierungsschichten mit einem segmentierten Target folgt dem experimentellen kombinatorischen Ansatz zur Schichtentwicklung. Bei der Schichtabscheidung der metallischen Viellagenschichten wurden zwei Targets gleichzeitig betrieben, wobei sich beide Targets im großen Abstand zueinander auf gegenüberliegenden Positionen (um 180° versetzt zueinander) befanden. Für die Beschichtung mittels Hochleistungskathodenzerstäubung wurden hinter den Targets Magnete platziert.

Die vorbehandelten und gereinigten Substrate (siehe Kapitel 4.2) wurden zur Beschichtung auf dem drehbaren Substratteller positioniert und der Rezipient bis auf einen Restgasdruck $< 1 \cdot 10^{-3}$ Pa evakuiert. Durch anschließendes Ionenätzen in Ar-Atmosphäre bei einer HF-Leistung von 500 W und einem Arbeitsgasdruck von 0,6 Pa wurde die native Oxidschicht von den Substratwerkstoffen entfernt. Die entsprechende DC-Spannung am Substratteller betrug dabei -550 V. Die Dauer dieses Ätzschrittes wurde konstant bei 5 min gehalten. Dies entspricht einem Werkstoffabtrag von ca. 20 nm auf den NiTi-Substraten und ca. 25 nm auf den Si(100)-Substraten, wie in Vorversuchen ermittelt wurde.

Im Anschluss wurde das Ar-Plasma gezündet und die Targetleistung gemäß Tabelle 4 eingestellt, wobei sich das Substrat auf einer Position abseits der Targets befand. Der Substratteller war während der Schichtabscheidung geerdet und wurde nicht beheizt. Die Herstellung der metallischen Schichten erfolgte in einer inerten Ar-Atmosphäre bei einem Arbeitsgasdruck von 0,6 Pa. Zum Starten des Beschichtungsvorgangs wurde das Substrat

unter das metallische Target bewegt. Nach einer definierten Verweildauer wurde der Beschichtungsprozess beendet (Einlagen- / Legierungsschichten) beziehungsweise wurde das Substrat unter das gegenüberliegende Target bewegt (Viellagenschichten). Für die Viellagenschichten wurde diese Depositionsfolge n-mal (Details siehe Tabelle 11) für die in Tabelle 4 aufgeführten Targetleistungen wiederholt.

Tabelle 4: Übersicht der Targetleistungen zur Herstellung der Ein-, Viellagen- und Legierungsschichten. N/Z: Nicht zutreffend.

	Ta	Nb	Ti	Rest*	TaNb	TaTi
Einlagen- / Legierungsschichten						
DC-Targetleistung P in W	250	250	250	250	250	250
Viellagenschichten (Stop-and-Go)						
DC-Targetleistung P in W	250	250	250	N/Z	N/Z	N/Z
Viellagenschichten (Dynamisch)						
DC-Targetleistung P in W	210	300	N/Z	N/Z	N/Z	N/Z

* Rest repräsentiert die Refraktärmetalle V, Mo und W.

Die Schichtdicke / Einzellagendicken ließen sich unter Kenntnis der Abscheidungsrate über die Verweildauer des Substrats unter dem jeweiligen Target einstellen. Die Abscheideraten wurden für eine Substratposition mittig unter dem jeweiligen Target vor jeder Beschichtungsserie bestimmt. Der Beschichtungsvorgang der Ta-Nb- und Ta-Ti-Viellagenschichten wurde unter dem Ta-Target gestartet, sodass immer eine Grenzfläche zwischen Ta und NiTi-Substrat gebildet wurde. Alle abgeschiedenen Ein-, Viellagen- und Legierungsschichten haben eine Gesamtschichtdicke von 10 µm. Die Gesamtschichtdicke von 10 µm wurde gewählt, weil am Beispiel Ta (siehe Kapitel 3.1.2) gezeigt ist, dass eine Gesamtschichtdicke von 10 µm für eine hinreichende Erhöhung der Röntgensichtbarkeit notwendig ist. Vor der Schichtabscheidung wurden die verwendeten Targets zunächst in Ar-Atmosphäre für 3 min bei $p = 0,6$ Pa und $P = 250$ W von Verunreinigungen gesäubert.

4.4 Schichtdicken- und Rauheitsmessung mit dem Tastschnittverfahren

Das Tastschnittverfahren wurde zur Bestimmung der Aufwachsrate und des Rauheitswerts R_t verwendet. Die Schichtoberfläche wurde mit einem Profilometer vom Typ P-10

der Firma KLA Tencor abgetastet. Zur Bestimmung der Rauheit wurden pro Probe drei gleichmäßig über die Oberfläche verteilte Messungen mit einer Länge von 4 mm durchgeführt. Die Gesamthöhe des Rauheitsprofils R_t beschreibt den Abstand zwischen der höchsten Spitze und der tiefsten Riefe. Dieser Wert zur Charakterisierung der Oberfläche der abgeschiedenen Schichten wurde verwendet, um die Eignung der Proben für die instrumentelle Eindringprüfung zu beurteilen und die dafür zu wählenden Messparameter zu identifizieren (siehe Beschreibung in Kapitel 4.8.1). Gemäß DIN EN ISO 14577-1:2002 sollte die Oberflächenrauheit nicht größer als 5 % der maximalen Eindringtiefe bei der Micro- und Macroindentierung sein. Bei der Nanoindentierung kann diese Empfehlung nicht immer eingehalten werden.

Die Bestimmung der Aufwachsrate der Schichten wurde mit einem Si-Substrat, das teilweise mit einem schmalen Streifen Kaptonband (Polyamid) zum Schutz gegen Ätzabtrag und Beschichtung abgeklebt war, durchgeführt. Das Substrat wurde in die Beschichtungsanlage eingelegt. Die Bestimmung der Schichtdicke ist in Abbildung 19 gezeigt.

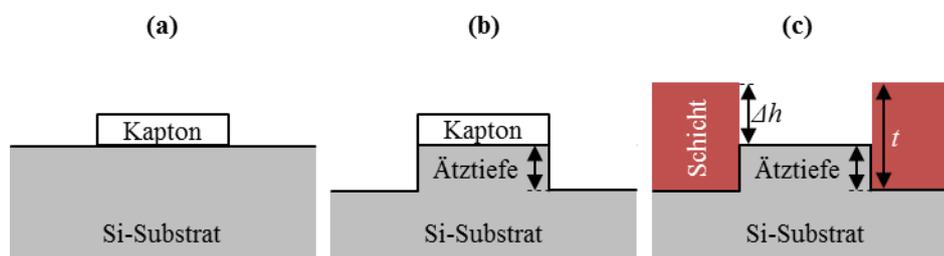


Abbildung 19: Bestimmung der Schichtdicke mit Hilfe eines Profilometers: (a) Si-Substrat mit partieller Kaptonabdeckung vor dem Einbringen in den Rezipienten, (b) nach dem Ätzprozess, (c) nach dem Ätzen, Beschichten und Entfernen des Kaptonbands.

Vor dem Beschichtungsprozess wurde das abgeklebte Si-Substrat mittels Ionenätzen gereinigt. Der Werkstoffabtrag vom Si-Substrat durch den Ionenbeschuss wurde Ätztiefe genannt und wurde in Referenzversuchen ermittelt (siehe Kapitel 4.3). Danach wurde eine Schicht mit einer Dicke von mehreren 100 nm bis zu wenigen μm auf das Substrat abgeschieden. Die Parameter wurden so gewählt, dass die Ätztiefe immer kleiner als die Schichtdicke t war. Nach dem Ende des Beschichtungsprozesses wurde das Kaptonband entfernt und die Oberfläche mit Isopropanol gereinigt. Im Anschluss daran wurde die Höhendifferenz Δh zwischen der Schichtoberfläche und der Substratoberfläche mit dem Profilometer gemessen. Die Schichtdicke t ergab sich aus der Summe der Höhendifferenz

Δh und der Ätztiefe des Si-Substrats. Die Aufwachsrate konnte aus dem Quotienten der Schichtdicke t und der Dauer des Beschichtungsprozesses berechnet werden.

4.5 Charakterisierung der Strahlenundurchlässigkeit der Werkstoffe mittels Röntgendiagnostik

Die Computertomographie wurde dazu benutzt, das Absorptionsverhalten der Schichten für Röntgenstrahlung zu beurteilen. Hierfür wurden beschichtete NiTi-Substrate mit der Geometrie $10 \cdot 10 \cdot 0,150 \text{ mm}^3$ verwendet, welche teilweise mit Kaptonband abgeklebt waren. Die teilweise beschichteten NiTi-Substrate wurden anschließend in einem Computertomographen der Firma Phoenix X-Ray vom Typ Phoenix v/tome/x s durchstrahlt. Für das Durchstrahlen der Proben wurde eine Röhrenspannung in Höhe von 120 kV und ein Röhrenstrom von 280 μA benutzt. Zum Herausfiltern der niederenergetischen Röntgenstrahlung (Aufhärtung der Röntgenstrahlung) wurde ein Al-Filter mit einer Dicke von 2,5 mm zwischen der Strahlungsquelle und den teilweise beschichteten Proben positioniert. Somit konnte eine Röntgenstrahlung zur Untersuchung der Proben verwendet werden, die üblicherweise für medizinische Untersuchungen verwendet wird. Diese Röntgenstrahlung wird im Vergleich zur Röntgenstrahlung in der Werkstoffkunde mit einer deutlich niedrigeren Röhrenspannung und einem niedrigeren Röhrenstrom erzeugt. Die durch den Al-Filter herausgefilterte niederenergetische Röntgenstrahlung würde bei medizinischen Untersuchungen das menschliche Gewebe in starkem Maße schädigen. Die nicht beschichtete NiTi-Legierung erschien auf den Aufnahmen des Computertomographen deutlich heller (geringe Absorption der Röntgenstrahlung) als der dunklere, beschichtete Bereich (deutlich höhere Absorption der Röntgenstrahlung). Die schematische Darstellung der Aufnahme des Computertomographen ist in Abbildung 20 gezeigt.

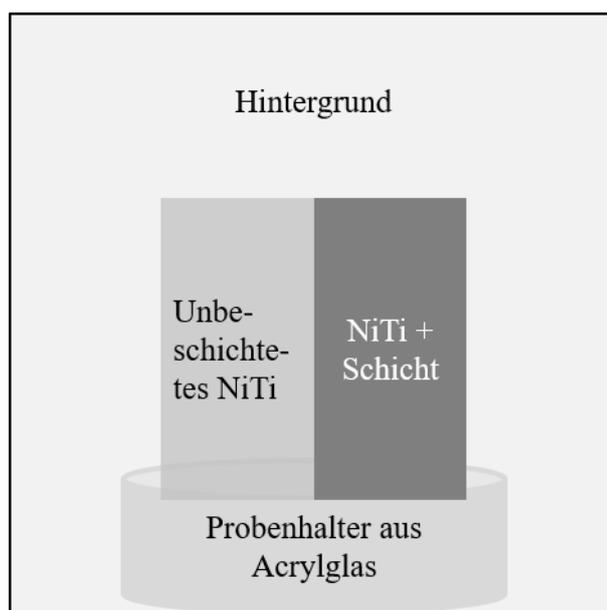


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Aufnahme im Computertomographen.

Die individuellen Schichtwerkstoffe wurden anhand der Aufnahmen im Computertomographen miteinander verglichen. Hierzu wurden die Grauwerte des Hintergrunds, des unbeschichteten und des beschichteten NiTi-Substrats mit der Bildbearbeitungssoftware ImageJ bestimmt. Anschließend erfolgte eine Normierung auf den Grauwert des Hintergrunds, da dieser für jede Aufnahme unterschiedlich war. Die Sichtbarkeit des Beschichtungswerkstoffs auf der Aufnahme des Computertomographen wurde mit dem folgenden Quotienten aus den bestimmten Grauwerten ermittelt und bewertet:

$$\text{Sichtbarkeit} = \frac{((\text{NiTi} + \text{Schicht}) - \text{Hintergrund})}{(\text{Nicht beschichtetes NiTi} - \text{Hintergrund})} \quad (3)$$

Der resultierende Quotient der Grauwerte wurde als Sichtbarkeit bezeichnet. Je größer der ermittelte Quotient war, desto besser war die Fähigkeit des jeweiligen Schichtwerkstoffes, Röntgenstrahlung zu absorbieren.

4.6 Elektronenstrahlmikroanalyse

Die chemische Zusammensetzung der Schichten wurde mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) untersucht. Für die Analysen wurde eine Elektronenstrahlmikrosonde vom Typ Camebax Microbeam der Firma Cameca verwendet. Die Probenoberfläche wurde mit hochenergetischen Elektronen (10 keV) beschossen, die dann mit Elektronen

aus einer inneren Schale der Atome in Wechselwirkung traten. Durch diesen Wechselwirkungsprozess wurden von der Probenoberfläche sowohl Elektronen (Augerelektronen, Sekundärelektronen und Rückstreuielektronen) als auch elektromagnetische Strahlungen (charakteristische Röntgenstrahlung, Bremsstrahlung und Kathodenlumineszenz) emittiert. Die charakteristische Röntgenstrahlung wurde für die quantitative Analyse in der Elektronenstrahlmikrosonde verwendet. Die quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierungsschichten erfolgte aus einem Vergleich der Intensitäten der detektierten Spektrallinien mit den entsprechenden Intensitäten der Spektrallinien von Standardproben, deren chemische Zusammensetzung exakt bekannt war. Es wurden die folgenden Standardproben verwendet: Ta, Ti, Nb und Yttrium-Eisen-Granat. Yttrium-Eisen-Granat ist eine leitfähige Sauerstoffverbindung, die als Sauerstoffstandard verwendet wurde. Zusätzlich wurden alle Schichten auf Sauerstoffverunreinigungen untersucht. In Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der elementaren Zusammensetzung der Probe betrug die übliche Informationstiefe 0,4 μm bis 1 μm , die laterale Auflösung 1 μm bis 2 μm und die Nachweisgrenze ungefähr 0,05 at. %.

4.7 Untersuchungen zur Schichtmikrostruktur und –morphologie

4.7.1 Röntgendiffraktometrie

Die Analyse der Kristallstruktur, Phasen und Korngröße der abgeschiedenen Schichten wurde mittels der Röntgendiffraktometrie (XRD) in der Bragg-Brentano-Geometrie (θ - 2θ Konfiguration) durchgeführt. Die an parallelen Netzebenen (hkl) gebeugten Röntgenstrahlen interferieren konstruktiv miteinander, wenn die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist [62],

$$n_R \cdot \lambda_W = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (4)$$

wobei n_R die Ordnung der Reflektion ($n_R = 1, 2, 3, \dots$), d_{hkl} den Netzebenenabstand (hkl), λ_W die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und θ den Beugungswinkel bezeichnet. Aus der Halbwertsbreite (FWHM) der Reflexe wurde mit der Scherrer-Gleichung unter Anwendung des Cauchy-Ansatzes die Abschätzung der mittleren Korngröße durchgeführt [256],

$$L = \frac{0,90 \cdot \lambda_w}{(FWHM - 0,00122 \text{ rad}) \cdot \cos \theta} \quad (5)$$

wobei L die Korngröße bezeichnet. Die Korngröße verhält sich umgekehrt proportional zur Halbwertsbreite der Reflexe. Der Abstand zwischen zwei benachbarten, parallelen Ebenen d_{hkl} ist eine Funktion der Miller'schen Indizes (h,k,l) und dem Gitterparameter a . Für Kristallstrukturen kubischer (6) und hexagonaler (7) Symmetrie gilt

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6)$$

$$d_{hkl} = \left(\frac{4}{3 \cdot a^2} \cdot (h^2 + h \cdot k + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Die Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Pulverdiffraktometer vom Typ PADII der Firma Seifert unter Verwendung von Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda_w = 0,154 \text{ nm}$) erstellt. Der gemessene Winkelbereich 2θ betrug $20^\circ - 90^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,01^\circ$. Die Röntgenröhre wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Anodenstrom von 30 mA betrieben. Zur Identifizierung der Beugungsreflexe diente die Referenzdatenbank „Powder-Diffraction-Files“ (PDF) des International Centre For Diffraction Data.

Zur Erstellung von Polfigurmessungen wurde ein hochauflösendes Pulverdiffraktometer vom Typ XRD3003 PTSHR der Firma Seifert unter Verwendung von Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung benutzt. Anstatt eines Streifenfokus, wie bei der $\theta - 2\theta$ Konfiguration, wurde für die Texturmessungen ein Punktfokus verwendet. Die Proben konnten mit Hilfe der Drehwinkel χ und Φ sowie dem Winkel ω (entspricht 2θ) in viele unterschiedliche Positionen gedreht werden. Es war somit möglich, über die Drehungen χ (Kippwinkel) und Φ (Drehwinkel) die zugehörigen Messwerte der Polfigurkoordinaten α_P und β_P für eine zuvor durch den Winkel 2θ (Detektorkreis) festgelegte Netzebene zu erhalten. Die Röntgenröhre wurde mit einer Röhrenspannung von 40 kV und einem Anodenstrom von 40 mA betrieben. Die Polfigurmessungen wurden im folgenden Winkelbereich durchgeführt: $0^\circ \leq \chi \leq 80^\circ$ und $0^\circ \leq \Phi \leq 360^\circ$. Für den Kippwinkel wurde eine Schrittweite von 2° und für den Drehwinkel eine Schrittweite von 5° gewählt. Es wurde mit einer Messzeit von 10 s je Messpunkt gearbeitet. Der 2θ -Winkel wurde anhand zuvor durchgeführter Beugungsmessungen in Bragg-Brentano-Geometrie bestimmt.

4.7.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde verwendet, um die Oberflächenbeschaffenheit und das Schichtwachstum beziehungsweise die Schichtmorphologie anhand von Bruchflächen zu untersuchen. Hierzu wird ein gebündelter Elektronenstrahl mit Hilfe von elektromagnetischen Feldern auf die Oberfläche fokussiert und zeilenweise über die Probenoberfläche geführt. Dabei werden Sekundärelektronen aus oberflächennahen Bereichen mit einer Austrittstiefe < 5 nm emittiert und mit einem Sekundärelektronendetektor registriert. Die emittierten Sekundärelektronen werden in ein entsprechendes Bildsignal in Form von Grauwerten umgesetzt. Die REM-Aufnahmen wurden unter einem Winkel von 60° zur Normalen der Bruchfläche aufgenommen. Die Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde wurden für die Herstellung der Bruchflächen von der Rückseite (nicht beschichtete Seite) angesägt und anschließend unter Zugbelastung auseinandergebrochen. Für die Untersuchungen wurden Rasterelektronenmikroskope der Firma Zeiss vom Typ Merlin und der Firma Philips vom Typ XL 30 S verwendet. Die REM-Aufnahmen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV erstellt.

4.7.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bietet gegenüber dem Rasterelektronenmikroskop ein wesentlich höheres Auflösungsvermögen und ist im Vergleich zur Röntgenbeugung in der Lage, kleinere Kristallite nachzuweisen. Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) ermöglicht sogar eine Auflösung im atomaren Bereich. Unter Verwendung dieser Methoden war es möglich, sowohl Aussagen über den strukturellen Aufbau einer Probe (bei Betrieb des TEMs im Beugungsmodus) als auch über deren Morphologie (bei Betrieb des TEMs im Abbildungsmodus) zu treffen. Für die Untersuchung von Proben im TEM mussten durchstrahlbare Objektfolien der Proben bereitgestellt werden. Bei der Streuung hochenergetischer Elektronen an den Atomen in der Folie ergaben sich für die Kristalle charakteristische Elektronenbeugungsdiagramme: Punktdiagramme für Einkristalle und scharfe, konzentrische Ringe für polykristalline Werkstoffe. Diese Beugungsbilder sowie entsprechende mikroskopische Aufnahmen, z. B. Hellfeld-Aufnahmen, erlaubten Aussagen zu Kristallitgröße, Netzebenenabständen, Texturen, Gitterbaufehlern und Phasengrenzen. Die Berechnung von Netzebenenabständen erfolgte anhand der Ring-Beugungsdiagramme (Maßstab). Bei Korngrößen unterhalb

von 5 nm nimmt die Linienschärfe der Ringe jedoch stark ab. Für die Messungen wurde ein Gerät der Firma FEI vom Typ Tecnai F20 verwendet, das mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV arbeitet. Es wurden zwei Streifen eines Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbundes mit den Abmessungen $10 \cdot 1,5 \cdot 1 \text{ mm}^3$ zugeschnitten und anschließend im Querschnitt präpariert. Dazu wurden die beiden zugeschnittenen Streifen miteinander verklebt (Schicht an Schicht) und anschließend auf eine Gesamtdicke von kleiner als 2 mm geschliffen. Somit war es möglich, diese Sandwich-Struktur in ein Rohr aus Kupfer mit einem Innendurchmesser von ungefähr 2 mm einzubetten. Nach dem Aushärten des Einbettmittels wurde das Rohr in drei Scheiben mit einer Dicke von jeweils $300 \mu\text{m}$ zugeschnitten. Die Dicke einer dieser Scheiben wurde mit einer Schleifscheibe auf $85 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$ reduziert. Anschließend wurde die Dicke in der Mitte der Scheibe auf $15 \mu\text{m}$ bis $20 \mu\text{m}$ durch Kugelschleifen (Dimpeln) verringert. Schließlich wurde mittels Ätzen durch einen Ar-Ionenstrahl in einer Vakuumkammer die Schicht auf eine Dicke von wenigen 10 nm ausgedünnt, um bei den TEM-Aufnahmen einen maximalen Kontrast zu erhalten. Die zweite Herstellungsmethode von Schichtquerschnitten erfolgte mit Hilfe einer Ionenfeinstrahlanlage (FIB) vom Typ Helios NanoLab600 der Firma FEI an der Universität des Saarlands in Saarbrücken, mittels derer eine Lamelle direkt aus der Probe herausgeschnitten und anschließend ausgedünnt wurde.

4.8 Bestimmung ausgewählter mechanischer Eigenschaften

4.8.1 Elastischer Eindringmodul

Die instrumentierte Eindringprüfung (Indentierungsverfahren) wurde zur Bestimmung der Last-Eindringkurven der Schichten beziehungsweise des Schicht/Substrat-Stoffverbundes verwendet. Aus den Last-Eindringkurven war es gemäß DIN EN ISO 14577:2002 möglich, den elastischen Eindringmodul der Schichtwerkstoffe beziehungsweise des Schicht/Substrat-Stoffverbundes abzuleiten. Des Weiteren wurde aus den Last-Eindringkurven der plastische und elastische Anteil der Eindringarbeit bestimmt. Um die Mikro- und Nanoskala betrachten zu können, wurde sowohl das Verfahren der Mikro- als auch der Nanoindentierung verwendet. Die Nanoindentierung erfolgte mit der kontinuierlichen Aufzeichnung der Kontaktsteifigkeit (CSM-Methode) über die gesamte Eindringtiefe.

Die Mikroindentierung wurde ohne die CSM-Methode und lastgeregelt mit einem Mikro-Kombi-Tester vom Typ MCT der Firma Anton Paar durchgeführt. Diese Prüfmaschine

war mit einem Vickers-Diamanten als Eindringkörper ausgerüstet. Für die Messungen wurde eine konstante Dehngeschwindigkeit von $0,05 \text{ s}^{-1}$ während der Belastungsphase und die folgenden Normalkräfte verwendet: 75 mN, 150 mN, 300 mN, 600 mN, 1200 mN, 2400 mN und 8000 mN. Für jede Laststufe erfolgte die Durchführung von sechs Einzelmessungen mit anschließender Bestimmung des arithmetischen Mittelwerts (aus mindestens 5 Messwerten). Nach Erreichen der Normalkraft wurde diese 30 s gehalten, um ein mögliches Fließen des Werkstoffes zu erkennen beziehungsweise zu berücksichtigen. Anschließend erfolgte innerhalb von 10 s die vollständige Entlastung. Die Ergebnisse der Mikroindentierung lieferten aufgrund der größeren Eindringtiefen eine Aussage über den Elastizitätsmodul für den Schicht/Substrat-Stoffverbund.

Um den Elastizitätsmodul der Schichten zu bestimmen, wurde ein Nanoindenter mit CSM-Modul vom Typ G 200 der Firma Agilent benutzt. Dieser war im Gegensatz zum Mikroindenter mit einem Berkovich-Diamanten als Eindringkörper ausgestattet. Die Nanoindentierung wurde nun tiefengeregelt bis zu einer maximalen Eindringtiefe von $2 \mu\text{m}$ und ebenfalls mit einer konstanten Dehngeschwindigkeit von $0,05 \text{ s}^{-1}$ durchgeführt. Bei der Nanoindentierung wurden für die untersuchten Schichten zehn Einzelmessungen vorgenommen und anschließend der arithmetische Mittelwert als Ergebnis angegeben (aus mindestens sieben Messwerten). Die Messungen der Nanoindentierung wurden um den vor der Messung aufgezeichneten thermischen Drift korrigiert. Sowohl für die Mikro- als auch für die Nanoindentierung betrug der Abstand zwischen den einzelnen Eindrücken mindestens das 30-fache der maximalen Eindringtiefe. Die Ergebnisse aus beiden Indentierungsverfahren wurden nach der von *Oliver und Pharr* [231,257] beschriebenen Methode generiert. Durch den Einsatz beider Indentierungsverfahren war es möglich, die hergestellten Proben auf unterschiedlichen Längenskalen zu betrachten. Die Nanoindentierung lieferte Aussagen im Kraftbereich von 50 nN bis 500 mN, wohingegen die Mikroindentierung in einem höheren Kraftbereich von 75 mN bis 8 N arbeitete.

Für das Bestimmen des elastischen Eindringmoduls der abgeschiedenen Schichten beziehungsweise des Schicht/Substrat-Stoffverbundes wurde der reduzierte Modul des Eindringkontakts E_r (8) verwendet [257],

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_{pro.}}} \quad (8)$$

wobei S die Kontaktsteifigkeit und A_{pro} die projizierte Kontaktfläche beschreibt. Bei Messungen ohne durchgehendes Aufzeichnen der Kontaktsteifigkeit während der Belastungsphase, wurde der elastische Eindringmodul aus der Entlastungskurve bestimmt [257,258]. Für Messungen mit der CSM-Methode wurde der elastische Eindringmodul aus der Belastungskurve der Last-Eindringkurven bestimmt. Die projizierte Kontaktfläche war der Wert für die kalibrierte Flächenfunktion des Eindringkörpers bei der gemessenen Kontakttiefe. Die Flächenfunktion des Eindringkörpers wurde durch das Verwenden der Prüfmaschine und das Durchführen von Eindringzyklen in einen Werkstoff mit bekannten Eigenschaften kalibriert [257,259]. Der elastische Eindringmodul E (9) wurde wie folgt bestimmt [258],

$$E = (1 - \nu_f^2) \cdot \left(E_r - \frac{E_i}{(1 - \nu_i^2)} \right) \quad (9)$$

wobei ν_f die Querkontraktionszahl der Schicht, E_i den Elastizitätsmodul des Eindringkörpers (Diamant: 1140 GPa [258]) und ν_i die Querkontraktionszahl des Eindringkörpers (Diamant: 0,07 [258]) bezeichnet. Der Einfluss der Querkontraktionszahl der Schicht auf den elastischen Eindringmodul war gering und die Werte für diese Querkontraktionszahlen wurden aus der Literatur für Vollmaterial für die jeweiligen Schichten übernommen. Die Querkontraktionszahl der Viellagenschichten wurden über den Volumenanteil (Dicke der Einzellagen) der beteiligten Werkstoffe (Ta, Nb und Ti) am Viellagenverbund und deren Querkontraktionszahlen ermittelt. Die Querkontraktionszahlen der Legierungsschichten wurden über die chemische Zusammensetzung und die Querkontraktionszahlen der beteiligten Legierungselemente errechnet. Der elastische Eindringmodul war vergleichbar mit dem Elastizitätsmodul des Probenwerkstoffs [258]. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit beide Begrifflichkeiten synonym verwendet.

Der elastische und plastische Anteil der Eindringarbeit, der Schichten wird durch die aus der Nanoindentierung resultierenden Last-Eindringkurven bestimmt. In Abbildung 21 sind der elastische und plastische Anteil der Eindringarbeit schematisch dargestellt.

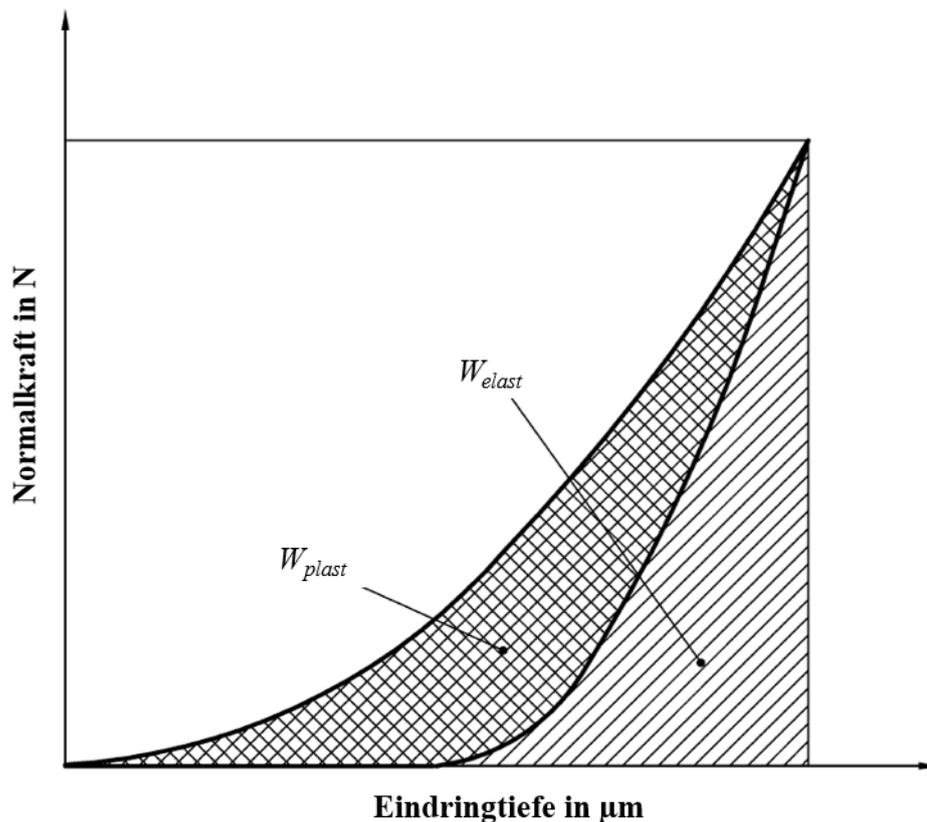


Abbildung 21: Elastischer und plastischer Anteil der Eindringarbeit [258].

In Abbildung 21 ist der elastische Anteil der Eindringarbeit W_{elast} die Fläche unterhalb der Entlastungskurve (gestreifter Bereich), die beim Eindringen des Eindringkörpers aufgewendete mechanische Arbeit W_{total} wird durch die Fläche unterhalb der Belastungskurve bestimmt und der plastische Anteil der Eindringarbeit W_{plast} ergibt sich aus der Differenz zwischen $W_{total} - W_{elast}$ (kariertes Bereich). Das Verhältnis zwischen W_{elast} zu W_{total} sowie das Verhältnis W_{plast} zu W_{total} enthält Messinformationen, die zur Charakterisierung des Werkstoffes der Probe geeignet sind [258]. Zur Bestimmung der Fläche unter der Be- und Entlastungskurve wurde die jeweilige Kurve durch eine Polynomfunktion 3. Grades angenähert. Sowohl nach der Mikro- als auch nach der Nanoindentierung wurden Aufnahmen der zurückbleibenden Eindrücke mit einem Lichtmikroskop gemacht, um fehlerhafte Eindrücke identifizieren und gegebenenfalls aus der Messreihe ausschließen zu können.

4.8.2 Zugversuche an den Schicht/Substrat-Stoffverbunden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Zugversuche verwendet, um ein mögliches Schichtversagen nach der Zugbelastung bei positiver Nennspannung und Totaldehnung im REM

zu erkennen. Als Bewertungskriterien für den Zugversuch dienen sichtbare Rissbildung und / oder Schichtablösung im REM als Folge der „Vorbelastung“ und der zyklischen Belastung. Folglich werden die Stoffverbunde mit dem Zugversuch qualitativ bewertet und nicht ein Werkstoffkennwert wie beispielsweise die Zugfestigkeit R_m für die abge- schiedenen Schichten bestimmt.

Die Zugversuche wurden mit einer 50 kN Kraftmessdose und bei Raumtemperatur mit einer Prüfmaschine der Firma Zwick vom Typ Z100 durchgeführt. Die Probengeometrie der Zugproben ermöglichte das Verwenden von Extensometern, die die Dehnung direkt an der Zugprobe bestimmten. Dieses Verfahren garantierte das präzise Messen der Dehnung. Zuerst wurde ein Zugversuch mit der Zykluszahl 1 weggeregelt und mit einer konstanten Traversengeschwindigkeit von $0,02 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt. Dies entsprach einer Dehngeschwindigkeit von $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Dieser Zugversuch diente dem „Vorbelasten“ des Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbundes (Zugprobe) und erfolgte bis zu einer Totaldehnung ε_t von 6 % mit anschließender Entlastung auf eine Nennspannung σ_n von 5 MPa. Das Belasten der Zugproben bis zu einer Totaldehnung von 6 % wurde in Anlehnung an die Norm ASTM F2516-14 durchgeführt [260]. Nach dem Zugversuch bis zu einer Totaldehnung von 6 %, wurden die Zugproben zyklisch mit konstanter Dehngeschwindigkeit von $0,05 \text{ s}^{-1}$ und 8000 Zyklen belastet. Für das zyklische Belasten wurde die gleiche Dehngeschwindigkeit wie bei der instrumentierten Eindringprüfung verwendet. Die erstellten Nennspannung-Totaldehnungs-Zykliekurven wurden mit einer mittleren Totaldehnung von 2,0 % und einer Totaldehnungsamplitude von 0,25 % aufgezeichnet. Die für den Zugversuch gewählten Testbedingungen orientieren sich an den mechanischen Belastungen, die ein Stent durch das Einbringen in einen Katheter und innerhalb des menschlichen Körpers erfährt [261]. Alle untersuchten Zugproben wurden nach dem Beschichtungsprozess, nach der Totaldehnung bis 6 % und nach der zyklischen Belastung im Rasterelektronenmikroskop auf Risse, Abplatzungen und weitere Versagensarten untersucht.

4.8.3 Beurteilung der Schichtkohäsion und -adhäsion mittels Ritztest

Zur Beurteilung der Adhäsion zwischen Schicht und NiTi-Substrat sowie zur Beurteilung der Schichtkohäsion wurden mit dem Ritztest an einem Mikro-Kombi-Tester vom Typ

MCT der Firma Anton Paar die kritischen Lasten des Versagens L_c und die Versagensarten bestimmt. Als Prüfkörper diente ein Rockwell-Diamant mit einem Spitzenradius von 200 μm . Dieser Prüfkörper wurde mit kontinuierlich zunehmender Normalkraft (0 N bis 30 N) bei konstanter Ritzgeschwindigkeit (10 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$) über die Schicht geführt. Jede Ritzspur hatte eine Länge von 5 mm. Als kritische Versagenslast L_c wurde die Last bezeichnet, bei der erste Schichtschädigungen auftraten. Eine optische Auswertung der Ritzspuren unter einem Lichtmikroskop führte zu qualitativen Aussagen über die für das jeweilige Schichtsystem typischen Versagensarten. Eine mathematische Berechnung der Haftfestigkeit wurde nicht durchgeführt. An den Schichten wurden die kritischen Lasten durch einen arithmetischen Mittelwert aus drei Ritztest-Messungen ermittelt. Die Charakterisierung des Schichtversagens erfolgte unter einem Lichtmikroskop. Das adhäsive Schichtversagen wird beispielsweise durch muschelförmiges Abplatzen der Schicht vom Substrat unter dem Lichtmikroskop sichtbar. Kohäsives Schichtversagen ist unter dem Lichtmikroskop z. B. anhand von Rissbildung innerhalb der Schichten zu identifizieren.

4.8.4 Schichteigenstressungen

Die Schichteigenstressungen wurden über die Krümmung des Schicht/Substrat-Stoffverbundes ermittelt. Dazu wurden die Schichten auf einkristalline Si(100)-Balken abgeschieden. Das Bestimmen der Schichteigenstressungen auf Si(100)-Substraten ist ein guter Kompromiss, um überhaupt etwas über die Schichteigenstressungen zu erfahren. Es wird angenommen, dass das Wachstum (säulenförmig) der Schichten auf Si identisch ist zu dem auf NiTi. Deshalb dienen die ermittelten Werte für die Schichteigenstressungen lediglich als qualitative Orientierungsgröße. Mittels des Tastschnittverfahrens war es möglich, die Durchbiegung des Balkens vor und nach der Schichtabscheidung zu messen. Unter der Annahme einer radialen Durchbiegung und einer geringen Schichtdicke t im Vergleich zur Substratdicke d_s wird aus dem Krümmungsradius R_K die Eigenstressung der Schicht σ_e mithilfe der Stoney-Gleichung (10) berechnet,

$$\sigma_e = \frac{1}{6 \cdot R_K} \cdot \frac{E_S}{1 - \nu_S} \cdot \frac{d_s^2}{t} \quad (10)$$

wobei E_S den Elastizitätsmodul des Substrats und ν_S die Querkontraktionszahl des Substrats darstellt. Aufgrund der Anisotropie des Si(100)-Balkens wurde der Faktor

$E_S \cdot (1 - \nu_S)^{-1}$ durch den Wert 180,5 GPa ersetzt [262]. Druckeigenstressungen werden durch ein negatives Vorzeichen beschrieben, Zugeigenstressungen durch ein positives Vorzeichen.

4.9 Untersuchungen zu Phasenumwandlungen und Umwandlungstemperaturen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie wurde verwendet, um den Einfluss des Beschichtungsvorgangs auf die Phasenumwandlung und die Umwandlungstemperaturen von NiTi Formgedächtnislegierungen zu untersuchen. Vor allem die Umwandlungstemperaturen sind von Bedeutung für die Funktionalität von Produkten wie beispielsweise Stents aus NiTi-Legierungen. Die kalorimetrische Bestimmung der Umwandlungstemperaturen erfolgte über die Messung des Wärmestroms zur Probe bei konstanter Heiz- beziehungsweise Abkühlrate. Diese Methode wird auch als Differentialthermoanalyse (DSC) bezeichnet. Mit diesem Verfahren ist es möglich, die Umwandlungsenthalpie von Phasenumwandlungen zu bestimmen (Betrag der Fläche der jeweiligen Umwandlungsreaktion). Der dargestellte Verlauf in Abbildung 22 zeigt den Wärmestrom der Ni_{50,9}Ti_{49,1}-Legierung in Abhängigkeit von der Temperatur. Zusätzlich eingezeichnet sind die Anpassungstangenten zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen: Martensitstart-Temperatur (M_s), Martensitend-Temperatur (M_f), Austenitstart-Temperatur (A_s) und Austenitend-Temperatur (A_f) [263]. Die Maxima und Minima (Peaks) der Phasenumwandlung wurden mit A_p beziehungsweise M_p bezeichnet. Die Breite der thermischen Umwandlungshysterese ΔT_H ist als Differenz zwischen A_p und M_p definiert. Gemäß DIN 51007:1994-06 sind exotherme Ordinatenausschläge (Austenit zu Martensit) in Abbildung 22 nach unten dargestellt.

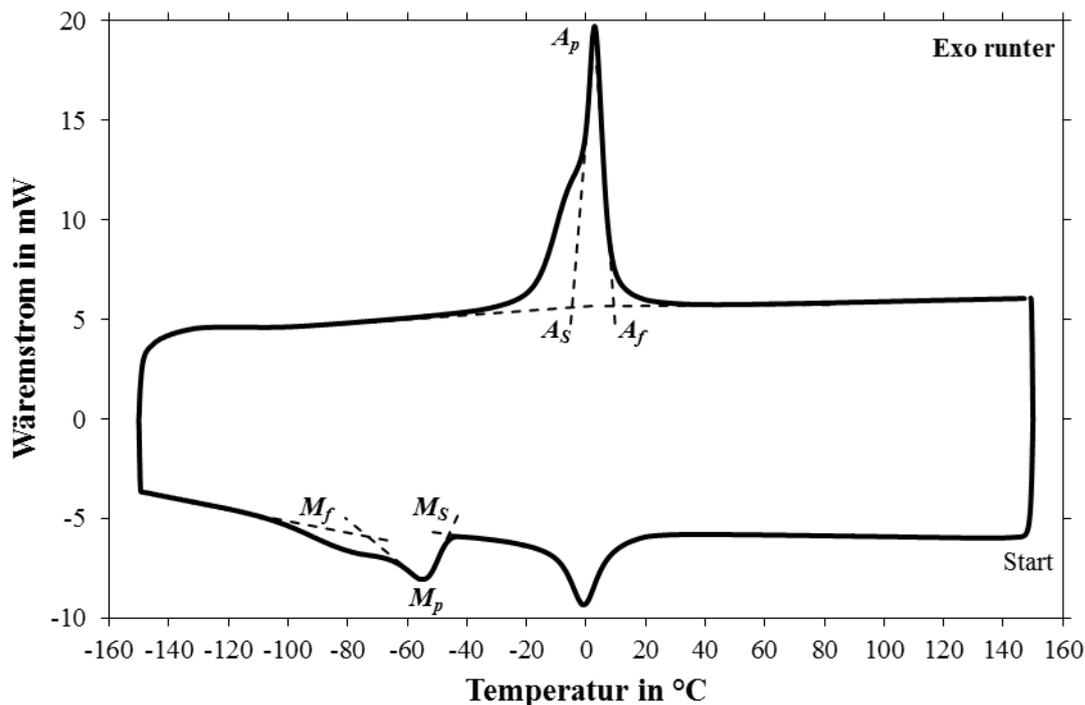


Abbildung 22: Wärmestrommessung eines unbeschichteten NiTi Substrats mit martensitischer Phasenumwandlung. Zusätzlich eingetragen sind die über das Tangentenverfahren definierten Umwandlungstemperaturen.

Die Wärmestrommessungen wurden mit einem Gerät der Firma TA Instruments vom Typ DSC Q-20³ durchgeführt. Eingewogen wurden Ausschnitte des NiTi-Substrats beziehungsweise der Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde mit einem Gewicht von 60 mg. Vor den Messungen wurden die Proben auf 30 °C temperiert. Anschließend erfolgte das Aufheizen bis 150 °C mit einer darauffolgenden Haltezeit von 5 min. Nach der Haltezeit erfolgte das Abkühlen bis -150 °C und ebenfalls eine Haltezeit von 5 min. Schließlich wurden die Proben nochmals auf 150 °C aufgeheizt. Für das Aufheizen und Abkühlen wurde jeweils eine Geschwindigkeit von 10 °C · min⁻¹ verwendet. Folglich wurde der Wärmestrom der Proben im Bereich von -150 °C bis 150 °C aufgezeichnet. Alle Wärmestrommessungen wurden mit einem dauerhaften Stickstofffluss (N₂) ausgeführt. In Abbildung 23 ist das Funktionsprinzip der Wärmestrommessung dargestellt. Bei der Wärmestrommessung wird die Temperaturdifferenz (ΔT) zwischen Probe- (T_P) und Referenzseite (T_R) (DSC-Signal) während des Aufheiz- und Abkühlprozesses erfasst.

³ Gerätestandort: TU Wien, Gerätebetreiber: Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie.

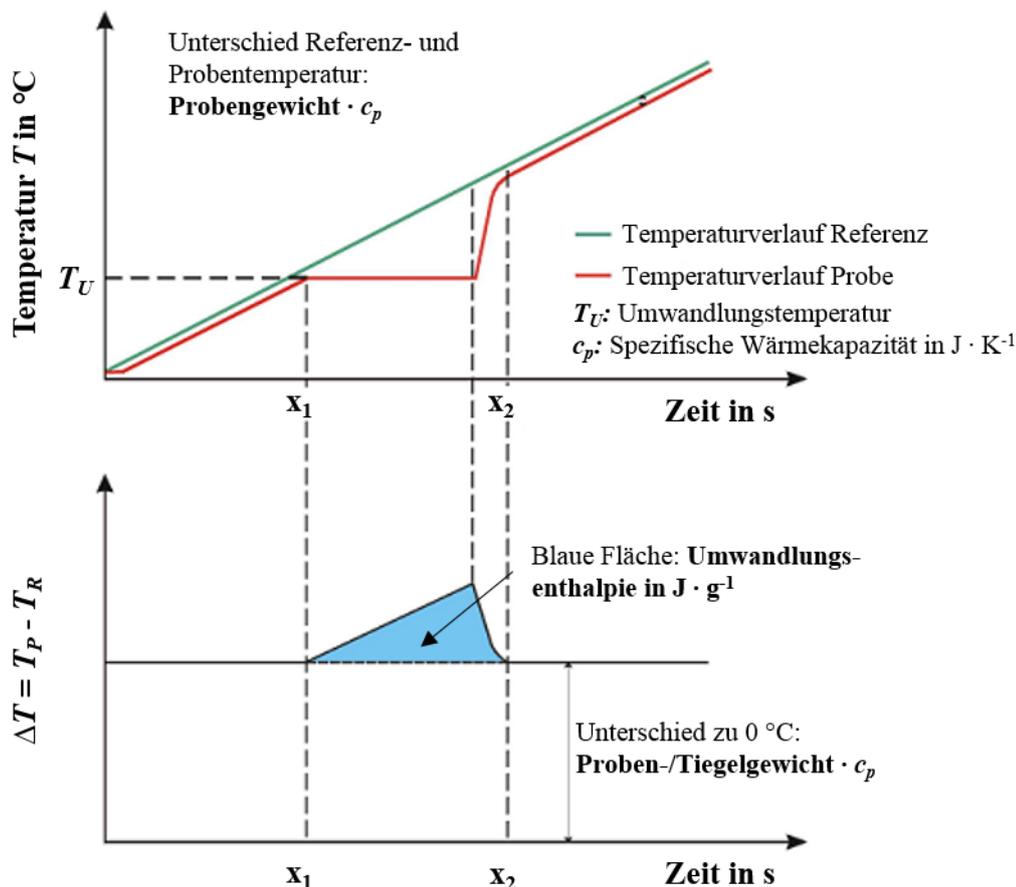


Abbildung 23: Funktionsprinzip einer Wärmestrom-DSC nach [264].

Aufgrund der spezifischen Wärmekapazität c_p (konstanter Druck) der Probe erwärmt sich beim Aufheizen einer DSC-Messzelle die Referenzseite (leerer Tiegel) in der Regel schneller als die Probenseite, d.h. die Referenztemperatur (T_R , grün in Abbildung 23) steigt etwas schneller an als die Proben­temperatur (T_P , rot in Abbildung 23). Beide Kurven verhalten sich beim Aufheizen mit einer konstanten Heizgeschwindigkeit parallel zueinander - bis eine Probenreaktion (z. B. Phasenumwandlung) eintritt. Im vorliegenden Fall beginnt die Probe bei x_1 von Martensit in Austenit umzuwandeln. Während der Phasenumwandlung ändert sich die Temperatur in der Probe nicht; die Temperatur der Referenzseite bleibt davon jedoch unbeeinflusst und steigt weiterhin linear an. Nach Beendigung der Phasenumwandlung von Martensit in Austenit nimmt auch die Proben­temperatur wieder zu und weist ab dem Zeitpunkt x_2 erneut eine lineare Steigung auf. Das Differenz-Signal (ΔT) der beiden Temperaturkurven ist in der unteren Hälfte von Abbildung 23 dargestellt. Im mittleren Bereich der Kurve entsteht durch das Bilden der Differenz ein Peak (blau), der die endotherme Phasenumwandlung von Martensit zu Austenit repräsentiert. Die Fläche des Peaks steht mit dem Wärmeinhalt der Umwandlung (Enthalpie) in Zusammenhang [264].

5 Ergebnisse

5.1 Werkstoffauswahl und Vorbemerkungen

Zunächst wird die systematische Werkstoffauswahl der Schichtwerkstoffe (Ta und Nb) für diese Arbeit durchgeführt. Darüber hinaus werden auf der einen Seite, Ergebnisse zu Werkstoffen vorgestellt, die aus werkstoffwissenschaftlicher Betrachtung sehr interessant sind (z. B. Mikrostruktur und Morphologie von Mo-Einlagenschichten), aber aufgrund der Nutzwertanalyse nicht als Schichtwerkstoff für die NiTi-Legierung geeignet sind. Auf der anderen Seite, werden Ergebnisse zu Werkstoffen dargestellt, die auch zur Verifizierung der Nutzwertanalyse dienen wie beispielsweise Röntgensichtbarkeit, Zugversuche. Des Weiteren sind aufgrund der Sonderrolle von Ti, die grundlegenden Eigenschaften von Ti-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten in Kapitel 5.1 skizziert. Folglich hat Kapitel 5.1 einen exploratorischen Charakter und zeigt nicht für alle Werkstoffe (z. B. Mo, W, V) detaillierte Ergebnisse.

5.1.1 Nutzwertanalyse zur systematischen Werkstoffauswahl

Die Vorauswahl der potentiellen Schichtwerkstoffe erfolgt durch die folgenden Anforderungen an den Werkstoff. Der Schichtwerkstoff ist metallisch, krz und hat eine Dichte ρ größer als $6,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Außerdem muss die Beschaffung des Werkstoffs kommerziell und für weniger als $0,40 \text{ €} \cdot \text{g}^{-1}$ möglich sein. Darüber hinaus muss der Werkstoff in der Medizintechnik verwendet werden können. Somit ergibt sich die in Tabelle 5 gezeigte, mögliche Werkstoffbasis, die zur Feinauswahl der Schichtwerkstoffe verwendet wird. Die endgültige Werkstoffauswahl findet mit der Nutzwertanalyse statt (Details siehe Kapitel 4.1). Für die Nutzwertanalyse werden die in Tabelle 2 aufgeführten Werkstoffeigenschaften als Bewertungskriterien verwendet. Durch die Nutzwertanalyse ist es anhand von festgelegten Gewichtungsfaktoren möglich eine nachvollziehbare und systematische Werkstoffauswahl zu treffen (Details zum Bestimmen der Gesamtpunktzahl in Tabelle 5 siehe Kapitel 4.1). Das Ergebnis der Nutzwertanalyse ist in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Punktzahl des jeweiligen Metalls und Ergebnis der Nutzwertanalyse.

Element	Dichte ρ	Elastizitätsmodul E	Dehngrenze $R_{p0,2}$	Bruchdehnung A	Gesamtpunktzahl	Rang
Ta	1,20	1,00	0,70	2,70	5,60	2.
V	0,00	1,50	0,40	1,80	3,70	3.
Nb	0,40	2,00	0,70	3,60	6,70	1.
Mo	0,80	0,50	0,20	0,90	2,40	4.
W	1,60	0,00	0,00	0,00	1,60	5.

Das Ergebnis der Nutzwertanalyse aus Tabelle 5 setzt sich aus der Punktzahl und dem hieraus abgeleiteten Rang für jeden potentiellen Schichtwerkstoff zusammen. Die Punktzahl pro Bewertungskriterium ergibt sich aus der Multiplikation von Gewichtungsfaktor (Dichte ρ 0,20; Elastizitätsmodul E 0,25; Dehngrenze $R_{p0,2}$ 0,10; und Bruchdehnung A : 0,45) und der vergebenen Punkte (0 - 8). Die Addition der einzelnen Punktzahlen ergibt die Gesamtpunktzahl und dient als Entscheidungsgrundlage für die Rangvergabe. Der Schichtwerkstoff mit der höchsten Gesamtpunktzahl sollte auf der Basis solcher grundsätzlicher Betrachtungen am besten für das Beschichten der NiTi-Legierung geeignet sein und erhält den ersten Rang. Die restlichen Ränge folgen mit absteigender Gesamtpunktzahl. Anhand der in Tabelle 5 definierten Ränge werden Nb und Ta als geeignetste Schichtwerkstoffe für NiTi-Formgedächtnislegierungen identifiziert.

Wie bereits in Kapitel 2.2 angesprochen, bekommt Ti in dieser Arbeit eine Sonderrolle zugesprochen. Aufgrund der Dichte von $4,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (siehe Tabelle 2) ist Ti zur Steigerung der Röntgensichtbarkeit von NiTi-Formgedächtnislegierungen ungeeignet. Dies bestätigen auch die Ergebnisse in Kapitel 5.1.3. Jedoch ist Ti ein wichtiger biokompatibler Werkstoff im Bereich der Medizintechnik. Außerdem eignet sich Ti in Kombination mit Ta und Nb als Legierungselement zur Herstellung von β_{HP} Ti-Legierungen, die ähnlich wie NiTi-Legierungen pseudo-elastisches Werkstoffverhalten zeigen können (siehe Kapitel 3.1). Aus diesen Gründen könnte Ti in Kombination mit Ta und Nb ein wichtiger Baustein sein, um eine neuartige röntgendichte Schicht für NiTi-Formgedächtnislegierungen zu realisieren.

Aufgrund der durchgeführten systematischen Werkstoffauswahl (Nutzwertanalyse) sind im Rahmen dieser Arbeit die Werkstoffe Ta und Nb im Fokus. Diese beiden Werkstoffe

werden ausführlich ab Kapitel 5.2 betrachtet. Ti wird ausschließlich in den Viellagen- und Legierungsschichten verwendet, weil es aufgrund der geringen Absorption von Röntgenstrahlen nicht als eigenständiger Schichtwerkstoff geeignet ist (siehe Kapitel 5.1.3). Jedoch kann Ti aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften beispielsweise als Riss-Inhibitor in Viellagenschichten oder zum Abscheiden von β_{HP} Ti-Legierungsschichten verwendet werden. Im Falle der Einlagenschichten werden zunächst noch mehrere Werkstoffe betrachtet, um vor allem den Zusammenhang zwischen Dichte ρ und Absorption der Röntgenstrahlung verifizieren zu können. Nach der Beurteilung der Ergebnisse zu Schichtwachstum, Umwandlungstemperatur und ausgewählten mechanischen Eigenschaften wird eine engere Auswahl für die weiteren, komplexeren Schichtdesigns getroffen.

5.1.2 Mikrostruktur und Morphologie von ausgewählten Einlagenschichten

Aufgrund der hohen Dichte ρ und der etablierten Verwendung für mechanisch belastete Bauteile in der Mikroelektronik, sollen an dieser Stelle die ersten Erkenntnisse zu Mo-Schichten auf NiTi-Legierungen vorgestellt werden. Wegen des spröden Werkstoffverhaltens im Vergleich zu Ta und Nb hat sich Mo bei der Nutzwertanalyse als nicht passender Schichtwerkstoff herausgestellt. Dennoch ist Mo aus werkstoffwissenschaftlicher Sicht interessant, weil es bei den in Kapitel 4.3 beschriebenen Bedingungen zur Schichtabscheidung eine im Vergleich zu Ta und Nb stärker ausgeprägte Textur zeigt. Die ausgeprägte Schichttextur könnte gezielt zum Einstellen mechanischer Eigenschaften wie z. B. der Härte oder dem Elastizitätsmodul genutzt werden. Neben Mo-Einlagenschichten werden auch Ti-Einlagenschichten in diesem Kapitel betrachtet. Da Ti eine Sonderrolle einnimmt und im weiteren Verlauf der Arbeit für komplexere Schichtdesigns verwendet werden soll, ist es von grundlegender Bedeutung, die Mikrostruktur und Morphologie von Ti-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten zu kennen, um die Auswirkung von Ti in komplexeren Schichtdesigns auf NiTi interpretieren zu können. Zunächst wird die Mikrostruktur von Mo- und Ti-Schichten auf NiTi-Substraten mittels XRD untersucht. Abbildung 24 zeigt die XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme von Mo- und Ti-Schichten auf NiTi-Substraten sowie des unbeschichteten NiTi-Substrats. Die einzelnen Röntgenbeugungsdiagramme sind zur besseren Darstellung entlang der y-Achse gegeneinander verschoben. Durch die gestrichelten Linien (Ti: blau, Mo: schwarz und NiTi:

grün) in Abbildung 24, werden die Positionen der Beugungsreflexe gemäß den PDF-Karten für Ti, Mo und der NiTi-Legierung gekennzeichnet.

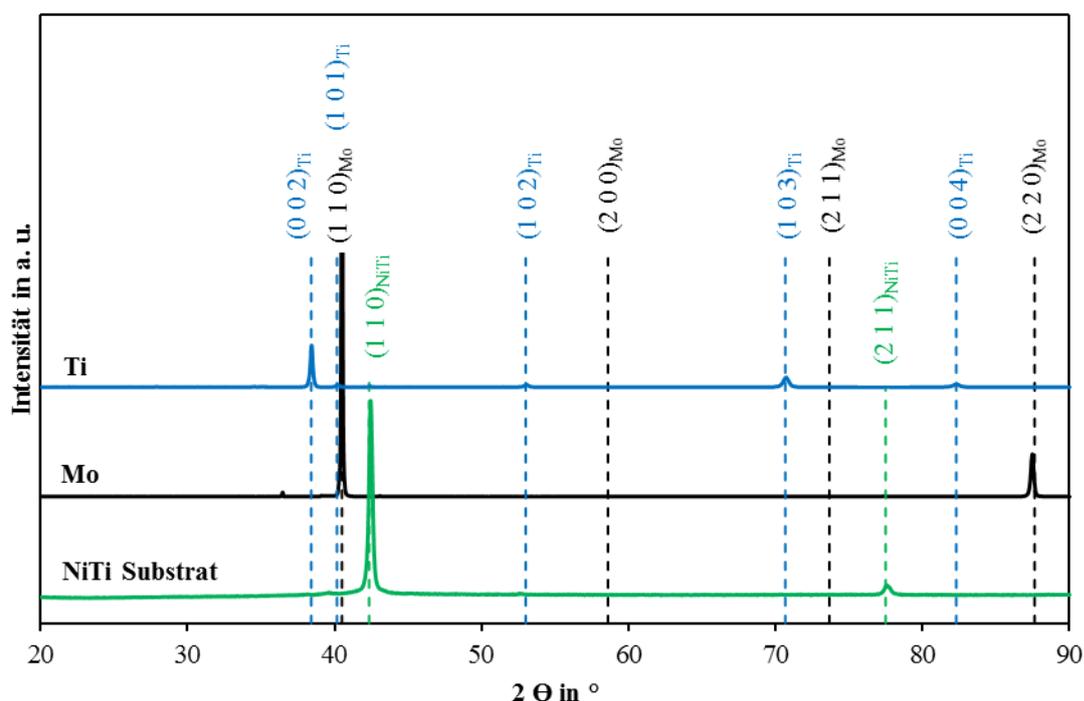


Abbildung 24: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme von Mo- und Ti-Schichten auf NiTi-Substraten, und des mechanisch polierten, unbeschichteten NiTi-Substrats.

Das mit der grünen Linie dargestellte Röntgenbeugungsdiagramm in Abbildung 24 entspricht dem unbeschichteten, mechanisch polierten, kristallinen NiTi-Substrat in der Austenitphase und zeigt das durch die Netzebenenabstände in der PDF-Karte Nr. 01-076-3614 spezifizierte Röntgenbeugungsdiagramm. Die Röntgenbeugungsdiagramme der Mo- (schwarz) und Ti-Schichten (blau) in Abbildung 24 zeigen deutlich ausgeprägte Reflexe für definierte Beugungswinkel. Dies ist ein eindeutiges Anzeichen für kristallines Wachstum der Mo-Schichten in einer krz-Struktur beziehungsweise der Ti-Schichten in einer hex-Struktur. Die Beugungsreflexe sind gemäß den PDF-Karten Nummer 00-004-8099 (Mo) und Nummer 00-044-1294 (Ti) eindeutig der polykristallinen Gleichgewichtsphase von Mo sowie Ti zuzuordnen. Das Röntgenbeugungsdiagramm der Mo-Schichten zeigt ausschließlich (110)- und (220)-Beugungsreflexe (Abbildung 24). Diese Beobachtung ist ein erster Anhaltspunkt für eine ausgeprägte (110)-Orientierung der Mo-Schichten. Anhand der in Abbildung 24 dargestellten Röntgenbeugungsdiagramme ergibt sich für die Mo-Schichten folgender Gitterparameter: $a_{Mo} = 0,3149$ nm. Der gemessene Gitterparameter der Mo-Schichten ist in guter Übereinstimmung mit dem Gitterparameter der PDF-Karte Nummer 00-004-8099 für Mo als Pulverwerkstoff ($a_{Mo, PDF} = 0,3147$ nm).

Bei genauerer Betrachtung erkennt man jedoch, dass sowohl der (110)- als auch der (220)-Beugungsreflex der Mo-Schichten minimal zu kleineren Winkeln verschoben ist (im Vergleich zu den in der PDF-Karte angegebenen Beugungswinkeln). Deshalb ist der ermittelte Gitterparameter auch etwas größer ($\sim 0,1\%$) als in PDF-Karte Nummer 00-004-8099 angegeben. Diese geringe Verschiebung der Beugungsreflexe und die leichte Gitterdehnung der Mo-Schichten legen ein Wachstum der Mo-Schichten unter moderaten Druck-Eigenspannungen (in Wachstumsrichtung sind abgeschiedene PVD-Schichten spannungsfrei) nahe (siehe Kapitel 5.1.4) sowie eine durch Gitterbaufehler leicht gestörte Struktur. Darüber hinaus zeigen die Röntgenbeugungsdiagramme der Mo-Schichten sehr scharfe Reflexe ($\text{FWHM}_{\text{Mo}(110)} = 0,0992^\circ$). Dies deutet darauf hin, dass die Mo-Schichten Körner mit relativ großen Abmessungen aufweisen; eine Abschätzung auf Basis der (110)-Beugungsreflexe ergibt eine Korngröße von ungefähr 300 nm. Das Röntgenbeugungsdiagramm der Ti-Schichten (Abbildung 24) zeigt die (002)-, (101)-, (102)-, (103)-, (004)-Beugungsreflexe. Diese Beobachtung lässt schlussfolgern, dass die Ti-Schichten auf NiTi keine Textur haben. Anhand des Ti-Röntgenbeugungsdiagramms ergeben sich die Gitterparameter $a_{\text{Ti}} = 0,2945$ nm und $c_{\text{Ti}} = 0,4675$ nm. Diese Werte für die Gitterparameter der Ti-Schichten sind in guter Übereinstimmung mit den in der PDF-Karte Nummer 00-044-1294 für Ti als Pulverwerkstoff angegebenen Gitterparametern ($a_{\text{Ti, PDF}} = 0,2951$ nm, $c_{\text{Ti, PDF}} = 0,4683$ nm). Im Vergleich zu den Mo-Schichten sind die Beugungsreflexe der Ti-Schichten zu größeren Beugungswinkeln, verglichen mit der theoretischen Lage (blaue, gestrichelte Linie), verschoben. Diese Beobachtung legt nahe, dass die Ti-Schichten unter Zug-Eigenspannungen auf dem NiTi-Substrat aufwachsen (diese Schlussfolgerung korreliert mit den gemessenen Zug-Eigenspannungswerten für die Ti-Schichten, siehe Kapitel 5.1.4). Des Weiteren zeigen die Ti-Schichten eine Korngröße von ungefähr 80 nm. Die Abschätzung der Korngröße erfolgt auf Basis der (002)-Beugungsreflexe der abgeschiedenen Ti-Schichten.

An dieser Stelle soll auch erwähnt werden, dass die Röntgenbeugungsdiagramme der NiTi-Substrate sich leicht von den erwarteten Diagrammen unterscheiden, da die (110)- und (211)-Beugungsreflexe minimal zu größeren Beugungswinkeln (lässt auf Zug-Eigenspannungen schließen) verschoben sind (Abbildung 24). Folglich ist der Gitterparameter der NiTi-Substrate geringfügig kleiner ($a_{\text{NiTi}} = 0,3011$ nm) als der in der PDF-Karte Nummer 01-076-3614 angegebene Wert für Pulverwerkstoffe ($a_{\text{NiTi, PDF}} = 0,3015$ nm). Diese

Abweichung könnte mit der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methodik zur Probenpräparation zusammenhängen, z. B. mechanisches Polieren der NiTi-Substrate vor dem Beschichtungsprozess. Die Kristallitgröße der mechanisch-poliereten NiTi-Substrate beträgt ~ 75 nm und wird anhand des (110)-Beugungsreflexes abgeschätzt.

Des Weiteren sind Polfiguren für die {110}- und {100}-Netzebenen der Mo-Schichten sowie die {002}- und {101}-Netzebenen der Ti-Schichten in Abbildung 25 dargestellt.

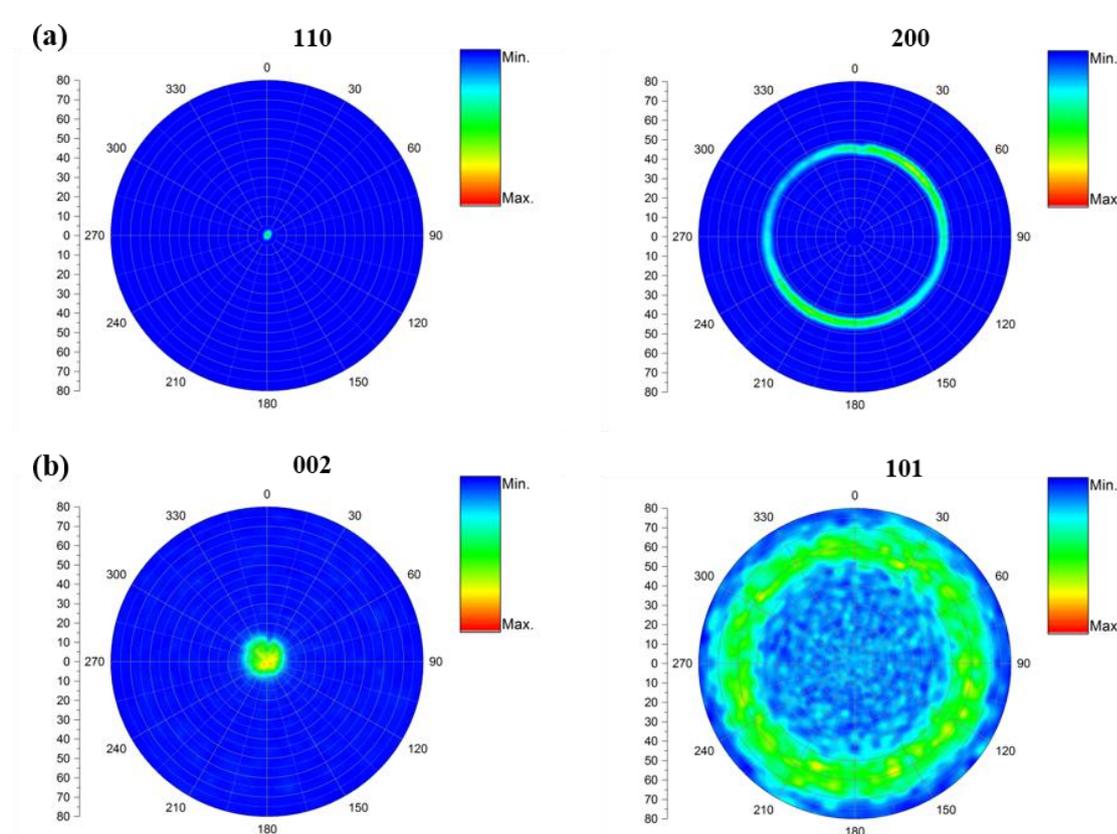


Abbildung 25: Polfiguren der abgeschiedenen Einlagenschichten (a) Mo, (b) Ti.

Die in Abbildung 25 dargestellten Polfiguren veranschaulichen das Ausbilden einer Fasertextur für die (a) Mo- und (b) Ti-Schichten während des Schichtwachstums. Außerdem bestätigen die Polfiguren die aus den Röntgenbeugungsdiagrammen abgeleitete Schlussfolgerung, dass Mo-Schichten mit einer ausgeprägten Textur auf NiTi-Legierungen aufwachsen. Verglichen mit den Mo-Schichten wachsen die Ti-Schichten auf NiTi-Legierungen weniger texturiert auf.

Abbildung 26 zeigt die REM-Aufnahmen der Bruchquerschnittsflächen von Mo- und Ti-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten.

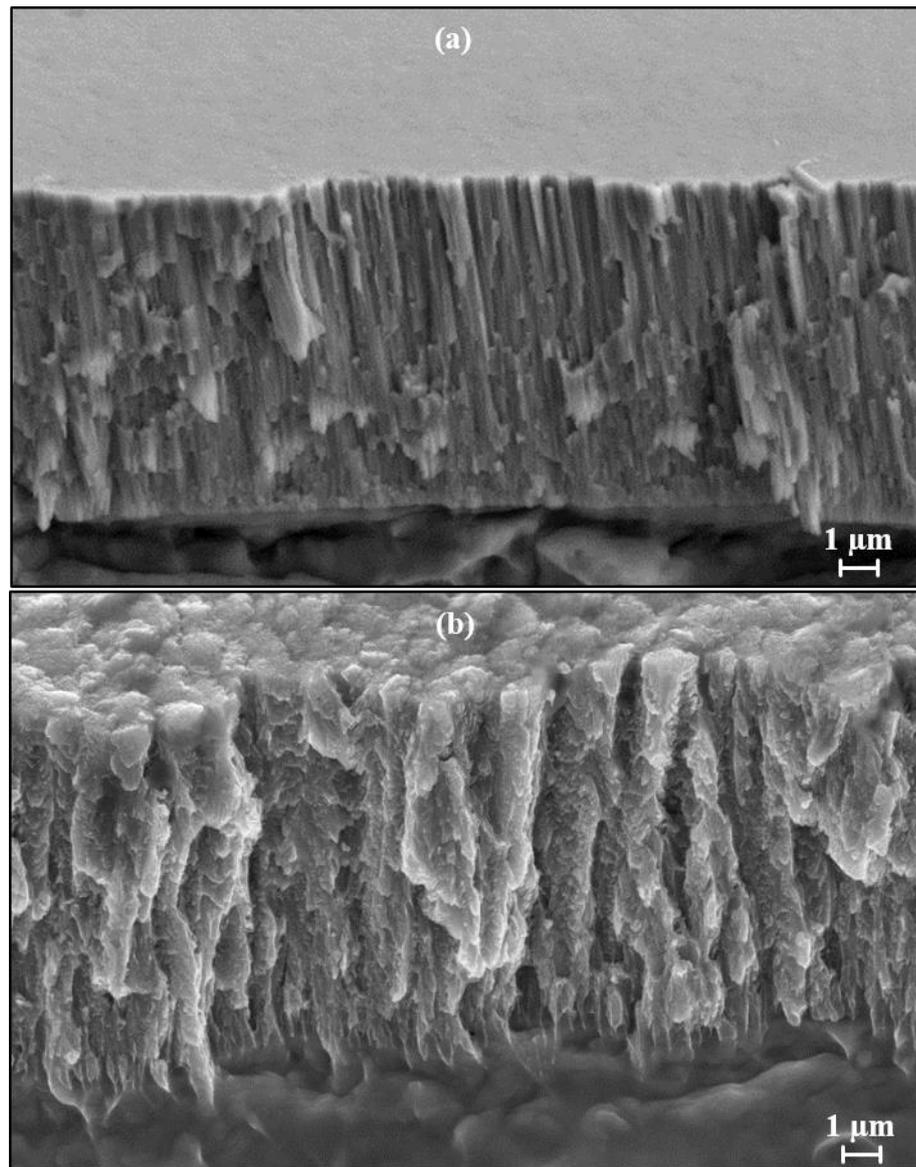


Abbildung 26: REM-Aufnahme des Bruchquerschnitts von (a) Mo- und (b) Ti-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten.

Abbildung 26 (a) veranschaulicht, dass die abgeschiedenen Mo-Schichten aus einem dichten Verbund säulenförmiger Körner bestehen. Diese säulenförmige (kolumnare) Struktur ist der in den Strukturzonenmodellen nach Thornton und Anders beschriebenen säulenförmige Struktur der Zone T sehr ähnlich. Die grobe Abschätzung des Durchmessers der Säulen anhand Abbildung 26 liefert für Mo einen Durchmesser von 430 nm und für Ti einen Durchmesser von 590 nm (Säulen können aus mehreren Kristalliten bestehen). Das Bruchverhalten der Mo-Schichten kann durch das ausgeprägte texturierte Wachstum und die großen Körner erklärt werden. Diese Schichteigenschaften führen zu

einem schnellen Brechen entlang der Säulengrenzen und zur in Abbildung 26 (a) dargestellten Bruchfläche, die einem Sprödbrech sehr ähnlich ist. Die Ti-Einlagenschichten in Abbildung 26 (b) zeigen ebenfalls säulenförmiges Wachstum, jedoch zeigt der Verbund eine höhere Porosität als die Mo-Schichten. Außerdem haben die Säulen der Ti-Schichten einen größeren Durchmesser und sind nicht so „streichholzartig“ wie bei den Mo-Schichten. Des Weiteren gibt das Erscheinungsbild der Bruchfläche in Abbildung 26 (b) einen Hinweis auf eine größere Duktilität der Ti-Schichten auf NiTi (im Vergleich zu den Mo-Schichten). Dennoch scheint auch bei den Ti-Schichten der Bruch noch relativ klar den Säulen zu folgen. Aus Abbildung 26 können auch Informationen zur Oberflächentopographie und zur Oberflächenrauheit der Mo- und Ti-Schichten abgeleitet werden: Die Ti-Schichten zeigen, gemäß den Ergebnissen der Oberflächenprofilometrie, deutlich höhere R_t -Werte als die Mo-Schichten auf NiTi-Substraten: Ti 312 nm, Mo 84 nm.

Zusätzlich zu den REM-Aufnahmen des Bruchquerschnitts werden in Abbildung 27 (a) – (c) exemplarisch TEM-Aufnahmen zur Beschreibung der Mikrostruktur der Mo-Schichten betrachtet. In Abbildung 27 (a) – (b) sind Hellfeld-Aufnahmen sowohl an der Grenzfläche zwischen NiTi-Substrat und Mo-Schicht als auch aus einem zentralen Bereich des Querschnitts einer Mo-Schicht dargestellt. Abbildung 27 (c) zeigt eine HRTEM-Aufnahme an der Grenzfläche zwischen NiTi-Substrat und Mo-Schicht sowie das korrespondierende Elektronenbeugungsdiagramm der Mo-Schicht im substratnahen Bereich.

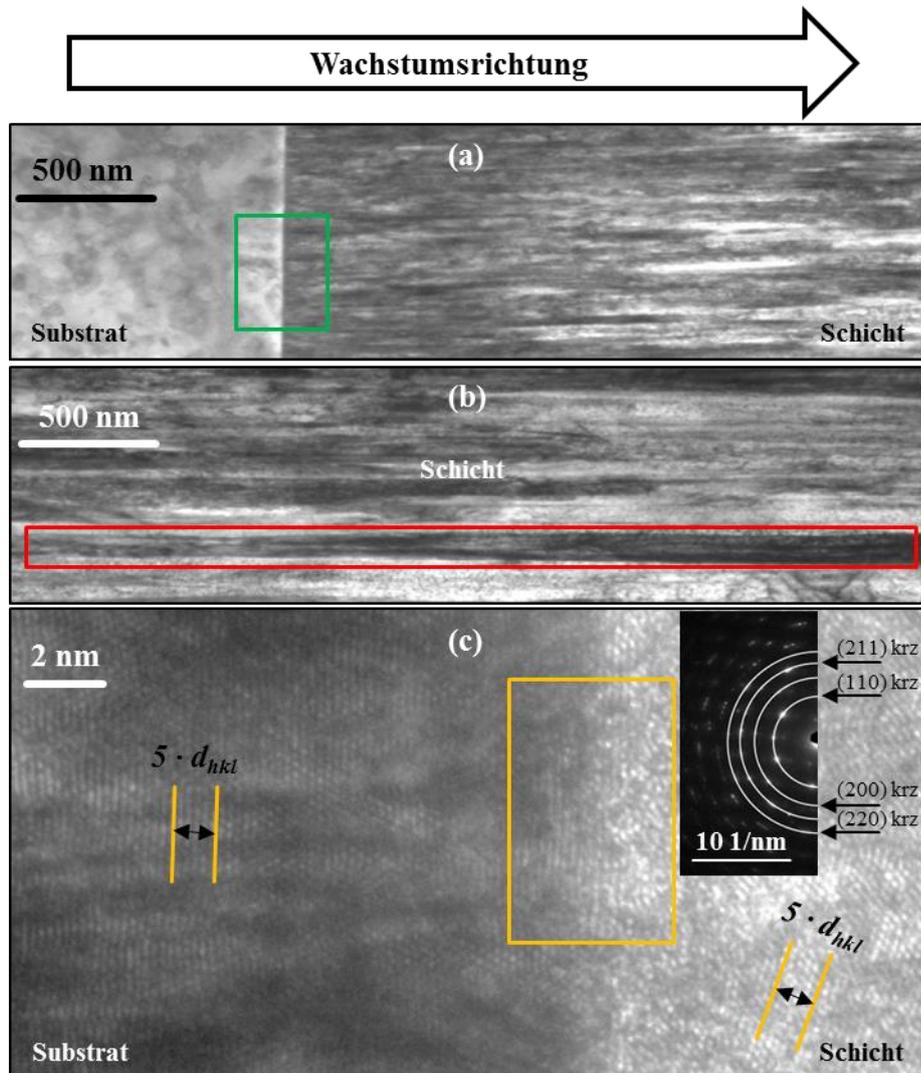


Abbildung 27: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an einer Mo-Schicht auf einem NiTi-Substrat. (a) Hellfeld-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen Mo-Schicht und NiTi-Substrat, (b) Hellfeld-Aufnahme aus einem zentralen Bereich des Querschnitts der Mo-Schicht (c) HRTEM-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen Mo-Schicht und NiTi-Substrat sowie SAED-Beugungsaufnahme der Mo-Schicht. Die farblich markierten Bereiche sind im Text erläutert.

Die auf das NiTi-Substrat abgeschiedene Mo-Schicht zeigt keine kristallographische Orientierung wie beispielsweise eine Epitaxiebeziehung im Bereich der Grenzfläche zum Substrat (Abbildung 27 (a) und Abbildung 27 (c)). Diese Beobachtung ist abgeleitet von der Betrachtung des feinkörnigen Bereiches in Substratnähe (siehe grünes Rechteck in Abbildung 27 (a)) und der Grenzfläche in Abbildung 27 (c), wo nicht parallel verlaufende Netzebenen zwischen NiTi-Substrat und Mo-Schicht eindeutig zu sehen sind (siehe oranges Rechteck in Abbildung 27 (c)). Aus Abbildung 27 (b) (rotes Rechteck) ist ersichtlich, dass die Mo-Schicht mit säulenförmigen Körnern mit einer Länge von etwa $4,4 \mu\text{m}$ aufwächst und eine ausgeprägte Orientierung in Wachstumsrichtung zeigt. Des Weiteren

ermöglichen HRTEM-Aufnahmen beziehungsweise die Beugungsbilder in Abbildung 27 (c) zusätzlich die Bestimmung des Gitterparameters. Der Abstand zwischen fünf Netzebenen ist in der HRTEM-Aufnahme sowohl für das NiTi-Substrat als auch für die Mo-Schicht mit $5 \cdot d_{hkl}$ gekennzeichnet. Die orangenen Linien kennzeichnen den Verlauf der jeweiligen Netzebenen. Anhand des Netzebenenabstands d_{hkl} und der (110)-Beugungsreflexe wird der Gitterparameter der Mo-Schicht sowie des NiTi-Substrats berechnet. Somit ergibt sich für die Mo-Schicht der Gitterparameter $a_{Mo, HRTEM} = 0,3043$ nm und für das NiTi-Substrat der Gitterparameter $a_{NiTi, HRTEM} = 0,2970$ nm. Die Auswertung der Beugungsbilder liefert einen Gitterparameter von $a_{Mo, Beugung} = 0,3152$ nm für die abgeschiedene Mo-Schicht. Jedoch sind die Beugungsdaten genauer, weil bei der Abbildung und Vergrößerung der HRTEM-Aufnahmen die Präzision im Vergleich zu den Beugungsdaten verloren geht. Prinzipiell ist dieses Ergebnis bezüglich des Gitterparameters zu erwarten. Deshalb wird im weiteren Verlauf auf die Darstellung des Gitterparameters anhand der HRTEM-Aufnahmen verzichtet. Die Ergebnisse zu den Mo-Einlagenschichten sind ebenfalls in [265] publiziert.

5.1.3 Qualitative und modellhafte Untersuchungen zur Beurteilung der Röntgensichtbarkeit beschichteter NiTi-Proben

Zur experimentellen Beurteilung der Röntgensichtbarkeit der beschichteten NiTi-Proben werden halbseitig beschichtete NiTi-Substrate im Computertomographen untersucht. Es werden bewusst mehr als die zwei identifizierten Schichtwerkstoffe Ta und Nb auf Röntgensichtbarkeit geprüft, um die Dichte ρ als Bewertungskriterium für die Röntgensichtbarkeit zu bestätigen. Die in Abbildung 28 gezeigten NiTi-Substrate sind mit den folgenden Werkstoffen beschichtet: W, Ta, Mo, Nb, V und Ti. Die in Abbildung 28 gezeigten Einlagenschichten haben eine Dicke von 10 μm .

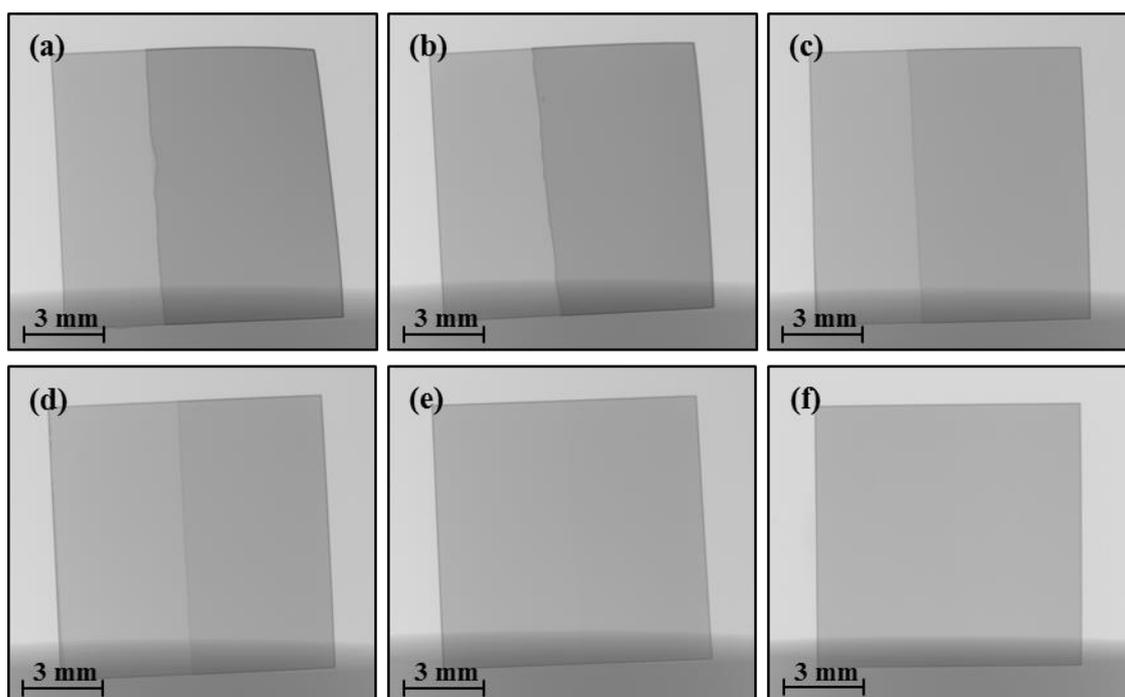


Abbildung 28: Aufnahmen am Computertomographen von halbseitig beschichteten NiTi-Substraten (jeweils rechts). (a) W, (b) Ta, (c) Mo, (d) Nb (e) V und (f) Ti.

Abbildung 28 zeigt deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Schichtwerkstoffen bezüglich der Röntgensichtbarkeit. Die Werkstoffe W, Ta, Mo und Nb erhöhen das Absorptionsverhalten für Röntgenstrahlung im Vergleich zum unbeschichteten NiTi (jeweils links in Abbildung 28 zu sehen) und erscheinen auf der Aufnahme des Computertomographen dunkler als die unbeschichtete NiTi-Legierung (Abbildung 28 (a) - (d)). Diesen Werkstoffen stehen V und Ti entgegen, die keine signifikante Verbesserung der Röntgensichtbarkeit der NiTi-Legierung zeigen (Abbildung 28 (e) - (f)). Bei Ti ist kein Unterschied zwischen unbeschichteter NiTi-Legierung und Schicht zu erkennen, weil die Dichte von Ti geringer als die der NiTi-Legierung ist. Im unteren Bereich der Aufnahmen ist der Einfluss des Probenhalters auf die Grauwerte deutlich erkennbar. Aus diesem Grund werden die Grauwerte in einem definierten Areal der beschichteten und unbeschichteten Probenfläche ohne Einfluss des Probehalters, ermittelt. Die anhand von Abbildung 28 bestimmten Grauwerte werden für die modellhafte, semi-quantitative Bewertung der Schichtwerkstoffe bezüglich der Röntgensichtbarkeit benutzt. Das Ergebnis der Grauwertanalyse ist in Abbildung 29 dargestellt.

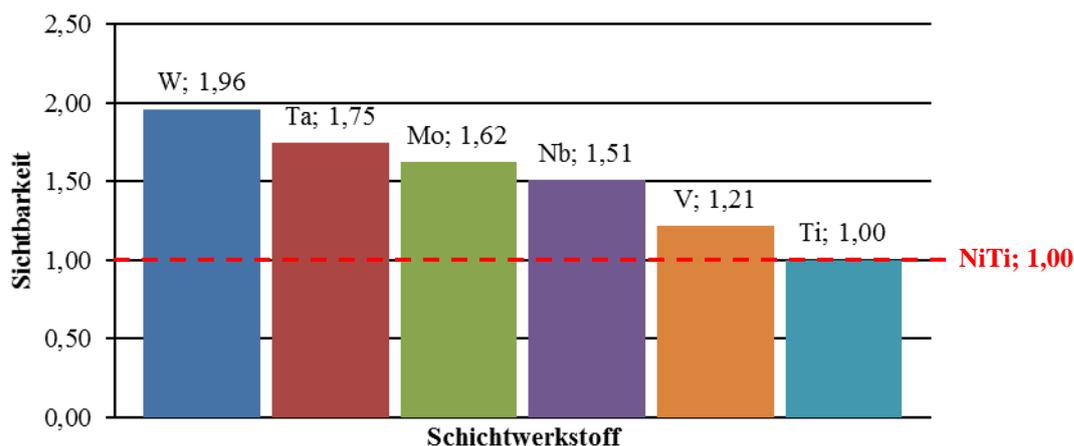


Abbildung 29: Modellhafte Beurteilung der Röntgensichtbarkeit verschiedener Schichtwerkstoffe mittels Grauwertanalyse. Die rote, gestrichelte Line dient als Vergleich für das unbeschichtetet NiTi-Substrat.

Abbildung 29 verdeutlicht, dass W die Sichtbarkeit der NiTi-Legierung auf röntgenographischen Aufnahmen ungefähr verdoppelt (1,96) und Ti keine Verbesserung (1,00) bietet. Jedoch zeigen auch die bevorzugten Schichtwerkstoffe Ta und Nb eine Erhöhung der Röntgensichtbarkeit der NiTi-Formgedächtnislegierung. Diese Ergebnisse für die Einlagenschichten werden sowohl für die Viellagen- als auch die Legierungsschichten verwendet, weil es anhand des Schichtaufbaus beziehungsweise der Elementkonzentration in der Schicht möglich ist, die Röntgensichtbarkeit zu bewerten. Als untere Grenze für die Viellagen- und Legierungsschichten wird die Sichtbarkeit von Nb-Einlagenschichten ($\sim 1,50$) gewählt, da diese noch ausreichendes Absorptionsvermögen für Röntgenstrahlen aufweisen. Dies bedeutet, dass nur Metalle mit einer Dichte ρ größer als $8,50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ zur Verbesserung der Röntgensichtbarkeit der NiTi-Legierung führen. Die in Abbildung 29 gezeigten Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der Literatur, für den Massenschwächungskoeffizienten bei einer Photonenergie von 100 keV [266]: W $4,438 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; Ta $4,302 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; Mo $1,096 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; Nb $1,037 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; V $2,877 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; Ti $2,721 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

5.1.4 Mechanische Eigenschaften und Verformungsverhalten ausgewählter Schichtwerkstoffe auf NiTi-Legierungen

Im Folgenden werden die mechanischen Eigenschaften sowie das Verformungsverhalten der beschichteten NiTi-Substrate und der entsprechenden W- und Ti-Einlagenschichten

(qualitativ) beurteilt. Wie in den vorherigen Kapiteln bereits erwähnt, hat Ti eine Sonderrolle und wird hauptsächlich in den komplexeren Schichtdesigns (Viellagen- und Legierungsschichten) dieser Arbeit verwendet. Deshalb sind die mechanischen Eigenschaften und das Verformungsverhalten von Ti-Einlagenschichten auf der NiTi Legierung für das weitere Verständnis von Bedeutung. Neben Ti wird auch W näher betrachtet. Es ist allgemein bekannt, dass die mechanischen Eigenschaften, z. B. die Dehngrenze, von dünnen Schichten im Vergleich zum Vollmaterial verbessert werden können (siehe Kapitel 2.3.2). Wäre dies für die abgeschiedenen W-Schichten der Fall, wäre W aufgrund der enormen Steigerung der Röntgensichtbarkeit (siehe Kapitel 5.1.3), ungeachtet der Nutzwertanalyse, ebenfalls ein zu berücksichtigender Schichtwerkstoff. Aus diesen Gründen werden Ti- und W-Schichten mittels Zugversuchen auf ihre mechanische Belastbarkeit geprüft. Es werden keine Zugversuche an mit Mo beschichteten NiTi-Proben durchgeführt, weil in der Arbeit von *Jörg et al.* [267] gezeigt wird, dass auch dünne Mo-Schichten (Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubung, DC-Plasma, Schichtdicke: 500 nm) zu starker Rissbildung und somit zu Werkstoffversagen neigen. Der gemessene Elastizitätsmodul für die W-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten beträgt 390 GPa (± 13 GPa). Der Elastizitätsmodul der abgeschiedenen Ti-Einlagenschichten beträgt 105 GPa (± 11 GPa) und wird mit der Nanoindentierung für eine Eindringtiefe von 200 nm sowie mit der Querkontraktionszahl 0,34 [62] bestimmt. Des Weiteren ergibt sich aus der Nanoindentierung für die Ti-Einlagenschichten ein elastischer Anteil der Eindringarbeit W_{elast} von ~ 21 % und ein plastischer Anteil W_{plast} von ~ 79 %. Die Be- (11) und Entlastungskurve (12) der Ti-Einlagenschichten werden mit folgenden Funktionen angenähert:

$$y = 0,41028 - 0,00899 \cdot x + 9,55952 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 - 1,07064 \cdot 10^{-8} \cdot x^3 \quad (11)$$

$$y = 10120,56103 - 16,02595 \cdot x + 0,00813 \cdot x^2 - 1,29714 \cdot 10^{-6} \cdot x^3 \quad (12)$$

Das Bestimmen der Fläche unter der Belastungskurve (11) erfolgt mit folgenden Integrationsgrenzen: [0; 2077]. Die Fläche unter der Entlastungskurve (12) wird mit den Integrationsgrenzen [1702; 2077] berechnet.

Bei den Zugversuchen am Ti/NiTi- und W/NiTi-Stoffverbund werden die Zugproben zunächst einmalig bis zu einer Totaldehnung von 6 % beansprucht und anschließend im REM betrachtet. Danach werden diese beanspruchten Zugproben nochmals dynamisch

mit 8000 Zyklen beaufschlagt. Die zyklische Belastung findet bei einer mittleren Totaldehnung von 2 % und mit einer Dehnungsamplitude von $\pm 0,25$ % statt (siehe Kapitel 4.8.2 für den beschriebenen Prüfablauf). Rasterelektronische Aufnahmen der Oberflächen der Ti-Einlagenschichten vor dem Zugversuch, nach einer Totaldehnung (bis 6 %) und nach der Totaldehnung sowie zyklischer Belastung sind in Abbildung 30 dargestellt.

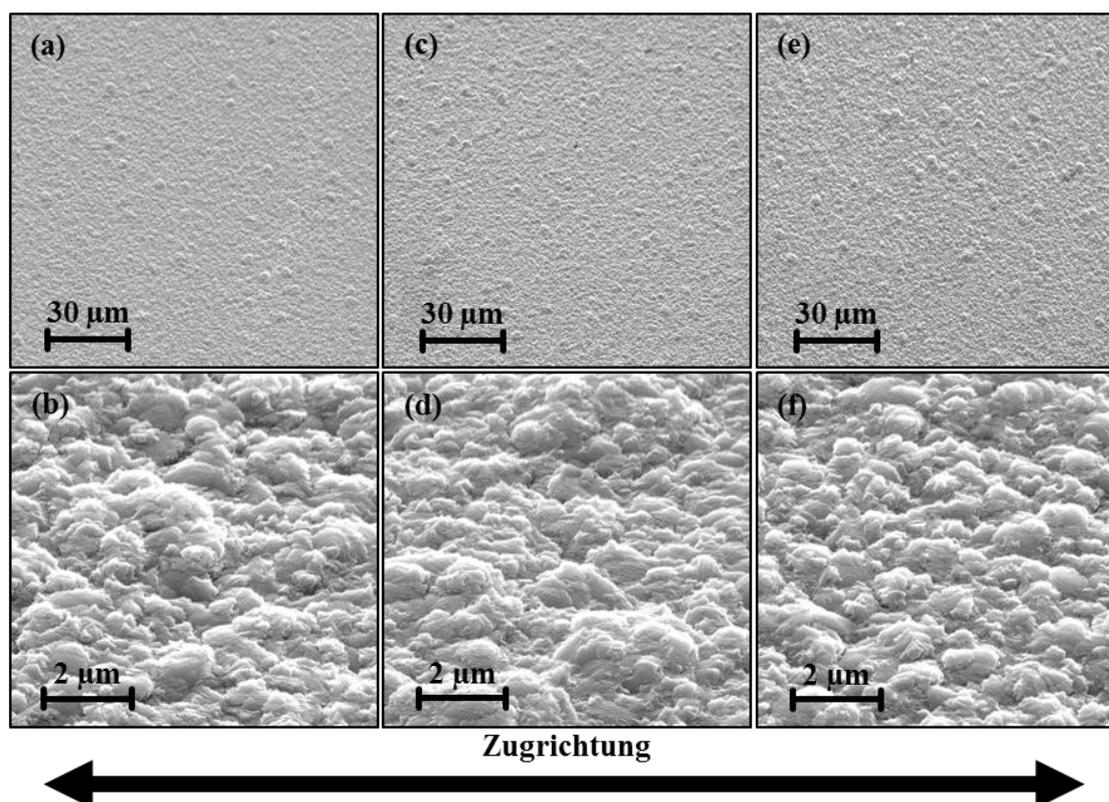


Abbildung 30: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Ti-Schichten auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach Totaldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung.

Folgende bemerkenswerte Beobachtungen werden gemacht: Keine der gewählten mechanischen Belastungen des Ti/NiTi-Stoffverbundes führt zu einem Versagen der Ti-Schichten. Sowohl nach der Totaldehnung (Abbildung 30 (c), (d)) als auch nach anschließendem zyklischen Belasten des zuvor gedehnten Stoffverbundes (Abbildung 30 (e), (f)) sind weder Rissbildungen noch andere Schadensmuster zu erkennen. Zusätzlich ist aus Abbildung 30 (a) - (f) zu erkennen, dass die Ti-Schichten auf NiTi eine raue Oberfläche aufweisen. Der R_t -Wert für Ti-Schichten (R_t : 312 nm) bestätigt die Beobachtungen aus Abbildung 30 (a) - (f). Außerdem sind die säulenförmigen Körner von Ti an der Schichtoberfläche in Abbildung 30 (f) sichtbar. Im Vergleich zu den abgeschiedenen W-Schichten (R_t : 209 nm) zeigen Ti-Schichten einen erhöhten R_t -Wert. Dieser Unterschied der

Rauheitswerte ist auch bei einem Vergleich zwischen der Abbildung 30 (a) - (f) und Abbildung 31 (a) - (f) erkennbar, wobei die W-Schichten eine glattere und homogenere Schichtoberfläche besitzen. Abbildung 31 veranschaulicht die mechanische Belastbarkeit der W-Schichten auf NiTi-Substraten.

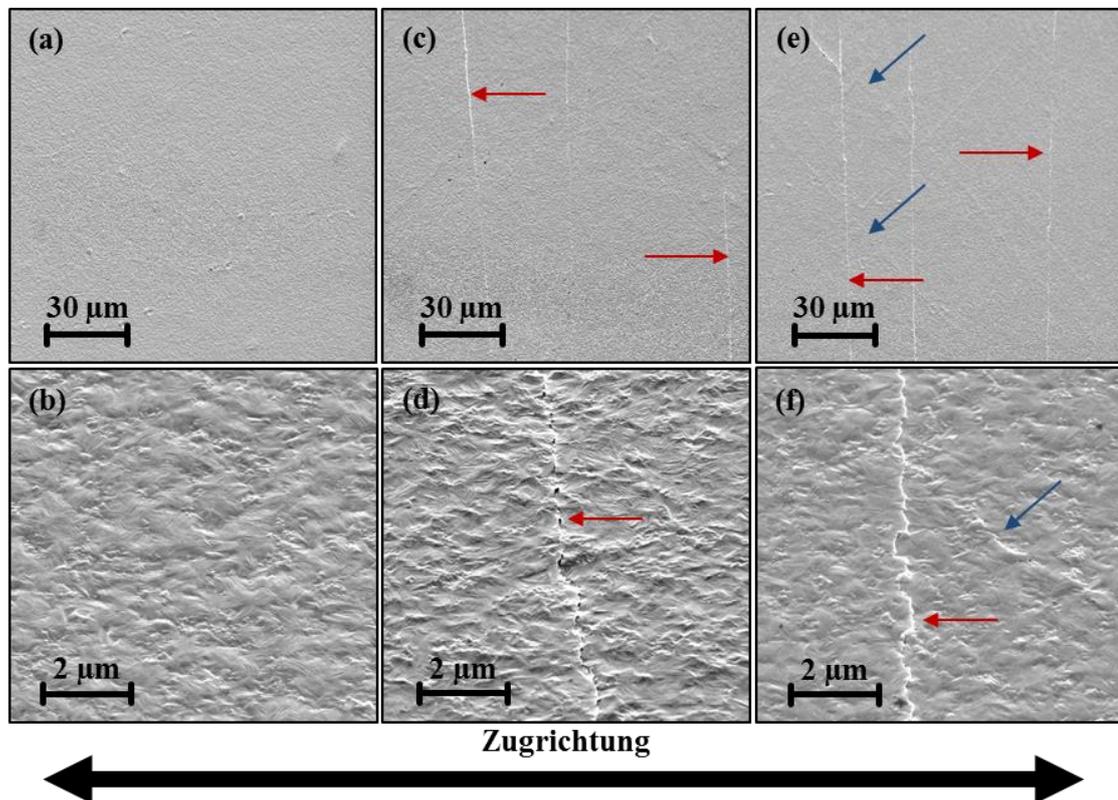


Abbildung 31: REM-Aufnahmen der Oberflächen der W-Schichten auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach Totaldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung.

Die W-Schichten zeigen nach dem Beschichtungsprozess eine glatte und nahezu defektfreie Oberfläche (siehe Abbildung 31 (a), (b)). Nach der einmaligen Belastung bis 6 % Totaldehnung des W/NiTi-Stoffverbundes sind bereits deutlich Risse in den W-Schichten zu erkennen, die mit einem roten Pfeil in Abbildung 31 (c), (d), (e) und (f) markiert sind. Die Risse verlaufen mehr oder weniger orthogonal zur Zugrichtung. Diese Risse entstehen offensichtlich, weil die Atombindungen des Werkstoffs zerstört werden (sprödes Werkstoffverhalten). Durch das anschließende zyklische Belasten des W/NiTi-Stoffverbundes bilden sich zusätzlich zu den Rissen orthogonal zur Zugrichtung Risse unter einem Winkel von ungefähr 45° zur Zugrichtung (blauer Pfeil in Abbildung 31 (e), (f)). Aufgrund der säulenförmigen Körner (große Anzahl zweidimensionaler Korngrenzen) kann sich ein Korn bei der Verformung des benachbarten Kornes nur geringfügig anpassen

und es sind geringere Dehnungen als beim Vollmaterial notwendig, um Risse einzubringen [268]. Die Orientierung der Risse korreliert mit der Richtung der größten Schubspannung. Aus diesem Grund sind die Risse im krz-W unter einem Winkel von ungefähr 45° zur Zugrichtung das Ergebnis vom Abgleiten der Korngrenzen. Nach der zyklischen Belastung sind keine Aufwölbungen an den Rissen zu erkennen. Deshalb ist die Rissbildung auf lokales Versagen (hohe Dehnung und Einschnürung) der Schicht zurückzuführen. Des Weiteren ist aus Abbildung 30 (a) - (f) und Abbildung 31 (a) - (f) ersichtlich, dass sich weder die Ti- noch die W-Schichten unter mechanischer Zugbelastung von den NiTi-Substraten ablösen. Die am W/NiTi-Stoffverbund durchgeführten Zugversuche zeigen, dass W aufgrund der Rissbildung als Schichtwerkstoff für NiTi-Substrate ungeeignet ist und bestätigen somit die durchgeführte Nutzwertanalyse.

Eine vergleichende Analyse der Eigenspannungen zeigt für Mo- und W-Schichten folgende Werte der Druck-Eigenspannungen: Mo 224 MPa und W 967 MPa. Im Gegensatz hierzu wachsen Ti-Schichten unter Zug-Eigenspannungen auf (91 MPa). Entgegen Mo und W entwickeln Ti-Schichten geringe Zug-Eigenspannungen während der Schichtabscheidung.

5.1.5 Auswirkung ausgewählter Schichtwerkstoffe auf die Phasenumwandlung und Umwandlungstemperatur von NiTi-Legierungen

Wie bereits in Kapitel 5.1.1 beschrieben, kommen Mo und W gemäß der durchgeführten Nutzwertanalyse nicht als potentielle Schichtwerkstoffe für NiTi-Legierungen infrage. Trotzdem wird ihr Einfluss auf das Umwandlungsverhalten von NiTi-Legierungen untersucht, damit ausreichend Informationen bereitstehen, um eine allgemeingültige Aussage über den Einfluss von metallischen Schichten auf die Phasenumwandlung und die Umwandlungstemperaturen von NiTi-Formgedächtnislegierungen treffen zu können. Um einen potentiellen Einfluss der Mo- und W-Schichten auf das Umwandlungsverhalten von NiTi-Legierungen bewerten zu können, sind in Abbildung 32 die Ergebnisse der DSC-Messungen für diese Schichtwerkstoffe zusammengestellt. Neben dem Einfluss der Mo- und W-Schichten wird in Abbildung 32 auch der Einfluss der Ti-Einlagenschichten auf das Umwandlungsverhalten der NiTi-Legierung veranschaulicht. Das unbeschichtete NiTi-Substrat ist mit der grünen gestrichelten Linie gekennzeichnet und repräsentiert den Ausgangszustand der NiTi-Legierung. Zusätzlich zum unbeschichteten NiTi-Substrat

zeigt Abbildung 32 die Messkurven für mit Mo (schwarz), Ti (blau) und W (rot) beschichtete NiTi-Substrate.

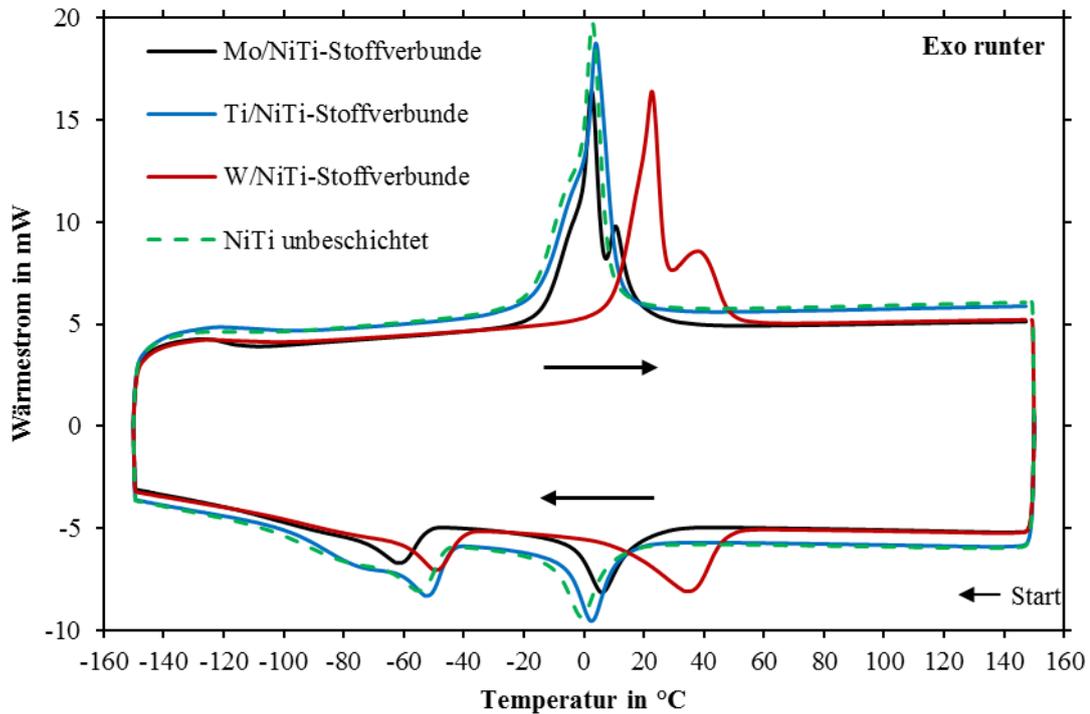


Abbildung 32: DSC-Messkurven des unbeschichteten, mechanisch polierten NiTi Substrates sowie von beschichteten NiTi-Substraten (beschichtet mit Mo-, Ti- und W-Einlagenschichten).

Beide in Abbildung 32 dargestellten Proben typen (unbeschichtet und beschichtet) zeigen eindeutig endotherme und exotherme Reaktionen. Die exotherme Reaktion definiert die Phasenumwandlungen der NiTi-Legierung beziehungsweise des Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbundes vom Austenit in den Martensit. Dies ist eine mehrstufige Phasenumwandlung, die mit der folgenden Umwandlungsreihenfolge beschrieben werden kann: Austenit wandelt vollständig in die R-Phase um, anschließend wandelt die R-Phase vollständig in Martensit um. Dagegen charakterisiert die endotherme Reaktion die Phasenumwandlung der NiTi-Legierung von Martensit in Austenit respektive des Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbundes. W- und Mo-Schichten auf NiTi tragen offensichtlich zu einer Änderung der Phasenumwandlung bei: Die Umwandlung von Martensit zu Austenit ändert sich im Vergleich zu der des reinen, unbeschichteten NiTi-Substrats von einer einstufigen in eine zweistufige Umwandlung. Dagegen zeigen Ti-Schichten keinen Einfluss auf das Umwandlungsverhalten von NiTi. Anhand der in Abbildung 32 dargestellten DSC-Kurven werden die Umwandlungstemperaturen der Phasen Martensit und Austenit des jeweiligen Stoffverbundes mit der Tangentenmethode ermittelt. Diese Temperaturen sind in

Tabelle 6 zusammengefasst. Die Umwandlungstemperaturen der R-Phase werden im weiteren Verlauf nicht betrachtet, weil die R-Phase nicht zwingend in allen NiTi-Formgedächtnislegierungen auftritt.

Tabelle 6: Umwandlungstemperaturen für Martensit und Austenit der mit Mo, Ti und W beschichteten NiTi-Substrate sowie für die mechanisch polierten, unbeschichteten NiTi-Substrate.

Umwandlungs- temperaturen	NiTi un- beschichtet	Mo/NiTi- Stoffverbunde	Ti/NiTi- Stoffverbunde	W/NiTi- Stoffverbunde
M_s in °C	- 46	- 52	- 45	- 40
$M_s - M_{s, Substrat}$	-	- 6	1	6
M_p in °C	- 55	- 62	- 53	- 50
$M_p - M_{p, Substrat}$	-	- 7	2	5
M_f in °C	- 67	- 74	- 62	- 60
$M_f - M_{f, Substrat}$	-	- 7	5	7
A_s in °C	- 3	- 3	- 3	11
$A_s - A_{s, Substrat}$	-	0	0	14
A_p in °C	3	3	4	23
$A_p - A_{p, Substrat}$	-	0	1	20
A_f in °C	8	17	11	49
$A_f - A_{f, Substrat}$	-	9	3	41

Im Vergleich zu unbeschichteten NiTi-Legierungen ist kein signifikanter Einfluss (größer als $\Delta \pm 10^\circ\text{C}$, damit die Abweichung nicht auf Messunsicherheiten basiert) der Mo, Ti oder W-Schichten auf die Umwandlungstemperaturen des Martensits aus Tabelle 6 erkennbar. Im Gegensatz zum Martensit werden die Umwandlungstemperaturen des Austenits von den Schichtwerkstoffen (und sehr wahrscheinlich durch den gesamten Beschichtungsprozess) beeinflusst. Die A_f -Temperatur ist hierbei die wichtigste Kenngröße für Anwendungen, die ihre Funktion aufgrund der pseudo-elastischen Eigenschaften von NiTi erfüllen. Aus Tabelle 6 ist klar zu erkennen, dass die A_s -, A_p - und A_f -Temperaturen nicht signifikant von der Ti-Schicht beeinflusst werden. Für Mo-Schichten ist bezüglich der A_s - und A_p -Temperaturen ebenfalls keine Verschiebung durch den Beschichtungsprozess zu beobachten. Jedoch haben die Mo-Schichten einen geringen Einfluss auf die A_f -Temperatur und verschieben diese um 9°C zu höheren Werten. W-Schichten haben den größten Einfluss auf die A_s -, A_p - und A_f -Temperaturen von NiTi. Die A_s -Temperatur wird um 14°C und die A_p -Temperatur wird um 20°C zu höheren Temperaturen verschoben. Die A_f -Temperatur wird sogar um 41°C auf 49°C erhöht. Somit zeigt die Tabelle 6, dass

W-Schichten die größte Veränderung der Umwandlungstemperaturen von NiTi-Legierungen hervorrufen. Dies hat zur Konsequenz, dass die Zugversuche an W-beschichteten NiTi-Legierungen nicht bei vollständiger Austenitisierung der NiTi-Legierung stattgefunden haben. Das vorgestellte Ergebnis in Abbildung 31 ist hiervon nicht beeinflusst, weil die maximale mechanische Belastung des Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbundes über die Totaldehnung und nicht über die Nennspannung definiert ist.

Anhand der in Tabelle 6 dargestellten Umwandlungstemperaturen kann auch die Breite der thermischen Umwandlungshysterese bestimmt werden. Als Referenzwert für die Breite dient der Wert für die unbeschichtete NiTi-Legierung ($\Delta T_{H, Substrat} = 58 \text{ }^\circ\text{C}$). Für die Schichtwerkstoffe ist ein identischer Einfluss auf die Breite der thermischen Umwandlungshysterese und auf die Umwandlungstemperaturen zu beobachten. Jedoch erfolgt hier keine Verschiebung zu höheren Temperaturen, sondern eine schichtabhängige Verbreiterung der Hysteresebreite. Die Hysteresebreite wird durch das Beschichten mit Mo auf $\Delta T_{H, Mo} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ verbreitert. Ähnlich wie für die Umwandlungstemperaturen führen Ti-Schichten nicht zu einer relevanten Veränderung der Hysteresebreite ($\Delta T_{H, Ti} = 57 \text{ }^\circ\text{C}$). Auch hier zeigen W-Schichten den größten Einfluss und führen zu einer Verbreiterung der Hysteresebreite auf $\Delta T_{H, W} = 73 \text{ }^\circ\text{C}$. Weitere Informationen über die Phasenumwandlung der NiTi-Legierungen beziehungsweise der Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde liefert die in Tabelle 7 aufgelistete Umwandlungswärme. Diese entspricht dem Flächeninhalt unter der jeweiligen Umwandlungsreaktion.

Tabelle 7: Umwandlungswärme von mit Mo, Ti und W beschichteten NiTi-Legierungen sowie für das polierte, unbeschichtete NiTi-Substrat. ΔH_{AR} : Umwandlungswärme Austenit in R-Phase, ΔH_{RM} : Umwandlungswärme R-Phase in Martensit; ΔH_{MA} : Umwandlungswärme Martensit in Austenit.

Umwandlungswärme	NiTi unbeschichtet	Mo/NiTi Stoffverbunde	Ti/NiTi Stoffverbunde	W/NiTi Stoffverbunde
ΔH_{AR} in $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	5,16	6,04	5,16	8,10
$\Delta H_{AR} - \Delta H_{AR, Substrat}$	-	0,88	0,00	2,94
ΔH_{RM} in $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	4,38	3,26	5,31	3,44
$\Delta H_{RM} - \Delta H_{RM, Substrat}$	-	-1,12	0,93	-0,94
ΔH_{MA} in $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	15,08	15,13	15,82	17,57
$\Delta H_{MA} - \Delta H_{MA, Substrat}$	-	0,05	0,74	2,49

Tabelle 7 veranschaulicht, dass Mo- und W-Schichten, verglichen mit den unbeschichteten NiTi-Legierungen, die bei der Phasenumwandlung von Austenit zur R-Phase freiwerdende Wärme um $0,88 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ beziehungsweise um $2,94 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ erhöhen. Für die Ti/NiTi-Stoffverbunde ist keine Veränderung der Umwandlungswärme ΔH_{AR} festzustellen. Die freiwerdende Umwandlungswärme ΔH_{RM} wird durch Mo-Schichten um $-1,12 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ und durch W-Schichten um $-0,94 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ verringert. Im Gegensatz dazu erhöhen die Ti-Schichten die Umwandlungswärme ΔH_{RM} um $0,93 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Somit kann kein eindeutiger Einfluss auf die exothermen Reaktionen durch die betrachteten Schichtwerkstoffe festgestellt werden, weil sich die Umwandlungswärme durch die Schichtwerkstoffe sowohl vergrößert als auch verringert. Im Falle der Umwandlung von Martensit in Austenit zeigt Tabelle 7, dass die Schichtwerkstoffe Mo, Ti und W die benötigte Umwandlungswärme (endotherme Reaktion) im Vergleich zu unbeschichteten NiTi-Legierungen erhöhen. Mo-Schichten zeigen die geringste Erhöhung der notwendigen Wärme für die Phasenumwandlung. Ti- und W-beschichtete NiTi-Legierungen brauchen eine um $0,74 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ beziehungsweise um $2,49 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ erhöhte Wärmemenge, damit die Phasenumwandlung von Martensit in Austenit stattfindet. Folglich ist für W-beschichtete NiTi-Substrate im Vergleich zu Mo- und Ti-beschichteten NiTi-Substraten eine 50-fache respektive 3-fache Wärmemenge notwendig, um die Phasenumwandlung (Martensit zu Austenit) durchführen zu können. Der Einfluss der NiTi-Legierung auf die Eigenschaften der abgeschiedenen metallischen Schichten wird nicht betrachtet.

In Kapitel 5.1, das einen exploratorischen Charakter aufweist, wird anhand der Nutzwertanalyse gezeigt, dass Ta und Nb als Werkstoffe für Einlagenschichten auf NiTi-Substraten am geeignetsten sind. Die Ergebnisse zur Mikrostruktur und Morphologie, zu den mechanischen Eigenschaften sowie zum Einfluss der Ta- und Nb-Einlagenschichten auf das Umwandlungsverhalten der NiTi-Substrate wird detailliert in Kapitel 5.2 betrachtet. Darüber hinaus konnte in Kapitel 5.1 gezeigt werden, dass die Dichte ρ als geeignete Eigenschaft zur Beurteilung der Röntgensichtbarkeit von metallischen Werkstoffen verwendet werden kann und V somit als Schichtwerkstoff ausgeschlossen werden kann. Außerdem wird anhand von exemplarischen Untersuchungen das Ergebnis der Nutzwertanalyse bestätigt, beispielsweise wird für W gezeigt, dass dünne Schichten auf NiTi-Substraten sprödes Werkstoffverhalten zeigen und es unter Zugbelastung zur Rissbildung kommt. Folglich ist W nicht als Schichtwerkstoff für die NiTi-Legierung geeignet. Ähnlich wie W-Schichten sind Mo-Schichten aufgrund des spröden Werkstoffverhaltens für

mechanische Belastungen mit einer großen Totaldehnung nicht geeignet [267] und scheiden ebenfalls als röntgendichte Schichten für die NiTi-Legierung aus. Ti als Werkstoff für Zwischenlagen in Viellagenschichten und als Legierungselement hingegen zeigt im Rahmen des durchgeführten Zugversuchs sowohl nach der einmaligen Zugbelastung bis 6 % als auch nach der zyklischen Belastung mit 8000 Zyklen keine Rissbildung. Durch diese Ergebnisse wird bestätigt, dass Ti ausgezeichnet als Riss-Inhibitor in Viellagenschichten geeignet sein könnte. Darüber hinaus zeigen die Ti-Schichten einen geringen Einfluss auf das Umwandlungsverhalten der NiTi-Legierung (siehe Abbildung 32).

Anhand der identifizierten Schichtwerkstoffe Ta und Nb kann nun das Beschichten der verwendeten NiTi-Legierung systematisch sowie detailliert erarbeitet werden. Hierbei wird, wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, Ti hauptsächlich in Viellagen- und Legierungsschichten eingesetzt, um Schichten mit neuartigen Eigenschaften abscheiden zu können. In Abbildung 33 werden die wesentlichen Aspekte zur Kombination der drei ausgewählten Metalle zusammengefasst. Die Pfeilrichtung in Abbildung 33 bewertet die Eigenschaften der Metalle bezüglich der in Tabelle 2 aufgeführten Eigenschaften und den in Kapitel 5.1 erarbeiteten Ergebnissen. Pfeil nach oben: sehr gut, waagerechter Pfeil: bedingt geeignet und Pfeil nach unten: ungeeignet.

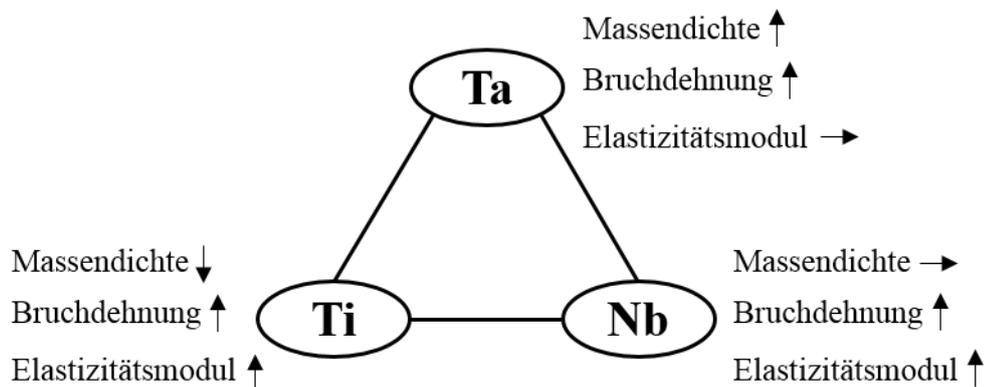


Abbildung 33: Zusammenfassung der ausgewählten Schichtwerkstoffe Ta, Nb und Ti sowie die daraus ableitbaren Kombinationsmöglichkeiten für Viellagen- und Legierungsschichten. Außerdem Bewertung werkstoffspezifischer Eigenschaften (Erläuterungen siehe Text).

Abbildung 33 beschreibt die sinnvollen Schichtdesigns bezüglich Flexibilität und Röntgensichtbarkeit potentieller PVD-Schichten. Als Einlagenschichten werden, wie bereits erwähnt, aufgrund der systematischen Werkstoffauswahl (Nutzwertanalyse) nur Ta und Nb detailliert betrachtet. Da Nb bezüglich Massendichte nur bedingt als Schichtwerkstoff

geeignet ist (siehe Kapitel 5.1.3), ist eine Kombination mit Ti (sowohl Viellagen- als auch Legierungsschichten), das im Vergleich zu Nb eine geringere Massendichte aufweist, nicht zielführend und scheidet somit aus. Deshalb werden die Kombinationen Ta und Nb sowie Ta und Ti für die Viellagen- und Legierungsschichten verwendet. Viellagen- und Legierungsschichten aus der Kombination aller drei in Abbildung 33 gezeigten Metalle werden im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet.

5.2 Ta- und Nb-Einlagenschichten

Zuerst werden gemäß Abbildung 33 Ta- und Nb-Einlagenschichten auf NiTi-Legierungen näher betrachtet, da sich sowohl Ta als auch Nb aufgrund der Nutzwertanalyse als Werkstoff für Einlagenschichten eignen. Die Ta- und Nb-Einlagenschichten haben jeweils eine Dicke von 10 μm und wurden gemäß der in Kapitel 4.3 beschriebenen Vorgehensweise abgeschieden. Die Ergebnisse zu den Ta- und Nb-Einlagenschichten bezüglich Mikrostruktur und Morphologie, Elastizitätsmodul und Eigenspannungen, sind bereits in einem Manuskript veröffentlicht [265].

5.2.1 Mikrostruktur und Morphologie

Abbildung 34 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme der Ta- und Nb-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten sowie der unbeschichteten NiTi-Substrate, gemessen mittels XRD in Bragg-Brentano Geometrie. Die einzelnen Röntgenbeugungsdiagramme sind entlang der y-Achse gegeneinander verschoben. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die theoretische Lage der Beugungsreflexe gemäß den PDF-Karten für die Schichtwerkstoffe (schwarz) und für die NiTi-Substrate (grün). Die Lage der Beugungsreflexe für Ta und Nb sind nahezu identisch. Das am Boden dargestellte Röntgenbeugungsdiagramm in Abbildung 34 charakterisiert die mechanisch polierten, unbeschichteten polykristallinen NiTi-Substrate in der Austenitphase. Die Bezeichnung des Röntgenbeugungsdiagramms (austenitisches NiTi) erfolgt wie in PDF-Karte Nummer 01-076-3614 spezifiziert.

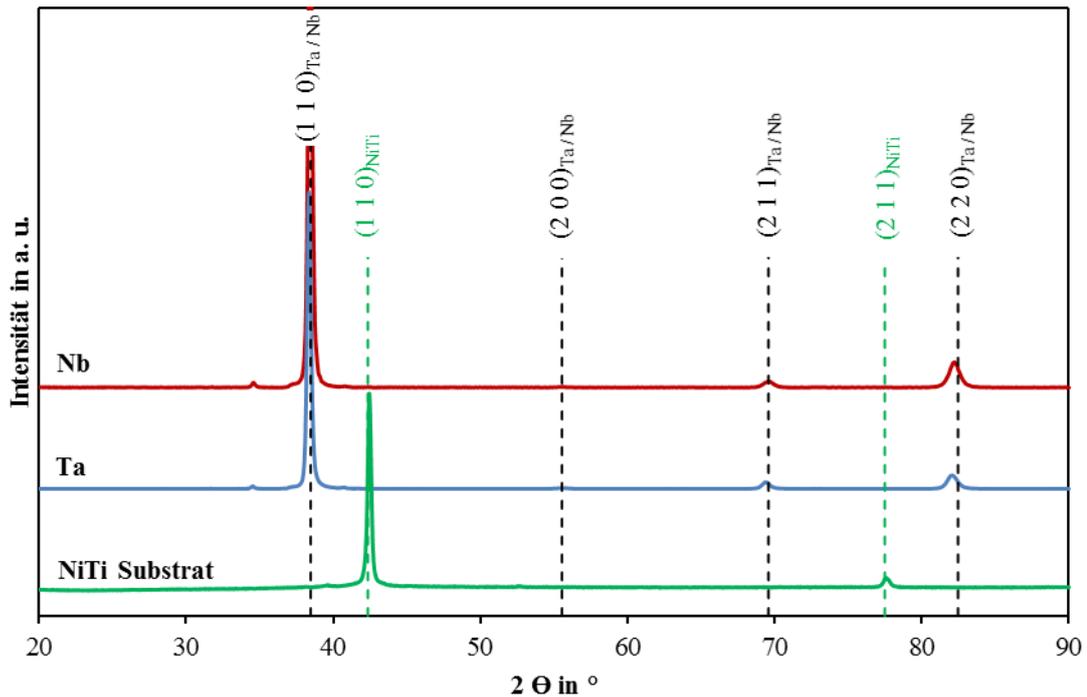


Abbildung 34: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme der auf NiTi-Substraten abgeschiedenen Ta- und Nb-Einlagenschichten, sowie der unbeschichteten NiTi-Substrate.

Die Röntgenbeugungsdiagramme der metallischen Schichten in Abbildung 34 zeigen ausgeprägte XRD-Intensitäten für definierte Beugungswinkel und bestätigen das kristalline Wachstum der Schichten in einer krz-Struktur. Mit Hilfe der PDF-Karten für Ta (PDF-Karte Nummer 00-004-788) und Nb (PDF-Karte Nummer 00-035-789) können die Beugungsreflexe eindeutig der jeweiligen Gleichgewichtsphase der Schichtwerkstoffe zugeordnet werden. Da die Beugungsreflexe für Ta und Nb sehr dicht zusammenliegen (ebenso wie die theoretischen Gitterparameter: $a_{Ta, PDF} = 0,3306 \text{ nm}$, $a_{Nb, PDF} = 0,3307 \text{ nm}$), kann die theoretische Position gemäß der PDF-Karten in Abbildung 34 nicht separat dargestellt werden. Deshalb werden die Reflexpositionen gemäß der PDF-Karten von Ta und Nb als eine theoretische Position in Abbildung 34 indiziert. Es ist offensichtlich, dass Ta- und Nb-Schichten (blauer und roter Graph) sehr ähnliche Röntgenbeugungsdiagramme auf NiTi-Substraten aufweisen. Das Betrachten der Röntgenbeugungsdiagramme für Ta- und Nb-Schichten zeigt (110)-, (211)- und (220)-Beugungsreflexe für beide Schichtwerkstoffe. Das stärkste Intensitätssignal resultiert von den verhältnismäßig scharfen (110)-Beugungsreflexen ($FWHM_{Ta(110)} = 0,3134^\circ$, $FWHM_{Nb(110)} = 0,2964^\circ$), während im Falle der (220)- und (211)-Beugungsreflexe die Intensitäten niedriger und ihre Halbwertsbreite größer ist ($FWHM_{Ta(220)} = 0,7962^\circ$, $FWHM_{Ta(211)} = 0,6171^\circ$, $FWHM_{Nb(220)} = 0,8256^\circ$, $FWHM_{Nb(211)} = 0,8646^\circ$). Die Ta- und

Nb-Schichten haben ein identisches Wachstumsverhalten auf NiTi-Substraten mit Bezug auf ihre nahezu identischen Röntgenbeugungsdiagramme. Diese Schichten tendieren zu einem Schichtwachstum mit einer (110)-Vorzugsorientierung. In Abbildung 35 sind die Röntgenbeugungsdiagramme für Ta- und Nb-Schichten detaillierter über einen kleinen Winkelbereich von $37^\circ - 40^\circ$ dargestellt.

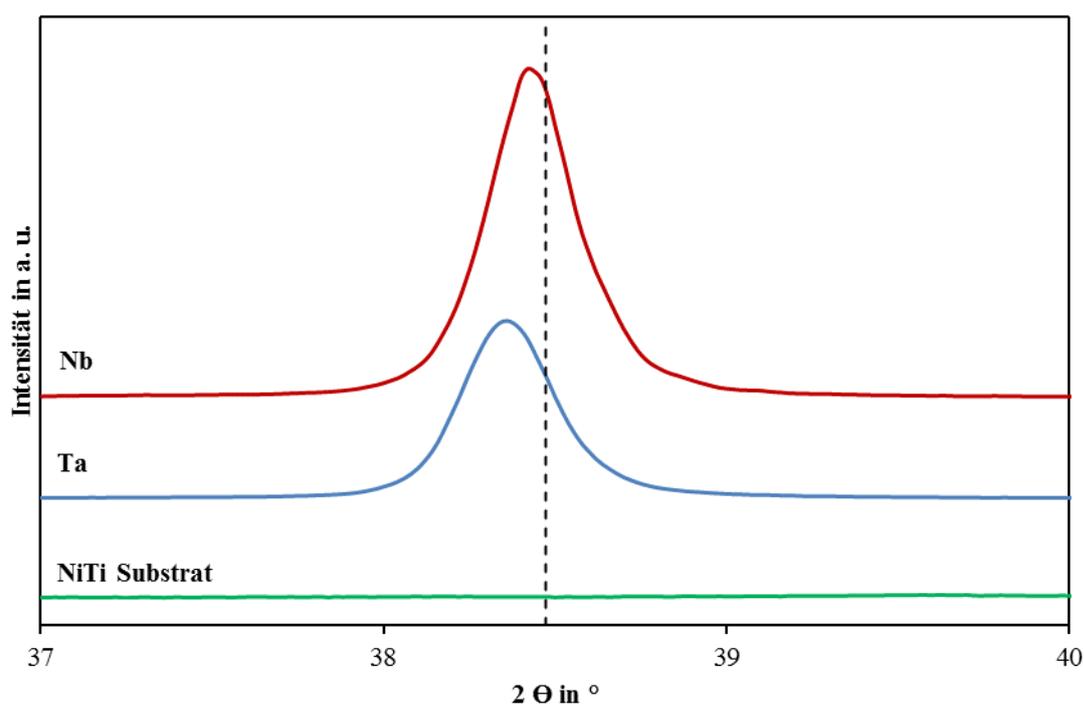


Abbildung 35: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme (Winkelbereich $37^\circ - 40^\circ$) von Ta- und Nb-Einlagenschichten zur Identifizierung der Verschiebung des (110)-Beugungsreflexes gegen die theoretische Position wie in der entsprechenden PDF-Karte spezifiziert (gestrichelte Linie).

Die Darstellung in Abbildung 35 zeigt, dass die (110)-Beugungsreflexe beider Schichtwerkstoffe zu kleineren Beugungswinkeln im Vergleich zur Gleichgewichtsphase (wie in der jeweiligen PDF-Karte spezifiziert) verschoben sind. Eine identische Verschiebung wird auch für die (220)-Beugungsreflexe der beiden Schichten beobachtet. Das Verschieben der Beugungsreflexe zu kleineren Beugungswinkeln bedeutet, dass der Gitterparameter beider Schichtwerkstoffe größer ist als der durch die PDF-Karten spezifizierte Gitterparameter. Die aus den gemessenen Netzebenenabständen errechneten Gitterparameter der Ta- und Nb-Einlagenschichten sind: $a_{Ta} = 0,3316 \text{ nm}$, $a_{Nb} = 0,3310 \text{ nm}$. Dies führt zu einer Abweichung vom theoretischen Gitterparameter: Ta: 0,3 %, Nb: 0,1 %. Demnach kommt es zur Aufweitung der Elementarzelle, der Ta- und Nb-Einlagenschichten im Ver-

gleich zur theoretischen Größe. Mögliche Ursache für diese Gitterdehnung sind Gitterbaufehler in den Schichten, die zu Druck-Eigenspannungen führen (siehe Kapitel 5.2.2). Außerdem ist aus Abbildung 35 ersichtlich, dass die (110)-Beugungsreflexe der Ta-Schichten stärker (d. h. zu kleineren Beugungswinkeln) verschoben sind als die (110)-Beugungsreflexe der Nb-Schichten. Folglich sollten Ta-Schichten höhere Eigenspannungswerte als Nb-Schichten aufweisen. Diese Schlussfolgerung korreliert mit den gemessenen Eigenspannungswerten für Ta- und Nb-Schichten (siehe Kapitel 5.2.2). Darüber hinaus reduziert der größere Gitterparameter der Einlagenschichten ($a_{Ta} = 0,3316 \text{ nm}$, $a_{Nb} = 0,3310 \text{ nm}$) den theoretischen „Größenunterschied“ zwischen dem Gitterparameter der Einlagenschichten und der NiTi-Substrate ($a_{NiTi} = 0,3011 \text{ nm}$). Folglich hat das NiTi-Substrat ebenfalls einen Einfluss auf die Anpassung (Kohärenz) des Gitterparameters der Schichtwerkstoffe. In Abbildung 36 sind die {110}- und {200}-Polfiguren der Ta- und Nb-Schichten auf NiTi-Substraten dargestellt.

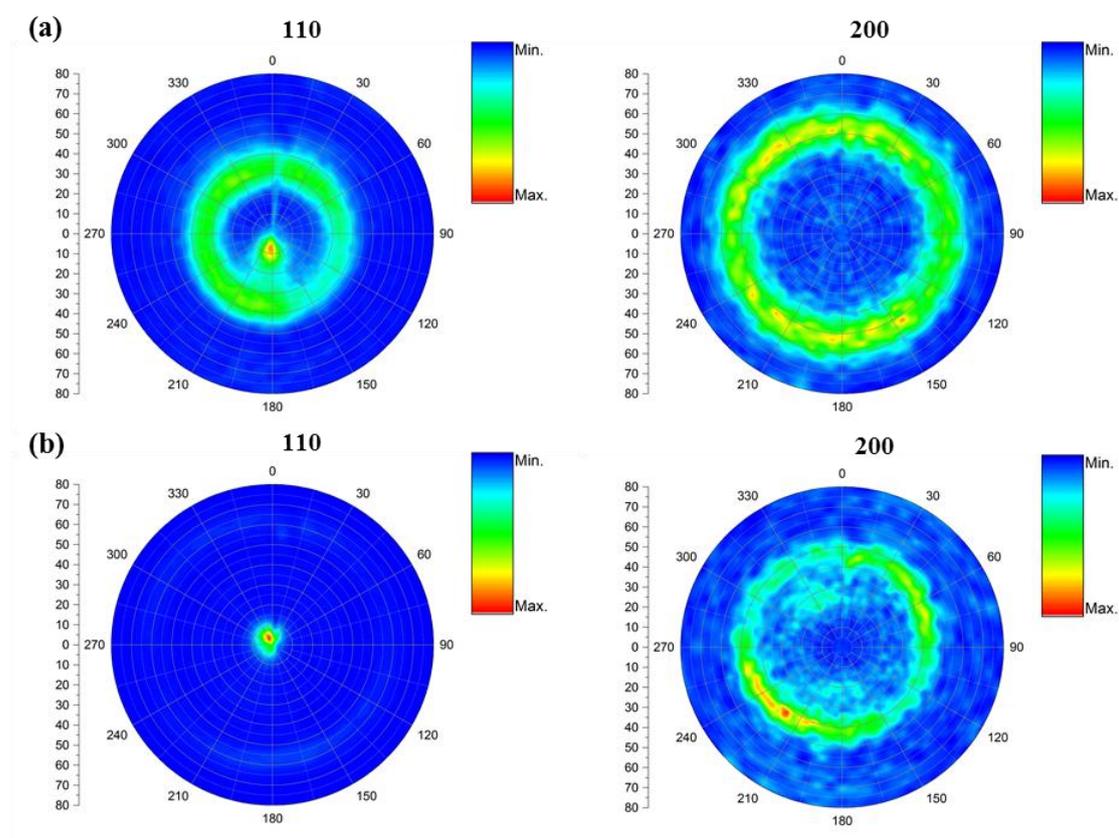


Abbildung 36: Polfiguren der auf NiTi-Substrate abgeschiedenen Einlagenschichten (a) Ta, (b) Nb.

Alle in Abbildung 36 gezeigten Schichten weisen das Vorkommen einer {110}-Fasertextur auf. Verglichen mit den Mo-Schichten (siehe Kapitel 5.1.2) wachsen die Ta- und Nb-Schichten auf NiTi-Legierungen weniger texturiert auf. Dieser Unterschied spiegelt sich

auch in der Korngröße der Schichten wider. Die Ta- und Nb-Schichten haben eine Korngröße von 30 nm - 40 nm und haben somit wesentlich kleinere Körner als die Mo-Schichten (siehe Kapitel 5.1.2). Die Abschätzung der Korngröße erfolgt anhand der (110)-Beugungsreflexe. Die {110}-Fasertextur ist typisch für Schichten krz-Metalle, da die (110)-Orientierung energetisch am günstigsten ist [269].

Die Bruchquerschnitte der beschichteten NiTi-Legierung werden mittels REM untersucht. Die entsprechenden REM-Gefügebilder sind in Abbildung 37 zu sehen.

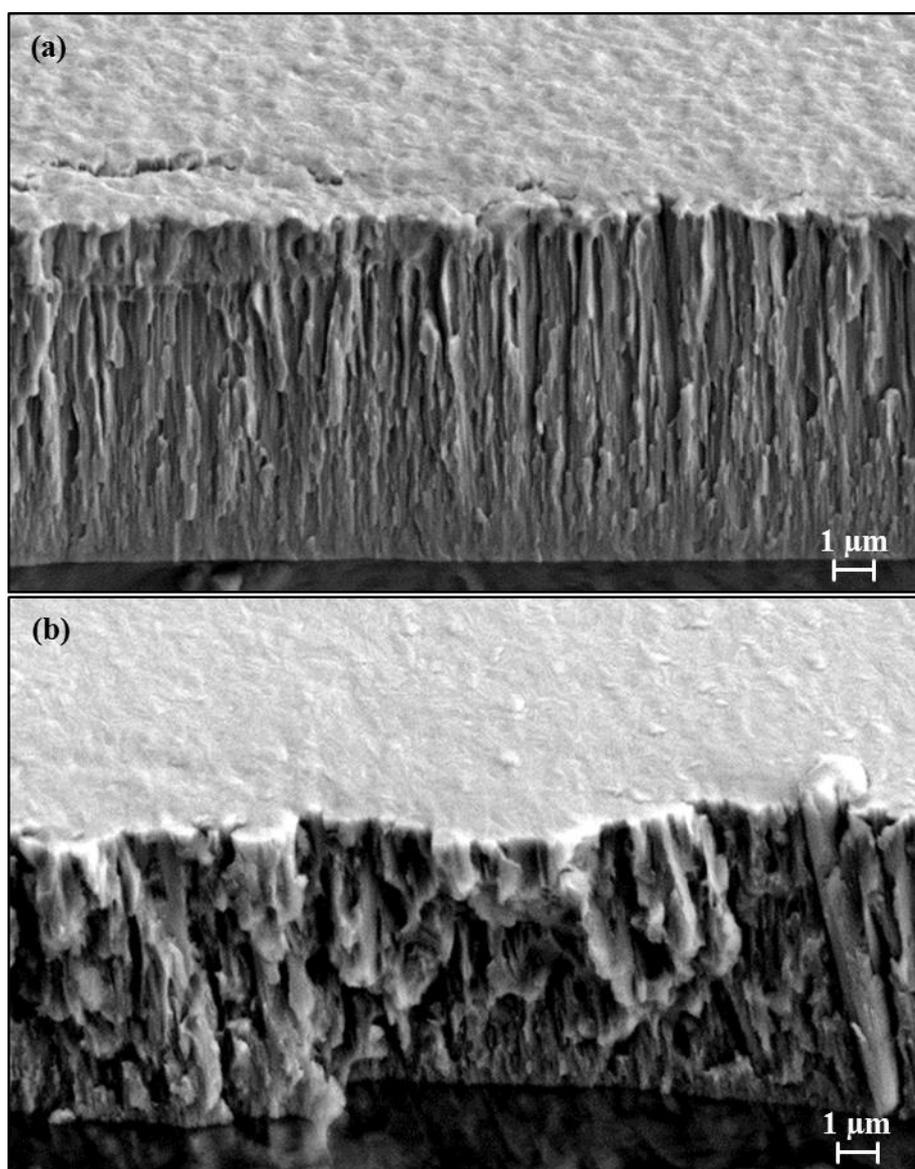


Abbildung 37: REM-Aufnahmen des Bruchquerschnitts metallischer Schichten auf der verwendeten NiTi-Legierung (a) Ta und (b) Nb.

Abbildung 37 veranschaulicht, dass die auf der NiTi-Legierung abgeschiedenen Ta- und Nb-Schichten aus einem dichten Verbund säulenförmiger Körner bestehen. Die Abschätzung der Säulendurchmesser anhand Abbildung 37 liefert folgendes Ergebnis: Ta 370 nm, Nb 630 nm. Es werden unterschiedliche Beobachtungen gemacht: Aus Abbildung 37 ist zu erkennen, dass die abgeschiedenen Schichten eine dichte, relativ glatte Oberfläche aufweisen, die durch die mittels Profilometer gemessenen R_r -Werte bestätigt wird: Ta 159 nm und Nb 104 nm. Die Ta-Schichten (Abbildung 37 (a)) zeigen eine mit dem Strukturzonenmodell nach Thornton und Anders vergleichbare säulenförmige Struktur (Zone T). Außerdem zeigen die Ta-Schichten eine relativ glatte und homogene Bruchfläche mit einem Bruchverlauf entlang der säulenförmigen Körner. Dieses Erscheinungsbild und Bruchverhalten ist dem der in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Mo-Schichten ähnlich und entspricht dem Charakter eines Sprödbruchs. Deshalb kann auf ein ähnliches Verformungs- und Bruchverhalten der Mo- und Ta-Schichten geschlossen werden. Die Nb-Schichten in Abbildung 37 (b) unterscheiden sich deutlich von den Ta-Einlagenschichten. Die auffälligste Beobachtung ist das sehr unterschiedliche Bruchverhalten der Nb-Schichten im Vergleich zu den Ta-Schichten. Die Nb-Schichten zeigen ein unsystematisches Bruchverhalten mit einem regelmäßigen Gefüge von muschelförmigen Bruchzonen, die eine mögliche höhere Duktilität der Nb-Schichten im Vergleich zu den Ta-Schichten andeuten. Außerdem führen große Säulendurchmesser (siehe auch Säulendurchmesser von Ti und Mo in Kapitel 5.1.2) bei den im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenen metallischen Einlagenschichten auf NiTi-Substraten zu einem duktileren Bruchverhalten als kleine Säulendurchmesser. Die beobachteten Unterschiede im Verformungs- und Bruchverhalten der metallischen Schichten sind zum einen auf die Werkstoffigenschaften des Vollmaterials (siehe Tabelle 2) zurückzuführen und zum anderen auf die unterschiedlichen plastischen und elastischen Anteile der Eindringarbeit der beiden Schichtwerkstoffe (siehe Kapitel 5.2.2).

Zusätzlich zu den REM-Aufnahmen des Bruchquerschnitts werden in Abbildung 38 (a) – (c) exemplarisch TEM-Aufnahmen zur Beschreibung der Mikrostruktur der Nb-Schichten betrachtet. In Abbildung 38 (a) - (b) sind Hellfeld-Aufnahmen sowohl an der Grenzfläche zwischen NiTi-Substrat und Nb-Schicht als auch aus einem zentralen Bereich des Querschnitts einer Nb-Schicht dargestellt. Abbildung 38 (c) zeigt eine HRTEM-Aufnahme an der Grenzfläche zwischen NiTi-Substrat und Nb-Schicht sowie das korrespondierende Elektronenbeugungsdiagramm der Nb-Schicht im substratnahen Bereich.

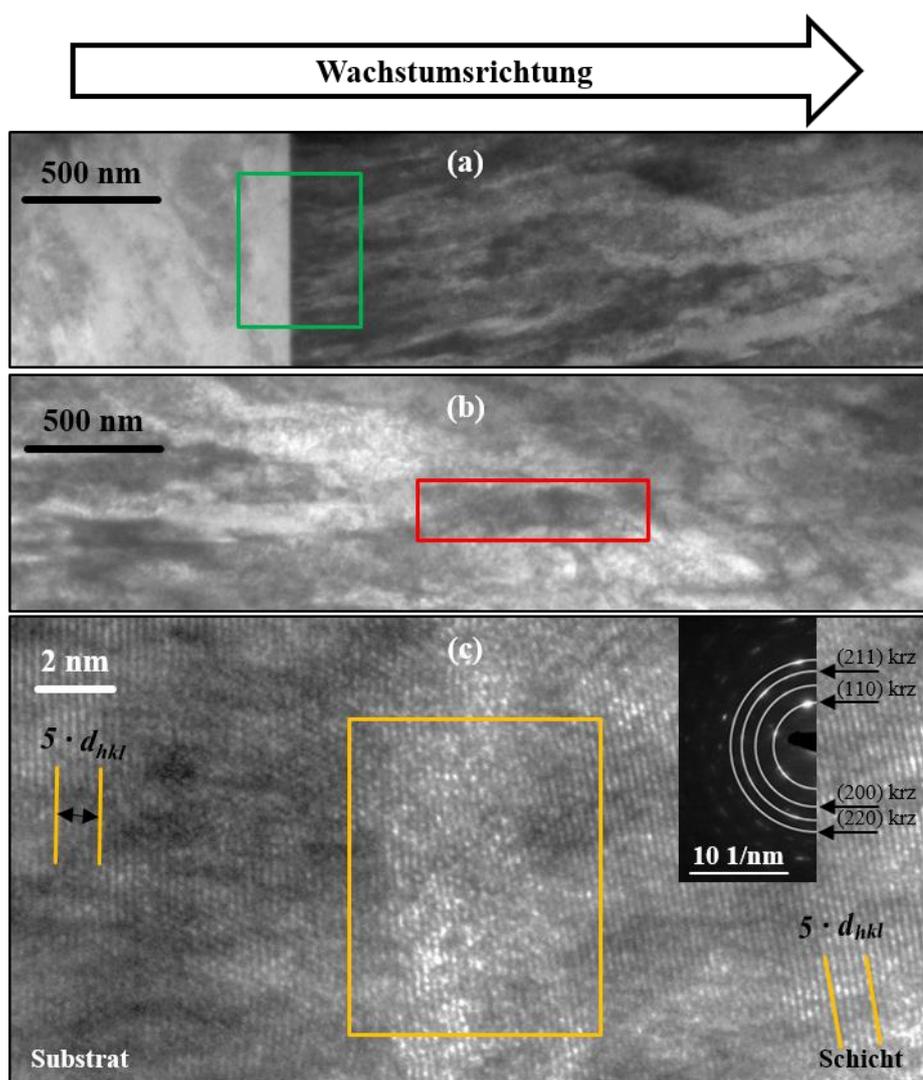


Abbildung 38: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an einer Nb-Schicht auf einem NiTi-Substrat. (a) Hellfeld-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen Nb-Schicht und NiTi-Substrat, (b) Hellfeld-Aufnahme aus einem zentralen Bereich des Querschnitts der Nb-Schicht (c) HRTEM-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen Nb-Schicht und NiTi-Substrat sowie SAED-Beugungsaufnahme der Nb-Schicht. Die farblich markierten Bereiche sind im Text erläutert.

Aufgrund der XRD-Röntgenbeugungsdiagramme ist anzunehmen, dass die Ta- und Nb-Schichten mit ähnlicher Mikrostruktur und Morphologie auf den verwendeten NiTi-Substraten aufwachsen. Deshalb werden nur TEM-Aufnahmen der Nb-Schichten betrachtet. Die auf das NiTi-Substrat abgeschiedene Nb-Schicht zeigt keine kristallographische Orientierung wie beispielsweise eine Epitaxiebeziehung im Bereich der Grenzfläche zum Substrat (Abbildung 38 (a) und Abbildung 38 (c)). Diese Beobachtung ist abgeleitet von der Betrachtung des feinkörnigen Bereiches in Substratnähe (siehe grünes Rechteck in

Abbildung 38 (a)) und der Grenzfläche in Abbildung 38 (c), wo nicht parallel verlaufenden Netzebenen zwischen NiTi-Substrat und Nb-Schicht eindeutig zu sehen sind (siehe orangenes Rechteck in Abbildung 38 (c)). Aus der Hellfeld-Aufnahme in Abbildung 38 (b) (rotes Rechteck) ist ersichtlich, dass die Nb-Schichten mit säulenförmigen Körnern mit einer Länge von $1,5 \mu\text{m}$ aufwachsen und eine regellose Orientierung der Körner aufweisen. Der Abstand zwischen fünf Netzebenen für die Nb-Schicht ist mit $5 \cdot d_{hkl}$ in der HRTEM-Aufnahme gekennzeichnet. Die orangenen Linien kennzeichnen den Verlauf der jeweiligen Netzebenen. Des Weiteren ermöglichen die Beugungsbilder in Abbildung 38 (c) zusätzlich die Bestimmung des Gitterparameters der Nb-Schicht. Die Auswertung der Beugungsbilder liefert einen Gitterparameter von $a_{Nb, \text{Beugung}} = 0,3318 \text{ nm}$ für die abgesetzten Nb-Schichten. Der anhand der Beugungsbilder bestimmte Gitterparameter für die Nb-Schichten ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der XRD Bragg-Brentano Untersuchungen.

5.2.2 Mechanische Eigenschaften der Schichten

Die Bestimmung des Elastizitätsmoduls (elastischer Eindringmodul) der Proben erfolgt mit zwei Indentierungsverfahren auf verschiedenen Größenskalen. Hierfür ist es notwendig, die Querkontraktionszahl der Schichtwerkstoffe festzulegen. Für Ta und Nb werden die folgenden Querkontraktionszahlen verwendet: Ta 0,34 [270], Nb 0,40 [271]. Abbildung 39 zeigt die Werte des Elastizitätsmoduls, die mit dem Verfahren der Mikroindentierung bestimmt werden, für die Ta- und Nb-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde sowie für die unbeschichteten NiTi-Substrate.

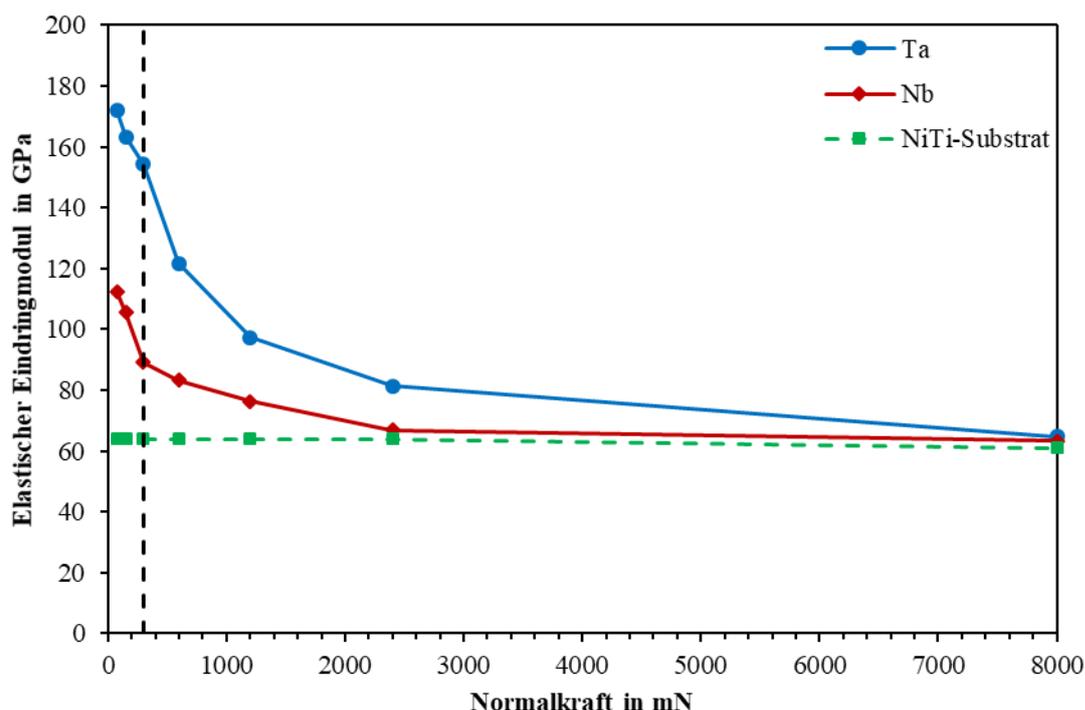


Abbildung 39: Mikroindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die Ta- und Nb-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten und des unbeschichteten NiTi-Substrats in Abhängigkeit der Normalkraft. Die Linie zwischen zwei Laststufen dient ausschließlich der Darstellung und zeigt keinen funktionalen wissenschaftlichen Zusammenhang. Die Bedeutung der vertikalen gestrichelten Linie wird im Text erläutert.

Der arithmetische Mittelwert des Elastizitätsmoduls wird aus mindestens fünf Einzelmessungen bestimmt und ist für unterschiedliche Normalkräfte in Abbildung 39 gezeigt. Die Standardabweichung für den arithmetischen Mittelwert ist für alle in Abbildung 39 gezeigten Laststufen kleiner gleich 10 % des bestimmten Mittelwerts. Aufgrund des Substrateinflusses ist der Elastizitätsmodul des Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbundes für höhere Normalkräfte kleiner und erreicht für die größte aufgebrachte Normalkraft (8000 mN) den Wert des unbeschichteten Substrats. Bei einer Normalkraft von 8000 mN ist die Eindringtiefe des Eindringkörpers immer größer als die Schichtdicke von $10\ \mu\text{m}$. Aus Abbildung 39 ist ersichtlich, dass alle ermittelten Werte für den Elastizitätsmodul der Stoffverbunde grundsätzlich durch das Substrat beeinflusst sind. Das unbeschichtete Substrat hingegen zeigt unabhängig von den Messparametern immer den gleichen Wert, während die beschichteten Proben abhängig von den Messparametern jeweils unterschiedliche Werte zeigen (bis hin zum Extremfall, wie bereits erläutert). Deshalb liefert das Verfahren der Mikroindentierung grundsätzlich eher die Eigenschaften für den Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbund. Die Abnahme der Werte des Elastizitätsmoduls ist

für Ta-beschichtete Proben bei höheren Normalkräften stärker ausgeprägt als für Nb-beschichtete Proben. Aus der Eindringtiefe und Oberflächenrauheit R_t für die abgedruckten Ta- und Nb-Einlagenschichten wird abgeleitet, dass sich 300 mN als Normalkraft für die Mikroindentierung sehr gut eignen. Die Eindringtiefe für die betrachteten Einlagenschichten beträgt bei der Normalkraft von 300 mN: Ta 1480 nm, Nb 1970 nm. Im Vergleich zu den bestimmten R_t -Werten der Einlagenschichten (Ta 159 nm, Nb 104 nm) ist die Oberflächenrauheit deutlich kleiner als 5 % der maximalen Eindringtiefe (siehe Kapitel 4.4). Zusätzlich geht aus Abbildung 39 hervor, dass die Werte des Elastizitätsmoduls bei einer Normalkraft von 300 mN gleichermaßen vom NiTi-Substrat und der jeweiligen Einlagenschicht beeinflusst werden. Für die weitere Betrachtung wird deshalb eine Normalkraft von 300 mN (schwarze, gestrichelte Linie in Abbildung 39) zur vergleichenden Charakterisierung der Ta- und Nb-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde gewählt.

In Abbildung 40 sind die Ergebnisse der Nanoindentierung dargestellt. Wie in Kapitel 4.8.1 ausführlich beschrieben, wird der Elastizitätsmodul der Schichten bei der Nanoindentierung anhand der Belastungskurve unter der Verwendung der kontinuierlichen Kontaktsteifigkeitsmessung (CSM) bestimmt. Hierbei ist die Messung nicht wie bei der Mikroindentierung kraftgeregelt, sondern weggeregelt.

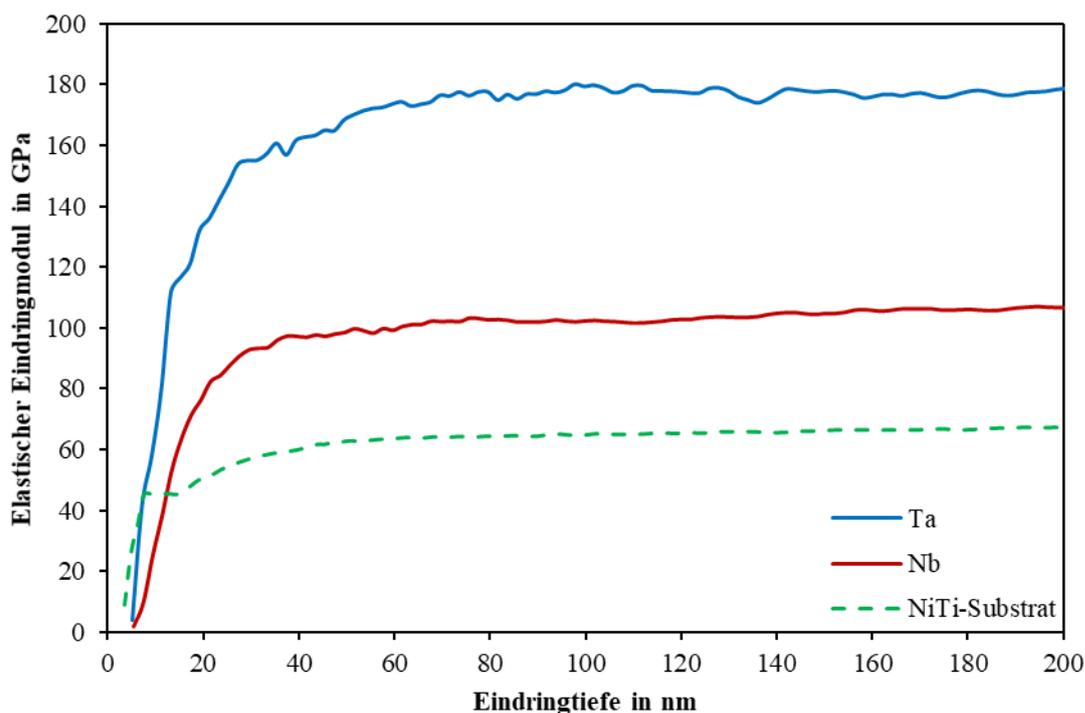


Abbildung 40: Nanoindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die Ta- und Nb-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten und für das unbeschichtete NiTi-Substrat in Abhängigkeit der Eindringtiefe, bis zu einer Eindringtiefe von 200 nm.

In Abbildung 40 ist der arithmetische Mittelwert (mindestens 8 Eindringkurven) des Elastizitätsmoduls von Ta- und Nb-Schichten auf NiTi-Substraten in Abhängigkeit der Eindringtiefe veranschaulicht. Die Kurven des Elastizitätsmoduls sind bis zur maximalen Eindringtiefe von 200 nm gezeigt; dieser Kurvenbereich zeigt die Eigenschaften der metallischen Schichten ohne Substrateinfluss. Dies ist durch das nahezu konstante Plateau der Kurven (nach Überschreitung einer gewissen Mindesteindringtiefe) in Abbildung 40 verifiziert. Der erste Abschnitt der in Abbildung 40 gezeigten Kurven wird für die Auswertung bezüglich des Elastizitätsmoduls ignoriert. Während der ersten etwa 60 nm Eindringtiefe nimmt der Wert für den Elastizitätsmodul kontinuierlich zu und erreicht dann seinen konstanten Wert. Diese anfängliche Zunahme des Elastizitätsmoduls und der Schnittpunkt der Kurven mit der x-Achse (Eindringtiefe) bei Werten größer als 0 nm sind durch die auf der Oberfläche befindlichen dünnen, nativen Oxidschicht und einer CH_x -Schicht zu beschreiben. Vor allem bei sehr geringen Eindringtiefen (< 15 nm) ist der Einfluss dieser natürlichen Schichten auf das Messergebnis sichtbar. Der signifikante Einfluss auf den anfänglichen Bereich der Kurven ist durch Oberflächeneffekte wie beispielsweise Rauheit und / oder durch die Spitzenkalibrierung des Eindringkörpers zu erklären. Folglich ist der Elastizitätsmodul für Ta- und Nb-Schichten bei Eindringtiefen

größer als diese ca. 60 nm und bis zu einer maximalen Eindringtiefe von 200 nm unabhängig von der Eindringtiefe. In Tabelle 8 sind die mittels Mikro- und Nanoindentierung experimentell bestimmten Werte des Elastizitätsmoduls zusammengefasst und mit den Werten für das Vollmaterial aus Tabelle 2 verglichen.

Tabelle 8: Vergleich zwischen dem Elastizitätsmodul aus der Literatur und den durch die Mikro- und Nanoindentierung gemessenen Werten. SD steht für Standardabweichung.

Werkstoff	Vollmaterial <i>E</i> in GPa	Mikroindentierung (Schicht/NiTi)		Nanoindentierung (Schicht)	
		<i>E</i> in GPa	SD in GPa	<i>E</i> in GPa	SD in GPa
Ta	188 [47]	154	± 14	176	± 14
Nb	105 [51]	89	± 6	109	± 4
NiTi (Austenit)	70 [44]	64	± 4	66	± 1

Die Werte für die Mikroindentierung resultieren aus einer aufgebrachten Normalkraft von 300 mN und beschreiben die beschichteten Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde. Die aus der Nanoindentierung abgeleiteten Werte beschreiben dagegen die metallischen Schichten für eine Eindringtiefe von 200 nm. Tabelle 8 bestätigt, dass die Ergebnisse der Mikro- und Nanoindentierung vergleichbar sowie ergänzend zu einander sind, weil die ermittelten Werte des Elastizitätsmoduls für die NiTi-Substrate (Vollmaterial) für beide Methoden, im Rahmen der Messgenauigkeit, identisch sind. Darüber hinaus stimmen die gemessenen Werte des Elastizitätsmoduls für NiTi sehr gut mit den in Tabelle 2 aufgeführten Werten für Vollmaterial überein. Die Werte des Elastizitätsmoduls für die Ta- und Nb-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde sind immer signifikant größer als die Werte von NiTi (Vollmaterial). Dies zeigt einen starken Einfluss der metallischen Schichten (Dicke: 10 µm) auf die Stoffverbunde. Gleichzeitig ist für die Werte des Elastizitätsmoduls aus der Mikroindentierung zu beobachten, dass diese deutlich kleiner sind als für das reine Metall (Vollmaterial). Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass die gemessenen Werte durch das NiTi-Substrat (Dicke: 1000 µm) stark beeinflusst sind. Dagegen zeigen die mittels Nanoindentierung gemessenen Werte des Elastizitätsmoduls gute Übereinstimmung mit den in Tabelle 2 aufgeführten Werten. Diese Übereinstimmung bestätigt, dass die Nanoindentierung für die Bestimmung der Schichteigenschaften ohne Substrateinfluss verwendet werden kann. Der im Vergleich zu den Nb-Schichten und NiTi-Substraten relativ große Fehler (Standardabweichung) für Ta-Schichten in Tabelle 2 ist auf die größere Oberflächenrauheit der Ta-Schichten zurückzuführen.

Um weitere Erkenntnisse über die auf NiTi-Substraten abgeschiedenen Ta- und Nb-Einlagenschichten zu erhalten, wird zusätzlich anhand der gemessenen Last-Eindringkurven der Nanoindentierung der elastische und plastische Anteil der Eindringarbeit bestimmt. Außerdem kann anhand des Verlaufs der Last-Eindringkurven eine qualitative Aussage über die Schichtwerkstoffe gemacht werden. Das Bestimmen des elastischen und plastischen Anteils der Eindringarbeit (W_{elast} und W_{plast}) erfolgt exemplarisch an den in Abbildung 41 gezeigten Last-Eindringkurven (Nanoindentierung) für Ta- und Nb-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten.

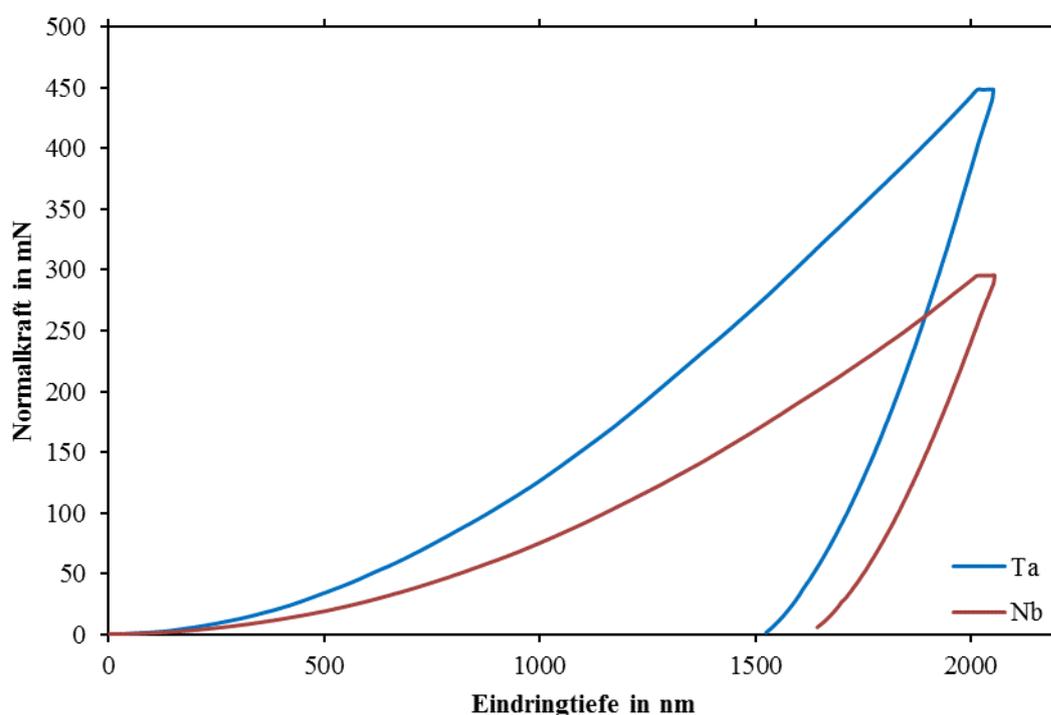


Abbildung 41: Nanoindentierung: Exemplarische Last-Eindringkurven zur Bestimmung des elastischen und plastischen Anteils der Eindringarbeit für Ta- und Nb-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten.

Die in Abbildung 41 dargestellten Last-Eindringkurven für Ta- und Nb-Schichten zeigen einen deutlich unterschiedlichen Kurvenverlauf. Somit lässt sich anhand des Kurvenverlaufs auf ein unterschiedliches Werkstoffverhalten bei mechanischer Belastung durch den Eindringkörper schließen. Zur Berechnung von W_{elast} und W_{plast} werden für die Ta-Schichten die folgenden Näherungsfunktionen für die Be- (13) und Entlastungskurve (14) angewendet:

$$y = 0,59427 - 0,01015 \cdot x + 1,63818 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 - 2,50582 \cdot 10^{-8} \cdot x^3 \quad (13)$$

$$y = 3924,36996 - 6,41935 \cdot x + 0,00316 \cdot x^2 - 4,17427 \cdot 10^{-7} \cdot x^3 \quad (14)$$

Das Bestimmen der Fläche unter der Belastungskurve (13) für Ta erfolgt mit folgenden Integrationsgrenzen: [0;2051]. Die Fläche unter der Entlastungskurve (14) für Ta wird mit den Integrationsgrenzen [1524; 2051] berechnet. Somit ergibt sich für Ta-Schichten: $W_{plast} \sim 71 \%$, $W_{elast} \sim 29 \%$. Eine identische Bestimmung der Anteile der Eindringarbeit erfolgt für die Nb-Schichten. Die Be- (15) und Entlastungskurve (16) der Nb-Schichten wird durch die folgenden Funktionen angenähert:

$$y = 0,51812 - 0,0076 \cdot x + 9,21738 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 - 8,7406 \cdot 10^{-9} \cdot x^3 \quad (15)$$

$$y = 6777,79606 - 10,66298 \cdot x + 0,00529 \cdot x^2 - 7,96485 \cdot 10^{-7} \cdot x^3 \quad (16)$$

Das Bestimmen der Fläche unter der Belastungskurve (15) für Nb erfolgt mit folgenden Integrationsgrenzen: [0;2056]. Die Fläche unter der Entlastungskurve (16) für Nb wird mit den Integrationsgrenzen [1644; 2056] berechnet. Somit ergibt sich für Nb-Schichten: $W_{plast} \sim 76 \%$, $W_{elast} \sim 24 \%$. Die Anteile der Eindringarbeit zeigen, dass Nb-Schichten auf NiTi-Substraten einen höheren plastischen Verformungsanteil aufweisen als Ta-Schichten auf NiTi-Substraten. Abbildung 42 zeigt die Nennspannungs-Totaldehnungs-Kurven für Ta- und Nb-Vollmaterial aufgezeichnet bei Raumtemperatur.

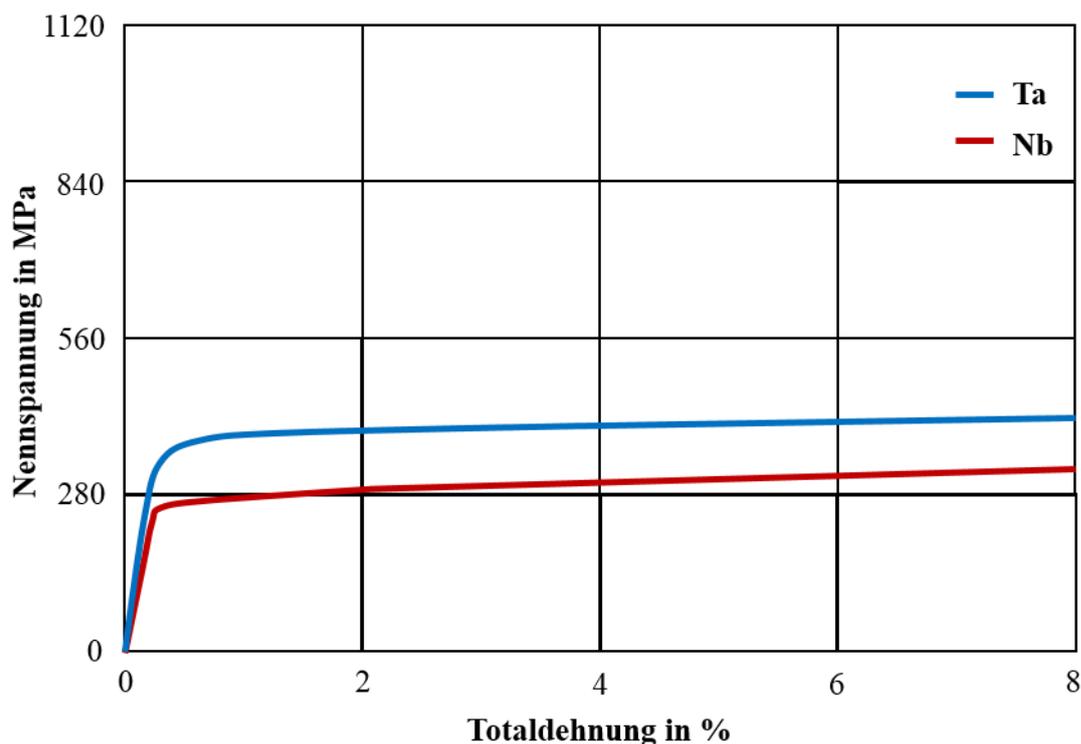


Abbildung 42: Nennspannungs-Totaldehnungs-Kurven für Ta- und Nb-Vollmaterial aufgezeichnet bei Raumtemperatur [272].

In Abbildung 42 ist deutlich zu erkennen, dass die plastische Verformung bei Nb bei niedrigeren Nennspannungen (geringere äußere Kraft) eintritt als bei Ta. Folglich ist es plausibel, dass W_{plast} bei Nb-Schichten größer ist als W_{plast} bei Ta-Schichten.

Neben den soeben vorgestellten Ergebnissen bezüglich des Elastizitätsmoduls und dem Verformungsverhalten der Ta- und Nb-Schichten, ist die Haftfestigkeit ein wichtiger Faktor für die Funktionalität der Schichten. Die Haftfestigkeit der metallischen Schichten wird exemplarisch anhand der Ta- und Nb-Einlagenschichten nachgewiesen. Die Mikroindenterung kann zusätzlich verwendet werden, um die Schichthaftung auf dem Substrat qualitativ zu beurteilen. Hierzu wird eine Normalkraft von 8000 mN aufgebracht. Die nach einer Kraftaufbringung von 8000 mN zurückbleibenden Eindrücke sind in Abbildung 43 dargestellt.

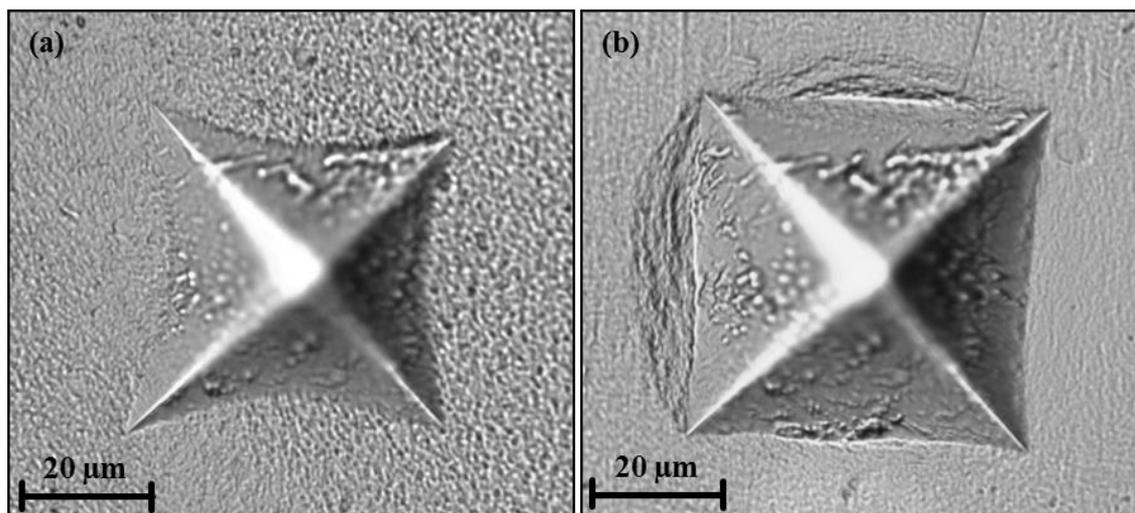


Abbildung 43: Lichtmikroskopische-Aufnahmen der verbleibenden Eindrücke in metallischen Einlagenschichten nach der Mikroindentierung mit einer Normalkraft von 8000 mN und einer Eindringtiefe $> 10 \mu\text{m}$. (a) Ta, (b) Nb

In Abbildung 43 (a) und (b) sind definierte Vickers-Eindrücke in den Ta- und Nb-Schichten sichtbar. Jedoch zeigen die beiden Schichten unterschiedliches Werkstoffverhalten. Bei Ta lässt die Form des Eindrucks darauf schließen, dass der Werkstoff nach dem Entlasten nachgibt und in Richtung des Zentrums des Eindrucks fließt. Die Form des Eindrucks in den Nb-Schichten lässt vermuten, dass der Werkstoff während der Belastung an den Rändern des Eindrucks gestaucht wird. Ist die aufgebrachte Normalkraft bei der Indentierung groß genug, ist die Eindringtiefe größer als die Schichtdicke und der Eindringkörper durchstößt die Grenzfläche zwischen Schicht und NiTi-Substrat. In diesem skizzierten Fall entwickeln sich hohe Schubspannungen im Bereich der Grenzfläche, die bei geringer Haftfestigkeit der Schichten zur Schichtablösung führen [273]. Abbildung 43 zeigt weder Schichtablösung noch Risse für beide Schichtwerkstoffe. Diese Beobachtungen weisen auf eine hohe Haftfestigkeit und Zähigkeit der abgeschiedenen metallischen Einlagenschichten auf NiTi-Substraten hin.

Weitere Erkenntnisse über die Haftfestigkeit und Kohäsion der metallischen Schichten auf NiTi-Formgedächtnislegierungen liefert der Ritztest. Abbildung 44 zeigt die resultierenden Ritzspuren von (a) Ta- und (b) Nb-Schichten auf NiTi-Substraten.

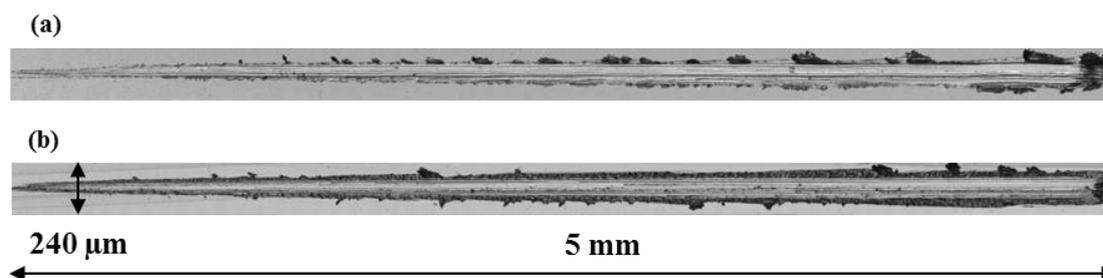


Abbildung 44: Resultierende Ritzspuren einer Rockwell Prüfspitze (Spitzenradius: $200\ \mu\text{m}$), die mit linear ansteigender Kraft ($0 - 30\ \text{N}$) über die Schichtoberfläche geführt wird: (a) Ta- und (b) Nb-Schichten auf NiTi-Substraten.

Die Ta- und Nb-Schichten zeigen große plastische Verformung. Weder Ausbeulen, Splintern noch Brechen der Schichten ist in Abbildung 44 zu erkennen. Die Ta- und Nb-Schichten zeigen lediglich Späne entlang der Kanten und am Ende der Ritzspur. Das Bilden von Spänen ist üblicherweise das Ergebnis einer abrasiven Beanspruchung. Die Beobachtung großer plastischer Verformungen der metallischen Schichten auf NiTi-Legierungen ist in Übereinstimmung mit den Arbeiten von *Bull* [218,219] und findet eine Erklärung in der Tatsache, dass sowohl das NiTi-Substrat als auch die metallischen Schichten (im Vergleich zu Verschleißschutz- oder Hartstoffschichten) sehr weich sind. Der Ritztest bestätigt somit die hohe Haftfestigkeit und Zähigkeit der metallischen Schichten auf NiTi-Substraten, weil die Schichten weder bezüglich Adhäsion und Kohäsion ernsthaft beschädigt sind. Der Ritztest wird überwiegend für Hartstoffschichten verwendet. Es ist zu beachten, dass die für den Ritztest gezeigten Ergebnisse in Übereinstimmung mit dem Holleck'schen Dreieck [274,275] sind, welches den Schichtwerkstoffen mit einem hohen metallischen Bindungsanteil eine gute Haftfestigkeit vorhersagt.

Zusätzlich zur Haftfestigkeit der Schichten spielen die Eigenspannungswerte der metallischen Schichten eine wichtige Rolle bei der Schichtentwicklung. Eine vergleichende Analyse der Eigenspannungswerte für die Ta- und Nb-Schichten zeigt, dass diese Schichtwerkstoffe mit Druck-Eigenspannungen auf Si(100)-Substraten aufwachsen: Ta $567\ \text{MPa}$ und Nb $118\ \text{MPa}$. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der Arbeit von *Nix* [227].

Die Beurteilung der mechanischen Belastbarkeit und Verformung der mit Ta und Nb beschichteten NiTi-Proben erfolgt mittels Zugversuchen am jeweiligen Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbund. Abbildung 45 (a) zeigt die Zugversuchskurven für eine Totaldehnung

bis 6 % und (b) die Kurven für das zyklische Belasten für die Ta- (blaue Kurve) und Nb-Schicht (rote Kurve) / NiTi-Substrat-Stoffverbunde sowie für die mechanisch polierten, unbeschichteten NiTi-Substrate (grüne, gestrichelte Kurve). Die spannungsinduzierte Phasenumwandlung der NiTi-Legierung (Austenit zu Martensit), welche in Abbildung 45 (a) gezeigt ist, benötigt eine Aktivierungsspannung von ungefähr 350 MPa. Diese ist höher als die obere Plateauspannung von ungefähr 300 MPa. Deshalb ist vor dem oberen Plateau eine Spannungsspitze erkennbar. Bei einer Totaldehnung von 6 % wird die Zugprobe entlastet und der spannungsinduzierte Martensit vollzieht die Rückumwandlung in den Austenit. Diese untere Plateauspannung beträgt sowohl für die unbeschichtete als auch für die beschichtete NiTi-Legierung etwa 130 MPa. Die obere und untere Plateauspannung wird gemäß der ASTM F2516-14 bei einer Totaldehnung von 3 % respektive 2,5 % bestimmt. Der Vergleich zwischen Abbildung 45 (a) und Abbildung 45 (b) führt zu der Erkenntnis, dass die spannungsinduzierte Phasenumwandlung (Austenit zu Martensit) von der Belastungsgeschwindigkeit abhängt, da in Abbildung 45 (b) das obere Umwandlungsplateau bei einer Totaldehnung von 1,5 % nicht existiert. Die in Abbildung 45 (b) dargestellte Nennspannungs-Totaldehnungs-Kurve für das unbeschichtete NiTi-Substrat (grüne, gestrichelte Kurve) zeigt das Werkstoffverhalten bis zum Bruch (der nach 12900 Zyklen unter der gewählten Belastung auftritt). Um eine identische Zyklenzahl und somit die Vergleichbarkeit der Messungen für jede Zugprobe zu gewährleisten, muss ein vorzeitiges Brechen der beschichteten Proben verhindert werden. Deshalb wird eine Belastung von 8000 Zyklen für jede beschichtete Zugprobe gewählt. Abbildung 45 (b) zeigt, dass mit wachsender Zyklenzahl die Hysteresebreite abnimmt, der Elastizitätsmodul von NiTi sich auf einen Wert, der vergleichbar mit der Austenitphase ist, erhöht und sich gleichzeitig der Spannungsbereich vergrößert. Dieses beschriebene Verhalten ist typisch für unbeschichtete NiTi-Formgedächtnislegierungen. Die Ursache für dieses NiTi-spezifische Ermüdungsverhalten ist auf die Erhöhung der Versetzungsdichte in Nähe der Korngrenzen oder der $Ti_4Ni_2O_x$ -Partikel zurückzuführen [261,276].

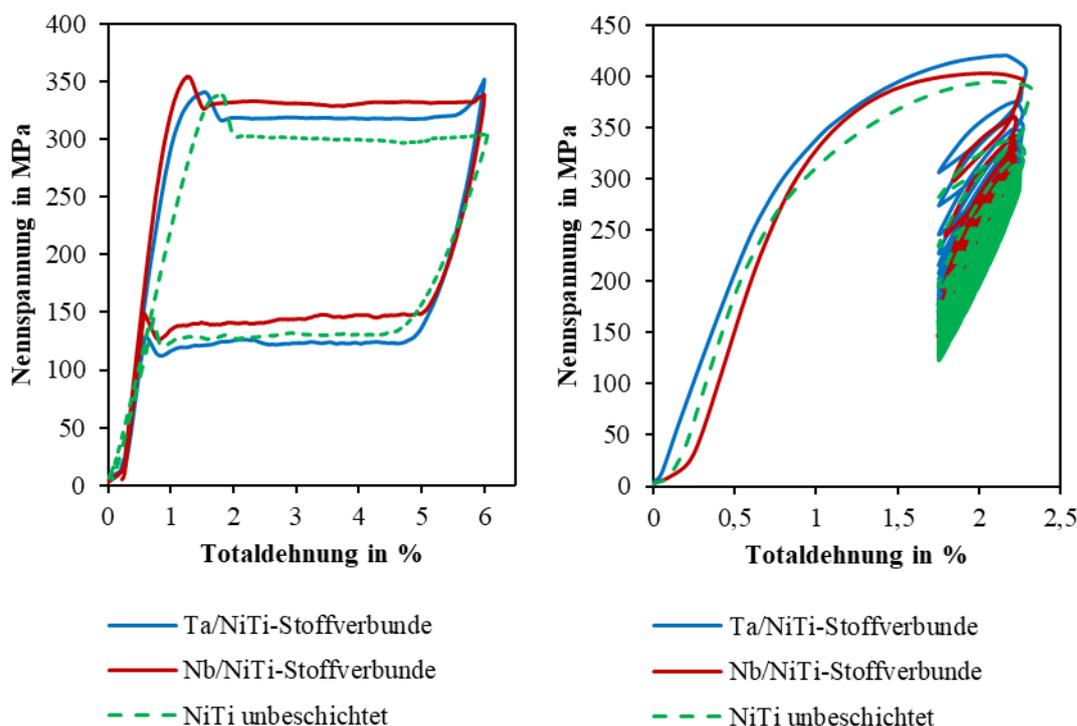


Abbildung 45: Zugversuche an Ta und Nb beschichteten sowie unbeschichteten NiTi-Substraten. (a) Zugversuchskurven bis zur Totaldehnung von 6 % und (b) Zugversuchskurven für das zyklische Belasten der Proben.

Aufgrund der hier gewählten Testbedingungen für den Zugversuch und dem Schicht/Substrat-Dickenverhältnis (1:100) sind die Nennspannungs-Totaldehnungs-Kurven in Abbildung 45 hauptsächlich vom NiTi-Substrat beeinflusst. Aus diesem Grund ist es maßgeblich, die Kurven der unbeschichteten NiTi-Legierung zu beschreiben, weil die hier aufgebrauchten metallischen Schichten die Kurven nicht signifikant verändern, wie Abbildung 45 bestätigt. Die für die Phasenumwandlung (Austenit zu Martensit) benötigte Spannung unterscheidet sich nur geringfügig von der der unbeschichteten NiTi-Substrate: Sie beträgt für NiTi 301 MPa, für Nb-beschichtete NiTi-Stoffverbunde 330 MPa, und für Ta-beschichtete NiTi-Stoffverbunde 319 MPa (ergänzend sind hier noch die Daten für W- und Ti-beschichtete Stoffverbunde angegeben: 309 MPa für W-beschichtete Proben, 316 MPa für Ti-beschichtete Proben). Jedoch sind diese Abweichungen vernachlässigbar, weil sie in der erlaubten Toleranz (Fehler) der verwendeten Kraftmessdose (50 kN) liegen. Die gleiche Annahme beziehungsweise Erkenntnis gilt für das untere Umwandlungsplateau in Abbildung 45 (a). Außerdem zeigt Abbildung 45 (b) keine relevanten Unterschiede im Kurvenverlauf zwischen unbeschichteten NiTi-Substraten und dem jeweiligen

beschichteten Stoffverbund. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen der Ta-Einlagenschichten sind vor dem Zugversuch, nach der Totaldehnung (bis 6 %) und nach der Totaldehnung sowie zyklischer Belastung in Abbildung 46 dargestellt.

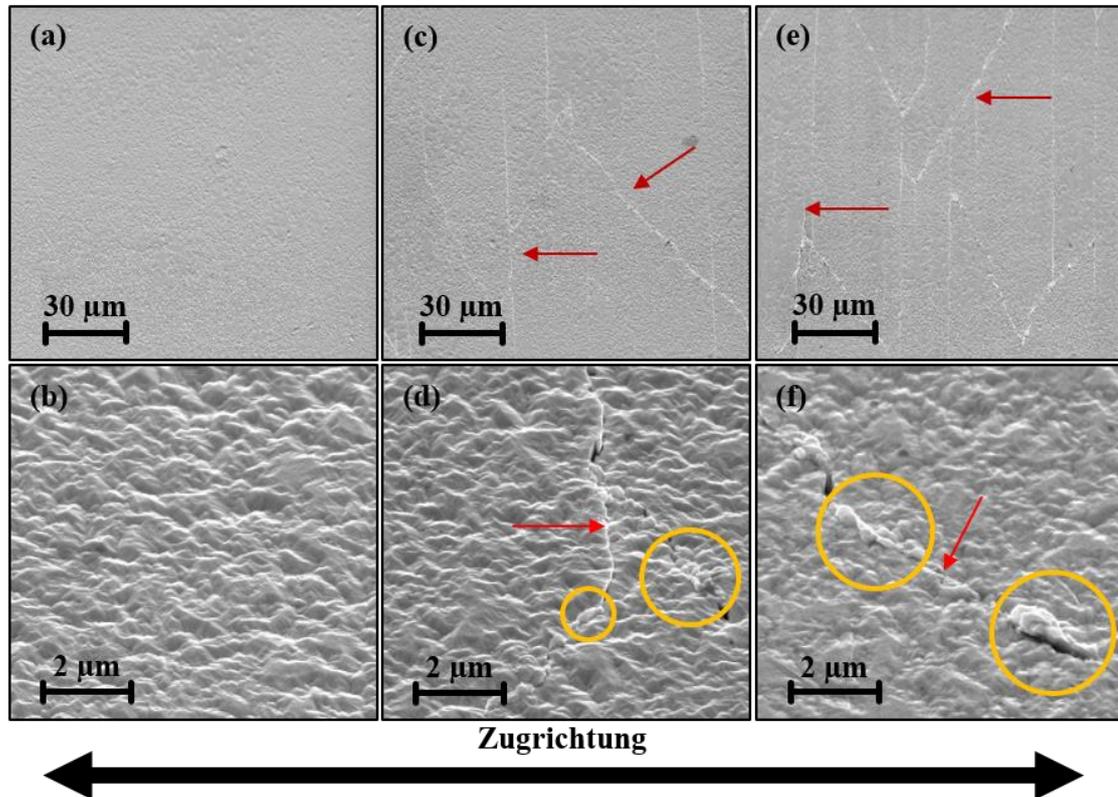


Abbildung 46: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Ta-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach Totaldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung.

Die Ta-Schichten zeigen nach dem Beschichtungsprozess eine relativ raue, dennoch defektfreie Oberfläche (siehe Abbildung 46 (a) und (b)). Nach der Zugbelastung bis 6 % Totaldehnung des Ta/NiTi-Stoffverbundes sind bereits deutlich Risse in der Ta-Schicht zu erkennen, die mit einem roten Pfeil in Abbildung 46 (c) und (d) markiert sind. Die Risse verlaufen sowohl orthogonal als auch unter einem Winkel von ungefähr 45° zur Zugrichtung. Es ist intergranulares Schichtversagen zu beobachten. Im Bereich der Risse sind in Abbildung 46 (d) erste Materialaufwürfe sichtbar (orangefarbene Kreise). Durch das anschließende zyklische Belasten des Ta/NiTi-Stoffverbundes bilden sich zusätzliche Risse aus, die das bereits vorhandene Rissnetzwerk merklich vergrößern (Abbildung 46 (e)). Es sind keine Aufwölbungen an den Rissen nach der zyklischen Belastung zu erkennen. Deshalb ist die Rissbildung auf lokales Versagen (hohe Dehnung und Einschnürung) der Schicht zurückzuführen. Jedoch hat sich der Materialaufwurf im Bereich

der Risse nach der zyklischen Belastung im Vergleich zur statischen Belastung vergrößert (siehe Abbildung 46 (f) orangene Kreise).

Abbildung 47 veranschaulicht die mechanische Belastbarkeit der Nb-Schichten auf NiTi-Substraten in analoger Weise.

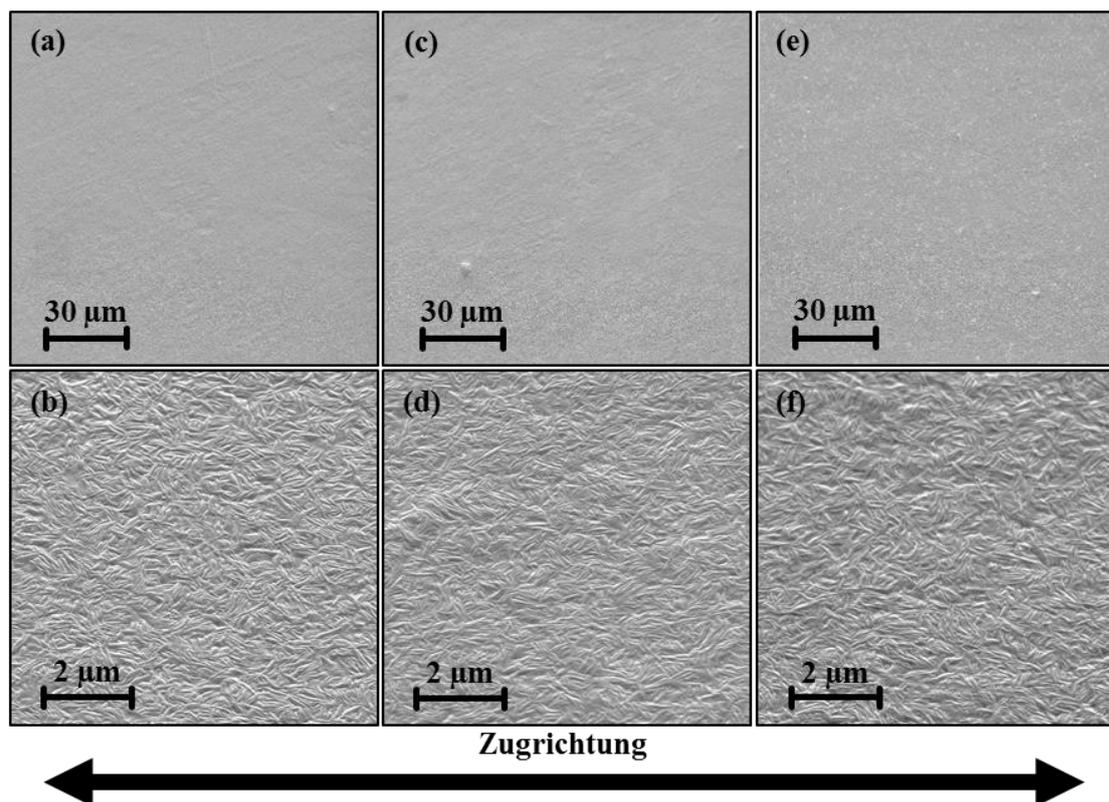


Abbildung 47: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Nb-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach Totaldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung.

Die hier gewählte mechanische Belastung und Verformung der Nb/NiTi-Stoffverbunde führt zu keinerlei Versagen der Nb-Schichten. Weder nach der Totaldehnung bis 6 % (Abbildung 47 (c) und (d)) noch nach anschließendem zyklischen Belasten des zuvor gedehnten Stoffverbundes (Abbildung 47 (e) und (f)) sind Rissbildung oder andere Schadensmuster zu erkennen. Aus Abbildung 47 (a) - (f) ist ersichtlich, dass die Nb-Schichten auf NiTi eine glatte und defektfreie Oberfläche aufweisen. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die abgeschiedenen Nb-Schichten eine höhere Duktilität als die Ta-Schichten auf NiTi-Legierungen aufweisen, da sie keine Rissbildung nach der Zugbelastung bis 6 % Totaldehnung zeigen. Darüber hinaus zeigen die Nb-Schichten im Vergleich zu den Ta-Schichten auch keine Materialermüdung als Konsequenz der zyklischen Belastung, da

keine zusätzlichen Risse in den Nb-Schichten entstehen. Aufgrund des wachsenden Rissnetzwerks der Ta-Schichten als Folge der zyklischen Belastung ist von einer niedrigeren Dauerfestigkeit (Lebensdauer) der Ta-Schichten im Vergleich zu den Nb-Schichten auszugehen. Die Ta- und Nb-Einlagenschichten zeigen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen gemessenem Elastizitätsmodul und der Rissbildung als Folge der uniaxialen mechanischen Belastung. Die abgeschiedenen Nb-Schichten haben im Gegensatz zu den Ta-Schichten einen geringeren Elastizitätsmodul und zeigen keine Risse nach der statischen sowie zyklischen Belastung. Außerdem besteht ein Zusammenhang zwischen dem plastischen Anteil der Eindringarbeit und dem möglichen Schichtversagen nach der Zugbelastung. Die auf NiTi-Legierungen abgeschiedenen Nb- und Ti- (siehe Kapitel 5.1.4) Einlagenschichten weisen einen höheren plastischen Anteil der Eindringarbeit (W_{plast}) auf als die auf NiTi-Substraten abgeschiedenen Ta-Einlagenschichten. Des Weiteren hat bei zyklischen Belastungen oberhalb der Dehngrenze $R_{p0,2}$ (Ta und Nb $\sim 0,7\%$ siehe Abbildung 42) der plastische Anteil der Verformung einen entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer. Hier ist aufgrund der Dominanz der plastischen Amplituden (ϵ_a) die Duktilität des Werkstoffs (beispielsweise charakterisierbar durch die Bruchdehnung) von entscheidender Bedeutung für die erreichbare Lebensdauer [277–279]. Somit ist nachvollziehbar, weshalb Nb- und Ti-Einlagenschichten im Gegensatz zu Ta-Einlagenschichten sowohl nach der Totaldehnung bis 6 % als auch nach der zyklischen Belastung keine Versagensformen zeigen. Die REM-Aufnahmen (Abbildung 46 (b), (d) und (f) und Abbildung 47 (b), (d) und (f)) der Oberfläche der Ta- und Nb-Schichten liefern eine unterschiedliche Oberflächenstruktur für beide Schichtwerkstoffe. An der Oberfläche der Ta-Schichten zeichnet sich eine „hügelige“, raue Struktur ab, wohingegen die Oberfläche der Nb-Schichten kleine Nadeln beziehungsweise eine Webstruktur zeigt. Somit führt die „hügelige“ Struktur der Ta-Schichten zu einer höheren Rauheit als die kleinen Nadeln auf der Oberfläche der Nb-Schichten. Des Weiteren ist aus Abbildung 46 (a) – (f) und Abbildung 47 (a) – (f) ableitbar, dass sich sowohl Ta- als auch Nb-Schichten unter Zugbelastung nicht von den NiTi-Legierungen ablösen. Diese gute Haftfestigkeit wird sowohl durch die Mikroindentierung (8000 mN) als auch durch den Ritztest für metallische Einlagenschichten bestätigt.

5.2.3 Phasenumwandlung und Umwandlungstemperatur der beschichteten NiTi-Legierung

Um den potentiellen Einfluss der Ta- und Nb-Schichten auf das Umwandlungsverhalten von NiTi-Legierungen bewerten zu können, sind in Abbildung 48 die Ergebnisse der DSC-Messungen zusammengestellt. Das mechanisch polierte, unbeschichtete NiTi-Substrat ist mit der grünen gestrichelten Linie gekennzeichnet und repräsentiert den Ausgangszustand der NiTi-Legierung. Zusätzlich dazu zeigt Abbildung 48 die Messkurven für die mit Ta (blau) und Nb (rot) beschichteten NiTi-Substrate.

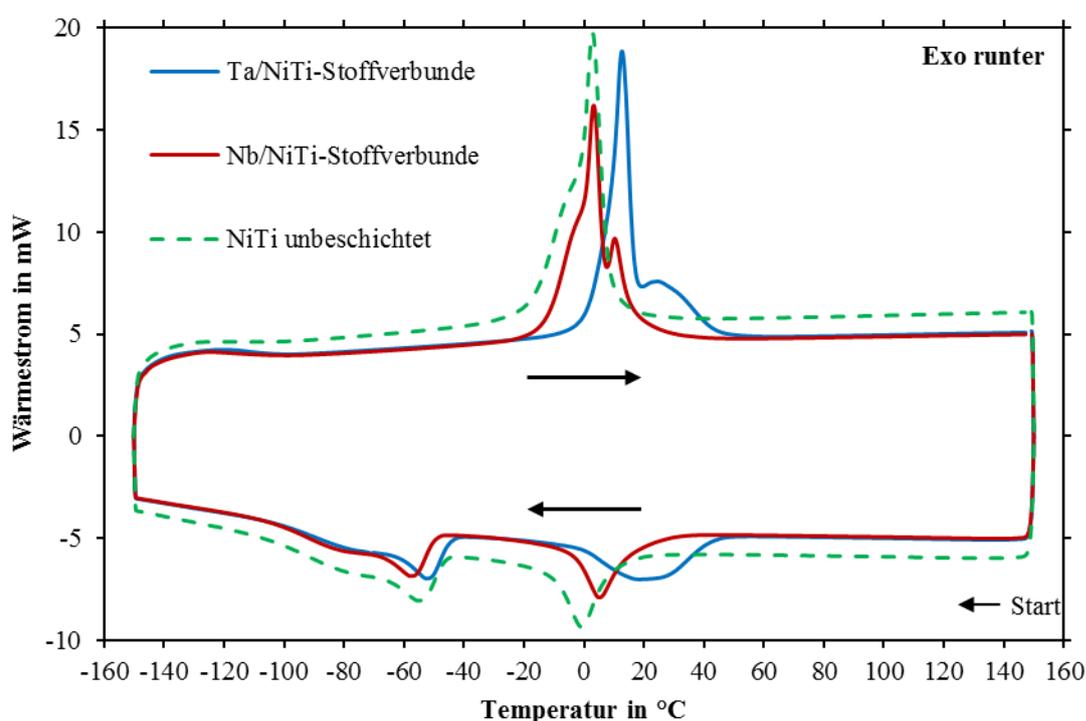


Abbildung 48: DSC-Messkurven des unbeschichteten, polierten NiTi Substrates sowie von beschichteten NiTi-Substraten (beschichtet mit Ta- und Nb-Einlagenschichten).

Beide in Abbildung 48 dargestellten Proben typen (unbeschichtet und beschichtet) zeigen eindeutig endotherme und exotherme Reaktionen. Ta- und Nb-Schichten verändern die Martensit zu Austenit Phasenumwandlung im Vergleich zu unbeschichteten NiTi-Substraten von einer einstufigen in eine zweistufige Umwandlung. Anhand der in Abbildung 48 dargestellten DSC-Kurven werden die Umwandlungstemperaturen der Phasen Martensit und Austenit des jeweiligen Stoffverbundes mit der Tangentenmethode ermittelt. Diese Temperaturen sind ohne die Umwandlungstemperaturen der R-Phase, in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Umwandlungstemperaturen für Martensit und Austenit der mit Ta und Nb beschichteten NiTi-Substrate, sowie für das mechanisch polierte, unbeschichtete NiTi-Substrat.

Umwandlungs- temperaturen	NiTi unbeschichtet	Ta/NiTi- Stoffverbunde	Nb/NiTi- Stoffverbunde
M_s in °C	- 46	- 44	- 50
$M_s - M_{s, Substrat}$	-	2	- 4
M_p in °C	- 55	- 52	- 58
$M_p - M_{p, Substrat}$	-	3	- 3
M_f in °C	- 67	- 65	- 68
$M_f - M_{f, Substrat}$	-	2	- 1
A_s in °C	- 3	6	- 3
$A_s - A_{s, Substrat}$	-	9	0
A_p in °C	3	13	3
$A_p - A_{p, Substrat}$	-	10	0
A_f in °C	8	44	16
$A_f - A_{f, Substrat}$	-	36	8

Im Vergleich zur unbeschichteten NiTi-Legierung ist kein nennenswerter Einfluss (größer als $\Delta \pm 10^\circ\text{C}$, damit die Abweichung nicht auf Messunsicherheiten basiert) von Ta- oder Nb-Schichten auf die Umwandlungstemperaturen des Martensits aus Tabelle 9 erkennbar. Im Gegensatz zum Martensit werden die Umwandlungstemperaturen des Austenits von den Schichtwerkstoffen (und sehr wahrscheinlich durch den gesamten Beschichtungsprozess) beeinflusst. Aus Tabelle 9 ist klar zu erkennen, dass die A_s - und A_p -Temperaturen nicht von den Nb-Schichten beeinflusst werden. Jedoch werden die A_f -Temperaturen der Nb/NiTi-Stoffverbunde im Vergleich zu unbeschichteten NiTi-Substraten um 8°C zu höheren Temperaturen verschoben. Für die Ta-Schichten zeigt sich ein konträres Bild. Durch das Beschichten der NiTi-Legierung mit Ta-Einlagenschichten werden die A_s - und A_p -Temperaturen der NiTi-Legierung erhöht. Die A_s -Temperatur wird um 9°C und die A_p -Temperatur wird um 10°C angehoben. Der größte Einfluss der Ta-Schichten ist auf die A_f -Temperatur zu beobachten. Diese wird um 36°C auf 44°C erhöht. Somit zeigt die Tabelle 9, dass Ta-Schichten eine große Veränderung der Umwandlungstemperaturen der NiTi-Legierung hervorrufen. Dies hat zur Konsequenz, dass die Zugversuche an der Ta-beschichteten NiTi-Legierung nicht bei vollständiger Austenitierung der NiTi-Legierung stattgefunden haben. Das vorgestellte Ergebnis in Abbildung 46 ist hiervon nicht beeinflusst.

Anhand der in Tabelle 9 dargestellten Umwandlungstemperaturen kann auch die Breite der thermischen Umwandlungshysterese bestimmt werden. Als Referenzwert für die Breite dient der Wert für die unbeschichtete NiTi-Legierung ($\Delta T_{H, Substrat} = 58^\circ\text{C}$). Für die Breite der thermischen Umwandlungshysterese ist ein identischer Einfluss der Schichtwerkstoffe wie auf die Umwandlungstemperaturen zu beobachten. Jedoch erfolgt hier keine Verschiebung zu höheren Temperaturen, sondern eine schichtabhängige Verbreiterung der Hysteresebreite. Die Hysteresebreite wird durch das Beschichten mit Ta auf $\Delta T_{H, Ta} = 65^\circ\text{C}$ verbreitert. Ähnlich wie für die Umwandlungstemperaturen führen Nb-Schichten nicht zu einer relevanten Veränderung der Hysteresebreite ($\Delta T_{H, Nb} = 61^\circ\text{C}$) verglichen mit der unbeschichteten NiTi-Legierung. Weitere Informationen über die Phasenumwandlung der NiTi-Legierung beziehungsweise der Schicht/NiTi-Stoffverbunde liefert die in Tabelle 10 aufgelistete Umwandlungswärme. Diese entspricht dem Flächeninhalt unter der jeweiligen Umwandlungsreaktion.

Tabelle 10: Umwandlungswärme von mit Ta und Nb beschichteten NiTi-Legierungen, sowie für das polierte, unbeschichtete NiTi-Substrat. ΔH_{AR} : Umwandlungswärme Austenit in R-Phase, ΔH_{RM} : Umwandlungswärme R-Phase in Martensit; ΔH_{MA} : Umwandlungswärme Martensit in Austenit.

Umwandlungswärme	NiTi unbeschichtet	Ta/NiTi-Stoffverbunde	Nb/NiTi-Stoffverbunde
ΔH_{AR} in $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	5,16	4,43	6,00
$\Delta H_{AR} - \Delta H_{AR, Substrat}$	-	-0,73	0,84
ΔH_{RM} in $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	4,38	7,22	4,66
$\Delta H_{RM} - \Delta H_{RM, Substrat}$	-	2,84	0,28
ΔH_{MA} in $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	15,08	16,18	15,60
$\Delta H_{MA} - \Delta H_{MA, Substrat}$	-	1,10	0,52

Tabelle 10 veranschaulicht, dass Ta- und Nb-Schichten die bei der Phasenumwandlung von Austenit zur R-Phase freiwerdende Wärme verglichen mit der unbeschichteten NiTi-Legierung um $-0,73 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ reduzieren beziehungsweise um $0,84 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ erhöhen. Die freiwerdende Umwandlungswärme ΔH_{RM} wird durch die Ta-Schichten um $2,84 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ und durch die Nb-Schichten um $0,28 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ erhöht. Folglich kann kein eindeutiger Einfluss auf die exothermen Umwandlungsreaktionen durch die Schichtwerkstoffe festgestellt werden, weil sich die Umwandlungswärme durch die Schichtwerkstoffe sowohl vergrößert als auch verringert. Im Falle der Umwandlung von Martensit in Austenit zeigt Tabelle 10, dass die Schichtwerkstoffe Ta und Nb die benötigte Umwandlungswärme (endotherme Reaktion) im Vergleich zur unbeschichteten NiTi-Legierung erhöhen. Nb-

Schichten zeigen mit $0,52 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ die geringste Erhöhung der notwendigen Wärme für die Phasenumwandlung. Ta beschichtete NiTi-Substrate brauchen eine um $1,10 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ erhöhte Wärmemenge, damit die Phasenumwandlung von Martensit in Austenit stattfindet. Somit ist für Ta beschichtete NiTi-Substrate im Vergleich zu den mit Nb beschichteten NiTi-Substraten die doppelte Wärmemenge notwendig, um die Phasenumwandlung (Martensit zu Austenit) durchführen zu können. Der Einfluss der NiTi-Legierung auf die Eigenschaften der abgeschiedenen metallischen Schichten wird nicht betrachtet.

Zusammenfassend ist für die Ta- und Nb-Einlagenschichten festzuhalten, dass Ta die bessere Absorption der Röntgenstrahlung im Vergleich zu Nb gewährleistet. Die Struktur der beiden Schichtwerkstoffe ist sehr ähnlich und deren Morphologie unterscheidet sich wesentlich im Bruchverhalten. Das unterschiedliche Bruchverhalten kann anhand der mechanischen Eigenschaften aus Tabelle 2 sowie anhand der unterschiedlichen Anteile von W_{elast} und W_{plast} begründet werden. Jedoch zeigen die Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften und der Umwandlungstemperaturen klare Vorteile von Nb gegenüber Ta als Schichtwerkstoff für NiTi-Formgedächtnislegierungen. Vor allem muss nach der Beschichtung mit Nb beispielsweise die A_f -Temperatur der NiTi-Legierungen nicht neu eingestellt werden. Die Kombination von Ta und Nb in einer Viellagenschicht könnte die positiven Eigenschaften in Bezug auf NiTi-Legierungen der jeweiligen Schichtwerkstoffe miteinander verbinden. Eine Viellagenschicht bietet beispielsweise die Möglichkeit, die hohe Röntgensichtbarkeit von Ta mit der hohen mechanischen Belastbarkeit (Zugbelastung) von Nb miteinander zu kombinieren. Somit kann das Schichtdesign auf die von der NiTi-Legierung geforderten Werkstoffeigenschaften besser angepasst werden.

5.3 Ta-Nb- und Ta-Ti-Viellagenschichten

Die Viellagenschichten werden verwendet, um die Eigenschaften wie z. B. Massendichte, Bruchdehnung und Elastizitätsmodul der Werkstoffe Ta, Nb und Ti miteinander zu kombinieren, damit ein neuartiger Werkstoff erzeugt werden kann (siehe Abbildung 33). Des Weiteren ist für Viellagenschichten nachgewiesen, dass die systematische Variation der Modulationslänge (Doppellagendicke) zur Beeinflussung des Schichtwachstums (Kristallitgröße, Anpassung der Orientierungen) führt. Die Viellagenschichten beinhalten eine Vielzahl neuer Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen. Diese neuen Grenzflächen machen die Viellagenschichten besonders resistent gegenüber Rissausbreitung. Tabelle 11 zeigt das Design der im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenen Viellagenschichten mit einer Gesamtschichtdicke von 10 μm .

Tabelle 11: Design der Viellagenschichten.

Einzellagendicke in nm		Doppellagenzahl	Doppellagendicke in nm	Verhältnis der Einzellagendicke
Ta	Nb, Ti			
Stop-and-Go				
100	100	50	200	1:1
100	50	67	150	2:1
100	20	84	120	5:1
100	10	91	110	10:1
Dynamisch (nur Ta und Nb)				
8	8	596	16	1:1
4	4	1192	8	1:1
2	2	2384	4	1:1

Die in Tabelle 11 gewählten Verhältnisse der Einzellagendicke gewährleisten einerseits die Untersuchung des Einflusses der Grenzflächen auf das mechanische Verhalten (z. B. Rissbildung und -ausbreitung, Elastizitätsmodul, elastische und plastische Verformbarkeit) der Viellagenschichten und andererseits sind die gewählten Verhältnisse notwendig, um die Röntgensichtbarkeit der Viellagenschichten sicherstellen zu können. Alle Einzellagen mit einer Dicke kleiner als 10 nm werden dynamisch und nicht nach der Stop-and-Go-Methode (siehe Kapitel 4.3) hergestellt.

5.3.1 Untersuchungen zur Röntgensichtbarkeit

Die theoretisch zu erwartende Röntgensichtbarkeit der Ta-Nb- und Ta-Ti-Viellagenschichten wird anhand der bestimmten Sichtbarkeit für die Ta-, Nb- und Ti-Einlagenschichten definiert (siehe Kapitel 5.1.3). Die Gewichtung der beteiligten Schichtwerkstoffe erfolgt über deren Schichtdicke in der Viellagenschicht. Deshalb erhalten die beteiligten Schichtwerkstoffe bei den Viellagenschichten mit dem Verhältnis 1:1 die identischen Gewichtungsfaktoren, weil der Anteil des jeweiligen Schichtwerkstoffs an der Gesamtschichtdicke (10 μm) konstant bleibt. Die erwartete Röntgensichtbarkeit ist für die abgeschiedenen Viellagenschichten in Abbildung 49 (a) dargestellt. Die rote Linie in Abbildung 49 (a) definiert den Wert für die Sichtbarkeit, der mindestens von der Viellagenschicht zu erreichen ist. Dieser Wert ist für eine Steigerung der Röntgensichtbarkeit der NiTi-Legierung erforderlich (siehe Abbildung 28) und entspricht den Nb-Einlagenschichten. Des Weiteren zeigen Abbildung 49 (b) und Abbildung 49 (c) exemplarisch die Auswirkung der unterschiedlichen Dickenverhältnisse der Einzellagen auf die Röntgensichtbarkeit der Viellagenschichten.

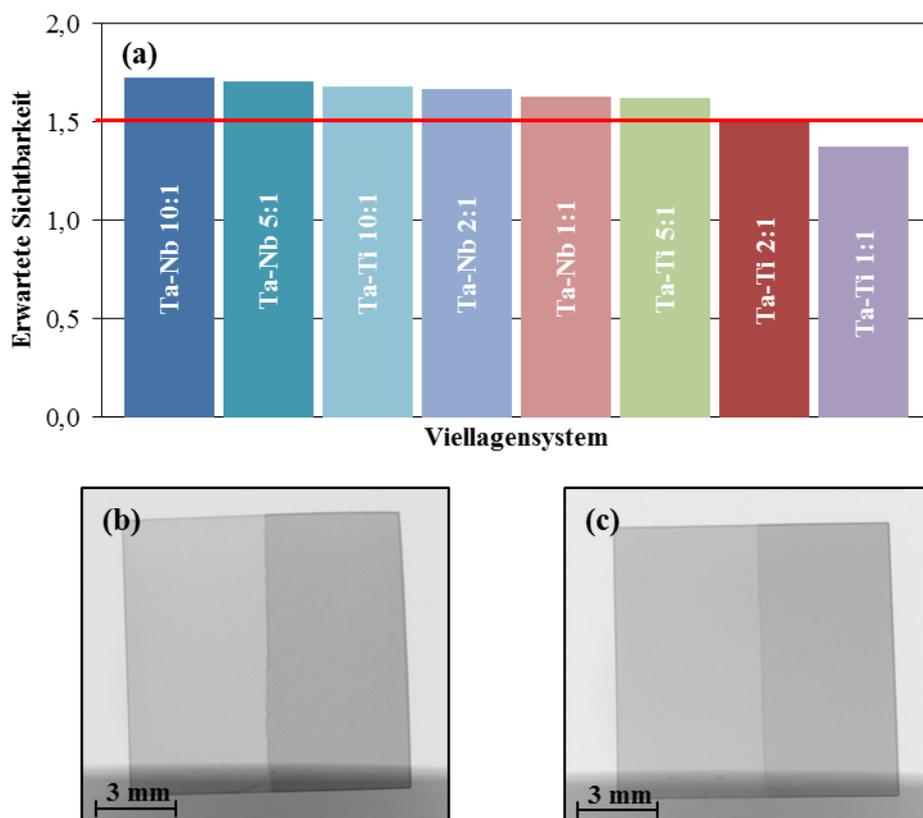


Abbildung 49: Modellhafte Beurteilung der Röntgensichtbarkeit der Ta-Nb- und Ta-Ti-Viellagenschichten bei konstanter Gesamtschichtdicke. (a) Erwartete Röntgensichtbarkeit der Viellagenschichten, (b) Computertomographische Aufnahme einer Ta-Nb-Viellagenschicht mit einem Schichtdickenverhältnis 5:1, (c) Computertomographische Aufnahme einer Ta-Nb-Viellagenschicht mit einem Schichtdickenverhältnis 1:1 (100:100 nm).

Abbildung 49 (a) zeigt, dass die Ta-Ti-Viellagenschichten mit einem Schichtdickenverhältnis von 1:1 eine erwartete Röntgensichtbarkeit von kleiner als 1,50 aufweisen sollten und somit eine geringere Röntgensichtbarkeit als Nb-Einlagenschichten haben (siehe Kapitel 5.1.3). Somit ist festzuhalten, dass Ta-Ti-Viellagenschichten mit einem Schichtdickenverhältnis der Einzellagen von 1:1 als röntgendichter Schichtwerkstoff ungeeignet sind. Deshalb werden Ta-Ti-Viellagenschichten mit diesem Verhältnis im weiteren Verlauf der Arbeit nicht intensiv betrachtet. Alle anderen Viellagenschichten erreichen nach der modellhaften Betrachtung eine erwartete Sichtbarkeit auf röntgenographischen Aufnahmen, die größer als 1,50 ist, und sind somit grundsätzlich als röntgendichter Schichtwerkstoff geeignet. Der Vergleich zwischen Abbildung 49 (b) und (c) bestätigt die erwartete Röntgensichtbarkeit für die zwei gezeigten Viellagenschichten. Ein Schichtdickenverhältnis der Einzellagen von 5:1 führt zu einer Steigerung des Absorptionsvermögens für Röntgenstrahlung (im Vergleich zu Viellagenschichten mit einem Schichtdickenver-

hältnis der Einzellagen von 1:1). Es ist davon auszugehen, dass alle abgeschiedenen Viellagenschichten der in Abbildung 49 (a) gezeigten erwarteten Röntgensichtbarkeit folgen werden. Das bevorzugte Schichtdickenverhältnis der Einzellagen für die Ta-Nb- beziehungsweise Ta-Ti-Viellagenschichten, bezüglich der Röntgensichtbarkeit und der Rissausbreitung (hohe Anzahl an Grenzflächen) wäre 10:1.

5.3.2 Mikrostruktur und Morphologie

a) Ta-Nb-Viellagenschichten

Abbildung 50 und Abbildung 51 zeigen die Röntgenbeugungsdiagramme der Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 110 nm – 200 nm auf NiTi-Substraten, gemessen mittels XRD in Bragg-Brentano Geometrie. Die einzelnen Röntgenbeugungsdiagramme sind entlang der y-Achse gegeneinander verschoben. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die theoretische Lage der Beugungsreflexe gemäß den PDF-Karten für die individuellen Schichtwerkstoffe. Die Dicke der Nb-Einzellagen nimmt mit steigendem y-Achsenabschnitt zu.

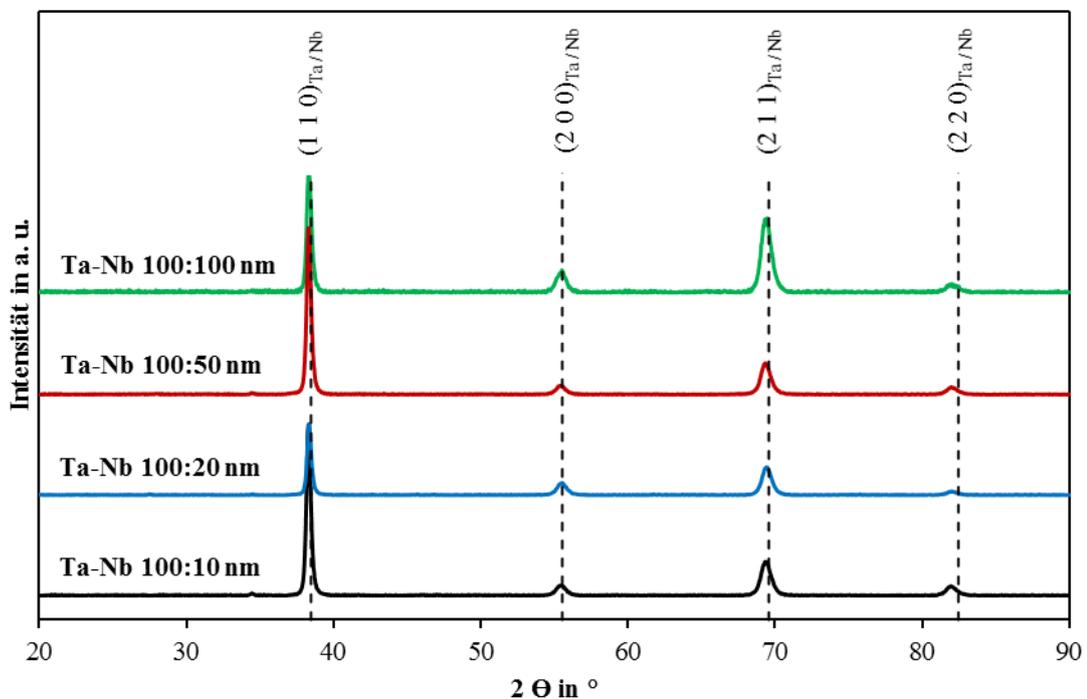


Abbildung 50: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme der auf NiTi-Substraten abgeschiedenen Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 110 nm - 200 nm.

Die Röntgenbeugungsdiagramme der Ta-Nb-Viellagenschichten in Abbildung 50 zeigen ausgeprägte XRD-Intensitäten für definierte Beugungswinkel und bestätigen das kristalline Wachstum der Schichten sowie der Einzellagen in einer krz-Struktur. Mit Bezug auf die PDF-Karten für Ta (PDF-Karte Nummer 00-004-0788) und Nb (PDF-Karte Nummer 00-035-0789) können alle Beugungsreflexe der Schichten der Gleichgewichtsphase der beteiligten Schichtwerkstoffe zugeordnet werden. Diese Reflexpositionen von Ta und Nb werden als eine theoretische Position in Abbildung 50 indiziert. Es ist offensichtlich, dass alle in Abbildung 50 dargestellten Ta-Nb-Viellagenschichten sehr ähnliche Röntgenbeugungsdiagramme auf der NiTi-Legierung aufweisen. Diese zeigen (110)-, (200)-, (211)- und (220)-Beugungsreflexe für alle Ta-Nb-Viellagenschichten unabhängig vom jeweiligen Schichtdickenverhältnis der Einzellagen. Das stärkste Intensitätssignal resultiert aus den verhältnismäßig scharfen (110)-Beugungsreflexen, während im Falle der (200)-, (211)- und (220)-Beugungsreflexe die Intensitäten niedriger und deren Halbwertsbreite (FWHM) größer sind. Diese Beobachtung wird anhand der Ta-Nb-Viellagenschichten mit dem Schichtdickenverhältnis 10:1 exemplarisch dargestellt: $FWHM_{10:1(110)} = 0,3449^\circ$, $FWHM_{10:1(200)} = 0,7786^\circ$, $FWHM_{10:1(211)} = 0,7855^\circ$, $FWHM_{10:1(220)} = 0,7619^\circ$. Diese Verbreiterung der Beugungsreflexe lässt darauf schließen, dass die Beugungsreflexe von der gleichen kristallinen Phase stammen. In diesem konkreten Fall stammen die Beugungsreflexe mit hoher Wahrscheinlichkeit von der krz-Ta-Phase, weil diese volumenmäßig am stärksten in der Viellagenschicht (Modulationslänge 110 nm) vertreten ist. Somit ist die Voraussetzung erfüllt, dass die berechnete Korngröße sowohl für kleine als auch für große Beugungswinkel identisch ist. Des Weiteren zeigen diese Beobachtungen, dass sich die abgeschiedenen Ta-Nb-Viellagenschichten (Modulationslänge 110 nm – 200 nm) in Bezug auf ihre nahezu identischen Röntgenbeugungsdiagramme sehr ähnlich sind. Diese Schichten tendieren im Gegensatz zu den Ta- und Nb-Einlagenschichten in Kapitel 5.2.1 ebenfalls zu einem polykristallinen, aber weniger ausgeprägten texturierten Schichtwachstum. Die Ta-Nb-Viellagenschichten haben eine Korngröße zwischen 30 nm – 40 nm. Die Abschätzung der Korngröße erfolgt anhand der (110)-Beugungsreflexe. Das Auftreten von (200)-, (211)- und (220)-Beugungsreflexen in Abbildung 50 legt nahe, dass diese Viellagenschichten Wachstums- und Kohärenzspannungen enthalten. Diese Spannungen resultieren aus dem Unterschied der Gitterparameter für Ta- und Nb-Einlagenschichten auf NiTi ($a_{Ta} = 0,3316$ nm, $a_{Nb} = 0,3310$ nm). Außerdem könnte der polykristalline Aufbau der Ta-Nb-Viellagenschichten auf das Minimieren der Oberflächenenergie und / oder auf das Beschränken von Diffusionsvorgängen während der

Keimbildung zurückzuführen sein. In Abbildung 51 sind die Röntgenbeugungsdiagramme für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit den folgenden Schichtdickenverhältnis der Einzellagen: 100:10 nm, 100:20 nm, 100:50 nm und 100:100 nm detaillierter, über einen kleinen Winkelbereich von $37^\circ - 40^\circ$, dargestellt.

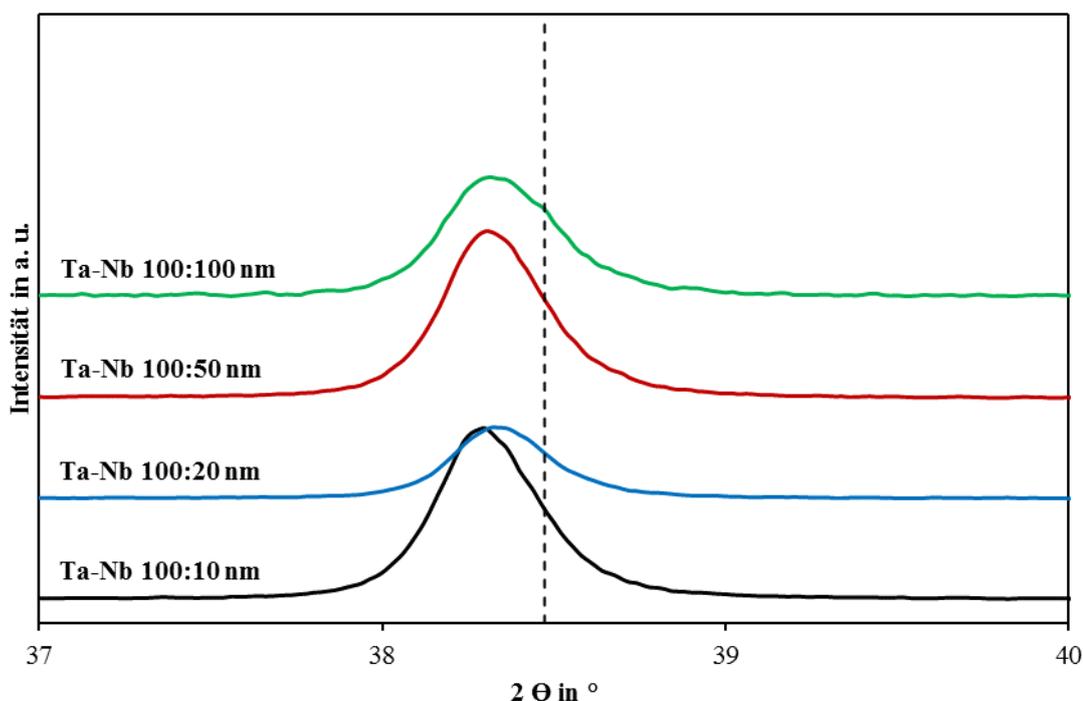


Abbildung 51: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme (Winkelbereich $37^\circ - 40^\circ$) von Ta-Nb-Viellagenschichten (Modulationslänge 110 nm - 200 nm) zur Identifizierung der Verschiebung des (110)-Beugungsreflexes zu kleineren Beugungswinkeln gegenüber der in der PDF-Karte spezifizierten theoretischen Position (gestrichelte Linie).

Die Darstellung über einen kleinen Winkelbereich in Abbildung 51 zeigt, dass die (110)-Beugungsreflexe der Ta-Nb-Viellagenschichten im Vergleich zur theoretischen Lage (PDF-Karte) zu kleineren Beugungswinkeln verschoben sind. Eine identische Verschiebung wird ebenfalls für die Beugungsreflexe höherer Indizierung beobachtet. Das Verschieben der Beugungsreflexe zu kleineren Beugungswinkeln bedeutet, dass der Netzebenenabstand von Ta und Nb in den Viellagenschichten größer als der durch die PDF-Karten spezifizierte Abstand ist. Mögliche Ursache hierfür sind Druck-Eigenspannungen in den Ta-Nb-Viellagenschichten (siehe Kapitel 5.3.3). Außerdem ist aus Abbildung 51 ersichtlich, dass die Verschiebung der (110)-Beugungsreflexe der Ta-Nb-Viellagenschichten unabhängig vom Dickenverhältnis der Einzellagen ist. Deshalb kann vermutet

werden, dass die Ta-Nb-Viellagenschichten eine ähnliche Baufehlerdichte (Kristallitstörungen) haben. Trotz der Tatsache, dass Spannungseffekte bei kleinen Winkeln tendenziell geringer sind, sollten die betrachteten Ta-Nb-Viellagenschichten Werte für die Eigenspannungen in der gleichen Größenordnung aufweisen.

Abbildung 52 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme der Ta-Nb-Viellagenschichten mit der Modulationslänge von 4 nm - 16 nm und einer Gesamtschichtdicke von 10 μm auf NiTi-Substraten, gemessen mittels XRD in Bragg-Brentano Geometrie. Im Vergleich zu den Modulationslängen von 110 nm - 200 nm existieren hier sehr viel mehr Grenzflächen.

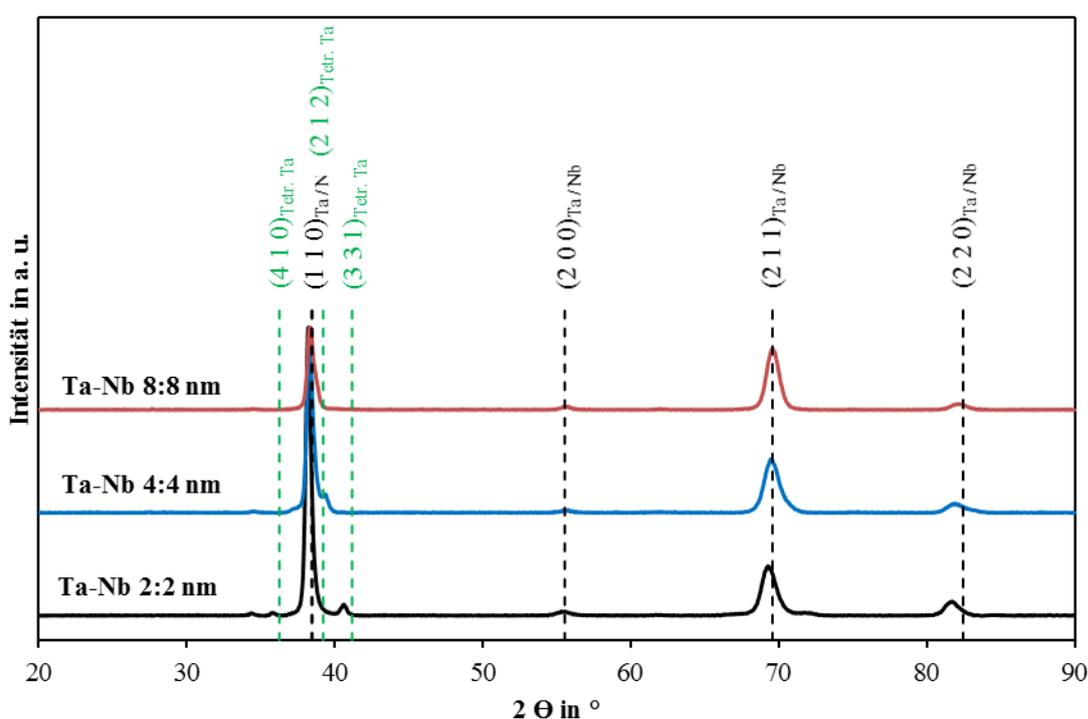


Abbildung 52: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme der auf NiTi-Legierungen abgeschiedenen Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 4 nm - 16 nm.

Die Röntgenbeugungsdiagramme der Ta-Nb-Viellagenschichten in Abbildung 52 zeigen ausgeprägte XRD-Intensitäten für definierte Beugungswinkel und bestätigen das kristalline Wachstum dieser Schichten sowie der Einzellagen. Mit Bezug auf die PDF-Karten für Ta (PDF-Karte Nummer 00-004-0788), tetragonales Ta (PDF-Karte Nummer 00-025-1280) und Nb (PDF-Karte Nummer 00-035-0789) können alle Beugungsreflexe der

Schichten der entsprechenden Phase der beteiligten Schichtwerkstoffe zugeordnet werden. Diese Reflexpositionen von Ta, tetragonalem Ta und Nb werden als eine theoretische Position in Abbildung 52 indiziert. Es ist offensichtlich, dass alle in Abbildung 52 dargestellten Ta-Nb-Viellagenschichten sehr ähnliche Röntgenbeugungsdiagramme auf der NiTi-Legierung aufweisen. Diese zeigen (110)-, (200)-, (211)- und (220)-Beugungsreflexe für alle Ta-Nb-Viellagenschichten, unabhängig vom jeweiligen Schichtdickenverhältnis der Einzellagen. Jedoch zeigen die Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 4 nm und 8 nm Beugungsreflexe, die der tetragonalen Ta-Phase zugeordnet sind. Im Röntgenbeugungsdiagramm der Schicht mit einer Modulationslänge von 4 nm ist auch ersichtlich, dass die auftretenden (410)- und (331)-Beugungsreflexe (tetragonales Ta) zu kleineren Beugungswinkeln im Vergleich zur theoretischen Position verschoben sind. Diese Verschiebung könnte aus der Defektdichte (Erhöhung der Grenzflächen) resultieren und indirekt mit den bestimmten Druck-Eigenspannungen für die in Abbildung 52 gezeigten Viellagenschichten (siehe Kapitel 5.3.3) korrelieren. Weiterhin ist die Verschiebung für die (410)- und (331)-Beugungsreflexe identisch, was die Aussage stützt, dass beide Reflexe zur tetragonalen Ta-Phase passen und keine Artefakte darstellen. Ebenso kann der (212)-Beugungsreflex für die Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 8 nm in Abbildung 52 der tetragonalen Ta-Phase zugeordnet werden. Das Röntgenbeugungsdiagramm der Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 16 nm zeigt keine Existenz der tetragonalen Ta-Phase. Das detaillierte Betrachten der Röntgenbeugungsdiagramme in Abbildung 52 zeigt (110)-, (200)-, (211)- und (220)-Beugungsreflexe für alle Ta-Nb-Viellagenschichten, unabhängig von der Modulationslänge. Das stärkste Intensitätssignal resultiert aus den verhältnismäßig scharfen (110)-Beugungsreflexen für die Ta-Nb-Viellagenschichten, während im Falle der (200)-, (211)- und (220)-Beugungsreflexe die Intensitäten niedriger und deren Halbwertsbreite größer ist. Die Verbreiterung der Beugungsreflexe mit zunehmendem Beugungswinkel wird exemplarisch für Viellagenschichten mit einer Einzellagendicke von 8 nm gezeigt: $FWHM_{8:8\text{ nm}(110)} = 0,5245^\circ$, $FWHM_{8:8\text{ nm}(200)} = 0,6632^\circ$, $FWHM_{8:8\text{ nm}(211)} = 0,9932^\circ$, $FWHM_{8:8\text{ nm}(220)} = 1,2305^\circ$. Diese Verbreiterung der Beugungsreflexe lässt darauf schließen, dass die Beugungsreflexe von der gleichen kristallinen Phase stammen. Somit ist die Voraussetzung erfüllt, dass die berechnete Korngröße sowohl für kleine als auch für große Beugungswinkel identisch ist. Des Weiteren zeigen diese Beobachtungen, dass sich die abgeschiedenen Ta-Nb-Viellagenschichten (Modulationslänge 4 nm - 16 nm) in Bezug auf ihre nahezu identischen Röntgenbeugungsdiagramme sehr ähnlich sind. Die in

Abbildung 52 beschriebenen Ta-Nb-Viellagenschichten zeigen somit mit Bezug auf ihre nahezu identischen Röntgenbeugungsdiagramme ein ähnliches Wachstum auf der NiTi-Legierung. Die Ta- und Nb-Einzellagen tendieren zu einem polykristallinen, wenig texturierten Schichtwachstum auf der NiTi-Legierung; mit kleiner werdenden Modulationslängen tritt jedoch möglicherweise eine weitere Phase auf. Die Korngröße der in Abbildung 52 gezeigten Viellagenschichten liegt zwischen 20 nm – 30 nm. Die Abschätzung der Korngröße erfolgt anhand der (110)-Beugungsreflexe. Um weitere Informationen zu diesen Viellagenschichten zu erhalten, sind in Abbildung 53 die Röntgenbeugungsdiagramme aus Abbildung 52 detaillierter, über einen kleinen Winkelbereich von 35° - 42°, dargestellt.

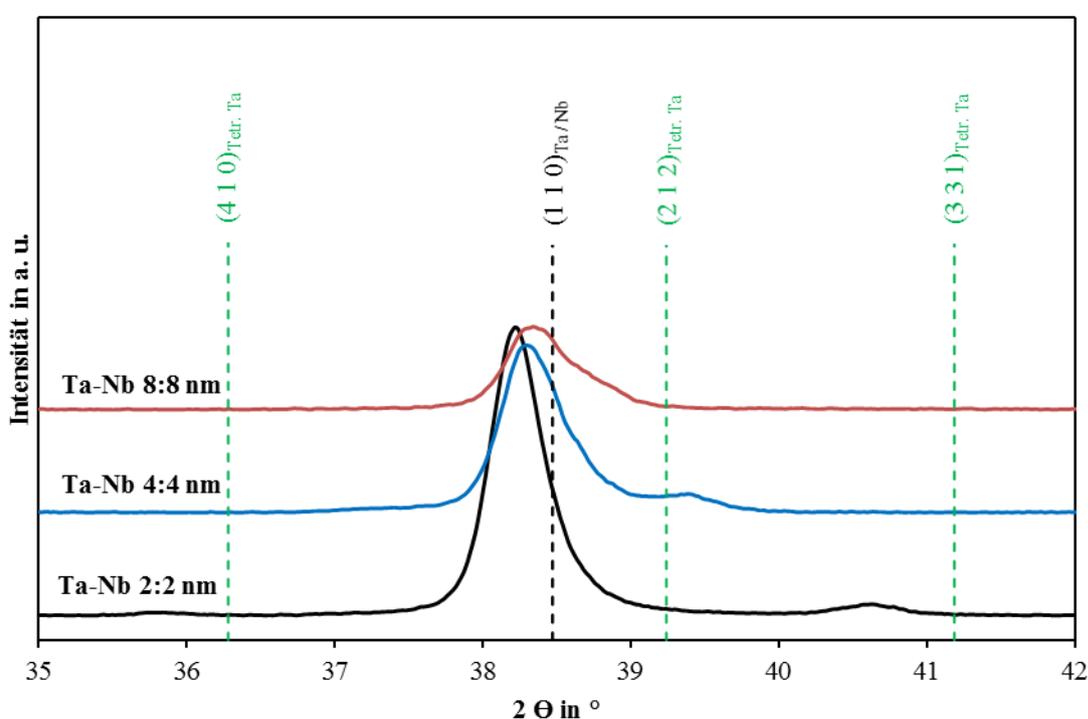


Abbildung 53: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme (Winkelbereich 35° - 42°) von Ta-Nb-Viellagenschichten (Modulationslänge 4 nm - 16 nm) zur Identifizierung der Verschiebung des (110)-Beugungsreflexes und der (410)-, (212)- sowie (331)-Beugungsreflexe zu kleineren Beugungswinkeln gegenüber der in der PDF-Karte spezifizierten theoretischen Position (gestrichelte Linie).

Die (110)-Beugungsreflexe sind für alle Schichten zu kleineren Beugungswinkeln verschoben (im Vergleich zur theoretischen Lage der Ta- und Nb- Beugungsreflexe, siehe die bereits mehrfach erwähnten PDF-Karten). Eine identische Verschiebung wird ebenfalls für die Beugungsreflexe höherer Indizierung beobachtet. Für die Viellagenschichten

mit der Modulationslänge von 8 nm und 16 nm besteht bezüglich Kurvenform und Verschiebung der Beugungsreflexe zu kleineren Beugungswinkeln weitestgehend Ähnlichkeit. Die Viellagenschichten mit der Modulationslänge von 4 nm unterscheiden sich jedoch von den bereits erwähnten Schichten. Die Verschiebung des (110)-Beugungsreflexes zu kleineren Beugungswinkeln ist deutlich größer und die Form des Beugungsreflexes ist deutlich symmetrischer. Diese ausgeprägte Verschiebung zu kleineren Beugungsreflexen ist ebenfalls für die (410)- und (331)-Beugungsreflexe der tetragonalen Ta-Phase, der Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 4 nm, zu beobachten. Aufgrund der Lage (sehr dicht am (110)-Beugungsreflex für Ta und Nb) und der vergleichsweise niedrigen Reflexintensität ist eine Interpretation der Mikrostruktur der Viellagenschichten anhand des (212)-Beugungsreflexes der tetragonalen Ta-Phase nicht zielführend. Verantwortlich für die Verschiebung der (110)-, (410)- und (331)-Beugungsreflexe zu kleineren Beugungswinkeln könnte die Baufehlerdichte innerhalb der Schichten sein, die zu einer Dehnung der Elementarzellen führt. Außerdem können die gemessenen Druck-Eigenspannungen für die Ta-Nb-Viellagenschichten zur Vergrößerung der Netzebenenabstände führen (siehe Kapitel 5.3.3). Außerdem ist, wie bereits erwähnt, aus Abbildung 53 ersichtlich, dass die Verschiebung der (110)-Beugungsreflexe der Ta-Nb-Viellagenschichten abhängig von der Dicke der Einzellagen ist. Dies könnte für die betrachteten Ta-Nb-Viellagenschichten in unterschiedlichen Werten für die Druck-Eigenspannungen resultieren (siehe Kapitel 5.3.3). Ursache hierfür könnte sein, dass bei sehr kleinen Modulationslängen kein definierter Viellagenverbund mehr existiert und eine Durchmischung der Atome, der beteiligten Werkstoffe an den Einzellagen (hier: Ta und Nb), stattfindet [280].

Anhand der in Abbildung 54 gezeigten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchquerschnitte wird die Morphologie der abgeschiedenen Ta-Nb-Viellagenschichten mit variiertem Verhältnis der Einzellagendicke betrachtet.

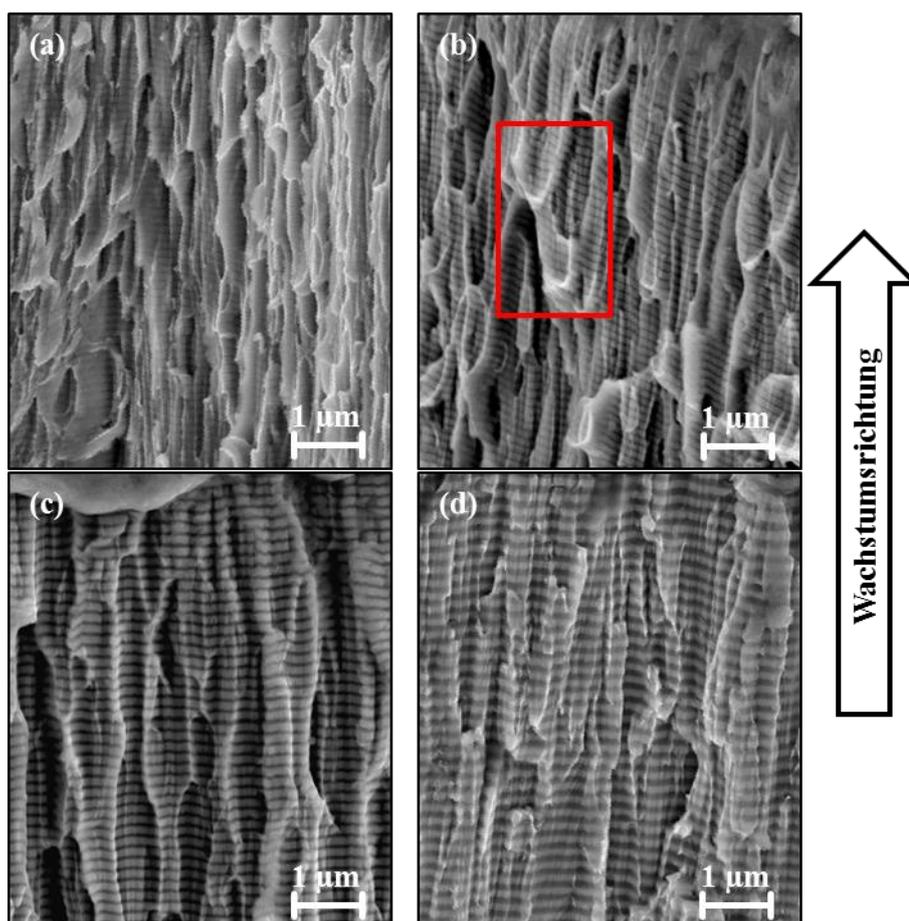


Abbildung 54: REM-Aufnahmen der Bruchquerschnitte der Ta-Nb-Viellagenschichten mit variiertem Verhältnis der Einzellagendicke. (a) Ta-Nb 100:10 nm, (b) Ta-Nb 100:20nm, (c) Ta-Nb 100:50 nm, (d) Ta-Nb 100:100 nm.

In Abbildung 54 erscheinen die Nb-Einzellagen aufgrund der geringeren Massendichte von Nb dunkler als die Ta-Einzellagen. Die Dicke der Nb-Einzellagen nimmt von Abbildung 54 (a) bis (d) zu. Alle in Abbildung 54 gezeigten Schichten weisen eine deutliche Viellagenstruktur auf und bestehen aus dicht angeordneten, säulenförmigen Körnern. Zwischen den Ta- und Nb-Einzellagen sind in allen Schichten definierte Grenzflächen erkennbar. Das Bruchverhalten der in Abbildung 54 (a) gezeigten Ta-Nb-Viellagenschichten ist dem Bruchverhalten von Ta-Einlagenschichten sehr ähnlich (siehe Kapitel 5.1.2) und korreliert mit dem sehr hohen Volumenanteil von Ta in diesem Schichtverbund. Mit zunehmender Dicke der Nb-Einzellagen weisen die Bruchflächen in Abbildung 54 (b) – (d) einen größeren Anteil an duktilem Bruchverhalten auf. Beispielsweise zeigen die in Abbildung 54 (b) dargestellten Ta-Nb-Viellagenschichten stärker ausgeprägte Einschnürungen im Bereich der Bruchzone (rote Markierung). Diese Einschnürungen sind ein Indikator dafür, dass ein transkristalliner Bruch stattfindet und sich ein duktileres Werkstoffverhalten einstellt. Im Grundsatz zeigen die in Abbildung 54 dargestellten

Bruchquerschnitte Werkstoffversagen entlang der Korngrenzen der säulenförmigen Körner. Deshalb ist festzuhalten, dass die Nb-Einzellagen zwar einen Einfluss auf das Bruchverhalten der Viellagenschichten haben, aber das Bruchverhalten hauptsächlich durch die Ta-Einzellagen dominiert wird, wie ein Vergleich mit Abbildung 37 (a) bestätigt.

Repräsentativ für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit variiertem Verhältnis der Lagendicke sind in Abbildung 55 TEM-Aufnahmen für eine Viellagenschicht mit einem Schichtdickenverhältnis der Einzellagen von 10:1 gezeigt. Die TEM-Aufnahmen liefern detaillierte Erkenntnisse zur Struktur der Ta-Nb-Viellagenschichten. In Abbildung 55 (a) und (b) sind sowohl Hellfeld-Aufnahmen im Bereich der Grenzfläche zwischen NiTi-Substrat und Ta-Einzellage als auch zwischen den individuellen Ta- sowie Nb-Einzellagen dargestellt. Abbildung 55 (c) zeigt eine HRTEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Ta- und Nb-Einzellagen sowie das korrespondierende Elektronenbeugungsdiagramm der Ta-Nb-Viellagenschicht im substratnahen Bereich. Die Grenzfläche zwischen der Ta-Einzellage und dem NiTi-Substrat sowie zwischen den Ta- und Nb-Einzellagen sind in Abbildung 55 mit schwarzen oder weißen gestrichelten Linien markiert. Zusätzlich ist in Abbildung 55 (a) - (b) die Oberfläche der Viellagenschicht mit einer grünen gestrichelten Linie gekennzeichnet.

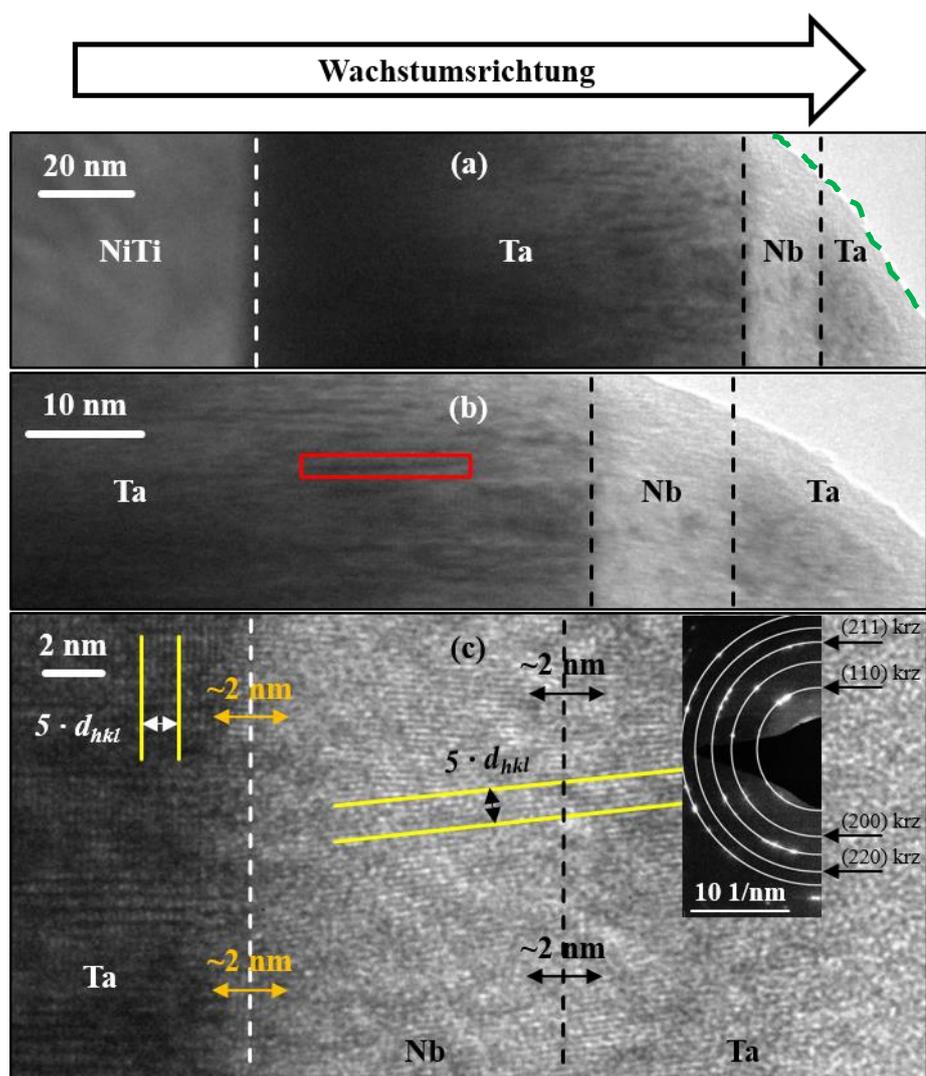


Abbildung 55: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an einer Ta-Nb-Viellagenschicht auf einem NiTi-Substrat. (a) Hellfeld-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen Ta-Einzellage und NiTi-Substrat, (b) Hellfeld-Aufnahme aus einem zentralen Bereichs des Querschnitts der Ta-Nb-Viellagenschicht, (c) HRTEM-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen Ta- und Nb-Einzellage und NiTi-Substrat sowie SAED-Beugungsaufnahme der Ta-Nb-Viellagenschicht. Die farblich markierten Bereiche sind im Text erläutert.

Abbildung 55 (a) zeigt säulenförmige Körner für die Ta-Einzellagen mit einer Dicke von 100 nm. Die Ta-Einzellage zeichnet sich durch eine geringe Porosität und eine sehr große Homogenität aus. Dies ist ebenfalls für Ta-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten anhand von REM-Aufnahmen zu beobachten (siehe Abbildung 37). Auch für die Nb-Einzellagen ist ein säulenförmiges Kornwachstum zu erkennen. Jedoch sind die Abmessungen der Körner in Wachstumsrichtung durch die Dicke der Nb-Einzellagen auf ~ 10 nm beschränkt. Abbildung 55 (b) zeigt, dass die säulenförmigen Körner der Ta-Einzellagen eine Länge von ~ 15 nm (siehe rotes Rechteck) aufweisen und somit etwas größer als die

säulenförmigen Nb-Körner sind. Außerdem ist eine etwas regellose Anordnung der Ta- und Nb-Körner in der jeweiligen Einzellage zu erkennen. Die HRTEM-Aufnahme in Abbildung 55 (c) legt eine kristallographische Beziehung zwischen den Nb- und Ta-Einzel-lagen nahe, weil die Nb- und Ta-Einzel-lagen über die Grenzfläche hinweg identische Netzebenen aufweisen (siehe gelbe Linien). Dies ist aufgrund der ähnlichen Gitterparameter (Unterschied kleiner als 5 %) und der identischen Kristallstruktur von Ta und Nb und mit Bezug auf das in der XRD-Untersuchung identifizierte sehr ähnliche Aufwachs-verhalten in den Viellagenschichten eine plausible Beobachtung. Des Weiteren ist in Ab-bildung 55 (c) an den Grenzflächen der Ta- und Nb-Einzel-lagen eine Übergangszone (kontinuierlicher Übergang der Netzebene zwischen den Lagen) mit einer Breite von ~ 2 nm ersichtlich. Grundsätzlich wäre in einer solchen Zone die Bildung einer TaNb-Mischkristallphase denkbar, dies lässt sich jedoch mit den verwendeten Analyse-metho-den in diesem Fall nicht nachweisen. Des Weiteren befähigen die Beugungsbilder in Ab-bildung 55 (c) dazu, zusätzlich die Netzebenenabstände zu bestimmen, aus welchen der Gitterparameter berechnet werden kann. Der Abstand zwischen fünf Netzebenen für Ta- und Nb-Einzel-lagen ist mit $5 \cdot d_{hkl}$ in der HRTEM-Aufnahme gekennzeichnet. Die gelben Linien kennzeichnen den Verlauf der jeweiligen Netzebenen. Die Auswertung der Beu-gungsbilder liefert einen Gitterparameter von $a_{Ta/Nb, Beugung} = 0,3319$ nm für die Ta- und Nb-Einzel-lagen. Anhand der bisherigen Ergebnisse wäre es denkbar, dass sich zwischen den Ta und Nb Einzellagen kohärente Grenzflächen bilden. Aber das Strukturmodell zeigt aber immer noch: Viellagenschichten mit getrennten Ta- und Nb-Einzel-lagen.

b) Ta-Ti-Viellagenschichten

Im Rahmen dieser Arbeit werden die in Tabelle 11 gezeigten Ta-Ti-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 110 nm - 200 nm betrachtet. Aufgrund der Ergebnisse für die zu erwartende Röntgensichtbarkeit der Ta-Ti-Viellagenschichten aus Kapitel 5.3.1, ist es für diese Arbeit nicht zielführend, Ta-Ti-Viellagenschichten mit Modulati-onslängen von 4 nm - 16 nm zu untersuchen. Abbildung 56 und Abbildung 57 zeigen die Röntgenbeugungsdiagramme der Ta-Ti-Viellagenschichten mit der Modulationslänge von 110 nm - 200 nm auf NiTi-Substraten, gemessen mittels XRD in Bragg-Brentano Geometrie. Die einzelnen Röntgenbeugungsdiagramme sind entlang der y-Achse gegen-einander verschoben. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die theoretische Lage der

Beugungsreflexe gemäß den PDF-Karten für die individuellen Schichtwerkstoffe. Die Dicke der Ti-Einzellagen nimmt mit steigendem y-Achsenabschnitt zu.

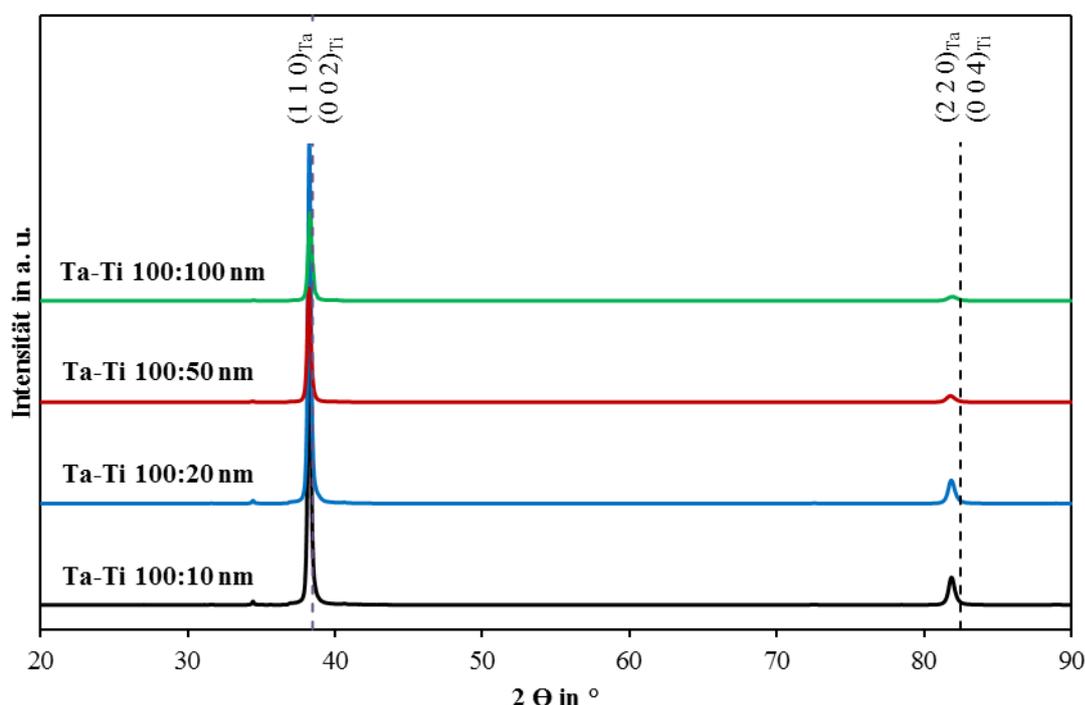


Abbildung 56: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme der auf NiTi-Substraten abgeschiedenen Ta-Ti-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 110 nm - 200 nm.

Die Röntgenbeugungsdiagramme der Ta-Ti-Viellagenschichten in Abbildung 56 zeigen ausgeprägte XRD-Intensitäten für definierte Beugungswinkel und bestätigen das kristalline Wachstum der Viellagenschichten beziehungsweise der individuellen Einzellagen. Die Ta-Einzellagen wachsen in einer krz-Struktur und die Ti-Einzellagen in einer hex-Struktur auf. An der Grenzfläche zwischen Ta- und Ti-Einzellagen kann sich prinzipiell unter bestimmten Randbedingungen die β_{HP} Ti-Phase ausbilden [8]. Jedoch ist diese in den hier beschriebenen Ta-Ti-Viellagenschichten nicht oder volumenmäßig in so geringem Maße enthalten und daher in den in Abbildung 56 gezeigten Röntgenbeugungsdiagrammen, nicht sichtbar. (Erschwerend würden sich die Beugungsreflexe der β_{HP} Ti-Phase mit denen von Ta (krz) und Ti (hex) überlagern). Mit Hilfe der PDF-Karten für Ta (PDF-Karte Nummer 00-004-0788) und Ti (hex) (PDF-Karte Nummer 00-044-1294) können alle Beugungsreflexe der Gleichgewichtsphase der beteiligten Schichtwerkstoffe zugeordnet werden. Da die Beugungsreflexe für krz-Ta und hex-Ti sehr dicht beieinander liegen, werden die Reflexpositionen gemäß den PDF-Karten von Ta und Ti vereinfachend als eine theoretische Position in Abbildung 56 indiziert. Es ist offensichtlich, dass alle in

Abbildung 56 dargestellten Ta-Ti-Viellagenschichten auf NiTi-Legierungen identische Röntgenbeugungsdiagramme aufweisen. Die genaue Betrachtung der Röntgenbeugungsdiagramme zeigt ausschließlich (110)- / (220)-Beugungsreflexe respektive (002)- / (004)-Beugungsreflexe für alle Ta-Ti-Viellagenschichten, unabhängig von der Modulationslänge. Das stärkste Intensitätssignal resultiert auf den verhältnismäßig scharfen (110)- / (002)-Beugungsreflexen, während im Falle der (220)- / (004)-Beugungsreflexe die Intensitäten niedriger und deren Halbwertsbreite größer ist. Dies wird hier exemplarisch für Ta-Ti-Viellagenschichten mit einem Schichtdickenverhältnis 10:1 gezeigt: $FWHM_{10:1(110)/(002)} = 0,2057^\circ$, $FWHM_{10:1(220)/(004)} = 0,4752^\circ$. Diese Verbreiterung der Beugungsreflexe lässt darauf schließen, dass die Beugungsreflexe von der gleichen kristallinen Phase stammen. In diesem konkreten Fall stammen die Beugungsreflexe mit hoher Wahrscheinlichkeit von der krz-Ta-Phase, weil diese volumenmäßig am stärksten in der Viellagenschicht (Modulationslänge 110 nm) vertreten ist. Somit ist auch die Voraussetzung erfüllt, dass die berechnete Korngröße sowohl für kleine als auch für große Beugungswinkel identisch ist. Des Weiteren zeigen diese Beobachtungen, dass sich die abgechiedenen Ta-Ti-Viellagenschichten in Bezug auf ihre nahezu identischen Röntgenbeugungsdiagramme, sehr ähnlich sind. Die in Abbildung 56 gezeigten Ta-Ti-Viellagenschichten tendieren zu einem ausgeprägten texturierten Schichtwachstum mit einer (110)- / (002)-Vorzugsorientierung. Die Korngröße der Ta-Ti-Viellagenschichten liegt bei einem Dickenverhältnis der Einzellagen von 10:1 bei 75 nm und nimmt mit zunehmender Dicke der Ti-Einzellage auf 40 nm ab. Die Abschätzung der Korngröße erfolgt anhand der (110)- / (002)-Beugungsreflexe. In Abbildung 57 sind die Röntgenbeugungsdiagramme für die Ta-Ti-Viellagenschichten mit den folgenden Schichtdickenverhältnissen der Einzellagen: 100:10 nm, 100:20 nm, 100:50 nm und 100:100 nm detaillierter, über einen kleinen Winkelbereich von $37,5^\circ - 39^\circ$, dargestellt.

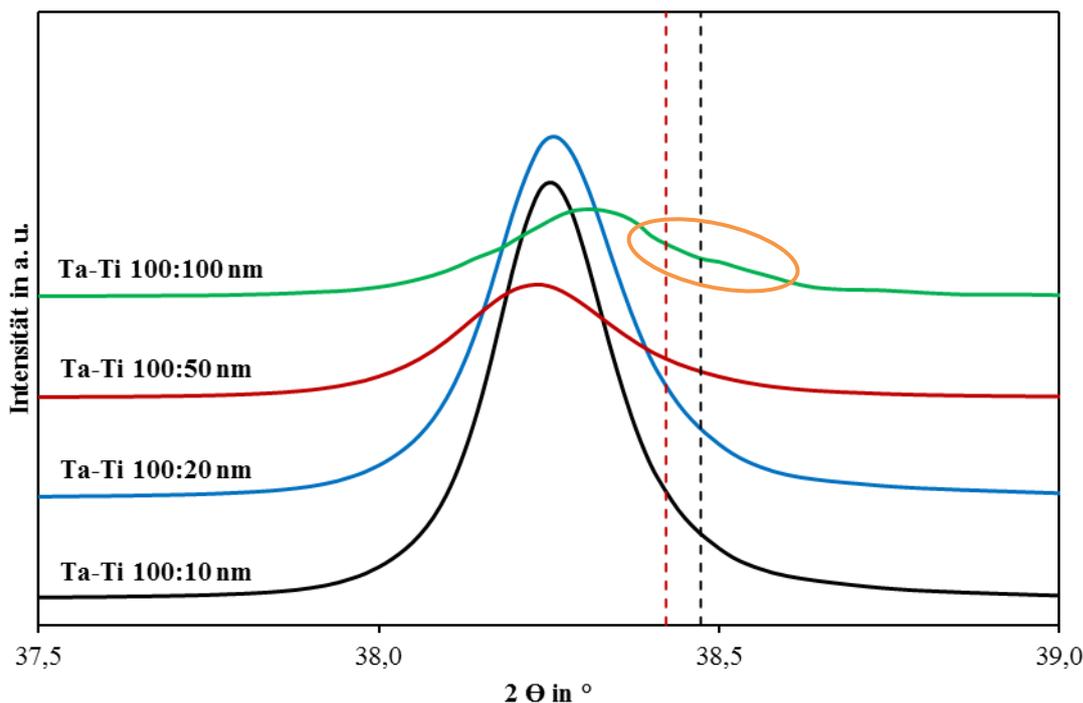


Abbildung 57: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme (Winkelbereich $37,5^\circ - 39^\circ$) von Ta-Ti-Viellagenschichten (Modulationslänge 110 nm - 200 nm) zur Identifizierung der Verschiebung des (110)-Beugungsreflexes von Ta beziehungsweise des (002)-Beugungsreflexes von Ti zu kleineren Beugungswinkeln gegenüber der in der PDF-Karte spezifizierten theoretischen Position (Ti: rot gestrichelte Linie, Ta: schwarz gestrichelte Linie).

Die Darstellung über einen kleinen Winkelbereich in Abbildung 57 zeigt, dass das XRD-Beugungssignal der Ta-Ti-Viellagenschichten sowohl die theoretische Lage des (110)-Beugungsreflexes für Ta als auch die theoretische Lage des (002)-Beugungsreflexes für Ti (hex) abdeckt. Im Vergleich zu den theoretischen Lagen (PDF-Karte) des (110)- (Ta) und (002)-Beugungsreflexes (hex-Ti) ist das Beugungssignal der Ta-Ti-Viellagenschichten zu kleineren Beugungswinkeln verschoben. Das Röntgenbeugungsdiagramm der Ta-Ti-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 200 nm in Abbildung 57 deutet an, dass mit Zunahme der Einzellagendicke von Ti zwei separierte XRD-Beugungssignale für Ta und Ti sichtbar werden (orange Markierung). Eine identische Verschiebung wird ebenfalls für die (220)- / (004)-Beugungsreflexe der Ta-Ti-Viellagenschichten beobachtet. Das Verschieben der Beugungsreflexe zu kleineren Beugungswinkeln bedeutet, dass der Netzebenenabstand der Ta-Ti-Viellagenschichten größer als der durch die PDF-Karten spezifizierte Abstand ist. Mögliche Ursache hierfür sind Kristallitstörungen und Druckspannungen in den Ta-Ti-Viellagenschichten (siehe Kapitel 5.3.3). Außerdem ist aus Abbildung 57 ersichtlich, dass die Verschiebung der (110)- / (002)-Beugungsreflexe

der Ta-Ti-Viellagenschichten unabhängig vom Dickenverhältnis der Einzellagen ist. Folglich sollten die betrachteten Ta-Ti-Viellagenschichten Werte für die Eigenspannungen in der gleichen Größenordnung aufweisen. Aus Abbildung 57 ist ebenfalls ersichtlich, dass mit abnehmender Dicke der Ti-Einzellagen die (110)- / (002)-Beugungsreflexe eine Verbreiterung und Steigerung der Intensität aufweisen. Die Verbreiterung der Beugungsreflexe führt, wie oben beschrieben zu verringerten Kornabmessungen, wobei die gesteigerte Intensität vermutlich daraus resultiert, dass bei abnehmender Dicke der Ti-Einzellagen mehr Kristallite die Bragg-Bedingung zur Reflektion erfüllen.

Repräsentativ für die Ta-Ti-Viellagenschichten mit variiertem Verhältnis der Lagendicke sind in Abbildung 58 TEM-Aufnahmen für eine Viellagenschicht mit einem Schichtdickenverhältnis der Einzellagen von 5:1 auf Si gezeigt. Die TEM-Aufnahmen liefern detaillierte Erkenntnisse zur Struktur der Ta-Ti-Viellagenschichten. In Abbildung 58 (a) ist eine Hellfeld-Aufnahme zwischen den individuellen Ta- sowie Ti-Einzellagen dargestellt. Abbildung 58 (b) zeigt eine HRTEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Ta- und Ti-Einzellagen sowie das korrespondierende Elektronenbeugungsdiagramm der Ta-Ti-Viellagenschichten. Die Grenzfläche zwischen den Ta- und Ti-Einzellagen ist in Abbildung 58 (c) mit einer weißen gestrichelten Linie markiert.

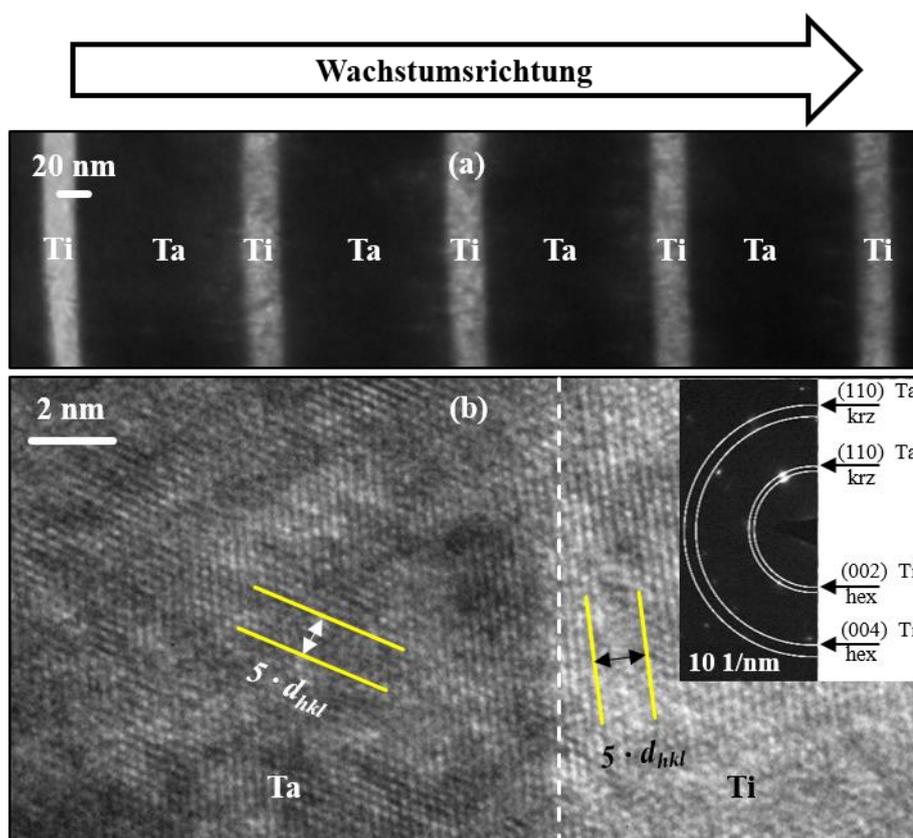


Abbildung 58: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an einer Ta-Ti-Viellagenschicht auf einem Si-Substrat. (a) Hellfeld-Aufnahme aus einem zentralen Bereich des Querschnitts Ta-Ti-Viellagenschicht, (b) HRTEM-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen Ta- und Ti-Einzellage sowie SAED-Beugungsaufnahme der Ta-Ti-Viellagenschicht. Die farblich markierten Bereiche sind im Text erläutert.

Abbildung 58 (a) zeigen scharfe Grenzflächen zwischen den Ta- und Ti-Einzellagen. Die Ti-Einzellagen erscheinen aufgrund der geringeren Massendichte heller als Ta-Einzellagen. Des Weiteren ist keine Durchmischung der Ta- und Ti-Atome zu erkennen. Die Ta-Ti-Viellagenschicht zeichnet sich durch eine geringe Porosität und sehr große Homogenität aus. Die HRTEM-Aufnahme in Abbildung 58 (c) zeigt, dass inkohärente Grenzflächen zwischen den Ta- und Ti-Einzellagen existieren, weil die Netzebenen der Ta- und Ti-Einzellage nicht parallel zueinander verlaufen (siehe gelbe Linien). Dies ist aufgrund der unterschiedlichen Kristallstruktur von Ta und Ti und mit Bezug auf das in der XRD-Untersuchung identifizierte Aufwuchsverhalten in den Viellagenschichten eine plausible Beobachtung. Des Weiteren ist in Abbildung 58 (c) eine ausgeprägte Grenzflächen der Ta- und Ti-Einzellagen zu erkennen (weiße gestrichelte Linie). Grundsätzlich wäre in einer solchen Zone die Bildung einer TaTi-Mischkristallphase denkbar, dies lässt sich jedoch mit den verwendeten Analysemethoden in diesem Fall nicht nachweisen. Des

Weiteren befähigen die Beugungsbilder in Abbildung 58 (c) dazu, zusätzlich die Netzebenenabstände zu bestimmen, aus welchen der Gitterparameter berechnet werden kann. Der Abstand zwischen fünf Netzebenen für Ta- und Ti-Einzellagen ist mit $5 \cdot d_{hkl}$ in der HRTEM-Aufnahme gekennzeichnet. Die gelben Linien kennzeichnen den Verlauf der jeweiligen Netzebenen. Die Auswertung der Beugungsbilder liefert einen Gitterparameter von $a_{Ta, \text{Beugung}} = 0,3357 \text{ nm}$ und $c_{Ti, \text{Beugung}} = 0,4864 \text{ nm}$ für die Ta (krz)- und Ti (hex)-Einzellagen. Darüber hinaus zeigen die Beugungsbilder eine eindeutige Vorzugsorientierung entlang der (110)- / (002)-Netzebenen für Ta respektive Ti. Das Strukturmodell für die Ta-Ti-Viellagenschichten ist: Viellagenschichten mit getrennten Ta- und Ti-Einzellagen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass anhand der REM-Aufnahmen für Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 110 nm - 200 nm (siehe Abbildung 54) deutlich wird, dass metallische Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 110 nm - 200 nm eine deutliche Viellagenstruktur aufweisen. Weiterhin sind zwischen den Einzellagen der Ta-Nb-Viellagenschichten definierte Grenzflächen erkennbar. Außerdem zeigen *Hou et al.* [8], dass die Viellagenstruktur mit definierten Grenzflächen von Ta-Ti-Viellagenschichten (Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubung, DC-Plasma, Gesamtschichtdicke: 1,5 μm , ohne Heizung) bis zu einer Modulationslänge von 15 nm erhalten bleibt.

5.3.3 Mechanische Eigenschaften der Viellagenschichten

Die mechanischen Eigenschaften werden ausschließlich für Viellagenschichten mit ausreichendem Absorptionsvermögen der Röntgenstrahlung (Sichtbarkeit auf röntgenographischen Aufnahmen) durchgeführt (siehe Abbildung 49). Zusätzlich wird die Ta-Ti-Viellagenschicht mit einer individuellen Einzellagendicke von je 100 nm betrachtet, um den Einfluss der Dicke der Ti-Einzellage und der Anzahl der Grenzflächen auf das mechanische Verhalten der Viellagenschichten beurteilen zu können (Anmerkung: dessen Wert für die Röntgensichtbarkeit ist kleiner als der Grenzwert 1,50). Die Querkontraktionszahlen für die Viellagenschichten werden über das Dickenverhältnis der Einzellagen abgeschätzt, indem die Querkontraktionszahlen (aus der Literatur für Vollmaterial) der beteiligten Schichtwerkstoffe entsprechend zu diesem Verhältnis gewichtet werden.

a) Ta-Nb-Viellagenschichten

Für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 110 nm - 200 nm werden die folgenden Querkontraktionszahlen verwendet: 0,37 (100:100 nm), 0,36 (100:50 nm), 0,35 (100:20 nm) und 0,35 (100:10 nm). Abbildung 59 zeigt die Werte des Elastizitätsmoduls, die mit dem Verfahren der Mikroindentierung bestimmt werden, für die Ta-Nb-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde sowie für das unbeschichtete NiTi-Substrat.

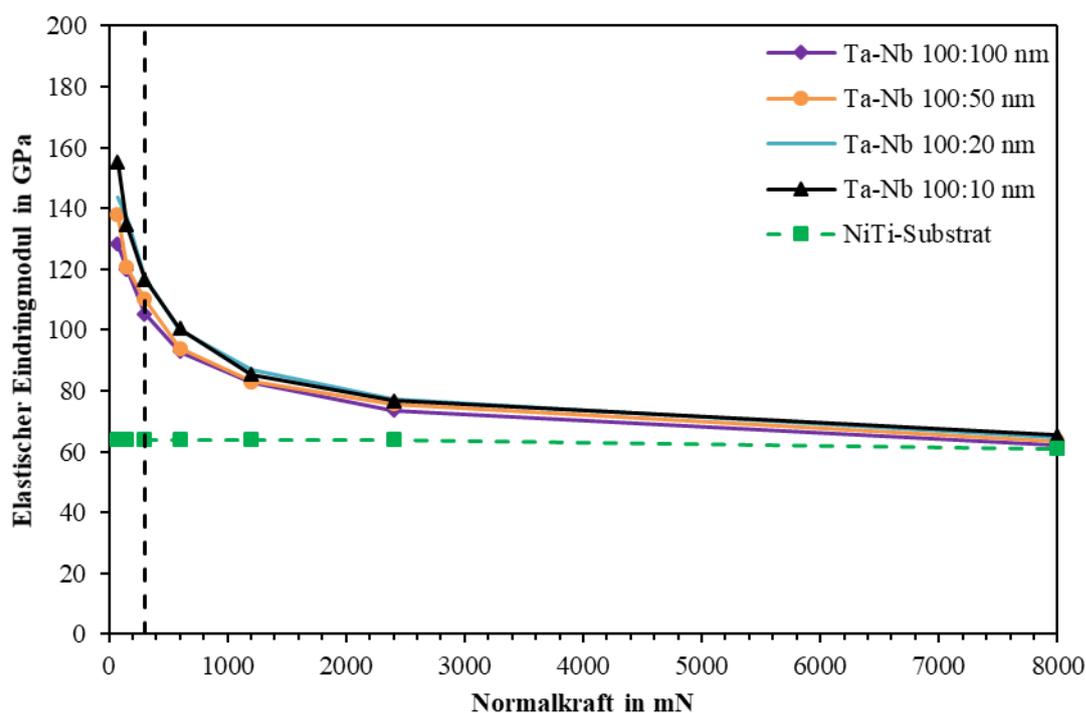


Abbildung 59: Mikroindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm - 200 nm auf NiTi-Substraten und des unbeschichteten NiTi-Substrats in Abhängigkeit der Normalkraft. Die Linie zwischen zwei Laststufen dient ausschließlich der Darstellung und zeigt keinen funktionalen wissenschaftlichen Zusammenhang. Die Bedeutung der vertikalen gestrichelten Linie wird im Text erläutert.

Der arithmetische Mittelwert des Elastizitätsmoduls der Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 110 nm - 200 nm, wird aus mindestens 5 Einzelmessungen bestimmt und ist für unterschiedliche Normalkräfte in Abbildung 59 gezeigt. Die Standardabweichung für den arithmetischen Mittelwert ist für alle in Abbildung 59 gezeigten Laststufen kleiner gleich 10 % des bestimmten Mittelwerts. Es ist ersichtlich, dass alle bestimmten Werte für den Elastizitätsmodul durch das NiTi-Substrat beeinflusst sind.

Deshalb liefert die Mikroindentierung auch für die Viellagenschichten die Eigenschaften für den Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbund. Das Reduzieren der Werte des Elastizitätsmoduls ist für die Ta-Nb-Viellagenschichten unabhängig von der Modulationslänge. Analog zur Vorgehensweise bei der Charakterisierung der Einlagenschichten in Kapitel 5.2.2 wird auch hier definiert, dass eine Normalkraft von 300 mN für die Mikroindentierung sinnvoll erscheint, um den Elastizitätsmodul der Stoffverbunde zu ermitteln (unter der hypothetischen Erwartung, dass die Werte des Elastizitätsmoduls bei einer Normalkraft von 300 mN in etwa gleichermaßen vom NiTi-Substrat und den jeweiligen Viellagenschichten beeinflusst werden). Folglich wird eine Normalkraft in Höhe von 300 mN (schwarze gestrichelte Linie in Abbildung 59) zur Charakterisierung der Ta-Nb-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde mittels Mikroindentierung verwendet. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 12 gelistet.

In Abbildung 60 sind die Ergebnisse der Nanoindentierung der Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 110 nm - 200 nm dargestellt. Dabei ist der arithmetische Mittelwert (mindestens 10 Messwerte) des Elastizitätsmoduls der Ta-Nb-Viellagenschichten mit variiertem Verhältnis der Einzellagendicke auf NiTi-Substraten als Funktion der Eindringtiefe veranschaulicht. Die Kurven des Elastizitätsmoduls sind ausschließlich bis zur maximalen Eindringtiefe von 200 nm gezeigt, weil dieser Kurvenbereich die Eigenschaften der metallischen Schichten ohne Substrateinfluss repräsentiert. Wie in Kapitel 4.8.1 ausführlich beschrieben, wird der Elastizitätsmodul der Schichten bei der Nanoindentierung anhand der Belastungskurve unter der Verwendung der kontinuierlichen Kontaktsteifigkeitsmessung (CSM) bestimmt. Hierbei ist die Messung nicht wie bei der Mikroindentierung kraftgeregelt, sondern weggeregelt.

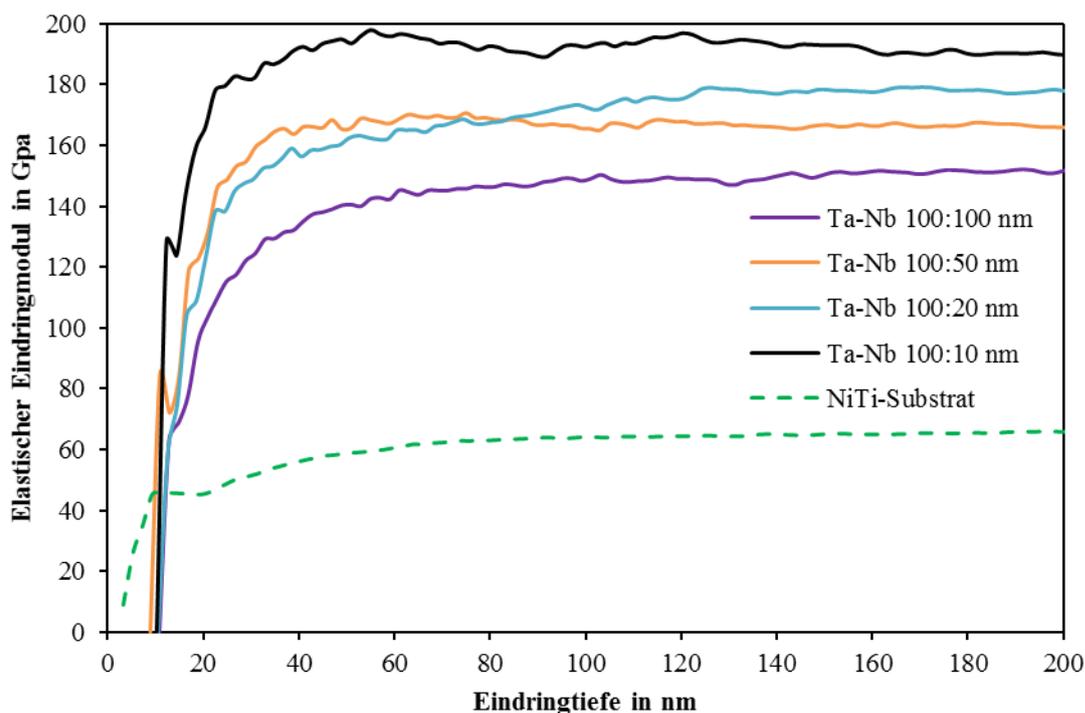


Abbildung 60: Nanoindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm - 200 nm auf NiTi-Substraten und für das unbeschichtete NiTi-Substrat in Abhängigkeit der Eindringtiefe, bis zu einer Eindringtiefe von 200 nm.

Der erste Abschnitt der in Abbildung 60 gezeigten Kurven wird für die Auswertung bezüglich des Elastizitätsmoduls ignoriert. Während der ersten etwa 60 nm Eindringtiefe nimmt der Wert des Elastizitätsmoduls kontinuierlich zu und erreicht dann seinen konstanten Wert. Diese anfängliche Zunahme des Elastizitätsmoduls und der Schnittpunkt der Kurven mit der x-Achse (Eindringtiefe) bei Werten größer als 0 nm ist durch die auf der Oberfläche befindlichen dünnen, nativen Oxidschicht und einer CH_x -Schicht zu beschreiben. Vor allem bei sehr geringen Eindringtiefen (< 15 nm) ist der Einfluss dieser natürlichen Schichten auf das Messergebnis sichtbar. Der signifikante Einfluss auf den anfänglichen Bereich der Kurven ist durch Oberflächeneffekte wie beispielsweise Rauheit und / oder durch die Spitzenkalibrierung des Eindringkörpers zu erklären. Folglich ist der Elastizitätsmodul für Ta-Nb-Viellagenschichten bei Eindringtiefen größer als diese ca. 60 nm und bis zu einer maximalen Eindringtiefe von 200 nm unabhängig von der Eindringtiefe. Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit und / oder der Spitzenkalibrierung führt ebenfalls zu einer anfänglichen Überbewertung des Elastizitätsmoduls für die Viellagenschichten mit dem Schichtdickenverhältnis 100:50 nm. In Tabelle 12 sind die experimentell bestimmten Werte des Elastizitätsmoduls durch die Mikro- und Nanoindentierung zusammengefasst.

Tabelle 12: Vergleich zwischen den mit der Mikro- und Nanoindentierung gemessenen Werten für den Elastizitätsmodul der Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm - 200 nm. SD steht für Standardabweichung.

Viellagenschicht	Mikroindentierung (Viellagenschicht/NiTi)		Nanoindentierung (Viellagenschicht)	
	<i>E</i> in GPa	SD in GPa	<i>E</i> in GPa	SD in GPa
Ta-Nb 100:100 nm	105	± 4	151	± 4
Ta-Nb 100:50 nm	110	± 4	166	± 5
Ta-Nb 100:20 nm	117	± 4	178	± 7
Ta-Nb 100:10 nm	117	± 3	190	± 8
NiTi (Austenit)	64	± 4	66	± 1

Die Werte für die Mikroindentierung resultieren aus einer aufgebrachten Normalkraft von 300 mN und beschreiben den Ta-Nb-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbund. Die aus der Nanoindentierung abgeleiteten Werte beschreiben ausschließlich die Viellagenschichten für eine Eindringtiefe von 200 nm. Die gemessenen Werte für den Elastizitätsmodul der Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 110 nm - 200 nm sind vom Dickenverhältnis der Einzellagen abhängig. Mit zunehmender Dicke der Nb-Einzellagen nimmt der Wert des Elastizitätsmoduls sowohl bei der Mikro- als auch bei der Nanoindentierung ab. Der Einfluss der Nb-Einzellagendicke ist aus den Ergebnissen der Nanoindentierung besser abzuleiten. Die Werte der Mikroindentierung sind vom NiTi-Substrat beeinflusst, weshalb nur ein geringer oder überhaupt kein Unterschied zwischen den Werten besteht. Anhand der Nanoindentierung lässt sich ein Unterschied der Werte des Elastizitätsmoduls von ~ 50 GPa zwischen den Ta-Nb-Viellagenschichten mit einem Dickenverhältnis der Einzellagen von 10:1 und 1:1 feststellen. Dies verdeutlicht, dass durch die Variation der Nb-Einzellagendicke der Elastizitätsmodul der Ta-Nb-Viellagenschichten gezielt eingestellt werden kann. Abschließend ist noch zu erwähnen, dass die gemessenen Werte des Elastizitätsmoduls für NiTi identisch mit den in Tabelle 8 aufgeführten Werten sind.

Im folgenden Abschnitt werden die Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 4 nm – 16 nm betrachtet. Die Querkontraktionszahl dieser Ta-Nb-Viellagenschichten beträgt 0,37. Abbildung 61 zeigt die Werte des Elastizitätsmoduls, die mit dem Verfahren der Mikroindentierung bestimmt werden, für die Ta-Nb-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde sowie für die unbeschichteten NiTi-Substrate.

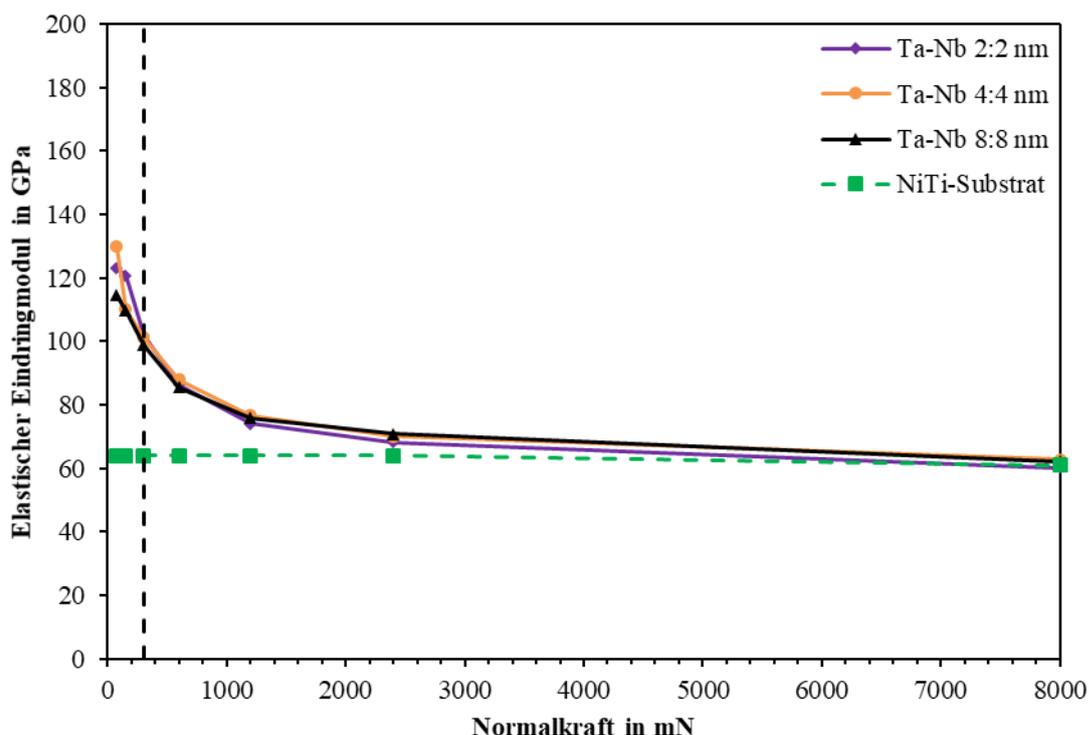


Abbildung 61: Mikroindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 4 nm - 16 nm auf NiTi-Substraten und des unbeschichteten NiTi-Substrats in Anhängigkeit der Normalkraft. Die Linie zwischen zwei Laststufen dient ausschließlich der Darstellung und zeigt keinen funktionalen wissenschaftlichen Zusammenhang. Die Bedeutung der vertikalen gestrichelten Linie wird im Text erläutert.

Der arithmetische Mittelwert des Elastizitätsmoduls der Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 4 nm - 16 nm wird aus mindestens 5 Einzelmessungen bestimmt und ist für unterschiedliche Normalkräfte in Abbildung 61 dargestellt. Die Standardabweichung für den arithmetischen Mittelwert ist für alle in Abbildung 61 gezeigten Laststufen kleiner gleich 10 % des bestimmten Mittelwerts. Es ist ersichtlich, dass alle bestimmten Werte für den Elastizitätsmodul durch das NiTi-Substrat beeinflusst sind. Deshalb liefert die Mikroindentierung auch für die Viellagenschichten die Eigenschaften für den Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbund. Das Reduzieren der Werte des Elastizitätsmoduls ist für die Ta-Nb-Viellagenschichten unabhängig von der Modulationslänge. Analog zur Vorgehensweise bei der Charakterisierung der Einlagenschichten in Kapitel 5.2.2 wird auch hier definiert, dass eine Normalkraft von 300 mN für die Mikroindentierung sinnvoll erscheint, um den Elastizitätsmodul der Stoffverbunde zu ermitteln (unter der hypothetischen Erwartung, dass die Werte des Elastizitätsmoduls bei einer Normalkraft von 300 mN in etwa gleichermaßen vom NiTi-Substrat und den jeweiligen Viellagenschichten beeinflusst werden). Folglich wird eine Normalkraft in Höhe von 300 mN

(schwarze gestrichelte Linie in Abbildung 61) zur Charakterisierung der Ta-Nb-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde mittels Mikroindentierung verwendet. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 13 gelistet.

In Abbildung 62 sind die Ergebnisse der Nanoindentierung der Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 4 nm - 16 nm dargestellt. Dabei wird der arithmetische Mittelwert (mindestens 10 Messwerte) des Elastizitätsmoduls der Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 4 nm - 16 nm auf NiTi-Substraten als Funktion der Eindringtiefe veranschaulicht. Die Kurven des Elastizitätsmoduls sind ausschließlich bis zu einer maximalen Eindringtiefe von 200 nm gezeigt, weil dieser Kurvenbereich die Eigenschaften der metallischen Schichten ohne Substrateinfluss repräsentiert. Wie in Kapitel 4.8.1 ausführlich beschrieben, wird der Elastizitätsmodul der Schichten bei der Nanoindentierung anhand der Belastungskurve unter der Verwendung der kontinuierlichen Kontaktsteifigkeitsmessung (CSM) bestimmt. Hierbei ist die Messung nicht wie bei der Mikroindentierung kraftgeregelt, sondern weggeregelt.

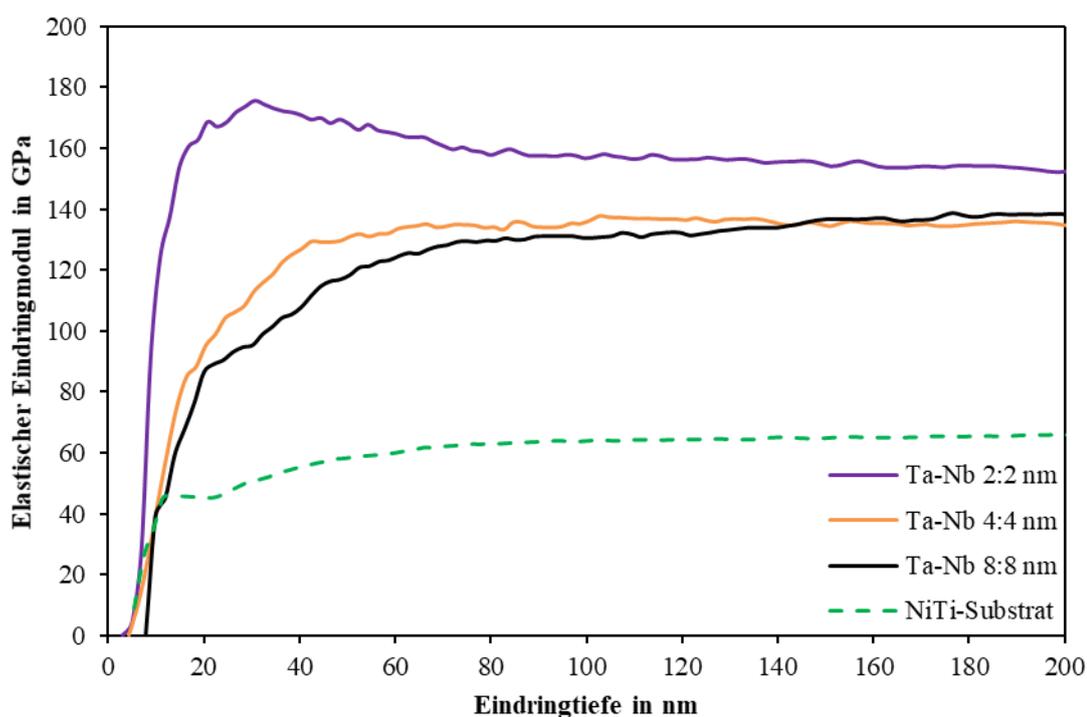


Abbildung 62: Nanoindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 4 nm - 16 nm auf NiTi-Substraten und für das unbeschichtete NiTi-Substrat in Abhängigkeit der Eindringtiefe, bis zu einer Eindringtiefe von 200 nm.

Der erste Abschnitt der in Abbildung 62 gezeigten Kurven wird für die Auswertung bezüglich des Elastizitätsmoduls ignoriert. Während der ersten etwa 60 nm Eindringtiefe nimmt der Wert des Elastizitätsmoduls kontinuierlich zu und erreicht dann seinen konstanten Wert. Diese anfängliche Zunahme des Elastizitätsmoduls und der Schnittpunkt der Kurven mit der x-Achse (Eindringtiefe) bei Werten größer als 0 nm sind durch die auf der Oberfläche befindlichen dünnen, nativen Oxidschicht und einer CH_x -Schicht zu beschreiben. Vor allem bei sehr geringen Eindringtiefen (< 15 nm) ist der Einfluss dieser natürlichen Schichten auf das Messergebnis sichtbar. Der signifikante Einfluss auf den anfänglichen Bereich der Kurven ist durch Oberflächeneffekte, wie beispielsweise Rauheit, und / oder durch die Spitzenkalibrierung des Eindringkörpers zu erklären. Folglich ist der Elastizitätsmodul für Ta-Nb-Viellagenschichten bei Eindringtiefen größer als diese ca. 60 nm und bis zu einer maximalen Eindringtiefe von 200 nm unabhängig von der Eindringtiefe. Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit und / oder der Spitzenkalibrierung führt ebenfalls zu einer anfänglichen Überbewertung des Elastizitätsmoduls für die Viellagenschichten mit dem Schichtdickenverhältnis 4:4 nm. In Tabelle 13 sind die experimentell bestimmten Werte des Elastizitätsmoduls durch die Mikro- und Nanoindentierung zusammengefasst.

Tabelle 13: Vergleich zwischen den mit der Mikro- und Nanoindentierung gemessenen Werten für den Elastizitätsmodul der Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 4 nm - 16 nm. SD steht für Standardabweichung.

Viellagenschicht	Mikroindentierung (Viellagenschicht/NiTi)		Nanoindentierung (Viellagenschicht)	
	<i>E</i> in GPa	SD in GPa	<i>E</i> in GPa	SD in GPa
Ta-Nb 2:2 nm	102	± 6	152	± 8
Ta-Nb 4:4 nm	101	± 3	136	± 10
Ta-Nb 8:8 nm	99	± 4	138	± 8
NiTi (Austenit)	64	± 4	66	± 1

Die Werte für die Mikroindentierung resultieren aus einer aufgebrachten Normalkraft von 300 mN und beschreiben den Ta-Nb-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbund. Die aus der Nanoindentierung abgeleiteten Werte beschreiben ausschließlich die Viellagenschichten für eine Eindringtiefe von 200 nm. Die gemessenen Werte für den Elastizitätsmodul der Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 4 nm - 16 nm sind bezüglich der Mikroindentierung unabhängig von der Dicke der Einzellagen. Dies wird durch die Nanoindentierung für die Viellagenschichten mit einer Dicke der Einzellagen von 4:4 nm

und 8:8 nm bestätigt. Jedoch zeigen die Viellagenschichten 2:2 nm höhere Werte für den Elastizitätsmodul. Demzufolge ist der Elastizitätsmodul ebenfalls von der Anzahl der Grenzflächen innerhalb der Ta-Nb-Viellagenschichten abhängig. Abschließend ist noch zu erwähnen, dass die gemessenen Werte des Elastizitätsmoduls für NiTi identisch mit den in Tabelle 8 aufgeführten Werten sind.

Um weitere Erkenntnisse über die auf NiTi-Substraten abgeschiedenen Ta-Nb-Viellagenschichten zu erhalten, wird zusätzlich anhand der gemessenen Last-Eindringkurven der Nanoindentierung der elastische und plastische Anteil der Eindringarbeit bestimmt. Außerdem kann anhand des Verlaufs der Last-Eindringkurven eine qualitative Aussage über die Schichtwerkstoffe getroffen werden. Das Bestimmen des elastischen und plastischen Anteils der Eindringarbeit (W_{elast} und W_{plast}) erfolgt exemplarisch an den in Abbildung 63 gezeigten Last-Eindringkurven (Nanoindentierung) für Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm und 16 nm auf NiTi-Substraten.

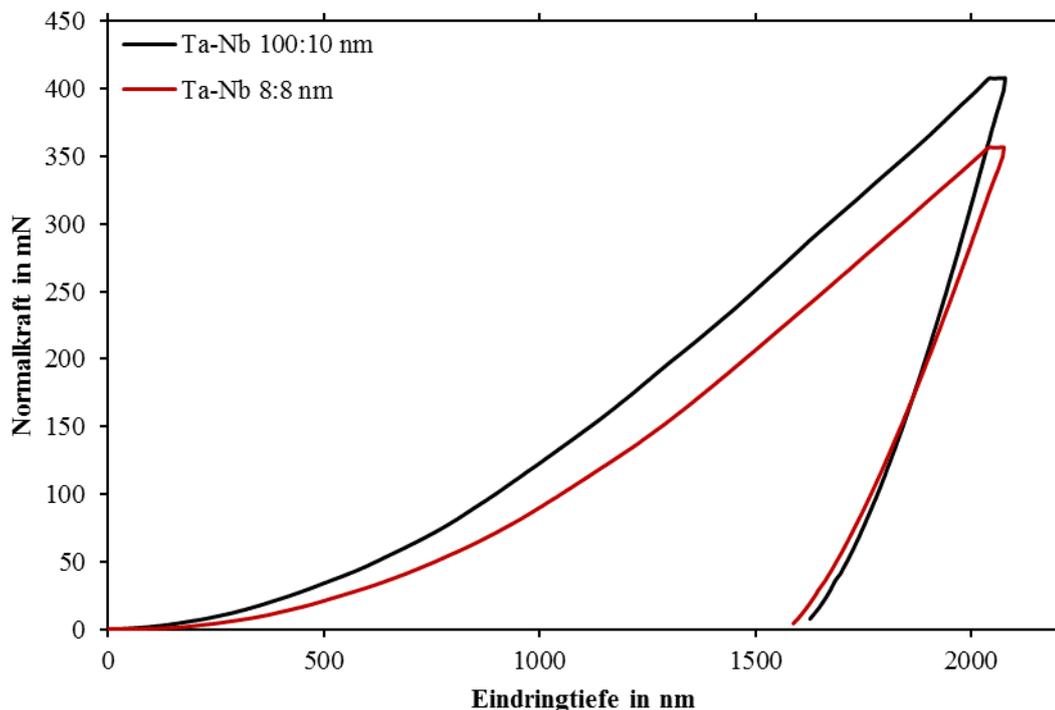


Abbildung 63: Nanoindentierung: Exemplarische Last-Eindringkurven zur Bestimmung des elastischen und plastischen Anteils der Eindringarbeit für Ta-Nb-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm und 16 nm auf NiTi-Substraten.

Die in Abbildung 63 dargestellten Last-Eindringkurven für Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 110 nm und 16 nm zeigen einen deutlich unterschiedlichen Kurvenverlauf. Somit lässt sich anhand des Kurvenverlaufs auf ein ebenfalls unterschiedliches Werkstoffverhalten bei mechanischer Belastung der Ta-Nb-Viellagenschichten durch den Eindringkörper schließen. Zur Berechnung von W_{elast} und W_{plast} werden für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 110 nm die folgenden Näherungsfunktionen für die Be- (17) und Entlastungskurve (18) angewendet:

$$y = 0,57078 - 0,00769 \cdot x + 1,61013 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 - 2,99845 \cdot 10^{-8} \cdot x^3 \quad (17)$$

$$y = 7799,84487 - 12,54947 \cdot x + 0,00637 \cdot x^2 - 9,82364 \cdot 10^{-7} \cdot x^3 \quad (18)$$

Das Bestimmen der Fläche unter der Belastungskurve (17) für die Ta-Nb-Viellagenschichten (110 nm) erfolgt mit folgenden Integrationsgrenzen: [0;2077]. Die Fläche unter der Entlastungskurve (18) für die Ta-Nb-Viellagenschichten (110 nm) wird mit den Integrationsgrenzen [1625; 2077] berechnet. Somit ergibt sich für Ta-Nb-Viellagenschichten (110 nm): $W_{plast} \sim 75 \%$, $W_{elast} \sim 25 \%$. Eine identische Bestimmung der Anteile der Eindringarbeit erfolgt für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 16 nm. Die Be- (19) und Entlastungskurve (20) der Ta-Nb-Viellagenschichten (16 nm) wird durch die folgenden Funktionen angenähert:

$$y = 1,4393 - 0,02727 \cdot x + 1,39319 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 - 2,06671 \cdot 10^{-8} \cdot x^3 \quad (19)$$

$$y = 4479,61834 - 7,60904 \cdot x + 0,00402 \cdot x^2 - 6,32234 \cdot 10^{-7} \cdot x^3 \quad (20)$$

Das Bestimmen der Fläche unter der Belastungskurve (19) für die Ta-Nb-Viellagenschichten (16 nm) erfolgt mit folgenden Integrationsgrenzen: [0;2074]. Die Fläche unter der Entlastungskurve (20) für die Ta-Nb-Viellagenschichten wird mit den Integrationsgrenzen [1586; 2074] berechnet. Somit ergibt sich für Ta-Nb-Viellagenschichten (16 nm): $W_{plast} \sim 71 \%$, $W_{elast} \sim 29 \%$. Die Anteile der Eindringarbeit zeigen, dass Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer größeren Modulationslänge auf NiTi-Substraten einen höheren plastischen Verformungsanteil aufweisen. Dies kann mit der höheren Anzahl von Grenzflächen bei kleinen Modulationslängen begründet werden, da diese ein Hindernis für die Versetzungsbewegung darstellen und folglich die plastische Verformung des Werkstoffs erschweren.

Die Beurteilung der mechanischen Belastbarkeit und Verformung der Ta-Nb-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde erfolgt mittels Zugversuchen. Exemplarisch für die Ta-Nb-Viellagenschichten werden die folgenden Modulationslängen betrachtet: 200 nm, 110 nm und 16 nm. Aus der Betrachtung dieser Ta-Nb-Viellagenschichten kann sowohl der Einfluss der Nb-Einzellagendicke als auch die Anzahl der Grenzflächen auf die mechanische Belastbarkeit der Schichten unter Zugbeanspruchung beurteilt werden. Die verschiedenen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen der Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 200 nm vor dem Zugversuch, nach der Totaldehnung (bis 6 %) sowie nach der Totaldehnung und zyklischer Belastung sind in Abbildung 64 dargestellt.

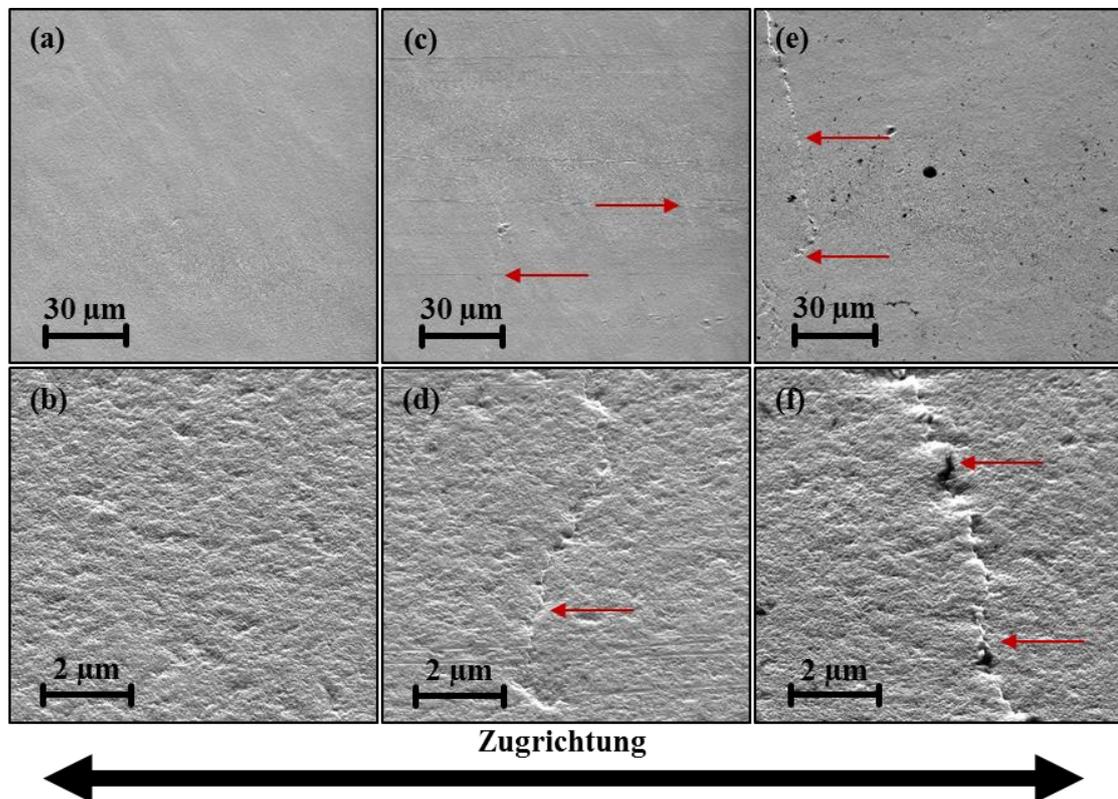


Abbildung 64: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 200 nm auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach Totaldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung.

Die Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Dicke der Einzellagen von je 100 nm zeigen nach dem Beschichtungsprozess eine defektfreie Oberfläche (siehe Abbildung 64 (a) und (b)). Der R_f -Wert der abgeschiedenen Schichten beträgt 121 nm. Nach der Totaldehnung bis 6 % des Ta-Nb-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbundes sind bereits Risse in den Ta-Nb-Viellagenschichten (200 nm) zu erkennen, die mit einem roten Pfeil in Abbildung

64 (c) und (d) markiert sind. Die Risse verlaufen orthogonal zur Zugrichtung und es ist intergranulares Schichtversagen zu beobachten. Durch das anschließende zyklische Belasten des Ta-Nb-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbundes werden die bereits vorhandenen Risse nach der Totaldehnung bis 6 % verbreitert und verlängert. Dies bedeutet in Bezug auf das Rissfortschrittsverhalten, dass die Dehnungsamplitude ε_a größer als der kritische Wert ist, unterhalb welchem kein Rissfortschritt zu beobachten ist. Dieser Wert charakterisiert die Dauerfestigkeit eines Bauteils mit Riss. Der Schwellenwert wird üblicherweise bei einer Rissfortschrittsrate von $10^{-7} \text{ mm} \cdot \text{Lastzyklus}^{-1}$ gemessen [281]. Es sind nach der zyklischen Belastung wiederum keine Aufwölbungen an den Rissen zu erkennen.

Abbildung 65 veranschaulicht die mechanische Belastbarkeit der Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 110 nm auf NiTi-Substraten in analoger Weise.

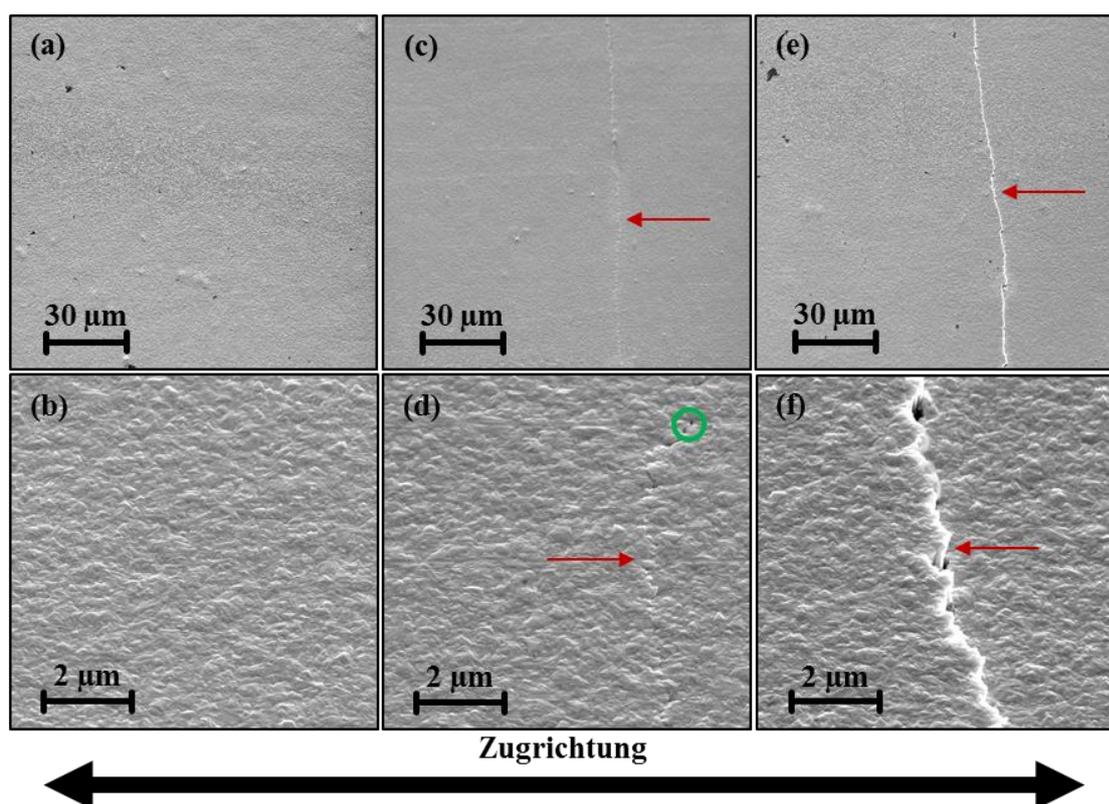


Abbildung 65: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 110 nm auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach Totaldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung. In (d) sind Kratzer parallel zur Zugrichtung sichtbar. In (e) sind schwarze Flecken erkennbar, die Verschmutzungen der Probe darstellen.

Die Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Dicke der Einzellagen von 100:10 nm zeigen nach dem Beschichtungsprozess eine glatte und defektfreie Oberfläche (siehe Abbildung 65 (a) und (b)). Der R_f -Wert dieser abgeschiedenen Schichten beträgt 92 nm und damit haben die in Abbildung 65 gezeigten Viellagenschichten eine glattere Oberfläche als die Viellagenschichten in Abbildung 64. Nach der Totaldehnung bis 6 % des Ta-Nb-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbundes sind vereinzelte Risse in den Ta-Nb-Viellagenschichten (110 nm) zu erkennen, die mit einem roten Pfeil in Abbildung 65 (c) und (d) markiert sind. Die Risse verlaufen orthogonal zur Zugrichtung. Es wird ebenfalls intergranulares Bruchverhalten beobachtet. Durch das anschließende zyklische Belasten der Ta-Nb-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde zeigt sich in Abbildung 65 (e) und (f), dass sich die durch die Totaldehnung bis 6 % entstandenen Risse während der zyklischen Belastung verbreitern. Somit ist die zyklische Dauerfestigkeit dieser Viellagenschichten für die verwendete Belastungsart nicht gewährleistet (siehe auch Ta-Nb-Viellagenschichten in Abbildung 64). Es ist zu erkennen, dass sich die Beschichtung links des Risses vom Substrat ablöst und deshalb ein Absatz zu sehen ist. Es sind nach der zyklischen Belastung keine Aufwölbungen an den Rissen zu erkennen. Folglich kann die Rissbildung auf lokales Versagen (hohe Dehnung und Einschnürung) der Schicht zurückgeführt werden. Jedoch können die in Abbildung 64 und Abbildung 65 gezeigten Ta-Nb-Viellagen-Schichtdesigns weder die Rissinitiierung noch die Rissausbreitung verhindern. Auffällig für beide Schichtdesigns ist, dass durch die zyklische Belastung keine zusätzlichen Risse entstehen. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die zyklische Belastung das Werkstoffversagen an bereits vorhandenen Schwachstellen wie beispielsweise Rissen in der Schicht fördert. Aus diesem Grund muss verhindert werden, dass sich bei der Totaldehnung bis 6 % Risse in der Schicht bilden. Des Weiteren ist aus Abbildung 64 und Abbildung 65 ersichtlich, dass die Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Einzellagendicke von 100:100 nm eine bessere Haftfestigkeit auf der NiTi-Legierung zeigen als die Viellagenschichten mit einer Einzellagendicke von 100:10 nm. Folglich verschlechtert sich die Haftfestigkeit der in Abbildung 64 und in Abbildung 65 gezeigten Viellagenschichten im Bereich von 10 nm – 100 nm mit abnehmender Dicke der Nb-Einzellage. Diese Erkenntnis könnte mit den steigenden Druck-Eigenstressungen bei abnehmender Dicke der Nb-Einzellagen zusammenhängen (100:100 nm 385 MPa; 100:10 nm 604 MPa).

Die mechanische Belastbarkeit der abgeschiedenen Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 4 nm - 16 nm wird ebenfalls mit dem Zugversuch analysiert.

Exemplarisch für diese Ta-Nb-Viellagenschichten werden in Abbildung 66 die Ta-Nb-Viellagenschichten mit der Einzellagendicke von 8 nm gezeigt und in analoger Weise belastet. Jedoch ist anzumerken, dass die Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulati-
onslänge von 4 nm und 8 nm identische Versagensformen wie die in Abbildung 64 und
Abbildung 65 gezeigten Ta-Nb-Viellagenschichten zeigen.

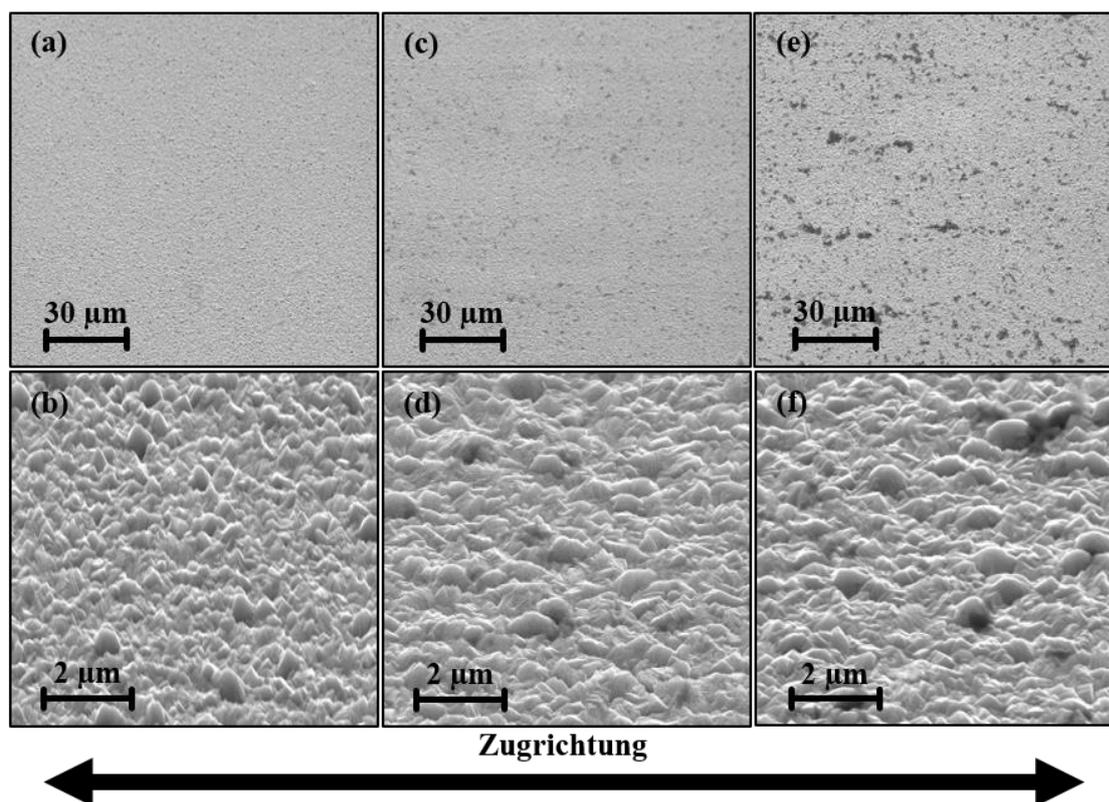


Abbildung 66: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulati-
onslänge von 16 nm auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach To-
taldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung. Die schwarzen Flecken sind
Verschmutzungen der Probe und haben keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Schichten.

Die Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Dicke der Einzellagen von 8:8 nm zeigen nach dem Beschichtungsprozess eine defektfreie Oberfläche (Abbildung 66 (a) und (b)). Der R_r -Wert dieser abgeschiedenen Schichten beträgt 199 nm und damit haben die in Abbil-
dung 66 gezeigten Viellagenschichten eine rauere Oberfläche als die Viellagenschichten
in Abbildung 64 und Abbildung 65. Nach der Totaldehnung bis 6 % der Ta-Nb-
Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde sind keine Defekte in den Ta-Nb-Viellagenschich-
ten zu erkennen. Durch das anschließende zyklische Belasten der Ta-Nb-Schicht/NiTi-
Substrat-Stoffverbunde bilden sich in Abbildung 66 (e) und (f) ebenfalls keine Risse.
Folglich tolerieren diese Ta-Nb-Viellagenschichten das Verformungsverhalten der NiTi-

Formgedächtnislegierung. Des Weiteren ist aus Abbildung 66 ersichtlich, dass die Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Dicke der Einzellagen von 8 nm eine hohe Haftfestigkeit auf der NiTi-Legierung haben, da sie sich unter mechanischer Belastung nicht vom NiTi-Substrat ablösen. Anhand der bisherigen Ergebnisse ist festzuhalten, dass eine Modulationslänge von 16 nm für die Ta-Nb-Viellagenschichten notwendig ist, um Schichtversagen zu verhindern. Offensichtlich liegt die Ursache für das Verhindern des Schichtversagens nicht nur in der höheren Anzahl von Grenzflächen innerhalb der Ta-Nb-Viellagenschichten begründet, denn sonst dürften die Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 4 nm und 8 nm auch kein Schichtversagen zeigen. Somit muss vermutlich ebenfalls das Ausbilden der spröden tetragonalen Ta-Phase unterbunden werden, damit Rissbildung als Ergebnis der Zugbelastung für die Ta-Nb-Viellagenschichten verhindert werden kann.

Neben den bisherigen betrachteten mechanischen Eigenschaften sind die Eigenspannungswerte ein weiterer Faktor. Eine vergleichende Analyse der Eigenspannungswerte für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 110 nm - 200 nm auf Si(100)-Substraten zeigt, dass alle Schichtwerkstoffe mit Druck-Eigenspannungen aufwachsen: 100:100 nm 385 MPa, 100:50 nm 414 MPa, 100:20 nm 540 Pa und 100:10 nm 604 MPa. Die Werte der Druck-Eigenspannungen zeigen eine Abhängigkeit von der Dicke der Nb-Einzellagen. Mit abnehmender Dicke der Nb-Einzellagen steigen die Werte für die Druck-Eigenspannungen linear an. Die Eigenspannungswerte für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 4 nm - 16 nm zeigen, dass alle Schichtwerkstoffe auf Si(100)-Substraten mit Druck-Eigenspannungen aufwachsen: 2:2 nm 758 MPa, 4:4 nm 484 MPa und 8:8 nm 357 MPa. Die Werte der Druck-Eigenspannungen für alle betrachteten Ta-Nb-Viellageschichten zeigen eine Abhängigkeit von der Dicke der Ta-Einzellagen beziehungsweise der Dicke der Nb-Einzellagen. Mit abnehmender Dicke der Einzellagen steigen die Werte für die Druck-Eigenspannungen an. Ursache hierfür ist die Existenz von mehr Grenzflächen in den Viellagenschichten, die zu einem höheren Anteil an Kohärenzspannungen führen und somit die Werte der Druck-Eigenspannungen erhöhen.

Zusammenfassend für die mechanischen Eigenschaften der Ta-Nb-Viellagenschichten ist festzuhalten, dass vergleichbar mit den Einlagenschichten grundsätzlich eine geringe Dif-

ferenz der Elastizitätsmoduli zwischen Schicht und NiTi-Substrat notwendig ist. Weiterhin sind eine hohe Anzahl von Grenzflächen innerhalb der Ta-Nb-Viellagenschichten vorteilhaft, um Schichtversagen zu unterbinden. Das Stabilisieren der metastabilen tetragonalen Ta-Phase sollte verhindert werden, da diese spröde ist. Aus diesen Gründen ergibt sich für die Ta-Nb-Viellagenschichten eine optimale Modulationslänge von 16 nm, welche die beiden genannten Voraussetzungen erfüllt. Ähnlich wie bei den Einlagenschichten zeigt der Kurvenverlauf der Last-Eindringkurven (siehe Abbildung 63), dass Schichten, die einen geringeren Widerstand gegen den Eindringkörper leisten, weniger ausgeprägt zu Schichtversagen während des Zugversuchs neigen.

b) Ta-Ti-Viellagenschichten

Für die Ta-Ti-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 110 nm - 200 nm wird die folgende Querkontraktionszahl verwendet: 0,34. Abbildung 67 zeigt die Werte des Elastizitätsmoduls, die mit dem Verfahren der Mikroindentierung bestimmt werden, für die Ta-Ti-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde sowie für das unbeschichtete NiTi-Substrat.

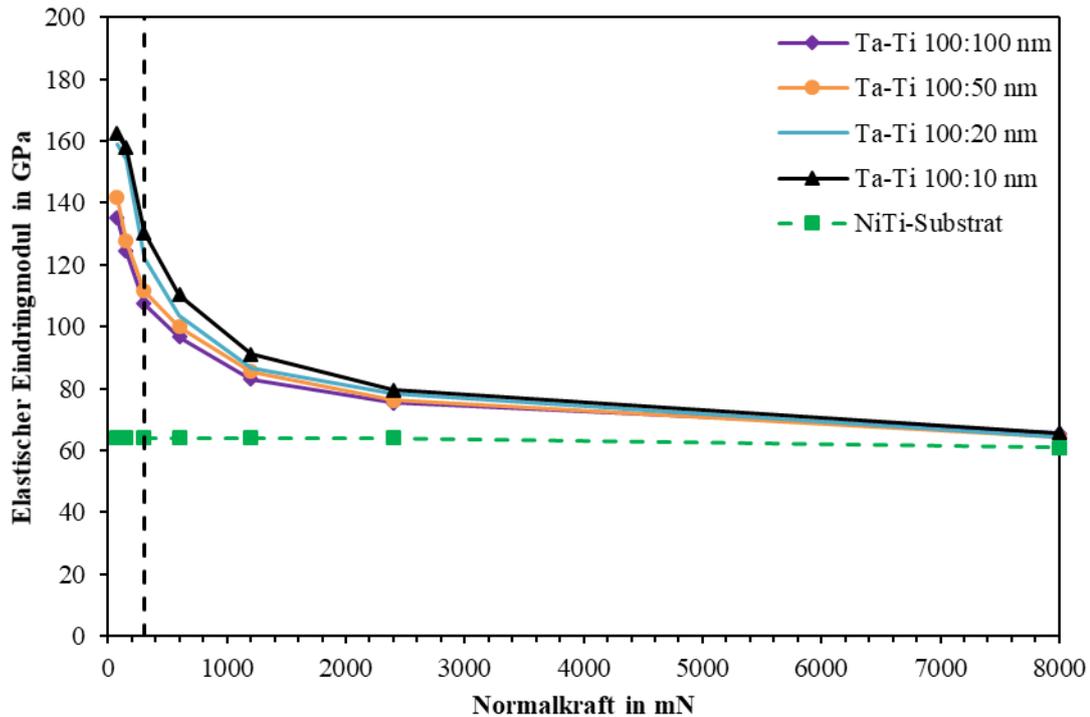


Abbildung 67: Mikroindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die Ta-Ti-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm - 200 nm auf NiTi-Substraten und des unbeschichteten NiTi-Substrats in Abhängigkeit der Normalkraft. Die Linie zwischen zwei Laststufen dient ausschließlich der Darstellung und zeigt keinen funktionalen wissenschaftlichen Zusammenhang. Die Bedeutung der vertikalen gestrichelten Linie wird im Text erläutert.

Der arithmetische Mittelwert des Elastizitätsmoduls der Ta-Ti-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 110 nm - 200 nm wird aus mindestens 5 Einzelmessungen bestimmt und ist für unterschiedliche Normalkräfte in Abbildung 67 gezeigt. Die Standardabweichung für den arithmetischen Mittelwert ist für alle in Abbildung 67 gezeigten Laststufen kleiner gleich 10 % des bestimmten Mittelwerts. Es ist ersichtlich, dass alle bestimmten Werte für den Elastizitätsmodul durch das NiTi-Substrat beeinflusst sind. Deshalb liefert die Mikroindentierung auch für die Ta-Ti-Viellagenschichten die Eigenschaften für den Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbund. Das Reduzieren der Werte des Elastizitätsmoduls ist für die Ta-Ti-Viellagenschichten unabhängig von der Modulationslänge. Analog zur Vorgehensweise bei der Charakterisierung der Einlagenschichten in Kapitel 5.2.2 wird auch hier definiert, dass eine Normalkraft von 300 mN für die Mikroindentierung sinnvoll erscheint, um den Elastizitätsmodul der Stoffverbunde zu ermitteln (unter der hypothetischen Erwartung, dass die Werte des Elastizitätsmoduls bei einer Normalkraft von 300 mN in etwa gleichermaßen vom NiTi-Substrat und den jeweiligen Viellagenschichten beeinflusst werden). Folglich wird eine Normalkraft in Höhe von 300 mN

(schwarze gestrichelte Linie in Abbildung 67) zur Charakterisierung der Ta-Ti-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde mittels Mikroindentierung verwendet. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 14 gelistet.

In Abbildung 68 sind die Ergebnisse der Nanoindentierung der Ta-Ti-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 110 nm - 200 nm dargestellt. Dabei ist der arithmetische Mittelwert (mindestens 10 Messwerte) des Elastizitätsmoduls der Ta-Ti-Viellagenschichten mit variiertem Verhältnis der Einzellagendicke auf NiTi-Substraten als Funktion der Eindringtiefe veranschaulicht. Die Kurven des Elastizitätsmoduls sind ausschließlich bis zur maximalen Eindringtiefe von 200 nm gezeigt, weil dieser Kurvenbereich die Eigenschaften der metallischen Schichten ohne Substrateinfluss repräsentiert. Wie in Kapitel 4.8.1 ausführlich beschrieben, wird der Elastizitätsmodul der Schichten bei der Nanoindentierung anhand der Belastungskurve unter der Verwendung der kontinuierlichen Kontaktsteifigkeitsmessung (CSM) bestimmt. Hierbei ist die Messung nicht wie bei der Mikroindentierung kraftgeregelt, sondern weggeregelt.

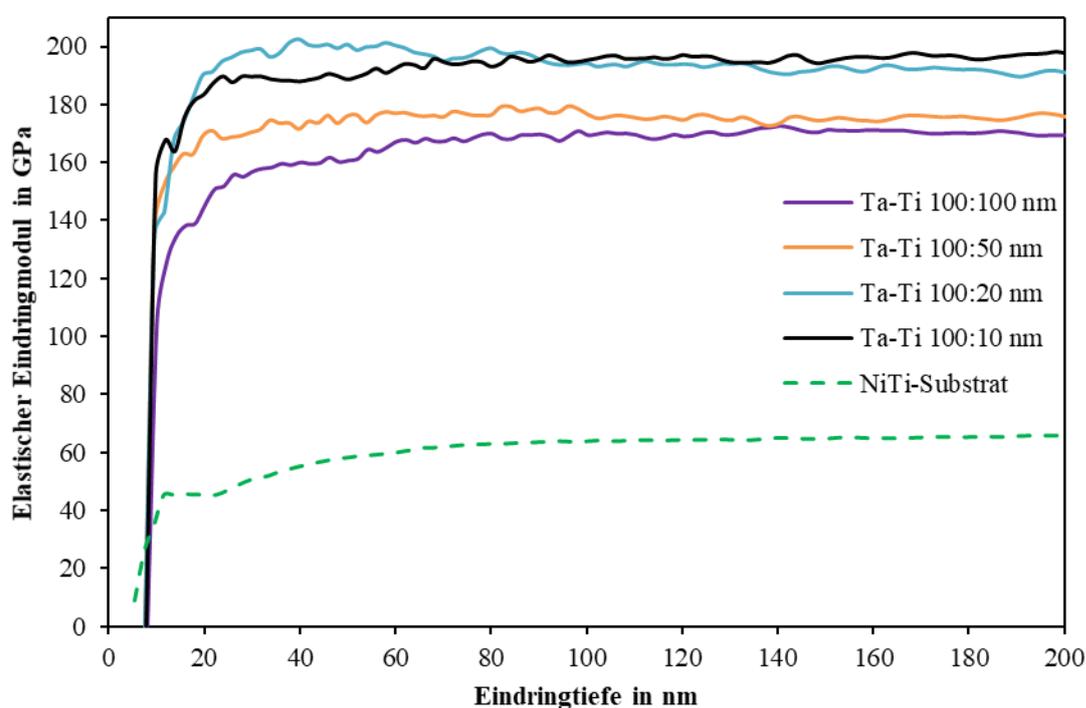


Abbildung 68: Nanoindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die Ta-Ti-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm - 200 nm auf NiTi-Substraten und für das unbeschichtete NiTi-Substrat in Abhängigkeit der Eindringtiefe, bis zu einer Eindringtiefe von 200 nm.

Der erste Abschnitt der in Abbildung 68 gezeigten Kurven wird für die Auswertung bezüglich des Elastizitätsmoduls ignoriert. Während der ersten etwa 60 nm Eindringtiefe nimmt der Wert des Elastizitätsmoduls kontinuierlich zu und erreicht dann seinen konstanten Wert. Diese anfängliche Zunahme des Elastizitätsmoduls und der Schnittpunkt der Kurven mit der x-Achse (Eindringtiefe) bei Werten größer als 0 nm sind durch die auf der Oberfläche befindlichen dünnen, nativen Oxidschicht und einer CH_x -Schicht zu beschreiben. Vor allem bei sehr geringen Eindringtiefen (< 15 nm) ist der Einfluss dieser natürlichen Schichten auf das Messergebnis sichtbar. Der signifikante Einfluss auf den anfänglichen Bereich der Kurven ist durch Oberflächeneffekte wie beispielsweise Rauheit und / oder durch die Spitzenkalibrierung des Eindringkörpers zu erklären. Folglich ist der Elastizitätsmodul für die Ta-Ti-Viellagenschichten bei Eindringtiefen größer als diese ca. 60 nm und bis zu einer maximalen Eindringtiefe von 200 nm unabhängig von der Eindringtiefe. Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit und / oder der Spitzenkalibrierung führt ebenfalls zu einer anfänglichen Überbewertung des Elastizitätsmoduls für die Viellagenschichten mit einem Schichtdickenverhältnis von 100:20 nm. In Tabelle 14 sind die experimentell bestimmten Werte des Elastizitätsmoduls durch die Mikro- und Nanoindentierung dargestellt.

Tabelle 14: Vergleich zwischen den mit der Mikro- und Nanoindentierung gemessenen Werten für den Elastizitätsmodul der Ta-Ti-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm - 200 nm. SD steht für Standardabweichung.

Viellagenschicht	Mikroindentierung (Viellagenschicht/NiTi)		Nanoindentierung (Viellagenschicht)	
	<i>E</i> in GPa	SD in GPa	<i>E</i> in GPa	SD in GPa
Ta-Ti 100:100 nm	107	± 3	169	± 5
Ta-Ti 100:50 nm	112	± 3	176	± 7
Ta-Ti 100:20 nm	122	± 6	190	± 4
Ta-Ti 100:10 nm	130	± 7	198	± 3
NiTi (Austenit)	64	± 4	66	± 1

Die Werte für die Mikroindentierung resultieren aus einer aufgebrachten Normalkraft von 300 mN und beschreiben den Ta-Ti-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbund. Die aus der Nanoindentierung abgeleiteten Werte beschreiben ausschließlich die Viellagenschichten für eine Eindringtiefe von 200 nm. Die gemessenen Werte für den Elastizitätsmodul der Ta-Ti-Viellagenschichten mit den Modulationslängen von 110 nm - 200 nm sind vom Dickenverhältnis der Einzellagen abhängig. Mit zunehmender Dicke der Ti-Einzellage

nimmt der Wert des Elastizitätsmoduls sowohl bei der Mikro- als auch bei der Nanoindentierung ab. Der Einfluss der Ti-Einzellagendicke ist aus den Ergebnissen der Mikro- und Nanoindentierung abzuleiten. Die Werte der Mikroindentierung sind vom NiTi-Substrat beeinflusst, wodurch ein geringerer Unterschied zwischen diesen Werten besteht. Anhand der Nanoindentierung lässt sich ein Unterschied der Werte des Elastizitätsmoduls von ~ 30 GPa zwischen den Ta-Ti-Viellagenschichten mit einem Dickenverhältnis der Einzellagen von 10:1 und 1:1 feststellen. Dies verdeutlicht, dass durch die Variation der Ti-Einzellagendicke der Elastizitätsmodul der Ta-Ti-Viellagenschichten gezielt eingestellt werden kann. Abschließend ist noch zu erwähnen, dass die gemessenen Werte des Elastizitätsmoduls für NiTi identisch mit den in Tabelle 8 aufgeführten Werten sind.

Um weitere Erkenntnisse über die auf NiTi-Substraten abgeschiedenen Ta-Ti-Viellagenschichten zu erhalten, wird zusätzlich anhand der gemessenen Last-Eindringkurven der Nanoindentierung der elastische und plastische Anteil der Eindringarbeit bestimmt. Außerdem kann anhand des Verlaufs der Last-Eindringkurven eine qualitative Aussage über die Schichtwerkstoffe gemacht werden. Das Bestimmen des elastischen und plastischen Anteils der Eindringarbeit (W_{elast} und W_{plast}) erfolgt exemplarisch an den in Abbildung 69 gezeigten Last-Eindringkurven (Nanoindentierung) für die Ta-Ti-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm und 150 nm auf NiTi-Substraten.

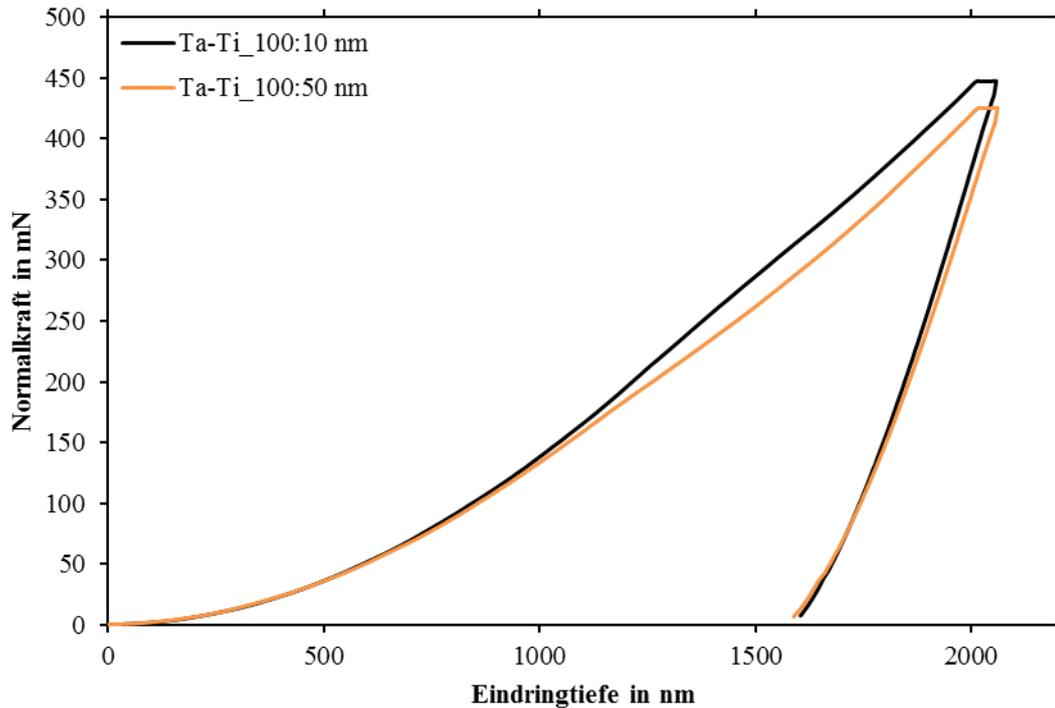


Abbildung 69: Nanoindentierung: Exemplarische Last-Eindringkurven zur Bestimmung des elastischen und plastischen Anteils der Eindringarbeit für Ta-Ti-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm und 150 nm auf NiTi-Substraten.

Die in Abbildung 69 dargestellten Last-Eindringkurven für die Ta-Ti-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 110 nm und 150 nm zeigen einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf. Somit kann anhand des Kurvenverlaufs auf ein identisches Werkstoffverhalten bei mechanischer Belastung der Ta-Ti-Viellagenschichten durch den Eindringkörper geschlossen werden. Zur Berechnung von W_{elast} und W_{plast} werden für die Ta-Ti-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 110 nm die folgenden Näherungsfunktionen für die Be- (21) und Entlastungskurve (22) angewendet:

$$y = 1,01492 - 0,02072 \cdot x + 2,01809 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 - 4,15112 \cdot 10^{-8} \cdot x^3 \quad (21)$$

$$y = 8,014,61957 - 13,4207 \cdot x + 0,00709 x^2 - 1,14664 \cdot 10^{-6} \cdot x^3 \quad (22)$$

Das Bestimmen der Fläche unter der Belastungskurve (21) für die Ta-Nb-Viellagenschichten (110 nm) erfolgt mit folgenden Integrationsgrenzen: [0;2058]. Die Fläche unter der Entlastungskurve (22) für die Ta-Ti-Viellagenschichten (110 nm) wird mit den Integrationsgrenzen [1610; 2058] berechnet. Somit ergibt sich für Ta-Ti-Viellagenschichten (110 nm): $W_{plast} \sim 76 \%$, $W_{elast} \sim 24 \%$. Eine identische Bestimmung der Anteile der Eindringarbeit erfolgt für die Ta-Ti-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von

150 nm. Die Be- (23) und Entlastungskurve (24) der Ta-Ti-Viellagenschichten (150 nm) wird durch die folgenden Funktionen angenähert:

$$y = 0,19588 - 0,00259 \cdot x + 1,649 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 - 3,04673 \cdot 10^{-8} \cdot x^3 \quad (23)$$

$$y = 6994,38221 - 11,62885 \cdot x + 0,00609 \cdot x^2 - 9,65716 \cdot 10^{-7} \cdot x^3 \quad (24)$$

Das Bestimmen der Fläche unter der Belastungskurve (23) für die Ta-Ti-Viellagenschichten (150 nm) erfolgt mit folgenden Integrationsgrenzen: [0;2060]. Der Betrag der Fläche unter der Entlastungskurve (24) für die Ta-Ti-Viellagenschichten wird mit den Integrationsgrenzen [1588; 2060] berechnet. Somit ergibt sich für die Ta-Ti-Viellagenschichten (150 nm): $W_{plast} \sim 79 \%$, $W_{elast} \sim 21 \%$. Die Anteile der Eindringarbeit zeigen, dass die Ta-Ti-Viellagenschichten mit einer größeren Modulationslänge auf NiTi-Substraten einen höheren plastischen Verformungsanteil aufweisen. Dies kann mit der höheren Anzahl von Grenzflächen bei kleinen Modulationslängen begründet werden, die ein Hindernis für die Versetzungsbewegung darstellen und folglich die plastische Verformung des Werkstoffs erschweren.

Die Beurteilung der mechanischen Belastbarkeit und Verformung der Ta-Ti-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde erfolgt mittels Zugversuchen. Exemplarisch für die Ta-Ti-Viellagenschichten werden die folgenden Modulationslängen betrachtet: 150 nm und 110 nm. Aus der Betrachtung dieser Viellagenschichten kann sowohl der Einfluss der Ti-Einzellagendicke als auch die Anzahl der Grenzflächen auf die mechanische Belastbarkeit der Schichten unter Zugbeanspruchung beurteilt werden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen der Ta-Ti-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 150 nm sind vor dem Zugversuch, nach der Totaldehnung (bis 6 %) sowie nach der Totaldehnung und zyklischer Belastung in Abbildung 70 dargestellt.

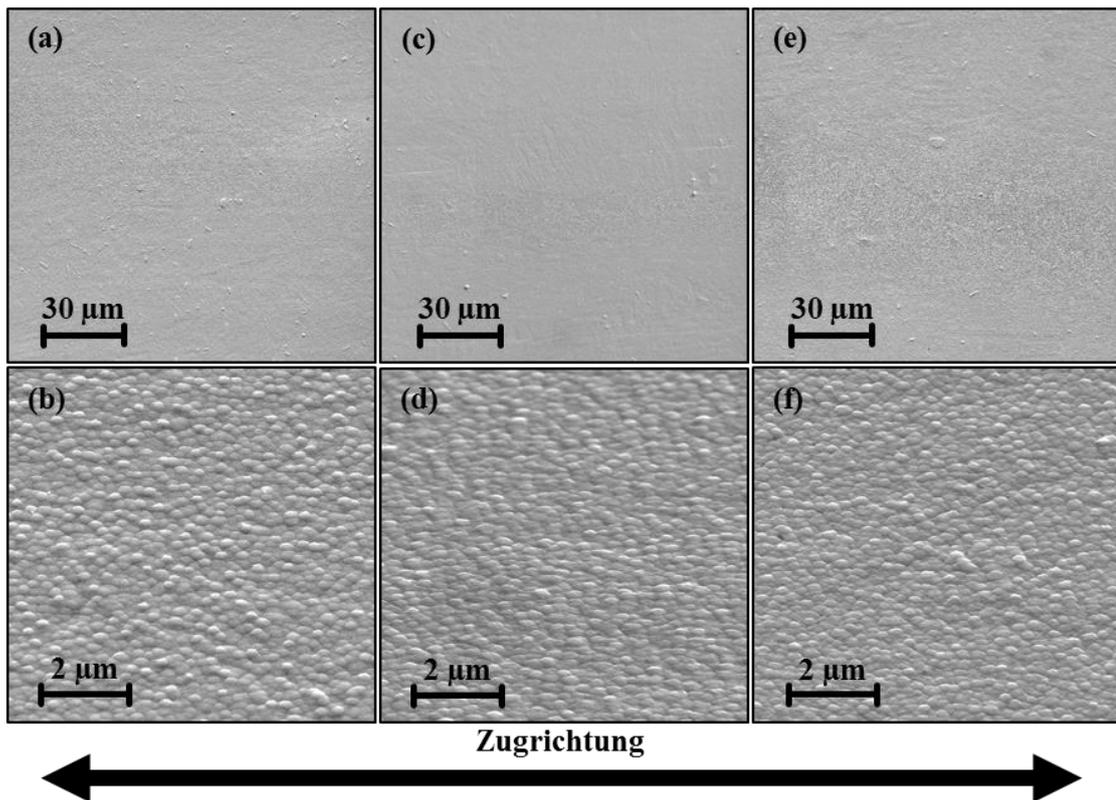


Abbildung 70: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Ta-Ti-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 150 nm auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach Totaldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung.

Die Ta-Ti-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 150 nm zeigen nach dem Beschichtungsprozess eine defektfreie Oberfläche (siehe Abbildung 70 (a) und (b)). Der R_f -Wert der abgeschiedenen Schichten beträgt 109 nm. Nach der Totaldehnung bis 6 % des Ta-Ti-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbundes sind keine Risse oder Abplatzungen zu erkennen. Durch das anschließende zyklische Belasten der Ta-Ti-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde bilden sich in Abbildung 70 (e) keine Risse aus. Die Oberfläche der in Abbildung 70 (b), (d) und (f) gezeigten Systeme lässt deutlich das säulenförmige Wachstum der Schichten erkennen.

Abbildung 70 veranschaulicht die mechanische Belastbarkeit der Ta-Ti-Viellagenschichten mit einer Dicke der Einzellagen von 100:10 nm auf NiTi-Substraten.

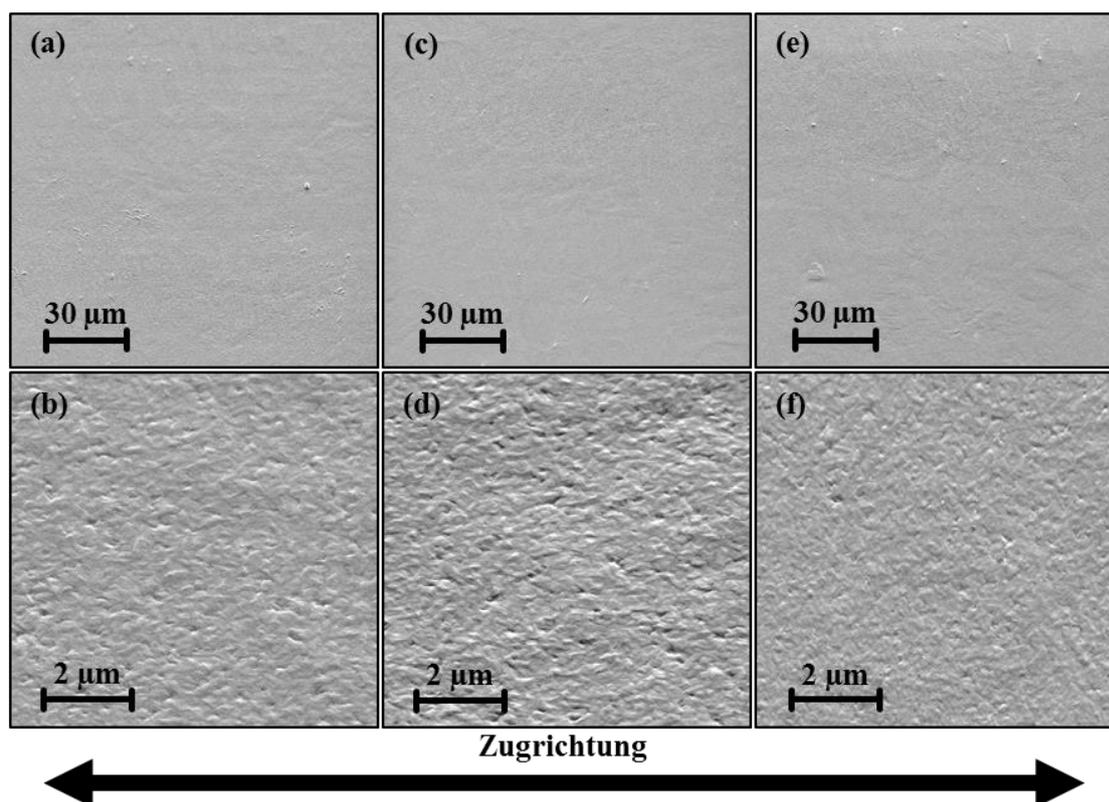


Abbildung 71: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Ta-Ti-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 110 nm auf NiTi-Substraten. (a), (b) vor mechanischer Belastung; (c), (d) nach Totaldehnung (bis 6 %); (e), (f) nach Totaldehnung und zyklischer Belastung.

Die Ta-Ti-Viellagenschichten mit einer Dicke der Einzellagen von 100:10 nm zeigen nach dem Beschichtungsprozess eine glatte und defektfreie Oberfläche (siehe Abbildung 71 (a) und (b)). Der R_r -Wert dieser abgeschiedenen Schichten beträgt 98 nm, womit die in Abbildung 71 gezeigten Viellagenschichten eine glattere Oberfläche als die Schichten in Abbildung 70 haben. Nach der Totaldehnung bis 6 % der Ta-Ti-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde sind keine Defekte in den Ta-Ti-Viellagenschichten zu erkennen. Durch das anschließende zyklische Belasten der Ta-Ti-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde bilden sich in Abbildung 71 (e) und (f) keine Risse aus. Des Weiteren ist aus Abbildung 70 und Abbildung 71 ersichtlich, dass die Ta-Ti-Viellagenschichten mit variiertes Ti-Einzellagendicke eine hohe Duktilität auf NiTi-Legierungen haben, da sich unter mechanischer Beanspruchung weder Risse noch sonstige Schädigungen ausbilden. Die hohe Duktilität der Ta-Ti-Viellagenschichten (150 nm und 200 nm) wird ebenfalls durch den hohen plastischen Anteil der Eindringarbeit im Vergleich zu den Ta-Nb-Viellagenschichten (110 nm) deutlich. Außerdem unterstützt die erhöhte Anzahl von Grenzflächen im Vergleich zu den Ta-Einlagenschichten das Unterdrücken von Rissen. Somit eignen sich die

betrachteten Ta-Ti-Viellagenschichten, unter Berücksichtigung der beschriebenen Testbedingungen, als Schichtwerkstoff für NiTi-Substrate. Außerdem hat die Dicke der Ti-Einzellagen im Bereich von 10 nm – 50 nm keinen Einfluss auf die mechanische Belastbarkeit der Ta-Ti-Viellagenschichten.

Eine vergleichende Analyse der Eigenspannungswerte für die Ta-Ti-Viellagenschichten zeigt, dass alle Schichtwerkstoffe mit Druck-Eigenspannungen aufwachsen: 100:100 nm 712 MPa, 100:50 nm 857 MPa. Für die Ta-Ti-Viellagenschichten mit einem Verhältnis von 100:20 nm und 100:10 nm ist das Bestimmen der Werte der Eigenspannungen nicht möglich, da es nach dem Beschichtungsprozess auf Si(100)-Substraten zum vollständigen Ablösen der Schichten kam. Dieses Ablösen resultiert von großen Druck-Eigenspannungen, die mit abnehmender Dicke der Ti-Einzellage zunehmen. Die Druck-Eigenspannungen in den Ta-Ti-Viellagenschichten sind stark ausgeprägt, weil Ta und Ti unterschiedliche Atomanordnungen auf den Kristallflächen aufweisen. Der Unterschied in der Atomanordnung führt zu überwiegend inkohärenten Grenzflächen die höhere Eigenspannungen verursachen können, da Versetzungen sich nicht einfach über die Grenzflächen hinwegbewegen können. Eine weitere Ursache für die höheren Eigenspannungen in den Ta-Ti-Viellagenschichten ist die relativ große Differenz der linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Ta und Ti, die beim Abkühlen zum Tragen kommt.

Vergleichbar mit den Ta-Nb-Viellagenschichten kann ebenfalls die mechanische Belastbarkeit der Ta-Ti-Viellagenschichten auf die erhöhte Anzahl an Grenzflächen und die Vermeidung spröder metastabiler Phasen innerhalb der Schichten zurückgeführt werden. Im Gegensatz zu Ta-Nb-Viellagenschichten zeigen die Ta-Ti-Viellagenschichten keine Versagensformen, obwohl eine deutliche Differenz zwischen dem Elastizitätsmodul der Schichten und der verwendeten NiTi-Legierung besteht.

Alles in allem kann durch die betrachteten Viellagenschichten die Röntgensichtbarkeit von PVD-Viellagenschichten gezielt über die Modulationslängen eingestellt werden. Außerdem kann es bei kleinen Modulationslängen zur Stabilisierung von metastabilen Phasen wie beispielsweise der tetragonalen Ta-Phase kommen. Weiterhin besteht durch die Viellagenschichten die Möglichkeit den elastischen und plastischen Anteil der Eindringarbeit gezielt einzustellen. Die abgeschiedenen Viellagenschichten zeigen definierte

Grenzflächen die sich positiv auf die mechanische Belastbarkeit im beschriebenen Zugversuch auswirken, indem sie Rissbildung vermeiden.

5.4 TaNb- und TaTi-Legierungsschichten

Die Legierungsschichten werden verwendet, um die Eigenschaften, wie z. B. Massendichte, Bruchdehnung und Elastizitätsmodul, der Werkstoffe Ta, Nb und Ti miteinander zu kombinieren, damit ein neuartiger Werkstoff erzeugt werden kann (siehe Abbildung 33). Die TaNb- und TaTi-Legierungsschichten werden jeweils mit einem segmentierten Target abgeschieden und haben eine Gesamtschichtdicke von 10 μm . Das segmentierte Target (siehe Abbildung 18) besteht aus zwei zylindrischen Halbscheiben aus Ta und Nb oder Ta und Ti. Unter dem segmentierten Target werden fünf NiTi-Substrate positioniert, damit verschiedene Beschichtungsvorgänge bezüglich der Substratposition miteinander vergleichbar sind. Der materialkombinatorische Ansatz ermöglicht es, verschiedene chemische Zusammensetzungen der Legierungsschichten (Bestimmung mittels ESMA) innerhalb eines Beschichtungsvorgangs zu erreichen. Die chemische Zusammensetzung der Legierungsschichten wird wie folgt in at.-% angegeben: $\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x}$ und $\text{Ta}_y\text{Ti}_{1-y}$.

5.4.1 Untersuchungen zur Röntgensichtbarkeit

Die theoretisch zu erwartende Röntgensichtbarkeit der TaNb- und TaTi-Legierungsschichten wird anhand der bestimmten Sichtbarkeit für die Ta-, Nb- und Ti-Einlagen-schichten definiert (siehe Kapitel 5.1.3). Die Gewichtung der beteiligten Schichtwerkstoffe erfolgt über deren Anteil in at.-% an der jeweiligen Legierungsschicht. Die erwartete Röntgensichtbarkeit ist für die abgeschiedenen Legierungsschichten in Abbildung 72 (a) dargestellt. Die rote Linie in Abbildung 72 (a) definiert den Wert für die Sichtbarkeit, der mindestens von der Legierungsschicht zu erreichen ist. Des Weiteren zeigen Abbildung 72 (b) und (c) exemplarisch die Auswirkung der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung auf die Röntgensichtbarkeit der Legierungsschichten.

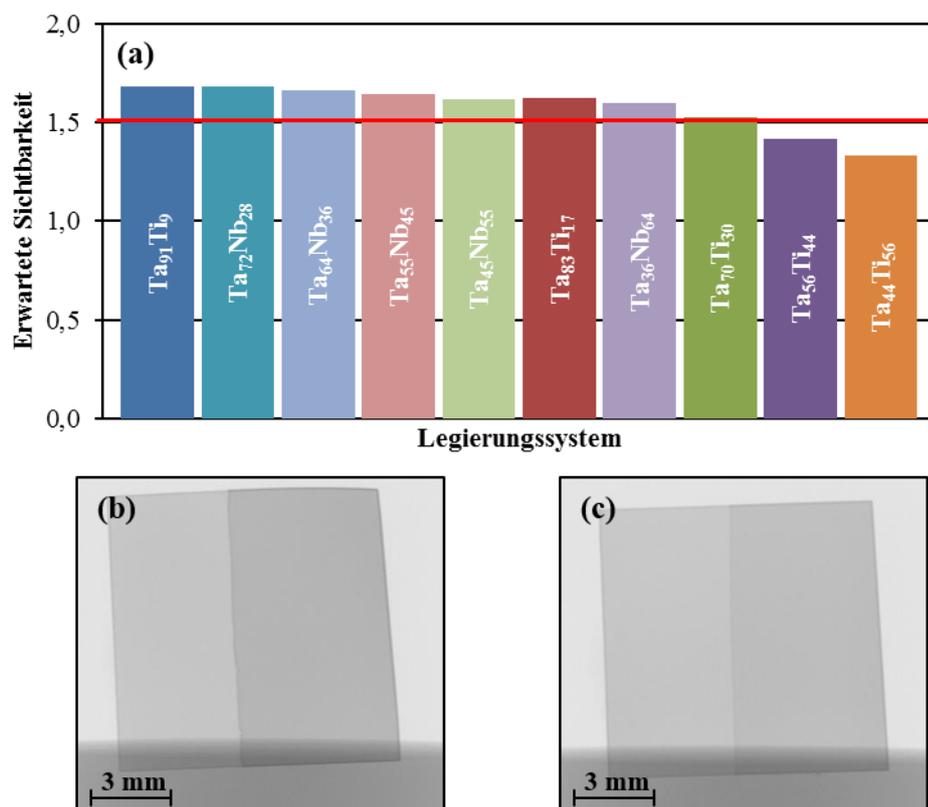


Abbildung 72: Modellhafte Beurteilung der Röntgensichtbarkeit der TaNb- und TaTi-Legierungsschichten. (a) Erwartete Röntgensichtbarkeit der Legierungsschichten, (b) Computertomographische Aufnahme einer Ta₇₂Nb₂₈-Legierungsschicht, (c) Computertomographische Aufnahme einer Ta₄₄Ti₅₆-Legierungsschicht.

Abbildung 72 (a) zeigt, dass die Ta₅₆Ti₄₄- und Ta₄₄Ti₅₆-Legierungsschichten eine erwartete Röntgensichtbarkeit kleiner als 1,50 aufweisen sollten und somit eine geringere Röntgensichtbarkeit als Nb-Einlagenschichten haben (siehe Kapitel 5.1.3). Somit ist festzuhalten, dass TaTi-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt kleiner gleich 56 at.-% als röntgendichter Werkstoff ungeeignet sind. Trotzdem können diese Legierungsschichten als Werkstoff für Einzellagen in Viellagenschichten verwendet werden. Alle anderen Legierungsschichten erreichen nach der modellhaften Betrachtung eine erwartete Sichtbarkeit auf röntgenographischen Aufnahmen, die größer als 1,50 ist, und sind somit grundsätzlich als röntgendichter Schichtwerkstoff geeignet. Der Vergleich zwischen Abbildung 72 (b) und (c) bestätigt die erwartete Röntgensichtbarkeit für die zwei gezeigten Legierungsschichten. Die chemische Zusammensetzung Ta₇₂Nb₂₈ der Legierungsschichten führt zu einer Steigerung des Absorptionsvermögens für Röntgenstrahlung (im Vergleich zu Legierungsschichten mit der chemischen Zusammensetzung Ta₄₄Ti₅₆). Es ist davon auszugehen, dass alle abgeschiedenen Legierungsschichten der in Abbildung 72 (a) ge-

zeigten erwarteten Röntgensichtbarkeit folgen werden. Die bevorzugte chemische Zusammensetzung der Legierungsschichten bezüglich der Röntgensichtbarkeit wäre $\text{Ta}_{72}\text{Nb}_{28}$ beziehungsweise $\text{Ta}_{91}\text{Ti}_9$.

5.4.2 Mikrostruktur und Morphologie

a) TaNb-Legierungsschichten

Abbildung 73 und Abbildung 74 zeigen die Röntgenbeugungsdiagramme der TaNb-Legierungsschichten mit dem Ta-Gehalt von 36 at.-% - 72 at.-% auf NiTi-Substraten, gemessen mittels XRD in Bragg-Brentano Geometrie. Die einzelnen Röntgenbeugungsdiagramme sind entlang der y-Achse gegeneinander verschoben. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die theoretische Lage der Beugungsreflexe gemäß den PDF-Karten für die individuellen Schichtwerkstoffe. Der Nb-Gehalt in at.-% nimmt mit steigendem y-Achsenabschnitt zu.

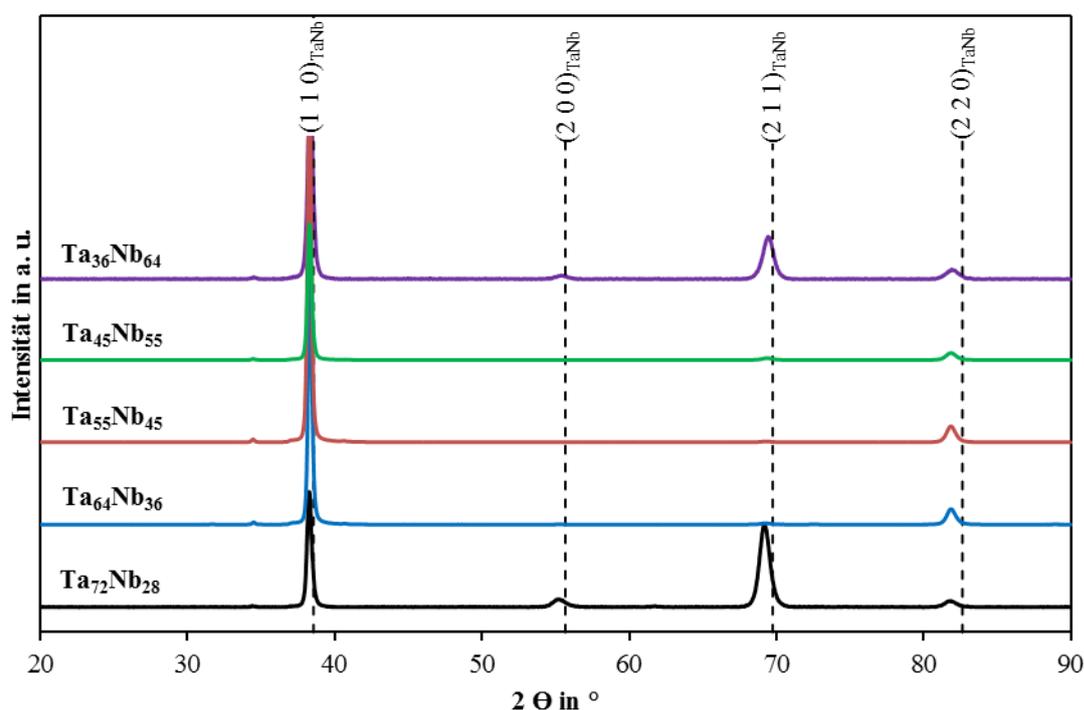


Abbildung 73: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme der auf NiTi-Legierungen abgeschiedenen TaNb-Legierungsschichten mit dem Ta-Gehalt von 36 at.-% - 72 at.-%..

Die Röntgenbeugungsdiagramme der TaNb-Legierungsschichten in Abbildung 73 zeigen ausgeprägte XRD-Intensitäten für definierte Beugungswinkel und bestätigen das kristalline Wachstum der Schichten in einer krz-Struktur. Um zu überprüfen, ob alle Beugungsreflexe in Abbildung 73 zum gleichen Gitter gehören wird exemplarisch für die $\text{Ta}_{72}\text{Nb}_{28}$ - und $\text{Ta}_{36}\text{Nb}_{64}$ -Legierungsschichten das Verhältnis der gemessenen Netzebenenabstände für die (110)- und (211)-Beugungsreflexe bestimmt. Es werden die folgenden Netzebenenabstände für die $\text{Ta}_{72}\text{Nb}_{28}$ -Legierungsschichten gemessen: $d_{(110)} = 0,2350$ nm, $d_{(211)} = 0,1357$ nm. Die $\text{Ta}_{36}\text{Nb}_{64}$ -Legierungsschichten zeigen die folgenden Netzebenenabstände: $d_{(110)} = 0,2346$ nm, $d_{(211)} = 0,1352$ nm. Für beide Legierungsschichten ergibt sich das identische Verhältnis von $d_{(110)}$ zu $d_{(211)}$ von 1,74. Dies liefert einen ersten Hinweis darauf, dass die in Abbildung 73 gezeigten Beugungsreflexe vom selben Gitter stammen. Mit Bezug auf die PDF-Karten für $\text{Ta}_{50}\text{Nb}_{50}$ (PDF-Karte Nummer 01-071-9946) können die Beugungsreflexe der $\text{Ta}_{55}\text{Nb}_{45}$ - und $\text{Ta}_{45}\text{Nb}_{55}$ -Legierungsschichten der Gleichgewichtsphase von $\text{Ta}_{50}\text{Nb}_{50}$ zugeordnet werden. Hieraus ergibt sich ein weiterer Hinweis auf die Existenz eines TaNb-Mischkristalls. Es ist offensichtlich, dass alle in Abbildung 73 dargestellten TaNb-Legierungsschichten sehr ähnliche Röntgenbeugungsdiagramme auf der NiTi-Legierung aufweisen. Diese zeigen (110)-, (211)- und (220)-Beugungsreflexe für alle TaNb-Legierungsschichten unabhängig von der jeweiligen chemischen Zusammensetzung. Das stärkste Intensitätssignal resultiert aus den verhältnismäßig scharfen (110)-Beugungsreflexen, während im Falle der (200)-, (211)- und (220)-Beugungsreflexe die Intensitäten niedriger und deren Halbwertsbreite (FWHM) größer sind. Diese Beobachtung wird anhand der TaNb-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 72 at.-% exemplarisch dargestellt: $\text{FWHM}_{\text{TaNb}(110)} = 0,3639^\circ$, $\text{FWHM}_{\text{TaNb}(200)} = 0,9717^\circ$, $\text{FWHM}_{\text{TaNb}(211)} = 0,8041^\circ$, $\text{FWHM}_{\text{TaNb}(220)} = 0,8250^\circ$. Diese Verbreiterung der Beugungsreflexe lässt darauf schließen, dass die Beugungsreflexe von der gleichen kristallinen Phase stammen. In diesem konkreten Fall stammen die Beugungsreflexe mit hoher Wahrscheinlichkeit vom einphasigen TaNb-Mischkristall. Somit ist auch die Voraussetzung erfüllt, dass die berechnete Korngröße sowohl für kleine als auch für große Beugungswinkel identisch ist. Des Weiteren zeigen diese Beobachtungen, dass sich die abgeschiedenen TaNb-Legierungsschichten (Ta-Gehalt 36 at.-% - 72 at.-%) in Bezug auf ihre nahezu identischen Röntgenbeugungsdiagramme sehr ähnlich sind. Diese Schichten tendieren im Gegensatz zu den Ta- und Nb-Einlagenschichten in Kapitel 5.2.1 ebenfalls zu einem polykristallinen, aber weniger ausgeprägten texturierten Schichtwachstum. Die TaNb-Legierungsschichten haben eine Korngröße zwischen

30 nm – 50 nm und sind somit mit den Ta- beziehungsweise Nb-Einlagenschichten vergleichbar (siehe Kapitel 5.2.1). Die Abschätzung der Korngröße erfolgt anhand der (110)-Beugungsreflexe. Es wird keine Gesetzmäßigkeit zwischen der Korngröße und der chemischen Zusammensetzung der TaNb-Legierungen festgestellt. Das Auftreten von (200)-, (211)- und (220)-Beugungsreflexen könnte auf das Minimieren der Oberflächenenergie und / oder auf das Beschränken der Kinetik während der Keimbildung zurückzuführen sein. Alle in Abbildung 73 betrachteten TaNb-Legierungsschichten bestehen ausschließlich aus einer TaNb-Phase und zeigen keine weiteren Phasen. In Abbildung 74 sind die Röntgenbeugungsdiagramme für die TaNb-Legierungsschichten mit den chemischen Zusammensetzungen $\text{Ta}_{72}\text{Nb}_{28}$, $\text{Ta}_{64}\text{Nb}_{36}$, $\text{Ta}_{55}\text{Nb}_{45}$, $\text{Ta}_{45}\text{Nb}_{55}$ und $\text{Ta}_{36}\text{Nb}_{64}$ detaillierter über einen kleinen Winkelbereich von 37° - 40° , dargestellt.

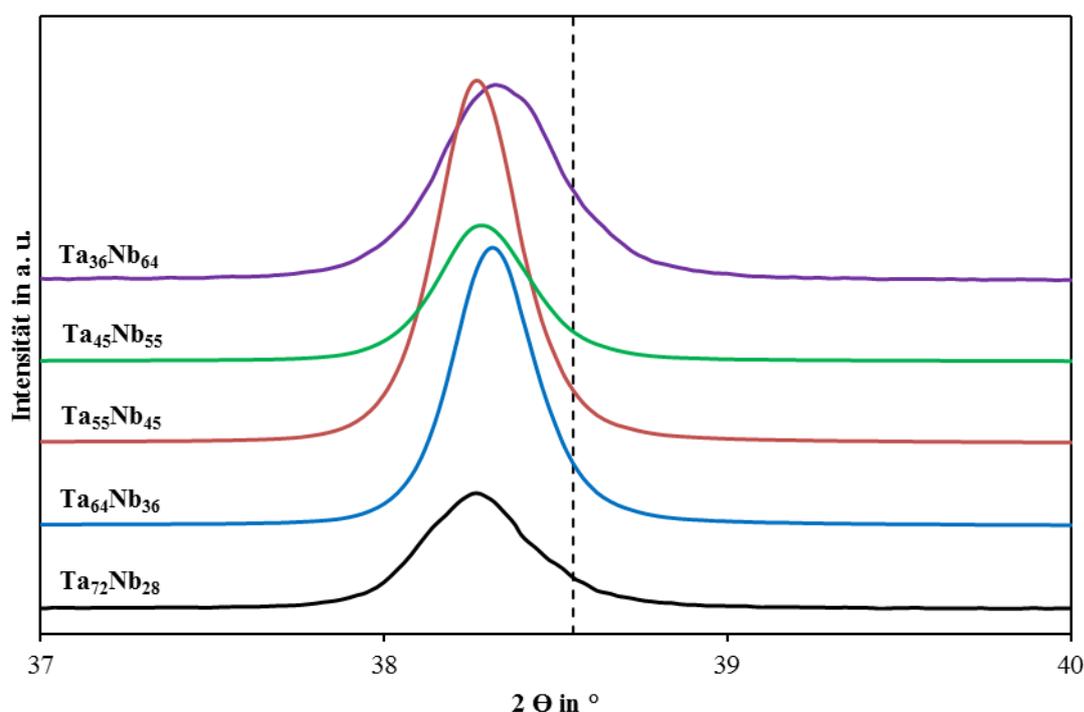


Abbildung 74: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme (Winkelbereich 37° - 40°) von TaNb-Legierungsschichten (Ta-Gehalt 36 at.-% - 72 at.-%) zur Identifizierung der Verschiebung des (110)-Beugungsreflexes zu kleineren Beugungswinkeln gegenüber der in der PDF-Karte spezifizierten theoretischen Position (gestrichelte Linie).

Die Darstellung in Abbildung 74 zeigt, dass die (110)-Beugungsreflexe der TaNb-Legierungsschichten (Ta-Gehalt 36 at.-% – 72 at.-%) im Vergleich zur Gleichgewichtsphase (wie in der PDF-Karte spezifiziert) zu kleineren Beugungswinkeln verschoben sind. Eine

identische Verschiebung wird auch für die (220)-Beugungsreflexe der Legierungsschichten beobachtet. Das Verschieben der Beugungsreflexe zu kleineren Beugungswinkeln bedeutet, dass der Gitterparameter der Legierungsschichten größer ist als der durch die PDF-Karten spezifizierte Gitterparameter ($a_{TaNb, PDF} = 0,3300$ nm). Die aus den gemessenen Netzebenenabständen errechneten Gitterparameter der TaNb-Legierungsschichten sind: $a_{Ta72Nb28} = 0,3323$ nm, $a_{Ta64Nb36} = 0,3320$ nm, $a_{Ta55Nb45} = 0,3325$ nm, $a_{Ta45Nb55} = 0,3323$ nm, $a_{Ta36Nb64} = 0,3322$ nm. Die bestimmten Gitterparameter der TaNb-Legierungsschichten zeigen, dass der Gitterparameter mit abnehmendem Ta-Gehalt nahezu identisch bleibt. Aufgrund der identischen Atomradien von Ta und Nb ($r_{Ta} = 0,145$ nm; $r_{Nb} = 0,145$ nm [282]) ist durch die Substitution von Ta-Atomen durch Nb-Atome keine Gitterverzerrung zu erwarten. Mögliche Ursache für die Gitterdehnung der TaNb-Legierungsschichten könnten Druck-Eigenspannungen in der Schicht sein (siehe Kapitel 5.4.3) sowie eine erhöhte Baufehlerdichte. Außerdem ist aus Abbildung 74 ersichtlich, dass die (110)-Beugungsreflexe der TaNb-Legierungsschichten mit zunehmendem Ta-Gehalt stärker (d. h. zu kleineren Beugungswinkeln) verschoben sind. Demnach sollten TaNb-Legierungsschichten mit einem hohen Ta-Gehalt höhere Eigenspannungswerte als Schichten mit niedrigem Ta-Gehalt aufweisen. Diese Schlussfolgerung korreliert mit den gemessenen Eigenspannungswerten für die TaNb-Legierungsschichten (siehe Kapitel 5.4.3).

Anhand der in Abbildung 75 gezeigten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des Bruchquerschnitts wird die Morphologie der abgeschiedenen TaNb-Legierungsschichten anhand der $Ta_{64}Nb_{36}$ - und $Ta_{55}Nb_{45}$ -Legierungsschichten exemplarisch betrachtet.

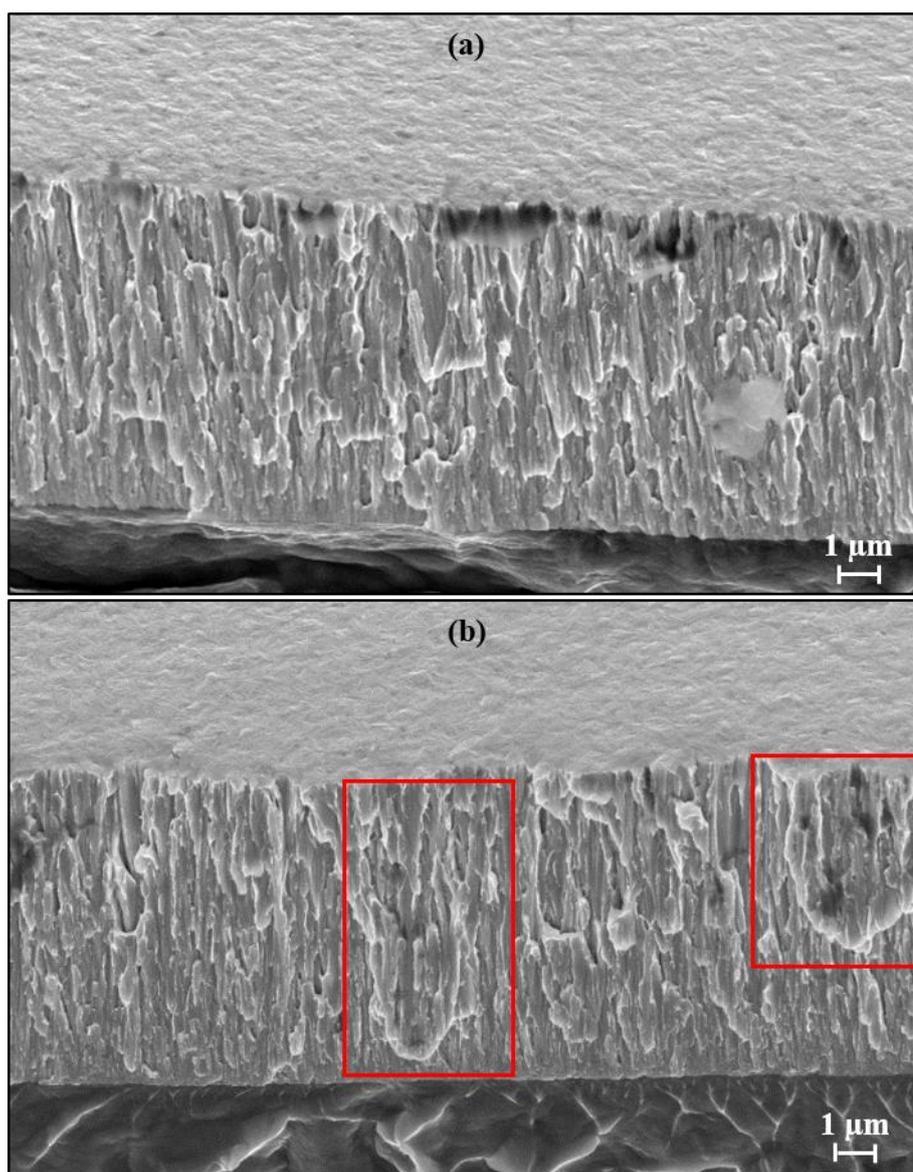


Abbildung 75: REM-Aufnahmen des Bruchquerschnitts der (a) $\text{Ta}_{64}\text{Nb}_{36}$ - und (b) $\text{Ta}_{55}\text{Nb}_{45}$ -Legierungsschichten.

Abbildung 75 veranschaulicht, dass die auf NiTi-Legierungen abgeschiedenen TaNb-Legierungsschichten aus einem dichten Verbund säulenförmiger Körner bestehen. Die Abschätzung der Säulendurchmesser anhand Abbildung 75 liefert folgendes Ergebnis: $\text{Ta}_{64}\text{Nb}_{36}$ und $\text{Ta}_{55}\text{Nb}_{45} \sim 300 \text{ nm}$. Es werden unterschiedliche Beobachtungen gemacht: Aus Abbildung 75 ist zu erkennen, dass die abgeschiedenen Schichten eine porenfreie, relativ glatte Oberfläche aufweisen, die durch die mittels Profilometer gemessenen R_f -Werte bestätigt wird: $\text{Ta}_{64}\text{Nb}_{36}$ 118 nm, $\text{Ta}_{55}\text{Nb}_{45}$ 76 nm. Die TaNb-Legierungsschichten (Abbildung 75) zeigen eine mit dem Strukturzonenmodell nach Thornton und Anders vergleichbare säulenförmige Struktur (Zone T). Außerdem zeigen die $\text{Ta}_{64}\text{Nb}_{36}$ -Legie-

rungsschichten (Abbildung 75 (a)) eine relativ glatte und homogene Bruchfläche mit einem Bruchverlauf entlang der säulenförmigen Körner. Dieses Erscheinungsbild und Bruchverhalten ist dem der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Ta-Schichten ähnlich und entspricht dem Charakter eines Sprödbruchs. Jedoch sind die verzerrten Zonen aufgrund des zulegierten Nb-Anteils stärker ausgeprägt. Folglich führt das Hinzulegieren von Nb zu einer höheren Duktilität und einer ausgeprägteren plastischen Verformbarkeit im Vergleich zu den Ta-Einlagenschichten. Diese Erhöhung der plastischen Verformbarkeit wird in Abbildung 75 (b) nachgewiesen, da die $Ta_{55}Nb_{45}$ -Legierungsschichten deutlich ausgeprägte verzerrte Zonen (siehe rote Markierung in Abbildung 75 (b)) im Vergleich zu den $Ta_{64}Nb_{36}$ -Legierungsschichten zeigt. Die Schichtdicke der in Abbildung 75 gezeigten Legierungsschichten ist geringer als $10\ \mu\text{m}$, weil die Proben nicht zentriert unter dem Target positioniert sind. Dies ist aufgrund des gewählten materialkombinatorischen Ansatzes (siehe Kapitel 4.3) und des gewählten Targetdurchmessers nicht zu vermeiden.

Repräsentativ für die TaNb-Legierungsschichten sind in Abbildung 76 TEM-Aufnahmen für eine Legierungsschicht mit einem Ta-Gehalt von 72 at.-% gezeigt. Die TEM-Aufnahmen liefern detaillierte Erkenntnisse zur Struktur der TaNb-Legierungsschichten. In Abbildung 76 (a) und (b) sind sowohl Hellfeld-Aufnahmen im Bereich der Grenzfläche zwischen NiTi-Substrat und der $Ta_{72}Nb_{28}$ -Legierungsschicht als auch aus einem zentralen Bereich der $Ta_{72}Nb_{28}$ -Legierungsschicht dargestellt. Abbildung 76 (c) zeigt eine HRTEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen NiTi-Substrat und $Ta_{72}Nb_{28}$ -Legierungsschicht sowie das korrespondierende Elektronenbeugungsdiagramm der $Ta_{72}Nb_{28}$ -Legierungsschicht im substratnahen Bereich. Die Grenzfläche zwischen der $Ta_{72}Nb_{28}$ -Legierungsschicht und dem NiTi-Substrat sind in Abbildung 76 (c) mit einer weißen gestrichelten Linien markiert.

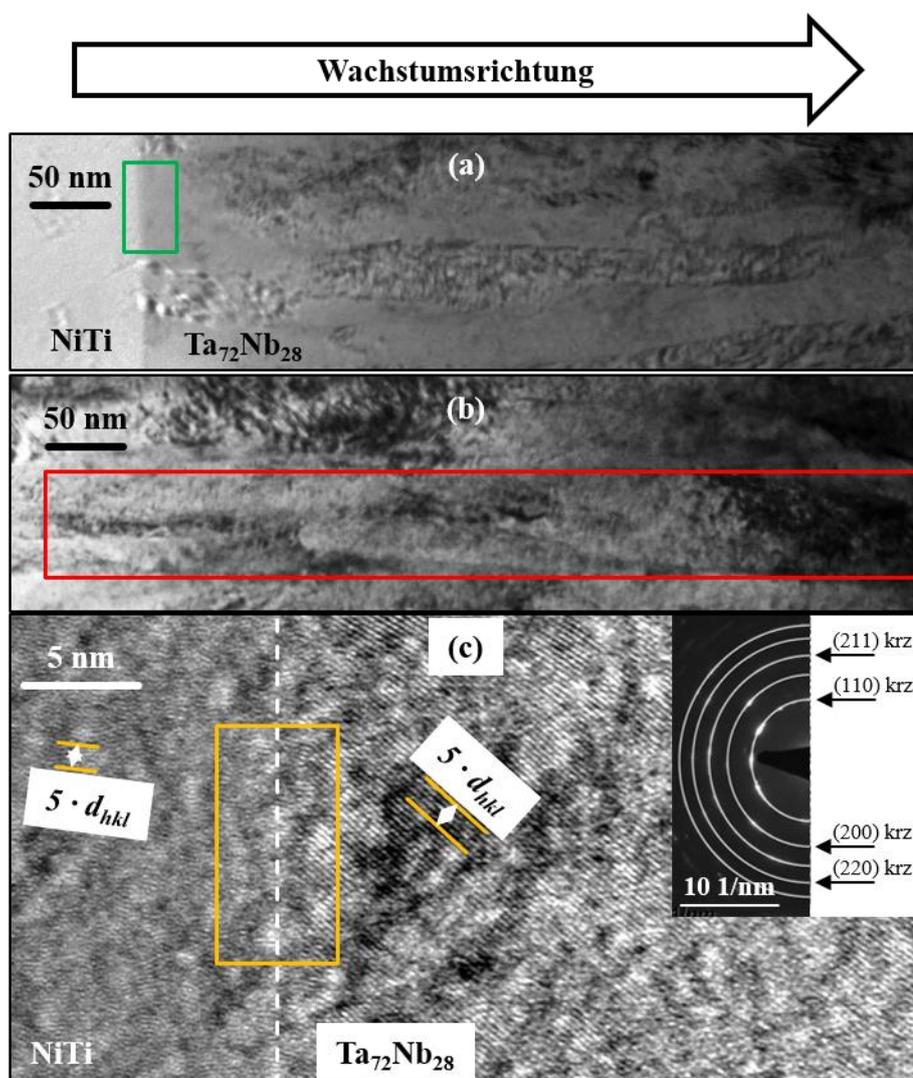


Abbildung 76: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an einer $\text{Ta}_{72}\text{Nb}_{28}$ -Legierungsschicht auf einem NiTi-Substrat. (a) Hellfeld-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen $\text{Ta}_{72}\text{Nb}_{28}$ -Schicht und NiTi-Substrat, (b) Hellfeld-Aufnahme aus einem zentralen Bereich des Querschnitts der $\text{Ta}_{72}\text{Nb}_{28}$ -Schicht, (c) HRTEM-Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen $\text{Ta}_{72}\text{Nb}_{28}$ -Schicht und NiTi-Substrat sowie SAED-Beugungsaufnahme der $\text{Ta}_{72}\text{Nb}_{28}$ -Schicht. Die farblich markierten Bereiche sind im Text erläutert.

Aufgrund der XRD-Elektronenbeugungsdiagramme in Abbildung 73 ist anzunehmen, dass die TaNb-Legierungsschichten mit ähnlicher Mikrostruktur und Morphologie auf der NiTi-Legierung aufwachsen. Deshalb werden nur TEM-Aufnahmen der $\text{Ta}_{72}\text{Nb}_{28}$ -Schichten betrachtet. Die auf das NiTi-Substrat abgeschiedene $\text{Ta}_{72}\text{Nb}_{28}$ -Schicht zeigt keine kristallographische Orientierung, die beispielsweise eine Epitaxiebeziehung im Bereich der Grenzfläche zum Substrat ermöglichen würde (Abbildung 76 (a) und (c)). Diese Beobachtung ist abgeleitet von der Betrachtung des feinkörnigen Bereiches in Substrat-

nähe (siehe grünes Rechteck in Abbildung 76 (a)) und der Grenzfläche in Abbildung 76 (c), wo nicht parallel verlaufenden Netzebenen zwischen NiTi-Substrat und Ta₇₂Nb₂₈-Legierungsschicht eindeutig zu sehen sind (siehe oranges Rechteck in Abbildung 76 (c)). Des Weiteren befähigen die Beugungsbilder in Abbildung 76 (c) dazu, die Netzebenenabstände der Ta₇₂Nb₂₈-Schicht zu bestimmen, aus welchen der Gitterparameter berechnet werden kann. Der Abstand zwischen fünf Netzebenen für die Ta₇₂Nb₂₈-Schicht ist mit $5 \cdot d_{hkl}$ in der HRTEM-Aufnahme gekennzeichnet. Die orangenen Linien kennzeichnen den Verlauf der jeweiligen Netzebenen. Die Auswertung der Beugungsbilder liefert einen Gitterparameter von $a_{TaNb, Beugung} = 0,3354$ nm für die abgeschiedenen Ta₇₂Nb₂₈-Schichten. Gemeinsam mit den XRD-Untersuchungen in Bragg-Brentano Geometrie bestätigt Abbildung 76 (c), dass die abgeschiedenen Ta₇₂Nb₂₈-Legierungsschichten einphasig (Mischkristallbildung) auf NiTi-Legierungen aufwachsen. Diese Schlussfolgerung kann verallgemeinert werden: XRD und TEM Ergebnisse legen nahe, dass alle TaNb Legierungsschichten in dieser Arbeit in einer einphasigen Struktur eines krz-Mischkristalls Ta_xNb_{1-x} ($36 \text{ at.-%} \leq x \leq 64 \text{ at.-%}$) auf den NiTi-Substraten aufwachsen (Ta₅₀Nb₅₀ ist eine kubisch primitive Kristallstruktur, da aber beide Randsysteme Ta und Nb krz sind, wird der Begriff krz-Mischkristall verwendet). Aus der Hellfeld-Aufnahme in Abbildung 76 (b) (rotes Rechteck) ist ersichtlich, dass die TaNb-Schichten mit säulenförmigen Körnern mit einer Länge von 550 nm aufwachsen und eine regellose Orientierung der Körner zeigen.

b) TaTi-Legierungsschichten

Das binäre System Ta-Ti unterscheidet sich grundlegend vom binären System Ta-Nb, da bei niedrigen Temperaturen ein Zweiphasen-Gefüge vorliegt (siehe Abbildung 7). Nur bei höheren Temperaturen existiert über den gesamten Konzentrationsbereich ein einphasiger Ta_xTi_{1-x}-Mischkristall mit krz-Struktur (Ta₅₀Ti₅₀ ist eine kubisch primitive Kristallstruktur, da aber beide Randsysteme Ta und β_{HP} Ti krz sind, wird der Begriff krz-Mischkristall verwendet) und somit ist die vollständige Löslichkeit nur bei höheren Temperaturen gegeben. Das Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben bietet die Möglichkeit, diesen Mischkristall aufgrund der Kinetik beim Kathodenzerstäuben zu erhalten und für die angestrebte Anwendung zu nutzen.

Abbildung 77 und Abbildung 78 zeigen die Röntgenbeugungsdiagramme der TaTi-Legierungsschichten mit dem Ta-Gehalt von 44 at.-% - 91 at.-% auf NiTi-Substraten, gemessen mittels XRD in Bragg-Brentano Geometrie. Die einzelnen Röntgenbeugungsdiagramme sind entlang der y-Achse gegeneinander verschoben. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die theoretische Lage der Beugungsreflexe gemäß den PDF-Karten für die individuellen Schichtwerkstoffe. Der Nb-Gehalt in at.-% nimmt mit steigendem y-Achsenabschnitt zu.

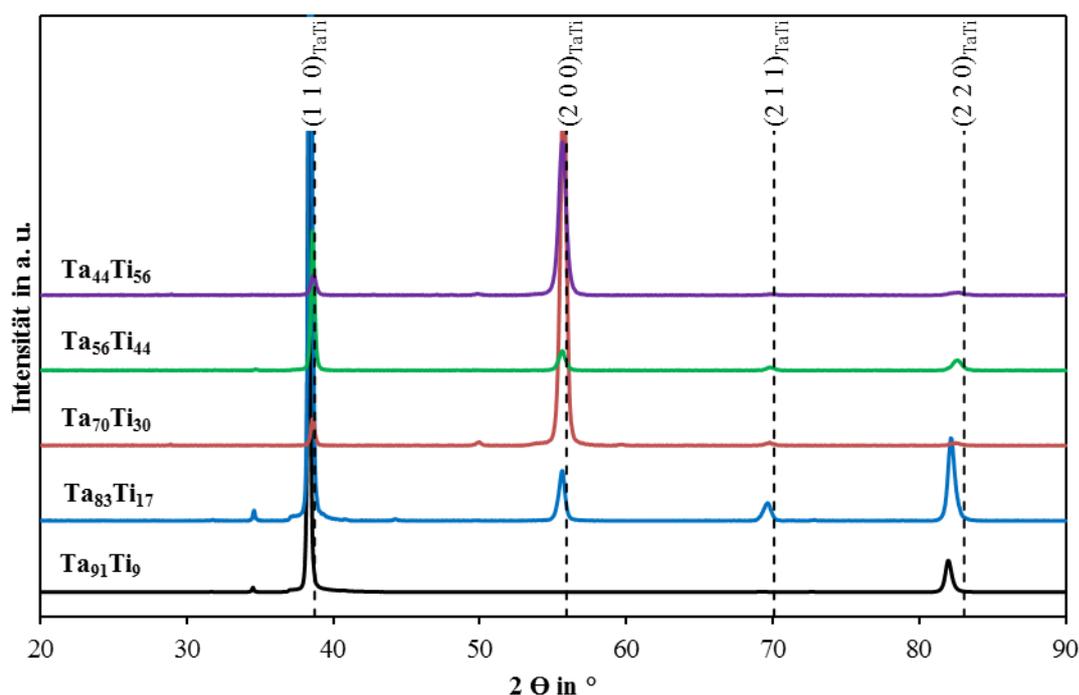


Abbildung 77: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme der auf NiTi-Substraten abgeschiedenen TaTi-Legierungsschichten mit dem Ta-Gehalt von 44 at.-% - 91 at.-%.

Die Röntgenbeugungsdiagramme der TaTi-Legierungsschichten in Abbildung 77 zeigen ausgeprägte XRD-Intensitäten für definierte Beugungswinkel und bestätigen das kristalline Wachstum der Schichten in einer krz-Struktur. Um zu überprüfen, ob alle Beugungsreflexe in Abbildung 77 zum gleichen Gitter gehören, wird exemplarisch für die Ta₈₃Ti₁₇- und Ta₄₄Ti₅₆-Legierungsschichten das Verhältnis der gemessenen Netzebenenabstände für die (110)- und (211)-Beugungsreflexe bestimmt. Es werden die folgenden Netzebenenabstände für die Ta₈₃Ti₁₇-Legierungsschichten gemessen: $d_{(110)} = 0,2341$ nm, $d_{(211)} = 0,1342$ nm. Die Ta₄₄Ti₅₆-Legierungsschichten zeigen die folgenden Netzebenenabstände: $d_{(110)} = 0,2330$ nm, $d_{(211)} = 0,1341$ nm. Für beide Legierungsschichten ergibt

sich das identische Verhältnis von $d_{(110)}$ zu $d_{(211)}$ von 1,74. Dies liefert einen ersten Hinweis darauf, dass die in Abbildung 77 gezeigten Beugungsreflexe vom selben Gitter stammen. Mit Bezug auf die PDF-Karten für $Ta_{50}Ti_{50}$ (PDF-Karte Nummer 01-072-3284) können die Beugungsreflexe der $Ta_{56}Ti_{44}$ - und $Ta_{44}Ti_{56}$ -Legierungsschichten der Gleichgewichtsphase von $Ta_{50}Ti_{50}$ zugeordnet werden. Hieraus ergibt sich ein weiterer Hinweis auf die Existenz eines TaTi-Mischkristalls. Es ist offensichtlich, dass alle in Abbildung 77 dargestellten TaTi-Legierungsschichten sehr ähnliche Röntgenbeugungsdiagramme auf der NiTi-Legierung aufweisen. Das Betrachten der Röntgenbeugungsdiagramme für $Ta_{91}Ti_9$ -Legierungsschichten zeigt ausschließlich (110)- und (220)-Beugungsreflexe. Dies lässt auf eine starke Vorzugsorientierung der $Ta_{91}Ti_9$ -Schichten, ähnlich wie bei den Mo-Einlagenschichten (siehe Abbildung 24 und Abbildung 25), schließen. Die restlichen in Abbildung 77 dargestellten Röntgenbeugungsdiagramme, zeigen zusätzlich noch die (200)- und (211)-Beugungsreflexe. Für die $Ta_{91}Ti_9$ -, $Ta_{83}Ti_{17}$ - und $Ta_{56}Ti_{44}$ -Schichten resultiert das stärkste Intensitätssignal aus den verhältnismäßig scharfen (110)-Beugungsreflexen, während im Falle der (200)-, (211)- und (220)-Beugungsreflexe die Intensitäten niedriger und ihre FWHM größer ist. Im Folgenden wird die FWHM von $Ta_{91}Ti_9$ -Schichten betrachtet: $FWHM_{TaTi(110)} = 0,2021^\circ$, $FWHM_{TaTi(220)} = 0,4912^\circ$. Hierzu unterscheiden sich die $Ta_{70}Ti_{30}$ - und $Ta_{44}Ti_{56}$ -Schichten, bei denen das stärkste Intensitätssignal von den (200)-Beugungsreflexen ausgeht. Jedoch zeigen diese Legierungsschichten für die (110)-Beugungsreflexe auch die geringste Halbwertsbreite. Dieses Ergebnis soll exemplarisch anhand der FWHM für die $Ta_{70}Ti_{30}$ -Schichten gezeigt werden: $FWHM_{TaTi(110)} = 0,3084^\circ$, $FWHM_{TaTi(200)} = 0,4490^\circ$, $FWHM_{TaTi(211)} = 0,4843^\circ$, $FWHM_{TaTi(220)} = 0,6391^\circ$. Diese Verbreiterung der Beugungsreflexe lässt darauf schließen, dass die Beugungsreflexe von der gleichen kristallinen Phase stammen. In diesem konkreten Fall stammen die Beugungsreflexe mit hoher Wahrscheinlichkeit vom einphasigen TaTi-Mischkristall. Somit ist auch die Voraussetzung erfüllt, dass die berechnete Korngröße sowohl für kleine als auch für große Beugungswinkel identisch ist. Des Weiteren zeigen diese Beobachtungen, dass sich die abgeschiedenen TaTi-Legierungsschichten (Ta-Gehalt 44 at.-% - 91 at.-%) in Bezug auf ihre nahezu identischen Röntgenbeugungsdiagramme sehr ähnlich sind. Diese Schichten tendieren ebenfalls zu einem polykristallinen Schichtwachstum. Die TaTi-Legierungsschichten haben eine Korngröße zwischen 30 nm - 80 nm. Hierbei weisen die $Ta_{44}Ti_{56}$ -Schichten mit 30 nm die kleinste Korngröße (große FWHM des (110)-Beugungsreflexes) und die $Ta_{91}Ti_9$ -Schichten mit 80 nm die größte Korngröße (kleine FWHM des (110)-Beugungsreflexes) auf. Demnach führt Ti für die im Rahmen dieser

Arbeit abgeschiedenen TaTi-Legierungsschichten zur Kornfeinung. Die Abschätzung der Korngröße erfolgt anhand des Beugungsreflexes mit der höchsten Intensität. Das Auftreten von (200)-, (211)- und (220)-Beugungsreflexen könnte auf das Minimieren der Oberflächenenergie und / oder auf das Beschränken der Diffusionsvorgänge während der Keimbildung zurückzuführen sein. Alle in Abbildung 77 betrachteten TaTi-Legierungsschichten bestehen ausschließlich aus einem einphasigen TaTi-Mischkristall und zeigen keine weiteren Phasen. In Abbildung 78 sind die Röntgenbeugungsdiagramme für die TaTi-Legierungsschichten mit den chemischen Zusammensetzungen $\text{Ta}_{91}\text{Ti}_9$, $\text{Ta}_{83}\text{Ti}_{17}$, $\text{Ta}_{70}\text{Ti}_{30}$, $\text{Ta}_{56}\text{Ti}_{44}$ und $\text{Ta}_{44}\text{Ti}_{56}$ detaillierter, über einen kleinen Winkelbereich von 37° - 40° , dargestellt.

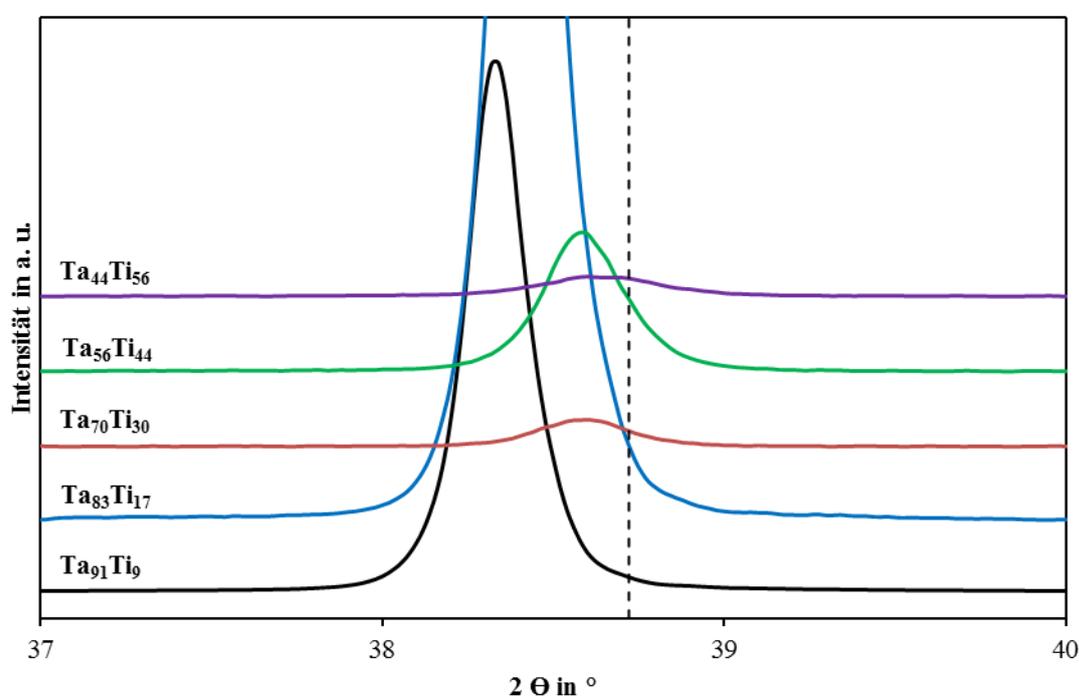


Abbildung 78: XRD Bragg-Brentano Röntgenbeugungsdiagramme (Winkelbereich 37° bis 40°) von TaTi-Legierungsschichten (Ta-Gehalt 44 at.-% – 91 at.-%) zur Identifizierung der Verschiebung des (110)-Beugungsreflexes zu kleineren Beugungswinkeln gegenüber der in der PDF-Karte spezifizierten theoretischen Position (gestrichelte Linie).

Die Darstellung in Abbildung 78 zeigt, dass die (110)-Beugungsreflexe der TaTi-Legierungsschichten (Ta-Gehalt 44 at.-% - 91 at.-%) zu kleineren Beugungswinkeln im Vergleich zur Gleichgewichtsphase (wie in der PDF-Karte spezifiziert) verschoben sind. Eine identische Verschiebung wird auch für die (220)-Beugungsreflexe der TaTi-Legierungs-

schichten beobachtet. Das Verschieben der Beugungsreflexe zu kleineren Beugungswinkeln bedeutet, dass der Gitterparameter der Legierungsschichten größer ist als der durch die PDF-Karten spezifizierte Gitterparameter ($a_{TaTi, PDF} = 0,3286$ nm). Die aus den gemessenen Netzebenenabständen errechneten Gitterparameter der TaTi-Legierungsschichten sind: $a_{Ta91Ti9} = 0,3318$ nm, $a_{Ta83Ti17} = 0,3311$ nm, $a_{Ta70Ti30} = 0,3300$ nm, $a_{Ta56Ti44} = 0,3297$ nm, $a_{Ta44Ti56} = 0,3296$ nm. Die bestimmten Gitterparameter der TaTi-Legierungsschichten zeigen, dass der Gitterparameter mit abnehmendem Ta-Gehalt abnimmt. Aufgrund der unterschiedlichen Atomradien von Ta und Ti ($r_{Ta} = 0,145$ nm; $r_{Ti} = 0,140$ nm [282]) ist durch die Substitution von Ta-Atomen durch Ti-Atome eine Gitterstauchung zu erwarten. Somit ist eine eindeutige Abhängigkeit des Gitterparameters von der chemischen Zusammensetzung der TaTi-Legierungsschichten gezeigt. Weitere Ursachen für das Verschieben der (110)-Beugungsreflexe der TaTi-Legierungsschichten zu kleineren Beugungswinkeln könnten Druck-Eigenspannungen in der Schicht (siehe Kapitel 5.4.3) sowie eine erhöhte Baufehlerdichte sein. Außerdem ist aus Abbildung 78 ersichtlich, dass die (110)-Beugungsreflexe der TaTi-Legierungsschichten mit zunehmendem Ta-Gehalt stärker (d. h. zu kleineren Beugungswinkeln) verschoben sind. Demnach sollten TaTi-Legierungsschichten mit einem hohen Ta-Gehalt höhere Eigenspannungswerte aufweisen als die Schichten mit niedrigem Ta-Gehalt. Diese Schlussfolgerung korreliert mit den gemessenen Eigenspannungswerten für die TaTi-Legierungsschichten (siehe Kapitel 5.4.3).

Repräsentativ für die TaTi-Legierungsschichten ist in Abbildung 79 eine TEM-Aufnahme für eine Legierungsschicht mit einem Ta-Gehalt von 70 at.-% gezeigt. Die TEM-Aufnahme liefert detaillierte Erkenntnisse zur Struktur der TaTi-Legierungsschichten. Abbildung 79 zeigt eine Hellfeld-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der Schicht sowie das korrespondierende Elektronenbeugungsdiagramm der $Ta_{70}Ti_{30}$ -Legierungsschicht.

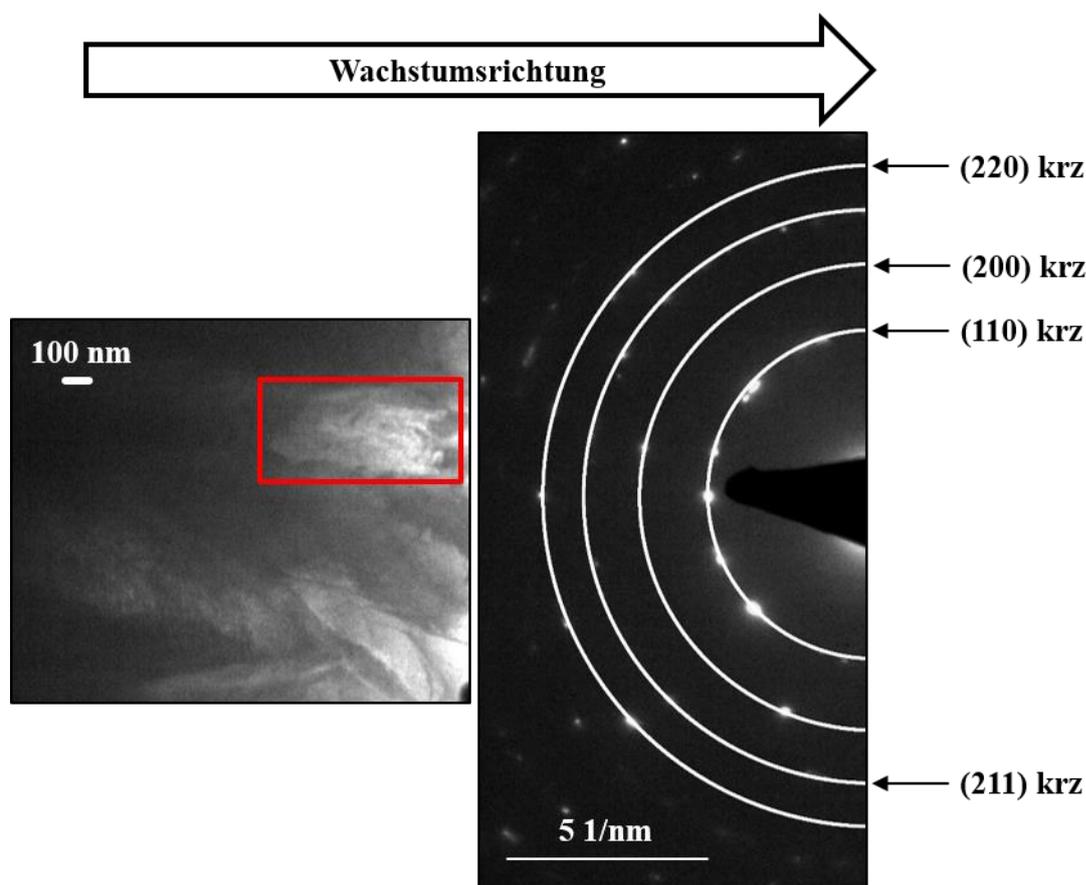


Abbildung 79: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an einer $\text{Ta}_{70}\text{Ti}_{30}$ -Legierungsschicht auf einem Si-Substrat. Hellfeld-Aufnahme im Bereich der Schichtoberfläche sowie SAED-Beugungsaufnahme der $\text{Ta}_{70}\text{Ti}_{30}$ -Schicht. Die rote Markierung zeigt ein Korn der $\text{Ta}_{70}\text{Ti}_{30}$ -Schicht mit säulenförmigem Charakter.

Um eine Vergleichbarkeit zwischen den TEM-Aufnahmen der TaNb- und TaTi-Legierungsschichten zu ermöglichen, wurde für die TaTi-Legierungsschichten ebenfalls die Schicht mit einem Ta-Gehalt von ~ 72 at.-% gewählt. Aus der Hellfeld-Aufnahme in Abbildung 79 (rotes Rechteck) ist ersichtlich, dass die TaTi-Schichten mit säulenförmigen Körnern mit einer Länge von 700 nm aufwachsen und eine regellose Orientierung der Körner zeigen. Des Weiteren befähigt das Beugungsbild in Abbildung 79 dazu, die Netzebenenabstände der $\text{Ta}_{70}\text{Ti}_{30}$ -Schicht zu bestimmen, aus welchen der Gitterparameter berechnet werden kann. Anhand des Netzebenenabstands d_{hkl} und der (110)-Beugungsreflexe wird der Gitterparameter der $\text{Ta}_{70}\text{Ti}_{30}$ -Schicht bestimmt. Folglich ergibt sich für die $\text{Ta}_{70}\text{Ti}_{30}$ -Schicht der Gitterparameter $a_{\text{Ta}_{70}\text{Ti}_{30}, \text{Beugung}} = 0,3376$ nm. Gemeinsam mit den XRD-Untersuchungen in Bragg-Brentano-Geometrie bestätigt Abbildung 79, dass die abgeschiedenen TaTi-Legierungsschichten einphasig (Mischkristallbildung) auf NiTi-Legierungen aufwachsen. Diese Schlussfolgerung kann verallgemeinert werden: XRD und TEM Ergebnisse legen nahe, dass alle TaTi-Legierungsschichten in dieser Arbeit in einer

einphasigen Struktur eines krz-Mischkristalls Ta_xTi_{1-x} ($44 \text{ at.-%} \leq x \leq 91 \text{ at.-%}$) auf den NiTi-Substraten aufwachsen.

5.4.3 Mechanische Eigenschaften der Legierungsschichten

Die mechanischen Eigenschaften werden für alle TaNb- und TaTi-Legierungsschichten betrachtet, weil sich eine Legierungsschicht als flexible Zwischenschicht in den Viella-genschichten eignen könnte. Die Querkontraktionszahlen der Legierungsschichten wer-den anhand der chemischen Zusammensetzung (Gewichtung) und den Querkontraktions-zahlen der beteiligten Elemente Ta, Nb sowie Ti bestimmt.

a) TaNb-Legierungsschichten

Für die TaNb-Legierungsschichten werden die folgenden Querkontraktionszahlen ver-wendet: $Ta_{36}Nb_{64}$ 0,38, $Ta_{45}Nb_{55}$ 0,37, $Ta_{55}Nb_{45}$ 0,37, $Ta_{64}Nb_{36}$ 0,36 und $Ta_{72}Nb_{28}$ 0,36. Abbildung 80 zeigt die Werte des Elastizitätsmoduls, die mit dem Verfahren der Mikro-indentierung bestimmt werden, für die TaNb-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde sowie für das unbeschichtete NiTi-Substrat.

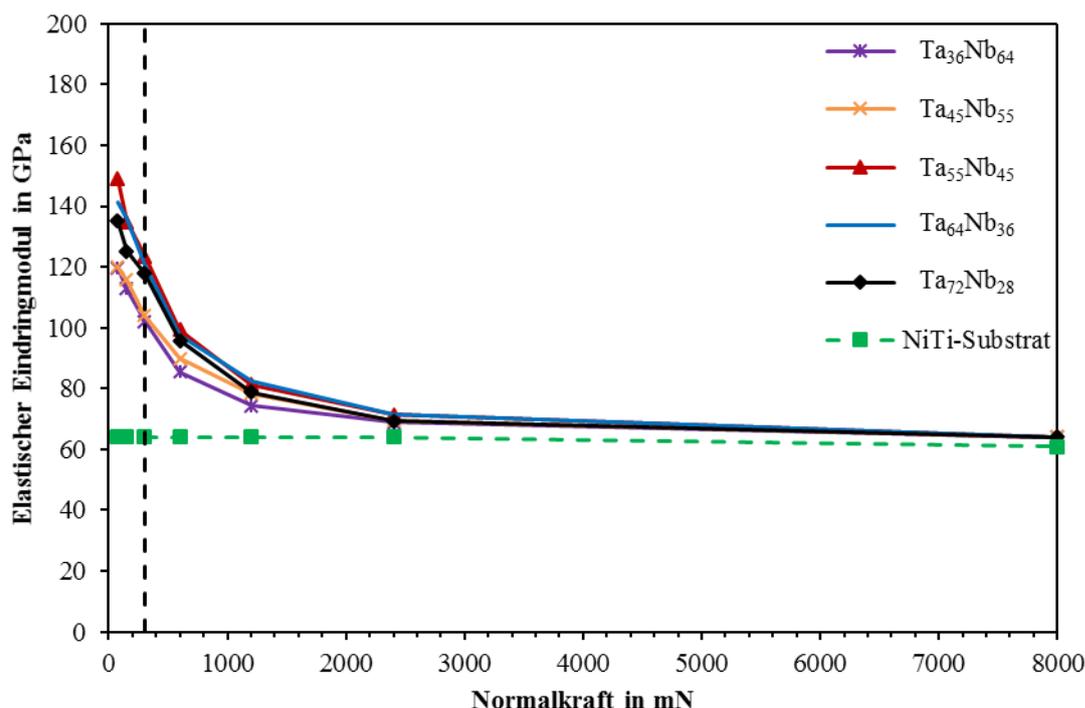


Abbildung 80: Mikroindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die TaNb-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 36 at.-% - 72 at.-% auf NiTi-Substraten und des unbeschichteten NiTi-Substrats in Abhängigkeit der Normalkraft. Die Linie zwischen zwei Laststufen dient ausschließlich der Darstellung und zeigt keinen funktionalen wissenschaftlichen Zusammenhang. Die Bedeutung der vertikalen gestrichelten Linie wird im Text erläutert.

Der arithmetische Mittelwert des Elastizitätsmoduls der TaNb-Legierungsschichten mit dem Ta-Gehalt von 36 at.-% - 72 at.-%, wird aus mindestens 6 Einzelmessungen bestimmt und ist für unterschiedliche Normalkräfte in Abbildung 80 gezeigt. Die Standardabweichung für den arithmetischen Mittelwert ist für alle in Abbildung 80 gezeigten Laststufen kleiner gleich 10 % des bestimmten Mittelwerts. Es ist ersichtlich, dass alle bestimmten Werte des Elastizitätsmoduls durch das Substrat beeinflusst sind. Deshalb liefert die Mikroindentierung auch für die Legierungsschichten die Eigenschaften für den Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbund. Das Reduzieren der Werte des Elastizitätsmoduls ist für die TaNb-Legierungsschichten unabhängig vom Ta-Gehalt. Analog zur Vorgehensweise bei der Charakterisierung der Einlagenschichten in Kapitel 5.2.2 wird auch hier definiert, dass eine Normalkraft von 300 mN für die Mikroindentierung sinnvoll erscheint, um den Elastizitätsmodul der Stoffverbunde zu ermitteln (unter der hypothetischen Erwartung, dass die Werte des Elastizitätsmoduls bei einer Normalkraft von 300 mN in etwa gleichermaßen vom NiTi-Substrat und der jeweiligen Legierungsschichten beeinflusst werden). Folglich wird eine Normalkraft in Höhe von 300 mN (schwarze

gestrichelte Linie in Abbildung 80) zur Charakterisierung der TaNb-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde mittels Mikroindentierung verwendet. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 15 aufgelistet.

In Abbildung 81 sind die Ergebnisse der Nanoindentierung der TaNb-Legierungsschichten mit dem Ta-Gehalt von 36 at.-%- 72 at.-% dargestellt. Dabei ist der arithmetische Mittelwert (mindestens 10 Messwerte) des Elastizitätsmoduls der TaNb-Legierungsschichten auf NiTi-Substraten als Funktion der Eindringtiefe veranschaulicht. Die Kurven des Elastizitätsmoduls sind ausschließlich bis zur maximalen Eindringtiefe von 200 nm gezeigt, weil dieser Kurvenbereich die Eigenschaften der metallischen Schichten ohne Substrateinfluss repräsentiert. Wie in Kapitel 4.8.1 ausführlich beschrieben, wird der Elastizitätsmodul der Schichten bei der Nanoindentierung anhand der Belastungskurve unter der Verwendung der kontinuierlichen Kontaktsteifigkeitsmessung (CSM) bestimmt. Hierbei ist die Messung nicht wie bei der Mikroindentierung kraftgeregelt, sondern weggeregelt.

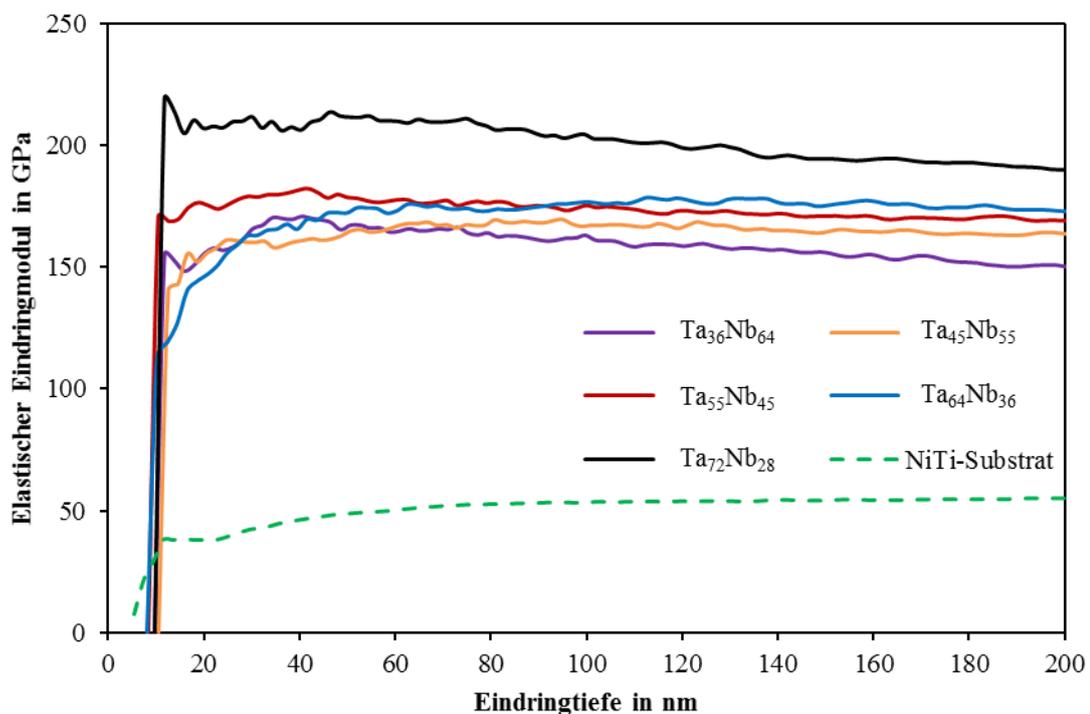


Abbildung 81: Nanoindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die TaNb-Legierungsschichten mit dem Ta-Gehalt von 36 at.-% - 72 at.-% auf NiTi-Substraten und für das unbeschichtete NiTi-Substrat in Abhängigkeit der Eindringtiefe, bis zu einer Eindringtiefe von 200 nm.

Der erste Abschnitt der in Abbildung 81 gezeigten Kurven wird für die Auswertung bezüglich des Elastizitätsmoduls ignoriert. Während der ersten etwa 60 nm Eindringtiefe nimmt der Wert für den Elastizitätsmodul kontinuierlich zu und erreicht dann seinen konstanten Wert. Diese anfängliche Zunahme des Elastizitätsmoduls und der Schnittpunkt der Kurven mit der x-Achse (Eindringtiefe) bei Werten größer als 0 nm sind durch die auf der Oberfläche befindlichen dünnen, nativen Oxidschicht und einer CH_x -Schicht zu beschreiben. Vor allem bei sehr geringen Eindringtiefen (< 15 nm) ist der Einfluss dieser natürlichen Schichten auf das Messergebnis sichtbar. Der signifikante Einfluss auf den anfänglichen Bereich der Kurven ist durch Oberflächeneffekte wie beispielsweise Rauheit und / oder durch die Spitzenkalibrierung des Eindringkörpers zu erklären. Folglich ist der Elastizitätsmodul für TaNb-Legierungsschichten bei Eindringtiefen größer als diese ca. 60 nm und bis zu einer maximalen Eindringtiefe von 200 nm unabhängig von der Eindringtiefe. Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit und / oder der Spitzenkalibrierung führt ebenfalls zu einer anfänglichen Überbewertung des Elastizitätsmoduls für die Legierungsschichten mit dem Ta-Gehalt von 64 at.-%. In Tabelle 15 sind die experimentell bestimmten Werte des Elastizitätsmoduls durch die Mikro- und Nanoindentierung zusammengefasst.

Tabelle 15: Vergleich zwischen den mit der Mikro- und Nanoindentierung gemessenen Werten für den Elastizitätsmodul der TaNb-Legierungsschichten mit dem Ta-Gehalt von 36 at.-% - 72 at.-%. SD steht für Standardabweichung.

Legierungsschicht	Mikroindentierung (Legierungsschicht/NiTi)		Nanoindentierung (Legierungsschicht)	
	<i>E</i> in GPa	SD in GPa	<i>E</i> in GPa	SD in GPa
Ta ₃₆ Nb ₆₄	102	± 4	151	± 5
Ta ₄₅ Nb ₅₅	104	± 6	164	± 8
Ta ₅₅ Nb ₄₅	123	± 4	169	± 6
Ta ₆₄ Nb ₃₆	121	± 2	173	± 7
Ta ₇₂ Nb ₂₈	118	± 5	190	± 5
NiTi (Austenit)	64	± 4	66	± 1

Die Werte für die Mikroindentierung resultieren aus einer aufgebrachten Normalkraft von 300 mN und beschreiben den TaNb-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbund. Die aus der Nanoindentierung abgeleiteten Werte beschreiben ausschließlich die Legierungsschichten für eine Eindringtiefe von 200 nm. Die gemessenen Werte für den Elastizitätsmodul der TaNb-Legierungsschichten sind vom Ta-Gehalt abhängig. Mit zunehmendem Ta-Gehalt

nimmt der Wert des Elastizitätsmoduls sowohl bei der Mikro- als auch bei der Nanoindentierung zu. Der Einfluss des Ta-Gehalts ist aus den Ergebnissen der Nanoindentierung besser abzuleiten, da die Werte der Mikroindentierung vom NiTi-Substrat beeinflusst sind und somit nur ein geringer oder überhaupt kein Unterschied zwischen den Werten besteht. Anhand der Nanoindentierung lässt sich ein Unterschied der Werte des Elastizitätsmoduls von ~ 40 GPa zwischen den TaNb-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 36 at.-% und 72 at.-% feststellen. Dies verdeutlicht, dass durch die Variation des Ta-Gehalts der Elastizitätsmodul der TaNb-Legierungsschichten gezielt eingestellt werden kann. Abschließend ist noch zu erwähnen, dass die gemessenen Werte des Elastizitätsmoduls für NiTi identisch mit den in Tabelle 8 aufgeführten Werte sind.

Um weitere Erkenntnisse über die auf NiTi-Substraten abgeschiedenen TaNb-Legierungsschichten zu erhalten, wird zusätzlich anhand der gemessenen Last-Eindringkurven der Nanoindentierung der elastische und plastische Anteil der Eindringarbeit bestimmt. Außerdem kann anhand des Verlaufs der Last-Eindringkurven eine qualitative Aussage über die Schichtwerkstoffe gemacht werden. Das Bestimmen des elastischen und plastischen Anteils der Eindringarbeit (W_{elast} und W_{plast}) erfolgt exemplarisch an den in Abbildung 82 gezeigten Last-Eindringkurven (Nanoindentierung) für TaNb-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 72 at.-% und 36 at.-% auf NiTi-Substraten.

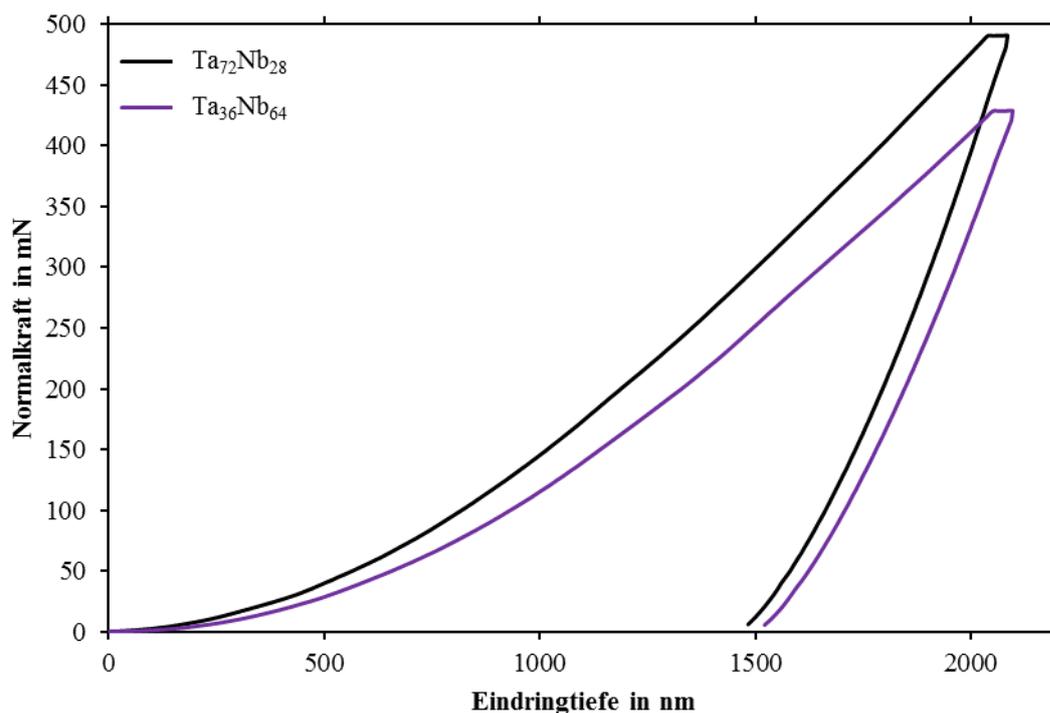


Abbildung 82: Nanoindentierung: Exemplarische Last-Eindringkurven zur Bestimmung des elastischen und plastischen Anteils der Eindringarbeit für TaNb-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 72 at.-% und 36 at.-% auf NiTi-Substraten.

Die in Abbildung 82 dargestellten Last-Eindringkurven für TaNb-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 72 at.-% und 36 at.-% zeigen einen unterschiedlichen Kurvenverlauf. Somit lässt sich anhand des Kurvenverlaufs auf ein unterschiedliches Werkstoffverhalten bei mechanischer Belastung der TaNb-Legierungsschichten durch den Eindringkörper schließen. Zur Berechnung von W_{elast} und W_{plast} werden für die TaNb-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 72 at.-% die folgenden Näherungsfunktionen für die Be- (26) und Entlastungskurve (27) angewendet:

$$y = 080955 - 0,0096 \cdot x + 1,90124 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 - 3,43841 \cdot 10^{-8} \cdot x^3 \quad (26)$$

$$y = 1975,78325 - 3,55174 \cdot x + 0,00184 \cdot x^2 - 2,27985 \cdot 10^{-7} \cdot x^3 \quad (27)$$

Das Bestimmen der Fläche unter der Belastungskurve (26) für die Ta₇₂Nb₂₈-Legierungsschichten erfolgt mit folgenden Integrationsgrenzen: [0;2084]. Die Fläche unter der Entlastungskurve (27) für die Ta₇₂Nb₂₈-Legierungsschichten wird mit den Integrationsgrenzen [1490; 2084] berechnet. Somit ergibt sich für Ta₇₂Nb₂₈-Legierungsschichten: $W_{plast} \sim 66 \%$, $W_{elast} \sim 34 \%$. Eine identische Bestimmung der Anteile der Eindringarbeit erfolgt für die TaNb-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 36 at.-%. Die Be-

(28) und Entlastungskurve (29) der Ta₃₆Nb₆₄-Legierungsschichten wird durch die folgenden Funktionen angenähert:

$$y = 1,16807 - 0,0234 \cdot x + 1,6823 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 - 2,80399 \cdot 10^{-8} \cdot x^3 \quad (28)$$

$$y = 2197,18789 - 3,91922 \cdot x + 0,00206 \cdot x^2 - 2,81952 \cdot 10^{-7} \cdot x^3 \quad (29)$$

Das Bestimmen der Fläche unter der Belastungskurve (28) für die Ta₃₆Nb₆₄-Legierungsschichten erfolgt mit folgenden Integrationsgrenzen: [0;2096]. Der Betrag der Fläche unter der Entlastungskurve (29) für die TaNb-Legierungsschichten wird mit den Integrationsgrenzen [1521; 2096] berechnet. Somit ergibt sich für Ta₃₆Nb₆₄-Legierungsschichten: $W_{plast} \sim 66 \%$, $W_{elast} \sim 34 \%$. Die Anteile der Eindringarbeit zeigen, dass TaNb-Legierungsschichten unabhängig von der chemischen Zusammensetzung einen identischen plastischen Anteil der Eindringarbeit aufweisen. Im Vergleich zu den Ta- und Nb-Einlagenschichten (siehe Kapitel 5.1.4 und 5.2.2) zeigen die TaNb-Legierungsschichten einen um $\sim 10 \%$ geringeren Anteil W_{plast} . Diese Veränderung der Eigenschaften im Vergleich zu den reinen Metallen Ta und Nb ist möglicherweise auf die starke Bindungsenergie (überwiegend metallisch, aber auch Anteile Ionen- und kovalente Bindung) der verschiedenartigen Atome zurückzuführen [283].

Eine vergleichende Analyse der Eigenspannungswerte für die TaNb-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 36 at.-% - 72 at.-% auf Si(100)-Substraten zeigt, dass alle Schichtwerkstoffe mit Druck-Eigenspannungen aufwachsen: Ta₃₆Nb₆₄ 194 MPa, Ta₄₅Nb₅₅ 457 MPa, Ta₅₅Nb₄₅ 564 MPa, Ta₆₄Nb₃₆ 593 MPa und Ta₇₂Nb₂₈ 667 MPa. Die Werte der Druck-Eigenspannungen zeigen eine Abhängigkeit vom Ta-Gehalt. Mit zunehmendem Ta-Gehalt steigen die Werte für die Druck-Eigenspannungen linear an.

b) TaTi-Legierungsschichten

Für die TaTi-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 44 at.-% - 91 at.-% wird die folgende Querkontraktionszahl verwendet: 0,34. Abbildung 83 zeigt die Werte des Elastizitätsmoduls für die TaTi-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde sowie für das unbeschichtete NiTi-Substrat, die mit dem Verfahren der Mikroindentierung bestimmt werden.

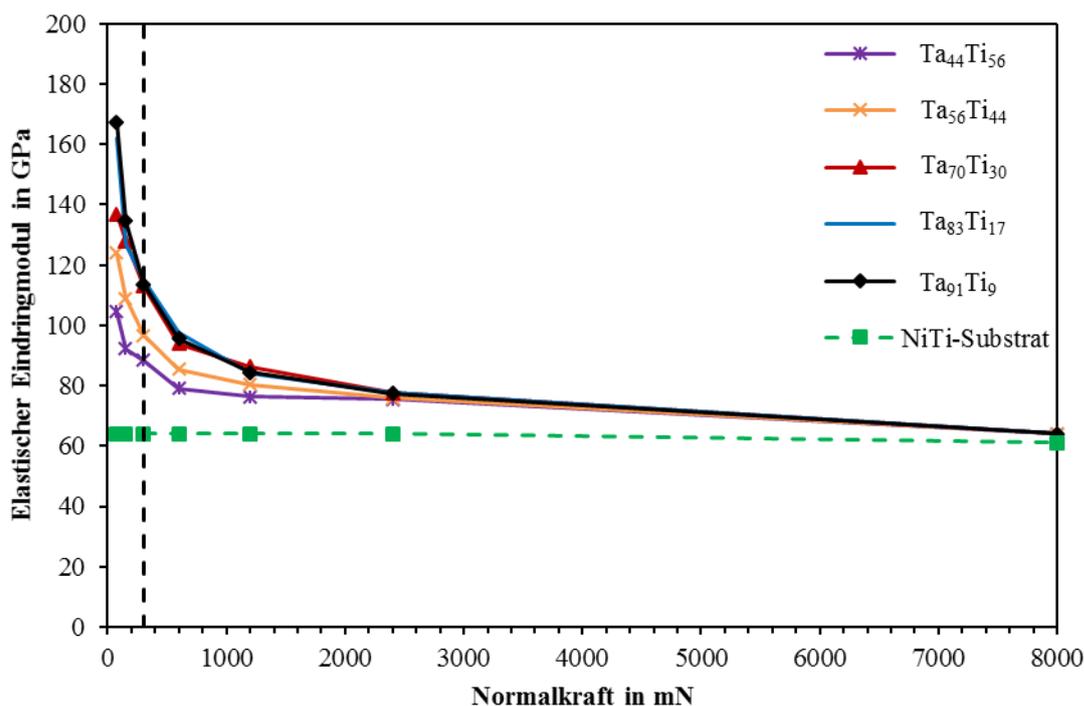


Abbildung 83: Mikroindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die TaTi-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 44 at.-% - 91 at.-% auf NiTi-Substraten und des unbeschichteten NiTi-Substrats in Anhängigkeit der Normalkraft. Die Linie zwischen zwei Laststufen dient ausschließlich der Darstellung und zeigt keinen funktionalen wissenschaftlichen Zusammenhang. Die Bedeutung der vertikalen gestrichelten Linie wird im Text erläutert.

Der arithmetische Mittelwert des Elastizitätsmoduls der TaTi-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 44 at.-% - 91 at.-% wird aus mindestens 5 Einzelmessungen bestimmt und ist für unterschiedliche Normalkräfte in Abbildung 83 gezeigt. Die Standardabweichung für den arithmetischen Mittelwert ist für alle in Abbildung 83 gezeigten Laststufen kleiner gleich 10 % des bestimmten Mittelwerts. Es ist ersichtlich, dass alle bestimmten Werte des Elastizitätsmoduls durch das NiTi-Substrat beeinflusst sind. Deshalb liefert die Mikroindentierung auch für die Legierungsschichten die Eigenschaften für den Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbund. Das Reduzieren der Werte des Elastizitätsmoduls ist für die TaTi-Legierungsschichten unabhängig von der chemischen Zusammensetzung. Analog zur Vorgehensweise bei der Charakterisierung der Einlagenschichten in Kapitel 5.2.2 wird auch hier definiert, dass eine Normalkraft von 300 mN für die Mikroindentierung sinnvoll erscheint, um den Elastizitätsmodul der Stoffverbunde zu ermitteln (unter der hypothetischen Erwartung, dass die Werte des Elastizitätsmoduls bei einer Normalkraft von 300 mN in etwa gleichermaßen vom NiTi-Substrat und der jeweiligen Legierungsschichten beeinflusst werden). Folglich wird eine Normalkraft in Höhe

von 300 mN (schwarze gestrichelte Linie in Abbildung 83) zur Charakterisierung der TaTi-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbunde mittels Mikroindentierung verwendet. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 16 aufgelistet.

In Abbildung 84 sind die Ergebnisse der Nanoindentierung, der TaTi-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 44 at.-% - 91 at.-% dargestellt. Dabei ist der arithmetische Mittelwert (mindestens 7 Messwerte) des Elastizitätsmoduls der TaTi-Legierungsschichten auf NiTi-Substraten als Funktion der Eindringtiefe veranschaulicht. Die Kurven des Elastizitätsmoduls sind ausschließlich bis zur maximalen Eindringtiefe von 200 nm gezeigt, weil dieser Kurvenbereich die Eigenschaften der metallischen Schichten ohne Substrateinfluss repräsentiert. Wie in Kapitel 4.8.1 ausführlich beschrieben, wird der Elastizitätsmodul der Schichten bei der Nanoindentierung anhand der Belastungskurve unter der Verwendung der kontinuierlichen Kontaktsteifigkeitsmessung (CSM) bestimmt. Hierbei ist die Messung nicht wie bei der Mikroindentierung kraftgeregelt, sondern weg-geregelt.

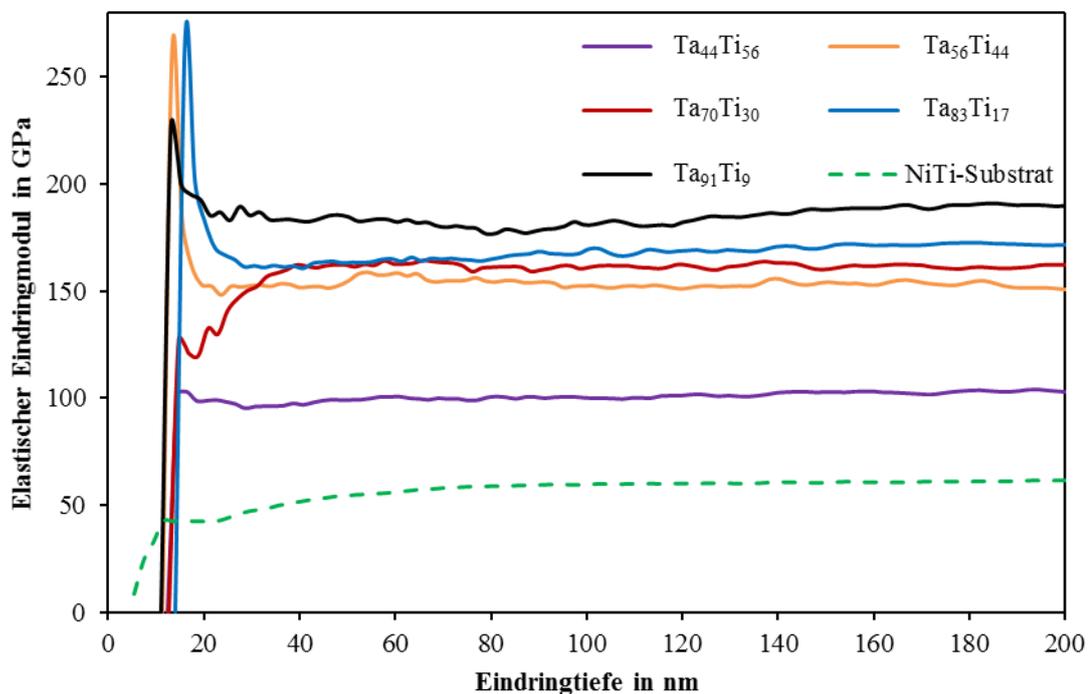


Abbildung 84: Nanoindentierung: Arithmetischer Mittelwert des elastischen Eindringmoduls E für die TaTi-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 44 at.-% - 91 at.-% auf NiTi-Substraten und für das unbeschichtete NiTi-Substrat in Abhängigkeit der Eindringtiefe, bis zu einer Eindringtiefe von 200 nm.

Der erste Abschnitt der in Abbildung 84 gezeigten Kurven wird für die Auswertung bezüglich des Elastizitätsmoduls ignoriert. Während der ersten etwa 60 nm Eindringtiefe nimmt der Wert für den Elastizitätsmodul kontinuierlich zu und erreicht dann seinen konstanten Wert. Diese anfängliche Zunahme des Elastizitätsmoduls und der Schnittpunkt der Kurven mit der x-Achse (Eindringtiefe) bei Werten größer als 0 nm sind durch die auf der Oberfläche befindlichen dünnen, nativen Oxidschicht und einer CH_x -Schicht zu beschreiben. Vor allem bei sehr geringen Eindringtiefen (< 15 nm) ist der Einfluss dieser natürlichen Schichten auf das Messergebnis sichtbar. Der signifikante Einfluss auf den anfänglichen Bereich der Kurven ist durch Oberflächeneffekte wie beispielsweise Rauheit und / oder durch die Spitzenkalibrierung des Eindringkörpers zu erklären. Folglich ist der Elastizitätsmodul für TaTi-Legierungsschichten bei Eindringtiefen größer als diese ca. 60 nm und bis zu einer maximalen Eindringtiefe von 200 nm unabhängig von der Eindringtiefe. Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit und / oder der Spitzenkalibrierung führt ebenfalls zu einer anfänglichen Überbewertung des Elastizitätsmoduls für die Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 56 at.-%, 83 at.-% und 91 at.-%. In Tabelle 14 sind die experimentell bestimmten Werte des Elastizitätsmoduls durch die Mikro- und Nanoindentierung zusammengefasst.

Tabelle 16: Vergleich zwischen den mit der Mikro- und Nanoindentierung gemessenen Werten für den Elastizitätsmodul der TaTi-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 44 at.-% - 91 at.-%. SD steht für Standardabweichung.

Legierungsschicht	Mikroindentierung (Legierungsschicht/NiTi)		Nanoindentierung (Legierungsschicht)	
	<i>E</i> in GPa	SD in GPa	<i>E</i> in GPa	SD in GPa
Ta ₄₄ Ti ₅₆	88	± 3	103	± 3
Ta ₅₆ Ti ₄₄	97	± 15	151	± 13
Ta ₇₀ Ti ₃₀	113	± 3	162	± 12
Ta ₈₃ Ti ₁₇	115	± 12	171	± 8
Ta ₉₁ Ti ₉	114	± 4	190	± 6
NiTi (Austenit)	64	± 4	66	± 1

Die Werte für die Mikroindentierung resultieren aus einer aufgebrachten Normalkraft von 300 mN und beschreiben den TaTi-Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbund. Die aus der Nanoindentierung abgeleiteten Werte beschreiben ausschließlich die Legierungsschichten für eine Eindringtiefe von 200 nm. Die gemessenen Werte für den Elastizitätsmodul der TaTi-Legierungsschichten sind vom Ta-Gehalt abhängig. Mit zunehmendem Ta-Gehalt-

nimmt der Wert des Elastizitätsmoduls sowohl bei der Mikro- als auch bei der Nanoindentierung zu. Der Einfluss des Ta-Gehalts ist aus den Ergebnissen der Mikro- und Nanoindentierung abzuleiten. Die Werte der Mikroindentierung sind vom NiTi-Substrat beeinflusst, weshalb nur ein geringerer Unterschied zwischen den Werten besteht. Auffällig ist, dass die Ta₄₄Ti₅₆-Legierungsschichten ein sprunghaftes Abfallen der Werte des Elastizitätsmoduls zeigen. Dieses Verhalten wird vor allem bei den Werten der Nanoindentierung deutlich. Hier reduzieren sich die Werte des Elastizitätsmoduls der Ta₄₄Ti₅₆-Schichten im Vergleich zu den Ta₅₆Ti₄₄-Schichten um ~ 50 GPa. Für die Ta₉₁Ti₉- und Ta₇₀Ti₃₀- Schichten ist lediglich ein Unterschied von ~ 30 GPa zu beobachten, obwohl eine Reduzierung des Ta-Gehalts von 21 at.-% anstatt von 12 at.-% stattfindet. Dieses plötzliche Abfallen ist vor allem auf einen dominierenden Anteil β_{HP} Ti in diesen TaTi-Legierungsschichten zurückzuführen. Dies verdeutlicht, dass durch die Variation des Ta-Gehalts der Elastizitätsmodul der TaTi-Legierungsschichten gezielt eingestellt werden kann. Abschließend ist noch zu erwähnen, dass die gemessenen Werte des Elastizitätsmoduls für NiTi identisch mit den in Tabelle 8 aufgeführten Werten sind.

Um weitere Erkenntnisse über die auf NiTi-Substraten abgeschiedenen TaTi-Legierungsschichten zu erhalten, wird zusätzlich anhand der gemessenen Last-Eindringkurven der Nanoindentierung der elastische und plastische Anteil der Eindringarbeit bestimmt. Außerdem kann anhand des Verlaufs der Last-Eindringkurven eine qualitative Aussage über die Schichtwerkstoffe gemacht werden. Das Bestimmen des elastischen und plastischen Anteils der Eindringarbeit (W_{elast} und W_{plast}) erfolgt exemplarisch an den in Abbildung 85 gezeigten Last-Eindringkurven (Nanoindentierung) für Ta-Ti-Viellagenschichten mit den Modulationslängen 110 nm und 150 nm auf NiTi-Substraten.

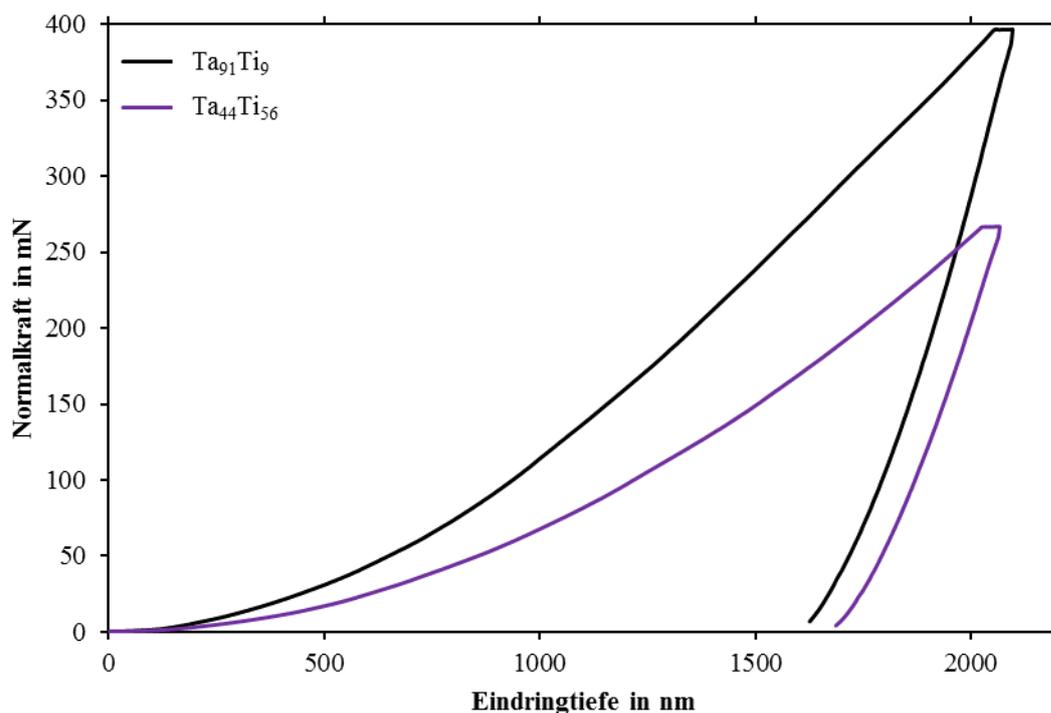


Abbildung 85: Nanoindentierung: Exemplarische Last-Eindringkurven zur Bestimmung des elastischen und plastischen Anteils der Eindringarbeit für TaTi-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 91 at.-% und 44 at.-% auf NiTi-Substraten.

Die in Abbildung 85 dargestellten Last-Eindringkurven für TaTi-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 91 at.-% und 44 at.-% zeigen einen deutlich unterschiedlichen Kurvenverlauf. Somit lässt sich anhand des Kurvenverlaufs auf ein unterschiedliches Werkstoffverhalten bei mechanischer Belastung der TaTi-Legierungsschichten durch den Eindringkörper schließen. Zur Berechnung von W_{elast} und W_{plast} werden für die TaTi-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 91 at.-% die folgenden Näherungsfunktionen für die Be- (29) und Entlastungskurve (30) angewendet:

$$y = 0,74926 - 0,01196 \cdot x + 1,54114 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 - 7,46734 \cdot 10^{-9} \cdot x^3 \quad (29)$$

$$y = 5205,92779 - 8,27012 \cdot x + 0,00405 \cdot x^2 - 5,73759 \cdot 10^{-7} \cdot x^3 \quad (30)$$

Das Bestimmen der Fläche unter der Belastungskurve (29) für die Ta₉₁Ti₉-Legierungsschichten erfolgt mit folgenden Integrationsgrenzen: [0;2098]. Die Fläche unter der Entlastungskurve (30) für die Ta₉₁Ti₉-Legierungsschichten wird mit den Integrationsgrenzen [1627; 2098] berechnet. Somit ergibt sich für Ta₉₁Ti₉-Legierungsschichten: $W_{plast} \sim 76 \%$, $W_{elast} \sim 24 \%$. Eine identische Bestimmung der Anteile der Eindringarbeit erfolgt für die

TaTi-Legierungsschichten mit einem Ta-Gehalt von 44 at.-%. Die Be- (31) und Entlastungskurve (32) der Ta₄₄Ti₅₆-Legierungsschichten wird durch die folgenden Funktionen angenähert:

$$y = 0,35581 - 0,00578 \cdot x + 8,12548 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 - 7,46734 \cdot 10^{-9} \cdot x^3 \quad (31)$$

$$y = 8175,76906 - 12,83711 \cdot x + 0,00642 \cdot x^2 - 9,97123 \cdot 10^{-7} \cdot x^3 \quad (32)$$

Das Bestimmen der Fläche unter der Belastungskurve (31) für die Ta₄₄Ti₅₆-Legierungsschichten erfolgt mit folgenden Integrationsgrenzen: [0;2066]. Die Fläche unter der Entlastungskurve (32) für die TaTi-Legierungsschichten wird mit den Integrationsgrenzen [1686; 2066] berechnet. Somit ergibt sich für Ta₄₄Ti₅₆-Legierungsschichten: $W_{plast} \sim 78 \%$, $W_{elast} \sim 22 \%$. Die Anteile der Eindringarbeit zeigen, dass die TaTi-Legierungsschichten abhängig von der chemischen Zusammensetzung einen unterschiedlichen plastischen Anteil der Eindringarbeit aufweisen. Die Anteile der plastischen Eindringarbeit für die Ta₉₁Ti₉- und Ta₄₄Ti₅₆-Legierungsschichten liegen im Bereich von W_{plast} der Ti- und Nb-Einlagenschichten, die unter mechanischer Zugbelastung keine Rissbildung zeigen. Ähnlich wie bei den Werten des Elastizitätsmoduls zeigen die Ta₄₄Ti₅₆-Legierungsschichten eine deutliche Abweichung vom Kurvenverlauf der Ta₉₁Ti₉-Legierungsschichten. Diese relativ starke Abweichung könnte wiederum durch den großen Anteil die β_{HP} Ti verursacht sein.

Im Wesentlichen kann über die chemische Zusammensetzung gezielt die Röntgensichtbarkeit der Legierungsschichten eingestellt werden. Die Untersuchungen der Mikrostruktur und Morphologie zeigen, dass die TaNb- und TaTi-Legierungsschichten in den betrachteten chemischen Zusammensetzungen auf NiTi-Legierungen vollständig einphasig sind. Des Weiteren ist es möglich, über die chemische Zusammensetzung den Gitterparameter der TaTi-Legierungsschichten zu beeinflussen. Die TaNb- und TaTi-Legierungsschichten unterscheiden sich deutlich im elastischen und plastischen Anteil der Eindringarbeit.

6 Diskussion

Das folgende Kapitel soll dazu dienen, die in Kapitel 5 präsentierten Ergebnisse zu diskutieren und zu interpretieren. Dabei wird zunächst auf die Mikrostruktur und Morphologie der abgeschiedenen Schichten eingegangen. Hierbei wird ein Zusammenhang zwischen Gitterparameter und der chemischen Zusammensetzungen der Schichten herausgearbeitet. Daraufhin folgt die Betrachtung der mechanischen Eigenschaften der Schichten. In Kapitel 6.3 wird grob das Verformungsverhalten der abgeschiedenen Schichten auf NiTi Substraten skizziert. Anschließend folgen die Ergebnisse der DSC-Messungen, mit denen es gelungen ist, den Einfluss von metallischen Schichten auf das Umwandlungsverhalten der NiTi-Legierung nachzuweisen. Der Schluss zeigt, welches Potential die Ergebnisse dieser Arbeit für die praktische Anwendbarkeit von NiTi-Legierungen hat.

6.1 Mikrostruktur und Morphologie der Schichten

Im folgenden Kapitel wird diskutiert, welche Phasen und Texturen sich bei den Einlagen-, Viellagen- und Legierungsschichten ausbilden. Des Weiteren wird die Abhängigkeit des Gitterparameters der Legierungsschichten von der chemischen Zusammensetzung betrachtet. Darüber hinaus wird die Mischkristallbildung innerhalb der TaNb- und TaTi-Legierungsschichten anhand der in Kapitel 2.2 gezeigten Phasendiagramme diskutiert.

a) Einlagenschichten

Mehrere Studien [269,284,285] zeigen, dass Mo- und Nb-Einlagenschichten bevorzugt entlang der (110)-Kristallebene aufwachsen. Dies ist typisch für krz-Metalle und wird auch im Rahmen dieser Arbeit bestätigt. Jedoch zeigen die Mo-Einlagenschichten dieser Arbeit keine zusätzliche Existenz des (211)-Reflexes in den Röntgenbeugungsdiagrammen. Die möglichen Ursachen hierfür könnten die nahezu identischen Gitterparameter sowie die identischen Gleitebenen von Mo und der verwendeten NiTi-Substrate sein, die zu einer hohen Kohärenz führen (niedrige Kohärenzspannungswerte). Die Abweichung beider gemessener Gitterparameter beträgt weniger als 5 %. Die auf den NiTi-Substraten abgeschiedenen Ti-Einlagenschichten haben eine hex-Kristallstruktur und zeigen nicht

die β_{HP} -Phase, obwohl diese metastabile Phase für die Hochleistungskathodenzerstäubung aufgrund der energetischen Bedingungen erwartet werden kann. Die hex-Kristallstruktur für kathodenzerstäubte Ti-Einlagenschichten wird auch in anderen Studien wie beispielsweise [286] beobachtet. Ebenfalls wachsen in der Gleichgewichtsphase (krz-Kristallstruktur) die Ta-Einlagenschichten auf der verwendeten NiTi-Legierung auf. Die von *Zhou et al.* [182] abgeschiedenen Ta-Einlagenschichten auf NiTi-Substraten (chemische Zusammensetzung $\text{Ni}_{50,6}\text{Ti}_{49,4}$) zeigen geringe Anteile der metastabilen tetragonalen Ta-Phase. Jedoch nutzen *Zhou et al.* die Plasma-Immersionen-Ionenimplantation zur Herstellung ihrer Schichten. Bei diesem Verfahren werden die Schichten während des Wachstums zusätzlich mit Ionen beschossen und somit wird eine höhere Defektdichte und / oder mehr Verunreinigungen in die abgeschiedenen Schichten eingebracht, die vermutlich die Bildung der tetragonalen Ta-Phase fördern. Im Rahmen dieser Arbeit wird kein zusätzlicher Ionenbeschuss (Substratvorspannung) verwendet. *Colin et al.* [152] zeigen, dass die Bildung der tetragonalen Ta-Phase durch eine kristalline Zwischenschicht bei der Hochleistungskathodenzerstäubung verhindert werden kann. Des Weiteren ist bekannt, dass die tetragonale Ta-Phase bevorzugt aufwächst, wenn das Substrat, z. B. Silizium, eine (001)-Orientierung hat [287]. Die im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenen Einlagenschichten bilden aufgrund der polykristallinen NiTi-Substrate ohne Vorzugsorientierung sowie den gewählten Abscheidungsparametern (siehe Kapitel 4.3) keine metastabilen Phasen aus. Vor allem für die Ta-Schichten ist die krz-Kristallstruktur positiv, weil die tetragonale Ta-Phase eine hohe Sprödigkeit zeigt [288] und somit für das Beschichten der NiTi-Legierung ungeeignet ist.

Unter Betrachtung der Bruchquerschnitte von Mo-Einlagenschichten (im Vergleich zu Ti-, Ta- und Nb-Einlagenschichten) kann das Bruchverhalten der Mo-Einlagenschichten durch ein schnelles Brechen entlang der Säulengrenzen erklärt werden. Die Ta- und Ti-Einlagenschichten auf NiTi-Legierungen könnten ebenfalls einem schnellen Brechen entlang der Säulengrenzen unterliegen. Jedoch sind in diesen Fällen kleine verzerrte Zonen sichtbar, die auf eine bessere Schichtkohäsion als bei den Mo-Einlagenschichten schließen lassen. Dies könnte ein Anzeichen für eine aufgrund der kleineren Korngröße erhöhte Duktilität von Ta- und Ti-Einlagenschichten verglichen mit Mo-Einlagenschichten sein. Schließlich deuten die Bruchquerschnitte der Nb-Einlagenschichten auf ein langsames Brechen sowie eine starke plastische Verformung hin. Des Weiteren zeigen die Ti- und Nb-Einlagenschichten im Gegensatz zu den Ta-Einlagenschichten kein Schichtversagen

als Folge der mechanischen Zugbelastung. Diese mechanische Belastbarkeit könnte auf die größeren Säulendurchmesser von Ti (590 nm) und Nb (630 nm) zurückzuführen sein (Ta 370 nm). Die größeren Säulendurchmesser reduzieren die Schwachstellen für Rissinitiierung und führen somit zu einer besseren Kohäsion als kleine Säulendurchmesser. Auffällig für die Ti-Einlagenschichten ist die hohe Oberflächenrauheit im Vergleich zu den krz-metallischen Schichten. Grund hierfür könnte die hex-Kristallstruktur der abgeschiedenen Ti-Einlagenschichten sein, die nicht mit der kubischen Kristallstruktur der NiTi-Substrate im austenitischen Zustand übereinstimmt. Die Rauheit von Ti-Einlagenschichten (Abscheidebedingungen identisch wie Ti auf NiTi Legierung siehe Kapitel 4.3) auf Si(100)-Substraten beträgt R_r : 80 nm. Folglich entsteht eine inkohärente Grenzfläche zwischen den NiTi-Substraten und den Ti-Einlagenschichten, weil die Atomanordnung auf den Kristallflächen zwischen NiTi und Ti unterschiedlich ist (z. B. unterschiedliche Gleitebenen). Außerdem unterscheiden sich NiTi-Legierung und Ti-Einlagenschichten deutlich im gemessenen Gitterparameter (siehe Kapitel 5.1.2). Somit kommt es vermutlich bei Ti im Vergleich zu Mo, Ta und Nb zu unterschiedlicher Keimbildung und unterschiedlichem Keimwachstum. Deshalb ist es für eine geringe Oberflächenrauheit von metallischen Schichten auf NiTi-Substraten notwendig, dass den metallischen Schichten eine kubische Kristallstruktur zu Grunde liegt, da diese eine identische Atomanordnung auf den Kristallflächen wie die NiTi-Substrate zeigen würde.

b) Viellagenschichten

Verglichen mit den Ta-Nb-Viellagenschichten zeigen die Ta-Ti-Viellagenschichten eine ausgeprägte Orientierung entlang der $\{110\}$ - beziehungsweise $\{001\}$ -Netzebenen. Die in den Ta-Ti-Viellagenschichten vorhandene hex-Ti-Phase könnte für diese ausgeprägte Vorzugsorientierung verantwortlich sein. Im Vergleich zu den Ta-Nb-Viellagenschichten, die keine ausgeprägte Vorzugsorientierung zeigen, bestehen zwischen den Ta- und Ti-Einzellagen inkohärente Grenzflächen. Beide betrachteten Viellagensysteme werden durch die krz-Ta-Phase dominiert, jedoch bildet sich bei den Ta-Nb-Viellagenschichten bei der Einzellagendicke kleiner als 8 nm die metastabile tetragonale Ta-Phase aus. Das Stabilisieren metastabiler Phasen in Viellagenschichten kann durch das gegenseitige Beeinflussen der Einzellagen untereinander erklärt werden. Die kritische Einzellagendicke für das Entstehen metastabiler Phasen wird durch diverse Energieterme wie beispielsweise der Oberflächenenergie und der thermischen Energie bestimmt. Für eine sehr kleine

Einzellagendicke ist der Energieterm für die Oberflächenenergie dominierend, der das Ausbilden metastabiler Phase durch die Minimierung der Grenzflächenenergie zwischen den Einzellagen fördert. Daher führen die Anteile der tetragonalen Ta-Phase innerhalb der Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Einzellagendicke kleiner als 8 nm zur energetisch günstigsten Lösung. Ein ausgeprägtes Durchmischen der Einzellagen innerhalb der Viellagenschichten kann mit Hilfe der Röntgenbeugungsdiagramme sowie den REM- und TEM-Aufnahmen der Viellagenschichten ausgeschlossen werden. Das Aufrechterhalten definierter Grenzflächen zwischen den mischbaren Werkstoffen Ta und Nb sowie Ta und Ti ist teilweise auch den Abscheidebedingungen bei fehlendem zusätzlichen Heizen des NiTi-Substrats zuzuschreiben. Durch das Abscheiden bei Raumtemperatur steht nicht genügend thermische Energie für die Diffusion zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Stabilisieren metastabiler Phasen durch das Reduzieren der Einzellagendicke auf kleiner als 8 nm beobachtet. Im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Arbeit wird in den Studien von *Jankowski et al.* [289] und *Wei et al.* [290] die tetragonale Ta-Phase bevorzugt für zunehmende Einzellagendicken gebildet. Sie postulieren, dass das Reduzieren der Einzellagendicke zur Stabilisierung der krz-Ta-Phase führt. Jedoch werden in beiden Studien Si-Substrate mit einer natürlichen Oxidschicht verwendet, die vor dem Beschichten nicht entfernt wird. Es ist anzunehmen, dass durch diese amorphe Oxidschicht beziehungsweise Zwischenschicht die tetragonale Ta-Phase bevorzugt, auch für reine Ta-Einlagenschichten, gebildet wird. Die Existenz von eindeutig definierten Grenzflächen innerhalb von Viellagenschichten bestehend aus mischbaren Werkstoffen, wird ebenfalls durch die Arbeiten von *Fu et al.* [291], *Fu et al.* [292] und *Aboulfadl et al.* [280] nachgewiesen.

Bezüglich der Ta- und Nb-Einlagenschichten zeigen die Ta-Nb-Viellagenschichten die größte Ähnlichkeit bei den XRD-Röntgenbeugungsdiagrammen und der Korngröße. Dem entgegen zeigen die Ta-Ti-Viellagenschichten eine signifikante Ähnlichkeit mit den Mo-Einlagenschichten bezogen auf die XRD-Röntgenbeugungsdiagramme und folglich kann eine ausgeprägte (110)-Textur der Ta-Ti-Viellagenschichten angenommen werden (Einfluss auf Elastizitätsmodul und Härte denkbar). Im Gegensatz zu den Bruchquerschnitten der Ta-Einlagenschichten führen die Nb-Zwischenlagen zu duktilerem Werkstoffverhalten der Ta-Nb-Viellagenschichten (größere Kohäsion zwischen den einzelnen Säulen / Kristalliten). Diese Beobachtung wird durch Abbildung 54 unterstützt, da im Vergleich zu den Ta-Einlagenschichten vermehrt verzerrte Zonen sichtbar sind. Die aus

den Bruchquerschnitten abgeleitete höhere mechanische Belastbarkeit der abgeschiedenen Viellagenschichten auf NiTi im Vergleich zu den Ta-Einlagenschichten resultiert vermutlich aus der ausgeprägten plastischen Verformbarkeit der Nb- und Ti-Einzellagen (siehe Kapitel 5.1.4 und 5.2.2).

c) Legierungsschichten

Die Röntgenbeugungsdiagramme und TEM-Aufnahmen der abgeschiedenen Legierungsschichten bestätigen, dass die Schichten einphasig sind und keine weiteren Phasen, wie z. B. tetragonales Ta enthalten. Anhand der Röntgenbeugung und der TEM-Aufnahmen ist ersichtlich, dass sich bei der Schichtabscheidung auf NiTi-Substraten ausschließlich der TaTi-Mischkristall (siehe Abbildung 7) ausbildet. Des Weiteren bestätigen die Ti-Einlagenschichten auf der NiTi-Legierung das in Abbildung 7 gezeigte Phasendiagramm, weil die Ti-Einlagenschichten die identische Kristallstruktur wie die Ti-Randphase aufweisen. Der TaTi-Mischkristall ist gemäß dem in Abbildung 7 dargestellten Phasendiagramm bei Temperaturen größer als 882 °C über den gesamten Konzentrationsbereich stabil. Jedoch beträgt der maximale Ti-Gehalt im Rahmen dieser Arbeit 56 at.-% und daher ist der einphasige TaTi-Mischkristall oberhalb einer Temperatur von ~ 600 °C stabil (thermodynamisches Gleichgewicht). Mit der Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubung wird der einphasige TaTi-Mischkristall auf NiTi-Substraten bei Raumtemperatur stabilisiert.

Die TaNb- und TaTi-Legierungsschichten weisen eine überwiegende Vorzugsorientierung entlang der {110}-Netzebenen auf. Die Vorzugsorientierung der Schichten wird in der Regel von den Oberflächenenergien bestimmt. Die abgeschiedenen Legierungsschichten wachsen entlang der {110}-Netzebenen auf, da diese den energetisch günstigsten Zustand (geringste Oberflächenenergie) im Vergleich zu anderen Netzebenen darstellen. Dieses Verhalten ist auch für TiNb-Legierungsschichten, die die β_{HP} Ti-Phase enthalten, mit niedrigem Nb-Gehalt zu beobachten [150]. *Kadletz et al.* [59] haben TaTi-Legierungsschichten in einem Konzentrationsbereich von 13 at.-% – 86 at.-% Ta intensiv untersucht. Sie stellten fest, dass ab einem Ta-Gehalt von 43 at.-% ausschließlich die β_{HP} Ti-Phase in den Legierungsschichten festzustellen ist. Deshalb ist davon auszugehen, dass der einphasige TaTi-Mischkristall der abgeschiedenen Legierungsschichten aus krz-Ta und krz-Ti (β_{HP}) besteht. Des Weiteren identifizieren *Kadletz et al.* die tetragonale Ta-

Phase in ihren TaTi-Legierungsschichten. Dies ist vermutlich dem verwendeten Quarzglas als Substratwerkstoff geschuldet.

Die Abhängigkeit des Gitterparameters vom Ti- beziehungsweise Nb-Gehalt ist in Abbildung 86 dargestellt. Abbildung 86 zeigt in Schwarz die Abhängigkeit des Gitterparameters vom Ti-Gehalt für die TaTi-Legierungsschichten. In Orange ist die Abhängigkeit des Gitterparameters der TaNb-Legierungsschichten vom Nb-Gehalt dargestellt. Die gepunkteten Linien repräsentieren die theoretische Abhängigkeit des Gitterparameters gemäß der Vegardschen Regel. Für die Anwendung dieser Regel sind die notwendigen Bedingungen: identische Gitterstruktur und ähnliche Atomradien. Beide Bedingungen werden für die betrachteten Legierungsschichten erfüllt. Die schwarze und orange Linie (durchgängig) visualisieren die jeweilige Abhängigkeit des über die Röntgenbeugung bestimmten Gitterparameters für die Legierungsschichten.

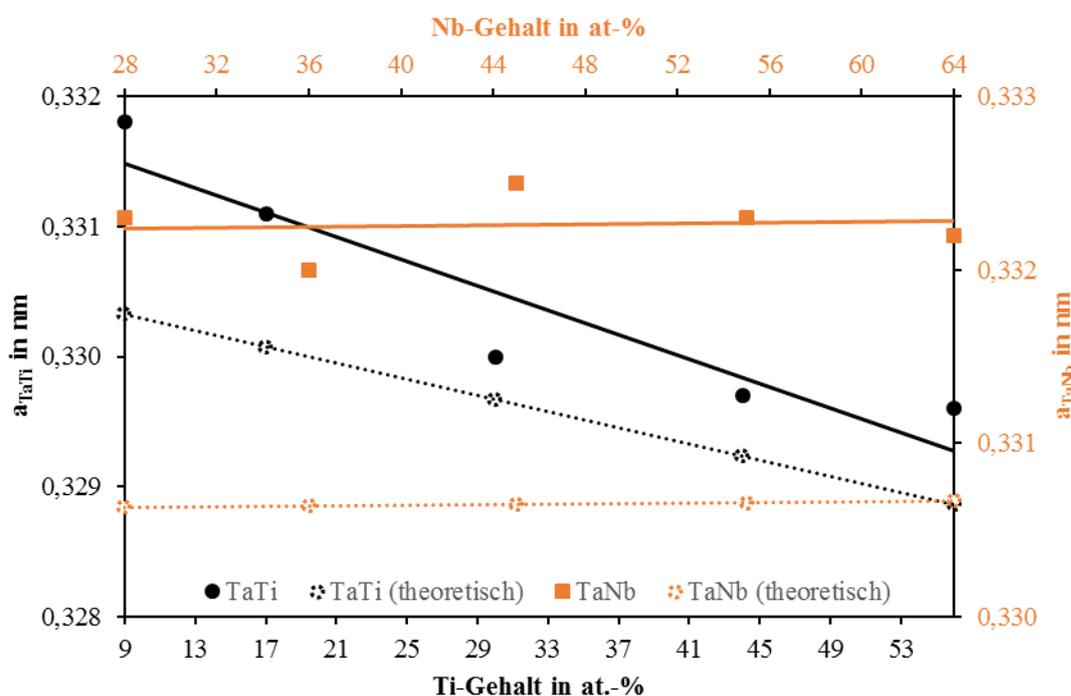


Abbildung 86: Gitterparameter der Legierungsschichten in Abhängigkeit vom Nb- und Ti-Gehalt.

Die Vegardsche Regel und die gemessenen Werte in Abbildung 86 liefern keine Abhängigkeit des Gitterparameters der TaNb-Legierungsschichten vom Nb-Gehalt. Jedoch war aufgrund des in Abbildung 6 gezeigten Phasendiagramms zu erwarten, dass sich für jeden Nb-Gehalt ein individueller Gitterparameter ergibt und dieser Gitterparameter müsste

eine Abhängigkeit vom Nb-Gehalt zeigen. Somit sollten sich die Beugungsreflexe, in Abbildung 73, mit steigendem Nb-Gehalt ebenfalls verstärkt in Richtung der Gleichgewichtslage von Nb verschieben. Trotz dieser Erkenntnis ist der Unterschied zwischen Berechnung und Experiment zu erwähnen. Der gemessene Gitterparameter der TaNb-Legierungsschichten ist größer als der berechnete Parameter. Der Unterschied kann durch die Druck-Eigenspannungen und die Defektdichte (Kristall) in den TaNb-Legierungsschichten begründet werden, die zu einer Vergrößerung der Netzebenenabstände (Gitterparameter) führen. Ebenfalls ist aus Abbildung 86 ersichtlich, dass mit steigendem Ti-Gehalt sowohl der theoretische als auch der gemessene Gitterparameter der TaTi-Legierungsschichten kleiner wird. Zur Berechnung des Gitterparameters für die TaTi-Legierungsschichten wird der folgende Gitterparameter für β_{HP} Ti verwendet: $a_{\beta-Ti} = 0,3275$ nm [59]. Die Verkleinerung des Gitterparameters der TaTi-Legierungsschichten resultiert aus der Substitution von Ta-Atomen durch Ti-Atome, welche einen kleineren Atomradius aufweisen und deshalb weniger Platz im Gitter benötigen. Da die TaTi-Legierungsschichten geringere Druck-Eigenspannungen als die TaNb-Legierungsschichten ausbilden (Werte siehe Kapitel 5.4.3), stimmen die theoretischen und gemessenen Werte für den Gitterparameter besser überein. Tabelle 17 gibt einen Überblick über die Mikrostruktur ausgewählter Schichten.

Tabelle 17: Überblick zur Mikrostruktur ausgewählter Schichtwerkstoffe. a : Gitterparameter gemessen, a_{PDF} : Gitterparameter theoretisch, Δ : Abweichung zwischen Gitterparameter gemessen und theoretisch und N/Z: Nicht zutreffend.

Schichtwerkstoff	Klassifizierung	Phase	Gitterparameter in nm		
			gem.	theo.	Δ in %
Ti	kristallin	Ti _{hex}	$a = 0,2945$ $c = 0,4675$	$a = 0,2951$ $c = 0,4683$	a: 0,3 c: 0,2
Ta	kristallin	Ta _{krz}	$a = 0,3316$	$a = 0,3306$	a: 0,3
Nb	kristallin	Nb _{krz}	$a = 0,3310$	$a = 0,3307$	a: 0,1
Ta-Nb 100:100 nm	kristallin	Ta _{krz} ; Nb _{krz}	N/Z	N/Z	N/Z
Ta-Nb 2:2 nm	kristallin	Ta _{krz} ; Ta _{tetr.} ; Nb _{krz}	N/Z	N/Z	N/Z
Ta-Ti 100:10 nm	kristallin	Ta _{krz} ; Ti _{hex}	N/Z	N/Z	N/Z
Ta-Ti 100:50 nm	kristallin	Ta _{krz} ; Ti _{hex}	N/Z	N/Z	N/Z
Ta ₇₂ Nb ₂₈	kristallin	TaNb _{krz}	$a = 0,3323$	$a = 0,3306$	a: 0,5
Ta ₃₆ Nb ₆₄	kristallin	TaNb _{krz}	$a = 0,3322$	$a = 0,3307$	a: 0,5
Ta ₉₁ Ti ₉	kristallin	TaTi _{krz}	$a = 0,3318$	$a = 0,3303$	a: 0,5
Ta ₄₄ Ti ₅₆	kristallin	TaTi _{krz}	$a = 0,3296$	$a = 0,3289$	a: 0,2

Tabelle 17 zeigt, dass die Schichtwerkstoffe Ti, Ta und Nb bei den gewählten Parametern zur Schichtabscheidung vollständig kristallin auf der verwendeten NiTi-Legierung aufwachsen. Außerdem wachsen die in Tabelle 17 aufgeführten Schichtwerkstoffe überwiegend in der Gleichgewichtsphase der beteiligten Werkstoffe auf. Ausschließlich für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge kleiner als 8 nm kann die metastabile tetragonale Ta-Phase nachgewiesen werden. Darüber hinaus sind die gemessenen und theoretischen Gitterparameter der in Tabelle 17 gezeigten Schichtwerkstoffe in guter Übereinstimmung miteinander.

6.2 Mechanische Eigenschaften der Schichten

Die Ergebnisse der Mikro- und Nanoindentierung zeigen bezüglich des Elastizitätsmoduls die identischen Tendenzen. Der Unterschied besteht ausschließlich darin, dass die Mikroindentierung den Elastizitätsmodul des Schicht/NiTi-Substrat-Stoffverbundes wie-

dergibt und nicht den der Schicht. In der folgenden Diskussion wird aufgrund der ähnlichen Ergebnisse der beiden Indentierungsverfahren der Fokus auf die Nanoindentierung gelegt. Jedoch ist festzuhalten, dass die Mikroindentierung erfolgreich die Eigenschaften des Stoffverbundes wiedergibt, die für eine praktische Anwendung von enormer Wichtigkeit sind.

a) Einlagenschichten

Die Ergebnisse der Nanoindentierung für die Ta- und Nb-Einlagenschichten liefern identische Werte des Elastizitätsmoduls sowie für das Vollmaterial. Der Vergleich des Elastizitätsmoduls metallischer Schichten mit dem Vollmaterial, um die Ergebnisse der Nanoindentierung zu verifizieren, wird z. B. auch in der Arbeit von *Saha und Nix* [237] angewendet. Des Weiteren werden auch Ergebnisse von Zugversuchen an Schicht/Substrat-Stoffverbunden mit den Werten des Vollmaterials verifiziert [216]. Die hohen Werte für die Druck-Eigenspannungen der Mo-, W-, Ta- und Nb-Einlagenschichten (Werte siehe Kapitel 5.1.4 und 5.2.2) werden durch gestörte Bereiche im Schichtvolumen generiert, die bei Metallen mit einem hohen Schmelzpunkt (niedrige Atombeweglichkeit) durch den „Peening-Effekt“ ausgelöst werden [6]. Hierbei wird die Schichtoberfläche während des Beschichtungsprozesses mit energiereichen Partikeln beschossen, die sich über Stoßprozesse unterhalb der Schichtoberfläche einlagern. Dadurch treten Atomverschiebungen auf, die zu Punktdefekten (Zwischengitteratom) und Volumenverzerrungen führen. Daher möchte sich die Schicht ausdehnen, wird aber aufgrund der Adhäsion zum NiTi-Substrat daran gehindert und es entstehen Druck-Eigenspannungen. *Chason und Guduru* [293] beobachten für polykristalline Werkstoffe mit einem hohen Schmelzpunkt das Ausbilden von Zug-Eigenspannungen als Folge der geringen Atombeweglichkeit, die zum Entstehen einer Vielzahl von Korngrenzen führt.

Die in Kapitel 5.2.2 nachgewiesene Schichthaftung der metallischen Schichten ist die Grundvoraussetzung, dass eine hohe Duktilität der metallischen Schichten (siehe Kapitel 3.2.2) auf NiTi-Legierungen zum Tragen kommen kann [211,212]. Die sehr gute Haftfestigkeit der metallischen Schichten auf den NiTi-Substraten (L_c beträgt mindestens 30 N für die in Kapitel 4.8.3 angegebene Prüfparameter des Ritztests) ist mitverantwortlich dafür, dass die Ti- und Nb-Einlagenschichten die hohen mechanischen Belastungen des Zugversuchs ohne Rissbildung oder sonstiges Schichtversagen überstehen. Obwohl

die Ta- und W-Einlagenschichten ebenfalls eine sehr gute Adhäsion auf NiTi-Substraten aufweisen, führt das mechanische Belasten der Schicht/Substrat-Stoffverbunde zum Versagen der Schichten. Die unterschiedliche mechanische Belastbarkeit der Einlagenschichten kann durch die höhere Duktilität und die bessere plastische Verformbarkeit der Ti- und Nb-Einlagenschichten erklärt werden, die zum einen durch die Bruchquerschnitte und zum anderen durch den hohen plastischen Anteil der Eindringarbeit (W_{plast}) bestätigt werden. Die W-Einlagenschichten zeigen, ähnlich wie die Ta-Einlagenschichten, ein sprödes Werkstoffverhalten und neigen deshalb zur Rissbildung. Das spröde Werkstoffverhalten der Ta-Einlagenschichten im Vergleich zu Ti- und Nb-Einlagenschichten ist auch aus dem geringeren plastischen Anteil der Eindringarbeit (W_{plast}) der Ta-Schichten abzuleiten. *Datye und Lin* [294] stellen ebenfalls fest, dass spröde Werkstoffe, wie z. B. SiC, einen geringen plastischen Anteil der Eindringarbeit nach der Indentierung aufweisen. Außerdem ergibt ein Vergleich zwischen den Werten des Elastizitätsmoduls, dass das Schichtversagen vom Elastizitätsmodul abhängt. Hohe Werte des Elastizitätsmoduls führen im Gegensatz zu niedrigen Werten eher zum Schichtversagen. Diese Abhängigkeit wird ausschließlich für die Einlagenschichten beobachtet und gilt nicht für die Viellagenschichten. Außerdem ist anzumerken, dass das Rissnetzwerk der Ta-Einlagenschichten stärker ausgeprägt ist als das Netzwerk der W-Einlagenschichten. Möglicherweise könnte die Rissbildung beim Zugversuch durch das gezielte Einbringen von Druck-Eigenstressungen in die Schicht reduziert oder verhindert werden, da W-Einlagenschichten (969 MPa) höhere Werte für die Druck-Eigenstressungen aufweisen als die Ta-Einlagenschichten (567 MPa). Der Zugversuch verlängert das NiTi-Substrat und die metallischen Schichten können ihre Druck-Eigenstressungen abbauen, weil sie sich stärker ausdehnen können (siehe oben). Jedoch ist zu berücksichtigen, dass große Eigenstressungswerte negative Auswirkungen auf die Haftfestigkeit der Schichten haben, weshalb Ta anstatt W in dieser Arbeit für die Viellagen- und Legierungsschichten ausgewählt wurde. Nach der hohen Totaldehnung bis 6 % erfolgt das zyklische Belasten, welches das Rissnetzwerk in den Ta- und W-Einlagenschichten vergrößert. Das vergrößerte Rissnetzwerk ist auf das Ermüden der Schichtwerkstoffe zurückzuführen. In Schichten mit einer Dicke größer als 1 μm und säulenförmigen Körnern beginnt die Rissbildung aufgrund der Werkstoffermüdung an den Gleitbändern des Werkstoffs [295]. Des Weiteren werden an der Schichtoberfläche trotz einer Schichtdicke von 10 μm keine typischen Ermüdungsmerkmale des Vollmaterials beobachtet. *Zhang et al.* [250] beschreiben, dass das Ermüdungsverhalten von dünnen Schichten nicht ausschließlich von der Schichtdicke, sondern auch von der

Korngröße abhängt. Bei einer Schichtdicke von $10\ \mu\text{m}$ müssten nach *Zhang et al.* die Körner größer als $2\ \mu\text{m}$ sein, damit sich die Schichten identisch wie das Vollmaterial verhalten. Im Rahmen dieser Arbeit ist die Korngröße der metallischen Einlagenschichten (Scherrer-Formel) nicht größer als $500\ \text{nm}$, weshalb die metallischen Einlagenschichten kein typisches Versagensverhalten des Vollmaterials zeigen. Das Schichtversagen unter zyklischer Belastung ist durch einzelne Versetzungen und Grenzflächen dominierte Versagensmechanismen, wie z. B. Rissbildung entlang der Korngrenzen und Zwillingsgrenzen, Auftreten von Leerstellen an den Korngrenzen und Korngrenzendiffusion gekennzeichnet. Im Allgemeinen haben Schichten ein besseres Ermüdungsverhalten als die Vollmaterialien.

b) Viellagenschichten

Abbildung 87 zeigt den Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Werten des Elastizitätsmoduls für die Ta-Nb- und Ta-Ti-Viellagenschichten mit variiertem Verhältnis der Einzellagendicke. Die berechneten Werte sind in Abbildung 87 als gestrichelte Markierungen und Linien für die jeweiligen Viellagenschichten dargestellt. Die gemessenen Werte werden durch die gefüllten Markierungen und durchgehenden Linien repräsentiert. Die Ta-Nb-Viellagenschichten sind mit Orange und die Ta-Ti-Viellagenschichten sind mit Schwarz in Abbildung 87 gekennzeichnet. Zur Berechnung der Werte des Elastizitätsmoduls wird die Mischungsregel verwendet. Als Gewichtungsfaktor wird der Anteil des jeweiligen Schichtwerkstoffs an der Gesamtschichtdicke ($\sim 10\ \mu\text{m}$) benutzt. Als Werte des Elastizitätsmoduls für Ta, Nb und Ti werden die Ergebnisse der Einlagenschichten aus der Nanoindentierung verwendet.

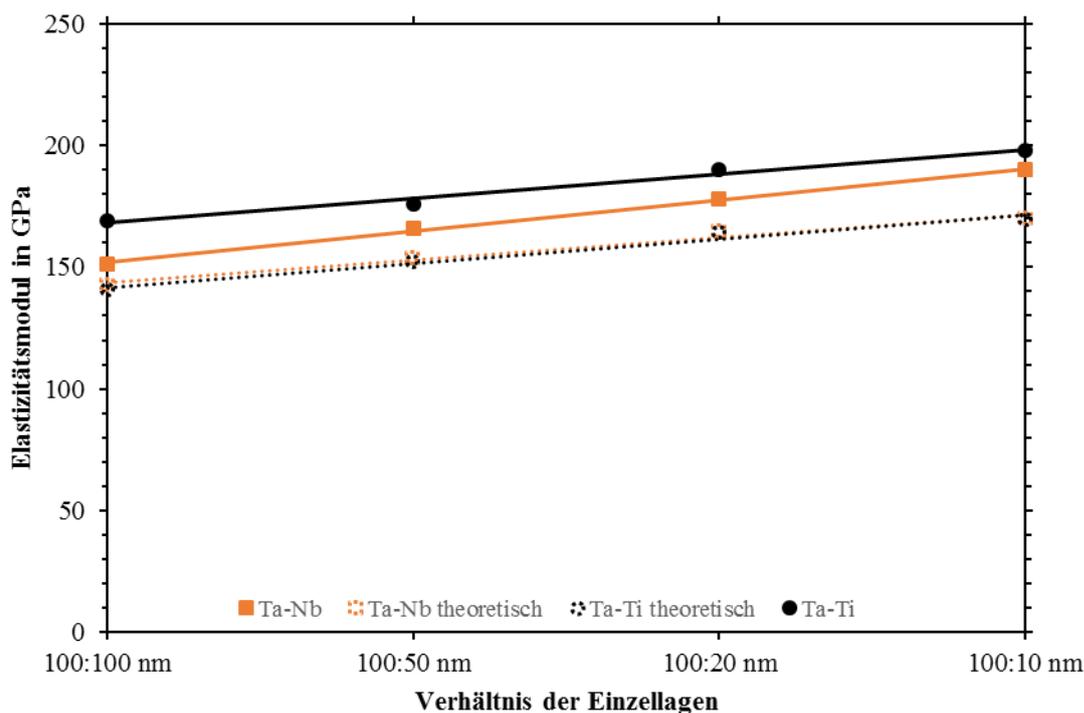


Abbildung 87: Nanoindentierung: Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Werten des Elastizitätsmoduls für die Ta-Nb- sowie für die Ta-Ti-Viellagenschichten mit variiertem Verhältnis der Einzellagendicke.

Abbildung 87 veranschaulicht, dass sowohl die gemessenen als auch die berechneten Werte des Elastizitätsmoduls mit abnehmender Dicke der Ti- oder Nb-Einzellage linear zunehmen. Diese Beobachtung ist zu erwarten, da Ta deutlich höhere Werte des Elastizitätsmoduls als Ti und Nb zeigt. Demzufolge sind die Berechnungen und die Experimente in sehr guter Übereinstimmung miteinander. Die in Abbildung 87 betrachteten Viellagenschichten zeigen Werte des Elastizitätsmoduls die größer als die berechneten Werte sind. Eine mögliche Ursache für das Abweichen zwischen Berechnung und Experiment ist die Vielzahl an Defekten, die durch das Kathodenerstäuben in die Viellagenschichten eingebracht werden kann. Eine weitere Ursache für den erhöhten Elastizitätsmodul könnte die Vorzugsorientierung der Schichten sein, da der Elastizitätsmodul eine anisotropische Werkstoffeigenschaft ist. Sowohl die gemessenen Werte des Elastizitätsmoduls für die Ta-Nb- und Ta-Ti-Viellagenschichten mit dem Verhältnis 5:1 als auch 10:1 sind größer als die gemessenen Werte des Elastizitätsmoduls der Ta-, Nb- und Ti-Einlagenschichten. Ähnliche Beobachtungen werden von *Wei et al.* [296] für Ag-Nb-Viellagenschichten mit konstantem Verhältnis der Einzellagendicke gemacht. Als mögliche Ursache für das Steigern des Elastizitätsmoduls könnte eine durch die Viellagenschicht hervorgerufene Stauchung des Gitters angeführt werden. Hierdurch rücken die Atome näher zusammen und

es wird eine größere Kraft benötigt, um die Atome auseinanderzuziehen. Folglich nehmen die Werte des Elastizitätsmoduls zu. Aus Abbildung 87 ist ersichtlich, dass der Elastizitätsmodul mit Zunahme der Grenzflächen linear ansteigt. Kohärente und inkohärente Grenzflächen sind immer mit Spannungen verbunden. Eventuell führen diese Spannungen zur Stauchung des Gitters an den Grenzflächen und somit zur Erhöhung des Elastizitätsmoduls. Diese Gitterstauchung an den Grenzflächen kann durch die verwendete Röntgenbeugung nicht gezeigt werden, da die Stauchung im Verhältnis zum gesamten Schichtvolumen ein zu kleines Volumen einnimmt. Die größere Differenz zwischen Berechnung und Experiment für die Ta-Ti-Viellagenschichten in Abbildung 87 könnte auf die ausgeprägte (110)-Orientierung dieser Viellagenschichten zurückzuführen sein (Anisotropie des Elastizitätsmoduls).

In Abbildung 88 werden die gemessenen Werte der Nanoindentierung und die berechneten Werte für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 4 nm - 16 nm miteinander verglichen. Die berechneten Werte werden mit den gestrichelten Markierungen und Linien gekennzeichnet. Für die gemessenen Werte werden die gefüllten Markierungen und die durchgehende Linie verwendet. Da das Verhältnis der Einzellagen in Abbildung 88 konstant bleibt, ist der berechnete Elastizitätsmodul nicht von der Einzellagendicke abhängig. Die gemessenen Werte des Elastizitätsmoduls in Abbildung 88 sind jedoch abhängig von der Einzellagendicke. Die Werte nehmen mit abnehmender Einzellagendicke linear zu. Außerdem ist aus Abbildung 88 ersichtlich, dass für die Dicke der Ta- und Nb-Einzellagen in Höhe von 4 nm und 8 nm der gemessene Wert des Elastizitätsmoduls geringer ist als für die Einzellagendicke in Höhe von 2 nm.

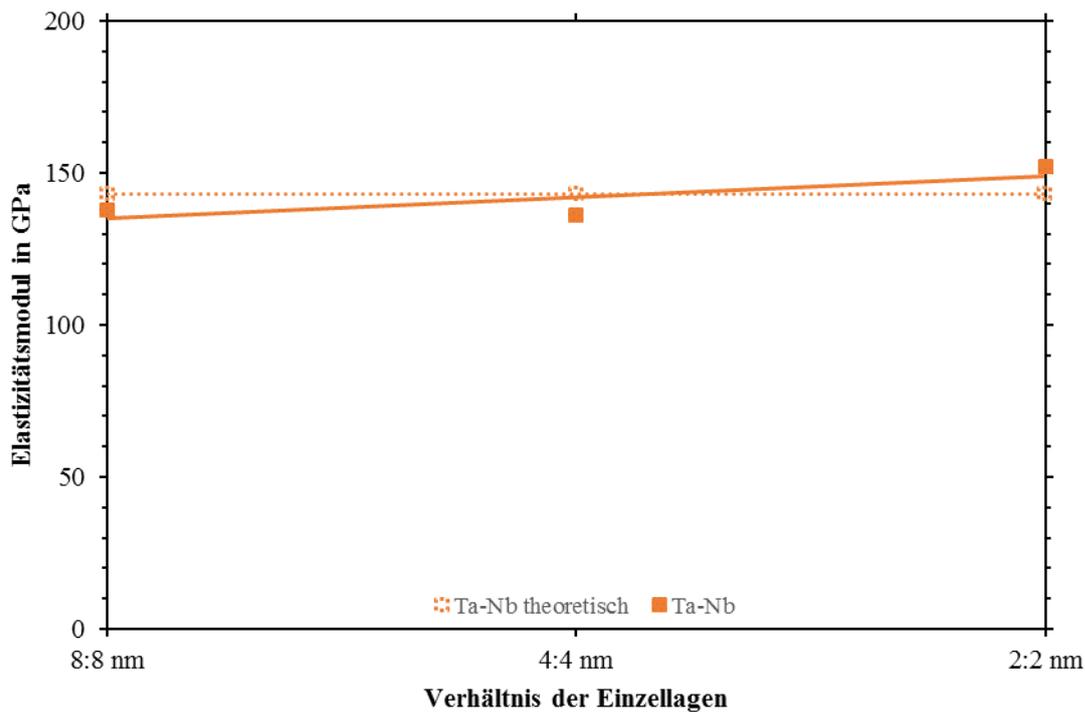


Abbildung 88: Nanoindentierung: Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Werten des Elastizitätsmoduls für die Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 4 nm - 16 nm.

Die Röntgenbeugungsdiagramme der in Abbildung 88 betrachteten Viellagenschichten zeigen, dass eine Modulationslänge von 4 nm und 8 nm zur Bildung der tetragonalen Ta-Phase in den Ta-Nb-Viellagenschichten führt, wohingegen für die Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 16 nm keine tetragonale Ta-Phase nachgewiesen werden kann. Anhand von Abbildung 88 kann vermutet werden, dass die tetragonale Ta-Phase zur Erhöhung des Elastizitätsmoduls führt. Jedoch weisen die in Abbildung 88 gezeigten Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 4 nm - 16 nm keinen „Supermodulus“-Effekt auf, d. h. keine signifikanten Abweichungen von den berechneten Werten des Elastizitätsmoduls. Bisher wurde der „Supermodulus“-Effekt nur bei Viellagenschichten mit einer Modulationslänge kleiner als 5 nm beobachtet [297,298]. Das Auftreten des „Supermodulus“-Effekts wird kritisch diskutiert und kann nicht eindeutig nachgewiesen werden [299]. Die Ursache für das Verhalten der Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 4 nm - 16 nm, könnte auf die sehr große Ähnlichkeit zwischen Ta und Nb bezüglich der Kristallstruktur und des Gitterparameters zurückzuführen sein. Vergleichbare Beobachtungen machen *Bell et al.* [300] für Mo-Ta-Viellagenschichten. Die Abhängigkeit von der Dicke der Einzellagen ist auch für die Druck-Eigenspannungen der Ta-Nb- und Ta-Ti-Viellagenschichten zu beobachten. Mit abnehmender Di-

cke der Ti- oder Nb-Einzellage steigen die Druck-Eigenstressungen sowohl für das variierte als auch für das konstante Dickenverhältnis der Einzellagen linear an. Die zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls der Ta-Nb- und Ta-Ti-Viellagenschichten verwendete Querkontraktionszahl wird über den Volumenanteil (Dickenverhältnis der Einzellagen) der Werkstoffe an den Viellagenschichten bestimmt. In der Regel ist aber die beteiligte Stoffmenge für die Werkstoffeigenschaften verantwortlich. Deshalb werden exemplarisch die Querkontraktionszahlen der Ta-Nb-Viellagenschichten mit dem Dickenverhältnis der Einzellagen von 100:100 nm und 100:10 nm anhand der Stoffmenge bestimmt. Die Stoffmenge in mol-% kann über die Massenanteile der Werkstoffe bestimmt werden. Die Massenanteile werden über das beteiligte Werkstoffvolumen und der bekannten Dichte ρ aus Tabelle 2 bestimmt. Für das Bestimmen der jeweiligen Stoffmenge ist die Atommasse (siehe Periodensystem der Elemente) von Ta ($180,95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und Nb ($92,91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) notwendig. Hieraus ergeben sich die folgenden Stoffmengen für Ta: 100:100 nm: $\sim 50 \text{ mol}\%$ und 100:10 nm: $\sim 91 \text{ mol}\%$. Diese berechneten Stoffmengen dienen als Gewichtungsfaktoren für die Querkontraktionszahlen der Werkstoffe Ta und Nb. Es ergeben sich hieraus die folgenden Querkontraktionszahlen für die Ta-Nb-Viellagenschichten: 100:100 nm: 0,37 und 100:10 nm: 0,35. Diese Querkontraktionszahlen sind identisch mit denen, die über den Volumenanteil bestimmt sind. Folglich ist es durchaus legitim, die Querkontraktionszahlen von metallischen Viellagenschichten auf NiTi-Substraten über das Dickenverhältnis der Einzellagen zu bestimmen.

Durch das Einbetten von Ta in Viellagenschichten mit Nb und Ti konnte das Rissnetzwerk im Vergleich zu den Ta-Einlagenschichten signifikant reduziert werden. Die Ursache für die erhöhte Duktilität und den erhöhten Widerstand gegen die Rissausbreitung ist auf das Erhöhen der Grenzflächen in den Viellagenschichten zurückzuführen [10]. Die Grenzflächen in Viellagenschichten können zu Energieverlust und Ablenkung der Risse führen. Vor allem der Energieverlust der Risse führt zu einer höheren Duktilität der Viellagenschichten. Die Ta-Nb-Viellagenschichten mit variiertem Verhältnis der Einzellagendicke, zeigen Risse nach der mechanischen Belastung und somit Schichtversagen. Im Gegensatz hierzu zeigen die Ta-Ti-Viellagenschichten mit variiertem Verhältnis der Einzellagendicke nach der mechanischen Belastung keinerlei Schichtversagen. Die beiden Viellagensysteme unterscheiden sich bezüglich der Art der Grenzflächen. Die Ta-Nb-Viellagenschichten zeigen kohärente Grenzflächen mit ähnlichen Gitterparametern und

identischen Gleitsystemen. Folglich können die bei der Verformung entstehenden Versetzungen die Grenzflächen ohne Widerstand passieren [301] und die Risse können sich ungehindert ausbreiten. Die Ta-Ti-Viellagenschichten hingegen weisen inkohärente Grenzflächen auf, weil ein großer Unterschied zwischen den Gitterparametern besteht und keine gemeinsamen Gleitsysteme vorhanden sind [11,302]. Die inkohärenten Grenzflächen stellen ein Hindernis für die Versetzungen dar (Analogie: Versetzung kann Teilchen nicht schneiden) und erhöhen daher den Widerstand gegen Rissausbreitung innerhalb der Ta-Ti-Viellagenschichten. Die höhere Duktilität der Ta-Ti-Viellagenschichten mit variiertem Dicke der Einzellagen lässt ebenfalls auf ein besseres Ermüdungsverhalten als bei den Ta-Nb-Viellagenschichten mit variiertem Dicke der Einzellagen schließen. Dessen ungeachtet zeigen die Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer konstanten Einzellagendicke von 8 nm für Ta und Nb ebenfalls kein Schichtversagen nach der mechanischen Belastung im Zugversuch. Diese Beobachtung ist auf das unterschiedliche Verformungsverhalten von Einzellagen mit einer Dicke kleiner als 10 nm zurückzuführen. In diesen kleinen Längenbereichen können sich keine Versetzungen an den Grenzflächen aufstauen und die plastische Verformung basiert auf der Bewegung von einzelnen Versetzungen [303]. Im Gegensatz hierzu führt eine Einzellagendicke von 2 nm und 4 nm zum Schichtversagen, weil diese Viellagenschichten die spröde tetragonale Ta-Phase enthalten. Ein Vergleich zwischen den plastischen Anteilen der Eindringarbeit (potentieller Werkstoffkennwert zur Beurteilung der mechanischen Belastbarkeit der abgeschiedenen Schichten unter Zugbelastung siehe Kapitel 5.2.2) für Ta-Ti-Viellagenschichten mit der Modulationslänge 150 nm ($W_{plast} \sim 79\%$) und Ta-Nb-Viellagenschichten mit der Modulationslänge 16 nm ($W_{plast} \sim 71\%$) spiegelt wider, dass die erhöhte Anzahl von kohärenten Grenzflächen (Ta und Nb) eine ähnliche Auswirkung wie wenige inkohärente Grenzflächen auf die mechanische Belastbarkeit (Zugbeanspruchung) haben könnte. Alle betrachteten Viellagenschichten haben gemeinsam, dass sie kein Schichtversagen in Folge der zyklischen Belastung zeigen; Tolerieren die Schichten also eine Totaldehnung von 6 %, tritt aufgrund der anschließenden zyklischen Belastung kein Schichtversagen mehr auf. Abschließend kann in Bezug auf die Viellagenschichten erwähnt werden, dass keine direkte Korrelation zwischen dem Elastizitätsmodul und dem Schichtversagen aufgrund mechanischer Belastung besteht. Vielmehr führen inkohärente Grenzflächen zu einer effektiveren Vermeidung des Schichtversagens als kohärente Grenzflächen (zur Vermeidung des Schichtversagens geringere Anzahl von inkohärenten Grenzflächen notwendig als kohärente Grenzflächen).

c) Legierungsschichten

Für die TaNb- und TaTi-Legierungsschichten kann anhand von Abbildung 89 eine Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls vom Nb-respektive Ti-Gehalt in at.-% beobachtet werden. Des Weiteren vergleicht Abbildung 89 die gemessenen und berechneten Werte des Elastizitätsmoduls miteinander. Der Elastizitätsmodul der Legierungsschichten wird mit der Mischungsregel über den Anteil in at.-% des jeweiligen Werkstoffs an der Legierungsschicht berechnet. Die gestrichelten Linien und Markierungen in Abbildung 89 repräsentieren die berechneten Werte. Die ausgefüllten Markierungen und durchgehenden Linien werden für die gemessenen Werte des Elastizitätsmoduls verwendet. Die TaNb-Legierungsschichten sind mit Orange und die TaTi-Legierungsschichten sind mit Schwarz in Abbildung 89 dargestellt.

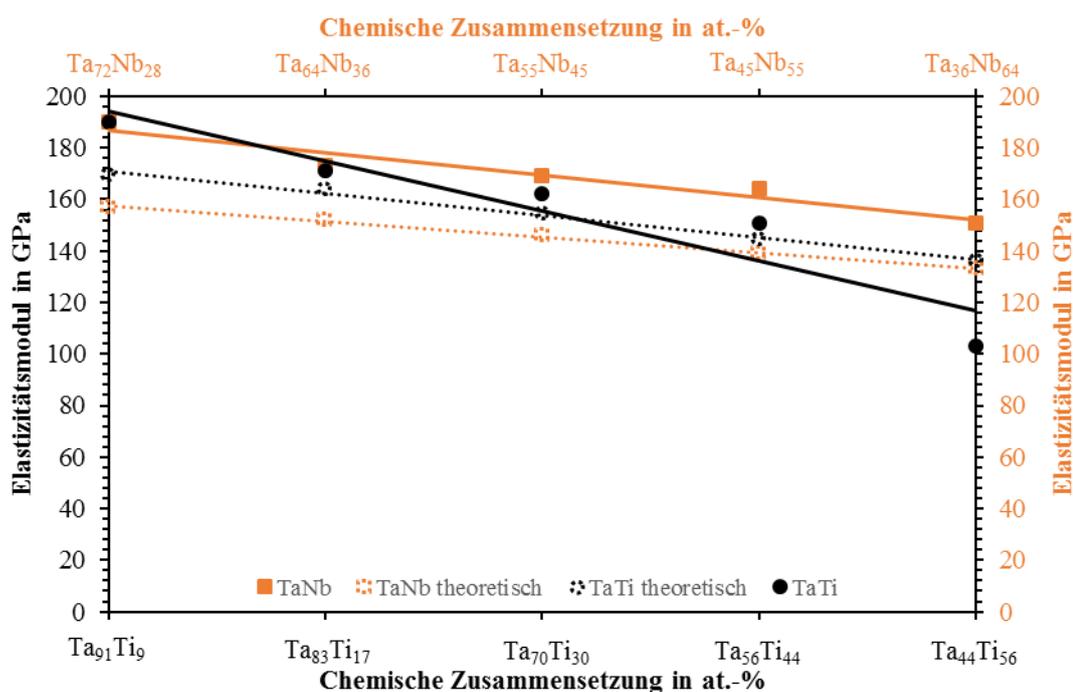


Abbildung 89: Nanoindentierung: Elastizitätsmodul der Legierungsschichten in Abhängigkeit vom Nb- und Ti-Gehalt.

Die in Abbildung 89 dargestellten Werte des Elastizitätsmoduls der TaNb-Legierungsschichten weisen sowohl rechnerisch als auch experimentell eine Reduzierung der Werte des Elastizitätsmoduls mit zunehmendem Nb-Anteil auf. Die Reduzierung der Werte durch den höheren Nb-Anteil ist zu erwarten, da Nb einen deutlich geringeren Wert für den Elastizitätsmodul aufweist als Ta. Berechnung und Experiment unterscheiden sich

nur darin, dass die experimentellen Werte höher sind als es die Mischungsregel vermuten lässt. Die höheren Werte des Elastizitätsmoduls könnten mit der vorhandenen Textur der TaNb-Legierungsschichten begründet werden, da der Elastizitätsmodul eine anisotropische Werkstoffeigenschaft ist, hat die Vorzugsorientierung einen maßgeblichen Einfluss auf die Werte des Elastizitätsmoduls. Die elastische und plastische Verformung der Schichten während der Nanoindentierung [304] könnte den Abstand der Atome zueinander (Gitterkonstante) verringern und daher den gemessenen Elastizitätsmodul der TaNb-Legierungsschichten überhöhen⁴. Generell gilt, dass der Elastizitätsmodul von Schichten deutlich abhängiger von der Mikrostruktur ist als bei Vollmaterialien. *Zhang et al.* [157] haben für TiCr-Legierungsschichten ebenfalls höhere Werte des Elastizitätsmoduls als die der beteiligten Legierungselemente beobachtet. Außerdem zeigen die TaNb-Legierungsschichten einen um ~ 10 % geringeren plastischen Anteil der Eindringarbeit als die restlichen Schichten dieser Arbeit. Eine Übersicht des Elastizitätsmoduls, der elastischen und plastischen Anteile der Eindringarbeit für die in dieser Arbeit betrachteten Schichtwerkstoffe ist in Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18: Übersicht des Elastizitätsmoduls, der elastischen und plastischen Anteile der Eindringarbeit für die Einlagen-, Viellagen- und Legierungsschichten.

Schichtwerkstoff	Elastizitätsmodul in GPa	W _{elast} in %	W _{plast} in %
Ti	105 ± 11	21	79
Ta	176 ± 14	29	71
Nb	109 ± 4	24	76
Ta-Nb 100:100 nm	151 ± 4	25	75
Ta-Nb 8:8 nm	138 ± 8	29	71
Ta-Ti 100:10 nm	198 ± 3	24	76
Ta-Ti 100:50 nm	176 ± 7	21	79
Ta ₇₂ Nb ₂₈	190 ± 5	34	66
Ta ₃₆ Nb ₆₄	151 ± 5	34	66
Ta ₉₁ Ti ₉	190 ± 6	24	76
Ta ₄₄ Ti ₅₆	103 ± 3	22	78

⁴ Es wird die folgende „Faustformel“ für den Elastizitätsmodul zu Grunde gelegt: $E \approx \frac{80 \cdot k \cdot T_M}{\Omega}$ [305] Mit k : Boltzmann-Konstante, T_M : Schmelztemperatur und Ω : molares Volumen.

Aufgrund der Erkenntnisse von den Einlagen- und Viellagenschichten ist davon auszugehen, dass TaNb-Legierungsschichten für NiTi-Substrate ungeeignet sind, da der plastische Anteil der Eindringarbeit zu gering ist (siehe Vergleich in Tabelle 18) und diese Schichten eine zu hohe Sprödigkeit besitzen könnten. Im Gegensatz zu den TaNb-Legierungsschichten sind die berechneten Werte des Elastizitätsmoduls für die TaTi-Legierungsschichten nur minimal niedriger als die durch die Nanoindentierung bestimmten Werte. Die Überhöhung der gemessenen Werte im Vergleich zu den berechneten Werten hat die identischen Ursachen wie bei den TaNb-Legierungsschichten. Obwohl die TaTi-Legierungsschichten ausschließlich β_{HP} Ti-Phase beinhalten, ist nur der Wert des Elastizitätsmoduls für Ta₄₄Ti₅₆-Legierungsschichten geringer als der berechnete Wert. Zum einen wird in den restlichen TaTi-Legierungsschichten das elastische Verhalten von krz-Ta dominiert, weil der Anteil der β_{HP} Ti-Phase zu gering ist. Deshalb sind sich die Werte, trotz der zur Berechnung verwendeten Werte des Elastizitätsmoduls von hex-Ti, sehr ähnlich. Zum anderen kann die plastische Verformung während der Nanoindentierung zur Phasenumwandlung von der β_{HP} Ti-Phase in die steifere α Ti-Phase führen und somit den Wert des Elastizitätsmoduls erhöhen [151]. Die Ta₄₄Ti₅₆-Legierungsschichten könnten aufgrund des niedrigen Elastizitätsmoduls sehr gut als flexible und röntgendichte Zwischenlage in Viellagenschichten verwendet werden.

6.3 Verformungsverhalten nanokristalliner Werkstoffe

Für die Ta-Nb-Viellagenschichten kommt nur eine Modulationslänge von 16 nm als potentiell Schichtdesign für NiTi-Formgedächtnislegierungen infrage. Hierbei könnte die plastische Verformung aufgrund der kleinen Korngröße durch mechanisch aktiviertes Kornwachstum hervorgerufen werden, weil kleine Kornabmessungen thermodynamisch stark zu Kornwachstum neigen. Des Weiteren könnte die plastische Verformung bei Ta-Nb-Viellagenschichten mit einer Modulationlänge von 16 nm auf das Abgleiten von Korngrenzen zurückzuführen sein. Diese beiden Mechanismen führen zu einem duktileren Werkstoffverhalten als die durch Versetzungen kontrollierte plastische Verformung [74,77]. Die plastische Verformung der Ta-Nb-Viellagenschichten könnte auch mit der starken Abhängigkeit vom Widerstand von Nb gegen plastische Verformung beschrieben werden. Ähnlich wie für die meisten nanokristallinen kfz-Metalle gilt für Nb: Je kleiner die Kornabmessungen sind desto größer ist der Widerstand gegen die plastische Verfor-

mung. Dies könnte eine mögliche Ursache sein, warum Nb-Einlagenschichten (Schichtdicke 10 μm) einen höheren plastischen Anteil der Eindringarbeit zeigen als die Ta-Nb-Viellagenschichten, bei denen die Kornabmessungen von Nb geringer sind. Hintergrund für diese starke Abhängigkeit von den Kornabmessungen ist die niedrige Peierls-Spannung von Nb im Vergleich zu anderen krz-Metallen wie beispielsweise Ta. Somit können sich die Schraubenversetzungen nahezu reibungslos durch das Korn bewegen und werden an der freien Oberfläche wieder aufgelöst [78,306,307].

Die Ta-Ti-Viellagenschichten zeigen bei der im Rahmen dieser Arbeit ausgewählten mechanischen Belastung für Modulationslängen kleiner gleich 150 nm kein Schichtversagen, obwohl sie wegen den inkohärenten Grenzflächen (krz-hex) eher zur Kaltverfestigung neigen [308] und somit eher Schichtversagen zeigen sollten als vergleichbare Ta-Nb-Viellagenschichten mit kohärenten Grenzflächen (krz-krz). Ursache für die höhere Kaltverfestigung bei inkohärenten Grenzflächen ist das Aufstauen von Versetzungen, das bei kohärenten Grenzflächen nicht zu beobachten ist [308]. Jedoch zeichnen die Ergebnisse ein anderes Bild. Vielleicht könnte die hohe mechanische Belastbarkeit der Ta-Ti-Viellagenschichten mit der Bildung von Zwillingen innerhalb der Ti-Einzellagen zusammenhängen. In Mg-Einkristallen (hex) wird beobachtet, dass sich das ursprüngliche Gitter (ohne kristallographische Zwillingsebene) durch mechanische Belastung in ein Gitter mit Zwillingen umwandelt. Dies führt zu einer größeren plastischen Verformbarkeit, weil die Kristalle entlang der Zwillingsgrenze leichter voneinander abgleiten können (geringere Reibung) [309].

Des Weiteren ist festzuhalten, dass die hohe plastische Verformbarkeit der an den Viellagenschichten beteiligten Metalle Ta, Nb und Ti zu einer erhöhten Belastbarkeit der Grenzflächen zwischen den jeweiligen Einzellagen führt [310]. Hieraus resultiert die sehr gute Integrität der Viellagenschichten unter äußerer mechanischer Zugbelastung.

6.4 Gegenseitiger Einfluss von Schicht und NiTi-Substrat

Die im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenen metallischen Schichten haben keinen Einfluss auf das pseudo-elastische Werkstoffverhalten von NiTi-Formgedächtnislegierungen, obwohl das Dickenverhältnis von Schicht/Substrat mit 1:100 für PVD-Schichten verhältnismäßig groß ist. Diese Erkenntnis ist in Übereinstimmung mit *Sui und Cai* [171],

die ebenfalls keinen Einfluss von DLC-Schichten auf das pseudo-elastische Werkstoffverhalten von NiTi-Legierungen feststellen. Jedoch wird gezeigt, dass die DLC-Schichten auch keinen Einfluss auf die Umwandlungstemperaturen und das Umwandlungsverhalten haben, wohingegen die hier gezeigten metallischen Schichten (exemplarisch für die Einlagenschichten untersucht) die Umwandlungstemperaturen und das Umwandlungsverhalten der NiTi-Substrate beeinflussen. Die metallischen Schichten mit den höchsten Werten für die Druck-Eigenspannungen haben den größten Einfluss auf die Umwandlungstemperatur der NiTi-Legierung. Die hohen Druck-Eigenspannungen könnten zu einer Stabilisierung des Martensits an der Substratoberfläche führen. Deshalb ist eine höhere Temperatur (Energie) für die Rückumwandlung in den Austenit erforderlich. Diese beschriebene Stabilisierung des Martensits durch die Eigenspannungen könnte auch die teilweise stattfindende zweistufige Rückumwandlung in den Austenit erklären. Das oberflächennahe NiTi-Volumen wird durch die Druck-Eigenspannungen stabilisiert und wandelt erst zu einem späteren Zeitpunkt in den Austenit um. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten metallischen Schichten mit Druck-Eigenspannungen verändern die Rückumwandlung in den Austenit von ein- in zweistufig. Anhand der DSC-Messungen für die metallischen Schichten kann eine untere Grenze für die Schichtspannungen definiert werden, damit keine Verschiebung der Umwandlungstemperatur, der verwendeten NiTi-Legierung, zu höheren Werten auftritt. Metallische Schichten mit Werten für die Eigenspannungen größer als -118 MPa (Druckspannungen) führen zu keiner Verschiebung der Umwandlungstemperaturen der NiTi-Legierung zu höheren Temperaturen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Zugversuche zeigen, dass die spannungsinduzierte Phasenumwandlung der NiTi-Substrate in den Martensit keinen Einfluss auf die abgeschiedenen Ein- und Viellagenschichten hat. *Heßing et al.* [173] dagegen postulieren, dass die Phasenumwandlung in den Martensit zur Schädigung der metallischen Einlagenschichten (Ti) führt und die Hauptursache für das Schichtversagen bei niedrigen Totaldehnungen von $\sim 1\%$ darstellt. Diese Ti-Einlagenschichten haben mit ~ 200 nm eine relativ große Korngröße. Die in dieser Arbeit betrachteten Ti-Einlagenschichten hingegen zeigen nach einer Totaldehnung von 6% und anschließender zyklischer Belastung kein Schichtversagen. Mögliche Ursachen für ein Schichtversagen bei Totaldehnungen kleiner als 6% können mangelnde Adhäsion oder die größere Korngröße sein.

6.5 Folgerungen für die Anwendbarkeit

Aufgrund der ausgewählten Kriterien zur systematischen Werkstoffauswahl, können die im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenen Schichten und die dazu gehörigen Ergebnisse direkt auf das industrielle Umfeld übertragen werden. Ein Grund für die direkte Übertragungsmöglichkeit ist der Verzicht auf Metalle, wie z. B. Au, Pd, Ru, die wegen ihrer hohen Kosten und der knappen Verfügbarkeit nicht für ein industrielles Massenprodukt, wie beispielsweise einen Stent geeignet sind. Jedoch müssen in Bezug auf die industrielle Verwendung, die Wärmebehandlung, die Werkstückgeometrie und die mechanische Belastung (Superposition von Druck-, Zug-, und Torsionsspannungen) von Stents beachtet werden. Schichten auf Basis eines Viellagenansatzes weisen gegenüber den Einlagenschichten einen verbesserten Widerstand gegen Rissbildung auf. Des Weiteren können die Schichteigenschaften der Viellagenschichten spezifischer auf die Anwendung angepasst werden. In industriell genutzten PVD-Anlagen mit einem Volumen von z. B. 100 l und mehreren 1000 Substraten aus der NiTi-Legierung, werden als Abscheidungsverfahren die Lichtbogenverdampfung, das gepulste, duale, DC- oder Hochleistungsimpuls-Magnetron-Kathodenzerstäuben verwendet. Im Gegensatz zu einer Laboranlage, können in diesen Anlagen andere Anregungszustände und eine geringere Plasmadichte erreicht werden. Dies geschieht aufgrund der reduzierten Leistungsdichte am Target, der mehrfach Rotation der Substrate, der räumlich inhomogenen Plasmaverteilung und des größeren Abstands zwischen den Target- und Substratoberflächen. Bei der industriellen Abscheidung von metallbasierten PVD-Schichten müssen temperaturbedingte Einflüsse durch das Ausheizen des Rezipienten vor dem Beschichtungsprozess beachtet werden. Bei Temperaturen ab 550 °C können sich in NiTi-Formgedächtnislegierungen die Ausscheidungen Ni_3Ti , Ni_3Ti_2 und $\text{Ni}_{14}\text{Ti}_{11}$ ausbilden [108]. Diese Ausscheidungen beeinflussen sowohl die Umwandlungstemperaturen als auch das pseudo-elastische Werkstoffverhalten der NiTi-Legierungen.

Ausgangspunkt für die abgeschiedenen Viellagen- und Legierungsschichten ist das in Abbildung 33 dargestellte Dreieck, welches die relevanten Werkstoffeigenschaften von Ti, Ta und Nb zur Beschichtung von NiTi-Substraten zusammenfasst und Kombinationsvorschläge aufzeigt. Wie bereits in den Kapiteln 5.3 und 5.4 gezeigt, führen sowohl die Viellagen- als auch die Legierungsschichten zu einer positiven Kombination der Werkstoffeigenschaften der beteiligten Metalle und zur Steigerung der Röntgensichtbarkeit

von NiTi. Mit den gezeigten Ergebnissen ist es möglich, an der Grenzfläche zum NiTi-Substrat Schichten zu verwenden, die dem NiTi-Substrat mechanisch ähnlich sind, z. B. Ta₄₄Ti₅₆-Legierungsschichten, die aber in der Röntgensichtbarkeit noch unzureichende Eigenschaften aufweisen. Deshalb könnte in Wachstumsrichtung der Schichten der Ta-Gehalt der Schichten (z. B. Ta₉₁Ti₉-Legierungsschichten,) zunehmen oder sich die an der Schicht beteiligten Metalle ändern (z. B. Ti wird durch Nb substituiert), die krz-Struktur würde aber trotzdem erhalten bleiben. Die Viellagenschichten zeigen, dass bestimmte Schichtdesigns (Grenzflächen / Modulationslängen) existieren, die das mechanische Verhalten der Viellagenschichten auf NiTi-Substraten optimieren. Gemäß den gezeigten Ergebnissen ist es also möglich, aus den 3 betrachteten Schichtdesigns (Einlagen, Viellagen, Legierungen) ein „Super-Design“ abzuleiten, das alle Probleme bezüglich des pseudoelastischen Werkstoffverhaltens von NiTi-Legierungen lösen könnte. Außerdem legen die gezeigten Ergebnisse nahe, dass die Kombination von Ti und Nb innerhalb von Viellagen- und Legierungsschichten ebenfalls zur Beschichtung von NiTi-Substraten geeignet wäre. Jedoch ist aufgrund der mangelhaften Dichte von Ti und der lediglich befriedigenden Dichte von Nb nur ein sehr geringer Anteil an Ti für diese Kombination möglich, um weiterhin die Verbesserung der Röntgensichtbarkeit von NiTi zu gewährleisten. Diese Problemstellung könnte durch das Verwenden von Ta gelöst werden, da es prinzipiell denkbar wäre, alle drei in Abbildung 33 aufgeführten Metalle (Ti, Ta und Nb) miteinander zu kombinieren und eine ternäre Werkstoffkombination zu verwenden, die im Vergleich zu den binären Kombinationen optimierte Eigenschaften bezüglich Röntgensichtbarkeit, Elastizitätsmodul und plastischer Verformbarkeit gewährleistet.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die unzureichende Sichtbarkeit von NiTi-Legierungen auf röntgenographischen Aufnahmen kann durch eine mit dem Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben hergestellte PVD-Schicht auf diesen NiTi-Substraten verbessert werden. Deshalb werden im Rahmen dieser Arbeit bevorzugt Einlagen-, Viellagen- und Legierungsschichten aus den Refraktärmetallen Ta, Nb und Ti auf planaren NiTi-Substraten abgeschieden. Die Abscheidung der metallischen Schichten erfolgt mittels der Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubung in Ar-Atmosphäre. Aufgrund der vergleichsweise hohen Abscheideraten und der niedrigen Substrattemperatur dominieren bei diesem Beschichtungsverfahren die kinetischen Prozesse. Damit lassen sich auch metastabile Phasen abseits des thermodynamischen Gleichgewichts stabilisieren. Diese metastabilen Phasen können beispielsweise im Falle von Ti zur Verbesserung des Verformungsverhaltens beitragen. Bei Ta ist vor allem die metastabile tetragonale Ta-Phase zu vermeiden, da diese zu sprödem Werkstoffverhalten führt. Ein weiterer wesentlicher Vorteil liegt in der Möglichkeit, über die Einstellung der Prozessparameter (z. B. Druck, Temperatur, Teilchenfluss und Teilchenenergien) gezielt Einfluss auf das Schichtwachstum und die Mikrostruktur und damit auf die Schichteigenschaften zu nehmen. Die Konstitution und Mikrostruktur der metallischen Schichten wird bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung, des Schichtaufbaus, der Kristallstruktur und der Phasen untersucht. Zusätzliche Untersuchungen zum Elastizitätsmodul, der Haftfestigkeit und der mechanischen Belastbarkeit unter Zugbeanspruchung der Schichten erlauben eine Beurteilung in Bezug auf die Verwendung als röntgendichte Schichten für die NiTi-Legierung. Weiterhin sind die Schichteigenspannungen zum Abschätzen des technischen Anwendungspotentials der Schichten entscheidend, da bei großen Eigenspannungszuständen Schichtversagen durch Ablösungseffekte der Schicht vom Substrat und durch Rissbildung auftreten kann.

Zuerst werden systematisch die Schichtwerkstoffe für die NiTi-Formgedächtnislegierung als Substrat mittels der Nutzwertanalyse identifiziert. Als Bewertungskriterien dienen Dichte ρ , Elastizitätsmodul E , Dehngrenze $R_{p0,2}$ und Bruchdehnung A (Vollmaterial) der betrachteten Metalle. Die ausgewählten Schichtwerkstoffe Ta und Nb werden anschließend mittels der Computertomographie auf ihr Absorptionsvermögen von Röntgenstrahlen untersucht. Die Computertomographie bestätigt einen direkten Zusammenhang zwischen Dichte ρ des Werkstoffs und dem Absorptionsvermögen von Röntgenstrahlen

von kathodenzerstäubten PVD-Schichten. Für die weiteren Untersuchungen liegt der Fokus, aufgrund der Röntgensichtbarkeit und spezifischer mechanischer Eigenschaften (z. B. hohe Duktilität) auf den Metallen Ta und Nb. Ti wird aufgrund der etablierten Verwendung in der Medizintechnik (exzellente Biokompatibilität) eine Sonderrolle zugesprochen. Das Element Ti wird ausschließlich für Viellagen- und Legierungsschichten verwendet, weil die Dichte ρ von Ti nicht zur Steigerung der Röntgensichtbarkeit der NiTi-Legierung beiträgt. Zunächst wird anhand der Ta- und Nb-Einlagenschichten das Wachstumsverhalten metallischer Schichten auf NiTi-Substraten exemplarisch analysiert. Die abgeschiedenen Einlagenschichten zeigen eine Vorzugsorientierung der energetisch günstigsten Kristallebene und säulenförmige Körner gemäß dem Thornton-Diagramm (Zone T). Die XRD-Röntgenbeugungsdiagramme zeigen, dass die abgeschiedenen Einlagenschichten keine metastabilen Phasen enthalten. Die mechanischen Eigenschaften, wie z. B. der Elastizitätsmodul, der auf NiTi-Substraten abgeschiedenen Einlagenschichten, können nur mit der Nanoindentierung bis zu einer Eindringtiefe von 200 nm bestimmt werden. Hauptverantwortlich für diese relativ geringe Eindringtiefe ist der große Unterschied zwischen dem Elastizitätsmodul der abgeschiedenen Schichten und dem NiTi-Substrat. Die Mikroindentierung hingegen wird zur Beurteilung der mechanischen Eigenschaften der Schicht/Substrat-Stoffverbunde verwendet. Außerdem wird die Mikroindentierung neben dem Ritztest zur Beurteilung der Schichtadhäsion eingesetzt. Anhand der Einlagenschichten wird stellvertretend für die Viellagen- und Legierungsschichten eine sehr gute Haftung der metallischen Schichten auf den NiTi-Substraten bestätigt. Die Ergebnisse des Ritztests sind in Übereinstimmung mit den bekannten Versagensarten für PVD-Schichten. Im Rahmen dieser Arbeit, wird der Einfluss metallischer Schichten auf die Umwandlungstemperatur und das Verhalten der verwendeten NiTi-Legierung mittels DSC-Messungen nachgewiesen. Die Zugversuche am Schicht/Substrat-Stoffverbund zeigen, dass Ti- und Nb-Einlagenschichten das pseudo-elastische Werkstoffverhalten von NiTi-Formgedächtnislegierungen ohne Schichtversagen tolerieren. Jedoch ist das Absorptionsvermögen von Röntgenstrahlen vor allem für Ti nicht sehr ausgeprägt. Deshalb werden auf Basis von Ta, Nb und Ti unterschiedliche Viellagenschichten abgeschieden, da die Kombination dieser Metalle sowohl eine hohe Röntgensichtbarkeit als auch eine hohe mechanische Belastbarkeit verspricht (siehe Abbildung 33).

Im Rahmen dieser Arbeit werden sowohl Ta-Nb- beziehungsweise Ta-Ti-Viellagenschichten mit einem konstanten als auch mit einem variierten Verhältnis der Einzellagendicken auf NiTi-Substraten untersucht und der Einfluss des Dickenverhältnisses der Einzellagen, die Anzahl und Art der Grenzflächen auf die Mikrostruktur sowie die mechanischen Eigenschaften der Viellagenschichten betrachtet. Ist die Modulationslänge der Ta-Nb-Viellagenschichten kleiner als 8 nm, können metastabile Phasen wie beispielsweise die tetragonale Ta-Phase stabilisiert werden. Somit konnte die Abhängigkeit zwischen metastabilen Phasen und der Modulationslänge von Ta-Nb-Viellagenschichten auf NiTi-Substraten nachgewiesen werden. Des Weiteren zeigen die Ta-Ti-Viellagenschichten anhand der Röntgenbeugungsdiagramme im Gegensatz zu den Ta-Nb-Viellagenschichten eine stärkere Vorzugsorientierung. Der Elastizitätsmodul der betrachteten Viellagenschichten kann gezielt über das Dickenverhältnis der Einzellagen eingestellt werden und zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Dicke der Einzellagen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass es sowohl für die Ta-Nb- als auch für die Ta-Ti-Viellagenschichten eine Modulationslänge gibt, welche den Viellagenschichten erlaubt, das pseudo-elastische Werkstoffverhalten der NiTi-Legierung zu tolerieren. Der Vorteil gegenüber den Einlagenschichten besteht vor allem in der erhöhten Röntgensichtbarkeit im Vergleich zu den Ti- und Nb-Einlagenschichten. Für die Viellagenschichten wird gezeigt, dass die Anzahl und die Art der Grenzflächen einen wichtigen Faktor beim Verformungsverhalten der Viellagenschichten darstellt. Abschließend werden in dieser Arbeit erste Ergebnisse zu TaNb- und TaTi-Legierungsschichten auf NiTi-Substraten vorgestellt. Die neu entwickelten Legierungsschichten können optimal in das nanoskalige Schicht- und Stoffverbunddesign integriert werden, um die makroskopische Verformung des Verbundes ohne Versagen innerhalb der Schichten (kohäsives Versagen, Rissbildungen), entlang der Grenzflächen zwischen den Schichten (adhäsives Versagen) oder an der Grenzfläche zwischen NiTi-Legierung und Schichtverbund (adhäsives Versagen, Rissbildungen) zu tolerieren. Die Legierungsschichten werden unter Anwendung des materialkombinatorischen Ansatzes abgeschieden. Die mechanischen Eigenschaften der Legierungsschichten sind durch die Vorzugsorientierung der Schichten beeinflusst. Es ist festzuhalten, dass die im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenen Legierungsschichten, unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung, einphasig auf den verwendeten NiTi-Substraten aufwachsen. Aufgrund des Unterschieds im Atomradius kann der Gitterparameter, der TaTi-Legierungsschichten, gezielt durch die chemische Zusammensetzung

beeinflusst werden. Das Einstellen des Gitterparameters kann zur Reduzierung von Spannungen wie z. B. Kohärenzspannungen zwischen Schicht und NiTi-Substrat genutzt werden. Der Elastizitätsmodul kann sowohl für die TaNb- als auch für die TaTi-Legierungsschichten durch die chemische Zusammensetzung gezielt beeinflusst werden. Zusammenfassend eignen sich die folgenden Schichtsysteme als röntgendichte Schicht für NiTi-Legierungen: Nb-Einlagenschichten, Ta-Nb-Vielagenschichten mit konstanter Einzellagendicke in Höhe von 8 nm und Ta-Ti-Viellagenschichten mit einem Dickenverhältnis der Einzellagen größer gleich 2:1. Hierbei zeigen die Ta-Ti-Viellagenschichten mit einem Dickenverhältnis der Einzellagen von 10:1 die größte Absorption von Röntgenstrahlung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern Ansatzpunkte für weitere werkstoffwissenschaftliche Untersuchungen von metallischen Schichten auf NiTi-Formgedächtnislegierungen. Das gezielte Beeinflussen der Mikrostruktur und der mechanischen Eigenschaften durch das Verändern der Prozessparameter Druck, Temperatur, Teilchenfluss und Teilchenenergien wird im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet. Hierin besteht jedoch großes Potential, die metallischen Schichten weiter auf die jeweiligen Anwendungsgebiete anzupassen. Beispielsweise kann zur Verbesserung des Ermüdungsverhaltens von metallischen Schichten eine Substratvorspannung (Substratbias) angelegt werden, um eine geringere Korngröße (höhere Anzahl an Grenzflächen) zu generieren. Der Einfluss des Beschichtungsprozesses auf das Umwandlungsverhalten von NiTi-Substraten wird zwar im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen, jedoch kann die Ursache nicht eindeutig identifiziert werden. Des Weiteren ist noch experimentell zu erarbeiten, ob Viellagenschichten notwendig sind oder ob binäre Legierungsschichten (TaNb, TaTi) ebenfalls das pseudo-elastische Werkstoffverhalten von NiTi-Legierungen tolerieren. Des Weiteren könnten die Legierungsschichten als Einzellagen in den Viellagenschichten verwendet werden, um somit die mechanische Belastbarkeit unter Zugbeanspruchung weiter zu verbessern. Dieser Ansatz könnte auch vorteilhaft für die Röntgensichtbarkeit der Viellagenschichten sein. Abschließend besteht noch die Möglichkeit, höherwertige Legierungsschichten, wie z. B. Ta-Ti-Nb-Schichten abzuscheiden, um Werkstoffeigenschaften zu generieren, die nicht durch die Mischungsregel oder andere Berechnungsmethoden antizipiert werden können. Diese ternären Legierungsschichten könnten wiederum in Viellagenschichten (diskontinuierliche Chemie) oder in Gradientenschichten (kontinuierliche oder andere Chemie) kombiniert werden, um alle gewünschten Eigenschaften bezüglich Mechanik,

Röntgensichtbarkeit und Biokompatibilität zu erreichen. Durch die Anwendung von Viel-lagenschichten und / oder eines Gradientenkonzepts kann die Konzentration des Werkstoffs mit einem niedrigen Oxidationspotential, z. B. Ti, an der Schichtoberfläche erhöht werden. Diese Werkstoffe können leichter oxidieren und somit ein biokompatibles Oxid wie beispielsweise Titanoxid ausbilden. Das große Anwendungspotential von ternären Legierungssystemen im Bereich der Medizintechnik wird beispielsweise durch die Ti₆Al₄V-Legierung gezeigt (siehe Kapitel 3.1). Die metallischen Schichten böten die Möglichkeit medizinische Produkte aus NiTi-Legierungen, wie beispielsweise Stents, im Gefäß vollständig sichtbar zu machen. Hierdurch ergäben sich die folgenden: Das Beschichten erfordert keine Veränderung der bisherigen Stentdesigns und die Produktion kann weiter automatisiert werden (manuelles Anschweißen der so genannten Markerpunkte entfällt).

Literaturverzeichnis

- [1] J. van Humbeeck, Non-medical applications of shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A* 273-275 (1999) 134–148.
- [2] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials and Design* 56 (2014) 1078–1113.
- [3] T. Hryniewicz, R. Rokicki, Modification of Nitinol Biomaterial for Medical Applications, *World Scientific News* 96 (2018) 35–58.
- [4] D. Stöckel, A. Pelton, T. Duerig, Self-expanding Nitinol stents for treatment of vascular disease, in: T. Yoneyama, S. Miyazaki (Hrsg.), *Shape memory alloys for biomedical applications*, CCR Press, Boca Raton et al., 2009, 237–256.
- [5] N. Lu, Z. Suo, J.J. Vlassak, The effect of film thickness on the failure strain of polymer-supported metal films, *Acta Materialia* 58 (2010) 1679–1687.
- [6] G. Abadias, A. Michel, C. Tromas, C. Jaouen, S.N. Dub, Stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered coatings, *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 844–853.
- [7] S.J. Bull, A.M. Jones, Multilayer coatings for improved performance, *Surface and Coatings Technology* 78 (1996) 173–184.
- [8] Z.Q. Hou, J.Y. Zhang, J. Li, Y.Q. Wang, K. Wu, G. Liu, G.J. Zhang, J. Sun, Phase transformation-induced strength softening in Ti/Ta nanostructured multilayers: Coherent interface vs phase boundary, *Materials Science and Engineering: A* 684 (2017) 78–83.
- [9] R.L. Schoeppner, J.M. Wheeler, J. Zechner, J. Michler, H.M. Zbib, D.F. Bahr, Coherent Interfaces Increase Strain-Hardening Behavior in Tri-Component Nano-Scale Metallic Multilayer Thin Films, *Materials Research Letters* 3 (2015) 114–119.
- [10] M. Stueber, H. Holleck, H. Leiste, K. Seemann, S. Ulrich, C. Ziebert, Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 483 (2009) 321–333.
- [11] J. Wang, A. Misra, An overview of interface-dominated deformation mechanisms in metallic multilayers, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 15 (2011) 20–28.
- [12] H. Holleck, M. Lahres, P. Woll, Multilayer coatings—influence of fabrication parameters on constitution and properties, *Surface and Coatings Technology* 41 (1990) 179–190.

- [13] S. Subedi, I.J. Beyerlein, R. LeSar, A.D. Rollett, Strength of nanoscale metallic multilayers, *Scripta Materialia* 145 (2018) 132–136.
- [14] C.M. Wayman, H.K.D.H. Bhadeshia, Phase transformations, nondiffusive, in: R.W. Cahn, P. Haasen (Hrsg.), *Physical Metallurgy*, 4te Aufl., Elsevier, Amsterdam, 1996, 1507–1554.
- [15] C.M. Wayman, The phenomenological theory of martensite crystallography, *Metallurgical and Materials Transactions A* 25 (1994) 1787–1795.
- [16] A.G. Crocker, The phenomenological theories of martensite crystallography, *Le Journal de Physique Colloques* 43 (1982) 209.
- [17] K. Otsuka, C. M. Wayman, Mechanism of shape memory effect and superelasticity, in: K. Otsuka, C. M. Wayman (Hrsg.), *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge et al., 1998, 27–49.
- [18] K. Otsuka, X. Ren, Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, *Progress in Materials Science* 50 (2005) 511–678.
- [19] Y. Liu, Thermodynamics of the shape memory effect in Ti–Ni alloys, in: T. Yoneyama, S. Miyazaki (Hrsg.), *Shape Memory Alloys for Biomedical Applications*, Elsevier Science, Cambridge, 2008, 37–67.
- [20] A. Ziolkowski, Pseudoelasticity of shape memory alloys: Theory and experimental studies, Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, Oxford UK, 2015.
- [21] P.K. Kumar, D.C. Lagoudas, Introduction to Shape Memory Alloys, in: D.C. Lagoudas (Hrsg.), *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*, Springer US, Boston, MA, 2008, 1–51.
- [22] T. W. Duerig, G. R. Zadno, An Engineer’s Perspective of Pseudoelasticity, in: T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman (Hrsg.), *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Butterworth-Heinemann, London et al., 1990, 369–393.
- [23] G.R. Purdy, J.G. Parr, The Study of the Titanium-Nickel System between Ti_2Ni and $TiNi$, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 221 (1961) 636–639.
- [24] L. Janke, Applications of shape memory alloys in civil engineering structures - Overview, limits and new ideas, *Materials and Structures* 38 (2005) 578–592.
- [25] J. D. Chute, D. E. Hodgson, Eyeglass frames and SMA - The challenge and the product, in: T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman (Hrsg.), *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Butterworth Heinemann, London et al., 1990, 420–425.

-
- [26] T. Duerig, A. Pelton, D. Stöckel, An overview of nitinol medical applications, *Materials Science and Engineering: A* 273-275 (1999) 149–160.
- [27] M. Kohl, E. Just, W. Pfleging, S. Miyazaki, SMA microgripper with integrated antagonism, *Sensors and Actuators A: Physical* 83 (2000) 208–213.
- [28] A.R. Pelton, S.M. Russell, J. DiCello, The physical metallurgy of nitinol for medical applications, *JOM: The Journal* 55 (2003) 33–37.
- [29] S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka, Y. Suzuki, Characteristics of deformation and transformation pseudoelasticity in Ti-Ni alloys, *Le Journal de Physique Colloques* 43 (1982) 255–260.
- [30] D.J. Hartl, D.C. Lagoudas, Thermomechanical Characterization of Shape Memory Alloy Materials, in: D.C. Lagoudas (Hrsg.), *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*, Springer US, Boston, MA, 2008, 53–120.
- [31] D.A. Miller, D.C. Lagoudas, Influence of cold work and heat treatment on the shape memory effect and plastic strain development of NiTi, *Materials Science and Engineering: A* 308 (2001) 161–175.
- [32] T. Saburi, S. Nenno, T. Fukuda, Crystal structure and morphology of the metastable X phase in shape memory Ti-Ni alloys, *Journal of the Less Common Metals* 125 (1986) 157–166.
- [33] J.L. Murray, Ni-Ti (Nickel-Titanium), in: T.B. Massalski, H. Okamoto (Hrsg.), *Binary alloy phase diagrams*, ASM International, Materials Park, Ohio, 1990, 2874–2876.
- [34] H. Xu, I. Müller, Effect of mechanical vibration, heat treatment and ternary addition on the hysteresis in shape memory alloys, *Journal of Materials Science* 26 (1991) 1473–1477.
- [35] K. Otsuka, X. Ren, Martensitic transformations in nonferrous shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A* 273-275 (1999) 89–105.
- [36] S. Miyazaki, K. Nomura, A. Ishida, Shape Memory Effects Associated with the Martensitic and R-Phase Transformations in Sputter-Deposited Ti-Ni Thin Films, *Journal de Physique IV* 05 (1995) 677.
- [37] P.G. Lindquist, C.M. Wayman, Shape memory and transformation behavior of martensitic Ti-Pd-Ni and Ti-Pt-Ni alloys, in: T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman (Hrsg.), *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Butterworth Heinemann, London et al., 1990, 58–68.

- [38] H. Sehitoglu, Y. Wu, S. Alkan, E. Ertekin, Plastic deformation of B2-NiTi – is it slip or twinning?, *Philosophical Magazine Letters* 97 (2017) 217–228.
- [39] T. Ezaz, J. Wang, H. Sehitoglu, H.J. Maier, Plastic deformation of NiTi shape memory alloys, *Acta Materialia* 61 (2013) 67–78.
- [40] J. van Humbeeck, Shape Memory Alloys: A Material and a Technology, *Advanced Engineering Materials* 3 (2001) 837–850.
- [41] Bhadeshia, Harshad K. D. H., R.W.K. Honeycombe, *Steels: Microstructure and properties*, 3te Aufl., Elsevier/Butterworth-Heinemann, Amsterdam, 2006.
- [42] DIN EN 10088-3, Nichtrostende Stähle – Teil 3: Technische Lieferbedingungen für Halbzeug, Stäbe, Walzdraht, gezogenen Draht, Profile und Blankstahlerzeugnisse aus korrosionsbeständigen Stählen für allgemeine Verwendung, Beuth, Berlin, 2014.
- [43] F. Zivic, S. Affatato, M. Trajanovic, M. Schnabelrauch, N. Grujovic, K.L. Choy, *Biomaterials in Clinical Practice*, Springer International Publishing, Cham, 2018.
- [44] P. Gümpel, *Formgedächtnislegierungen: Einsatzmöglichkeiten in Maschinenbau, Medizintechnik und Aktuatorik; mit 9 Tabellen*, expert-Verl., Renningen, 2004.
- [45] EOS GmbH, Material Datenblatt: StainlessSteel 316L, <https://www.fabb-it.de/files/datenblaetter/edelstahl.pdf>, 2014 (zugegriffen am 04.05.2019).
- [46] J.A. Dean, N.A. Lange, *Lange's handbook of chemistry*, 15te Aufl., McGraw-Hill, New York, NY, 1999.
- [47] G. Rau, R. Ströbel, *Die Metalle: Werkstoffkunde mit ihren chemischen und physikalischen Grundlagen*, 19te Aufl., Verl. Neuer Merkur, München, 2004.
- [48] H. Sibum, J. Kiese, Titan und seine Legierungen, in: E. Moeller (Hrsg.), *Handbuch Konstruktionswerkstoffe: Auswahl, Eigenschaften, Anwendung*, 2te Aufl., Hanser, München, 2014, 403–432.
- [49] G. Raab, Tantal und seine Legierungen, in: E. Moeller (Hrsg.), *Handbuch Konstruktionswerkstoffe: Auswahl, Eigenschaften, Anwendung*, 2te Aufl., Hanser, München, 2014, 519–532.
- [50] MatWeb, Datasheet: Vanadium, V; Vacuum Annealed Sheet, <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?MatGUID=0b63679b24784b40a8c1ac69bea8b9be>, 1999 (zugegriffen am 04.05.2019).
- [51] J. Emsley, *The elements*, 3te Aufl., Clarendon Press, Oxford, 1998.
- [52] C. Antoine, M. Foley, N. Dhanaraj, *Physical properties of niobium and specification of superconducting cavities*, Batavia, 2016.
- [53] WHS Sondermetalle, Datenblatt Molybdän (Mo, TZM, ML), Grünsfeld, 2014.

- [54] T. Weber, Entwicklung und Optimierung von gradierten Wolfram/EUROFER97-Verbindungen für Divertorkomponenten. Zugl.: Karlsruhe, Karlsruher Inst. für Technologie, Diss., 2012, Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek; KIT Scientific Publishing, Hannover, Karlsruhe, 2013.
- [55] Krishnan R., Garg S.P., Krishnamurthy N., Nb-Ta (NiobiumTantalum), in: T.B. Massalski, H. Okamoto (Hrsg.), Binary alloy phase diagrams, ASM International, Materials Park, Ohio, 1990, 2772–2773.
- [56] J.L. Murray, Ta-Ti (Tantalum-Titanium), in: T.B. Massalski, H. Okamoto (Hrsg.), Binary alloy phase diagrams, ASM International, Materials Park, Ohio, 1990, 3430–3433.
- [57] P. Franke, D. Neuschütz, Ta-Ti, in: H. Landolt, R. Börnstein, W. Martienssen, O. Madelung (Hrsg.), Numerical data and functional relationships in science and technology: New series, Springer, Berlin, 2006, 1–4.
- [58] J.W. Edwards, R. Speiser, H.L. Johnston, High Temperature Structure and Thermal Expansion of Some Metals as Determined by X-Ray Diffraction Data. I. Platinum, Tantalum, Niobium, and Molybdenum, *Journal of Applied Physics* 22 (1951) 424–428.
- [59] P.M. Kadletz, Y. Motemani, J. Iannotta, S. Salomon, C. Khare, L. Grossmann, H.J. Maier, A. Ludwig, W.W. Schmahl, Crystallographic Structure Analysis of a Ti-Ta Thin Film Materials Library Fabricated by Combinatorial Magnetron Sputtering, *ACS Combinatorial Science* 20 (2018) 137–150.
- [60] J. Spreadborough, J.W. Christian, The measurement of the lattice expansions and Debye temperatures of titanium and silver by Xray methods, *Proceedings of the Physical Society* 74 (1959) 609–615.
- [61] E. Macherauch, H.-W. Zoch, *Praktikum in Werkstoffkunde*, Springer Fachmedien, Wiesbaden, 2014.
- [62] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials science and engineering: An introduction*, 9te Aufl., John Wiley & Sons, Hoboken, N.J., 2014.
- [63] W. Weißbach, M. Dahms, C. Jaroschek, *Werkstoffkunde*, Springer Fachmedien, Wiesbaden, 2015.
- [64] H.-J. Bargel, G. Schulze, *Werkstoffkunde*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012.
- [65] A. Putnis, *An Introduction to Mineral Sciences*, Cambridge University Press, 1992.
- [66] G. Gottstein, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2014.

- [67] N.B. Morgan, Medical shape memory alloy applications—the market and its products, *Materials Science and Engineering: A* 378 (2004) 16–23.
- [68] Kristin Hockauf, Ermüdungs- und Rissfortschrittsverhalten ausscheidungshärtbarer ultrafeinkörniger Aluminiumlegierungen. Dissertation, Chemnitz, 2011.
- [69] E. Arzt, Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: a comparative review, *Acta Materialia* 46 (1998) 5611–5626.
- [70] P.S. Alexopoulos, T.C. O'Sullivan, Mechanical Properties of Thin Films, *Annual Review of Materials Science* 20 (1990) 391–420.
- [71] W.D. Nix, Mechanical properties of thin films, *Metallurgical Transactions A* 20 (1989) 2217–2245.
- [72] D.A. Hardwick, The mechanical properties of thin films: A review, *Thin Solid Films* 154 (1987) 109–124.
- [73] D. Weygand, M. Mrovec, T. Hochrainer, P. Gumbsch, Multiscale Simulation of Plasticity in bcc Metals, *Annual Review of Materials Research* 45 (2015) 369–390.
- [74] M. Bagheripour, R. Klassen, Length Scale Plasticity: A Review from the Perspective of Dislocation Nucleation, *Reviews on Advanced Material Science* 56 (2018) 21–61.
- [75] M. Dao, L. Lu, R. Asaro, J. Dehossan, E. Ma, Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals, *Acta Materialia* 55 (2007) 4041–4065.
- [76] D.F. Bahr, S.L. Jennerjohn, D.J. Morris, Dislocation nucleation and multiplication in small Volumes: the onset of plasticity during indentation testing, *JOM: The Journal* 61 (2009) 56–60.
- [77] J.R. Greer, J.T.M. de Hosson, Plasticity in small-sized metallic systems: Intrinsic versus extrinsic size effect, *Progress in Materials Science* 56 (2011) 654–724.
- [78] H. Li, F. Ebrahimi, Tensile behavior of a nanocrystalline Ni–Fe alloy, *Acta Materialia* 54 (2006) 2877–2886.
- [79] B. Ilschner, R.A. Haefer, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1987.
- [80] U. Stroth, *Plasmaphysik*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2011.
- [81] L.I. Maissel, The Deposition of Thin Films by Cathode Sputtering, in: G. Hass, R.E. Thun (Hrsg.), *Physics of Thin Films: Advances in Research and Development*, Academic Press, New York, London, 1966, 61–130.
- [82] H. Frey, G. Kienel, *Dünnschichttechnologie*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1987.

- [83] W. Lotz, Electron-impact ionization cross-sections and ionization rate coefficients for atoms and ions from hydrogen to calcium, *Zeitschrift für Physik* 216 (1968) 241–247.
- [84] W. Lotz, Electron-impact ionization cross-sections for atoms up to $Z=108$, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei* 232 (1970) 101–107.
- [85] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering, *Vacuum* 56 (2000) 159–172.
- [86] S. Ulrich, Herstellung superharter Materialien durch Magnetronzerstäuben und Ionenplattieren. Dissertation, Kaiserslautern, 1996.
- [87] W. Eckstein, Sputtering Yields, in: R. Behrisch, W. Eckstein (Hrsg.), *Sputtering by Particle Bombardment*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007, 33–187.
- [88] H. Holleck, H. Schulz, Advanced layer material constitution, *Thin Solid Films* 153 (1987) 11–17.
- [89] A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4087–4090.
- [90] J.A. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology* 11 (1974) 666–670.
- [91] J.A. Thornton, High Rate Thick Film Growth, *Annual Review of Materials Science* 7 (1977) 239–260.
- [92] J.A. Thornton, The microstructure of sputter-deposited coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 4 (1986) 3059–3065.
- [93] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, Revised structure zone model for thin film physical structure, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2 (1984) 500–503.
- [94] P.B. Barna, M. Adamik, Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models, *Thin Solid Films* 317 (1998) 27–33.
- [95] S. Barbarino, E.I. Saavedra Flores, R.M. Ajaj, I. Dayyani, M.I. Friswell, A review on shape memory alloys with applications to morphing aircraft, *Smart Materials and Structures* 23 (2014) 63001.
- [96] L.E. Eiselstein, Corrosion of shape memory and superelastic alloys, in: R.W. Revie (Hrsg.), *Uhlig's Corrosion Handbook*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2011, 529–547.
- [97] S. Miyazaki, K. Otsuka, Development of shape memory alloys, *ISIJ International* 29 (1989) 353–377.

- [98] X. Jin, M. Marioni, D. Bono, S.M. Allen, R.C. O’Handley, T.Y. Hsu, Empirical mapping of Ni–Mn–Ga properties with composition and valence electron concentration, *Scripta Materialia* 91 (2002) 8222.
- [99] J. Pons, V.A. Chernenko, R. Santamarta, E. Cesari, Crystal structure of martensitic phases in Ni–Mn–Ga shape memory alloys, *Acta Materialia* 48 (2000) 3027–3038.
- [100] J. van Humbeeck, M. Chandrasekaran, L. Delaey, Shape memory alloys: materials in action, *Endeavour* 15 (1991) 148–154.
- [101] R. Dasgupta, A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects, *Journal of Materials Research* 29 (2014) 1681–1698.
- [102] T.A. Schroeder, I. Cornelis, C.M. Wayman, The shape memory effect and pseudo-elasticity in polycrystalline Cu-Zn alloys, *Metallurgical Transactions A* 7 (1976) 535–553.
- [103] D. Stoeckel, A. Pelton, T. Duerig, Self-expanding nitinol stents: material and design considerations, *European Radiology* 14 (2004) 292–301.
- [104] Y. Bellouard, Shape memory alloys for microsystems: A review from a material research perspective, *Materials Science and Engineering: A* 481-482 (2008) 582–589.
- [105] L. Lecce, A. Concilio, Shape memory alloy engineering: For aerospace, structural and biomedical applications, Butterworth-Heinemann, Kidlington England, Waltham Massachusetts, 2015.
- [106] M.H. Elahinia, M. Hashemi, M. Tabesh, S.B. Bhaduri, Manufacturing and processing of NiTi implants: A review, *Progress in Materials Science* 57 (2012) 911–946.
- [107] J.K. Allafi, A. Dlouhy, K. Neuking, G. Eggeler, Influence of precipitation and dislocation substructure on phase transformation temperatures in a Ni-rich NiTi-shape memory alloy, *Journal de Physique IV* 11 (2001) 529-534.
- [108] M. Nishida, C.M. Wayman, T. Honma, Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys, *Metallurgical Transactions A* 17 (1986) 1505–1515.
- [109] D.N. Abujudom, P.E. Thoma, S. Fariabi, The Effect of Cold Work and Heat Treatment on the Phase Transformations of Near Equiatomic NiTi Shape Memory Alloy, *Materials Science Forum* 56-58 (1990) 565–570.
- [110] N. Singh, A. Talapatra, A. Junkaew, T. Duong, S. Gibbons, S. Li, H. Thawabi, E. Olivos, R. Arróyave, Effect of ternary additions to structural properties of NiTi alloys, *Computational Materials Science* 112 (2016) 347–355.
- [111] J. Ma, I. Karaman, R.D. Noebe, High temperature shape memory alloys, *International Materials Reviews* 55 (2010) 257–315.

- [112] J. Frenzel, A. Wiczorek, I. Opahle, B. Maaß, R. Drautz, G. Eggeler, On the effect of alloy composition on martensite start temperatures and latent heats in Ni–Ti-based shape memory alloys, *Acta Materialia* 90 (2015) 213–231.
- [113] S. Miyazaki, Y.Q. Fu, W.M. Huang, Overview of sputter-deposited TiNi based thin films, in: S. Miyazaki, W.M. Huang, Y.Q. Fu (Hrsg.), *Thin film shape memory alloys: Fundamentals and device applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2009, 1–72.
- [114] R.W. Fonda, H.N. Jones, R.A. Vandermeer, The shape memory effect in equiatomic TaRu and NbRu alloys, *Scripta Materialia* 39 (1998) 1031–1037.
- [115] A.M. Manzoni, A. Denquin, P. Vermaut, I. Puente Orench, F. Prima, R.A. Portier, Shape memory deformation mechanisms of Ru–Nb and Ru–Ta shape memory alloys with transformation temperatures, *Intermetallics* 52 (2014) 57–63.
- [116] J. Pons, E. Cesari, C. Seguí, F. Masdeu, R. Santamarta, Ferromagnetic shape memory alloys: Alternatives to Ni–Mn–Ga, *Materials Science and Engineering: A* 481–482 (2008) 57–65.
- [117] H. Rumpf, J. Feydt, D. Lewandowski, A. Ludwig, B. Winzek, E. Quandt, P. Zhao, M.R. Wuttig, Shape memory effect and magnetostriction of sputtered NiMnGa thin films, in: D.C. Lagoudas (Hrsg.), *Active Materials: Behavior and Mechanics*, SPIE, Bellingham, 2003, 191–199.
- [118] F. Bernard, P. Delobelle, C. Rousselot, L. Hirsinger, Microstructural, mechanical and magnetic properties of shape memory alloy Ni₅₅Mn₂₃Ga₂₂ thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 518 (2009) 399–412.
- [119] S. Miyazaki, H.Y. Kim, H. Hosoda, Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys, *Materials Science and Engineering: A* 438–440 (2006) 18–24.
- [120] M. Calin, A. Helth, J.J. Gutierrez Moreno, M. Bönisch, V. Brackmann, L. Giebeler, T. Gemming, C.E. Lekka, A. Gebert, R. Schnettler, J. Eckert, Elastic softening of β -type Ti-Nb alloys by indium (In) additions, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 39 (2014) 162–174.
- [121] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, Y. Li, New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications, *Materials* 7 (2014) 1709–1800.
- [122] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Progress in Materials Science* 54 (2009) 397–425.

- [123] M. Niinomi, Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods, *Science and Technology of Advanced Materials* 4 (2003) 445–454.
- [124] T. Saito, T. Furuta, J.-H. Hwang, S. Kuramoto, K. Nishino, N. Suzuki, R. Chen, A. Yamada, K. Ito, Y. Seno, T. Nonaka, H. Ikehata, N. Nagasako, C. Iwamoto, Y. Ikuhara, T. Sakuma, Multifunctional Alloys Obtained via a Dislocation-Free Plastic Deformation Mechanism, *Science* 300 (2003) 464–467.
- [125] H.Y. Kim, T. Sasaki, K. Okutsu, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Texture and shape memory behavior of Ti–22Nb–6Ta alloy, *Acta Materialia* 54 (2006) 423–433.
- [126] P.J.S. Buenconsejo, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Shape memory behavior of Ti–Ta and its potential as a high-temperature shape memory alloy, *Acta Materialia* 57 (2009) 1068–1077.
- [127] H. Y. Kim, H. Satoru, J. I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Mechanical Properties and Shape Memory Behavior of Ti-Nb Alloys, *Materials Transactions* 45 (2004) 2443–2448.
- [128] A.H. Hussein, M.A.-H. Gepreel, M.K. Gouda, A.M. Hefnawy, S.H. Kandil, Biocompatibility of new Ti-Nb-Ta base alloys, *Materials Science and Engineering. C, Materials for Biological Applications* 61 (2016) 574–578.
- [129] P.S. Nnamchi, C.S. Obayi, I. Todd, M.W. Rainforth, Mechanical and electrochemical characterisation of new Ti-Mo-Nb-Zr alloys for biomedical applications, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 60 (2016) 68–77.
- [130] Y. Al-Zain, H.Y. Kim, H. Hosoda, T.H. Nam, S. Miyazaki, Shape memory properties of Ti–Nb–Mo biomedical alloys, *Acta Materialia* 58 (2010) 4212–4223.
- [131] M. González, E. Salvagni, J.C. Rodríguez-Cabello, E. Rupérez, F.J. Gil, J. Peña, J.M. Manero, A low elastic modulus Ti-Nb-Hf alloy bioactivated with an elastin-like protein-based polymer enhances osteoblast cell adhesion and spreading, *Journal of Biomedical Materials Research. Part A* 101 (2013) 819–826.
- [132] D.C. Zhang, Y.F. Mao, Y.L. Li, J.J. Li, M. Yuan, J.G. Lin, Effect of ternary alloying elements on microstructure and superelasticity of Ti–Nb alloys, *Materials Science and Engineering: A* 559 (2013) 706–710.
- [133] M. Bönisch, M. Calin, J. van Humbeeck, W. Skrotzki, J. Eckert, Factors influencing the elastic moduli, reversible strains and hysteresis loops in martensitic Ti-Nb alloys,

- Materials Science and Engineering. C, Materials for Biological Applications 48 (2015) 511–520.
- [134] A.D. Johnson, Overview of thin film shape memory applications, in: S. Miyazaki, W.M. Huang, Y.Q. Fu (Hrsg.), Thin film shape memory alloys: Fundamentals and device applications, Cambridge University Press, Cambridge, 2009, 261–274.
- [135] M. Shayan, Y. Chun, An overview of thin film nitinol endovascular devices, *Acta Biomaterialia* 21 (2015) 20–34.
- [136] Y. Fu, H. Du, W. Huang, S. Zhang, M. Hu, TiNi-based thin films in MEMS applications: a review, *Sensors and Actuators A: Physical* 112 (2004) 395–408.
- [137] M. Kohl, Shape memory microvalves, in: S. Miyazaki, W.M. Huang, Y.Q. Fu (Hrsg.), Thin film shape memory alloys: Fundamentals and device applications, Cambridge University Press, Cambridge, 2009, 346–369.
- [138] Y.-C. Shu, Theory of SMA thin films for microactuators and micropumps, in: S. Miyazaki, W.M. Huang, Y.Q. Fu (Hrsg.), Thin film shape memory alloys: Fundamentals and device applications, Cambridge University Press, Cambridge, 2009, 275–299.
- [139] K.P. Mohanchandra, G.P. Carman, TiNi thin film devices, in: S. Miyazaki, W.M. Huang, Y.Q. Fu (Hrsg.), Thin film shape memory alloys: Fundamentals and device applications, Cambridge University Press, Cambridge, 2009, 321–345.
- [140] C. Zamponi, R. Lima De Miranda, E. Quandt, Superelastic thin films and applications for medical devices, in: S. Miyazaki, W.M. Huang, Y.Q. Fu (Hrsg.), Thin film shape memory alloys: Fundamentals and device applications, Cambridge University Press, Cambridge, 2009, 370–384.
- [141] N. Choudhary, D. Kaur, Shape memory alloy thin films and heterostructures for MEMS applications: A review, *Sensors and Actuators A: Physical* 242 (2016) 162–181.
- [142] A.D. Johnson, Deposition techniques for TiNi thin film, in: S. Miyazaki, W.M. Huang, Y.Q. Fu (Hrsg.), Thin film shape memory alloys: Fundamentals and device applications, Cambridge University Press, Cambridge, 2009, 88–109.
- [143] B. Winzek, Entwicklung, Herstellung und Charakterisierung von Mikroaktoren mit Formgedächtnisschichten auf der Basis von TiNi. Dissertation, Karlsruhe, 2000.
- [144] H. Cho, S. Miyazaki, TiNi multilayer thin films, in: S. Miyazaki, W.M. Huang, Y.Q. Fu (Hrsg.), Thin film shape memory alloys: Fundamentals and device applications, Cambridge University Press, Cambridge, 2009, 110–123.

- [145] B. Winzek, E. Quandt, Shape-memory Ti-Ni-X-films ($X = \text{Cu, Pd}$) under constraint, *International Journal of Materials Research* 90 (1999) 796–802.
- [146] P.J.S. Buenconsejo, R. Zarnetta, M. Young, H. Brunken, A. Mehta, A. Ludwig, On the mechanism that leads to vanishing thermal hysteresis of the B2-R phase transformation in multilayered (TiNi)/(W) shape memory alloy thin films, *Thin Solid Films* 564 (2014) 79–85.
- [147] P.J.S. Buenconsejo, R. Zarnetta, A. Ludwig, The effects of grain size on the phase transformation properties of annealed (Ti/Ni/W) shape memory alloy multilayers, *Scripta Materialia* 64 (2011) 1047–1050.
- [148] J. Musil, Š. Kos, S. Zenkin, Z. Čiperová, D. Javdošňák, R. Čerstvý, β - ($\text{Me}_1 \text{Me}_2$) and MeN_x films deposited by magnetron sputtering: Novel heterostructural alloy and compound films, *Surface and Coatings Technology* 337 (2018) 75–81.
- [149] E.D. Gonzalez, T.C. Niemeyer, C.R.M. Afonso, P.A.P. Nascente, Ti-Nb thin films deposited by magnetron sputtering on stainless steel, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 34 (2016) 21511.
- [150] S. Achache, S. Lamri, M. Arab Pour Yazdi, A. Billard, M. François, F. Sanchette, Ni-free superelastic binary Ti–Nb coatings obtained by DC magnetron co-sputtering, *Surface and Coatings Technology* 275 (2015) 283–288.
- [151] D. Photiou, N.T. Panagiotopoulos, L. Koutsokeras, G.A. Evangelakis, G. Constantinides, Microstructure and nanomechanical properties of magnetron sputtered Ti – Nb films, *Surface and Coatings Technology* 302 (2016) 310–319.
- [152] J.J. Colin, G. Abadias, A. Michel, C. Jaouen, On the origin of the metastable β -Ta phase stabilization in tantalum sputtered thin films, *Acta Materialia* 126 (2017) 481–493.
- [153] Y. Motemani, P.J.S. Buenconsejo, C. Craciunescu, A. Ludwig, High-Temperature Shape Memory Effect in Ti-Ta Thin Films Sputter Deposited at Room Temperature, *Advanced Materials Interfaces* 1 (2014) 1400019.
- [154] Y. Motemani, P.M. Kadletz, B. Maier, R. Rynko, C. Somsen, A. Paulsen, J. Frenzel, W.W. Schmahl, G. Eggeler, A. Ludwig, Microstructure, Shape Memory Effect and Functional Stability of $\text{Ti}_{67}\text{Ta}_{33}$ Thin Films, *Advanced Engineering Materials* 17 (2015) 1425–1433.
- [155] J. Musil, A.J. Bell, J. Vlček, T. Hurkmans, Formation of high temperature phases in sputter deposited Ti-based films below 100 °C, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 14 (1996) 2247–2250.

- [156] M.G. Rodríguez-Hernández, O. Jiménez, F. Alvarado-Hernández, M. Flores, E. Andrade, C.E. Canto, C. Ávila, F. Espinoza-Beltrán, The effect of C content on the mechanical properties of Ti-Zr coatings, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 49 (2015) 269–276.
- [157] F. Zhang, C. Li, M. Yan, J. He, Y. Yang, F. Yin, Microstructure and nanomechanical properties of co-deposited Ti-Cr films prepared by magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 325 (2017) 636–642.
- [158] L. Wan, X.-x. Yu, G.B. Thompson, Phase stability and in situ growth stresses in Ti/Nb thin films, *Acta Materialia* 80 (2014) 490–497.
- [159] L. Wan, G. Thompson, BCC stabilization and growth stress behavior in Ti/V multilayers, *Thin Solid Films* 616 (2016) 555–561.
- [160] D.A. Tallarico, A.L. Gobbi, P.I. Paulin Filho, M.E.H. Maia da Costa, P.A.P. Nascente, Growth and surface characterization of TiNbZr thin films deposited by magnetron sputtering for biomedical applications, *Materials Science and Engineering. C, Materials for Biological Applications* 43 (2014) 45–49.
- [161] D.A. Tallarico, A.L. Gobbi, P.I.P. Filho, A. Galtayries, P.A.P. Nascente, Surface characterization of Zr/Ti/Nb tri-layered films deposited by magnetron sputtering on Si(111) and stainless steel substrates, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 30 (2012) 51505.
- [162] E. Frutos, M. Karlík, J.A. Jiménez, H. Langhansová, J. Lieskovská, T. Polcar, Development of new β/α'' -Ti-Nb-Zr biocompatible coating with low Young's modulus and high toughness for medical applications, *Materials and Design* 142 (2018) 44–55.
- [163] S. Achache, S. Lamri, A. Alhussein, A. Billard, M. François, F. Sanchette, Gum Metal thin films obtained by magnetron sputtering of a Ti-Nb-Zr-Ta target, *Materials Science and Engineering: A* 673 (2016) 492–502.
- [164] S. Achache, A. Alhussein, S. Lamri, M. François, F. Sanchette, C. Pulgarin, J. Kiwi, S. Rtimi, Sputtered Gum metal thin films showing bacterial inactivation and biocompatibility, *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces* 146 (2016) 687–691.
- [165] A.C. Hee, H. Cao, Y. Zhao, S.S. Jamali, A. Bendavid, P.J. Martin, Cytocompatible tantalum films on Ti₆Al₄V substrate by filtered cathodic vacuum arc deposition, *Bioelectrochemistry* 122 (2018) 32–39.
- [166] M. Mazur, M. Kalisz, D. Wojcieszak, M. Grobelny, P. Mazur, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, Determination of structural, mechanical and corrosion properties of Nb₂O₅ and (Nb_yCu_{1-y})O_x thin films deposited on Ti₆Al₄V alloy substrates for dental implant

- applications, *Materials Science and Engineering. C, Materials for Biological Applications* 47 (2015) 211–221.
- [167] F. Yildiz, A.F. Yetim, A. Alsaran, A. Çelik, İ. Kaymaz, İ. Efeoğlu, Plain and fretting fatigue behavior of Ti₆Al₄V alloy coated with TiAlN thin film, *Tribology International* 66 (2013) 307–314.
- [168] J. Li, H. Zhang, A. Fan, B. Tang, Tribological properties characterization of Ti/Cu/N Thin films prepared by DC magnetron sputtering on titanium alloy, *Surface and Coatings Technology* 294 (2016) 30–35.
- [169] R.W.Y. Poon, K.W.K. Yeung, X.Y. Liu, P.K. Chu, C.Y. Chung, W.W. Lu, K.M.C. Cheung, D. Chan, Carbon plasma immersion ion implantation of nickel-titanium shape memory alloys, *Biomaterials* 26 (2005) 2265–2272.
- [170] Y. Cheng, Y.F. Zheng, The corrosion behavior and hemocompatibility of TiNi alloys coated with DLC by plasma based ion implantation, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 4543–4548.
- [171] J.H. Sui, W. Cai, Effect of diamond-like carbon (DLC) on the properties of the NiTi alloys, *Diamond and Related Materials* 15 (2006) 1720–1726.
- [172] R. Hauert, K. Thorwarth, G. Thorwarth, An overview on diamond-like carbon coatings in medical applications, *Surface and Coatings Technology* 233 (2013) 119–130.
- [173] C. Heßing, J. Frenzel, M. Pohl, S. Shabalovskaya, Effect of martensitic transformation on the performance of coated NiTi surfaces, *Materials Science and Engineering: A* 486 (2008) 461–469.
- [174] H.F. Zhang, Y. Cheng, Y.F. Zheng, Modification of biomedical NiTi shape memory alloy by TiC/Ti films using PIIID, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 6857–6860.
- [175] D. Roman, J.C. Bernardi, C.D. Boeira, F.S. de Souza, A. Spinelli, C.A. Figueroa, R.L.O. Basso, Nanomechanical and electrochemical properties of ZrN coated NiTi shape memory alloy, *Surface and Coatings Technology* 206 (2012) 4645–4650.
- [176] D. Yang, X. Lü, Y. Hong, T. Xi, D. Zhang, The molecular mechanism for effects of TiN coating on NiTi alloy on endothelial cell function, *Biomaterials* 35 (2014) 6195–6205.
- [177] A.L. Shao, Y. Cheng, Y. Zhou, M. Li, T.F. Xi, Y.F. Zheng, S.C. Wei, D.Y. Zhang, Electrochemistry properties of multilayer TiN/Ti coatings on NiTi alloy for cardiac occluder application, *Surface and Coatings Technology* 228 (2013) 257–261.

- [178] T. Sun, L.-P. Wang, M. Wang, H.-W. Tong, W.W. Lu, PIIID-formed (Ti, O)/Ti, (Ti, N)/Ti and (Ti, O, N)/Ti coatings on NiTi shape memory alloy for medical applications, *Materials Science and Engineering. C, Materials for Biological Applications* 32 (2012) 1469–1479.
- [179] X. Wang, F. Liu, Y. Song, Z. Liu, Di Qin, Structure and properties of Al₂O₃ coatings formed on NiTi alloy by cathodic plasma electrolytic deposition, *Surface and Coatings Technology* 285 (2016) 128–133.
- [180] K. McNamara, O. Kolaj-Robin, S. Belochapkine, F. Laffir, A.A. Gandhi, S.A.M. To-fail, Surface chemistry and cytotoxicity of reactively sputtered tantalum oxide films on NiTi plates, *Thin Solid Films* 589 (2015) 1–7.
- [181] Y. Cheng, W. Cai, H.T. Li, Y.F. Zheng, L.C. Zhao, Surface characteristics and corrosion resistance properties of TiNi shape memory alloy coated with Ta, *Surface and Coatings Technology* 186 (2004) 346–352.
- [182] Y. Zhou, M. Li, Y. Cheng, Y.F. Zheng, T.F. Xi, S.C. Wei, Tantalum coated NiTi alloy by PIIID for biomedical application, *Surface and Coatings Technology* 228 (2013) 2-6.
- [183] C. Park, S. Kim, H.-E. Kim, T.-S. Jang, Mechanically stable tantalum coating on a nano-roughened NiTi stent for enhanced radiopacity and biocompatibility, *Surface and Coatings Technology* 305 (2016) 139–145.
- [184] C. Bechtold, R. Lima de Miranda, C. Chluba, C. Zamponi, E. Quandt, Method for Fabricating Miniaturized NiTi Self-Expandable Thin Film Devices with Increased Radiopacity, *Shape Memory and Superelasticity* 2 (2016) 391–398.
- [185] H. Li, Y. Zheng, Y.T. Pei, J.T.M. de Hosson, TiNi shape memory alloy coated with tungsten: a novel approach for biomedical applications, *Journal of Materials Science. Materials in Medicine* 25 (2014) 1249–1255.
- [186] M.K. Small, W.D. Nix, Analysis of the accuracy of the bulge test in determining the mechanical properties of thin films, *Journal of Materials Research* 7 (1992) 1553–1563.
- [187] J.J. Vlassak, W.D. Nix, A new bulge test technique for the determination of Young's modulus and Poisson's ratio of thin films, *Journal of Materials Research* 7 (1992) 3242–3249.
- [188] O. Tabata, K. Kawahata, S. Sugiyama, I. Igarashi, Mechanical property measurements of thin films using load-deflection of composite rectangular membranes, *Sensors and Actuators* 20 (1989) 135–141.

- [189] E.W. Schweitzer, M. Göken, In situ bulge testing in an atomic force microscope: Microdeformation experiments of thin film membranes, *Journal of Materials Research* 22 (2007) 2902–2911.
- [190] M. Ghanem, M. Göken, B. Merle, Plane-strain bulge testing of thin films under compressive residual stresses, *Surface and Coatings Technology* 327 (2017) 167–173.
- [191] H. Javed, B. Merle, E. Preiß, R. Hivet, A. Benedetto, M. Göken, Mechanical characterization of metallic thin films by bulge and scratch testing, *Surface and Coatings Technology* 289 (2016) 69–74.
- [192] Y. Xiang, X. Chen, J.J. Vlassak, Plane-strain Bulge Test for Thin Films, *Journal of Materials Research* 20 (2005) 2360–2370.
- [193] E.I. Preiß, B. Merle, M. Göken, Understanding the extremely low fracture toughness of freestanding gold thin films by in-situ bulge testing in an AFM, *Materials Science and Engineering: A* 691 (2017) 218–225.
- [194] A.J. Kalkman, A.H. Verbruggen, G.C.A.M. Janssen, Young's modulus measurements and grain boundary sliding in free-standing thin metal films, *Applied Physics Letters* 78 (2001) 2673–2675.
- [195] S. Kamat, *Experimental Techniques for the Measurement of Mechanical Properties of Materials Used in Microelectromechanical Systems*, *Defence Science Journal* 59 (2009) 605–615.
- [196] M.A. Haque, M.T.A. Saif, A review of MEMS-based microscale and nanoscale tensile and bending testing, *Experimental Mechanics* 43 (2003) 248–255.
- [197] T. Tsuchiya, O. Tabata, J. Sakata, Y. Taga, Specimen size effect on tensile strength of surface-micromachined polycrystalline silicon thin films, *Journal of Microelectromechanical Systems* 7 (1998) 106–113.
- [198] W.N. Sharpe, K.M. Jackson, K.J. Hemker, Z. Xie, Effect of specimen size on Young's modulus and fracture strength of polysilicon, *Journal of Microelectromechanical Systems* 10 (2001) 317–326.
- [199] J. Kovac, H.-R. Stock, B. Köhler, H. Bomas, H.-W. Zoch, Tensile properties of magnetron sputtered aluminum–scandium and aluminum–zirconium thin films: A comparative study, *Surface and Coatings Technology* 215 (2013) 369–375.
- [200] M.P. de Boer, F.W. DelRio, M.S. Baker, On-chip test structure suite for free-standing metal film mechanical property testing, Part I – Analysis, *Acta Materialia* 56 (2008) 3344–3352.

- [201] S. Gravier, M. Coulombier, A. Safi, N. Andre, A. Boe, J.-P. Raskin, T. Pardoën, New On-Chip Nanomechanical Testing Laboratory - Applications to Aluminum and Polysilicon Thin Films, *Journal of Microelectromechanical Systems* 18 (2009) 555–569.
- [202] D. Leisen, R. Rusanov, F. Rohlfig, T. Fuchs, C. Eberl, H. Riesch-Oppermann, O. Kraft, Mechanical characterization between room temperature and 1000 °C of SiC free-standing thin films by a novel high-temperature micro-tensile setup, *The Review of Scientific Instruments* 86 (2015) 55104.
- [203] H. Huang, F. Spaepen, Tensile testing of free-standing Cu, Ag and Al thin films and Ag/Cu multilayers, *Acta Materialia* 48 (2000) 3261–3269.
- [204] K. Matoy, H. Schönherr, T. Detzel, T. Schöberl, R. Pippan, C. Motz, G. Dehm, A comparative micro-cantilever study of the mechanical behavior of silicon based passivation films, *Thin Solid Films* 518 (2009) 247–256.
- [205] M.D. Uchic, D.M. Dimiduk, J.N. Florando, W.D. Nix, Sample dimensions influence strength and crystal plasticity, *Science* 305 (2004) 986–989.
- [206] K. Abbas, Z.C. Leseman, T.J. Mackin, Ultra Low Cycle Fatigue of Axisymmetric Freestanding Nanoscale Gold Films, in: *Volume 11: Micro and Nano Systems, Parts A and B*, ASME, November 11–15, 2007, 91–97.
- [207] A. Wimmer, A. Leitner, T. Detzel, W. Robl, W. Heinz, R. Pippan, G. Dehm, Damage evolution during cyclic tension–tension loading of micron-sized Cu lines, *Acta Materialia* 67 (2014) 297–307.
- [208] T. Li, Z. Suo, Deformability of thin metal films on elastomer substrates, *International Journal of Solids and Structures* 43 (2006) 2351–2363.
- [209] S.P. Lacour, D. Chan, S. Wagner, T. Li, Z. Suo, Mechanisms of reversible stretchability of thin metal films on elastomeric substrates, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 204103.
- [210] P.A. Gruber, E. Arzt, R. Spolenak, Brittle-to-ductile transition in ultrathin Ta/Cu film systems, *Journal of Materials Research* 24 (2009) 1906–1918.
- [211] Y. Xiang, T. Li, Z. Suo, J.J. Vlassak, High ductility of a metal film adherent on a polymer substrate, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 161910.
- [212] T. Li, Z. Huang, Z. Suo, S.P. Lacour, S. Wagner, Stretchability of thin metal films on elastomer substrates, *Applied Physics Letters* 85 (2004) 3435–3437.
- [213] M.J. Cordill, A.A. Taylor, Thickness effect on the fracture and delamination of titanium films, *Thin Solid Films* 589 (2015) 209–214.

-
- [214] S. Djaziri, P.-O. Renault, E. Le Bourhis, P. Goudeau, D. Faurie, G. Geandier, C. Mocuta, D. Thiaudière, Comparative study of the mechanical properties of nanostructured thin films on stretchable substrates, *Journal of Applied Physics* 116 (2014) 93504.
- [215] A. Pineau, A. Amine Benzerga, T. Pardoen, Failure of metals III: Fracture and fatigue of nanostructured metallic materials, *Acta Materialia* 107 (2016) 508–544.
- [216] W. He, P. Goudeau, E. Le Bourhis, P.-O. Renault, J.C. Dupré, P. Doumalin, S. Wang, Study on Young's modulus of thin films on Kapton by microtensile testing combined with dual DIC system, *Surface and Coatings Technology* 308 (2016) 273–279.
- [217] D.S. Rickerby, A review of the methods for the measurement of coating-substrate adhesion, *Surface and Coatings Technology* 36 (1988) 541–557.
- [218] S.J. Bull, Failure modes in scratch adhesion testing, *Surface and Coatings Technology* 50 (1991) 25–32.
- [219] S.J. Bull, E.G. Berasetegui, An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing, *Tribology International* 39 (2006) 99–114.
- [220] Y. Xie, H.M. Hawthorne, Effect of contact geometry on the failure modes of thin coatings in the scratch adhesion test, *Surface and Coatings Technology* 155 (2002) 121–129.
- [221] J. Malzbender, J.M.J. den Toonder, A.R. Balkenende, G. de With, Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nano-particle-filled sol-gel coatings on glass, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 36 (2002) 47–103.
- [222] T. Sander, S. Tremmel, S. Wartzack, A modified scratch test for the mechanical characterization of scratch resistance and adhesion of thin hard coatings on soft substrates, *Surface and Coatings Technology* 206 (2011) 1873–1878.
- [223] H. Pelletier, T. Roland, C. Gauthier, Multi-scale mechanical analysis of thin titanium layer on UHMWPE substrates for biomedical applications, *Procedia Engineering* 10 (2011) 2839–2844.
- [224] T. Nsongo, M. Gillet, Adhesion characterization of titanium and titanium nitride thin coatings on metals using the scratch test, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 15 (1995) 191–196.
- [225] M. Cailler, A. Ouis, P.J. Schultz, P.J. Simpson, Adhesion strength of copper thin-films to a E24 carbon steel: effects of substrate surface ion bombardment etching, *Journal of Adhesion Science and Technology* 7 (1993) 141–157.

- [226] M.F. Doerner, W.D. Nix, Stresses and deformation processes in thin films on substrates, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 14 (1988) 225–268.
- [227] W.D. Nix, Metallic thin films: stresses and mechanical properties, in: K. Barmak, K. Coffey (Hrsg.), *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications*, Woodhead Publishing, Cambridge et al., 2014, 353–421.
- [228] J.A. Thornton, J. Tabock, D.W. Hoffman, Internal stresses in metallic films deposited by cylindrical magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 64 (1979) 111–119.
- [229] D.A. Lucca, K. Herrmann, M.J. Klopstein, Nanoindentation: Measuring methods and applications, *CIRP Annals* 59 (2010) 803–819.
- [230] A.C. Fischer-Cripps, Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 4153–4165.
- [231] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research* 7 (1992) 1564–1583.
- [232] J. Hay, B. Crawford, Measuring substrate-independent modulus of thin films, *Journal of Materials Research* 26 (2011) 727–738.
- [233] M.F. Doerner, W.D. Nix, A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments, *Journal of Materials Research* 1 (1986) 601–609.
- [234] R.B. King, Elastic analysis of some punch problems for a layered medium, *International Journal of Solids and Structures* 23 (1987) 1657–1664.
- [235] T.W. Shield, D.B. Bogy, Some Axisymmetric Problems for Layered Elastic Media: Part I—Multiple Region Contact Solutions for Simply-Connected Indenters, *Journal of Applied Mechanics* 56 (1989) 798.
- [236] E. Broitman, Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview, *Tribology Letters* 65 (2017) 581–599.
- [237] R. Saha, W.D. Nix, Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation, *Acta Materialia* 50 (2002) 23–38.
- [238] S. Han, R. Saha, W.D. Nix, Determining hardness of thin films in elastically mismatched film-on-substrate systems using nanoindentation, *Acta Materialia* 54 (2006) 1571–1581.
- [239] DIN EN ISO 14577-4, Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter – Teil 4: Prüfverfahren für metallische und nicht-metallische Schichten, Beuth, Berlin, 2007.

- [240] J. Hay, P. Agee, E. Herbert, Continuous Stiffness Measurement during Instrumented Indentation Testing, *Experimental Techniques* 34 (2010) 86–94.
- [241] A. Bolshakov, G.M. Pharr, Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques, *Journal of Materials Research* 13 (1998) 1049–1058.
- [242] R. Schwaiger, B. Moser, M. Dao, N. Chollacoop, S. Suresh, Some critical experiments on the strain-rate sensitivity of nanocrystalline nickel, *Acta Materialia* 51 (2003) 5159–5172.
- [243] H. Li, Y. Liang, L. Zhao, J. Hu, S. Han, J. Lian, Mapping the strain-rate and grain-size dependence of deformation behaviors in nanocrystalline face-centered-cubic Ni and Ni-based alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 709 (2017) 566–574.
- [244] S. Pathak, S.R. Kalidindi, Spherical nanoindentation stress–strain curves, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 91 (2015) 1–36.
- [245] J. Romero, A. Lousa, J. Esteve, E. Martinez, Nanoindentation stress-strain curves as a method for thin-film complete mechanical characterization: application to nanometric CrN/Cr multilayer coatings, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 77 (2003) 419–427.
- [246] M. Hommel, O. Kraft, E. Arzt, A new method to study cyclic deformation of thin films in tension and compression, *Journal of Materials Research* 14 (1999) 2373–2376.
- [247] B.-J. Kim, H.-A.-S. Shin, S.-Y. Jung, Y. Cho, O. Kraft, I.-S. Choi, Y.-C. Joo, Crack nucleation during mechanical fatigue in thin metal films on flexible substrates, *Acta Materialia* 61 (2013) 3473–3481.
- [248] H. Wei, P.-O. Renault, E. Le Bourhis, S. Wang, P. Goudeau, Cyclic testing of thin Ni films on a pre-tensile compliant substrate, *Materials Science and Engineering: A* 695 (2017) 112–119.
- [249] R. Schwaiger, G. Dehm, O. Kraft, Cyclic deformation of polycrystalline Cu films, *Philosophical Magazine* 83 (2003) 693–710.
- [250] G.P. Zhang, C.A. Volkert, R. Schwaiger, P. Wellner, E. Arzt, O. Kraft, Length-scale-controlled fatigue mechanisms in thin copper films, *Acta Materialia* 54 (2006) 3127–3139.
- [251] G.-D. Sim, Y. Hwangbo, H.-H. Kim, S.-B. Lee, J.J. Vlassak, Fatigue of polymer-supported Ag thin films, *Scripta Materialia* 66 (2012) 915–918.

- [252] R. Schwaiger, O. Kraft, Size effects in the fatigue behavior of thin Ag films, *Acta Materialia* 51 (2003) 195–206.
- [253] W. Heinz, R. Pippan, G. Dehm, Investigation of the fatigue behavior of Al thin films with different microstructure, *Materials Science and Engineering: A* 527 (2010) 7757–7763.
- [254] R.C. Cammarata, Dynamic aspects regarding the mechanical behavior of multilayered thin films and their measurements, *Scripta Materialia* 50 (2004) 751–755.
- [255] M. Reuter, *Methodik der Werkstoffauswahl*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2014.
- [256] U. Holzwarth, N. Gibson, The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation', *Nature Nanotechnology* 6 (2011) 534.
- [257] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research* 19 (2004) 3–20.
- [258] DIN EN ISO 14577-1, Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter Teil 1: Prüfverfahren, Beuth, Berlin, 2003.
- [259] DIN EN ISO 14577-2, Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter Teil 2: Prüfung und Kalibrierung der Prüfmaschine, Beuth, Berlin, 2003.
- [260] ASTM F2516 – 14, Standard Test Method for Tension Testing of Nickel-Titanium Superelastic Materials, ASTM International, West Conshohocken, 2015.
- [261] S.W. Robertson, A.R. Pelton, R.O. Ritchie, Mechanical fatigue and fracture of Nitinol, *International Materials Reviews* 57 (2012) 1–37.
- [262] G.C.A.M. Janssen, Stress and strain in polycrystalline thin films, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6654–6664.
- [263] ASTM F2004 - 05, Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis, ASTM International, West Conshohocken, 2010.
- [264] NETZSCH-Gerätebau GmbH, Funktionsprinzip einer Wärmestrom DSC, <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/landing-pages/funktionsprinzip-einer-waermestrom-dsc/#>, 2018 (zugegriffen am 03.05.2019).
- [265] F. Seifried, H. Leiste, R. Schwaiger, S. Ulrich, H.J. Seifert, M. Stueber, Structure, morphology and selected mechanical properties of magnetron sputtered (Mo, Ta, Nb)

- thin films on NiTi shape memory alloys, *Surface and Coatings Technology* 347 (2018) 379–389.
- [266] S. Seltzer, *Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients*, NIST Standard Reference Database 126, National Institute of Standards and Technology.
- [267] T. Jörg, D. Music, F. Hauser, M.J. Cordill, R. Franz, H. Köstenbauer, J. Winkler, J.M. Schneider, C. Mitterer, Deformation behavior of Re alloyed Mo thin films on flexible substrates: In situ fragmentation analysis supported by first-principles calculations, *Scientific Reports* 7 (2017) 7374–7384.
- [268] F. Macionczyk, W. Brückner, Tensile testing of AlCu thin films on polyimide foils, *Journal of Applied Physics* 86 (1999) 4922–4929.
- [269] F. Gontad, A. Lorusso, M. Panareo, A.G. Monteduro, G. Maruccio, E. Broitman, A. Perrone, Nanomechanical and electrical properties of Nb thin films deposited on Pb substrates by pulsed laser deposition as a new concept photocathode for superconductor cavities, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 804 (2015) 132–136.
- [270] N. Bourne, *Materials in mechanical extremes: Fundamentals and applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2013.
- [271] I.L. Shabalin, *Ultra-High Temperature Materials I*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2014.
- [272] ASM International, *Atlas of Stress-Strain Curves*, 2te Aufl., ASM International, Materials Park, Ohio, 2002.
- [273] G. Abadias, S. Dub, R. Shmegeera, Nanoindentation hardness and structure of ion beam sputtered TiN, W and TiN/W multilayer hard coatings, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 6538–6543.
- [274] H. Holleck, Material selection for hard coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 4 (1986) 2661–2669.
- [275] H. Holleck, Basic principles of specific applications of ceramic materials as protective layers, *Surface and Coatings Technology* 43-44 (1990) 245–258.
- [276] K.N. Melton, O. Mercier, Fatigue of NiTi thermoelastic martensites, *Acta Metallurgica* 27 (1979) 137–144.
- [277] L.F. Coffin jr., *Study of the effects of cyclic thermal stresses on a ductile metal*, Knolls Atomic Power Laboratory, Schenectady, New York, 1953.

- [278] S.S. Manson, Behavior of Materials Under Conditions of Thermal Stress, NACA Annual Report 40 (1956) 317–350.
- [279] J. Rösler, H. Harders, M. Bäker, Mechanisches Verhalten der Werkstoffe, 2te Aufl., Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2007.
- [280] H. Aboulfadl, F. Seifried, M. Stüber, F. Mücklich, Interdiffusion in as-deposited Ni/Ti multilayer thin films analyzed by atom probe tomography, *Materials Letters* 236 (2019) 92–95.
- [281] F. Ostermann, Anwendungstechnologie Aluminium, 3te Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [282] A. Hoppe, Periodensystem der Elemente, <http://www.periodensystem.info/>, 2018 (zugegriffen am 03.05.2019).
- [283] W.B. Pearson, The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1972.
- [284] A.M. Hofer, G. Mori, A. Fian, J. Winkler, C. Mitterer, Improvement of oxidation and corrosion resistance of Mo thin films by alloying with Ta, *Thin Solid Films* 599 (2016) 1–6.
- [285] T. Jörg, M.J. Cordill, R. Franz, O. Glushko, J. Winkler, C. Mitterer, The electro-mechanical behavior of sputter-deposited Mo thin films on flexible substrates, *Thin Solid Films* 606 (2016) 45–50.
- [286] V. Chawla, R. Jayaganthan, A.K. Chawla, R. Chandra, Morphological study of magnetron sputtered Ti thin films on silicon substrate, *Materials Chemistry and Physics* 111 (2008) 414–418.
- [287] E.A.I. Ellis, M. Chmielus, S.P. Baker, Effect of sputter pressure on Ta thin films: Beta phase formation, texture, and stresses, *Acta Materialia* 150 (2018) 317–326.
- [288] J. Alami, P. Eklund, J.M. Andersson, M. Lattemann, E. Wallin, J. Bohlmark, P. Persson, U. Helmersson, Phase tailoring of Ta thin films by highly ionized pulsed magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3434–3438.
- [289] A.F. Jankowski, J.P. Hayes, C.K. Saw, Dimensional attributes in enhanced hardness of nanocrystalline Ta–V nanolaminates, *Philosophical Magazine* 87 (2007) 2323–2334.
- [290] M.Z. Wei, Z.H. Cao, J. Shi, G.J. Pan, L.J. Xu, X.K. Meng, Anomalous plastic deformation in nanoscale Cu/Ta multilayers, *Materials Science and Engineering: A* 598 (2014) 355–359.

- [291] K. Fu, L.R. Sheppard, L. Chang, X. An, C. Yang, L. Ye, Length-scale-dependent nanoindentation creep behaviour of Ti/Al multilayers by magnetron sputtering, *Materials Characterization* 139 (2018) 165–175.
- [292] E.G. Fu, N. Li, A. Misra, R.G. Hoagland, H. Wang, X. Zhang, Mechanical properties of sputtered Cu/V and Al/Nb multilayer films, *Materials Science and Engineering: A* 493 (2008) 283–287.
- [293] E. Chason, P.R. Guduru, Tutorial: Understanding residual stress in polycrystalline thin films through real-time measurements and physical models, *Journal of Applied Physics* 119 (2016) 191101.
- [294] A. Datye, H.-T. Lin, Energy analysis of spherical and Berkovich indentation contact damage in commercial polycrystalline silicon carbide, *Ceramics International* 43 (2017) 800–809.
- [295] G.P. Zhang, C.A. Volkert, R. Schwaiger, R. Mönig, O. Kraft, Fatigue and thermal fatigue damage analysis of thin metal films, *Microelectronics Reliability* 47 (2007) 2007–2013.
- [296] M.Z. Wei, J. Shi, Y.J. Ma, Z.H. Cao, X.K. Meng, The ultra-high enhancement of hardness and elastic modulus in Ag/Nb multilayers, *Materials Science and Engineering: A* 651 (2016) 155–159.
- [297] R.C. Cammarata, J. Sieradzki, Effects of surface stress on the elastic moduli of thin films and superlattices, *Physical review letters* 62 (1989) 2005–2008.
- [298] A.F. Jankowski, Modelling the supermodulus effect in metallic multilayers, *Journal of Physics F: Metal Physics* 18 (1988) 413–427.
- [299] B.M. Davis, D.N. Seidman, A. Moreau, J.B. Ketterson, J. Mattson, M. Grimsditch, “Supermodulus effect” in Cu/Pd and Cu/Ni superlattices, *Physical Review B* 43 (1991) 9304–9307.
- [300] J.A. Bell, W.R. Bennett, R. Zannoni, G.I. Stegeman, C.M. Falco, F. Nizzoli, Elastic constants of Mo/Ta superlattices measured by Brillouin scattering, *Physical Review B* 35 (1987) 4127–4130.
- [301] Q. Zhou, S. Zhang, X. Wei, F. Wang, P. Huang, K. Xu, Improving the crack resistance and fracture toughness of Cu/Ru multilayer thin films via tailoring the individual layer thickness, *Journal of Alloys and Compounds* 742 (2018) 45–53.
- [302] H.M. Zbib, C.T. Overman, F. Akasheh, D. Bahr, Analysis of plastic deformation in nanoscale metallic multilayers with coherent and incoherent interfaces, *International Journal of Plasticity* 27 (2011) 1618–1639.

-
- [303] L. Fang, L. Friedman, Analytic treatment of metallic multilayer strength at all length scales: Influence of dislocation sources, *Acta Materialia* 55 (2007) 1505–1514.
- [304] Y.L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti–Ta alloys for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: A* 371 (2004) 283–290.
- [305] H. Föll, *Grundlagen der Materialwissenschaft: Skript*, Kiel, 2018.
- [306] J.-Y. Kim, D. Jang, J.R. Greer, Tensile and compressive behavior of tungsten, molybdenum, tantalum and niobium at the nanoscale, *Acta Materialia* 58 (2010) 2355–2363.
- [307] S. Min Han, G. Feng, J. Young Jung, H. Joon Jung, J.R. Groves, W.D. Nix, Y. Cui, Critical-temperature/Peierls-stress dependent size effects in body centered cubic nanopillars, *Applied Physics Letters* 102 (2013) 41910.
- [308] S. Shao, H.M. Zbib, I. Mastorakos, D.F. Bahr, Effect of Interfaces in the Work Hardening of Nanoscale Multilayer Metallic Composites During Nanoindentation: A Molecular Dynamics Investigation, *Journal of Engineering Materials and Technology* 135 (2013) 21001.
- [309] B.-Y. Liu, J. Wang, B. Li, L. Lu, X.-Y. Zhang, Z.-W. Shan, J. Li, C.-L. Jia, J. Sun, E. Ma, Twinning-like lattice reorientation without a crystallographic twinning plane, *Nature Communications* 5 (2014) 3297–3303.
- [310] J.W. Hutchinson, A.G. Evans, Mechanics of materials: top-down approaches to fracture, *Acta Materialia* 48 (2000) 125–135.

Lebenslauf

M. Sc. Fabian Seifried

geb. am 09.08.1989 in Pforzheim, Deutschland

- seit 10 / 18 Ingenieur der Oberflächentechnik bei der Notter GmbH in Ölbronn,
Deutschland
- 06 / 15 – 06 / 18: Doktorand am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte
Werkstoffphysik (IAM-AWP), Karlsruher Institut für Technologie
(KIT), Abteilung Stoffverbunde und Dünnschichten, Gruppe
Hochleistungsschutzschichten
- 09 / 13 – 02 / 15: Studium Maschinenbau mit dem Schwerpunkt „Werkstoffe und
Oberflächen“ (M. Sc.) an der Hochschule Mannheim, Deutschland
- 10 / 09 – 06 / 13: Studium Wirtschaftsingenieurwesen mit dem Schwerpunkt
„General Management“ (B. Sc.) an der Hochschule Pforzheim,
Deutschland
- 09 / 00 – 07 / 09: Allgemeine Hochschulreife am Hilda-Gymnasium in Pforzheim,
Deutschland

Liste wissenschaftlicher Veröffentlichungen

ISI-referierte Publikationen:

H. Aboulfadl, F. Seifried, M. Stüber, F. Mücklich, Interdiffusion in as-deposited Ni/Ti multilayer thin films analyzed by atom probe tomography, *Materials Letters* 236 (2019) 92–95.

F. Seifried, H. Leiste, R. Schwaiger, S. Ulrich, H.J. Seifert, M. Stueber, Structure, morphology and selected mechanical properties of magnetron sputtered (Mo, Ta, Nb) thin films on NiTi shape memory alloys, *Surface and Coatings Technology* 347 (2018) 379–389.

M. Dries, M. Obermair, S. Hettler, P. Hermann, K. Seemann, F. Seifried, S. Ulrich, R. Fischer, D. Gerthsen, Oxide-free aC/Zr_{0.65}Al_{0.075}Cu_{0.275}/aC phase plates for transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy* 189 (2018) 39–45.

Vorträge auf internationalen Konferenzen:

F. Seifried, H. Riedl, S. Baumgaertner, H. Leiste, R. Schwaiger, S. Ulrich, H. J. Seifert, P. H. Mayrhofer, M. Stueber, Magnetron Sputtering of Refractory Metal Thin Films on NiTi Shape Memory Alloy Sheets, 45th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF), San Diego, 23. - 27. April 2018.

F. Seifried, H. Riedl, H. Leiste, R. Schwaiger, S. Ulrich, P. H. Mayrhofer, M. Stueber, Magnetron sputtered refractory metal thin films on NiTi and their influence on the phase transition behavior of NiTi, DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, Berlin, 11. - 16. März 2018.

F. Seifried, H. Leiste, R. Schwaiger, S. Ulrich, H. J. Seifert, M. Stueber, Microstructure and mechanical behavior of magnetron sputtered Ta, Nb and Mo thin films on NiTi and Si substrates, 21. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Bremen, 5. - 7. Juli 2017.

Anhang

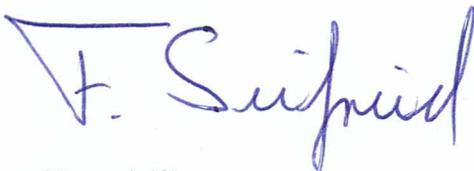
Eidesstattliche Versicherung

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 5 Absatz 2 Ziffer 2 der Promotionsordnung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) für die KIT-Fakultät für Maschinenbau:

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Entwicklung metallischer PVD-Schichten für NiTi-Substrate mit großer Verformbarkeit“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Erklärung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Erklärung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Kieselbronn, den 31.07.2019



(Unterschrift)