

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6467

**Entwicklung, Herstellung und Charakterisierung von
Mikroaktoren mit Formgedächtnisschichten auf der Basis
von TiNi***

Bernhard Winzek

Institut für Materialforschung
Programm Mikrosystemtechnik

*Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2000

**Entwicklung, Herstellung und Charakterisierung von
Mikroaktoren mit Formgedächtnisschichten auf der Basis
von TiNi**

Zur Erlangung des akademischen Grades
eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte

Dissertation

von

Bernhard Winzek

Diplom-Physiker
aus Heilbronn

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 2000

Hauptreferent: Prof. Dr. H. Holleck
Korreferent: Prof. Dr. V. Saile

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Herstellung von Formgedächtnisschichten der Legierungssysteme Ti-Ni, Ti-(Ni,Cu), Ti-(Ni,Pd) und Ti-(Ni,Pd,Cu) mit dem DC-Magnetron-sputterverfahren, ihre Charakterisierung und die Optimierung der Herstellungsbedingungen hinsichtlich der Anwendung in der Mikrosystemtechnik.

Die Übergangstemperaturen von freitragenden Formgedächtnisschichten wurden kalorimetrisch bestimmt. Die darin enthaltenen Phasen und das Gefüge wurden mittels Röntgenbeugung, Untersuchungen mit der Mikrosonde und transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen analysiert.

Die untersuchten Schichten zeigen prinzipiell das gleiche Transformationsverhalten wie Kompaktwerkstoffe, die Übergangstemperaturen hängen jedoch stark von der Anlasstemperatur zur Kristallisation der amorph abgeschiedenen Schichten ab. Als Ursache für dieses Verhalten konnten Ti-reiche Ausscheidungen ermittelt werden, deren Keimbildung bei der Kristallisation gegenüber der Matrix-Phase unter anderem durch Kontamination mit Sauerstoff begünstigt wird.

Den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bilden Verbunde aus den genannten Formgedächtnisschichten und Mo-, $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ - und Si-Substraten. Zu deren Charakterisierung wurde ein Messaufbau konstruiert, der die Messung der temperaturabhängigen Auslenkung der Formgedächtnisverbunde ermöglicht. Mithilfe dieses Aufbaus konnten deutliche Veränderungen der Hystereseform und Hysteresebreite der martensitischen Transformation mit dem Spannungszustand der Formgedächtnisschichten in den Verbunden festgestellt werden. Bei geeigneter Wahl der Temperaturgrenzen der temperaturabhängigen Messungen verschwindet die Hysterese von $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ und $\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$ -Schichten sogar vollständig.

Die Arbeit beschreibt darüber hinaus die Herstellung von Aktoren aus mehrlagigen Schichtsystemen unter Verwendung von elektrisch isolierenden Zwischen- und Opferschichten zur parallelen Produktion von Aktoren im sogenannten Batch-Mode. Freitragende Schichten der hier untersuchten Legierungen werden bereits in Ventilen eingesetzt, die nicht zuletzt wegen der hohen Umwandlungstemperaturen von Ti(Ni,Pd)-Legierungen Vorteile gegenüber binären TiNi-Schichten zeigen.

Um den Anwendungsbereich von Formgedächtnisverbunden einzugrenzen, werden Rechnungen zu deren Arbeitsvermögen sowie zur Dimensionierung der Verbunde beschrieben und diskutiert. Die Verbunde stellen demnach eine deutliche Verbesserung gegenüber Bimetallen dar, da die Bimetalle für die gleiche Aktorbewegung beziehungsweise -kraft wesentlich größere Temperaturveränderungen durchlaufen müssen.

Abstract

The thesis describes the fabrication process of TiNi, Ti(Ni,Cu), Ti(Ni,Pd) and Ti(Ni,Pd,Cu) shape memory alloys by means of DC-magnetron sputtering, their characterization and the optimization of the process conditions according to the application of the films in microsystems.

The transformation temperatures of free-standing shape memory films have been determined by differential scanning calorimetry and the contained phases and structure by means of x-ray diffraction, wavelength dispersive x-ray analysis and transmission-electron microscopy.

The investigated films show in principal the same transformation behavior as it is known from bulk material. However, the transformation temperatures depend strongly on the annealing temperature, that is necessary to crystallize the amorphous films after deposition. The reason for this behavior could be found in Ti-rich precipitates. The favored formation of these precipitates in comparison with the parent phase upon crystallization lowers the transformation temperatures significantly.

The investigated free-standing shape memory films are already in use in valves. Especially the use of Ti(Ni,Pd) films is advantageous with respect to binary TiNi-films due to their high transformation temperatures.

The main topic of this thesis is the characterization of composites consisting of the shape memory thin films and substrates of Mo, Fe₇₂Cr₁₈Ni₁₀- and Si. For the temperature dependent measurement of the curvature of these composites a suitable device has been constructed. By means of this equipment changes of the hysteresis shape and hysteresis width depending on the stress state of the shape memory films could be detected. If the lower temperature limit of the measurement is chosen conveniently, the hysteresis width of Ti_{51,8}Ni_{32,1}Cu_{16,1} and Ti_{51,2}Ni_{39,2}Pd_{9,6} films vanishes completely.

Furthermore, the thesis describes the fabrication of actuators that consist of different layers, including sacrificial layers and layers for electrical isolation of shape memory films and metallic substrates. The presented fabrication process is compatible to batch-process technology and since the films can be deposited on silicon, the process is also compatible to microelectronics.

To ascertain the applicability of the investigated shape memory alloys, calculations to the work output and the dimension of the shape memory composites are presented and discussed. In comparison with bimorphs shape memory composites are advantageous due to their large actuator movement and actuator force in a comparable small temperature range.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen und Literaturübersicht	3
2.1	Das Prinzip der martensitischen Transformation.....	3
2.1.1	Die phänomenologische Theorie der martensitischen Transformation.....	3
2.1.2	Die Thermodynamik der martensitischen Transformation.....	5
2.1.3	Die Änderung der freien Enthalpie bei der martensitischen Transformation.....	5
2.1.4	Die Ursachen der Hysterese	6
2.2	Die Eigenschaften des Formgedächtniseffekts	7
2.2.1	Der Einwegeffekt	7
2.2.2	Der Zweiwegeffekt	8
2.2.3	Unterdrücktes Formgedächtnis	8
2.2.4	Das Zweiwegverhalten im Verbund	9
2.2.5	Spannungsinduzierter Martensit und Superelastizität	10
2.3	Formgedächtniseffekt in Legierungen auf der Basis von TiNi	11
2.3.1	Die R-Phase	14
2.3.2	Die Ausscheidungsphase Ti_3Ni_4	15
2.3.3	Die Ausscheidungsphase Ti_2Ni	16
2.3.4	Formgedächtniseffekt in dünnen TiNi-Schichten	16
2.3.5	Charakterisierung von Formgedächtnisverbunden	17
2.4	Formgedächtniseffekt in Ti(Ni,Cu)-Legierungen	18
2.4.1	Formgedächtniseffekt in dünnen Ti(Ni,Cu)-Schichten	20
2.5	Formgedächtniseffekt in Ti(Ni,Pd)-Legierungen	21
2.5.1	Formgedächtniseffekt in dünnen Ti(Ni,Pd)-Schichten	23
3	Experimentelle Methoden	24
3.1	Verwendete Standardmessmethoden	24
3.1.1	Kalorimetrische Bestimmung der Übergangstemperaturen	24
3.1.2	Röntgendiffraktometrie zur Phasenanalyse	25
3.1.3	Schichtdickenmessung mit der Stylus-Methode	26
3.1.4	Sauerstoffanalyse mittels Trägergasheißextraktion	26
3.1.5	Stöchiometriebestimmung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse	26
3.1.6	Stöchiometriebestimmung mittels Emissionsspektroskopie mit Plasmaanregung	26
3.1.7	Auger-Elektronenspektroskopie zur Tiefenprofilanalyse	27
3.1.8	Bestimmung der Stöchiometrie dünner Filme mit der Mikrosonde	27
3.1.9	Untersuchung des Gefüges mittels Transmissionselektronenmikroskopie	27
3.2	Das Prinzip des Magnetronsputterverfahrens	28
4	Ergebnisse	29
4.1	Herstellung von Formgedächtnisschichten mit dem Magnetronsputterverfahren	29
4.1.1	Herstellung der Sputterkathoden durch Heißpressen	29
4.1.2	Stöchiometrie der abgeschiedenen Schichten	31
4.1.3	Kontrolle der Abscheiderate	35
4.1.4	Kontrolle der Schichtspannung	38

4.1.5	Herstellung freitragender Schichten mittels Opferschichttechnik	39
4.1.6	Glühung der Schichten zur Kristallisation	40
4.2	Untersuchungen der Phasen in Abhängigkeit von den Glühbedingungen	42
4.2.1	Phasen und Übergangstemperaturen von TiNi-Schichten.....	42
4.2.1.1	Phasen und Übergangstemperaturen von $Ti_{48,6}Ni_{51,4}$ -Schichten.....	43
4.2.1.2	Phasen und Übergangstemperaturen von $Ti_{50,5}Ni_{49,5}$ -Schichten	45
4.2.1.3	Phasen und Übergangstemperaturen von $Ti_{52,2}Ni_{47,8}$ -Schichten	46
4.2.2	Phasen und Übergangstemperaturen von Ti(Ni,Cu)-Schichten	47
4.2.3	Phasen und Übergangstemperaturen von Ti(Ni,Pd)-Schichten.....	52
4.3	Gefügeuntersuchungen	56
4.3.1	Gefüge von $Ti_{50,5}Ni_{49,5}$	56
4.3.2	Gefüge von $Ti_{51,8}Ni_{32,1}Cu_{16,1}$ und $Ti_{52,2}Ni_{29,3}Cu_{25,5}$	56
4.3.3	Gefüge von $Ti_{52,0}Ni_{19,8}Pd_{28,2}$	60
4.4	Charakterisierung von Formgedächtnisverbunden	63
4.4.1	Funktionsprinzip der Formgedächtnisverbunde	63
4.4.1.1	Aufbau der mechanischen Bias-Spannung	63
4.4.1.2	Spannungsverteilung in der Formgedächtnisschicht	65
4.4.1.3	Wirkung der martensitischen Umwandlung	67
4.4.1.4	Charakteristische Messgrößen der Formgedächtnisverbunde	68
4.4.2	Aufbau der Messapparatur zur Bestimmung der Schichtspannung in Formgedächtnis- verbunden	69
4.4.2.1	Messprinzip	69
4.4.2.2	Messanordnung	70
4.4.2.3	Aufbau von Heizung und Kühlung	71
4.4.2.4	Aufbau des Probenhalters	73
4.4.2.5	Elektronische Steuerung	73
4.4.2.6	Temperaturregelung	74
4.4.2.7	Berechnung der relativen Schichtspannung	75
4.4.2.8	Fehlerabschätzung	76
4.4.2.9	Bestimmung der absoluten Schichtspannung in einem $Ti_{51,7}Ni_{39,7}Cu_{8,6}/Si$ -Verbund	79
4.4.3	Bestimmung der Spannung-Temperatur-Kurven von TiNi-Schichten	81
4.4.3.1	$Ti_{50,5}Ni_{49,5}$ -Schichten auf Mo	81
4.4.3.2	$Ti_{52,2}Ni_{47,8}$ -Schichten auf Mo	82
4.4.3.3	$Ti_{52,2}Ni_{47,8}$ -Schichten auf $Fe_{72}Cr_{18}Ni_{10}$	84
4.4.4	Bestimmung der Spannung-Temperatur-Kurven von Ti(Ni,Cu)-Schichten	86
4.4.4.1	$Ti_{51,6}Ni_{43,6}Cu_{4,8}$ -Schichten auf Mo	86
4.4.4.2	$Ti_{51,6}Ni_{43,6}Cu_{4,8}$ - und $Ti_{51,8}Ni_{32,1}Cu_{16,1}$ -Schichten auf $Fe_{72}Cr_{18}Ni_{10}$	87
4.4.4.3	Übersicht: Ti(Ni,Cu)-Schichten unter biaxialer Spannung	88
4.4.5	Bestimmung der Spannung-Temperatur-Kurven von Ti(Ni,Pd)-Schichten	91
4.4.5.1	Ti(Ni,Pd)-Schichten auf Mo	92
4.4.5.2	$Ti_{51,2}Ni_{39,2}Pd_{9,6}$ -Schichten auf $Fe_{72}Cr_{18}Ni_{10}$	93
4.4.5.3	$Ti_{52,0}Ni_{19,8}Pd_{28,2}$ -Schichten auf $Fe_{72}Cr_{18}Ni_{10}$	94
4.4.5.4	Übersicht: Ti(Ni,Pd)-Schichten unter biaxialer Spannung	95
4.4.6	Spannung-Temperatur-Kurven von Ti(Ni,Pd,Cu)-Schichten	96

4.4.7	Eigenschaften von $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}/\text{Si}$ -Verbunden in Abhängigkeit von der Schichtdicke	97
4.4.8	Gefüge an der Grenzfläche zwischen $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht und Si-Substrat	99
4.4.9	Messung der Vorzugsrichtung von Martensitvarianten mittels Röntgenbeugung	100
4.4.10	Ermüdung durch zyklische Transformation	101
4.4.11	Ermüdung der Verbunde durch Oxidation	104
4.5	Herstellung von mehrlagigen Schichtsystemen	105
4.5.1	Einstellung des Arbeitspunktes von Formgedächtnisaktoren	105
4.5.2	Herstellung von Aktoren in Kompatibilität zur Mikroelektronik	107
4.5.3	Untersuchung von Diffusionsprozessen zwischen benachbarten Schichten	109
4.6	Berechnungen zum optimierten Aktordesign	114
4.6.1	Bestimmung einer spannungsoptimierten Aktorform	114
4.6.2	Berechnung des Arbeitsvermögens aus der Energiedichte	115
4.6.3	Berechnungen der Auslenkung von Formgedächtnisverbunden mit der Finite-Elemente-Methode	117
5	Diskussion	122
5.1	Herstellung dünner Formgedächtnisschichten	122
5.1.1	Kontrolle der Stöchiometrie	122
5.1.2	Reinheit der Schichten	123
5.1.3	Haftung	123
5.2	Kontrolle der Übergangstemperaturen	124
5.2.1	Einfluss der Korngröße auf die Martensitbildung	124
5.2.2	Einfluss der Ti_2Ni -Ausscheidungen auf die Martensitbildung	125
5.2.3	Ursachen der Bildung von Ti_2Ni -Ausscheidungen	126
5.2.4	Einstellung der Übergangstemperaturen in $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Pd})$	128
5.2.5	Reduktion der Hysteresebreite in $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Cu})$	128
5.2.6	Die R-Phasenumwandlung in TiNi -Legierungen	129
5.3	Formgedächtnisverbunde unter Zug- und Druckspannung	130
5.4	Aufbau von Aktoren, Membranen und Temperatursensoren	132
5.4.1	Dimensionsgrenzen von Formgedächtnisverbunden	133
5.4.2	Formgedächtnisverbunde contra Bimetallaktoren	134
5.4.3	Formgedächtnisverbunde im Vergleich zu anderen Funktionsmechanismen der Mikrosystemtechnik	136
5.4.4	Freitragende TiNi , $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Cu})$ und $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Pd})$ -Schichten in Ventilen	136
5.4.5	Herstellung von Aktoren in der Massenfertigung	137
6	Zusammenfassung und Ausblick	138
7	Literaturverzeichnis	141
	Anhang A – Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen	149
	Anhang B – Daten zur Röntgenanalyse	153
	Anhang C – Formeln zu Abschnitt 4.6.2	154

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Im Gegensatz zur Mikroelektronik konzentriert sich die Forschung im Bereich der Mikrosystemtechnik auf Aktoren als bewegliche Systemkomponenten oder Sensoren als feste Komponenten in veränderlicher Umgebung. Die Aktoren transformieren elektrische Energie in mechanische Arbeit und die Sensoren allgemein Umwelteinflüsse in elektrische Signale. Da die Transformation von elektrischer Energie in mechanische Arbeit auf Mikrometerbasis nicht von komplexen dreidimensionalen Systemen, wie beispielsweise Elektromotoren, geleistet werden kann, liegt es nahe, sogenannte Funktionswerkstoffe zu verwenden, die bei Zufuhr von elektrischer, magnetischer oder thermischer Energie eine Volumen oder Gestaltsänderung vollziehen. Zu den Funktionswerkstoffen zählen

- die piezoelektrischen Stoffe (zum Beispiel $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, ZnO),
- die magnetostriktiven Stoffe (zum Beispiel Ni , FeCo , $(\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7})\text{Fe}_2$) und
- die Formgedächtnislegierungen (zum Beispiel TiNi , CuZnAl).

Jeder dieser Funktionswerkstoffe hat eigene Vorzüge und Einschränkungen, so dass keiner der Werkstoffe allein als geeignet für die praktische Umsetzung gelten kann.

Außer den genannten Werkstoffen kann auch die allen Werkstoffen inhärente thermische Ausdehnung für Bewegungen genutzt werden, indem diese Materialien im Verbund mit anderen Werkstoffen mit unterschiedlicher thermischer Ausdehnung zu einer Krümmung der Verbunde führen. Diese Krümmung von Verbunden kann auch durch die Kombination von Funktionswerkstoffen mit passiven Werkstoffen zur Bewegung von Aktoren genutzt werden. In diesem Fall lassen sich mithilfe von Formgedächtnislegierungen große Auslenkungen in kleinen Temperaturintervallen erzielen oder auch Auslenkungen der Verbunde mit elektrischen und magnetischen Feldern erreichen.

In der Mikrosystemtechnik lässt sich die Herstellung von Verbunden am einfachsten durch Beschichtungsverfahren realisieren. Da zur Kraftübertragung zwischen Schicht und Substrat in Verbunden die Haftung der Schicht auf dem Substrat von wesentlicher Bedeutung ist, kommen als Beschichtungsverfahren insbesondere die Zerstäubungsverfahren infrage. Mit den Zerstäubungsverfahren - auch Sputterverfahren genannt - erhält man aber nicht automatisch Werkstoffe mit den gleichen Eigenschaften, wie sie von Kompaktmaterialien bekannt sind. Die Schichten entstehen durch Abschrecken aus der Gasphase und durchlaufen mitunter metastabile Phasen oder besitzen ein vollkommen anderes Gefüge. Es ist daher notwendig, die Abscheidebedingungen bei der Herstellung zu kontrollieren und, ausgehend von der Charakterisierung, die Verbundeigenschaften zu optimieren.

Dünne Schichten aus Formgedächtnislegierungen sind erst seit Anfang der neunziger Jahre Gegenstand intensiver Forschung. Die ersten Experimente zur mechanischen Wechselwirkung zwischen Formgedächtnisschicht und Substrat wurden 1992 von Su et al. veröffentlicht [Su92]. Die Eigenschaften von Formgedächtnisschichten und insbesondere von Formgedächtnisverbunden sind daher nur in Ansätzen bekannt und deren Bestimmung daher von großer Bedeutung für die Industrie.

Mittlerweile ist von einer Vielzahl von Werkstoffen bekannt, dass sie den Formgedächtniseffekt zeigen. Es handelt sich dabei nicht nur um Metalle, sondern durchaus auch um Keramiken wie beispielsweise CeO_2 stabilisiertes ZrO_2 [Uch98] oder Polymere wie zum Beispiel PMMA [Iri98], auch wenn in diesen ein anderer Mechanismus wirkt. Die Metalle TiNi, CuAlNi und CuZnAl zeigen aber die größten Effekte und sind daher am gebräuchlichsten (Tabelle 1.1).

	TiNi	CuAlNi	CuZnAl
Transformation	$\text{B2} \rightarrow \text{B19}'$	$\text{DO}_3 \rightarrow 2\text{H}$	$\text{B2} \rightarrow \text{M9R}$
Maximale A_s -Temperatur in °C	120	170	120
Bruchdehnung in %	40-50	5 - 6	10 - 15
Max. Einwegeffekt in %	8	5	4
Max. Zweiwegeffekt in %	5	1,2	1

Tabelle 1.1: Die gebräuchlichsten Formgedächtnislegierungen und ihre Formgedächtniseigenschaften [Stö88].

Legierungen auf Cu-Basis gelten als spröde und benötigen für die Optimierung der Eigenschaften hohe Abschreckgeschwindigkeiten. Darüber hinaus besitzt TiNi den Vorteil der höchsten Effektgröße und der größten Korrosionsbeständigkeit aufgrund der schützenden TiO_2 -Schicht an der Oberfläche. Diese Stabilität sowie die Biokompatibilität prädestinieren TiNi auch für den Einsatz in der Medizintechnik. Da schließlich die Substitution von Ni durch Cu zur Stabilisierung der Transformationseigenschaften führt und die Substitution durch Pd die Übergangstemperaturen auf über 200°C erhöht, sind Legierungen des Systems $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Pd},\text{Cu})$ auch von besonderem Interesse für die Automobilindustrie.

Aus den genannten Gründen ergab sich für die vorliegende Arbeit folgende Zielsetzung:

Legierungen des Systems $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Pd},\text{Cu})$ sollen als dünne Schichten mit dem Magnetronsputterverfahren hergestellt und die Herstellungsbedingungen anhand von kalorimetrischen, elektronenmikroskopischen und röntgenoptischen Messmethoden sowie chemischer Analyseverfahren charakterisiert und optimiert werden.

Für die Charakterisierung der Formgedächtnisschichtverbunde ist ein Messstand aufzubauen, der die Untersuchung der Verbundkrümmung in Abhängigkeit von der Temperatur ermöglicht. Mithilfe dieser Apparatur sollen Formgedächtnisschichtverbunde mit Schichten des Systems $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Cu},\text{Pd})$ unter biaxialer Zug- und Druckspannung untersucht werden.

Die Optimierung der Verbundeigenschaften erfolgt nach den Kriterien: hohe Effektgröße, schmale Hysteresebreite und Umwandlung vollständig oberhalb der Raumtemperatur.

Schließlich sollen Wege aufgezeigt werden, wie diese Verbunde in Massenerstellungsprozessen im sogenannten Batch-Mode und in Kompatibilität zur Mikroelektronik auf Si-Basis hergestellt werden können.

2 Grundlagen und Literaturübersicht

In Kapitel 2.1 werden zunächst die prinzipiellen Eigenschaften der martensitischen Transformation vorgestellt, bevor in Kapitel 2.2 der Formgedächtniseffekt thermoelastischer Transformationen erläutert wird. In den Kapiteln 2.3 bis 2.5 folgt schließlich eine Übersicht über die experimentellen Ergebnisse, die zu TiNi-, Ti(Ni,Cu)- und Ti(Ni,Pd)-Legierungen veröffentlicht wurden.

2.1 Das Prinzip der martensitischen Transformation

Unter dem Begriff „martensitische Transformation“ versteht man die diffusionslose Phasenumwandlung in Festkörpern, bei der sich die Atome kooperativ um einen Bruchteil des Abstands benachbarter Atome bewegen und sich damit zu einer neuen Kristallstruktur formieren (Abbildung 2.1). Der Begriff bezeichnete ursprünglich nur die martensitische Transformation in Stählen. Die daraus abgeleiteten Begriffe Austenit und Martensit wurden aber entsprechend zur Beschreibung der Hoch- bzw. Tieftemperaturphase anderer Legierungen übernommen.



Abbildung 2.1: Skizze zur kooperativen Bewegung der Atome vom Austenitgitter a) zum martensitischen Gitter b).

2.1.1 Die phänomenologische Theorie der martensitischen Transformation

Die phänomenologische Theorie der martensitischen Transformation ist eine mathematische Theorie, die den experimentell beobachteten Übergang zwischen zwei Kristallstrukturen auf mathematischem Weg beschreibt [Cro82, Way83]. Sie beschreibt nicht die Sprünge einzelner Atome in komplexen Legierungen, sondern lediglich die Dehnung von Gitterzellen. Die Theorie basiert auf zwei grundlegenden Prinzipien: zum einen findet die Umwandlung einer Einheitszelle nach dem Bain'schen Prinzip statt, das heißt, dass die martensitische Kristallstruktur auf dem Weg der geringsten Gitterdehnungen erreicht wird, zum anderen wächst der Martensit über eine Habitusebene, die weder verzerrt noch rotiert wird. Beide Prinzipien lassen sich nur vereinbaren, wenn das Martensitgitter nach folgendem Muster berechnet wird:

1. Das Austenitgitter wird durch eine Verzerrung nach dem Bain'schen Prinzip berechnet.
2. Das Gitter wird anschließend gitterinvariant geschert, das heißt entweder verzwillingt oder durch Gleiten deformiert, um die Habitusebene zu garantieren (Abbildung 2.2).
3. Das so berechnete Gitter wird rotiert, um die Habitusebene rotationsfrei homogen zu scheren.

Alle drei Rechenschritte erfolgen über 3×3 -Tensoren und können in beliebiger Reihenfolge durchgeführt werden.

Die im zweiten Schritt ausgeführte Verzwillingung des Martensits ist notwendige Voraussetzung für den Formgedächtniseffekt. Die Zwillings Ebenen sind leicht beweglich, da ihre Bildung keine Grenzflächenenergie erfordert. Die Verschiebung der Zwillings Ebenen erfolgt daher bereits bei geringen äußeren mechanischen Spannungen. Wird die Verzwillingung vollständig aufgehoben, so spricht man von Entzwilligung.

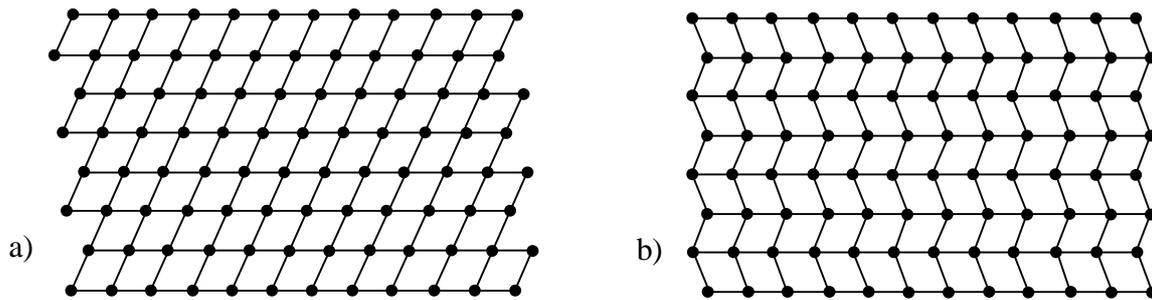


Abbildung 2.2: Skizze zur Anpassung des Martensits: a) Anpassung durch Gleitung und b) durch Verzwillingung.

Ist die Anpassung des Martensitgitters an die Habitusebene des Austenitgitters ohne große Spannungsfelder gewährleistet, so bezeichnet man den Martensit als kompatibel. Müssen dagegen weitreichende Spannungsfelder aufgebaut werden um die Anpassung zu ermöglichen, so ist der Martensit inkompatibel zum Austenit. Der Zwang zur Habitusebene führt zu einer begrenzten Zahl möglicher Martensitvarianten.

Die mit hoher Grenzflächenenergie verbundene Inkompatibilität hat entscheidenden Einfluss auf die Hysteresebreite der martensitischen Transformation. Insbesondere bei großen Volumenänderungen behindert diese Grenzflächenenergie das Gleiten von Martensit-Austenit-Grenzflächen. Transformationen, bei denen gleitfähige Grenzflächen nicht nur durch Temperaturänderungen, sondern auch durch geringe mechanische Spannungen verschoben werden können, bezeichnet man dagegen als thermoelastisch.

In wenigen Fällen ist die Habitusebene ohne gitterinvariante Scherung durch Verzwillingung oder Versetzungswanderung kompatibel. Dies ist u.a. dann der Fall, wenn beim Übergang zum Martensit eine der drei Eigendehnungen kleiner null, eine größer null und die dritte null ist. Dieser Spezialfall kann in Ti(Ni,Cu)-Legierungen annähernd gefunden werden [Tad82]. Zusammen mit der geringen Volumenänderung bei der martensitischen Transformation ist dieser Effekt verantwortlich für die geringe Hysteresebreite von Ti(Ni,Cu)-Legierungen im Vergleich zu binären TiNi-Legierungen [Mob90b].

2.1.2 Thermodynamik der martensitischen Transformation

Zur Beschreibung von Umwandlungen in Festkörpern wird im Allgemeinen als thermodynamisches Potential die Gibb'sche freie Enthalpie G gewählt. Sie besitzt als unabhängige Variable den Druck p und die Temperatur T und ist daher zur Beschreibung von isotherm-isobaren Prozessen am besten geeignet. Ihr vollständiges Differenzial lautet:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT = Vdp - SdT. \quad (1)$$

Sind bei einer Phasenumwandlung die Phasen 1 und 2 im thermodynamischen Gleichgewicht, so folgt aus (1) die Clausius-Claperyon'sche Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}, \quad \text{bzw.} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (2)$$

mit der Entropieänderung ΔS , der Volumenänderung ΔV und der Umwandlungsenthalpie ΔH . Anstelle der verrichteten Arbeit Vdp wird bei der martensitischen Transformation unter Spannung die Arbeit $V\epsilon d\sigma$ verwendet. In massenspezifischen Größen geschrieben, hat die Clausius-Claperyon'sche Gleichung dann die Form:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \rho_D \frac{\Delta h}{\epsilon \cdot T}. \quad (3)$$

Mithilfe dieser Gleichung läßt sich die Verschiebung der Übergangstemperaturen ΔT berechnen, wenn die angelegte mechanische Spannung σ , die Dichte ρ_D , die Umwandlungsenthalpie Δh und die erzwungene Dehnung ϵ bekannt sind. Der Koeffizient $\frac{d\sigma}{dT}$ beträgt in TiNi je nach Gefügezustand zwischen 5 und 20 MPa/K [Euc92, Nom95, Pro90]. Niedrigere Werte entsprechen einem Gefügezustand hoher Festigkeit.

2.1.3 Die Änderung der freien Enthalpie bei der martensitischen Transformation

Im Realkristall setzt sich die spezifische freie Enthalpie g aus den Beiträgen von Fehlstellen, Korngrenzen und Phasengrenzen zusammen. Zur Beschreibung der martensitischen Transformation genügt es aber, wenn nur die Terme der Einzelphasen sowie der Grenzflächen in Betracht gezogen werden, so dass sich die auf eine Masseneinheit bezogene, spezifische freie Enthalpie Δg wie folgt darstellen lässt:

$$\Delta g = (1 - c_M)g_A + c_M g_M + c_M (1 - c_M)\gamma_{AM} + g_D(c_M). \quad (4)$$

Die Variable c_M steht für den Anteil der Martensitphase, g_A ist die spezifische freie Enthalpie der Austenitphase, g_M bezeichnet die Martensitphase, γ_{AM} ist die Grenzflächenenergie zwischen Austenit und Martensit und g_D die Verzerrungsenergie. Die Letztere beschreibt die

Verzerrungsenergien von Martensit und Austenit mit den E-Moduli E_M und E_A , wobei von der gesamten Dehnung ε die Verzerrung durch Transformation ε_T abgezogen werden muss:

$$g_D = (1 - c_M) \frac{1}{2} (\varepsilon - \varepsilon_T(c_M))^2 E_A + c_M \frac{1}{2} (\varepsilon - \varepsilon_T(c_M))^2 E_M \quad (5)$$

$\varepsilon_T(c_M)$ enthält die Volumenänderung durch Transformation und die Veränderung der Dehnung durch die Entzwillung des Martensits.

2.1.4 Die Ursachen der Hysterese

Die martensitische Transformation ist mit einer Hysterese verbunden. Die Ursache für das Auftreten der Hysterese ist die innere Reibung, die entsteht, wenn die Phasengrenze das Gitter durchläuft und wenn bei der Transformation Gitterdefekte erzeugt werden. Die Temperaturdifferenzen zwischen Austenitstarttemperatur A_s und Martensitendtemperatur M_e sowie zwischen Austenitendtemperatur A_e und Martensitstarttemperatur M_s steigen daher mit der Zunahme der Versetzungsdichte an (Abbildung 2.3a). Im Gegensatz zu herstellungsbedingten Defektstrukturen im Gefüge ist die Entstehung von Defekten aufgrund der Inkompatibilität von Martensit und Austenit sowie der Volumenänderung bei der martensitischen Transformation unvermeidlich. Die Inkompatibilität erhöht zusätzlich die Grenzflächenenergie, so dass die Keimbildung bei der Phasenumwandlung erschwert und dadurch die Hysterese verbreitert wird. Das bedeutet, dass die minimale Hysteresebreite ΔT einer Formgedächtnislegierung von deren Kristallstruktur abhängt. Die resultierende Fläche der Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve entspricht der in Wärme umgewandelten Energie.

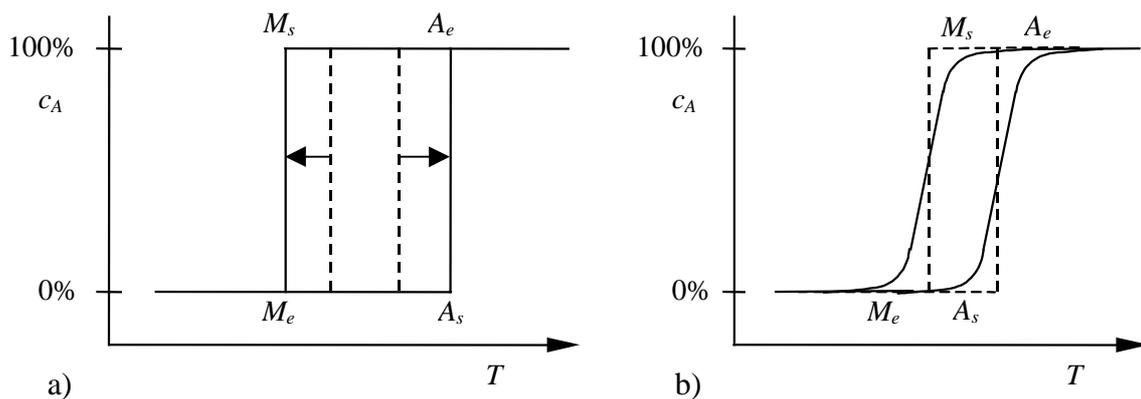


Abbildung 2.3: Phasenanteil der Austenitphase c_A in Abhängigkeit von der Temperatur.
 a) Verbreiterung der Hysterese durch Defekte und Inkompatibilität,
 b) Verzerrung der Hysterese durch inhomogene intrinsische Spannungsfelder.

Im Gegensatz zu den Energieverlusten durch Reibung geht die elastische Energie von Verzerrungsfeldern bei der martensitischen Transformation nicht verloren. Gitterverzerrungen führen zu einer Verschiebung der Übergangstemperaturen. Ist der Martensit verzerrt, so werden die Übergangstemperaturen abgesenkt; ist der Austenit verzerrt, so werden die

Übergangstemperaturen erhöht, es entsteht spannungsinduzierter Martensit. Intrinsische Spannungsfelder, welche gleichermaßen im Martensit und im Austenit inhomogen über das Gefüge verteilt sind, verzerren daher die Hysterese wie in Abbildung 2.3b dargestellt. Wird eine äußere Spannung σ angelegt, so werden die Übergangstemperaturen entsprechend der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung zu höheren Temperaturen verschoben.

2.2 Die Eigenschaften des Formgedächtniseffekts

Im folgenden Kapitel werden die wichtigsten Effekte erläutert, die bei der thermoelastischen, martensitischen Transformation auftreten. Dazu gehören der Einwegeffekt, der Zweiwegeffekt, das Verhalten bei unterdrücktem Formgedächtnis, das Zweiwegverhalten im Verbund, die Entstehung von spannungsinduziertem Martensit und die Superelastizität. Spezifische Materialdaten folgen in Kapitel 2.3.

2.2.1 Der Einwegeffekt

Wird ein Festkörper elastisch verformt, so nimmt er nach der Rücknahme der Spannung seine ursprüngliche Form ein. Wird er plastisch verformt, so behält der Körper seinen Dehnungszustand, verliert aber den Bezug zu seiner ursprünglichen Gestalt und damit seine Kohärenz. Bei der Deformation des Martensits durch Entzwillung bleibt die Kohärenz erhalten. Der verzwilligte Martensit nimmt nach der Entzwillung wieder seine ursprüngliche Gestalt an, wenn er in den Austenitzustand übergeht. Dieser Prozess der Verformung im Martensit und der anschließenden Erinnerung an den ursprünglichen Austenitzustand wird als Einwegeffekt bezeichnet.

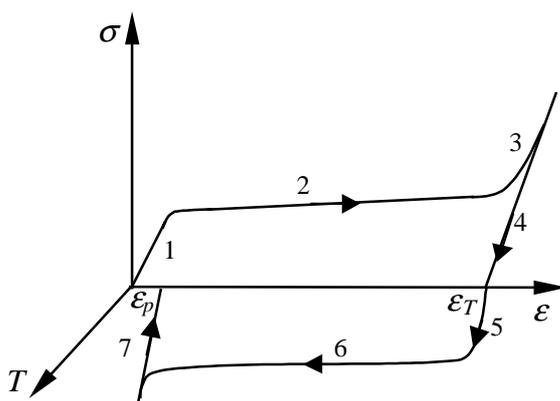


Abbildung 2.4: Verlauf von Spannung, Dehnung und Temperatur beim Einwegeffekt:

- 1 elastischer Bereich
- 2 Bereich der Entzwillung (Verformung)
- 3 elastischer Bereich
- 4 verbleibende Dehnung ϵ_T bei $\sigma = 0$
- 5 Erwärmung
- 6 Rücktransformation zum Austenit (Rückverformung)
- 7 Abkühlung zum Martensit (irreversible Verformung wenn $\epsilon_p \neq 0$).

Nach der Dehnung des Martensits bis zum Wert ϵ wird die Spannung zurückgenommen und die Dehnung geht auf den Wert ϵ_T zurück. Anschließend wird der Körper erwärmt und geht in den Austenitzustand über. Solange keine plastische Deformation auftritt, geht die Dehnung auf null zurück. Andernfalls verbleibt eine bleibende Dehnung $\epsilon_p \neq 0$.

2.2.2 Der Zweiwegeeffekt

Beim Einwegeffekt verschwindet eine Dehnung im Martensit durch die Rücktransformation in den Austenit. Die anschließende Transformation in den Martensit ändert nichts an der Gestalt des Körpers. Beim Zweiwegeeffekt erinnert sich die Formgedächtnislegierung nach einer Deformation nicht nur an ihren ursprünglichen Austenitzustand, sondern - bei einer anschließenden Transformation in den Martensit - auch wieder an dessen vorangegangenen Deformationszustand. Zum Schalten zwischen diesen beiden unterschiedlichen Gestaltsformen wird also keine äußere mechanische Spannung mehr benötigt. Es genügt, wenn die Temperatur variiert wird. (Abbildung 2.5)

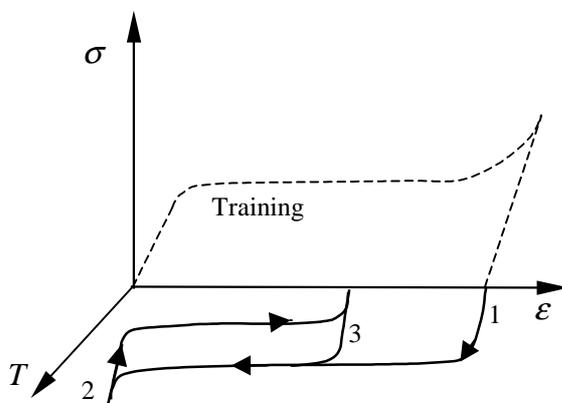


Abbildung 2.5: Verlauf von Spannung, Dehnung und Temperatur nach dem Training des Zweiwegeeffekts.

- 1-2: Rücktransformation zum Austenit
- 2-3: Transformation zum Martensit
- 3-2: Rücktransformation zum Austenit

Die Erinnerung an den deformierten entzwilligten Zustand wird durch intrinsische Spannungsfelder möglich. Diese Spannungsfelder stellen eine Art Führung für die sich bildende Martensitstruktur dar. Sie beruhen auf Versetzungsnetzwerken und orientierten Ausscheidungen.

Die Erzeugung von Versetzungsnetzwerken setzt die zyklische Deformation der Formgedächtnislegierung voraus. Die Erzeugung von orientierten Ausscheidungen erfordert thermische Behandlung der Legierung bei gleichzeitig angelegter mechanischer Spannung.

Beide Effekte sind in Kompaktmaterialien genauso wie in dünnen Schichten realisierbar, jedoch ist die industrielle Umsetzung des Zweiwegeeffekts in der Mikrosystemtechnik nur schwer zu realisieren, da die beiden genannten Prozessschritte zur Erzeugung von Versetzungen und orientierten Ausscheidungen, die als Training des Zweiwegeeffekts bezeichnet werden, in Mikroaktoren sehr komplex sind.

2.2.3 Unterdrücktes Formgedächtnis

Beim Einwegeffekt in Formgedächtnislegierungen geht der deformierte Martensit durch Erwärmung in den undeformierten Austenit über. Verhindert man durch äußere Zwänge die Rückdehnung, so übt der Austenit große Kräfte gegen diese Randbedingungen aus (Abbildung 2.6). Viele Anwendungen von Formgedächtnislegierungen basieren auf dem

unterdrückten Formgedächtnis. In der Regel dient diese Eigenschaft der Befestigung von Bauteilen.

Es wurde bei experimentellen Untersuchungen an TiNi festgestellt, dass die erzielte Spannungsdifferenz $\Delta\sigma$ von 500-900 MPa in TiNi ungefähr 10-15% unter der Differenz zwischen den Spannung-Dehnung-Kurven von Austenit und Martensit liegt. Diese Differenz hat folgende Ursache: Die Martensitvarianten gehen unter der großen bestehenden Spannung nicht mehr in ihren ursprünglichen, gemeinsamen Austenit über, sondern bilden verschiedene Austenitplatten, welche die erreichbare Spannung reduzieren [Pro90].

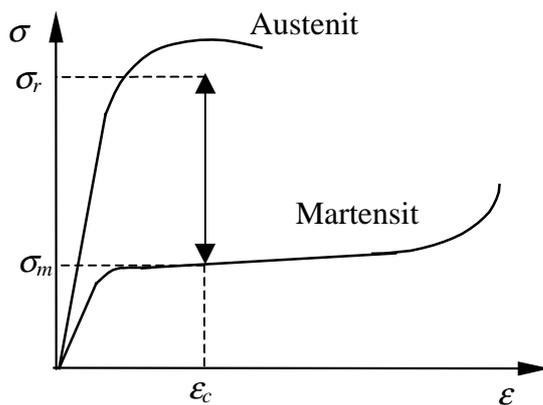


Abbildung 2.6: Spannung-Dehnung-Kurven von Austenit und Martensit. Die Erwärmung des Martensits bei konstanter Dehnung ϵ_c hat die Spannungserhöhung $\sigma_r - \sigma_m$ zur Folge.

2.2.4 Das Zweiwegverhalten im Verbund

In Abschnitt 2.2.2 wurde der Zweiwegeffekt beschrieben, der es ermöglicht, mittels intrinsischer Spannungsfelder allein durch Temperaturänderungen zwischen zwei verschiedenen Deformationszuständen hin- und herzuschalten. Anstelle der intrinsischen Spannungsfelder, können aber auch von außen am Material angreifende Kräfte den Martensit bei jeder martensitischen Transformation in den deformierten Zustand überführen. Die Kombination des Einwegeffekts mit einer Rückstellfeder zur Deformation des Martensits wird als das Zweiwegverhalten im Verbund bezeichnet. Abbildung 2.7 zeigt die Spannung-

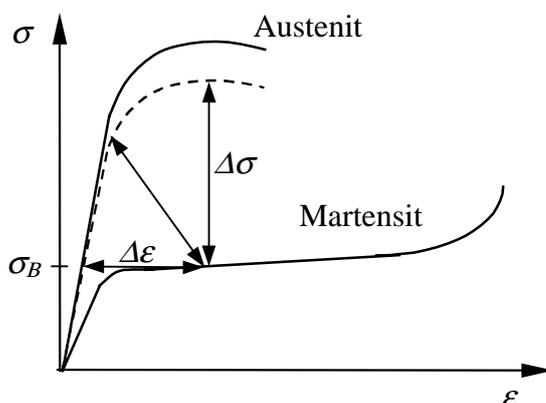


Abbildung 2.7: Spannung-Dehnung-Kurven von Austenit und Martensit sowie die bei der Transformation auftretenden Spannungsänderungen $\Delta\sigma$ und Dehnungsänderungen $\Delta\epsilon$. Wie beim unterdrückten Formgedächtnis wird die Spannung-Dehnung-Kurve des Austenits bei der Transformation nicht ganz erreicht (gestrichelte Linie). Die Bias-Spannung σ_B wird von einer Rückstellfeder aufgebracht.

Dehnung-Kurven von Austenit und Martensit sowie die Spannungs- und Dehnungsänderungen beim Durchlaufen der Transformation und Rücktransformation. Entsprechend der experimentellen Randbedingungen erhält man eine bestimmte Kombination aus Spannungs- und Dehnungsänderung. Die reine Spannungsänderung entspricht dem unterdrückten Formgedächtnis. Die Rückstellfeder erzeugt die benötigte Bias-Spannung σ_B .

2.2.5 Spannungsinduzierter Martensit und Superelastizität

Die martensitische Transformation kann sowohl durch Abkühlen als auch durch Anlegen einer mechanischen Spannung hervorgerufen werden. Im letzteren Fall spricht man vom spannungsinduzierten Martensit.

Charakteristisch für den spannungsinduzierten Martensit ist der in Abbildung 2.8 dargestellte Verlauf der Spannung-Dehnung-Kurve. Oberhalb der sogenannten Plateauspannung σ_P wandelt sich der Austenit in Martensit um. Der Martensit kann sich entsprechend der angelegten Spannung entzwillen und ermöglicht damit innerhalb des Plateaus eine Deformation des Materials bei konstanter Gegenkraft.

Der spannungsinduzierte Martensit ist auf den Temperaturbereich zwischen Martensitstarttemperatur und einer Temperaturobergrenze mit der Bezeichnung M_D beschränkt. Oberhalb von M_D ist die plastische Deformation des Austenits energetisch günstiger als die Martensitbildung. Zwischen M_s und M_D steigt die Plateauspannung mit der Temperatur an. Innerhalb des Temperaturbereichs zwischen A_f und M_D ist die Dehnung des Formgedächtnismaterials vollständig reversibel und man spricht von Superelastizität. Das Plateau des spannungsinduzierten Martensit wird dann als superelastisches Plateau bezeichnet.

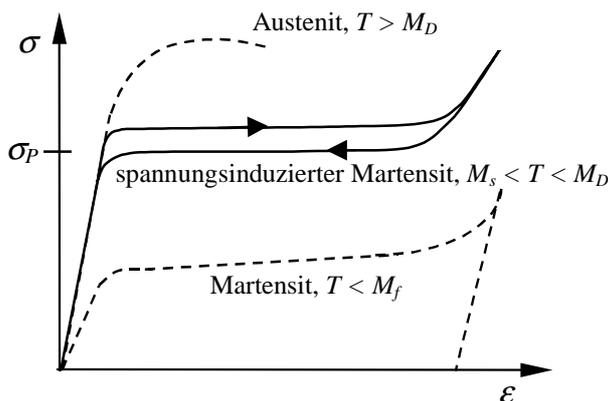


Abbildung 2.8: Drei Spannung-Dehnung-Kurven bei unterschiedlichen Temperaturen. Nur zwischen der Martensitstarttemperatur M_s und der oberen Temperaturgrenze M_D ist es möglich, spannungsinduzierten Martensit zu erzeugen. Der Transformationsverlauf findet unter Hysteresebildung statt.

2.3 Formgedächtniseffekt in Legierungen auf der Basis von TiNi

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich auf TiNi basierende Formgedächtnislegierungen untersucht. Daher werden zunächst die Formgedächtniseigenschaften sowohl von TiNi-Kompaktmaterial als auch von TiNi-Dünnschichten erläutert. In Kapitel 2.4 werden die wesentlichen Eigenschaften von Legierungen des Systems $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ und in Kapitel 2.5 die Eigenschaften von $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ -Legierungen beschrieben. Zu den Eigenschaften der in dieser Arbeit nicht untersuchten Legierungen sei auf die entsprechende Literatur in Tabelle 2.1 verwiesen.

$Ti_{50}Ni_{50-x}Pt_x$	[Lin89, Lin90]
$Ti_{50}Ni_{50-x}Au_x$	[Bey94]
$Ti_{50}Ni_{50-x}Co_x$	[Hos97]
$Ti_{50}Ni_{50-x}Cr_x$	[Hos97, Kol95]
$Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$	[Pro90]
$Ti_{50}Ni_{50-x}Nb_x$	[Suz92, Yan95]
$Ni_{50}Ti_{50-x}Hf_x$	[Ang95, Han96, Oli95]
$Ni_{50}Ti_{50-x}Zr_x$	[Mei95, Oli95]

Tabelle 2.1: Literaturangaben zu den Eigenschaften der aufgeführten Legierungen.

1961 beschrieben Purdy und Parr vom Naval Ordnance Laboratory erstmals den Formgedächtniseffekt in TiNi [Pur61]. Die Formgedächtnislegierung ist seitdem auch unter dem Handelsnamen Nitinol bekannt (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory).

TiNi zeigt alle mit dem Formgedächtniseffekt verbundenen Eigenschaften wie Einwegeffekt, Zweiwegeffekt und Superelastizität und findet daher bereits ein vielfältiges Spektrum an Anwendungen [Tsu90, Fur90, Hal95, Haa90, Ots98]. Allerdings hängen die Eigenschaften der Legierung stark von der genauen chemischen Zusammensetzung und ihrer thermomechanischen Vorgeschichte ab [Air97, Big95, Fil95, Miy82, Mor96, Nis84, Pro95, Sab82, Tho95, Tre95]. Der Grund für diese Empfindlichkeit findet sich in der geringen Löslichkeit von Ni und Ti in der TiNi-Phase, wie das Phasendiagramm in Abbildung 2.9 verdeutlicht. Bei Ti-Überschuss bildet sich die Ausscheidungsphase Ti_2Ni , bei einem Ni-Überschuss von mehr als 0,5 At.-% entsteht die Ausscheidungsphase $TiNi_3$ [Sab89]. Die Bildung von $TiNi_3$ findet je nach Temperatur und Zeit über die im Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm in Abbildung 2.10 aufgeführten metastabilen Ausscheidungsphasen Ti_3Ni_4 und Ti_2Ni_3 statt. Die von Buehler et al. aufgestellte Hypothese über die Instabilität von TiNi bei Raumtemperatur [Bue63] wird von Otsuka et al. inzwischen bestritten [Ots90].

Die Übergangstemperaturen der martensitischen Transformation hängen auf der Ni-reichen Seite sehr empfindlich vom Ni-Überschuss ab. Bereits eine Abweichung von 0,1 At.-% Ni verschiebt die Übergangstemperaturen um 18,5 K [Tan97] (Abbildung 2.11).

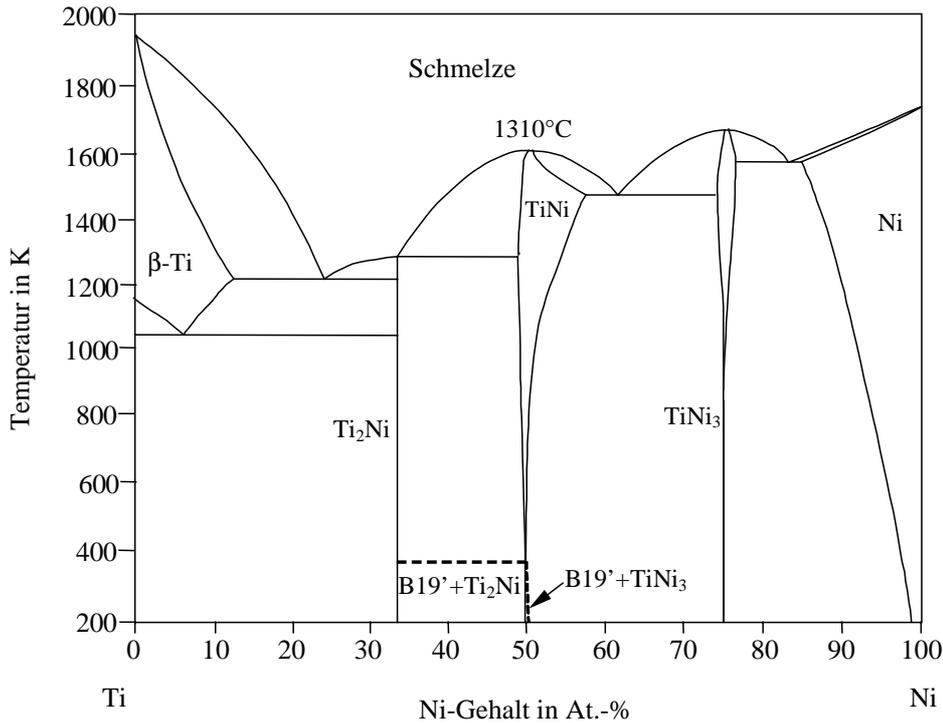


Abbildung 2.9: Phasendiagramm des Legierungssystems Ti-Ni [Tan97].

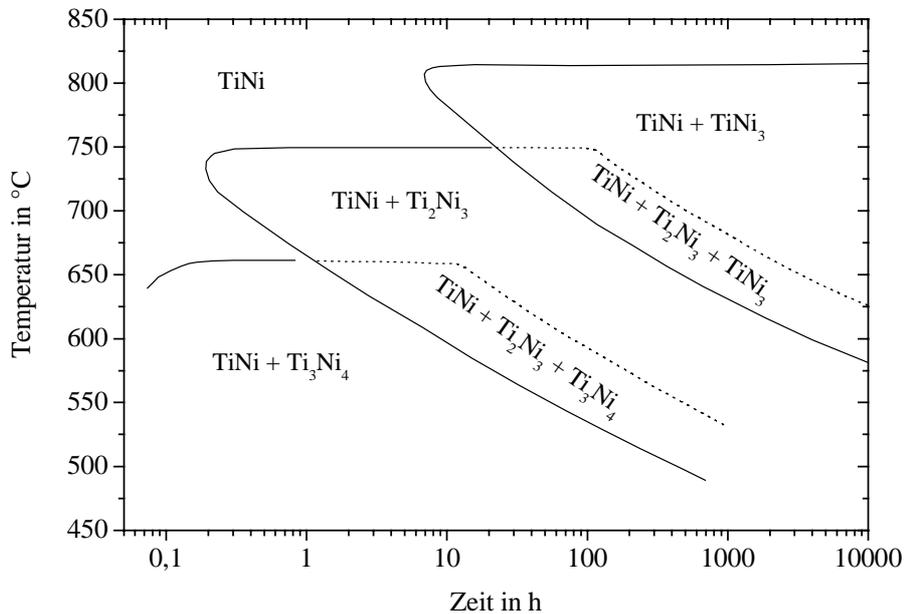


Abbildung 2.10: ZTU-Diagramm einer $Ti_{48}Ni_{52}$ -Legierung nach Nishida et al. [Nis86].

Die martensitische Transformation in TiNi verläuft von der kubisch raumzentrierten B2-Struktur zur monoklinen B19'-Struktur. Abbildung 2.12 veranschaulicht den Übergang zur monoklinen Einheitszelle des Martensits durch Verzerrung einer geeignet gewählten tetragonalen Einheitszelle in der austenitischen Kristallstruktur. Die Kantenlängen der tetragonalen Einheitszelle des Austenitgitters in $Ti_{50,8}Ni_{49,2}$ betragen: $a = 0,3015$ nm, $b = 0,4263$ nm und $c = 0,4263$ nm mit dem Winkel $\beta = 90^\circ$ [Kud85].

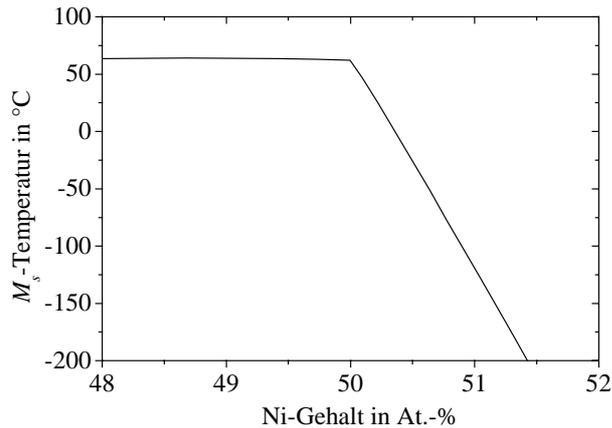


Abbildung 2.11: Martensitstarttemperatur M_s in Abhängigkeit vom Ni-Gehalt nach Berechnungen von Tang et al. [Tan97].

Durch die Verzerrung des Gitters bei der martensitischen Transformation entsteht die monokline Martensitstruktur der Raumgruppe $P2_1/m$ in $Ti_{50,8}Ni_{49,2}$ mit den Kantenlängen $a = 0,2898$ nm, $b = 0,4646$ nm, $c = 0,4108$ nm und dem Winkel $\beta = 97,78^\circ$ [Kud85].

Die maximal möglichen Dehnungen durch Martensitbildung betragen 10,7 % in $[233]_{B2}$, 9,8 % in $[111]_{B2}$, 8,4 % in $[011]_{B2}$ und 2,7 % in $[001]_{B2}$ -Richtung. In isotropen polykristallinen TiNi beträgt demnach die maximale reversible Dehnung 8,4 % [Miy95]. Die maximal mögliche Kontraktion beträgt in den jeweiligen Kristallrichtungen 4,2 % in $[001]$, 5,2 % in $[011]_{B2}$ und 3,6 % in $[111]_{B2}$ -Richtung [Kud85]. Die Volumenänderung bei der martensitischen Transformation beträgt weniger als 0,2 % [Lin90]. Die wesentlichen mechanischen Eigenschaften sowie die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von TiNi sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

Die Transformation startet bei 80 °C und besitzt eine Hysteresebreite von etwa 40 K [Mob90, Sab89]. Wird die martensitische Transformation durch eine hohe Defektdichte oder durch Ni-Überschuss zu niedrigeren Übergangstemperaturen verschoben, so kommt es zur Bildung einer rhomboedrischen Zwischenphase, der sogenannten R-Phase (Abschnitt 2.3.1), und es entsteht der zweistufige Übergang $B2 \rightarrow R\text{-Phase} \rightarrow B19'$.

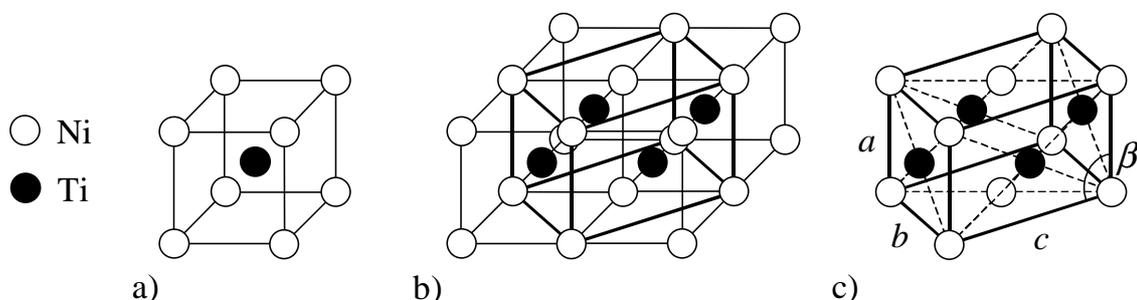


Abbildung 2.12: Kristallgitter des Austenits von TiNi [Xu91].

- Betrachtung der kubisch raumzentrierten Einheitszelle,
- Betrachtung von vier benachbarten kubischen Einheitszellen und
- Betrachtung der tetragonal flächenzentrierten Einheitszelle, die bei der martensitischen Transformation zur monoklinen Einheitszelle wird ($\beta \neq 90^\circ$).

	Martensit	Austenit
E-Modul (isotrop)	69 GPa [Dun96]	97 GPa [Mer80]
		106,2 GPa [Bih96]
Poissonzahl	keine Angaben	0,388 [Bih96]
Elastische Konstanten gemessen am Einkristall	keine Angaben	$c_{11} = 162,4$ GPa $c_{12} = 129,2$ GPa $c_{44} = 34,8$ GPa [Mer80]
Thermischer Ausdehnungskoeffizient	$8,5 \cdot 10^{-6}$ 1/K ($20^\circ\text{C} \rightarrow A_s$) [Fuk96]	$11 \cdot 10^{-6}$ 1/K ($M_s \rightarrow 750^\circ\text{C}$) [Jac72]

Tabelle 2.2: Mechanische und thermische Eigenschaften von TiNi.

2.3.1 Die R-Phase

Die R-Phase besitzt eine rhomboedrische Kristallstruktur der Raumgruppe $P\bar{3}1m$. Die Basislängen der Elementarzelle betragen $a_R = 0,738$ nm und $c_R = 0,532$ nm [Goo85], der Winkel α_R ist temperaturabhängig (Abbildungen 2.13 und 2.14). Die maximale Gitterdehnung gegenüber der kubischen Austenitphase findet in $[111]_{B2}$ -Richtung statt und beträgt etwa 1 %. Der genaue Wert hängt vom Verzerrungswinkel α ab und ist daher temperaturabhängig. Im polykristallinen Festkörper ist damit eine maximale reversible Dehnung von 0,5 % möglich [Ots90]. Die Habitusebenen zum Austenit sind die $\{111\}_{B2}$ -Ebenen. Es sind vier R-Phasenvarianten möglich, jeweils zwei davon sind miteinander verzwilligt [Miy88]. Der Übergang vom Austenit zur R-Phase geht der martensitischen Transformation voraus, wenn diese durch Spannungsfelder von Versetzungsnetzwerken behindert wird oder wenn die martensitische Transformation aufgrund von Ni-Überschuss bei tieferen Temperaturen stattfindet. Die R-Phasenumwandlung findet daher nur in stöchiometrischem TiNi nach thermomechanischen Behandlungen [Miy82] oder in Ni-reichen TiNi-Legierungen statt [Sab89].

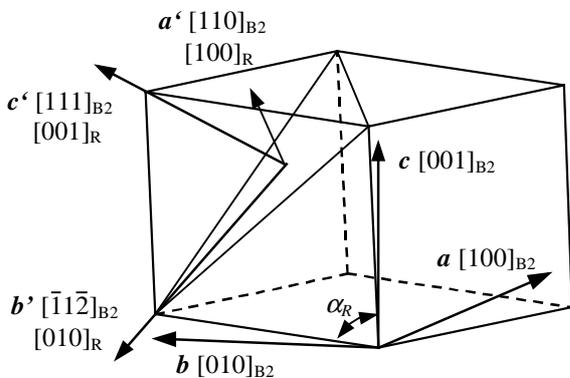


Abbildung 2.13: Skizze zur rhomboedrischen Verzerrung des kubischen Austenitgitters [Miy88].

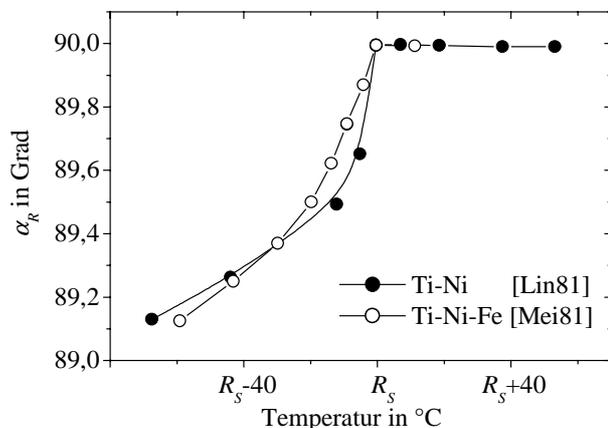


Abbildung 2.14: Winkel α_R der rhomboedrischen Struktur in Abhängigkeit von der Temperatur, relativ zur Übergangstemperatur R_s .

Aufgrund der geringen Gitterverzerrung im Vergleich zur martensitischen Transformation von B2 zu B19' sind die Übergangstemperaturen der Transformation B2 → R-Phase stabil und erfahren nur geringfügige Verschiebungen nach thermomechanischen Behandlungen. Darüber hinaus beträgt die Hysteresebreite lediglich 1,5 K [Ots90]. Die R-Phasenumwandlung wird in Spannungsfeldern von der Transformation B2 → B19' überlagert, wenn spannungsinduzierter Martensit sich noch vor der R-Phase bildet. Dieses Verhalten wird im Spannung-Temperatur-Phasendiagramm in Abbildung 2.15 deutlich. Oberhalb einer gewissen Grenzspannung ist daher keine R-Phasenumwandlung mehr zu beobachten. Die genaue Lage der Koexistenzlinien hängt vom Gefügestand und von der chemischen Zusammensetzung der Legierung ab.

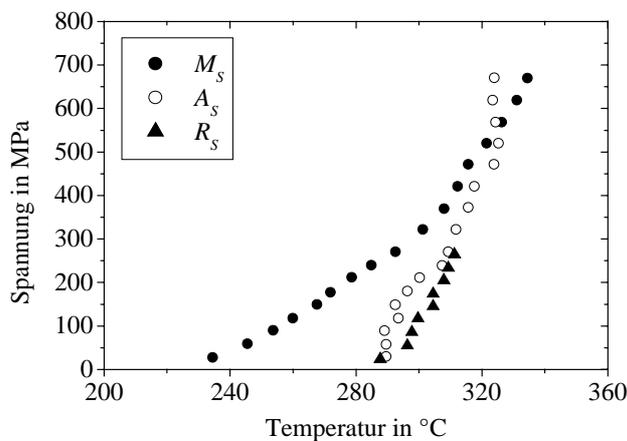


Abbildung 2.15: Schematische Phasenabfolge in Spannung-Temperatur-Koordinaten von TiNi mit der Martensitstarttemperatur M_s , der Austenitstarttemperatur A_s und der R-Phasenstarttemperatur R_s . [Fre96].

2.3.2 Die Ausscheidungsphase Ti_3Ni_4

Ti_3Ni_4 wird wegen der vergleichbaren Stöchiometrie auch als $Ti_{11}Ni_{14}$ gedeutet [Nis86] und häufig als X-Phase bezeichnet. Ti_3Ni_4 ist eine metastabile Ausscheidungsphase, die bei Ni-Überschuss von über 0,5 At.-% unterhalb von 680°C entsteht. Nishida et al. stellten das ZTU-Diagramm zur Bildung der Ni-reichen Phasen auf, das in Abbildung 2.10 skizziert ist.

Ti_3Ni_4 ist rhomboedrisch und gehört zur Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Phase wird in der Regel im hexagonalen Kristallsystem dargestellt mit der Kantenlänge $a_o = 0,670$ nm und dem Winkel $\alpha_R = 113,8^\circ$ [Sab86, Tad86]. Die Ausscheidungen wachsen in Richtung $[111]_{B2}$ der TiNi-Phase. Die $(111)_{B2}$ -Ebene ist damit Habitusebene und entspricht im Ti_3Ni_4 -Gitter der $(001)_X$ -Ebene. Die Basisvektoren des hexagonalen Kristallsystems sind: $a_h = [321]_{B2}$, $b_h = [132]_{B2}$ und $c_h = [111]_{B2}$ [Tad86].

Den Ti_3Ni_4 -Ausscheidungen kommt eine besondere Bedeutung zu, da sie nach Glühungen zwischen 400°C und 500°C kohärent bis semikohärent zum TiNi-Austenitgitter aufwachsen und damit Spannungsfelder erzeugen, die die martensitische Transformation entscheidend beeinflussen können. Dadurch, dass die Verzerrung in $[001]_X$ -Richtung mit $-2,7\%$ am größten ist, behindern die auftretenden Spannungsfelder das weitere Wachstum der Ausscheidungen in dieser Richtung. In der $(001)_X$ -Ebene beträgt die Verzerrung nur $-0,3\%$. Aus dieser Anisotropie der Verzerrung ergibt sich die in Abbildung 2.16 dargestellte Linsenform der Ti_3Ni_4 -Ausscheidungen. In mechanischen Spannungsfeldern wird die Form

und Größe der Ausscheidungen entsprechend der Spannung beeinflusst [Li97]. Umgekehrt führt die Orientierung der Ausscheidungen dazu, dass entstehende Martensitvarianten sich an den Spannungsfeldern der ausgerichteten Ausscheidungen orientieren. Dies führt zum Zweiwegeeffekt durch Erzeugung orientierter Ausscheidungen, der auch als All-Round-Effekt bezeichnet wird [Nis84].

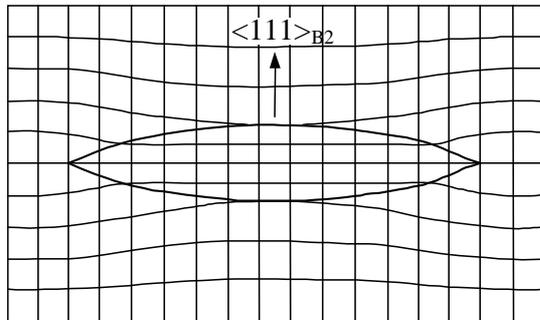


Abbildung 2.16: Verzerrung des austenitischen Gitters durch diskusförmige Ti_3Ni_4 -Ausscheidungen.

2.3.3 Die Ausscheidungsphase Ti_2Ni

Die Ti_2Ni -Phase ist eine stabile Ausscheidungsphase, die sich bei Ti-Überschuss bildet. Sie besitzt ein fcc-Gitter der Punktgruppe $Fd\bar{3}m$ mit 96 Atomen [Yur59] und einer Kantenlänge von $a_o = 1,1319$ nm [Bus92]. Diese Struktur ist der Ti_4Ni_2O -Struktur mit einer Kantenlänge von $a_o = 1,1328$ nm ähnlich [Bus92], wodurch die Analyse der Ausscheidungsbildung erheblich erschwert wird. Die Ausscheidungen werden hauptsächlich in Veröffentlichungen zur Untersuchung von dünnen Schichten beschrieben. Danach bilden sich Guinier-Preston-Zonen im Vorstadium der Ausscheidungsbildung, die zur Verfestigung des Werkstoffs führen [Kaj96, Kaj96b].

2.3.4 Formgedächtniseffekt in dünnen TiNi-Schichten

Zur Abscheidung von dünnen TiNi-Schichten wurden bisher weltweit zwei verschiedene Verfahrensprinzipien angewandt: Abscheiden durch Sputtern und Abscheiden durch Verdampfen. Das Sputterverfahren beziehungsweise das Kathodenzerstäuben lässt sich nach der Art der Plasmaerzeugung in das Magnetron-, das ECR- und das Ionenstrahl-sputterverfahren aufteilen. Die bislang technisch realisierten Prozesse mittels Abscheiden durch Verdampfen sind die Laserablation, das Flashverdampfen und das Plasmaspritzen. Die Literatur zu den genannten Verfahren ist in Tabelle 2.3 aufgelistet.

Die ersten Berichte zur Herstellung von TiNi-Schichten, die mit dem Magnetronsputterverfahren abgeschiedenen wurden, sind 1990 von verschiedenen Arbeitsgruppen veröffentlicht worden [Jar90, Bus90, Kur90, Wal90]. Seitdem sind die Eigenschaften dünner TiNi-Schichten Gegenstand intensiver Forschungen. Erste Konzepte zur Anwendung dieser Schichten in Mikroventilen wurden 1992 von Ray et al. und Johnson et al. [Ray92, Joh92]

entwickelt. Inzwischen wurden verschiedene Mikroventile [Joh95, Ben97, Koh98] sowie Mikrogreifer realisiert [Kru96, Kur92].

Verfahren	Literatur, stellvertretend für die verschiedenen Arbeitsgruppen
DC-Magnetronputtern	[Bus90, Cha92, Hol94, Kru96, Su92]
HF-Magnetronputtern	[Ben97, Gon96, Ish93, Jar90, Kur92, Nak95, Tak96]
Ionenstrahlputtern	[Gru92]
ECR-Sputtern	[Mis97]
Laserablation	[Iku94, Cia97]
Flash-Verdampfen	[Mak98]
Plasmaspritzen	[Jar91]

Tabelle 2.3: Literaturübersicht zu den bisher angewandten Abscheideverfahren. Die genannte Literatur ist die jeweils erste Veröffentlichung und stellvertretend für jede Arbeitsgruppe.

Generell konnten die Formgedächtniseigenschaften des TiNi-Kompaktmaterials auch in den gesputterten Schichten realisiert werden. In $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ -Schichten wurden reversible Dehnungen von 5,5 % nach Zugspannungen von 400 MPa gemessen [Nom95]. Bei höherem Ni- oder Ti-Gehalt wurden lediglich 2 - 3,5 % gemessen [Miy94b, Miy95, Nom95b].

Bei Schichten, die mit dem Magnetron-Sputterverfahren abgeschiedenen wurden, ist im Allgemeinen festgestellt worden, dass der Ti-Gehalt in den Schichten niedriger liegt, als in der Targetlegierung [Cha90, Rai87]. Es wurden daher entweder zusätzliche Ti-Stücke auf dem Target befestigt [Ish95, Nom95, Miy95], Zwischenlagen aus reinem Titan abgeschieden und anschließend bei der Kristallisation wieder aufgelöst [Cha97], oder es wurde der Titangehalt bereits in der Targetlegierung heraufgesetzt [Qua96]. Bendahan et al. untersuchten die Verteilung der Ti- und Ni-Atome im Plasma mittels optischer Spektroskopie und führten die unterschiedliche Verteilung auf die verschiedenen Massen von Ti- und Ni-Atomen zurück [Ben96].

Ausscheidungshärtung durch kohärente Ti_2Ni -Ausscheidungen erreichten Kajiwar et al. durch Glühungen nahe der Glasübergangstemperatur [Kaj96, Kaj96b]. Während ohne kohärente Ausscheidungen die kritische Spannung für irreversible Verformung beim Einwegeffekt bei 100 MPa erreicht wird, sollen die Ausscheidungen für eine Erhöhung der kritischen Spannung auf über 200 MPa verantwortlich sein.

Die Verwendung des Zweiwegeffekts in dünnen Schichten wurde von Kuribayashi et al. für Mikroaktoren konzipiert [Kur92]. Aufgrund der aufwendigen Herstellung fand dieser Effekt jedoch noch keine kommerzielle Anwendung.

2.3.5 Charakterisierung von Formgedächtnisverbunden

Die Untersuchung von Schichtverbunden aus Formgedächtnisschicht und Substrat spielte bisher nur eine untergeordnete Rolle und beschränkte sich zunächst auf Untersuchungen der Grenzfläche zwischen TiNi-Schichten und Si-Substraten [Gis92, Gru95, Su92, Su98, Wut98] oder Polyimid-Substraten [Gru95, Hou95].

Um die martensitische Transformation von FG-Schichten auf Substraten zu charakterisieren, wurden bisher realisiert:

- die temperaturabhängige Messung der Röntgenbeugung [Hwa92],
- die Messung des elektrischen Widerstands auf Substraten [Kru96],
- die Messung der inneren Reibung [Su92] und
- die Messung der Auslenkung von Schicht-Substrat-Verbunden [Kim95, Kru96, Zha97].

Die Röntgenbeugungsmethode ergibt zwar direkt Informationen über die existierenden Phasen, sie kann aber genauso wenig Aufschluss über die Bewegung des Aktors geben, wie die Messung des elektrischen Widerstands. Außerdem müssen die Substrate bei diesen Messmethoden an der Auslenkung gehindert werden, um die Messung überhaupt zu ermöglichen. Dabei verändert sich aber auch die Schichtspannung und damit die Übergangstemperatur der Phasenumwandlung. Die Messung der Auslenkung ist daher die einzige Methode, die direkt die nutzbare Effektgröße zur Konzeption eines Aktors wiedergibt. Die Auslenkung von FG-Verbunden wurde bisher bestimmt durch

- das Abscannen eines Si-Wafers mit einem Laserstrahl [Kru96, Zha97] und durch
- die kapazitive Messungen der Auslenkung eines einseitig eingespannten Biegebalkens [Kim95].

Die erste Messung der martensitischen Transformation einer TiNi-Schicht auf einem Si-Substrat wurde von Kim et al. veröffentlicht [Kim95]. Sie zeigt aber lediglich die Rücktransformation vom Martensit zum Austenit mit einem Transformationsbereich zwischen 0 und 40°C. Auch Zhang et al. konnten mit ihrer Messmethode nur eine unvollständige Hysterese einer TiNi-Schicht auf einem Si(100)-Wafer messen [Zha97]. Die erste vollständige Hysterese bestimmten Krulevitch et al. von einem Verbund aus Ti-Ni-Cu-Schicht und Si-Substrat [Kru96]. Der Transformationsbereich lag hier zwischen 40 und 70°C und damit vollständig oberhalb der Raumtemperatur. Der Verbund wurde nach der Beschichtung noch 15 Minuten im Rezipienten bei 530°C gegläht.

2.4 Formgedächtniseffekt in Ti(Ni,Cu)-Legierungen

In TiNi kann Ni durch Cu substituiert werden, ohne die martensitische Transformation zu unterbinden, solange der Cu-Gehalt weniger als 30 At.-% beträgt [Mob90]. Oberhalb von 30 At.-% Cu wird die kubische Ti(Ni,Cu)-Struktur instabil und es bildet sich die tetragonale TiCu-Phase (Abbildung 2.17).

Während der Austenit weiterhin die kubische B2-Struktur von TiNi besitzt, können zwei verschiedene Martensit-Phasen beobachtet werden. In Legierungen mit weniger als 7,5 At.-% Cu geht der Austenit in die monokline B19'-Phase und in Legierungen mit mehr als 10 At.-% Cu in die orthorombische Phase B19 über. Dazwischen tritt eine zweistufige Transformation $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ auf. Da die martensitische Transformation auch vom Gefüge und damit

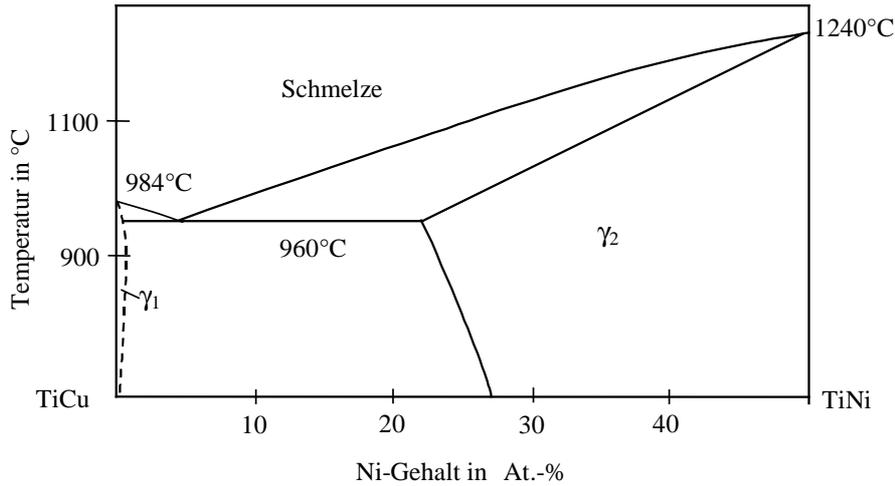


Abbildung 2.17: Phasendiagramm des Systems Ti-(Ni,Cu) zwischen TiNi (kubisch, γ_2) und TiCu (tetragonal, γ_1) [Mob90].

von der Vorbehandlung des Materials abhängt, kann es zu Verschiebungen dieser Grenze kommen. Abbildung 2.18 zeigt eine von Miyazaki skizzierte Phasenabfolge.

Die Martensitstarttemperatur M_s ändert sich durch die Substitution von Ni durch Cu nur geringfügig und schwankt je nach Cu-Gehalt zwischen 50°C und 80°C [Mer79]. Dagegen sinkt die Hysteresebreite nach kalorimetrischer Bestimmung von 42 K in TiNi auf unter 6 K in $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ mit $x > 5$ [Mob90b] (Abbildung 2.20).

Die erforderliche Spannung zur Erzeugung von spannungsinduziertem Martensit gehorcht der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung und entspricht jener von TiNi. Da aber die Streckgrenze in $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ bei 100 MPa liegt, im Gegensatz zu TiNi mit einer Streckgrenze von ca. 200 MPa, ist der superelastische Spannungsbereich in $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ größer.

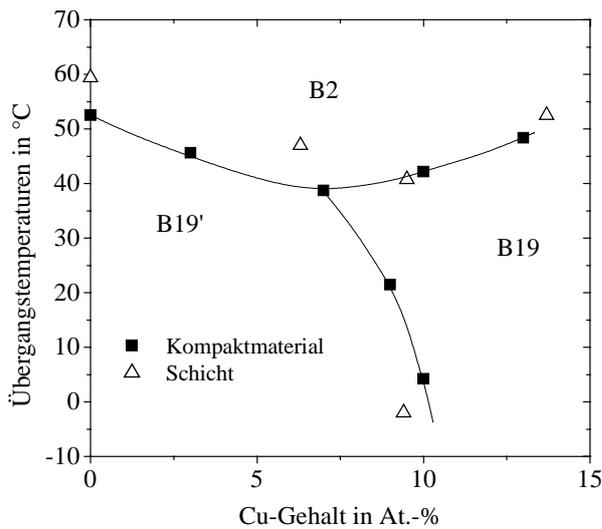


Abbildung 2.18: Phasenabfolge bei sinkender Temperatur von $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ -Legierungen zwischen $x = 0$ und $x = 15$ von Schichten und Kompaktmaterialien [Miy96]. Die Übergangstemperaturen sind die durch kalorimetrische Messungen bestimmten Maxima.

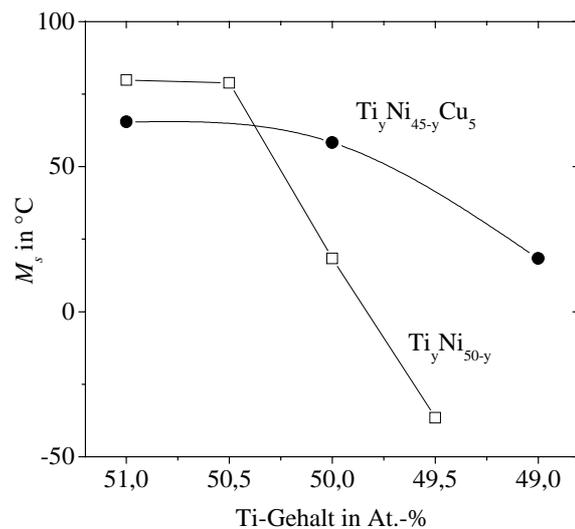


Abbildung 2.19: Martensitstarttemperatur M_s in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt in $Ti_yNi_{45-y}Cu_5$ und Ti_yNi_{50-y} [Mob90].

Die Substitution von Ni durch Cu verringert die Empfindlichkeit der Übergangstemperaturen vom Ti-Gehalt. Abbildung 2.19 zeigt, dass zwar eine gewisse Verringerung von M_s in Ti(Ni,Cu) gegenüber TiNi beobachtet wurde, die Darstellung zeigt aber auch, dass bei Abnahme des Ti-Gehalts die Martensitstarttemperatur M_s in Ti(Ni,Cu) weniger abrupt absinkt [Mer79].

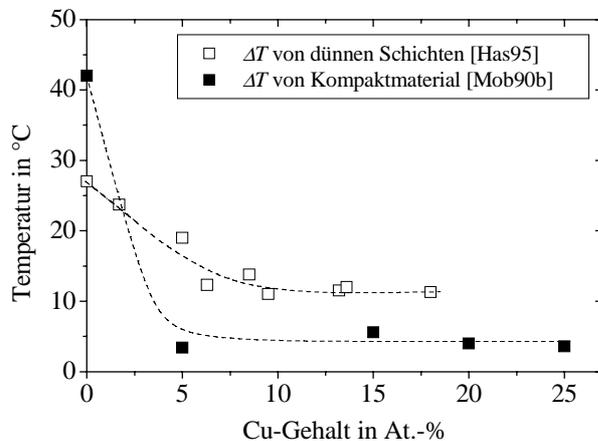


Abbildung 2.20: Hysteresebreite ΔT von Ti(Ni,Cu)-Legierungen in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt von dünnen Schichten [Has95] und von Kompaktmaterialien [Mob90b].

2.4.1 Formgedächtniseffekt in dünnen Ti(Ni,Cu)-Schichten

Die Eigenschaften von mit dem DC-Magnetronsputterverfahren abgeschiedenen $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ -Schichten wurden seit 1990 u.a. von Chang und Grummon untersucht [Cha90, Cha92, Cha93, Cha94, Cha97]. Dabei wurden Multilayer aus $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ und Ti im Dickenverhältnis 16:1 und 9:1 hergestellt. Die Dicke der Ti-Schichten betrug jeweils 1 nm. Anschließend wurde die Schichtstruktur durch die Kristallisation bei 650°C wieder aufgelöst, um den Titangehalt in der Schicht zu variieren. Dadurch entstanden Schichten mit 47,4, 49,2 und 51,0 At.-% Ti. Gegenstand der Untersuchungen war die Mikrostruktur der abgeschiedenen und geglähten Schichten, wobei eine hohe Dichte an $Ti_4Ni_2O_x$ -Ausscheidungen an den Korngrenzen beobachtet wurde. Keine der untersuchten Schichten zeigte eine vollständige martensitische Transformation oberhalb der Raumtemperatur.

Hashinaga und Myazaki stellten Schichten mit dem HF-Magnetronsputterverfahren her, wobei der Cu-Gehalt zwischen 0 und 18,5 At.-% und der Ti-Gehalt durch auf das Target aufgeklebte Ti- und Cu-Platten variiert wurden [Has95, Miy95c, Miy96]. Nach der einstündigen Kristallisation bei 650°C wurden Zugtests bei konstanter Spannung durchgeführt. Diese ergaben eine maximal erreichbare, reversible Dehnung von 3,9 % in Schichten mit weniger als 9,5 At.-% Cu. In Schichten mit mehr als 9,5 At.-% Cu nahm die Dehnung mit zunehmendem Cu-Gehalt auf 1,1 % bei 18,5 At.-% Cu ab. Die maximale Dehnung wurde bei Spannungen oberhalb von 200 MPa erreicht. Bei niedrigeren Spannungen erzielte man eine entsprechend geringere reversible Spannung [Has95]. Miyazaki stellte in $Ti_{53,5}Ni_{37}Cu_{9,5}$ eine maximale reversible Dehnung von 3 % fest, die bereits bei 150 MPa erreicht wurde. Oberhalb von 200 MPa trat plastische Deformation auf [Miy95c]. Die Hysteresebreite in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt wurde von Hashinaga et al. kalorimetrisch bestimmt und ist in Abbildung 2.18 dargestellt [Has95]. Quandt et al. veröffentlichten ebenfalls Hysteresewerte von Schichten, die von den Targets mit den Zusammensetzungen

Ti₅₅Ni₄₅, Ti₅₅Ni₃₆Cu₉ und Ti₅₅Ni_{20,25}Cu_{24,75} abgeschieden wurden [Qua97]. Die angegebenen Hysteresewerte stimmen mit den Messungen von Hashinaga nahezu überein.

Krulvitch et al. veröffentlichten Ergebnisse von Ti_xNi_{93-x}Cu₇-Schichten, die auf Si-Wafern mit drei Elementar-Targets aus Ti, Ni und Cu bei 450°C abgeschieden und damit bereits kristallin hergestellt wurden. Anschließend wurde die Krümmung der Wafer in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen [Kru96]. Die Hysterese dieser Schichten verlief zwischen $A_e = 62^\circ\text{C}$ und $M_e = 36^\circ\text{C}$ mit einer Hysteresebreite von 10 K und einer reversiblen Spannung von 330 MPa. Aus einem solchen Schichtverbund wurde eine Mikrozange angefertigt [Kru96].

2.5 Formgedächtniseffekt in Ti(Ni,Pd)-Legierungen

Die martensitische Transformation in TiPd wurde 1970 von Donkerslot et al. durch Strukturuntersuchung mittels temperaturabhängiger Röntgendiffraktometrie entdeckt [Don70]. Abbildung 2.21 zeigt das Phasendiagramm von TiPd nach den Untersuchungen von Murray [Mur87] und Jankowski [Jan92], das von Okamoto [Oka93] zusammengefasst wurde. Dem Phasendiagramm lässt sich entnehmen, dass die Löslichkeiten von Ti und Pd in den äquiatomaren Phasen α -TiPd und β -TiPd jeweils etwa 3 At.-% betragen. Dadurch ist im System Ti-Pd die Abhängigkeit der Übergangstemperaturen gegenüber Schwankungen im Ti-Gehalt deutlich geringer als im System Ti-Ni [Nis97].

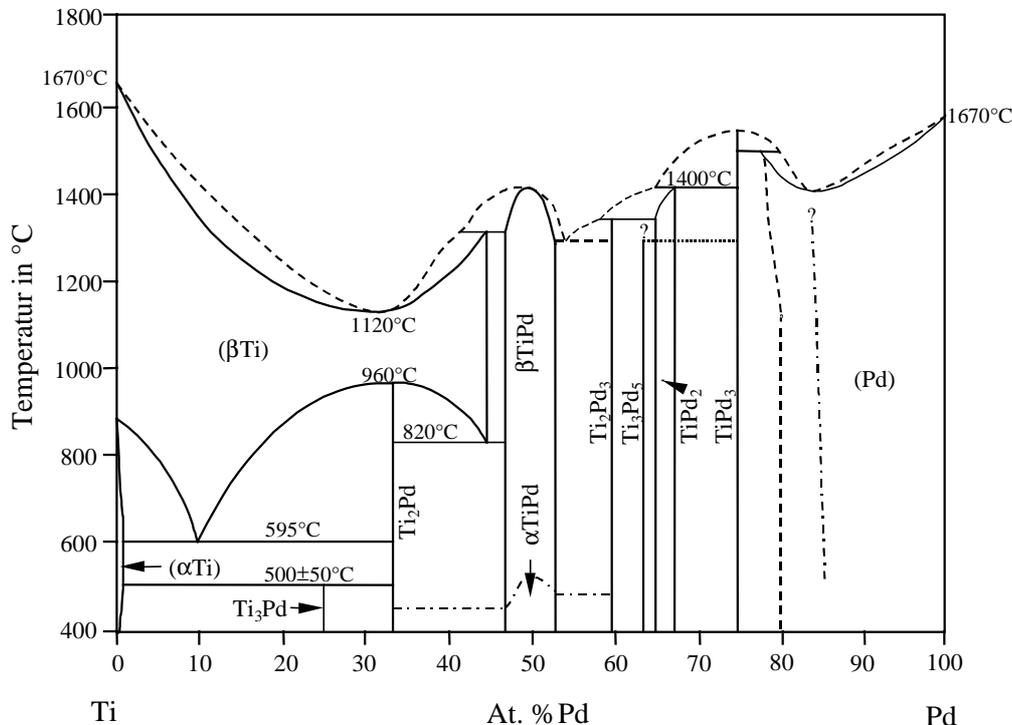


Abbildung 2.21: Phasendiagramm des Legierungssystems Ti-Pd [Oka93].

Die Kantenlänge der austenitischen Einheitszelle in TiPd beträgt $a_o = 0,318$ nm, die Kantenlängen des orthorhombischen Martensits betragen: $a = 0,456$ nm, $b = 0,281$ nm und $c = 0,489$ nm [Bor80].

Matveeva et al., Sivokha et al. und Zolotyukhin et al. beschrieben daraufhin die Möglichkeit, die Übergangstemperaturen der Legierung TiNi durch Substitution der Ni-Atome mit Pd sukzessive zu erhöhen [Mat82, Siv83, Zol90]. Das System TiNi-TiPd stellt einen quasibinären Substitutionsmischkristall mit einer lückenlosen Mischkristallreihe dar. Abbildung 2.22 zeigt die Übergangstemperaturen der martensitischen Transformation von Legierungen des Systems $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$, die mittels kalorimetrischer Messverfahren bestimmt wurden. Die Übergangstemperaturen zwischen Austenit und Martensit A→M und zwischen Martensit und Austenit M→A sinken mit zunehmendem Palladiumgehalt zunächst auf Werte um 0°C ab, um dann ab etwa 15 At.-% nahezu linear auf bis zu 540°C anzusteigen.

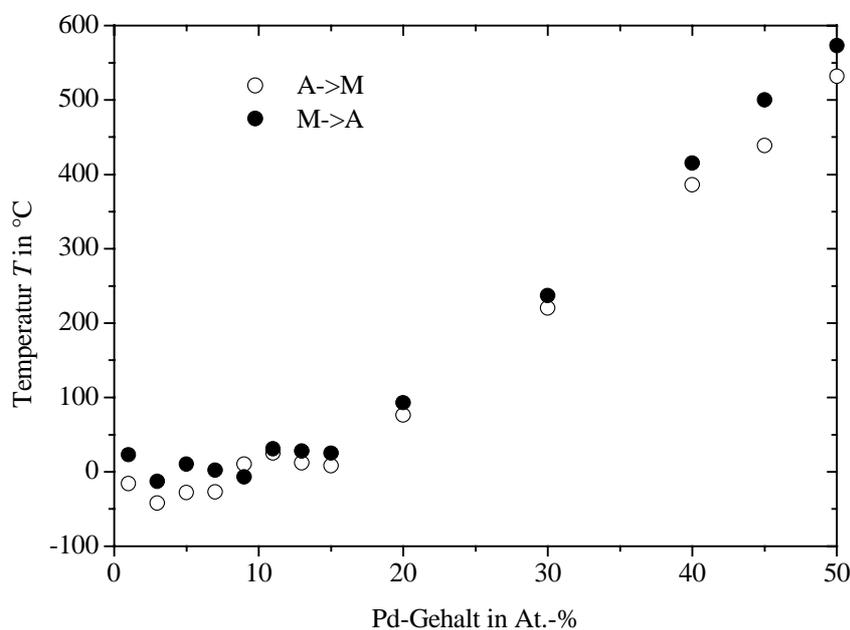


Abbildung 2.22: Kalorimetrisch bestimmte Übergangstemperaturen vom Austenit zum Martensit A→M und vom Martensit zum Austenit M→A von $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ -Legierungen nach Lo et al. [Lo90, Lo92].

Wie TiNi besitzt auch $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ im Austenit die kubische B2-Struktur des CsCl. Die Martensitstruktur hängt dagegen vom Pd-Gehalt ab. Oberhalb von 20 At.-% Pd geht der Austenit von $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ in den orthorhombischen Martensit mit der Bezeichnung B19 über. Für die martensitische Struktur mit weniger als 20 At.-% Pd gibt es verschiedene Angaben, die in Tabelle 2.4 aufgeführt sind. Offensichtlich tritt ein Wechsel des Transformationsverlaufs bei ca. 10 At.-% auf.

Während die Volumenänderung bei der martensitischen Transformation in $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ mit $x < 20$ noch unter 0,2 % liegt, steigt sie bei höherem Pd-Gehalt auf bis zu 0,75 % an [Lin90].

Die bei der martensitischen Transformation in $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ frei werdende latente Wärme ΔH wurde von Lo et al. bestimmt. Nach deren Untersuchungen steigt ΔH wiederum im Bereich

$20 < x < 50$ linear mit den Übergangstemperaturen von 7,5 J/g auf 33,5 J/g an, wobei die Übergangstemperaturen innerhalb dieses Bereichs linear mit dem Pd-Gehalt ansteigen [Lo90]. Die Härte von $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ liegt je nach thermischer Vorbehandlung zwischen 150 und 250 HV. Nach 24 % Kaltwalzen wird über eine Härte von 400 HV berichtet [Gol94].

Trotz des ausgeprägten Formgedächtniseffekts in Legierungen des Systems Ti-Ni-Pd fanden diese Legierungen aufgrund ihrer Sprödigkeit und der damit verbundenen geringen Verformbarkeit sowie infolge des hohen Preises, bisher noch keine Anwendung in der Technik. Tuominen et al. zeigten, dass es möglich ist, durch Addition von 0,1 At.-% Bor die Duktilität von Ti-Ni-Pd-Legierungen zu erhöhen. Der Grund dafür wird in der Bildung von $TiBi_2$ -Ausscheidungen an den Korngrenzen gesehen, die ihrerseits den Anteil an $Ti_2(Ni,Pd)$ -Ausscheidungen verringert [Tuo88].

Transformationsverlauf	Röntgendiffraktometrie [Mat82, Siv83, Zol90]	elektrischer Widerstand [Lin90]	DSC [Lo92]
B2 → R-Phase → B19'	0; 1; 2; 2,8; 6	5; 10; 20	1; 3; 5
B2 → B19 → B19'	7,4; 8,5; 10; 11,4; 13,5		
B2 → B19	15,7	30	7; 9; 11; 13; 15

Tabelle 2.4: Pd-Gehalte in At.-%, für die mit verschiedenen Messmethoden der Transformationsverlauf bestimmt wurde.

2.5.1 Formgedächtniseffekt in dünnen Ti(Ni,Pd)-Schichten

Die ansteigende Sprödigkeit mit zunehmendem Pd-Gehalt ist auch der Grund, weshalb bisher nur wenige Ergebnisse zu Ti(Ni,Pd)-Schichten, die mit dem Sputterverfahren abgeschiedenen wurden, veröffentlicht wurden. Quandt et al. beschrieben erstmals die Variation der Übergangstemperaturen für mittels Magnetron-Sputterverfahren abgeschiedene Schichten des Systems $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ [Qua95]. Die gemessenen Übergangstemperaturen entsprachen dabei denen von Kompaktmaterialien. Miyazaki untersuchte ebenfalls $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ -Schichten und stellte dabei insbesondere den hohen Widerstand gegenüber plastischer Deformation heraus, der in Zugtests ermittelt wurde [Miy95c]. Es konnte in einer $Ti_{51,8}Ni_{26,4}Pd_{21,8}$ -Schicht eine vollständig reversible Dehnung von 1,5 % bei einer Spannung von 150 MPa erreicht werden. Die maximal mögliche Formgedächtnisdehnung betrug 2 %. Matthew et al. untersuchten die innere Reibung von $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ -Schichten nach In-situ-Kristallisation bei 500°C, erhielten jedoch deutlich niedrigere Übergangstemperaturen [Mat98].

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Standardmessmethoden und das Prinzip des Magnetronsputterverfahrens erläutert. Der im Rahmen dieser Arbeit erstellte Versuchsaufbau zur Bestimmung der Krümmung von Formgedächtnisverbunden wird in Abschnitt 4.4.2 beschrieben.

3.1 Verwendete Standardmessmethoden

Bei den nachfolgend aufgeführten Messmethoden handelt es sich um Verfahren unter Verwendung kommerziell hergestellter Messgeräte.

3.1.1 Kalorimetrische Bestimmung der Übergangstemperaturen

Die kalorimetrische Bestimmung der Übergangstemperaturen erfolgt über die Messung des Wärmestroms zur Probe bei konstanter Heiz- beziehungsweise Abkühlrate. Diese Methode wird auch als DSC-Messung (Differential Scanning Calometry) bezeichnet.

Mit diesem Verfahren ist es möglich die Umwandlungsenthalpie von Phasenumwandlungen zu messen. Der schematisch dargestellte Verlauf in Abbildung 3.1 zeigt den Wärmestrom einer Ti-Ni-Cu-Legierung in Abhängigkeit von der Temperatur. Zusätzlich eingezeichnet sind die Anpassungsgeraden zur Bestimmung der Übergangstemperaturen Martensitstart (M_s), Martensitend (M_e), Austenitstart (A_s) und Austenitend (A_e). Die Maxima und Minima werden in der Literatur häufig als A^* und M^* bezeichnet. Bei der Beschreibung zweistufiger Übergänge führt dieser Modus aber zu Missverständnissen, so dass hier die Bezeichnungen

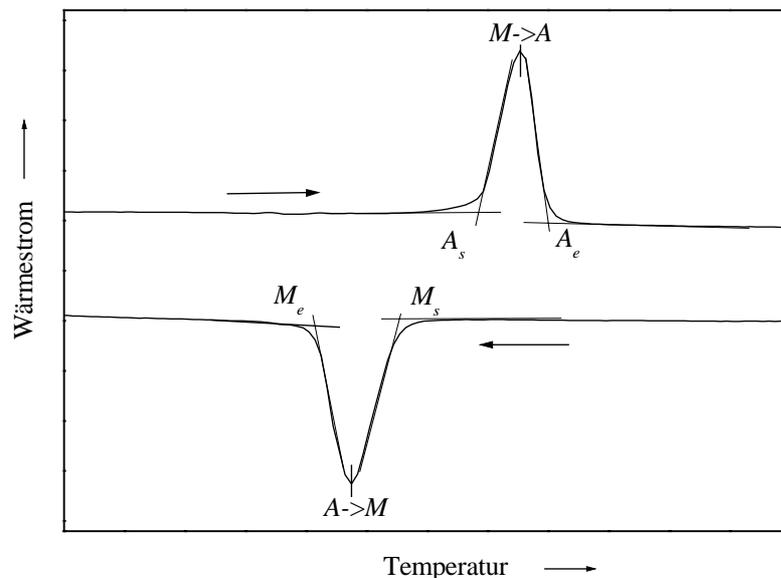


Abbildung 3.1: Schema der Wärmestrommessung einer Legierung mit martensitischer Transformation. Zusätzlich eingetragen sind die geometrisch definierten Übergangstemperaturen Martensitstart (M_s), Martensitend (M_e), Austenitstart (A_s) und Austenitend (A_e) sowie $A \rightarrow M$ und $M \rightarrow A$.

M→A und A→M gewählt wurden. Bei der Hysteresebreite ΔT handelt es sich um die Differenz dieser beiden Extremwerte.

Die Wärmestrommessungen wurden an einem Gerät der Firma Netzsch mit der Bezeichnung „DSC 204“ durchgeführt. Eingewogen wurden Ausschnitte von ca. 10 μm dicken freitragenden Schichten mit einer Gesamtmasse von 5 bis 10 mg. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug 20 K/min.

3.1.2 Röntgendiffraktometrie zur Phasenanalyse

Röntgenographische Aufnahmen wurden im Rahmen dieser Arbeit an Diffraktometern der Firma Seifert durchgeführt. Die Beugungsbilder wurden sowohl nach der Bragg-Methode erstellt, als auch bei streifendem Einfall gemessen. Bei der Bragg-Methode wurde die Probe um den Winkel Θ und der Detektor um den Winkel 2Θ gedreht. Bei streifendem Einfall wurden der einfallende Strahl und die Probenorientierung konstant gehalten und dafür der Detektor um den Winkel 2Θ verfahren. Es wurden dabei also nicht die Netzebenen betrachtet, die parallel zur Schichtebene orientiert sind, sondern jene, die einen bestimmten Winkel zur Schichtebene in Abhängigkeit vom Messwinkel haben. Die untersuchten Netzebenen liegen also bei kleinen Winkeln in der Schichtebene. Bei einem Winkel von $2\Theta = 45^\circ$ stehen sie $22,5^\circ$ und bei $2\Theta = 90^\circ$ 45° gegenüber der Schichtebene gedreht.

Die Blendenanordnung war bei streifendem Einfall wie folgt: Nach der Röhre mit Cu-Kathode folgen eine 4 mm Blende, eine Soller-Blende, eine 2 mm-Blende, die Probe, eine Soller-Blende, ein Monochromator und schließlich der Szintillationszähler.

Messungen nach der Bragg-Methode unterscheiden sich von dieser Anordnung nur dadurch, dass nach der Probe lediglich eine 0,1 mm-Blende und hierauf ein Proportionalzählrohr folgt. Die $K_{\alpha 2}$ -Linie wurde durch die Software des Diffraktometers automatisch herausgerechnet.

Die Kantenlängen der Einheitszellen wurden nach folgenden Formeln berechnet:

Für kubische Einheitszellen gilt

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (6)$$

Für rhombische (orthorhombische) Einheitszellen gilt

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (7)$$

und für monokline Einheitszellen gilt

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (8)$$

mit den Millerschen Indizes h , k und l , den Kantenlängen der Elementarzellen a , b und c , dem Winkel β zwischen a - und c -Achse und den Netzebenenabständen d_{hkl} .

Zur Messung der Beugungsbilder bei verschiedenen Temperaturen wurden die zu untersuchenden Schichten auf einem Mo-Substrat abgeschieden, gegläht und anschließend durch Joule'sche Wärme in einer Wärmekammer des Diffraktometers erhitzt.

3.1.3 Schichtdickenmessung mit der Stylus-Methode

Die Schichtdicken der untersuchten Formgedächtnisschichten wurden mit einem sogenannten Profilometer vom Typ „PT 10“ der Firma Tencor bestimmt. Das Messprinzip nennt sich die Stylus-Methode und beruht auf der Abtastung des Oberflächenprofils der Probe mit einer Nadel, deren vertikale Auslenkung kapazitiv detektiert und elektronisch verstärkt wird. Das zu vermessende Profil wurde bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben durch das Abkleben eines kleinen Probenausschnitts mit Polyimid-Folie vor der Beschichtung erreicht. Nach der Beschichtung wurde die Folie abgelöst und die so entstandene Stufe vermessen.

3.1.4 Sauerstoffanalyse mittels Trägergasheißextraktion

Die Sauerstoffanalyse wurde an einem Gerät der Firma Ströhlein mit der Bezeichnung „ON-MAT 850“ durchgeführt. Bei der Trägergasheißextraktion wird eine bekannte Menge Probenmaterial in einem Graphittiegel zusammen mit einer bestimmten Menge Platin aufgeschmolzen. Der Sauerstoff in der Schmelze reagiert mit dem Kohlenstoff des Tiegelmaterials zu CO und diffundiert mittels He-Trägergasstrom durch eine Messzelle, in der die Absorption einer Infrarotstrahlenquelle durch das CO-Gas gemessen wird. Als Referenz wurden bekannte Sauerstoffstandards verwendet. Die Genauigkeit des Verfahrens hängt über den statistischen Fehler mit der Einwaagemenge des Probenmaterials zusammen.

3.1.5 Stöchiometriebestimmung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse

Genau Analysestandards zur Bestimmung des Metallanteils in den Ti-Ni-Schichten sind nur in Form von Lösungen erhältlich. Um trotzdem Elementanalysen per Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchführen zu können, wurden Lösungen des Probenmaterials und Standardlösungen eingedampft, mit Glasbildnern bei 1200°C eingeschmolzen und anschließend mit der K_{α} -Strahlung einer Rh-Röhre analysiert. Die Fluoreszenzanalyse wurde an einem Gerät der Firma AXS-Bruker mit der Bezeichnung „SRS 303AS“ durchgeführt. Die Genauigkeit ist im Wesentlichen von der Probenmenge abhängig. Wegen der erforderlichen hohen Probenmenge von 10 mg wurde diese Messmethode nur zur Analyse der Targetzusammensetzung gewählt.

3.1.6 Stöchiometriebestimmung mittels Emissionsspektroskopie mit Plasmaanregung

Wegen des Cu- und Pd-Anteils in den Ti(Ni,Cu) bzw. Ti(Ni,Pd)-Legierungen können diese nicht in einem Pt-Tiegel eingeschmolzen werden ohne dass die Schmelze sich mit dem Tiegelmaterial verbindet. Daher wurde das Probenmaterial in Säure aufgelöst und zum Vergleich mit den Standardlösungen in ein Argon-Plasma gesprüht. Die Konzentration des untersuchten Materials wurde anhand der Intensität der optischen Spektrallinien von Ti, Ni,

Cu und Pd bestimmt. Das Gerät zur ICP (Inductive Coupled Plasma)-Bestimmung mit der Bezeichnung „Plasma 2000“ wurde von der Firma Perkin-Elmer hergestellt.

3.1.7 Auger-Elektronenspektroskopie zur Tiefenprofilanalyse

Atome, bei denen ein inneres Elektron beispielsweise durch Elektronenbeschuss in den angeregten Zustand übergeht, können ihre Energie über die Aussendung elektromagnetischer Wellen oder über emittierte Elektronen, die sogenannten Augerelektronen, abgeben. Die Messung des charakteristischen Energiespektrums zur Analyse der Stöchiometrie AES (Auger-Electron Spectroscopy) ist oberflächensensitiv und ermöglicht bei sukzessivem Materialabtrag durch Ionenbeschuss die Bestimmung eines Tiefenprofils. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden an einem Gerät der Firma Physical Electronics mit der Bezeichnung „Phi 680 Auger-Nanoprobe“ durchgeführt.

Die Tiefenauflösung beträgt in diesen Schichten ca. 1 nm. Zur Eichung der Ti und Ni-Anteile wurde ein $\text{Ti}_{43,84}\text{Ni}_{56,16}$ -Blech verwendet, dessen Zusammensetzung vorher durch Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt wurde.

3.1.8 Bestimmung der Stöchiometrie dünner Filme mit der Mikrosonde

Mit der Mikrosonde wird die nach Elektronenstrahlanregung emittierte charakteristische Röntgenstrahlung energiedispersiv oder wellenlängendispersiv gemessen. Dementsprechend werden die Mikrosonden als EDX (Energy Dispersive X-ray analysis), beziehungsweise als WDX (Wave-length Dispersive X-ray analysis) bezeichnet. Der Messbereich umfasst im Lateralen wie im Vertikalen wenige Mikrometer und hängt von der Beschleunigungsspannung der Elektronen ab. Als Referenzmaterial für die Bestimmung des Ti- und Ni-Gehalts diente eine $\text{Ti}_{43,84}\text{Ni}_{56,16}$ -Probe, deren Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse zuvor bestimmt wurde. Verwendet wurde die WDX-Mikrosonde der Firma Cameca mit der Bezeichnung „Mikrobeam“. Bei der Transmissionselektronenmikroskopischen Analyse wurde eine EDX-Mikrosonde der Firma Philips verwendet.

3.1.9 Untersuchung des Gefüges mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Gefügeanalyse wurde ein Transmissionselektronenmikroskop der Firma Philips mit der Bezeichnung „CM 30 ST“ mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet.

Freitragende Schichten wurden per Ionenstrahl gedünnt. Schicht-Substratverbunde wurden zunächst mechanisch geschliffen und anschließend per Ionenstrahl gedünnt.

Die Stöchiometriebestimmung innerhalb des Elektronenmikroskops erfolgte über energiedispersive Messungen des charakteristischen Röntgenspektrums mittels Elektronenstrahlanregung.

3.2 Das Prinzip des Magnetronsputterverfahrens

Das Sputterverfahren wird auch Kathodenzerstäubung genannt. Bei diesem Verfahren wird zwischen den zu beschichtenden Substraten und der Sputterkathode aus der zu zerstäubenden Legierung ein Plasma gezündet. Die für das Plasma verantwortliche elektrische Spannung beschleunigt die Ionen in Richtung der Sputterkathode (Target) und schlägt dort Atome heraus, die sich auf den gegenüberliegenden Substraten abscheiden. Zur Herstellung der Formgedächtnisschichten wurde ausschließlich eine Variante des Kathodenzerstäubens gewählt, das sogenannte Magnetronsputterverfahren. Im Gegensatz zu anderen Verfahren, wie dem Ionenstrahlsputtern oder dem ECR-Sputtern, sorgt hier das Magnetfeld eines Permanentmagneten hinter der Kathode für eine Vergrößerung der Laufbahnen der beschleunigten Elektronen im Plasma. Dadurch erhöht sich die Anzahl der Stöße und damit wiederum die Anzahl ionisierter Atome im Arbeitsgas. Aufgrund der hohen Ionendichte ist die erzielte Abscheiderate im Vergleich zu den anderen Kathodenzerstäubungsverfahren deutlich höher und damit die Herstellungszeit kürzer. Das Verfahren ist also vor allem ökonomischer.

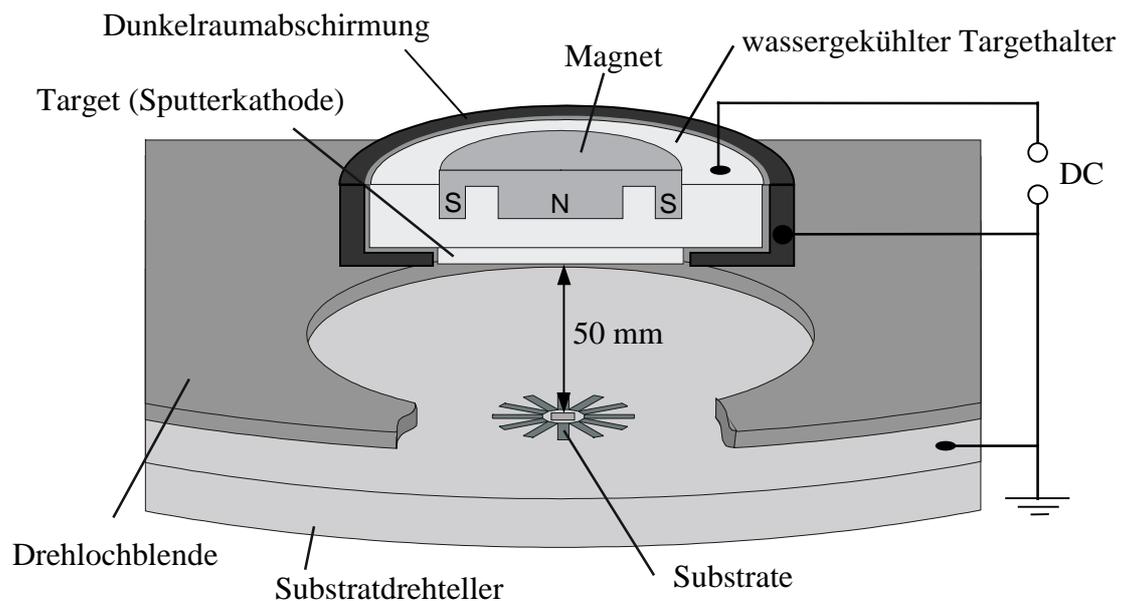


Abbildung 3.2: Skizze der Anordnung von Magnet, Target, Blende, Substrate und Substratdrehteller in der Magnetronsputteranlage Z550 von Leybold. Die Dunkelraumabschirmung lässt die Ausbildung eines Plasmas nur zwischen Target und Substratdrehteller zu.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Beschichtungen an Anlagen der Firma Leybold mit der Bezeichnung „Z550“ hergestellt. Abbildung 3.2 zeigt eine Skizze der Anordnung von Sputterkathode (Target), Blende und Substratdrehteller. Insgesamt konnten an vier Positionen Substrate von vier verschiedenen Kathoden beschichtet werden. Bei allen hier beschriebenen Beschichtungen wurde eine drehbare Lochblende verwendet, die es ermöglicht, weitere Plasmen unter anderen Kathoden zu deren Reinigung zu zünden, ohne dabei Substrate zu beschichten.

4 Ergebnisse

In Kapitel 4.1 werden zunächst Ergebnisse zur Herstellung der Formgedächtnisschichten beschrieben. Anschließend werden die Phasen und Übergangstemperaturen der abgeschiedenen Schichten und in Kapitel 4.3 deren Gefüge dargestellt. Kapitel 4.4 erläutert den Funktionsmechanismus von Formgedächtnisschichtverbunden, den Messaufbau zu deren Charakterisierung und die Eigenschaften in Abhängigkeit von der Stöchiometrie. Ergänzt wird das Kapitel durch die Beschreibung von Untersuchungen zu speziellen Verbundeigenschaften, insbesondere zu Messungen der Materialermüdung. Schließlich folgen Berechnungen zum Aktordesign und die Beschreibung einer zu Batchprozessen kompatiblen Herstellung von FG-Verbunden.

4.1 Herstellung von Formgedächtnisschichten mit dem Magnetronsputterverfahren

Im Folgenden wird die Herstellung der Sputterkathoden und die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schichten beschrieben. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei der Untersuchung der Sauerstoffkontamination in den einzelnen Herstellungsschritten. Nach Untersuchungen zur Abscheiderate und der Schichtspannung wird in Abschnitt 4.1.5 die Trennung von Schicht und Substrat mittels Opferschichten und in Abschnitt 4.1.6 die Glühbehandlung der Formgedächtnisschichten zur Kristallisation beschrieben.

4.1.1 Herstellung der Sputterkathoden durch Heißpressen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Sputterkathoden (Targets) wurden durch Heißpressen von Pulvermischungen der Elemente Ti, Ni, Pd und Cu hergestellt. Die Metallpulver wurden unter Ar-Schutzgasatmosphäre eingewogen und anschließend in einem Taumelmischer vermischt. Der Fehler bei der Einwaage kann aufgrund der hohen Genauigkeit der Messwaage von ± 1 mg vernachlässigt werden. Allerdings haftet das feine Metallpulver leicht an den verwendeten Mess- und Aufbewahrungsgefäßen, so dass mit Abweichungen um bis zu 30 mg Milligramm, das entspricht ca. 0,03 At.-%, gerechnet werden muss.

Das Metallpulver wurde nach dem Mischen unter Raumluft in eine Graphitmatrize gefüllt, die anschließend in einer uniaxialen Heißpresse unter Vakuum von $< 10^{-3}$ mbar bis 300°C erwärmt wurde. Danach wurde das Metallpulver unter Ar-Schutzgas mit einem Druck von 700 mbar bis 800°C entsprechend dem vorgegebenen Temperatur- und Druckverlauf in Abbildung 4.1 verdichtet und erhitzt, so dass die Metall-Partikel an den Grenzflächen verschmelzen. Die so gewonnenen Scheiben besaßen einen Durchmesser von 80 mm und eine Höhe von etwa 6 mm. Mittels Drahterosion wurden aus den Scheiben die Targets mit einem Durchmesser von 75 mm geschnitten. Die Oberflächen der Targets wurden anschließend abgeschliffen, um die beim Erodieren gebildete Oxidschicht zu beseitigen und um eine ebene

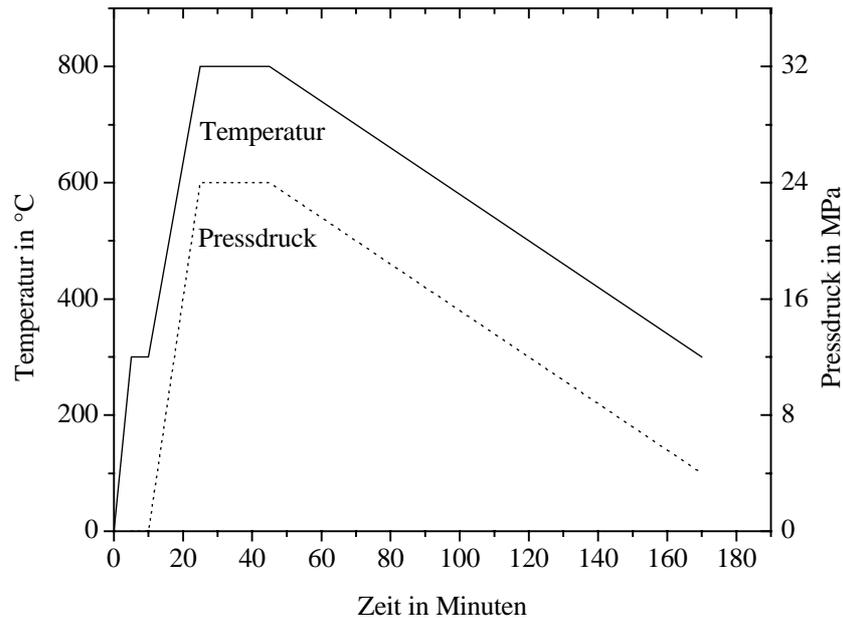


Abbildung 4.1: Temperatur-Zeit-Verlauf und Druck-Zeit-Verlauf beim Heißpressen des Metallpulvers.

Oberfläche für einen guten Wärmekontakt mit dem Targethalter zu erzeugen. Schließlich wurden die Targets mit elektrisch leitendem Kleber auf die wassergekühlten Cu-Targethalter geklebt.

Um festzustellen, ob die Zusammensetzung im Target mit der Zusammensetzung des eingewogenen Metallpulvers übereinstimmt, wurde eine chemische Analyse exemplarisch an zwei Targets durchgeführt.

Tabelle 4.1 zeigt die Analyseergebnisse der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Targets. Es ist zu erkennen, dass die chemische Zusammensetzung der Targetlegierungen innerhalb des Messfehlerbereichs und der Berücksichtigung des Sauerstoffanteils der Sollzusammensetzung entspricht.

Sollstöchiometrie	Ti	Ni	Pd	O
$\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{36,8}\text{Pd}_{9,2}$	$54,06 \pm 0,22$	$36,54 \pm 0,11$	$8,94 \pm 0,22$	0,45
$\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{18,4}\text{Pd}_{27,6}$	$54,08 \pm 0,22$	$17,99 \pm 0,25$	$27,42 \pm 0,22$	0,51

Tabelle 4.1: Sollzusammensetzung und Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse eines $\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{36,8}\text{Pd}_{9,2}$ und eines $\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{18,4}\text{Pd}_{27,6}$ -Targets.

Nach Otsuka et al. ist der Sauerstoffanteil in TiNi-Legierungen von großer Bedeutung für deren Formgedächtniseigenschaften [Ots98]. Daher wurden die verwendeten Metallpulver mittels Trägergasheißextraktion auf ihren Sauerstoffgehalt untersucht. Tabelle 4.3 dokumentiert die gemessene Sauerstoffkonzentration von verschiedenen Metallpulvern, die unterschiedlich lange in verschlossenen Behältern unter Ar-Schutzgasatmosphäre gelagert

wurden. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Lagerung innerhalb des betrachteten Zeitraums keinen messbaren Einfluss auf den Sauerstoffgehalt des Pulvers hat.

Lagerzeit	O in Ti in At.-%	O in Ni in At.-%	O in Cu in At.-%
> 2 Jahre	0,60 ± 0,02	0,40 ± 0,02	0,92 ± 0,02
neu	0,66 ± 0,02	0,51 ± 0,02	*

Tabelle 4.2: Sauerstoffanalyse von verwendetem Metallpulver durch Trägergasheißextraktion. Die durchschnittliche Pulverkorngröße beträgt nach Herstellerangaben bei Ti ca. 44 µm, bei Ni 3-7 µm und bei Cu 10 µm. *Vom Cu wurde nur eine Charge verwendet.

Berechnet man aus den in Tabelle 4.2 aufgeführten Ergebnissen den Sauerstoffgehalt des aus den untersuchten Pulvern hergestellten Targets der Zusammensetzung $Ti_{55}Ni_{45}$, so ergibt sich ein Wert von 0,509 At.-% O. Das Ergebnis der Sauerstoffanalyse des $Ti_{55}Ni_{45}$ -Targets in Tabelle 4.3 zeigt in der Tat annähernd den berechneten Wert. Die Übereinstimmung des Sauerstoffgehalts im Target und in dem dazu verwendeten Metallpulver zeigt, dass der Sauerstoff im Target seine Ursache im Sauerstoffgehalt des zur Herstellung verwendeten Metallpulvers hat, das Heißpressen also nicht zu einer Zunahme des Sauerstoffgehalts geführt hat. Das von der Firma CERAC ebenfalls durch Heißpressen hergestellte Vergleichstarget zeigt einen doppelt so hohen Gehalt an Sauerstoff wie das am IMF 1 gepresste Target und verdeutlicht so die Qualität der am IMF 1 hergestellten Targets.

Target	Herstellung	Sauerstoff in At.-%
$Ti_{54}Ni_{46}$	Heißpressung von CERAC ^(*)	0,914 ± 0,022
$Ti_{55}Ni_{45}$	Heißpressung am IMF I	0,449 ± 0,003

Tabelle 4.3: Sauerstoffanalyse von verwendeten Targets durch Trägergasheißextraktion. ^(*)Das $Ti_{54}Ni_{46}$ -Target wurde von der Firma CERAC, Milwaukee, USA hergestellt.

4.1.2 Stöchiometrie der abgeschiedenen Schichten

Bei der Abscheidung von Legierungen mit dem Magnetronsputterverfahren kann es zu deutlichen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung von Schicht und Sputterkathode kommen. Während die Abweichungen in der Stöchiometrie der Targetlegierung gegenüber der Sollzusammensetzung lediglich auf die Verschmutzung der verwendeten Legierungsbestandteile vor dem Heißpressen zurückzuführen sind, werden die einzelnen Elemente in den Legierungstargets während des Zerstäubungsvorgangs selektiv auf die darunterliegenden Substrate abgeschieden. Um die Abweichungen gegenüber der Sollzusammensetzung zu dokumentieren, wurden daher die amorph abgeschiedenen

Schichten aller verwendeten Legierungen mit der Mikrosonde untersucht. Als Referenz diente eine $\text{Ti}_{43,84}\text{Ni}_{56,16}$ -Probe, deren Zusammensetzung zuvor durch Röntgenfluoreszenzanalyse mit einer Genauigkeit von $\pm 0,06$ At.-% bestimmt wurde. Tabelle 4.4 zeigt die mit der Mikrosonde gemessenen Anteile der verschiedenen Elemente in Atomprozent. Die Messergebnisse sind die Mittelwerte aus jeweils 5 Messwerten, die an verschiedenen Orten einer Probe gemessen wurden. Die mittlere Standardabweichung beträgt zwischen 0,05 und 0,15 At.-%. Die Targets konnten aufgrund der Inhomogenität des heißgepressten Metallpulvers nicht mit der Mikrosonde untersucht werden.

Sollstöchiometrie des Targets	Ti	Ni	Pd	Cu	O	Zusammensetzung ohne Sauerstoff
$\text{Ti}_{52}\text{Ni}_{48}$	48,21	51,05			0,74	$\text{Ti}_{48,6}\text{Ni}_{51,4}$
$\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{46}$	50,09	49,14			0,77	$\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{49,5}$
$\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{45}$	51,89	47,5			0,62	$\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$
$\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_5$	51,36	43,41		4,71	0,52	$\text{Ti}_{51,6}\text{Ni}_{43,6}\text{Cu}_{4,8}$
$\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{36}\text{Cu}_9$	51,46	39,47		8,55	0,52	$\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$
$\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{29,25}\text{Cu}_{15,75}$	51,56	31,99		16,05	0,40	$\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$
$\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{20,25}\text{Cu}_{24,75}$	52,04	22,28		25,41	0,27	$\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{22,3}\text{Cu}_{25,5}$
$\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{37}\text{Pd}_9$	50,92	38,95	9,54		0,60	$\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$
$\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{18,4}\text{Pd}_{27,6}$	51,47	19,61	27,98		0,87	$\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$
$\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{9,2}\text{Pd}_{36,8}$	51,67	10,18	37,08		0,97	$\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{10,3}\text{Pd}_{37,5}$
$\text{Ti}_{54}\text{Pd}_{46}$	49,51		49,72		0,77	$\text{Ti}_{49,9}\text{Pd}_{50,1}$
$\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{13,8}\text{Pd}_{27,6}\text{Cu}_{4,6}$	52,85	15,25	27,38	3,73	0,71	$\text{Ti}_{53,3}\text{Ni}_{15,4}\text{Pd}_{27,6}\text{Cu}_{3,7}$
$\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{9,4}\text{Pd}_{27,6}\text{Cu}_9$	53,67	10,35	27,78	7,54	0,64	$\text{Ti}_{54,1}\text{Ni}_{10,4}\text{Pd}_{28,0}\text{Cu}_{7,5}$

Tabelle 4.4: Anteile der abgeschiedenen Legierungsbestandteile in Atomprozent, gemessen mit der Mikrosonde. Die rechte Spalte gibt die Legierungszusammensetzung ohne Sauerstoff an. Der Anteil an Kohlenstoff und Argon lag unter 0,1 At.-%.

Generell lässt sich anhand der in Tabelle 4.4 aufgeführten Werte erkennen, dass es durch die Schichtabscheidung zu einer Veränderung des Titan-Nickel-Verhältnisses kommt. In allen untersuchten Schichten liegt der Titangehalt zwischen 1,8 und 3,5 At.-% niedriger als der Ti-Gehalt im verwendeten Target. Wie die Messungen durch optische Spektroskopie von Bendahan et al. gezeigt haben, hängt das Ti-Ni-Verhältnis im Plasma allein vom Produkt aus Ar-Druck und Target-Substrat-Abstand ab [Ben96]. Bendahans Untersuchungen zufolge findet in den abgeschiedenen Schichten oberhalb von 10 Pa.cm eine Ti-Anreicherung von bis zu 1,5 At.-% statt. Unterhalb von 10 Pa.cm erfolgt eine Ni-Anreicherung. Bei dem in dieser Arbeit standardmäßig verwendeten Produkt von 2 Pa.cm kommt es daher zu einer Ni-Anreicherung in den abgeschiedenen Schichten, wie die Ergebnisse der Mikrosonde in Tabelle 4.4 bestätigen.

Um die Stabilität der Schichteigenschaften gegenüber Schwankungen beim Arbeitsgasdruck p_A zu ermitteln, wurden in einer Untersuchungsreihe TiNi-Schichten bei verändertem Druck hergestellt. Dazu wurden $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schichten in einer Stärke von $10\ \mu\text{m}$ auf $18 \times 18\ \text{mm}^2$ Duran-Glasplättchen abgeschieden und anschließend mechanisch vom Substrat entfernt. Nach der Glühung wurden die Übergangstemperaturen der martensitischen Transformation kalorimetrisch bestimmt. Als Formgedächtnislegierung wurde $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ nach einer einstündigen Glühung bei 600°C gewählt, da die Übergangstemperaturen der martensitischen Transformation in dieser Legierung die größte Empfindlichkeit gegenüber Veränderungen im Ti-Gehalt zeigen. Dieses Ergebnis wird in Kapitel 4.2 bei der Beschreibung der Ergebnisse zu den einzelnen Legierungen besprochen werden. Nach Tang et al. beträgt die Empfindlichkeit der Martensitstarttemperatur $18,5\ \text{K}$ gegenüber Schwankungen im Ti-Gehalt um $0,1\ \text{At.-%}$ [Tan97]. Die Bestimmung der Übergangstemperatur stellt damit eine genauere Messmethode zur Untersuchung des Titan-Nickel-Verhältnisses dar als die Messung mit der Mikrosonde. Tatsächlich hängen die Übergangstemperaturen aber auch empfindlich vom Spannungszustand in der Schicht und damit von der Ausscheidungsichte und -art ab. Ein höherer Ti-Gehalt kann die Ausscheidungsichte von Ti_2Ni -Ausscheidungen und damit den intrinsischen Spannungszustand erhöhen. Die Spannungen in der Kornmatrix können wiederum die Martensitstarttemperatur absenken.

Die Übergangstemperaturen in Abhängigkeit vom Arbeitsgasdruck p_A beim Sputtervorgang sind in Abbildung 4.2 aufgetragen. Es ist zu sehen, dass mit zunehmendem Ar-Druck die Übergangstemperatur von der R-Phase zum Martensit $R \rightarrow M$ absinkt. Messungen des Ti-Gehalts mit der Mikrosonde, deren Resultate in Abbildung 4.2 ebenfalls dargestellt wurden, zeigen zudem, dass entsprechend den Messungen von Bendahan et al. der Ni-Gehalt in den

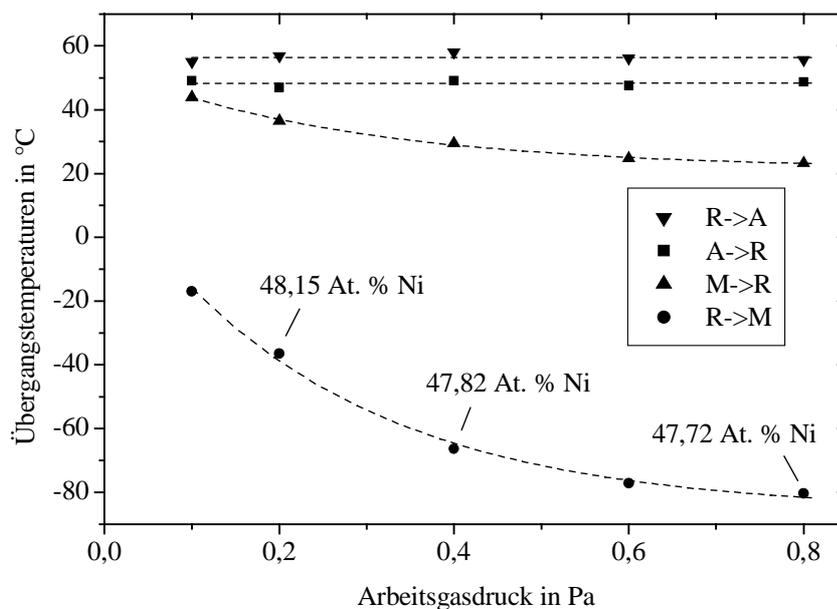


Abbildung 4.2: Kalorimetrisch bestimmte Übergangstemperaturen zwischen R-Phase R, Austenit A und Martensit M in $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schichten, abgeschieden bei unterschiedlichem Arbeitsgasdruck p_A und einer Sputterleistung von $400\ \text{W}$. Die Schichten wurden bei 600°C eine Stunde geglüht.

Schichten mit zunehmendem Ar-Druck abnimmt. Die Absenkung der Martensitstarttemperatur ist also im Druckbereich zwischen 0,1 und 0,8 Pa mit einer Erhöhung des Ti-Gehalts verknüpft. Auch wenn der Messfehler bei der Messung der Stöchiometrie mit der Mikrosonde im Bereich von $\pm 0,2$ At.-% liegt, zeigen die Messungen in Abbildung 4.2 doch, dass eine einfache Verknüpfung der Übergangstemperatur mit der chemischen Zusammensetzung in der Schicht nicht möglich ist. Es gilt hier zu berücksichtigen, dass sich die Messungen von Bendahan auf einen Bereich von 5 bis 40 Pa.cm erstrecken, im Gegensatz zu den abgebildeten Resultaten im Bereich von 0,5 bis 4,0 Pa.cm.

Die Abhängigkeit der Stöchiometrie vom Produkt aus Ar-Druck und Target-Substrat-Abstand lässt darauf schließen, dass auch eine Abhängigkeit der Stöchiometrie vom genauen Probenort besteht. Aus diesem Grund wurden 5 Duranglasplättchen in einer Reihe aneinandergelegt und mit ca. $10 \mu\text{m}$ $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ beschichtet. Anschließend wurden die Glassubstrate halbiert und die Schichten von den Substraten mechanisch entfernt. Nach einer einstündigen Glühung bei 600°C wurden die 10 TiNi-Folien kalorimetrisch auf ihre Übergangstemperaturen untersucht. Sowohl die Übergangstemperaturen der R-Phasenumwandlung $A \rightarrow R$ und $R \rightarrow A$ als auch der martensitischen Transformation $A \rightarrow M$ und $M \rightarrow A$ sind in Abbildung 4.3 aufgetragen.

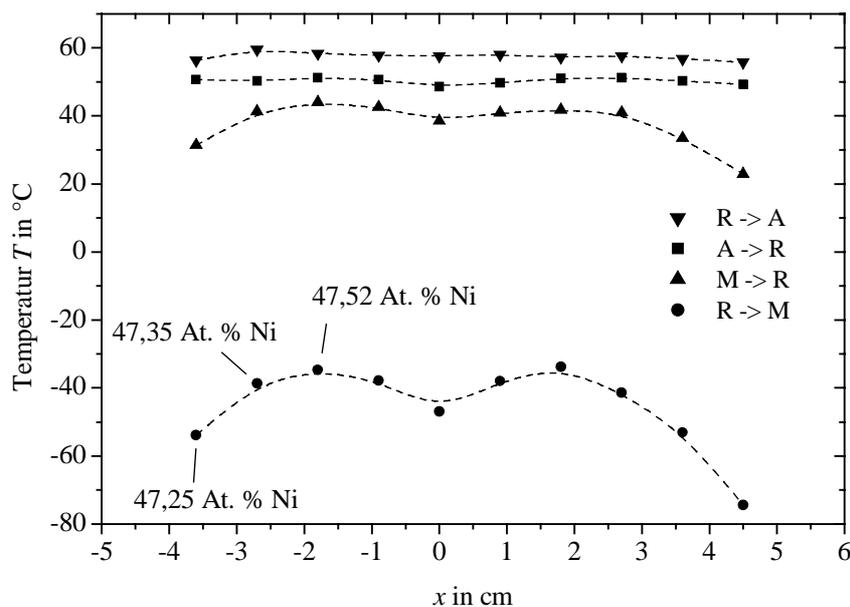


Abbildung 4.3: Kalorimetrisch bestimmte Übergangstemperaturen in $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schichten in Abhängigkeit von der lateralen Substratposition x , abgeschieden bei einem Ar-Druck von $p_A = 0,4$ Pa und einer Sputterleistung $P = 400$ W. Die Schichten wurden bei 600°C eine Stunde lang gegläht. Eingetragen sind die Übergänge zwischen der martensitischen $\text{B19}'$ -Phase M, der R-Phase R und der austenitischen B2 -Phase A.

Aus den dokumentierten Ergebnissen wird deutlich, dass die R-Phasenumwandlung keine messbare Temperaturverschiebung erfährt, während die Übergangstemperatur der Transformation von der R-Phase zum $\text{B19}'$ -Martensit ein deutliches Muster aufweist. Die

beiden Maxima zeigen exakt die Position des Sputtergrabens im darüberliegenden Target an. Geht man davon aus, dass die Ti- und Ni-Atome weitgehend aus dem Sputtergraben herausgelöst werden, so entspricht die Position der Maxima von M_s in Abbildung 4.3 der kürzesten Distanz zwischen Target und Substrat und damit dem kleinsten Wert des Produkts aus Ar-Druck p_A und Target-Substratabstand d . Unter dem Sputtergraben ist also nach den Messungen von Bendahan et al. mittels optischer Spektroskopie mit einem höheren Ni-Gehalt in den Schichten zu rechnen. In der Tat ist, wie bei den Messungen zur Druckabhängigkeit, auch hier die höhere Martensitstarttemperatur mit einem höheren Ni-Gehalt verbunden, wie die Messungen mit der Mikrosonde zeigen. Offensichtlich vergrößert eine geringfügige Erhöhung des Ti-Gehalts die Ausscheidungsdichte an Ti_2Ni -Ausscheidungen mit der Konsequenz eines gestörten Gefüges derart, dass die Übergangstemperaturen absinken. Dieser Verlauf in der Übergangstemperatur konnte nur beim Übergang von der R-Phase zur Martensitphase in $Ti_{52,2}Ni_{47,8}$ festgestellt werden. Um die einzelnen Formgedächtnisaktoren vergleichen zu können, wurden deshalb alle Substrate kreisförmig unterhalb der Targets angeordnet, wie Abbildung 3.2 in Kapitel 3.2 verdeutlicht.

Für die Funktion eines Formgedächtnisaktors ist der Sauerstoffgehalt in der Schicht von entscheidender Bedeutung. Aus diesem Grunde wurde der Sauerstoffgehalt einer $Ti_{52,2}Ni_{47,8}$ -Schicht durch Trägergasheißeextraktion bestimmt. Dazu wurde eine 10 μm dicke $Ti_{52,2}Ni_{47,8}$ -Schicht auf eine 30 μm dicke Pt-Folie der Größe 25 x 50 mm^2 bei einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-4}$ Pa abgeschieden und zusammen mit einem Pt-Behälter der Masse 1 g eingeschmolzen. Die Messung ergab einen Sauerstoffgehalt von $0,574 \pm 0,015$ At.-%. Dieser Wert liegt nur geringfügig über dem Sauerstoffgehalt der Targetlegierung. Der höhere Wert lässt sich durch den Sauerstoff in der Oxidschicht an den Oberflächen der $Ti_{52,2}Ni_{47,8}$ -Schicht erklären. Zu einer quantitativen Abschätzung musste allerdings zuvor noch die Stärke der Oberflächenoxidschicht bestimmt werden. Diese Bestimmung wurde mittels Auger-Elektronen-Tiefenspektroskopie durchgeführt.

Die Untersuchung der Oxidschicht ergab, dass sich eine TiO_2 -Schicht bis zu einer Tiefe von 5 nm erstreckt. Geht man davon aus, dass die $Ti_{52,2}Ni_{47,8}$ -Schicht, die sich nach der Abscheidung von der Pt-Folie weitgehend ablöste, auf beiden Seiten mit einer solchen Oxidschicht bedeckt ist, so ergibt sich auf die gesamte $Ti_{52,2}Ni_{47,8}$ -Schicht bezogen ein Sauerstoffanteil von 0,13 At.-% allein durch die Oberflächenkontamination. Dieser Wert entspricht genau der Differenz zwischen dem gemessenen Sauerstoffgehalt im Target und in der Schicht. Der Sputtervorgang bei einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-4}$ Pa scheint daher keinen zusätzlichen, messbaren Sauerstoffgehalt in der Schicht zu bewirken.

4.1.3 Kontrolle der Abscheiderate

Ein wesentliches Charakteristikum des Magnetronsputters ist der starke Materialabtrag dort, wo die Magnetfeldlinien in das Target eindringen. Dieser kreisförmige Materialabtrag wird auch als Sputtergraben bezeichnet. Neben dem ungleichmäßigen Materialabtrag mit der Folge höherer Materialkosten hat dieser Sputtergraben den Nachteil einer ungleichmäßigen Schichtdickenverteilung auf dem darunterliegenden Substrat. Um eine kreisförmige

Abscheidung des Targetmaterials zu vermeiden, ist es daher notwendig, das Substrat so weit vom Target zu entfernen, dass sich eine gleichmäßigere Schichtdickenverteilung ergibt. Aufgrund der von der Leybold-Anlage vorgegebenen Geometrie betrug der Target-Substrat-Abstand je nach Targetzustand und Substratunterlagendicke zwischen 45 und 55 mm.

Die sich daraus ergebende Schichtdickenverteilung wurde an einer Ti(Ni,Pd)-Schicht vermessen und ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die zur Messung mit dem Profilometer erforderlichen Stufen entstanden durch Punkte aus Lotcreme, die vor der Beschichtung aufgetragen und nach der Beschichtung durch Auflösen in Aceton wieder beseitigt wurden. Die Datenpunkte liegen näherungsweise auf einer Parabel mit der Funktionsgleichung $d = 100 - 2,39 \cdot x_r^2$. d ist die relative Schichtdicke und x_r der Abstand von der Substrattellermite in cm. Als Konsequenz der parabelförmigen Schichtdickenverteilung wurde in dieser Arbeit eine Substratanordnung gewählt, bei der wie in Abbildung 3.2 in Kapitel 3.2 die Substrate kreisförmig angeordnet sind.

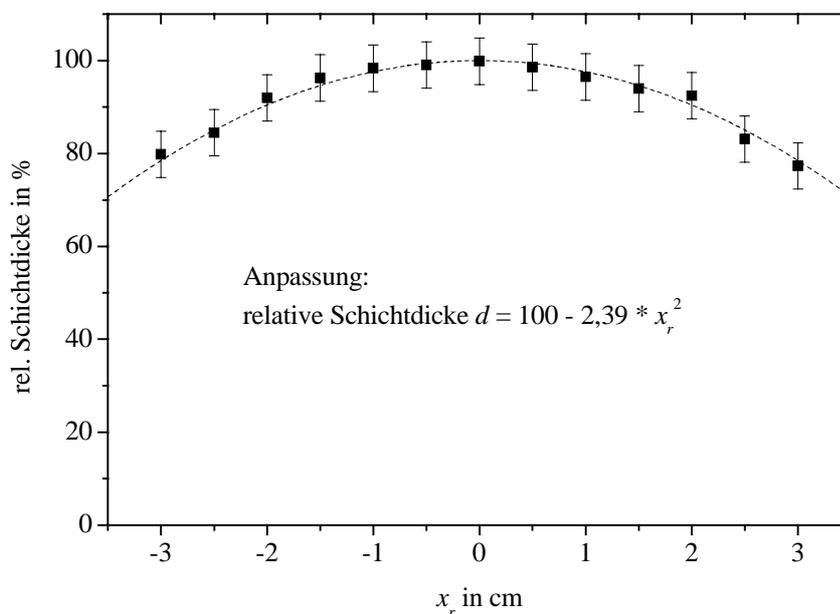


Abbildung 4.4: Relative Schichtdicke in Abhängigkeit vom Probenort unter dem Target. Bei dem verwendeten Target handelte es sich um ein $\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{18,4}\text{Pd}_{27,6}$ -Target, der Inertgasdruck betrug 0,4 Pa, die Sputterleistung 400 W.

Die Abscheiderate hängt außer von der Substratposition auch von anderen Sputterparametern ab. Abbildung 4.2 zeigt die Schichtdicke einer $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schicht in Abhängigkeit von der Sputterleistung nach dem Abscheiden bei 300, 350 und 400 V bei unterschiedlichem Inertgasdruck. Von den drei Parametern Druck, Spannung und Leistung konnten nur zwei unabhängig gewählt werden. Der lineare Verlauf zeigt, dass insgesamt nur die Sputterleistung Einfluss auf die Abscheiderate hat. Bei fester Sputterleistung und Probenposition ist damit die Abscheiderate - zumindest im Druckbereich zwischen 0,1 und 0,7 Pa - festgelegt.

Die Abscheiderate hängt schließlich noch von der verwendeten Targetlegierung ab. Je größer die Bindungsenergie der herauszulösenden Atome ist, desto geringer ist auch die erzielte Abscheiderate. Tabelle 4.5 listet die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Formgedächtnislegierungstargets und deren Abscheiderate bei einer Sputterleistung von 400 W auf.

Die Werte der Abscheiderate liegen bei TiNi- und Ti(Ni,Cu)-Legierungen zwischen 9,7 und 11 $\mu\text{m/h}$. Die Resultate lassen vermuten, dass die Abscheiderate mit dem Palladiumgehalt ansteigt. Der Gefügestand eines Targets spielt ebenfalls eine Rolle. So ergeben getrennte Ti- und Ni-Phasen in den heißgepressten Targets nicht die gleiche Abscheiderate wie einphasiges TiNi. Der Target-Substrat-Abstand variiert auch mit der Tiefe des Sputtergrabens und der Tiefe der verwendeten Substratunterlage auf dem Drehteller. Die angegebenen Abscheideraten sind daher nur Richtwerte. Die tatsächliche Schichtdicke muss nach jeder Beschichtung entsprechend der Position des Substrats genau vermessen werden. Dazu wurden zwei Methoden gewählt. Bei der ersten Methode wird in die Mitte der Probenanordnung ein Siliziumsubstrat gelegt, auf das ein Kapton-Klebestreifen aufgebracht ist. Dieser wird nach der Beschichtung abgezogen und die entstandene Stufe mit dem Profilometer vermessen. Anschließend wird nach der Anpassungsfunktion aus Abbildung 4.4 die tatsächliche Schichtdicke am Probenort berechnet. Bei der zweiten Methode wird ein mit einem Kapton-Klebestreifen präparierter Siliziumbalken zwischen die kreisförmig angeordneten Proben auf die Substratunterlage gelegt. Die gemessene Schichtdicke gilt dann für alle auf dem Kreis liegende Proben.

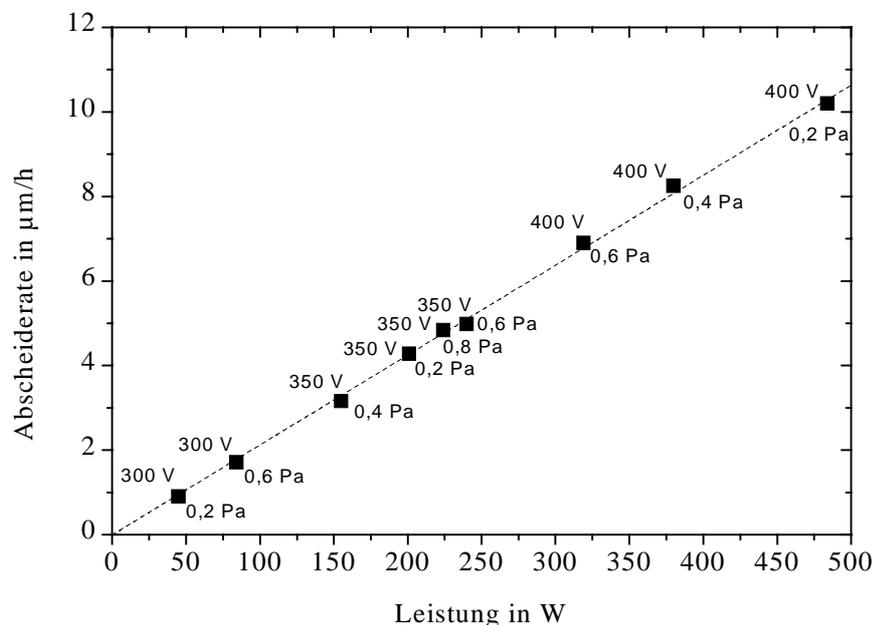


Abbildung 4.5: Abscheiderate einer mit dem $\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{45}$ -Target abgeschiedenen Schicht in Abhängigkeit von der Sputterleistung bei vorgegebenen Spannungen von 300, 350 und 400 V und gleichzeitig vorgegebenem Ar-Druck von 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 Pa.

Target	Abscheiderate in $\mu\text{m/h}$	Target	Abscheiderate in $\mu\text{m/h}$	Target	Abscheiderate in $\mu\text{m/h}$
$\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{46}$	10,0	$\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_5$	11,0	$\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{37}\text{Pd}_9$	12,1
$\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{45}$	11,0	$\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{36}\text{Cu}_9$	9,7	$\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{18,4}\text{Pd}_{27,6}$	12,6
		$\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{29,25}\text{Cu}_{15,75}$	10,3	$\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{9,2}\text{Pd}_{36,8}$	12,8
		$\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{20,25}\text{Cu}_{24,75}$	10,8	$\text{Ti}_{54}\text{Pd}_{46}$	13,4

Tabelle 4.5: Abscheideraten von verwendeten Formgedächtnislegierungstargets bei einer Sputterleistung von 400 W und einem Ar-Druck von 0,4 Pa.

4.1.4 Kontrolle der Schichtspannung

Die Schicht-Substrat-Verbunde sind nach der Beschichtung nicht im spannungsfreien Zustand. Die auf die Schicht auftreffenden Metallatome sorgen bei den gewählten Abscheidebedingungen für eine Verdichtung des Schichtmaterials und damit für eine Druckspannung in der abgeschiedenen Schicht. Die Kondensationsenergie der in den Schichtverbund aufgenommenen Atome sorgt dagegen für eine Erwärmung des Verbundes. Auf Substraten mit einem niedrigeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Si, Mo) entsteht daher nach dem Beschichten eine Zugspannung.

Die Überlagerung der oben beschriebenen Druckspannung und der Zugspannung durch Temperaturerhöhung führt zu einer Schichtspannung, die im Wesentlichen vom Energieeintrag in die Schicht und vom Wärmekontakt zwischen Substrat und Substratteller abhängt.

Für den Fall, dass Si-Substrate der Stärke $180\ \mu\text{m}$ ohne spezielle Halterung auf den Substratteller gelegt und anschließend 12 Minuten lang unter Verwendung des $\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{29,25}\text{Cu}_{15,75}$ -Targets bei 400 W beschichtet werden, gibt Abbildung 4.6 die Abhängigkeit der Schichtspannung vom Argon-Druck wieder. Die Si-Substrate waren mit einer $400\ \text{nm}$ starken Oxidschicht belegt und wurden vor der Beschichtung durch Plasmaätzen 5 Minuten

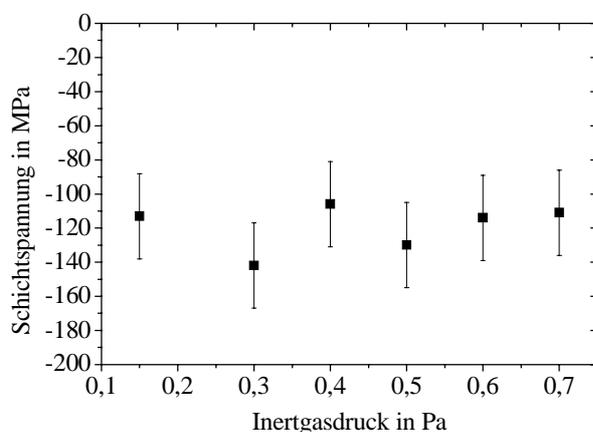


Abbildung 4.6: Schichtspannung in einer $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schicht nach dem Abscheiden auf Siliziumsubstrate der Dicke $180\ \mu\text{m}$ bei unterschiedlichem Ar-Druck. Die Sputterleistung betrug 400 W, die Sputterzeit 12 Minuten.

lang bei 500 W und 0,4 Pa Ar-Druck gereinigt. Das Diagramm lässt erkennen, dass der Argon-Druck innerhalb einer Ungenauigkeit von ± 25 MPa keinen Einfluss auf die Schichtspannung hat. Die Druckspannung von -120 MPa lässt zudem darauf schließen, dass die Druckspannung aufgrund der Energie der auftreffenden Metallatome gegenüber der Zugspannung durch die Erwärmung der Schicht überwiegt.

4.1.5 Herstellung freitragender Formgedächtnisschichten mittels Opferschichttechnik

Bei der Herstellung von Formgedächtnisdünnschichtaktoren ergibt sich aus mehreren Gründen die Notwendigkeit, die abgeschiedenen Schichten wieder vom Substrat abzulösen. Sowohl Dünnschichtaktoren aus Schichtverbunden als auch freitragende Formgedächtnisschichten mit Zweiwegeeffekt müssen sich vom Substrat abheben können. Darüber hinaus erfordern die hohen Temperaturen zur Kristallisation der Schichten oftmals die Ablösung der Formgedächtnisschichten vom Substrat, um wärmeempfindliche Substrate nicht zu zerstören und um die dünnen Schichten charakterisieren zu können. So mussten in dieser Arbeit beispielsweise die Formgedächtnisschichten kalorimetrisch auf ihre Übergangstemperaturen untersucht werden. Auch die Präparation von Probenmaterial zur transmissions-elektronenmikroskopischen Untersuchung gestaltet sich mit freitragenden Schichten wesentlich einfacher.

Die Charakterisierung von freitragenden Schichten ist bereits möglich, wenn das gesamte Substrat aus einem auflösbaren Material wie z.B. CaF_2 besteht [Bus90]. Für die Mikrostrukturierung ist allerdings eine sogenannte Opferschicht notwendig. Um beiden Anforderungen gerecht zu werden, wurde nach einer Opferschicht gesucht, die die schnelle Loslösung einer Formgedächtnisschicht vom Substrat erlaubt. Es sei hier schon erwähnt, dass im Rahmen dieser Arbeit Formgedächtnisdünnschichtaktoren mit Molybdän-Substraten hergestellt wurden. Insofern war bei der Auswahl der Opferschicht eine hohe Selektivität gegenüber TiNi-Basislegierungen und Mo gefordert.

Zur Auswahl standen Opferschichten aus Au, Al, Fe und FeCo. Au wurde bereits erfolgreich von Walker et al. verwandt [Wal90]. Die Au-Schicht wurde nach der Beschichtung in einer wässrigen Lösung aus KJ (200 g/l) und J_2 (100 g/l) aufgelöst. Au-Schichten wurden in dieser Arbeit jedoch nicht eingesetzt, da die KJ- J_2 -Lösung auch die Formgedächtnisschichten des Systems Ti(Ni,Pd) zerstörte. TiNi- und Ti(Ni,Cu)-Schichten zeigen nach der Auflösung der Au-Schicht zwar keine Schädigungen, die FG-Schichten lassen sich aber nur schwer ablösen, wenn die Verbunde vor dem Auflösen gegläht wurden.

Für die Versuche wurden Glassubstrate mit den Abmessungen $18 \times 18 \text{ mm}^2$ mit der zu untersuchenden Opferschicht und anschließend mit einer $10 \mu\text{m}$ dicken Formgedächtnisschicht der Systeme TiNi, Ti(Ni,Cu) und Ti(Ni,Pd) mit einer Sputterleistung von 400 W bei einem Ar-Druck von 0,4 Pa beschichtet. Die Opferschicht konnte sich also nur vom Rand her in den abgeschiedenen FG-Schichten auflösen. Nach der Beschichtung wurden die Proben Salpetersäure unterschiedlicher Konzentration ausgesetzt. Die Konzentration der HNO_3 -Säure

wurde dann schrittweise erhöht, bis sich die Opferschicht löste oder letztlich die FG-Schicht geschädigt wurde.

Al-Schichten lösten sich selbst in erwärmter konzentrierter Salpetersäure nicht auf, solange die FG-Schichten nicht auch deutlich geschädigt wurden. Fe-Schichten lösten sich nur teilweise auf. Nachdem der äußere Bereich der Formgedächtnisschicht sich vom Substrat ablöste, kam der Ätzprozess jedoch zum Stillstand. Dabei kamen Fe-Schichten von einer Dicke von bis zu 350 nm zur Anwendung.

Die besten Resultate konnten mit einer Fe₅₁Co₄₉-Legierung erzielt werden. Die Schichten wurden durch HF-Sputtern mit einer Leistung von 300 W bei 0,4 Pa Ar-Druck hergestellt. Die FeCo-Schichten lösten sich nach ca. 10 Stunden bereits in einer 5 %igen HNO₃-Lösung vollständig auf. Konzentriertere Säuren beschleunigten den Ätzprozess nicht. Auch spielte die Schichtdicke der FeCo-Schichten zwischen 100 und 350 nm keine Rolle. Es sei hier darauf hingewiesen, dass Mikrostrukturen mit entsprechenden Strukturgrößen eine wesentlich kürzere Ätzzeit erfordern als eine Fläche von knapp 4 cm².

Die FeCo-Schichten erwiesen sich deshalb auch als sehr geeignet, weil die geringe Säurekonzentration andere Schichten in Dünnschichtaktorsystemen wie beispielsweise Mo unbeschädigt ließ. Für die Loslösung der Formgedächtnisschichten vom Substrat wurden deshalb Opferschichten der Legierung FeCo verwendet.

4.1.6 Glühung der Schichten zur Kristallisation

Bis auf wenige Ausnahmen wurden alle Formgedächtnisschichten - wie in Abbildung 4.7 skizziert - unter Hochvakuum in einem Rohrofen geglüht bzw. kristallisiert. Dabei zeigte die Vakuummessröhre einen Druck von unter 10⁻⁶ mbar an. Die Proben wurden daher zwischen Ti-Bleche der Stärke 2 mm geklemmt. Durch deren Getterwirkung waren die Schichten nach der Glühung silbrig glänzend und zeigten keine sichtbare Oxidation.

Um eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden die Schichten immer an der gleichen Stelle im Ofen platziert und folgende Punkte eingehalten:

1. Der Ofen wird eine Stunde vor der Glühung auf Solltemperatur eingestellt und die Proben im Quarzrohr platziert.
2. Die Glühung beginnt mit dem Einführen des Quarzrohres in den Rohrofen und endet mit dem Ausführen des Rohres.

Diese Maßnahmen reduzieren den Messfehler, der beim Vergleich unterschiedlicher Proben entsteht. Die absolute Differenz zwischen Solltemperatur und Isttemperatur kann aber bis zu 20 K betragen. Der genaue Temperaturverlauf am Probenort wurde mittels eines 0,5 mm-Mantelthermoelements vom Typ K gemessen. Dieses Thermoelement wurde zwischen die Getterplatten geklemmt und gibt daher den tatsächlichen Temperaturverlauf wieder. In Abbildung 4.8 ist der Temperaturverlauf am Probenort bei 500- und 700°C-Glühungen dokumentiert, Abbildung 4.9 zeigt den Verlauf der daraus berechneten Heiz- bzw. Kühlrate.

Die Messkurven in Abbildung 4.8 und 4.9 zeigen, dass generell eine veränderte Anlasstemperatur mit einer Änderung der Heiz- und Abkühlrate eng verknüpft ist. Die Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Anlasstemperatur, die in den folgenden

4.1 Herstellung von Formgedächtnisschichten mit dem Magnetronsputterverfahren

Kapiteln behandelt wird, ist daher nicht zwangsläufig eine Folge der Glüh­temperatur, sondern mitunter auch eine Folge einer veränderten Heiz- bzw. Abkühlrate.

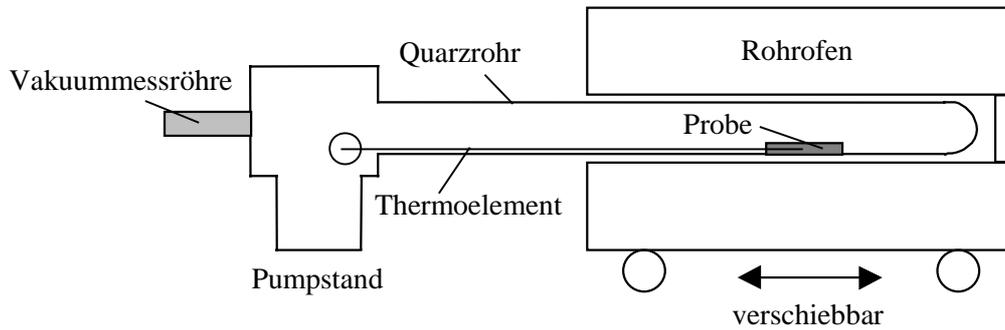


Abbildung 4.7: Skizze der Vorrichtung zum Glühen der Formgedächtnisschichten.

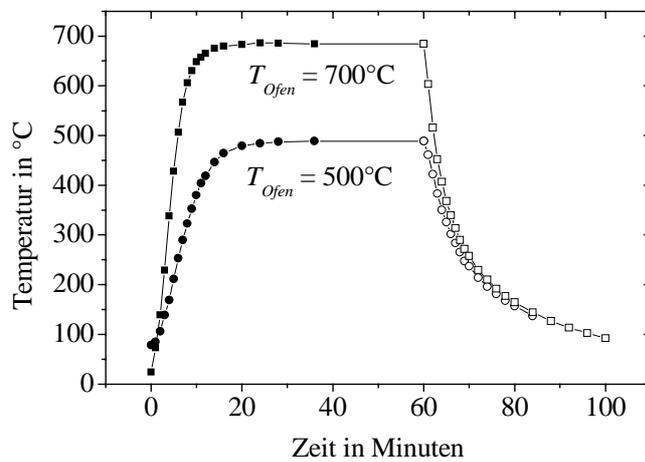


Abbildung 4.8: Temperaturverlauf bei einer einstündigen Glühung bei 500°C und 700°C.

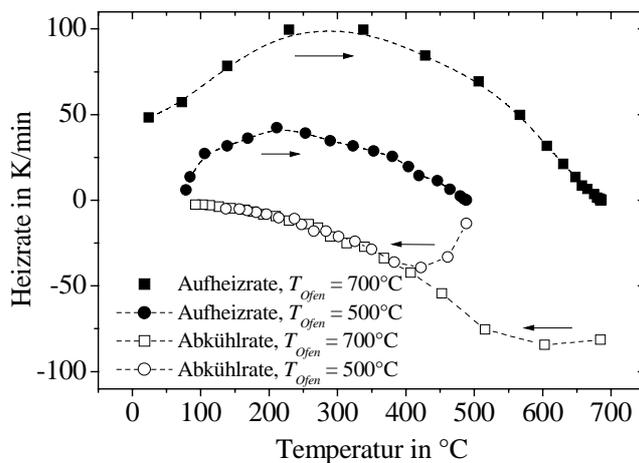


Abbildung 4.9: Verlauf der Heizrate bei einer einstündigen Glühung bei 500°C und 700°C. Die Glühung bei 500°C beginnt bereits mit einer Pro­bentemperatur von 100°C.

4.2 Untersuchung der Phasen in Abhängigkeit von den Glühbedingungen

Insgesamt wurden Legierungen der Systeme Ti-Ni, Ti-(Ni,Cu) und Ti-(Ni,Pd) untersucht. Die Phasen wurden mittels Röntgendiffraktometrie und die Übergangstemperaturen mit der kalorimetrischen Methode (DSC) bestimmt. Alle Messungen wurden an freitragenden Folien bestimmt, die vor der Glühung entweder mechanisch oder mittels Opferschicht vom Duran-Glassubstrat entfernt wurden. Die DSC-Messung wurde mit 20 K/min unter Ar durchgeführt. Bei der röntgendiffraktometrischen Bestimmung bei Raumtemperatur befand sich die zu untersuchende Schicht auf einem rotierenden Kunststoff-Substrat. Die Schicht wurde auf dem Kunststoff mit Silikonfett befestigt.

4.2.1 Phasen und Übergangstemperaturen in TiNi-Schichten

Zur Untersuchung der Formgedächtniseigenschaften in TiNi standen fünf verschiedene Legierungstargets zur Verfügung: $\text{Ti}_{48,5}\text{Ni}_{51,5}$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Ti}_{52}\text{Ni}_{48}$, $\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{46}$ und $\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{45}$. Die Schichten der beiden ersten Targets zeigten keinen Formgedächtniseffekt. Die entsprechenden Ergebnisse wurden daher nicht weiter berücksichtigt. Mit den übrigen drei Targets konnten Schichten der integralen Zusammensetzung $\text{Ti}_{48,6}\text{Ni}_{51,4}$, $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{49,5}$ und $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ abgeschieden werden, wobei die Zusammensetzung an amorphen Schichten bestimmt wurde.

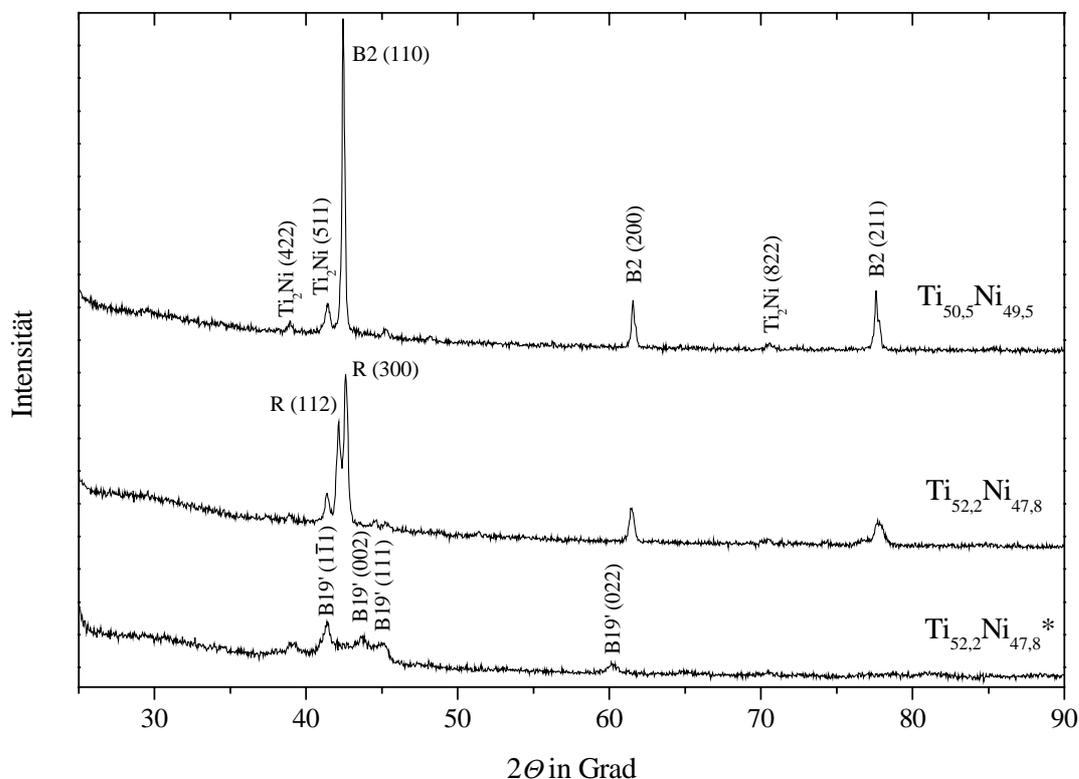


Abbildung 4.10: Röntgendiffraktogramme nach der Bragg-Methode von $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{49,5}$ und $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schichten bei Raumtemperatur. Alle Schichten wurden bei 700°C eine Stunde lang gegläht. *Diese Schicht wurde vor der Messung in flüssigen Stickstoff getaucht. Aufgeführt sind die Reflexe von der martensitischen B19'-Struktur, der R-Phasenstruktur R und der Austenitstruktur B2.

Diese Zusammensetzungen werden im Folgenden zur Bezeichnung der Schichten verwendet. Die Röntgendiffraktogramme von TiNi-Schichten in Abbildung 4.10 zeigen, dass die Austenit-Struktur B2, die R-Phasenstruktur und die monokline B19'-Struktur in den Schichten allesamt nachgewiesen und klar voneinander unterschieden werden können. Des Weiteren sind Röntgenreflexe der Ausscheidungsphase Ti_2Ni zu finden.

4.2.1.1 Phasen und Übergangstemperaturen von $Ti_{48,6}Ni_{51,4}$ -Schichten

Nach einer einstündigen Glühung bei Temperaturen zwischen 500 und 700°C sind die untersuchten $Ti_{48,5}Ni_{51,5}$ -Schichten oberhalb von Raumtemperatur im Austenit-Zustand. Die Schichten durchlaufen eine R-Phasenumwandlung zwischen 0°C und 15°C je nach Anlasstemperatur. Die offenen Symbole in Abbildung 4.11 zeigen die Übergangstemperatur vom Austenit zur R-Phase (A→R) und von der R-Phase zum Austenit (R→A) nach der 1. Glühung. In der bei 700°C geglühten Schicht konnte keine Phasenumwandlung oberhalb von -100°C festgestellt werden. Die Umwandlungstemperaturen lassen sich aber durch eine nachträgliche, einstündige Anlassbehandlung bei 400°C auf Werte um Raumtemperatur verschieben. Sogar in der bei 700°C geglühten Schicht kommt es dann zu einer R-Phasenumwandlung oberhalb von Raumtemperatur. Wesentlich ist, dass eine weitere einstündige Glühung bei 400°C keine weitere Erhöhung der Übergangstemperaturen zur Folge hat. Eine zusätzliche einstündige Glühung bei 500°C verringert die Übergangstemperaturen dagegen wieder um 14 K. Die Verschiebung der Übergangstemperatur durch nachträgliche Glühungen wird in Abbildung 4.12 deutlich. Ein Grund für diese Verschiebung stellt die mögliche Bildung von Ti_3Ni_4 -Ausscheidungen dar. Diese bilden sich bei

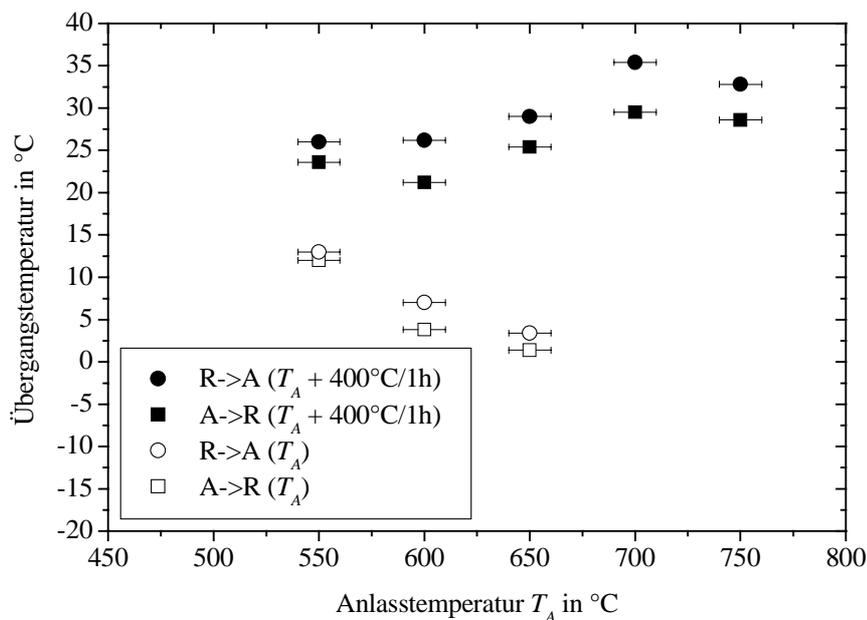


Abbildung 4.11: Kalorimetrisch bestimmte Übergangstemperaturen zwischen R-Phase R und Austenit A nach der 1. Glühung bei $T_A = 500 - 700^\circ\text{C}$ und nach einer weiteren Glühung bei 400°C , die in der DSC-Messapparatur durchgeführt wurde.

Ni-Überschuss zwischen 400 und 650°C. Nach einer Anlassbehandlung bei 400 bis 450°C sind die Ausscheidungen kohärent zur TiNi-Matrix und von diskusförmiger Gestalt. Im kohärenten Zustand begünstigen sie nach Untersuchungen von Zou et al. die Bildung der R-Phase. Wenn ihre Größe jedoch zu höheren Glühtemperaturen anwächst, so verlieren sie die Kohärenz zur Matrix und damit den Einfluss auf die R-Phasenbildung [Zou96].

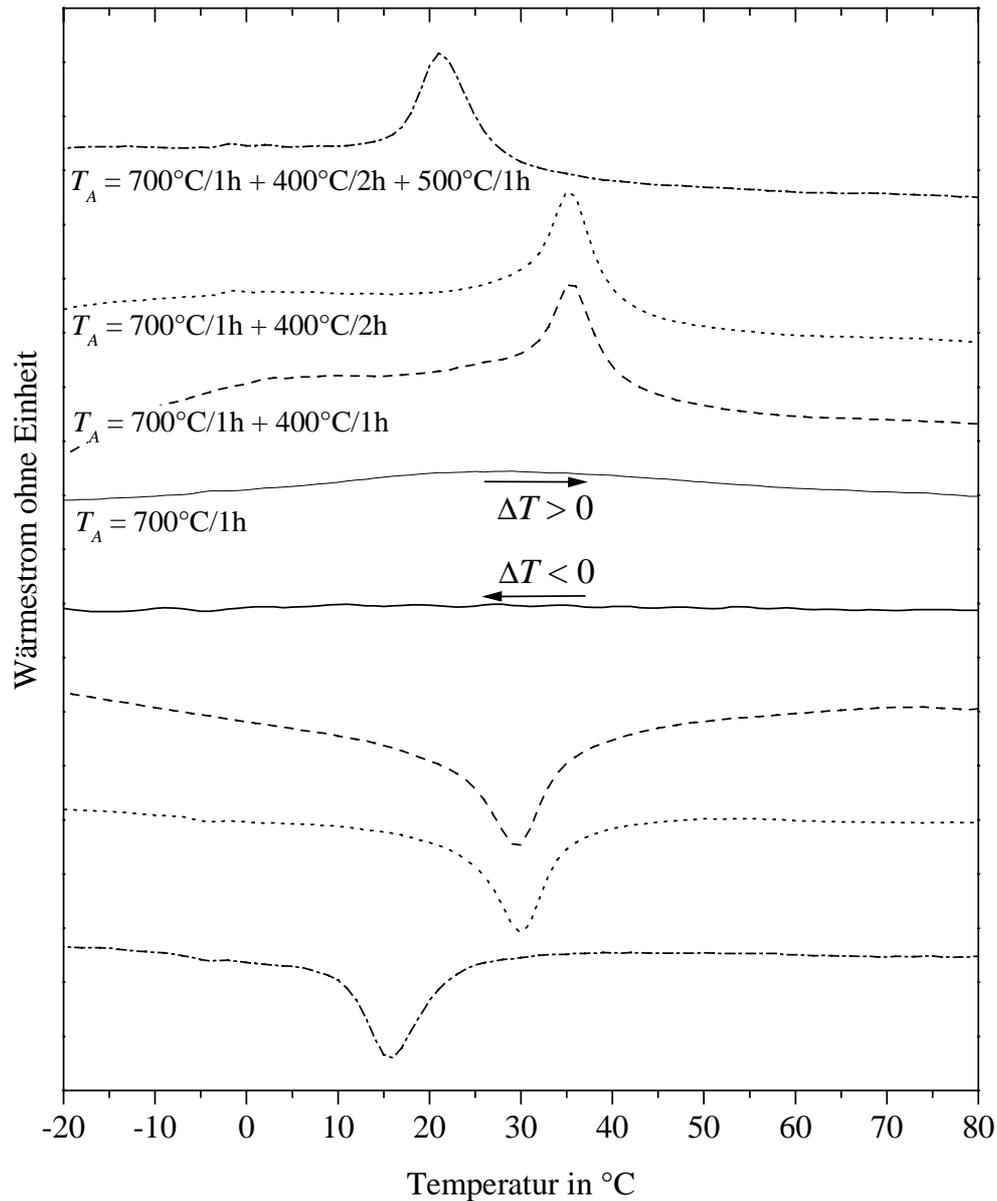


Abbildung 4.12: DSC-Messung der Übergangstemperaturen einer $\text{Ti}_{48,6}\text{Ni}_{51,4}$ -Schicht nach einer Glühung bei $T_A = 700^\circ\text{C}$, nach einer weiteren einstündigen Glühung bei $T_A' = 400^\circ\text{C}$, nach einer zweistündigen Glühung bei 400°C und nach einer zusätzlichen Glühung bei 500°C .

4.2.1.2 Phasen und Übergangstemperaturen von $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{49,5}$ -Schichten

Die kalorimetrisch bestimmten Übergangstemperaturen in Abbildung 4.13 zeigen in Verbindung mit dem Röntgendiffraktogramm in Abbildung 4.10, dass die $\text{Ti}_{48,6}\text{Ni}_{51,4}$ -Schichten ebenso wie die $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{49,5}$ -Schichten nach der Glühbehandlung zur Kristallisation bei Temperaturen zwischen 500 und 700°C im Austenitzustand sind. Während im Diffraktogramm bei Raumtemperatur lediglich die Austenit-Phase als auch die Ti_2Ni -Ausscheidungen zu sehen sind, deuten die gemessenen Phasenumwandlungen und deren Übergangstemperaturen unterhalb von Raumtemperatur auf eine R-Phasenumwandlung hin. Wie bei den $\text{Ti}_{48,6}\text{Ni}_{51,4}$ -Schichten muss auch hier durch eine zweite Glühbehandlung bei 400°C die R-Phasenumwandlung auf Werte von über 23°C angehoben werden. Im Vergleich zu den $\text{Ti}_{48,6}\text{Ni}_{51,4}$ -Schichten liegen die Übergangstemperaturen in $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{49,5}$ sowohl vor als auch nach der 2. Glühung bei 400°C um 5 bis 10 K höher. Im Allgemeinen zeigen die Schichten mit einer hohen 1. Glühtemperatur und einer anschließenden Anlassbehandlung bei 400°C die höchsten Übergangstemperaturen.

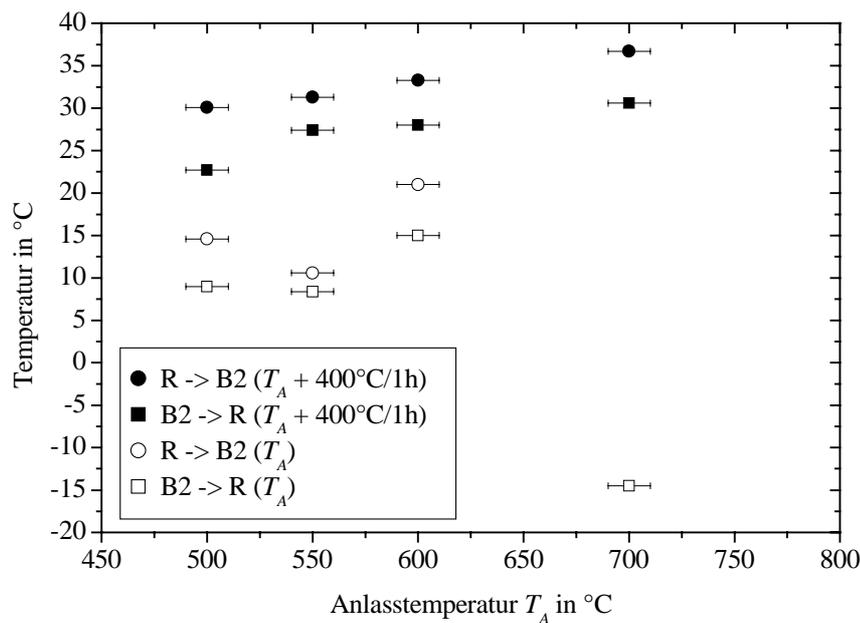


Abbildung 4.13: Kalorimetrisch bestimmte Übergangstemperaturen zwischen R-Phase und Austenit-Phase B2 nach der 1. Glühung bei 500 – 700°C und nach einer weiteren Glühung bei 400°C, die in der DSC-Messapparatur durchgeführt wurde.

4.2.1.3 Phasen und Übergangstemperaturen von $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schichten

In $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schichten ist nach einer einstündigen Anlassbehandlung zwischen 500 und 700°C auch die martensitische Transformation oberhalb von -100°C messbar. Die in Abbildung 4.14 gestrichelt eingezeichneten Regressionsgeraden zeigen, dass bis zur Glüh­temperatur von 750°C ein linearer Anstieg der Übergangstemperaturen mit der Glüh­temperatur besteht. Oberhalb von $T_A = 700^\circ\text{C}$ tritt die R-Phase bei der Rücktransformation nicht mehr auf. Die Maxima in der DSC-Messung liegen nur noch wenige Kelvin auseinander. Bemerkenswert ist, dass eine zusätzliche einstündige Anlassbehandlung bei 400°C keine Verschiebung der Übergangstemperaturen mehr zur Folge hat. Die Matrix scheint in den $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schichten keinen Ni-Überschuss mehr zu besitzen. Ein anderer Grund könnte darin bestehen, dass die Übergangstemperaturen zur R-Phase bereits ihren Maximalwert erreicht haben und die Martensitbildung durch das Wachstum von Ausscheidungen nicht beeinflusst wird. Allerdings zieht die Bildung von Ti_3Ni_4 -Ausscheidungen auch eine Ti-Anreicherung der Matrix nach sich, die, falls sie nicht durch Ti_2Ni -Ausscheidungen abgebaut wird, eine Verschiebung der Übergangstemperaturen nach sich ziehen müsste. Das gemeinsame Anwachsen von Ti_3Ni_4 - und Ti_2Ni -Ausscheidungen kann aber ausgeschlossen werden, da auch die Umwandlungsenthalpiewerte der Transformationen vor und nach einer Anlassbehandlung bei 400°C unverändert blieben. Der Anteil der Formgedächtnisphase bleibt also konstant. Die Beugungsreflexe der R-Phase und der martensitischen B19'-Struktur sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

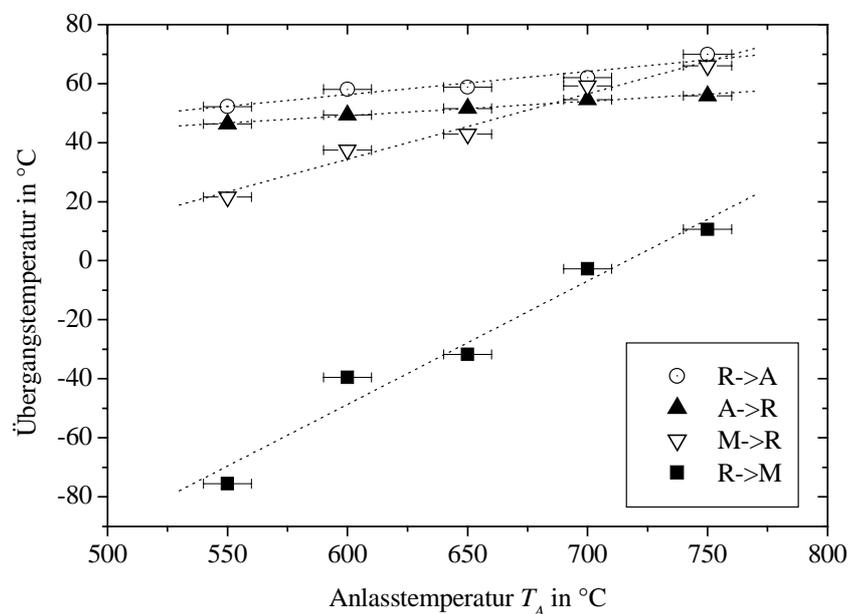


Abbildung 4.14: Kalorimetrisch bestimmte Übergangstemperaturen zwischen R-Phase R, Martensit-Phase M und Austenit-Phase A von $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schichten nach einer Glühung zwischen 500 und 700°C.

4.2.2 Phasen und Übergangstemperaturen von Ti(Ni,Cu)-Schichten

In Kapitel 2.2 wurden die grundlegenden Ergebnisse von Untersuchungen an Ti-Ni-Cu-Kompaktwerkstoffen beschrieben. Aufgrund der hier geschilderten Vorteile gegenüber binärem TiNi wurden in dieser Arbeit Sputtertargets der Zusammensetzung $\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_5$, $\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{36}\text{Cu}_9$, $\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{29,25}\text{Cu}_{15,75}$ und $\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{20,25}\text{Cu}_{24,75}$ hergestellt. Die abgeschiedenen Schichten besitzen die Zusammensetzung $\text{Ti}_{51,6}\text{Ni}_{43,6}\text{Cu}_{4,8}$, $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$, $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ und $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{22,3}\text{Cu}_{25,5}$. Diese Zusammensetzungen ergeben ein Ni-Cu-Verhältnis von 9,3:1, 4,5:1, 3:1 und 1:1. Aufgrund der in Kapitel 2.2 beschriebenen Eigenschaften von Kompaktwerkstoffen ist zu erwarten, dass die Schichten mit 5 At.-% Cu einen Übergang zwischen der B2- und der monoklinen B19'-Phase zeigen, während die Schichten mit 16 At.-% und 26 At.-% Cu einen Übergang zwischen der B2- und der orthorhombischen B19-Phase erkennen lassen. In den $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schichten ist mit einem zweistufigen Übergang zu rechnen.

Um die Übergangstemperaturen der martensitischen Transformation in den Ti(Ni,Cu)-Schichten in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur zur Kristallisation zu bestimmen, wurden kalorimetrische Messungen mit der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die in Abbildung 4.15 dokumentierte Übergangstemperatur vom Austenit zum Martensit A→M in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur T_A zeigt oberhalb von $T_A = 500^\circ\text{C}$ unabhängig von der Legierungszusammensetzung einen nahezu linearen Anstieg und darüber hinaus einen Anstieg der Übergangstemperatur mit zunehmendem Cu-Gehalt zwischen 5 und 16 At.-% Cu. Die $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{22,3}\text{Cu}_{25,5}$ -Schichten zeigen dagegen geringere Übergangstemperaturen. Nach Anlassbehandlungen von 700°C und 750°C beträgt der Unterschied zu $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schichten jedoch nur noch ca. 5 K.

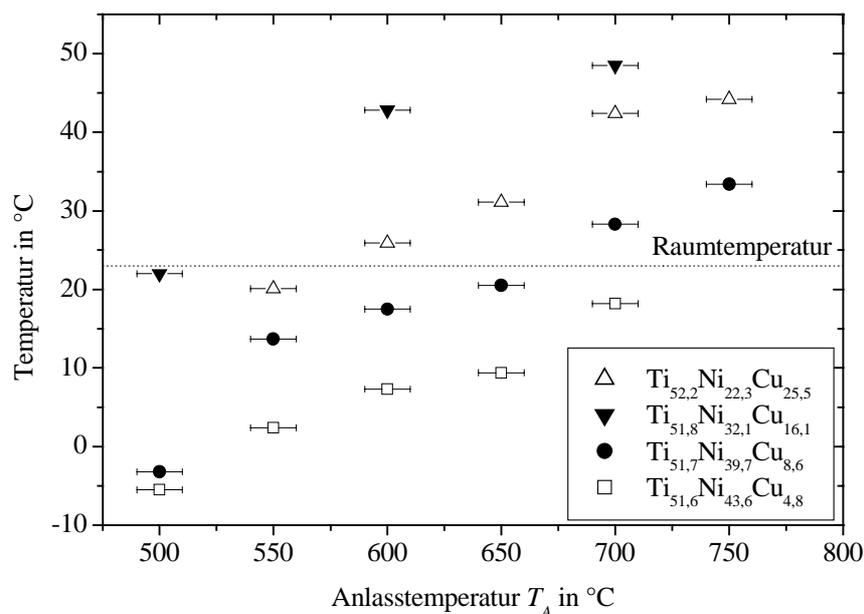


Abbildung 4.15: Übergangstemperaturen vom Austenit zum Martensit A→M von verschiedenen Ti(Ni,Cu)-Legierungen in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur zur Kristallisation.

Trägt man die Übergangstemperaturen vom Austenit zum Martensit und die der Rücktransformation über den Cu-Gehalt auf, so zeigt sich, dass die Übergangstemperatur $A \rightarrow M$ im Vergleich zur Transformation im binären TiNi zunächst abnimmt, um mit Zunahme des Cu-Gehalts auf ein Maximum bei 16 At.-% Cu anzusteigen. Die Übergangstemperatur der Rücktransformation $M \rightarrow A$ ($M = B19, B19'$) steigt mit zunehmendem Cu-Gehalt monoton auf einen Wert von 49°C bei 16 At.-% an und fällt dann auf einen Wert von 43°C bei 25,5 At.-% Cu ab. Die Veränderungen der Übergangstemperaturen mit der Glüh Temperatur und der Stöchiometrie haben komplexe Ursachen, die in Kapitel 4.3 bei der Beschreibung des Materialgefüges genauer untersucht werden.

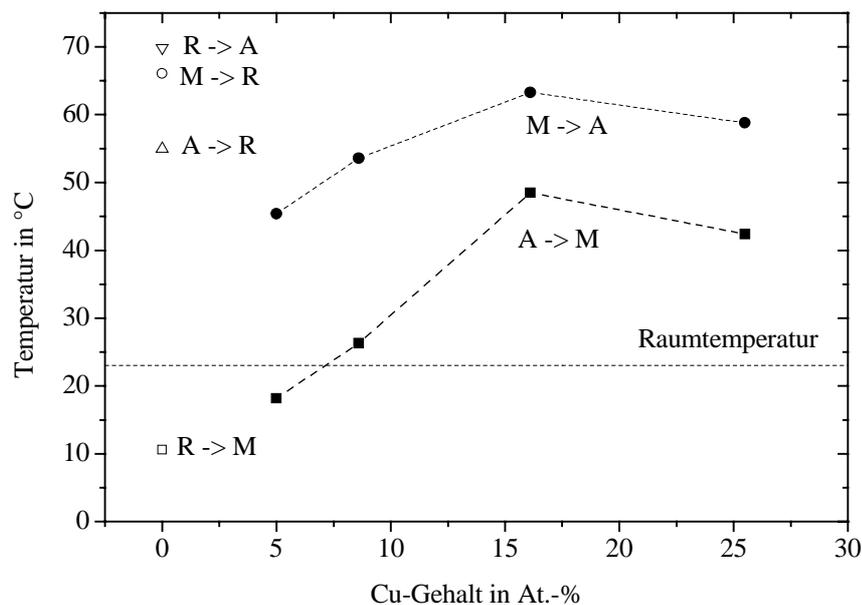


Abbildung 4.16: Übergangstemperaturen zwischen dem Austenit A, der R-Phase R und den martensitischen Phasen M (B19 oder B19') aus DSC-Messungen von Ti-Ni-Cu-Schichten, die eine Stunde lang bei 700°C geglüht wurden.

Von entscheidender Bedeutung für die Anwendung der Formgedächtnislegierungen ist die Veränderung der Hysteresebreite, das heißt der Differenz zwischen der Übergangstemperatur vom Austenit zum Martensit ($A \rightarrow M$) und der Übergangstemperatur vom Martensit zum Austenit ($M \rightarrow A$), mit dem Cu-Gehalt in der Legierung. Abbildung 4.17 zeigt diese Temperaturdifferenz und, als Vergleich, die Resultate von Hashinaga et al., die von Schichten stammen, die mit dem HF-Magnetronputterverfahren hergestellt wurden [Has95]. In Übereinstimmung mit den Werten von Hashinaga sinkt die Hysteresebreite auf ein nahezu konstantes Niveau oberhalb eines Cu-Gehalts von 10 At.-%. Insgesamt liegen die Hysteresewerte der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Proben aber oberhalb der Werte von Hashinaga. Unterschiede im Herstellungsverfahren, wie beispielsweise die Befestigung von Platten aus Reinstelementen am TiNi-Target, sowie das Abschrecken der Schichten nach der Glühung in Wasser könnten Ursachen für die niedrigeren Werte von Hashinaga darstellen.

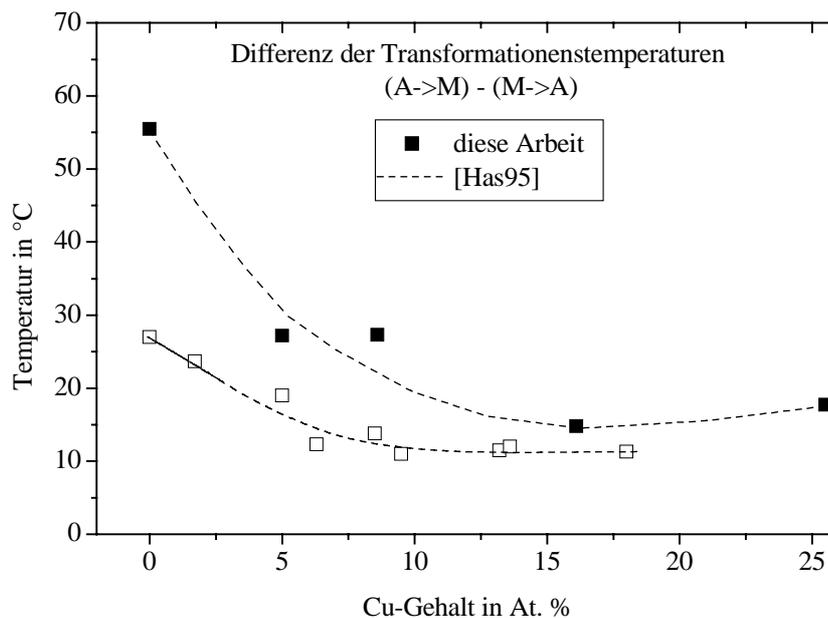


Abbildung 4.17: Kalorimetrisch bestimmte Differenz der Übergangstemperaturen A→M und M→A von Ti(Ni,Cu)-Schichten mit unterschiedlichem Cu-Gehalt. Sämtliche Schichten wurden bei 700°C eine Stunde lang geglüht.

Zur Phasenanalyse wurden von den bei 700°C geglühten Schichten Röntgendiffraktogramme erstellt. Abbildung 4.18 zeigt die Diffraktogramme aller untersuchten Ti(Ni,Cu)-Legierungen. Sie enthalten zusätzlich die berechneten Netzebenenabstände, die sich aus den in Abschnitt 3.1.2 dargestellten Gleichungen (7) und (8) ergeben, wenn die Kantenlängen der monoklinen und orthorhombischen Einheitszellen nach bestmöglicher Übereinstimmung mit den gemessenen Werten vorgegeben werden.

Die Gitterlängen, die die Messergebnisse am besten wiedergeben, sind in Tabelle 4.6 gemeinsam mit den entsprechenden Gitterverzerrungen aufgeführt, die sich ergeben, wenn die tetragonale Einheitszelle des Austenits entsprechend Abbildung 2.12 zum Martensit verzerrt wird.

In den Schichten mit einem Cu-Gehalt zwischen 8,6 und 25,5 At.-% konnte die orthorhombische Martensitstruktur B19 identifiziert werden. In $Ti_{51,6}Ni_{43,6}Cu_{4,8}$ wurde die monokline Struktur B19' und die Austenit-Struktur B2 gefunden. Die Reflexe der B19'-Phase überschneiden sich aber mit den Reflexen der Ti_2Ni -Ausscheidungen, so dass die eindeutige Identifizierung schwierig ist. Generell finden sich in allen untersuchten Schichten Ti_2Ni -Ausscheidungen, in denen nach Gupta et al. bis zu 20 % des Ni durch Cu substituiert werden kann, ohne den Strukturtyp zu verändern [Gup90]. Die entsprechenden Netzebenenabstände nehmen daher mit dem Cu-Gehalt zu. In den $Ti_{51,7}Ni_{39,7}Cu_{8,6}$ -Schichten beträgt die Gitterdeformation im Durchschnitt +0,33 %, in den $Ti_{51,8}Ni_{32,1}Cu_{16,1}$ -Schichten +0,55 % und in den untersuchten $Ti_{52,2}Ni_{10,3}Cu_{25,5}$ -Schichten bereits +0,68 %.

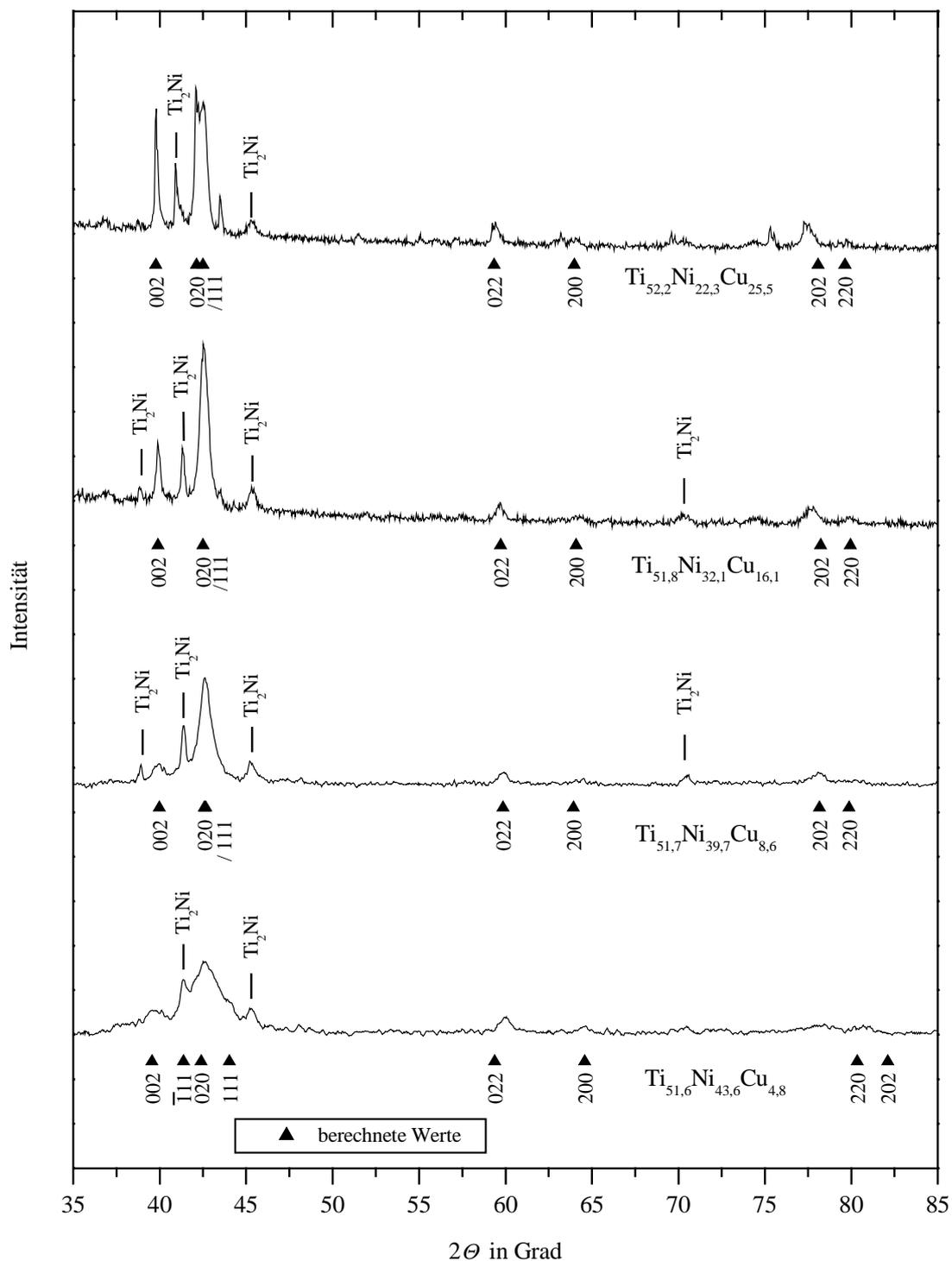


Abbildung 4.18: Unter streifendem Einfall gemessene Röntgendiffraktogramme von freitragenden Ti(Ni,Cu)-Schichten mit unterschiedlichem Cu-Gehalt. Die Schichten wurden bei 700°C kristallisiert. Die berechneten Werte wurden nach den in Abschnitt 3.1.2 aufgeführten Gleichungen (7) und (8) bestimmt. Die Strukturdaten, die den Messwerten am nächsten kommen, sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

Die in Tabelle 4.6 aufgeführten Strukturdaten der martensitischen Phasen und die Dehnungen relativ zur Austenitstruktur B2 zeigen, dass für alle untersuchten Ti(Ni,Cu)-Legierungen eine der Dehnungen negativ ist, die zweite Dehnung verschwindet und die dritte positiv ist. Wie in

4.2 Untersuchung der Phasen in Abhängigkeit von den Glühbedingungen

Kapitel 2.1.1 beschrieben, ist diese Eigenschaft die Bedingung für kompatible Netzebenen zwischen Martensit und Austenit, ohne dass Verzwillingung notwendig ist. Da diese Bedingung nur für orthorhombische Strukturen gilt, ist in den Legierungen mit 8,6 bis 25,5 At.-% Cu-Gehalt mit unverzwilligten Phasenanteilen und verringerten Hysteresebreiten im Vergleich zu den monoklinen Phasen zu rechnen.

	Ti _{51,6} Ni _{43,6} Cu _{4,8}	Ti _{51,7} Ni _{39,7} Cu _{8,6}	Ti _{51,8} Ni _{32,1} Cu _{16,1}	Ti _{52,2} Ni _{10,3} Cu _{25,5}
<i>a</i> [nm]	0,2895 (-4,0 %)	0,2910 (-3,7 %)	0,2904 (-3,7 %)	0,2908 (-3,9 %)
<i>b</i> [nm]	0,4260 (+0 %)	0,4242 (-0,8 %)	0,4250 (+0,3 %)	0,4286 (+0,1 %)
<i>c</i> [nm]	0,4570 (+7,2 %)	0,4505 (+5,4 %)	0,4516 (+5,9 %)	0,4528 (+5,8 %)
β	95,4	90	90	90

Tabelle 4.6: Kantenlängen der orthorhombischen bzw. monoklinen Einheitszelle für verschiedene Ti(Ni,Cu)-Legierungen. Die Prozentzahlen geben die Deformation relativ zur Austenitstruktur an.

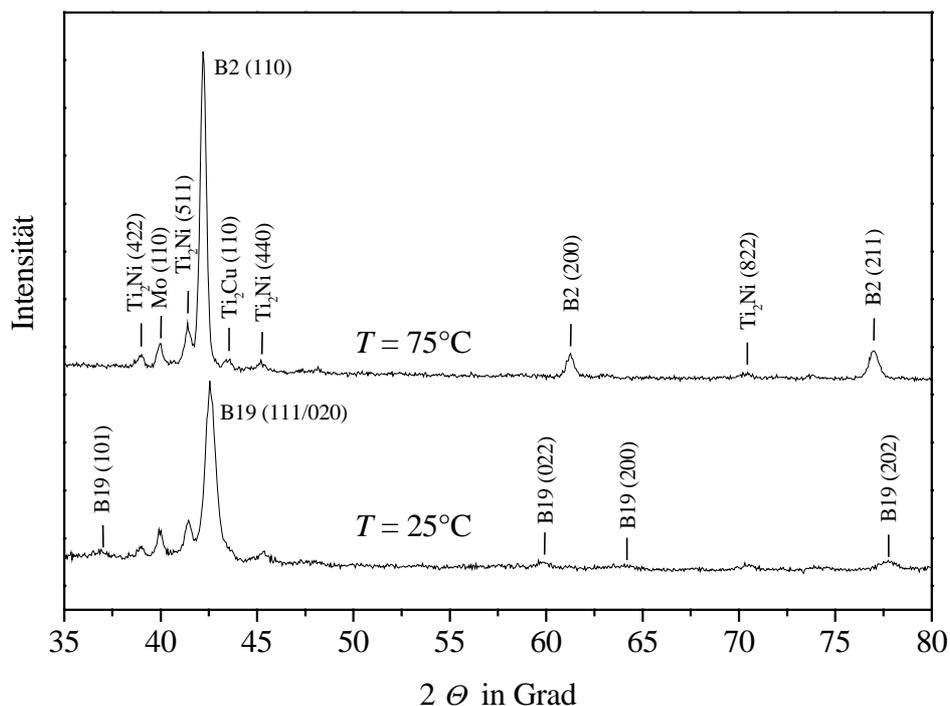


Abbildung 4.19: Röntgendiffraktogramme einer Ti_{51,8}Ni_{32,1}Cu_{16,1}-Schicht auf einem beheizten Mo-Substrat bei 25°C und 75°C. Der Verbund wurde zur Kristallisation bei 600°C eine Stunde lang geblüht. Bei der Messung bei 25°C sind nur die Martensit-Reflexe indiziert.

Die gemessenen Röntgenreflexe können nur dann eindeutig den einzelnen Phasen zugeordnet werden, wenn die Reflexe der Ausscheidungsphasen von denen der Martensitphase getrennt werden können. Daher wurden von einer Ti_{51,8}Ni_{32,1}Cu_{16,1}-Schicht die Röntgendiffraktogramme sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 75°C erstellt. Die in Abbildung 4.21 dargestellten Graphen zeigen, dass die austenitische Schicht bestimmte

Reflexe zeigt, die nur durch Reflexe der Ausscheidungsphasen gedeutet werden können und die auch in der martensitischen Schicht deutlich hervortreten.

4.2.3 Phasen und Übergangstemperaturen von Ti(Ni,Pd)-Schichten

Durch die Substitution von Nickel mit Palladium lassen sich die Übergangstemperaturen der martensitischen Transformation auf über 500°C erhöhen. Für die Mikrosystemtechnik sind diese Temperaturen aber in der Regel zu hoch. Die Untersuchungen konzentrieren sich daher auf Legierungen mit Übergangstemperaturen zwischen Raumtemperatur und 350°C. Dabei handelt es sich um die Legierungen $\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$, $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ und $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{10,3}\text{Pd}_{37,5}$. Die Schichten stammen von Targets mit der Zusammensetzung $\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{37}\text{Pd}_9$, $\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{18,4}\text{Pd}_{27,6}$ und $\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{9,2}\text{Pd}_{36,8}$. Auf die binäre Legierung TiPd wird hier nur in Teilaspekten eingegangen. Für die Herstellung temperaturempfindlicher Mikrostrukturen ist zunächst die Abhängigkeit der Übergangstemperaturen von der Glühbehandlung zur Kristallisation von grundlegender Bedeutung. Abbildung 4.20 zeigt hierzu zunächst die kalorimetrisch bestimmte Übergangstemperatur vom Austenit zum Martensit der Legierungen $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ und $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{10,3}\text{Pd}_{37,5}$. Die Erhöhung der Übergangstemperatur mit zunehmender Anlasstemperatur entspricht weitgehend dem Verhalten der Legierungssysteme TiNi und Ti(Ni,Cu), das in den vorangehenden Kapiteln untersucht wurde. Die Legierungen mit Palladium zeigen jedoch eine verstärkte Temperaturabhängigkeit, so dass der Variationsbereich zur Einstellung der Übergangstemperatur 70 K beträgt.

Die in Abbildung 4.21 dargestellten Übergangstemperaturen in der Legierung $\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$ zeigen zwar ebenfalls ein monoton ansteigendes Verhalten. Die Abbildung der

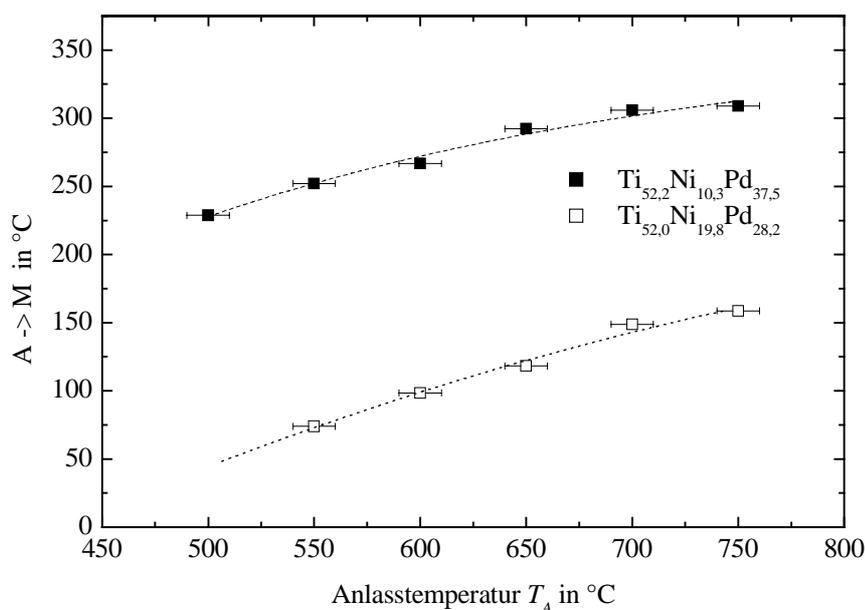


Abbildung 4.20: Kalorimetrisch bestimmte Übergangstemperatur vom Austenit zum Martensit ($A \rightarrow M$) in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur T_A verschiedener Ti(Ni,Pd)-Legierungen.

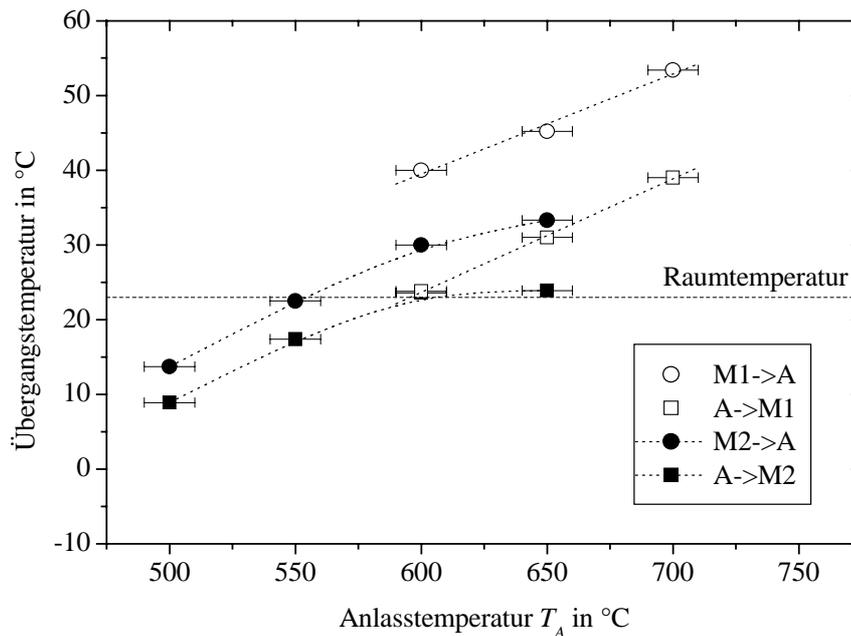


Abbildung 4.21: Kalorimetrisch bestimmte Übergangstemperaturen zwischen Austenit A und zwei verschiedenen Martensit-Phasen M1 und M2 von $\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$ -Schichten nach einer einstündigen Glühung bei T_A .

Übergangstemperatur der martensitischen Transformation sowie der Rücktransformation zeigt aber auch das Auftreten einer zweifachen Transformation nach Glühungen bei 600°C und 650°C. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von Sivokha und Zolotyukhin et al. überein, die bei einem Palladiumgehalt von 7,4 bis 13,5 At.-% eine zweistufige Phasentransformation $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ beobachteten [Siv83, Zol90].

Um die einzelnen Phasen analysieren zu können, wurden Röntgendiffraktogramme der untersuchten Legierungen erstellt, die Abbildung 4.22 zu entnehmen sind.

Wie bei der im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Analyse der Röntgendiffraktogramme von $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})$ -Legierungen sind auch hier die Strukturdaten der orthorhombischen Einheitszelle ermittelt und daraus die Netzebenenabstände mit der Gleichung (7) (Abschnitt 3.2.1) berechnet worden. Die Strukturdaten, welche die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ergeben, sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Abbildung 4.22 zeigt die Röntgendiffraktogramme von freitragenden Schichten, die bei 700°C eine Stunde lang geglüht wurden. Die abgebildeten Legierungen sind im Martensitzustand und die Zuordnung der gemessenen Daten zu den berechneten Werten zeigt, dass alle Legierungen eine orthorhombische Struktur aufweisen. Bei der Legierung $\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$ ist die Zuordnung nicht ganz eindeutig, weil Ti_2Ni -Ausscheidungen bei nahezu den gleichen Netzebenenabständen Reflexe zeigen, wie die monokline Struktur $B19'$. Wenn auch die deutlichsten Reflexe auf den orthorhombischen Martensit hinweisen, so ist doch bei den $\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$ -Schichten ein Phasenanteil an $B19'$ nicht auszuschließen. Beispielsweise zeigt sich im Röntgendiffraktogramm bei 74 Grad der (202)-Reflex der $B19'$ -Phase. Darüber hinaus sind in der untersuchten Schicht noch Röntgenreflexe von geringen Restphasenanteilen an Austenit zu finden.

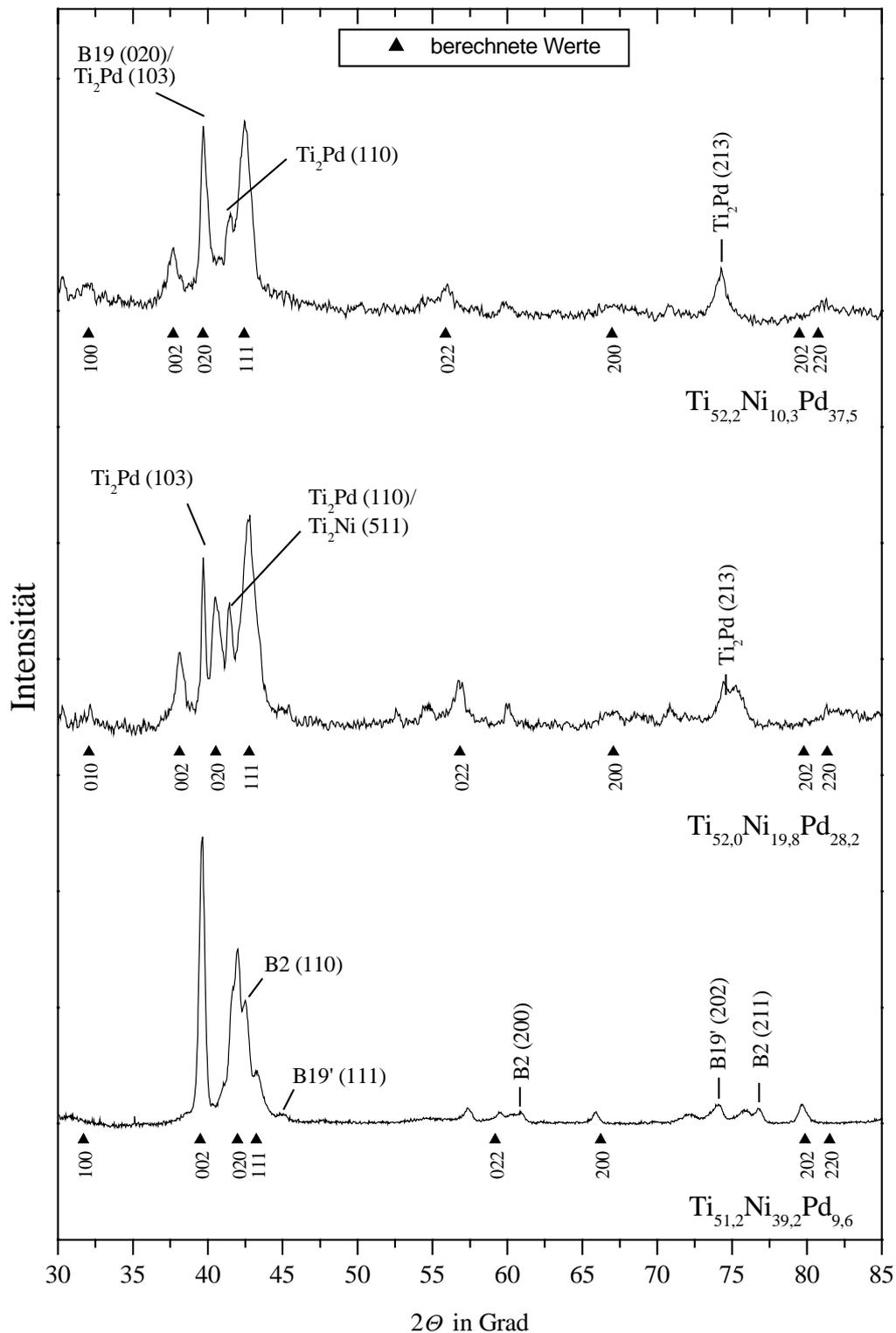


Abbildung 4.22: Röntgendiffraktogramme nach der Bragg-Methode von freitragenden FG-Schichten des Systems Ti-(Ni,Pd) mit unterschiedlichem Pd-Gehalt. Die Schichten wurden zuvor bei 700°C eine Stunde lang gegläht. Die berechneten Werte wurden nach den Gleichungen (7) und (8) in Abschnitt 3.1.2 bestimmt. Die Strukturdaten, die den Messwerten am nächsten kommen, sind in Tabelle 4.7 aufgeführt.

Die Strukturdaten in Tabelle 4.7 zeigen wie bei den Ti(Ni,Cu)-Legierungen eine Verkürzung der Kantenlänge a und eine signifikante Verlängerung der Kantenlänge c . Im Gegensatz zu

4.2 Gefügeuntersuchungen

den Ti(Ni,Cu)-Legierungen verändert sich die Kantenlänge b bei Ti(Ni,Pd) jedoch um mehr als 1 %. Die Bedingung für zwillingsfreien Martensit ist bei Ti(Ni,Pd)-Legierungen daher nicht gegeben.

Abbildung 4.23 zeigt zwei Röntgendiffraktogramme bei 600°C einständig geglähten $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ -Schicht auf einem beheizbaren Mo-Halter, aufgenommen bei Raumtemperatur und 200°C. Im Gegensatz zu der freitragenden, bei 700°C geglähten Schicht in Abbildung 4.22 ist in dieser Schicht von der Ausscheidungsphase Ti_2Ni nur eine Überlagerung der (511) und (333)-Reflexe zu erkennen. Darüber hinaus deutet ein Reflex bei 75 Grad auch auf die Existenz von Ti_2Pd -Ausscheidungen hin.

	$\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$	$\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$	$\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{10,3}\text{Pd}_{37,5}$	$\text{Ti}_{49,9}\text{Pd}_{50,1}$
a [nm]	0,2835 (-5,7 %)	0,2789 (-9,7 %)	0,2792 (-10,5 %)	0,2799 (-12 %)
b [nm]	0,4304 (+1,2 %)	0,4449 (+1,9 %)	0,4540 (+2,9 %)	0,4560 (+1,4 %)
c [nm]	0,4550 (+7,0 %)	0,4720 (+8,1 %)	0,4770 (+8,1 %)	0,4811 (+7,0 %)

Tabelle 4.7: Kantenlängen der orthorombischen Einheitszelle aller untersuchten Ti(Ni,Pd)-Legierungen. Die Prozentzahlen geben die Deformation relativ zur Austenitstruktur an.

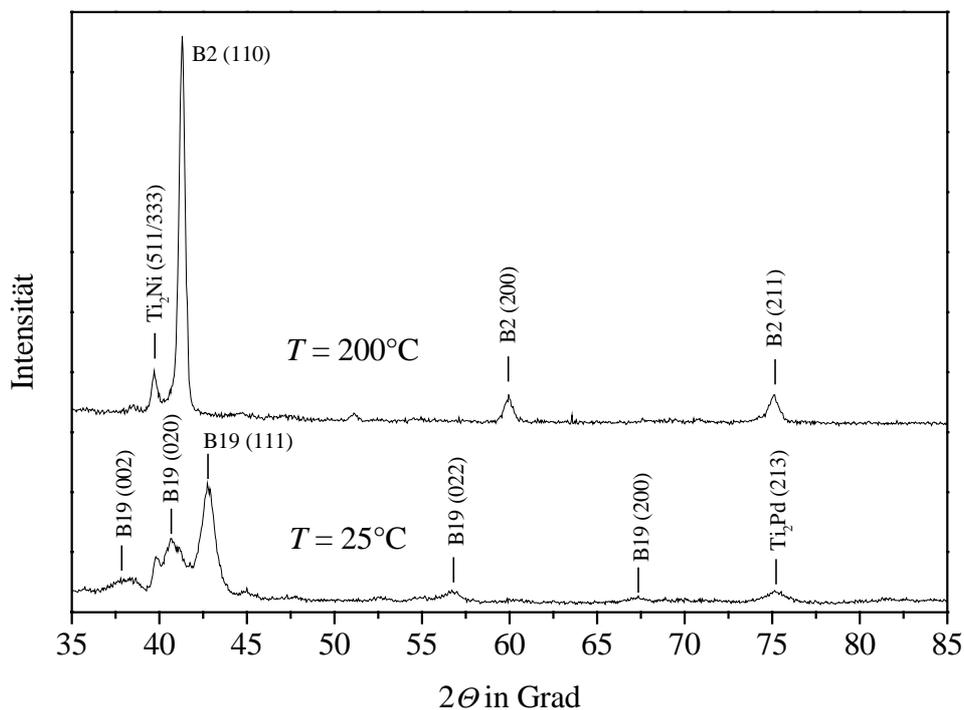


Abbildung 4.23: Röntgendiffraktogramme nach der Bragg-Methode einer $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ -Schicht auf einem beheizten Mo-Substrat bei 25°C und 200°C. Der Verbund wurde zur Kristallisation bei 600°C eine Stunde lang gegläht.

4.3 Gefügeuntersuchungen

Im Folgenden sollen mithilfe von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen der Mikrostruktur die Effekte untersucht werden, die bei der Untersuchung der Phasen und Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Anlassbehandlung (Kapitel 4.2) aufgetreten sind. Alle transmissionselektronenmikroskopischen Abbildungen wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

4.3.1 Gefüge von $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{49,5}$

Beispielhaft für das Gefüge einer binären TiNi-Legierung ist in Abbildung 4.24 die Hellfeldaufnahme einer $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{49,5}$ -Schicht nach einer Glühung bei 800°C und einer anschließenden Nachglühung bei 450°C abgebildet. Die Abbildung zeigt ein feinkörniges Gefüge mit TiNi-Körnern einer Größe von ca. 100 nm. Zwischen den Körnern befinden sich zahlreiche Ausscheidungen. Es handelt sich dabei im Wesentlichen um Ti_2Ni -Ausscheidungen, jedoch konnten auch Ni-reiche Ti_3Ni_4 -Ausscheidungen in der Schicht nachgewiesen werden.

Die Koexistenz von Ti-reichen und Ni-reichen Ausscheidungen ist ein Hinweis darauf, dass Ti_2Ni -Ausscheidungen auch dann auftreten, wenn die integrale Zusammensetzung Ni-reich ist und die betreffende Schicht die für Ni-reiche Schichten so typische R-Phasenumwandlung zeigt. Dieser Aspekt ist für die Diskussion der Entstehung der Ti_2Ni -Phase in Abschnitt 5.2.3 von großer Bedeutung.

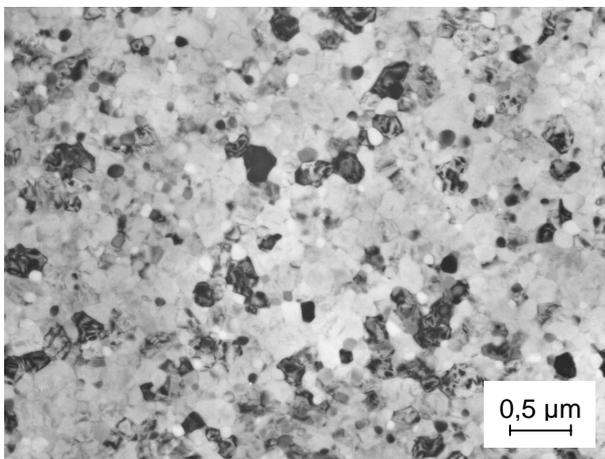


Abbildung 4.24: TEM-Hellfeld-Aufnahme einer $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{49,5}$ -Schicht nach einer einstündigen Glühung bei 800°C und einer Nachglühung bei $400^\circ\text{C}/1\text{h}$.

4.3.2 Gefüge von $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ und $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{29,25}\text{Cu}_{25,5}$

In diesem Abschnitt gilt es zu klären, welche Änderungen in der Mikrostruktur verantwortlich sind für die Erhöhung der Übergangstemperaturen mit zunehmender Anlass temperatur in den Ti(Ni,Cu)-Formgedächtnislegierungsschichten. Zur Klärung dieser Frage wurden $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ - und $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{29,25}\text{Cu}_{25,5}$ -Schichten bei 500 , 600 und 700°C eine Stunde lang ge glüht und anschließend im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht.

4.3 Gefügeuntersuchungen

Die Abbildungen 4.25, 4.26 und 4.27 zeigen TEM-Hellfeld-Aufnahmen der $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schichten, die bei 500, 600 und 700°C gegläht wurden. Im Allgemeinen beträgt die Korngröße zwischen 0,5 und 1,0 μm . Lediglich die bei 500°C geglähten Schichten weisen eine inhomogene Kornstruktur auf, in der auch einzelne Körner mit bis zu 5 μm Durchmesser auftreten. Dem abgebildeten Gefüge ist demnach kein Hinweis auf einen Korngrößeneffekt zu entnehmen, der den nahezu linearen Anstieg der Übergangstemperaturen erklären könnte.

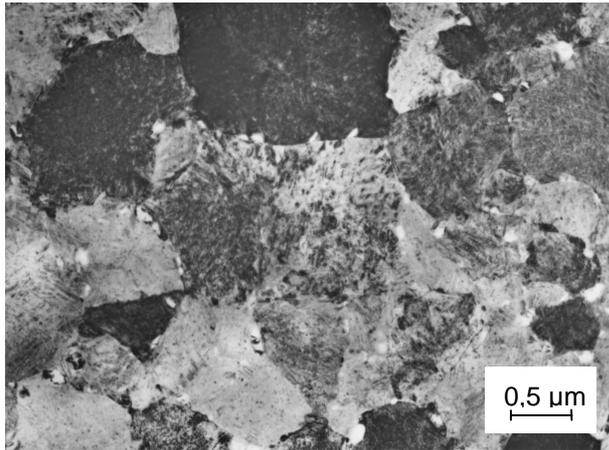


Abbildung 4.25: TEM-Hellfeld-Aufnahme einer $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht nach einer einstündigen Glühung bei 500°C.

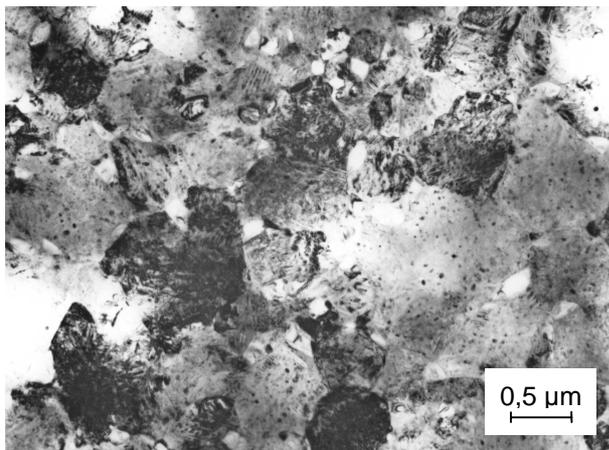


Abbildung 4.26: TEM-Hellfeld-Aufnahme einer $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht nach einer einstündigen Glühung bei 600°C.

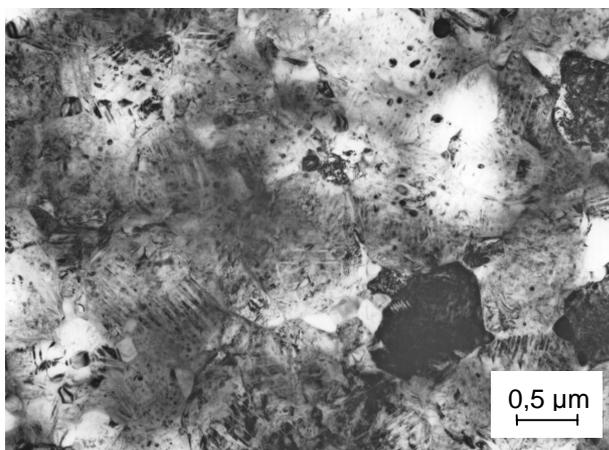


Abbildung 4.27: TEM-Hellfeld-Aufnahme einer $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht nach einer einstündigen Glühung bei 700°C.

Die Abbildungen 4.28, 4.29 und 4.30 zeigen TEM-Hellfeld-Aufnahmen der $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{29,25}\text{Cu}_{25,5}$ -Schichten, die bei 500, 600 und 700°C gegläht wurden. In diesen Schichten ist die mittlere Korngröße deutlich kleiner als in den $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schichten. Sie beträgt in der bei 500°C geglähten Schicht 50-100 nm, in der bei 600°C geglähten Schicht beträgt sie ca. 100 nm und in der bei 700°C geglähten Schicht etwa 200 nm. Die sehr geringe Korngröße kann daher ein Grund sein für die niedrigeren Übergangstemperaturen in $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{29,25}\text{Cu}_{25,5}$ -Schichten im Vergleich zu den $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schichten. Der monotone Anstieg der Übergangstemperaturen mit zunehmender Glüh­temperatur, der bei allen Legierungen auftritt, kann hieraus indes nicht erklärt werden.

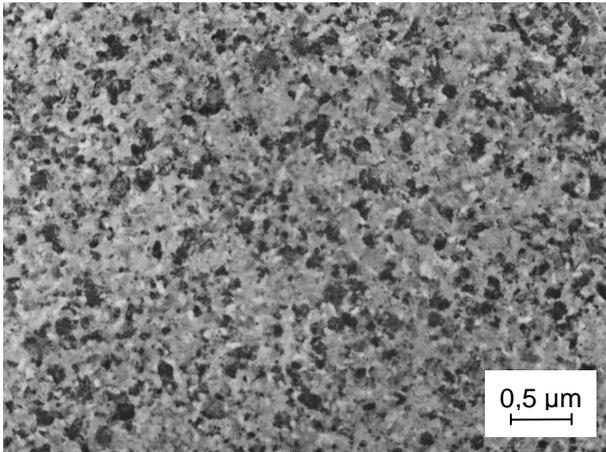


Abbildung 4.28: TEM-Hellfeld-Aufnahme einer $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{22,3}\text{Cu}_{25,5}$ -Schicht nach einer einstündigen Glühung bei 500°C.

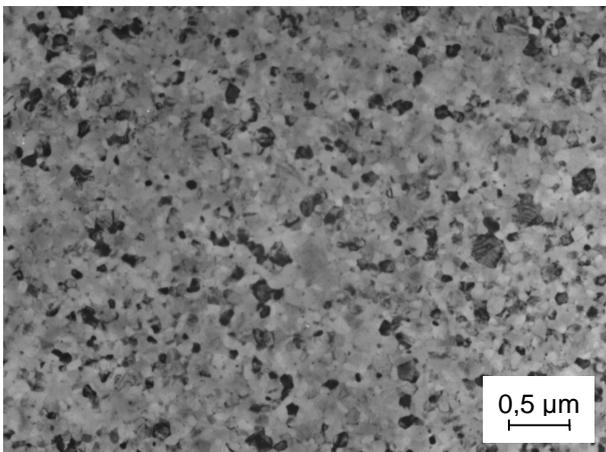


Abbildung 4.29: TEM-Hellfeld-Aufnahme einer $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{22,3}\text{Cu}_{25,5}$ -Schicht nach einer einstündigen Glühung bei 600°C.

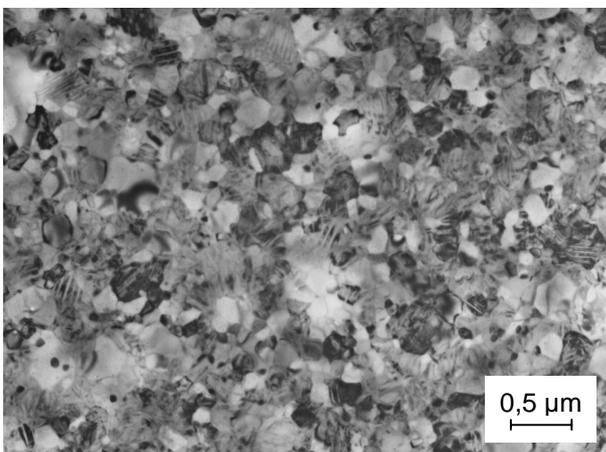


Abbildung 4.30: TEM-Hellfeld-Aufnahme einer $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{22,3}\text{Cu}_{25,5}$ -Schicht nach einer einstündigen Glühung bei 700°C.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen daher Ausscheidungen, die in der bei 500°C geglähten Schicht von geringer Größe und noch fein verteilt sind, in den bei höheren Temperaturen geglähten Schichten aber von zunehmender Größe und mit ca. 100 nm bereits deutlich sichtbar sind. Als Konsequenz Wachstums sind die Ausscheidungen in den Röntgendiffraktogrammen gemäß Abbildung 4.18 bereits deutlich als Ti_2Ni -Ausscheidungen zu identifizieren, in denen bis zu 10 % des Nickel-Gehalts durch Kupfer-Atome ersetzt sind. Die beobachteten Ausscheidungen können nun auf zweierlei Art die Übergangstemperaturen beeinflussen. Zum einen kann ein hoher Volumenanteil an Ti-reichen Ausscheidungen zugleich eine Reduktion des Ti-Gehalts in der Matrix hervorrufen. Andererseits können insbesondere kohärente bis semi-kohärente Ausscheidungen die martensitische Transformation behindern und somit die Übergangstemperatur senken. Das Wachstum der Ausscheidungen mit zunehmender Glüh Temperatur kann aber auch mit einer Verringerung der Ausscheidungsichte einhergehen, so dass letztendlich keine Aussage darüber möglich ist, ob der Volumenanteil an Ausscheidungen nun tatsächlich mit der Glüh Temperatur ansteigt oder nicht.

Um feststellen zu können, inwieweit der Ti-Gehalt in der Matrix gegenüber der Gesamtstöchiometrie abweicht, wurden die chemischen Zusammensetzungen bestimmter Gefügebereiche mittels EDX bestimmt und miteinander verglichen.

Von einer $Ti_{51,8}Ni_{32,1}Cu_{16,1}$ -Schicht, die bei 500°C gegläht wurde und deren Gefüge feinste Ausscheidungen enthält, wurde die gesamte Fläche eines Kornes mit einem Durchmesser von 5 μm untersucht und zum Vergleich dazu einzelne Bereiche mit einem Durchmesser von 0,6 μm auf ihren Ti-Gehalt analysiert. Der Titangehalt des gesamten Kornes beträgt 49,97 At.-%, der Mittelwert der punktuellen Einzelmessungen beträgt 49,61 At.-% mit einer Standardabweichung von nur $\pm 0,04$ At.-%. Der Unterschied ist also nur geringfügig. Das Wachstum der Ausscheidungen beginnt mit der Bildung von Guinier-Preston-Zonen [Rei84], die fein verteilt und - wie die Linien im Beugungsbild in Abbildung 4.31 zeigen - gegenüber der Matrix in $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientiert sind.

Werden die Formgedächtnisschichten bei 700°C gegläht, so können aufgrund der Größe der Ausscheidungen Matrixbereiche ohne Ausscheidungen beobachtet werden. Es ist daher möglich, die Zusammensetzung der Matrix ohne Ausscheidungen und damit die Veränderung gegenüber der Zusammensetzung eines größeren Bereichs, beziehungsweise der gesamten Schicht zu bestimmen. Verglichen wurde der gemessene Ti-Gehalt eines größeren Bereichs, der mehrere Körner enthält, mit dem Ti-Gehalt, der sich aus dem Mittelwert einzelner punktueller Matrixbereiche ohne Ausscheidungen ergibt. Während der gesamte Bereich mit einem Durchmesser von 5 μm einen Ti-Gehalt von 50,1 At.-% besitzt, wurde in den einzelnen Körnern im Mittel ein Ti-Gehalt von 47,7 At.-% gemessen. Aufgrund der Ungenauigkeit der EDX-Messung bezüglich des Absolutwertes ist hier im Wesentlichen die Differenz von 2,4 At.-% für die Diskussion der Schichtstöchiometrie von Bedeutung. Offensichtlich sind die zusätzlichen 2,4 At.-% Ti in Form von Ausscheidungen gebunden.

Der relativ niedrige Wert des Ti-Gehalts im Vergleich zu den Mikrosondenergebnissen in Tabelle 4.5 kann durch die Ionendünnung bei der Präparation der Proben verursacht werden. So werden entweder die Ti-Atome durch den Ionenstrahl selektiv herausgeschlagen, oder aber

es bildet sich während der Ionendünnung permanent eine TiO_2 -Oberflächenschicht, die bevorzugt herausgelöst wird und damit eine Ni-reiche Schicht hinterlässt. Beim Vergleich verschiedener Ergebnisse der EDX-Messungen können demnach nur relative Aussagen getroffen werden, die sich im Vergleich von nahe beieinander liegenden Bereichen einer Schicht ergeben.

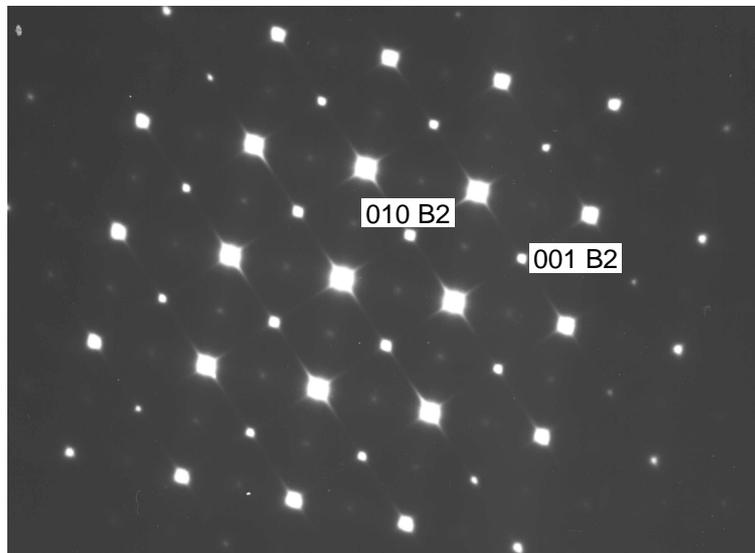


Abbildung 4.31: TEM-Beugungsbild einer $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{22,3}\text{Cu}_{25,5}$ -Schicht nach einer einstündigen Glühung bei 500°C . In $\langle 100 \rangle$ -Richtung sind Streifen als Hinweis für Guinier-Preston-Zonen zu sehen.

4.3.3 Gefüge von $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Pd})$ -Legierungen zeigen sämtlich ansteigende Übergangstemperaturen mit zunehmender Glüh Temperatur. Wie auch bei den $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Cu})$ -Legierungen zeigt die $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ -Legierung keine Korngrößenänderung, die dieses Verhalten erklären könnte. Eine entscheidende Rolle spielen auch hier die Ausscheidungen. Abbildung 4.32 ist die TEM-Aufnahme einer $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ -Schicht, die bei 500°C eine Stunde lang gegläht wurde und deren Körner einen Durchmesser von $0,5 - 1 \mu\text{m}$ besitzen. Die untersuchte Schicht ist weitgehend martensitisch. Die Körner sind durchsetzt von Ausscheidungen, die an den Korngrenzen besonders deutlich erscheinen.

Abbildung 4.33 ist die Vergrößerung eines Kornes aus Abbildung 4.32. Es lässt sich erkennen, dass die Ausscheidungen nadelförmig in bestimmten Richtungen angeordnet sind. Sie unterscheiden sich deutlich vom Streifenmuster der martensitischen Struktur.

Zur Analyse der Ausscheidungen wurden EDX-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 4.34 zeigt hierzu einen nochmals vergrößerten Ausschnitt mit drei nummerierten Messpunkten, an denen die EDX-Messung durchgeführt wurde. Die grauen Flecke an den bezeichneten Stellen entstammen Kontaminationen, die sich an der durch den Elektronenstrahl erwärmten Oberfläche anlagern. Die Ergebnisse der EDX-Messung sind in Tabelle 4.8 aufgeführt.

Den in Tabelle 4.8 aufgelisteten Werten lässt sich entnehmen, dass es sich bei den beobachteten Ausscheidungen um Ti_2Pd -Ausscheidungen handelt, mit einem Durchmesser von 10-20 nm und einer Länge von ca. 100 nm. Die Matrix scheint durch die Ti_2Pd -Ausscheidungen an Ti und Pd zu verarmen. Der absolute Wert des Ti-Gehalts liegt aber auch bei größeren Messpunkten deutlich unter dem Wert, der bei den Messungen mit der Mikrosonde ermittelt wurde. Die Ursache dieser Ti-Verarmung liegt an der Ionenstrahldünnung der untersuchten Probe.

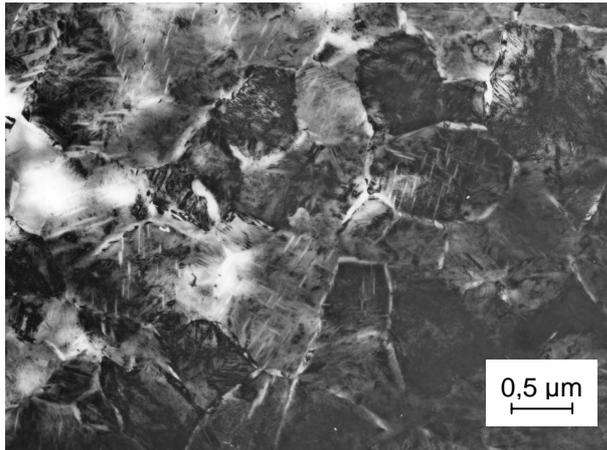


Abbildung 4.32: TEM-Hellfeld-Aufnahme einer $Ti_{52,0}Ni_{19,8}Pd_{28,2}$ -Schicht nach einer einstündigen Glühung bei 500°C.

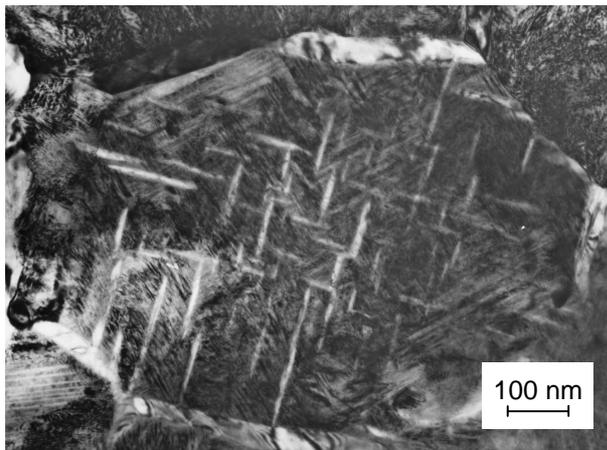


Abbildung 4.33: TEM-Hellfeld-Aufnahme einer $Ti_{52,0}Ni_{19,8}Pd_{28,2}$ -Schicht nach einer einstündigen Glühung bei 500°C. Vergrößertes Korn aus Abbildung 4.32.

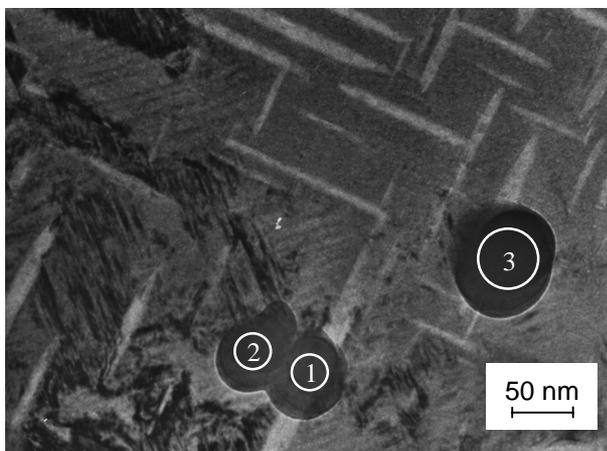


Abbildung 4.34: TEM-Hellfeld-Aufnahme einer $Ti_{52,0}Ni_{19,8}Pd_{28,2}$ -Schicht nach einer einstündigen Glühung bei 500°C. Ausschnitt aus Abbildung 4.33 vergrößert. Die Markierungen zeigen Messpunkte von EDX-Messungen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.8 aufgeführt.

Messpunkt	Ti [At.-%]	Ni [At.-%]	Pd [At.-%]
1	64,94	-	35,06
2	40,59	29,05	30,36
3	45,26	24,28	30,45

Tabelle 4.8: Mit EDX gemessener Gehalt an Ti, Ni und Pd an den in Abbildung 4.34 gekennzeichneten Messpunkten.

Mit zunehmender Glüh­temperatur wachsen die Ti_2Pd -Ausscheidungen, so dass sie nach einer Glühung bei $700^\circ C$ bereits einen Durchmesser von bis zu 100 nm und eine Länge von 500 nm erreichen. Abbildung 4.35 zeigt den Gefügeausschnitt einer solchen Ausscheidung und markierte Messpunkte, an denen die chemische Zusammensetzung mittels EDX bestimmt wurde. Die in Tabelle 4.9 aufgeführten Ergebnisse der bei $700^\circ C$ geglähten Probe stehen im Einklang mit den Resultaten der bei $500^\circ C$ geglähten Probe in Tabelle 4.8.

Es kann also festgehalten werden, dass die Ti_2Pd -Ausscheidungen in den $Ti(Ni,Pd)$ -Legierungen entsprechend der $Ti_2(Ni,Cu)$ -Ausscheidungen in den $Ti(Ni,Cu)$ -Legierungen mit der Glüh­temperatur anwachsen. Würde damit der Volumenanteil an Ausscheidungsphase ansteigen, so müssten die Übergangstemperaturen mangels Ti und Pd in der Matrix absinken. Da genau das Gegenteil der Fall ist, wird auch in den $Ti(Ni,Pd)$ -Schichten davon auszugehen sein, dass die kleinen Ausscheidungen nach Glühungen bei niedrigen Temperaturen die martensitische Transformation behindern, während die größeren Ausscheidungen lediglich eine passive Phase in den Formgedächtnislegierungen darstellen.

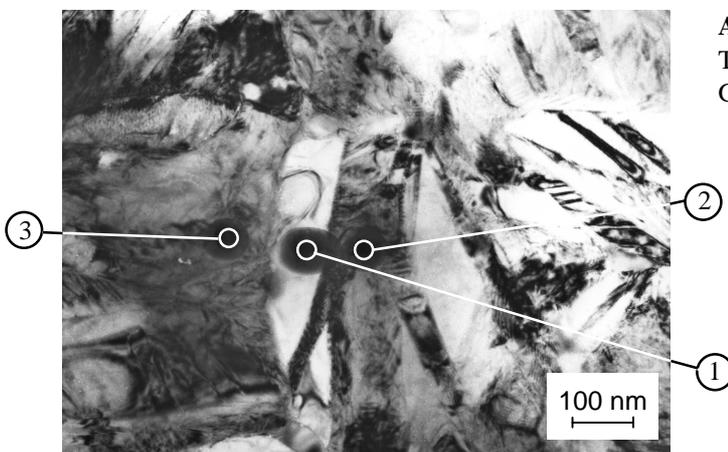


Abbildung 4.35: TEM-Hellfeld-Aufnahme einer $Ti_{52,0}Ni_{19,8}Pd_{28,2}$ -Schicht nach einer einstündigen Glühung bei $700^\circ C$.

Messpunkt	Ti [At.-%]	Ni [At.-%]	Pd [At.-%]
1	58,99	4,3	36,72
2	46,40	23,17	30,23
3	45,64	23,75	30,61

Tabelle 4.9: Mit EDX gemessener Gehalt an Ti, Ni und Pd an den in Abbildung 4.35 gekennzeichneten Messpunkten.

4.4 Charakterisierung von Formgedächtnisverbunden

Nach der Beschreibung des Funktionsprinzips von Formgedächtnis(FG-)verbunden anhand von Berechnungen und Messungen folgen hier eine Beschreibung der dafür aufgebauten Messapparatur, Messergebnisse zu den speziellen Eigenschaften von Verbunden mit TiNi, Ti(Ni,Cu) und Ti(Ni,Pd)-Schichten sowie Messungen zur Abhängigkeit von der Schichtdicke, zur Gefügestruktur an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat und zur Ausrichtung der Martensitvarianten unter Spannung.

4.4.1 Funktionsprinzip der Formgedächtnisverbunde

In Abschnitt 2.2.4 wurde das Zweiwegverhalten im Verbund erläutert. Zur Erklärung des Zweiwegverhaltens wurde ganz allgemein von einer Rückstellfeder ausgegangen, die eine Bias-Spannung auf die Formgedächtnislegierung ausübt. Ist die Formgedächtnislegierung im Martensitzustand, so wird der Martensit durch die Bias-Spannung deformiert. Ist die Legierung im Austenit, so bildet sich diese Deformation zurück. Es tritt also eine Bewegung auf, die zyklisch beliebig oft wiederholt werden kann.

Bei den FG-Verbunden wird der Dehnungszustand der abgeschiedenen Formgedächtnis-schicht vom Substrat aufgezwungen. Es genügt also, an der Grenzfläche zwischen FG-Schicht und Substrat eine mechanische Spannung - auch Bias-Spannung genannt - zu erzeugen, um mit der abgeschiedenen Schicht unter Variation der Temperatur unterschiedliche Krümmungszustände und damit eine Bewegung des Schichtverbundes zu bewirken.

4.4.1.1 Aufbau der mechanischen Bias-Spannung

Bei den FG-Verbunden wird die nötige Bias-Spannung mithilfe des Bimetalleffekts erzeugt. Die nach der Abscheidung zunächst amorphe Schicht wird zusammen mit den Substraten oberhalb von 480°C gegläht und dadurch kristallisiert. Am Ende der Glühung ist der Schicht-Substrat-Verbund im spannungsfreien Zustand. Kühlt der Verbund anschließend ab, so entsteht eine Zugspannung in der FG-Schicht, wenn das Substrat einen niedrigeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, und eine Druckspannung, wenn das Substrat einen höheren Ausdehnungskoeffizienten hat. Der Schicht-Substrat-Verbund ist dadurch gekrümmt und besitzt die Krümmung beziehungsweise den reziproken Krümmungsradius

$$\frac{1}{\rho(T)} = \frac{(\bar{\alpha}_{FG} - \bar{\alpha}_{Sub})(T - T_A)}{\frac{d_{FG} + d_{Sub}}{2} + \frac{E_{FG}(1-\nu_{Sub})}{6(1-\nu_{FG})} \frac{d_{FG}^3 + E_{Sub}(1-\nu_{FG})}{(1-\nu_{Sub})(d_{FG} + d_{Sub})} \left(\frac{1-\nu_{FG}}{E_{FG}d_{FG}} + \frac{1-\nu_{Sub}}{E_{Sub}d_{Sub}} \right)} \quad (9)$$

mit den Elastizitätsmoduln E , den Poissonzahlen ν , den mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ zwischen der Temperatur T und der Anlasstemperatur T_A und den Dicken d von FG-Schicht und Substrat. Die Elastizitätsmoduln und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind temperaturabhängig.

Die temperaturabhängigen Ausdehnungskoeffizienten von Si, Mo und $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ wurden der Literatur entnommen und sind in Abbildung 4.36 dargestellt. Von Jackson et al. wurde der Mittelwert der relativen Längenänderung pro Kelvin zwischen Martensitstarttemperatur und 750°C für TiNi von $11 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ übernommen [Jac72]. Um den Dehnungs- oder Spannungszustand der FG-Schicht auf einem Substrat bei einer Temperatur T zu beschreiben, ist die Kenntnis des mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen der Anlasstemperatur T_A und der Temperatur T erforderlich. Die benötigten Elastizitätsmoduln von Schicht und Substrat sind zwar ebenfalls temperaturabhängig, in Gleichung (9) geht aber der Elastizitätsmodul bei der Messtemperatur T ein. Dies bedeutet, dass zur Beschreibung des Spannungszustands in FG-Schichten mit Übergangstemperaturen um Raumtemperatur die Kenntnis der Elastizitätsmoduln bei dieser Temperatur ausreicht, die Ausdehnungskoeffizienten jedoch über den gesamten Temperaturbereich bekannt sein müssen.

Die Veränderungen der Elastizitätsmoduln von Schicht und Substrat mit der Temperatur sind experimentell bestimmt worden. Nach Rohloff et al. nimmt der Elastizitätsmodul von $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ von 200 MPa bei Raumtemperatur linear mit der Temperatur auf 148 MPa bei 600°C ab [Roh96]. In Si verringert sich der Elastizitätsmodul unabhängig von der Kristallorientierung zwischen Raumtemperatur und 600°C um 6 % [Heu89]. In Mo kann aufgrund der hohen Schmelztemperatur die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls vernachlässigt werden.

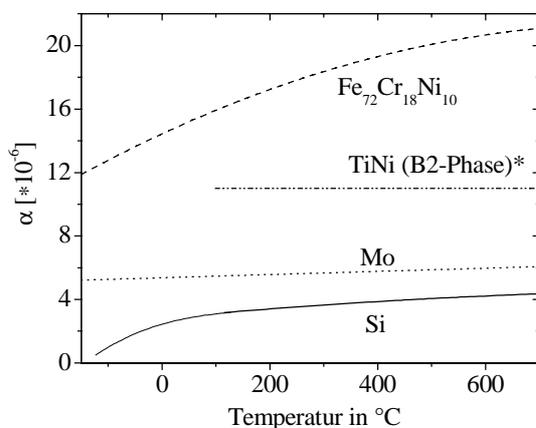


Abbildung 4.36: Temperaturabhängigkeit der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$, Mo und Si [Tou77]. *Der Wert von TiNi ist der Mittelwert zwischen M_s und 750°C [Jac72].

	Elastizitätsmodul in GPa	Poissonzahl ν	0,2-Streckgrenze in MPa
Mo	324,8 [Goo98]	0,293 [Goo98]	500 [Goo98]
Si [100]	169 [Heu89]	0,065 [Heu89]	-
$\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$	200 [Roh96]	0,3	190 [Weg98]

Tabelle 4.10: Elastizitätsmoduln, Poissonzahlen und 0,2%-Streckgrenzen von Mo, Si und $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ bei Raumtemperatur.

4.4.1.2 Spannungsverteilung in der Formgedächtnisschicht

Die Spannungsverteilung im Formgedächtnisschichtverbund lässt sich mittels der Gleichungen für Thermobimetallstreifen nach Timoshenko berechnen [Tim25]. Der Berechnung liegen folgende Annahmen zugrunde: Zum einen besteht zwischen Schicht und Substrat Kräftegleichgewicht, zum anderen ist die Länge von Schicht und Substrat an der Grenzfläche gleich. Aus diesen Annahmen ergibt sich für die Schichtspannung sowohl ein homogener Spannungsanteil σ_{hom} als auch ein inhomogener Anteil σ_{inh} . Allein der homogene Anteil existiert, wenn der Schicht-Substrat-Verbund an der Krümmung gehindert wird, wie in Abbildung 4.37a dargestellt. Der inhomogene Anteil berücksichtigt die auftretenden Drehmomente, wenn der Verbund sich frei krümmen kann (Abbildung 4.37b).

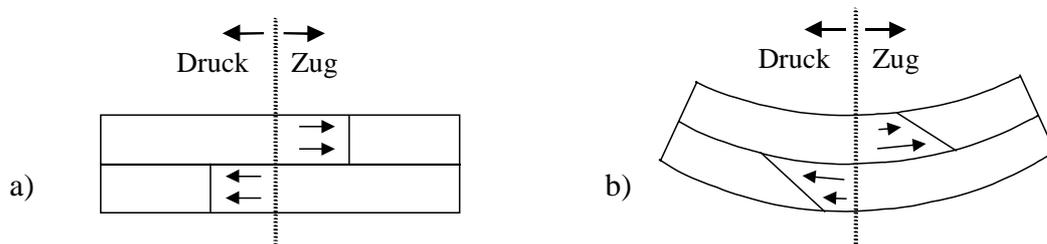


Abbildung 4.37: Schichtverbund im Querschnitt. Die Pfeile zeigen den Spannungszustand an, ihre Länge entspricht dem Spannungsbetrag.

- Die Auslenkung des Verbundes wird unterdrückt, die Spannungen in der Schicht und im Substrat sind homogen.
- Der Verbund kann sich frei bewegen, der Spannungszustand ist inhomogen.

Der homogene Anteil der Schichtspannung beträgt

$$\sigma_{hom} = \frac{E_{TiNi} (\bar{\alpha}_{Sub} - \bar{\alpha}_{FG}) (T - T_A)}{(1 - \nu_{FG}) \left(m^4 \frac{E_{FG} (1 - \nu_{Sub})}{E_{Sub} (1 - \nu_{FG})} + 4m^3 + 6m^2 + 4m + \frac{E_{Sub} (1 - \nu_{FG})}{E_{FG} (1 - \nu_{Sub})} \right)} \quad (10)$$

mit den Elastizitätsmoduln E , den Poissonzahlen ν , den mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ und dem Schichtdickenverhältnis m . In der Näherung für dünne Schichten beträgt

$$\sigma_{hom} = \frac{E_{FG}}{(1 - \nu_{FG})} (T - T_A) (\bar{\alpha}_{Sub} - \bar{\alpha}_{FG}). \quad (11)$$

Der inhomogene Spannungsanteil berechnet sich zu

$$\sigma_{inh} = \frac{3m^2 (1 + m) E_{FG} (\bar{\alpha}_{Sub} - \bar{\alpha}_{FG}) (T - T_A)}{(1 - \nu_{FG}) \left(m^4 \frac{E_{FG} (1 - \nu_{Sub})}{E_{Sub} (1 - \nu_{FG})} + 4m^3 + 6m^2 + 4m + \frac{E_{Sub} (1 - \nu_{FG})}{E_{FG} (1 - \nu_{Sub})} \right)} \quad (12)$$

Die berechnete Gesamtspannung an der Oberfläche einer TiNi-Schicht und an deren Grenzfläche zum Si-Substrat sowie die mittlere Spannung, die dem homogenen

Spannungsanteil entspricht, sind in Abbildung 4.38 über das Verhältnis von Schichtdicke zu Substratdicke aufgetragen. Abbildung 4.38 lässt sich entnehmen, dass von einer homogenen Spannungsverteilung innerhalb der TiNi-Schicht nur bis zu einem Verhältnis von ca. $d_{TiNi}/d_{Sub} = 0,2$ ausgegangen werden kann. Bei der Untersuchung der Schichteigenschaften unter Spannung sollte daher das genannte Verhältnis diesen Wert nicht überschreiten. Alle Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit an der in Abschnitt 4.4.2 beschriebenen Messapparatur durchgeführt wurden, zeigen das Aktorverhalten von FG-Verbunden in einem Verhältnis d_{TiNi}/d_{Sub} zwischen 0,01 und 0,1. In allen Fällen kann also von einer homogenen Spannungsverteilung ausgegangen werden.

Für die effiziente Aktorbewegung spielt aber neben der erreichbaren Spannung auch die Auslenkung und das Arbeitsvermögen des Aktors eine bedeutende Rolle. Diese Aspekte werden in Kapitel 4.6 behandelt.

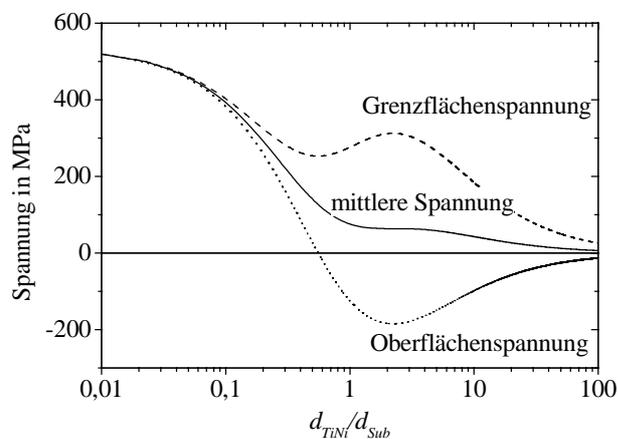


Abbildung 4.38: Berechnete Oberflächenspannung, mittlere Spannung und Grenzflächenspannung bei 100°C in einer TiNi-Schicht auf einem Si (100)-Wafer nach einer Glühung bei 600°C in Abhängigkeit vom Dickenverhältnis d_{TiNi}/d_{Sub} .

Annahmen:

Elastizitätsmodul von TiNi $E = 100$ GPa

Poissonzahl von TiNi: $\nu = 0,3$

Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten entsprechend Abbildung 4.36.

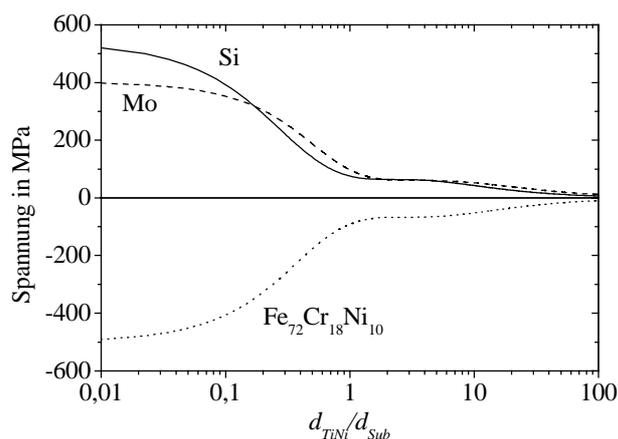


Abbildung 4.39: Berechnete mittlere Schichtspannung in einer TiNi-Schicht auf verschiedenen Substraten nach einer Glühung bei 600°C in Abhängigkeit vom Dickenverhältnis d_{TiNi}/d_{Sub} .

Aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten und Elastizitätsmoduln der hier verwendeten Substrate ist auch das Verhalten der mittleren Schichtspannung bezüglich des Substratmaterials verschieden. Abbildung 4.39 zeigt die Variation der mittleren Spannung in Abhängigkeit des Schicht-Substratdickenverhältnisses für die Substratmaterialien Si, Mo und $Fe_{72}Cr_{18}Ni_{10}$. In TiNi-Schichten auf Si oder $Fe_{72}Cr_{18}Ni_{10}$ -Substraten halbiert sich die mittlere Schichtspannung bei einem Schicht-Substratdickenverhältnis d_{TiNi}/d_{Sub} von 0,3.

Dagegen sinkt die Schichtspannung in TiNi-Schichten auf Mo-Substraten wegen des höheren Elastizitätsmoduls von Mo erst bei einem Verhältnis von $d_{TiNi}/d_{Sub} = 0,5$ auf die Hälfte ab. Gleichzeitig vergrößert sich durch den höheren Elastizitätsmodul von Mo auch der Schichtdickenbereich, innerhalb dessen die Spannung in der TiNi-Schicht als homogen betrachtet werden kann.

4.4.1.3 Wirkung der martensitischen Umwandlung

Nach der Glühung zur Kristallisation der amorphen FG-Schichten baut sich entsprechend der mechanischen und thermischen Eigenschaften von Schicht und Substrat eine mechanische Spannung in der FG-Schicht auf. Kühlt die FG-Schicht nach der Glühung bei der Temperatur T_A auf Werte unterhalb der Martensitstarttemperatur ab, so entsteht Martensit, wobei durch die Auswahl geeigneter Martensitvarianten der Abbau der Spannung zwischen Schicht und Substrat ermöglicht wird. Zunächst handelt es sich dabei um spannungsinduzierten Martensit. Mit abnehmender Spannung durch die Transformation sinkt jedoch die Triebkraft für den spannungsinduzierten Martensit. Der vollständig gebildete Martensit ist demnach nicht spannungsinduziert. Abbildung 4.40 zeigt schematisiert die Zustandsänderung einer FG-Schicht, die sich auf einem Substrat mit niedrigerem thermischen Ausdehnungskoeffizienten befindet.

Der Spannungszustand des Martensits ist nicht spannungsfrei, sondern besitzt den Wert der Plateauspannung. Diese bezeichnet die Spannung, die zur Ausrichtung von Martensitvarianten notwendig ist. Die Krümmung des Schicht-Substrat-Verbunds geht hierdurch auf einen Wert zurück, der vom Material abhängt und in TiNi etwa 200 MPa beträgt [Ots98]. Eine weitere Abkühlung des Schicht-Substrat-Verbundes hat eine weitere Dehnung der FG-Schicht und damit Entzwillung zur Folge. Die anschließende Erwärmung der FG-Schicht führt zu einer erneuten Verringerung der Dehnung und bei hinreichender Temperaturerhöhung zur Rücktransformation der FG-Schicht in den Austenitzustand unter Bildung einer Hysterese.

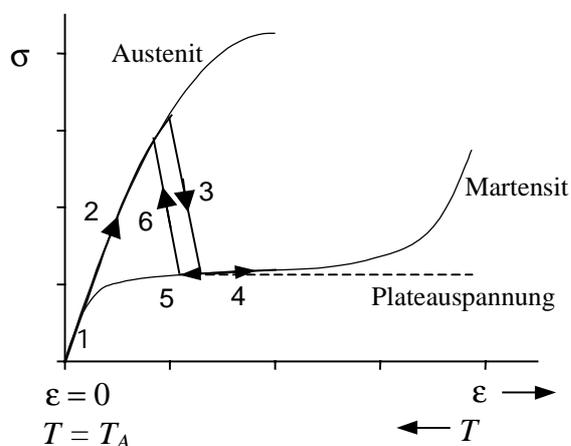


Abbildung 4.40: Spannung-Dehnung-Kurven von Austenit und Martensit einer FG-Legierung. Die Pfeile markieren den Zustandsverlauf einer FG-Schicht auf einem Substrat. Die Schichtdehnung ε steigt mit abnehmender Temperatur T .

1. Glühung bei der Temperatur T_A . $\sigma = 0$ und $\varepsilon = 0$.
2. FG-Verbund kühlt ab, Dehnung in FG-Schicht steigt an bis zur Martensitbildung.
3. Martensitbildung. Spannung sinkt wegen Entzwillung, Dehnung steigt weiter.
4. Weitere Abkühlung \Rightarrow weitere Dehnung \Rightarrow weitere Entzwillung.
5. Erwärmung \Rightarrow Rückdehnung.
6. Weitere Erwärmung \Rightarrow Austenitbildung.

Sieht man von möglichen Ermüdungseffekten ab, so kann dieser Zyklus beliebig oft wiederholt und als Mechanismus zum Antrieb von Aktoren verwendet werden.

Im Verlauf des Spannungszustands ist von entscheidender Bedeutung, dass die Länge von Schicht und Substrat an der Grenzfläche gleich ist. In dünnen Schichten wird die Dehnung vom Substrat bestimmt und ist demnach proportional zur Temperaturdifferenz zwischen der momentanen Temperatur T und der Temperatur des spannungsfreien Zustands T_A . Da der spannungsfreie Zustand bei der Anlasstemperatur erreicht wird, steigt die Dehnung ε mit abnehmender Temperatur T .

4.4.1.4 Charakteristische Messgrößen der Formgedächtnisverbunde

Die Übergangstemperaturen von freitragenden TiNi-Schichten wurden im Rahmen dieser Arbeit kalorimetrisch bestimmt. Bei Formgedächtnisverbunden lassen sich die Übergangstemperaturen, wie in Abbildung 4.41 dargestellt, der Spannung-Temperatur-Kurve entnehmen. Der Spannungsverlauf entspricht dem Spiegelbild der Transformationskurve im Spannung-Dehnung-Diagramm (Abbildung 4.40). Er zeigt die Überlagerung eines linearen Verlaufs, der allein auf den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat beruht und eines nichtlinearen Effekts mit Hysterese, der von der martensitischen Transformation stammt.

Auch hier lassen sich in der Regel Tangenten an den Spannungsverlauf anpassen und aus deren Schnittpunkten die Übergangstemperaturen Martensitstart (M_s), Martensitend (M_e), Austenitstart (A_s) und Austenitend (A_e) ablesen. Nicht immer sind die Tangenten an die Hysteresekurve aber so eindeutig, wie in Abbildung 4.41 dokumentiert. Eine Verzerrung der dargestellten Hystereseform kann daher zu einer deutlichen Unsicherheit bei der Bestimmung der Übergangstemperaturen führen. Darüber hinaus sind die Übergangstemperaturen durch die Schnittpunkte der Anpassungsgeraden rein graphisch über den Spannungszustand definiert. Dass am Schnittpunkt M_s die Formgedächtnisschicht im Martensit vorliegt, ist daher alleine eine Interpretation des Spannungsverlaufs.

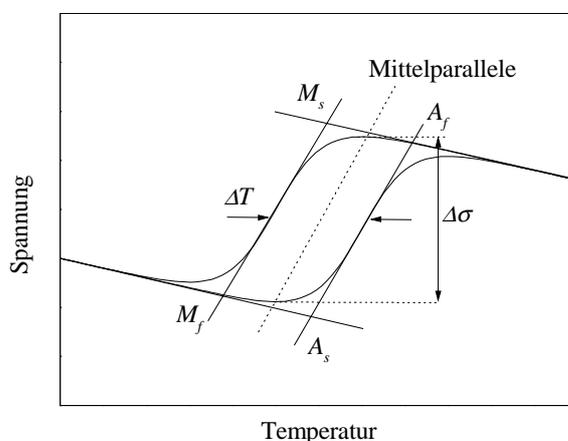


Abbildung 4.41: Skizze des Spannung-Temperatur-Verlaufs einer Formgedächtnisschicht auf einem Substrat und die charakteristischen Kenngrößen Martensitstart- (M_s), Martensitend- (M_e), Austenitstart- (A_s), Austenitend- (A_e) Temperatur, Hysteresebreite ΔT und erreichbare Spannungsdifferenz zwischen Austenit und Martensitzustand $\Delta \sigma$.

Eine wichtige Kenngröße der Hysterese ist deren Weite ΔT . Auch sie ist nur dann eindeutig definiert, wenn der Hystereseverlauf die Anpassung von parallelen Geraden erlaubt. Wenn dies nicht möglich ist, muss der Mittelwert oder die Spannweite vom Kleinsten bis zum größten Wert der Hysteresebreite angegeben werden. Abweichungen von der Parallelität der Anpassungsgeraden wurden nur bei Schichten unter Druckspannung, das heißt auf $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substraten beobachtet.

Die entscheidende charakteristische Größe zur Beschreibung des Formgedächtniseffekts in der Schicht ist die Spannungsdifferenz $\Delta\sigma$ zwischen Austenit- und Martensitzustand. Zu deren Beschreibung lassen sich der Abbildung 4.41 verschiedene Größen entnehmen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die in der Abbildung 4.41 mit $\Delta\sigma$ gekennzeichnete Spannungsdifferenz verwendet. Sie ist über die Schnittpunkte der gestrichelt eingezeichneten Mittelparallelen mit der Messkurve definiert. Dieser Wert gibt die für Schaltfunktionen anwendbare Spannungsdifferenz am besten wieder. Weitere Möglichkeiten sind die Spannungsdifferenz zwischen den Schnittpunkten von Mittelparallele und Anpassungsgeraden und die Spannungsdifferenz zwischen einer Isothermen und den Anpassungsgeraden. Ist die Steigung $d\sigma/dT$ der linearen Bereiche ($T > A_e$ oder $T < M_e$) vom Betrag her klein gegenüber der Steigung der Mittelparallele, so führen alle Definitionen zur gleichen Spannungsdifferenz. In Legierungen mit einem Pd-Gehalt von über 30 At.-% sind die genannten Steigungen aber ungefähr gleich groß, so dass der in dieser Arbeit als $\Delta\sigma$ definierte Wert sich von den Werten anderer Definitionen unterscheidet.

4.4.2 Aufbau der Messapparatur zur Bestimmung der Schichtspannung in Formgedächtnisverbunden

Aus der Beschreibung der Arbeitsweise von Formgedächtnisverbunden im vorangegangenen Kapitel wurde deutlich, dass die martensitische Transformation einer Formgedächtnislegierung die Änderung der Schichtspannung in der FG-Schicht bewirkt. Diese Spannungsänderung hat unmittelbar eine Krümmung des gesamten Verbunds zur Folge.

4.4.2.1 Messprinzip

Die Messung der relativen Krümmung von FG-Verbunden in Abhängigkeit von der Temperatur wurde in dieser Arbeit durch den Aufbau einer Messanordnung realisiert, deren prinzipieller Aufbau in Abbildung 4.42 schematisch dargestellt ist.

In der skizzierten Messapparatur befindet sich ein einseitig eingespannter Biegebalken, auf dessen freies Ende ein Laserstrahl gerichtet ist. Der reflektierte Strahl wird von einem positionssensitiven Detektor (PSD) orts aufgelöst detektiert. Die Änderung der Krümmung des FG-Verbundes hat eine Änderung der Auslenkung des freien Endes des Biegebalkens zur Folge, wodurch der reflektierte Laserstrahl auf der PSD-Detektorfläche von 20×20 mm um die Länge Δx verschoben wird. Aus der Verschiebung Δx lässt sich dann die Änderung der

Schichtspannung in der FG-Schicht berechnen. Der Biegebalken kann sowohl geheizt als auch gekühlt werden und befindet sich im Hochvakuum. In der Apparatur wurden Balken mit einer freien Länge zwischen 8 und 20 mm gemessen.

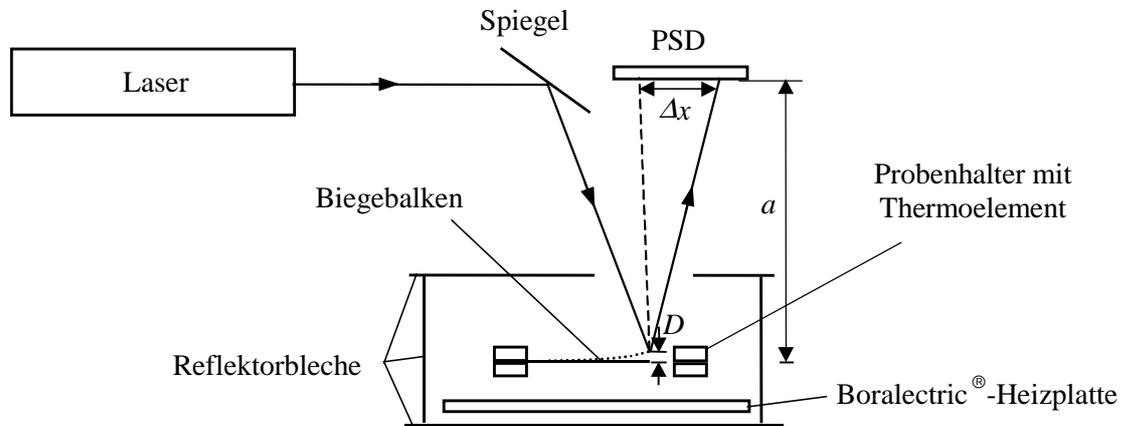


Abbildung 4.42: Prinzipskizze der Messapparatur zur Messung der Krümmung von Schicht-Substrat-Verbunden. Der Aufbau des Probenhalters ist in Abbildung 4.45 dargestellt.

4.4.2.2 Messanordnung

Abbildung 4.43 zeigt eine Fotografie des gesamten Messaufbaus. Die Plattform zum Aufbau der Laserkomponenten liegt auf vier schwingungsgedämpften Säulen. Unterhalb der Plattform schließen sich die Vakuumbauteile an, die für Hochvakuum unter Verwendung von Cu-Dichtringen ausgelegt wurden. Die Probenhalterung mit Heizung befindet sich im Zentralflansch.

Der Laserstrahl durchstrahlt einen Graukeil, der zur Einstellung der Intensität zur optimalen Messung des reflektierten Strahls dient, wird sodann von einem im Winkel verstellbaren elliptischen Spiegel umgelenkt, durchquert ein reflexionsmindernd beschichtetes Vakuumfenster und trifft auf das freie Ende des einseitig eingespannten Biegebalkens im Zentrum der in der Vakuumapparatur angebrachten Heizung. Der reflektierte Strahl wird anschließend vom positionsempfindlichen Detektor oberhalb des Schauglases orts aufgelöst detektiert.

Der positionsempfindliche Detektor ist in allen drei Raumrichtungen verschiebbar, der Laser ist in beiden Raumwinkeln zu kippen und die Probenhalterung sowohl axial zu verschieben als auch um die Achsenrichtung der Rotationsschiebedurchführung zu drehen. Dadurch lässt sich der Laserstrahl leicht auf den Biegebalken justieren, so dass der Messbereich des Detektors optimal ausgenutzt werden kann. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten der Messanordnung detailliert beschrieben werden.

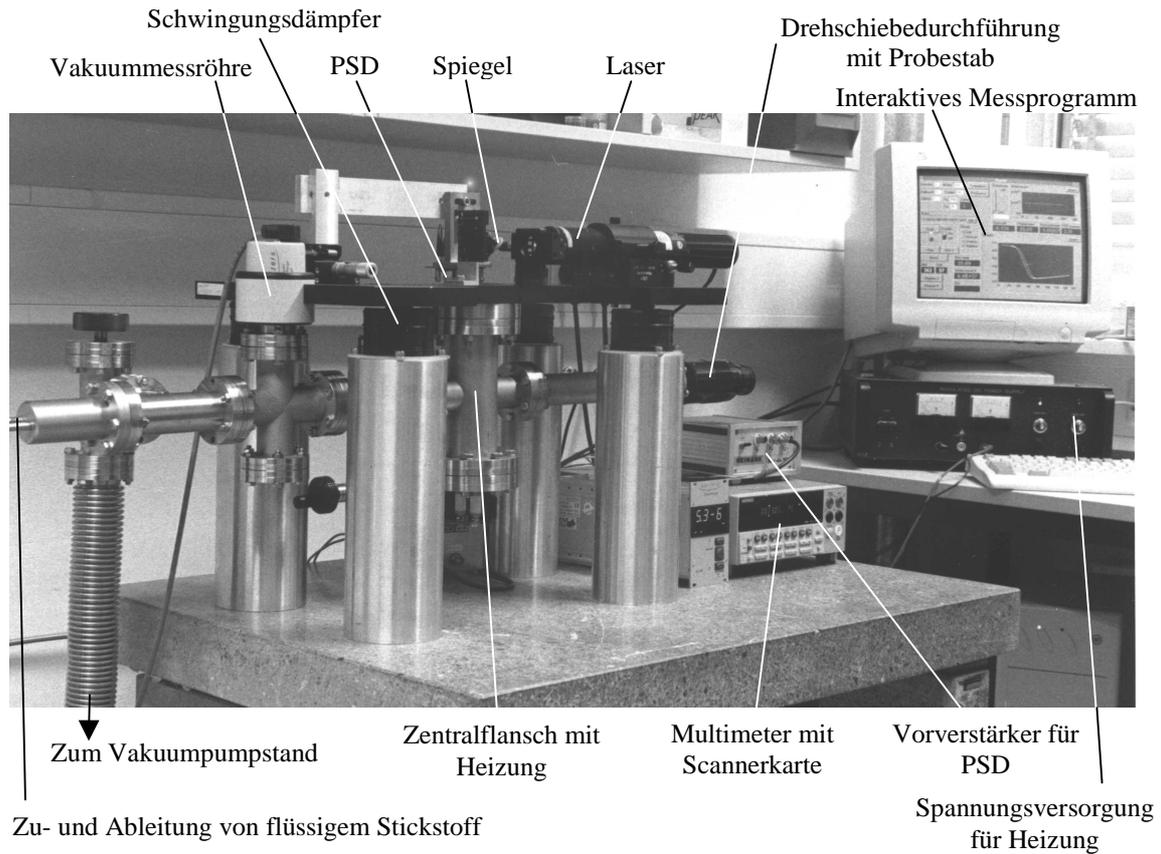


Abbildung 4.43: Aufbau der Messapparatur. Stickstoffbehälter und Pumpstand sind nicht abgebildet.

4.4.2.3 Aufbau von Heizung und Kühlung

Der zu untersuchende FG-Verbund befindet sich 6 mm oberhalb einer BoralectricTM-Keramikheizplatte mit der Dicke 2 mm und einem Durchmesser von 50 mm. Um die Probenhalterung sind Reflektorbleche aus Stahl (1.4301) angeordnet, mit Aussparungen für Laserstrahl, Probenhalterung und einem Kühlfinger. Durch Macor[®]-Keramikscheiben sind die Reflektorbleche von den Stromzuführungen elektrisch isoliert. Der Kühlfinger besteht aus einer mit flüssigem Stickstoff durchflossenen Schleife eines Stahlrohres mit einem quaderförmigen Abschluss.

Während der Kühlfinger fest arretiert ist, kann der Probenkopf mit der Drehschiebedurchführung in Richtung Kühlfinger verschoben und damit über einen geringen Gasdruck oder über direkte Berührung abgekühlt werden. Die Heizung kann über Konvektion oder über Wärmestrahlung den Probenhalter erwärmen. Messungen oberhalb von 150°C oder unterhalb von 0°C wurden im Hochvakuum durchgeführt, um die Wärmeübertragung zwischen Probe und Vakuumapparatur zu vermeiden. Messungen zwischen 0°C und 150°C wurden bei einem Gasdruck von 0,1–1 mbar durchgeführt, um eine gleichmäßigere Wärmeverteilung in der Heizung zu erhalten.

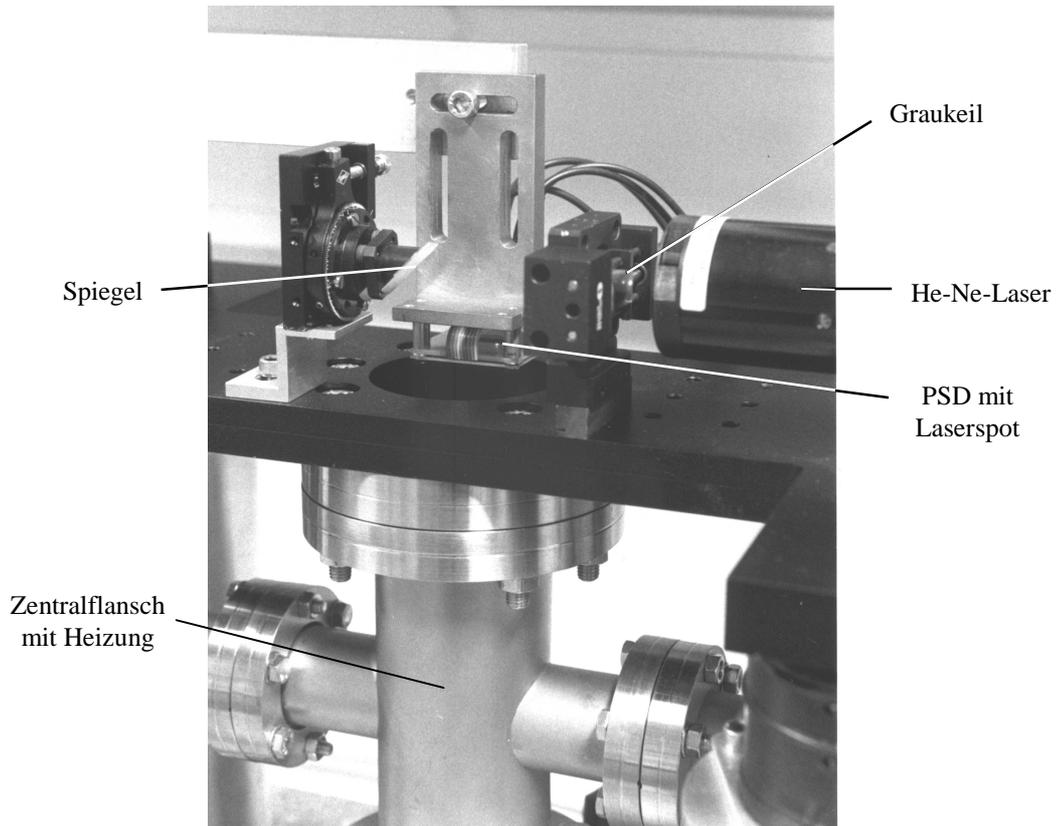


Abbildung 4.44: Anordnung von Spiegel, PSD, Graukeil und Laser.

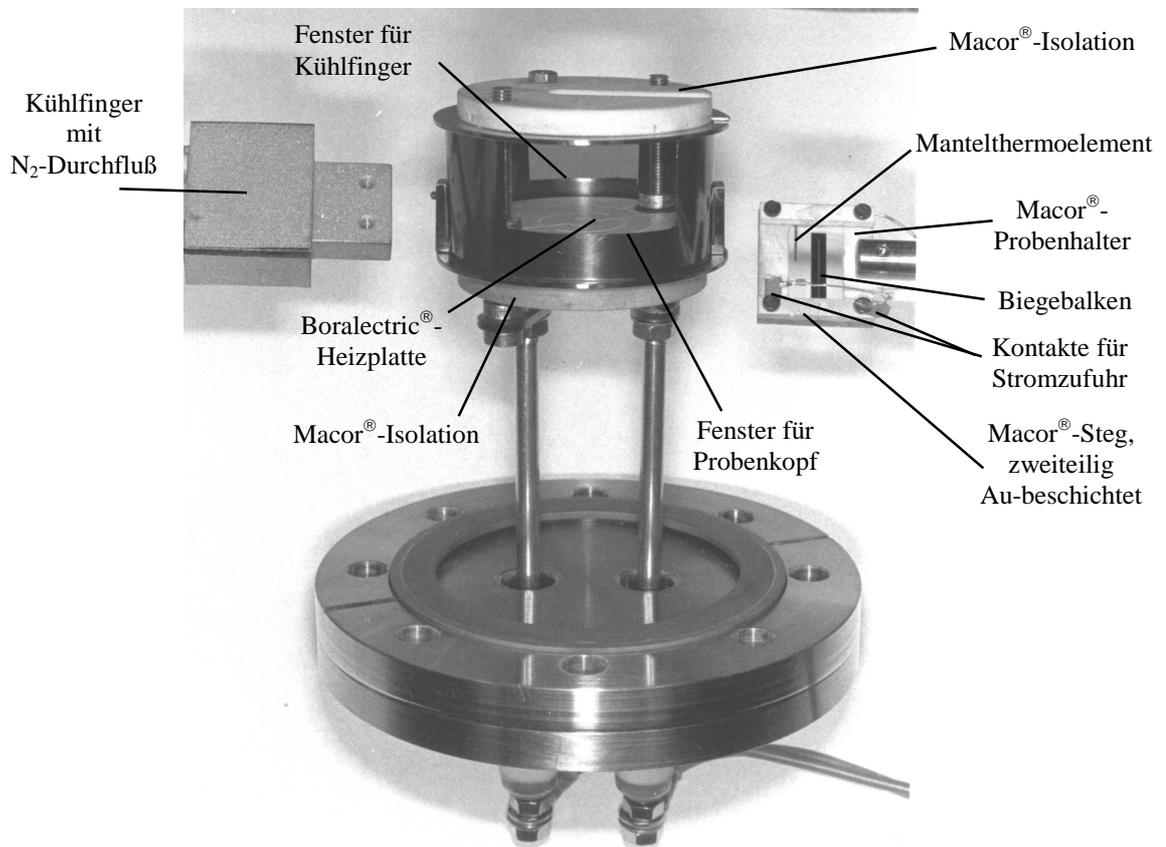


Abbildung 4.45: Kühlfinger, Heizung und Probenkopf. Zur Messung werden Kühlfinger und Probenkopf durch die Öffnungen in die Heizung eingeführt.

Die Temperaturmessung mittels Mantelthermoelement erfolgt ebenfalls über die Scannerkarte im Multimeter. Die hierfür erforderliche Referenzmessung findet durch einen temperaturabhängigen Widerstand statt, der sich direkt auf der Scannerkarte befindet.

Die Spannung zur Versorgung und Kontrolle des Boralectric-Heizelements wird im PC über den im nachfolgenden Abschnitt beschriebenen Regelalgorithmus berechnet und mittels einer D/A-Wandlerkarte als 0-10 V Analogspannung über einen Verstärker an das Heizelement weitergegeben.

4.4.2.6 Temperaturregelung

Die Kontrolle der Temperatur erfolgt automatisch durch die Einstellung der Heizspannung im Messprogramm, solange keine Kühlung erforderlich ist. Die Kühlung durch den mit Stickstoff durchflossenen Kühlfinger muss dagegen manuell durchgeführt werden.

Der Regelalgorithmus besteht aus einer Exponentialfunktion, in deren Argument als Korrekturgröße sowohl die Differenz zwischen Sollrate f_{Soll} und Istrate f_{Ist} als auch die Differenz zwischen Solltemperatur T_{Soll} und Isttemperatur T_{Ist} steht:

$$U = U_o \exp\left(c_1 \frac{f_{Soll} - f_{Ist}}{\Delta t} + c_2 \frac{T_{Soll} - T_{Ist}}{\Delta t}\right) \quad (13)$$

U ist die aktuelle und U_o die alte Heizspannung, Δt ist das Zeitintervall. Die Faktoren c_1 und c_2 wurden für diesen Regelmechanismus empirisch ermittelt. Sie enthalten eine hyperbolische Tangensfunktion, um einen gleitenden Übergang zwischen Heizratenkorrektur beim Aufheiz- und Abkühlvorgang und der Temperaturkorrektur beim Halten der Haltetemperatur zu gewährleisten.

Abbildung 4.47 zeigt den gemessenen Temperatur-Zeit-Verlauf einer Messung zwischen Raumtemperatur und 600°C mit einer Haltezeit von 45 Minuten. Der Temperaturverlauf folgt exakt den vorgegebenen Werten, bis beim Abkühlvorgang eine Temperatur von ca. 150°C erreicht ist. Anschließend geht die Temperatur ohne aktive Kühlung exponentiell gegen Raumtemperatur.

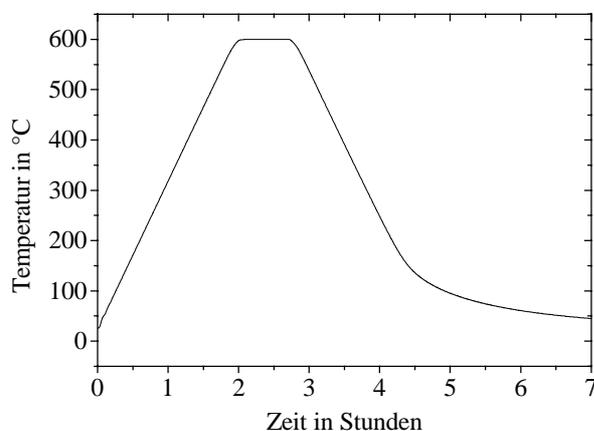


Abbildung 4.47: Temperatur-Zeit-Kurve bei einer Messung mit 5 K/min Aufheizrate und -5 K/min Abkühlrate. Die Solltemperatur beträgt 600°C, die Haltezeit 45 Minuten.

Abbildung 4.48 zeigt die Ableitung der Temperaturkurve aus Abbildung 4.47 nach der Zeit. Hier wird der Einschwingvorgang der Temperatursteuerung deutlich, der dann auftritt, wenn ein Sprung in der Heizrate auftritt. Nach ungefähr zwei Stunden findet der gleitende Übergang von der Steuerung nach der Heizrate zur Steuerung nach der Temperatur statt.

Um Temperaturen von ca. -10°C zu erreichen, kann die Anlage bis zu einem Gasdruck von ungefähr 1 mbar geflutet werden, vorausgesetzt, der Probenhalter befindet sich in der Nähe des Kühlfingers. Um Temperaturen von bis zu -60°C zu erreichen, muss der Kühlfinger in direktem Kontakt zur Probenhalterung stehen. Die Macor[®]-Probenhalterung muss sodann durch eine Probenhalterung aus 1.4301-Stahl ersetzt werden, um einen guten Wärmetransport zum Kühlfinger zu gewährleisten.

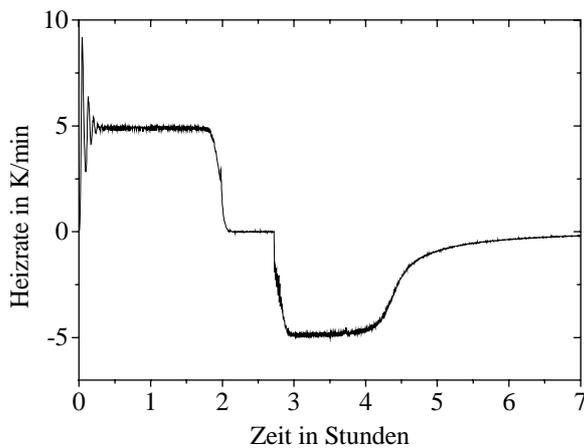


Abbildung 4.48: Ableitung der Temperatur-Zeit-Kurve von Abbildung 4.47 nach der Zeit.

4.4.2.7 Berechnung der relativen Schichtspannung

Anhand der Prinzipskizze in Abbildung 4.42 lässt sich für kleine Auslenkungen die Auslenkung des freien Biegebalkenendes D aus der Balkenlänge l_B , dem Abstand Balken-PSD a_D und der Verschiebung des Laserstrahls auf der PSD-Fläche Δx nach folgender Gleichung berechnen:

$$D = \frac{l_B \Delta x}{4a_D}. \quad (14)$$

Nach den Berechnungen von Timoshenko [Tim25] gelten für die Spannung der FG-Schicht σ und die Auslenkung eines ebenen Verbundes aus FG-Schicht und Substrat D die folgende Gleichungen:

$$\sigma = \frac{E_{FG}}{(1-\nu_{FG})} \Delta T (\alpha_{Sub} - \alpha_{FG}) \quad (15)$$

$$D = 3l_B^2 \Delta T (\alpha_{Sub} - \alpha_{FG}) \frac{E_{FG} (1-\nu_{Sub})}{E_{Sub} (1-\nu_{FG})} \frac{d_{FG}}{d_{Sub}^2}. \quad (16)$$

E ist der Elastizitätsmodul, ν die Poissonzahl, α der thermische Ausdehnungskoeffizient und d die Dicke. FG indiziert die Formgedächtnisschicht und Sub das Substrat. ΔT ist die Temperaturdifferenz zwischen der Temperatur des spannungsfreien Zustandes und der Messtemperatur. Voraussetzung für die Gleichungen (15) und (16) ist, dass das Produkt $E_{FG}d_{FG}$ klein gegen das Produkt $E_{Sub}d_{Sub}$ ist. Diese Annahme ist erfüllt, da die Schichtdicken der gemessenen Biegebalken wesentlich kleiner sind, als die Dicke von 50-180 μm der Substrate. Außerdem sind die Elastizitätsmoduln von Si und Mo deutlich größer als der Elastizitätsmodul von TiNi.

Verknüpft man die Gleichungen (14), (15) und (16) so ergibt sich für die Abhängigkeit der mechanischen Schichtspannung σ_{FG} von der Verschiebung Δx die Gleichung:

$$\sigma_{FG} = \frac{1}{12 \cdot a_D \cdot l_B} \frac{E_{Sub}}{(1 - \nu_{Sub})} \frac{d_{Sub}^2}{d_{FG}} \Delta x. \quad (17)$$

Ersetzt man die Verschiebung Δx durch die gemessene Spannung am PSD ΔU , so lautet die Gleichung zur Bestimmung der mechanischen Spannung in der Formgedächtnisschicht:

$$\sigma_{FG} = \frac{1}{12 \cdot a \cdot l} \frac{E_{Sub}}{(1 - \nu_{Sub})} \frac{d_{Sub}^2}{d_{FG}} \frac{dx}{dU} \Delta U. \quad (18)$$

Da die beschriebene Messmethode nur die Messung von Änderungen in der Krümmung eines Verbundes zulässt, ist σ_{FG} eine relative Größe. Die Möglichkeiten, indirekt auf die absolute Spannung zu schließen, werden in Abschnitt 4.4.2.9 behandelt.

4.4.2.8 Fehlerabschätzung

In die Bestimmung der Schichtspannung in Gleichung (18) gehen verschieden zu wertende Fehler ein. Zum einen gibt es einen absoluten Messfehler, der für alle gemessenen Balken gilt, wie beispielsweise der Abstand a zwischen Balken und Detektor, der mit $\pm 1,5\%$ verhältnismäßig klein ist. Zum anderen gibt es einen absoluten Fehler, der für jeden gemessenen Balken verschieden sein kann, und schließlich einen relativen Fehler, der innerhalb einer Messung von Messpunkt zu Messpunkt auftreten kann.

Zum absoluten Fehler zählen die Fehler bei der Längenmessung der Balken mit dem Messschieber von $\pm 2-3\%$ je nach Balkenlänge, die Substratdickenmessung mit der Messschraube von $\pm 2\%$ und schließlich die Schichtdickenmessung nach der Stylus-Methode, die mit einem Fehler von $\pm 5\%$ den größten Beitrag liefert. Insgesamt beträgt der gesamte absolute Messfehler damit etwa $\pm 10\%$.

Der relative Messfehler geht in Gleichung (18) im Wesentlichen über die Messung von ΔU ein. Die Bestimmung des Fehlers erfordert daher Messungen über Schwankungen von ΔU in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. Darüber hinaus ist es erforderlich, die Genauigkeit der Temperaturbestimmung zu kontrollieren. Zu den genannten Punkten wurden Messungen durchgeführt, deren Resultate in den Abbildungen 4.49, 4.50 und 4.51 dokumentiert sind.

4.4 Charakterisierung von Formgedächtnisverbunden

Die Messung der zeitlichen Schwankungen des Messsignals zeigt, dass innerhalb von 100 Minuten eine maximale Rauschamplitude von lediglich 28 mV erreicht wird. Bei einer zur Hälfte ausgenutzten Detektorfläche von 10 mm entspricht das einem Signal-Rauschverhältnis von 285:1 oder einem Messfehler von 0,35 %.

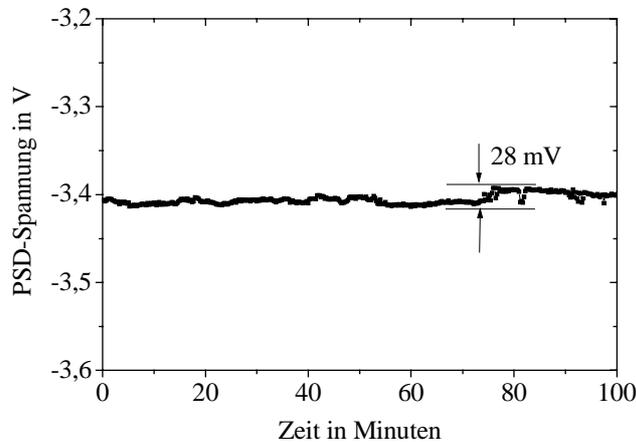


Abbildung 4.49: Zeitabhängigkeit der PSD-Spannung bei Raumtemperatur. Im Probenhalter befindet sich ein FG-Verbund aus einer 2 μm dicken $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schicht auf einem Mo-Substrat der Dicke 50 μm .

Abbildung 4.50 zeigt die Messung der PSD-Spannung in Abhängigkeit von der Temperatur. Erkennbar sind deutliche Verschiebungen oberhalb von 500°C sowie beim Abkühlen. Bei dieser Messung wurde der Laserstrahl auf einen Biegebalken aus thermisch oxidiertem Silizium der Dicke 180 μm und der Länge 17 mm gerichtet. Die aufgetretenen Abweichungen von der konstanten Auslenkung sind hier insbesondere der Befestigung der Probe zuzuschreiben. Durch thermische Spannungen kann bei einer derart großen Temperaturspanne von etwa 600°C eine Lockerung der mit Schrauben befestigten Biegebalken auftreten. Dadurch verschiebt sich der Balken in der Halterung und zeigt ein anderes Verhalten. Es können aber auch Risse in der Oxidschicht eine Veränderung der temperaturabhängigen Auslenkung bewirken. Diese Effekte sind bei der Interpretation der Messkurven in Abhängigkeit von den Legierungsbestandteilen im nachfolgenden Kapitel zu berücksichtigen. Die gemessene Verschiebung der Detektorspannung von 0,4 V nach einer Messung bis 600°C bedeutet bei der Bestimmung der Schichtspannung von FG-Verbunden eine Abweichung um

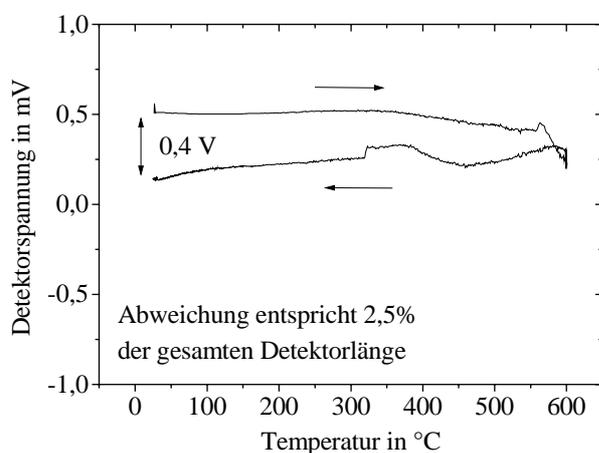


Abbildung 4.50: PSD-Spannung über Temperatur eines 180 μm dicken oxidierten Si-Balkens der Länge 17 mm. Die Oxiddicke beträgt 400 nm.

ca. 20 % der Signalhöhe. Allerdings ist die Balkenlänge von gemessenen FG-Verbunden nur halb so groß wie die Balkenlänge des hier untersuchten Si-Balkens. Die Balkenlänge geht quadratisch ein, wodurch die Abweichung bei der beschriebenen Messung um den Faktor 4 zu groß ist. Die zu erwartenden Verschiebungen liegen also bei wenigen Prozent und sind zu vernachlässigen, wenn die maximale Messtemperatur unter 500°C liegt, da die gemessenen Abweichungen nur bei Messungen mit einer Maximaltemperatur von über 500°C beobachtet werden konnten.

Eine weitere zu überprüfende Messgröße ist die Temperatur. Die Anordnung von Probe und Thermoelement ist zwar so gewählt, dass die auftretenden Abweichungen minimal sind, falls die gewählte Heizrate aber zu groß gewählt wird, kann es zu deutlichen Temperaturunterschieden kommen. Eine einfache Überprüfungsmöglichkeit bietet die Messung der Hysteresebreite der martensitischen Transformation in Abhängigkeit von der Heizrate. Abbildung 4.51 zeigt die gemessenen Hysteresebreiten eines $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}/\text{Mo}$ -Verbundes mit den Übergangstemperaturen Martensitendtemperatur $M_e = 46^{\circ}\text{C}$ und Austenitendtemperatur $A_e = 78^{\circ}\text{C}$. Der Abkühlvorgang läuft unabhängig von der Heizrate über den Wärmekontakt zum Probenstab mit einer Kühlrate von weniger als $0,5 \text{ K/min}$ ab. Der lineare Anstieg der Hysteresebreite in Abbildung 4.51 ist also eine Folge unterschiedlicher Temperaturen von Probe und Thermoelement während des Aufheizvorgangs. Um diesen Effekt klein zu halten, wurden in den durchgeführten Messungen alle Hysteresen mit einer Heizrate von 3 K/min durchlaufen.

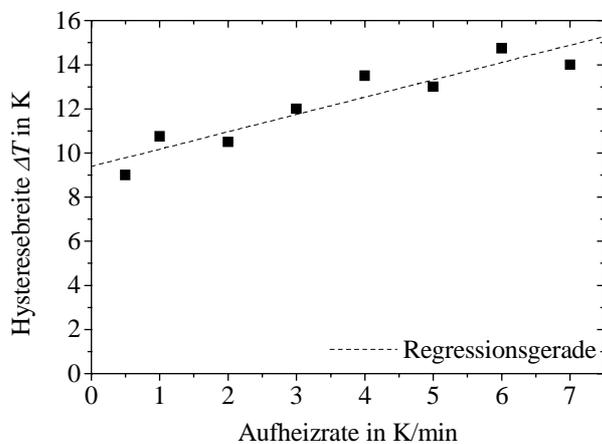


Abbildung 4.51: Hysteresebreite ΔT einer $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht auf einem Mo-Substrat der Dicke $50 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit von der Aufheizrate. Der Vakuumdruck betrug während der Messungen ca. $5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$.

4.4.2.9 Bestimmung der absoluten Schichtspannung in einem $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}/\text{Si}$ -Verbund

Der in Abschnitt 4.4.2 beschriebene Aufbau ermöglicht lediglich die relative Messung der Schichtspannung in einem Schicht-Substrat-Verbund. Durch die Messung der Substratkrümmung mittels eines Profilometers ist es jedoch möglich, die Absolutwerte der Schichtspannung bei Raumtemperatur zu messen und damit die relativen Messungen zu eichen. Diese Methode gestaltet sich bei der Vermessung rein metallischer Verbunde schwierig. Eine einfache Eichungsmethode ergibt sich daher, wenn an einem bestimmten Punkt in der Spannung-Temperatur-Kurve der spannungsneutrale Zustand erreicht wird. Dieser Punkt könnte nach einer einstündigen Glühung bei einer Temperatur oberhalb von 600°C erreicht sein. Zum Nachweis der Spannungsneutralität nach einer Glühung bei 600°C wurde die Spannung-Temperatur-Kurve eines Verbunds aus einer $2\ \mu\text{m}$ dicken $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schicht und einem $180\ \mu\text{m}$ dicken Si-Substrat mittels der in Abschnitt 4.4.2 beschriebenen Apparatur aufgenommen und anschließend die absolute Spannung bei Raumtemperatur vor und nach der temperaturabhängigen Messung mit der Stylus-Methode bestimmt. Dadurch ergibt sich der absolute Spannungsverlauf und damit Schichtspannung nach der Glühung bei 600°C .

Abbildung 4.52 zeigt den Spannungsverlauf der $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schicht vom amorphen Zustand nach der Abscheidung bis zur Glühung bei 600°C und den anschließenden Spannungsverlauf der kristallisierten Formgedächtnisschicht im FG-Verbund.

Nach der Abscheidung baut sich aufgrund des höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten der $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schicht, verglichen mit dem Substrat, zunächst eine Druckspannung auf. Oberhalb von 150°C tritt eine Umlagerung der Atome in der Schicht auf, die zunächst eine Änderung der Nahordnung und oberhalb von 400°C die Kristallisation der Schicht zur Folge hat. Oberhalb der Kristallisationstemperatur lässt sich der Spannungsverlauf erneut durch eine Überlagerung der mit der Temperatur ansteigenden Schichtspannung aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten und dem Spannungsabbau aufgrund von Diffusionsprozessen deuten. Während der 45-minütigen Glühung bei 600°C verschiebt sich der Spannungszustand um $50\ \text{MPa}$ in Richtung Zugspannung.

Nach der 45-minütigen Glühung bei 600°C steigt die Schichtspannung linear mit abnehmender Temperatur an. Bei etwa $600\ \text{MPa}$ geht die $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schicht durch die martensitische Transformation in den Martensit über. Dabei reduziert sich die Schichtspannung auf die Plateauspannung des Martensits von $190\ \text{MPa}$. Dieser Wert wurde auf $\pm 30\ \text{MPa}$ ebenfalls mit dem Profilometer gemessen. Die anschließende Temperaturerhöhung führt zur Rücktransformation in den Austenitzustand unter Bildung einer Hysterese. Die mit dem Profilometer gemessenen Spannungswerte der $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schicht im amorphen Zustand vor, und im kristallinen Zustand nach der temperaturabhängigen Messung, betragen $120 \pm 30\ \text{MPa}$ bzw. $190 \pm 30\ \text{MPa}$. Die entsprechende Eichung der relativen Spannung-Temperatur-Kurve ergibt, dass während der Kristallisation bei ca. 430°C die

Schichtspannung im Spannung-Temperatur-Diagramm erwartungsgemäß verschwindet. Des Weiteren bestätigt der Spannungsverlauf, dass die $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schicht sich nach der Glühung bei 600°C im spannungsneutralen Zustand befindet. Dadurch kann die absolute Schichtspannung auch von Schichten bestimmt werden, die auf Metallfolien abgeschieden wurden. Bei Messungen unterhalb der Glühtemperatur wurde der lineare Verlauf der Spannung-Temperatur-Kurve entsprechend bis zur Glühtemperatur extrapoliert. Dies entspricht dem in etwa linearen Verlauf der Schichtspannung bei der Abkühlung (Abbildung 4.52, Vorgang 5)

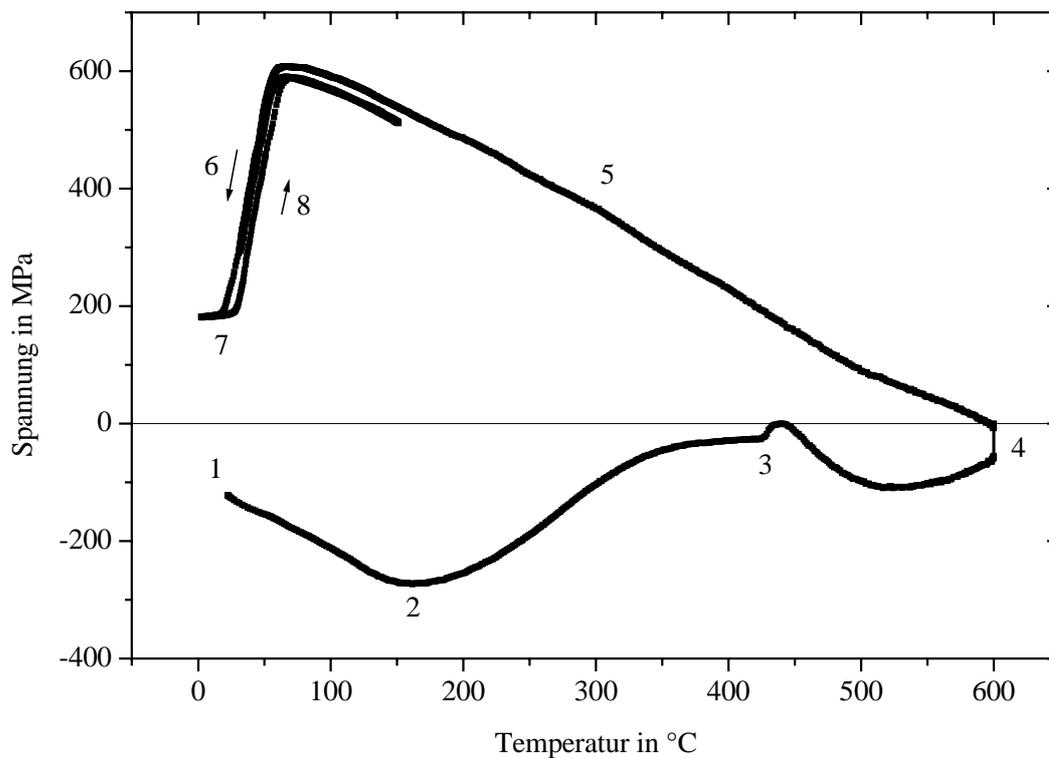


Abbildung 4.52 : Spannung-Temperatur-Kurve einer $1,7\ \mu\text{m}$ dicken $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schicht auf einem $180\ \mu\text{m}$ dicken Si-Substrat, berechnet aus der Auslenkung eines einseitig eingespannten Biegebalkens. Die Heiz- bzw. Kühlrate betrug $5\ \text{K}/\text{min}$.

1. Nach der Abscheidung: Schicht ist amorph und steht unter einer Druckspannung von $-120\ \text{MPa}$.
2. Umwandlung in der atomaren Nahordnung \Rightarrow Spannungsänderung in der Schicht.
3. Kristallisation \Rightarrow Entspannung. Danach Zunahme der Bimetallspannung.
4. Glühung bei der Temperatur $T_A = 600^\circ\text{C}$ für 45 Minuten. $\sigma = 0$ und $\varepsilon = 0$.
5. Abkühlung: Spannung steigt an bis zur Martensitbildung.
6. Martensitbildung: Spannung sinkt wegen Umorientierung des Martensits.
7. Weitere Abkühlung, $\sigma = 190\ \text{MPa}$.
8. Austenitbildung mit Hysterese.

4.4.3 Bestimmung der Spannung-Temperatur-Kurven von TiNi-Schichten

Bei der Phasenanalyse von TiNi-Schichten in Kapitel 4.2 standen im Wesentlichen die R-Phasenumwandlung in $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{49,5}$ -Schichten und die zweistufige Umwandlung in $\text{Ti}_{52}\text{Ni}_{48}$ -Schichten im Mittelpunkt der Untersuchungen. In diesem Abschnitt sind die Messungen der Spannung-Temperatur-Kurven von Ti-Ni-Schichten aufgeführt.

4.4.3.1 $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{49,5}$ -Schichten auf Mo

Die kalorimetrische Bestimmung der Übergangstemperaturen in Kapitel 4.2 zeigt, dass in der Legierung $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{49,5}$ die R-Phasenumwandlung durch eine zusätzliche Glühung bei ca. 400°C stabilisiert werden kann. Dieses Verhalten spiegelt sich in den Resultaten der Spannungsmessungen von FG-Schichten auf Substraten wider. Abbildung 4.53 zeigt das Spannung-Temperatur-Diagramm von einer $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{49,5}$ -Schicht auf einem Mo-Substrat nach einer einstündigen Glühung bei 700°C . Abgebildet ist die erste Spannung-Temperatur-Kurve nach der Glühung bei 700°C , die σ - T -Kurve nach einer weiteren einstündigen Glühung bei 400°C und schließlich die σ - T -Kurve nach einer nochmaligen einstündigen Glühung bei 400°C . Während die Glühung bei 700°C im Glühofen stattfand, wurden die nachfolgenden Glühungen zwischen den Messzyklen in der Messapparatur durchgeführt. Dabei sind den σ - T -Kurven folgende Merkmale zu entnehmen:

- Durch die Glühungen bei 400°C sinkt die absolute Schichtspannung der TiNi-Schicht. Der Differenzbetrag $\Delta\sigma$ zwischen Austenit und Martensit bleibt jedoch mit 30 MPa konstant.
- Wie bei den freitragenden Schichten findet eine Erhöhung der Übergangstemperaturen um 30 K durch die 1. Glühung bei 400°C statt. Die nachfolgende Glühung senkt die Übergangstemperaturen um 3 K.
- Die Hysteresebreite nimmt durch die 1. Glühung bei 400°C von 11 K auf 17 K zu. Diese Werte liegen deutlich über dem von Quandt et al. an freitragenden TiNi-Schichten gemessenen Wert von 1,5 K [Qua95]. Allerdings wurden dort nur geringfügige Schichtspannungen durch Biegung der Aktoren erzeugt.
- Der gesamte Transformationsbereich zwischen Austenitend- und R-Phasenendtemperatur $A_e - R_e$ sinkt von 65 K auf 30 K. Die zweite Glühung bei 400°C ändert die Differenz zwischen Austenitend- und Martensitendtemperatur nicht mehr.
- Nach den Glühungen beginnt eine weitere Transformation bei $T = -30^\circ\text{C}$. Die damit verbundene breite Hysterese zwischen -50°C und 20°C lässt auf die Bildung der monoklinen B19'-Martensitstruktur schließen.

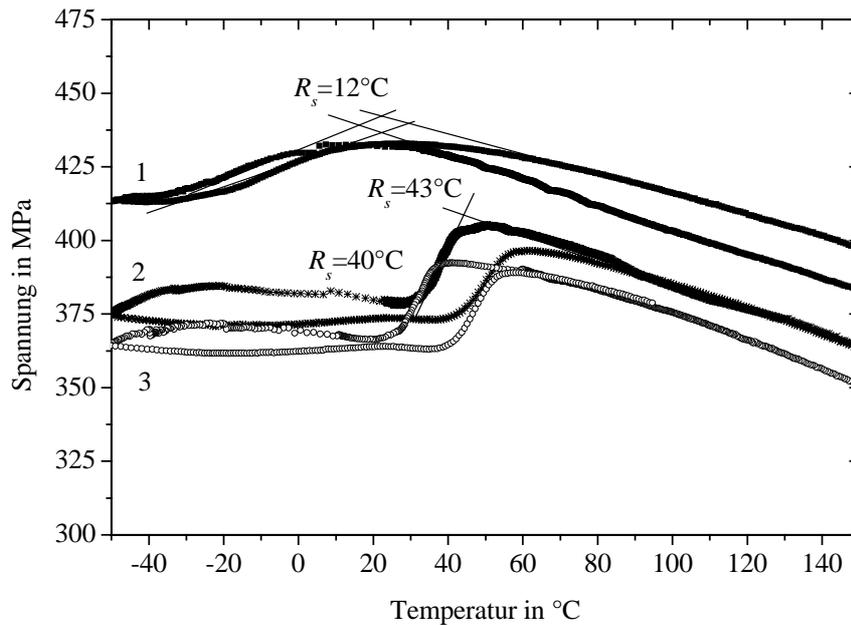


Abbildung 4.53: Spannung-Temperatur-Kurve einer 2,1 µm dicken $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{49,5}$ -Schicht auf einem 50 µm dicken Mo-Substrat nach einer einstündigen Glühung bei 700°C. Zwischen Kurve 1 und 2 sowie zwischen 2 und 3 wurde die Probe eine Stunde lang bei 400°C in der Messapparatur geblüht.

4.4.3.2 $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schichten auf Mo

Im Gegensatz zur Spannungsänderung von 30 MPa in den $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{49,5}$ -Schichten findet in den $\text{Ti}_{52}\text{Ni}_{48}$ -Schichten auf Mo-Substraten durch die martensitische Transformation ein Spannungsabbau von 250-400 MPa statt. Abbildung 4.55 zeigt die Spannung-Temperatur-Kurve einer 2,1 µm dicken $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schicht auf einem Mo-Substrat der Dicke 50 µm nach einer einstündigen Glühung bei 500°C. Die Umwandlung ist in zwei Stufen unterteilt, deren obere Stufe nur eine geringfügige Spannungsänderung aufweist und gemäß der Phasenuntersuchungen in Kapitel 4.2 der R-Phasenumwandlung entspricht. Die große Spannungsabnahme um 250 MPa findet unterhalb von 44°C statt und entspricht der martensitischen Transformation zur B19'-Struktur.

Nach einer einstündigen Glühung bei 600°C ist die martensitische Transformation zu höheren Temperaturen verschoben. Um eine Überlappung der R-Phasen-Transformation und der Transformation zur B19'-Phase zu vermeiden, beziehungsweise um allein die R-Phasenumwandlung zu durchlaufen, müssen die Temperaturgrenzen im Messverfahren geeignet gewählt werden. Abbildung 4.56 zeigt die σ - T -Kurve für zwei verschiedene Messintervalle. Während das Messintervall mit der unteren Temperaturgrenze von 48°C die abgeschlossene Hysterese der R-Phasenumwandlung zeigt, lässt die Messung mit einer Untergrenze von 42°C bereits den Ansatz der Transformation zur B19'-Phase erkennen. Im Vergleich zum Schichtverbund, der bei 500°C geblüht wurde, ist die Hysteresebreite in diesem Verbund mit 5 K vergleichsweise schmal. Auch die Spannungsabnahme zwischen Austenitzustand und R-Phase bei 50°C steigt durch die höhere Glühtemperatur auf 50 MPa an.

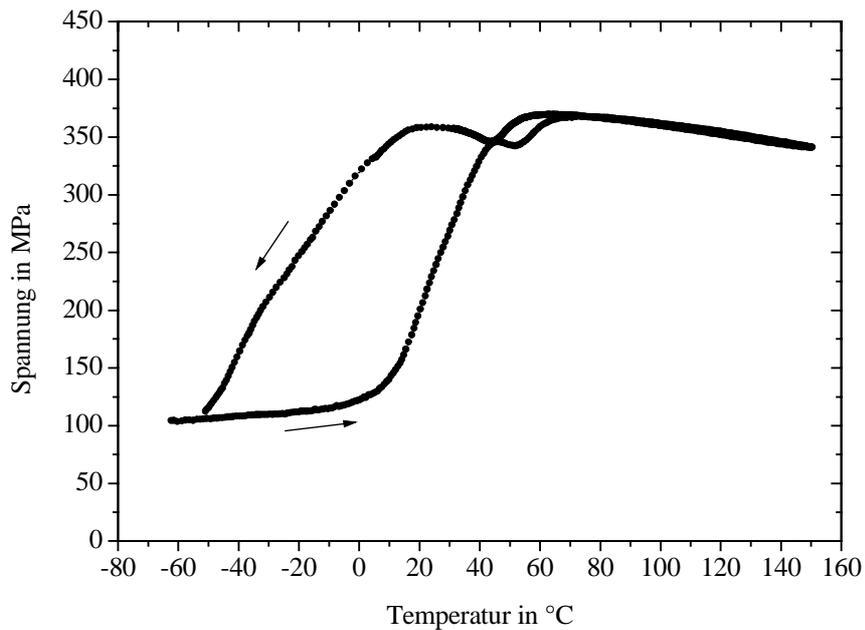


Abbildung 4.54: Spannung-Temperatur-Kurve einer 2,1 µm dicken $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schicht auf einem 50 µm dicken Mo-Substrat nach einer einstündigen Glühung bei 500°C.

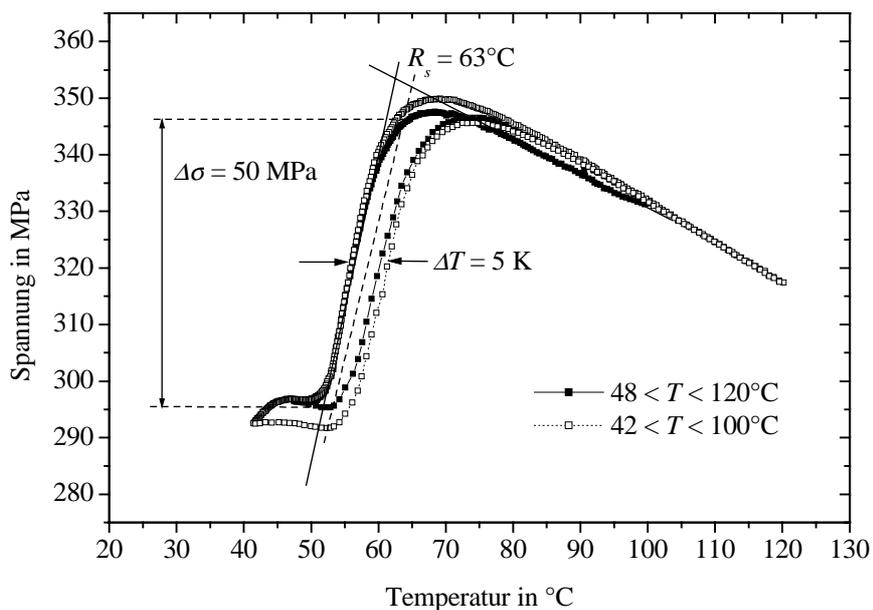


Abbildung 4.55: Spannung-Temperatur-Kurven einer 2,1 µm dicken $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schicht auf einem 50 µm dicken Mo-Substrat nach einer einstündigen Glühung bei 600°C. Die beiden abgebildeten Kurven durchlaufen unterschiedliche Messbereiche.

Wird der Schicht-Substrat-Verbund aus $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schicht und Mo-Substrat bei 700°C eine Stunde lang geblüht, so wird die gemessene Hysterese einstufig (Abbildung 4.56). Die in freitragenden Filmen noch zu identifizierende R-Phasenumwandlung kann in der bei 700°C geblühten Schicht unter Zugspannung nicht mehr gefunden werden. Es findet ein direkter Übergang von der B2-Phase zur B19'-Phase statt. Die martensitische

Transformation wird dabei von einer Spannungsänderung von 400 MPa begleitet, die groß gegenüber der Spannungsänderung im linearen Bereich der σ - T -Kurve oberhalb von $A_e = 75^\circ\text{C}$ ist. Die zusätzlich dargestellten Messkurven, deren Temperaturobergrenzen und –untergrenzen schrittweise verringert wurden, zeigen, dass eine partiell durchgeführte Transformation nicht zum Verschwinden der Hysterese führt.

Die eingeschränkten Temperaturintervalle sollen das Verhalten eines Verbunds simulieren, der mit der höchstmöglichen Frequenz arbeitet und dabei den Austenit- und den Martensitzustand nicht mehr vollständig erreicht.

Insgesamt gilt für alle untersuchten $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schichten, dass eine nachträgliche Glühung bei 400°C keinen Einfluss auf die Hysterese der martensitischen Transformation ausübt. Sowohl die R-Phasenumwandlung als auch die Umwandlung zur $\text{B}19'$ -Phase bleiben nach einer einstündigen Glühung bei 400°C unverändert.

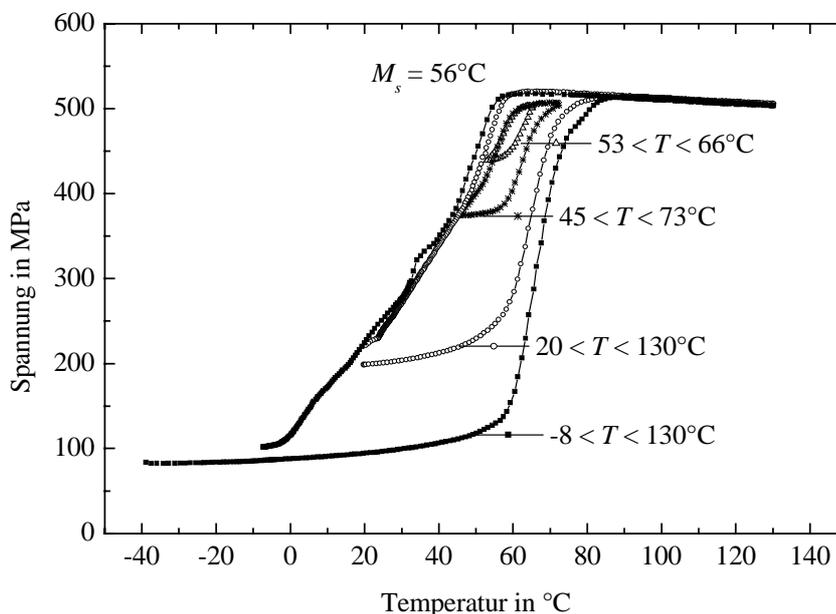


Abbildung 4.56: Spannung-Temperatur-Kurven einer $2\ \mu\text{m}$ dicken $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schicht auf einem $50\ \mu\text{m}$ dicken Mo-Substrat nach einer einstündigen Glühung bei 700°C . Die einzelnen Kurven durchlaufen unterschiedliche Messbereiche.

4.4.3.3 $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schichten auf $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$

Aufgrund des höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ im Vergleich zu TiNi stehen die $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schichten nach der Kristallisationsglühung unter Druckspannung.

In Abbildung 4.57 ist die σ - T -Kurve eines Verbundes aus einer $2,1\ \mu\text{m}$ dicken $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schicht und einem $100\ \mu\text{m}$ dicken $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substrat nach einer einstündigen Glühung bei 700°C dargestellt. Im Vergleich zur σ - T -Kurve der $\text{Ti}_{52}\text{Ni}_{48}$ -Schicht unter Zugspannung in Abbildung 4.56 ist hier die Hysterese deutlich schmaler. Im Wesentlichen haben sich hier die beiden Umwandlungstemperaturen M_s und A_s verändert. Während die Martensit-

starttemperatur 20 K höher liegt, ist die Austenitstarttemperatur im Vergleich zum Zustand unter Zugspannung um 16 K nach unten verschoben. Sowohl die Bildung des Austenits als auch die Bildung des Martensits werden also durch die Druckspannung begünstigt, während sich die Endtemperaturen und damit der gesamte Übergangsbereich $A_e - M_e$ nur geringfügig ändern.

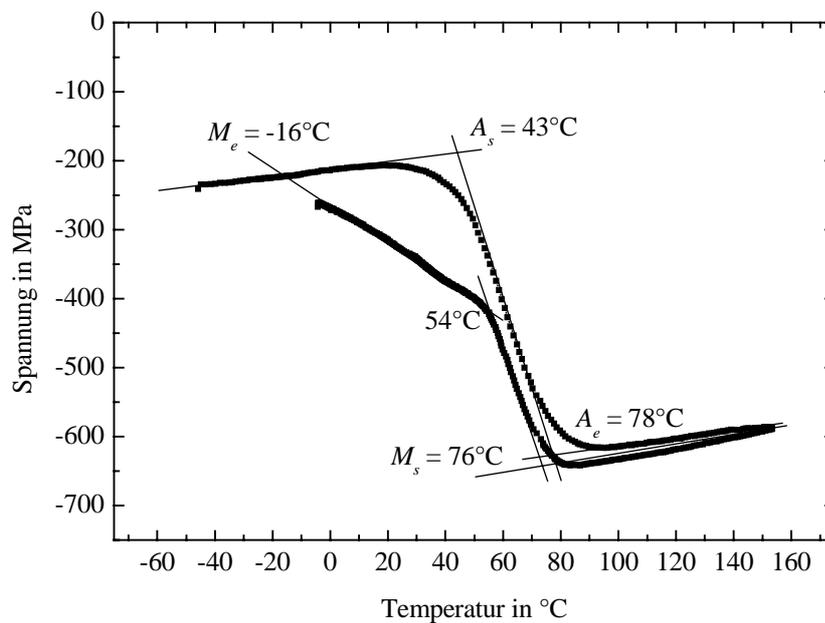


Abbildung 4.57: Spannung-Temperatur-Kurve einer 2,1 µm dicken $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schicht auf einem 100 µm dicken $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substrat nach einer einstündigen Glühung bei 700°C.

Bei der Transformation von der B2- zur B19'-Struktur tritt in der σ - T -Kurve ein Knick auf, der bei der Schicht unter Druckspannung bei 54°C liegt und noch ausgeprägter ist, als in der Schicht unter Zugspannung in Abbildung 4.56. Die Ursache für diesen Knick muss in der Kristallstruktur des Martensits begründet sein, da dieser Effekt ausschließlich bei der martensitischen Transformation in TiNi unter Zug- oder Druckspannung von ± 400 MPa auftritt. Ist die Schichtspannung kleiner als -400 MPa, so beträgt die Hysteresebreite nur 5 K. Durch Einschränkung des durchlaufenen Temperaturbereichs kann die Hysteresebreite weiter verringert werden. Wie Abbildung 4.58 zeigt, verschwindet die Hysterese nahezu vollständig, wenn die Temperatur in der σ - T -Kurve lediglich zwischen 54°C und 65°C variiert wird.

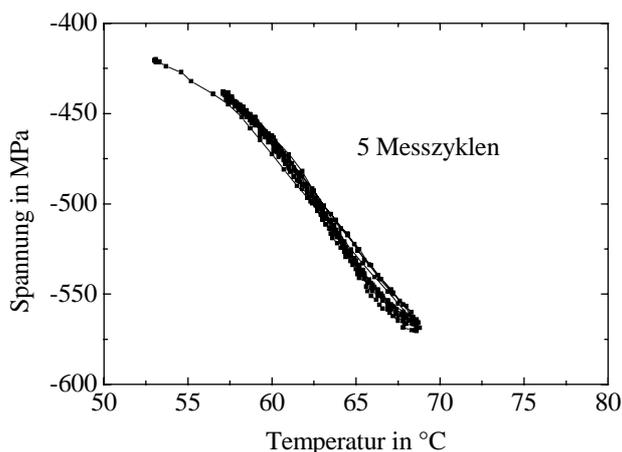


Abbildung 4.58: Spannung-Temperatur-Kurve des Schicht-Substrat-Verbundes aus Abbildung 4.58. Bei dieser Messung wurden 5 Messzyklen zwischen 57 und 69°C durchfahren.

4.4.4 Bestimmung der Spannung-Temperatur-Kurven von Ti(Ni,Cu)-Schichten

In Abschnitt 4.2.2 wurde an freitragenden Ti(Ni,Cu)-Schichten demonstriert, dass die Substitution von Ni durch Cu zu einer Verschmälerung der Hysterese führt. Dieser Effekt tritt auch in den Schichten unter biaxialer Spannung auf. Nach der Beschreibung einzelner ausgewählter Schichtverbunde schließt sich in Abschnitt 4.4.4.3 eine Übersicht über die charakteristischen Größen in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt an.

4.4.4.1 $\text{Ti}_{51,6}\text{Ni}_{43,6}\text{Cu}_{4,8}$ -Schichten auf Mo

Bereits durch einen Legierungsanteil von 4,8 At.-% Cu lässt sich, im Vergleich zu binären TiNi-Schichten, eine deutliche Verschmälerung der Hysterese erkennen. Abbildung 4.59 dokumentiert in diesem Zusammenhang die σ - T -Kurven einer 2,1 μm dicken $\text{Ti}_{51,6}\text{Ni}_{43,6}\text{Cu}_{4,8}$ -Schicht auf einem Mo-Substrat der Dicke 50 μm nach einer einstündigen Glühung bei 700°C. Die Abbildung zeigt zwei Messkurven mit unterschiedlichen Temperaturintervallen. Beide σ - T -Kurven haben dieselbe Hysteresebreite ΔT von 8 K, unabhängig von der gewählten unteren Temperaturgrenze. Die Aufheiz- und Abkühlkurven verlaufen parallel zueinander. Die Martensitendtemperatur liegt mit 27°C etwa bei Raumtemperatur und damit 30 K höher als in der vergleichbaren TiNi-Schicht (Abbildung 4.57), indes bleibt die Martensitstarttemperatur nahezu unverändert bei 56°C. Die Spannungsdifferenz zwischen Austenit und Martensitzustand $\Delta\sigma$ ist in der $\text{Ti}_{51,6}\text{Ni}_{43,6}\text{Cu}_{4,8}$ -Schicht mit 400 MPa genauso groß wie in der $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schicht (Abbildung 4.56).

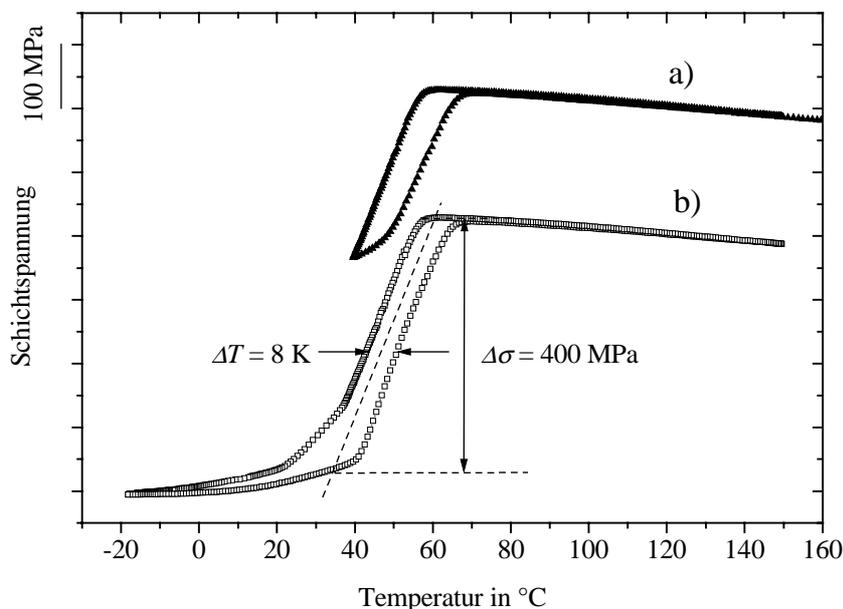


Abbildung 4.59: Spannung-Temperatur-Kurve einer $\text{Ti}_{51,6}\text{Ni}_{43,6}\text{Cu}_{4,8}$ -Schicht der Dicke 2,1 μm auf einem 50 μm dicken Mo-Substrat nach einer einstündigen Glühung bei 700°C. a) eingeschränkte Hysterese, b) vollständige Hysterese. Die Kurven wurden zur besseren Unterscheidung in der y-Richtung gegeneinander verschoben.

4.4.4.2 $\text{Ti}_{51,6}\text{Ni}_{43,6}\text{Cu}_{4,8}$ - und $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{32,2}\text{Cu}_{16,1}$ -Schichten auf $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$

Unter Druckspannung ist die Hysterese der $\text{Ti}_{51,6}\text{Ni}_{43,6}\text{Cu}_{4,8}$ -Schicht noch etwas kleiner und beträgt im Mittel 3 K. Abbildung 4.60 zeigt zwei σ - T -Kurven einer 2,1 μm dicken $\text{Ti}_{51,6}\text{Ni}_{43,6}\text{Cu}_{4,8}$ -Schicht auf einem 50 μm dicken $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substrat nach einer einstündigen Glühung bei 700°C. Während eine der beiden σ - T -Kurven zwischen -75°C und 150°C verläuft, ist die zweite auf den Bereich zwischen 25°C und 150°C beschränkt. Die eingeschränkte Hysterese besitzt parallele Kurvenabschnitte bei Transformation und Rücktransformation mit einer Hysteresebreite von 5 K, im Gegensatz zur σ - T -Kurve mit vollständiger Hysterese, die einen V-förmigen Verlauf zeigt. Dieser Effekt der Hystereseverformung durch Variation der Temperaturgrenzen findet nur in Schichten unter biaxialer Druckspannung, also in den Schichten auf $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substraten, statt. Dabei wird die Hysterese durch die Einschränkung des Temperaturbereichs je nach Legierung entweder verringert oder vergrößert. Die Spannungsdifferenz $\Delta\sigma$ bleibt in den $\text{Ti}_{51,6}\text{Ni}_{43,6}\text{Cu}_{4,8}$ -Schichten unabhängig vom Substrat konstant bei 400 MPa.

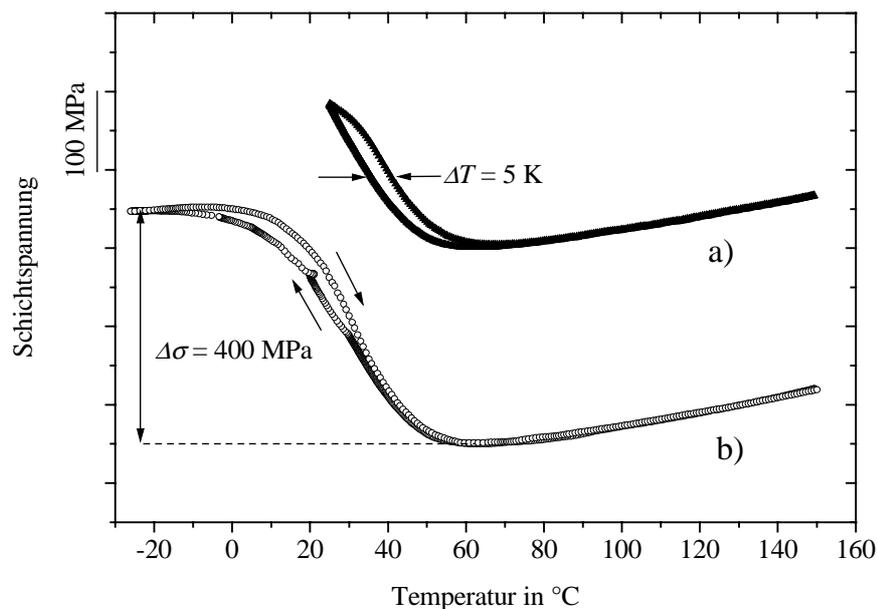


Abbildung 4.60: Spannung-Temperatur-Kurve einer 1,9 μm dicken $\text{Ti}_{51,6}\text{Ni}_{43,6}\text{Cu}_{4,8}$ -Schicht auf einem 50 μm dicken $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substrat nach einer einstündigen Glühung bei 700°C. a) eingeschränkte Hysterese, b) vollständige Hysterese. Die Kurven wurden zur besseren Unterscheidung in der y-Richtung gegeneinander verschoben.

Als weiteres Beispiel für eine deutliche Reduktion der Hysteresebreite durch die adäquate Wahl des Temperaturbereichs sind in Abbildung 4.61 zwei σ - T -Kurven einer 1,9 μm dicken $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{32,2}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht auf einem 50 μm dicken $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substrat dargestellt. Hier bewirkt die Einschränkung des Temperaturbereichs das weitgehende Verschwinden der Hysteresebreite, im Gegensatz zur $\text{Ti}_{51,6}\text{Ni}_{43,6}\text{Cu}_{4,8}$ -Schicht in Abbildung 4.60, bei der die Einschränkung des Messbereichs die Hysteresebreite ΔT vergrößert.

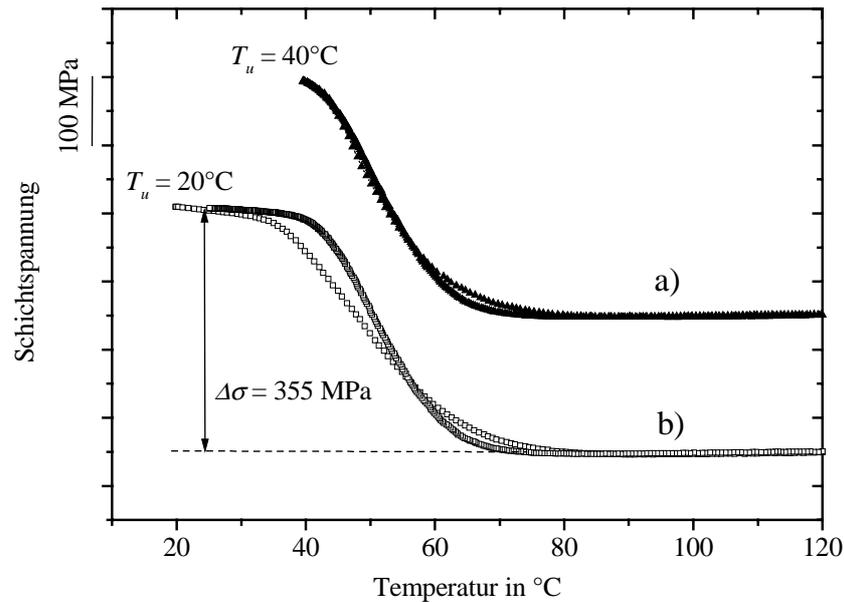


Abbildung 4.61: Spannung-Temperatur-Kurve einer 2 µm dicken $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht auf einem 50 µm dicken $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substrat nach einer einstündigen Glühung bei 700°C. a) eingeschränkte Hysterese, b) vollständige Hysterese. Die Kurven wurden zur besseren Unterscheidung in der y-Richtung gegeneinander verschoben.

4.4.4.3 Übersicht: Ti(Ni,Cu)-Schichten unter biachsialer Spannung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Ti(Ni,Cu)-Schichten mit 4,8 At.-%, 8,6 At.-%, 16,1 At.-% und 25,5 At.-% Cu untersucht. In Abbildung 4.62 ist die Hysteresebreite ΔT dieser Schichten nach einer einstündigen Glühung bei 700°C aufgetragen. Dargestellt sind die Hysteresebreiten ΔT von Schichten unter biachsialer Zug- bzw. Druckspannung und ΔT -Werte von freitragenden Schichten. Während die Hysteresebreiten von Schichten unter Spannung den Spannung-Temperatur-Kurven von FG-Verbunden entnommen wurden, sind die ΔT -Werte der freitragenden Schichten kalorimetrisch bestimmt worden.

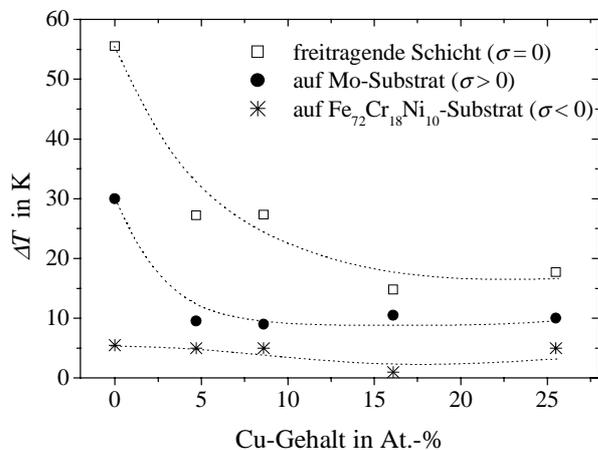


Abbildung 4.62: Hysteresebreite ΔT von Ti(Ni,Cu)-Schichten auf verschiedenen Substraten nach einer einstündigen Glühung bei 700°C in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt.

Den Werten aus Abbildung 4.62 lässt sich entnehmen, dass die Hysteresebreite ΔT durch eine vom Substrat aus angreifende biaxiale Spannung unabhängig von der chemischen Zusammensetzung verringert wird. Unter Druckspannung ist die Reduktion von ΔT am deutlichsten. Die Hysteresewerte der Formgedächtnisschichten unter Druckspannung sind aber nur Mittelwerte über den gesamten Transformationsbereich, da die Hysteresebreite in diesen Schichten sowohl von der jeweiligen Temperatur als auch vom durchfahrenen Messtemperaturintervall abhängt. Die geringste Hysteresebreite zeigen die $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{32,2}\text{Cu}_{16,1}$ -Schichten unter Druckspannung, deren Hysteresebreite – wie in Abbildung 4.61 gezeigt – unter eingeschränkt durchfahrener Hysterese sogar verschwindet.

Der gesamte Temperaturbereich der martensitischen Transformation, der durch die Austenitend- und Martensitendtemperatur eingegrenzt wird, ist in Abhängigkeit des Cu-Gehalts in Abbildung 4.63 dargestellt. Er zeigt keine Veränderung mit der angelegten Spannung. Allein die Substitution von Ni durch Cu führt zu einer Abnahme der Differenz $A_e - M_e$. Dabei spielt die Höhe der Substitution bei den untersuchten Ti(Ni,Cu)-Schichten offenbar keine Rolle.

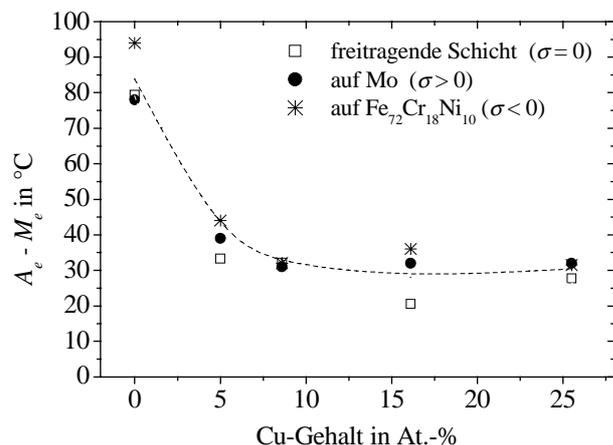


Abbildung 4.63: Differenz zwischen Austenitend- und Martensitendtemperatur $A_e - M_e$ von Ti(Ni,Cu)-Schichten auf verschiedenen Substraten nach einer einstündigen Glühung bei 700°C in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt.

Die Martensitstarttemperatur in Abbildung 4.65 zeigt dagegen eine deutliche Abhängigkeit sowohl vom bestehenden Spannungszustand als auch vom Cu-Gehalt der Schicht. Zum einen lässt die Erhöhung des Cu-Gehalts in freitragenden Schichten die Martensitstarttemperatur monoton wachsen, zum anderen ist der Spannungszustand insbesondere in Schichten mit geringem Cu-Gehalt für einen deutlichen Anstieg von M_s verantwortlich. In Ti(Ni,Cu)-Schichten unter biaxialer Druckspannung ist schließlich die Martensitstarttemperatur nahezu unabhängig vom Cu-Gehalt. Eine Ausnahme stellt die $\text{Ti}_{51,6}\text{Ni}_{43,6}\text{Cu}_{4,8}$ -Schicht dar. Sie zeigt auf dem $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substrat eine außergewöhnlich niedrige Martensitstarttemperatur. Der zugehörige Spannung-Temperaturverlauf konnte nach der erneuten Herstellung eines solchen Schichtverbunds auf 3 K genau reproduziert werden, eine Klärung dieses Effekts erfordert daher weitergehende Untersuchungen.

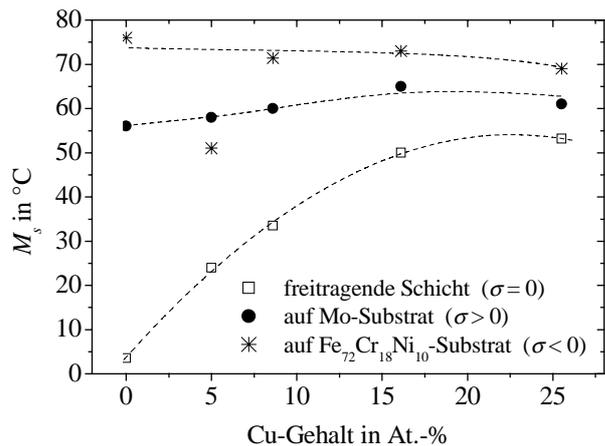


Abbildung 4.64: Martensitstarttemperatur M_s von Ti(Ni,Cu)-Schichten auf verschiedenen Substraten nach einer einstündigen Glühung bei 700°C in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt.

Die Tatsache, dass die Martensitstarttemperatur in den Ti(Ni,Cu)-Schichten unter Zug- bzw. Druckspannung nahezu unabhängig vom Cu-Gehalt ist, ermöglicht den direkten Vergleich der Spannungsdifferenz $\Delta\sigma$ zwischen Austenit- und Martensitzustand in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt. Abbildung 4.65 zeigt die $\Delta\sigma$ -Werte von Ti(Ni,Cu)-Schichten unter biaxialer Zug- sowie unter biaxialer Druckspannung.

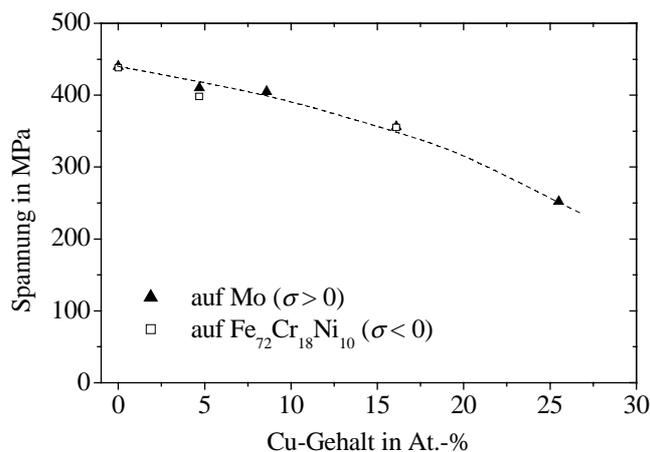


Abbildung 4.65: Spannungsdifferenz $\Delta\sigma$ von Ti(Ni,Cu)-Schichten auf Mo-Substraten nach einer einstündigen Glühung bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt.

Die Ergebnisse zeigen, dass $\Delta\sigma$ unabhängig vom Spannungszustand mit zunehmendem Cu-Gehalt sinkt. Da alle betreffenden Schichten bei 700°C eine Stunde lang geglüht wurden, kann eine Änderung der aufgetragenen Spannungsdifferenz nur durch zwei Eigenschaften verursacht worden sein. Zum einen kann beispielsweise eine durch Ausscheidungen bedingte Verfestigung die Mindestspannung zur Umorientierung von Martensitvarianten, das heißt die sogenannte Plateauspannung, erhöhen. Zum anderen könnte durch eine Abnahme des Terms $|E/(1-\nu)\cdot\Delta\alpha|$ mit dem Elastizitätsmodul des Substrats E , der Poissonzahl ν und der Differenz der Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat $\Delta\alpha$ die Bias-Spannung zu Beginn der Martensitbildung bereits niedriger liegen, wodurch wiederum die Effektgröße reduziert wird. Der Term $E/(1-\nu)\cdot\Delta\alpha$ entspricht der Steigung der gemessenen Spannung-Temperatur-Kurven. Die Beträge der Steigung $E/(1-\nu)\cdot\Delta\alpha$ der Spannung-Temperatur-Kurven von FG-Verbunden aus Ti(Ni,Cu)-Schicht und Mo-Substrat, abgelesen bei einer Temperatur von 150°C, sind in

Abbildung 4.66 festgehalten. Anstelle einer Abnahme zeigen sie eine Zunahme mit steigendem Cu-Gehalt, woraus sich schließen lässt, dass die Abnahme der Effektgröße mit zunehmendem Cu-Gehalt nicht aus der Abnahme der Spannung im Austenitzustand, sondern aus einer Zunahme der Plateauspannung im Martensit resultiert.

Die Messung der Steigung $E/(1-\nu)\Delta\alpha$ ermöglicht aber auch die Bestimmung des Elastizitätsmoduls der Ti(Ni,Cu)-Schichten, sofern die Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat bekannt sind. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Mo konnte entsprechend Abbildung 4.36 mit $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ vorausgesetzt werden. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Ti(Ni,Cu)-Legierungen wurden, den Anteilen der jeweiligen Elemente gemäß, nach der Mischungsregel berechnet. Das dieses Verfahren legitim ist, zeigt sich im Fall von TiNi. In dieser Legierung entspricht der Ausdehnungskoeffizient von $11 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ [Jac72] gerade dem Mittelwert des Wertes von Ti ($8,9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) und Ni ($13,3 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$). Die Poissonzahl wurde mit einem Wert von 0,3 angenommen.

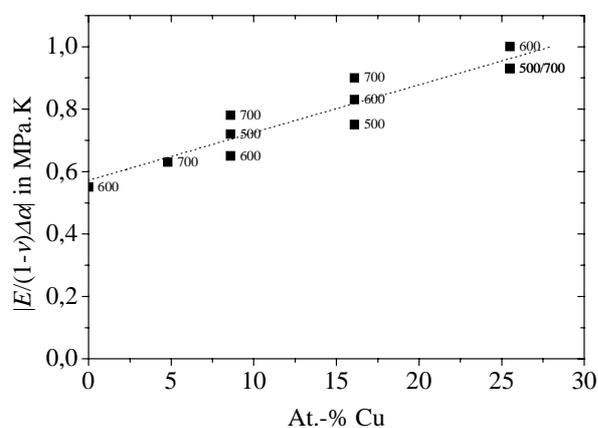


Abbildung 4.66: Beträge der Steigungen von Spannung-Temperatur-Kurven von Ti(Ni,Cu)-Legierungen, abgelesen bei 150°C. Die beigefügten Zahlenwerte sind die Glühtemperaturen.

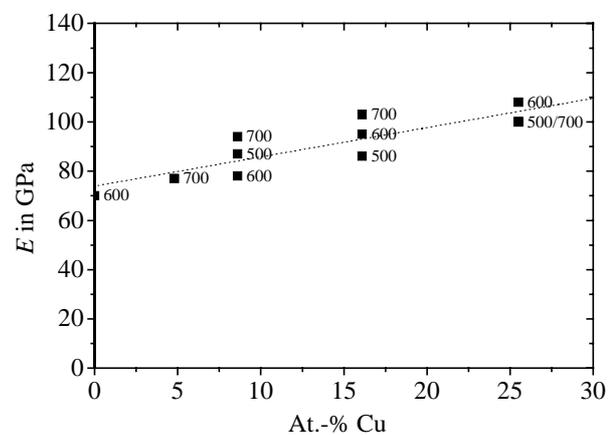


Abbildung 4.67: Elastizitätsmodul-Werte, berechnet aus den Ergebnissen in Abbildung 4.67. Die beigefügten Zahlenwerte sind die Glühtemperaturen.

Die in Abbildung 4.67 aufgetragenen Werte der Elastizitätsmoduln nehmen mit ansteigendem Cu-Gehalt leicht zu. Eine Abhängigkeit von der Glüh-Temperatur lässt sich nicht erkennen. Zu beachten ist die Tatsache, dass der Elastizitätsmodul über die Steigung der Spannung-Dehnung-Kurve im Ursprung definiert ist, hier aber die Steigung bei einer Spannung von 400-500 MPa abgelesen wurde.

4.4.5 Bestimmung der Spannung-Temperatur-Kurven von Ti(Ni,Pd)-Schichten

Untersucht wurden Schichten der Zusammensetzung $\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$, $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$, $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{10,3}\text{Pd}_{37,5}$ und $\text{Ti}_{49,9}\text{Pd}_{50,1}$ unter biaxialer Zug- und Druckspannung. Nach einer Darstellung der Spannung-Temperatur-Kurven von Schichten auf Mo-Substraten folgen in Abschnitt 4.4.5.2 und 4.4.5.3 einzelne Messungen zu den Legierungen $\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$ und

Ti_{52,0}Ni_{19,8}Pd_{28,2} auf Fe₇₂Cr₁₈Ni₁₀-Substraten. Schließlich erfolgt in Abschnitt 4.4.5.4 eine Übersicht über die charakteristischen Eigenschaften aller untersuchten Ti(Ni,Pd)-Schichten.

4.4.5.1 Ti(Ni,Pd)-Schichten auf Mo

In Abschnitt 4.2.3 wurde anhand von DSC-Messungen dargestellt, wie mit zunehmendem Pd-Gehalt die Übergangstemperaturen in Ti(Ni,Pd)-Schichten ansteigen. Dieser Anstieg findet sich auch in σ - T -Kurven der untersuchten Ti(Ni,Pd)-Schichten auf Mo-Substraten in Abbildung 4.68 wieder. Alle Verbunde wurden zuvor eine Stunde lang bei 700°C geglüht, so dass die relativ gemessenen Spannung-Temperatur-Kurven durch Extrapolation auf die Glühtemperatur in absolute Spannungswerte umgerechnet werden können. Es ist zu erkennen, dass die Effektgröße, das heißt, die Spannungsdifferenz zwischen Austenit und Martensit-Zustand, besonders deutlich von 9,6 At.-% auf 28,2 At.-% Pd und in geringerem Maße zu noch höheren Pd-Gehalten abnimmt. Dabei verringert sich die Effektgröße einerseits durch die zur Erzeugung der Bias-Spannung notwendige Temperaturdifferenz ΔT zwischen Glühtemperatur und Martensitstarttemperatur und andererseits durch den nur unzureichenden Abbau der Schichtspannung bei der martensitischen Transformation.

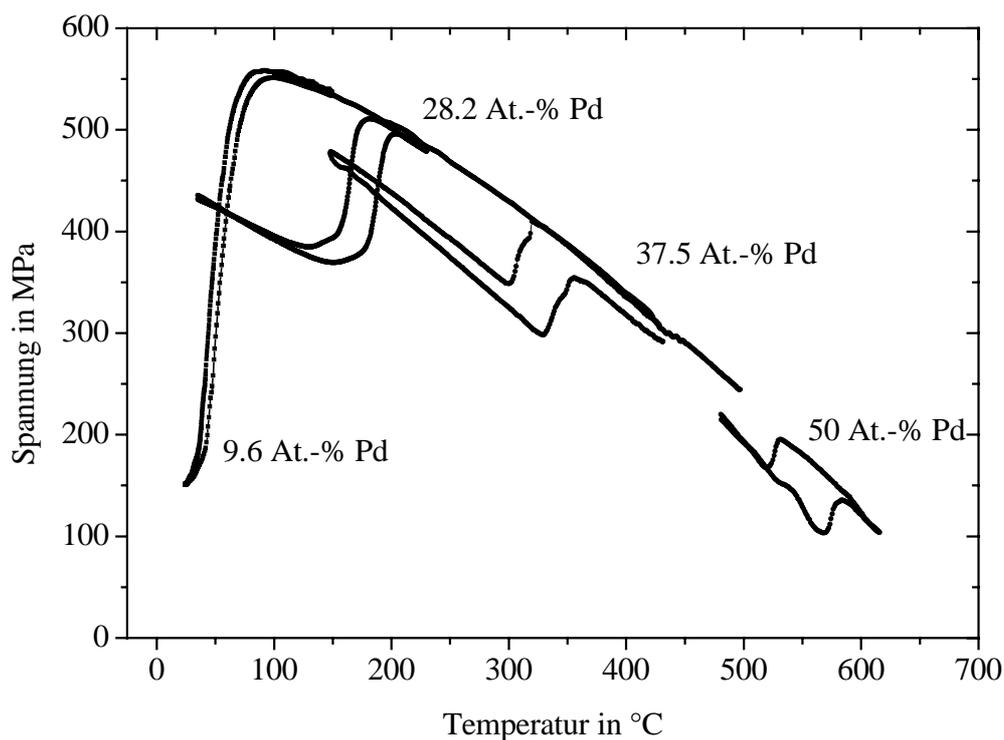


Abbildung 4.68: Spannung-Temperatur-Kurven von Ti(Ni,Pd)-Schichten auf Mo-Substraten der Dicke 50 μm nach einer einstündigen Glühung bei 700°C. Die relativen Spannungsmessungen wurden durch Extrapolation auf die Glühtemperatur in absolute Spannungswerte umgerechnet.

Bei den abgebildeten σ - T -Kurven handelt es sich stets um die zweite Messung der gleichen Schicht nach der Glühung. Insbesondere in der Ti_{52,2}Ni_{10,3}Pd_{37,5}-Schicht tritt bei den ersten Zyklen eine deutliche Abnahme der Effektgröße durch plastische Verformung auf. Bei dieser

Ermüdung handelt es sich um eine plastische Verformung der Ti(Ni,Pd)-Schicht, die in Abschnitt 4.4.10 genauer analysiert wird.

4.4.5.2 $\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$ -Schicht auf $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$

Im vorangegangenen Abschnitt besaß vor allem die σ - T -Kurve der $\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$ -Schicht im Vergleich zu den σ - T -Kurven von binären TiNi-Schichten und zu Ti(Ni,Pd)-Schichten mit höherem Pd-Gehalt eine bemerkenswert geringe Hysterese. Unter Druckspannung lässt sich die Hysteresebreite sogar soweit verringern, dass der Messwert von ΔT innerhalb des relativen Messfehlers von ± 1 K liegt. Abbildung 4.69 zeigt in diesem Zusammenhang zwei σ - T -Kurven einer $\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$ -Schicht auf einem $50\ \mu\text{m}$ dicken $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substrat innerhalb unterschiedlicher Temperaturbereiche. Wie bei den Ti(Ni,Cu)-Schichten in Abschnitt 4.4.4.2 hängt die Hysteresebreite unter Druckspannung vom durchfahrenen Messbereich. Während die σ - T -Kurve innerhalb des Messintervalls zwischen -4°C und 150°C keine Hysteresebreite aufweist, zeigt die σ - T -Kurve zwischen 25°C und 150°C eine Hysteresebreite von 4 K. Abbildung 4.69 zeigt darüber hinaus, dass die Definition der Übergangstemperaturen durch das Anlegen von Tangenten an die Messkurve an Aussagekraft verliert, wenn die Hystereseform von der kantigen Z-Form zu einer weichen S-Form übergeht. In diesem Falle muss bei einem Vergleich von Messwerten unterschiedlicher Legierungen die genaue Messkurve mit in Betracht gezogen werden.

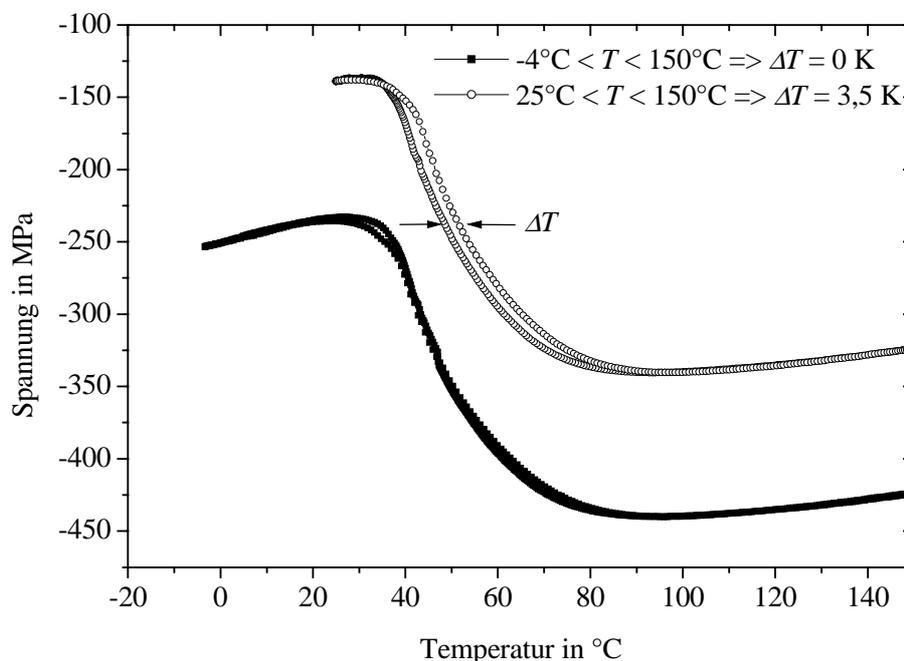


Abbildung 4.69: Spannung-Temperatur-Kurve einer $3,8\ \mu\text{m}$ dicken $\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$ -Schicht auf einem $50\ \mu\text{m}$ dicken $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substrat nach einer einstündigen Glühung bei 700°C . Die Kurven wurden zur besseren Unterscheidung in der y-Richtung gegeneinander verschoben.

4.4.5.3 $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ -Schicht auf $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$

Die Verringerung der Hysteresebreite durch Druckspannung in der $\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$ -Schicht sowie in den $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})$ -Schichten lässt vermuten, dass sich auch in $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ die Hysterese reduzieren lässt. Wie die σ - T -Kurve eines Schichtverbundes aus $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ -Schicht und $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substrat in Abbildung 4.70 zeigt, findet in diesem Schichtverbund in der Tat eine Reduktion der Hysterese statt. Allerdings zeigt die σ - T -Kurve nicht nur eine Hysterese mit unterschiedlicher Steigung $d\sigma/dT$ während der Transformation, sondern darüber hinaus noch eine zusätzliche Hysterese im Martensitbereich. Sobald die Temperatur an der unteren Temperaturgrenze von Abkühlen auf Aufheizen umschaltet, findet zunächst eine betragsmäßige Verringerung der Schichtspannung um ca. 15 MPa statt, bevor die Schicht durch die Rücktransformation in den Austenit wieder mit der Abkühlkurve zusammentrifft. Diese Verschiebung ist unabhängig von der Größe der unteren Temperaturgrenze. Es handelt sich also nicht um einen kristallographischen Übergang, sondern um eine Veränderung innerhalb der Martensitstruktur. In Abbildung 4.70 ist eine Folge von drei Messzyklen dargestellt. Diese Darstellung lässt die Reproduzierbarkeit der außergewöhnlichen Hystereseform erkennen.

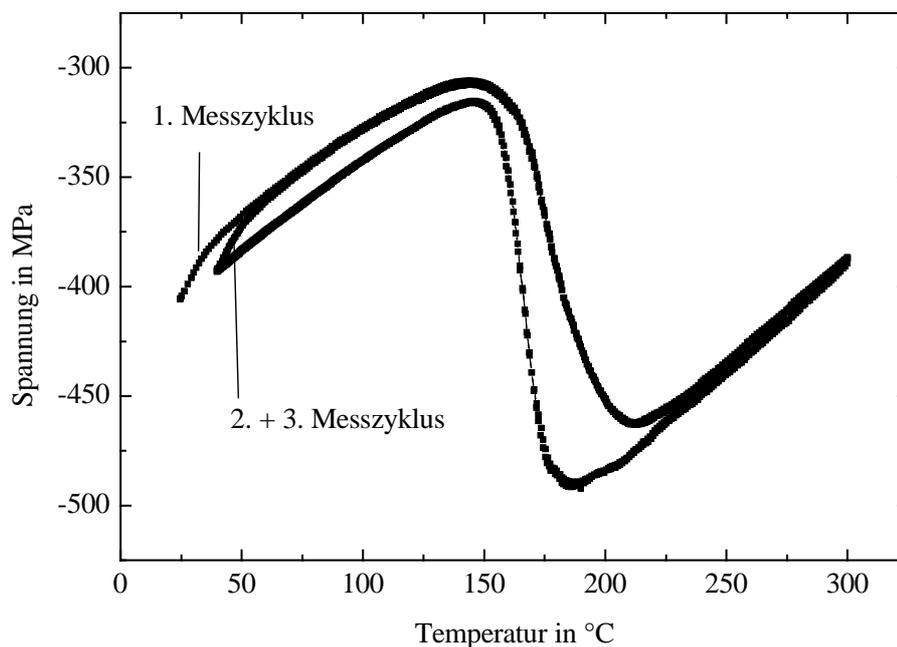


Abbildung 4.70: Spannung-Temperatur-Kurve einer $3,3 \mu\text{m}$ dicken $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ -Schicht auf einem $50 \mu\text{m}$ dicken $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substrat nach einer einstündigen Glühung bei 700°C . Die Abbildung zeigt eine Folge von drei Messzyklen.

4.4.5.4 Übersicht: Ti(Ni,Pd)-Schichten unter biaxialer Spannung

Im folgenden Abschnitt werden die charakteristischen Größen der untersuchten Ti(Ni,Pd)-Schichten auf Mo- und Fe₇₂Cr₁₈Ni₁₀-Substraten und der freitragenden Schichten in Abhängigkeit vom Pd-Gehalt dargestellt. Abbildung 4.72 zeigt zunächst die Hysteresebreite ΔT der Ti(Ni,Pd)-Schichten. Wie bei den Ergebnissen zu den Ti(Ni,Cu)-Schichten in Abschnitt 4.4.4.3 findet eine Reduktion der Hysteresebreite durch die vom Substrat erzeugten biaxialen Zug- bzw. Druckspannungen statt. Besonders deutlich ist die Reduktion der Hysteresebreite in den Schichten unter Druckspannung. Diese Verringerung wurde jedoch nur in Ti(Ni,Pd)-Legierungen mit maximal 28 At.-% Pd gefunden. Schichten mit 36 At.-% und 50 At.-% Pd zeigen keine Reduktion der Hysteresebreite.

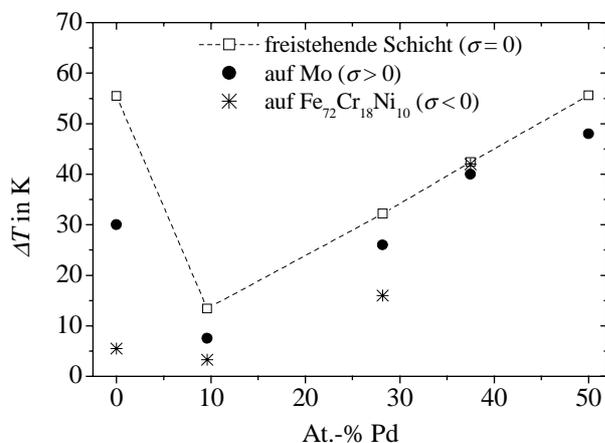


Abbildung 4.70: Hysteresebreite ΔT von Ti(Ni,Pd)-Schichten auf verschiedenen Substraten nach einer einstündigen Glühung bei 700°C in Abhängigkeit vom Pd-Gehalt.

Wie bei den Resultaten von Ti(Ni,Cu)-Schichten ist auch in den Ti(Ni,Pd)-Schichten die Temperaturdifferenz von Austenitend- und Martensitendtemperatur unabhängig von der bestehenden Schichtspannung in den Formgedächtnisschichten. Abbildung 4.72 zeigt die Differenz $A_e - M_e$ der untersuchten Ti(Ni,Pd)-Schichten. Nachdem die Substitution von Ni durch Pd zunächst eine deutliche Verringerung des Transformationsbereichs bewirkt, steigt der Wert von $A_e - M_e$ oberhalb von 10 At.-% Pd mit dem Pd-Gehalt wieder nahezu linear an.

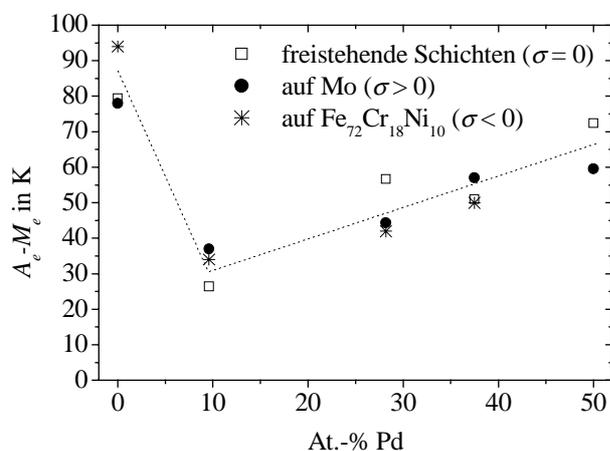


Abbildung 4.72: Differenz zwischen Austenitend- und Martensitendtemperatur $A_e - M_e$ von Ti(Ni,Pd)-Schichten auf verschiedenen Substraten nach einer einstündigen Glühung bei 700°C in Abhängigkeit vom Pd-Gehalt.

Nur eine geringe Abhängigkeit vom bestehenden Spannungszustand der Formgedächtnisschicht zeigt auch die Martensitstarttemperatur, die in Abbildung 4.73 über den Pd-Gehalt aufgetragen ist. Die binäre Ti-Ni-Legierung zeigt in dieser Übersicht noch eine deutliche Spannungsabhängigkeit, während die Legierungen $\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$ und $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ nur noch einen Koeffizienten $dM_s/d\sigma$ von 4 K pro 100 MPa aufweisen. In $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{10,3}\text{Pd}_{37,5}$ - und $\text{Ti}_{49,9}\text{Pd}_{50,1}$ -Schichten streuen die Werte, so dass keine Abhängigkeit der Martensitstarttemperatur vom Spannungszustand der Schicht mehr zu erkennen ist.

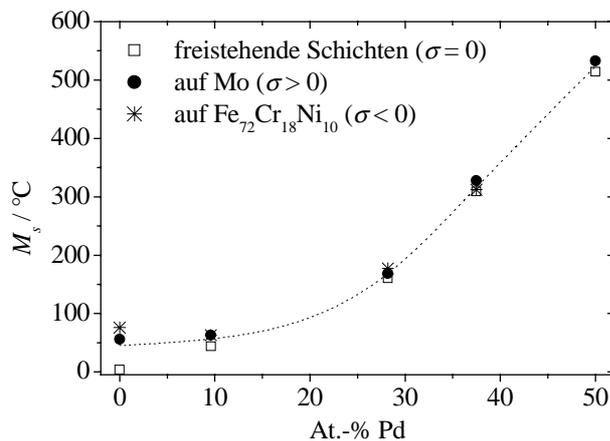


Abbildung 4.73: Martensitstarttemperatur M_s von Ti(Ni,Pd)-Schichten auf verschiedenen Substraten nach einer einstündigen Glühung bei 700°C in Abhängigkeit vom Pd-Gehalt.

4.4.6 Spannung-Temperatur-Kurven von Ti(Ni,Pd,Cu)-Schichten

Ti(Ni,Pd)-Schichten und Ti(Ni,Cu)-Schichten zeigen jeweils signifikante Eigenschaftsveränderungen gegenüber den binären Ti-Ni-Schichten. Während Pd die Übergangstemperaturen erhöht, führt die Substitution von Ni durch Cu zu einer Verschmälerung der Hysterese. In einer Versuchsreihe, in der diese Substitutionen zu einer quarternären Legierung kombiniert wurden, wurde untersucht, ob sich auch die Eigenschaften der Substituenten aus den ternären Legierungen kombinieren lassen. Dazu wurde der Ni-Gehalt einer Ti(Ni,Pd)-Legierung in zwei Schritten durch Cu ersetzt. Die untersuchten Schichten besaßen nach der Analyse mit der Mikrosonde die Zusammensetzungen: $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$, $\text{Ti}_{53,3}\text{Ni}_{15,4}\text{Pd}_{27,6}\text{Cu}_{3,7}$ und $\text{Ti}_{54,1}\text{Ni}_{10,4}\text{Pd}_{28,0}\text{Cu}_{7,5}$. Die Legierungen wurden in einer Dicke von 6-7 μm auf Mo-Substrate der Dicke 50 μm abgeschieden und anschließend bei 700°C eine Stunde lang geglüht.

Den Übergangstemperaturen in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt in Abbildung 4.74 lässt sich entnehmen, dass der Cu-Gehalt die Übergangstemperaturen leicht reduziert. Die Hysteresebreite bleibt dabei konstant. Wesentlich deutlicher sind die Veränderungen bei der Spannungsdifferenz zwischen Austenit- und Martensitzustand in Abbildung 4.75. Obwohl gleiche Übergangstemperaturen nach gleicher Glühungstemperatur auch eine konstante Spannungsdifferenz erwarten lassen, sinkt diese auf einen Wert knapp oberhalb des Messfehlers von ± 20 MPa.

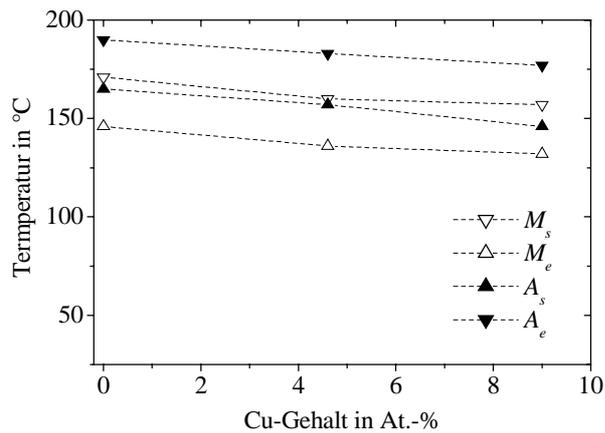


Abbildung 4.74: Übergangstemperaturen M_s , M_e , A_s und A_e in Ti(Ni,Pd,Cu)-Schichten auf 50µm Mo-Substraten in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt.

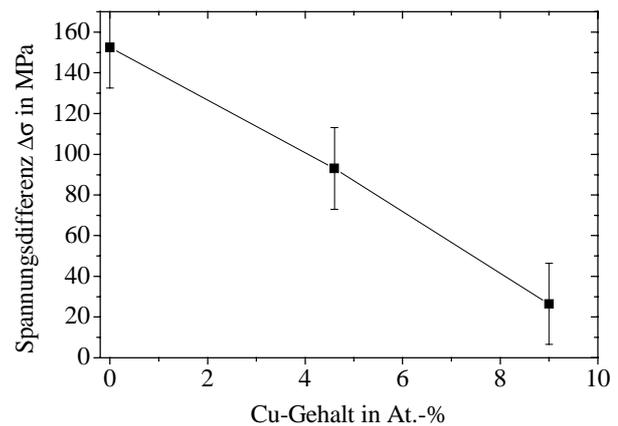


Abbildung 4.75: Spannungsdifferenz $\Delta\sigma$ zwischen Austenit und Martensit in Ti(Ni,Pd,Cu)-Schichten auf 50µm Mo-Substraten in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt.

4.4.7 Eigenschaften von $Ti_{51,7}Ni_{39,7}Cu_{8,6}/Si$ -Verbunden in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Die berechnete Schichtdickenabhängigkeit der Spannung in der Formgedächtnisschicht (Abbildung 4.39) hat gezeigt, dass bei einem Schicht-Substratdickenverhältnis von unter 0,2 von einer homogenen Spannungsverteilung innerhalb der Schicht ausgegangen werden kann. Wird die Schichtdicke der Formgedächtnisschicht jedoch immer weiter reduziert, so ist damit zu rechnen, dass die Funktion der Formgedächtnisschicht durch chemische oder physikalische Reaktionen an den Grenzschichten beeinträchtigt wird. Um diesen Effekt einzugrenzen, wurden Verbunde mit Schichtdicken zwischen 0,11 und 2,67 µm hergestellt. Die Abbildungen 4.76, 4.77 und 4.78 zeigen die Variation der Martensitstarttemperatur M_s , die Änderung der Hysteresebreite ΔT sowie die Änderung der Spannungsdifferenz $\Delta\sigma$ zwischen Austenit und Martensit in Abhängigkeit von der Schichtdicke zwischen 0,11 und 2,65 µm.

Die Martensitstarttemperatur ist oberhalb von 1 µm innerhalb des Messfehlers konstant und sinkt bereits ab einer Dicke von 0,5 µm zu kleineren Schichtdicken. Der Schichtverbund mit einer Formgedächtnisschicht der Dicke 0,11 µm ist bis -20°C nach dem Verlauf der Spannung-Temperaturmessung sogar noch vollständig austenitisch. Da für diesen Verbund demnach auch keine Hysterese gemessen wurde, sind die entsprechenden Messpunkte in den Abbildungen 4.77 und 4.78 nicht eingetragen.

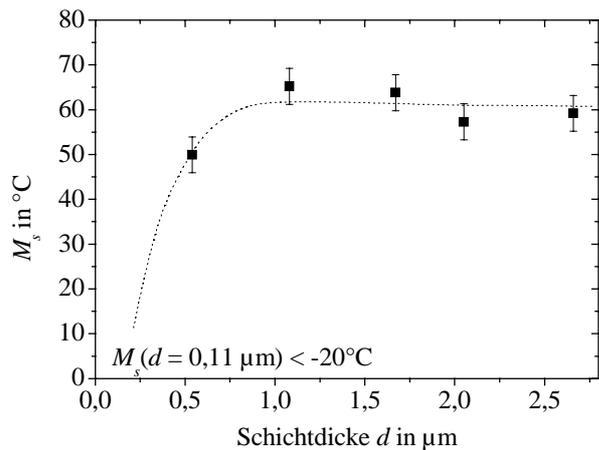


Abbildung 4.76: Martensitstarttemperatur M_s in Abhängigkeit von der Schichtdicke d von $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schichten auf $180 \mu\text{m}$ dicken oxidierten Si-Substraten, die bei 600°C 60 Minuten lang geätzt wurden.

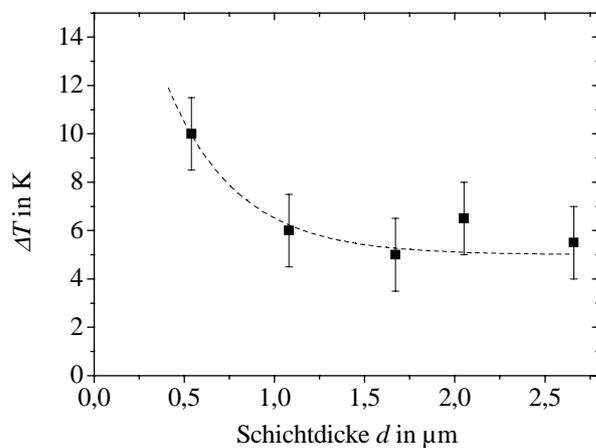


Abbildung 4.77: Hysteresebreite ΔT in Abhängigkeit von der Schichtdicke d einer bei 600°C 60 Minuten lang geätzten $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schicht.

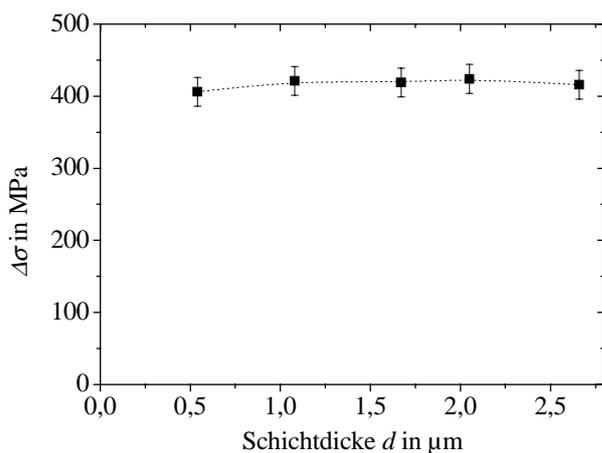


Abbildung 4.78: Spannungsdifferenz $\Delta\sigma$ zwischen Austenit und Martensit in Abhängigkeit von der Schichtdicke d der bei 600°C 60 Minuten lang geätzten $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schichten auf thermisch oxidierten Si(100)-Substraten der Dicke $180 \mu\text{m}$.

Mit dem Absinken von M_s zu kleinen Schichtdicken hin steigt die oberhalb von $d = 0,5 \mu\text{m}$ konstante Hysteresebreite ΔT von etwa 6 auf 10 K an. Ohne Auswirkung bleibt dagegen die Schichtdickenvariation auf die Spannungsdifferenz zwischen Austenit und Martensit. Diese Werte bleiben unabhängig von der Schichtdicke auf einem Wert von 420 MPa.

4.4.8 Gefüge an der Grenzfläche zwischen Ti(Ni,Cu)-Schicht und Si-Substrat

Die Messungen der charakteristischen Eigenschaften von $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schichten auf oxidierten Si-Substraten im vorangegangenen Abschnitt haben gezeigt, dass sich unterhalb einer Schichtdicke von $0,5\ \mu\text{m}$ die Transformationseigenschaften signifikant – offensichtlich durch Grenzflächeneffekte – verändern. Zu den Grenzflächeneffekten können sowohl die Oberfläche einer FG-Schicht als auch die Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat beitragen.

Die in Abbildung 4.79 abgebildete TEM-Aufnahme des Grenzbereichs einer $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht und eines thermisch oxidierten Si(100)-Substrats zeigt, von oben gesehen:

- eine streifenartig strukturierte Schicht, deren abgebildeter Ausschnitt Teil eines etwa $0,5\ \mu\text{m}$ großen Kornes ist,
- eine nanokristalline Zwischenschicht der Stärke $50\ \text{nm}$,
- eine unstrukturierte homogene Schicht der Stärke $10\ \text{nm}$ und
- eine homogene Schicht, deren Dicke und Zusammensetzung der SiO_2 -Schicht entspricht und in der keine Metallanteile gefunden werden konnten.

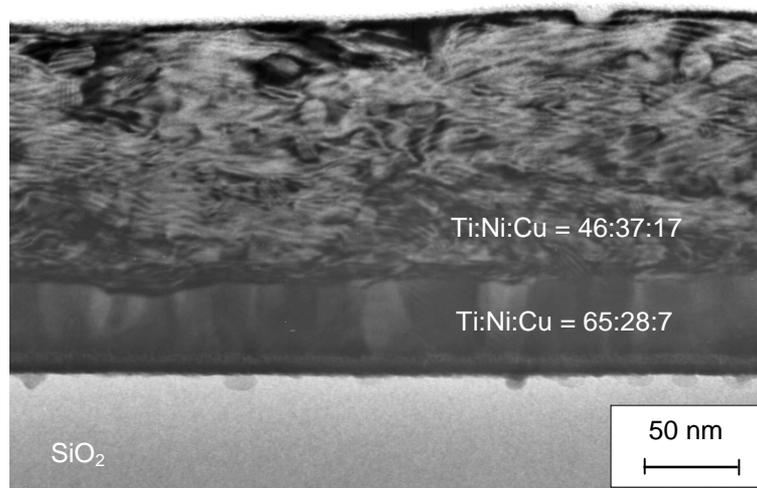


Abbildung 4.79: TEM-Hellfeld-Aufnahme einer $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht nach einer einstündigen Glühung bei 650°C . Die Verhältnisse der Elemente Ti, Ni und Cu wurden mit der EDX-Mikrosonde bestimmt.

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Bereiche wurden mit dem EDX-Verfahren Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse des Verhältnisses von Ti:Ni:Cu sind in Abbildung 4.79 dargestellt. Die oberste Schicht kann anhand des Ti:Ni:Cu-Verhältnisses und aufgrund der verzwilligten Mikrostruktur als martensitische $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht identifiziert werden.

Bei der darunter liegenden Schicht handelt es sich um eine $50\ \text{nm}$ dicke Schicht, deren Zusammensetzung der Ti_2Ni -Phase mit geringem Anteil an Cu entspricht. Nach einer unstrukturierten Grenzschicht von wenigen Nanometern Dicke folgt die homogene SiO_2 -Schicht des thermisch oxidierten Si(100)-Wafers.

4.4.9 Messung der Vorzugsorientierung von Martensitvarianten mittels Röntgenbeugung

Die Vorzugsorientierungen der Martensitvarianten in einer FG-Schicht lassen sich durch die Beugungsbilder von transmissionselektronenmikroskopischen oder röntgendiffraktometrischen Untersuchungen ablesen. TEM-Untersuchungen erfordern für statistisch verlässliche Aussagen zahlreiche Messungen. Röntgenbeugungen erlauben dagegen einen schnellen Überblick über einen großen Bereich der zu untersuchenden Probe. Röntgenbeugungsaufnahmen unter Bragg-Bedingung bei streifendem Einfall wurden daher durchgeführt, um die Orientierung des Martensits in den Schichten unter Zug- und Druckspannung sowie in den freitragenden Schichten zu zeigen. Quantitative Aussagen sind schwierig, da neben der Korngröße auch die Dicke der einzelnen Martensitplatten in den betreffenden Schichten mit berücksichtigt werden müsste.

Abbildung 4.80 zeigt die Röntgenbeugungsaufnahmen von 1,9 μm dicken $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schichten auf Mo- und $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substraten der Dicke 50 μm sowie einer 10 μm dicken freitragenden Schicht. Als größter Reflex zeichnet sich die Überlagerung des $(020)_{\text{B}19}$ - und des $(111)_{\text{B}19}$ -Reflexes bei einem Winkel von 42,5 Grad ab. Zusätzlich zu den Reflexen der Ausscheidungsphase Ti_2Ni ist auch der $(002)_{\text{B}19}$ -Reflex bei einem Winkel von 39,8 Grad zu erkennen. Das Verhältnis der Intensitäten von $(002)_{\text{B}19}$ -Reflex und $(020/111)_{\text{B}19}$ -Reflex kann Informationen über die Vorzugsrichtung der Martensitvarianten geben. Abbildung 4.80 macht

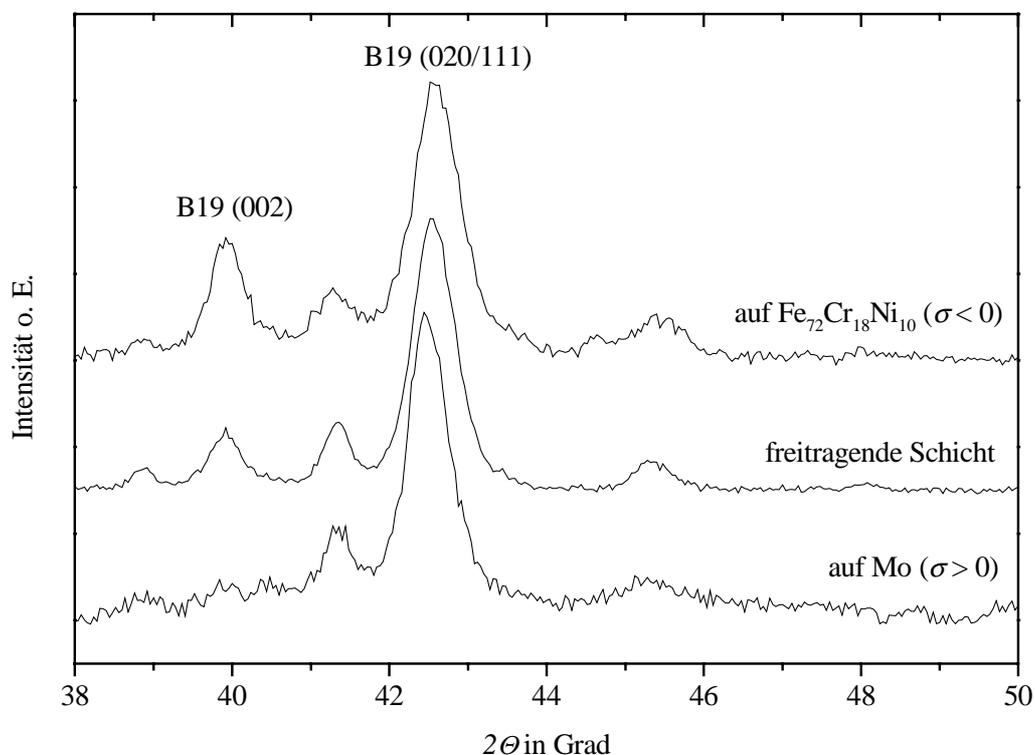


Abbildung 4.80: Röntgenographische Aufnahmen nach der Bragg-Methode unter streifendem Einfall von $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schichten auf Mo- und $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substraten sowie von einer freitragenden Schicht nach einer einstündigen Glühung bei 600°C

deutlich, dass der $(002)_{B19}$ -Reflex mit steigender Schichtspannung abnimmt. Während der $(002)_{B19}$ -Reflex der Messung mit $Fe_{72}Cr_{18}Ni_{10}$ -Substrat die halbe Intensität des $(020/111)_{B19}$ -Reflexes besitzt, ist der $(002)_{B19}$ -Reflex der Messung mit Mo-Substrat vom Untergrund nicht mehr zu unterscheiden. Die Messung der freitragenden Schicht zeigt einen $(002)_{B19}$ -Reflex, der ein Fünftel der Intensität des $(020/111)_{B19}$ -Reflexes besitzt.

Aufgrund der gemessenen Verlängerung des c-Achsenabschnitts um 6 % durch die martensitische Transformation bei nahezu gleichbleibendem b-Achsenabschnitt führt die Verlängerung des c-Achsenabschnitts dazu, dass diese Richtung maximaler Verlängerung sich in Richtung der Zugspannung beziehungsweise senkrecht zur Druckspannung orientiert. Die $(002)_{B19}$ -Richtung steht in Schichten unter Druckspannung beziehungsweise in Schichten auf $Fe_{72}Cr_{18}Ni_{10}$ -Substraten vorzugsweise senkrecht zur Schichtebene und bewirkt dadurch die maximale Intensität im Beugungsbild.

4.4.10 Ermüdung durch zyklische Transformation

Unter dem Begriff „Ermüdung“ können verschiedene Eigenschaftsveränderungen eines Aktors verstanden werden. Ein FG-Dünnschichtaktor kann nicht nur einen Teil seines Arbeitsvermögens verlieren, sondern eventuell eine Hystereseverbreiterung oder auch eine Verschiebung der Übergangstemperatur erfahren. Um feststellen zu können, welche Veränderungen nach einer großen Zahl von Arbeitszyklen auftreten, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Hysterese von Formgedächtnisschichtverbunden nach der Herstellung und nach einer bestimmten Anzahl von Arbeitszyklen gemessen. Untersucht wurde die Ermüdung von zwei Verbunden. Zum einen ein Verbund, bestehend aus einer $Ti_{51,8}Ni_{32,1}Cu_{16,1}$ -Schicht und einem thermisch oxidierten, 180 μm -dicken Si-Substrat und zum anderen ein Verbund, bestehend aus einer $Ti_{52,0}Ni_{19,8}Pd_{28,2}$ -Schicht, die ebenfalls auf einem 180 μm -dicken Si-Substrat abgeschieden wurde.

Die indirekte Erwärmung der Aktoren durch Wärmestrahlung im Messaufbau zur Messung der Auslenkung von Dünnschichtverbunden lässt die Messung von einer hohen Anzahl an Arbeitszyklen nicht zu. Stattdessen wurden auf den zu untersuchenden Biegebalken mit einem Nd:YAG-Laser entsprechend der Skizze in Abbildung 4.81 Leiterschleifen strukturiert, die es ermöglichen, die Aktoren direkt mit Strompulsen auszulenken. Die Strompulse wurden mit konstanter Frequenz durch die FG-Schicht geleitet, bis im Falle der $Ti_{51,8}Ni_{32,1}Cu_{16,1}$ -Schicht eine Zyklenzahl von 2000, und im Falle der $Ti_{52,0}Ni_{19,8}Pd_{28,2}$ -Schicht eine Zyklenzahl von 1000, 10000 und 100000 erreicht wurde. Nach den Strompulsen wurden Messzyklen durch indirekte Erwärmung mit 3 K/min durchgeführt, um die Änderung des Hystereseverlaufs über die Zyklenzahl zu dokumentieren.

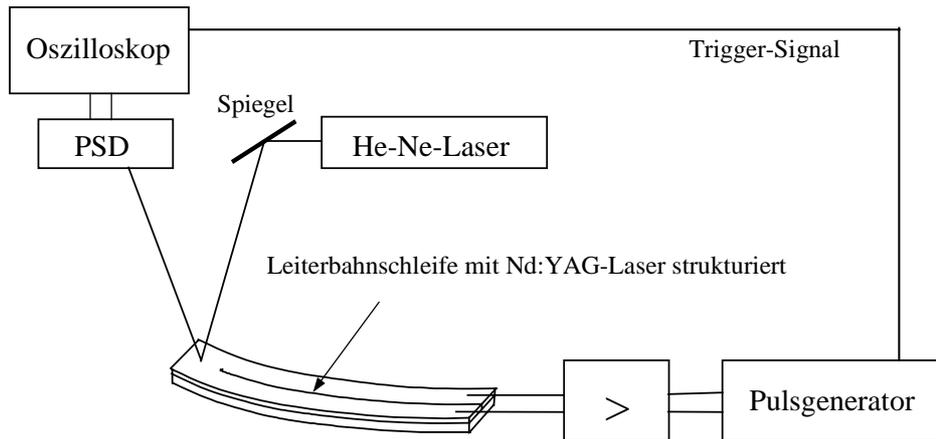


Abbildung 4.82: Prinzipskizze der Messanordnung zur Auslenkung von FG-Verbunden mit Strompulsen.

Die Zyklenzahl ist durch die gesamte zur Verfügung stehende Messzeit begrenzt. Die eingespeiste Wärme kann dabei nur über den Probenhalter aus Macor[®] und die Drehschiebedurchführung aus Stahl entweichen. Der Abkühlvorgang ist daher im Vergleich zu Anwendungen im Mikrometermaßstab in kühlend wirkender Umgebung sehr langsam. Ti(Ni,Cu)-Schichten mit einer Phasenumwandlung knapp über Raumtemperatur lassen deshalb nur sehr niederfrequente Pulsfolgen von 0,005 Hz zu. Dagegen konnte der Verbund mit der $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ -Schicht aufgrund der höheren Umwandlungstemperaturen mit einer Frequenz von 0,05 Hz betrieben werden. Für die Messung von 10^6 Zyklen wäre aber bereits eine Messzeit von einem Monat erforderlich. Abbildung 4.82 zeigt die Pulsform und die Auslenkungskurve in Einheiten der gemessenen PSD-Spannung. Die Pulshöhe von 5,6 V wurde zur deutlicheren Darstellung im Diagramm niedriger dargestellt. Die Beobachtung des PSD-Signalverlaufs ermöglicht die Einstellung der optimalen Pulsform. Zu niedrige Pulsspannungen führen nur zu einer partiellen Transformation, während zu große Pulse zu einer Sättigung des PSD-Signals führen und dadurch eine vollständige Rücktransformation bis zum nächsten Spannungspuls verhindern.

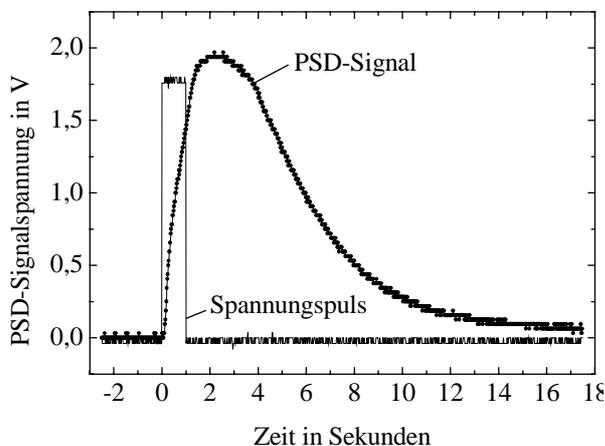


Abbildung 4.82: Spannungspulsform zum Wärmeeintrag in die FG-Schicht und PSD-Signal als Ausdruck der Auslenkung des FG-Aktors mit $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ -Schicht in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Aktoren besitzen eine Leiterbahnlänge von 30 mm und eine Leiterbahnbreite von 1,5 mm. Die Schichtdicke der Leiterbahn bzw. der laserstrukturierten Formgedächtnisschicht beträgt im Falle der $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht 1,9 μm und im Falle der $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ -Schicht 4,1 μm . Beide Verbunde wurden vor der Messung bei 650°C eine Stunde lang gegläht.

Abbildung 4.83 zeigt den 3. Messzyklus der Schichtspannung in der $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur sowie einen weiteren Messzyklus nach 2000 Spannungspulsen. Der Verbund lässt nach 2000 Transformationen keinerlei Veränderung erkennen. Sowohl die Übergangstemperaturen als auch die Spannungsdifferenz zwischen Austenit- und Martensitzustand sind stabil. Aufgrund der niederfrequenten Pulsfolge zur Erwärmung der Schicht wurde auf höhere Zyklenzahlen verzichtet.

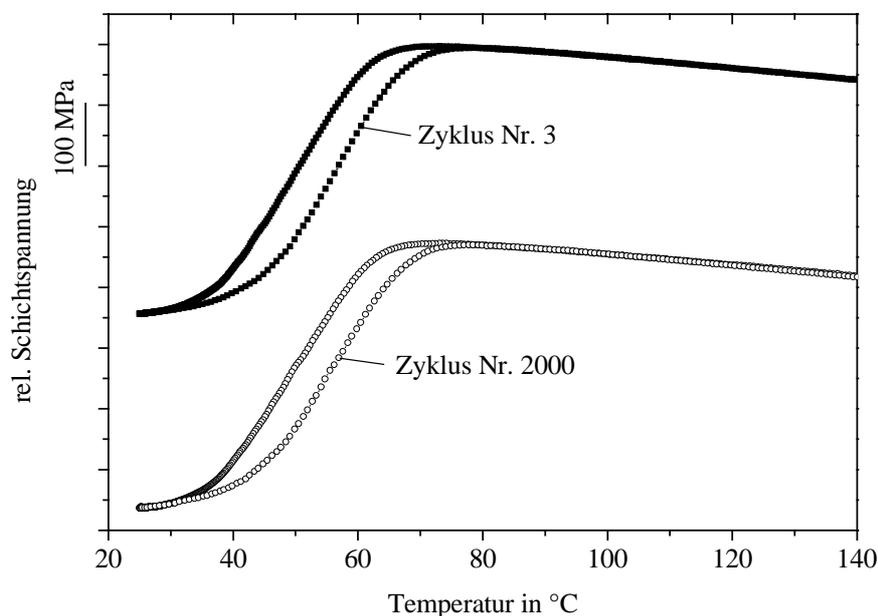


Abbildung 4.83: Spannung-Temperatur-Kurven einer $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht auf einem Si-Substrat der Dicke 180 μm , gegläht bei 650°C/1h. Abgebildet ist der 3. Messzyklus sowie ein weiterer Messzyklus nach 2000 Spannungspulsen. Die Kurven wurden zur besseren Unterscheidung in der y-Richtung gegeneinander verschoben.

Die relativ hohen Übergangstemperaturen von $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ -Schichten erlauben höhere Zyklenzahlen und damit die Untersuchung der Ermüdungserscheinungen nach bis zu 10^5 Transformationen durch direkte Erwärmung mit Spannungspulsen. Der Verlauf der Spannungsdifferenz $\Delta\sigma$ in Abhängigkeit von der logarithmisch aufgetragenen Zyklenzahl N in Abbildung 4.84 zeigt, dass mit den ersten Transformationen die Werte von $\Delta\sigma$ deutlich absinken. Während aber nach 1000 Spannungspulsen noch eine signifikante Abnahme der Effektgröße zu erkennen ist, bleibt diese nach 10^4 und 10^5 Zyklen weitgehend stabil. Andere Messgrößen wie Übergangstemperaturen und Hysteresebreite zeigen keine Veränderung mit der Zyklenzahl.

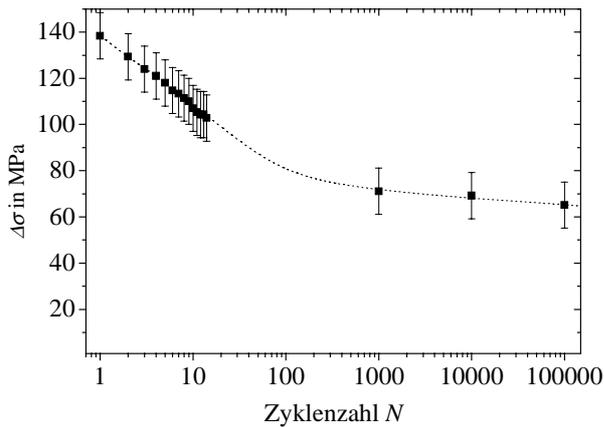


Abbildung 4.84 Spannungsdifferenz $\Delta\sigma$ zwischen Austenit- und Martensitzustand in Abhängigkeit von der Zyklenzahl N eines FG-Verbundes aus $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ -Schicht und Si-Substrat.

Die abgebildeten Resultate der Zyklen 1-14, 1000, 10000 und 100000 wurden indirekt mit 4 K/min gemessen. Die dazwischen liegenden Zyklen wurden mittels direkter Heizung durch Spannungspulse durchlaufen.

4.4.10.1 Ermüdung der Verbunde durch Oxidation

Formgedächtnisverbunde müssen zur Leistung von Arbeit Temperaturschwankungen durchlaufen. Während die zyklische Belastung zwischen Raumtemperatur und 150°C bei den $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schichten auch nach 2000 Zyklen keine Abnahme der Effektgröße bewirkt, kann die Überhitzung der Verbunde auf über 200°C schließlich zum Versagen eines Aktors führen. Um die Abnahme der Effektgröße quantitativ zu erfassen, wurde ein Verbund aus einer $1,9\ \mu\text{m}$ dicken $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht auf einem Mo-Substrat der Dicke $50\ \mu\text{m}$ bei Raumluft eine Stunde und anschließend 10 Stunden lang bei 250°C geblüht. Vor und nach den Glühungen wurde die Spannung-Temperatur-Kurve gemessen. Danach wurde derselbe Aktor eine Stunde, 10 und 100 Stunden lang bei 300°C unter Raumluft geblüht. Abbildung 4.85 zeigt die Spannungsdifferenz zwischen Martensit und Austenit nach den Glühungen relativ gegenüber der zu Beginn gemessenen Effektgröße.

Die Ergebnisse in Abbildung 4.85 zeigen, dass bereits bei 250°C die Effektgröße mit der Zeit messbar, im logarithmischen Maßstab nahezu linear, abnimmt. Allerdings bleiben die anderen Messgrößen wie die Hysteresebreite und die Übergangstemperaturen konstant. Die

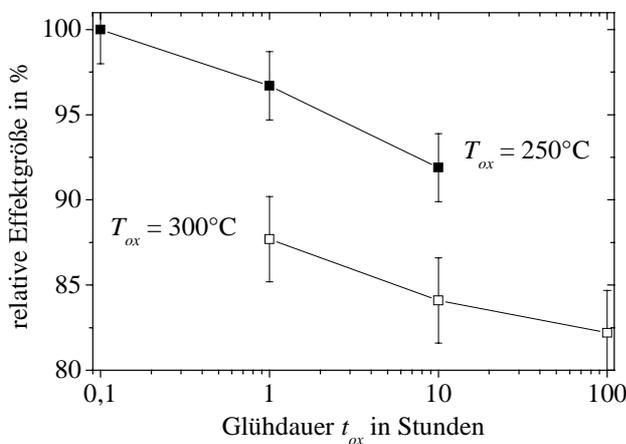


Abbildung 4.85: Relative Spannungsdifferenz $\Delta\sigma$ zwischen Austenit- und Martensitzustand in Prozent in Abhängigkeit von der Glühdauer t_{ox} einer $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht. 100 % entsprechen dem Messwert zu Beginn der Glühungen.

Oberfläche der $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht wird mit zunehmender Glühdauer zunächst goldfarben. Nach einer Glühdauer von 100 Stunden bei 300°C verfärbt sich die Oberfläche schließlich blau. Die Dicke der Oxidschicht nach einer Glühdauer von 100 Stunden beträgt nach der Augertiefenprofilanalyse etwa 80 nm.

Die Messergebnisse deuten auf einen reinen Oberflächeneffekt hin. Darüber hinaus deutet der in Abbildung 4.86 dargestellte lineare Abfall auf ein diffusionsabhängiges Gesetz hin. Die Effektgröße nimmt offensichtlich ab, weil der Volumenanteil an Formgedächtnislegierung durch Oxidation in gleichem Maße abnimmt.

4.5 Herstellung von mehrlagigen Schichtsystemen

Prinzipiell genügen für die Funktion eines Formgedächtnisverbundes zwei Schichten. Zum einen das Substrat und zum anderen die Formgedächtnisschicht. Der Einsatz der Verbunde in konkreten Anwendungen erfordert indes noch weitere Schichten, um die absolute Auslenkung festzulegen, um das Substrat von der Schicht elektrisch zu isolieren oder die Schicht vor Korrosion in aggressiver Umgebung zu schützen.

4.5.1 Einstellung des Arbeitspunktes von Formgedächtnisaktoren

Die Spannung-Temperatur-Kurven der verschiedenen Legierungen in Kapitel 4.4 sind im Wesentlichen hinsichtlich der relativen Spannungsänderungen bei der martensitischen Transformation untersucht worden. In Mikrosystemen ist in der Regel aber auch die absolute Auslenkung von Bedeutung. Diese Auslenkung hängt bei einem Verbund aus Formgedächtnisschicht und Substrat nicht von den Abscheidebedingungen ab, sofern der Verbund während der Abscheidung nicht geglüht wird, um direkt kristalline Schichten aufwachsen zu lassen. Die Kristallisationsglühung nach der Abscheidung führt vielmehr dazu, dass der Spannungszustand im Verbund und damit dessen Auslenkung von den thermischen Spannungen aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten bestimmt wird. Ist die Kristallisationstemperatur der Formgedächtnislegierung durch die Definition der Transformationseigenschaften festgelegt, so kann der absolute Auslenkungszustand nur noch durch die Erweiterung des FG-Verbundes um eine weitere Schicht ohne Formgedächtniseffekt eingestellt werden.

Abbildung 4.86 zeigt die relative Auslenkung einer solchen Schichtkombination in Abhängigkeit von der Temperatur und, zum Vergleich, die Auslenkung-Temperatur-Kurve eines Verbundes ohne die zusätzliche Schicht. Bis auf den ergänzten Beschichtungsvorgang haben beide Verbunde den gleichen Herstellungsprozess durchlaufen. Die Anordnung der beiden Kurven der relativen Auslenkung in Abbildung 4.86 ergibt sich aus der Extrapolation der Tangenten bis zur Glühtemperatur von 600°C . Bei der Zusatzschicht handelt es sich um eine $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_{52}$ -Schicht, die keine martensitische Transformation oberhalb Raumtemperatur zeigt. Diese Schicht liegt also immer im Austenit-Zustand vor und ergänzt damit das Auslenkungsverhalten des einfachen Formgedächtnisverbundes durch einen zusätzlichen Bimetalleffekt. $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_{52}$ wurde ausgewählt, weil diese Legierung im Vergleich zur

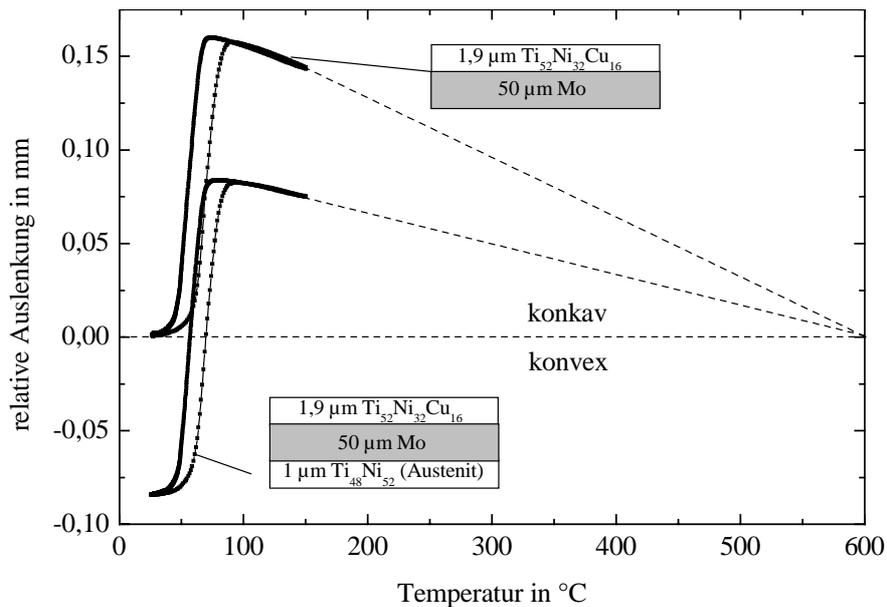


Abbildung 4.86: Auslenkung-Temperatur-Kurven zweier $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}/\text{Mo}$ -Verbunde. Vor der einstündigen Glühung bei 600°C wurde eines der Substrate auf der Rückseite mit $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_{52}$ beschichtet.

$\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten und vergleichbaren Elastizitätsmodul besitzt und dadurch eine einfache Konzeption des FG-Verbundes erlaubt. Die Abbildung zeigt, dass durch die Beschichtung der Substratrückseite mit einer TiNi-Schicht, die halb so dick ist wie die aktive TiNiCu-Schicht, auch die Steigung der Auslenkung-Temperatur-Kurve oberhalb der Martensitstarttemperatur M_s halbiert wird. Gleichzeitig verschiebt sich auch die absolute Auslenkung um die halbe Effektgröße. Die Größe des Formgedächtniseffektes bleibt unberührt, da das Mo-Substrat eine hohe Steifigkeit besitzt und daher von beiden Schichten nur in die eine oder in die andere Richtung ausgelenkt werden kann. Die Verschiebung der Aktorauslenkung um die halbe Effektgröße führt im Verlauf der martensitischen Transformation zu einem Krümmungswechsel des FG-Verbundes von konkav nach konvex. Besonders deutlich ist der Wechsel der Krümmung in Schicht-Substrat-Verbunden mit einer $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht der Dicke $10\ \mu\text{m}$ auf einem Mo-Substrat der Dicke $25\ \mu\text{m}$ und einer $5\ \mu\text{m}$ dicken rückseitigen Schicht aus $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_{52}$. In diesem Verbund wechselt der Krümmungsradius von $15\ \text{mm}$ (konkav) auf $10\ \text{mm}$ (konvex).

Besitzt die rückseitige Schicht die gleiche Dicke wie die Formgedächtnisschicht, so lässt sich der Bimetallanteil vollständig kompensieren. Abbildung 4.87 zeigt den Verlauf der relativen Auslenkung eines $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}/\text{Mo}$ -Verbunds in Abhängigkeit von der Temperatur mit und ohne ergänzender, rückseitiger Schicht. Die beiden abgebildeten Kurven sind bezüglich der y-Achse willkürlich verschoben, um die resultierende Effektgröße besser vergleichen zu können. Die Zusatzschicht besteht hier aus einer $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ -Schicht, die nach der Auslenkungsmessung des $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}/\text{Mo}$ -Verbundes ohne weitere Glühung aufgetragen wurde. Diese Schicht ist demnach noch im amorphen Zustand und zeigt keinen

Formgedächtniseffekt. Der Verlauf der Auslenkung des Dreischichtsystems zeigt im Gegensatz zum Messverlauf des Zweischichtsystems eine mit der Temperatur monoton steigende Kurve mit einer leichten Überkompensation des Bimetalleffekts. Der für elektrische Schalter ungeeignete Zickzackverlauf der Auslenkung von Zweischichtsystemen entfällt hier vollständig.

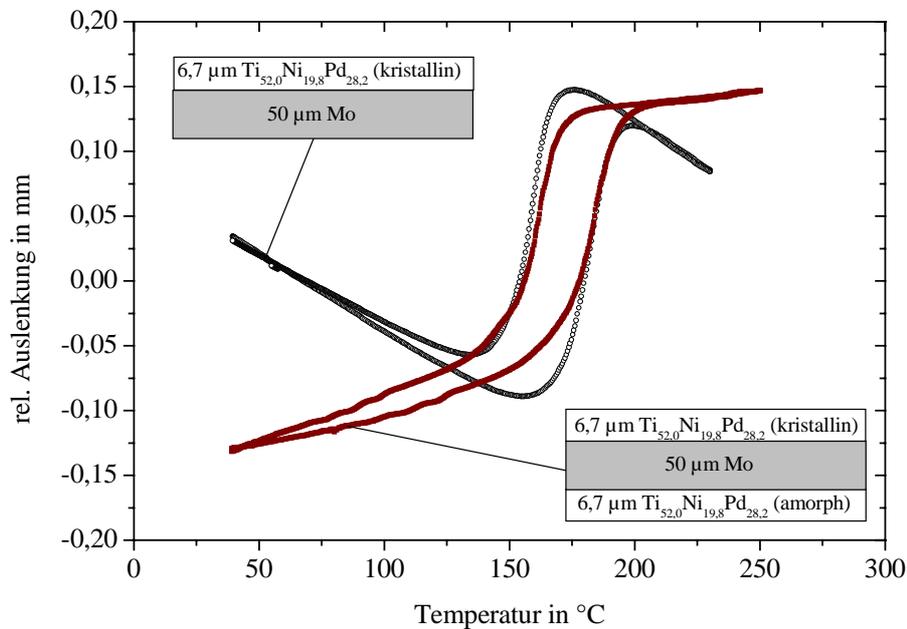


Abbildung 4.87: Auslenkung-Temperatur-Kurven eines $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}/\text{Mo}$ -Verbunds vor und nach einer Beschichtung der Substratrückseite mit einer amorphen $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ -Schicht. Der Verbund wurde zuvor bei 700°C eine Stunde lang geglüht.

4.5.2 Herstellung von Aktoren in Kompatibilität zur Mikroelektronik

Als wesentliches Ziel dieser Arbeit galt es, ein rationelles Herstellungsverfahren zu finden, um Mikroaktoren mit Formgedächtniseffekt kostengünstig anzufertigen. Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Verbunde erfüllen diese Bedingung nur zum Teil, da die Strukturierung von FG-Verbunden seriell mittels Laserschneidens erfolgte und so gefertigte Verbunde noch mit der zugehörigen Elektronik auf Si-Basis verbunden werden müssen.

Eine Möglichkeit die Verbunde sowohl mit der Si-Technik zu verbinden als auch die photolithographische Ätztechnik zur Strukturierung der Aktoren zu verwenden besteht darin, Schicht und Substrat gleichermaßen mit dem Magnetron-Sputterverfahren herzustellen. Wegen des hohen Elastizitätsmoduls von Mo ist auch bei annähernd gleichen Schichtdicken von FG-Schicht und Mo mit einem signifikanten Effekt zu rechnen. Abbildung 4.88 zeigt einen solchen Verbund, der durch elektrische Kontaktierung mittels Strompulsen ausgelenkt werden kann. Als Opferschicht wurde eine 300 nm-dicke FeCo-Schicht verwandt, auf die mit Schattenmaskentechnik $2\ \mu\text{m Ti}_{48,6}\text{Ni}_{51,4}$, $5\ \mu\text{m Mo}$ und $5\ \mu\text{m Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ abgeschieden wurden. Die $\text{Ti}_{48,6}\text{Ni}_{51,4}$ -Schicht ist oberhalb Raumtemperatur im Austenitzustand und dient,

wie in Abschnitt 4.5.1 beschrieben, der Erzeugung einer Vorspannung, um den Aktor auf das Substrat herunterzuziehen, solange die $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schicht sich im Martensitzustand befindet. Im Austenitzustand ist die $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schicht aufgrund der größeren Schichtdicke die dominierende Schicht und zieht den Aktor nach oben.

Die Opferschicht wurde noch vor der Glühung zur Kristallisation bei 650°C aufgelöst, da im umgekehrten Fall der Aktor sich nicht vom Substrat ablösen ließ. Die Ergebnisse zur Untersuchung von Diffusionsprozessen zwischen benachbarten Schichten in Abschnitt 4.5.3 lassen erkennen, dass bei der Glühung Ti in die FeCo-Schicht diffundieren kann und somit eine Passivierungsschicht aus TiO_2 an der Oberfläche erzeugt wird, die die Auflösung der Opferschicht verhindert.

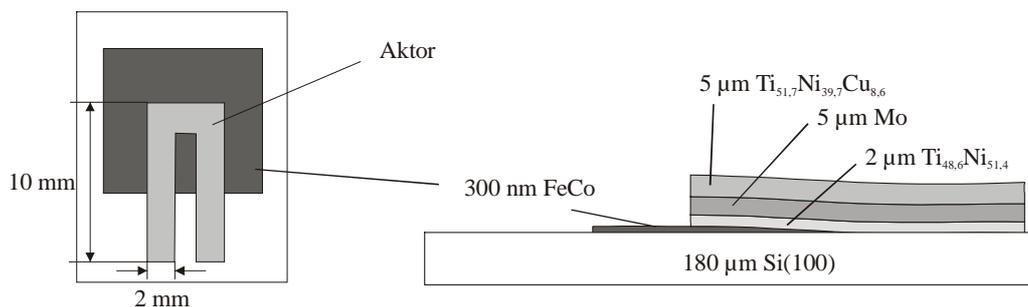


Abbildung 4.88: Skizze eines mit Schattenmaskentechnik strukturierten Doppelbiegebalkens.

Die Abbildungen 4.89 und 4.90 zeigen den in Abbildung 4.88 skizzierten Verbund nach der Glühung im ebenen und im ausgelenkten Zustand. Die Auslenkung wurde durch die Kontaktierung mit einer 1,5 V-Batterie erreicht. Der Widerstand des Verbundes beträgt $1,4 \Omega$. Der elektrische Widerstand der FG-Verbunde kann durch die elektrische Isolation der FG-Schicht von der Mo-Schicht weiter reduziert werden. Exemplarisch wurde ein $25 \mu\text{m}$ dickes Mo-Substrat von beiden Seiten mit einer $1 \mu\text{m}$ dicken SiO_2 -Schicht durch Hochfrequenz-Sputtern beschichtet. Anschließend wurde eine $7,5 \mu\text{m}$ dicke $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht aufgetragen und bei 600°C eine Stunde lang geglüht. Wird der FG-Verbund auf der Schichtseite kontaktiert, so beträgt der elektrische Widerstand 3Ω . Mit einer Spannungsquelle lässt sich der Aktor gemäß den Abbildungen 4.91 und 4.92 auslenken,

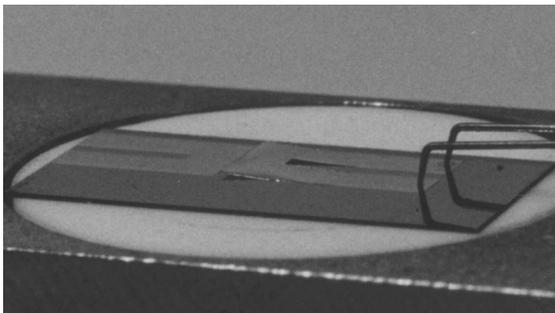


Abbildung 4.89: FG-Verbund nach Abbildung 4.88, die $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schicht ist martensitisch.

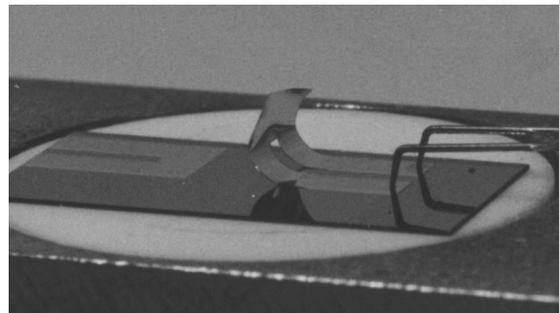


Abbildung 4.90: FG-Verbund nach Abbildung 4.88, die $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schicht ist austenitisch.

solange die angelegte Spannung nicht den Grenzwert für einen Spannungsdurchschlag durch die Isolationsschicht überschreitet. Bei dem in Abbildung 4.91 abgebildeten Aktor war die Grenzspannung bei 4 V erreicht. Nach der Überschreitung war eine elektrische Verbindung entstanden, die den Strom über das Mo-Substrat leitete.

Der Versuch zeigt, dass es möglich ist, FG-Aktoren mit metallischen Substraten herzustellen,

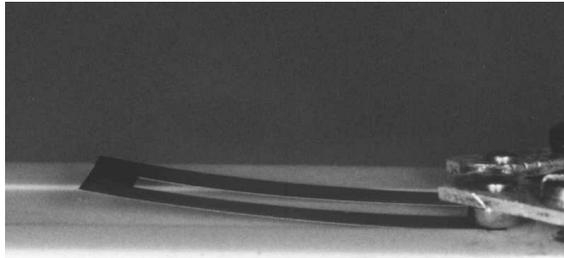


Abbildung 4.91: Doppelbiegebalken mit der Schichtfolge $\text{SiO}_2 / \text{Mo} / \text{SiO}_2 / \text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ und den Schichtdicken $1 \mu\text{m} / 25 \mu\text{m} / 1 \mu\text{m} / 8 \mu\text{m}$. Die $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht ist martensitisch.

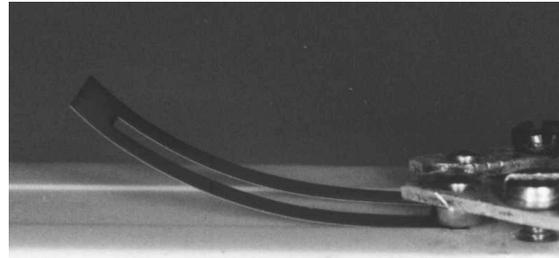


Abbildung 4.92: Doppelbiegebalken gemäß Abbildung 4.91. Die $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht ist austenitisch.

die durch Joule'sche Wärme angesteuert werden, bei denen der elektrische Strom aber allein durch die FG-Schicht fließt. Die Übertragung dieser Schichtfolge auf vollständig durch das Sputterverfahren abgeschiedene FG-Verbunde ist allerdings nur möglich, wenn die Strukturierung photolithographisch erfolgt. Die elektrische Isolation zwischen metallischen Schichten in FG-Aktoren ist bei alleiniger Verwendung von Schattenmasken nicht möglich. Insgesamt zeigen die in diesem Abschnitt dargestellten Experimente, dass die Herstellung von FG-Verbunden kompatibel zu Batchprozessen ist, in denen die Aktoren parallel strukturiert und kontaktiert werden können.

4.5.3 Untersuchung von Diffusionsprozessen zwischen benachbarten Schichten

Damit die im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Schichtverbunde funktionieren können, müssen die an die Formgedächtnisschichten angrenzenden Schichten ihre Funktion als Opferschicht, Isolationsschicht oder Schutzschicht auch dann erfüllen, wenn die Verbunde zur Kristallisation der Formgedächtnisschichten nach der Abscheidung gegläht werden.

Um festzustellen, wie die angrenzenden Schichten miteinander reagieren, wurden zwei Schichtsysteme mit einer Folge von verschiedenen dünnen Schichten hergestellt (Abbildung 4.93). Mithilfe dieser Schichtsysteme sollte untersucht werden, ob die Opferschichten Au und FeCo, die Verbundschicht Mo, die elektrische Isolationsschicht SiO_2 und die Schutzschicht Cr ihre Funktion auch nach der Glühung noch erfüllen können.

Die Resultate der Augerelektrorentiefenprofilanalyse sind in Abbildung 4.94 bis 4.97 dargestellt. Wegen des durch den Ionenstrahl verursachten Abtragprofils sind die Übergänge von tiefer liegenden Schichten weniger deutlich ausgeprägt als die Übergänge von Schichten nahe der Oberfläche. Die genaue absolute Zusammensetzung der Schichten kann den

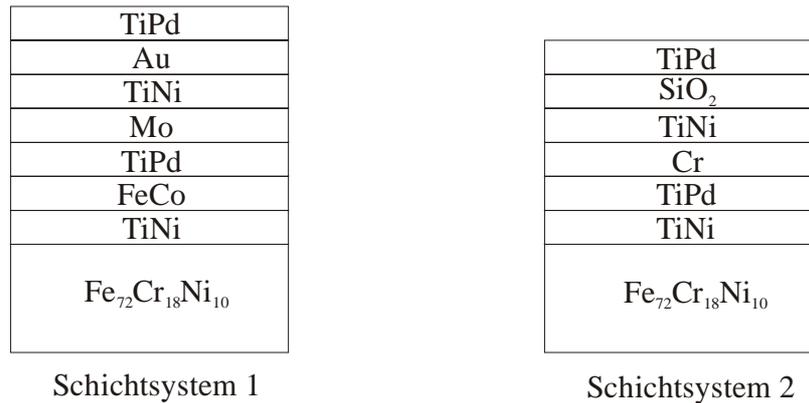


Abbildung 4.93: Mehrlagige Schichtsysteme, abgeschieden auf $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substraten. Die Schichtdicke der einzelnen Lagen betrug im Mittel ca. 30 nm.

Analysen nicht entnommen werden. Die abgebildeten Diagramme geben vielmehr Verschiebungen der Stöchiometrie aufgrund von Diffusionsprozessen wieder.

Abbildung 4.94 zeigt zunächst das Tiefenprofil des Schichtsystems 1 nach der Abscheidung, das heißt noch vor der Glühung. Hier sind die ca. 30 nm dicken Schichten noch deutlich in ihrer Ursprungszusammensetzung voneinander zu unterscheiden. Nach der Glühung bei 600°C sind folgende Veränderungen in Abbildung 4.95 deutlich zu erkennen:

1. Die Au-Schicht stellt kein Hindernis für die Ti- und Ni-Atome dar. Besonders der Ti-Gehalt ist über die Au-Schicht hinweg konstant.
2. Ni diffundiert auch durch die FeCo-Schicht zur Ti-Pd-Schicht und bildet eine Ti(Ni,Pd)-Phase.
3. Pd-Atome sind zu groß und haben eine zu geringe Triebkraft, um größere Diffusionswege zurückzulegen.
4. Die Affinität von Mo und FeCo gegenüber den TiNi- bzw. TiPd-Schichten ist gering. Sowohl die Mo- als auch die FeCo-Schicht behalten ihre Stöchiometrie. Das $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substrat nimmt an den Diffusionsprozessen ebenfalls nicht teil.

Abbildung 4.96 zeigt das Tiefenprofil von Schichtsystem 2 vor der Glühung. Auch hier ist vor der Glühung noch die Struktur der einzelnen Schichten erkennbar. Nach der Glühung bei $600^\circ\text{C}/1\text{h}$ sind folgende Veränderungen in Abbildung 4.97 erkennbar:

1. Die Ni-Diffusion wird durch die SiO_2 -Schicht vollständig unterbunden. Ti-Atome mischen sich dagegen mit der SiO_2 -Schicht.
2. Die aneinander grenzenden Schichten TiNi und TiPd vermischen sich zu Ti(Ni,Pd).
3. Die Oberflächenoxidschicht des $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substrats zieht Ti aus der TiNi-Schicht.
4. Die Cr-Schicht bleibt von Diffusionsprozessen unberührt.

Hinsichtlich der Funktion der Opferschichten ergeben sich nun folgende Konsequenzen:

Au ist als Opferschicht nicht zu empfehlen, wenn die Verbunde vor dem Auflösen der Au-Schicht gegläht werden müssen. Selbst nach einer Glühung bei 500°C wurde bereits ein nicht

zu vernachlässigender Anteil von Ti in der Au-Schicht gefunden (ohne Abbildung). Die Ergebnisse der Tiefenprofile um die FeCo-Schicht haben zwar ergeben, dass die betreffende Schicht auch nach der Glühung erhalten blieb, es hat sich aber auch gezeigt, dass Ni-Atome die FeCo-Schicht einfach durchqueren, um sich auf der anderen Seite mit der TiPd-Schicht durchmischen zu können. Es liegt nahe, dass auch die Ti-Atome die FeCo-Schicht durchqueren. Ist dies der Fall, so lässt sich mit dieser Beobachtung die Tatsache erklären, dass sich geglühte Schichtverbunde mit FeCo-Opferschicht mit 10 %iger Salpetersäure nicht vom Substrat ablösen lassen. Diffundiert Ti durch die FeCo-Schicht, so bildet sich eine schützende TiO_2 -Schicht an der Oberfläche und der Ätzprozess kommt zum Erliegen. Prinzipiell scheint die Verwendung von FeCo aber möglich zu sein, wenn die Schutzschicht durch eine Säure abgeätzt wird, die stark genug ist, um die dünne TiO_2 -Oberfläche auf der Opferschicht zu beseitigen, aber zu schwach ist, um die TiNi-Schicht wesentlich zu beschädigen.

Die Diffusionssperrwirkung von Mo und Cr konnte bei der gewählten Schichtfolge nicht bewiesen werden. Angesichts des geringen Ti- und Ni-Anteils in den jeweiligen Schichten kann aber davon ausgegangen werden, dass Cr als Schutzschicht vor Korrosion und Mo sowie $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ als „Substrat“-Schichten verwendet werden können.

Die für den Aktor in Abbildung 4.91 verwendeten, mit dem Sputterverfahren abgeschiedenen SiO_2 -Schichten konnten ihre Isolationswirkung erfüllen, weil auch das eindiffundierte Ti in Form von TiO_2 elektrisch isolierend wirkt. Soll die Ti-Diffusion unterbunden werden, so ist die SiO_2 -Schicht noch vor der Beschichtung mit TiNi einer Glühbehandlung zu unterziehen, damit die Diffusionssperrwirkung der thermisch oxidierten Si-Wafer-Oberfläche erreicht wird (Abbildung 4.79).

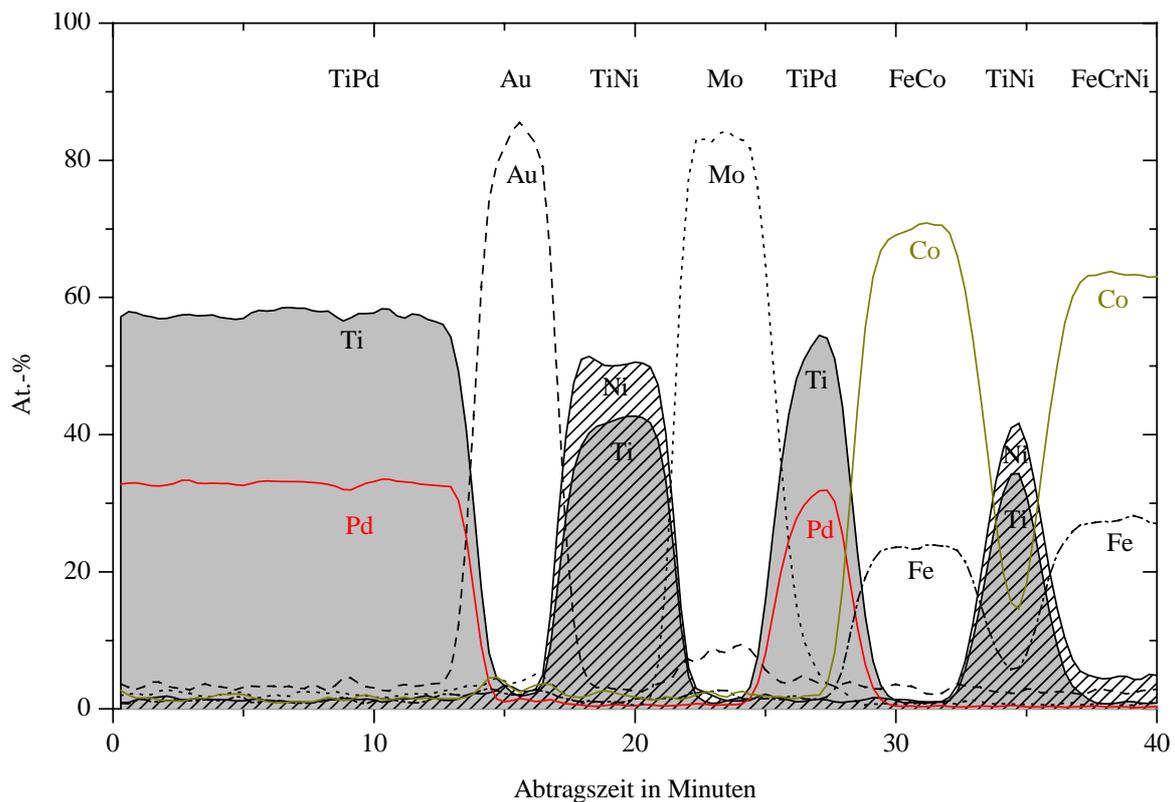


Abbildung 4.94: Augerelektrentiefenprofilanalyse des Schichtsystems 1 nach der Abscheidung beziehungsweise vor der einstündigen Glühung bei 600°C. Der Ti-Gehalt wird durch eine graue und der Ni-Gehalt durch eine schraffierte Fläche hervorgehoben. Da Cr in die Analyse nicht aufgenommen wurde, ist das $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ -Substrat, rechts im Bilde, nicht korrekt wiedergegeben.

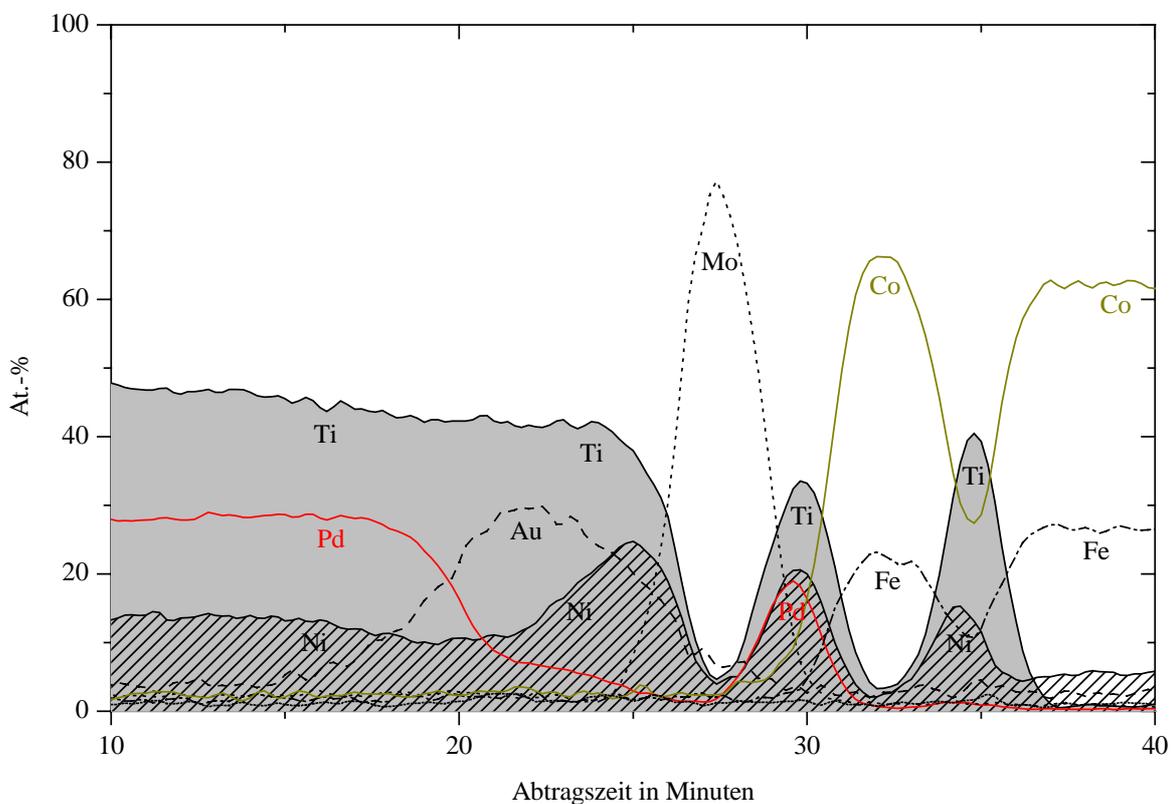


Abbildung 4.95: Augerelektrentiefenprofilanalyse des Schichtsystems 1 nach der einstündigen Glühung bei 600°C. Der Ti-Gehalt wird durch eine graue und der Ni-Gehalt durch eine schraffierte Fläche hervorgehoben.

4.5 Herstellung von mehrlagigen Schichtsystemen

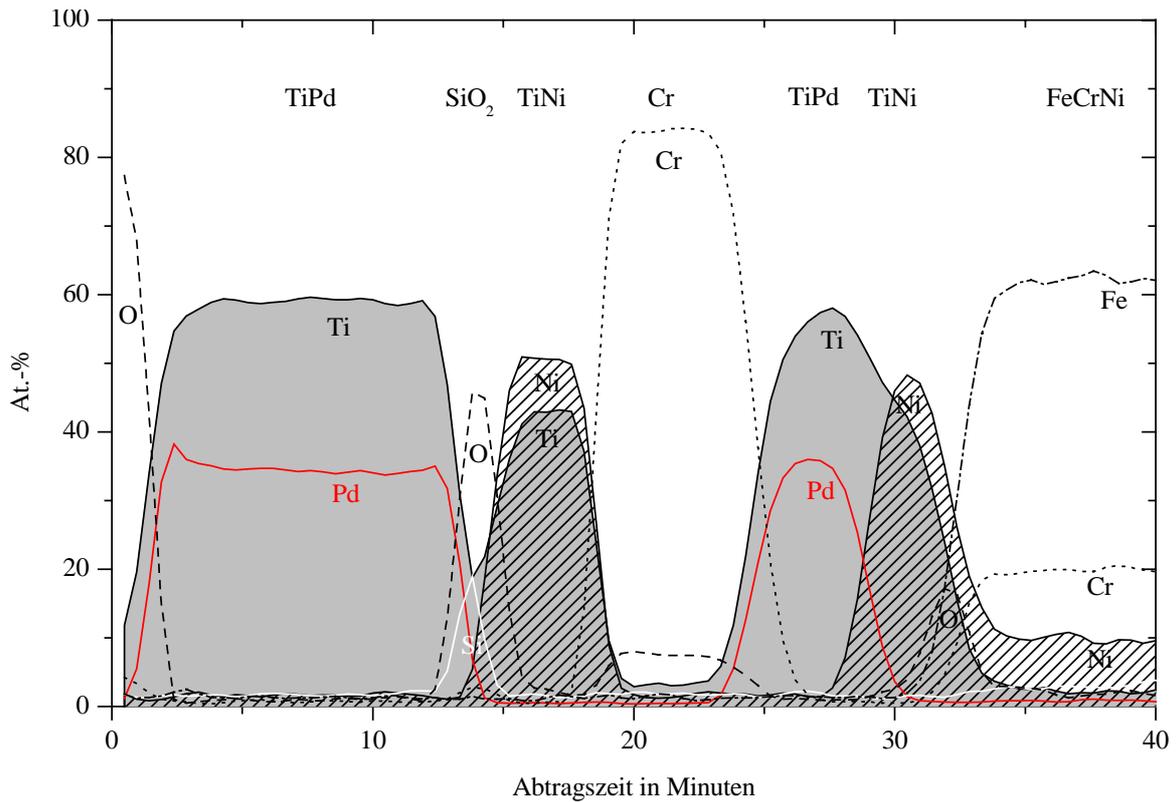


Abbildung 4.96: Augerelektrentiefenprofilaufnahme des Schichtsystems 2 nach der Abscheidung beziehungsweise vor der einstündigen Glühung bei 600°C. Der Ti-Gehalt wird durch eine graue und der Ni-Gehalt durch eine schraffierte Fläche hervorgehoben.

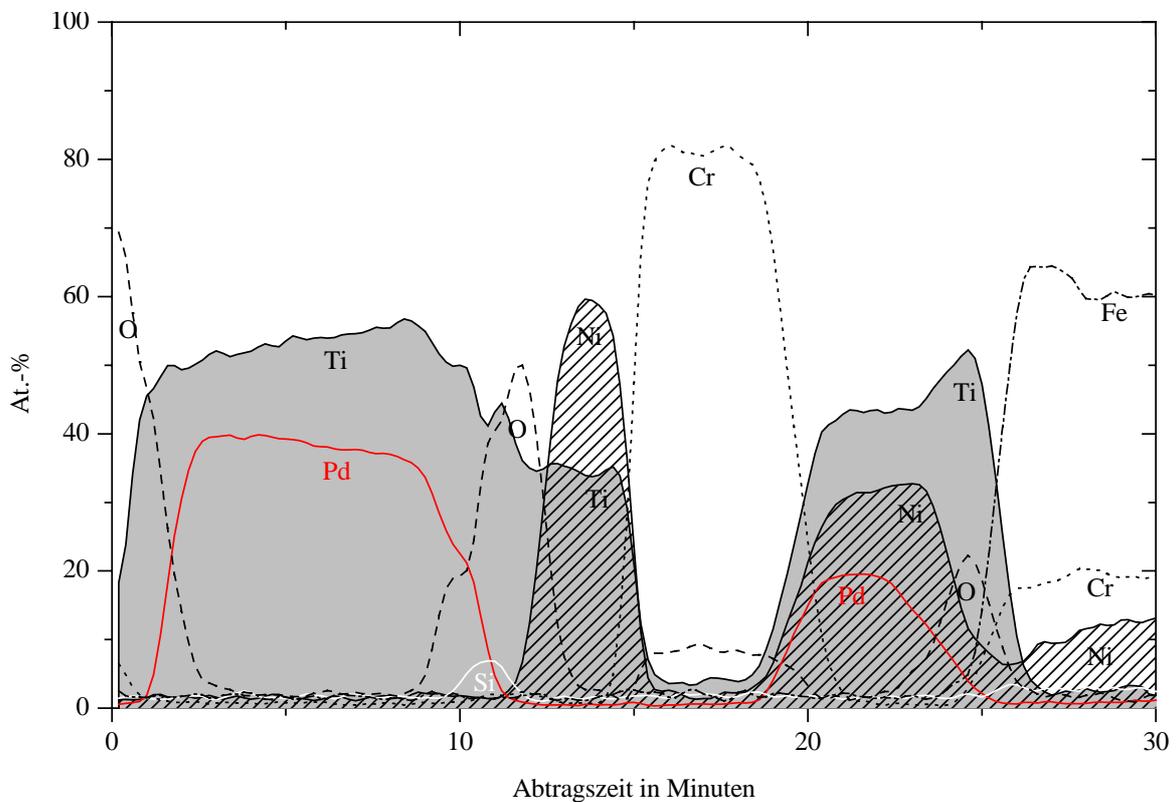


Abbildung 4.97: Augerelektrentiefenprofilaufnahme des Schichtsystems 2 nach der einstündigen Glühung bei 600°C. Der Ti-Gehalt wird durch eine graue und der Ni-Gehalt durch eine schraffierte Fläche hervorgehoben.

4.6 Berechnungen zum optimierten Aktordesign

Im Folgenden steht die Konzeption eines optimierten Formgedächtnisverbundes im Zentrum der Untersuchungen. Dargestellt werden Berechnungen zu einer spannungsoptimierten Aktorform sowie zur Optimierung des Arbeitsvermögens. Mit FEM-Berechnungen werden schließlich die Eigenschaften verschiedener Membranen aus Formgedächtnisverbunden analysiert.

4.6.1 Bestimmung einer spannungsoptimierten Aktorform

Wirkt an der Spitze eines einseitig eingespannten Biegebalkens ein äußeres Drehmoment M , so ergibt sich über die gesamte Balkenlänge eine homogene Spannungsverteilung und damit eine kreisförmige Form der Biegelinie (vgl. Abbildung 4.98). Für die Koordinate y senkrecht zur Balkenebene ergibt sich für kleine Auslenkungen der Verlauf

$$y_M = 6 \frac{M \cdot x^2}{E \cdot b_B \cdot h_B^3} \quad (19)$$

mit der Balkendicke h_B , dem Elastizitätsmodul E und der konstanten Balkenbreite b_B [Hüt89]. Diese Auslenkungsform des Aktors entspricht der gleichmäßigen Krümmung durch eine Schicht, die eine Spannung auf ein Substrat überträgt.

Der Verlauf der Auslenkung eines einseitig eingespannten Biegebalkens der Länge l_B , auf dessen Ende eine Kraft F in y -Richtung wirkt, hat dagegen die Funktion

$$y_F = 2 \frac{F \cdot x^2}{E \cdot b_B \cdot h_B^3} (3l_B - x) \quad (20)$$

Bei dieser Auslenkungsform ist die Spannung im Aktor eine lineare Funktion der x -Koordinate mit dem Maximalwert an der Einspannung und dem Wert null am freien Ende, an dem die Kraft F angreift [Hüt89]. Damit unabhängig von der wirkenden Kraft die Spannung im Aktor lateral homogen verteilt ist, muss die Breite des Aktors $b_B(x)$ so variiert werden, dass sich auch bei einer angreifenden Kraft anstelle eines Drehmoments eine kreisförmige Auslenkungsform ergibt. Hierzu genügt es nicht, den Faktor $(3l_B - x)$ in Gleichung (20) durch eine entsprechende Variation der Breite b_B zu kompensieren. Stattdessen muss die Integralrechnung zur Bestimmung der Biegelinie bereits die x -Abhängigkeit der Breite berücksichtigen. Eine einfache Überlegung führt jedoch zum gleichen Resultat: Wenn eine äußere Kraft am Ende eines einseitig eingespannten Biegebalkens angreift, so sinkt das dadurch entstehende Drehmoment von einem konstanten maximalen Wert an der Einspannung auf den Wert null am freien Ende des Balkens. Um diese lineare Abhängigkeit zu kompensieren, muss die Breite ebenfalls von einem konstanten Wert auf den Wert null an der Balkenspitze reduziert werden. Dabei entsteht für den Aktor die Form eines gleichschenkligen Dreiecks (vgl. Abbildung 4.100).

Die dargestellte Aktorform ist jedoch lediglich für eine homogene Spannungsverteilung optimiert, nicht für eine homogene Temperaturverteilung. Wenn ein Aktor durch Joule'sche

Wärme aufgeheizt werden soll, so kommt es auf eine gleichmäßige Erwärmung an, die eine konstante Aktorbreite erfordert. Insgesamt muss also ein Kompromiss gefunden werden, welcher an die jeweilige Anwendung angepasst ist.

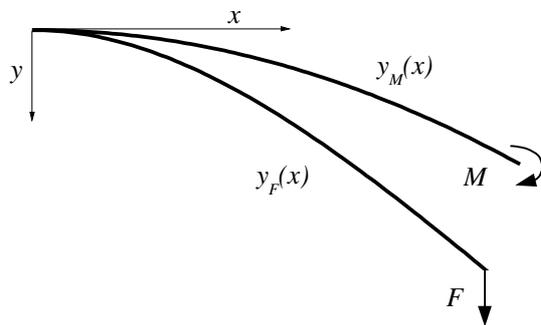


Abbildung 4.98: Auslenkungsformen eines einseitig eingespannten Biegebalkens bei angreifender Kraft und Drehmoment.

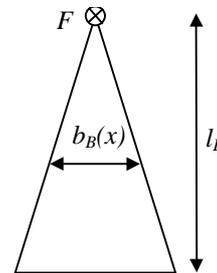


Abbildung 4.99: Aktorform für eine lateral homogene Spannungsverteilung bei angreifender Kraft F senkrecht zur Balkenebene.

4.6.2 Berechnung des Arbeitsvermögens aus der Energiedichte:

Bezüglich der untersuchten Schicht-Substrat-Verbunde in Kapitel 4.4 kann von einer homogenen Spannungsverteilung innerhalb der Formgedächtnisschicht ausgegangen werden. Für die Energiedichte w_{FG} der elastischen Energie in der FG-Schicht gilt dann

$$w_{FG} = \frac{1}{2} \frac{E_{FG}}{1 - \nu_{FG}} \varepsilon_{FG}^2 \quad (21)$$

mit dem Elastizitätsmodul E_{FG} , der Poissonzahl ν_{FG} und der Dehnung ε_{FG} . Demnach gilt für die elastische Energie der FG-Schicht

$$W_{FG} = \frac{1}{2} b_B \cdot l_B \cdot d_{FG} \frac{E_{FG}}{1 - \nu_{FG}} \varepsilon_{FG}^2 \quad (22)$$

b_B ist hier die Breite, l_B die Länge des Schichtverbunds und d_{FG} bezeichnet die Schichtdicke der FG-Schicht. Geht man von einem Verbund aus einer 2 μm dicken $\text{Ti}_{51,7}\text{Ni}_{39,7}\text{Cu}_{8,6}$ -Schicht und einem Mo-Substrat der Dicke 50 μm aus, so sinkt die Schichtspannung in der FG-Schicht bei der martensitischen Transformation von $\sigma_A = 550 \text{ MPa}$ auf $\sigma_M = 150 \text{ MPa}$. Die Dehnung in der FG-Schicht ε_{FG} ändert sich dabei von 0,55 % auf 0,15 % unter der Annahme, dass der Elastizitätsmodul der FG-Schicht 100 GPa beträgt.

Die Änderung der elastischen Energiedichte beträgt demnach

$$\Delta w_{FG} = 1,1 \text{ J/cm}^3.$$

Für einen FG-Verbund mit der Breite $b = 3,5 \text{ mm}$ und einer Länge von 10 mm ergibt sich damit eine Änderung der elastischen Energie um

$$\Delta W_{FG} = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ J}.$$

Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Spannung und damit die Energiedichte in der FG-Schicht ab. Gleichzeitig jedoch steigt die elastische Energie des Substrats, das sich durch die

dicker werdende Schicht auch stärker krümmt. Aufgrund der zusätzlich auftretenden Inhomogenität in der Spannungsverteilung muss schließlich sowohl über die Schichtdicke als auch über die Substratdicke integriert werden. Die Spannung im Substrat ist eine lineare Funktion von z , wobei z die Koordinate senkrecht zur Substratebene darstellt. Die mittlere elastische Energiedichte \bar{w} von Schicht und Substrat berechnet sich damit zu

$$\bar{w} = \frac{1}{2d} \frac{(1-\nu)^d}{E} \int_0^d \sigma^2(z) dz. \quad (23)$$

mit der Dicke d , dem Elastizitätsmodul E und der Poissonzahl ν , jeweils von Schicht und Substrat.

Die Spannungsverteilungen $\sigma(z)$ von Schicht und Substrat ergeben sich aus dem Momentengleichgewicht sowie aus der Randbedingung für die Ausdehnung der Grenzschicht. Die entsprechenden Gleichungen zur Bestimmung der Spannungen sind in Anhang C aufgeführt. Von besonderem Interesse ist vor allem die Energiedichte von Schicht und Substrat in Abhängigkeit vom Dickenverhältnis von FG-Schicht und Substrat. Dabei ist letztlich die gesamte mittlere Energiedichte des FG-Verbundes von Bedeutung, da diese Größe entscheidend für das Arbeitsvermögen ist. Die gesamte mittlere elastische Energiedichte \bar{w}_{ges} berechnet sich aus den mittleren Energiedichten von Schicht \bar{w}_{FG} und Substrat \bar{w}_{Sub} nach der Gleichung

$$\bar{w}_{ges} = \frac{\frac{d_{FG}}{d_{Sub}} \bar{w}_{FG} + \bar{w}_{Sub}}{\frac{d_{FG}}{d_{Sub}} + 1}. \quad (24)$$

Das Arbeitsvermögen eines FG-Aktors lässt sich dann wie folgt aus der Energiedichte berechnen:

Ist der Aktor frei beweglich, so führt die Bimetallspannung zu einer minimalen mittleren elastischen Energiedichte \bar{w}_{min} des gekrümmten Verbundes. Wirken auf den Aktor äußere Drehmomente, die die Krümmung des Bimetalls eliminieren, so besitzt der Aktor eine höhere elastische Energiedichte \bar{w}_{max} und befindet sich wie eine Feder im gespannten Zustand. Beide Energiedichten sind in Abbildung 4.100 graphisch dargestellt. Das Arbeitsvermögen schließlich ist die maximale Arbeit, die der Schichtverbund gegen eine äußere Kraft verrichten kann und berechnet sich aus

$$w_A = \frac{1}{2} (\bar{w}_{max} - \bar{w}_{min}). \quad (25)$$

Das berechnete Arbeitsvermögen ist ebenfalls in Abbildung 4.100 über das Dickenverhältnis von Schicht und Substrat abgebildet. Vorausgesetzt wurde dabei, dass der Verbund bei 600°C spannungsfrei gegläht wurde und sich bei 50°C gerade im Austenitzustand befand. Vorausgesetzt wurde weiterhin, dass der Elastizitätsmodul der TiNi-Schicht 100 GPa und der Elastizitätsmodul des Mo-Substrats 325 GPa beträgt. In die Rechnung geht allein die

aufgebaute Bimetallspannung ein. Der Formgedächtniseffekt kommt dadurch zum Tragen, dass die Bimetallspannung durch den FG-Effekt aus- und eingeschaltet werden kann.

Der Verlauf des Arbeitsvermögens in Abbildung 4.100 zeigt, dass das größte Arbeitsvermögen in einem TiNi/Mo-Verbund bei einem Dickenverhältnis von 1,8 erreicht wird. Das theoretisch erreichbare Arbeitsvermögen beträgt 80 mJ/cm^3 .

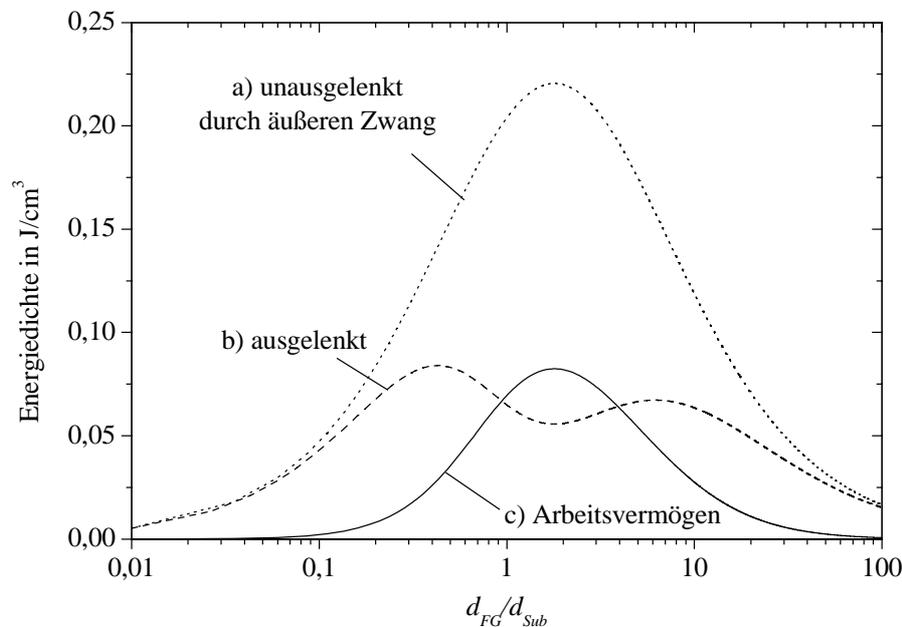


Abbildung 4.100: Berechnete mittlere Energiedichte eines TiNi/Mo-Verbunds in Abhängigkeit vom Dickenverhältnis von Schicht und Substrat nach einer spannungsfreien Glühung bei 600°C

a) im ausgelenkten Zustand ohne Gegenkraft und b) im un ausgelenkten Zustand durch äußeren Zwang; c) Verlauf des Arbeitsvermögens als Differenz von a) und b).

4.6.3 Berechnungen der Auslenkung von Formgedächtnisverbunden mit der Finite-Elemente-Methode

In Abschnitt 4.4.1 wurden analytische Rechnungen ausgeführt, die es erlauben, das Verhalten von einfachen Biegebalken oder Membranen ohne Zwangsbedingungen zu bestimmen. Kompliziertere Strukturen können durch FEM-Rechnungen bestimmt werden.

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aufgeführt, die mit dem FEM-Programm COSMOS/M berechnet wurden. Allen Rechnungen lagen jeweils zwei Verbundtypen zu Grunde: Ein Verbund aus einer $5 \mu\text{m}$ Ti(Ni,Cu)-Schicht auf einem $50 \mu\text{m}$ Si(100)-Substrat und ein Verbund aus einer $10 \mu\text{m}$ dicken Ti(Ni,Cu)-Schicht auf einem $25 \mu\text{m}$ Mo-Substrat. Es wurde vorausgesetzt, dass die Verbunde bei einer Temperatur von 600°C spannungsfrei sind und dass die Berechnungen den Zustand beschreiben, bei dem sich die FG-Schichten gerade noch im Austenitzustand befinden, also bei einer Temperatur von etwa 60°C . Die Rechnungen beschreiben daher allein das Verhalten von Verbunden mit unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat, das heißt das Verhalten von Bimetallen.

Für die Berücksichtigung des Formgedächtniseffekts genügt es, die Berechnungen nochmals für den Martensitzustand durchzuführen und die Differenz der beiden Zustände zu betrachten.

Die Berechnung des Auslenkungs- und Spannungszustandes im Martensit erfordert die Berücksichtigung des stufenförmigen Verlaufs der Spannung-Dehnungskurve. Für die statische Berechnung des Auslenkungszustandes genügt es jedoch, den Zustand zu berechnen, bei dem die höchsten Spannungen in der Schicht gerade die Plateauspannung erreicht haben. Der Auslenkungszustand kann also wie im Falle des Austenits berechnet werden, mit dem Unterschied, dass die Temperaturdifferenz zwischen spannungsfreiem Zustand und Betrachtungszustand in der Simulation entsprechend verringert werden muss. Unter dieser Voraussetzung beträgt die Auslenkung von Verbunden mit Ti(Ni,Cu)-Schichten im Martensitzustand ca. 20 % der Auslenkung im Austenitzustand.

Die für die folgenden Fallbeispiele berechneten Auslenkungszustände wurden für vier verschiedene Membrantypen beziehungsweise Membransegmente durchgeführt, deren Durchmesser 3,5 mm betragen (vgl. Abbildung 4.101). Die Membranen sollten in der Lage sein, ein Ventil zu schließen, dessen Öffnung sich in der Mitte unterhalb oder oberhalb der Membran befindet. In Tabelle 4.11 sind die berechneten Maximalwerte der Auslenkung der einzelnen Membranen aufgeführt.

Rotationssymmetrische Membranen wurden mit dem Elementtyp „PLANE2D“ mit achsialsymmetrischer Option simuliert. Dabei wurde das Netz aus Elementen im Membranquerschnitt zwischen Rotationsachse und Rand definiert. Das Programm berechnet daraus das gesamte Netzwerk aus der Rotationssymmetrie.

In der Membranebene strukturierte Segmente wurden mit dem Elementtyp „SHELL4L“ berechnet. Dieser Typ erlaubt die Berechnung von Schichtsystemen mit kleinen Aspektverhältnissen. Hier wurde das Netz aus Elementen in der Membranebene definiert. Das Programm berücksichtigt dann die Folge der vorgegebenen Schichten.

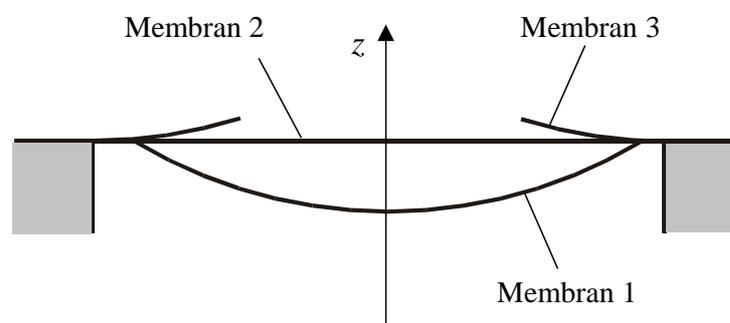


Abbildung 4.101: Schematischer Querschnitt durch die Membranen 1-3, rotationssymmetrisch zur z-Achse.

	5 μm TiNiCu / 50 μm Si(100)	10 μm TiNiCu / 25 μm Mo
Membran 1	-43	-101
Membran 2	-0,1	-0,05
Membran 3	6,2	15,5
Membran 4	22	53

Tabelle 4.11: Auslenkungsmaxima der vier berechneten Membrantypen in μm .

Membran 1: Runde Membran, keine festen Randbedingungen.

Bei einer kreisförmigen Membran ohne Öffnung und ohne feste Randbedingungen kann sich die Membran frei entfalten und es kommt die maximal mögliche Auslenkung zustande. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die vorgegebene Rotationssymmetrie eine Randbedingung darstellt. In der Tat nimmt bei FG-Schichten mit einer Schichtdicke ähnlich derjenigen des Substrats der Verbund eine zylinderförmige Krümmung an, deren Ausrichtung je nach äußeren Kräften in jede Richtung innerhalb der Ebene wechseln kann. Die berechnete Lösung kommt also dadurch zustande, dass eine nicht rotationssymmetrische Auslenkung senkrecht zur Ebene am Membranrand vom Programm nicht berücksichtigt wird.

Membran 2: Runde Membran, am Rand ohne Freiheitsgrad.

Wird die kreisförmige Membran am Rand bezüglich Bewegungen in allen Raumrichtungen blockiert, so erhält man die Simulation einer Membran, die über den zur Verfügung stehenden Bewegungsraum hinausgeht und beispielsweise am Rand einer Ventilkammer befestigt ist. Die FEM-Simulation zeigt, dass eine solche Anordnung nahezu keine Auslenkung zeigt, selbst wenn die Schichtdicke halb so groß ist wie die Substratdicke.

Membran 3: Runde Membran mit Loch, am Rand ohne Freiheitsgrad.

Das Vorsehen einer Öffnung in der Mitte der am Rand fest arretierten Membran 1 lässt eine Auslenkung des inneren Randes zu. Der Radius der Öffnung beträgt die Hälfte des Membranradius. Trotz der Öffnung ist aber auch hier die Auslenkung deutlich geringer als bei der geschlossenen Membran ohne feste Randbedingungen.

Membran 4: Membransegmente aus Doppelbiegebalken, am Rand ohne Freiheitsgrad.

Unstrukturierte Membranen besitzen aufgrund ihres großen Leiterquerschnitts einen niedrigen elektrischen Widerstand, der bewirkt, dass ein großer Teil der elektrischen Heizleistung zur Aktivierung der Membran an den Zuleitungen und Kontaktierungen abfällt. Im Folgenden wird daher ein Membransegment vorgestellt, das erlaubt, bei entsprechender Anordnung in

der Membranebene den elektrischen Heizstrom über einen möglichst langen Weg seriell durch die Membransegmente zu leiten. Die Aktorform ergibt sich aus dem in Abschnitt 4.6.1 beschriebenen Kompromiss zwischen homogener Spannungs- und Temperaturverteilung.

Abbildung 4.102 zeigt die Anordnung von vier Segmenten aus je zwei Aktoren, die die erforderliche serielle Schaltung erlauben. Dazu muss der Verbund durchtrennt und die FG-Schicht an bestimmten Stellen unterbrochen werden. Die Abbildungen 4.103 und 4.104 zeigen die Spannungsverteilung in der Schichtebene und die Auslenkung eines einzelnen Segments, bestehend aus einer 5 μm dicken Ti(Ni,Cu)-Schicht im Austenitzustand auf einem Si-Substrat der Dicke 50 μm . Die Spannungsverteilung, die in Abbildung 4.103 graphisch dargestellt ist, ist die sogenannte von-Mises-Spannung σ_M , die wie folgt definiert ist:

$$\sigma_{Mis} = \sqrt{\frac{1}{2}[(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_x - \sigma_z)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2] + 3(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2)}.$$

Dabei sind die Spannungswerte unter der Wurzel die Tensorelemente des Spannungstensors.

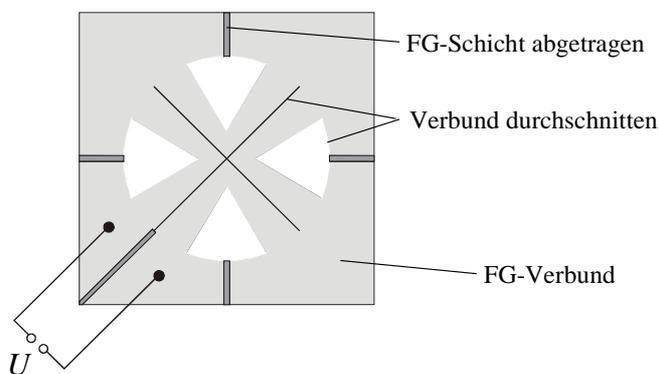


Abbildung 4.102: Membranstruktur aus einzelnen Aktorsegmenten zur seriellen Ansteuerung mit der Heizspannung U .

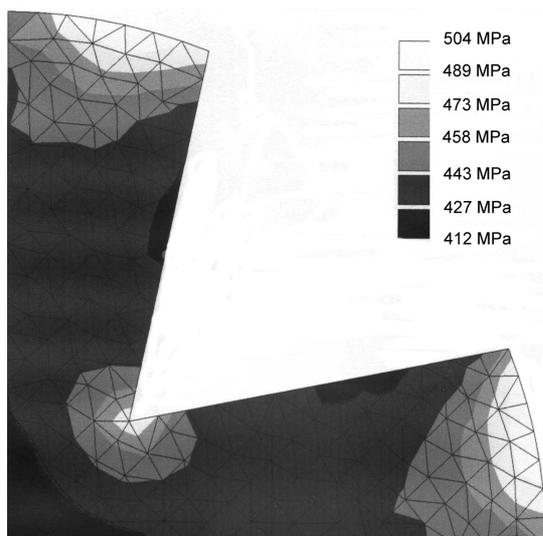


Abbildung 4.103: von Mises-Spannung an der Oberfläche der Membran 4. Die Berechnung wurde für einen Verbund aus einer 5 μm dicken Ti(Ni,Cu)-Schicht auf einem 180 μm dicken Si-Substrat durchgeführt.

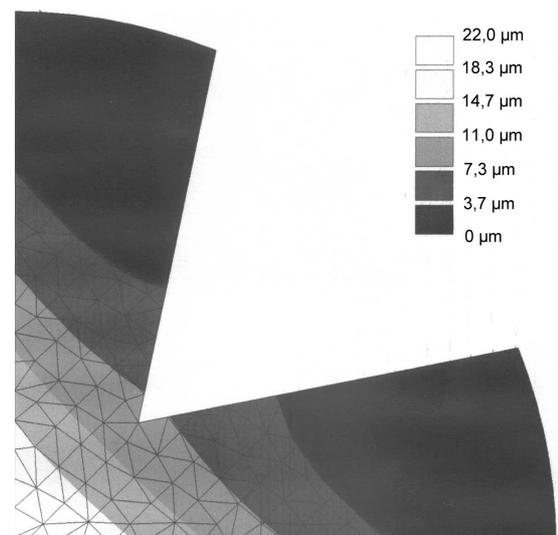


Abbildung 4.104: Auslenkung der Membran 4. Die Berechnung wurde für einen Verbund aus einer 5 μm dicken Ti(Ni,Cu)-Schicht auf einem 180 μm dicken Si-Substrat durchgeführt.

Abbildung 4.103 zeigt, dass die Schichtspannung über das ganze Segment nahezu homogen verteilt ist. Abweichungen am Rand resultieren unter anderem aus den festen Randbedingungen in der Simulation, die am Rand die thermische Ausdehnung auch senkrecht zur Schichtebene blockieren.

Aufgrund der festen Randbedingungen ist die Auslenkung im Zentrum der Anordnung mit $22\ \mu\text{m}$ geringer als bei Membran 1 ohne feste Randbedingung. Die Auftrennung der Membran in einzelne Segmente ermöglicht aber immerhin 50 % der Auslenkung der freien Membran.

Die Realisierung einer solchen Struktur ist mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden. Das Hauptproblem besteht darin, dass für große Auslenkungen große Schichtdicken erforderlich sind. Gleichzeitig darf die Krümmung des Verbundes nicht zu groß sein, da ansonsten der Nd:YAG-Laser zum Abtragen der Schicht nicht in die Schichtebene fokussiert werden kann. Für eine kontrollierte Herstellung ist daher ein photolithographisches paralleles Verfahren der seriellen Fertigung mit dem Laser vorzuziehen.

Ein Verbund aus einer ca. $5\ \mu\text{m}$ dicken $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht auf einem Si-Wafer der Dicke $50\ \mu\text{m}$ konnte strukturiert werden, jedoch betrug die unter einem Mikroskop mit Videoauswertung am Institut für Mikrostrukturtechnik im Forschungszentrum Karlsruhe gemessene Auslenkung nur etwa 30 % des erwarteten Wertes. Eine Ursache für diesen niedrigen Wert könnte in der Aufschmelzung der Formgedächtnislegierung mit dem Laser begründet sein, die mit einer Verunreinigung innerhalb der Wärmeeinflusszone einhergeht.

5 Diskussion

5.1 Herstellung dünner Formgedächtnisschichten

Die Ergebnisse zur Herstellung von TiNi-Schichten in Kapitel 4 haben gezeigt, dass unter Einhaltung der dargestellten Prozessparameter das Magnetron-Sputterverfahren die Herstellung von Formgedächtnisschichten erlaubt, deren Verhalten sich nicht wesentlich von jenem der Kompaktlegierungen unterscheidet. Im Folgenden wird das im Rahmen dieser Arbeit verwendete DC-Magnetron-Sputterverfahren anhand der Anforderungen an Herstellungsverfahren zur Abscheidung von TiNi-Schichten diskutiert. Bei den Anforderungen handelt es sich um die genaue Kontrolle der vorgegebenen Legierungszusammensetzung, eine hohe Reinheit der hergestellten Schichten und die gute Haftung auf dem Substrat bei der Herstellung von Verbunden.

5.1.1 Kontrolle der Stöchiometrie

Das erstgenannte Kriterium der hohen Reproduzierbarkeit ist am leichtesten bei den Sputterverfahren zu erreichen, da bei diesen die gewünschte Legierung bereits in Targetform vorgegeben werden kann. Die zur Zeit übliche Herstellung der Targets über verschiedene Pressverfahren von zuvor präparierten Pulvermischungen erlaubt es, die gewünschte Stöchiometrie über die Einwaage zu kontrollieren. Allerdings ist hier zu beachten, dass beim Sputterverfahren die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schichten zwar leicht zu reproduzieren ist, die chemische Zusammensetzung der Schichtlegierung sich jedoch, absolut gesehen, von der des Targets unterscheiden kann. Wie in Abschnitt 4.1.4 beschrieben, liegt unter den in dieser Arbeit verwendeten Beschichtungsparametern eine Ni-Anreicherung in den TiNi-Schichten von ca. 3 At.-% vor. Eine vergleichbar hohe Abweichung wurde von Bendahan et al. anhand von EDX-Untersuchungen bestimmt und, gestützt auf optische Spektroskopieuntersuchungen während der Beschichtung, auf die unterschiedliche Kinetik von Ti- und Ni-Atomen beim Zerstäubungsvorgang zurückgeführt [Ben96]. Gemäß der Untersuchungen von Bendahan steigt der Ti-Gehalt mit zunehmendem Produkt aus Arbeitsgasdruck und Target-Substrat-Abstand. Tatsächlich steigt nach den Analysen mit der Mikrosonde (Abbildungen 4.4 und 4.5) der Ti-Gehalt mit zunehmendem Abstand vom Erosionsgraben des Targets und mit zunehmendem Arbeitsgasdruck leicht an. Die Argumentation von Bendahan ergibt aber auch, dass durch die Substitution von Nickel durch die schwereren Atome von Cu und Pd der Ti-Gehalt der Schicht absinkt. Im Gegensatz dazu zeigen die WDX-Analysen der Ti(Ni,Cu,Pd)-Schichten wie in Tabelle 4.5 dargestellt, dass der Ti-Gehalt dort höher liegt als in den binären TiNi-Schichten. Diese Diskrepanz lässt sich möglicherweise darauf zurückführen, dass für Ti und Ni eine Referenzprobe aus $\text{Ti}_{43,84}\text{Ni}_{56,16}$ und für die Elemente Pd und Cu Elementstandards verwendet wurden. Durch die unterschiedliche Zusammensetzung der Oberflächen von Legierungs- und Elementstandards, beispielsweise durch unterschiedlich tief oxidierte Oberflächen, ist damit die quantitative

Analyse der einzelnen Legierungsbestandteile der ternären und quarternären Legierungen mit einem höheren Fehler verbunden.

Der Verlust an Ti in den abgeschiedenen Schichten durch den Sputtervorgang wurde im Rahmen dieser Arbeit durch die Verwendung eines höheren Ti-Gehalts in den mittels Heißpressen hergestellten Legierungstargets kompensiert. Die Notwendigkeit der Erhöhung des Ti-Gehalts steht damit in Einklang mit den Resultaten von Miyazaki und Grummon, die den Ti-Gehalt durch die Befestigung von Ti-Scheiben oder -Drähten am Target [Miy95, Gru92] oder durch die Verwendung von zusätzlichen Ti-Lagen in einem Viellagenschichtsystem erhöhten [Cha97]. Die höchste Homogenität und Reproduzierbarkeit lässt sich jedoch mit Legierungstargets erreichen, bei denen der erforderliche Ti-Überschuss - wie in dieser Arbeit durchgeführt - bereits eingerechnet wurde. Inhomogenitäten in der Stöchiometrie, die durch unterschiedlichen Abstand der Proben vom Erosionsgraben im Target stammen (vgl. Abbildung 4.5), lassen sich durch eine entsprechende symmetrische Anordnung der Proben unter dem Target minimieren.

5.1.2 Reinheit der Schichten

Die Verwendung von Elementarwerkstoffen als Ausgangsmaterial ergibt bei der Beschichtung ein Höchstmaß an Reinheit hinsichtlich der Kontamination durch Sauerstoff oder Stickstoff. Die Reinheit der aus Pulvern hergestellten Legierungstargets bei der Kathodenzerstäubung hängt dagegen im Wesentlichen von der Reinheit des Ausgangspulvers ab. Sie wird durch die Oberflächenkontamination bestimmt, sofern das Pressen der Targets keine weitere Verunreinigung erzeugt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das verwendete Pulver, das entsprechende Target und die daraus hergestellte Schicht auf den Sauerstoffgehalt untersucht, mit dem Resultat, dass sich der Sauerstoffgehalt des Pulvers von 0,5 At.% innerhalb der Fehlergrenzen sowohl im Target als auch in der abgeschiedenen Schicht wiederfindet. Damit ist sichergestellt, dass das erarbeitete Herstellungsverfahren eine sehr hohe Qualität erreicht hat. Eine Verbesserung des Ausgangsmaterials würde ohne Prozessänderungen unmittelbar in einer Erhöhung der Schichtqualität resultieren.

5.1.3 Haftung

Die Haftung der Schichten nach der Abscheidung mit dem Magnetron-Sputterverfahren ist bei der Verwendung von Mo-Substraten unabhängig vom Reinigungszustand der Mo-Folien sehr gut. Selbst Scherspannungen in der Größenordnung von GPa durch die Beschichtung mit 10 µm dicken Schichten und Knicken der Folien führten nicht zum Abplatzen der Schicht. Der Grund für die gute Haftung beruht vermutlich auf den ähnlichen Gitterkonstanten von Mo ($a_o = 0,315$ nm) und TiNi ($a_o = 0,299$ nm) sowie auf einer starken Bindung der beiden Metalle über ihre Oxide an der Grenzschicht. Für die Beschichtung von Fe₇₂Cr₁₈Ni₁₀-Substraten mit Schichtdicken > 5 µm ist dagegen eine Haftschiicht notwendig. Die Si-Substrate wurden durch Sputterätzen gereinigt. Dabei wurden die obersten 10-15 nm Oxidschicht abgetragen. Hierbei zeigte es sich, dass die Glühung von Ti(Ni,Cu)-Schichten auf oxidierten Si-Wafern bei 600°C kein Abplatzen der Schichten hervorruft, während sich 2 µm dicke binäre TiNi-Schichten auf

oxidierten Wafern nach der Glühung lösten. Neben der geringeren Hysteresebreite spricht also auch die bessere Haftung der Cu-haltigen Legierungen für die Substitution von Ni durch Cu.

Die Beschichtung von Si-Wafern ohne ausreichende Oxidschicht führt nach Stemmer et al. zur Bildung von Si-Ni-Verbindungen, die zu einer Versprödung der Schicht führen und eine Haftung von TiNi-Schichten verhindern [Ste97]. Daher wurden nur oxidierte Wafer mit einer Oxidschicht von ca. 400 nm verwendet.

5.2 Kontrolle der Übergangstemperaturen

Die Übergangstemperaturen der martensitischen Transformation unterliegen einer Reihe von Einflüssen. Die wesentlichsten Verschiebungen der Übergangstemperaturen basieren auf

- Veränderungen der integralen Stöchiometrie,
- Veränderungen der lokalen Stöchiometrie aufgrund der Bildung von Ausscheidungen,
- intrinsischen Spannungen durch Ausscheidungen und Gitterfehler,
- einer Veränderung der Korngrößenverteilung und
- extrinsischen Spannungsfeldern.

Die Variation der integralen Stöchiometrie spielt nur beim Beschichtungsprozess eine Rolle. Die Empfindlichkeit der Martensitstarttemperatur gegenüber Veränderungen des Ti-Ni-Verhältnisses bei Ni-reichen Legierungen wird von Tang et al. im Kompaktmaterial mit bis zu 18,5 K bei einer Änderung um 0,1 At.-% angegeben [Tan97]. Dagegen bleibt auf der Ti-reichen Seite zwischen 50 und 52 At.-% Ti die Martensitstarttemperatur konstant. Trotzdem wurde bei der kalorimetrisch bestimmten Übergangstemperatur vom Austenit zum Martensit in Abhängigkeit vom Probenort (vgl. Abbildung 4.4) und in Abhängigkeit vom Arbeitsgasdruck (vgl. Abbildung 4.5) festgestellt, dass eine Erhöhung des Ti-Gehalts eine signifikante Abnahme der Umwandlungstemperatur nach sich zieht. Die Schlüsselfunktion bei der Kontrolle der Übergangstemperaturen kommt daher den Ausscheidungen zu.

5.2.1 Einfluss der Korngröße auf die Martensitbildung

Die mit dem Magnetronsputterverfahren abgeschiedenen dünnen Schichten besitzen nach der Kristallisation bei 700°C eine mittlere Korngröße zwischen 100 nm und 1 µm. Die kleinsten Körner wurden in TiNi-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung und in den $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{22,3}\text{Cu}_{25,5}$ -Schichten gefunden. Die restlichen Ti(Ni,Cu)- und Ti(Ni,Pd)-Schichten besitzen eine mittlere Korngröße von 0,5 - 1 µm. Obgleich bei den $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{22,3}\text{Cu}_{25,5}$ -Schichten ein Korngrößenwachstum mit zunehmender Glühtemperatur beobachtet werden konnte, kann ein Korngrößenwachstum als Erklärung für die ansteigenden Phasenumwandlungstemperaturen mit zunehmender Glühtemperatur ausgeschlossen werden, da bei den übrigen Legierungen ein Kornwachstum nicht festzustellen war.

Für die im Vergleich zum Kompaktmaterial insgesamt niedrigeren Umwandlungstemperaturen in dünnen Schichten könnte allerdings nach Nishida et al. ein Korngrößeneffekt zumindest bei Schichten mit Korngrößen unter 100 nm eine gewisse Rolle spielen [Nis95]. Beweisen lässt sich dieser Effekt allerdings nicht, da bisher kein System untersucht werden konnte, bei dem lediglich die Korngröße variiert wurde und alle anderen Gefügeeigenschaften konstant blieben.

5.2.2 Einfluss der Ti_2Ni -Ausscheidungen auf die Martensitbildung

Ti_2Ni -Ausscheidungen können auf die Martensitbildung einwirken, indem sie

- bei ihrer Bildung den Ti-Gehalt der angrenzenden Matrix senken,
- durch Spannungsfelder die Bildung des Martensits behindern oder
- durch ihre Struktur angrenzende Phasen begünstigen oder behindern.

Bilden sich beispielsweise aufgrund einer Erhöhung des integralen Ti-Gehalts vermehrt Ti_2Ni -Ausscheidungen, so können diese durch die Erzeugung von intrinsischen Spannungsfeldern die Martensitbildung behindern und damit die Übergangstemperaturen senken. Spannungsfelder sind besonders dann zu erwarten, wenn die Ausscheidungen kohärent bis semikohärent zur Kornmatrix sind. Kajiwara et al. haben gezeigt, dass es möglich ist, bei Glühtemperaturen nahe der Glasübergangstemperatur von 430-470°C Ti_2Ni -Ausscheidungen in einer Größe von wenigen Nanometern zu erzeugen, die eine semikohärente Anbindung an die Kornmatrix besitzen [Kaj96, Kaj96b]. Diese über die Körner fein verteilten Ausscheidungen tragen zu einer Verfestigung des TiNi-Werkstoffs bei. Mit zunehmender Glüh Temperatur verlieren die Ausscheidungen ihre Kohärenz und damit ihre verfestigende Wirkung.

In dieser Arbeit wurden die Übergangstemperaturen aller analysierter Legierungen auf die Abhängigkeit von der Glüh Temperatur untersucht und es wurde dabei festgestellt, dass alle Legierungen einen nahezu linearen Anstieg der Umwandlungstemperaturen mit der Glüh Temperatur aufweisen. Gleichzeitig zeigen die TEM-Aufnahmen von Ti(Ni,Cu)- und Ti(Ni,Pd)-Legierungen in Kapitel 4.3, dass Ti_2Ni - und Ti_2Pd -Ausscheidungen mit zunehmender Glüh Temperatur anwachsen und auch die Röntgendiffraktogramme lassen erst nach Glühungen oberhalb von 600°C Reflexe der betreffenden Ausscheidungen erkennen.

Wenn nach Kajiwara die Ausscheidungen mit zunehmender Glüh Temperatur ihre Kohärenz zur Matrix verlieren, dann lässt sich der in dieser Arbeit ermittelte Anstieg der Übergangstemperaturen mit zunehmender Glüh Temperatur auf das Wachstum der Ausscheidungen zurückführen. Diese verlieren mangels Anpassung an die Gitterstruktur der TiNi-Phase mit zunehmender Größe ihre Kohärenz zur Matrix. Dadurch werden die Spannungsfelder abgebaut, die zur Absenkung der Übergangstemperaturen geführt hatten. Die Ti-reichen Ausscheidungen sind daher von entscheidender Bedeutung für die Kontrolle der Umwandlungstemperaturen und es muss untersucht werden, warum diese Ausscheidungen sich bilden.

Die im TEM-Beugungsbild (Abbildung 4.31) gefundenen Guinier-Preston-Zonen als Vorstufe zu $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ -Ausscheidungen wurden bisher nur in Schichten gefunden, die aus der amorphen Phase kristallisiert wurden [Ish97]. In Kompaktmaterialien tauchen die Ti-reichen Ausscheidungen lediglich als inkohärente passive Phasenteile auf, die den Volumenanteil an Formgedächtnismaterial insgesamt reduzieren [Ots98]. Aus diesem Grunde können in $\text{Ti}(\text{Ni,Pd})$ -Kompaktmaterialien die Übergangstemperaturen nicht durch Variation der Glühbedingungen eingestellt werden.

5.2.3 Ursachen der Bildung von Ti_2Ni -Ausscheidungen

In allen Röntgendiffraktogrammen und in TEM-Bildern wurden Ti-reiche Ausscheidungen gefunden. Wie die Untersuchung einer $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{22,3}\text{Cu}_{25,5}$ -Schicht in Abschnitt 3.3.2 zeigte, liegt der Ti-Gehalt eines Bereichs mit zahlreichen Körnern 2,5 At.-% oberhalb der lokalen Zusammensetzung von der Kornmatrix ohne Ausscheidungen. Nach der WDX-Analyse der integralen Schichtzusammensetzung entspricht diese Differenz dem Überschuss an Ti in der Schicht. Gemäß Abbildung 5.1 teilt sich der gesamte Ti-Überschuss im Sputtertarget demnach in einen Anteil zur Kompensation des Ti-Verlustes beim Sputtervorgang und in einen Anteil zur Bildung von Ti_2Ni -Ausscheidungen in den abgeschiedenen Schichten.

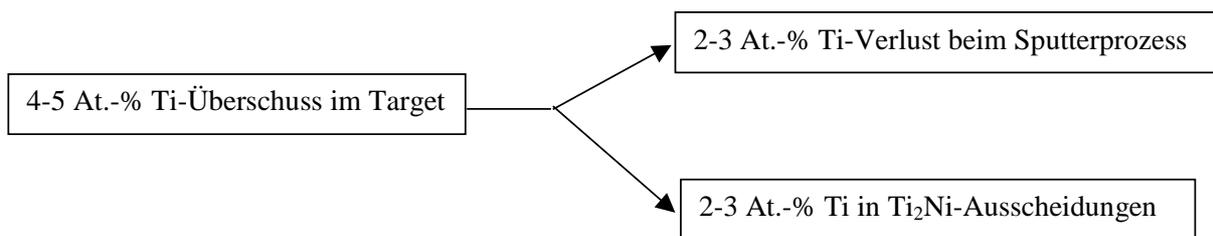


Abbildung 5.1: Ti-Verlust-Kompensationen durch Ti-Überschuss im Target.

Für die Bildung der Ti_2Ni -Ausscheidungen sind verschiedene Gründe anzuführen. Eine mögliche Ursache für die Bildung von Ti_2Ni ist ein Überschuss an Ti in der integralen Zusammensetzung der TiNi -Schichten. Ein weiterer möglicher Grund für die Bildung von Ti_2Ni -Ausscheidungen ist die Verunreinigung der Schichten durch Sauerstoff. Existiert Sauerstoff in den Schichten, so bildet sich nach Otsuka et al. die $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ -Phase, die durch Einlagerung von Sauerstoff auf den Zwischengitterplätzen des Ti_2Ni -Gitters entsteht [Ots98]. Die Ti_2Ni -Ausscheidungen besitzen die gleiche Kristallstruktur, so dass die beiden Phasen in den Röntgendiffraktogrammen kaum zu unterscheiden sind. Die EDX-Untersuchungen der Zusammensetzung von großen Ti_2Ni -Ausscheidungen in $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})$ und von Ti_2Pd -Ausscheidungen in $\text{Ti}(\text{Ni,Pd})$ -Schichten, wie beispielsweise in Abbildung 4.35 dargestellt, ließen jedoch keinen Hinweis auf Sauerstoff in den Ausscheidungen erkennen. Dies stimmt mit Beobachtungen von Nakata und Busch überein, die Ti_2Ni -Ausscheidungen in $\text{Ti}_{51,5}\text{Ni}_{48,5}$ -Schichten mit der EDX-Mikrosonde untersuchten und das gleiche Ergebnis erzielten [Bus92, Nak95]. Allerdings kann der Sauerstoff als Keimbildner für Ti_2Ni fungieren. Jackson et al. berichtete, dass Sauerstoff die Ti_2Ni -Phase in Form von $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ stabilisiert [Jac72]. Chang et al. fanden Sauerstoff an den mit Ti_2Ni -Ausscheidungen durchsetzten Korngrenzen bei Untersuchungen mittels EELS, machten aber hierzu keine quantitativen Angaben [Cha97].

Selbst wenn aber der Sauerstoff als Ursache für die Bildung der Ausscheidungen in Frage kommt, so lässt sich der geringe keimbildende Anteil an $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ in den Ausscheidungen nicht nachweisen.

Eine dem Sauerstoff ähnliche katalytische Funktion wird Si zugeschrieben [Nag94]. Nagarajan et al. stellten fest, dass sich in, mit dem Melt-spinning-Verfahren hergestellten TiNi-Schichten, die mit Si verunreinigt waren, deutlich mehr Ti_2Ni -Ausscheidungen bildeten als in reinen TiNi-Schichten. Sowohl Sauerstoff als auch Si sind daher als Ursache für die 50 nm dicke Ti_2Ni -Schicht anzusehen, die sich auf dem oxidierten Si-Wafer als Grenzschicht zwischen der SiO_2 - und der TiNi-Schicht bildete (vgl. Abbildung 4.79). Nagarajan beschreibt jedoch noch einen weiteren Grund für die Bildung von Ti_2Ni -Ausscheidungen. Danach bildet sich die Ti_2Ni -Phase in unterkühlten Schmelzen vor der TiNi-Phase aufgrund einer bevorzugten Keimbildung bei Temperaturen unterhalb von ca. 380°C . Der amorphe Zustand der FG-Schichten nach der Abscheidung ist aber der Extremfall einer unterkühlten Schmelze. Beim Übergang vom amorphen zum kristallinen Zustand in der Aufheizphase der Glühung sollte demnach die höhere Kinetik der Ausscheidungsphase zur bevorzugten Bildung von Ti_2Ni noch vor der Bildung der TiNi-Phase führen.

Abbildung 5.2 fasst die drei möglichen Gründe für die Bildung von Ti_2Ni zusammen.

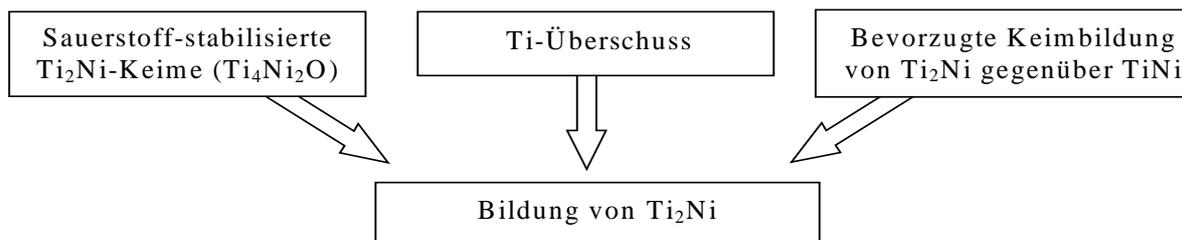


Abbildung 5.2: Mögliche Ursachen für die Bildung von Ti_2Ni -Ausscheidungen bei der Kristallisation amorpher TiNi-Legierungen.

Die Bildung von Ti_2Ni -Ausscheidungen allein aufgrund eines Ti-Überschusses in der Matrix lässt sich ausschließen, da sich Schichten mit einer integralen Zusammensetzung von 50,5 At.-% Ti und 49,5 At.-% Ni nach den Messungen der Übergangstemperaturen in Abschnitt 4.2.1.2 trotz Anwesenheit von Ti_2Ni -Ausscheidungen wie eine Ni-reiche Legierung mit R-Phasenbildung verhalten. Der durch die Röntgendiffraktogramme festgestellte Phasenanteil an Ti_2Ni -Ausscheidungen hat also eine andere Ursache. Nur die Kontamination und die bevorzugte Keimbildung führen dazu, dass die Matrix dieser Schicht an Ti verarmt und daher die für Ni-reiche Schichten typische R-Phase zeigt.

Ob der in Spuren vorkommende Sauerstoff die eigentliche Ursache ist, oder ob sich die Ti_2Ni -Phase aufgrund der bevorzugten Kinetik gegenüber der TiNi-Phase bildet, lässt sich vermutlich nur klären, wenn amorph abgeschiedene Schichten einerseits mit der bisher verwendeten langsamen Aufheizrate von ca. 100 K/min, und zum Vergleich mithilfe einer Strahlungsheizung mit 100 K/s aufgeheizt werden. Hohe Aufheizraten könnten helfen, die Bildung von Ti_2Ni -Ausscheidungen zu vermeiden. Der Versuch wäre an Schichten durchzuführen, deren integrale Zusammensetzung einen Ti-Gehalt von 50 At.-% aufweist.

5.2.4 Einstellung der Übergangstemperaturen in Ti(Ni,Pd)

Die Beschreibung der Wirkung von Ti-reichen Ausscheidungen in den vorangegangenen Abschnitten hat gezeigt, dass mit zunehmender Anlasstemperatur die Übergangstemperaturen der Formgedächtnisschichten nahezu linear ansteigen. Aus diesem zunächst unerwünschten Einfluss der Anlassbedingungen auf die Schichteigenschaften entsteht die Möglichkeit der definierten Vorgabe der Übergangstemperaturen durch Variation der Glüh­temperatur zwischen der erforderlichen Mindesttemperatur von 500°C und einer für Mikrosysteme teilweise noch verträglichen Temperatur von bis zu 800°C. In Abbildung 5.3 ist eine Übersicht der Übergangstemperaturbereiche verschiedener Legierungen dargestellt, innerhalb derer mit ein und derselben Legierung die Übergangstemperaturen durch Variation der Anlasstemperatur eingestellt werden können. Diese Einstellmöglichkeit reduziert die Anzahl der Sputterkathoden, die nötig sind, um jede Übergangstemperatur in dem für praktische Anwendungen besonders interessanten Bereich zwischen Raumtemperatur und 350°C zu erreichen.

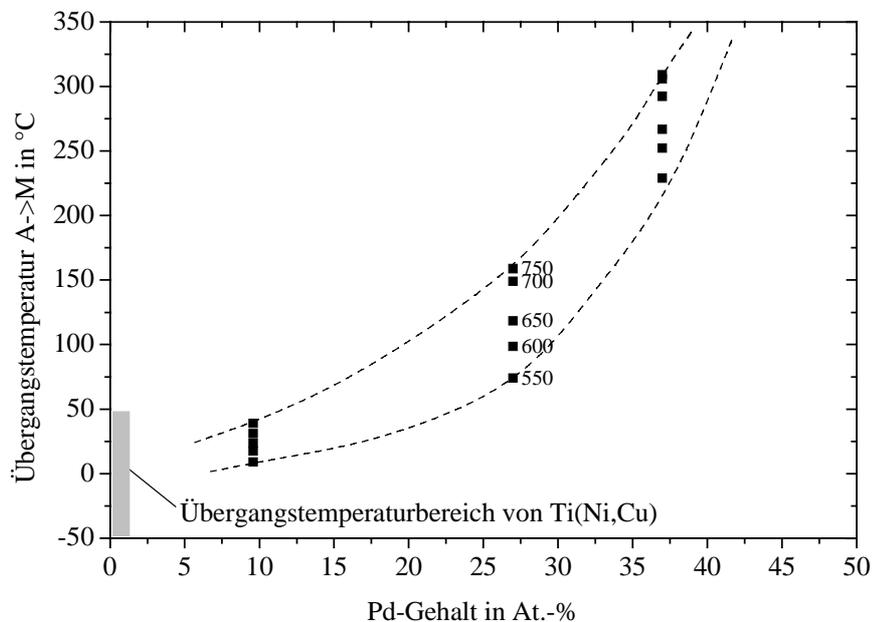


Abbildung 5.3: Kalorimetrisch bestimmte Übergangstemperatur vom Austenit zum Martensit A→M in Abhängigkeit vom Pd-Gehalt und von der Anlasstemperatur dünner Ti(Ni,Pd)-Schichten (vgl. Abschnitt 4.2.3). Indizierte Werte sind die Anlasstemperaturen.

5.2.5 Reduktion der Hysteresebreite in Ti(Ni,Cu)

Die Hystereseigenschaften von dünnen freitragenden Ti(Ni,Cu)-Schichten unterscheiden sich nach den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen in Übereinstimmung mit den Resultaten von Hashinaga [Has95] und Miyazaki et al. [Miy96] nicht wesentlich von jenen Eigenschaften, die von Kompaktmaterialien bekannt sind [Lo92b, Mer79, Mob90]. Die Hysteresebreite sinkt in dünnen Schichten mit zunehmendem Cu-Gehalt bis auf Werte zwischen 10 und 15 K. Oberhalb von 10 At.-% Cu bleibt die Hysteresebreite weitgehend konstant (vgl. Abbildung 4.4). Dass die dünnen Schichten insgesamt im Vergleich zu den

Kompaktmaterialien eine höhere Hysteresebreite aufweisen, lässt sich auf das Problem der Ti-reichen Ausscheidungen zurückführen, die lediglich bei der Kristallisation aus der amorphen Phase, nicht aus der Schmelze, die martensitische Transformation zu behindern scheinen. Die im TEM-Beugungsbild (Abbildung 4.31) identifizierten Guinier-Preston-Zonen als Vorstufe zu $Ti_2(Ni,Cu)$ -Ausscheidungen wurden nur in Schichten gefunden, die aus der amorphen Phase kristallisiert wurden [Ish97]. Die im Vergleich zu binären Ti-Ni-Schichten sehr geringe Hysteresebreite hat ihre Ursache in der für die Kompatibilität der Phasengrenze so günstigen Strukturdaten (vgl. Tabelle 4.6). Die Eigenschaft, nach der sich bei der martensitischen Transformation eine Kantenlänge um 6 % verlängert, die zweite um 4 % verkürzt und die dritte Kantenlänge sowie das Volumen der Einheitszelle nahezu konstant bleiben, hat zur Folge, dass sich der orthorhombische Martensit nicht notwendigerweise verzwilligen muss, um Grenzflächen mit niedriger potentieller Energie zu bilden.

Besonders deutlich macht sich die Kompatibilität bei den untersuchten Schichten unter Druckspannung bemerkbar. Bei geeigneter Wahl der unteren Temperaturgrenze kommt es sogar zum völligen Verschwinden der Hysterese, wie aus Abbildung 4.61 ersichtlich ist.

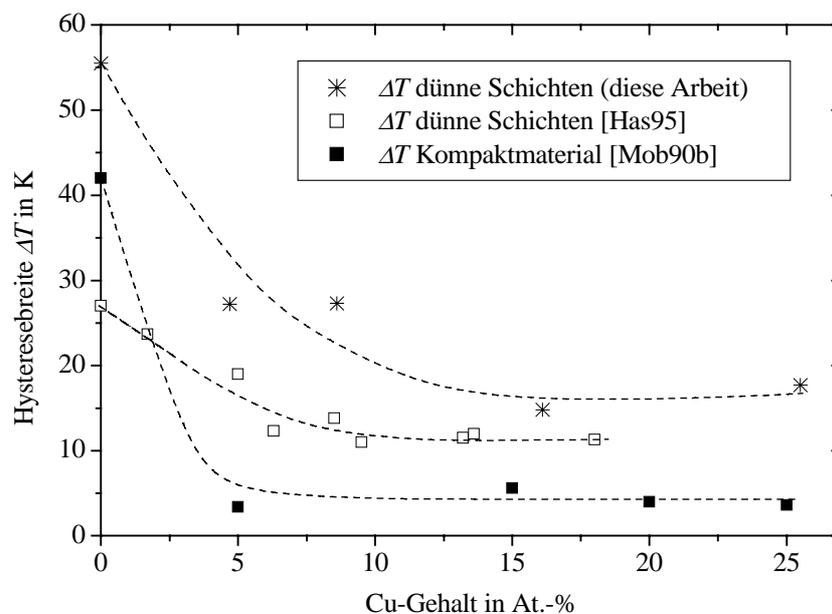


Abbildung 5.4: Kalorimetrisch bestimmte Hysteresebreite ΔT von dünnen Ti(Ni,Cu)-Schichten und -Kompaktmaterial.

5.2.6 Die R-Phasenumwandlung in TiNi-Legierungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in Schichten mit der integralen Zusammensetzung $Ti_{48,6}Ni_{51,4}$, $Ti_{50,5}Ni_{49,5}$ R-Phasenumwandlungen gemessen. Hierbei wurde festgestellt, dass die höchsten Umwandlungstemperaturen durch eine erste Glühung bei $700^{\circ}C$ mit einer anschließenden Nachglühung bei $400^{\circ}C$ erreicht werden können. Für die Stabilisierung der R-Phase ist dabei die Nachglühung zum Abbau von zwangsgelöstem Ni in der Matrix, vorwiegend durch Erzeugung der Ni-reichen Ausscheidung Ti_3Ni_4 , entscheidend. Der nach dem Phasendiagramm in Abbildung 2.9 zwangsgelöste Ni-Anteil kann sich bei $400^{\circ}C$ aus der

Matrix lösen. Aufgrund der geringfügigen Veränderung in der Matrixstöchiometrie und der geringen Korngröße von etwa 100 nm kann sich der Ni-Überschuss aber auch ohne Bildung von Ausscheidungen an den Korngrenzen ablagern.

In $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schichten konnte trotz Ti-Überschusses nach Glühungen bei Temperaturen unter 700°C die R-Phasenumwandlung beobachtet werden. Hier sorgen vermutlich die Spannungsfelder der Ti_2Ni -Ausscheidungen für eine Absenkung der Übergangstemperaturen bei gleichzeitiger Stabilisierung der R-Phase.

Die geringe Hysteresebreite der R-Phasenumwandlung verliert angesichts der geringen Hysteresebreite von $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})$ -Legierungen in Schichtverbunden an Bedeutung. Auch die geringe Effektgröße von 50 MPa ist nur ein Bruchteil der Effektgröße von $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})$ -Legierungen. Lediglich die stabilen Übergangstemperaturen und die höhere Duktilität von binären TiNi -Legierungen macht die R-Phasenumwandlungen noch für Anwendungen interessant, bei denen es nicht auf Kräfte, sondern auf die Auslenkung dünner Schichten ankommt.

5.3 Formgedächtnisverbunde unter Zug- und Druckspannung

Den dargestellten Spannung-Temperatur-Kurven von FG-Verbunden in Abschnitt 4.4.3 war zu entnehmen, dass die Hystereseform der martensitischen Transformation vom verwandten Substrat und damit vom herrschenden Spannungszustand in der FG-Schicht abhängt. Insbesondere kommt es zu einer deutlichen Verringerung der Hysteresebreite in Schichten unter biachsialer Druckspannung.

Dieses Verhalten haben Roytburd et al. anhand einer Modellrechnung für FG-Verbunde im Prinzip vorausgesagt [Roy98]. Der Modellrechnung lagen folgende Annahmen zugrunde:

1. Es handelt sich bei der Formgedächtnisschicht um eine einkristalline Schicht.
2. Die martensitische Transformation beschreibt den Übergang vom kubischen Austenit zu einer tetragonalen Martensitphase.
3. Es tritt keine Volumenänderung bei der Transformation auf.

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, hängt die Hystereseform nun wesentlich mit der Kompatibilität von Austenit und Martensit zusammen. Damit die Grenzfläche kompatibel ist, müssen die Tetraederzellen bestimmte Kombinationen, die sogenannten Martensitvarianten, bilden. Äußere Spannungsfelder sind kompatibel zur Martensitbildung, wenn die Grenzflächenkompatibilität durch die äußere Spannung unterstützt wird. Behindert die äußere Spannung jedoch die geeignete Auswahl von Martensitvarianten für eine Grenzfläche mit niedriger Grenzflächenenergie, so bezeichnet man die Spannungen als inkompatibel.

Da es nicht möglich ist, Tetraeder so zu kombinieren, dass sowohl die Grenzflächenbedingung erfüllt ist als auch die Ausrichtung an eine äußere biachsiale Druckspannung erfolgen kann, ist diese Transformation inkompatibel. Biachsiale Zugspannungen führen dagegen zu einer Martensitauswahl, die zugleich auch die Grenzflächenkompatibilität von Austenit und Martensit befriedigt.

Die Inkompatibilität erzeugt im Vergleich zur kompatiblen Transformation einen vom Betrag her höheren Gradienten in der Spannung-Temperatur-Kurve, da die Koexistenz der beiden Phasen aufgrund der höheren Grenzflächenenergie energetisch ungünstiger ist.

Eine schmale beziehungsweise verschwindende Hysterese ergibt sich nun, wenn sowohl die martensitische Transformation als auch die Rücktransformation entweder kompatibel oder inkompatibel sind. In diesem Fall ist der Übergang reversibel. Irreversibel ist die Phasenumwandlung, wenn die Transformation oder die Rücktransformation unterschiedliche Kompatibilität aufweisen. Die hierbei auftretenden unterschiedlichen Gradienten der Spannung-Temperatur-Kurve verursachen das Überkreuzen der Kurven von Transformation und Rücktransformation, wie bei dem Verbund aus $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht und Stahl-Substrat in Abbildung 4.61 dargestellt ist. Auch das Abknicken der Spannung-Temperatur-Kurven von binärem TiNi in Abbildung 4.57 beziehungsweise in Abbildung 5.5f lässt sich damit deuten. Beträgt die Druckspannung im Falle der $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schicht mehr als 400 MPa, so ist der Phasenübergang beim Erwärmen genauso wie beim Abkühlen inkompatibel und damit reversibel. Bei niedrigen Druckspannungen können sich offensichtlich kompatible Grenzflächen zwischen Austenit und Martensit bilden und der Spannung-Temperatur-Gradient nimmt betragsmäßig ab.

Dass in den TiNi-Schichten unter Druckspannung ein Kompatibilitätswechsel im Martensitzustand auftritt, hat im Wesentlichen damit zu tun, dass die aufgezwungene Dehnung in der Schicht durch die thermisch bedingte Längenänderung des Substrats vorgegeben wird. Innerhalb der Martensitphase kommt es dann zu einer Martensit-Martensit-Transformation beziehungsweise zu einer Umorientierung von Martensitvarianten, die schließlich bei der Rücktransformation in den Austenit zur Inkompatibilität der Martensit-Austenit-Grenzflächen führt. Dieses Verhalten hat auch zur Konsequenz, dass bei Schichten unter biaxialer Druckspannung in den Messungen zu dieser Arbeit die Hystereseform häufig vom gemessenen Temperaturintervall abhängt. Für die reproduzierbare Bewegung eines FG-Verbundes ist daher die Kontrolle der unteren Temperaturschwelle in einigen Verbunden sehr wichtig. Die untere Temperaturschwelle der temperaturabhängigen Messungen stellt eine Art Arbeitspunkt dar, von dem aus die martensitische Transformation hysteresefrei durchlaufen werden kann.

Auch wenn sich einzelne Hystereseabschnitte mithilfe der Eigenschaften von Kompatibilität und Reversibilität deuten lassen, so ist ein direkter Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der Modellrechnung von Roytburd aufgrund der unterschiedlichen Martensitstruktur nur bedingt möglich. Darüber hinaus führt die Änderung der Schichtspannungen während der Transformation in den FG-Verbunden und das polykristalline Gefüge zu einer hohen Komplexität des zu berechnenden Modells. Entsprechende Simulationen sind daher noch nicht durchgeführt worden. Die Gegenüberstellung von Modell und Experiment in Abbildung 4.6 zeigt aber, dass zumindest quantitativ Parallelen gezogen werden können, die es ermöglichen, experimentell bestimmte Spannung-Temperatur-Kurven zu deuten.

Die verschwindende Hysterese der Legierungen $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ und $\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$ unter biaxialer Druckspannung ist daher kein Artefakt, sondern das Resultat der Wechselwirkung

zwischen dem Spannungszustand und der Martensitstruktur unter Berücksichtigung des vorgegebenen Temperaturintervalls bei der Messung.

Die Herstellung von hysteresefreien FG-Verbunden ist damit ein wichtiger Schritt in der Entwicklung von Aktoren, deren Auslenkung allein durch die Temperatur eindeutig festgelegt ist und die daher keine weiteren sensorischen Kontrollen zur Zustandsbestimmung erfordern.

	Simulation [Roy98]	Messungen in dieser Arbeit	
Material	-	$\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$	$\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$
Martensitstruktur	tetraedrisch	orthorhombisch	monoklin
Dehnung	$\epsilon_1 = -0,5 \cdot \epsilon_0$ $\epsilon_2 = -0,5 \cdot \epsilon_0$ $\epsilon_3 = \epsilon_0$	$\epsilon_1 = -6 \%$ $\epsilon_2 = +1 \%$ $\epsilon_3 = +7 \%$	Dehnung + Scherung
Hysterese bei biachsialer Zug-Spannung	<p style="text-align: center;">a)</p>	<p style="text-align: center;">c)</p>	<p style="text-align: center;">e)</p>
Hysterese bei biachsialer Druck-Spannung	<p style="text-align: center;">b)</p>	<p style="text-align: center;">d)</p>	<p style="text-align: center;">f)</p>

Abbildung 5.5: Gegenüberstellung der Hystereseformen nach der Berechnung von Roytburd et al. [Roy98] und der gemessenen Spannung-Temperatur-Kurven von $\text{Ti}_{51,2}\text{Ni}_{39,2}\text{Pd}_{9,6}$ - und $\text{Ti}_{52,2}\text{Ni}_{47,8}$ -Schichten unter biachsialer Zug- und Druckspannung.

5.4 Aufbau von Aktoren, Membranen und Temperatursensoren

Formgedächtnisverbunde konkurrieren nicht nur mit Bimetallen; der Funktionsmechanismus der FG-Verbunde muss sich ebenso mit den bereits etablierten piezoelektrischen oder magnetostriktiven Funktionsschichten messen lassen. Darüber hinaus sind elektrostatische und pneumatische Systeme bereits in Mikrosystemen im Einsatz.

Zunächst soll der Einsatzbereich von FG-Verbunden eingegrenzt werden.

5.4.1 Dimensionsgrenzen von FG-Verbunden

Der sinnvolle Einsatz von FG-Verbunden, die in Dünnschichttechnik hergestellt werden wird im Wesentlichen durch die Schichtdicke der gesputterten TiNi-Schichten eingeschränkt. Schichtdicken von ca. 20 μm stellen die obere Schichtdickengrenze dar. Dickere Schichten sind als gewalzte Folien erhältlich und in dieser Form in der Regel wirtschaftlicher herzustellen. Des Weiteren sind die Krümmungen von FG-Verbunden mit derart dicken Schichten so gering, dass der Einsatz dieser Verbunde nur bei lateralen Dimensionen im Millimetermaßstab in Frage kommt. Damit konkurrieren die Verbunde aber direkt mit Schnappscheiben aus Bimetallen [Rau89].

Die untere Grenze für die Schichtdicke beträgt nach den in Abschnitt 4.4.7 vorgestellten Messungen der FG-Eigenschaften in Abhängigkeit von der Schichtdicke und in diesem Zusammenhang mit der TEM-Untersuchung der Grenzschicht im Verbund in Abschnitt 4.4.8 ca. 1 μm . Dünnere Schichten sind wegen der Bildung von Ti_2Ni -Ausscheidungen an der Grenzschicht und damit verbundener Stöchiometrieänderungen in der Funktionsschicht zumindest auf oxidierten Si-Substraten nicht realisierbar. Nach Tiefenprofilanalysen von TiNi-Schichten auf Mo-Substraten scheinen Grenzflächeneffekte bei diesen Verbunden aber eine geringere Rolle zu spielen.

Besitzt die Formgedächtnisschicht eine Dicke zwischen 1 und 20 μm , so muss für die optimale Nutzung des Arbeitsvermögens gemäß Abschnitt 4.6.2 eine etwa gleich dicke Substratdicke gewählt werden. Aufgrund der dabei sehr inhomogenen Spannungsverteilung gemäß Abschnitt 4.4.1.2 muss jedoch auch berücksichtigt werden, dass ein Teil der Schicht - mit einer geringeren Spannung als die Plateauspannung von ca. 100-200 MPa - nicht zum Formgedächtniseffekt beiträgt (vgl. Abbildung 5.6). Die dadurch selbst bei vollständiger Martensitphase auftretende Restkrümmung der Verbunde kann nur durch eine dritte Schicht kompensiert werden, die entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 4.5.1 das verbleibende Drehmoment im einfachen Verbund neutralisiert. Nach der Optimierung der vertikalen Dimensionierung entscheidet die jeweilige Anwendung noch über die laterale Größe. Optische Verstellelemente oder Schaltfunktionen mit geringem Kraftaufwand erfordern große laterale Dimensionen, während Aktoren mit größerem Kraftaufwand dagegen auf Kosten der Auslenkung kurze Aktoren erfordern.

Die Formgedächtnisschicht erzeugt nur eine zu vernachlässigende Längenänderung des Substrats. Der Formgedächtnisverbund kann daher nur dann effizient arbeiten, wenn er nicht durch beidseitige Einspannung an der Auslenkung gehindert wird. Rundum aufgeklebte Membranen funktionieren daher nicht, wie die Simulationen in Abschnitt 4.6.3 beweisen. Das maximale Arbeitsvermögen wird dann erreicht, wenn eine äußere Kraft auf den Aktor so einwirkt, dass er zur Hälfte ausgelenkt wird.

Die Effektgröße der FG-Verbunde ist durch die erreichbare Schichtspannung in der Formgedächtnisschicht begrenzt (vgl. Abbildung 5.6). Höhere Glühtemperaturen oder größere Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat haben daher keine höhere Effektgröße zur Folge. Die maximal mögliche Schichtspannung ist durch die Dehngrenze gegeben, die von Melton et al. mit ca. 600 MPa angegeben wurde [Mel90]. Höhere Spannungen ergeben daher keinen Anstieg der Effektgröße, sondern führen zur

plastischen Verformung der FG-Schicht. Die plastische Verformung führt jedoch nicht zum Versagen des Verbundes, da mit der plastischen Verformung die verursachende Spannung zugleich wieder reduziert wird.

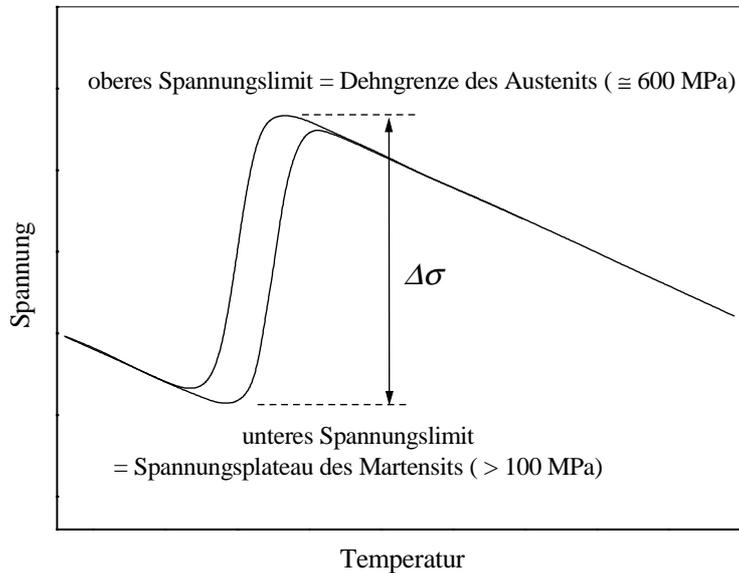


Abbildung 5.6: Grenzen der Spannungsdifferenz $\Delta\sigma$ zwischen Austenit und Martensitzustand in einem Formgedächtnisverbund.

Das Arbeitsvermögen der Verbunde (inklusive Substrat) ist mit ca. $0,1 \text{ J/cm}^3$ im Vergleich zum Arbeitsvermögen freitragender Formgedächtnisschichten mit ca. 10 J/cm^3 verhältnismäßig gering. Ursache hierfür ist die mit $0,3 \%$ geringe Dehnung der Formgedächtnisschicht im Verbund unter Biegung im Gegensatz zur Dehnung bei Zugversuchen, bei denen die gesamte reversible Dehnung von 8% ausgenutzt werden kann. Dennoch stellen die Formgedächtnisverbunde eine attraktive Alternative zu freitragenden Schichten in der Mikrosystemtechnik da. Wenn es darum geht, vertikale Bewegungen in lateral strukturierten Mikrosystemen zu realisieren, können die freitragenden Formgedächtnisschichten nur durch sehr kompliziert arbeitende Vorauslenkungen mittels Abstandstücke oder durch Gasdruck Bewegungen erzeugen. FG-Verbunde erzeugen dagegen automatisch vertikale Stellwege, maximal in der Größenordnung des Krümmungsradius.

5.4.2 Formgedächtnisverbunde contra Bimetallaktoren

Formgedächtnisverbunde besitzen gegenüber Bimetallaktoren den großen Vorteil, dass ihre nichtlineare Kennlinie während der martensitischen Transformation eine wesentlich größere Spannungsänderung im FG-Verbund hervorbringt, als durch ein Bimetall im gleichen Temperaturintervall erreichbar ist. Abbildung 5.7 zeigt die Spannung-Temperatur-Kennlinie eines $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}/\text{Mo}$ -Verbundes und zum Vergleich die eines $\text{Fe}_{74}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_6/\text{Mo}$ -Verbundes mit gleichem Schichtdicken-Verhältnis. $\text{Fe}_{74}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_6$ wird wegen seines hohen Ausdehnungskoeffizienten von $20 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ häufig als eine der Komponenten in Bimetallen eingesetzt [Rau89].

Um den nichtlinearen Effekt mit Bimetallen zu erzielen, werden in der Regel sogenannte Schnappscheiben konzipiert, die eine ähnliche Hysterese zeigen wie Formgedächtnisverbunde. Die Formgedächtnisverbunde besitzen jedoch mehrere Vorteile gegenüber den Schnappscheiben. Zum einen funktioniert der FG-Verbund in beliebigen lateralen Formen und zum anderen ist der FG-Verbund kompatibel zur Mikrosystemtechnik. Der Schnappscheibeneffekt dagegen ist in der Mikrosystemtechnik nur äußerst schwer realisierbar. Zudem besitzen FG-Verbunde noch einen weiteren erheblichen Vorteil:

Wenn die Aktoren eine Dicke besitzen sollen, die nur durch Dünnschichtabscheidungsverfahren realisiert werden kann, so müssen die Bimetalle bei der Herstellung kontrolliert gekühlt werden. Bereits leichte Abweichungen der Abscheidebedingungen führen zu Temperaturänderungen, die eine unkontrollierte Auslenkung des Verbundes bewirken. Die Auslenkung von FG-Verbunden ist dagegen im Austenitzustand durch die Glühtemperatur zur Kristallisation und im Martensitzustand durch das Spannungsplateau des Martensits eindeutig definiert. Dieser Umstand erleichtert die Konzeption von Aktoren erheblich.

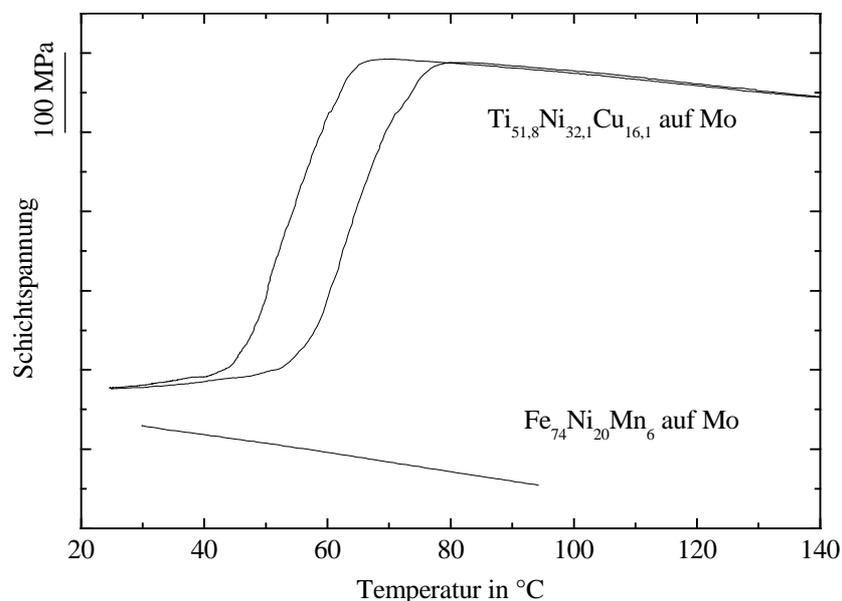


Abbildung 5.7: Vergleich einer mit HF-Magnetron-Sputtern abgeschiedenen $\text{Fe}_{74}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_6$ -Schicht und einer $\text{Ti}_{51,8}\text{Ni}_{32,1}\text{Cu}_{16,1}$ -Schicht auf $50\ \mu\text{m}$ dicken Mo-Substraten.

Aus der Übersicht der Spannung-Temperatur-Kurven von Ti(Ni,Pd)-Verbunden in Abbildung 4.68 ist ersichtlich, dass der Bimetalleffekt in Schichten mit mindestens 37 At.-% Pd einen Spannung-Temperatur-Gradienten erzeugt, der jenem der martensitischen Umwandlung entspricht. Auch wenn dadurch der Vorteil des hohen Gradienten verloren geht, sind die Verbunde insbesondere dann interessant, wenn der Bimetalleffekt entsprechend Abbildung 4.87 kompensiert wird und dadurch allein die martensitische Transformation Änderungen des Auslenkungszustandes von Aktoren oder Sensoren bewirkt.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil von Formgedächtnisverbunden gegenüber Schnappscheiben aus Bimetallen besteht in der Unabhängigkeit der FG-Verbunde von der lateralen Form. In der Robotik können Schnappscheiben nicht eingesetzt werden. Aus FG-Verbunden können

jedoch beliebig geformte Greifer konzipiert werden, ohne dass auf die nichtlineare Kennlinie der Auslenkungskurven verzichtet werden muss.

5.4.3 FG-Verbunde im Vergleich zu anderen Funktionsmechanismen der Mikrosystemtechnik

Formgedächtnisverbunde müssen zur Schaltung erwärmt und gekühlt werden. Die Temperaturänderungen ergeben je nach Aktordimensionierung und Umwandlungstemperatur Schaltzeiten zwischen Millisekunden und mehreren Sekunden [Jar92]. Entscheidend ist die Abkühlzeit, die wiederum von der Umgebungstemperatur und vom umgebenden Medium abhängig ist. Die Anwendbarkeit von FG-Verbunden ist also dann beschränkt, wenn schnelle Schaltzeiten erforderlich sind. Darüber hinaus ist die Wärmezufuhr für den Schaltvorgang mit elektrischen Strömen verbunden, die eine ausreichende Energieversorgung erfordern. In den genannten Punkten ist der Aktormechanismus der FG-Verbunde elektrostatischen Antrieben unterlegen. FG-Verbunde sind dagegen im Vorteil, wenn hohe elektrische Spannungen problematisch sind und die Kraft-Weg-Kennlinie der elektrostatischen Anziehung zum Kurzschluss führen kann oder wenn die Duktilität metallischer Substrate ausgenutzt werden soll. Des Weiteren kann Wärme über Strahlung oder induktive Kopplung den FG-Schichten zugeführt werden, während elektrostatische und piezoelektrische Aktoren die direkte Kontaktierung benötigen. Magnetostriktive Aktoren sind zwar ebenfalls fernzusteuern, ihre Auslenkung ist aber von der Ausrichtung der magnetischen Induktionsdichte abhängig. Die Funktionsmechanismen der Mikrosystemtechnik erfordern daher für die jeweilige Anwendung eine spezifische Lösung, die nicht allein mit einem Mechanismus erzielt werden kann. Der FG-Verbund ist eine mögliche Alternative.

5.4.4 Freitragende TiNi-, Ti(Ni,Cu)- und Ti(Ni,Pd)-Schichten in Ventilen

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten freitragenden FG-Dünnschichten auf der Basis von TiNi finden in Ventilen bereits eine erste Anwendung. Die Ventile wurden am Institut für Mikrosystemtechnik am Forschungszentrum Karlsruhe konzipiert und zusammengesetzt [Koh99]. Die Ventile sind im Normalzustand offen. Das heißt, dass der anliegende Gasdruck die dehnbare martensitische FG-Schicht vom Ventilsitz wegdrückt (vgl. Abbildung 5.8).

Wird die FG-Schicht durch Joule'sche Wärme erhitzt, so geht die Schicht in den Austenitzustand über und schließt den Ventilsitz. Mit $\text{Ti}_{52,0}\text{Ni}_{19,8}\text{Pd}_{28,2}$ -Schichten konnte dabei ein Gasstrom von 180 sccm bei einer Druckdifferenz von 2500 hPa geschaltet werden.

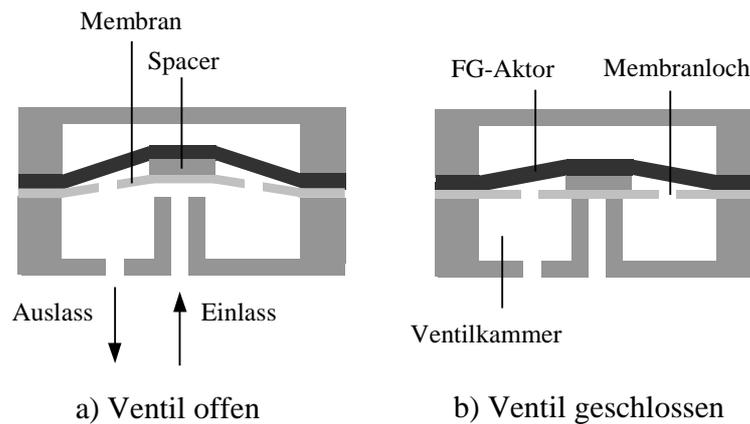


Abbildung 5.8: Ventil mit FG-Dünnschichtaktoren a) im offenen Zustand (Martensit) und b) im geschlossenen Zustand (Austenit) [Koh99].

5.4.5 Herstellung von Aktoren in der Massenfertigung

Die Herstellung von Mikroaktoren oder auch Sensoren kann nur dann wirtschaftlich sein, wenn die Strukturen schnell und in hohen Stückzahlen produziert werden können. Hierzu ist es erforderlich, die Strukturen im Parallel-Mode beziehungsweise im Batch-Mode zu fertigen. Die Aktoren müssen also schichtweise mit Unterstützung der Fotolithographie hergestellt werden. In Abschnitt 4.5.2 wurde anhand größerer Strukturen in der Größenordnung von Millimetern, die durch Schattenmaskentechnik hergestellt wurden, gezeigt, wie die Funktionsweise der metallischen Verbunde auf einfache Weise genutzt werden kann und zugleich Si als Basismaterial für die Strukturierung erhalten bleibt. Damit wurde ein Hauptziel dieser Arbeit erreicht.

Die Kombination aus FG-Schicht und Mo sowie Korrosionsschutzschichten aus Cr, insbesondere für Ti(Ni,Pd)-Schichten mit hohen Übergangstemperaturen in Verbindung mit elektrisch isolierenden SiO_2 -Schichten und Opferschichten aus FeCo, ermöglichen den Aufbau komplexer funktionsfähiger Strukturen in Kompatibilität zu Herstellungsmethoden der Mikrostrukturtechnik. Die in Abschnitt 4.5.3 dargestellten AES-Tiefenprofile von Mehrschichtsystemen zeigen die Beständigkeit der Schichten nach Glühungen. SiO_2 -Schichten müssen durch Vorglühungen vor der Beschichtung mit Ti-Ni-Legierungen stabilisiert werden. Die von Walker et al. verwandten Au-Schichten [Wal90] erweisen sich dagegen als problematisch. Dicke Au-Schichten verbessern zwar die Löslichkeit, steigern aber auch deutlich die Herstellungskosten.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Herstellung und Funktionsweise von Formgedächtnisschicht-Verbunden auf der Basis von Ti-Ni-Legierungen sowie deren Funktion in Abhängigkeit von Herstellungs- und Nachbearbeitungsbedingungen charakterisiert. Die untersuchten Verbunde enthielten Formgedächtnisschichten bis zu einer Dicke von 7 μm aus binärem Ti-Ni, ternärem Ti(Ni,Cu) und Ti(Ni,Pd) sowie quarternärem Ti(Ni,Pd,Cu), die allesamt mit dem DC-Magnetronsputterverfahren abgeschieden wurden. Bei den in den Verbunden enthaltenen Substraten handelt es sich um thermisch oxidierte Si(100)-Wafer sowie um Mo- und Fe₇₂Cr₁₈Ni₁₀-Bleche zwischen 50 und 180 μm .

Angesichts der Empfindlichkeit von TiNi-Legierungen gegenüber Stöchiometrie-Veränderungen und Kontaminationen, insbesondere durch Sauerstoff, lag das Hauptaugenmerk der Untersuchungen zu den Herstellungsbedingungen auf der Stöchiometrie der abgeschiedenen Schichten. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der Ti-Gehalt im Sputtertarget um 4-5 At.-% erhöht werden muss, um zum einen den Ti-Verlust bei der Abscheidung zu kompensieren und zum anderen den Ti-Verlust in der Kornmatrix durch die Bildung Ti-reicher Ausscheidungen auszugleichen. Die Ti-reichen Ausscheidungen haben ihre Ursache im Sauerstoffgehalt von ca. 0,5 At.-% und/oder in der bevorzugten Keimbildung der Ti₂Ni-Phase im Vergleich zur TiNi-Phase beim Übergang vom amorphen zum kristallinen Gefüge. Wahrscheinlich spielen beide Ursachen eine Rolle.

Mithilfe von Röntgendiffraktometrie und Kalorimetrie wurden die Phasenumwandlungen und die zugehörigen Übergangstemperaturen aller Formgedächtnislegierungen untersucht und deren Gefüge mittels TEM- und Mikrosondenuntersuchungen analysiert. Im Mittelpunkt stand die Bildung der Ti-reichen Ausscheidungen in Abhängigkeit von den Glühbedingungen und deren Auswirkung auf die Phasenumwandlungstemperaturen. Die Bildung von Guinier-Preston-Zonen als Vorstufe zur Bildung von Ti₂Ni-Ausscheidungen führt zu Verspannungen in der Matrix und damit zur Abnahme der Umwandlungstemperaturen in allen Formgedächtnisschichten. Mit zunehmender Glühtemperatur zur Kristallisation der Schichten wachsen jedoch die Ausscheidungen. Durch das Wachstum verlieren sie die Kohärenz zur Matrix und der Einfluss der Ausscheidungen auf die Umwandlungstemperaturen verschwindet.

Insgesamt konnten die von den Kompaktmaterialien bekannten Eigenschaften auf die gesputterten dünnen Schichten - insbesondere bei hohen Glühtemperaturen - übertragen werden. Dazu gehört die Verringerung der Hysteresebreite durch die Substitution von Ni durch Cu sowie die Anhebung der Übergangstemperaturen durch die Substitution von Ni durch Pd. Die Kombination von Pd und Cu erbrachte keine vorteilhaften Eigenschaften.

Freitragende Ti-Ni, Ti(Ni,Cu)- und Ti(Ni,Pd)-Schichten wurden in Mikroventilen des Instituts für Mikrostrukturtechnik am Forschungszentrum Karlsruhe erfolgreich eingesetzt. Insbesondere Ti(Ni,Pd)-Schichten mit Übergangstemperaturen von ca. 100°C führten zu einem schaltbaren Gasstrom von 180 sccm bei einer Druckdifferenz von 2500 hPa [Koh99].

Das wesentliche Ziel der Arbeit bestand in der Charakterisierung von Formgedächtnisverbunden. Hierfür wurde ein Messstand aufgebaut, der es erlaubte, die

Auslenkung von Formgedächtnisverbunden durch die Ablenkung eines Laserstrahls temperaturabhängig zu bestimmen. Mithilfe dieser Messmethode konnte gezeigt werden, dass die Hystereseform der Formgedächtnisschichten signifikant vom herrschenden Spannungszustand in der Schicht abhängt. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Hysteresebreite in Schichten unter biaxialer Druckspannung bei geeigneter Prozessführung sogar vollständig verschwindet. Dadurch ist es möglich, die Auslenkung von Formgedächtnisaktoren allein über die Temperatur eineindeutig zu kontrollieren.

In TiNi- und Ti(Ni,Cu)-Schichten kann durch die martensitische Transformation die Schichtspannung um bis zu 400 MPa reduziert und durch die Rücktransformation wieder aufgebaut werden. In Ti(Ni,Pd)-Schichten nimmt diese Spannungsdifferenz mit zunehmendem Pd-Gehalt ab. Die Messung der Spannungsdifferenz über 2000 Temperaturzyklen ergab, dass die Ti(Ni,Cu)-Schichten nach den ersten drei Zyklen keine weitere Ermüdung aufweisen. Dagegen nimmt die Effektgröße in Ti_{52,0}Ni_{19,8}Pd_{28,2}-Schichten bei den ersten 100 Zyklen um die Hälfte ab und bleibt danach nahezu konstant. Für Anwendungen bei Raumluft und Dauergebrauchstemperaturen von über 200°C sind Schutzschichten zur Vermeidung von Oxidation erforderlich.

Analytische Berechnungen sowie FEM-Simulationen wurden durchgeführt, um die Dimensionierung der Formgedächtnisverbunde zu optimieren und deren Einsatzgrenzen zu bestimmen. Da der Abbau der Schichtspannung bei der Transformation in einem schmalen Temperaturbereich auftritt, können Formgedächtnisverbunde Bimetalle ersetzen, deren Schichtspannungen über einen großen Temperaturbereich kontinuierlich aufgebaut werden müssen. Aufgrund der nichtlinearen Kennlinie sind die Formgedächtnisverbunde nicht nur für die Mikroaktorik sondern auch für die Sensorik interessant.

Durch die vollständige schichtweise Abscheidung von Formgedächtnisverbunden mit dem Magnetronsputterverfahren wurde aufgezeigt, dass die Herstellung der Verbunde sowohl kompatibel zur Siliziummikromechanik und -elektronik, als auch kompatibel zur parallelen Fertigung in Massenherstellungsverfahren ist. Elektrisch isolierende Zwischenlagen aus SiO₂ ermöglichen es darüber hinaus, den elektrischen Strom zur Wärmeerzeugung auf die Formgedächtnisschicht zu beschränken und damit den elektrischen Widerstand der Mikroaktoren zu erhöhen.

Die Arbeit verfolgte den Herstellungsprozess der Verbunde von der Untersuchung der Abscheidebedingungen über die Schicht- und Verbundcharakterisierung bis zur Herstellung von strukturierten Demonstratoren. Dabei wurden mit den oben aufgeführten Punkten alle formulierten Ziele erfüllt und mit den erzielten Ergebnissen zu Formgedächtnisschichten unter biaxialer Druckspannung die bisher nur in Ansätzen theoretisch beschriebenen Effekte experimentell nachgewiesen.

Insbesondere die außergewöhnlichen Hystereseformen der Formgedächtnisschichten unter Druckspannung erfordern weitere Untersuchungen, die helfen, das Auftreten reversibler Transformationen mit verschwindender Hysterese berechenbar zu gestalten. Darüber hinaus besitzt die R-Phasenumwandlung in Verbunden mit Schichtdicken von wenigen Mikrometern das Potential, große Auslenkungen mit vernachlässigbarer Hysteresebreite zu ermöglichen, wenn durch geeignete Materialauswahl lediglich Schichtspannungen von ungefähr 100 MPa abgebaut werden müssen und keine großen Kräfte anliegen. Da die Sprödigkeit der

Formgedächtnislegierungen in den Verbunden nur eine untergeordnete Rolle spielt, sind auch Verbunde mit anderen Formgedächtnislegierungen beispielsweise auf der Basis von Cu von Interesse. Zukünftige Untersuchungen könnten darüber hinaus den Nachweis bringen, ob Ti_2Ni -Ausscheidungen auch in hochreinen Schichten entstehen und ob die Bildung der Ausscheidungen durch hohe Aufheizraten mittels Halogenstrahlungsheizungen vermieden werden kann.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Formgedächtnisverbunde erweitern somit das Spektrum der bislang in der Mikrosystemtechnik zur Verfügung stehenden Aktormechanismen insbesondere aufgrund ihres großen Arbeitsvermögens. Die Verbunde lassen sich auch mit anderen Funktionsschichten, wie beispielsweise magnetostriktiven oder piezoelektrischen Schichten, kombinieren, wodurch die Aktorbewegung der Formgedächtnisschicht zugleich durch anderen Schichten kontrolliert werden kann. Zukünftige Mikrosysteme werden daher einen komplexen Aufbau von mehreren Funktionsschichten enthalten. Darüber hinaus sind Verbunde mit ferromagnetischen Formgedächtnisschichten möglich, die sowohl magnetostriktiv arbeiten, als auch den Formgedächtniseffekt zeigen und damit Aktor- und Sensoreigenschaften verbinden.

7 Literaturverzeichnis

- [Air97] G. Airoidi, T. Ranucci, "The two-way memory effect by pre-straining in a 45Ni50Ti5Cu alloy", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 459 (1997) 323-328.
- [Ang95] D.R. Angst, P.E. Thoma, M.Y. Kao, "Übergangstemperaturen in $TiNiHf_x$ ($0,5 < x < 30$)", Journal de Physique IV, C8, Vol. 5 (1995) 747-752.
- [Ben96] M. Bendahan, J.L. Seguin, P. Canet, H. Carchano, "NiTi shape memory alloy thin films: composition control using optical emission spectroscopy", Thin Solid Films 283 (1996) 61-66.
- [Ben97] W.L. Benard, H. Kahn, A.H. Heuer, M.A. Huff, "A Titanium-Nickel Shape Memory Alloy Actuated Micropump", Transducers '97, Chicago (1997) 361-364.
- [Bey94] J. Beyer, Proc. ESOMAT '94, J. de Physique IV, C2, Vol. 5 (1995) 433-442.
- [Big95] M.J. Bigeon, M. Morin, "Thermomechanical behavior of TiNi wires during thermal cycling under stress", Journal de Physique IV, C8, Vol. 5 (1995) 795-800.
- [Bih96] G. Bihlmayer, R. Eibler, A. Neckel, "Martensitic phase transformation and electronic structure of NiTi and PdTi", Philosophical Magazine B, Vol. 73, No. 3 (1996) 511-524.
- [Bor80] N.G. Boriskina, E.M. Kenina, "Phase Equilibria in the Ti-TiPd-TiNi system alloys", Titanium 80, Science and Technology, Proc. of the 4th Int. Conf. on Titanium, Kyoto (1980) 2917-2927.
- [Bue63] W.J. Buehler, J.V. Gilfrich, R.C. Wiley, "Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi", J. of Applied Physics, Vol. 34, No. 5 (1963) 1475-1477.
- [Bus90] J.D. Busch, A.D. Johnson, C.H. Lee, D.A. Stevenson, "Shape-memory properties in Ni-Ti sputter-deposited film", J. of Applied Physics Vol. 68, No. 12 (1990) 6224-6228.
- [Bus92] J.D. Busch, M.H. Berkson, A.D. Johnson, "Phase transformations in sputtered Ni-Ti-film: effects of heat treatment and precipitates", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 230 (1992) 91-96.
- [Cha90] L. Chang, C. Hu-Simpson, D.S. Grummon, W. Pratt, R. Loloee, "Structure and Phase Transformations in Thermoelastic $Ni_{1-x}TiCu_x$ Thin Films Prepared by DC-Magnetron Sputtering", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 187 (1990) 137-142.
- [Cha92] L. Chang, D.S. Grummon, "Orthorhombic Martensite, intermetallic precipitates and retained austenite in Ti-rich Ti(Ni+Cu) sputtered thin films", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 246 (1992) 141-146.
- [Cha93] L. Chang, D.S. Grummon, "Self-accommodation mechanisms for orthorhombic martensite formation in sputtered thin films of thermoelastic Ti(NiCu)", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 311 (1993) 167-172.
- [Cha94] L. Chang, D.S. Grummon, "R-phase formation and self-accommodation in sputtered thin films of thermoelastic Ti(Ni+Cu)", Advanced Materials '93, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., Vol. 18B (1994) 1053-1056.
- [Cha97] L. Chang, D.S. Grummon, "Structure Evolution in Sputtered Thin Films of $Ti_x(Ni, Cu)_{1-x}$ I: Diffusive Transformations", Philosophical Magazine A, Vol. 76, No. 1, (1997) 163-189.
- [Chu96] C.L. Chu, S.K. Wu, Y.C. Yen, "Oxidation behavior of equiatomic TiNi alloy in high temperature air environment", Materials Science and Engineering A216 (1996) 193-200.
- [Cia97] F. Ciabattari, F. Fuso, E. Arimondo, "Pulsed laser deposition of NiTi shape memory effect thin films", J. of Applied Physics A, Vol. 64 (1997) 623-626.
- [Cro82] A. G. Crocker, "The phenomenological theories of martensite crystallography", Journal de physique, C4 (1982) 209-213.
- [Don70] H. C. Donkersloot, J.H.N. van Vucht, "Martensitic transformations in Au-Ti, Pa-Ti and Pt-Ti alloys near the equiatomic composition", Journal of the Less Common Metals 20, (1970) 83-91.

- [Euc92] S. Eucken, T.W. Duerig, "The effects of pseudoelastic prestraining on the tensile behaviour and two-way shape memory effect in aged NiTi" in "Progress in shape memory alloys", Editor: S. Eucken, DGM Informationsgesellschaft Verlag (1992) 121-138.
- [Fil95] P. Filip, A.C. Kneissl, "Mechanical properties and related substructure of TiNi shape memory alloys", Journal de Physique IV, C8, Vol. 5 (1995) 575-580.
- [Fre96] M. Fremond, S. Miyazaki, "Shape memory alloys", CISM Courses and Lectures No. 351, Int. Centre for Mechanical Science, M. Fremond (Hrsg.), Springer-Verlag Wien (1996) 121.
- [Fuk96] T. Fukuda, T. Kakeshita, M. Kitayama, T. Saburi, "Effect of aging on martensitic transformation in a shape memory Ti-40.5Ni-10Cu alloy", Journal de Physique IV, C8, Vol. 5 (1995) 717-722.
- [Fur90] Y. Furuya, H. Shimada, "Shape memory actuators for robotic applications", Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, T.W. Duerig (Hrsg.), Butterworth-Heinemann (1990) 338-355.
- [Gis92] K.R.C. Gisser, J.D. Busch, A.D. Johnson, "Oriented Ni-Ti shape memory alloy films prepared by annealing during deposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 61, No. 14 (1992) 1632-1634.
- [Gol94] D. Golberg, Y. Xu, Y. Murakami, S. Morito, K. Otsuka, "Improvement of a $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$ High Temperature Shape Memory Alloy by Thermomechanical Treatments", Scripta Met et Mat., Vol. 30, No.10 (1994) 1349.
- [Gon96] F.F. Gong, H.M. Shen, Y.N. Wang, "Structures and defects induced during annealing of sputtered near-equiatom NiTi shape memory thin films", Appl. Phys. Lett., Vol. 69, No. 18 (1996), 2656-2658.
- [Goo85] E. Goo, R. Sinclair, "The B2 to R transformation in $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ and $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ alloys", Acta metall., Vol. 33, No. 9 (1985) 1717-1723.
- [Goo98] Goodfellow-Katalog 1998/99, Goodfellow GmbH, Bad Nauheim, Deutschland.
- [Gru92] D.S. Grummon, S. Nam, L. Chang, Effect of Superelastically Deforming NiTi Surface Microalloys on Fatigue Crack Nucleation in Copper, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 246 (1992) 259-264.
- [Gru95] D.S. Grummon, L. Hou, Z. Zhao, T.J. Pence, "Progress on Sputter-Deposited Thermottractive Titanium-Nickel Films", Journal de Physique IV, C8, Vol. 5 (1995) 665-670.
- [Gup90] K.P. Gupta, "The Cu-Ni-Ti System", Phase Diagrams of Ternary Nickel Alloys, Indian Institute of Metals, Calcutta, India, 1 (1990) 228-262.
- [Haa90] J. Haasters, G. v.Salis-Solio, G. Bensmann, "The use of Ni-Ti as an implant material in orthopedics", Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, edited by T.W. Duerig, Butterworth-Heinemann (1990) 426-444.
- [Hal95] K. Halter, "SMA Household-Applications from superelastic tooth brush to fully automated cat's toilet", Journal de Physique IV, C8, Vol. 5 (1995) 1235-1239.
- [Han96] X.D. Han, R. Wang, Z. Zhang, D.Z. Yang, "In situ observations of the reverse martensitic transformation in a TiNiHf high temperature shape memory alloy", Materials Letters, Vol. 30 (1997) 23-28.
- [Has95] T. Hashinaga, S. Miyazaki, T. Ueki, H. Horikawa, "Transformation and deformation behavior in sputter-deposited Ti-Ni-Cu thin films", Journal de Physique IV, C8, Vol. 5 (1995) 689-694.
- [Heu89] A. Heuberger, "Mikromechanik: Mikrofertigung mit Methoden der Halbleitertechnologie", A. Heuberger (Hrsg.), Springer-Verlag Berlin (1989).
- [Hol94] H. Holleck, S. Kirchner, E. Quandt, P. Schloßmacher, "Preparation and characterization of TiNi SMA thin films", Proc. Actuator 94 (1994) 361-364.
- [Hos97] H. Hosoda, T. Fukui, K. Inoue, Y. Mishima, T. Suzuki, "Change of Ms temperatures and its correlation to atomic configurations of offstoichiometric NiTi-Cr and NiTi-Co alloys", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 459 (1997) 287-293.
- [Hou95] L. Hou, T.J. Pence, D.S. Grummon, "Structure and Thermal Stability in Ti-Ni Thin Films Sputtered at Elevated-Temperature on Inorganic and Polymeric Substrates", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 360 (1995) 369-374.

- [Hüt89] "Hütte, *Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften*", 29. Auflage, H. Czichos (Hrsg.), Springer-Verlag Berlin (1989) E 83.
- [Hwa92] J.Y. Hwang, C.F. Yang, "Stressed in situ X-ray diffraction studies of a Ni-Ti shape memory alloy", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 276 (1992) 183-188.
- [Iku94] K. Ikuta, M. Hayashi, T. Matsuura, H. Fujishiro, "Shape memory alloy thin film fabricated by laser ablation", *Proc. IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS'94)*, Oiso, Japan (1994) 355-360.
- [Iri98] M. Irie, "Shape memory polymers" in "Shape memory materials", edited by K. Otsuka, C.M. Wayman, Cambridge University Press (1998) 203-219.
- [Ish93] A. Ishida, A. Takei, S. Miyazaki, "Shape memory thin film of Ti-Ni formed by sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 228 (1993) 210-214.
- [Ish95] A. Ishida, M. Sato, A. Takei, S. Miyazaki, "Effect of heat treatment on shape memory behavior of Ti-rich Ti-Ni thin films", *Materials Transactions, JIM*, Vol. 36, 11 (1995) 1349-1355.
- [Jac72] C.M. Jackson, H.J. Wagner, R.J. Wasilewski, "55-Nitinol - The Alloy With a Memory: Its Physical Metallurgy, Properties, and Applications", a NASA publication, (1972) 49.
- [Jan92] A.F. Jankowski, "A15 structure formation in Ti-Pd", *Journal of Alloys and compounds*, Vol. 182 (1992) 35-42.
- [Jar90] A.P. Jardine, H. Zhang, L.D. Wasielesky, "Investigations into the thin-film fabrication of intermetallic NiTi", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 187 (1990) 181-186.
- [Jar91] A.P. Jardine, Y. Horan, H. Herman, "Cavitation-erosion resistance of thick-film thermally sprayed NiTi", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 213 (1991) 815-820.
- [Jar92] A.P. Jardine, "Cycling times of thin-film NiTi on Si", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 246 (1992) 427-431.
- [Joh92] A.D. Johnson, J.D. Busch, C.A. Ray, C. Sloan, "Fabrication of silicon-based shape memory alloy micro actuators", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 276 (1992) 151-160.
- [Joh95] A.D. Johnson, E. J. Shahoian, , "Recent progress in thin film shape memory microactuators", *Proc. MEMS '95, Amsterdam* (1995) 216-220.
- [Joh95b] A.D. Johnson, V.V. Martynov, R.S. Minners, "Sputter deposition of high transition temperature Ti-Ni-Hf alloy thin films", *Journal de Physique IV, C8*, Vol. 5 (1995) 783-787.
- [Kaj96] S. Kajiwara, T. Kikuchi, K. Ogawa, "Strengthening of Ti-Ni shape memory films by coherent subnanometric plate precipitates", *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 74, No. 3 (1996) 137-144.
- [Kaj96b] S. Kajiwara, K. Ogawa, T. Kikuchi, T. Matsunaga, S. Miyazaki, "Formation of nanocrystals with an identical orientation in sputter-deposited Ti-Ni thin films", *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 74, No. 3 (1996) 395-404.
- [Kim95] T. Kim, Q. Su, M. Wuttig, "Thermo-mechanical Ni₅₀Ti₅₀/Si composite thin film switch", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 360 (1995) 375-380.
- [Koh99] M. Kohl, D. Dittmann, E. Quandt, B. Winzek, "Thin film shape memory microvalves with adjustable operation temperature", *Int. Conf. Transducers'99, Sendai, Japan* (1999) 8108-8111.
- [Kol95] V.I. Kolomytsev, M.N. Musienko, "Effect of alloying and ageing on parameters of the B2 \rightleftharpoons R transition in TiNi-Me alloys", *Journal de Physique IV, C8*, Vol. 5 (1995) 777-782.
- [Kru96] P. Krulevitch, A.P. Lee, P.B. Ramsey, J.C. Trevino, J. Hamilton, M.A. Northrup, "Thin film shape memory alloy microactuators", *Journal of microelectromechanical systems*, Vol. 5, No. 4 (1996) 270-282.
- [Kud85] Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki, K. Otsuka, "Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at.%Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method", *Acta Metallurgia*, Vol. 33 (1985) 2049-2056.

- [Kur92] K. Kuribayashi, T. Taniguchi, "Micron sized arm using reversible TiNi alloy thin film actuators", Mat. Res. Soc. Symp. Proc Vol., Vol. 276 (1992) 167-175.
- [Li97] D.Y. Li, L.Q. Chen, "Selective variant growth of coherent Ti11Ni14 precipitate in a TiNi alloy under applied stresses", Acta materialia, Vol. 45, No. 2 (1997) 471-479.
- [Lin81] H.C. Ling, R. Kaplow, "Stress-Induced Shape Changes and Shape Memory in the R- and Martensite Transformations in Equiatomic NiTi", Met. Trans. A, Vol. 12A (1981) 2101.
- [Lin89] P.G. Lindquist, C.M. Wayman, "Transformation behavior of $Ti_{50}(Ni_{50-x}Pd_x)_{50}$ and $Ti_{50}(Ni_{50-x}Pt_x)_{50}$ alloys", MRS Int'l. Mtg. On Adv. Mats., Vol. 9 (1989) 129-134.
- [Lin90] P.G. Lindquist, C.M. Wayman, "Shape memory and transformation behavior of martensitic Ti-Pd-Ni and Ti-Pt-Ni alloys", Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, edited by T.W. Duerig, Butterworth-Heinemann (1990) 58-68.
- [Lo90] Y.C. Lo, S.K. Wu, C.M. Wayman, "Transformation Heat as a Function of Ternary Pd Additions in $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ Alloys with $x: 20\sim 50$ at.%", Scripta Met. et Mat., Vol. 24 (1990) 1571.
- [Lo92] Y.C. Lo, S.K. Wu, "Compositional Dependence of Martensitic Transformation Sequence in $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ Alloys with $x \leq 15$ at%", Scripta Met et Mat., Vol. 26 (1992) 1875.
- [Mak98] E. Makino, M. Uenoyama, T. Shibata, "Flash evaporation of TiNi shape memory thin film for microactuators", Sensors and Actuators A 71 (1998) 187-192.
- [Mat82] N.M. Matveeva, Y.K. Kovneristyi, A.S. Savinov, V.P. Sivokha, V.N. Khachin, "Martensitic transformations in the TiPd-TiNi system", Journal de physique C4 (1982) 249-253.
- [Mat98] S. Mathews, J. Li, Q. Su, M. Wuttig, "Martensitic Transformation in thin film $(TiPd)_{50}(TiNi)_{50}$ ", Phil. Mag. Letters Vol. 79 (1999) 265-272.
- [Mei95] L. Meisner, V. Sivokha, "Deformation of Crystal Lattice in the Process of Martensitic transformation in alloys of $Ni_{50}Ti_{50-x}Zr_x$ ", Journal de Physique IV, C8, Vol. 5 (1995) 765-769.
- [Mer79] O. Mercier, K.N. Melton, "The substitution of Cu for Ni in NiTi shape memory alloys", Metallurgical Transactions A, Vol. 10A (1979) 387-389.
- [Mer80] O. Mercier, K.N. Melton, "Single-crystal elastic constants of the equiatomic NiTi alloy near the martensitic transformation", J. of Applied Physics, Vol. 51, No. 3 (1980) 1833-1834.
- [Mis97] M. Misina, Y. Setsuhara, S. Miyake, "Ion assisted deposition of crystalline TiNi thin films by electron cyclotron resonance plasma enhanced sputtering", Jpn. J. of Applied Physics, Vol. 36 (1997) 3629-3634.
- [Miy82] S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka, Y. Suzuki, "Characteristics of deformation and transformation pseudoelasticity in Ti-Ni alloys", Journal de Physique C4 (1982) 255-260.
- [Miy88] S. Miyazaki, S. Kimura, K. Otsuka, "Shape-memory effect and pseudoelasticity associated with the R-phase transition in Ti-50.5 at.% Ni single crystals", Philosophical Magazine A, Vol. 57, No. 3 (1988) 467-478.
- [Miy94] S. Miyazaki, K. Nomura, "Development of perfect shape memory effect in sputter-deposited Ti-Ni thin films", Proc. IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS94), Oiso, Japan, (1994) 176-181.
- [Miy95] S. Miyazaki, K. Nomura, A. Ishida, "Shape Memory Effects Associated with the Martensitic and R-Phase Transformations in Sputter-Deposited Ti-Ni Thin Films", Journal de Physique IV, C8, Vol. 5 (1995) 677.
- [Miy95c] S. Miyazaki, T. Hashinaga, K. Yumikura, H. Horikawa, T. Ueki, A. Ishida, "Shape memory characteristics of sputter-deposited Ti-Ni-base thin films", Smart Materials, SPIE Proc. Series, Vol. 2441 (1995) 156-164.
- [Miy96] S. Miyazaki, T. Hashinaga, A. Ishida, "Martensitic transformations in sputter-deposited Ti-Ni-Cu shape memory alloy thin films", Thin Solid Films, Vol. 281-282 (1996) 364-367.
- [Mob90] W.J. Moberly, J.L. Proft, T.W. Duerig, R. Sinclair, "Twinless martensite in TiNiCu shape memory alloys", Materials Science Forum, Vol. 56-58 (1990) 605-610.

- [Mob90b] W.J. Moberly, K.N. Melton, “*Ni-Ti-Cu shape memory alloys*”, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, T.W. Duerig (Hrsg.), Butterworth-Heinemann (1990) 46-57.
- [Mor96] H. Morawiec, D. Stróz, T. Goryczka, D. Chrobak, “*Two-stage martensitic transformation in a deformed and annealed NiTi alloy*”, Scripta Materialia, Vol. 35, No. 4 (1996) 485-490.
- [Mur87] J.L. Murray, “*Phase diagrams of binary titanium alloys*”, Monograph Series on Alloy Phase Diagrams, ASM International (1987), 2874-2876.
- [Nak95] Y. Nakata, T. Tadaki, H. Sakamoto, A. Tanaka, K. Shimizu, „*Effect of heat treatments on morphology and transformation temperatures of sputtered Ti-Ni thin films*“, Journal de Physique IV, Vol. 5 (1995) 671-676.
- [Nis84] M. Nishida, T. Honma, “*All-round shape memory effect in Ni-rich TiNi alloys generated by constrained aging*”, Scripta Metallurgica, Vol. 18 (1984) 1293-1298.
- [Nis86] M. Nishida, C.M. Wayman, R. Kainuma, T. Honma, “*Further electron microscopy studies of the $Ti_{11}Ni_{14}$ phase in an aged Ti-52at% Ni shape memory alloy*”, Scripta Metallurgica, Vol.20, No. 6 (1986) 899-904.
- [Nis95] M. Nishida, I. Itai, K. Kitamura, A. Chiba, K. Yamauchi, “*Effect of Grain Size of parent phase on twinning modes of B19'-martensite in an equiatomic Ti-Ni shape memory alloy*”, Journal de Physique IV, C8 Vol.5 (1995) 635-640.
- [Nis97] M. Nishida, Y. Morizono, H. Kijima, A. Ikeya, H. Iwashita, K. Hiraga, “*Phase transformations and crystallography of twins in martensite in Ti-Pd alloys*“, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 459 (1997) 357-380.
- [Nom95] K. Nomura, S. Miyazaki, A. Ishida, “*Effect of Plastic Strain on Shape Memory Characteristics in Sputter-Deposited Ti-Ni Thin Films*”, Journal de Physique IV, C8, Vol. 5 (1995) 695.
- [Nom95b] K. Nomura, S. Miyazaki, „*The stability of shape memory characteristics against cyclic deformation in Ti-Ni sputter-deposited thin films*“, Smart Materials, SPIE Proc. Series, Vol. 2441 (1995) 149-155.
- [Oka93] H. Okamoto, “*Pd-Ti*”, Phase Diagram Updates, Section III, Journal of Phase Equilibria, Vol. 14, No. 1 (1993) 128-129.
- [Oli95] P. Olier, J.C. Brachet, J.L. Bechade, C. Foucher, G. Guénin, “*Investigation of transformation temperatures, microstructure and shape memory properties of NiTi, NiTiZr and NiTiHf alloys*”, Journal de Physique IV, C8, Vol. 5 (1995) 741-746.
- [Ots90] K. Otsuka, “*Introduction to the R-Phase transition*”, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, T.W. Duerig (Hrsg.), Butterworth-Heinemann (1990) 36-45.
- [Ots98] K. Otsuka, C.M. Wayman, “*Shape memory materials*”, Cambridge University Press (1998).
- [Pro90] J.L. Proft, T.W. Duerig, “*The mechanical aspects of constrained recovery*”, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, T.W. Duerig (Hrsg.), Butterworth-Heinemann (1990) 115-129.
- [Pro95] S.D. Prokoshkin, L.M. Kaputkina, I.Y. Khmelevskaya, T.V. Morozova, “*Martensitic transformations and shape memory effect in thermomechanically treated Ti-Ni alloys*”, Journal de Physique IV, C8, Vol. 5 (1995) 563-568.
- [Pur61] G.R. Purdy, J.G. Parr, “*A study of the titanium-nickel system between Ti_2Ni and TiNi*”, Trans. Metall. Soc. AIME, Vol. 221 (1961) 636-639.
- [Qua95] E. Quandt, C. Halene, H. Holleck, K. Feit, M. Kohl, M. Schloßmacher, “*Sputter deposition of TiNi and TiNiPd films displaying the two-way shape memory effect*”, Transducers'95-Eurosensors IX, Stockholm, Schweden (1995) 202-205.
- [Qua96] E. Quandt, C. Halene, H. Holleck, K. Feit, M. Kohl, P. Schloßmacher, A. Skokan, K.D. Skrobaneck, “*Sputter deposition of TiNi, TiNiPd and TiPd films displaying the two-way shape memory effect*”, Sensors and Actuators A, Vol. 53 (1996) 434-439.
- [Qua97] E. Quandt, H. Holleck, “*Shape memory thin films of the system Ti-(Ni-Pd-Cu)*”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 459 (1997) 465-470.

- [Rai87] A.K. Rai, R.S. Bhattacharya, "Sputter-deposited and Ion-mixed Ni-Ti and Ni-Cr Thin Films", Materials Science Engineering, Vol. 85 (1987) 139-145.
- [Rau89] "Thermobimetalle, Grundlagen Berechnung Gestaltung Auswahl", G. Rau GmbH & Co (Hrsg.), Weberdruck, Pforzheim (1989) 118.
- [Ray92] C.A. Ray, C.L. Sloan, A.D. Johnson, J.D. Bush, B.R. Petty, "A silicon based shape memory alloy microvalve", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 276 (1992) 161-166.
- [Rei84] L. Reimer, "Transmission Electron Microscopy", Springer Series in Optical Sciences, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1984) 362.
- [Roh96] H. Rohloff, A. Zastera, "Physikalische Eigenschaften gebräuchlicher Stähle", Betriebsforschungsinstitut, Stahleisen-Verlag (1996).
- [Roy98] A. Roytburd, T.S. Kim, Q. Su, J. Slutsker, M. Wuttig, "Martensitic transformation in constrained films", Acta Metallurgica **46**, No. 14 (1998) 5095-5107.
- [Sab82] T. Saburi, T. Tatsumi, S. Nenno, "Effects of heat treatment on mechanical behavior of Ti-Ni alloys", Journal de Physique C4 (1982) 261-266.
- [Sab86] 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, Vol. 125 (1986) 157-166.
- [Sab89] T. Saburi, "Structure and mechanical behavior of Ti-Ni shape memory alloys", MRS-Proceedings, Int. Meeting. on Advanced Materials, Vol. 9 (1989) 77-91.
- [Siv83] V.P. Sivokha, A.S. Savvinov, V.P. Voronin, V.N. Khachin, "Martensitic transformations and the shape memory effect in $Ti_{0.5}Ni_{0.5-x}Pd_x$ alloys", Phys. Met. Metall., Vol. 56, No. 3 (1983) 112-116.
- [Ste97] S. Stemmer, G. Duscher, C. Scheu, A.H. Heuer, M. Rühle, "The reaction between a TiNi shape memory thin film and silicon", J. Mater. Res., Vol. 12, No. 7 (1997) 1734-1740.
- [Stö88] D. Stöckel, "Legierungen mit Formgedächtnis", in "Kontakt und Studium, Werkstoffe, Band 259, Expert Verlag Ehningen (1988) 43.
- [Su92] C.M. Su, Z.S. Hua, M. Wuttig, "Damping and interface constraint in martensitic NiTi-films", Proc. of the Damping of multiphase inorganic materials symposium, ASM materials week, Chicago, Illinois, USA (1992) 165-169.
- [Su93] Q. Su, S.Z. Hua, M. Wuttig, "Martensitic transformation in $Ni_{50}Ti_{50}$ -films", Advanced Materials '93, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., Vol. 18B (1994) 1057-1060.
- [Su98] Q. Su, Y. Zheng, M. Wuttig, "Graphoepitaxial NiTi shape memory thin films on Si", Applied Physics Letters", Vol. 73, No. 6 (1998) 1-3.
- [Suz92] Y. Suzuki, H. Horikawa, "Thermal hysteresis in Ni-Ti and Ni-Ti-X alloys and their applications", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 246 (1992) 389-398.
- [Tad82] T. Tadaki, C.M. Wayman, "Electron microscopy studies of martensitic transformations in $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ alloys. Part II. Morphology and crystal structure of martensites", Metallography, Elsevier Science Publishing Co., Inc. (1982) 247-258.
- [Tad86] T. Tadaki, Y. Nakata, K. Shimizu, K. Otsuka, "Crystal structure, composition and morphology of a precipitate in an aged Ti-51 at% Ni shape memory alloy", Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol. 27, No. 10 (1986) 731-740.
- [Tak96] S. Takabayashi, K. Tanino, S. Fukumoto, Y. Mimatsu, S. Yamashita, Y. Ichikawa, "Functionally gradient NiTi films fabricated by sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35 (1996) 200-204.
- [Tan97] W. Tang, "Thermodynamic study of the low-temperature phase B19' and the martensitic transformation in near-equiatomic Ti-Ni shape memory alloys", Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 28A (1997) 537-544.
- [Tim25] S. Timoshenko, "Analysis of Bi-metal thermostats", Journal of the Optical Society of America and Review of Scientific Instruments, Vol. 11, No. 1-6 (1925) 233-255.
- [Tou77] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, T.Y.R. Lee, "Thermal expansion", Thermophysical properties of Matter Vol. 13, IFI/Plenum New York-Washington (1977).

- [Tsu90] K. Tsuji, K. Nomura, "The influence of cold working on transformation properties of Ni-Ti-Cu alloys", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 24 (1990) 2037-2042.
- [Tuo88] S. Tuominen, R.J. Biermann, "Shape-Memory Wires", *J. Met. Feb.* (1988) 32.
- [Uch98] K. Uchino, "Shape memory ceramics" in "Shape memory materials", edited by K. Otsuka, C.M. Wayman, Cambridge University Press (1998) 184-202.
- [Wal90] J.A. Walker, K.J. Gabriel, M. Mehregany, "Thin-film processing of TiNi shape memory alloy", *Sensors and Actuators*, Vol. A21-A23 (1990) 243-246.
- [Way83] C.M. Wayman, "Phase transformations, nondiffusive", *Physical Metallurgy*; R.W. Cahn, P. Haasen (Hrsg.), Elsevier Science Publishers BV (1983).
- [Weg98] C. Wegst, "Stahlschlüssel-Taschenbuch. Wissenswertes über Stähle", Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, 18. Aufl., Marbach/N. (1998).
- [Wut98] M. Wuttig, Y. Zheng, J.S. Slutsker, K. Mori, Q. Su, "Stress induced martensite in NiTi corrugated films", *Scripta Materialia* Vol. 41 (1998) 529-533.
- [Xu91] H. Xu, I. Müller, "Effect of mechanical vibration, heat treatment and ternary addition on the hysteresis in shape memory alloys", *J. Mat. Sc.*, Vol. 26 (1991) 1473-1477.
- [Yan95] J.H. Yang, J.W. Simpson, "Stress-induced transformation and superelasticity in Ni-Ti-Nb alloys", *Journal de Physique IV, C8*, Vol. 5 (1995) 771-776.
- [Zha97] J. Zhang, D.S. Grummon, "Stress evolution during crystallization and isothermal annealing of Titanium-Nickel on (100) Si", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 459 (1997) 451-457.
- [Zol90] Y.S. Zolotyukhin, V.P. Sivokha, V.N. Khachin, "Peculiarities of martensitic transformations and the anelastic behaviour of some B2 alloys based on Titanium", *Phys. Met. Metall.*, Vol. 66, No. 5 (1988) 58-65.
- [Zou96] W.H. Zou, X.D. Han, R. Wang, Z. Zhang, W.Z. Zhang, J.K.L. Lai, "TEM and HREM study of the interphase interface structure of Ti_3Ni_4 precipitates and parent phase in an aged TiNi shape memory alloy", *Materials Science and Engineering*, Vol. A219 (1996) 142-147.

Eigene Veröffentlichungen

- B. Winzek, E. Quandt, H. Holleck, "Schichtverbunde aus Formgedächtnisverbunden mit einstellbaren Übergangstemperaturen und Hystereseigenschaften", *Werkstoffwoche '98* (1998) 255-260.
- B. Winzek, E. Quandt, H. Holleck, "Shape memory thin film composites with adjustable transformation temperatures and hysteresis", *Actuator 98*, Bremen (1998) 461-464.
- B. Winzek, E. Quandt, "Shape-memory Ti-Ni-X-films (X = Cu, Pd) under constraint", *Zeitschrift für Metallkunde* Vol. 90, No. 10 (1999) 796-802.
- B. Winzek, E. Quandt, "Zero hysteresis in shape-memory Ti-Ni-X-films (X = Cu, Pd) under constraint", *MRS Proceedings Boston* (1999) im Druck.
- M. Kohl, D. Dittmann, E. Quandt, B. Winzek, "Thin film shape memory microvalves with adjustable operation temperature", *Int. Conf. Transducers'99*, Sendai, Japan (1999) 8108-8111.
- M. Kohl, D. Dittmann, E. Quandt, B. Winzek, "Thin film shape memory microvalves with adjustable operation temperature", *Sensors and Actuators*, im Druck.
- M. Kohl, D. Dittmann, E. Quandt, B. Winzek, S. Miyazaki, D.M. Allen "Shape memory microvalves based on thin films or rolled sheets", *Int. Conf. Icomat '98*, Materials Science and Engineering A273-275 (1999) 784-788.

Anhang A - Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

A_e	Austenitendtemperatur
AES	Augerelektronenspektroskopie
A_s	Austenitstarttemperatur
A→M	Übergangstemperatur Austenit zu Martensit
A→R	Übergangstemperatur Austenit zu R-Phase
a	Kantenlänge einer Elementarachse
a_o	Kantenlänge der kubischen Struktur
a_D	Abstand Biegebalken Detektor
b	Kantenlänge einer Elementarachse
b_B	Balkenbreite
c	Kantenlänge einer Elementarachse
c_1, c_2	Konstanten
c_{11}, c_{12}, c_{44}	Elastische Konstanten
c_A	Konzentration an Austenit
c_M	Konzentration an Martensit
D	Auslenkung des Biegebalkens
DC	Gleichspannung
DSC	Wärmestrommessung (Differential Scanning Calometrie)
d	Schichtdicke
d_{FG}	Schichtdicke der FG-Schicht
d_{hkl}	Netzebenenabstand
d_{Sub}	Schichtdicke des Substrats
d_{TiNi}	Schichtdicke der TiNi-Schicht
E	E-Modul
E_A	E-Modul Austenit
ECR	Mikrowellenunterstütztes Sputterverfahren (electron cyclotron resonance)
EDX	Mikrosonde energiedispersiv (energy dispersive X-ray analysis)
E_{FG}	E-Modul der FG-Schicht
E_M	E-Modul vom Martensit
E_{Sub}	E-Modul des Substrats
F	Kraft
FEM	Finite Elemente Methode
FG-	Formgedächtnis-...
f_{Ist}	Istrate der Temperatur
f_{Soll}	Sollrate der Temperatur
G	Gibb'sche freie Enthalpie
g	Spezifische freie Enthalpie
g_A	Spezifische freie Enthalpie der Austenit-Phase

Anhang A

g_D	Verzerrungsenergie
g_M	Spezifische freie Enthalpie der Martensit-Phase
H	Enthalpie
HF	Hochfrequenz
ΔH	Umwandlungsenthalpie
h	Millersche Indize
h_B	Dicke eines Biegebalkens
ICP	Emissionsspektroskopie mit Plasmaanregung (Inductive Coupled Plasma)
k	Millersche Indizes
l	Millersche Indizes
l_B	Länge des Biegebalkens
M	Drehmoment
M→A	Übergangstemperatur Martensit zu Austenit
M→R	Übergangstemperatur Martensit zu R-Phase
M_D	Maximal erreichbare Temperatur für spannungsinduzierten Martensit
M_e	Martensitendtemperatur
M_s	Martensitstarttemperatur
m	Schichtdickenverhältnis
N	Anzahl von Messzyklen
n	Verhältnis der Elastizitätsmoduln von Schicht und Substrat
p	Druck
p_A	Arbeitsgasdruck
PSD	Positionsempfindlicher Detektor (position sensitive detector)
R_e	R-Phasenendtemperatur
R_s	R-Phasenstarttemperatur
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
R→A	Übergangstemperatur R-Phase zu Austenit
R→M	Übergangstemperatur R-Phase zu Martensit
S	Entropie
T	Temperatur
ΔT	Hysteresebreite
T_A	Anlasstemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
t_A	Anlasszeit
t_{ox}	Glühdauer unter Raumluft
Δt	Zeitdifferenz
U	aktuelle Heizspannung
ΔU	Spannungsänderung am PSD-Signal
U_o	voherige Heizspannung

V	Volumen
WDX	Mikrosonde wellenlängendispersiv (wave length dispersive X-ray analysis)
W_{FG}	Verzerrungsenergie in FG-Schicht
ΔW_{FG}	Differenz der Verzerrungsenergie in FG-Schicht zwischen Martensit und Austenit
\bar{w}	mittlere elastische Energiedichte
w_A	Arbeitsvermögen
\bar{w}_{FG}	mittlere elastische Energiedichte der FG-Schicht
w_{FG}	Verzerrungsenergiedichte in FG-Schicht
Δw_{FG}	Differenz der Verzerrungsenergiedichte in FG-Schicht zwischen Martensit und Austenit
\bar{w}_{ges}	elastische Energiedichte gemittelt über Schicht und Substrat
\bar{w}_{max}	mittlere elastische Energiedichte bei unausgelenktem Aktor
\bar{w}_{min}	mittlere elastische Energiedichte bei ausgelenktem Aktor
\bar{w}_{Sub}	mittlere elastische Energiedichte des Substrats
x_r	Abstand zur Substrattellermite
Δx	Verschiebung des Laserstrahls auf dem PSD
y_F	Biegelinie bei angreifender Kraft F
y_M	Biegelinie bei angreifendem Drehmoment M
α	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
α_{Sub}	thermischer Ausdehnungskoeffizient des Substrats
α_{FG}	thermischer Ausdehnungskoeffizient der FG-Schicht
$\bar{\alpha}_{Sub}$	mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient des Substrats
$\bar{\alpha}_{FG}$	mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient der FG-Schicht
α_R	Rhomboedrischer Winkel in Elementarzelle
$\Delta\alpha$	Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten
β	kristallographischer Winkel
γ_{AM}	Grenzflächenenergie zwischen Austenit und Martensit
ε	Verzerrung
ε_c	Konstanter Dehnungswert
ε_{FG}	Verzerrung in FG-Schicht
ε_p	Plastische Dehnung
ε_T	Verzerrung durch Transformation
ν	Poissonzahl
ν_{Sub}	Poissonzahl des Substrats
ν_{FG}	Poissonzahl der FG-Schicht
ρ	Krümmungsradius
ρ_D	Dichte
σ	mechanische Spannung
$\sigma_{hom,FG}$	homogener Spannungsanteil der Formgedächtnisschicht
$\sigma_{inh,FG}$	inhomogener Spannungsanteil der Formgedächtnisschicht

Anhang A

$\sigma_{hom,Sub}$	homogener Spannungsanteil des Substrats
$\sigma_{inh,Sub}$	inhomogener Spannungsanteil des Substrats
σ_{hom}	homogener Spannungsanteil
σ_{inh}	inhomogener Spannungsanteil
σ_m	Spannungswert im Martensit bei der Dehnung ϵ_c
σ_{Mis}	Von-Mises-Spannung
σ_P	Plateauspannung
σ_r	reduzierter Spannungswert im Austenit bei der Dehnung ϵ_c
$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ $\sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{xz}$	Komponenten des Spannungstensors
$\Delta\sigma$	Spannungsdifferenz zwischen Austenit und Martensitzustand
θ	halber Winkel zwischen einfallendem und gebeugtem Röntgenstrahl

Anhang B – Daten zur Röntgenanalyse

TiNi-Austenit 18-899*			
d_{hkl}	I	$2\theta(CuK\alpha)$	hkl
2,111	100	42,3	110
1,222	60	78,2	211
1,496	40	62,0	200

TiNi-R-Phase [Hwa92]			
d_{hkl}	I	$2\theta(CuK\alpha)$	hkl
2,11		42,82	300
2,13		42,35	112

TiPd-Austenit 23-1300*			
d_{hkl}	I	$2\theta(CuK\alpha)$	hkl
3,18	70	28,037	100
2,247	100	40,097	110
1,836	10	49,613	111
1,59	30	57,955	200
1,422	10	65,599	210
1,298	20	72,805	211
1,124	15	86,521	220

Ti ₂ Ni 18-898*			
d_{hkl}	I	$2\theta(CuK\alpha)$	hkl
2,171	100	41,563	511
2,302	30	39,098	422
1,994	30	45,449	440
1,329	25	70,844	822
1,133	25	85,665	933/ 711

Ti ₃ Ni ₄ 39-1113*			
d_{hkl}	I	$2\theta(CuK\alpha)$	hkl
2,092	100	43,21	122
2,388	30	37,636	131
1,845	20	49,353	312
1,489	20	62,304	422
1,22	20	78,304	532
2,245	15	40,133	202
1,675	15	54,757	232

TiNi-Martensit 35-1281*			
d_{hkl}	I	$2\theta(CuK\alpha)$	hkl
2,181	100	41,364	1-11
2,016	94	44,926	111
2,295	54	39,222	020
2,06	54	43,915	002
2,005	26	45,186	021
1,533	26	60,327	022

TiPd-Martensit 19-895*			
d_{hkl}	I	$2\theta(CuK\alpha)$	hkl
2,15	100	41,989	111
1,195	80	80,272	220
2,275	60	39,582	200
1,665	40	55,115	211
3,32	30	26,831	101
1,29	70	73,329	311
1,406	40	66,441	020

Ti ₂ Pd 18-958*			
d_{hkl}	I	$2\theta(CuK\alpha)$	hkl
2,27	100	39,637	103
2,18	35	41,226	110
2,95	30	30,272	101
1,274	10	74,2	213
5,01	16	17,689	

Ti ₂ O 21-1276*			
d_{hkl}	I	$2\theta(CuK\alpha)$	hkl
3,216	100	27,447	110
2,446	50	36,086	101
2,141	25	41,226	111
2,004	10	44,052	210
1,625	60	54,323	211
1,558	20	56,642	220
1,407	10	62,742	002
1,378	10	64,04	310
1,279	20	69,01	301
1,265	12	69,79	112

*Daten entstammen der Powder Diffraction File Database (1994) vom International Centre for Diffraction Data

Anhang C – Formeln zu Abschnitt 4.6.2

Die Bedeutung der Variablen ist Anhang A zu entnehmen.

Der homogene Spannungsanteil der mechanischen Spannung in der Formgedächtnisschicht $\sigma_{hom,FG}$ beträgt

$$\sigma_{hom,FG} = \frac{2}{\rho h d_{FG}} \left(\frac{E_{FG} d_{FG}^3}{12} + \frac{E_{Sub} d_{Sub}^3}{12} \right) = \frac{\Delta\alpha(T - T_A) E_{FG} \left(m^3 + \frac{1}{n} \right)}{m^4 n + 4m^3 + 6m^2 + 4m + \frac{1}{n}}.$$

Der inhomogene Spannungsanteil der mechanischen Spannung in der Formgedächtnisschicht $\sigma_{inh,FG}$ beträgt

$$\sigma_{inh,FG} = \frac{d_{FG} E_{FG}}{2\rho} = \frac{3\Delta\alpha(T - T_A) E_{FG} m^2 (1 + m)}{m^4 n + 4m^3 + 6m^2 + 4m + \frac{1}{n}}$$

Der homogene Spannungsanteil der mechanischen Spannung im Substrat $\sigma_{hom,Sub}$ beträgt

$$\sigma_{hom,Sub} = \frac{2}{\rho h d_{Sub}} \left(\frac{E_{FG} d_{FG}^3}{12} + \frac{E_{Sub} d_{Sub}^3}{12} \right) = \frac{\Delta\alpha(T - T_A) E_{Sub} (nm^4 + m)}{m^4 n + 4m^3 + 6m^2 + 4m + \frac{1}{n}}.$$

Der inhomogene Spannungsanteil der mechanischen Spannung im Substrat $\sigma_{inh,Sub}$ beträgt

$$\sigma_{inh,Sub} = \frac{d_{Sub} E_{Sub}}{2\rho} = \frac{3\Delta\alpha(T - T_A) E_{Sub} m (1 + m)}{m^4 n + 4m^3 + 6m^2 + 4m + \frac{1}{n}}.$$

Die Spannungsverteilung in der Formgedächtnisschicht senkrecht zur Schichtebene $\sigma_{FG}(z)$ berechnet sich aus $\sigma_{hom,FG}$ und $\sigma_{inh,FG}$ zu

$$\sigma_{FG}(z) = \sigma_{hom,FG} - \sigma_{inh,FG} + \frac{2\sigma_{inh,FG}}{d_{FG}} z.$$

Die Spannungsverteilung im Substrat senkrecht zur Schichtebene $\sigma_{Sub}(z)$ berechnet sich aus $\sigma_{hom,Sub}$ und $\sigma_{inh,Sub}$ zu

$$\sigma_{Sub}(z) = \sigma_{hom,Sub} - \sigma_{inh,Sub} + \frac{2\sigma_{inh,Sub}}{d_{Sub}} z.$$

Der Koordinatenursprung von z liegt jeweils an der Oberfläche von Schicht und Substrat. Bei der Integration zur Berechnung der Energiedichte muss entsprechend von 0 bis d_{FG} beziehungsweise von null bis d_{Sub} integriert werden.