

Diplomarbeit



TEM Untersuchungen von
Verformungsstrukturen in
miniaturisierten Kupferproben

Peter Julian Imrich

Montanuniversität Leoben

Department Metallphysik

und Erich Schmid Institut für Materialwissenschaft
der Österreichischen Akademie der Wissenschaften

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Leoben, September 2010

Danksagung

Zu allererst möchte ich mich bei Univ.Prof. Dr. Gerhard Dehm bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, am Erich Schmid Institut für Materialwissenschaft der Österreichischen Akademie der Wissenschaften meine Diplomarbeit durchzuführen und mich ausgezeichnet betreut hat.

Sehr herzlich danke ich DI Christoph Kirchlechner für die ständige Hilfsbereitschaft, die zahlreichen Diskussionen und seine freundlich-heitere Stimmung, die er stets an den Tag legte.

Ferner danke ich Dr. Zaoli Zhang, Dr. Boriana Rashkova, DI FH Jörg Thomas, Dr. Martin Rester und Dr. Sophie Cazottes für die große Unterstützung bei der Arbeit am Transmissionselektronenmikroskop.

Des Weiteren möchte ich Wolfgang Grosinger für die Hilfe am Rasterionenmikroskop und Franz Hubner für die Fertigung des Spin Coaters und für weitere Arbeiten in der Werkstatt danken.

Ich möchte mich auch bei allen anderen Mitarbeitern des Erich Schmid Institutes für die Hilfsbereitschaft und die positive Arbeitsatmosphäre bedanken.

Schlussendlich gilt ein großer Dank meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben und mir in jeder Lebenslage unterstützend zur Seite standen.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Danksagung	II
1. Einleitung	1
2. Grundlagen und experimentelle Details	3
2.1. Mikromechanik und Größeneffekte	3
2.2. Transmissionselektronenmikroskopie	9
2.2.1. Allgemeines	9
2.2.2. Abbildung von Versetzungen im TEM	12
2.2.3. Bestimmung von Burgersvektoren	14
2.2.4. Messung der Versetzungsdichte	16
2.3. Rasterionenmikroskopie	19
2.3.1. Allgemeines	19
2.3.2. Präparation von TEM-Lamellen an mikromechanischen Zugproben	22
3. Ergebnisse	28
3.1. Versetzungsdichte des Grundmaterials	28
3.2. Analyse der Versetzungsstruktur in der verformten Zugprobe	29
3.3. Subkornbildung	34
4. Diskussion und Vergleich mit μLaue Untersuchungen	40
4.1. Versetzungsdichte des Grundmaterials	40
4.2. Diskussion der im TEM bestimmten Versetzungen	41
4.3. Subkornbildung	45
4.4. Vergleich mit Versetzungsuntersuchungen in der Literatur	48
5. Zusammenfassung	50

Tabellenverzeichnis	52
Abbildungsverzeichnis	53
Abkürzungsverzeichnis	55
Literaturverzeichnis	57
Anhang	A-1
A. Zusätzliche Bilder und Diagramme	A-1
B. Beschichtung von Al-Filmen mit einem leitfähigen Polymer für <i>in situ</i> Zugversuche	B-4
B.1. Rotationsbeschichtung	B-4
B.2. Experimentelle Details	B-5

1. Einleitung

Die mechanischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Metallen sind seit langem für uns unerlässlich. Um Metalle in die gewünschte Form zu bringen, müssen sie verformt werden. Wäre es dafür nötig alle Bindungen entlang einer Kristallebene zu trennen und nach Verschiebung wieder zu bilden, so wäre ein enormer Kraftaufwand erforderlich. Technische Umformprozesse, wie sie heutzutage ständig angewandt werden, wären unmöglich bzw. nur unter enormem Energieaufwand durchführbar. Die Existenz von sogenannten Versetzungen macht es jedoch möglich, Metalle unter Verwendung moderater Kräfte in die gewünschte Form zu bringen. Diese Defekte im Kristallgitter können leicht bewegt werden und übernehmen so die Verformung.

Um das Verformungsverhalten von Metallen in makroskopischen Dimensionen zu beschreiben, ist es nicht nötig das Verhalten einzelner Versetzungen zu kennen, da es ausreicht das Material als Kontinuum anzusehen. Beschäftigt man sich jedoch mit kleinen Dimensionen bzw. will man das Verformungsverhalten von Grund auf verstehen, so sind diskrete Prozesse von Versetzungen von großer Bedeutung.

Es hat sich gezeigt, dass sich die mechanischen Eigenschaften von Metallen bei Verkleinerung äußerer Längenskalen (Probengröße) in den Bereich weniger Mikrometer oder kleiner ändern. 2004 wurde von Uchic et al. belegt, dass einkristalline Druckproben von wenigen Mikrometern Größe eine stark größenabhängige Fließgrenze besitzen. Zusätzlich zeigen kleine Proben eine stochastische Schwankung der Spannungswerte [1]. Später zeigten auch Volkert und Lilleoden, dass die Verformung in solchen Dimensionen oft durch diskrete Dehnungs-Schübe (englisch: strain bursts) bestimmt wird. Diese nehmen mit abnehmender Probengröße an Bedeutung zu und werden der Aktivierung von Versetzungsquellen zugeschrieben [2]. Auch weitere Ergebnisse verschiedener Forschungsgruppen bestätigen, dass das veränderte mechanische Verhalten auf die diskrete Bewegung und Interaktion, sowie der Nukleation von Versetzungen zurückzuführen ist [3–5]. Wenngleich es schon verschiedene Theorien gibt, die das Verformungsverhalten in diesen Dimensionen beschreiben, so fehlt dennoch das vollständige Verständnis.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Verformungsverhalten und die damit resultierenden Verformungsstrukturen in Proben weniger Mikrometer Größe näher zu verstehen. Da eine direkte Abbildung von Versetzungen mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) möglich ist, ist dessen Verwendung eine logische Konsequenz. Es wurden mikromechanische Proben mittels Rasterionenmikroskop (FIB) gefertigt und mit Hilfe eines speziellen Verfahrens [4] *in situ* im Rasterelektronenmikroskop (REM) verformt. Diese mikromechanischen Zugproben wurden unter Einsatz des FIB an gewünschten Positionen gedünnt um danach im TEM untersucht zu werden. Die erhaltenen Ergebnisse wurden zusätzlich mit vorhandenen μ Laue Daten von mikromechanischen Proben verglichen.

2. Grundlagen und experimentelle Details

2.1. Mikromechanik und Größeneffekte

Das plastische Verhalten von Materialien wird durch viele verschiedene Parameter bestimmt. Betrachtet man einen einkristallinen Körper, der mit Versetzungen durchzogen ist, die sich gegenseitig nicht beeinflussen, so ist die benötigte Spannung um diesen zu verformen gleich der Peierlsspannung. Diese ist rein abhängig von Materialkonstanten die durch die Bindung bestimmt werden (z. B. Kristallstruktur, Gitterkonstante, Schubmodul). Wäre plastische Verformung nur durch diese Spannung bestimmt, so wäre die Möglichkeit zur Festigkeitssteigerung auf die Auswahl verschiedener chemischer Elemente und deren allotrope Varianten begrenzt. In der Praxis zeigt sich allerdings, dass die zur Verformung nötige Spannung bei weitem höher als die Peierlsspannung ist und es viele verschiedene Möglichkeiten zur Festigkeitssteigerung gibt [6]. Der Inhalt dieser Einführung beschränkt sich jedoch auf die Ursachen mechanischer Größeneffekte und die zugehörigen mikromechanischen Experimente.

In den 1950er Jahren wurde von Hall [7] und Petch [8] beschrieben, dass die Mikrostruktur, genauer die Korngröße eines Materials einen starken Einfluss auf dessen Festigkeit hat. Es hat sich herausgestellt, dass der Zusammenhang durch folgende Formel beschrieben werden kann:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}} \quad (2.1)$$

Hier sei σ_y die Streckgrenze, σ_0 die Reibspannung des gleichen Materials, K der Korngrenzwiderstand und d die Korngröße. Das bedeutet, dass die Festigkeit eines Werkstoffes durch Verringerung der Korngröße, die sogenannte Kornfeinung, stark erhöht werden kann. Da dieser Prozess zusätzlich die Zähigkeit erhöhen kann [6], ist er von enormer Wichtigkeit für die industrielle Fertigung von Werkstoffen.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass nicht nur die Modifikation innerer Längenskalen wie der

Korngröße zu einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften führt. Auch die Verkleinerung äußerer Längenskalen, wie der Probengröße hat ab bestimmten Dimensionen einen großen Einfluss. Frühe Experimente beschränkten sich auf die Untersuchung dünner Schichten, deren äußere Längenskala durch die Veränderung der Dicke in kleine Dimensionen gedrängt wurde. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Festigkeit für Schichten $<1\ \mu\text{m}$ umgekehrt proportional zu deren Dicke verhält [9]. Dafür wird angenommen, dass Versetzungen die dünne Schicht nicht verlassen können, da sie von einer Passivierungsschicht an der Oberfläche und der Grenzfläche zum Substrat davon gehindert werden. Dies führt zum sogenannten Versetzungs-Channeling, der Ausbildung von Versetzungsschleifen. Deren Krümmungsradius, der die zur Verformung nötige Spannung bestimmt, ist von der Schichtdicke abhängig [9]. Experimente an dünnen polykristallinen Schichten zeigten, dass auch die Korngröße der Schicht einen Einfluss hat. Der Größeneffekt ist in diesen Fällen zwar auf die Verkleinerung in einer Dimension, jedoch unter Annahme einer Einschränkung durch Grenzflächen, zurückzuführen.

Durch Fortschritte im Bereich der Rasterionenmikroskopie (englisch: focused ion beam, FIB, Vgl. Kap. 2.3) wurde es möglich freistehende einkristalline Strukturen im Bereich von hundert Nanometern bis wenigen Mikrometern herzustellen und mittels Nanoindentation zu testen [1]. Durch die freie Oberfläche der Strukturen ist es Versetzungen möglich diese zu verlassen. Darum wurde angenommen, dass solche Proben keinen Größeneffekt zeigen, da die Versetzungen nicht mehr von Grenzflächen eingeschränkt werden. Zu aller Überraschung wurde jedoch ein starker Größeneffekt nachgewiesen, der sich ähnlich wie der Hall-Petch-Effekt durch ein Potenzgesetz beschreiben lässt. Auch die Untersuchungen anderer Forschungsgruppen, die mittels FIB hergestellte Proben sowohl in Druck als auch Zug testeten, zeigen ähnliche Resultate [2–4, 10].

Eine einfache Erklärung, die zum Verständnis des Größeneffekts beiträgt, kann mittels der Aktivierung von Frank-Read-Quellen (FRQ) gegeben werden. Diese gelten als die wichtigsten Quellen zur Nukleation und Multiplikation von Versetzungen. Abbildung 2.1 zeigt eine FRQ. Sie besteht aus einer Versetzungslinie, die an ihren Endpunkten (A,B mit Abstand L) verankert ist. Wird die anliegende Schubspannung erhöht, so beginnt sich die Versetzungslinie auszubauchen. Die Konfiguration mit höchster Energie ist erreicht, wenn der Radius der Versetzungslinie minimal ist. Dies ist der Fall, wenn die Versetzung einen Halbkreis mit dem Radius $r=L/2$ bildet. Ist die Schubspannung hoch genug um diese Konfiguration zu überwinden, so baucht sich die Versetzung weiter aus, bis sie einen geschlossenen Kreis bildet, in dessen Zentrum sich wieder die verankerte Versetzungslinie befindet. Bei ausreichender Spannung kommt es so zur Bildung von neuen Versetzungs-

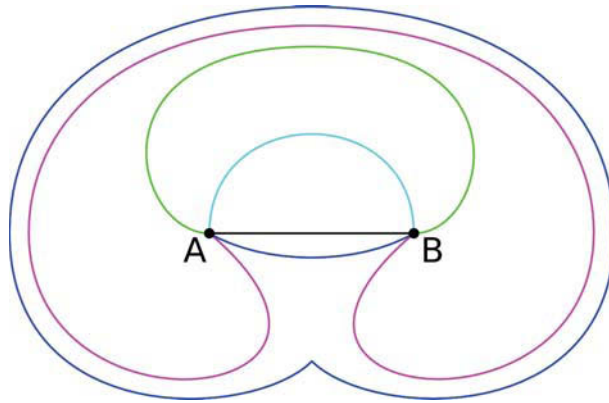


Abbildung 2.1.: Skizze einer Frank-Read-Quelle. Die schwarze Linie stellt die Anfangskonfiguration dar. Der Abstand zwischen den Verankerungspunkten A und B wird als die Größe L der Quelle bezeichnet. Wird die FRQ von mit einer Schubspannung τ beaufschlagt, so baucht sich die Versetzungslinie aus und bildet somit bei ausreichender Schubspannung neue Versetzungen.

ringen, die sich vergrößern und demnach zur Verformung beitragen. Zur Erklärung des Größeneffektes muss die für die Erzeugung von Versetzungen benötigte Schubspannung betrachtet werden:

$$\tau = \frac{2Gb}{L} \quad (2.2)$$

Hier sei τ die Schubspannung, die benötigt wird um die Konfiguration mit $r=L/2$ zu erreichen, G der Schubmodul, b der Burgersvektor und L der Abstand zwischen den Verankerungspunkten. Gleichung (2.2) zeigt, dass die nötige Spannung mit sinkender Quellgröße zunimmt. Setzt man voraus, dass eine Versetzungsquelle von der Dimension kleiner ist als die Probe, da sie in dieser Platz haben muss, um zu operieren, so sinkt mit der Probengröße auch die Quellgröße. Dies hat zur Folge, dass die Schubspannung, die zur Erzeugung von Versetzungen nötig ist, zunimmt. Somit kommt es rein durch die geometrische Einschränkung der Quellgröße zu einem Größeneffekt. In Abb. 2.2 wird die Abhängigkeit der Scherspannung von der Quellgröße im Fall von Kupfer gezeigt.

Dies ist jedoch nur eine von vielen Theorien zur Erklärung des Größeneffektes der Fließspannung in mikromechanischen Proben. Um einen tieferen Einblick in dieses Gebiet zu bekommen wurden von mehreren Forschungsgruppen diskrete Versetzungsdynamik (englisch: discrete dislocation dynamics, DDD) Rechnungen durchgeführt [11–13]. Diese erlauben es, die Reaktion von Versetzungen auf äußere Spannung und die Interaktion untereinander zu modellieren. DDD stellt damit eine Brücke zwischen kontinuumsmechanischen Modellen (z. B. finite Elemente Methode), die keine diskreten Versetzungs-

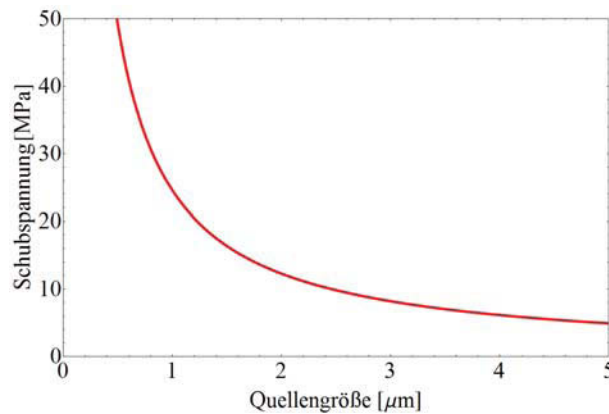


Abbildung 2.2.: Benötigte Schubspannung zur Erzeugung von Versetzungen mittels FRQ in Abhängigkeit von der Quellengröße für Kupfer ($G=48$ GPa, $b=2,556$ Å)

reaktionen beschreiben können und atomistischen Modellen (z. B. Molekulardynamik), die nur für kleinere Dimensionen geeignet sind, dar. Die Rechnungen zeigen je nach Versetzungsdichte und Probendimension unterschiedliche Mechanismen. Bei kleinen Proben (~ 100 nm) wird die Verformung durch das Verhalten weniger Quellen kontrolliert. Durch das kleine Volumen sind nur wenige Versetzungsquellen vorhanden. Werden diese aktiviert, so laufen die Versetzungen durch den Kristall und erreichen die Oberfläche, bevor sie miteinander interagieren können. Dadurch kommt es nicht zur Versetzungsmultiplikation, und somit zur Erniedrigung der mobilen Versetzungsdichte. Ist keine Versetzungsquelle im Körper vorhanden, kann eine Belastung sogar dazu führen, dass alle vorhandenen Versetzungen den Kristall verlassen. Dieses sogenannte *Mechanical Annealing* wurde auch experimentell nachgewiesen [5]. Bei wachsender Probengröße kommt es zu einer steigenden Anzahl an Versetzungsinteraktionen, die zur Bildung neuer, eventuell größerer Quellen führen können. Daraus folgt im Vergleich zu nahezu perfekten Kristallen mit sehr niedriger Versetzungsdichte eine Herabsetzung der Fließspannung.

Um das Verformungsverhalten von perfekten Kristallen ohne Versetzungen zu verstehen wurden schon in den 1950er Jahren Experimente an Whiskern durchgeführt [14]. Diese sind kleine nadelförmige Einkristalle, die aufgrund ihrer Herstellungsmethode ein beinahe perfektes Kristallgitter aufweisen. Durch eine sehr niedrige Versetzungsdichte und das Fehlen von Versetzungsquellen zeigt sich ein komplett unterschiedliches Verformungsverhalten im Vergleich zu den entsprechenden Massivmaterial. Experimente [15] zeigen einen elastischen Bereich bis zu einer Dehnung von 2–3 %, gefolgt von einem anscheinend spröden Bruch. Whisker zeigen nur einen schwachen Größeneffekt, der sich durch die

statistische Verteilung von Fehlern erklären lässt. Kleinere Proben haben weniger Volumen und Oberfläche und besitzen deshalb eine kleinere Wahrscheinlichkeit Fehler zu enthalten, die als Bruchausgang dienen. Über eine Weibull-Statistik kann die Festigkeit als Funktion des Probenvolumens bzw. der Probenoberfläche berechnet werden.

Zur Beschreibung des Größeneffektes in Proben mit Spannungsgradienten (z. B. Nanoindentation, Biegeversuch) wurde eine kontinuumsmechanische Theorie entwickelt, die den Spannungsgradienten miteinbezieht (*Strain Gradient Plasticity*) [16]. Um bei Verformung Kompatibilität zwischen verschiedenen stark beanspruchten Volumenelementen herzustellen, müssen Versetzungen eingebaut werden. Im Gegensatz zu statistisch verteilten Versetzungen (SSD), haben diese einen Summenburgersvektor $\neq 0$ und führen zur Verkipfung des Kristallgitters. Sie werden geometrisch notwendige Versetzungen (GND) genannt und sind im Vergleich zu SSD kaum mobil. Deshalb wirken sie als Hindernis für mobile Versetzungen. Der Einfluss der GNDs wird durch die Versetzungsdichte bestimmt, die wiederum durch den Spannungsgradienten festgelegt wird. Durch eine Erweiterung des Taylor-Ansatzes kann der Einfluss der GNDs beschrieben werden [17]:

$$\tau_y = \tau_0' + \alpha G b \sqrt{\rho_{SSD} + \rho_{GND}} \quad (2.3)$$

Hier sei τ_y die kritische Schubspannung auf dem beobachteten Gleitsystem, τ_0' die Peierlsspannung des Werkstoffes, α eine Materialkonstante, G der Schubmodul, ρ_{SSD} die Versetzungsdichte der statistisch verteilten und ρ_{GND} jene der geometrisch notwendigen Versetzungen.

Einen guten Überblick über die Plastizität in kleinen Dimensionen liefert eine 2010 publizierte Arbeit von Oliver Kraft et al. [18].

Verformung von Einkristallen

Zum leichteren Verständnis der Ergebnisse ist auch ein grundlegendes Wissen über das Verformungsverhalten von Einkristallen hilfreich. Einkristalle deformieren durch eine Scherverformung, die mit Hilfe von Versetzungen auf definierten Gleitebenen stattfindet. In kubisch flächenzentrierten (kfz) Metallen handelt es sich dabei um Versetzungen mit $\langle 110 \rangle$ Burgersvektoren auf $\{111\}$ Ebenen. Das Schmid'sche Schubspannungsgesetz bestimmt die Größe der Scherspannung, die auf die verschiedenen Gleitsysteme wirkt:

$$\tau = \sigma \cdot \cos \phi \cdot \cos \lambda \quad (2.4)$$

Hier sei τ die Schubspannung die auf ein Gleitsystem wirkt, σ die von außen aufgebraachte Normalspannung, ϕ der Winkel zwischen Gleitebenennormalen und Zugrichtung und λ der Winkel zwischen Gleitrichtung und Zugrichtung (Abb. 2.3.a). Der Faktor $m = \cos \phi \cdot \cos \lambda$ wird als Schmid-Faktor bezeichnet. Wird ein Kristall belastet, so wirkt

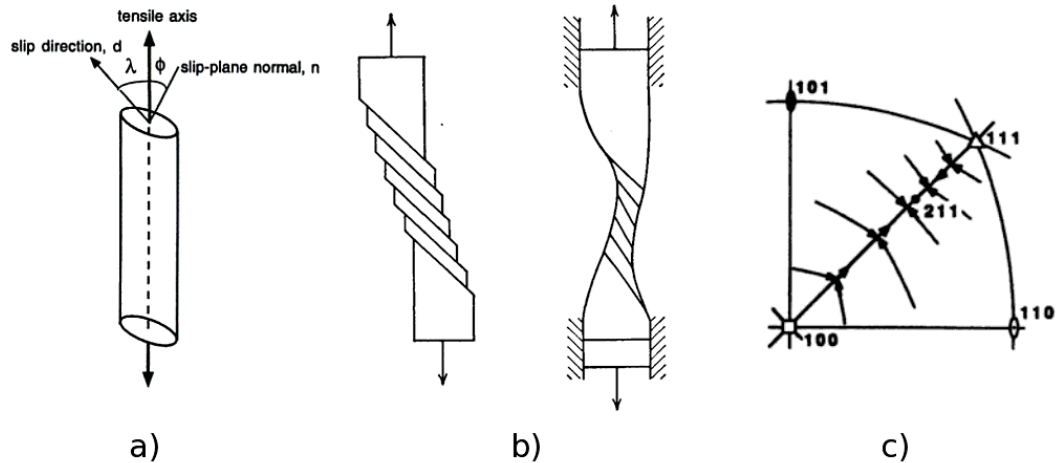


Abbildung 2.3.: a) Winkel zur Bestimmung des Schmid-Faktors
 b) Rotation der Probenorientierung durch Einschränkung der seitlichen Verschiebung beim Zugversuch
 c) Die Rotation der Zugachse relativ zum Kristallgitter geht in Richtung [101] Pol. Innerhalb des Standarddreiecks kommt es zur Einfachgleitung, beim Erreichen der [101]-[211] Symmetrale tritt Mehrfachgleitung ein [19]

die größte Schubspannung auf dem Gleitsystem mit dem höchsten Schmid-Faktor. Ist die Schubspannung größer der kritischen Schubspannung, so kommt es zur Verformung. Durch die Scherverformung an den im Bezug auf die Zugachse schrägen Gleitsystemen kommt es zu einer seitlichen Verschiebung (Abb. 2.3.b). Da bei einem Zug- und Druckversuch eine Verschiebung an den Einspannpunkten nur in Richtung der Zugachse, nicht aber normal dazu möglich ist, führt dies im Laufe der Verformung zu einer Rotation des Kristalls im Probenzentrum. Stellt man die Rotation der Zugachse relativ zum Kristallgitter in einer stereographischen Projektion dar, so bewegt sich diese in die Richtung des [101] Pols (Abb. 2.3.c). Erreicht sie die [101]-[211] Symmetrale, wird ein zweites Gleitsystem aktiviert. Weitere Verformung führt zu einer Rotation in Richtung [211] Pol. Innerhalb des Standarddreiecks hat ein einziges Gleitsystem den höchsten Schmid-Faktor und die Verformung geschieht durch Einfachgleitung. Die Anzahl der aktiven Gleitsystem wird durch die Anzahl der angrenzenden Standarddreiecke bestimmt. An der [101]-[211] Symmetralen sind somit zwei, im [101] und [110] Pol vier, im [111] Pol sechs und im [100] Pol acht Gleitsysteme aktiv.

2.2. Transmissionselektronenmikroskopie

2.2.1. Allgemeines

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist ein Mikroskop, das mit Hilfe von Elektronen als bildgebendes Medium eine direkte Abbildung von Objekten erlaubt. Da sowohl der Aufbau, als auch die Funktion eines TEMs in der Literatur [20, 21] ausführlichst behandelt wurde, soll dieser Abschnitt nur eine grundlegende Einführung geben.

Mikroskope dienen dazu vergrößerte Abbildungen von Objekten zu erzeugen. Die einfachste Variante ist die Verwendung von optischen Linsen, die zur Entwicklung des Lichtmikroskops führten. Die maximale Auflösung eines Lichtmikroskops bzw. eines TEMs wird durch das Abbe-Kriterium bzw. das Rayleigh-Kriterium bestimmt, die besagen, dass der kleinste aufgelöste Abstand zwischen zwei Objekten proportional zur Wellenlänge ist. Um höhere Auflösungen zu erhalten, muss die Wellenlänge des bildgebenden Mediums verringert werden. Aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus können Elektronen auch als Wellen mit einer Wellenlänge $\lambda = h/p$ gesehen werden. Hier sei h das Plancksche Wirkungsquantum und p der Impuls des Teilchens. Unter Vernachlässigung von relativistischen Effekten, die erst bei höherer Beschleunigungsspannung an Bedeutsamkeit gewinnen, kann die Wellenlänge eines Elektrons wie folgt angenähert werden:

$$\lambda \approx \frac{1,22}{E^{1/2}} \quad (2.5)$$

In Gleichung (2.5) ist E die Energie in Elektronenvolt (eV) und λ in nm. Ein Elektron mit einer Energie von 120 keV hat somit eine Wellenlänge von etwa 3,5 pm. Sichtbares Licht hat im Vergleich eine Wellenlänge von etwa 380–780 nm (um einen Faktor 10^5 größer). Deshalb ist die theoretische Auflösung eines TEMs im Vergleich zum Lichtmikroskop um ein Vielfaches höher. Dadurch dass Linsen für sichtbares Licht gut hergestellt und Linsenfehler leicht ausgeglichen werden, beträgt die höchste Auflösung von Lichtmikroskopen etwa 300 nm. Die höchste Auflösung, die momentan mit einem TEM erreicht werden kann, beträgt 50 pm. Theoretisch könnten TEMs noch höhere Auflösungen erreichen, dies wird jedoch momentan durch Linsenfehler wie sphärische und chromatische Aberration verhindert.

Die grundlegenden Teile eines TEMs sind die Elektronenquelle, das System aus elektromagnetischen Linsen und der Schirm, bzw. die Kamera zur Visualisierung. Elektronen werden aus einer Quelle mittels Hochspannung beschleunigt und auf die Probe fokussiert.

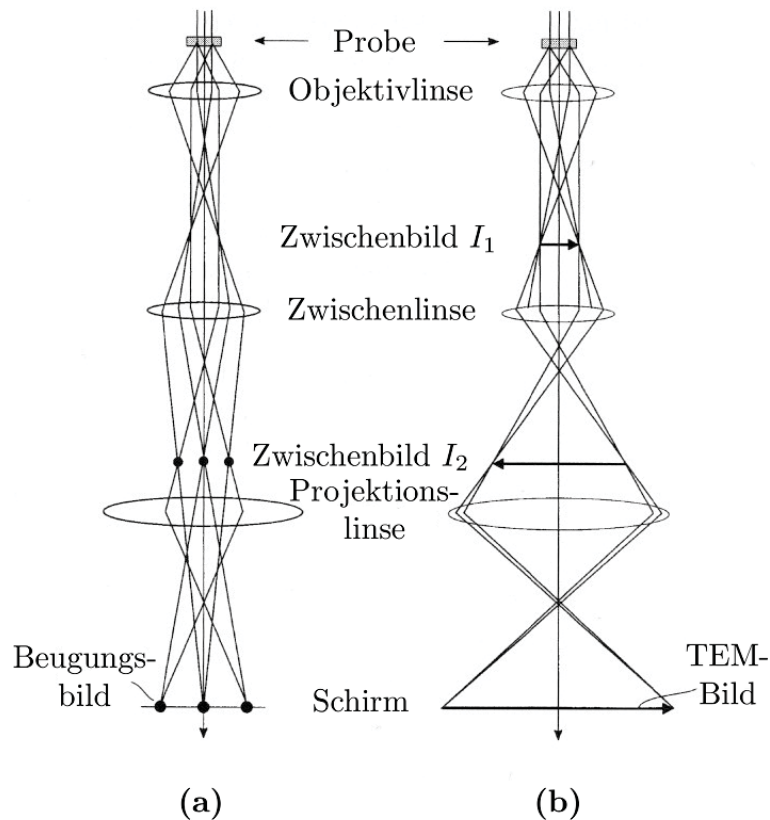


Abbildung 2.4.: Strahlengang eines TEMs im Beugungs- und Bildmodus. Im Beugungsmodus (a) erhält man ein zweifach vergrößertes Beugungsbild, im Bildmodus (b) eine dreifach vergrößerte Abbildung [22].

Sie interagieren mit der Probe und werden nach dem verlassen über weitere Linsen manipuliert und auf einem Phosphorschirm oder mittels Sensoren z. B. einer CCD Kamera, abgebildet. Abbildung 2.4 zeigt den schematischen Strahlengang im Bild- und Beugungsmodus. Die von der Kondensorlinse kommenden Elektronen durchstrahlen die Probe und werden im Bildmodus von der Objektivlinse im ersten Zwischenbild I_1 vergrößert abgebildet. Über die Zwischenlinse kommt man zum zweiten Zwischenbild I_2 , welches von der Projektionslinse nochmals vergrößert und schließlich am Schirm dargestellt wird. Im Beugungsmodus wird die hintere Brennebene anstatt der Bildebene abgebildet. Das somit entstehende Beugungsbild kann zur Identifizierung des Kristalltyps und dessen Orientierung verwendet werden.

Beim Durchgang der Elektronen durch die Probe kommt es zur Wechselwirkung mit den Atomkernen und den Elektronen des Probenmaterials. Bei dieser Interaktion werden

unter anderem Sekundär-, Auger- und rückgestreute Elektronen, Röntgenstrahlen und sichtbares Licht ausgesendet. Diese Signale werden für die analytische Elektronenmikroskopie genutzt. Wichtig für die Abbildung sind jedoch die Elektronen, die aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung elastisch oder inelastisch gestreut werden. Ein Großteil der Streuprozesse ist elastisch, d. h. die Energie der Elektronen bleibt unverändert. Durch die periodische Anordnung der Atome im Kristallgitter kommt es zu positiver und negativer Interferenz der elastisch gestreuten Elektronen und somit zur Beugung. Die Bragg-Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.6)$$

beschreibt den Zusammenhang zwischen Wellenlänge λ , Netzebenenabstand d und Beugungswinkel θ für den jeweiligen Beugungsreflex der Ordnung n . Über eine Näherung für kleine Winkel: $\sin \theta \approx \tan \theta \approx \theta$ erhält man bei Verwendung des ersten Beugungsreflexes:

$$L\lambda = dl = konst. \quad (2.7)$$

Hier sei L die Kameralänge und l der Abstand zwischen nullter und erster Ordnung auf dem Beugungsbild. Der Faktor $L\lambda$ wird Kamerakonstante genannt. Durch einfaches Ausmessen des Beugungsbildes kann somit auf den Netzebenenabstand der Beugungsebene geschlossen werden, die für diesen Reflex verantwortlich ist.

Oft wird Beugung in einer Vektor-Notation betrachtet. Abbildung 2.5 zeigt den einfallenden Strahl mit dem Wellenvektor \mathbf{k} und den gebeugten Strahl mit dem Wellenvektor \mathbf{k}' . Der Winkel zwischen den Vektoren beträgt 2θ , dem Zweifachen des Beugungswinkels. Im Falle der Beugung ist der Differenzvektor \mathbf{K} gleich dem Beugungsvektor \mathbf{g}_{hkl} :

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{g}_{hkl} \quad (2.8)$$

\mathbf{g}_{hkl} steht normal auf die Beugungsebene (hkl). Der Betrag der Wellenvektoren ist $|\mathbf{k}|=|\mathbf{k}'|=1/\lambda$ und jener des Beugungsvektors ist $|\mathbf{g}_{hkl}|=1/d$.

Die bevorzugte Orientierung einer Probe für die gewöhnliche Abbildung ist so gewählt, dass nur ein Beugungsreflex angeregt wird. Im sogenannten Zweistrahlfall wird die Beugungsbedingung nur für einen Punkt im reziproken Raum bzw. nur für einen Beugungsvektor \mathbf{g}_{hkl} erfüllt. Um solche Bedingungen zu erhalten, muss die Probe im TEM richtig ausgerichtet werden. Hilfreich dabei sind Kikuchi-Linien, die durch Mehrfachstreuung von Elektronen entstehen. Im Beugungsmodus erscheinen sie bei Verwendung eines konvergenten Strahls und sind charakteristisch für den Kristall und seine Orientierung. Alle

Kikuchi-Linien können bestimmten Netzebenen zugeordnet werden und werden deshalb auch mit den Millerschen Indices benannt.

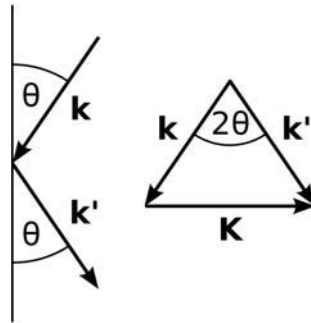


Abbildung 2.5.: Vektor-Notation der Wellenvektoren. Die einfallende Wellenfront steht normal auf \mathbf{k} und die gebeugte Wellenfront steht normal auf \mathbf{k}' . Der Differenzvektor \mathbf{K} ist im Falle der Beugung gleich dem Beugungsvektor \mathbf{g}_{hkl} und steht normal auf die beugende Netzebene

Um ein kontrastreiches Bild zu produzieren, wird eine Blende (Objektiv- oder Kontrastblende) im Bereich der Objektivlinse eingeführt. Diese lässt Elektronen, die unter größeren Winkeln inelastisch gestreut werden oder unter Erfüllung der Bragg-Bedingung gebeugt werden, nicht passieren. Somit kommt es einerseits zum Massendickenkontrast, da dickere Bereiche und Materialien mit höher Ordnungszahl Elektronen stärker streuen und andererseits zum Beugungskontrast, da gebeugte Elektronen entfernt werden. Dies bedeutet, dass sowohl Bereiche mit Elementen höherer Ordnungszahl, als auch Bereiche in denen viele Ebenen in Bragg-Lage stehen, dunkler erscheinen. Für die Experimente im Rahmen der Diplomarbeit ist vornehmlich der Beugungskontrast relevant, da es sich beim untersuchten Material um einen einphasigen Werkstoff handelt.

2.2.2. Abbildung von Versetzungen im TEM

Ein perfekter einkristalliner Werkstoff ohne jegliche Defekte zeigt bei konventioneller Abbildung im TEM eine homogene Intensitätsverteilung, die mitunter abhängig von der Art und Anzahl der Netzebenen in Bragg-Lage ist. Der Kontrast in der Nähe einer Versetzung und somit die Möglichkeit Versetzungen überhaupt abzubilden, entsteht durch die Verzerrung der Netzebenen in der Nähe des Versetzungskerns. Jede Versetzung verursacht ein Verzerrungsfeld \mathbf{R} , das die Atome im Kristall von einer perfekten Anordnung abweichen lässt. Abbildung 2.6 zeigt die Netzebenen eines Kristalls mit einer Versetzung. Diese verzerrt die Ebenen, sodass sie in der Nähe des Versetzungskerns in Beugungslage

ge sind. Der Primärstrahl verliert somit an Intensität und die Versetzung erscheint im Hellfeldbild als dunkle Linie.

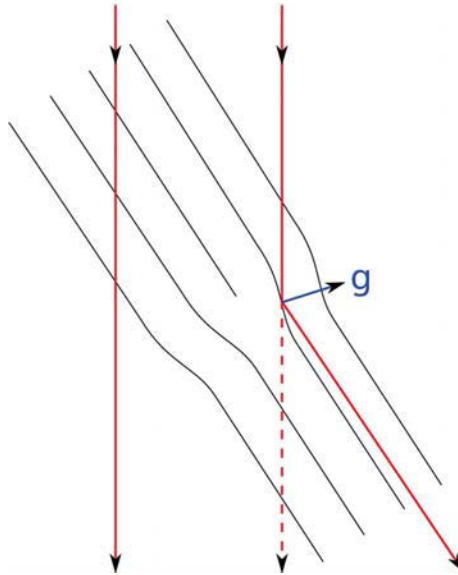


Abbildung 2.6.: Netzebenen eines Kristalls mit einer Versetzung. Die eintreffenden Elektronen werden in der Nähe des Versetzungskernes an den verbogenen Netzebenen gebeugt.

Probleme und mögliche Fehler

Bei einer Abbildung mit dem TEM müssen nicht immer alle Versetzungen sichtbar sein. Dies ist ein Problem bei der Analyse der Versetzungsdichte und der Darstellung von Versetzungsstrukturen, ist jedoch sehr hilfreich bei der Bestimmung von Burgersvektoren. Deshalb wird auf diesen Punkt in Abschnitt 2.2.3 eingegangen.

Ein großes Problem bei der Abbildung von Versetzungen ist die Verschleierung durch Dicken- und vor allem durch Biegekonturen. Dickenkonturen entstehen durch die Oszillation des Primärstrahls und des abgebeugten Strahls. Bei veränderlicher Dicke kommt es deshalb zu Intensitätsschwankungen, die Bereiche abwechselnd hell und dunkel erscheinen lassen. Konventionelle TEM-Proben haben üblicherweise eine Keilform, was zu periodischen Streifen parallel zur Probenkante führt. Jedoch können die Proben auch komplexere Formen besitzen, was kompliziertere Dickenkonturen zur Folge hat. Biegekonturen entstehen durch Netzebenen, die durch Biegung an verschiedenen Stellen in Bragg Lage gebracht werden. Wird eine Folie, deren Netzebenen (hkl) im Zentrum völlig

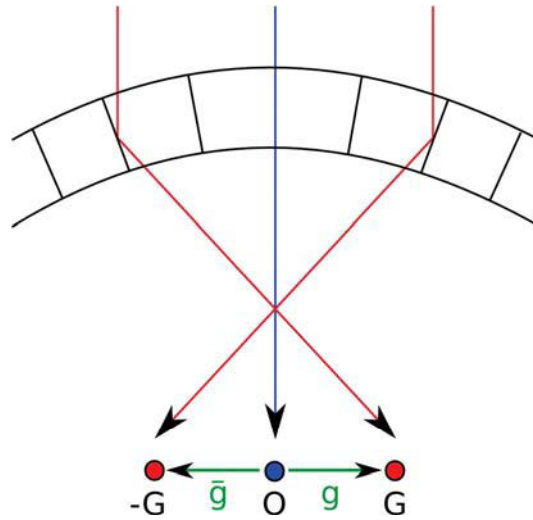


Abbildung 2.7.: Bei Verbiegung eines Kristalls kommt es zur Bildung von Biegekonturen, die durch Beugung an gekrümmten Netzebenen entstehen. \mathbf{g} und $\bar{\mathbf{g}}$ sind die Beugungsvektoren in positiver und negativer Richtung und die dazugehörigen Beugungsreflexe werden mit \mathbf{G} und $-\mathbf{G}$ bezeichnet.

parallel zum Elektronenstrahl stehen, gleichmäßig an beiden Enden nach unten gebogen, so wird auf der einen Seite der \mathbf{g} und auf der anderen der $\bar{\mathbf{g}}$ Reflex angeregt (Abb. 2.7). Obwohl sowohl Biege- als auch Dickenkonturen nützlich sein können, stellen sie bei der Abbildung von Versetzungen ein Hindernis dar, da sie möglicherweise vorhandene Versetzungen in diesem Bereich verdecken.

2.2.3. Bestimmung von Burgersvektoren

Wie schon in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, kontrastieren Versetzungen aufgrund ihres Verzerrungsfeldes. Sind die beugenden Ebenen jedoch parallel zum Verschiebungsfeld, d. h. die Atome werden nur innerhalb der Ebene verschoben, so bleiben die Netzebenen parallel und die Versetzungen sind unsichtbar. Dies ist der Fall, wenn der Beugungsvektor \mathbf{g} normal auf den Burgersvektor \mathbf{b} steht, d. h. wenn die Auslöschungsbedingung

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0 \quad (2.9)$$

erfüllt ist. Findet man mindestens zwei Beugungsvektoren \mathbf{g}_1 und \mathbf{g}_2 , die zur Auslöschung führen, kann man die Richtung des Burgersvektors der Versetzungen bestimmen, da sowohl \mathbf{g}_1 als auch \mathbf{g}_2 normal auf \mathbf{b} stehen und somit $\mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2$ parallel zu \mathbf{b} ist.

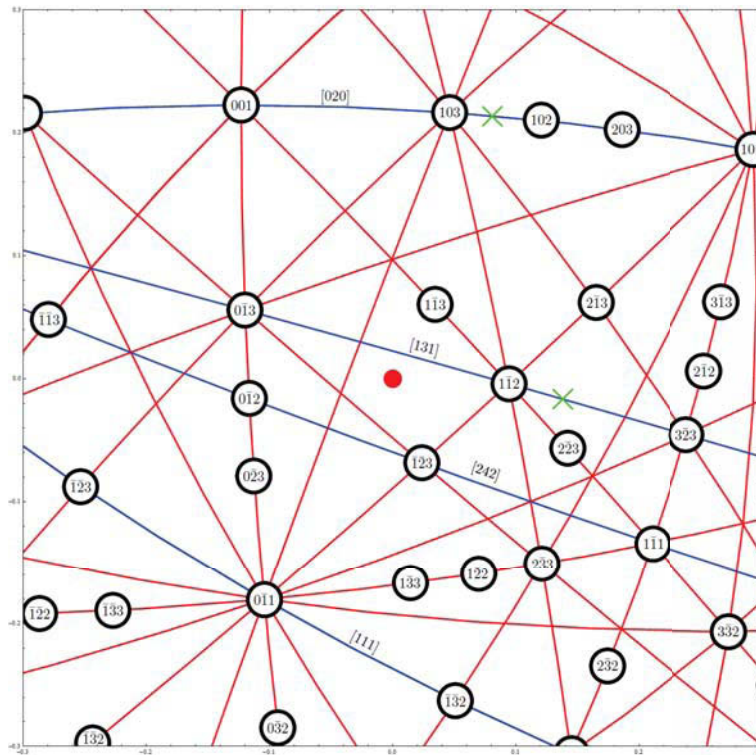


Abbildung 2.8.: Kikuchi-Karte

Zonenachsen: schwarze Kreise, Kikuchi-Linien: rot, Kikuchi-Linien mit erfüllter Auslöschungsbedingung: blau, Orientierung der TEM-Lamelle: roter Punkt, Orientierungen bei denen Auslöschung nachgewiesen wurde: grüne Kreuze

Die Analyse von Burgersvektoren ist ein zeitaufwändiges Verfahren, da die Probe in viele verschiedene Zweistrahlfälle gekippt werden muss, bis genügend Auslöschungsbedingungen erfüllt werden. Um den Arbeitsaufwand zu minimieren, wurden im Rahmen der Diplomarbeit vorhandene μ Laue [23, 24] Daten verwendet. Diese beinhalten sowohl die Orientierung der Probe als auch Informationen über die Art der gespeicherten Versetzungen. Mit der Orientierungsinformation wurde eine Kikuchi-Karte erstellt, die sowohl niedrig indizierte Kikuchi-Linien, als auch niedrig indizierte Zonenachsen in der Nähe der Probenorientierung beinhaltet.

Abbildung 2.8 zeigt die aus den μ Laue Daten errechnete Kikuchi-Karte. Die Zonenachsen sind mit schwarzen Kreisen, die Anfangsorientierung mit einem roten Punkt, die Kikuchi-Linien in rot und die Zweistrahl-Orientierungen, die laut Berechnung zur Auslöschung führen, in blau markiert. So können die interessanten Zweistrahlbedingungen im TEM

schnell gefunden und untersucht werden. Zusätzlich ist die Indizierung der Zonenachsen und Kikuchi-Linien analog zu jener der μ Laue Untersuchungen.

Probleme und mögliche Fehler

Auch für die Analyse von Burgersvektoren sind die in Abschnitt 2.2.2 erwähnten Biege- und Dickenkonturen hinderlich. Wenn diese bei einer bestimmten Beugungsbedingung die zu untersuchenden Versetzungen überdecken, kann möglicherweise nicht festgestellt werden, ob es zur Auslöschung kommt. Ein weiterer Punkt, der für die Untersuchungen im Rahmen der Diplomarbeit jedoch nur ein sehr geringes Problem darstellt ist, dass reine Stufenversetzung trotz erfüllter Auslöschungsbedingung sichtbar sein können, wenn $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{u} \neq 0$ ist. Dieser Term steckt im Verschiebungsfeld von Stufenversetzungen und ist das Ausknicken der Netzebenen am Versetzungskern zurückzuführen.

2.2.4. Messung der Versetzungsdichte

Unter der Versetzungsdichte Λ versteht man die Gesamtlänge aller Versetzungen pro Volumeneinheit in einem kristallinen Festkörper. Sie kann auch als Anzahl der Schnittpunkte von Versetzungen mit einer Einheitsfläche gesehen werden, was aus ihrer Einheit m/m^3 bzw. $1/\text{m}^2$ leicht ersichtlich ist. Stellt man sich einen zweidimensionalen Schnitt durch einen Körper vor, so kommt man leicht auf den durchschnittlichen Versetzungsabstand $d = 1/\sqrt{\Lambda}$.

Die Versetzungsdichte kann mit unterschiedlichen Verfahren bestimmt werden. Eine häufig verwendete Methode an Makroproben ist beispielsweise das Anätzen von Oberflächen mit anschließender Analyse der Ätzgruben, die sich an den Durchstoßpunkten der Versetzungen mit der Oberfläche bilden [22]. Diese ist jedoch so wie röntgenographische Topographie-Methoden nur für eine Versetzungsdichte $< 10^{10} \text{ m}^{-2}$ anwendbar [22]. Bei Untersuchungen mit dem TEM können hingegen viel höhere Versetzungsdichten gemessen werden. Laut Hirsch et al. sind Werte bis zu 10^{16} m^{-2} analysierbar [21]. Dies entspricht jedoch einem durchschnittlichen Versetzungsabstand von 10 nm. So niedrige Abstände können durch die endliche Breite des Versetzungskontrastes bei konventioneller TEM nicht aufgelöst werden. Solche Versetzungsdichten können daher nur unter Verwendung hochauflösender TEM (englisch: high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) unter eingeschränkten Bedingungen (z. B. Abbildung von Versetzungen in Richtung der

Versetzungslinie entlang einer Grenzfläche) gemessen werden. Bei konventioneller TEM sind dennoch Versetzungsdichten bis zu 10^{14} m^{-2} messbar.

Messungen mit dem TEM beruhen auf der Abbildung der Versetzungen und Analyse der erhaltenen Bilder. Die Bildauswertung kann auf verschiedenen Arten stattfinden. Eine Möglichkeit, die sich aus der Ätzgrubenanalyse entwickelt hat, ist das Zählen der Durchstoßpunkte der Versetzungen mit der Oberfläche. Wird die erhaltene Zahl durch die beobachtete Fläche dividiert, ist der berechnete Wert ein Zweifaches der Versetzungsdichte. Der Faktor 2 resultiert aus der Tatsache, dass sowohl die Ober- als auch die Unterseite der Probe abgebildet wird. Dadurch, dass nicht alle Versetzungen beide Oberflächen durchstoßen müssen (z. B. bei der Existenz von Versetzungsknoten im Probeninneren) ergibt sich jedoch ein Fehler. Die Durchführung der Messung gestaltet sich allerdings einfach, da die Dicke der Probe nicht bekannt sein muss. Eine weitere Methode ist die Messung der projizierten Gesamtlänge der Versetzungen innerhalb eines bestimmten Volumens. Eine Multiplikation mit dem Faktor $(4/\pi)$ korrigiert die auf Grund der Projektion veränderte Länge. Dies gilt natürlich nur für Versetzungen, die gleichmäßig auf allen Gleitsystemen verteilt sind. Aufgrund der leichteren Anwendung wird jedoch häufig das Linienschnitt-Verfahren von Smith und Guttman [25] verwendet. Dabei werden zufällig angeordnete Linien oder Kurven der Länge L über die Abbildung einer Probe der Dicke t gelegt und die Schnittpunkte N mit den Versetzungen gezählt. Die Versetzungsdichte ergibt sich mittels folgender Formel:

$$\Lambda = \frac{2N}{Lt} \quad (2.10)$$

Hierbei wird wieder eine homogene Verteilung der Versetzungen auf den verschiedenen Gleitsystemen angenommen. Um die Genauigkeit zu erhöhen, sollten Aufnahmen unter verschiedenen Zweistrahlfällen gemacht werden, da je nach Beugungsbedingung unterschiedliche Versetzungen sichtbar sind. Der Anteil der unsichtbaren Versetzungen kann leicht berechnet werden und ist in Tabelle 2.1 für den $\frac{1}{2}[110]$ Burgersvektor in einem kfz Gitter durchgeführt worden [21].

Die Versetzungsdichte, die mit der Oberflächen-Schnittpunkt-Methode (ρ) und der Länge pro Einheitsvolumen- bzw. Linienschnitt-Methode (Λ) ermittelt wird, trägt unterschiedliche Bezeichnungen, da sich gezeigt hat, dass für eine zufällige Verteilung der Versetzungen $\Lambda = 2\rho$ ist [21].

Tabelle 2.1.: Anteil der unsichtbaren $\frac{1}{2}[110]$ Versetzungen bei verschiedenen Beugungsbedingungen

hkl	Anteil der unsichtbaren Versetzungen
111	1/2
200	1/3
220	1/6
311	1/6
222	1/2
400	1/2
331	1/6
420	alle sichtbar

Probleme und mögliche Fehler

Obwohl die Bestimmung der Versetzungsdichte mittels TEM viele Vorteile mit sich bringt, muss auch mit einigen Nachteilen gekämpft werden. Da TEM-Lamellen extrem dünn sein müssen und mit hohen Vergrößerungen gearbeitet wird, können nur sehr kleine Volumina untersucht werden. Wird beispielsweise eine Probe mit einer Dicke von 200 nm über eine Fläche von $3 \cdot 3 \mu\text{m}^2$ geprüft, so ist dies nur ein Volumen von $1,8 \mu\text{m}^3$. Dadurch bekommt die Wahl einer repräsentativen Stelle enorme Wichtigkeit, da die Versetzungsdichte oft nicht homogen verteilt ist. Eine Betrachtung mit niedriger Vergrößerung ist nicht zielführend, da der Fehler durch mangelnde Auflösung überwiegt. Die Aufnahme von Bildern an mehreren Probenpositionen ist der einzige Weg um ein größeres Volumen für eine verbesserte Statistik zu überprüfen und ist mit einem sehr großen Zeitaufwand verbunden.

Da die Analyse auf der Auswertung von TEM-Aufnahmen beruht, stellt jede Verschlechterung der Abbildung eine mögliche Fehlerquelle dar. Zum Beispiel können die in Abschnitt 2.2.2 erwähnten Dicken- und Biegekonturen Versetzungen verschleiern. Die Beeinflussung ist von der Güte der Probe und der Beugungsbedingung abhängig. Bei schlechten Proben und unter schwierigen Umständen können jedoch bis zu 20 % des Bildes verdeckt sein, was zu einem Fehler gleicher Größe führen kann. Es ist deshalb ratsam einen Bereich mit möglichst wenigen Biegekonturen für die Analyse zu verwenden.

Ein weiterer Fehler stammt aus der oft ungenauen Messung der Probendicke, die wie in Formel (2.10) ersichtlich, bedeutend für die Berechnung der Versetzungsdichte ist. Bei Proben die konventionell hergestellt und im letzten Arbeitsschritt mittels Ionen- oder elektrolytischer Dünnung bearbeitet werden, wird zur Berechnung der Dicke an-

genommen, dass die Probe eine ideale Keilform hat. Danach wird über Analyse der Dickenkonturen die Dicke der Probe an der untersuchten Stelle berechnet. Mögliche Fehler gehen hierbei auf die Abweichung von der idealen Keilform und die möglicherweise schlecht sichtbaren Dickenkonturen zurück. Natürlich gibt es auch andere Möglichkeiten die Dicke einer Probe zu messen, die eine höhere Genauigkeit besitzen. Als Beispiel soll die Dickenmessung mittels Elektronenenergie-Verlust-Spektroskopie (englisch: electron energy loss spectroscopy, EELS) genannt werden. Hierbei wird das Energiespektrum der transmittierten Elektronen aufgenommen und im Bereich niedriger Energieverluste (englisch: low loss) analysiert. Bei zunehmender Dicke der Probe verlieren mehr Elektronen an Energie und der Plasmonen Peak wird auf Kosten des Zero Loss Peaks (Elektronen die keinen Energieverlust erleiden) stärker. Die Probendicke kann wie folgt berechnet werden: $t = \lambda \ln(I_t/I_0)$. Hier sei t die Dicke, λ die freie Weglänge des Elektrons, I_t die totale Intensität des Low Loss Spektrums bis 50 eV Energieverlust und I_0 die Intensität des Zero Loss Peaks [20]. Sind Probenmaterial, Beschleunigungsspannung und Aperturwinkel bekannt, kann λ und in weiterer Folge die Dicke der TEM-Lamelle berechnet werden. Hierbei sollte Acht gegeben werden, dass sich die durchstrahlte Dicke der Probe aus geometrischen Gründen durch Verkipfung verändert.

2.3. Rasterionenmikroskopie

2.3.1. Allgemeines

Das Rasterionenmikroskop, das meist FIB (englisch: focused ion beam) genannt wird, ist ein Gerät das sowohl zur Abbildung als auch zur Bearbeitung von Oberflächen eingesetzt wird. Das FIB kann als eigenständiges Gerät oder in Kombination mit anderen Analysegeräten verwendet werden. Dazu gehören unter anderem energiedispersive Röntgenspektroskopie (englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) und Elektronenrückstreu-Beugung (englisch: electron backscatter diffracton EBSD). Auch eine Verbindung mit Augerelektronen-Spektroskopie (englisch: auger electron spectroscopy, AES), TEM oder Sekundärionen-Massenspektrometrie (englisch: secondary ion mass spectroscopy, SIMS) ist möglich, jedoch eher selten [26]. Am häufigsten wird das sogenannte Dual Beam oder Cross Beam FIB verwendet, welches eine Kombination aus FIB und REM darstellt. Die Ionensäule steht dabei in einem Winkel (üblicherweise 54°) zur Elektronensäule und die Probe wird an jenem Punkt positioniert, an dem sich die

beiden Strahlen kreuzen. Der Begriff FIB bezieht sich im Rest der Arbeit auf erwähnte Kombination. Die Besonderheit eines FIB im Vergleich zum gewöhnlichen REM, ist die zusätzliche Ionensäule, die es möglich macht Ionen aus einer Ionenquelle zu extrahieren, zu beschleunigen und auf die Probe zu fokussieren. Der Ionenstrahl wechselwirkt mit der Probe und schlägt Elektronen und Ionen aus der Probe. Somit ist es möglich sowohl Abbildungen zu erhalten, als auch die Oberfläche gezielt abzutragen. Weiters können dünne Schichten ausgewählter Materialien selektiv abgeschieden werden.

Als Ionenquelle wird üblicherweise eine Gallium Flüssigmetall-Ionenquelle (englisch: liquid metal ion source, LMIS) verwendet. Sie besteht aus einer dünnen Wolframnadel mit einem Spitzenradius von $\sim 2\text{--}5\ \mu\text{m}$, die mit einem Gallium-Reservoir in Verbindung steht. Auf Grund des niedrigen Schmelzpunktes von Gallium ($29,76\ \text{°C}$) reicht eine leichte Erwärmung des Reservoirs aus um das Gallium zu schmelzen. Das flüssige Gallium benetzt die Wolfram-Spitze und ein hohes elektrisches Feld ($10^8\ \text{V/cm}$) führt zur Ausbildung einer scharfen Spitze mit einem Radius von $2\text{--}5\ \text{nm}$ [26]. Durch Feldverdampfung werden Atome aus der Spitze gerissen und ionisiert. Die Ga^+ Ionen werden danach durch eine Spannung im Bereich von $5\text{--}50\ \text{kV}$ beschleunigt und über ein elektromagnetisches Linsensystem und Blenden fokussiert.

Um Oberflächenschichten zu entfernen, wird der Ionenstrahl auf die Probenoberfläche gerichtet. Das Abtragen geschieht durch einen Sputterprozess. Das auftreffende Gallium-Ion dringt in die Probe ein und gibt seine kinetische Energie über Stoßprozesse an oberflächennahe Atome ab. Durch die entstehende Stoßkaskade wird ein Teil der eingebrachten kinetischen Energie wieder in Richtung Oberfläche umgelenkt. Erhält nun ein Oberflächenatom einen höheren Energieanteil als seine Oberflächenbindungsenergie beträgt, so kann es das Material verlassen und wird als neutrales Atom oder geladenes Sekundärion (SI) abgesputtert. Neben den Stoßprozessen kommt es auch zur inelastischen Streuung, die zur Entstehung von Phononen, Plasmonen (nur bei Metallen) und Sekundärelektronen (SE) führt. Es ist zu Beachten, dass die Emissionsrichtung der emittierten Teilchen vom Einfallswinkel des Ionenstrahls abhängt. Wie in Abb. 2.9 erkennbar führt dies zu einem trapezförmigen Querschnitt beim Schneiden von Seitenflanken.

Durch den Beschuss mit Ionen wird nicht nur Material abgetragen, sondern auch die verbliebene Oberfläche geschädigt. Es kommt zur Bildung von amorphen Oberflächen, zur Implantation von Ga^+ Ionen und zur Bildung von Punktdefekten. Die Tiefe der Ga-Implantation hängt vom Einfallswinkel der Ionen, der Beschleunigungsspannung und dem Ionenstrom ab. Bei senkrechtem Einfall, bei einer Ionenenergie von $30\ \text{keV}$ erreichen die

Ga^+ -Ionen eine Tiefe von bis zu 40–50 nm [27]. Das alles führt zu ungewolltem Kontrast (*salt and pepper contrast*) bei der Darstellung im TEM und sollte durch Verwendung von niedrigeren Beschleunigungsspannungen minimiert werden.

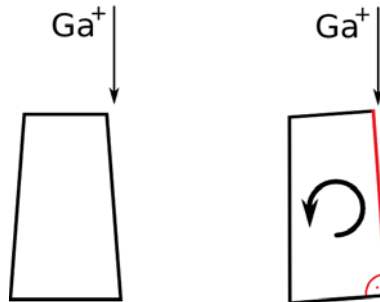


Abbildung 2.9.: Ausbildung einer Trapezform beim Schneiden von Seitenflanken mit dem FIB. Um einen rechteckigen Querschnitt zu erhalten muss die Probe beim Schneiden überkippt werden.

Zur Bildgebung mit der Ionensäule wird der Ionenstrahl so wie bei einem REM über die Probenoberfläche gerastert. Um die Probe möglichst wenig zu beschädigen, geschieht dies bei niedrigen Ionenströmen von ~ 10 pA. Zur Darstellung wird üblicherweise ein SE-Detektor verwendet, es gibt jedoch auch die Möglichkeit, die Sekundärionen zur Abbildung zu nutzen. Zur Erzeugung eines SI müssen jedoch 10–1000 Primärionen die Oberfläche treffen, wohingegen jedes Primärion zur Emission von ~ 1 SE führt [28]. Ein großer Vorteil des Dual Beam FIBs ist die Möglichkeit den Schneidprozess zu beobachten. Dabei wird die Ionensäule zum Abtragen und die Elektronensäule zum Abbilden benutzt. Die Abbildung geschieht wie beim gewöhnlichen REM mittels SE-Detektor. Es ist jedoch zu beachten, dass die Abbildung durch die vom Ionenstrahl erzeugten SE beeinflusst wird und die Bildqualität mit steigendem Schneidstrom schlechter wird.

Zum Aufbringen von Oberflächenschichten ist ein System zur Eindüsung von Gasen (englisch: gas injection system, GIS) nötig. Dabei wird in der evakuierten Probenkammer ein System aus feinen Düsen möglichst nahe an den zu beschichtenden Bereich gebracht. Über ein Leitungs- und Ventilsystem können Precursorgase aus dem Reservoir zur Probe geleitet werden. Diese sind organische Verbindungen, die das Element bzw. das Molekül, mit dem beschichtet werden soll, enthalten. Durch Heizen des Reservoirs wird der Precursor verdampft und gelangt über die ebenfalls geheizte Zuleitung zur Düse. Beim Rastern über die Probenoberfläche werden die Verbindungen vom Elektronen- oder Ionenstrahl zersetzt und das gewünschte Material an der Oberfläche adsorbiert. Die restlichen Reaktionsprodukte sind flüchtig und können abgesaugt werden. Da dieser Prozess bei der

Verwendung von Elektronen sehr lange dauert, wird er hauptsächlich in Verbindung mit FIB Geräten eingesetzt. Elemente die zur Beschichtung eingesetzt werden, sind unter anderem Wolfram, Platin, Gold, Aluminium, Kupfer und Kohlenstoff. Ein solches System kann auch zum lokalen Ätzen mit den Elementen Fluor, Iod und Sauerstoff verwendet werden, dies soll jedoch im Weiteren nicht besprochen werden. Die Abscheiderate bei Beschichtung wird unter anderem vom Partialdruck des Precursorgases in der Probenkammer, der Oberflächentopographie und der Art des Precursors bestimmt. Die Ausströmmenge des Precursors kann durch die Temperatur des Reservoirs geregelt werden und liegt je nach Element im Bereich von 40–80 °C. Die Strömungsverhältnisse an der Probenoberfläche werden durch die Oberflächentopographie bestimmt. Eine große Ebene Fläche führt zum Aufstau des Precursorgases und wirkt sich somit positiv auf die Abscheiderate aus. Im Gegenteil dazu ist das Beschichten eines nadelförmigen Objektes schwieriger, da das Gas die Probe umfließt.

2.3.2. Präparation von TEM-Lamellen an mikromechanischen Zugproben

Eine konventionelle TEM-Probenpräparation ist für Mikrozugproben durch die kleine Größe und die Notwendigkeit die TEM-Lamelle an einer definierten Position zu erstellen, nicht möglich. Deshalb wurde ein Zeiss XB 1540 Dual Beam FIB für die Herstellung verwendet. Die Präparation gliedert sich in drei Schritte:

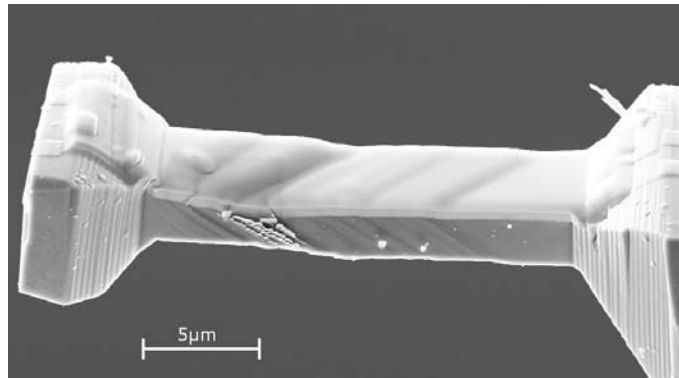
1. Abscheidung einer Schutzschicht
2. Transfer der Probe zum TEM Grid
3. Schneiden der Lamelle mittels Ionenstrahl

Abscheidung einer Schutzschicht

Der Strahl eines FIB Gerätes ist nie perfekt punktförmig. Selbst bei einem sehr gut eingestellten Ionenstrahl gibt es außerhalb des Zentrums noch eine Restintensität. Damit diese nicht die Probe beschädigen kann, müssen Schutzschichten über die GIS auf die Probe aufgebracht werden. Abbildung 2.10 zeigt eine Mikrozugprobe die einseitig mit Wolfram beschichtet wurde. Die Schutzschicht ist etwa 800 nm dick. Es ist ratsam die Probe sowohl auf der Ober- als auch auf der Unterseite zu beschichten. Dies verhindert eine Abtragung der unteren Seite der Probe durch falsches Überkippen im letzten Prozessschritt.

Tabelle 2.2.: Parameter für die Herstellung der Schutzschicht mittels GIS

Beschleunigungsspannung	30 kV
Abscheidungsstrom	50–100 pA
Blendendurchmesser	30 μm
Temperatur Reservoir	62–68 °C
Temperatur Kapillare	77 °C
Temperatur Düse	80 °C
Systemdruck	$2 \cdot 10^{-5}$ mbar
Beschichtungsdauer	60–200 min pro Seite
Precursorgas	Wolframhexacarbonyl, $\text{W}(\text{CO})_6$

**Abbildung 2.10.:** Mikrozugprobe mit 800 nm dicker Schutzschicht aus Wolfram, die per GIS aufgebracht wurde

Bei den Versuchen im Rahmen der Diplomarbeit wurde die Probe auf beiden Seiten mit je 800–1500 nm Wolfram beschichtet. Durch die nadelförmige Form der Probe ist die Beschichtungsgeschwindigkeit erheblich niedriger als an einer großen planen Oberfläche und dementsprechend hohe Beschichtungszeiten sind nötig. Die Parameter zur Beschichtung sind in Tabelle 2.2 gelistet.

Transfer der Probe zum TEM-Grid

Zur Betrachtung im TEM werden üblicherweise scheibenförmige Proben mit einem Durchmesser von 3 mm verwendet. Deshalb ist es nicht möglich die komplette Kupfernadel im Probenhalter zu montieren. Das Abtrennen der Spitze mittels Zange oder ähnlichem Hilfsmittel würde gewiss die Zerstörung der Probe mit sich bringen. Folglich muss die TEM-Probe zuerst zu einem TEM-Grid transferiert werden. Dieses ist ein Kupferblech mit einem Durchmesser von 3 mm, einer Dicke von 25–30 μm und mehreren Befestigungs-

stellen für die eigentliche TEM-Folie. Das in einem Halter eingeklemmte TEM-Grid ist in Abb. 2.11 erkennbar. Der Transfer findet mit Hilfe eines Mikromanipulators statt. Dieser besteht aus einem System aus Piezos, das eine dünne Nadel mit hoher Genauigkeit mit mehreren Freiheitsgraden bewegen kann. Die Spitze des Mikromanipulators wird so nahe wie möglich an die Probe herangeführt und mittels GIS an den Probenkopf geheftet. Nach Ausschalten des Gasflusses der GIS Anlage wird die Probe an der Basis von der Kupfernadel getrennt. Der Mikromanipulator wird danach auf einen sicheren Abstand vom Probenstisch entfernt und letzterer gedreht, sodass das TEM-Grid zugänglich ist. Es ist ratsam einen Probenhalter zu verwenden, der sowohl die Kupfernadel als auch das TEM-Grid aufnehmen kann. Dadurch wird ein zusätzliches Evakuieren der Probenkammer überflüssig. Um die Probe am TEM-Grid zu befestigen wird sie angenähert und abermals mittels GIS verbunden. Der letzte Schritt des Transfers besteht aus dem Abtrennen der Verbindung zwischen Probe und Mikromanipulator, wieder unter abgeschalteter GIS.

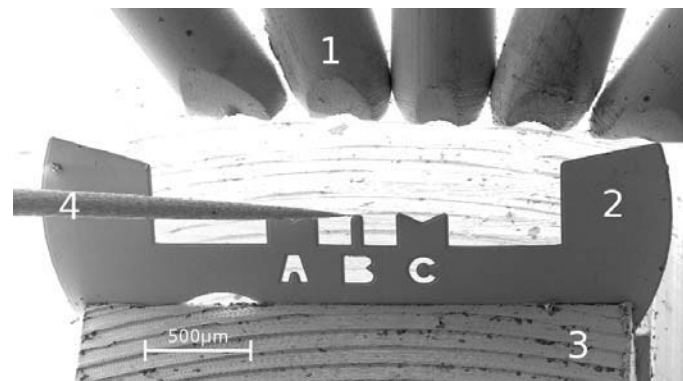


Abbildung 2.11.: Transfer der Probe zu einem TEM-Grid
1 GIS, 2 TEM-Grid, 3 Probenhalter, 4 Mikromanipulator

Bei den Versuchen im Rahmen der Diplomarbeit wurde ein Mikromanipulator der Firma Kleindiek verwendet, der mit einer geätzten Wolfram-Nadel ausgestattet war. Das Anheften mittels GIS wurde mit den selben Parametern wie im vorigen Abschnitt durchgeführt und zum Abtrennen wurde eine Beschleunigungsspannung von 30 kV und ein Schneidstrom von 1 nA gewählt.

Schneiden der Lamelle mittels Ionenstrahl

Um sowohl die Herstellungszeit, als auch die FIB induzierte Schädigung klein zu halten, erfolgt das Schneiden der Probe zur TEM-Lamelle in mehreren Schritten. Sie unterschei-

den sich in der Beschleunigungsspannung und der Stärke des Ionenstroms. Diese zwei Parameter beeinflussen die Abtragsrate und die FIB-Schädigung des Materials. Um die Herstellungszeit klein zu halten, wird deshalb anfangs mit hoher Spannung und hoher Stromstärke geschnitten. Später werden beide Parameter verringert, um die Schädigung der TEM-Lamelle klein zu halten und somit die Bildqualität im TEM zu erhöhen.

Der Außenteil der Probe wird zuerst mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und einem Strom von 1 nA entfernt. Die nun 0,5–1 μm dicke Lamelle wird mit 100–200 pA weiter gedünnt, bis diese auf dem REM Bild bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und Abbildung mit dem Sekundärelektronendetektor transparent erscheint. Die TEM-Folie hat in diesem Stadium eine Dicke von etwa 300 nm. Die Änderung der Helligkeit ist in Abb. 2.12.b zu erkennen und ist darauf zurückzuführen, dass die eintreffenden Elektronen bei genügend dünner Probendicke diese durchdringen können. Dabei werden sowohl von der vorderen, als auch von der hinteren Oberfläche Sekundärelektronen emittiert, die vom SE-Detektor eingefangen werden. Zusätzlich können Elektronen, die die Probe vollständig durchdringen, die Probenkammer treffen und weitere SE generieren. Das somit stärkere Signal wird als heller Bereich dargestellt. Die in Abb. 2.12.a erkennbare Probe wurde schon teilweise mit 100 pA bei 30 kV geschnitten, zeigt jedoch noch keine Aufhellung. D. h. der Schneidvorgang muss noch weiter fortgesetzt werden.

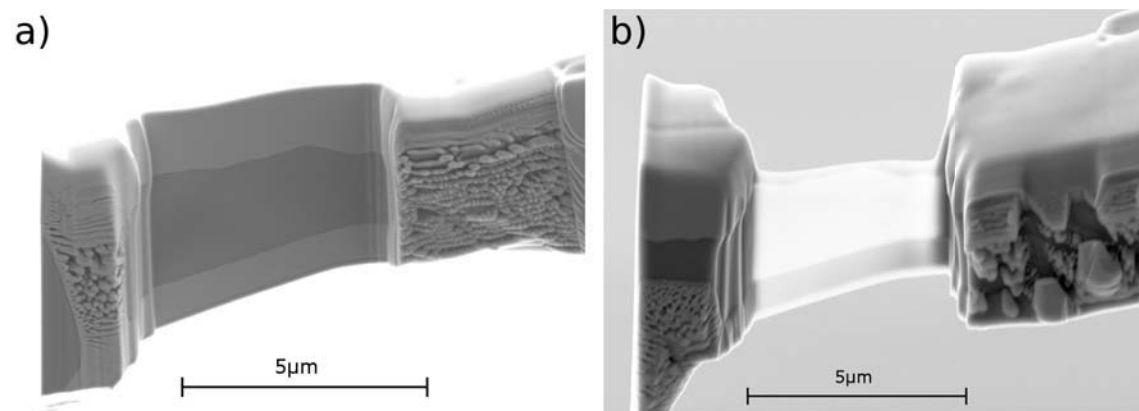


Abbildung 2.12.: Beide Bilder wurden mit dem SE-Detektor im REM bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV aufgenommen.

a) TEM Lamelle mit einer Dicke >300 nm, die teilweise mit 100 pA bei 30 kV geschnitten wurde. Die Probe zeigt bei Abbildung bei 10 kV im REM keine Aufhellung und muss noch weiter gedünnt werden.

b) Fertige TEM Lamelle mit einer Dicke von ~ 100 nm bei Abbildung im REM mit 10 kV.

Die Endbearbeitung erfolgt mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV, dem sogenann-

ten *low energy mode* und einem Ionenstrom von 50–100 pA. Auch die Beschleunigungsspannung des REMs wird auf 5 kV reduziert. Der letzte Bearbeitungsschritt ist abgeschlossen, wenn die TEM-Folie eine Dicke von 100–200 nm erreicht hat. Bei den vorher genannten Einstellungen erscheint sie bei Abbildung mit dem SE-Detektor im REM wieder hell. Abbildung 2.12.b und 2.13 zeigen eine fertige Probe in Seitenansicht und Aufsicht, bei einer Abbildung mit dem SE-Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10 kV.

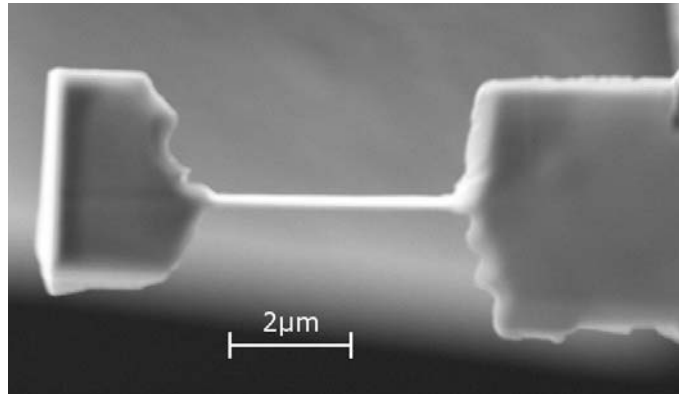


Abbildung 2.13.: TEM-Lamelle nach dem letzten Herstellungsschritt in Aufsicht

Wichtig in allen drei Schritten ist ein korrektes Überkippen der Probe. Dies ist nötig, da eine geschnittene Kante nicht parallel zum Ionenstrahl ist, sondern um $1\text{--}4^\circ$ abweicht, wie bereits in Abschnitt 2.3.1 erwähnt wurde. Üblicherweise war bei der Probenherstellung ein Überkippen von $1,5\text{--}2,5^\circ$ nötig. In den ersten zwei Schritten der Herstellung ist eine falsche Überkipfung schwer zu erkennen, wobei sie im letzten Schritt leicht auszumachen ist. Ist die Probe zu stark überkippt, wird bei Annäherung des Schneidstrahls zuerst die untere Schutzschicht abgetragen, bei unzureichender Überkipfung hingegen die obere.

Das Programm *Smart SEM* bietet dem Benutzer verschiedene Möglichkeiten zur Einstellung eines Schnittes mit dem FIB. Um einen rechteckigen Ausschnitt zu entfernen, kann die Funktion *coarse rectangle* verwendet werden. Mit dieser Einstellung ist es zwar möglich die Vorschubgeschwindigkeit des Schneidstrahls über die Schnittdauer und die Anzahl der Durchläufe einzustellen, jedoch kann sie nicht während des Schneidprozesses variiert werden. Deshalb wurde ein linienförmiger Schnitt eingestellt, der über *milling nudge controls* schrittweise verschoben wurde. Dadurch kann sowohl die Richtung des Vorschubes, die Schrittweite als auch die Vorschubgeschwindigkeit manuell geregelt werden. Selbstverständlich wurden die Proben immer so geschnitten, dass der Fortschritt

des Abtragprozesses jederzeit beobachtet werden konnte. Die Möglichkeit der Manipulation mittels Ionenstrahl und gleichzeitiger Beobachtung, die durch die Verwendung eines Dual Beam FIBs erlaubt wird, ist in diesem Fall unerlässlich.

3. Ergebnisse

3.1. Versetzungsdichte des Grundmaterials

Als Grundmaterial für die mikromechanischen Zugversuche wurde ein einkristalliner Kupferstab mit nomineller [234] Orientierung entlang der Längsachse verwendet. Zur Messung der Versetzungsdichte wurde eine dünne Scheibe mittels Diamantdrahtsäge abgetrennt. Daraus wurde ein Zylinder mit 3 mm Durchmesser ausgestanzt und unter Anwendung konventioneller Methoden (Schleifen, Dimpeln und elektrolytisches Dünnen) zur TEM-Probe präpariert. Mittels TEM Aufnahmen desselben Bereiches unter verschiedenen Beugungsbedingungen und Anwendung des Linienschnitt-Verfahrens (Abschnitt 2.2.4) wurde die Versetzungsdichte ermittelt. Abbildung 3.1 zeigt einen Zweistrahlfall in [020] Orientierung. Die gelben konzentrischen Kreise wurden zur Linienanalyse genutzt und Schnittpunkte mit Versetzungen rot markiert.

In Tab. 3.1 sind die Anzahl der Schnittpunkte, der Anteil der unsichtbaren Versetzungen (Vgl. Tab. 2.1) und die korrigierte Anzahl an Schnittpunkten für verschiedene Zweistrahlfälle aufgelistet.

Durch eine Analyse der Anzahl der Dickenkonturen bis zum analysierten Bereich kann im Allgemeinen die Probendicke berechnet werden. Leider konnte diese Analyse nicht durch-

Tabelle 3.1.: Werte der Linien-Schnittpunkt-Methode zur Analyse der Versetzungsdichte

g-Vektor	Schnittpunkte	unsichtbar	korrigierter Wert
$[0\bar{2}0]$	43	1/3	64,5
$[\bar{1}3\bar{1}]$	26	1/6	31,2
$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	48	1/2	96,0
$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	22	1/2	44,0
$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	47	1/2	94,0
$[\bar{2}\bar{2}0]$	42	1/6	50,4
$[\bar{3}\bar{1}\bar{1}]$	35	1/6	42,0
$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	46	1/2	92,0

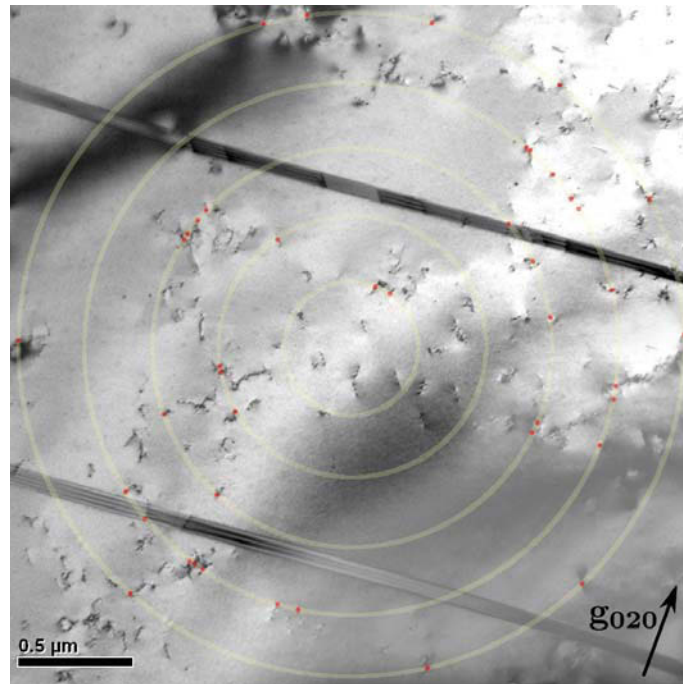


Abbildung 3.1.: Messung der Versetzungsdichte mittels Linienanalyse. Es wurden konzentrische Kreise zur Analyse verwendet (gelb). Schnittpunkte mit Versetzungen wurden rot markiert

geführt werden, da die Dickenkonturen durch Schmutz und andere Kontrasterscheinungen teilweise überdeckt waren. Deshalb wurde die Dicke für die Berechnung der Versetzungsdichte abgeschätzt. Ein Wert von 200 nm scheint im Bezug auf das verwendete Material, die Beschleunigungsspannung (120 kV) und die erhaltene Elektronentransparenz stimmig. Mit einer Gesamtlänge der Linien von $27,6 \mu\text{m}$ erhält man unter Anwendung von Formel (2.10) die Versetzungsdichte $\Lambda = 2,3 \cdot 10^{13} \text{m}^{-2}$. Eine Fehlerabschätzung wird in Abschnitt 4.1 durchgeführt.

3.2. Analyse der Versetzungsstruktur in der verformten Zugprobe

In Abb. 3.2 ist Probe P5 zu erkennen. Sie wurde *in situ* mit der Dehnrates $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{s}^{-1}$ zu einer plastischen Dehnung von $\epsilon = 25\%$ verformt¹ und danach in der Nähe des Proben-

¹Vielen Dank an Christoph Kirchlechner für die Durchführung des Zugversuches und Auswertung der Messdaten.

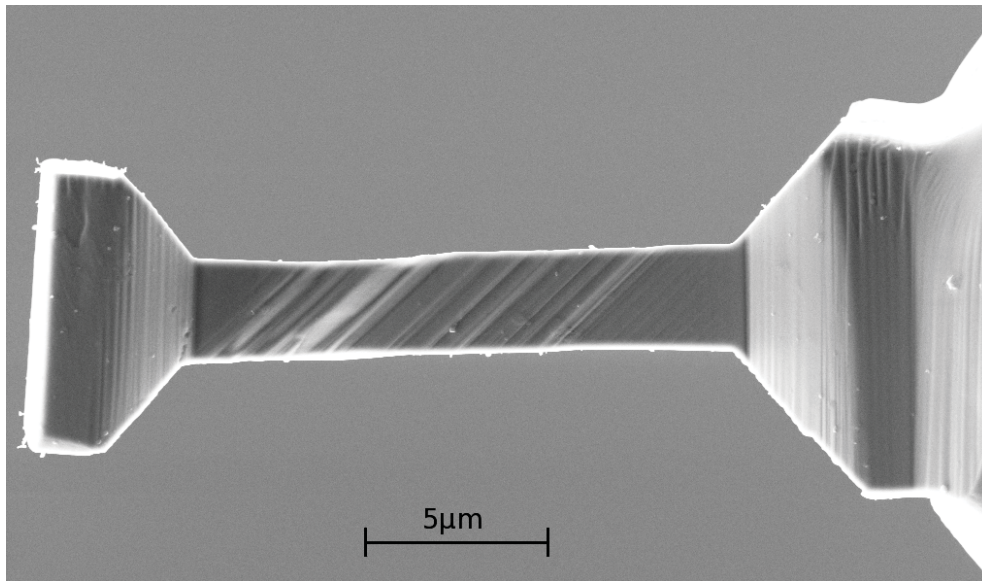


Abbildung 3.2.: REM Aufnahme der Probe P5 mit SE Detektor

kopfes mit den in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Methoden für Untersuchungen im TEM präpariert. Die ursprüngliche Abmessung der Probe betrug $3 \cdot 3 \cdot 15 \mu\text{m}^3$. Die Spannungs-Dehnungs-Kurve wird in Abb. 3.3 gezeigt.

Abbildung 3.4 zeigt ein aus sechs Einzelaufnahmen zusammengesetztes TEM-Bild der Probe P5. Einige Bereiche zeigen deutliche FIB-Schädigung und Biegekonturen, dennoch

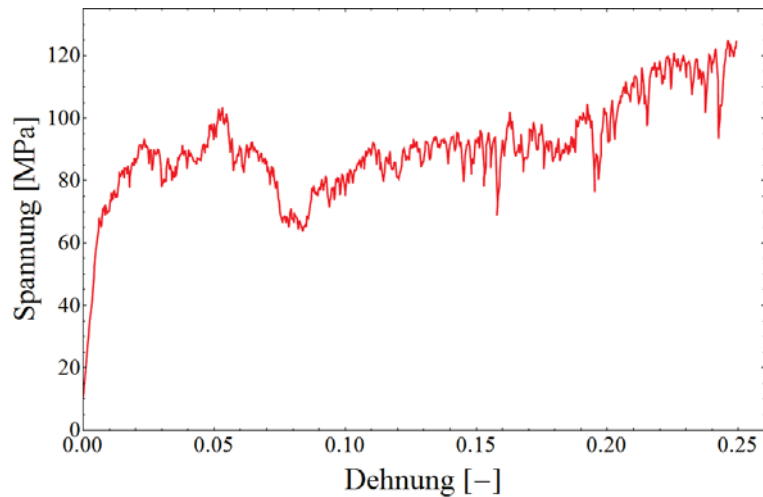


Abbildung 3.3.: Spannungs-Dehnungs-Kurve der Probe P5

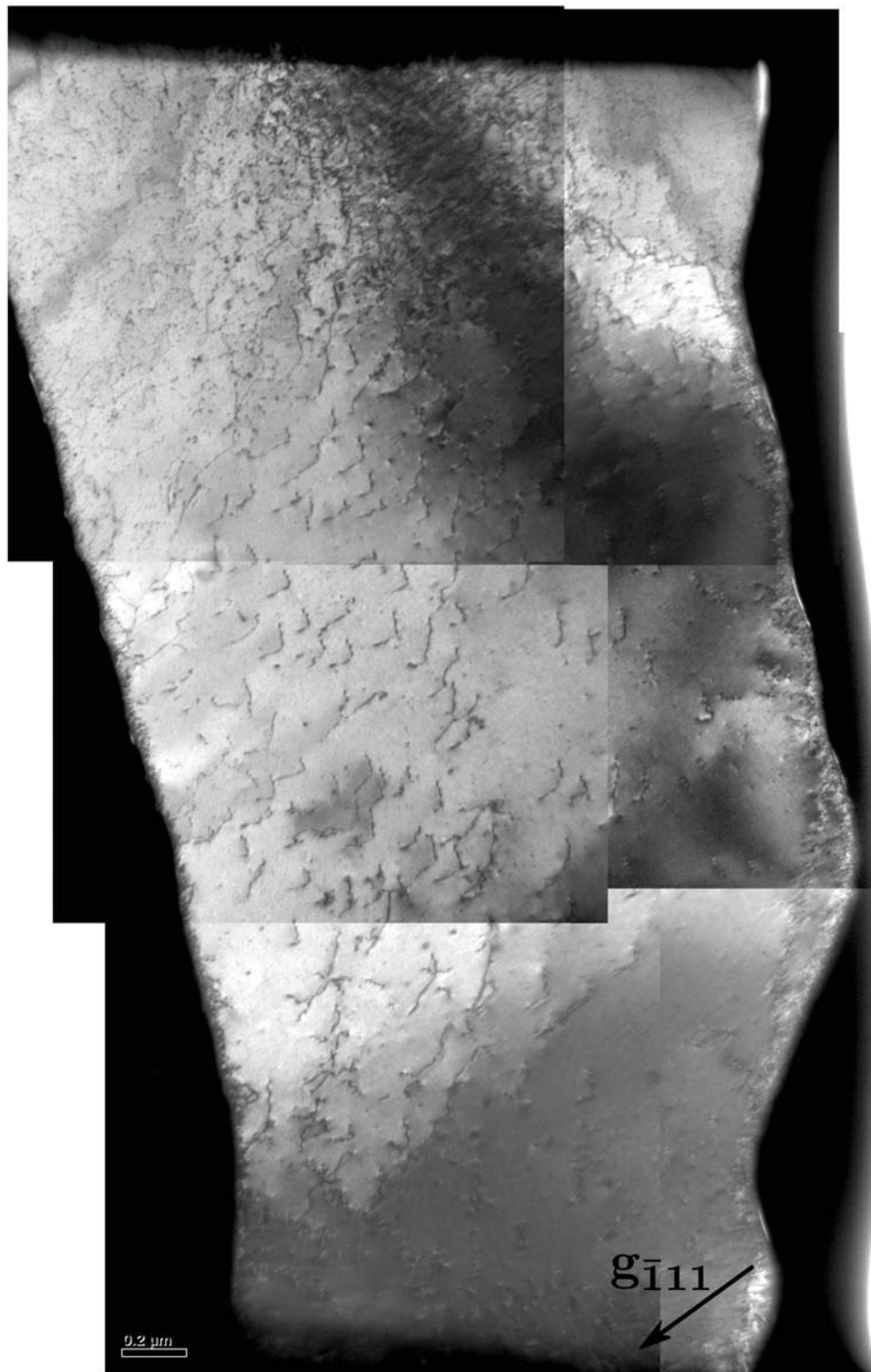


Abbildung 3.4.: Zusammengesetztes Hellfeldbild der Probe P5 im $[111]$ Zweistrahlfall. Trotz FIB-Schädigung und Biegekonturen ist ein Großteil der Versetzungen gut sichtbar. Auffällig ist die regelmäßige Anordnung der Versetzungen in der Probenmitte.

ist ein Großteil der Versetzungen gut erkennbar. Auffällig ist die regelmäßige Anordnung und das ähnliche Aussehen der Versetzungen in der Probenmitte (Abb. 3.5). Zur Bestimmung des Burgersvektors wurde die in Kapitel 2.2.3 beschriebene Methode verwendet. Unter Nutzung der Kikuchi-Karte (Abb. 2.8) wurden zuerst jene Kikuchi-Linien aufgesucht, die laut Berechnung zur Auslöschung führen sollten.

Es zeigt sich eine eindeutige Auslöschung entlang der $[131]$ (Abb. 3.6) und $[020]$ Kikuchi-Linien (grüne Kreuze auf Abb. 2.8). Die Analyse der Versetzungen bei einem \mathbf{g} -Vektor von $[242]$ bzw. $[111]$ war durch den starken Kontrast der Schädigung und der Biegekonturen nicht möglich. Zusätzlich war bei letzterem \mathbf{g} -Vektor die durch die Kippung stark gestauchte Abbildung hinderlich. Da zur Berechnung der Richtung des Burgersvektors zwei Auslöschungsbedingungen ausreichend sind, kann diese wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, mittels Kreuzprodukt berechnet werden.

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 3 \\ 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Burgersvektoren vom Typ $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ haben in kubisch flächenzentrierten Metallen die niedrigste Energie und kommen deshalb vorrangig vor. Deshalb kann darauf geschlossen werden, dass es sich um Burgersvektoren mit $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[\bar{1}01]$ handelt.

Eine Analyse der Versetzungsdichte im mittleren Bereich der Probe mit Hilfe des Linienschnitt-Verfahrens (Kap. 2.2.4) bei Annahme der Probendicke von 100 nm führt zu einem Wert von $\Lambda_{GND} = 9,8 \cdot 10^{13} \pm 2,9 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$.

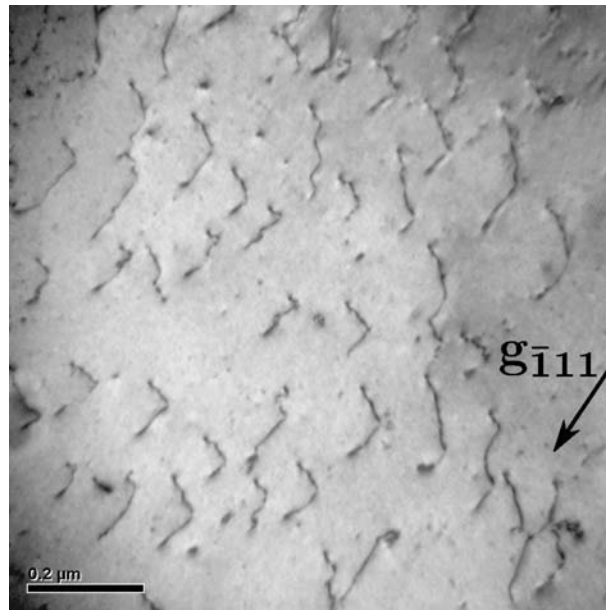


Abbildung 3.5.: Hellfeldbild der Probenmitte mit starker Vergrößerung im $\bar{1}11$ Zweistrahlfall. Die Versetzungen mit ähnlichem Aussehen und ähnlicher Orientierung sind deutlich zu erkennen

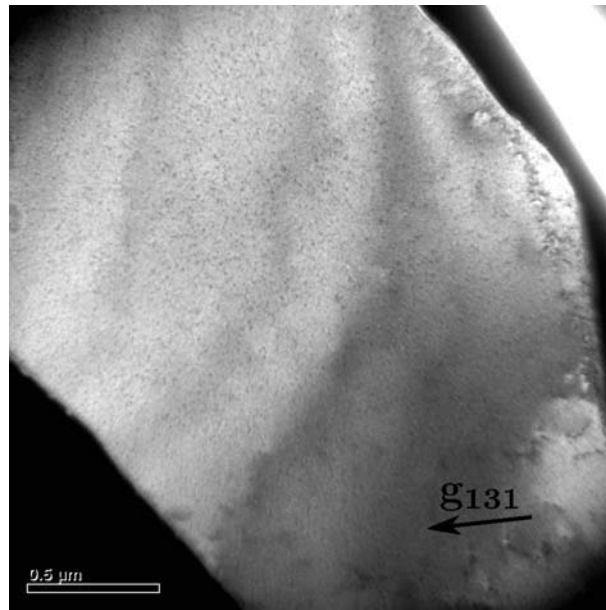


Abbildung 3.6.: Hellfeldbild in [131] Zweistrahlfall. Diese Beugungsbedingung führt zur Auslöschung der Versetzungen.

3.3. Subkornbildung

Probe P3 mit den Abmessungen $3 \cdot 3 \cdot 15 \mu\text{m}^3$ wurde *in situ* im REM mit einer Dehnrates von $\dot{\epsilon}=10^{-3} \text{s}^{-1}$ zu einer plastischen Dehnung von $\epsilon=18\%$ verformt. Abbildung 3.7 zeigt die Verformung zu verschiedenen Zeiten. Die Spannungs-Dehnungs-Kurve ist in Abb. 3.8 dargestellt. Die Tatsache, dass sich die Kurve bei Be- und Entlastung überschneidet ist auf ein Problem des Piezos zurückzuführen² und als Artefakt anzusehen. Auffällig ist, dass die Probe nur wenige, dafür große Gleitstufen aufzeigt. Für die Analyse wurde die in Abb. 3.7 markierte Gleitstufe zur TEM-Probe präpariert. Für eine bessere dreidimensionale Vorstellung der Probengestalt wurden REM Bilder unter verschiedenen Kippwinkeln aufgenommen und mit dem Softwarepaket MeX 5.0.1 der Firma Alicona Imaging Corporation zu einem Anaglyphenbild zusammengesetzt (Abb. 3.9).

Das Übersichtsbild (Abb. 3.10) zeigt den präparierten Bereich der Probe P3. Die Beu-

²Die Überschneidung der Kurven könnte auf die Hysterese des Piezos zurückgeführt werden. Da dieses Problem nur kurzfristig aufgetreten ist, wurde es nicht weiter untersucht.

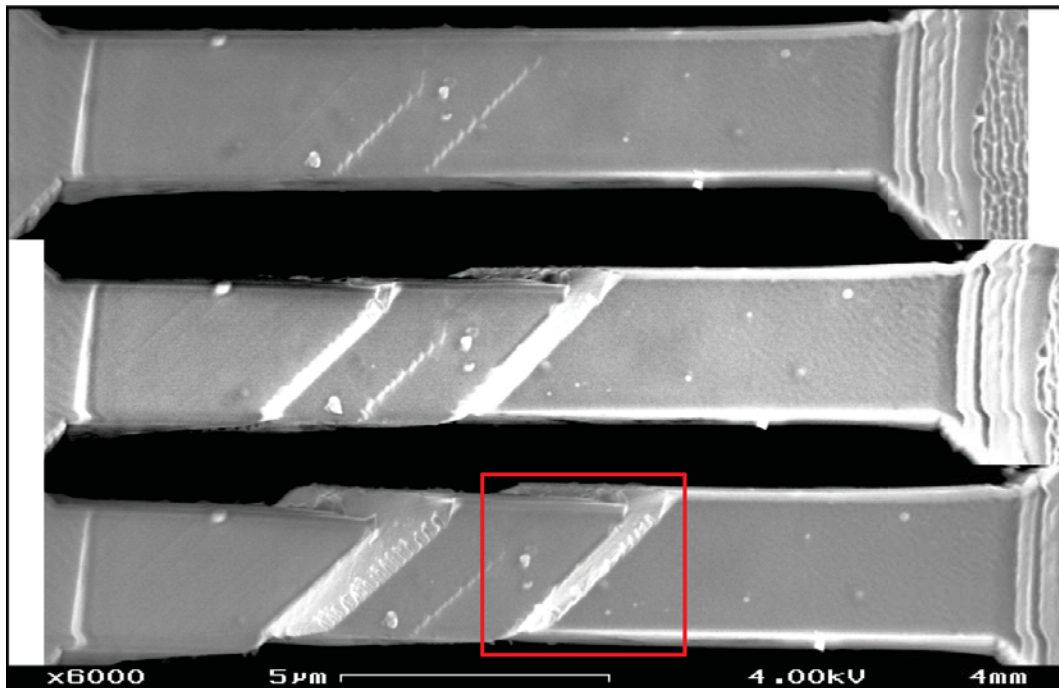


Abbildung 3.7.: Aus drei Einzelbildern zusammengesetztes REM Bild. Die Bilder wurden zu unterschiedlichen Zeiten während des *in situ* Zugversuches aufgenommen. Die plastischen Dehnungen betragen (von oben nach unten): 1%, 9% und 18%. Das rote Rechteck markiert die für die Untersuchungen präparierte Gleitstufe.

gungsbedingung wurde so gewählt, dass der Kontrast von FIB-Schädigung und Beugungskonturen minimal ist. Trotzdem ist die Schädigung durch den Gallium-Beschuss deutlich erkennbar, es kann jedoch eine rechteckige Struktur mit stärkerem Kontrast ausgemacht werden. Bei Betrachtung unter derselben Beugungsbedingung und höherer Vergrößerung (Abb. 3.11) ist eine regelmäßige Anordnung von Versetzungen erkennbar, die jener eines Subkorns ähnelt.

Bei Abbildung im $[022]$ Zweistrahlfall (Abb. 3.12) zeigt der Bereich einen stark unterschiedlichen Kontrast zur restlichen Probe. Um die Orientierung des möglichen Subkornes zu überprüfen, wurden Feinbereichsbeugungsaufnahmen (englisch: selected area diffraction, SAD) sowohl im interessanten Bereich, als auch im angrenzenden Probenvolumen (Markierung (a) und (b) in Abb. 3.12) gemacht. Die SAD Aufnahmen (Abb. 3.13) zeigen eine deutliche Aufspaltung der Beugungspunkte im Bereich (b).

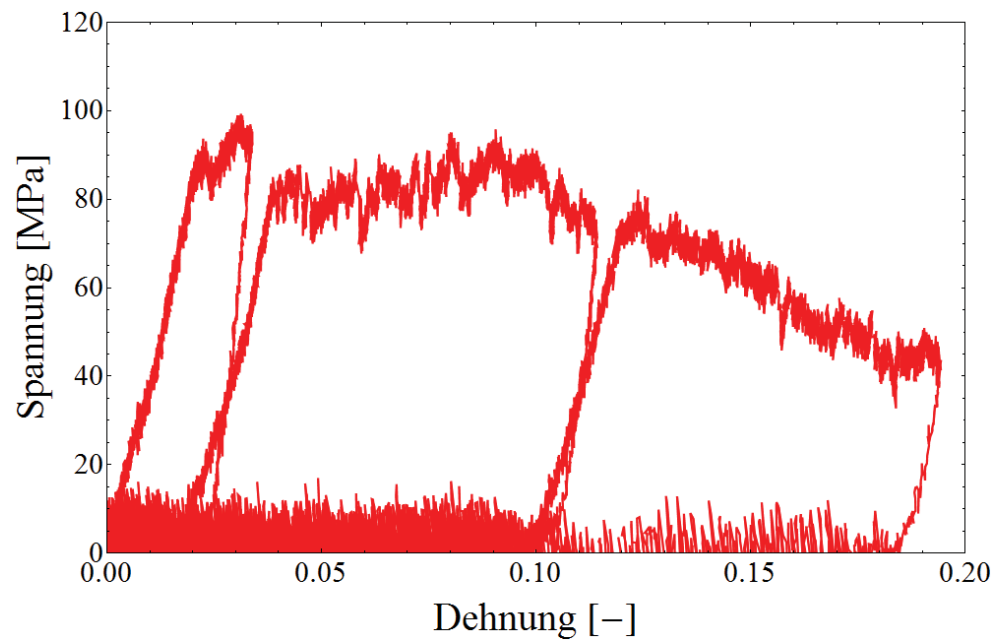


Abbildung 3.8.: Spannungs-Dehnungs-Kurve der Probe P3. Der Zugversuch wurde in drei Abschnitten durchgeführt. Dies erlaubt die Aufnahme hochauflösender REM-Bilder zwischen den Verformungsschritten.



Abbildung 3.9.: Anaglyphbild der Probe P3. Erstellt mit dem Softwarepaket MeX 5.0.1 aus zwei Einzelbildern mit einem relativen Kippwinkel um die Längsachse von 4° . Zur Betrachtung ist die Brille auf der letzten Seite der Diplomarbeit erforderlich. Diese sollte so gehalten werden, dass die grüne Seite über dem rechten Auge liegt.

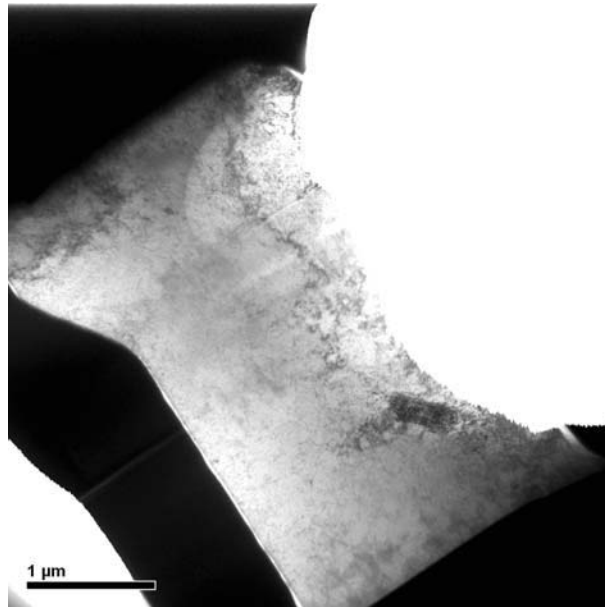


Abbildung 3.10.: Hellfeld-Übersichtsbild der Probe P3. Die Beugungsbedingung wurde so gewählt, dass der Kontrast der FIB-Schädigung und der Biegekonturen minimal ist. Sie entspricht somit keinem Zweistrahlfall. Deshalb wurde auf das Einzeichnen eines Beugungsvektors verzichtet. Der schwarze Bereich auf der linken unteren Seite ist die untere Schutzschicht aus Wolfram. Die obere Schutzschicht wurde beim letzten Herstellungsschritt zerstört.

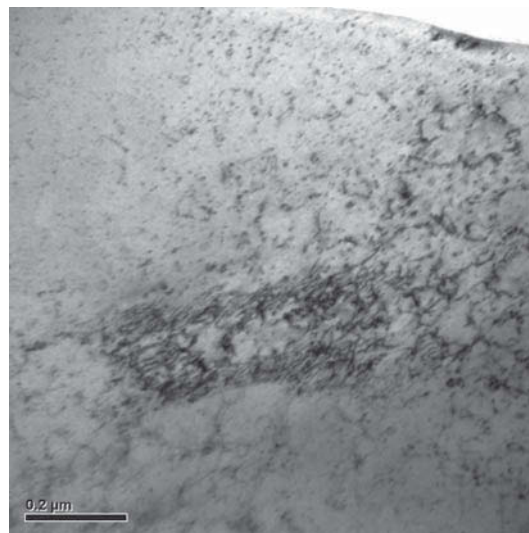


Abbildung 3.11.: Hellfeldbild der rechteckigen Struktur in Probe P3. Die Beugungsbedingungen entsprechen jenen aus Abb. 3.10. Die regelmäßige Anordnung der Versetzungen ist deutlich erkennbar und gleicht der eines Subkornes.

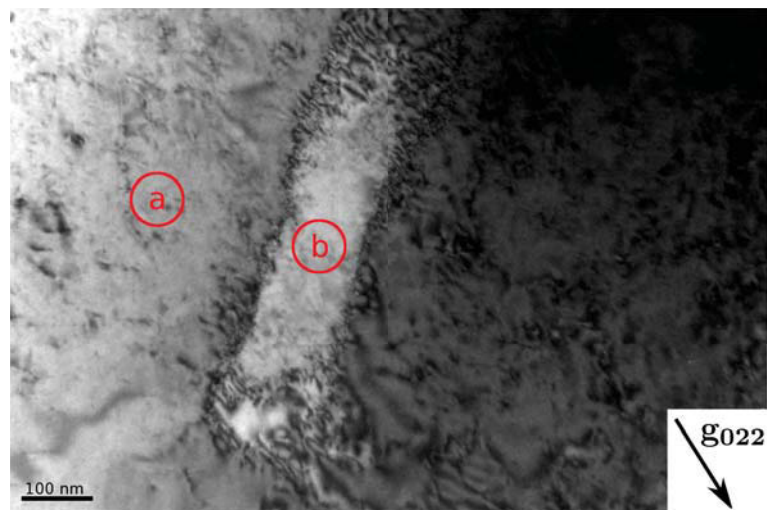


Abbildung 3.12.: Hellfeldbild der rechteckigen Struktur in Probe P3 im [022] Zweistrahlfall. Ein deutlicher Kontrastunterschied zwischen Subkorn und dem Außenbereich ist zu erkennen. Die Bereiche der SAD Aufnahmen sind mit (a) und (b) markiert.

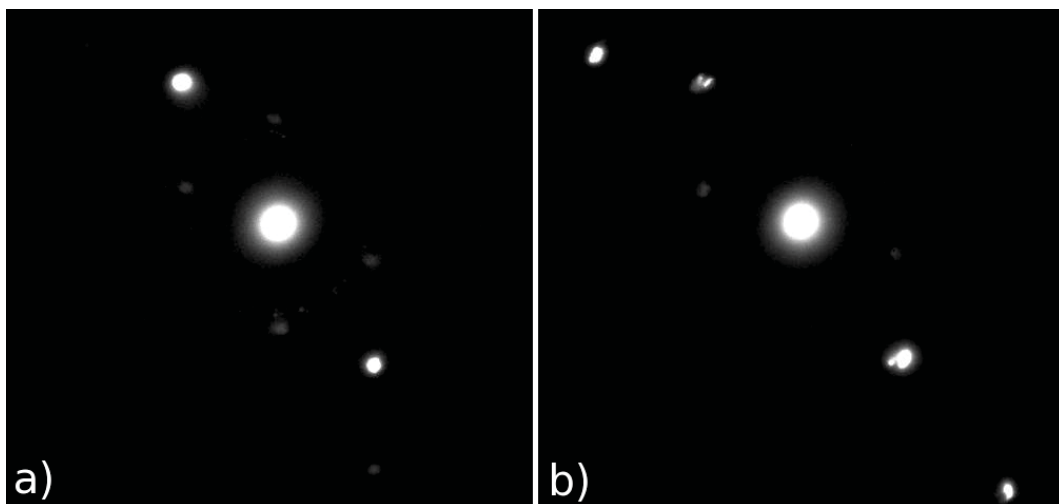


Abbildung 3.13.: SAD Aufnahme des (022) Reflexes im Bereich neben dem Subkorn (a) und im Bereich des Subkornes (b). Die Messpositionen sind in Abb. 3.12 eingezeichnet.

4. Diskussion und Vergleich mit μ Laue Untersuchungen

4.1. Versetzungsdichte des Grundmaterials

Typische Werte für die Versetzungsdichte können in der Literatur gefunden werden. Man muss jedoch feststellen, dass diese stark unterschiedlich sind. Tabelle 4.1 zeigt eine Gegenüberstellung einiger Literaturwerte.

Tabelle 4.1.: Vergleich typischer Versetzungsdichten in Halbleitern und metallischen Kristallen

Material	Versetzungsdichte [m^{-2}]	
	U. Messerschmidt [29]	D. Hull [22]
Halbleiter, einkristallin	0 – sehr wenige	
Metall, gegläht	$10^7 - 10^8$	$10^{10} - 10^{12}$
Metall, leicht verformt	$10^{10} - 10^{12}$	
Metall, stark verformt	$10^{12} - 10^{15}$	$10^{14} - 10^{15}$

Der gemessene Wert des einkristallinen Grundmaterials beträgt $\Lambda = 2,3 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$. Dies entspricht laut Tabelle 4.1 einem leicht bis stark verformten Metall. Der einkristalline Kupferstab, der als Werkstoff für die mikromechanischen Versuche gewählt wurde, wurde selbstverständlich zuvor nicht absichtlich verformt. Vergleicht man die gemessene Versetzungsdichte jedoch mit aktuellen Forschungsergebnissen anderer Forschungsgruppen im Bereich der Mikromechanik, so findet man Werte, die im Bereich von $10^{12} - 10^{13} \text{ m}^{-2}$ liegen [30, 31]. Weiters werden für die Erklärung der Effekte in mikromechanischen Versuchen, sowie zur Modellierung in DDD Simulationen Versetzungsdichten angenommen die in der selben Größenordnung sind [18]. Obwohl die gemessene Versetzungsdichte recht hoch ist, scheint sie im Vergleich mit anderen experimentellen Ergebnissen plausibel.

Jede Messmethode ist mit Fehlern behaftet. Deshalb ist es wichtig die Dimension dieses Fehlers zu kennen. Die größte Ungenauigkeit kommt durch die unbekannte Dicke des

Materials zustande. Diese wurde auf Grund der Elektronentransparenz der Probe abgeschätzt. Das Philips CM12 TEM, das bei den Untersuchungen verwendet wurde, operiert mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV. Deshalb ist eine Dicke der Kupferprobe von über 300 nm unwahrscheinlich, da die Abbildung keine ausreichende Intensität mehr aufweisen würde. Eine Dicke unter 100 nm ist aufgrund der beobachteten Schwächung der Intensität durch das Probenvolumen auszuschließen. Der maximale Fehler durch die Dickenabschätzung liegt somit bei $\pm 50\%$. Weiters ist der systematische Fehler abzuschätzen, der beim Zählen der Schnittpunkte zwischen Versetzung und Analyselinie entsteht. Dafür wurden zusätzlich drei Zweistrahlfälle mit Kreisen mit einer 80% größeren Linielänge ausgewertet. Dabei ergibt sich ein Fehler von 15%. Zusätzlich kommt es zu einer Unterschätzung beim Zählen von Schnittpunkten in der Nähe von Versetzungsclustern. Dies ist auf die Verwendung von Hellfeldbildern für die Analyse zurückzuführen. Darin haben Versetzungslinien eine gewisse Breite und können bei zu kleinem Abstand nicht mehr voneinander getrennt werden. Durch Aufnahme von Dunkelfeldbildern könnte dieser Fehler minimiert werden, da Versetzungen unter diesen Bedingungen zu einem schmäleren Kontrast führen. In der Literatur wird angegeben, dass die Verwendung von Hellfeldbildern zu einer Unterschätzung von $\sim 30\%$ führt [30]. Da die TEM-Aufnahmen zur Versetzungsdichteanalyse in dieser Arbeit mit höheren Vergrößerungen gemacht wurden, ist der die Unterschätzung hier mit etwa 20% einzuschätzen.

Die bei maximalem Fehler erhaltenen Grenzen errechnen sich wie folgt:

$$\Lambda_{min} = \frac{2 \cdot (N - \Delta N)}{L \cdot (t + \Delta t)} \quad ; \quad \Lambda_{max} = \frac{2 \cdot (N + \Delta N)}{L \cdot (t - \Delta t)} \quad (4.1)$$

Die Fehlergrenzen betragen somit $\Lambda_{min} = 1,3 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ und $\Lambda_{max} = 6,4 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$.

Eine Abschätzung der Quellgrößen auf Basis der ermittelten Versetzungsdichte wird in Abschnitt 4.3 durchgeführt.

4.2. Diskussion der im TEM bestimmten Versetzungen

Bei Probe P5 handelt es sich um eine Zugprobe, die sich typisch für Proben in dieser Dimension verhält. Die Spannungs-Dehnungs-Kurve (Abb. 3.3) zeigt, dass die Verfestigung deutlich stärker ist als die geometrische Entfestigung. Dies ist durch den ausgeprägten Anstieg der Spannung bei höherer Dehnung erkennbar. Der plötzliche Abfall der Spannung (*Load Drop*) bei einer plastischen Dehnung von $\sim 7\%$ ist auf die Bildung einer

großen Gleitstufe zurückzuführen.

Die Ergebnisse (Abschnitt 3.2) zeigen eine Ansammlung von Versetzungen auf dem primären Gleitsystem in der Nähe des Probenkopfes. Um diese verstehen zu können, muss man sich Gedanken über die Geometrie der Probe und der Gleitebenen machen. Abgleitung findet bevorzugt an Gleitsystemen mit dem höchsten Schmid-Faktor statt, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben wurde. Das hat zur Folge, dass die Gleitebenen unter einem Winkel von etwa $\sim 45^\circ$ zur Zugrichtung stehen. Um Abgleitung zu erlauben, muss die gesamte Gleitebene im Bereich der Zuglänge sein. Damit gibt es sowohl in der Nähe des Kopfes, als auch in der Nähe der Basis Bereiche, in denen keine Gleitstufen gebildet werden können. Dies wird in Abb. 4.1 verdeutlicht. Versetzungen, die auf dem roten Gleitsystem gebildet werden, können den Kristall nicht verlassen, da sie dafür durch den Probenkopf laufen müssten. Die Spannung reicht nicht aus, um das größere Volumen in diesem Bereich zu verformen. Deshalb kommt es zum Aufstau von Versetzungen, der wiederum zur Ausbildung einer Rückspannung führt. Entspricht diese dem von außen auferlegten Schubspannungsanteil, so wird die Versetzungsquelle deaktiviert.

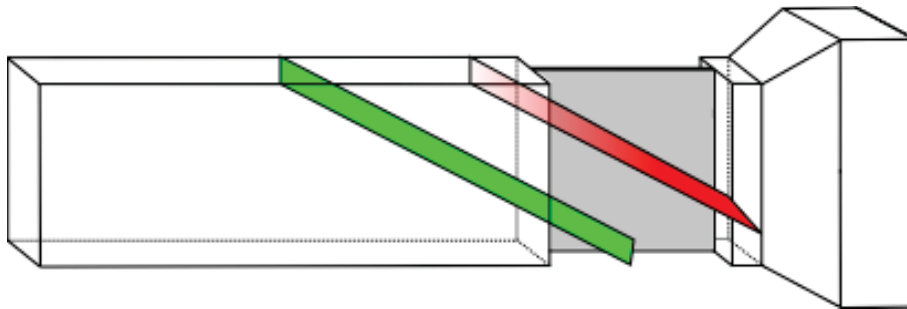


Abbildung 4.1.: Schemazeichnung der Probengeometrie. Gleitebenen, die sich komplett im Bereich der Zuglänge befinden, erlauben die Bildung von Gleitstufen (grün). In der Nähe des Kopfes ist dies jedoch nicht möglich (rot). Der Bereich in dem die TEM-Lamelle präpariert wurde, ist grau schattiert.

Eine Analyse der μ Laue Daten erlaubt die Berechnung der Schmid-Faktoren für verschiedene Gleitsysteme im Bereich des Probenkopfes (Tab. 4.2) [32]. Bei Vergleich mit den Ergebnissen (Kap. 3.2) zeigt sich, dass der errechnete Burgersvektor mit dem gefundenen übereinstimmt. Es kann in mikromechanischen Proben aber auch vorkommen, dass Gleitsysteme aktiv werden, die geometrisch nicht bevorzugt sind und deshalb makroskopisch nicht aktiviert werden. [33]. Dies kann man auf ein Fehlen von Versetzungsquellen geeigneter Größe auf dem primären Gleitsystem zurückführen. Hat eine Probe wenige Versetzungsquellen, so werden jene Quellen aktiviert, die aufgrund ihrer Größe und Ori-

Tabelle 4.2.: Gleitsysteme (Gleitebene und Burgersvektor) mit entsprechenden Schmid-Faktoren im Bereich des Probenkopfes. Die Werte wurden auf Basis der μ Laue Daten berechnet. [32]

Gleitebene	Burgersvektor	Schmid-Faktor
$(\bar{1}\bar{1}1)$	$\frac{1}{2}[\bar{1}01]$	0,398
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$\frac{1}{2}[\bar{1}10]$	0,365
$(1\bar{1}\bar{1})$	$\frac{1}{2}[011]$	0,302
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$\frac{1}{2}[011]$	0,266
$(\bar{1}11)$	$\frac{1}{2}[101]$	0,231

entierung die niedrigste Aktivierungsspannung besitzen. Eine große Quelle auf einem Gleitsystem mit niedrigem Schmid-Faktor kann demnach einer kleinen Quelle mit hohem Schmid-Faktor vorgezogen werden. Das Ausmaß dieser Effekte steigt mit sinkender Probengröße, kann jedoch schon für die beobachteten Proben von Bedeutung sein.

Ein weiterer denkbarer Grund für das Auffinden von Versetzungen ist auf die Rotation der Zugprobe aufgrund der geometrischen Einschränkung zurückzuführen. Da die Zugprobe an beiden Enden fest eingespannt ist und außer in Zugrichtung keine Verschiebung auftreten kann, kommt es durch das Abgleiten der Probe zu einer Rotation (Vgl. Kap. 2.1). Um diese Rotation des Gitters zu ermöglichen, werden geometrisch notwendige Versetzungen benötigt. Abbildung 4.2 zeigt Probe P5 in Seitenansicht. Die Kristallrotation, die aufgrund der Verformung auftritt ist erkennbar. Die gefundenen Versetzungen könnten dazu dienen, einen Teil der entstandenen Verkippung zwischen Zuglänge und Probenkopf auszugleichen. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass die Versetzungen von einer Versetzungsquelle gebildet wurden und danach am Probenkopf aufstauen.

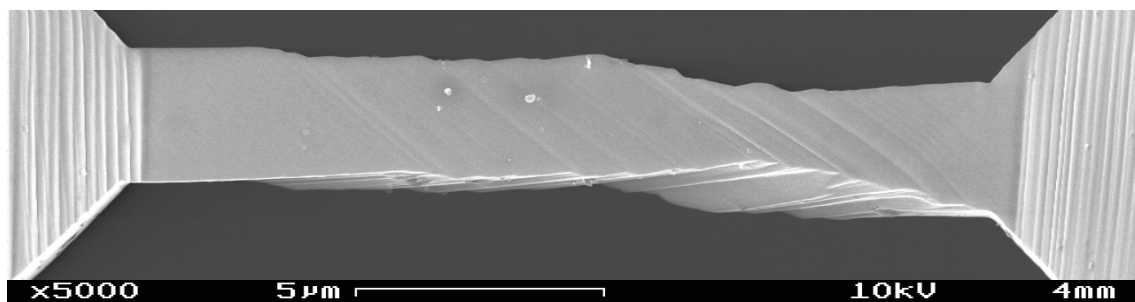


Abbildung 4.2.: REM Seitenansicht der Probe P5. Die Rotation des Kristalles aufgrund der geometrischen Einschränkung durch die Messanordnung ist erkennbar. GNDs sind notwendig um die Kristallverdrrehung zu erreichen. [34]

Die Existenz von GNDs bzw. einer Ansammlung von Versetzungen mit gleichem Burgersvektor in diesem Teil der Zugprobe konnte zuvor schon durch μ Laue Untersuchungen gezeigt werden, die nach der Verformung durchgeführt wurden. Abbildung 4.3 ist ein aus Einzelbildern zusammengesetztes Bild. Aus den 432 Messpunkten, die rasterförmig über die Zugprobe gelegt wurden, wurde jeweils der (111) Laue-Reflex abgebildet. Aufgrund der Intensitätsverteilung kann die Probe leicht identifiziert werden. Der Bereich der TEM-Lamelle wurde mit einem roten Rahmen markiert. In dieser Region ist der Reflex stäbchenförmig (*Streaking*), was auf eine lokale Rotation des Kristallgitters durch GNDs bzw. Versetzungen mit gleichem Burgersvektor hinweist. Außerdem kann eine Rotation zwischen Probenmitte und Probenkopf von etwa $\sim 7^\circ$ festgestellt werden, die wie schon erwähnt durch GNDs ausgeglichen werden muss.

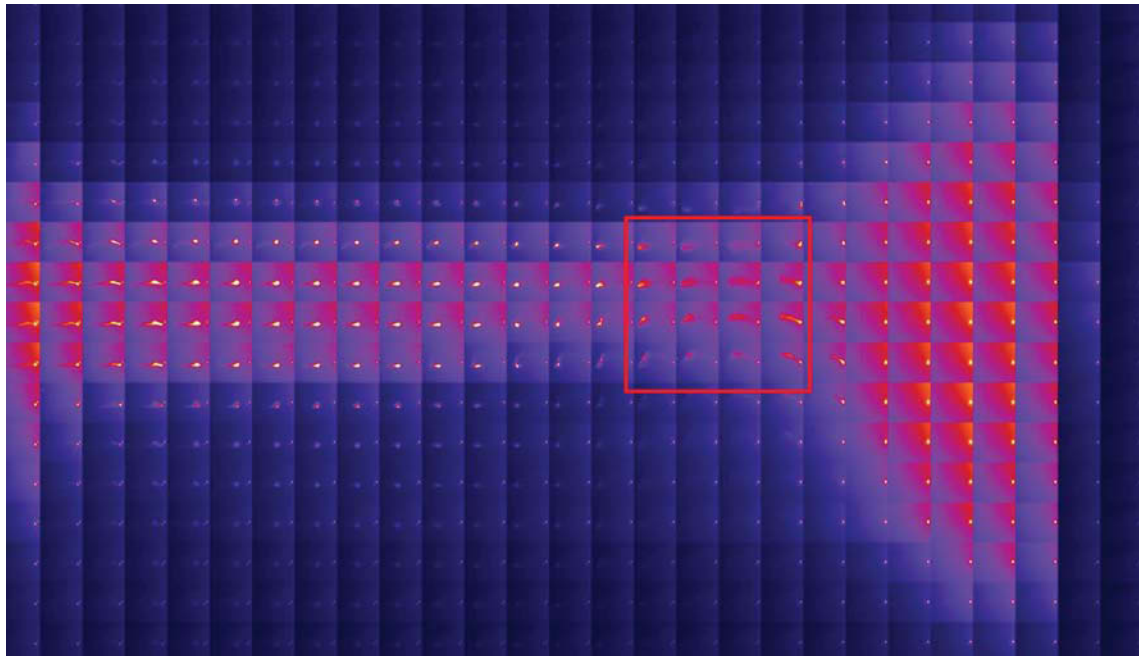


Abbildung 4.3.: Aus 432 Einzelbildern zusammengesetzte μ Laue-Aufnahme. Jedes Einzelbild enthält den (111) Peak, der an jener Position gemessen wurde. Die Probengeometrie ist sofort durch die höhere Intensität erkennbar. Der rot markierte Bereich stellt die Position der TEM Lamelle dar. In dieser Gegend kommt es zum *Streaking* der Laue-Reflexe, was auf die Speicherung von GNDs hinweist. [32]

Nun stellt sich die Frage, welchen Einfluss die beobachteten Versetzungen auf das plastische Verhalten der Probe haben. Da das große Volumen des Probenkopfes als Hindernis dient, stauen sich hier Versetzungen auf. Weil sie deshalb den Kristall nicht verlassen

können und die Versetzungsquelle schnell durch die Rückspannung der aufstauenden Versetzungen deaktiviert wird, ist der Anteil an der Gesamtverformung minimal. Diese Versetzungen haben somit bei niedrigen plastischen Dehnungen keinen Einfluss auf das Verformungsverhalten der Probe. Erst wenn es zum Eintreten von Mehrfachgleitung kommt, d. h. wenn andere Gleitsysteme aktiviert werden, steigt die Bedeutung der gefundenen Versetzungen. Wird ein zusätzliches Gleitsystem aktiviert, das aufgrund der geometrischen Lage in diesem Bereich ein Abgleiten erlaubt, so wirken die GNDs als Hindernis und erschweren die Verformung. Der Einfluss auf die kritische Schubspannung kann mit Formel (2.3) berechnet werden.

4.3. Subkornbildung

Die Spannungs-Dehnungs-Kurve von Probe P3 (Abb. 3.8) zeigt eine deutliche Enfestigung, was ungewöhnlich für diese Art von Proben ist. Die sinkende Fließspannung mit steigender Verformung ist in diesem Fall jedoch leicht zu erklären. Betrachtet man Abb. 3.7, so kann man erkennen, dass die Verformung stark lokalisiert auf zwei Gleitstufen stattfindet. Dadurch sinkt der tragende Probenquerschnitt im Laufe der Verformung ab und der gemessene Spannungswert sinkt (geometrische Entfestigung) [6]. Es stellt sich die Frage, warum diese Probe im Vergleich zu anderen so eine deutliche Lokalisierung der Verformung aufzeigt. Eine Erklärung ist die Tatsache, dass zwischen der Herstellung mittels FIB und dem *in situ* Zugversuch ein Zeitraum von etwa einem Jahr lag. Während dieser Zeit wurde die Zugprobe in einem Exsikkator gelagert. Diese Zeitspanne könnte zur Ausbildung einer dickeren Oxidschicht an der Oberfläche geführt haben. Weiters ist die Diffusivität von Gallium selbst bei niedrigen Temperaturen recht hoch. In dieser Zeit könnte es zu einer Segregation der Gallium-Atome zur Oberfläche, bzw. zur Bildung einer intermetallischen Phase gekommen sein [35]. Einen größeren Einfluss hat vermutlich die Oberflächenschicht aus Oxiden bzw. intermetallischer Cu-Ga-Phase. Es kann erst zu freier Verformung kommen, wenn die Oberflächenschicht von Versetzungen durchbrochen wird. Die Spannung, die dazu nötig ist, muss durch den Aufstau der Versetzungen an der Grenzfläche gebildet werden [9]. Stauen genügend Versetzungen auf, um die Oxidschicht an einer bestimmten Gleitstufe aufzubrechen, so wird es an dieser bevorzugt zur Verformung kommen. Ein weiterer Grund für das lokalisierte Verformungsverhalten kann über die anfängliche Versetzungsstruktur gegeben werden. Durch die lange Lagerung könnte es zu einem Erholungsprozess gekommen sein. Dieser führt zu einer regelmäßigen Anordnung der Versetzungen, sowie zur Verringerung der Versetzungsdichte durch Auslöschung

und Wandern an die Oberfläche [6]. Das Material besitzt dadurch weniger Versetzungen, die miteinander interagieren und Versetzungsquellen bilden können. Zusätzlich können die von einer gebildeten Quelle erzeugten Versetzungen bei einer geringeren Versetzungsdichte leichter durch die Probe laufen. All diese Erklärungen sind jedoch Spekulation und wurden nicht durch systematische Experimente untermauert.

Nimmt man an, dass die zur Verformung nötige Spannung rein durch die Größe der Versetzungsquelle bestimmt wird, so kann mittels der beim Experiment gemessenen Normalspannung die Quellgröße abgeschätzt werden. Bei Berechnung dieser mittels Glg. (2.2) kommt man auf eine Größe der FRQ im Bereich von 680 nm (für $G=48$ GPa, $\tau=36$ MPa, $b=2,556\text{\AA}$). Berechnet man die Größe der FRQ nach Rao et al., so erhält man den Minimal- und Maximalwert $L_{min}=300$ nm und $L_{max}=480$ nm. Unter der Annahme einhändiger Quellen, wie sie in kleinen Dimensionen häufig beobachtet werden [36], verkleinern sich diese Werte auf $L_{min}=120$ nm und $L_{max}=300$ nm [11]. Zu beachten ist, dass bei den zu Grunde liegenden DDD Simulationen die Querkontraktionszahl von Nickel ($\nu=0,38$) statt jener von Kupfer ($\nu=0,34$) verwendet wurde. Diese Werte scheinen jedoch plausibel für die vorhandene Versetzungsdichte und die Probendimension. Nimmt man an, dass sich statistisch verteilte Versetzungen bei Bewegung zwangsläufig schneiden müssen und es bei solchen Interaktionen zu Verankerungspunkten und somit zur Bildung von Versetzungsquellen führen kann, so kann man die Quellgröße einfach mit $L = 1/\sqrt{\rho}$ abschätzen. Unter Verwendung der gemessenen Versetzungsdichte von $2,3 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ kommt man auf $L = 209$ nm. Dies ist selbstverständlich eine stark vereinfachte Abschätzung, die mit Vorsicht zu genießen ist. Allgemein muss man bei Verwendung kontinuumsmechanischer Theorien für mikromechanische Versuche skeptisch sein. Die Versetzungsdichte mag zwar in makroskopischem Maßstab homogen sein, betrachtet man jedoch ein sehr kleines Teilvolumen einer makroskopischen Probe, so kann sich natürlich eine starke Streuung der Werte ergeben. Dies wird durch die Neigung der Versetzungen sich aufgrund ihrer Spannungsfelder geregelt anzuordnen noch zusätzlich verstärkt. Trotz allem ist diese Variante eine Möglichkeit die grundsätzliche Dimension der Quellgröße einzuschätzen.

Man kann sich weiter fragen, warum die Deformation an einer Gleitebene plötzlich stoppt und lokalisiert an einer anderen Position beginnt. Das Subkorn, das in Abb. 3.12 deutlich zu erkennen ist, liegt in jener Region, die in Abb. 3.7 markiert wurde. Diese Gleitstufe ist zu Beginn des Zugversuches für die Verformung der Probe verantwortlich. Da das Subkorn auf der Gleitstufe liegt, kann ausgeschlossen werden, dass es vor Beginn des Zugversuches schon vorhanden war. Es muss im Laufe der Verformung entstanden sein und hat somit einen wichtigen Einfluss auf das Verformungsverhalten. Nach der Bildung des Subkorns

können die von der Quelle gebildeten Versetzungen nicht mehr frei auf dem Gleitsystem abgleiten. Es kommt zum Versetzungsaufstau, der eine starke Rückspannung verursacht. Ist diese groß genug, führt sie zur Stilllegung der Versetzungsquelle. Nach einem kurzen Spannungsanstieg kann eine andere, eventuell etwas kleinere Quelle aktiviert werden, die die für die Verformung nötigen Versetzungen produziert.

Die Bildung von Subkörnern wird allgemein auf verschiedene Effekte zurückgeführt. Einerseits entstehen sie durch Erholungsvorgänge von verformten Materialien. Durch das Aufheizen des Werkstoffes erlangen die Versetzungen eine höhere Mobilität und ordnen sich energetisch günstig, auch in Form von Subkorn Grenzen, an. Dieser Prozess spielt bei dem im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführten Versuch jedoch keine Rolle. Viel wichtiger ist der Vorgang, der zur Entstehung von Subkörnern während der Verformung führt. Dieser wird durch die Inhomogenität der Verformung begründet [37]. Im makroskopischen Maßstab ist diese im Bereich I der Einfachgleitung eher gering. Die Beobachtung von Subkörnern ist dadurch auf Bereich II der Verformungsverfestigung beschränkt. Dieser zeichnet sich durch Mehrfachgleitung, also die Aktivierung von weiteren Gleitsystemen aus.

Alle getesteten Proben sind jedoch für Einfachgleitung orientiert. Durch die in Abschnitt 2.1 besprochene Kristallrotation aufgrund der fixen Einspannung der Zugprobe ändert sich die Kristallorientierung im Laufe der Verformung, sodass es bei ausreichender Dehnung zur Mehrfachgleitung kommt. Betrachtet man zum Vergleich die Spannungs-Dehnungs-Kurve von Probe P5 (Abb. 3.3), so kann man im Bereich von $\sim 20\%$ Dehnung einen deutlichen Anstieg der Spannung, d. h. Verfestigung erkennen. Auch andere getestete Proben zeigen ähnliches Verhalten. Selbst wenn im REM keine Gleitstufen vom sekundären Gleitsystem zu beobachten sind, zeigen μ Laue Untersuchungen die Aktivierung eines zweiten Gleitsystems. Die plastische Dehnung, die nötig ist um eindeutig in den Bereich der Mehrfachgleitung zu kommen ist jedoch von der Anfangsorientierung der Probe abhängig. Diese schwankt durch die makroskopische Präparation der Kupferspitzen. Die genaue Probenorientierung von P3 ist nicht bekannt. Bei ausschließlicher Betrachtung der Spannungs-Dehnungs-Kurve und der REM-Aufnahmen ist das Eintreten von Mehrfachgleitung nicht ersichtlich. Durch die verschiedenen Quellgrößen kann es trotzdem zur Aktivierung eines zweiten Gleitsystems kommen. Wie in Abschnitt 4.2 schon erwähnt wurde, kann es zur Aktivierung von Quellen auf anderen Gleitsystemen kommen, wenn diese genügend groß sind. Selbst wenn der Beitrag dieser Versetzungen zur plastischen Verformung unbedeutend ist, können sie durch Interaktion mit Versetzungen auf dem primären Gleitsystem zur Bildung des Subkornes geführt haben.

4.4. Vergleich mit Versetzungsuntersuchungen in der Literatur

Obwohl zahlreiche mechanische Druck-, Zug- und Biegeversuche von verschiedenen Forschungsgruppen durchgeführt wurden um den Größeneffekt der Fließspannung näher zu untersuchen, gibt es deutlich weniger Ergebnisse, die TEM-Untersuchungen mit einschließen. Dies ist zum Teil auf die zeitaufwändige Probenpräparation und die oft komplizierte Analyse der TEM-Bilder aufgrund der durch den Herstellprozess geschädigte Oberfläche zurückzuführen. Ein ausführlicher Artikel von Norfleet et al. [30] vergleicht das Verformungsverhalten von Druckproben aus Nickel mit Durchmessern von 1–20 μm . Die für Einfachgleitung ausgerichteten Proben mit einer anfänglichen Versetzungsdichte von $\sim 1,4 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ wurden mittels FIB, entlang von Gleitebenen an denen Gleitstufen entstanden waren, zu TEM-Lamellen verarbeitet. Alle untersuchten Proben zeigten eine Versetzungsstruktur, die üblich für Bereich I der Verformungsverfestigung ist. Die Versetzungsdichte nach der Verformung lag bei $\sim 10^{13} - 10^{14} \text{ m}^{-2}$ und nahm mit abnehmender Probendimension zu. Bei den Versuchen von Norfleet et al. handelt es sich zwar um Nickel statt Kupfer, jedoch sind die anfängliche Versetzungsdichte und die Probendimension ähnlich zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente. Die beobachtete Versetzungsstruktur von Probe P5 weicht selbstverständlich stark von jener der Nickel-Proben ab. Dies ist aber darauf zurückzuführen, dass sie in der Nähe des Probenkopfes und nicht parallel zu einer Gleitstufe präpariert wurde. Besser vergleichbar wäre die Versetzungsstruktur von Probe P3, die jedoch auf Grund der starken FIB-Schädigung und der zahlreichen Biegekonturen in dieser Hinsicht keine weiteren Aufschlüsse gibt. Eine Existenz von Subkörnern wurde bei Norfleets Experimenten nicht gezeigt, obwohl einige Proben Mehrfachgleitung aufwiesen.

Weitere Untersuchungen an Druckproben aus Nickel wurden von Frick et al. [38] durchgeführt. Aus den für Mehrfachgleitung orientierten Proben von 165–1970 nm Größe wurden mit Hilfe des FIBs TEM-Proben entlang der Zugachse angefertigt. Bei einer Versetzungsdichte von 10^{12} m^{-2} im unverformten Bereich zeigten alle Proben eine starke Verformungsverfestigung. Als möglicher Grund dafür wird die Tatsache angegeben, dass wegen des kleinen Aspektverhältnisses alle Gleitebenen mit hohem Schmid-Faktor in der Probenbasis enden. Dies führt zu einem Aufstau an Versetzungen an der Basis, der auch experimentell nachgewiesen wurde. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit der in Probe P5 gefundenen Versetzungsstruktur. Jedoch wird von Fleck et al. belegt, dass die Erhöhung des Aspektverhältnisses keinen bzw. nur einen geringen Einfluss auf die Verfestigungsrate

hat.

Bei TEM-Proben sehr kleiner Dimension kann es, wie schon erwähnt, zu *Mechanical Annealing* bzw. einem starken Absinken der Versetzungsdichte während der Verformung kommen [5]. Greer et al. konnten an einer Druckprobe nach Belastung die Existenz nur weniger Versetzungen, die normal zur Zugachse standen und deshalb unbeweglich waren, nachweisen [39]. Die TEM-Lamelle von Probe P5 zeigt zwar im mittleren Bereich nur eine Art von Versetzung, jedoch liegt diese auf dem primären Gleitsystem und ist nur durch den Aufstau am Probenkopf unbeweglich.

Zusammenfassend ist anzumerken, dass der in Abschnitt 3.2 gezeigte Aufstau keinen großen Einfluss auf das Verformungsverhalten dieser Probe hatte. Man muss jedoch bedenken, dass der Einfluss jener Zonen, die aufgrund der geometrischen Einschränkung nicht frei verformen können mit sinkendem Aspektverhältnis immer größer wird. An der getesteten Zugprobe kann erkannt werden, welche Versetzungsstruktur in jenem eingeschränkten Bereich entsteht, wenn andere Bereiche der Probe ungehindert verformen können.

Die Entstehung von Subkörnern wird bei Untersuchung von makroskopischen Proben bei höheren Umformgraden ständig beobachtet und ist auf die Inhomogenität der Verformung zurückzuführen. Das in Abschnitt 3.3 beschriebene Subkorn trägt mit Sicherheit zur Verfestigung der Probe bei, es ist jedoch fraglich, wie häufig solch ein Prozess auftritt. Bis dato wurden bei vergleichbaren Experimenten mit nachfolgenden TEM-Untersuchungen keine Subkörner gefunden, μ Laue Untersuchungen an ähnlichen Proben zeigen jedoch des öfteren die Bildung dieser. Es sind deshalb noch weitere Versuche, vorzugsweise an Proben die bei Untersuchung mit μ Laue eine Aufspaltung der Laue-Peaks zeigen, nötig, um festzustellen, welchen Stellenwert dieser Prozess bei der Verformung mikromechanischer Proben hat.

5. Zusammenfassung

Das Verformungsverhalten von Metallen in kleinen Dimensionen wirft trotz ausgiebiger Untersuchungen noch immer viele Fragen auf. Diese Arbeit beschäftigt sich mit den Versetzungsstrukturen in miniaturisierten Kupfer-Zugproben.

Um die anfängliche Versetzungsdichte im Probenmaterial abschätzen zu können, wurde das einkristalline Kupfer-Grundmaterial untersucht. Mittels konventioneller Methoden wurde eine TEM-Probe präpariert und unter Verwendung des Linienschnitt-Verfahrens die Versetzungsdichte bestimmt. Der Grundwerkstoff zeigt eine hohe Versetzungsdichte von $2,3 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ (Fehlergrenzen: $1,3 \cdot 10^{13} - 6,4 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$), die jedoch im Bereich von Messungen anderer Forschungsgruppen im Gebiet der Mikromechanik liegt.

Zugproben mit der Abmessung $3 \cdot 3 \cdot 15 \mu\text{m}^3$ wurden mit dem FIB hergestellt und *in situ* im REM mit einer Dehnrates von 10^{-3} s^{-1} verformt. Zur Analyse der Versetzungsstrukturen wurden bestimmte Bereiche im FIB bis zur Elektronentransparenz gedünnt und danach im TEM untersucht.

Probe P5, die bis zu einer plastischen Dehnung von 25 % verformt wurde, zeigt eine Ansammlung von geometrisch notwendigen Versetzungen in der Nähe des Probenkopfes. Die Versetzungen vom Typ $\frac{1}{2}[\bar{1}01]$ ($1\bar{1}1$) befinden sich auf dem primären Gleitsystem. Ihre Existenz wird darauf zurückgeführt, dass Versetzungen in diesem Bereich den Kristall nicht verlassen können, da sie nicht imstande sind das große Volumen des Probenkopfes zu verformen. Zusätzlich können sie zuständig für die Gitterrotation sein, die vom Kristall aufgrund der lateralen Einschränkung beim Zugversuch durchgeführt wird. Ein Vergleich mit μLaue Daten dieser Probe zeigt, dass die Laue-Reflexe in dieser Region starkes Streaking aufzeigen, was auf die Existenz von GNDs bzw. eine Ansammlung von Versetzungen mit gleichem Burgersvektor hinweist. Eine Analyse der Streaking-Richtungen führt im untersuchten Bereich zum selben Versetzungstyp.

Probe P3, die zu einer plastischen Dehnung von 18 % verformt wurde, weist eine Struktur auf, die als Subkorn identifiziert werden konnte. Dieses muss durch Aktivierung eines weiteren Gleitsystems gebildet worden sein. Es liegt im Bereich einer Gleitebene, die im

Laufe des Zugversuches maßgeblich zur Verformung beigetragen hat. Demnach muss es während der Verformung entstanden sein und blockierte danach die Versetzungen, die von der aktiven Quelle produziert wurden. Durch diesen Aufstau wurde die Quelle deaktiviert und die Verformung musste an einer anderen Probenposition fortgesetzt werden. Da es zu dieser Probe keine μ Laue Daten gibt, kann kein direkter Vergleich angestellt werden. Bei der Prüfung von Zugproben der gleichen Größe weisen jedoch zahlreiche μ Laue-Aufnahmen geteilte Laue-Reflexe auf. Dies lässt unter anderem auf die Bildung von Subkörnern schließen.

Tabellenverzeichnis

2.1. Anteil der unsichtbaren $\frac{1}{2}[110]$ Versetzungen bei verschiedenen Beugungsbedingungen	18
2.2. Parameter für die Herstellung der Schutzschicht mittels GIS	23
3.1. Werte der Linien-Schnittpunkt-Methode zur Analyse der Versetzungsdichte	28
4.1. Vergleich typischer Versetzungsdichten in Halbleitern und metallischen Kristallen	40
4.2. Gleitsysteme (Gleitebene und Burgersvektor) mit entsprechenden Schmid-Faktoren im Bereich des Probenkopfes. Die Werte wurden auf Basis der μ Laue Daten berechnet. [32]	43
B.1. Zusammensetzung und physikalische Daten der Beschichtungslösung CLEVIOS TM CPP 105D	B-9
B.2. Beschichtungsparameter für das Spin Coaten von Substraten der Größe $15 \cdot 15 \text{ mm}^2$	B-10

Abbildungsverzeichnis

2.1. Skizze einer Frank-Read-Quelle	5
2.2. Benötigte Schubspannung zur Erzeugung von Versetzungen mittels FRQ in Abhängigkeit von der Quellengröße für Kupfer ($G=48$ GPa, $b=2,556$ Å)	6
2.3. a) Winkel zur Bestimmung des Schmid-Faktors b) Rotation der Probenorientierung durch Einschränkung der seitlichen Verschiebung beim Zugversuch c) Die Rotation der Zugachse relativ zum Kristallgitter geht in Richtung [101] Pol.	8
2.4. Strahlengang eines TEMs im Beugungs- und Bildmodus	10
2.5. Vektor-Notation der Wellenvektoren	12
2.6. Netzebenen eines Kristalls mit einer Versetzung. Die eintreffenden Elek- tronen werden in der Nähe des Versetzungskernes an den verbogenen Net- zebenen gebeugt.	13
2.7. Bei Verbiegung eines Kristalls kommt es zur Bildung von Biegekonturen, die durch Beugung an gekrümmten Netzebenen entstehen	14
2.8. Kikuchi-Karte	15
2.9. Ausbildung einer Trapezform beim Schneiden von Seitenflanken mit dem FIB	21
2.10. Mikrozugprobe mit 800 nm dicker Schutzschicht aus Wolfram, die per GIS aufgebracht wurde	23
2.11. Transfer der Probe zu einem TEM-Grid	24
2.12. a) TEM Lamelle mit einer Dicke >300 nm b) Fertige TEM Lamelle mit einer Dicke von ~ 100 nm	25
2.13. TEM-Lamelle nach dem letzten Herstellungsschritt in Aufsicht	26
3.1. Messung der Versetzungsdichte mittels Linienanalyse	29
3.2. REM Aufnahme der Probe P5 mit SE Detektor	30
3.3. Spannungs-Dehnungs-Kurve der Probe P5	30

3.4.	Zusammengesetztes Hellfeldbild der Probe P5 im $[\bar{1}11]$ Zweistrahlfall . . .	31
3.5.	Hellfeldbild der Probenmitte mit starker Vergrößerung im $[\bar{1}11]$ Zweistrahlfall. Die Versetzungen mit ähnlichem Aussehen und ähnlicher Orientierung sind deutlich zu erkennen	33
3.6.	Hellfeldbild in $[131]$ Zweistrahlfall. Diese Beugungsbedingung führt zur Auslöschung der Versetzungen.	34
3.7.	Aus drei Einzelbildern zusammengesetztes REM Bild. Die Bilder wurden zu unterschiedlichen Zeiten während des <i>in situ</i> Zugversuches aufgenommen.	35
3.8.	Spannungs-Dehnungs-Kurve der Probe P3	36
3.9.	Anaglyphbild der Probe P3. Erstellt mit dem Softwarepaket MeX 5.0.1 aus zwei Einzelbildern	37
3.10.	Anaglyphbild der Probe P3. Erstellt mit dem Softwarepaket MeX 5.0.1 aus zwei Einzelbildern	38
3.11.	Hellfeldbild der rechteckigen Struktur in Probe P3	38
3.12.	Hellfeldbild der rechteckigen Struktur in Probe P3 im $[022]$ Zweistrahlfall	39
3.13.	SAD Aufnahme des (022) Reflexes im Bereich neben dem Subkorn (a) und im Bereich des Subkornes (b)	39
4.1.	Schemazeichnung der Probengeometrie	42
4.2.	REM Seitenansicht der Probe P5. Die Rotation des Kristalles aufgrund der geometrischen Einschränkung durch die Messanordnung ist erkennbar.	43
4.3.	Aus 432 Einzelbildern zusammengesetzte μ Laue-Aufnahme	44
A.1.	Übersichtsbild des <i>in situ</i> Zugversuches von Probe P3 im REM	A-1
A.2.	Nähere Ansicht der Gleitstufen von Probe P3 im REM	A-2
A.3.	Anaglyphbild der Probe P3 mit höherer Vergrößerung	A-3
B.4.	Einsatz zum Einspannen der Proben	B-5
B.5.	Einzelteile des Spin Coaters	B-7
B.6.	Drehzahl-Spannungs-Kennlinie des Spin Coaters	B-8
B.7.	Tiefenprofil einer Profilometer-Messung. An der etwa 110 nm hohen Stufe wurde das Polymer vom Silizium-Substrat gekratzt.	B-11
B.8.	REM Aufnahme einer Al-Zugprobe auf einem Cu-Support	B-12

Abkürzungsverzeichnis

AES	Augerelektronen-Spektroskopie
EBSD	Elektronenrückstreu-Beugung
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronenenergie-Verlust-Spektroskopie
FIB	Focused Ion Beam = Rasterionenmikroskop
GIS	Gas Injection System
LMIS	Liquid Metal Ion Source = Flüssigmetall-Ionenquelle
REM	Rasterelektronenmikroskop
SAD	Selected Area Diffraction = Feinbereichsbeugung
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
kfz	kubisch flächenzentriert
SE	Sekundärelektron
SI	Sekundärion
θ	Beugungswinkel
h	Plancksches Wirkungsquantum
hkl	Millersche Indices einer Ebene bzw. eines Vektors
p	Impuls
$\mathbf{g}, \mathbf{g}_{hkl}$	Beugungsvektor
\mathbf{k}'	Gebeugter Wellenvektor
\mathbf{K}	Differenzenvektor
\mathbf{k}	einfallender Wellenvektor
\mathbf{u}	Linienelement
λ	Wellenlänge
d	Netzebenenabstand
E	Energie der Elektronen
L	Kameralänge des TEM
l	Abstand zwischen dem Beugungsreflex 0. und 1. Ordnung

n	Ordnung des Beugungsreflexes
α	Materialkonstante im Taylor-Ansatz
Λ	Versetzungsdichte (ermittelt durch Volumenmethode)
$\Lambda_{GND}, \rho_{GND}$...	Versetzungsdichte der geometrisch notwendigen Versetzungen
$\Lambda_{SSD}, \rho_{SSD}$	Versetzungsdichte der statistisch gespeicherten Versetzungen
\mathbf{R}	Verzerrungsfeld einer Versetzung
ρ	Versetzungsdichte (ermittelt durch Oberflächenmethode)
σ_0	Reibspannung
σ_y	Festigkeit
τ_y	kritische Schubspannung
τ_0'	Peierlsspannung
d	Korngröße
K	Korngrenz Widerstand bzw. Hall-Petch-Konstante
L	Größe der Frank-Read-Quelle
L	Länge der Linien zur Ermittlung der Versetzungsdichte
\mathbf{b}	Burgersvektor
DDD	discrete dislocation dynamics = diskrete Versetzungsdynamik
FRQ	Frank-Read-Quelle
G	Schubmodul
GND	geometrically necessary dislocations = geometrisch notwendige Versetzungen
SSD	statistically stored dislocations = statistisch gespeicherte Versetzungen
eV	Elektronenvolt
$\dot{\epsilon}$	Dehnrage
ϵ	plastische Dehnung
PEDT:PSS	Poly(3,4-Ethylendioxythiophen) Poly(Styrolsulfonat)

Literaturverzeichnis

- [1] M.D. Uchic, D.M. Dimiduk, J.N. Florando, and W.D. Nix. Sample dimensions influence strength and crystal plasticity. *Science*, 305(5686):986, 2004.
- [2] CA Volkert and ET Lilleodden. Size effects in the deformation of sub-micron Au columns. *Philosophical magazine*, 86(33):5567–5579, 2006.
- [3] J.R. Greer, W.C. Oliver, and W.D. Nix. Size dependence of mechanical properties of gold at the micron scale in the absence of strain gradients. *Acta Materialia*, 53(6):1821–1830, 2005.
- [4] D. Kiener, W. Grosinger, G. Dehm, and R. Pippan. A further step towards an understanding of size-dependent crystal plasticity: In situ tension experiments of miniaturized single-crystal copper samples. *Acta Materialia*, 56(3):580–592, 2008.
- [5] ZW Shan, R.K. Mishra, S.A.S. Asif, O.L. Warren, and A.M. Minor. Mechanical annealing and source-limited deformation in submicrometre-diameter Ni crystals. *Nature Materials*, 7(2):115–119, 2007.
- [6] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer Verlag, 2001.
- [7] W. Sylwestrowicz and EO Hall. The deformation and ageing of mild steel. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 64:495, 1951.
- [8] NJ Petch. The cleavage strength of polycrystals. *J. Iron Steel Inst*, 174(1):25–28, 1953.
- [9] W.D. Nix. Mechanical properties of thin films. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 20(11):2217–2245, 1989.
- [10] D. Kiener, C. Motz, T. Schöberl, M. Jenko, and G. Dehm. Determination of mechanical properties of copper at the micron scale. *Advanced Engineering Materials*, 8(11):1119–1125, 2006.

-
- [11] SI Rao, DM Dimiduk, M. Tang, TA Parthasarathy, MD Uchic, and C. Woodward. Estimating the strength of single-ended dislocation sources in micron-sized single crystals. *Philosophical Magazine*, 87(30):4777–4794, 2007.
- [12] D. Weygand, M. Poignant, P. Gumbsch, and O. Kraft. Three-dimensional dislocation dynamics simulation of the influence of sample size on the stress-strain behavior of fcc single-crystalline pillars. *Materials Science and Engineering: A*, 483:188–190, 2008.
- [13] C. Motz, D. Weygand, J. Senger, and P. Gumbsch. Initial dislocation structures in 3-D discrete dislocation dynamics and their influence on microscale plasticity. *Acta materialia*, 57(6):1744–1754, 2009.
- [14] SS Brenner. Tensile strength of whiskers. *Journal of Applied Physics*, 27:1484, 1956.
- [15] G. Richter, K. Hillerich, D.S. Gianola, R. Mönig, O. Kraft, and C.A. Volkert. Ultrahigh strength single crystalline nanowhiskers grown by physical vapor deposition. *Nano Lett*, 9(8):3048–3052, 2009.
- [16] NA Fleck, GM Muller, MF Ashby, and JW Hutchinson. Strain gradient plasticity: theory and experiment. *Acta Metallurgica et Materialia*, 42(2):475–487, 1994.
- [17] W.D. Nix and H. Gao. Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 46(3):411–425, 1998.
- [18] O. Kraft, P.A. Gruber, R. Mönig, and D. Weygand. Plasticity in Confined Dimensions. *Annual Review of Materials Research*, 40:293–317, 2010.
- [19] G.E. Dieter and D. Bacon. *Mechanical metallurgy*. McGraw-Hill New York, 1986.
- [20] D.B. Williams and C.B. Carter. *Transmission electron microscopy*. Springer, 1996.
- [21] P. Hirsch, A. Howie, R. Nicholson, D.W. Pashley, and M.J. Whelan. *Electron microscopy of thin crystals*. Krieger Publishing, Malabar, FL, 1965.
- [22] D. Hull and D.J. Bacon. *Introduction to dislocations*. Butterworth-Heinemann, 2001.
- [23] G.E. Ice and J.W.L. Pang. Tutorial on x-ray microdiffraction. *Materials Characterization*, 60(11):1191–1201, 2009.

- [24] G.E. Ice and R.I. Barabash. White beam microdiffraction and dislocations gradients. *Dislocations in Solids*, 13:499–601, 2007.
- [25] C.S. Smith and L. Guttman. Measurement of internal boundaries in three dimensional structures by random sectioning. *Trans. AIME*, 197:81–92, 1953.
- [26] L.A. Giannuzzi and F.A. Stevie. *Introduction to focused ion beams: instrumentation, theory, techniques, and practice*. Springer Verlag, 2005.
- [27] D. Kiener, C. Motz, M. Rester, M. Jenko, and G. Dehm. FIB damage of Cu and possible consequences for miniaturized mechanical tests. *Materials Science and Engineering: A*, 459(1-2):262–272, 2007.
- [28] J. Orloff, L. Swanson, and Utlaut M.W. *High resolution focused ion beams: FIB and its applications*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [29] U. Messerschmidt. *Dislocation Dynamics During Plastic Deformation*. Springer, 2010.
- [30] DM Norfleet, DM Dimiduk, SJ Polasik, MD Uchic, and MJ Mills. Dislocation structures and their relationship to strength in deformed nickel microcrystals. *Acta Materialia*, 56(13):2988–3001, 2008.
- [31] DM Dimiduk, MD Uchic, and TA Parthasarathy. Size-affected single-slip behavior of pure nickel microcrystals. *Acta Materialia*, 53(15):4065–4077, 2005.
- [32] C. Kirchlechner. Unveröffentlichte Ergebnisse. Erich Schmid Institut für Materialwissenschaft, Österreichische Akademie der Wissenschaften, 2010.
- [33] KS Ng and AHW Ngan. Breakdown of Schmid’s law in micropillars. *Scripta materialia*, 59(7):796–799, 2008.
- [34] C. Kirchlechner, D. Kiener, C. Motz, S. Labat, N. Vaxelaire, O. Perroud, J.S. Micha, O. Ulrich, O. Thomas, G. Dehm, and J. Keckes. Dislocation storage in single slip-oriented Cu micro-tensile samples: New insights via X-ray microdiffraction. *Philosophical Magazine*, (1):1–9, 2010.
- [35] AI Ancharov, TF Grigoryeva, AP Barinova, and VV Boldyrev. Interaction between copper and gallium. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2008(6):475–479, 2008.
- [36] S.H. Oh, M. Legros, D. Kiener, and G. Dehm. In situ observation of dislocation nucleation and escape in a submicrometre aluminium single crystal. *Nature materials*, 8(2):95–100, 2009.

- [37] R. Sedláček, W. Blum, J. Kratochvil, and S. Forest. Subgrain formation during deformation: physical origin and consequences. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(2):319–327, 2002.
- [38] CP Frick, BG Clark, S. Orso, AS Schneider, and E. Arzt. Size effect on strength and strain hardening of small-scale [1 1 1] nickel compression pillars. *Materials Science and Engineering: A*, 489(1-2):319–329, 2008.
- [39] J.R. Greer and W.D. Nix. Nanoscale gold pillars strengthened through dislocation starvation. *Physical Review B*, 73(24):245410, 2006.
- [40] G. Rabilloud. *High-performance polymers: chemistry and applications*. Editions Technip, 2000.
- [41] S. Kirchmeyer and K. Reuter. Scientific importance, properties and growing applications of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Materials Chemistry*, 15(21):2077–2088, 2005.
- [42] WY Chu, XM Liu, JL Luo, and LJ Qiao. Mechanism of embrittlement of Al alloy by liquid metal (Ga). *Canadian Metallurgical Quarterly*, 38(2):127–132, 1999.

Anhang

A. Zusätzliche Bilder und Diagramme

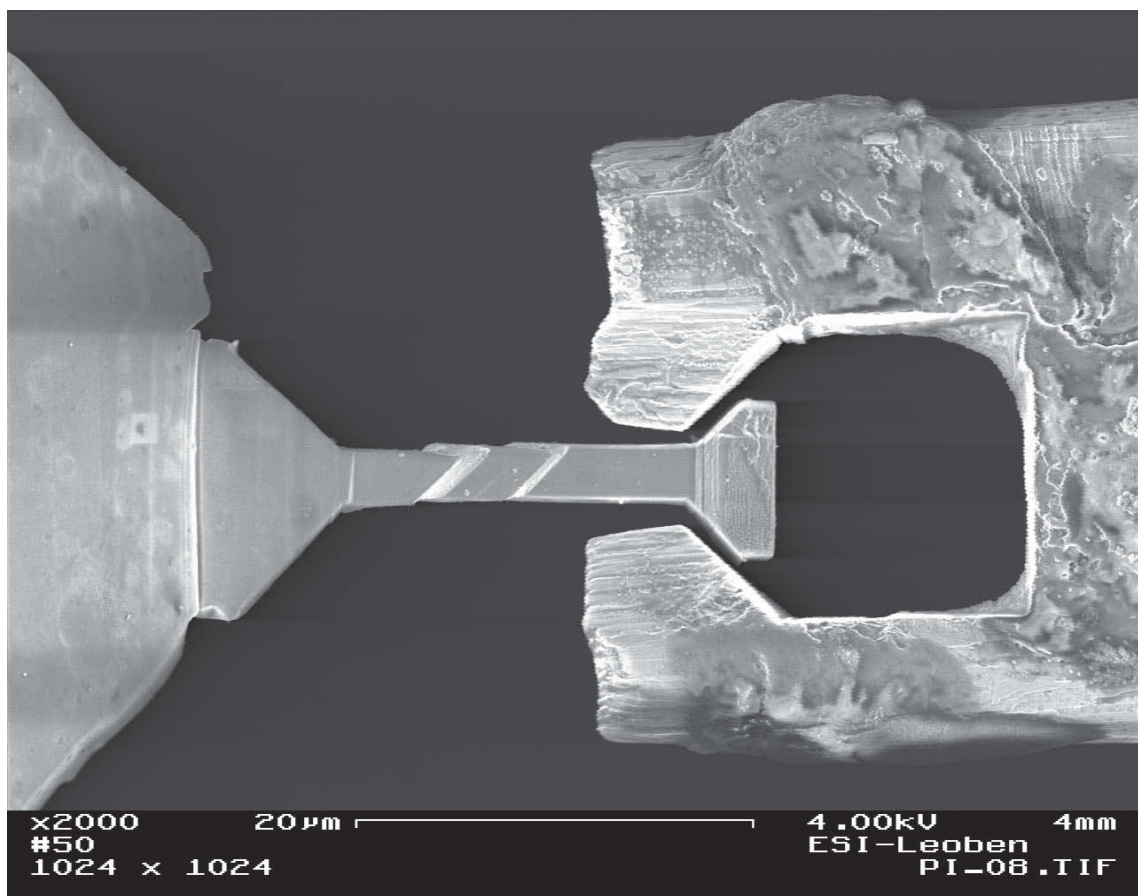


Abbildung A.1.: Übersichtsbild des *in situ* Zugversuches von Probe P3 im REM. Von links nach rechts sind Kupfernadel und Zugprobe aus Kupfer und Greifer aus Wolfram erkennbar.

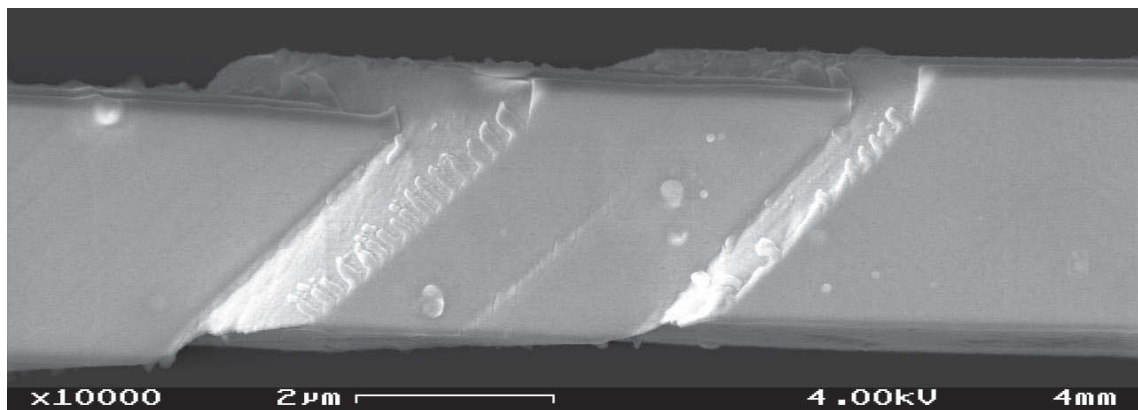


Abbildung A.2.: Nähere Ansicht der Gleitstufen von Probe P3 im REM

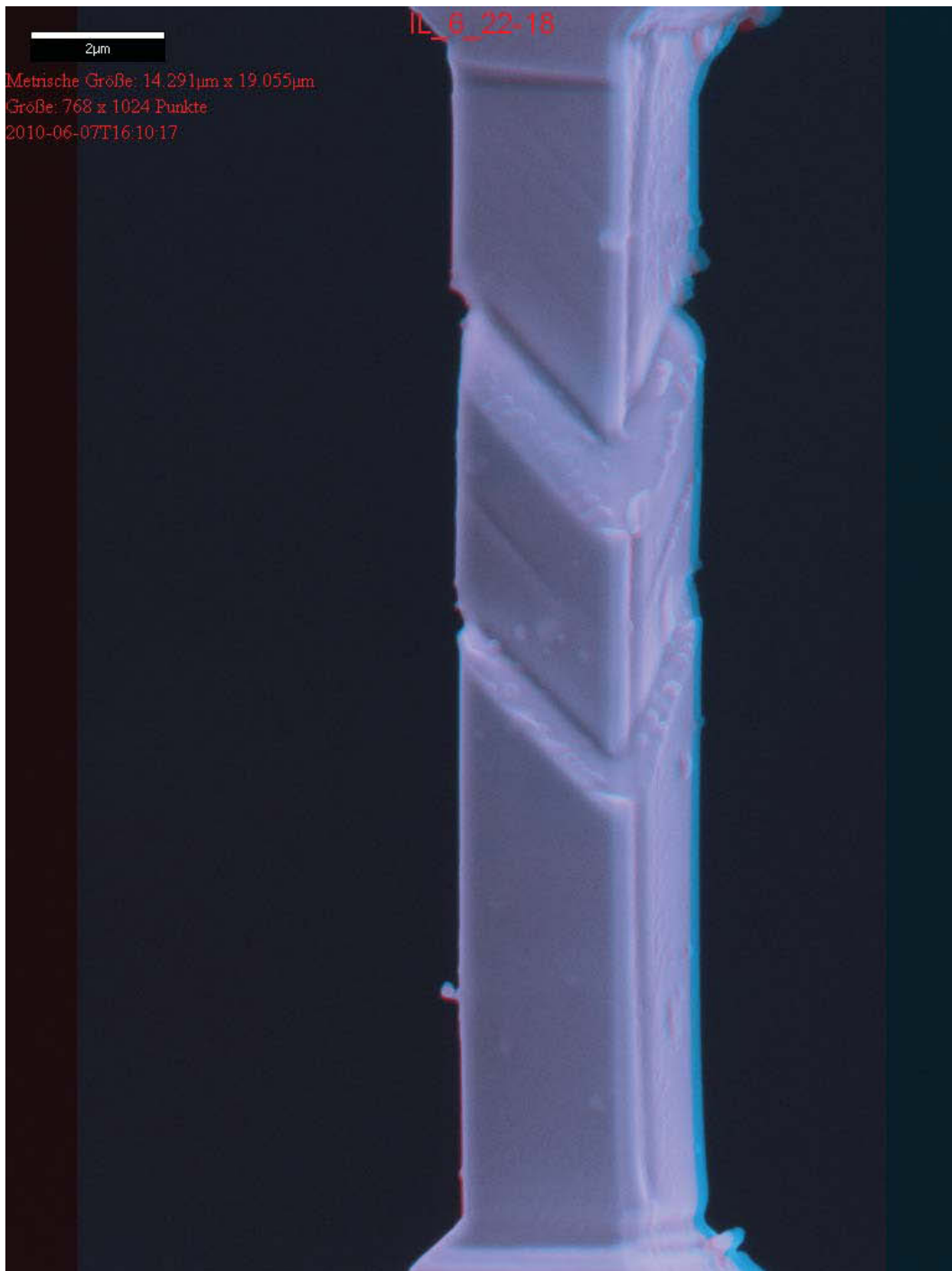


Abbildung A.3.: Anaglyphbild der Probe P3 mit höherer Vergrößerung. Erstellt mit dem Softwarepaket MeX 5.0.1 aus zwei Einzelbildern mit einem relativen Kippwinkel um die Längsachse von 4° . Zur Betrachtung ist die Brille auf der letzten Seite der Diplomarbeit erforderlich. Diese sollte so gehalten werden, dass die grüne Seite über dem rechten Auge liegt.

B. Beschichtung von Al-Filmen mit einem leitfähigen Polymer für *in situ* Zugversuche

Um einen tieferen Einblick in die Versetzungsbewegung zu bekommen, sind *in situ* Verformungsversuche im TEM selbstverständlich sehr hilfreich. Sie können mit speziellen Zughaltern durchgeführt werden, die statt einem konventionellen Probenhalter in das TEM eingeführt werden. Die kleinen Abmessungen von TEM-Proben und die Notwendigkeit von elektronentransparenten Stellen machen solche Versuche jedoch sehr kompliziert. Im Folgenden wird nur auf konventionelle Zughalter und nicht auf Nano- bzw. Picoindenter eingegangen. Dabei wird eine konventionelle TEM-Probe oder ein dünner Film auf einen dünnen Support aufgebracht. Dieser besitzt auf beiden Seiten eine Bohrung und kann somit im Probenhalter fixiert und gedehnt werden. Die Verschiebung einer eingespannten Seite führt zur Dehnung des Supports und in weiterer Folge Verformung der TEM-Probe.

Bei Verwendung dünner Metallfilmen besteht der Vorteil, dass die aufwendige konventionelle Probenpräparation erspart bleibt. Allerdings ist der Umgang mit solchen Filmen schwierig, da sie je nach Material eine Dicke von 100–500 nm haben müssen, um elektronentransparent zu sein. Das Aufbringen eines dünnen Kunststofffilms erleichtert die Handhabung, führt jedoch zu eingeschränkter Elektronentransparenz und Problemen mit elektrostatischer Aufladung. Die Verwendung eines leitfähigen Kunststoffes mit geringerer Dicke könnte diese Probleme beheben.

Die anschließenden Abschnitte beschreiben das grundlegende Verfahren des Spin Coatings sowie die entwickelte Methode zur Beschichtung von Metallfilmen mit einem leitfähigen Polymer.

B.1. Rotationsbeschichtung

Die Rotationsbeschichtung (engl. spin coating) ist ein Verfahren zum Aufbringen dünner, möglichst gleichmäßiger Schichten. Dabei wird eine Lösung auf ein Substrat aufgetropft und durch die bei Rotation des Substrates entstehende Fliehkraft verteilt. Überschüssig aufgebrachte Lösung wird vom Rand des Substrates nach außen abgeschleudert. Die Rotation wird gestoppt, wenn ein Großteil des Lösungsmittels verdampft ist. Danach wird das Material üblicherweise in einem Ofen oder auf einer Heizplatte wärmebehandelt. Die Dicke und Verteilung der Schicht wird unter anderem durch Drehzahl, Beschleunigung,

Dauer der Rotation und Viskosität der Flüssigkeit bestimmt. Anwendung findet dieses Verfahren zum Großteil in der Mikroelektronik zum Aufbringen von Fotolacken und Schutzschichten aus Polyimid [40].

Zur Beschichtung von dünnen Filmen für die Verwendung im TEM ist diese Methode gut geeignet, da sie einfach anzuwenden ist und keine teuren Geräte benötigt. Bei Wahl der richtigen Kunststofflösung mit geeigneter Viskosität können elektronentransparente Schichten mit konstanter Dicke hergestellt werden.

B.2. Experimentelle Details

Konstruktion eines Rotationsbeschichters

Für die Versuche wurde ein Spin Coater konstruiert, der rechteckige sowie runde Proben bis zu 50 mm Durchmesser aufnehmen kann.¹ Abbildung B.5 zeigt die Einzelteile des Spin Coaters. Als Motor wurde ein Elektromotor der Firma Crouzet mit 31 W Leistung verwendet. Zur Aufnahme der Proben wurde ein runder Einsatz mit Einspannmechanismus konstruiert, der in den Probenteller gepresst werden kann (Abb. B.4).



Abbildung B.4.: Einsatz zum Einspannen der Proben

Der Motor wird mittels Netzgerät mit einer Gleichspannung von bis zu 24 V betrieben. Die Drehzahl in Abhängigkeit der anliegenden Spannung wurde mit Hilfe eines Stroboskops gemessen. Unter Ausnutzung der Symmetrie des Einsatzes berechnet sich die

¹Vielen Dank an Christoph Kirchlechner und Franz Hubner für die Planung und Konstruktion des Gerätes.

Drehzahl wie folgt:

$$n = \frac{f \cdot x}{N} \quad (\text{B.1})$$

Hier sei n die Drehzahl, f die Frequenz des Stroboskops, x eine natürliche Zahl, und N die Anzahl der radiärsymmetrisch angeordneten Punkte. In unserem Fall ist $N=4$, wenn die Klemmblocke in einheitlichem Abstand zum Zentrum angeordnet werden. Danach wird die Messung bei der höchstmöglichen Frequenz des Stroboskops begonnen und so lange verringert, bis sich der Einsatz nicht mehr zu bewegen scheint. Bei ausreichend kleiner Drehzahl und ausreichend hoher Frequenz ist dies der Fall bei $x=1$ (das entspricht bei $N=4$ eine Drehung von 90° zwischen den Lichtblitzen). Danach wird die Frequenz weiter verringert und für $x=2, 3, 4, \dots$ notiert. Aus den gemessenen Werten kann anschließend die Drehzahl des Spincoaters errechnet werden. Dieser Vorgang wird für mehrere Spannungen wiederholt um ein Spannungs-Drehzahl-Diagramm zu erstellen (Abb. B.6).

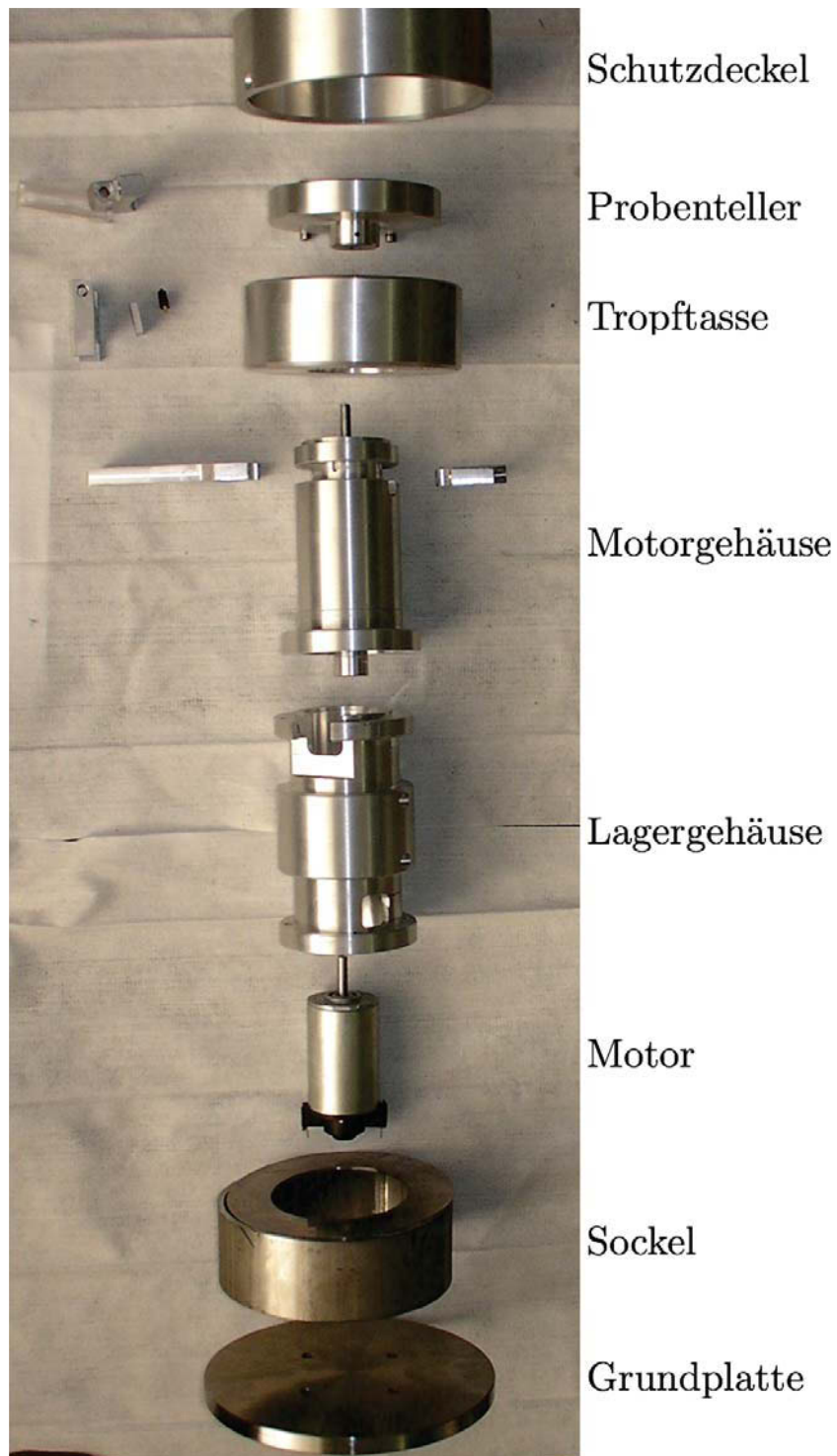


Abbildung B.5.: Einzelteile des Spin Coaters

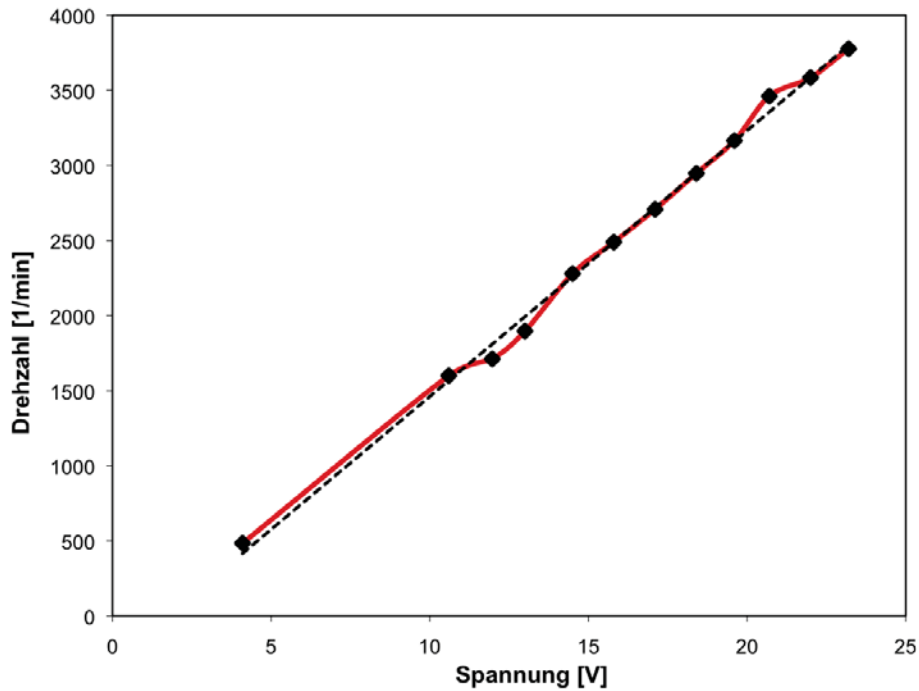


Abbildung B.6.: Drehzahl-Spannungs-Kennlinie des Spin Coaters

Auswahl eines leitfähigen Polymers

Werden Isolatoren oder Materialien mit schlechter Leitfähigkeit im TEM untersucht, so kommt es zur elektrostatischen Aufladung der Probe. Diese beeinflusst die Bildgebung negativ und ist möglichst zu vermeiden. Darum wurde ein leitfähiger Kunststoff zur Beschichtung der Metallfilme gesucht, der sich mittels Rotationsbeschichtung in geringer Dicke aufbringen lässt und ausreichende Stabilität unter dem Elektronenstrahl besitzt.

Die Auswahl fiel auf den Kunststoff Poly(3,4-Ethylendioxythiophen) Poly(Styrolsulfonat) mit der Kurzbezeichnung PEDT:PSS. Dabei handelt es sich um ein intrinsisch leitfähiges Polymer mit hoher Transmission im Bereich des sichtbaren Lichtes. Häufige Anwendung findet dieser Kunststoff als antistatische Beschichtung, z. B. für photographische Filme und als leitfähige Schicht z. B. für organische Feldeffekttransistoren [41]. Das verwendete Produkt CLEVIOSTM CPP 105D der Firma H.C. Stark enthält den genannten Kunststoff als Lösung die direkt zum Spin Coaten verwendet werden kann. Die Zusammensetzung und die physikalischen Daten sind in Tabelle B.1 aufgelistet.

Tabelle B.1.: Zusammensetzung und physikalische Daten der Beschichtungslösung
CLEVIOS™ CPP 105D

Bestandteil	Anteil in Gew.-%
CLEVIOS™P	42,92
N-Methyl-2-pyrrolidon	2,58
Silquest® A 187™	0,86
Isopropanol	53,34
Dynol™	0,30
Eigenschaft	Wert
Feststoffanteil	1,2 %
Viskosität	30 mPas
pH-Wert	2,8
Dichte	0,900 g/cm ³

Beschichtung der Substrate

Bei industriell angewandter Rotationsbeschichtung wird üblicherweise die Lösung auf das Substrat aufgebracht und die Rotationsgeschwindigkeit des Proben-tellers in mehreren genau definierten Beschleunigungsschritten erhöht. Die Regelung der Rotationsgeschwindigkeit geschah im Rahmen dieser Experimente per Hand mittels Gleichstromtransformator. Zwar ist es auch in diesem Fall möglich die Beschichtungslösung auf die Probe zu tropfen und diese danach zu beschleunigen, jedoch zeigten sich bessere Ergebnisse bei dynamischer Aufbringung. Dabei wird die Lösung auf das Substrat getropft, während dieses mit konstanter Geschwindigkeit rotiert. Die Rotation wird gestoppt, wenn die Flüssigkeit die Probe möglichst homogen benetzt hat. Zum Ermitteln der richtigen Prozessparameter wurden quadratische Plättchen aus Silizium Wafern gefertigt und beschichtet. Tabelle B.2 enthält die Parameter die zum besten Ergebnis führten. Die so hergestellten Schichten sind homogen verteilt und haben eine Dicke von 80–150 nm. Die Dicke der Schichten wurde mit dem Profilometer bestimmt, indem die Kunststoffschicht lokal abgekratzt und die Höhe der Stufen gemessen wurde. Abbildung B.7 zeigt ein exemplarisches Tiefenprofil mit einer Stufe in der Höhe von etwa 110 nm.

Probenherstellung für den *in situ* Zugversuch

Um den Metallfilm mit einer Polymerschicht zu beschichten und ihn dann auf einen Support kleben zu können, muss der Film auf einem löslichen Substrat abgeschieden werden. Dafür eignet sich beispielsweise einkristallines NaCl (Kochsalz), das mit einer definierten

Tabelle B.2.: Beschichtungsparameter für das Spin Coaten von Substraten der Größe $15 \cdot 15 \text{ mm}^2$

Drehzahl	3000 U/min
Rotationszeit	20 s
Lösungsmenge	50 μl
Temperatur der Wärmebehandlung	150 °C
Dauer der Wärmebehandlung	10–20 min

Oberflächenorientierung hergestellt werden kann. Der abgeschiedene Metallfilm auf dem NaCl-Substrat kann nun einfach mit dem leitfähigen Polymer beschichtet werden. Um die beschichtete Metallfolie auf den Support kleben zu können, wird zuerst ein Streifen in der richtigen Größe inklusive Kochsalzkristall mit einer Rasierklinge abgespalten. Dieser Streifen wird mit einer Pinzette vorsichtig in einen Behälter mit Wasser getaucht, sodass der Salzkristall unter der Wasseroberfläche ist, die Folie jedoch darüber. Dadurch löst sich der Metallfilm vom Substrat und schwimmt aufgrund der Oberflächenspannung an der Oberfläche. Der Rest des NaCl-Kristalles kann mit der Pinzette entfernt werden. Danach kann der schwimmende Film mit Hilfe des Supports und einer Pinzette eingefangen werden. Es kann hilfreich sein, dem Wasser ein wenig Spülmittel hinzuzufügen, um die Oberflächenspannung zu verringern. Die Menge muss so dosiert werden, dass die Metallfolie noch auf dem Wasser schwimmt, die Oberflächenspannung aber klein genug ist um ein einfaches Einfangen mit dem Support zu erlauben. Befindet sich der Metallfilm richtig ausgerichtet auf dem Support, kann er, nachdem das Wasser verdampft ist, mit Superkleber befestigt werden. Dabei wird der Film mit kleinen Tropfen des Klebstoffes, die mit Hilfe eines Zahnstochers aufgebracht werden, unter dem Steromikroskop angeklebt. Der Support kann nach Durchhärtung des Klebstoffes im Zughalter des TEMs befestigt werden. Abbildung B.8 zeigt einen Al-Film auf einem Cu-Support.

Mit dieser Methode hergestellte Proben sind selbst bei einer nominellen Dicke des Aluminiums von 500 nm, in einem TEM mit 200 kV Beschleunigungsspannung, elektronentransparent. Weiters ist der Kunststofffilm stabil unter dem Elektronenstrahl und störende Aufladungseffekte konnten nicht beobachtet werden. Soll der verformende Bereich auf ein kleineres Gebiet eingeschränkt werden, um die Beobachtungen im TEM zu erleichtern, so kann die Probe mittels FIB seitlich beschnitten werden. Durch die geringe Dicke der Kunststoffschicht kann dies innerhalb weniger Stunden durchgeführt werden. Bei Bearbeitung von polykristallinen Aluminiumfilmen sollte jedoch Acht gegeben werden, da das eingebrachte Gallium die Korngrenzen verspröden kann [42].

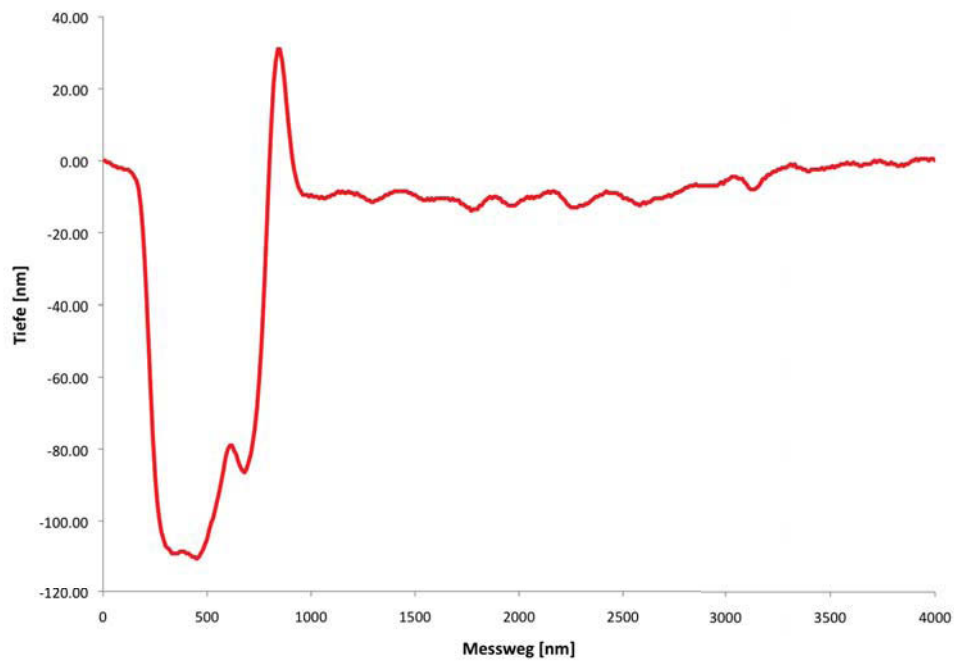


Abbildung B.7.: Tiefenprofil einer Profilometer-Messung. An der etwa 110 nm hohen Stufe wurde das Polymer vom Silizium-Substrat gekratzt. Die Stufentiefe entspricht somit der Schichtdicke der Kunststoffschicht

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden mit diesem Verfahren erfolgreich TEM-Proben hergestellt. Die gelieferten Aluminiumschichten waren jedoch nanokristallin und nicht wie erwartet einkristallin. Das machte sie unbrauchbar zur Beobachtung des Versetzungsverhaltens in einkristallinen Proben.

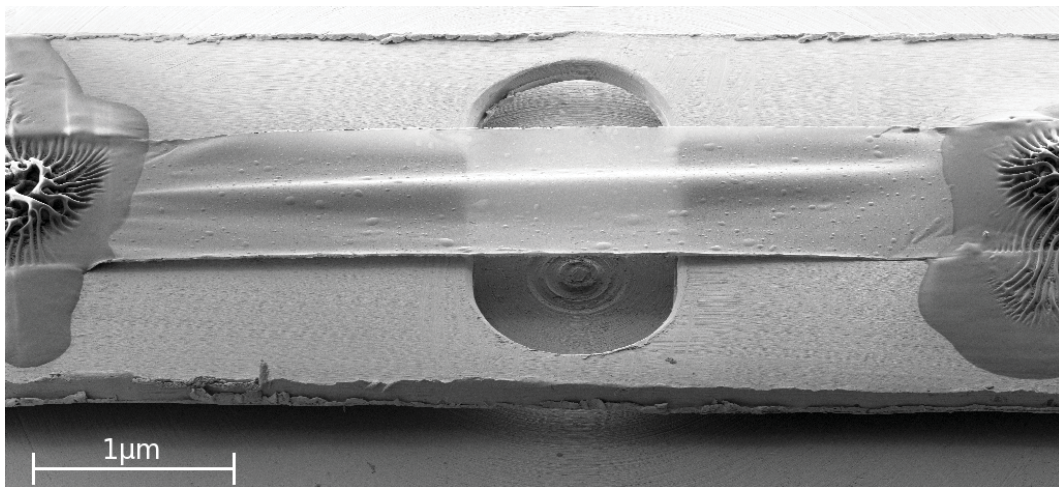


Abbildung B.8.: REM Aufnahme einer Al-Zugprobe auf einem Cu-Support. Der beschichtete Aluminiumfilm wurde auf beiden Seiten mit Superkleber am Support befestigt.