

Nanocermets und antiferromagnetisches Chrom als piezoresistive und temperaturbeständige Dünnschichten für Drucksensoren

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Silvan Schwebke
aus Detmold

Frankfurt am Main 2020

vom Fachbereich Physik der
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Harald Appelshäuser

Gutachter: Prof. Dr. Michael Huth, Prof. Dr. Günter Schultes

Datum der Disputation: 18. Januar 2021

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Erzeugung und Charakterisierung verschiedenartiger piezoresistiver Dünnschichten für die Druck- und Dehnungssensorik bei hohen Temperaturen, die mittels Sputterdeposition abgeschieden werden:

1. metallische Schichten aus Chrom mit Verunreinigungen aus Sauerstoff, Stickstoff oder Platin,
2. granulare Keramik-Metall-Schichten (Cermets), mit Platin oder Nickel als Metallkomponente und Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Bornitrid (BN) als Keramikkomponente.

Beide Schichttypen können mit geeigneten Beschichtungsparametern erhebliche piezoresistive Effekte aufweisen, also einen Widerstands-Dehnungs-Effekt, der den von typischen Metallschichten um ein Mehrfaches übersteigt. Der Effekt wird quantifiziert durch den k-Faktor, der die relative Änderung des Widerstands R auf die relative Änderung der Länge ℓ , d. h. die Dehnung $\epsilon = \Delta\ell/\ell$, bezieht: $k = \Delta R/(R\epsilon)$.

In Beschichtungsreihen werden die Schichtzusammensetzung und die Depositionsbedingungen variiert und die Auswirkungen auf den elektrischen Widerstand, dessen Temperaturkoeffizienten (TKR), sowie den k-Faktor untersucht. Die k-Faktoren der chrombasierten Schichten liegen bei 10 bis 20 mit um null einstellbarem TKR. Die Cermet-Schichten erreichen je nach Material k-Faktoren von 7 bis über 70 mit meist stark negativen TKR von mehreren $-0,1\% \text{ K}^{-1}$.

Die Chrom- und Chrom-Stickstoff-Schichten erweisen sich als geeignete Sensorschichten für Membran-Drucksensoren. Daher wird eine Reihe von Sensoren mit Wheatstone-Messbrücken erzeugt und charakterisiert. Sie zeigen den hohen k-Faktoren entsprechende hohe Signalspannen. Die guten Sensoreigenschaften bleiben auch bei hohen Temperaturen bis $230\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

Nach den ersten Untersuchungen bei Dehnungen bis maximal $0,1\%$ wird zusätzlich das Verhalten der Schichten bei höheren Dehnungen bis $1,4\%$ untersucht. Es zeigt sich vorwiegend ein lineares Widerstands-Dehnungs-Verhalten. Die Leiterbahnen der spröden chrombasierten Schichten werden bei Dehnungen um $0,7\%$ jedoch durch Risse zerstört, die sich von den Rändern der Schicht her ausbreiten. Die Platin-Aluminiumoxid-Schicht zeigt einen enorm großen, nichtlinearen Widerstands-Dehnungs-Effekt, der auf Risse zurückgeführt werden kann, die sich nach einigen Belastungszyklen reproduzierbar öffnen und schließen.

Tieftemperaturmessungen von 2 bis 300 K zeigen Widerstandsminima der Chrom-Stickstoff-Schichten; Magnetwiderstandsmessungen deuten jedoch nicht auf den Kondo-Effekt hin. Die Cermet-Schichten zeigen thermisch aktivierte Leitfähigkeit.

Ausgewählte Schichten werden bei Temperaturen bis $420\text{ }^\circ\text{C}$ (693 K) charakterisiert. Die chrombasierten Schichten haben bei hohen Temperaturen stabile Widerstände, zeigen jedoch stark nichtlineare Temperaturverläufe von Widerstand und k-Faktor. Oberhalb einer gewissen Temperatur verschwindet der piezoresistive Effekt, kehrt jedoch beim Abkühlen zurück. Die Verläufe lassen sich durch die Schichtzusammensetzung und auch durch Temperaturbehandlungen modifizieren. Die Platin-Aluminiumoxid-Schicht ist ebenfalls temperaturstabil und zeigt geringe Änderungen des k-Faktors im Temperaturverlauf. Platin-Bornitrid zeigt große, reversible Widerstandsänderungen bei höheren Temperaturen, die auf mögliche Gaseinlagerungen hindeuten.

Aus den experimentellen Ergebnissen lassen sich die Ursachen der Piezoresistivität ableiten: Die chrombasierten Schichten bilden, wie in der Literatur vielfach beschrieben, unterhalb einer Ordnungstemperatur einen Spindichtewellen-Antiferromagnetismus aus. Dieser Zustand führt zu einem zusätzlichen Widerstandsbeitrag, der die beschriebenen Nichtlinearitäten der Widerstands-Temperatur-Verläufe verursacht und zudem empfindlich auf mechanische Dehnung reagiert und so zu erhöhten k-Faktoren führt.

Die Piezoresistivität der Cermet-Schichten resultiert aus der granularen Struktur, in der Ladungsträger zwischen Metallpartikeln tunneln. Mit exponentiell vom Partikelabstand abhängigen Widerständen der Tunnelübergänge resultieren hohe k-Faktoren. Mithilfe von Modellbetrachtungen, in denen Gleichungen für Tunnelwiderstände auf granuläre Systeme angewendet werden, werden die experimentellen Ergebnisse diskutiert. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich die Eigenschaften der Keramik vorrangig auf den Betrag der k-Faktoren auswirken und die Eigenschaften des Metalls vor allem den TKR beeinflussen.

Abstract

This work describes the sputter deposition and characterization of different types of piezoresistive thin films for pressure and strain sensing at high temperatures:

1. metallic films of chromium with impurities of oxygen, nitrogen or platinum,
2. granular ceramic-metal films (cermets) with a metal component of platinum or nickel and a ceramic component of aluminium oxide (Al_2O_3) or boron nitride (BN).

Depending on the deposition parameters, both types of film can exhibit large piezoresistive effects. Their resistance-strain behavior, measured by the gauge factor k , is several times larger than for most metal films. The gauge factor is defined as the relative change of resistance R per relative change of length ℓ (i. e., strain $\epsilon = \Delta\ell/\ell$): $k = \Delta R / (R \epsilon)$.

Several deposition series with varying film composition and deposition parameters are conducted. The resulting electrical resistivity, its temperature coefficient (TCR) and gauge factor are measured. Typical gauge factors of chromium-based films are 10 to 20 with a TCR close to zero. Cermet films reach gauge factors of 7 to over 70, generally higher for a BN matrix than for an Al_2O_3 matrix, with mostly negative TCR auf several $-0,1\% \text{ K}^{-1}$.

Chromium and chromium-nitrogen films have properties adequate for use as a sensor film on a pressure sensor membrane. Several pressure sensors with Wheatstone bridges are built and evaluated. Corresponding to their large gauge factors, they have high sensitivity. At elevated temperatures of up to $230\text{ }^\circ\text{C}$, sensor performance remains good.

After experiments with strain values of $0,1\%$ or less, additional experiments with strain of up to $1,4\%$ are conducted. The films behave mostly linearly. The brittle chromium-based film is destroyed at $0,7\%$ by cracks that extend from the edges of the film and finally cut its resistance structure completely. The platinum-alumina film exhibits an nonlinear giant gauge factor that is shown to be the result of small cracks in the film, which open and close reproducibly after several strain cycles.

Low temperature measurements from 2 K to 300 K reveal resistance minima for Cr-N films; however, magnetoresistance measurements do not indicate a Kondo effect. The cermet films show thermally activated conductivity.

Selected samples are characterized at up to $420\text{ }^\circ\text{C}$ (693 K). The Cr samples are stable but exhibit large nonlinearities of the temperature behavior of resistance and gauge factor. Above a certain temperature, the elevated gauge factor vanishes, but returns upon cooling. The temperature behavior is influenced by the film composition as well as sample annealing. The platinum-alumina film is also stable and shows small changes of the gauge factor over temperature. Platinum-boron nitride films have large, reversible resistance changes, possibly due to gas intercalation.

From the experimental results the origin of the piezoresistivity is found: Cr films develop a spin-density-wave antiferromagnetism below an ordering temperature, as comprehensively described in the literature. In this state an additional resistance contribution emerges from which the temperature-resistance nonlinearities arise and which is sensitive to mechanical strain, resulting in large gauge factors.

The piezoresistivity of the cermet films is an effect of their granular structure which leads to electron tunneling between the metal particles. The resistances of these tunnel

junctions depend on the particle distance exponentially, which leads to large gauge factors. With model calculations in which tunnel resistance equations are applied to granular systems, the experimental results are analyzed. They indicate that the ceramic determines the resulting gauge factors, while the metal component mostly influences the TCR.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	9
2	Grundlagen	11
2.1	Dehnungsempfindlichkeit und Piezoresistivität	11
2.2	Dünnschichten	14
2.3	Antiferromagnetismus	21
2.4	Chrom	22
2.5	Granulare Metalle	32
2.6	Drucksensoren	39
3	Methoden der Schichterzeugung und Charakterisierung	47
3.1	Probenerzeugung	47
3.2	Aufbau der Drucksensoren	57
3.3	Temperaturbehandlung und Messmethoden	60
3.4	Schichtanalytik	73
4	Experimentelle Ergebnisse Chromschichten	77
4.1	Überblick Chrom-Prozessreihen	77
4.2	Prozessreihen Chrom mit Argon	79
4.3	Prozessreihen Chrom mit Argon und Reaktivgasen	85
4.4	Querempfindlichkeit k_T	91
4.5	Chrom bei höherer Dehnung	94
4.6	Struktur und Zusammensetzung der Chromschichten	101
4.7	Hochtemperaturverhalten von Chrom	110
4.8	Tiefemperaturmessungen	121
4.9	Chrom-Platin-Schichten	126
4.10	Weitere Metallschichten: Mo, Ti, W	129
4.11	Drucksensoren mit Chromschichten	131
5	Diskussion Chromschichten	137
5.1	Zusammenfassung der Schichteigenschaften	137
5.2	Widerstandsminimum bei niedrigen Temperaturen	138
5.3	Verschiebung der Néel-Temperatur durch Dehnung	140
6	Experimentelle Ergebnisse Cermet-Schichten	145
6.1	Überblick der Prozessreihen	145
6.2	Prozessreihen Platin-Aluminiumoxid	146

6.3	Prozessreihen Platin-Bornitrid	150
6.4	Prozessreihen Nickel-Bornitrid	152
6.5	Prozessreihen Wolfram-Aluminiumoxid	155
6.6	Prozessreihen Platin-Siliciumcarbid	157
6.7	Nichtreproduzierbarkeit des Widerstands	159
6.8	Transversale Dehnungsempfindlichkeit	160
6.9	Tieftemperaturmessungen an Cermets	162
6.10	Hochtemperaturverhalten von Cermets an Luft	165
6.11	Hochtemperaturverhalten und k-Faktor von Cermets im Vakuum	168
6.12	Cermets bei höherer Dehnung	172
6.13	Struktur und Zusammensetzung der Cermet-Schichten	178
6.14	Zusammenfassung Cermets	184
7	Diskussion und Simulation der Cermet-Schichten	187
7.1	Diskussion der experimentellen Ergebnisse	187
7.2	Modellierung und Simulation granularer Systeme	195
7.3	Vergleich von Kugelanordnungen mit physikalischer Widerstandsgleichung	202
7.4	Simulationsrechnung zu Cermets mit empirischem Widerstandsgesetz . . .	205
8	Zusammenfassung & Ausblick	211
Anhang		
A	Widerstandsänderung von Pt:BN beim Belüften	215
B	Berechnung von Kugelpackungen	217
B.1	Programmierung	217
B.2	Kugelpackungsalgorithmus	217
Literatur		221

1 Einführung

Die vorliegende Arbeit untersucht die piezoresistiven Eigenschaften verschiedener Dünnschichten und ihre Tauglichkeit für den Einsatz in der Druck- und Dehnungssensorik. Mit dem Ziel hoher Anwendungstemperaturen werden Stabilität und Sensitivität der Schichten bei hohen Temperaturen bis maximal 420 °C charakterisiert. Übliche metallische Sensormaterialien lassen sich bei hohen Temperaturen einsetzen, besitzen jedoch aufgrund ihrer kaum ausgeprägten Piezoresistivität geringe Sensitivitäten. Halbleiterbasierte Materialien mit hoher Piezoresistivität sind hingegen oft sehr eingeschränkt temperaturstabil. Aus der Forschung sind verschiedene piezoresistive Dünnschichten für höhere Temperaturen bekannt. Ihre Anwendung in Sensoren stellt jedoch zahlreiche Anforderungen, beispielsweise die Langzeitstabilität des Widerstandes und eine geringe Temperaturabhängigkeit von Widerstand und Dehnungssensitivität. Diese Arbeit untersucht in dieser Hinsicht mehrere noch nicht beschriebene Materialien und weitere, deren Eigenschaften nur teilweise bekannt sind. Betrachtet werden in dieser Arbeit aussichtsreiche Materialien, die einen großen piezoresistiven Effekt mit Hochtemperaturstabilität verbinden sollen. Das sind einerseits metallische, Chrom-basierte Schichten, andererseits Nanocermets, d. h. granulare Metalle, bei denen Metallpartikel von einigen Nanometern Größe in keramische Dünnschichten eingebettet sind. Beide Schichttypen sind piezoresistiv, zeichnen sich also durch eine erhöhte Dehnungsempfindlichkeit des elektrischen Widerstandes aus.

Die Schichten werden mittels Sputter-Deposition abgeschieden, dabei werden die Schichtzusammensetzung und die Prozessparameter variiert. Ziel ist es, die Parameterinflüsse zu verstehen, um möglichst hohe Dehnungsempfindlichkeiten zu erreichen. Die auf Glassubstraten abgeschiedenen Schichten werden mittels Laserablation mit Widerstandsstrukturen versehen. Charakterisiert werden die elektrischen und piezoresistiven Eigenschaften der Schichten bei verschiedenen Temperaturen. Ausgewählte Schichten werden, unter anderem bei hohen Umgebungstemperaturen, ausführlicher charakterisiert. Die Ergebnisse werden diskutiert und in Bezug auf die Literatur eingeordnet. Zusätzlich werden als mögliche technische Anwendungen der Schichten Dehnungsmessstreifen, sowie – in Kooperation mit dem Projektpartner WIKA – Drucksensoren erzeugt und charakterisiert.

Die Gliederung der Arbeit ist wie folgt:

- *Kapitel 2* stellt die Grundlagen vor: Verwendete Materialien werden beschrieben, die wesentlichen physikalischen und technischen Größen und schließlich der Stand der Forschung und der Technik erläutert.
- *Kapitel 3* erläutert die verwendeten Methoden. Es werden die Beschichtungs- und Strukturierungsprozesse vorgestellt, mit denen die Proben erzeugt werden. Die

Messanlagen für diverse elektrische und mechanische Charakterisierungen, die teils in Vorarbeiten, teils innerhalb dieser Arbeit aufgebaut wurden, werden erläutert. Die verwendete Analytik wird ebenfalls kurz beschrieben.

Es folgen zu den zwei grundlegend verschiedenen Materialtypen jeweils ein experimentelles Kapitel und ein Diskussionskapitel.

- *Kapitel 4* beschreibt die Ergebnisse der Chrom-basierten Schichten.
- *Kapitel 5* diskutiert die Chrom-Ergebnisse.
- *Kapitel 6* beschreibt die Messergebnisse der Nanocermet-Schichten.
- In *Kapitel 7* werden die Ergebnisse der Nanocermet-Schichten diskutiert. Zusätzlich wird aus theoretischen Beschreibungen granularer Metalle ein Modell der Schichten konstruiert, mit dessen Hilfe Simulationsrechnungen durchgeführt werden, die die Eigenschaften des granularen Systems abbilden.
- *Kapitel 8* fasst abschließend die Ergebnisse zusammen. Noch offene sowie neu aufgeworfene Fragen und mögliche weitere Arbeiten werden skizziert.

2 Grundlagen

Im Folgenden werden die Grundlagen der Piezoresistivität allgemein erläutert und Beispiele für piezoresistive Schichtmaterialien besprochen. Verschiedene Verfahren zur Erzeugung von Schichten werden vorgestellt. Anschließend werden auf Grundlage der wissenschaftlichen Literatur die in dieser Arbeit verwendeten Materialien dargestellt:

- Chrom und chromreiche Legierungen,
- Nanocermets.

Die Cr-Materialien sind durch eine besondere magnetische Ordnung gekennzeichnet, die sich umfassend auf ihre physikalischen Eigenschaften auswirkt. Nanocermets sind Schichten aus Metall und Keramik, deren Metallkomponente in Partikeln von einigen Nanometern Größe vorliegt. Sie sind damit eine Untergruppe der granularen Metalle.

Des Weiteren wird mit Blick auf eine technische Anwendung der Schichten auch der Stand der Technik von Drucksensoren, darunter solchen für hohe Temperaturen, dargestellt.

2.1 Dehnungsempfindlichkeit und Piezoresistivität

Die Änderung des elektrischen Widerstandes von Materialien durch mechanische Spannung und Dehnung ist ein seit mehr als 150 Jahren¹ umfangreich erforschter und in Sensoren angewandter Effekt, dem unterschiedliche physikalische Mechanismen zugrundeliegen. Je nach Material und Anwendung werden unterschiedliche Größen zur Beschreibung des Effekts genutzt:

- Die piezoresistiven Koeffizienten π_{ij} beziehen die Widerstandsänderung auf die mechanische Spannung,
- der k-Faktor k bezieht die Widerstandsänderung auf die mechanische Dehnung.

Für Halbleiter werden oft die piezoresistiven Koeffizienten verwendet, da der experimentell bekannte Parameter die mechanische Spannung ist. Das ist der Fall, da das Sensormaterial selbst mit einer definierten Kraft deformiert wird. Demgegenüber gibt es viele Sensoranwendungen, die mit zusätzlichen mechanischen Aufnehmern arbeiten, auf denen sich das Messelement befindet – beispielsweise Biegebalken, Kraftmessdosen und Druckmesszellen. In diesen Fällen ist die mechanische Spannung des piezoresistiven

¹William Thomson (Lord Kelvin) beschrieb bereits 1856 die unterschiedliche Widerstandsänderung gedehnter Kupfer- und Eisendrähte und stand damit am Beginn der Erforschung der Piezoresistivität, wie Barlian et al. [Bar+09] in einer geschichtlichen Darstellung beschreiben.

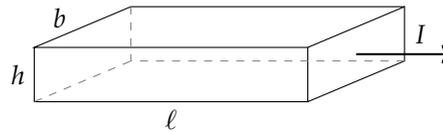


Abbildung 2.1: Leitersegment mit den geometrischen Größen zur Widerstandsberechnung. I kennzeichnet die Richtung des Stromflusses.

Materials nicht direkt zugänglich, daher wird als Maß für den Sensoreffekt der k-Faktor bevorzugt, der über die mechanische Dehnung definiert ist. Dössel [Dös84] leitet Umrechnungen zwischen den piezoresistiven Koeffizienten und dem longitudinalen und transversalen k-Faktor her und definiert dazu dehnungsbezogene piezoresistive Koeffizienten. In der vorliegenden Arbeit werden jedoch ausschließlich k-Faktoren angegeben, da Messmethoden verwendet werden, in denen die Dehnung bekannt ist.

Zur Beschreibung des k-Faktors wird anhand der in Abb. 2.1 dargestellten Leitergeometrie mit einer Breite b , Höhe h sowie der Länge ℓ , in deren Richtung der Strom fließt, der Widerstand berechnet gemäß

$$R = \rho \frac{\ell}{bh}, \quad (2.1)$$

mit dem spezifischen Widerstand ρ des Materials. Daraus wird das totale Differential gebildet und durch R geteilt. In Differenzschreibweise ergibt sich

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta \ell}{\ell} - \frac{\Delta b}{b} - \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta \rho}{\rho}, \quad (2.2)$$

wobei die Dehnung definiert ist als $\epsilon = \Delta \ell / \ell$. In einem Zugversuch wird diese Dehnung eingepreßt, die anderen geometrischen Änderungen ergeben sich aus der Querkontraktion des Materials, die mit der Poissonzahl ν beschrieben wird: $\Delta b / b = \Delta h / h = -\nu \cdot \Delta \ell / \ell$. Der k-Faktor ist definiert als

$$k = \frac{\Delta R}{R \epsilon}. \quad (2.3)$$

Befindet sich das leitende Material als Schicht auf einem Substrat, lässt sich mittels der Poissonzahl ν_S des Substrats und der Poissonzahl ν_F der Dünnschicht sowie dem abgeleiteten $\nu_H = \nu_F(1 - \nu_S) / (1 - \nu_F)$, wie von Dössel [Dös84] beschrieben, der longitudinale k-Faktor angeben als

$$k_L = 1 + \nu_S + \nu_H + \frac{\Delta \rho}{\rho \epsilon}. \quad (2.4)$$

Mit einer Hauptdehnung ϵ_T in Richtung von b (orthogonal zum Stromfluss) ergibt sich der transversale k-Faktor

$$k_T = -1 - \nu_S + \nu_H + \frac{\Delta \rho}{\rho \epsilon_T}. \quad (2.5)$$

Die Dehnungsabhängigkeit des Widerstandsterms ist hier vereinfacht dargestellt. Im Allgemeinen hängt die Widerstandsänderung von den Dehnungen in allen Raumrichtungen ab und kann zudem nichtlinear sein.

Eine angenommene Metallschicht mit rein geometrischer Änderung des Widerstandes ohne Änderung von ρ besitzt mit $\nu_F = \nu_S = 0,2$ die geometrischen k-Faktoren $k_{L,geom} = 1,4$ und $k_{T,geom} = -1$. Die Poissonzahlen der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Substrate sind 0,2 für Borofloat [Sch15] und 0,16 für Fused Silica [Cor08]. Als Abschätzung für Cr-Dünnschichten wird mit dem Literaturwert für Volumenkörper gerechnet, $\nu_{Cr} = 0,21$ [Smi03].

2.1.1 Der piezoresistive Effekt

Die k-Faktoren piezoresistiver Materialien sind größer als der im Abschnitt zuvor beschriebene, rein geometrische Effekt, denn sie erfahren unter mechanischer Spannung bzw. Dehnung zusätzlich eine Änderung ihres spezifischen Widerstands. Es gibt eine Reihe piezoresistiver Materialien, bei denen unterschiedliche Effekte ursächlich sind, dazu gehören

- Metalle mit magnetischer Ordnung,
- Halbleiter mit dehnungsabhängiger Bandlücke,
- granulare Materialien, bei denen Tunneleffekte die elektrische Leitung bestimmen.

Im Folgenden werden diese Materialien und Effekt näher erläutert.

Piezoresistivität in Metallen

Die Widerstandsänderung von Metallen und Metall-Legierungen ist meist durch den geometrischen Effekt bestimmt, wird jedoch durch eine verglichen mit Halbleitern schwach ausgeprägte Piezoresistivität ergänzt. Bridgman [Bri25] ermittelt schon in den 1920er Jahren die k-Faktoren einiger Metalle zwischen etwa 4 und 7, die gegenüber später ermittelten Werten etwas höher liegen. Druyvesteyn [Dru51] charakterisiert verschiedene Metalle und findet unter anderem k-Faktoren von 0,6 für Ti; 3,7 für Au; 3,5 für W und bis zu 4,5 für Pt. Einen speziellen Fall stellt ferromagnetisches Ni dar, das für kleine Dehnungen einen stark negativen k-Faktor von -20 besitzt [Klo73].

k-Faktoren von Metallen in dünnen Schichten sind generell geringer als in Volumenkörpern, da durch die Ladungsträgerstreuung an Grenzflächen Widerstandsbeiträge hinzukommen, die nicht zur Dehnungsempfindlichkeit beitragen, wie Reale beschreibt [Rea71]. Bezogen auf den Wert in Volumenkörpern liegt die k-Faktor-Abnahme demnach bei 100 nm Dicke bei 2 bis 4 % und bei 30 nm schon zwischen ca. 10 und 30 %. In Abschnitt 2.2.3 werden die k-Faktoren einer Vielzahl von Dünnschichten genannt, da sie als Vergleichsgrößen für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind.

Piezoresistivität in Halbleitern

Halbleiter sind piezoresistiv, da mechanische Spannung ihre Bandlücke und damit ihre Leitfähigkeit beeinflusst [Bar+09]. Die k-Faktoren (bzw. piezoresistiven Koeffizienten) unterscheiden sich je nach Dotierung, Kristallorientierung und Kristallinität erheblich und erreichen für Silicium Werte bis 140 [Fra+11]. Neben hohen longitudinalen k-Faktoren sind auch große transversale k-Faktoren vorhanden. Die Anpassung des TKR ist eingeschränkt möglich. Piezoresistives Si ist für Temperaturen bis etwa 150 °C tauglich; für höhere Temperaturen werden andere Halbleiter favorisiert, etwa SiC [Fra+11].

Piezoresistivität in granularen Metallen

Granulare Metalle sind Kompositmaterialien, die voneinander separierte Metallpartikel enthalten. Die Partikel können, je nach Herstellungsverfahren, entweder in eine meist isolierende Matrix eingebettet oder durch Liganden-Moleküle voneinander getrennt sein. Als Matrixmaterialien werden Kohlenstoff, verschiedene Keramiken oder Gläser verwendet.

Bereits seit einigen Jahrzehnten werden granulare Metalle in der Gestalt von Dickschichtpasten hergestellt und untersucht. Diese Pasten bestehen meist aus einer leitfähigen Komponente, wie RuO₂, sowie einer isolierenden Glas- oder Keramikkomponente und besitzen recht hohe spezifische Widerstände, die ebenso wie der TKR durch den Metallgehalt beeinflusst werden können. Sie zeigen oft erhöhte k-Faktoren. Canali et al. untersuchen [Can+80] eine Vielzahl von Dickschichtmaterialien mit k-Faktoren von etwa 3 bis 14. Für jedes Material zeigt sich ein mit dem Widerstand zunehmender k-Faktor. Mit geeigneter Präparation, bei der zusätzliche Keramik in die Dickschicht diffundiert, lassen sich die k-Faktoren von Dickschichtwiderständen auch auf 40 steigern [Hro+95]. Der TKR lässt sich auf Werte unterhalb von 100 ppm/K anpassen [Hro+01]. Wie Prudenziati et al. beschreiben [Pru+89] kann jedoch eine Rissbildung in der spröden Matrix zu irrtümlich gemessenen, sehr hohen k-Faktoren führen. Mit detaillierter gemessenen Widerstands-Dehnungs-Zyklen ist der Einfluss der Risse nachweisbar.

Mit Methoden der Dünnschichttechnik werden granulare Metalle mit Kohlenstoff und Keramiken als Matrixmaterialien erzeugt. Sie erreichen k-Faktoren in ähnlicher Höhe wie Dickschichten. Typische Eigenschaften der verschiedenen Dünnschichten aus granularen Metallen, Transportgleichungen zur Beschreibung ihres Widerstandes und daraus abgeleitete k-Faktoren werden in Abschnitt 2.5 beschrieben.

2.2 Dünnschichten

Dehnungsempfindliche Dünnschichten werden mit allen gängigen Dünnschichtverfahren erzeugt. Dazu gehören *physikalischen Gasphasenabscheidung* (physical vapor deposition, PVD) und *chemischen Gasphasenabscheidung* (chemical vapor deposition, CVD) in ihren vielfältigen Varianten ebenso wie *Atomlagenabscheidung* (atomic layer deposition, ALD). Auch mit Methoden der Kolloidchemie werden aus Dispersionen Nanopartikel-Anordnungen

erzeugt. Die Verfahren werden folgend kurz erläutert. Die vorliegende Arbeit verwendet Sputterverfahren, die anschließend detaillierter beschrieben werden.

2.2.1 Beschichtungsverfahren

Bei der PVD werden feste Ausgangsmaterialien durch Energieeintrag in die Gasphase gebracht, sodass sie auf Substraten kondensieren können. Bei der CVD werden eine oder mehrere gasförmige Precursor-Verbindungen verwendet, die durch eine thermisch oder anderweitig aktivierte Reaktion auf einer Oberfläche die Schicht bilden. Einzelne Verfahren sind unter anderem:

- Verdampfen im Vakuum: Durch Energieeintrag wird ein fester Ausgangsstoff verdampft – thermisch, mittels Elektronenstrahl oder mittels Laser.
- Sputterdeposition (auch *Kaltkathodenzerstäubung*): Ein Prozessgas wird elektrisch zum Plasma angeregt, dessen Ionen auf das feste Ausgangsmaterial (Target) beschleunigt werden und Atome herauschlagen, die auf einem Substrat kondensieren.
- CVD: mehrere gasförmige Ausgangsstoffe reagieren an der Substratoberfläche und bilden eine Schicht. Varianten arbeiten unterstützt durch ein Plasma oder einen fokussierten Ionenstrahl (FIB).
- ALD: zyklisches CVD-Verfahren, bei dem miteinander reagierende Precursor-Gase nacheinander eingelassen werden, sodass das Zielmaterial typischerweise in Submonolagen wächst.

Nanopartikel-Anordnungen werden zudem mit Methoden der Kolloidchemie aus einer Dispersion erzeugt, beispielsweise mithilfe des Sol-Gel-Prozesses. Im Ergebnis werden voneinander separierte Metallpartikel stabilisiert, die durch geeignete Moleküle (*Liganden*) separiert sind. Häufig werden hierfür Goldpartikel verwendet [Her+07] [Jia+15].

In der vorliegenden Arbeit werden Sputterverfahren eingesetzt. Sie erlauben es, auf vielerlei Art die Schichteigenschaften zu beeinflussen. So lassen sich viele verschiedene Materialien abscheiden und auch Komposite erzeugen. Durch die elektrischen und thermischen Prozessparameter, sowie die Gasatmosphäre lassen sich die Eigenschaften beeinflussen. In reaktiven Sputterprozessen mit zusätzlich eingebrachten Gasen lässt sich die Materialzusammensetzung ändern.

Die verwendete Anlage und die durchgeführten Prozesse werden in Abschnitt 3.1 näher beschrieben. Die grundlegende Funktionsweise von Sputterprozessen wird anhand des Schemas in Abb. 2.2 kurz erläutert: Die evakuierte Kammer wird mit einem geringen Druck des Prozessgases Ar gefüllt. Über die Kathode wird das Target auf eine ausreichend großes negatives Potential gegenüber der Anode im Substratbereich gelegt. Dadurch findet eine Gasentladung statt und ein Plasma aus Ar^+ und e^- entsteht. Die Ar-Ionen

²Sandro Knauß; Ursprungsbild: Cepheiden. CC BY-SA 3.0 DE (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/deed.en>), https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schema_Magnetonsputtern.svg.

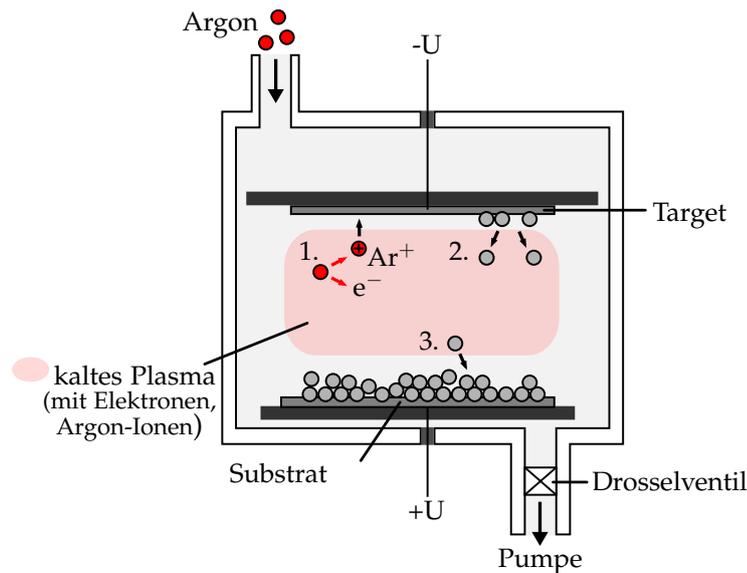


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines DC-Sputterprozesses. Bild: modifiziert nach Knauß².

werden zum Target beschleunigt und übertragen ihre kinetische Energie auf dessen Atome, die dadurch aus dem Kristallgitter herausgeschlagen (*gesputtert*) werden. Die gesputterten Atome bewegen sich durch die Kammer, werden dabei abhängig vom Gasdruck unterschiedlich häufig gestreut und kondensieren schließlich an den Flächen der Kammer, unter anderem auf dem Substrat.

Für detaillierte Darstellungen der verschiedenen Sputterverfahren sei auf die gängige Literatur verwiesen, beispielsweise Maissel und Glang [MG70] sowie Frey und Khan [FK15].

Die Sputterverfahren unterscheiden sich in der elektrischen Anregung, die mit Gleichspannung (DC) oder hochfrequenter Wechselspannung (RF) arbeitet. Während elektrisch leitfähige Materialien mit beiden Verfahren gesputtert werden können, können Isolatoren nur mit RF gesputtert werden, da das nichtleitende Target andernfalls eine elektrische Aufladung erfährt. Durch die eingekoppelten Leistungen wird die Sputterrate vom Target und damit die Depositionsrate auf dem Substrat beeinflusst. Die Leistung lässt sich nicht beliebig reduzieren, da es eine druckabhängige Mindestspannung zum Aufrechterhalten einer Gasentladung gibt. Nach oben ist die Leistung aufgrund der Erwärmung des Targetmaterials begrenzt.

Beim Magnetron-unterstützten Sputtern kommt ein Magnetfeld an den Kathoden hinzu, das die Bahnen der Ladungsträger beeinflusst und so die Sputterrate steigert. In Prozessen mit Magnetron lässt sich die Gasentladung auch bei niedrigeren Drücken aufrechterhalten.

Weitere Prozessparameter sind Temperatur und Biasspannung des Substrats sowie Abstand und Winkel zwischen Sputtertarget und Substrat. Als Prozessgas werden Edelgase verwendet, am häufigsten Argon.

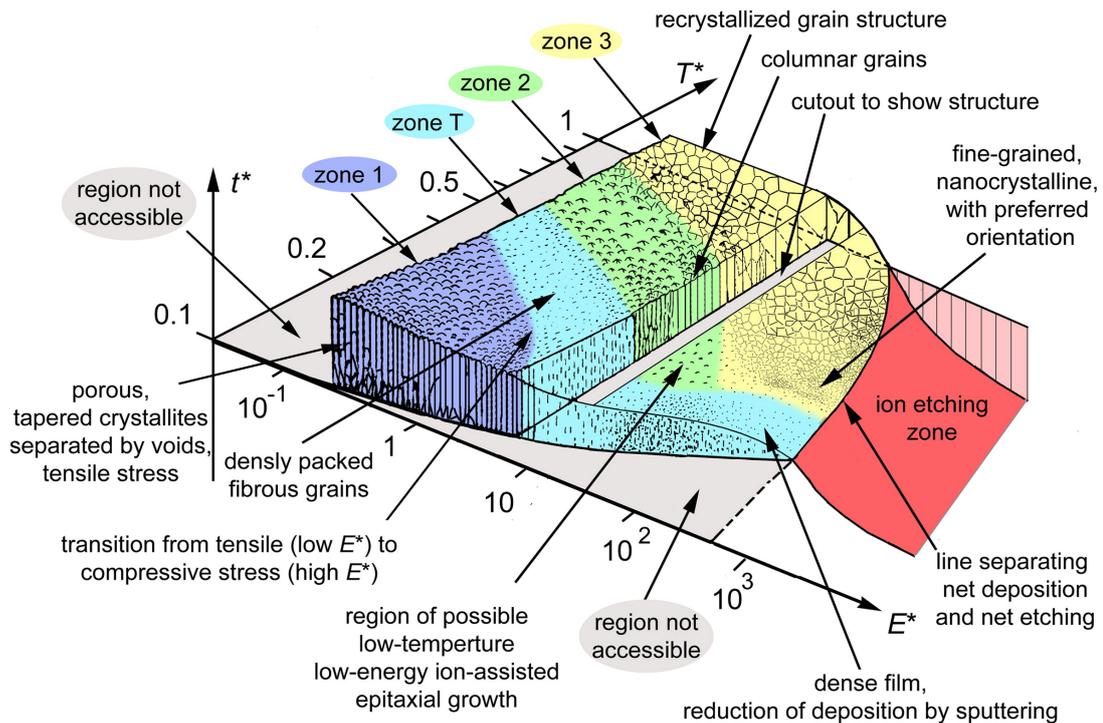


Abbildung 2.3: Strukturzonendiagramm für Sputterprozesse. Alle Achsen sind für die universelle Darstellung normalisiert, da die Einheiten sich je nach gesputtertem Material unterscheiden. Die Einheit von T^* ist die Temperatur bezogen auf die Schmelztemperatur, die Energieachse E^* entspricht der kinetischen Energie auftreffender Partikel normiert auf eine charakteristische Energie des Materials, welche die Sublimationsenergie und die Ionisierungsenergie enthält. Die Achse t^* gibt in relativer Darstellung die resultierende Wachstumsrate der Schichtdicke an, die für hohe Partikelenergien negativ wird. Bild nach [And10].

Die verwendeten Targets können aus reinen Elementen oder Verbindungen mehrerer Elemente bestehen. Sowohl Metall-Legierungen als auch Oxide und Nitride werden verwendet. Sie geben die Zusammensetzung des Schichtmaterials vor. Bei einem Target aus einer Element-Verbindung kann sich die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schicht von der des Targets unterscheiden, wenn ein Element flüchtiger ist. Zusätzlich lassen sich mittels reaktiver Prozesse weitere Elemente einbringen. Dafür werden je nach gewünschter Reaktion beispielsweise Anteile von Sauerstoff, Stickstoff oder Ethylen hinzugefügt, um Oxide, Nitride oder Carbide des gesputterten Materials herzustellen. Durch Co-Sputtern – das parallele Sputtern von mehreren Targets – lassen sich flexibel und in unterschiedlichen Zusammensetzungen Legierungen als Dünnschicht erzeugen. Die Sputterrate ist dabei auch materialabhängig, da unterschiedliche Elemente und Legierungen sich in der Sputterausbeute (*Yield*), d. h. der Zahl der abgesputterten Atome pro auftreffendem Ion, unterscheiden.

Die Wirkung der Prozessparameter wird in Strukturzonendiagrammen verallgemeinert dargestellt. Abbildung 2.3 zeigt ein Diagramm von Anders [And10], das auf der klassischen Darstellung von Thornton [Tho74] beruht. Es sind der Einfluss der Prozess-

temperatur und der Partikelenergie dargestellt. Die Energie lässt sich beispielsweise durch einen niedrigeren Prozessdruck und eine höhere Substratbiasspannung steigern. Bei einer hohen Temperatur findet zunehmendes Rekristallisieren und Ausheilen von Defekten statt. Eine hohe Energie verdichtet die Schicht und führt zu Druckspannungen; bei den höheren Energien sinkt die Dicke der Schicht, da vom Substrat rückgesputtert wird.

2.2.2 Kennwerte piezoresistiver Schichten

Die zur Beschreibung piezoresistiver Schichten entscheidenden longitudinalen und transversalen k -Faktoren wurden bereits in den Gln. (2.3)–(2.5) angegeben. Weitere relevante Größen sind der Proben- und Flächenwiderstand und die Temperaturkoeffizienten von Widerstand und k -Faktor.

Der Probenwiderstand R ergibt sich gemäß Gl. (2.1) aus dem spezifischen Widerstand ρ und der Leitergeometrie (Länge ℓ , Breite b , Höhe h) der Probe:

$$R = \rho \frac{\ell}{bh} = \rho n_q / h, \quad (2.6)$$

mit dem Verhältnis $n_q = \ell/b$ der Widerstandsstruktur, das auch als Anzahl in Reihe liegender Quadrate des Layouts verstanden werden kann.

Der Widerstand eines quadratischen Bereichs der Schicht von beliebiger Größe, d. h. ein Segment mit $\ell = b$, wird als Flächenwiderstand R_q bezeichnet:

$$R_q = R/n_q = \rho/h. \quad (2.7)$$

Aus diesen Beziehungen kann über Messungen des Probenwiderstandes und bekannte geometrische Größen der spezifische Widerstand eines Materials ermittelt werden.

Zur Beschreibung der reversiblen temperaturabhängigen Widerstandsänderung $R(T)$ wird meist der thermische Koeffizient des Widerstandes (TKR) angegeben, der eine relative Widerstandsänderung $\Delta R/R$ auf die Temperaturdifferenz ΔT bezieht:

$$\text{TKR} = \frac{\Delta R}{R \cdot \Delta T} = \frac{R_i - R_0}{R_0 \cdot (T_i - T_0)} \quad (2.8)$$

wobei $R_i = R(T_i)$ ist. Die gängige Einheit des TKR in technischen Datenblättern ist ppm/K, in der wissenschaftlichen Literatur werden statt ppm auch verschiedene Zehnerpotenzen verwendet, beispielsweise 10^{-4}K^{-1} . Üblicherweise wird ein zugehöriger Temperaturbereich angegeben, in dem der TKR gemessen wurde. Er wird dann für eine lineare Näherung des $R(T)$ -Verlaufs verwendet. Bei deutlich nichtlinearen $R(T)$ -Verläufen ist die Aussagekraft des TKR daher eingeschränkt und der Widerstandsverlauf sollte detaillierter betrachtet werden.

Auch der k -Faktor ist temperaturabhängig. Äquivalent zum TKR wird sein Temperaturkoeffizient TKk berechnet. Er entspricht der relativen Änderung von k auf die

Temperaturdifferenz bezogen:

$$\text{TKk} = \frac{\Delta k}{k \cdot \Delta T} = \frac{k_i - k_0}{k_0 \cdot (T_i - T_0)}, \quad (2.9)$$

mit $k_i = k(T_i)$. Als Einheit des TKk ist $\%/10\text{ K} = \%\text{ K}^{-1}$ üblich. Auch der k-Faktor kann nichtlineares Verhalten mit der Temperatur zeigen, dann kann der TKk nur abschnittsweise als Näherung gelten und im Detail ist der tatsächliche Verlauf $k(T)$ zu berücksichtigen.

Widerstandsdrift Die Stabilität einer Schicht insbesondere bei erhöhten Temperaturen kann anhand der Widerstandsdrift, d. h. der irreversiblen Widerstandsänderung über eine gewisse Dauer, untersucht werden. Dazu erfolgen Widerstandsmessungen bei stabilisierten Temperaturen über einige Stunden bis Tage. Das Ergebnis wird als relative Widerstandsänderung pro Zeiteinheit angegeben, in der Einheit ppm/h.

Scheinbare Dehnung Verändert sich aufgrund einer Temperaturänderung der Widerstand einer Dünnschichtstruktur, die zur Dehnungsmessung eingesetzt wird, kann die Widerstandsänderung fälschlicherweise als Dehnung interpretiert werden. Dieser Effekt wird daher als *scheinbare Dehnung* bezeichnet. Ursächlich ist zum einen das $R(T)$ -Verhalten (der TKR) der Schicht, zum anderen die thermische Ausdehnung des Substrats: Ändert sich die Temperatur des Substrats, dehnt es sich aus, wobei die Längenänderung durch den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α beschrieben wird. Im Allgemeinen ist die Längenänderung anisotrop und hängt beispielsweise von der Kristallorientierung ab. Die in dieser Arbeit verwendeten Glassubstrate besitzen eine isotrope Längenausdehnung, sodass α in allen Achsen gilt. Eine aufgebraute Dünnschicht wird bei einer Temperaturänderung daher zweiachsig gedehnt. Weicht der Ausdehnungskoeffizient α_F der Dünnschicht von dem des Substrats ab, wirkt in beiden Achsen der Fläche eine zusätzliche Dehnung $\epsilon_{\text{thermisch}} = \Delta T \cdot (\alpha - \alpha_F)$. Diese Dehnung ändert mit k_L und k_T den Schichtwiderstand:

$$\Delta R/R = \Delta T \cdot \text{TKR} + \Delta T \cdot (\alpha - \alpha_F) \cdot (k_L + k_T). \quad (2.10)$$

Meist ist α_F nicht bekannt und kann nur mit Literaturwerten abgeschätzt werden. Daher wird die Widerstandsänderung direkt als TKR ausgewertet; dieser TKR gilt dann nur für das verwendete Substrat. Sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten deutlich unterschiedlich, sorgen erhöhte k-Faktoren für einen großen Widerstandsanstieg mit der Temperatur. Sofern möglich, wird der TKR der Schicht auf einen ausreichend großen negativen Wert eingestellt, sodass die Summanden in Gl. (2.10) einander kompensieren und ein TKR von null resultiert.

Tabelle 2.1: k-Faktoren von Dünnschichten. Der Wert für C variiert stark mit dem Anteil der sp^2 -/ sp^3 -Hybridisierung. In Si werden durch verschieden starke Dotierung, beispielsweise mit Bor, unterschiedliche k-Faktoren erreicht.

Material	k	Herstellungsverfahren	Quellen
Au	2,6	thermisches Verdampfen	[LHM94]
Mn	3,0	thermisches Verdampfen	[RM89]
TiN	7	reaktives Sputtern	[FM86]
C	10...4000	CVD oder Sputtern	[SA98; Tib+06]
Ni-C	2...30	Sputtern	[Sch+18]
technisch eingesetzte Schichten:			
$Cu_{0,55}Ni_{0,44}Mn_{0,01}$	2,05	Sputtern	[Mic14]
$Ni_{0,8}Cr_{0,2}$	2,5	Sputtern	[Kaz+06]
TiO_xN_y	4	reaktives Sputtern	[FM86]
Si (polykrist.)	20...35	CVD	[Sch+87; SGK89; Liu+09]
$Pt_{0,92}W_{0,08}$	4,5	Metallfolie	[Bow72]

2.2.3 Beispiele piezoresistiver Dünnschichten

Die Forschungsliteratur enthält eine Vielzahl von Bezügen zu piezoresistiven Schichten. Daher werden im Folgenden nur einige ausgewählte Ergebnisse zusammengestellt.

Wie zuvor beschrieben, besitzen viele Metalle als Volumenkörper k-Faktoren, die den geometrischen Effekt übersteigen. Grundsätzlich ist in Schichten dieser Metalle ein ähnlicher k-Faktor zu erwarten, so lange die Dicke deutlich oberhalb der mittleren freien Weglänge der Ladungsträger liegt. Darunter gewinnt die Streuung von Ladungsträgern an den Grenzflächen an Einfluss und bringt zusätzliche Widerstandsbeiträge, die den k-Faktor reduzieren. Wie [PK63] anhand von experimentellen Daten beschreibt, entwickelt sich der k-Faktor von Schichten mit steigender Dicke tatsächlich asymptotisch gegen den Bulk-Wert. Mit abnehmender Dicke wird der k-Faktor geringer, solange eine kontinuierliche Schicht vorliegt. Unterhalb einer gewissen Dicke, etwa 5 nm, entstehen diskontinuierliche Schichten aus voneinander getrennten Inseln, deren k-Faktor wieder erheblich größer sein kann. Hier wird zudem der Flächenwiderstand sehr groß und der TKR negativ, da das Elektronentunneln zwischen Partikeln die Leitfähigkeit bestimmt.

Einige Beispiele der k-Faktoren von Dünnschichten sind in Tab. 2.1 zusammengestellt.

Für C-Schichten gilt, dass die höchsten k-Faktoren für diamantartigen, sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff erreicht werden, der ein Halbleiter mit großer Bandlücke ist. Bei Vorhandensein eines Anteils von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff wird davon ausgegangen, dass Ladungsträger zwischen den leitfähigen sp^2 -Inseln durch schlechter leitfähige sp^3 -hybridisierte Bereiche tunneln und dadurch zu erhöhten k-Faktoren führen. Mit steigendem sp^2 -Anteil sinkt der k-Faktor jedoch, möglicherweise durch zunehmende Perkolation, d. h. zusammenhängende leitfähige Pfade durch das Material, sodass das Tunneln keine Rolle mehr spielt [Tib+07a].

2.3 Antiferromagnetismus

Vor der Entdeckung des Antiferromagnetismus stand die Beobachtung, dass die nach damaligem Wissensstand paramagnetischen Materialien Cr und Mn unterhalb einer gewissen Temperatur eine konstante Suszeptibilität besitzen, die nicht mehr dem Curie- oder Curie-Weiss-Gesetz folgt [Née32]. Insbesondere durch die Arbeiten von Néel wurde die Anordnung zweier Untergitter mit antiparallelen magnetischen Momenten als Erklärung herausgearbeitet, bei der ein dazu senkrechtes Magnetfeld gerade zur konstanten Suszeptibilität führt. Später wurde mittels Neutronenbeugung der Nachweis für die antiparallele Anordnung in MnO erbracht. Für die Ordnungstemperatur der antiparallelen magnetischen Struktur wurde schließlich die Bezeichnung Néel-Temperatur (T_N) gewählt [Née71].

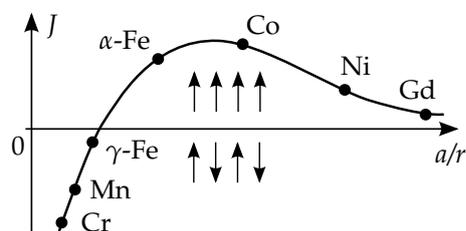


Abbildung 2.4: Qualitativer Verlauf der Austauschkonstante J von Metallen über dem Verhältnis von Atomabstand a zum Radius r der un abgeschlossenen Schale. Für $J < 0$ resultiert eine antiferromagnetische, für $J > 0$ eine ferromagnetische Struktur. Darstellung nach Zureks³, basierend auf Sommerfeld und Bethe [SB33].

Austauschkonstante Das Vorzeichen der Austauschkonstante J eines Kristalls entspricht der Energiedifferenz zwischen paralleler und antiparalleler Ausrichtung der Spins. Ihr Wert für verschiedene Metalle ist in Abb. 2.4 schematisch dargestellt. Das Vorzeichen gibt wieder, welche Anordnung energetisch günstig ist. Ihr Betrag deutet auf die Stabilität der Anordnung hin und ist im ferromagnetischen Fall proportional zur Curie-Temperatur [SB33, S. 597]. Das erlaubt eine Abschätzung, ob eine ferromagnetische oder antiferromagnetische Struktur zu erwarten ist oder keine magnetische Ordnung vorliegt.

Der Antiferromagnetismus in Cr wird seit einigen Jahrzehnten umfangreich erforscht. Anders als in MnO ist seine antiferromagnetische Struktur nicht durch zwei an die Gitteratome gebundenen Untergitter erklärbar, sondern ein Grundzustand der Leitungselektronen, deren Spins in einer Spindichtewelle moduliert sind. Eine Zusammenstellung zur Spindichtewelle und ihren Auswirkungen wird in Abschnitt 2.4.3 gegeben.

³Bild unter freier Lizenz (CC0), https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bethe-Slater_curve_by_Zureks.svg.

2.4 Chrom

Chrom ist ein Übergangsmetall der 6. Nebengruppe des Periodensystems mit der Ordnungszahl 24. Seine Kristallstruktur ist kubisch raumzentriert (bcc) mit einer Gitterkonstante von 0,2884 nm bei Raumtemperatur [Smi03, S. 6-4]. Cr ist sehr korrosionsbeständig und bildet an Luft eine dünne, passivierende Oxidschicht [Lav+11]. Seine beständigstes Oxid ist Cr_2O_3 .

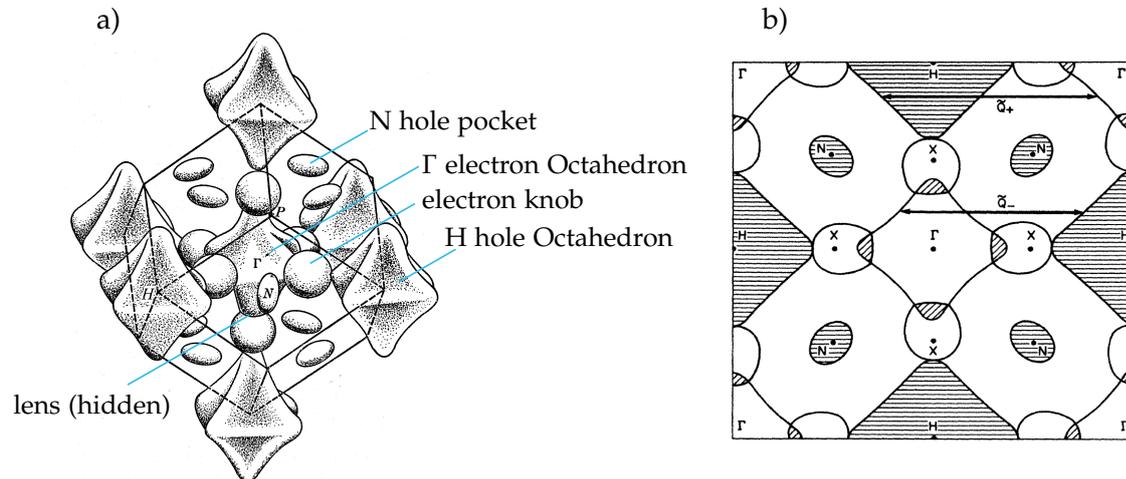


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Fermifläche von Chrom: a) in einer dreidimensionalen Skizze nach [Lat+99], b) als Schnittansicht der (001)-Ebene nach [Lau+81] und [Faw88].

Die in Abb. 2.5 dargestellte Fermifläche von Cr zeigt einen komplexen Aufbau mit Elektronen- und Löcherflächen unterschiedlicher Geometrie.

Cr ist das einzige Element, das bei Raumtemperatur eine antiferromagnetische Struktur besitzt. Sein als itinerant bezeichneter Antiferromagnetismus ist nicht an die Gitteratome gebunden, sondern ein Grundzustand der Leitungselektronen und wird als Spindichtewelle beschrieben, wie in Abschnitt 2.4.3 näher ausgeführt ist.

Cr, sowie diverse Cr-Legierungen, dienen als Modellsysteme für Spindichtewellen-Antiferromagnetismus und werden daher in einer großen Zahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten untersucht. Theoretische Beschreibungen des Ursprungs und der Eigenschaften der Spindichtewelle wurden über mehrere Jahrzehnte herausgearbeitet [Ove62] [KT84]. Ihre vielfältigen Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften von Cr und deren Temperaturverläufe sind ebenfalls häufig untersucht, darunter die Suszeptibilität [BM70], der elektrische Widerstand [ACM62], die Wärmekapazität [SSG69], die thermische Ausdehnung [WA96], das E-Modul [MS71] und die mechanische Dämpfung [Kle64], die alle bei der Ordnungstemperatur T_N Anomalien aufweisen. Ebenso werden äußere Einflüsse auf die magnetische Ordnung untersucht, beispielsweise Druck [MR67] und mechanische Dehnung [WS81a].

2.4.1 Anwendungen von Chrom

Sowohl reines Chrom als auch verschiedene Chromverbindungen finden vielfach technische Anwendung. Im Folgenden sind Beispiele beschrieben, in denen reines Chrom zur Anwendung kommt oder die Eigenschaften des reinen Chroms ausschlaggebend sind.

Elektrolytisch abgeschiedenes Chrom auf Metallkörpern bietet hohe Beständigkeit gegenüber Korrosion und mechanischen Verschleiß. Unterschieden wird zwischen Glanzchrom und Hartchrom. Glanzchrom besteht aus einer Schicht von bis zu 1 μm Dicke, die auf einer polierten Oberfläche abgeschieden wird und bietet einen langlebigen Korrosionsschutz, beispielsweise für Elektro- und medizinische Geräte, Badarmaturen sowie dekorative Fahrzeugteile, ist jedoch nur eingeschränkt gegen mechanische Einflüsse beständig [Gmb19a]. Es kann mit einer Zwischenschicht auch auf Kunststoffteilen abgeschieden werden. Hartchrom hingegen wird als Verschleißschutz genutzt, je nach Beanspruchung in Dicken von 15 bis 500 μm . Aufgrund der hohen Härte und geringer Gleitreibungskoeffizienten der Schichten werden viele durch Reibung belastete Bauteile, wie Wellen und Stoßdämpfer, hartverchromt [Gmb19b].

Als Alternative zur elektrolytischen Abscheidung sind Sputterverfahren Gegenstand der Forschung. In der Forschung werden insbesondere Chrom-Dünnschichten mit unterschiedlichen Stickstoffanteilen hinsichtlich ihrer tribologischen Eigenschaften untersucht [Reb+99].

Anwendungen, in denen Chrom als Legierungsanteil fungiert, sind vor allem Edelstähle, denen es eine hohe Korrosionsbeständigkeit verleiht, sowie Widerstandsmaterialien, wie NiCr, die hochtemperaturbeständig sind und über eine geringe Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes verfügen.

2.4.2 Chrom-Dünnschichten

Dünnschichten aus Chrom werden in vielen Forschungsarbeiten untersucht. Sowohl die magnetischen Eigenschaften im Volumenmaterial als auch an Oberflächen und Grenzflächen sind Gegenstand umfangreicher Untersuchungen, einige davon sind in einer Überblicksarbeit von Zabel [Zab99] zusammengestellt. Einzelne Arbeiten zu Cr-Dünnschichten, die für die vorliegende Arbeit relevant sind, da sie beispielsweise die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften untersuchen, werden im Laufe der folgenden Abschnitte genannt.

2.4.3 Antiferromagnetismus in Chrom

Die Fermifläche von Chrom ist in Abb. 2.5 dargestellt, als Skizze der dreidimensionalen Gestalt und als (001)-Schnittdarstellung. Wie von Laurent et al. [Lau+81] und Zabel [Zab99] beschrieben, besteht die Fermifläche der Elektronen aus Oktaedern am Γ -Punkt, die Fermifläche der Löcher aus Oktaedern am H-Punkt. Das Elektron-Oktaeder ist kleiner als das Loch-Oktaeder. Durch Nesting zwischen den Oktaederflächen mit einem Nesting-

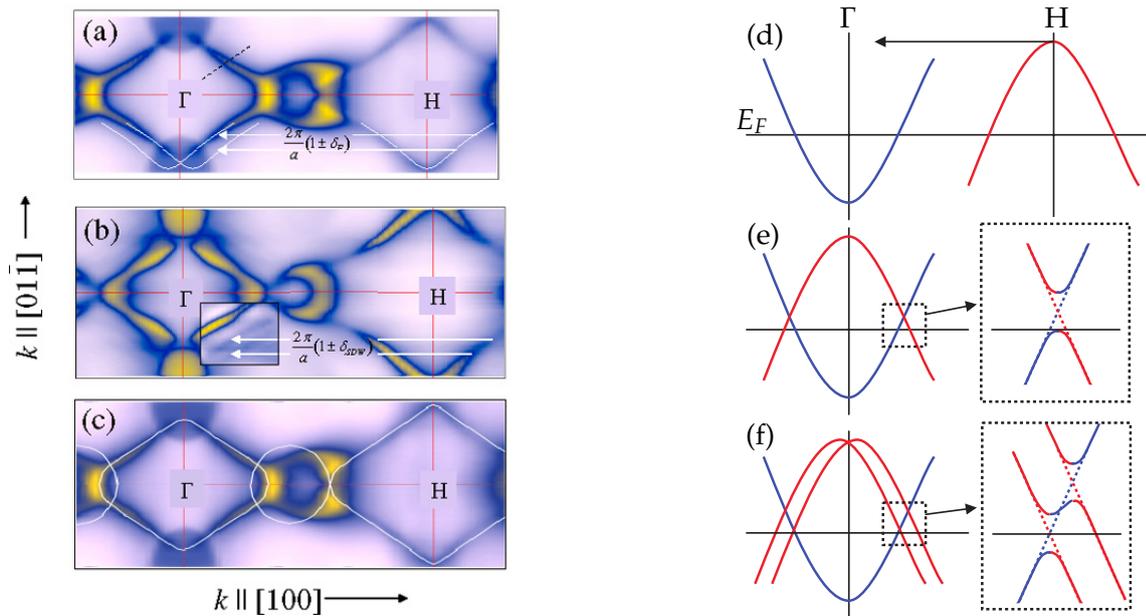


Abbildung 2.6: Links: gemessene Schnitte durch Bindungsenergieniveaus von Cr. a) An der Fermienergie, mit Nestingvektor und dem Inkommensurabilitätsparameter δ_F , b) $0,3 \text{ eV}$ unterhalb der Fermienergie, c) an der Fermienergie mit eingezeichneter berechneter Fermifläche. Rechts: Schematische Darstellung der Energien von Elektronen (blau) und Löchern (rot) und resultierende Bandstruktur. d) Paramagnetisches Cr, e) kommensurable Struktur, f) inkommensurable Struktur. Grafiken nach [Rot+05].

vektor, dessen Betrag geringfügig von $2\pi/a$ abweicht (mit der Gitterkonstante a), stellt die Spindichtewelle (SDW) den stabilen Grundzustand des Systems dar.

Experimentell mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie gewonnene Flächen gleicher Energie nach Rotenberg et al. sind in Abb. 2.6 links dargestellt. Rechts sind für den paramagnetischen, den kommensurablen und den inkommensurablen Fall schematische Energiebänder von Elektronen und Löchern dargestellt. Ihre Überlagerung durch den Nestingvektor führt zu einer Energielücke an der Fermienergie.

Die SDW ist eine annähernd sinusförmige Modulation der Spindichte der Leitungselektronen [Hir93], mit geringen Beiträgen der dritten Harmonischen [Faw88, S. 211]. Die Amplitude der SDW beträgt $0,62\mu_B$ [Hir93]. Sie ist inkommensurabel zum Kristallgitter, ihre Wellenlänge verändert sich stetig mit der Temperatur und entspricht ca. 21 Einheitszellen bei 78 K und ca. 28 Einheitszellen bei 311 K [Faw88, S. 3]. Der Wellenvektor der SDW ist $\mathbf{Q} = 2\pi/a(1 - \delta, 0, 0)$ mit $\delta = 0,048 \dots 0,037$. Abbildung 2.8 a) zeigt den mittels Neutronenstreuung gemessenen Verlauf des Betrags von \mathbf{Q} über der Temperatur. Eine anschauliche Darstellung der SDW nach Hirai ist in Abb. 2.7 gezeigt.

Oberhalb von 311 K ist Chrom paramagnetisch, unterhalb der Néel-Temperatur von 311 K tritt die transversal modulierte SDW auf. Eine weitere Umwandlung tritt an der Spin-Flip-Temperatur von 123 K auf, darunter ist die SDW longitudinal moduliert [Faw88, S. 211 f.]. Abbildung 2.8 b) zeigt Messergebnisse der magnetischen Phasen über der Temperatur.

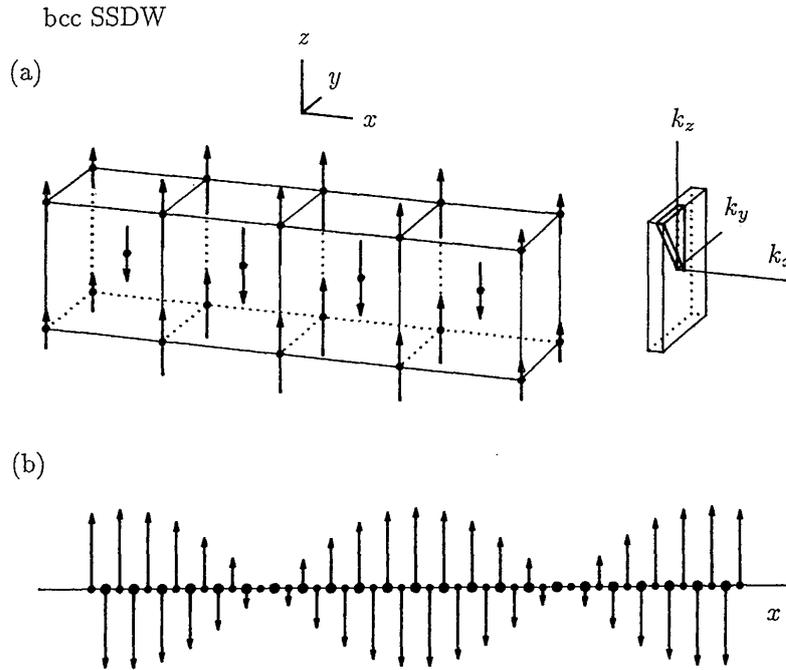


Abbildung 2.7: Transversale SDW im bcc-Gitter nach [Hir93]. (a) Darstellung des SDW-Zustands mit $\mathbf{Q} = 2\pi/a(0,917,0,0)$ in der Nähe des Wellenbauchs. Rechts gezeigt sind die zugehörige Brillouin-Zone (dünne Linien) und ihre reduzierte Darstellung (dicke Linien). (b) Schematische, eindimensionale Darstellung der SDW von Chrom (mit $\mathbf{Q} = 2\pi/a(0,952,0,0)$ und einer Wellenlänge von ca. 20 Einheitszellen). Die Pfeile stellen abwechselnd die lokalen magnetischen Momente der Spindichtewelle an den Eck- und den Zentralatomen des bcc-Gitters dar.

Im Gegensatz zu Cr besitzen kanonische Beispiele von Antiferromagneten, wie MnO oder MnF_2 , einen direkt an das Kristallgitter gekoppelten Antiferromagnetismus, bei dem die Mn^{2+} -Ionen alternierende Spins besitzen [KMJ15, S. 341]. Auch elementares α -Mn, das eine verzerrte kubische Gitterstruktur mit 58 Atomen pro Einheitszelle besitzt, ist unterhalb seiner Néel-Temperatur von 100 K antiferromagnetisch. Hier tragen abhängig vom interatomaren Abstand bestimmte Atome antiparallele Spins [KR56]. Demgegenüber kann die Spindichtewelle in Chrom als Folge der Gestalt der Fermifläche gedeutet werden. Sie ist, wie beschrieben, durch die Spinordnung ihrer Leitungselektronen charakterisiert und nicht an die Gitteratome gekoppelt.

Geringe Konzentrationen von Fremdatomen in Cr beeinflussen dessen magnetische Struktur. Durch Elemente wie Mn, die die Elektronenkonzentration erhöhen, wächst das Elektron-Oktaeder und schrumpft das Loch-Oktaeder der Fermifläche und der Wellenvektor der SDW nimmt im Betrag zu. Elemente, die die Elektronenkonzentration verringern, wie etwa V, haben die entgegengesetzte Wirkung [Faw88, S. 246 f.]. Dabei verändert sich auch T_N und erreicht bereits mit 0,3 at-% Mangan 331 K und wächst mit weiter steigendem Mn-Anteil stark, auf über 500 K. Die antiferromagnetische Struktur wird dabei

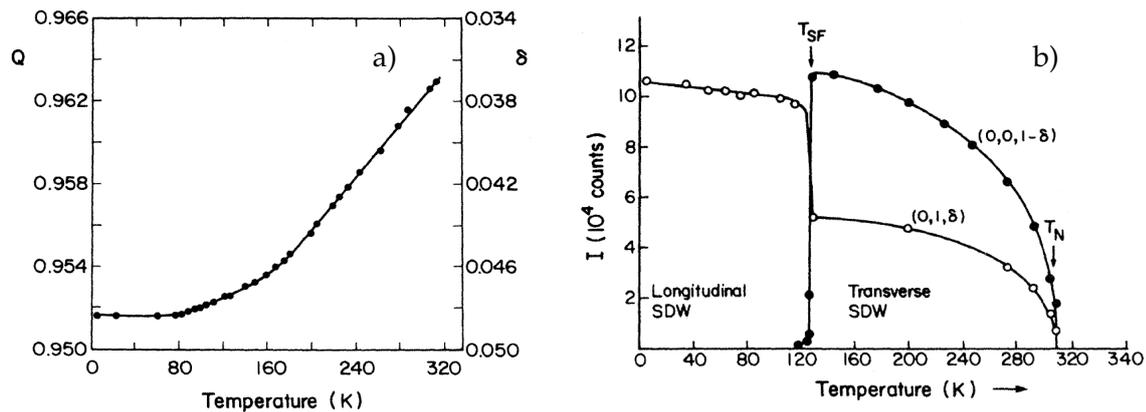


Abbildung 2.8: Neutronenstreuungs-Ergebnisse für einkristallines Cr: a) Betrag des Wellenvektors Q der SDW über der Temperatur, b) Intensität der Neutronenstreuung und abgeleitete magnetische Phasen in Abhängigkeit der Temperatur. Beide nach Werner et al. [WAK67] und Fawcett [Faw88].

kommensurabel [YGI84] – die Spins im Zentrum und an den Ecken der bcc-Einheitszelle sind antiparallel ausgerichtet [Skr81].

In Chrom-Iridium-Legierungen wächst T_N bis 2 at-% Ir auf etwa 550 K [FS75]. Nach [YGI83] nähert sich die magnetische Struktur der Legierung dabei der Kommensurabilität und T_N steigt, da die größere Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Löcher-Fermifläche die Ordnung stabilisiert. Ebenfalls wächst dabei der Betrag der Anomalie des elektrischen Widerstandes um T_N .

Die niedrig legierten Chrom-Legierungen mit erhöhter Néel-Temperatur besitzen, je nach Konzentration der Verunreinigung, verschiedene antiferromagnetische Phasen, wie in der aus [Bas66] bzw. [HS77] entnommenen Abb. 2.9 dargestellt: die kommensurable Phase AF_0 , sowie die inkommensurable Phase AF_1 mit transversaler Spindichtewelle und AF_2 mit longitudinaler Spindichtewelle. AF_2 existiert bei niedrigen Temperaturen, oberhalb der Spinflöptemperatur T_{SF} geht sie in AF_1 über. Je nach Verunreinigung geht AF_1 bei T_N direkt in die paramagnetische Phase über oder koexistiert mit AF_0 , bevor ausschließlich AF_0 vorliegt und erst bei noch höheren Temperaturen die paramagnetische Phase auftritt.

Arajs et al. [ARA75] berichten, dass mit einem Platingehalt von 0,5 at-% bereits die Néel-Temperatur um ca. 120 K steigt, mit 1,6 at-% um insgesamt 220 K gegenüber reinem Chrom. Abbildung 2.10 zeigt die stark unterschiedlichen Widerstandsverläufe dieser CrPt-Legierungen.

Antiferromagnetismus in Cr-Dünnschichten Die Spindichtewelle in polykristallinen Cr-Dünnschichten untersucht Boekelheide [BHH07] anhand der Infrarot-Reflektivität. Dort werden elektronenstrahlverdampfte sowie bei verschiedenen Prozessdrücken gesputterte Schichten untersucht, die alle bei Raumtemperatur abgeschieden wurden. Zusätzlich wird eine volumenartige Schicht untersucht, die bei geringem Druck und hoher Substrattemperatur gesputtert wurde und den Eigenschaften eines Volumenkörpers am nächsten ist. Im

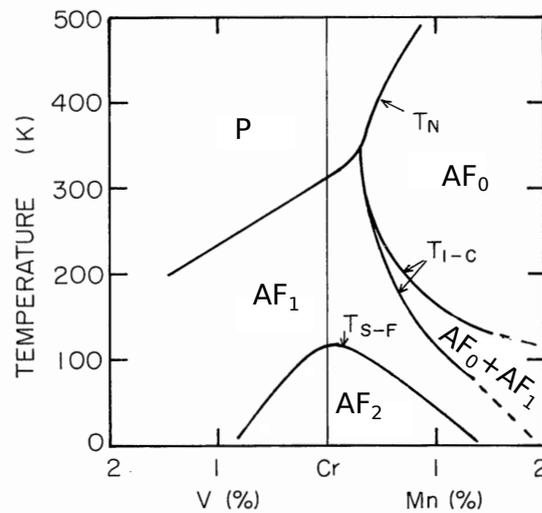


Abbildung 2.9: Magnetisches Phasendiagramm für niedrig legiertes Cr mit V und Mn nach [Bas66] und [HS77]. P: paramagnetisch, AF_0 : kommensurable Spindichtewelle, AF_1 : transversale inkommensurable Spindichtewelle, AF_2 : longitudinale inkommensurable Spindichtewelle. Markiert sind zudem die Néel-Temperatur T_N , die Übergangstemperatur von der inkommensurablen zur kommensurablen Spindichtewelle T_{I-c} und die Spinfliptemperatur T_{S-F} .

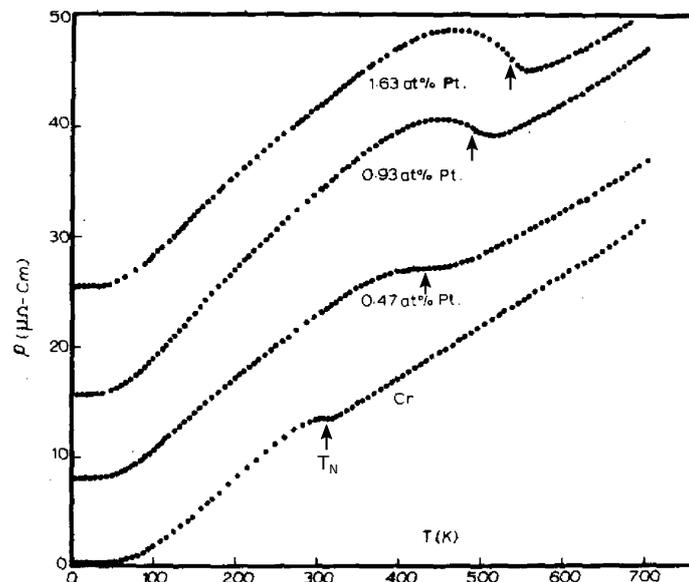


Abbildung 2.10: Von Arajs et al. [ARA75] an Volumenkörpern gemessene $\rho(T)$ -Verläufe für Cr und verschiedene Cr-Pt-Legierungen. Die Lage der Néel-Temperaturen ist mit Pfeilen nachträglich hervorgehoben.

Ergebnis werden je nach untersuchter Probe unterschiedliche Ausprägungen der SDW beobachtet:

- inkommensurable SDW: in Bulk-Cr (Volumenkörper), elektronenstrahlverdampftem, sowie gesputtertem, volumenartigem Cr;
- kommensurable SDW: in Cr, das bei Raumtemperatur und niedrigen Drücken gesputtert wurde;
- mehrere SDW-Phasen – inkommensurable, kommensurable, sowie eine abweichende Phase, die von atypischen kommensurablen CrAl-Legierungen bekannt ist: Cr, das bei höheren Drücken gesputtert wurde.

Einzig die Schichten mit kommensurabler SDW weisen erhöhte Néel-Temperaturen von über 400 K auf. Die übrigen liegen zwischen 220 und 300 K.

Rotenberg et al. [Rot+05] stellen dünne einkristalline Cr-Schichten in (110)-Orientierung her und analysieren diese (siehe Abb. 2.6). Mit Elektronenbeugung und Photoelektronenspektroskopie werden die Fermifläche und der Wellenvektor der Spindichtewelle bei verschiedenen Messtemperaturen charakterisiert. Sie erhalten so ein Phasendiagramm mit den Parametern Schichtdicke und Messtemperatur: Bei den kleinsten Schichtdicken existiert nur die kommensurable SDW, bei größerer Dicke gibt es bei niedrigen Temperaturen einen Bereich inkommensurabler SDW verschiedener Wellenlänge.

2.4.4 Piezoresistivität von Chrom

Die piezoresistiven Eigenschaften von Chrom sind in der wissenschaftlichen Literatur wenig dokumentiert. In verschiedenen Arbeiten über Chrom-Volumenkörper lassen sich jedoch Hinweise auf piezoresistives Verhalten finden. So beschreiben McWhan und Rice [MR67] eine durch hydrostatischen Druck verringerte Néel-Temperatur und zeigen die veränderten Widerstands-Temperatur-Kurven.

Verschiedene weitere Arbeiten in den 1980er Jahren untersuchen die Abhängigkeit der Widerstands-Temperatur-Kurve von Chrom-Volumenkörpern vom mechanischen Spannungszustand. Es wird eine durch Druckspannung sinkende und durch Zugspannung steigende Néel-Temperatur beschrieben. Williams und Street [WS81b] maßen an Chrom-Drähten unter einer Zugspannung von 8×10^8 Pa eine Erhöhung der Néel-Temperatur um etwa 15 K.⁴ Mit verschobener Néel-Temperatur resultiert zugleich eine veränderte Form der $R(T)$ -Kurve. Über die Auswertung der Widerstandsänderung bei konstanter Temperatur ließe sich daraus eine Dehnungsempfindlichkeit ermitteln. In den beschriebenen Arbeiten wird dieser Zusammenhang jedoch nicht untersucht, und aus der normierten Darstellung der Widerstandsverläufe in den genannten Arbeiten lässt sich keine quantitative Aussage über die Piezoresistivität ableiten. In einem Patent von Niwa [Niw14] wird ohne einen konkreten Literaturverweis ein k-Faktor von 26 bis 28 für Chrom-Volumenkörper als bekannt beschrieben.

⁴Eine Regressionsgerade durch die Daten von Williams und Street [WS81b] und die Annahme eines E-Moduls von 279 GPa liefert eine Änderung der Néel-Temperatur von 5,5 K pro Promille Dehnung.

Yamadera und Taga beschreiben in zwei Artikeln [YT89] [YT91] und einem zugehörigen Patent [Yam+91] gesputterte Dünnschichten aus Cr-O-Si mit hohem Sauerstoffanteil von etwa 10 at-% bis 30 at-% und Siliciumanteil von meist weniger als 15 at-%. Die Autoren stellen fest, dass insbesondere mit geringem Siliciumanteil unerwartet hohe k -Faktoren von bis zu 10 auftreten. Zudem lässt sich der TKR auf einen kleinen Wert von 8 ppm/K einstellen und die Schicht lässt sich durch eine Temperung bei 300 °C in Luft gut stabilisieren. Die Ursache des für ein Metall untypisch hohen k -Faktors wird nicht diskutiert.

Ergebnisse zu piezoresistiven Chrom-basierten Dünnschichten stammen aus einigen wissenschaftlichen Veröffentlichungen einer Forschungsgruppe im japanischen *Research Institute for Electromagnetic Materials* um Eiji Niwa. Der Fokus liegt dabei auf verschiedenen technischen Anwendungen, wie der Positionsbestimmung einer x-y-Mikroplattform [Azu+12] [Pen+14], Drehmomentsensoren für Roboter [Kur+13], Kraftvektor-Sensoren [Niw+16], sowie der Druckmessung in Wasserstoffatmosphäre [NM18]. In einigen der Veröffentlichungen ist die Schichterzeugung kurz beschrieben: Es wird mittels RF-Magnetron von einem Chrom-Target gesputtert, dabei wird ein Prozessgas von 0,03 % bis 0,06 % N₂ in Ar verwendet [Niw+16] [NM18], das Substrat wird bei Raumtemperatur gehalten. Die Autoren geben die Eigenschaften lediglich stichpunktartig an: erhöhte Dehnungsempfindlichkeit (k bis etwa 15), sehr gute Stabilität bei hohen Temperaturen bis 200 °C und einen deutlich geringeren TKR als bei Halbleiter-Dehnungsmesselementen [Ada+19]. Messdaten zu Temperaturverläufen der Eigenschaften sind nicht dargestellt, auch hier werden die Ursachen der hohen k -Faktoren nicht erläutert. Es existieren jedoch zahlreiche Patente der Niwa-Gruppe, in denen weitergehende Darstellungen enthalten sind. Die Patente sind ausschließlich in Japan angemeldet, daher stützen sich die folgenden Ausführungen auf maschinelle Übersetzungen, die das japanische Patentamt zur Verfügung stellt.

Im ältesten dieser Patente werden chromreiche Legierungen beschrieben, die eines oder mehrere Elemente aus einer großen Auswahl von 48 Legierungselementen enthalten [MNS97]. Erzeugt werden sie durch Sputtern oder thermische Verdampfung. In der ausführlichen Darstellung wird darauf verwiesen, dass der k -Faktor für Chrom-Volumenkörper 26 bis 28 betrage, dann werden einige Messwerte angegeben: Reine Cr-Dünnschichten liegen bei $k = 15$ mit einem stark negativen TKR von -600 ppm/K bei Raumtemperatur. Es wird beschrieben, dass der $R(T)$ -Verlauf unterhalb der Raumtemperatur ein Maximum und oberhalb ein Minimum besitzt. Durch eine Verschiebung der Néel-Temperatur in den Legierungen soll dieser Verlauf bei weiterhin hohem k -Faktor beeinflusst werden. In Tabellen werden die Kennwerte zahlreicher chrombasierter Legierungen angegeben. Es ergeben sich k -Faktoren zwischen 3,5 (Cr_{0,951}Mo_{0,049}) und 13,1 (Cr_{0,98}C_{0,02}) mit betragsmäßig geringen TKR (0 °C bis 50 °C), die je nach Legierung verschiedene Werte im Bereich von ± 100 ppm/K um Null erreichen. Es wird zudem gezeigt, wie sich der k -Faktor und der TKR mit steigender Konzentration der Dotierungselemente entwickeln: Der k -Faktor fällt beginnend bei 15 in einer flacher werdenden Kurve, wobei sich der genaue Verlauf abhängig vom Legierungselement unterscheidet. Der TKR beginnt bei negativen Werten, steigt in flacher werdenden Kurven an und zeigt stets einen Nulldurchgang.

Ein weiteres Patent geht von den Cr-N-Schichten des ersten Patents aus und beschreibt $\text{Cr}_{1-x-y}\text{N}_x\text{M}_y$ [NSM98], wobei M für eines oder mehrere weitere Legierungselemente steht. Wiederum ist das Ziel ein hoher k-Faktor bei auf Null angepasstem TKR. Es wird beschrieben, dass der zunächst beobachtete negative TKR der reinen Cr-Schicht mit dem Restgas der Beschichtungskammer zusammenhängt und mit reduzierter Verunreinigung ein positiver TKR entsteht. Für $\text{Cr}_{1-x}\text{N}_x$ -Schichten ist der Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt und dem TKR beschrieben: Der zunächst positive TKR erreicht bei etwa 4 at-% Stickstoff einen Wert von Null und wird danach negativ. Nach einem Minimum bei 10 at-% Stickstoff steigt der TKR wieder. Für Proben verschiedener Legierungen, die nach der Beschichtung zunächst einen negativen TKR aufweisen, ist dargestellt, wie verschiedene Temperungen diesen in positive Richtung verschieben.

Die zwei oben beschriebenen Patente wurden in den Jahren 1995 und 1997 eingereicht. Aus der Folgezeit gibt es vor allem Patente, die Anwendungen mit Cr-N-Schichten beschreiben, darunter ein taktile Sensor [Kan+02], ein kompakter Kraftaufnehmer [Kan+14] und ein membranloser Drucksensor [Niw18a]. Ein weiteres Patent [Niw14] beschreibt den Aufbau von Dünnschicht-Dehnungsmessstreifen mit Chromschichten. Darin wird auch die Richtungsabhängigkeit der Dehnungsempfindlichkeit diskutiert. Im Unterschied zu üblichen Metallschichten ist die Widerstandsänderung bei Dehnung in Querrichtung ähnlich groß wie in Längsdehnung: Bei einer Schicht mit $k_L = 9$ ist $k_T = 7,8$.

Weitere Patente mit detaillierten Ergebnissen zur Schicht wurden in den Jahren 2016 und 2017 angemeldet und 2018 offengelegt. Hier werden erstmals Temperaturverläufe der k-Faktoren dargestellt.

In [Niw18d] werden reine Chromschichten mit einem TKR von bis zu 2000 ppm/K beschrieben. Es werden Messergebnisse einer bis 500 °C für 30 min an Luft getemperten Probe gezeigt. Der $R(T)$ -Verlauf von 20 °C bis 500 °C ist nichtlinear: Die durchgehend positive Steigung wird kleiner bis etwa 170 °C und wächst anschließend wieder. Der $k(T)$ -Verlauf zeigt große Änderungen: Von etwa 11 bei -50 °C steigt er auf ein Maximum von 14 bei 100 °C, fällt bis 250 °C auf etwa die Hälfte und nähert sich bis zur Maximaltemperatur von 450 °C asymptotisch einem Wert von 3. Die Widerstandsdrift liegt für Temperaturen bis 400 °C innerhalb von $\pm 0,02\%$ pro 30 min (d. h. ± 400 ppm/h) oder besser, bei 450 °C jedoch mit $-0,2\%$ pro 30 min erheblich stärker negativ.

Das Hochtemperaturverhalten der Chromlegierungen Cr-Mn und Cr-Al wird in einem weiteren Patent dargelegt [Niw18b]. Abbildung 2.11 zeigt die Widerstands- und k-Faktor-Verläufe für reines Cr und für Cr-Mn. Bei reinem Cr fällt der k-Faktor oberhalb von 100 °C steil ab, bei den Legierungen ist das nicht der Fall. Der $k(T)$ -Verlauf von Cr-Mn (3 at-% Mn) zeigt einen zwischen -50 °C und 150 °C fast konstanten k-Faktor von etwa 5, danach steigt dieser zunehmend steil bis auf ein Maximum von 12 bei 400 °C. Für Cr-Al (14,1 at-% Al) wird ein geringfügig steigender k-Faktor gezeigt, der bei -50 °C etwa 6 beträgt und bei 400 °C sein Maximum von 8 erreicht. Die Widerstandsverläufe der beiden Schichten zeigen die bekannte Änderung der Krümmung mit gegenüber reinem Chrom deutlich erhöhten Néel-Temperaturen. Der Verlauf ist bei Cr-Al jedoch deutlich in die Breite gezogen, der Abstand zwischen dem Widerstandsmaximum und dem Minimum

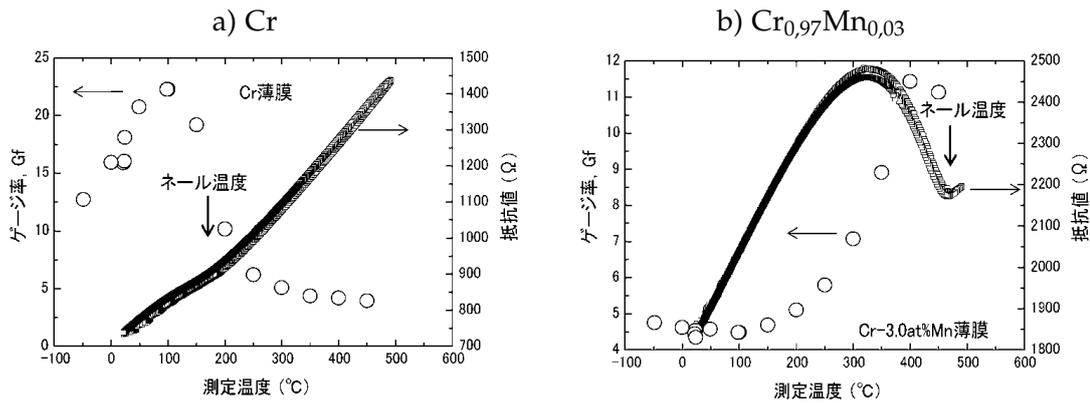


Abbildung 2.11: Hochtemperaturverhalten nach [Niw18b]: a) Cr-Dünnschicht, b) CrMn-Dünnschicht. Dargestellt sind jeweils über der Temperatur der k-Faktor (Gf) als einzelne Messpunkte sowie der Widerstand als nah beieinanderliegende Punkte.

der Widerstandsableitung beträgt etwa 380 K. Dieser Abstand beträgt bei der Cr-Mn-Probe ca. 100 K; bei einer nichtlegierten Chromschicht mit Sauerstoffverunreinigung [MNS97] ca. 120 K. Die Widerstandsdrift verhält sich ebenso wie bei der reinen Cr-Schicht des vorhergehenden Patents.

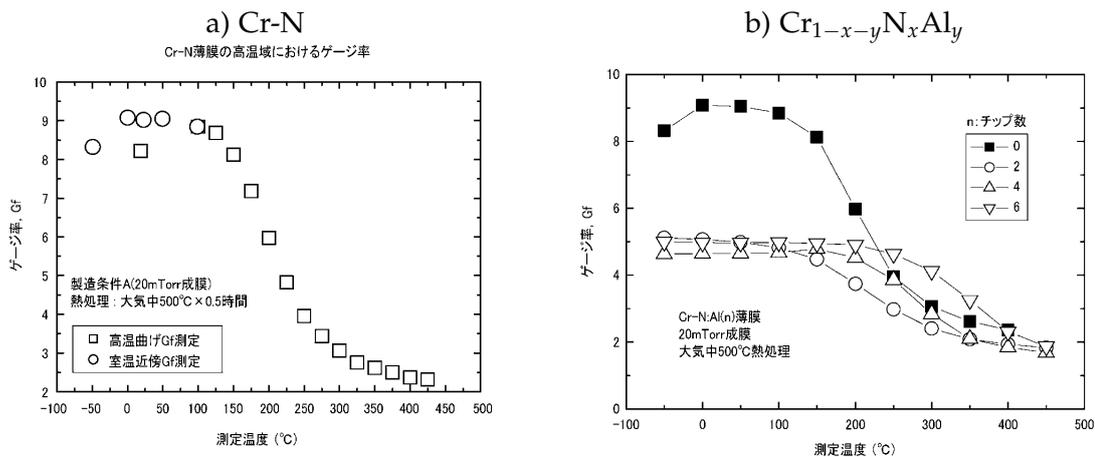


Abbildung 2.12: Verhalten von k-Faktoren (Gf) über der Temperatur nach [Niw18c]: a) Cr-N-Dünnschicht, b) Cr-N-Al-Dünnschicht – die Zahlen in der Legende geben an, wie viele Al-Chips ins Cr-Sputtertarget eingesetzt wurden.

Das darauffolgende Patent [Niw18c] enthält eine weitere Anpassung der Schicht: Es wird durch einen reaktiven Sputterprozess eine Cr-N-Al-Schicht hergestellt. Durch die Variation des Al-Gehalts wird der $k(T)$ -Verlauf beeinflusst, mit dem Ziel eines konstanten k-Faktors in einem möglichst großen Temperaturbereich. Abbildung 2.12 zeigt die k-Faktor-Verläufe von Cr-N und Cr-N-Al. Im Ergebnis wird gegenüber dem deutlichen k-Faktor-Maximum von 9 bei etwa 100 °C der Cr-N-Schicht bereits mit einem geringen Al-Gehalt ein flacherer Verlauf erreicht, der bei $k = 5$ beginnt und leicht fällt. Mit steigendem Al-Gehalt ändert sich der Grundwert des k-Faktors kaum, die Kurve wird

jedoch nochmals flacher und k fällt erst bei höheren Temperaturen ab. In hier nicht abgebildeten Messungen an Materialien mit noch weiter erhöhtem Al-Gehalt steigt der Startwert des k -Faktors wieder bis auf 8 an, zeigt jedoch einen mit der Temperatur fallenden Verlauf. Die Widerstandsverläufe aller Proben zeigen sich ändernde Steigungen. Die meist anhand des $R(T)$ -Minimums ermittelte Néel-Temperatur steigt von 150 °C auf maximal 500 °C. Eine detaillierte Messung der Widerstandsdrift der Schicht mit dem höchsten Al-Gehalt ergibt nach einer Temperung für 30 min bei 700 °C an Luft einen Wert von 0,8 ppm/h bei 250 °C. Es werden zusätzlich Ergebnisse einer Cr-N-Mn-Schicht gezeigt, deren k -Faktor bei Raumtemperatur etwa 3,5 beträgt und bis auf ein Maximum von 6,5 bei 300 °C steigt.

Zusammenfassend ist die Piezoresistivität von reinem Chrom und chrombasierten Schichten in der Literatur teilweise dokumentiert, allerdings nicht breit diskutiert. Indirekte, meist qualitative Hinweise gehen aus einigen Arbeiten an Chrom-Volumenkörpern hervor. Alle gefundenen Ergebnisse, in denen explizit k -Faktoren berichtet werden, stammen hingegen aus japanischen Patenten sowie einigen Artikeln der Gruppe um Eiji Niwa. Die k -Faktoren liegen, je nach Zusammensetzung, etwa zwischen 5 und 23 und zeigen starke, nichtlineare Temperaturabhängigkeiten. Die ebenfalls nichtlinearen Widerstands-Temperatur-Verläufe zeigen flacher verlaufende Segmente bis hin zu zweimalig wechselndem Vorzeichen der Steigung. In den zitierten Patenten wird dargestellt, wie die anhand von $R(T)$ ermittelte Néel-Temperatur durch die Schichtzusammensetzung beeinflusst wird und wie sich zugleich $k(T)$ ändert.

2.5 Granulare Metalle

Im Allgemeinen liegen die spezifischen Widerstände granularer Metalle um einige Größenordnungen über denen metallischer Materialien. Ihr TKR ist durch den Metallgehalt, die Partikelgeometrie und weitere Größen einstellbar. Viele Cermets besitzen erhöhte k -Faktoren. Grund für diese Eigenschaften sind die auftretenden Leitungsmechanismen: Das Tunneln von Ladungsträgern zwischen Metallpartikeln bestimmt den Ladungsträgertransport. Bei sehr kleinen Partikeln mit geringer elektrischer Kapazität spielt zudem das Phänomen der Coulomb-Blockade eine Rolle.

2.5.1 Metall-Nanopartikel-Schichten

Mit chemischen Methoden können aus einer Lösung Nanopartikel-Schichten erzeugt werden. Herrmann et al. [Her+07] beschreiben Gold-Nanopartikel, die durch organische Liganden verbunden sind. Sie erreichen k -Faktoren von 50 bis 200 und zeigen im Dehnungsbereich bis 0,7 % einen exponentiellen Widerstandsanstieg. Die Goldpartikel von Vossmeier et al. [Vos+08] hingegen zeigen bei Dehnungen bis 3 % einen annähernd linearen Anstieg mit einem k -Faktor von 17.

2.5.2 Metall-Kohlenstoff-Schichten

Im Fall von Metall-Kohlenstoff-Schichten sind meist sphärische bis kolumnare Metallpartikel von Kohlenstoff umgeben. Der Kohlenstoff kann amorph oder teilkristallin sein, mit sp^2 -hybridisierten graphitischen oder sp^3 -hybridisierten diamantartigen Bereichen. Bereits für reine Kohlenstoffschichten sind aufgrund der Leitfähigkeit der sp^2 -Bereiche und der isolierenden Eigenschaften der sp^3 -Bereiche hohe k-Faktoren beschrieben [Tib+07b]. Gesputtert oder mittels CVD erzeugt erreichen sie je nach Prozessbedingungen stark unterschiedliche k-Faktoren von 26 bis knapp 1000 [Tib+06] [Pet+12] und besitzen dabei sehr hohe spezifische Widerstände von bis zu $2 \times 10^8 \Omega m$.

Durch eingebrachte Metallpartikel werden die Schichteigenschaften besser kontrollierbar, insbesondere lässt sich der TKR von den zunächst stark negativen Werten auf Null anpassen [Kop+09]. Werden Metalle wie Nickel [Kop+09], Wolfram [Ohn+11], Niob [Gre+19], Palladium, Platin, Eisen und Chrom [Sch+18] hinzugefügt, werden spezifische Widerstände von $1 \times 10^{-2} \Omega m$ und weniger erreicht. k-Faktoren liegen zwischen metallischen Werten von 2 und etwa 50. Zudem lässt sich der TKR anpassen: Für geringe Metallgehalte ist der TKR stark negativ, mit zunehmendem Metallgehalt besitzt er einen Nulldurchgang und erreicht positive Werte. Es werden unterschiedliche Partikelgeometrien erzeugt: Abhängig von den Wachstumsbedingungen ergeben sich irregulär geformte, bisweilen auch sphärische oder kolumnare Partikel.

Die elektrischen Eigenschaften von Metall-Kohlenstoff-Schichten sind oft nur eingeschränkt stabil. Ihr Widerstand ändert sich deutlich, wenn sie hohen Temperaturen ausgesetzt werden oder länger gelagert werden, da Partikel mancher Metalle in einer Kohlenstoffumgebung mobil sind [BRA98]. Bei erhöhten Temperaturen kann Kohlenstoff mit dem Sauerstoff der umgebenden Luft zu CO_2 reagieren, sodass durch den Kohlenstoffverlust die Schichteigenschaften drastisch verändert werden. Mit geeigneter Metallkomponente, insbesondere CrNi-Legierungen [Cer+16], lassen sich jedoch stabile Schichten erzeugen.

Des Weiteren lassen sich durch Verwendung anderer Matrixmaterialien als Kohlenstoff beständige Schichten erzeugen. Wird eine inerte Keramik zusammen mit einem Metall von geringer Oxidationsneigung verwendet, sind die Schichten auch bei hohen Temperaturen stabil. Sie werden im Folgenden beschrieben.

Keramik-Metall-Komposite, sogenannte *Cermets*, bilden bei geringem Metallgehalt ebenfalls separierte Metallpartikel, die in eine isolierende keramische Umgebung eingebettet sind. Sie gehören damit ebenfalls zu den granularen Metallen.

2.5.3 Nanocermets

Der Begriff der Cermets beschreibt Kompositmaterialien aus Keramik und Metall. Wie in Abb. 2.13 a)–c) dargestellt, bestehen Cermets, abhängig vom Gehalt der Bestandteile, aus a) einer metallischen Matrix mit eingelagerten Keramikpartikeln, b) ineinanderliegenden skelettartigen Strukturen aus Keramik und Metall oder c) einer keramischen Matrix mit eingelagerten Metallpartikeln. In den ersten beiden Varianten dominiert die elektrische

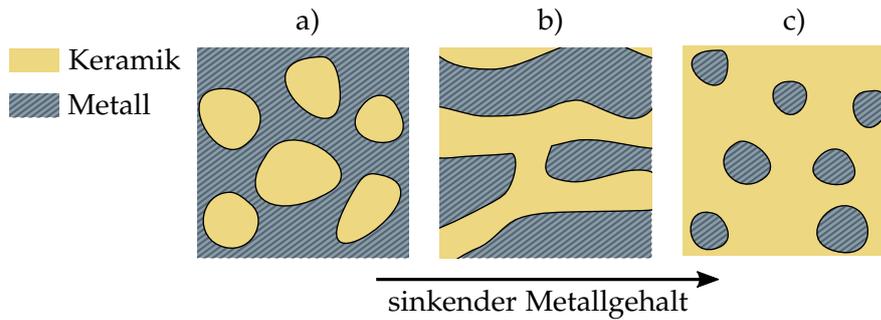


Abbildung 2.13: Schematisch dargestellte Strukturtypen von Cermets: a) metallreich, b) Übergangsbereich, c) keramikreich.

Leitfähigkeit des Metalls; die Keramikkomponente beeinflusst hier in erster Linie die mechanischen Eigenschaften. Für die vorliegende Arbeit ist die metallarme Variante c) von Interesse, in der das Cermet zu den granularen Metallen gehört. Die Metallpartikel liegen voneinander separiert vor, die Leitfähigkeit erfolgt durch Tunnel-Effekte. Haben die Metallpartikel in solchen Schichten eine Größe zwischen 1 nm und 1 μm , wird von einem Nanocermet gesprochen. Nanocermets sind für höhere k -Faktoren von Interesse, da die im nächsten Abschnitt dargestellten Leitungsmechanismen zu hohen Widerstands-Dehnungs-Effekten führen können.

Beispiele für Nanocermets sind gesputterte Dünnschichten aus SiO , SiO_2 , oder Al_2O_3 in Verbindung mit verschiedenen Metallen. Ihr spezifischer elektrischer Widerstand sowie TKR sind vielfach untersucht [Hen+69; Mor72; Ber+85; Ich+04]. In einigen Fällen wird zudem die oft erhöhte Dehnungsempfindlichkeit des elektrischen Widerstandes charakterisiert [BPP92; Raj+93].

Aus Arbeiten von Uhlig et al. [Uhl+13a] und Schmid-Engel et al. [Sch+14] liegen bereits Ergebnisse für Cermet-Schichten aus Platin und Siliciumdioxid ($\text{Pt}:\text{SiO}_2$) vor. Es werden Dehnungsempfindlichkeiten von bis zu $k = 18$ erreicht, der TKR liegt zwischen -2000 ppm/K und -600 ppm/K. Dabei erwiesen sich die Schichten als beständig gegenüber hohen Temperaturen (bis 300 °C an Luft, sowie 600 °C im Vakuum. Rende [Ren14] beschreibt in gleicher Weise erzeugte $\text{Ni}:\text{SiO}_2$ -Schichten. Mit geringen Ni-Gehalten liegen die k -Faktoren bei 8 bis 11, die TKR sind negativ. Der Ni-Gehalt von 25 at-% stellt eine Grenze dar: Der k -Faktor beträgt 11 und der TKR ist bereits leicht positiv (240 ppm/K). Mit 29 at-% Ni fällt der k -Faktor auf 2.

Aus der Forschung ist eine Vielzahl weiterer piezoresistiver Cermets bekannt. Als Keramikkomponenten werden meist SiO , SiO_2 oder Al_2O_3 verwendet. In der späteren Ergebnisdiskussion in Abschnitt 7.1 werden einige Cermets aus der Literatur mit den in dieser Arbeit erzeugten Cermet-Schichten verglichen.

2.5.4 Leitungsmechanismen granularer Metalle

Abhängig von der Mikrostruktur, insbesondere der Metallphase, können verschiedene Leitungsmechanismen auftreten.

Für den Fall eines granularen Metalls kommen verschiedene thermisch aktivierte Leitfähigkeitsmechanismen in Frage. Allgemein besitzen sie die Form

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- (T_0/T)^p \right] , \quad (2.11)$$

mit der Hochtemperaturleitfähigkeit σ_0 , einer charakteristischen Temperatur T_0 und dem Exponenten p . Abhängig vom Leitungsmechanismus besitzt p unterschiedliche Werte: $p = 1$ für thermisch aktiviertes Arrhenius-Verhalten [Bel+07], $p = 1/2$ für Variable Range Hopping nach Efros und Shklovskii [ES75], $p = 1/3$ bei niedrigen Temperaturen und Schichten mit ungeordneten Partikeln [HC77].

2.5.5 Piezoresistivität granularer Metalle

Einen Überblick über Transportgleichungen in granularen Metallen liefern Beloborodov et al. [Bel+07] für verschiedene Regimes, abhängig von Kopplung und Temperatur. Huth [Hut10] leitet daraus die k -Faktoren granularer Metalle her; ein Teil der Ergebnisse wird im Folgenden dargestellt. Abhängig von der Stärke der Partikelkopplung wird das VRH-Regime (variable range hopping), das Arrhenius-Regime sowie der Fall starker Kopplung betrachtet. VRH-Verhalten tritt bei niedrigen Temperaturen auf, bei höheren Temperaturen wird vielfach ein Übergang zum Arrhenius-Regime beobachtet, beispielsweise in verschiedenen Cermets (co-gesputtertes Au-SiO₂ [MS67]) und anderen Nanopartikel-Schichten [Tra+05]. Der Fall starker Kopplung entspricht einer metallischen Leitfähigkeit im Sinne eines endlichen Widerstandes bei $T = 0$ K.

Die Tunnelkopplung zwischen Partikeln wird ausgedrückt durch die dimensionslose Größe g , die in Einheiten des quantisierten Leitwerts $2e^2/h \approx 7,75 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ angegeben wird.

Arrhenius-Transportgleichung

Die Transportgleichung für das einfach thermisch aktivierte Verhalten ist

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(-(\Delta_M/k_B T) \right) , \quad (2.12)$$

mit der Mott-Energielücke Δ_M . Abhängig von der Kopplung des Systems gz , mit der Anzahl der nächsten Nachbarn z der Partikel, werden zwei Fälle unterschieden. Im Fall A) mit $gz \leq 1$ gilt

$$\Delta_M = E_C - \frac{2gz}{\pi} E_{eh} \ln 2 \approx E_C - 0,44 gz E_{eh} , \quad (2.13)$$

mit der Coulomb-Energie E_C und der Energie der Elektron-Loch-Anregung E_{eh} , für die $E_{eh} = 2E_C$ gilt, wenn nur Coulomb-Interaktionen kurzer Reichweite berücksichtigt werden.

Für den Fall B) mit $gz \approx 1$ gilt:

$$\Delta_M \approx E_C \exp(-\pi gz). \quad (2.14)$$

Zur Auswertung dieser Gleichungen mit Experimenten ist ein Ausdruck für g erforderlich. Huth wählt den Ansatz

$$g = g'_0 \exp(-2s/\lambda), \quad (2.15)$$

mit der Partikelseparation s , der materialabhängigen Größe g'_0 und der Abklingkonstante λ der Wellenfunktion.

Aufgrund der endlichen Größe der Metallpartikel, also einer begrenzten elektrischen Kapazität C , ergibt sich als Barriere für den Ladungsträgerübergang die Coulomb-Energie $E_C = e^2/2C$ mit der Elementarladung e . Für sphärische Metallpartikel wird verwendet:

$$C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r D, \quad (2.16)$$

mit der Dielektrizitätskonstante des Vakuums ϵ_0 , der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r und dem Partikeldurchmesser D .

Werden die Ausdrücke in Gl. 2.12 eingesetzt, lässt sich der Leitwert in Abhängigkeit von s ausdrücken. Daraus können durch Differentiation die Ausdrücke für den k-Faktor gefunden werden:

$$k = \frac{\Delta\rho/\rho}{\Delta s/s} = -\frac{\Delta\sigma/\sigma}{\Delta s/s}. \quad (2.17)$$

Es ergeben sich:

$$k(s) = \frac{8 \ln 2}{\pi} \frac{E_C z g'_0}{\lambda k_B T} \cdot s \cdot \exp\left(\frac{-2s}{\lambda}\right), \text{ für } gz \ll 1 \quad (2.18)$$

$$k(s) = \frac{4\pi E_C z g'_0}{\lambda k_B T} \cdot s \cdot \exp\left(\frac{-2s}{\lambda}\right) \cdot \exp\left[-\pi z g'_0 \exp\left(\frac{-2s}{\lambda}\right)\right], \text{ für } gz \approx 1 \quad (2.19)$$

Mit diesen Ausdrücken ergibt sich ein k-Faktor-Maximum in s . Der analytische Verlauf, der für einen Tunnelübergang gilt, wird im späteren Verlauf der vorliegenden Arbeit gezeigt. Zum Vergleich wird das Widerstandsgesetz (aus Gln. (2.12)–(2.15)) in Modellbetrachtungen auf granulare Systeme angewendet und numerisch ausgewertet, um beispielsweise den Einfluss variierender Partikelgrößen und -abstände zu zeigen.

2.5.6 Empirisches Widerstandsgesetz

In der anwendungsorientierten Literatur wird mitunter ein vereinfachtes empirisches Widerstandsgesetz zugrunde gelegt, um die Piezoresistivität zu diskutieren [Her+07; Vos+08; Jia+15]. Es stellt ebenfalls ein thermisch aktiviertes Verhalten von Arrhenius-Form

dar:

$$R = R_0 \exp(\beta s + E_A / (k_B T)) , \quad (2.20)$$

mit der Abklingkonstante β der Tunnelkopplung, dem Tunnelabstand s und einer Aktivierungsenergie E_A , die von der Coulombenergie abhängt und ihr im einfachsten Fall, dass es keine weitere maßgeblichen Barrieren gibt, entspricht. Die Widerstandsänderung ist damit

$$\Delta R / R = \exp(\beta \Delta s + \Delta E_A / (k_B T)) - 1 , \quad (2.21)$$

mit der Änderung des Tunnelabstands Δs und der Änderung der Aktivierungsenergie ΔE_A . Der k-Faktor kann nun über den Zusammenhang $\Delta s = f(\epsilon_s)$ beschrieben werden, mit der Dehnung des Tunnelabstands ϵ_s .

Für den k-Faktor gemäß Gl. (2.3) folgt mit den Gln. (2.21) und (2.23):

$$k = \frac{1}{\epsilon} \cdot [\exp(\epsilon_s s \beta + \Delta E_A / (k_B T)) - 1] . \quad (2.22)$$

Wird die Abhängigkeit von E_A von s vernachlässigt, ergibt sich aus Gl. (2.20) der einfache Zusammenhang $k = \beta s$ [Jia+15].

Für homogenes mechanisches Verhalten des Materials gilt $\epsilon = \epsilon_s$. Unterscheidet sich das elastische Verhalten von Partikeln und Matrix, sind neben den E-Moduln die geometrischen Bedingungen zu berücksichtigen, wie im folgenden Abschnitt zur Dehnungsüberhöhung dargestellt ist.

Dehnungsüberhöhung Δs hängt neben der Dehnung auch von den mechanischen Eigenschaften von Keramikmatrix und Metallpartikel ab. Unter der Annahme, dass die äußere Dehnung auf mechanisch in Reihe geschaltete keramische und metallene Bereiche der Länge s und D mit den E-Moduln E_s und E_D wirkt und insgesamt $\Delta(s + D) / (s + D) = \epsilon$ gilt, sowie die gleiche mechanische Spannung $\sigma = \epsilon_s \cdot s = \epsilon \cdot (s + D)$ wirkt, ergibt sich

$$\Delta s / s = \epsilon_s = \epsilon \cdot \frac{s + D}{s + D \cdot E_s / E_D} . \quad (2.23)$$

Für $E_s = E_D$ ist damit $\epsilon_s = \epsilon$, für kleinere E_s gibt es mit $\epsilon_s > \epsilon$ eine Dehnungsüberhöhung des Tunnelabstands. In gleicher Weise kann bei umgekehrten Verhältnissen eine reduzierte Dehnung des Tunnelabstands und eine erhöhte Dehnung der Metallpartikel auftreten.

Parameterermittlung Die Ermittlung von $\Delta E_A = E_C(s + \Delta s) - E_C(s)$ erfolgt mithilfe der im nächsten Abschnitt beschriebenen Gln. (2.25) und (2.26) in Abhängigkeit von s und Δs . Die erforderlichen Materialparameter lassen sich aus den experimentellen Ergebnissen ableiten: Aus XRD- und TEM-Untersuchungen lassen sich ungefähre Partikelgrößen und Abstände ermitteln. Die Aktivierungsenergie lässt sich aus der Leitfähigkeitsänderung über der Temperatur bzw. dem TKR berechnen. Zur Überprüfung, ob sie der Coulomb-

Energie entspricht, kann anhand der Partikelgrößen und -abstände sowie Literaturwerten der Dielektrizitätskonstante eine Abschätzung vorgenommen werden. Auch die E-Moduln werden aus Literaturwerten der Materialien übernommen.

2.5.7 Kugelkapazität und Coulomb-Energie

Die Eigenkapazität einer einzelnen Kugel beträgt nach Duffin [Duf65, S. 105]

$$C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r r \quad (2.24)$$

mit dem Kugelradius r sowie der absoluten Permittivität ϵ_0 und der relativen Permittivität ϵ_r der Umgebung. Damit ergibt sich nach Beoborodov et al. [Bel+07] eine Coulomb-Ladungsenergie E_C als Energiebarriere für den Übertrag eines Elektrons zwischen zwei Metallpartikeln:

$$E_C = \frac{e^2}{2C} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (2.25)$$

mit der Elementarladung e .

Roy [Roy94, S. 35f] leitet die Kapazität zweier gleich großer Kugeln in bisphärischen Koordinaten her, Wasshuber [Was01, S. 129] gibt die Gleichung in kartesischen Koordinaten an:

$$C_{2K} = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r \sqrt{d^2 - r^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\sinh(n \arccos(d/r))} \quad (2.26)$$

mit dem Mittelpunktsabstand $2d$ ($2d > r$), d. h. ausgedrückt mittels des Separationsabstandes $d = r + s/2$ und $d/r = 1 + s/(2r)$.

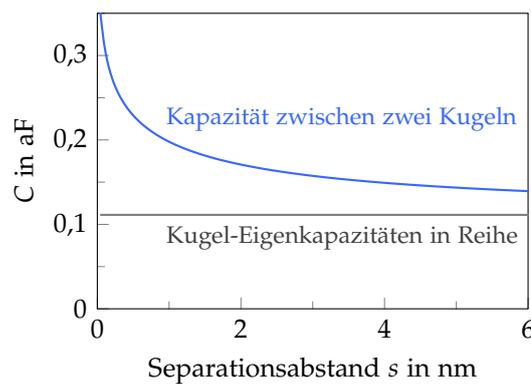


Abbildung 2.14: Kapazität zwischen zwei Kugeln in Abhängigkeit ihres Abstandes s (Oberfläche–Oberfläche). Zum Vergleich dargestellt ist der Wert einer Reihenschaltung der Eigenkapazität zweier Kugeln. Darstellung mit 2 nm Kugelradius und $\epsilon_r = 1$ reproduziert nach [Roy94].

Im Ergebnis zeigt Abb. 2.14 die Kapazität zwischen zwei Kugeln in Abhängigkeit ihres Abstandes und im Vergleich dazu die halbe Eigenkapazität einer Kugel. Die Reihenschaltung der Eigenkapazitäten zweier Einzelkugeln entspricht der halben Eigenkapazität einer

Kugel. Dieser Wert gilt nur für den Fall zweier unendlich weit voneinander entfernter Kugeln exakt. Entsprechend nähert sich die Kurve der Kapazität zwischen zwei Kugeln bei großen Separationsabständen asymptotisch diesem Wert. Da für die granularen Schichten der vorliegenden Arbeit Separationsabstände im Bereich weniger Nanometer erwartet werden, wird die vollständigen Gleichung für die Kapazität zweier Kugeln verwendet, da ihr Wert deutlich über der Näherung durch die Eigenkapazität liegt.

Die Lösung gilt für zwei Kugeln in einer dielektrischen Umgebung. Weitere Kugeln in der näheren Umgebung können durch Abschirmung die Kapazität beeinflussen. Um den Rechenaufwand gering zu halten, werden jedoch als Näherung jeweils nur zwei beteiligte Kugeln berücksichtigt.

Der Summenterm von Gl. (2.26) wird für den Bereich von $d/r = 1,02 \dots 20$ numerisch mit $n = 1 \dots 100$ berechnet; die Reihe ist hier im Rahmen der numerischen Genauigkeit längst konvergiert [Roy94, S. 40]. Aus den so ermittelten Werten wird eine Spline-Funktion erstellt, die im später beschriebenen numerischen Modell der Schichteigenschaften genutzt wird, um die Kapazitäten zu berechnen. Die verwendete Formel ist für die Kapazität zweier gleich großer Kugeln gültig. Aufgrund der erheblich komplizierteren Berechnung der Kapazität zweier verschieden großer Kugeln wird jedoch die einfache Näherung verwendet. Dafür wird der Mittelwert der beiden Kugelradien verwendet.

Die Energiebarriere E_C für den Übergang eines Ladungsträgers von einer Metallkugel auf die nächste nach Gl. (2.25) kann mithilfe der Kapazität C_{2K} nach Gl. (2.26) ermittelt werden; sie hängt damit ab von Kugelradius und -abstand.

Diskrete Energieniveaus

Bei kleinen Partikeln und tiefen Temperaturen spielt die begrenzte Zahl der diskreten Energieniveaus eine Rolle. Das mittlere Energieintervall $\Delta\epsilon$ in einem Partikel ist nach Beloborodov [Bel+07, S. 3] umgekehrt proportional zu Partikelvolumen und Zustandsdichte an der Fermi-Energie. Demnach entspricht für Partikel von einigen Nanometern Größe das Energieintervall typischerweise einigen Kelvin, d. h. etwa einigen 0,1 meV. Als Beispiel ist für einen Al-Partikel von 10 nm Durchmesser einen Wert von etwa 1 K ($\Delta\epsilon \approx 0,09$ meV) angegeben. Ein Au-Partikel mit 4 nm Durchmesser liegt bei $\Delta\epsilon \approx 2$ meV [KMJ15, S. 547]. Bei Raumtemperatur mit einer thermischen Anregung von 25 meV kann die Quantisierung daher vernachlässigt werden.

2.6 Drucksensoren

Kommerziell verfügbare Drucksensoren bestehen meist aus einer topfförmigen Messzelle, deren Geometrie eine Druckmessplatte (Membran) beinhaltet. Drei grundlegende Typen, die sich in der Art des dehnungssensitiven Materials unterscheiden, sind [GG09]:

- Dickschicht-Drucksensoren: Die Sensorschicht wird als Paste auf die Membran einer keramischen Messzelle mittels Siebdruck aufgetragen und ausgeheizt. Die Pasten enthalten verschiedene Metalle oder Oxide wie RuO_2 .

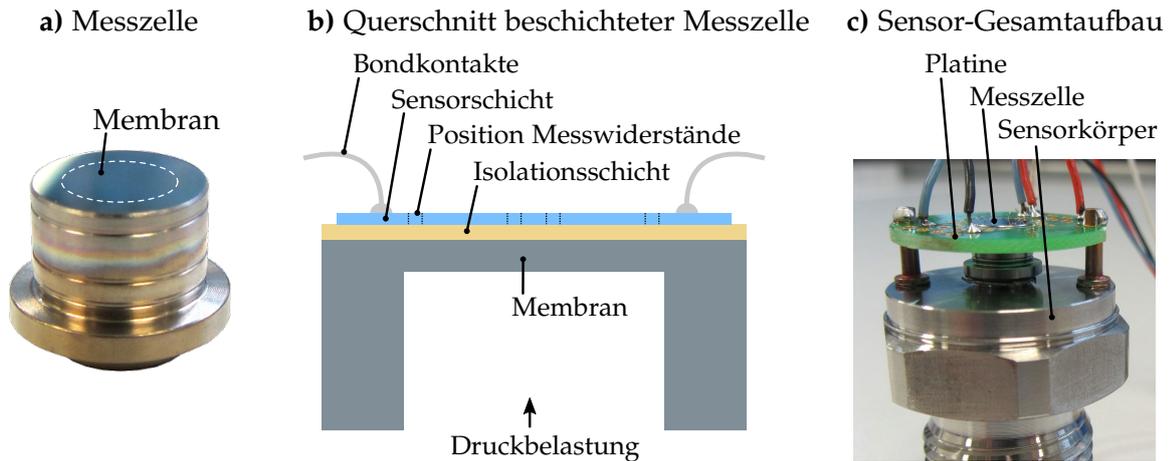


Abbildung 2.15: a) Foto einer Messzelle von WIKA, mit gestrichelter Linie markiert ist der Umriss der dünnen, kreisplattenförmigen Membran; b) Schemazeichnung der beschichteten Druckmesszelle im Querschnitt; c) Aufgebauter Dünnschicht-Drucksensor mit Messzelle, die auf den Grundkörper aufgeschweißt ist und über Bonddrähte mit einer Platine verbunden ist.

- Halbleiter-Drucksensoren: Sensorkörper und Membran werden vollständig in Siliciumtechnologie gefertigt; durch Dotierung werden piezoresistive Widerstände eingebracht.
- Dünnschicht-Drucksensoren: Die Membran einer stählernen Messzelle wird mit einer Isolationsschicht versehen, anschließend wird eine dehnungssensitive metallische Dünnschicht, typischerweise eine NiCr-Legierung mit $k \approx 2$, aufgebracht.

Die Bestandteile und der Aufbau eines Dünnschicht-Drucksensors sind in Abb. 2.15 gezeigt. In a) ist die topfförmige Messzelle dargestellt; das Schema in b) zeigt ihrem Querschnitt mit Isolationsschicht und Sensor-Dünnschicht. In c) ist der weitere Aufbau eines Sensors dargestellt, in dem die Messzelle auf einen Grundkörper geschweißt wird und über eine Platine die Kontaktierung erfolgt.

Ein Vorläufer der Dünnschicht-Drucksensoren sind Drucksensoren mit aufgeklebten Metallfolien-Dehnungsmessstreifen [TR14, S. 438 ff.]. Für dynamische Anwendungen gibt es zudem Drucksensoren mit piezoelektrischen Sensorelementen.

Dickschicht-Drucksensoren sind sehr korrosions- und temperaturbeständig. Gegenüber Sensoren mit metallischen Grundkörpern ist allerdings der Berstdruck der keramischen Zelle geringer. Anders als schweißbare Metallkörper erfordert der Einbau der keramischen Messzelle in ein Gehäuse zudem eine zusätzliche Dichtung [GG09, S. 16].

Halbleiter-Drucksensoren, häufig als piezoresistive Drucksensoren bezeichnet, besitzen entweder eine Messzelle, die einschließlich der elastischen Membran komplett in Silicium-Technologie gefertigt wird oder basieren auf einem stählernen Grundkörper, auf dessen Membran piezoresistive Silicium-Messelemente mit Glaslot fixiert werden. Aufgrund der hohen Sensitivität können diese Sensoren gut für die Messung geringer Drücke verwendet werden, insbesondere in Messbereichen von 0,1 bis 10 bar. Sie weisen jedoch vergleichsweise starke Temperaturabhängigkeiten auf.

Für Dünnschicht-Drucksensoren wird mittels PVD oder CVD – häufig mit Sputterverfahren – eine Sensorschicht aufgebracht und fotolithografisch strukturiert. Die aufgebauten Sensoren sind robust und langzeitstabil und können für hohe Drücke von mehreren 1000 bar ausgelegt werden. Ihre Herstellung erfordert jedoch eine aufwändige Anlagentechnik.

Weniger üblich sind piezoresistive Dünnschicht-Drucksensoren; hier existieren Beispiele mit Titanoxinitrid-Schichten mit $k \approx 5$ [MF86] sowie Nickel-Kohlenstoff-Schichten mit $k \approx 25$ [Gmb16b]. Zu dieser Gruppe gehören auch die in dieser Arbeit hergestellten Drucksensoren. Sie werden mit gesputterten Schichten hergestellt, deren k-Faktoren viel größer als 2 sind. Die Sensoren sollen die hohe Robustheit und Stabilität der herkömmlichen Dünnschicht-Drucksensoren mit einem erhöhten Sensorsignal verbinden, das die piezoresistiven Schichten liefern.

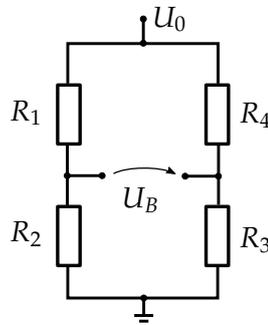


Abbildung 2.16: Elektrisches Schaltbild einer Wheatstone-Brücke.

Wheatstone-Brücke Um ein Sensorsignal in Form einer Spannung zu erhalten, werden vier Widerständen auf der Druckmesszelle, von denen zwei gedehnt und zwei gestaucht werden, zu einer Vollbrücke verschaltet. Abbildung 2.16 zeigt die elektrische Verschaltung einer Brücke mit der Versorgungsspannung U_0 . In einer abgestimmten Brücke mit vier gleichen Widerständen liegt die Brückenspannung U_B bei null. Werden R_1 und R_3 gestaucht sowie R_2 und R_4 gedehnt, wächst U_B . Der Wert ergibt sich, wie von Tränkler und Reindl [TR14, S. 437 f.] beschrieben, als

$$\Delta U_B / U_0 = 1/4 \cdot (\Delta R_1 / R_1 - \Delta R_2 / R_2 + \Delta R_3 / R_3 - \Delta R_4 / R_4). \quad (2.27)$$

Für gleiche Widerstände mit gleichem k-Faktor gemäß Gl. (2.4) resultiert bei einer Dehnung/Stauchung der Einzelwiderstände um ϵ das Sensorsignal

$$C = \Delta U_B / U_0 = k \cdot \epsilon. \quad (2.28)$$

Neben dem Sensorsignal existieren weitere Kennwerte, die das Verhalten von Drucksensoren detaillierter charakterisieren; sie sind im Folgenden beschrieben.

2.6.1 Kennwerte von Drucksensoren

Kommerziell verfügbare Druckmessumformer stellen unterschiedliche Ausgangssignale zur Verfügung, dazu gehören analoge in Form von Strömen oder Spannungen, sowie digitale, die aus einer integrierten Datenverarbeitung stammen. Diese Ausgangssignale sind das Ergebnis von Rohsignalen einer Messzelle, die analoge und digitale Fehlerkompensationen durchlaufen, beispielsweise Vorwiderstände zur TKc-Kompensation und Kennlinien zur Linearitätskorrektur.

In der vorliegenden Arbeit sind die Eigenschaften der Sensorschichten selbst von Interesse. Daher werden ausschließlich ihre Rohsignale betrachtet, die direkt an der Messbrücke ausgelesen werden.

Das ideale Signal ist eine hysteresefreie, proportional zum Druck ansteigende Brückenspannung U_B . Diese Idealgerade wird für die charakterisierten Sensoren durch die unbelastete und die voll belastete Brückenspannung definiert. Da die Änderung der Brückenspannung auch proportional zur Versorgungsspannung U_0 ist, wird sie auf diese bezogen angegeben; üblich ist die Maßeinheit $\text{mV V}^{-1} = \text{‰}$. Aus den Abweichungen von der Idealgeraden sowie aus der Differenz zwischen auftretenden Signalen werden die Fehler ermittelt. Hinzu kommen temperaturabhängige Änderungen der Empfindlichkeit und der Fehler. Die Messungen erfolgen in Druckzyklen mit schrittweiser Be- und Entlastung, angelehnt an die DIN EN 61298-2. Die untersuchten Größen sind, wie von Tränkler und Reindl [TR14, S. 450 ff.] beschrieben:

- Nullpunkt (NP): Brückenspannung bezogen auf die Versorgungsspannung im unbelasteten Zustand.
- Empfindlichkeit (C , auch: Ausgangsspanne): Brückenspannung bezogen auf die Versorgungsspannung der mit Nennlast belasteten Messzelle, abzüglich des Nullpunkts.
- Linearitätsfehler (auch: Nichtlinearität): maximale Abweichung der gemessenen $U_B(p)/U_0$ -Kennlinie von der Idealgeraden, bezogen auf die Empfindlichkeit C .
- Hysterese: maximale Differenz zwischen der $U_B(p)/U_0$ -Kennlinie steigenden Drucks und der Kennlinie fallenden Drucks, bezogen auf die Empfindlichkeit.
- Nichtwiederholbarkeit: relative Streuung der erreichten Empfindlichkeit in mehreren aufeinanderfolgenden Messungen.
- Rückkehrfehler: Abweichung der erreichten Nullpunkte nach aufeinanderfolgenden Belastungen, auf die Empfindlichkeit bezogen.

Für die technische Anwendung eines Sensors ist die Sensitivität für Drücke, beispielsweise in $\text{mV V}^{-1} \text{bar}^{-1}$ das Maß, um aus dem gemessenen Signal auf einen Druck zu schließen. Diese Größe hängt von der Gestaltung der Druckmembran ab und liefert keinen Aufschluss über die Eigenschaften der Sensorschicht, sie ist daher in dieser Arbeit nicht von Interesse.

Die maßgeblichen Temperaturfehler werden üblicherweise auf den Wert bei 20 °C bezogen, sie sind

- Temperaturkoeffizient des Nullpunktes (TK0): Änderung des Nullpunktes bezogen auf die Empfindlichkeit und die Temperaturdifferenz. Der TK0 hängt ab von den TKR-Differenzen der Brückenwiderstände.⁵
- Temperaturkoeffizient der Empfindlichkeit (TKC): Änderung der Empfindlichkeit bezogen auf den Ausgangswert der Empfindlichkeit. Der TKC ergibt sich aus dem TKk der Schicht, der thermisch bedingten scheinbaren Dehnung sowie dem Temperaturkoeffizienten TKE des E-Moduls der Messzelle, der typischerweise bei $-0,3$ bis $-0,4$ %/10 K liegt [TR14, S. 456].

Zusätzlich wird oft die Temperaturhysterese von Empfindlichkeit und Nullpunkt gemessen, also die entsprechenden Abweichungen beim mehrfachen Anfahren einer Temperaturstufe von niedrigen oder höheren Temperaturen kommend. Die Temperaturhysterese hängt jedoch stark von den thermischen Trägheiten des Messaufbaus und der Temperaturstabilisierung ab und ist daher nicht Gegenstand der Betrachtung.

In der Sensorfertigung gibt es verschiedene Möglichkeiten, von Null verschiedene TK0 und TKC zu kompensieren, beispielsweise durch geeignete Vorwiderstände. Elektronische Kompensation ermöglicht es darüber hinaus, mithilfe einer Kennlinie den reproduzierbaren Linearitätsfehler des Dehnungsverlaufs zu eliminieren. Mit zusätzlicher Temperaturmessung lassen sich überdies nichtlineare Verläufe von Nullpunkt und Empfindlichkeit kompensieren. Da der Fokus dieser Arbeit auf den Sensormaterialien selbst liegt, werden keine Kompensationsmaßnahmen angewandt.

2.6.2 Dehnungsfeld

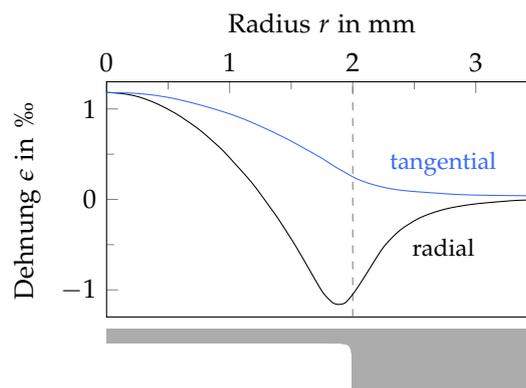


Abbildung 2.17: Verlauf der radialen und tangentialen Dehnung auf einer Membran von 2 mm Radius, die im unteren Bildbereich skizziert ist.

Abbildung 2.17 zeigt die Dehnungsverläufe in radialer und tangentialer Richtung an der Oberfläche einer Druckmesszelle. Dehnungsempfindliche Schichten erfahren

⁵Im Falle inhomogener Temperatur auf der Membran und damit Temperaturdifferenzen zwischen den Brückenwiderständen verursacht ihr TKR einen zusätzlichen Beitrag zum TK0 [TR14, S. 452].

entsprechend ihrer Position auf der Membran unterschiedliche Dehnungen in beiden Achsen. Im Zentrum sind beide Dehnungen in Betrag und Vorzeichen gleich. Zum Rand der Membran hin wechselt die radiale Dehnung das Vorzeichen, während die tangentielle lediglich betragsmäßig abnimmt. Aus den Verläufen ergibt sich die optimale Positionierung der dehnungsempfindlichen Widerstände zum Aufbau einer Messbrücke: die gedehnten Widerstände in beliebiger Orientierung im Zentrum der Membran; die gestauchten am Rand, in radialer Richtung verlaufend. Sind die Widerstände nur in einer Hauptrichtung dehnungsempfindlich, wird ihre Änderung betragsmäßig gleich sein. Sind sie auch auf Dehnung in Querrichtung empfindlich ($k_T > 0$), ist die Änderung der zentralen Widerstände höher, die der äußeren geringer.

2.6.3 Hochtemperatur-Drucksensoren

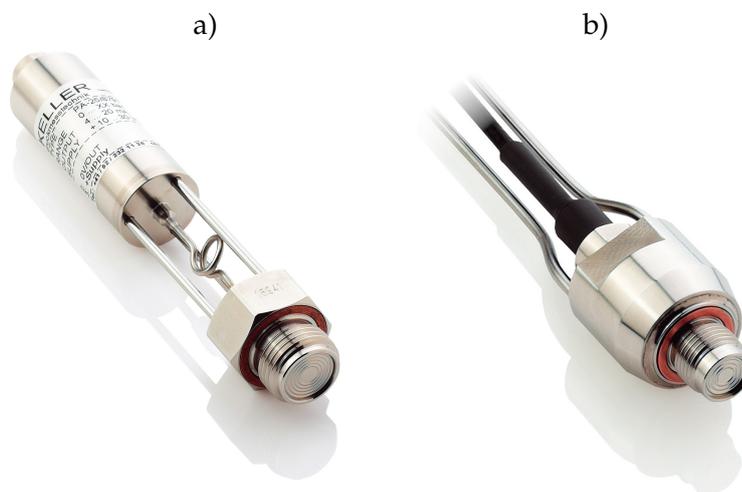


Abbildung 2.18: Druckaufnehmerkonstruktionen für hohe Temperaturen. a) thermisch entkoppelt durch Druckübertrag, b) aktiv gekühlt mit Kühlwasseranschluss.

Die meisten kommerziell verfügbare Drucksensoren sind für einen Temperaturbereich von bis zu 125 °C des Messmediums spezifiziert; zusätzlich existieren Varianten für höhere Temperaturen von etwa 200 °C. Für noch höhere Temperaturen werden aufwändigere Sensoraufbauten mit zusätzlichen Elementen verwendet. Dazu gehören Sensoren, die mit thermischer Entkopplung oder aktiver Kühlung der Messelemente arbeiten, siehe Abb. 2.18. Oft werden zur Entkopplung Druckmittler-Elemente mit nachgiebigen wellenförmigen Membranen eingesetzt, die über ein Öl den anliegenden Druck zur Messzelle übertragen. Dadurch kann eine Messung bei einer Temperatur des Messmediums von bis zu 400 °C ermöglicht werden.⁶

⁶Wika Datenblatt IN 00.06 - Druckmittler https://de-de.wika.de/upload/DS_IN0006_de_de_1327.pdf.

Ebenso gibt es Sensoren für dynamische Messungen mit hochtemperaturtauglichen, piezoelektrischen Messelementen, die sehr hohe Temperaturen von 700 °C erlauben.⁷ Sie werden beispielsweise für Messungen in Gasturbinen und Brennkammern eingesetzt.

Aufgrund der aufwändigen Konstruktion von Drucksensoren mit den beschriebenen Entkopplungslösungen ist es von Interesse, robuste Sensormaterialien zu finden, die möglichst hohe Umgebungstemperaturen aushalten. So kann der Aufwand für Entkopplungsmaßnahmen reduziert oder vermieden werden und wie bei Sensoren in niedrigeren Temperaturbereichen ein einfacher Aufbau aus einer Membran mit Sensorschicht verwendet werden.

⁷Beispiel: Kistler Hochtemperatur-Drucksensor Typ 6025A mit einkristallinem piezoelektrischem Messelement <https://www.kistler.com/en/product/type-6025a/>.

3 Methoden der Schichterzeugung und Charakterisierung

Im Folgenden werden die Schichtdeposition, die Strukturierung und die Charakterisierung mit verschiedenen Messaufbauten und Methoden der Analytik beschrieben. Bekannte Techniken werden dabei kurz erläutert. Die für die vorliegende Arbeit wesentlichen Probenlayouts und Messaufbauten werden zum Teil näher beschrieben.

Grundsätzlich werden im ersten Schritt mit verschiedenen Sputterverfahren Dünnschichten abgeschieden. Dazu gehören Kontaktschichten, die als Elektroden, elektrische Zuleitung, sowie löt- oder bondbare Kontaktflächen dienen. Der Fokus liegt jedoch auf Funktionsschichten, deren elektrische und piezoresistive Eigenschaften analysiert werden. Entsprechend den Anforderungen der unterschiedlichen Charakterisierungen wird eine Reihe verschiedener Substrate verwendet. Sie werden flächig beschichtet; in einzelnen Fällen wird mithilfe von Schattenmasken eine Struktur vorgegeben.

Im zweiten Schritt werden die beschichteten Substrate für die meisten elektrischen Messungen mit einer Widerstandsstruktur versehen. Hierfür wird ein Laserablationsverfahren eingesetzt.

Schließlich wird eine Reihe von Größen gemessen: der elektrische Widerstand bei Raumtemperatur, davon abgeleitet der Flächenwiderstand und mittels der Schichtdicke der spezifische Widerstand, der Temperaturkoeffizient des Widerstandes (TKR), sowie der longitudinale und transversale k-Faktor k_L und k_T . In detaillierten Untersuchungen bestimmter Schichten wird in Temperungen der Widerstandsverlauf bei erhöhten Temperaturen an Luft gemessen. Die Widerstandsdrift, d. h. die relative Widerstandsänderung pro Zeit, dient als Maß für die Stabilität. Zusätzlich werden Widerstand, TKR und k_L von Raumtemperatur bis hin zu hohen Temperaturen von ca. 700 K im Vakuum gemessen. In Tieftemperaturmessungen einzelner Schichten werden Widerstandsverläufe von 2 K bis Raumtemperatur gemessen.

3.1 Probenerzeugung

Um eine elektrisch messfähige Probe zu erhalten, wird grundsätzlich eine Dünnschicht auf einem Substrat abgeschieden und eine Widerstandsstruktur erzeugt. Proben für verschiedene Analytiken, wie XRD oder EDX, werden meist nicht strukturiert. Die verschiedenen Substrattypen umfassen Gläser, Folien und Messzellen mit Isolierschichten. Strukturiert werden die Schichten überwiegend durch Laserablation, vereinzelt auch mittels Schattenmasken. Die elektrische Kontaktierung erfolgt durch Federkontaktstifte, Bonden oder Löten. Letzteres erfordert zusätzliche aufgebrauchte Elektroden einer lötbaren

Kontaktschicht, die durch Sputtern mit einer Schattenmaske in definierten Bereichen abgeschieden wird.

Erläutert werden im Folgenden die verwendeten Substrate, die Beschichtungsanlage und die durchgeführten Sputterprozesse sowie die Layouts und Herstellung der verschiedenen Proben im Detail.

Substrate

Für die Charakterisierung von Widerstand, TKR und k-Faktor werden vorrangig Glasproben verwendet. Die verwendeten Gläser sind vorwiegend Borofloat 33 und – insbesondere für höhere Temperaturen – Fused Silica. Es wird eine einheitliche Substratgröße von $30\text{ mm} \times 12\text{ mm} \times 0,5\text{ mm}$ verwendet. Für die Kryostatmessungen wird das Borosilikat-Dünnglas *D 263 T eco* verwendet, da es im passenden Format von $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0,15\text{ mm}$ verfügbar ist.

Für die Messungen bei hohen Dehnungen werden Folien-Dehnungsmessstreifen der Schichten erzeugt, die aufgeklebt werden können. Dazu werden die Schichten auf der Polyimidfolie Upilex-50SGA (Hersteller: UBE) mit $50\text{ }\mu\text{m}$ Dicke abgeschieden.

Die verwendeten Druckmesszellen von WIKA verfügen über eine Isolationsschicht aus Si_3N_4 und SiO_2 , auf welche die Funktionsschicht gesputtert wird.

Die Borofloat- und Fused-Silica-Proben werden teilweise auch für XRD-Messungen verwendet. Da ihre amorphe Struktur jedoch ein deutliches Untergrundsignal im Bereich kleiner Winkel verursacht, werden für XRD-Analysen auch einkristalline Saphir-Substrate verwendet, deren Oberfläche gerade so orientiert ist, dass keine Röntgenreflexe den Detektor erreichen.

Für die XPS-Analysen werden polierte Silicium-Substrate genutzt.

Für TEM-Analysen werden einerseits sehr dünne Schichten auf Si_3N_4 -Membranen abgeschieden, andererseits aus Schichten üblicher Dicke, die auf Silicium abgeschieden sind, Lamellen präpariert.

Beschichtungsanlage

Die verwendete Sputterdepositionsanlage, aufgebaut von der *Aurion Anlagentechnik GmbH*, ist in Abbildung 3.1 a) gezeigt. Die Anlage verfügt über eine Transferkammer zum Einschleusen des Substrattellers, der einen Durchmesser von etwa 245 mm hat. Die Transferkammer wird evakuiert, bevor der Teller durch ein automatisches Transfersystem in die Prozesskammer eingeschleust wird.

In den zwei Prozesskammern befinden sich, wie in Abb. 3.1 b) ersichtlich, jeweils vier Kathoden, von denen einige mit Magnetroneinsätzen bestückt sind. Eine schematische Darstellung einer Prozesskammer zeigt Abb. 3.2. Elektrisch können die Kathoden mittels DC- oder RF-Generatoren angeregt werden. Die Kathoden befinden sich oberhalb des Tellers und außerhalb des Tellerzentrums. Sie werden leicht (bis zu 30°) nach innen geneigt, sodass die projizierte Targetoberfläche den Substratteller trifft. Der Abstand vom Targetzentrum zum Teller beträgt dann in Normalrichtung des Targets etwa 100 mm . Die

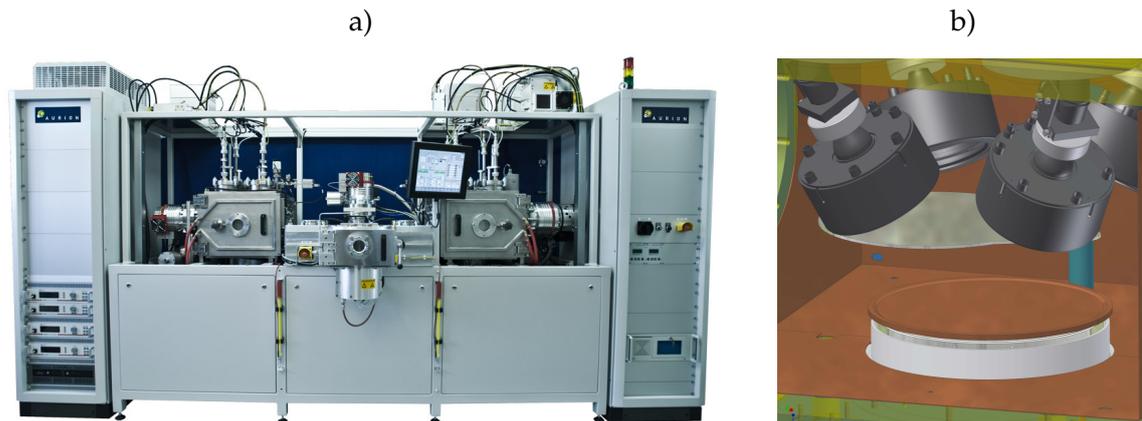


Abbildung 3.1: Die verwendete Sputteranlage mit Transferkammer und zwei Prozesskammern, a) Gesamtansicht, b) CAD-Darstellung einer Prozesskammer mit vier Kathoden und Substratteller. Bilder und Anlagenaufbau: Aurion Anlagentechnik.

kreisscheibenförmigen Targets haben einen Durchmesser von 100 mm. Nicht verwendete Kathoden werden mit Aluminiumfolie abgedeckt, um Verunreinigungen durch abgeschiedene Materialien zu vermeiden. Eine Blende (*Shutter*) ermöglicht es, den Substratteller abzudecken, während das Plasma gezündet wird oder Targets freigesputtert werden.

Der Substratteller kann in der Kammer rotiert werden, um eine homogene Beschichtung in tangentialer Richtung zu erreichen. Unter ihm befindet sich ein Heizdraht, dessen Temperatur geregelt werden kann, sodass der Teller sich auf über 400 °C heizen lässt. Es lässt sich zudem eine Substratbiasspannung anlegen.

Die Oberflächentemperatur des Tellers wird über ein Pyrometer, das von oben das Zentrum des Tellers erfasst, optisch ermittelt. Der Messwert erfordert jedoch eine Kalibrierung auf den Emissionsgrad der Oberfläche. Je nach Beschichtung entspricht dieser eher metallischen oder keramischen Materialien und verändert sich mit der Beschichtung des Tellers. Eine reproduzierbare Heizkurve wird daher mittels eines vorgegebenen Heizprofils des Heizdrahtes erreicht. Das Pyrometer dient in Verbindung mit Oberflächenthermometern (PTC Instruments), die mit Glasschalen abgedeckt auf dem Teller liegen und die Maximaltemperatur festhalten, der Kontrolle der erreichten Temperatur.

Eine vollautomatische Rezeptsteuerung regelt den Ablauf der Beschichtungsprozesse. Die verschiedenen verwendeten Prozesse sind im Folgenden kurz beschrieben.

Beschichtungsprozesse und Materialien

Vor den Beschichtungsprozessen wird außerhalb der Anlage der Teller mit verschiedenen Substraten, sowie dem Oberflächenthermometer bestückt. Der Teller wird in die Transferkammer gebracht, die auf einen Druck von rund 1×10^{-3} Pa evakuiert wird, bevor der Teller in eine der Prozesskammern, deren typischer Basisdruck bei 1×10^{-5} Pa liegt, eingeschleust wird. Nun wird in der Kammer der Ar-Prozessdruck eingestellt, der Teller wird auf eine konstante Rotationsrate eingestellt. Ist eine erhöhte Substrattemperatur

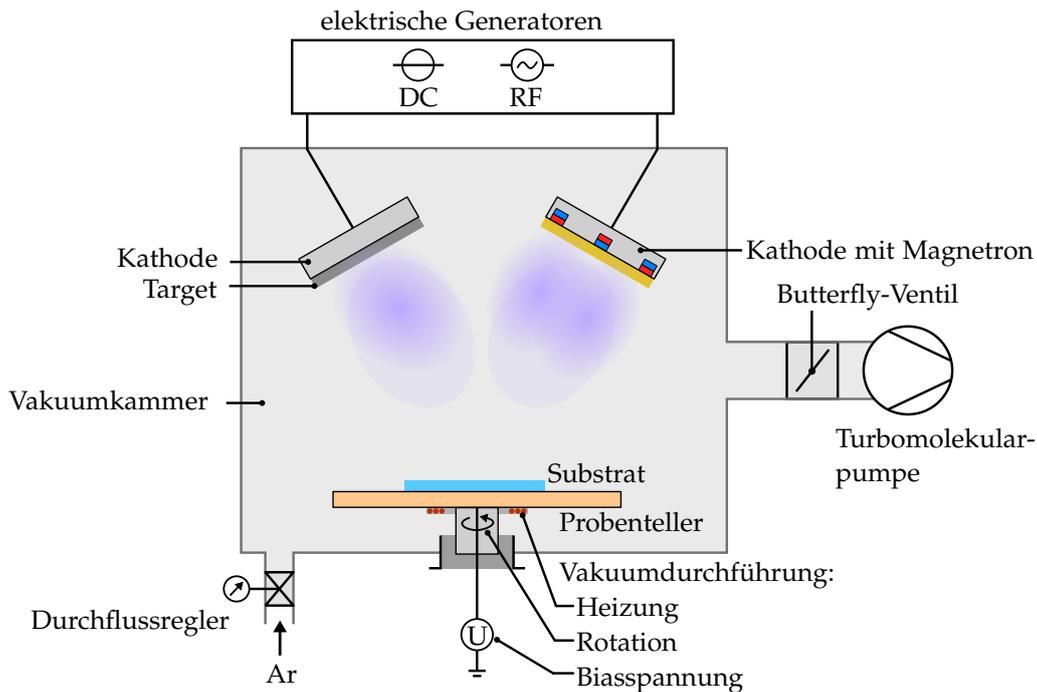


Abbildung 3.2: Vereinfachte Prinzipskizze einer Kammer der Sputteranlage mit Co-Sputterprozess.

erwünscht, beginnt das Heizen des Tellers, indem der Heizdraht nach einem vorgegebenen Temperaturprofil aufgeheizt wird und schließlich für 30 min bei einer konstanten Temperatur gehalten wird. So erreicht die Temperatur des Substrattellers einen stabilen Wert, wie mittels eines Pyrometers überprüft wird. Nun wird der Shutter geschlossen, sodass der Teller abgedeckt ist, ein vorgegebener Zünddruck eingestellt und über eines der Targets das Ar-Plasma mit geringer Leistung gezündet. Die Leistung wird in mehreren Stufen auf den gewünschten Wert gefahren und das Target wird typischerweise für einige Minuten freigesputtert. Schließlich wird die eventuelle Substratbiasspannung eingeschaltet, der Shutter geöffnet und der Beschichtungsvorgang beginnt. Nach einer definierten Zeit wird die Beschichtung beendet, der Teller wird in die Transferkammer ausgeschleust und kühlt im Vakuum ab.

Die hier gesputterten Schichten werden abhängig von ihrer Verwendung als *Kontaktschichten* oder als *Funktionsschichten* bezeichnet. Kontaktschichten dienen zum einen als Kontaktflächen, die mittels Federkontaktstiften, angelöteten oder gebondeten Drähten kontaktiert werden, zum anderen als elektrische Zuleitungen mit geringem Flächenwiderstand. Funktionsschichten sind alle Schichten, deren Eigenschaften als piezoresistive Sensorschicht charakterisiert werden, etwa ihr Widerstand und k-Faktor sowie die Temperaturabhängigkeiten dieser Größen. Die Proben mancher Schichten kommen ohne Kontaktschicht aus; sie werden über die Funktionsschicht selbst kontaktiert. Für andere ist eine zusätzliche Kontaktschicht erforderlich.

Als Kontaktschicht wird eine lötfähige Schichtabfolge aus CrNi, Ni und Au verwendet. Diese Schichten werden nacheinander von drei Kathoden mit den entsprechenden Targets

Tabelle 3.1: Materialeigenschaften der Keramiken und Metalle. Bei BN sind die Werte für hexagonales BN genannt. Quellen: [Smi03; Lin15; Jia11; Ros96; KHJ99] und weitere¹.

Keramiken	E in GPa	ρ_{300K} in $\Omega \text{ m}$	ϵ_r
Al_2O_3	150...380	10^{12}	7...9
h-BN	30	10^{12}	4,3
SiO_2	75	10^{16}	3,8
SiC	410	1	—
Metalle	E in GPa	ρ_{300K} in $\Omega \text{ m}$	TKR in ppm/K
Cr	279	$1,3 \times 10^{-7}$	5900
Ni	200	$6,2 \times 10^{-8}$	6800
Mo	329	$5,3 \times 10^{-8}$	4350
Pt	168	$1,0 \times 10^{-7}$	3900
Ti	116	$3,9 \times 10^{-7}$	3800
W	411	$5,3 \times 10^{-8}$	4800

gesputtert. Die dünne Lage CrNi liefert eine gute Haftung auf verschiedenen Substraten, durch die dickere Zwischenlage aus Ni wird die Schicht niederohmig und gut lötbar, das Au an der Oberfläche schützt die Schicht vor Oxidation.

Die Funktionsschichten sind:

- chrombasierte Schichten: Cr, Cr-N, Cr-Pt
- weitere Metallschichten: Ti, W, Mo
- Cermets: Pt: Al_2O_3 , W: Al_2O_3 , Pt:BN, Ni:BN, Pt:SiC

Typische Leistungsdichten der durchgeführten Prozesse liegen bei 0,4 bis 6 W cm^{-2} . Detaillierte Prozessparameter sind zu Beginn des experimentellen Kapitels 4 für Cr-basierte Schichten und des Kapitels 6 für Cermet-Schichten angegeben.

Alle metallischen Materialien (Cr, Ni, Pt, W) ebenso wie alle Keramiken (Al_2O_3 , BN, SiC) liegen als Targets vor. Die Eigenschaften als Volumenkörper aus Literaturwerten sind in Tab. 3.1 angegeben, wobei für Al_2O_3 als untere Grenze ein typischer E-Modul einer gesputterten Schicht angegeben ist. Kompositmaterialien werden durch Co-Sputtern von jeweils zwei Targets erzeugt. Lediglich der Stickstoff der Cr-N-Prozesse wird als Gas in die Prozessatmosphäre gemischt.

Die Schichten werden in verschiedenen Sputterprozessen abgeschieden. Die flächig auf verschiedene Substrate aufgetragenen Schichten werden anschließend strukturiert, sodass messfähige Proben entstehen. Abbildung 3.3 a) zeigt beispielhaft einen Substratteller mit beschichteten Substraten sowie b) ein beschichtetes und strukturiertes Glassubstrat. Verschiedene Substrate eines Cermet-Prozesses sind in c) und d) dargestellt.

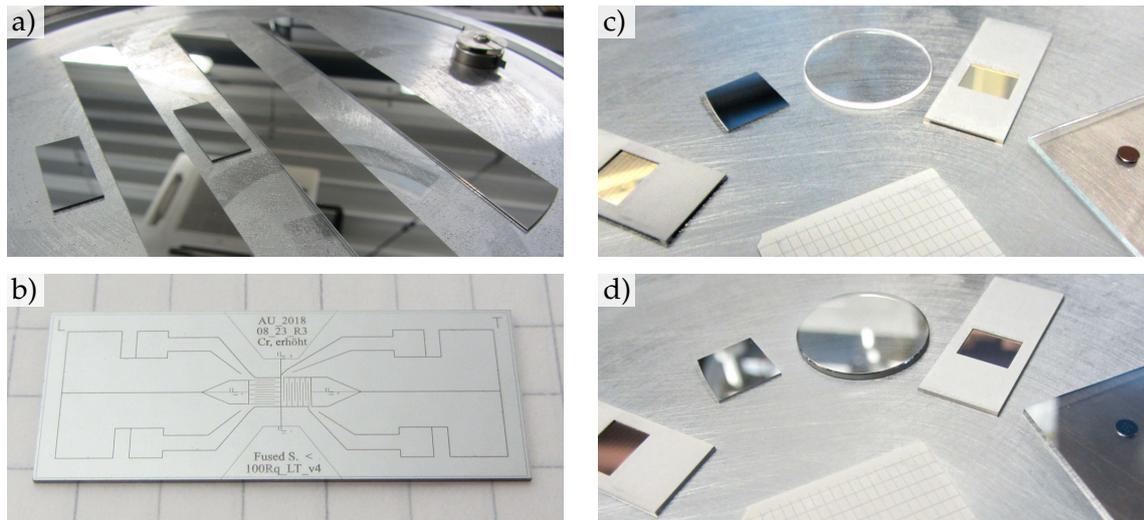


Abbildung 3.3: a) Mit Cr beschichtete Glassubstrate auf dem Substratteller, b) strukturierte Probe (Abmessungen 30 mm × 12 mm). c) Ausschnitt des Substrattellers mit vorbereiteten Substraten für eine Cermet-Beschichtung, von links nach rechts: Glassubstrat mit vorstrukturierter Kontaktschicht und Schattenmaske, Siliciumplättchen, Saphirronde, weiteres Glassubstrat, Objektträger mit zwei Kupfer-TEM-Netzen. d) Mit Pt:Al₂O₃-Schicht beschichtete Substrate.

3.1.1 Schichtstrukturierung

Die Schichtstrukturierung erfolgt durch Laserablation mittels eines gepulsten Pikosekundenlasers. Gegenüber Schattenmasken können so flexibler unterschiedliche Probenlayouts erzeugt werden, zudem ist die Freiheit der Gestaltung größer – mit dem kleinen Laserspot können sehr feine Strukturen erzeugt werden. Ein möglicher Nachteil ist lediglich die Beschädigung der Substratoberfläche. Bei den vorwiegend verwendeten Glassubstraten tritt dieses Problem jedoch nicht auf, da sie die verwendete Wellenlänge kaum absorbieren; auch bei Isolationsschichten auf Druckmesszellen ist es beherrschbar. Gegenüber lithografischen Strukturierungsverfahren ist ebenfalls die Flexibilität größer, die Prozessführung für einzelne Proben schneller, außerdem kann auf Ätzmittel verzichtet werden. Die erreichbare Auflösung der Layoutgeometrie ist jedoch durch die Positioniergenauigkeit und Größe des Laserspots begrenzt und größer als bei lithografischen Verfahren.

Im Folgenden werden der Pikosekundenlaser, die für bestimmte Proben verwendeten Schattenmasken und die verschiedenen Probenlayouts erläutert.

Pikosekundenlaser

Die gesputterten Schichten werden mittels Laserablation strukturiert. Verwendet wird dafür ein gepulster Nd:YVO₄-Laser mit 355 nm Wellenlänge durch Frequenzverdreifung

¹<https://www.memsnet.org/material/silicondioxidesio2film/>, abgerufen am 3.3.2020.

<https://www.bce-special-ceramics.de/vergleich/bce-materialtabelle.htm>, abgerufen am 3.3.2020.

<http://www.goodfellow.com/G/Bornitrid.html>, abgerufen am 3.3.2020.

Tabelle 3.2: Laserparameter für die Strukturierung verschiedener Schichten.

Schichten	Cr-basierte	andere
Pulsfrequenz	160 kHz	160 kHz
Verfahrgeschwindigkeit	90 mm s ⁻¹	100 mm s ⁻¹
Strahlabschwächung	1050	900
IR-Leistung	0,85 W	1,06 W
Anzahl Wiederholungen	3	4

und maximal 15 ps Pulsdauer [Lan+15]. Der effektive Durchmesser des Strahls liegt bei 18 bis 20 μm . Je nach Schichttyp werden verschiedene Laserparameter verwendet, siehe

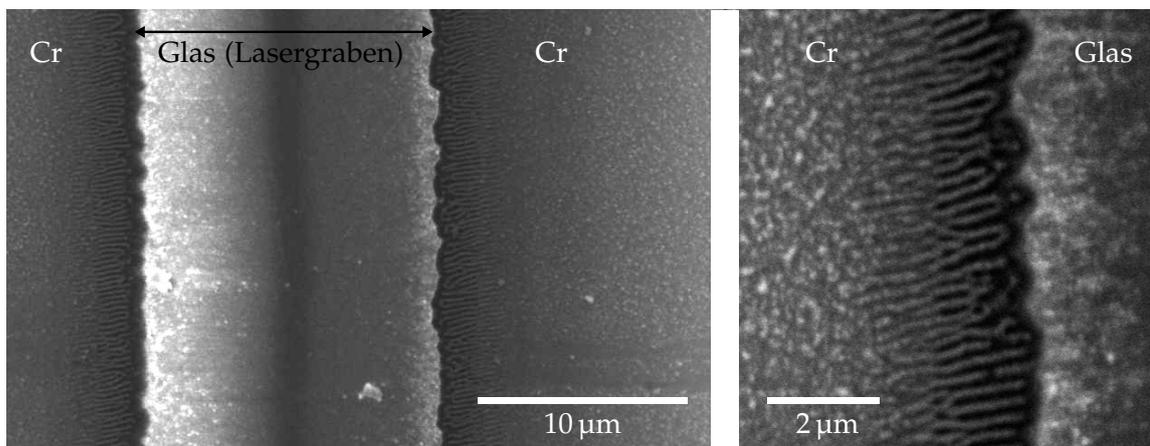


Abbildung 3.4: REM-Aufnahme eines Lasergrabens einer Cr-Probe auf Glas.

Tab. 3.2, die in einer systematischen Parametersuche unter Variation von Pulsfrequenz, Verfahrgeschwindigkeit und Anzahl der Wiederholungen ermittelt wurden. Sie liefern einen zuverlässigen Schichtabtrag bei möglichst sauberem Kantenbild. Für Cr und alle chromreichen Schichten wird der erste Parametersatz mit geringer Leistung verwendet, da bei höheren Leistungen Risse entlang des Lasergrabens entstehen. Abbildung 3.4 zeigt den Lasergraben einer Cr-Probe mit Fingerstrukturen, jedoch ohne Risse. Alle übrigen Schichten (u. a. Kontaktschichten und Cermets) werden mit dem zweiten Parametersatz strukturiert.

Die zu strukturierenden Layouts werden als zweidimensionale Zeichnungen im DXF-Format angefertigt. Ihre Gestaltung ist in Abschnitt 3.1.1 erläutert. Die Zeichnungen definieren Linien, die vom Laserspot abgefahren werden. Sollen Schichtbereiche flächig abgetragen werden, so wird als Schraffur eine Anordnung paralleler, 10 μm voneinander entfernter Linien verwendet, sodass eine Grabenüberdeckung von etwa 50 % den vollflächigen Abtrag gewährleistet.

Die Messungen der Schichtdicke werden meist an Lasergräben der Glassubstratproben durchgeführt. Ein möglicher Fehlereinfluss in der Dickenmessung ist der Abtrag von Substratmaterial. Daher werden zur Kontrolle unbeschichtete Substrate der gleichen Laserstrukturierung unterzogen. Im Ergebnis sind mit dem taktilen Profilometer keine

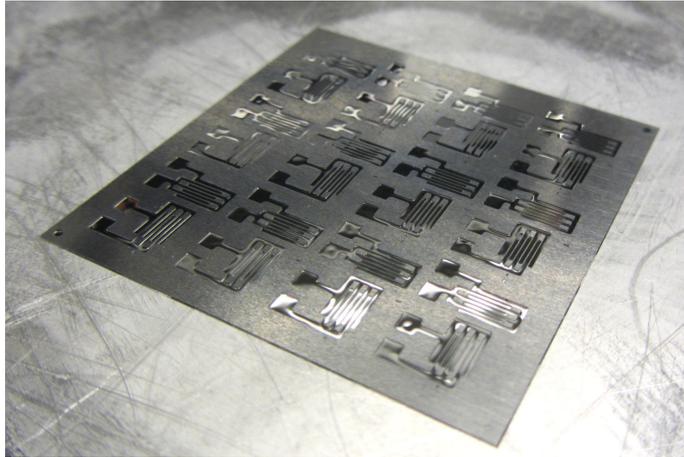


Abbildung 3.5: Schattenmaske aus laserstrukturierter Stahlfolie mit Interdigitalstruktur auf einem Foliensubstrat, nach der Beschichtung mit Kontaktschicht.

Gräben nachweisbar; es ist also davon auszugehen, dass die Schichtdickenmessung nicht durch abgetragenes Substratmaterial beeinflusst wird. Werden beschichtete Proben strukturiert, setzen sich oft Materialrückstände im Graben und am Rand des Grabens ab. Um ein besseres Messergebnis zu erhalten, werden die Proben in Isopropanol für 10 min in einem Ultraschallbad gereinigt.

Schattenmasken

Soll lediglich ein Teilbereich des Substrats beschichtet werden, so werden Schattenmasken aufgelegt, die die gewünschten Öffnungen aufweisen. Die Schattenmasken werden aus 50 μm dicken ZrO_2 -Keramikfolien oder Stahlfolien erzeugt. Sie werden mittels des Strukturierungslasers zugeschnitten, der dafür bei hoher Leistung und mit vielen Wiederholungen betrieben wird. Abbildung 3.5 zeigt eine Schattenmaske auf einem Foliensubstrat, aus dem Cermet-DMS hergestellt werden (Details zur DMS-Herstellung in Abschnitt 3.3.4).

Probenlayouts

Für verschiedene Charakterisierungen werden Schichten auf Substraten aus Glas, Folie und auf isolierten Druckmesszellen abgeschieden. Die Folien-Proben werden zu Dehnungsmessstreifen weiterverarbeitet, die Druckmesszellen werden mittels einer Messbrücke in einem Druckprüfstand charakterisiert; beide sind in den entsprechenden Abschnitten näher beschrieben. Im Folgenden werden die Layouts der Glassubstrat-Proben erläutert.

Die Abmessungen der Glassubstrate sind passend für bestehende Messanlagen und betragen $30 \times 12 \times 0,5 \text{ mm}^3$. Die Probenlayouts besitzen Kontaktstellen für die Vierleitermessung sowie eine damit verbundene Widerstandsstruktur. Der Widerstand ist nach oben begrenzt durch den maximalen Messbereich des verwendeten Multimeters von 120 M Ω . Im Idealfall sollte der Probenwiderstand jedoch im Bereich weniger k Ω liegen, um eine rauscharme Messung mit zugleich vernachlässigbarer Erwärmung durch den

Messstrom zu gewährleisten. Je nach Art der Schicht werden verschiedene Probenlayouts verwendet, die es erlauben, für einen weiten Bereich von Flächenwiderständen den gewünschten Bereich des Probenwiderstandes zu erreichen:

- Mäanderstrukturen, typischerweise für metallische Schichten,
- Interdigitalstrukturen, typischerweise für Cermet-Schichten.

Die Mäanderstrukturen erlauben es, mit Schichten geringer Flächenwiderstände einen ausreichend hohen Probenwiderstand zu erreichen. Hierfür kann direkt die Funktionsschicht auf dem Substrat deponiert und strukturiert werden. Im Gegensatz dazu dienen die Interdigitalstrukturen dazu, einen sehr hohen Flächenwiderstand auf einen geringeren Probenwiderstand zu bringen. Hierbei werden zusätzliche Elektroden mithilfe einer Kontaktschicht benötigt. Im Folgenden werden beide Strukturen erläutert.

Die mechanische Einspannung der Proben für die k-Faktor-Messung erfolgt am Rand, im Bereich der Kontaktstellen. Im Zentrum der Probe liegt die zu messende Widerstandsstruktur, sodass sie bei Biegung auf ein Radiuselement ein möglichst homogenes Dehnungsfeld erfährt.

Mäanderstrukturen Die meisten metallischen Schichten besitzen einen Flächenwiderstand (Der Widerstand eines Flächenquadrates) R_q , der viel kleiner als der gewünschte Probenwiderstand R_p ist. Für solche Schichten werden Mäanderstrukturen verwendet, deren Gesamtlänge ein Verhältnis von 10, 100 oder 1000 zur Leiterbahnbreite besitzt. Im Folgenden wird dieses Verhältnis als Anzahl der Quadrate n_q des Layouts bezeichnet, es gilt:

$$R_p = R_q \cdot n_q \quad (3.1)$$

Abbildung 3.6 zeigt ein Mäander-Layout mit $n_q = 100$. Es besteht aus zwei unabhängigen Hälften mit unterschiedlicher Orientierung der Mäander; links verläuft der Stromfluss parallel zur Dehnung, rechts orthogonal dazu. So können der longitudinale und der transversale k-Faktor gemessen werden, indem die Probe auf der entsprechenden Seite kontaktiert, an der kurzen Kante eingespannt und gebogen wird.

Interdigitalstrukturen Für Schichten hohen Flächenwiderstands werden Layouts mit interdigitalen Elektroden verwendet, ähnlich wie von Tibrewala et al. [Tib+07b] beschrieben. Die Cermet-Funktionsschicht wird flächig auf den Bereich der Elektroden und ihrer Zwischenräume abgeschieden. Der Flächenwiderstand der Elektrodenschicht ist um einige Größenordnungen geringer als derjenige der Cermet-Schicht. Daher ist die auf den Elektroden liegende Cermet-Schicht effektiv kurzgeschlossen und nur in den Zwischenräumen der Elektroden wirksam. Mit solchen Layouts kann ein Verhältnis von Länge zu Breite der effektiven Leiterbahn erreicht werden, das weit unter 1 liegt. Da der Flächenwiderstand der Cermet-Schichten je nach Metallgehalt und Morphologie einige

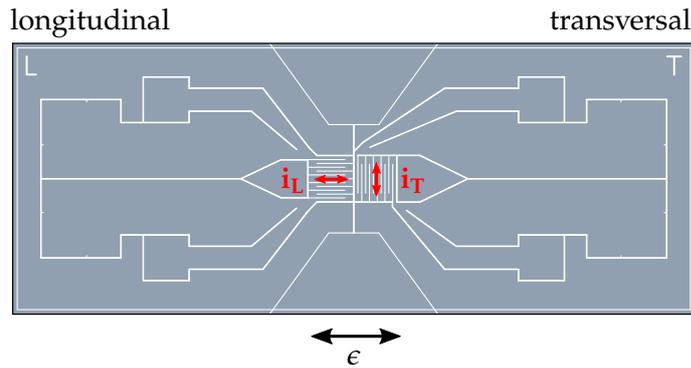


Abbildung 3.6: Gestaltung der Widerstandsmäander mit longitudinaler und transversaler Seite auf einem Glassubstrat der Grundfläche $30\text{ mm} \times 12\text{ mm}$. Durch Laserablation entfernte Schichtbereiche sind weiß dargestellt.

Größenordnungen umfassen kann, wird eine Reihe verschiedener Layouts mit n_q von 1 bis 10^{-4} entworfen.

Für die Elektroden ist eine zusätzliche Schicht erforderlich. Dafür werden für eine niederohmige Kontaktschicht ($R_q \approx 0,5\ \Omega$) nacheinander NiCr-Legierung, Ni und Au auf das Substrat gesputtert und strukturiert. Anschließend wird mit einer Schattenmaske in einem definierten Bereich die Funktionsschicht abgeschieden. Schließlich folgt ein zweiter Strukturierungsschritt. Dieser Prozess ist in Abb. 3.7 für zwei verschiedene Layouts dargestellt. Gegenüber der Kontaktschicht ist die Funktionsschicht sehr hochohmig (typisch $R_q > 1 \times 10^4\ \Omega$). Liegen beide Schichten direkt übereinander, ist die Funktionsschicht daher durch die Kontaktschicht annähernd kurzgeschlossen. Elektrisch wirksam und damit für die Charakterisierung maßgeblich sind nur diejenigen Bereiche der Funktionsschicht, die in den Lasergräben oder Laserschraffurflächen, also direkt auf dem Substrat liegen, siehe Abb. 3.7 unten.

Dehnungsmessstreifen Es werden sowohl Dehnungsmessstreifen (DMS) mit Cr-Schicht in einer Widerstandsschleife als auch solche aus Cermet-Schichten mit Interdigitalstruktur hergestellt. Dafür werden die Schichten auf hochtemperaturfester Polyimid-Folie abgeschieden. Der Ablauf der Herstellungsprozesse ist in Abb. 3.8 schematisch dargestellt. Die Cr-Schichten werden direkt auf die Polyimidfolie abgeschieden und durch Laserablation mit einer Widerstandsstruktur versehen. Anschließend werden unter Verwendung einer Schattenmaske Lötflächen aus Kontaktschicht aufgesputtert. Auch für die Cermet-DMS wird zuerst die Funktionsschicht aufgebracht. Danach wird mit einer Schattenmaske eine Interdigitalstruktur aus Kontaktschicht aufgebracht; eine Laserstrukturierung ist nicht erforderlich. Abschließend werden die DMS durch Laserablation mit höherer Leistung freigeschnitten.

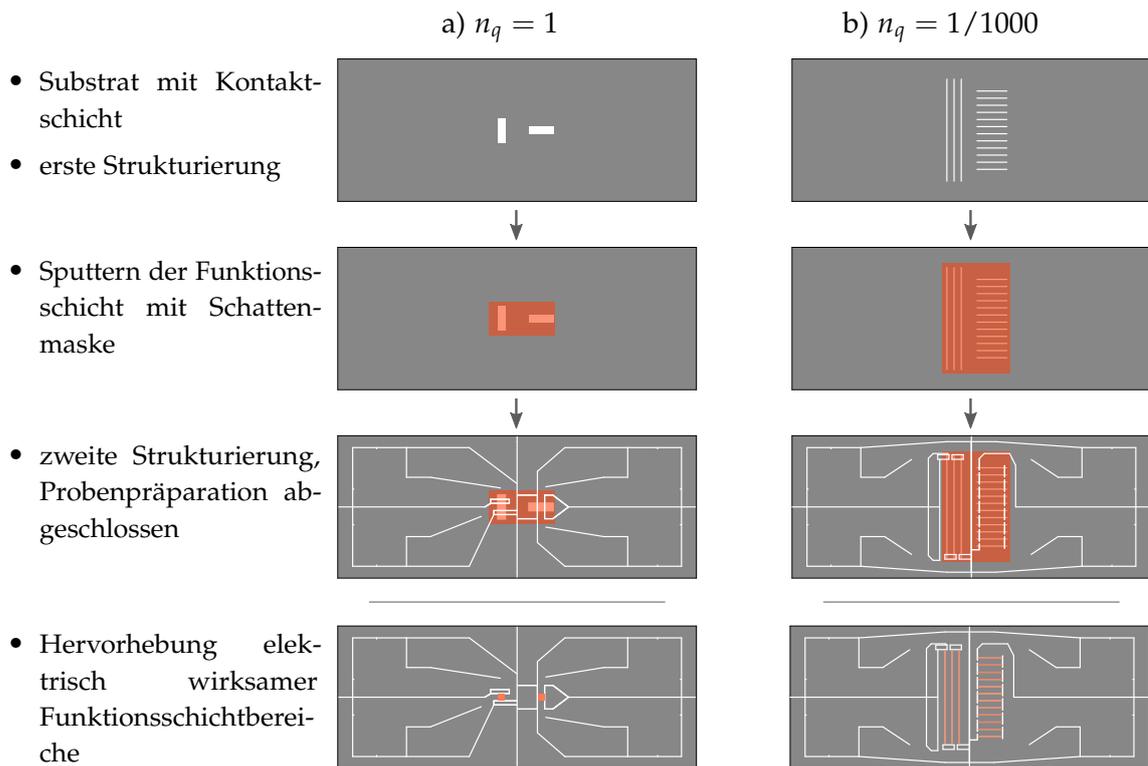


Abbildung 3.7: Beschichtung und Strukturierung zweier Interdigital-Layouts mit longitudinaler Seite (jeweils links) und transversaler Seite (jeweils rechts): a) 1 Widerstandsquadrat, b) 1/1000 Widerstandsquadrat. Durch Laserablation entfernte Schichtbereiche sind weiß dargestellt. In den Darstellungen ganz unten sind die Funktionsschichtbereiche hervorgehoben, die tatsächlich elektrisch wirksam sind und gemessen werden.

3.2 Aufbau der Drucksensoren

Schichten werden auf Stahl-Druckmesszellen mit Isolationsschicht abgeschiedenen und ähnlich wie die bisher beschriebenen Proben mittels Laserablation strukturiert, wie im Folgenden näher dargestellt wird. Der Aufbau der Drucksensorprüfstände wird später im Abschnitt 3.2.3 beschrieben.

3.2.1 Sensoraufbau

In der vorliegenden Arbeit werden Stahlmesszellen verwendet, die bei Dünnschicht-Drucksensoren vorwiegend für höhere Druckbereiche üblich sind. Sie bestehen aus einem topfförmigen Stahlkörper mit einer dünnen Druckplatte (Membran), auf die eine Isolationsschicht abgeschieden wird. Auf diese Isolationsschicht werden im Sputterprozess flächig die bereits beschriebenen Chromschichten abgeschieden. Anschließend wird die Schicht mittels Laserablation zu einer Wheatstone-Brücke strukturiert. Die so vorbereitete Messzelle wird mit Grundkörpern verschweißt, die über einen standardisierten verschraubbaren Druckanschluss verfügen. Mit Bondkontakten aus Aluminium-Dünndraht wird die Verbindung von der Sensorschicht zu einer Platine hergestellt. Auf der Platine

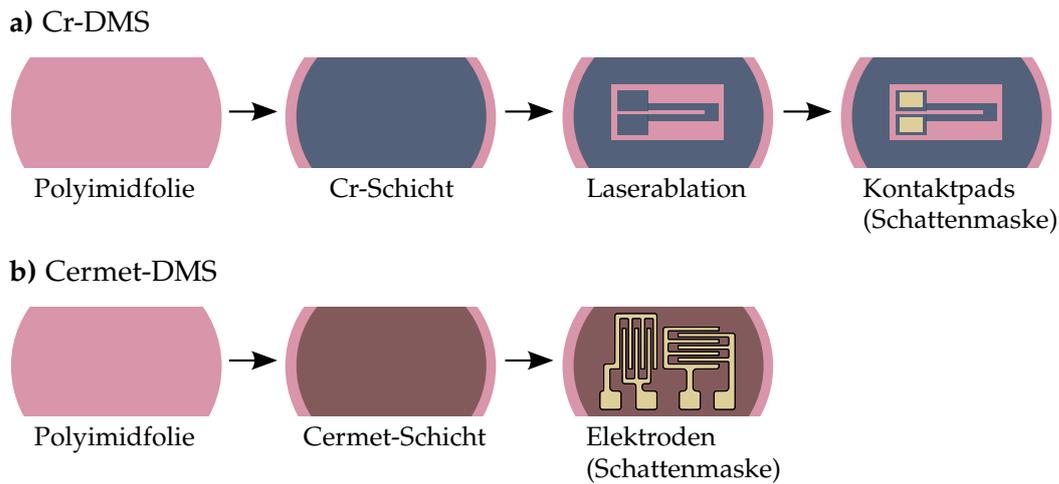


Abbildung 3.8: Herstellungsablauf von Dehnungsmessstreifen a) mit Cr-Schicht und einer Widerstandsschleife, b) mit Cermet-Schicht und Interdigitalelektroden.

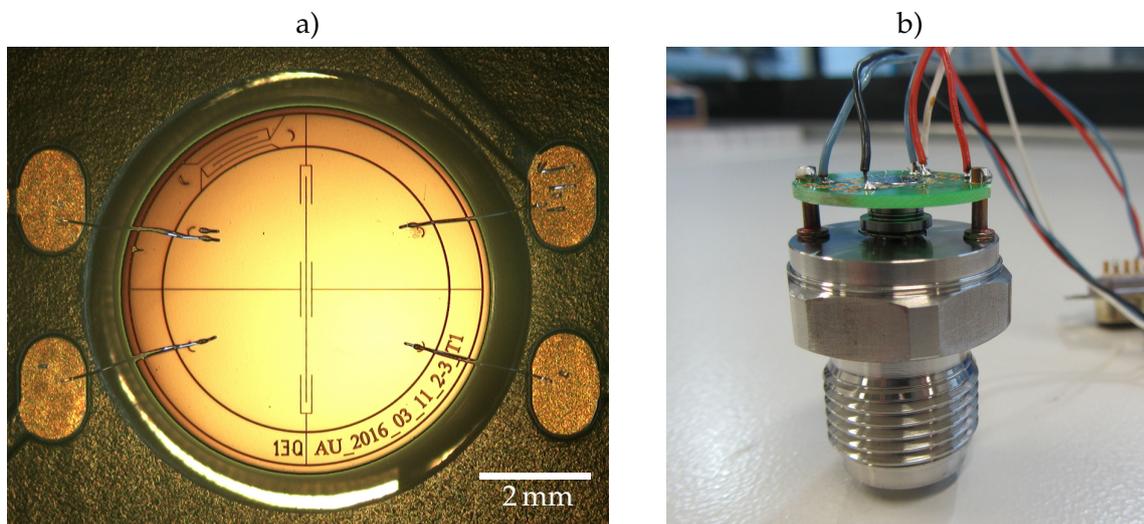


Abbildung 3.9: a) Draufsicht einer strukturierten und gebondeten Druckmesszelle, b) Gesamtaufbau mit Platine und Grundkörper.

verlötete Kabel werden schließlich mit einem Stecker mit der Messelektronik verbunden. Abbildung 3.9 a) zeigt eine gebondete Messzelle und b) eine vollständig aufgebaute Druckmesszelle.

3.2.2 Messbrückenlayout

Die Wheatstone-Messbrücke besteht aus vier Widerständen: je zwei in der Dehnungszone im Membranzentrum und in der Stauchungszone im Randbereich der Membran. Definiert wird die Brückenordnung durch eine zweidimensionale Linienzeichnung, die mittels Laserablation auf die beschichtete Membran übertragen wird.

Abbildung 3.10 a) zeigt ein verwendetes Layout (nach einem Patent für ein lasergeRechtes Brückenlayout von Göttel et al. [GCS15]). Die Brückenwiderstände haben eine Geometrie mit jeweils 13 Quadraten ($n_q = 13$). Das Layout enthält im nicht gedehnten

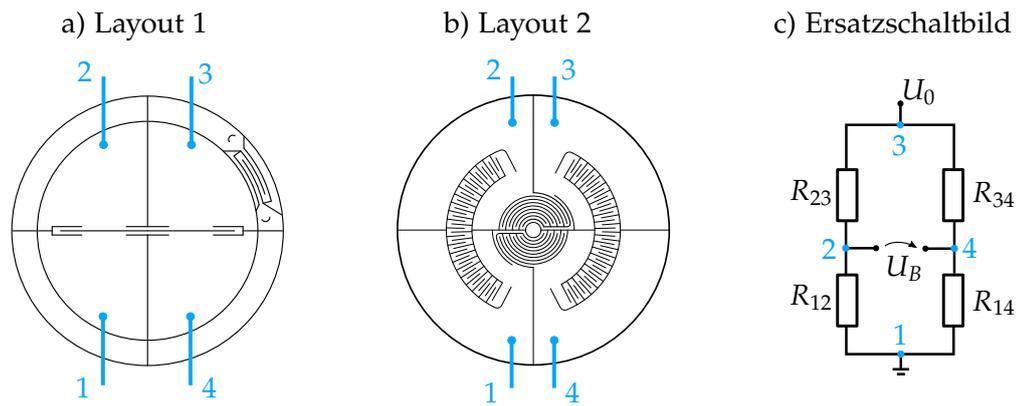


Abbildung 3.10: a) einfaches Messbrückenlayout mit Kontaktierung, b) optimiertes Layout und c) zugehöriges elektrisches Schaltbild.

Randbereich der Membran (oben rechts) einen zusätzlichen Widerstandsmäander, der als Temperatursensor genutzt werden kann.

Ein weiteres, optimiertes Layout stammt von Wachter [Wac17] und ist in Abb. 3.10 b) dargestellt. Hier erstrecken sich die Widerstände über einen größeren Bereich und mitteln daher stärker über mögliche tangentielle Inhomogenitäten der Dehnung. Darüber hinaus werden mit $n_q = 220$ deutlich höhere Brückenwiderstände erreicht.

In Abb. 3.10 c) ist das für beide Brückenlayouts geltende elektrische Ersatzschaltbild mit der Versorgungsspannung U_0 und der Brückenspannung U_B dargestellt. Die Brückenspannung ist abzüglich ihres Nullpunkts proportional zur Versorgungsspannung und zur Druckbelastung, welche die Brücke verstimmt.

Das Dehnungsfeld auf der Membran ist zweiachsig, wie bereits in Abb. 2.17 dargestellt. Es lässt sich durch eine radiale und eine tangentielle Komponente ausdrücken, die radiusabhängig variieren. Die auf die Brückenwiderstände wirkende Dehnung ist daher abhängig von ihrer Position.

3.2.3 Charakterisierung von Druckmesszellen

Die beschriebenen Drucksensoren werden Prüfanlagen charakterisiert, in denen sie mit Druck belastet und ihre Sensorsignale erfasst werden. Verwendet werden der im folgenden beschriebene Prüfstand, sowie ein weiterer, bei Wika betriebener Prüfstand, dessen Funktionsprinzip gleich ist. Darin werden kontaktierte Druckmesszellen bei Temperaturen bis zu 230°C mit Druck belastet und elektrisch ausgelesen. Der Aufbau der Anlage ist von Wernet [Wer16] beschrieben und in Abb. 3.11 dargestellt. Stickstoff aus einer Gasflasche (rechts) versorgt einen Druckcontroller (Mitte), der nach vorgegebenen Abläufen die angeschlossenen Rohrleitungen mit Druck beaufschlagt. Die Rohrleitungen laufen in einen Verteilerkörper mit einem Hohlraum und mehreren seitlichen Bohrungen, in die Drucksensoren eingeschraubt werden. Der Verteilerkörper befindet sich in einer Temperaturkammer (links).

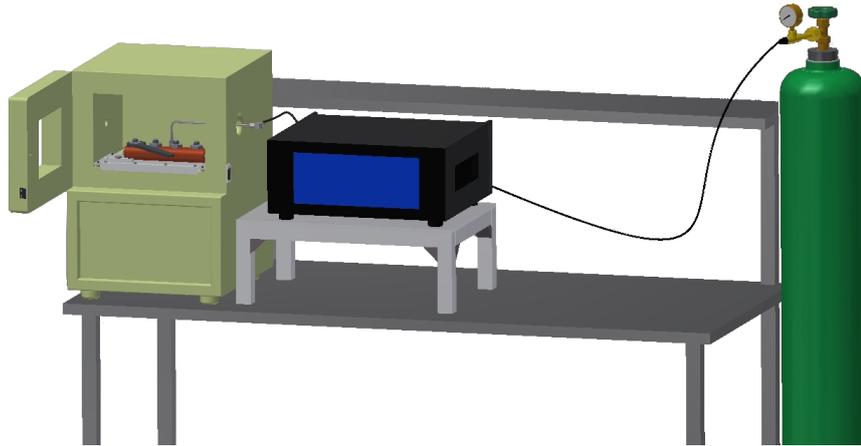


Abbildung 3.11: Aufbau des Druckprüfstands nach [Wer16].

Ermittelt werden die im Grundlagenkapitel beschriebenen Größen: Nullpunkt, Empfindlichkeit, Linearität, Hysterese, Rückkehrfehler, Nichtwiederholbarkeit sowie das Kriechen des Signals. Außerdem wird das Temperaturverhalten charakterisiert. Der Messablauf orientiert sich an der DIN EN 61298-2: Bei verschiedenen Temperaturen werden mehrfache Druckmesszyklen in jeweils 10 Be- und Entlastungsschritten bis zum Nenndruck durchführen.

3.3 Temperaturbehandlung und Messmethoden

Die erzeugten Schichten werden verschiedenen Temperaturbehandlungen an Luft und im Vakuum unterzogen, um je nach Temperaturwert und Atmosphäre ein Ausheilen von Defekten oder eine Voralterung zu erreichen. Es wird untersucht, inwiefern die Temperaturbehandlungen die Schichteigenschaften verändern, insbesondere den Widerstand und dessen Stabilität (Widerstandsdrift), den k-Faktor und den TKR. Dazu werden auch in-situ-Widerstandsmessungen während der Temperung durchgeführt.

3.3.1 Tempern an Luft und im Vakuum

Die Mehrzahl der Temperungen erfolgt in einem Rohrofen bei Temperaturen bis zu 350 °C an Luft. In einem Messaufbau werden während der Temperung die Probenwiderstände erfasst, um die Widerstandsdrift zu ermitteln. Die Probertemperaturen werden mithilfe von Thermoelementen gemessen, die mit Federn auf die Probenoberfläche gedrückt werden. Aus der Abkühlkurve nach Abschluss der Temperung kann der Widerstands-Temperatur-Zusammenhang und damit der TKR der Proben ermittelt werden.

Temperungen im Vakuum werden mithilfe einer Heizplatte in einem Vakuumrezipienten durchgeführt. Der typische Basisdruck liegt unterhalb von 5×10^{-4} Pa. Es werden Temperaturen bis maximal 600 °C verwendet.

Tabelle 3.3: Verwendete Mesströme der verschiedenen Widerstandsmessbereiche des Agilent-Multimeters. Zusätzlich angegeben ist die typische dissipierte Leistung für einen Probenwiderstand, der gerade dem oberen Ende des Messbereichs entspricht.

Messbereich R_M	100 Ω	1 k Ω	10 k Ω	100 k Ω	1 M Ω	10 M Ω	100 M Ω
Messtrom I_M	1 mA	1 mA	100 μ A	10 μ A	5 μ A	500 nA	500 nA
Leistung $R_M \cdot I_M^2$	100 μ W	1000 μ W	100 μ W	10 μ W	25 μ W	2,5 μ W	25 μ W

3.3.2 Elektrischer Widerstand und dessen Temperaturkoeffizient

Die Widerstandsmessungen erfolgen mithilfe von Multimetern im Vierleiter-Messmodus. Die verwendeten Geräte sind ein *Agilent 34970A* für die meisten Messungen; an den Messanlagen für hohe Dehnung und für Belastungen bei hoher Temperatur im Vakuum wird ein *Keithley 2010* verwendet. Die gerätebedingten Messfehler liegen typischerweise bei einem relativen Wert von $2,5 \times 10^{-5}$ über 24 h. Für die Widerstands-, TKR- und k-Faktor-Messungen ist dieser Fehler vernachlässigbar.

Bei längeren Messungen der Widerstandsdrift können die Messfehler eine Rolle spielen, daher wird als Kontrolle ein im Gerät montierter Präzisionswiderstand mitgemessen, um eine gerätebedingte Abweichung des Messwertes zu erkennen. Der Wert des einmal pro Minute gemessenen Präzisionswiderstandes zeigt eine Streuung mit einer relativen Standardabweichung, d. h. einem Variationskoeffizienten, von typischerweise $v = 0,4$ ppm. Die Driftrate des laufenden 1 h-Mittelwertes liegt unterhalb von $\pm 0,5$ ppm in 5 h, d. h. 0,1 ppm/h. Über 24 h betrachtet verlässt der laufende Mittelwert ein Band von $\pm 0,5$ ppm nicht. Diese Wert können als Abschätzung einer Genauigkeitsschranke des Messgeräts in einer längeren Driftmessung dienen. Ohnehin stellen die Änderungen der Probenwiderstände aufgrund kleiner Temperaturschwankungen einen größeren Einfluss dar.

Die Messbereiche erstrecken sich von 100 Ω bis 100 M Ω , wobei die Widerstandswerte bis zu 20 % oberhalb der nominellen Grenze des Messbereichs liegen dürfen. Die Messgeräte verwenden einen vom Messbereich abhängenden, konstanten Messtrom. In Tab. 3.3 sind die Werte angegeben, zusätzlich ist die dissipierte Leistung eines Widerstandes genannt, der genau dem Wert des Messbereichs entspricht. Bei Proben mit großen TKR kann die Erwärmung durch den Messtrom den Probenwiderstand beeinflussen und damit beispielsweise k-Faktor-Messungen beeinflussen. Daher werden in späteren Messungen einzelne Proben in mehreren Messbereichen geprüft. Der veränderte Messtrom geht gemäß $P = R \cdot I_M^2$ quadratisch in die dissipierte Leistung ein. Damit ändert sich die Probenerwärmung und es kann geklärt werden, ob der gemessene Effekt durch die Erwärmung bedingt ist. Wird beispielsweise ein Probenwiderstand zunächst im Messbereich von 10 k Ω , dann im nächsthöheren Bereich von 100 k Ω gemessen, verringert sich die dissipierte Leistung auf 1/100.

Flächenwiderstand Indirekt wird der Flächenwiderstand R_q aus dem Probenwiderstand R_p ermittelt, indem die Geometrie des Layouts berücksichtigt wird $R_q = R_p / n_q$ mit der

Anzahl der Widerstandsquadrate des Layouts. Für metallische Proben werden typischerweise Mäanderstrukturen mit $n_q = 10 \dots 1000$ verwendet, für Cermet-Proben Interdigitalstrukturen mit $n_q = 1/4000 \dots 1$. In den Randbereichen sehr kleiner oder sehr großer n_q besitzen die Layouts schmale Leiterbahnen bzw. schmalen Interdigitalgräben. Dadurch gewinnen die nichtideale Geometrie der Grabenränder und die Breitenschwankung des Laserspots an Bedeutung und können für Fehler in der Berechnung des Flächenwiderstandes sorgen. Die tatsächlichen n_q der Layouts werden anhand der Geometrie der zugrundeliegenden Zeichnung und der im Lichtmikroskop stichprobenartig gemessenen Grabenbreite berechnet. Sie beträgt üblicherweise ca. $20 \mu\text{m}$.

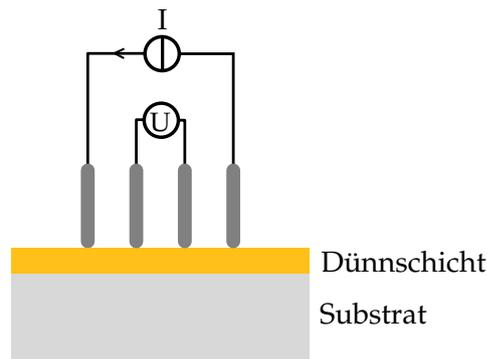


Abbildung 3.12: Schema der Vierpunktmessung des Flächenwiderstandes.

Eine direkte Flächenwiderstandsmessung erfolgt mittels einer Vierpunkt-Messmethode. Wie in Abb. 3.12 dargestellt, wird über die äußeren Kontaktstifte ein Strom eingepreßt. Anhand der gemessenen Potentialdifferenz zwischen den inneren Stiften kann der Flächenwiderstand berechnet werden. Für äquidistante Kontakte und ausreichend weit entfernte Ränder gilt nach Valdes [Val54]:

$$R_q = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \approx 4,532 \frac{U}{I}. \quad (3.2)$$

Spezifischer Widerstand Der spezifische Widerstand wird gemäß der Gln. (2.6) und (2.7) aus Flächenwiderstand und Schichtdicke der Proben errechnet.

Isolationswiderstand Isolationswiderstände werden gemessen, um die Qualität der erzeugten Proben zu prüfen. Auf Glasproben wird über Lasergräben hinweg die Isolation geprüft, um sicherzustellen, dass der Materialabtrag ausreichend ist und kein leitfähiges Material in Gräben verbleibt und für Kurzschlüsse sorgt. Zudem wird an Stahl-Druckmesszellen mit Isolationsschicht, auf der die Funktionsschicht abgeschieden und strukturiert wird, anschließend der Isolationswiderstand von der Schicht zum Stahlkörper gemessen, um auszuschließen, dass die Isolationsschicht beschädigt wurde. Verwendet wird ein Teraohmmeter (Modell *Knick H12*) mit Prüfspannungen von 10 und 100 V. Als hinreichender Isolationswiderstand wird ein Wert der Größenordnung $1 \times 10^{10} \Omega$ angenommen.

Temperaturkoeffizient des Widerstandes Der TKR im Messbereich von 30 bis 50 °C wird mit Widerstandsmessplätzen in einer Temperatorkammer ermittelt. Dabei wird für eine ausreichende Zeit die jeweilige Temperatur stabilisiert und eine Reihe von Widerstandswerten aufgenommen.

TKR in weiteren Temperaturbereichen werden aus $R(T)$ -Verläufen gewonnen. Diese werden an Luft in einem Rohrofen, im Vakuum auf einer Heizplatte ermittelt, indem während eines langsamen Abkühlens von einer Maximaltemperatur der Widerstand und die Temperatur gemessen werden. Statt eines punktuellen TKR wird aus den nichtlinearen $R(T)$ -Verläufen ein *differentieller TKR* gebildet, indem die numerische Ableitung auf einen Grundwert des Widerstands bezogen wird. Für die Ableitung wird die Steigung anhand eines laufender Mittelwert mit einer vorgegebenen Fensterbreite der Temperatur (z. B. 2,5 K) gebildet, um eine glatte $R(T)$ -Kurve zu erhalten. Das Prinzip der Berechnung ist

$$TKR_{\text{diff}} = \frac{R_j - R_i}{(T_j - T_i) \cdot R_0} \quad (3.3)$$

wobei i und j so gewählt werden, dass zwischen ihnen die gewünschte T -Fensterbreite liegt. Je nach der Qualität der Widerstandswerte wird eine kleinere oder größere Fensterbreite verwendet; typischerweise beträgt sie wenige Kelvin. Änderungen des TKR_{diff} , die sich auf der Skala der Fensterbreite oder darunter abspielen, werden durch die Mittelung gedämpft. Dies spielt bei den meisten gemessenen Verläufen keine Rolle, ist jedoch bei der Interpretation der bei wenigen Proben auftretenden Sprünge und Spitzen im TKR_{diff} zu berücksichtigen.

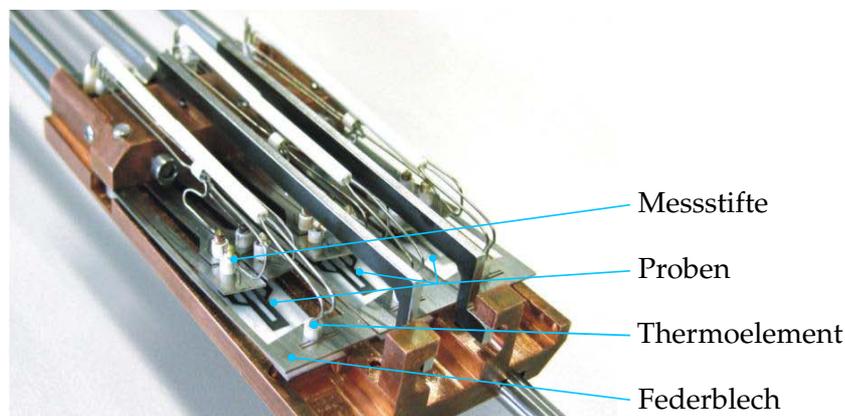


Abbildung 3.13: Messplätze des Rohrofens. Foto: Klepper [Kle10].

Rohrofen In einem Rohrofen werden Widerstandsmessungen bei Temperaturen bis 350 °C in Luftatmosphäre durchgeführt. Verwendet wird dazu der von Klepper [Kle10] beschriebene und in Abb. 3.13 dargestellte Messaufbau mit Aufnahmen für drei Proben, die aus gut wärmeleitendem ($320 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) CuCr1Zr besteht. Jede Probe wird über vier Kontaktstifte für eine Vierleitermessung kontaktiert, dazu wird jeweils ein Thermoelement federnd auf der Probenoberfläche fixiert. Verwendet werden die gleichen

Glassubstrat-Proben wie in den k-Faktor-Messungen. Der Rohrofen wird zudem für Temperungen von Proben eingesetzt. Der Messaufbau ermöglicht es, bis zur genannten Maximaltemperatur die Widerstandsverläufe der Proben während der Temperung zu messen sowie anschließend Messungen der Widerstandsdrift bei niedrigeren Temperaturen durchzuführen. Anhand der Abkühlkurven werden die $R(T)$ -Verläufe aufgenommen, aus denen außerdem der TKR-Verlauf abgeleitet werden kann.

3.3.3 Tieftemperaturmessungen

Für Messungen bei tiefen Temperaturen werden die in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Layouttypen verwendet. Ihre Geometrie wird an die kleineren Probenabmessungen von $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ angepasst. Die Proben werden mittels Silberleitpaste auf einem Chip fixiert, über Bondverbindungen mit Gold-Dünndraht kontaktiert und in einen Probenstab eingesetzt. In einem ^4He -Kryostaten werden Transportmessungen mit konstanter Spannung (Cermets) oder konstantem Strom (Cr) durchgeführt, um Leitfähigkeit bzw. Widerstand im Temperaturbereich von 2 K bis 295 K zu ermitteln. Strom-Spannungs-Kennlinien werden bei stabilisierten Temperaturen in diesem Intervall durchgeführt. Messungen des magnetoresistiven Effekts können bis zu einer Flussdichte von 10 T durchgeführt werden.

3.3.4 Messung der Dehnungsempfindlichkeit

Zur Messung der Dehnungsempfindlichkeit ist es erforderlich, im Bereich der Dünnschicht, auf der Oberfläche eines Substrats eine definierte Dehnung zu erzeugen. Hierzu kommen verschiedene mechanische Varianten infrage, beispielsweise

- ein einseitig eingespannter Biegebalken,
- eine einseitig eingespannte Dreiecksfeder,
- ein Vierpunktbiegebalken,
- eine Biegung durch Niederdrücken auf ein Radiuselement.

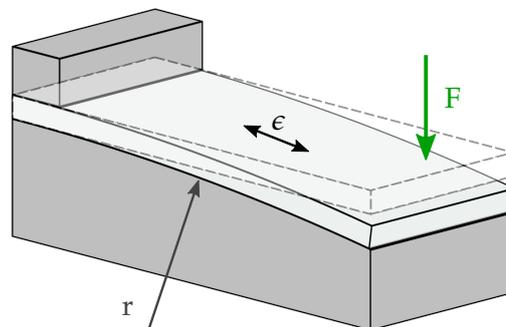


Abbildung 3.14: Prinzip der Belastung durch Biegung auf einen festen Radius.

Für eine einfache Messung mit leicht zu erzeugenden und austauschbaren Proben wird in dieser Arbeit die Biegung mithilfe eines Radiuselements verwendet, deren Prinzip in

Abb. 3.14 dargestellt ist. Dieses Prinzip erzeugt an der Probenoberfläche eine über die Probenlänge konstante Dehnung ϵ , die vom konstruktiv vorgegebenen Radius r und der Substratdicke d abhängt:

$$\epsilon = \frac{d}{d + 2r}. \quad (3.4)$$

In dieser Arbeit werden Radien zwischen 864 mm und 1000 mm verwendet, die typische Dicke der verwendeten Glassubstrate beträgt 510 μm . Die resultierenden Dehnungen liegen damit bei etwa $2,5 \times 10^{-4}$ bis $3,0 \times 10^{-4}$. Größere Dehnungen können je nach Substrat zum Bruch führen: Aus Biegezugfestigkeit und Elastizitätsmodul ergibt sich eine maximale Dehnung, sie liegt für das Borosilicat-Glas *Borofloat 33* bei $3,9 \times 10^{-4}$ [Sch15], für Fused Silica bei $7,3 \times 10^{-4}$ [Cor08].

Zur Messung von k-Faktoren bei Raumtemperatur und Temperaturen bis 85 °C wird eine bestehende k-Faktor-Messanlage verwendet, die von Pelt [Pel10] aufgebaut und beschrieben wurde. Sie verwendet Radien von 1000 mm, mit der verwendeten Probendicke liegt die Dehnung bei $2,5 \times 10^{-4}$. In Messzyklen werden die Proben zehnmal be- und entlastet, wobei jeweils der Widerstand gemessen wird. Daraus werden nach Gl. (2.3) zehn Werte des k-Faktors berechnet, die abschließend gemittelt werden.

Für Charakterisierungen mit verschiedenen Dehnungs- sowie Stauchungswerten werden zusätzlich Vierpunktbiegebalken verwendet, auf die Folien-Dehnungsmessstreifen aufgeklebt werden. Hier kann über die Auslenkung die Dehnung variiert werden. Es werden Polycarbonat-Balken verwendet, die Dehnungen bis zu 1,4 % erlauben.

Longitudinale und transversale Dehnung

Die zwei ausgewählten Methoden erzeugen ein zweiachsiges Dehnungsfeld an der Probenoberfläche. In der Hauptdehnungsrichtung, die tangential zum Biegeradius verläuft, wird die in Gleichung 3.4 beschriebene longitudinale Dehnung $\epsilon = \epsilon_L$ erzeugt. Orthogonal dazu entsteht eine Querdehnung, die von der Poissonzahl des Probensubstrats abhängt:

$$\epsilon_T = -\nu\epsilon_L. \quad (3.5)$$

Die Widerstandsänderung dehnungsempfindlicher Sensorschichten hängt im Allgemeinen unterschiedlich von den Dehnungen in beiden Achsen ab, mit dem longitudinalen k-Faktor k_L und dem transversalen k-Faktor k_T :

$$\Delta R/R = k_L\epsilon_L + k_T\epsilon_T. \quad (3.6)$$

Aus praktischen Gründen, um beispielsweise nicht stets zwei Messungen mit unterschiedlicher Orientierung der Leiterbahn durchführen zu müssen, wird der k-Faktor oft lediglich aus der Widerstandsänderung und der Hauptdehnung ermittelt: $k_L = \Delta R/(R\epsilon)$. In diesem Fall ist der ermittelte k_L von der Querkontraktionszahl des verwendeten Substrats

abhängig und beim Vergleich verschiedener Substrate können unterschiedliche Ergebnisse auftreten.

Vierpunktbiegung mit höherer Dehnung

Das Prinzip der Vierpunktbiegung wird verwendet, um Dehnungen verschiedener, auch höherer, Beträge zu erzeugen. Beim vorliegenden Aufbau, siehe Abb. 3.15, mit einem räumlich ausgedehnten Balken wirken die Kräfte entlang von Auflagelinien ein, sodass das Prinzip auch als Vierlinienbiegung bezeichnet werden kann. Zwischen den beiden mittleren Auflagelinien ist das Biegemoment konstant [GS13, S. 140], damit ergeben sich jeweils an der oberen und unteren Balkenfläche homogene Dehnungsfelder. Für die vorliegende Balkengeometrie wurde dies mittels FEM-Simulationen von Winter [Win18] verifiziert.

Auf einen Rechteckbalken aus Polycarbonat (Auer Kunststofftechnik, Länge 660 mm, Breite 25 mm, Höhe 30 mm) werden die zu charakterisierenden DMS sowie kommerzielle Spannungsanalyse-DMS mit NiCr-Folie aufgeklebt (HBM, Typ 6/350 LY 13, Widerstand: 350Ω , k-Faktor: $2,07 \pm 1 \%$, Querempfindlichkeit: $-0,1 \%$). Die Spannungsanalyse-DMS dienen als Referenzsensoren für den Dehnungszustand. Der Balken wird in einer Vierpunktbiege-Anlage (GUNT Gerätebau) schrittweise ausgelenkt, indem das Joch mit den beiden mittleren Auflagepunkten mittels einer Gewindestange und eines Handrads nach unten verfahren wird. So können an der Balkenunterseite Dehnungen bis etwa $1,4 \%$ erzeugt, an der Oberseite entsprechende Stauchungen.

Abbildung 3.16 zeigt Beispiele aufgeklebter und kontaktierter DMS. Der kalt aushärtende Industriekleber M111 (Ber-Fix) wird verwendet. Die DMS sind durch angelötete Drähte kontaktiert, die zur Zugentlastung mit Lötstützpunkten an der Seite des Balkens verbunden werden. Dort sind die Anschlüsse für die Vierleitermessung angelötet. Die Verläufe der DMS-Widerstände werden erfasst, um daraus k-Faktoren sowie Linearität, Hysterese und Rückkehrfehler zu ermitteln.



Abbildung 3.15: Vierpunktbiege-Anlage mit Polycarbonat-Balken bei maximaler Auslenkung. Die einwirkenden Kräften F sind eingezeichnet.

Zur besseren Einordnung der späteren Ergebnisse wird vorab das Dehnungs- und Stauchungsverhalten des verwendeten Biegebalkens charakterisiert. Der Grundkörper aus Polycarbonat (PC) erlaubt gegenüber metallischen Materialien wesentlich höhere Dehnungen (die Streckgrenze beträgt nach Herstellerangabe $3,1 \%$ [Kun17]), weist jedoch unter Last ein deutliches Kriechen auf [HEW08, S. 416]. Die Querkontraktion liegt nach

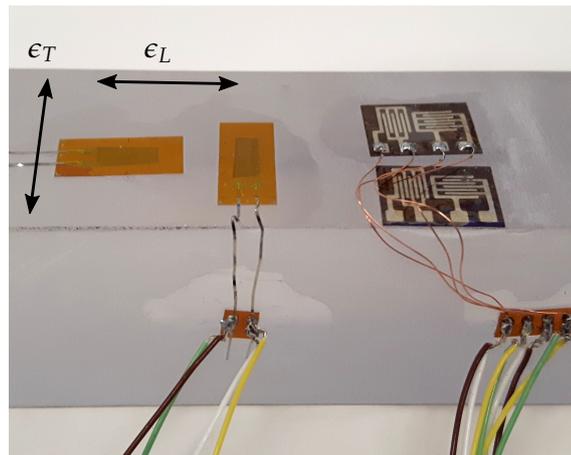


Abbildung 3.16: Polycarbonat-Balken mit applizierten Dehnungsmessstreifen. Links ein longitudinal und ein transversal orientierter Referenz-DMS, rechts zwei Cermet-DMS mit Interdigital-Elektroden. Unten im Bild, an der Seitenwand des Balkens, befinden sich die Lötstützpunkte.

[GS14, S. 171] in der Spanne von 0,35 bis 0,42. Für das verwendete PC liegt keine Herstellerangabe vor.

Um die Eigenschaften zu überprüfen, wird mithilfe der Referenz-DMS der Kunststoff-Biegebalken charakterisiert. Von Interesse sind das Linearitätsverhalten, Hysterese und der Verlauf der Querkontraktion über der Auslenkung. Die Auslenkung wird dabei über ein Abstandsmessgerät (Heidenhain MT 2581 mit Auswertelektronik ND 287) gemessen. Der k-Faktor der DMS beträgt nach Herstellerangabe 2,07. Ihre maximale Dehnbarkeit ist mit 5% angegeben. Die typische Querempfindlichkeit beträgt $-0,1\%$, die Hysterese beträgt weniger als 2,5 ppm [Gmb16a]. Diese Fehlereinflüsse sind damit vernachlässigbar gering, wenn die DMS als Referenz für die Charakterisierung von Cr-DMS verwendet werden.

Die Ergebnisse der Charakterisierung sind in Abb. 3.17 dargestellt. Der jeweilige Ausgangswert bzw. Nullpunkt ist durch einen Kreis hervorgehoben. Die Dehnungs- und die Stauchungsmessung erfolgen nacheinander anhand der selben Referenz-DMS, indem der Balken gewendet wird.

Der Widerstandsverlauf in a) zeigt mit positiver Auslenkung – d. h. positiver Dehnung – ein lineares Verhalten. Die Linearitätsabweichung in b) erreicht im Maximum etwa $0,2\%$, die Hysterese in d) ist negativ und erreicht im Minimum $-0,5\%$. Die Stauchungsmessung zeigt ein deutlich anderes Verhalten. Bereits im Widerstandsverlauf sind am Anfang und Ende der Kurve wechselnde Steigungen sichtbar. Es ergibt sich eine Linearitätsabweichung von bis zu $2,7\%$ und eine stark negative Hysterese von $-3,9\%$.

Verglichen mit den Messwerten besitzt der DMS selbst, wie oben beschrieben, vernachlässigbar kleine Nichtlinearitäten und Hysteresewerte. Auch die Klebung ist zuverlässig und erlaubt wesentlich höhere Dehnungen als hier verwendet. Da die Messungen zudem reproduzierbare Ergebnisse liefern, ist davon auszugehen, dass sie im Wesentlichen das mechanische Verhalten des Polycarbonat-Biegebalkens abbilden. Die reale Auslenkung

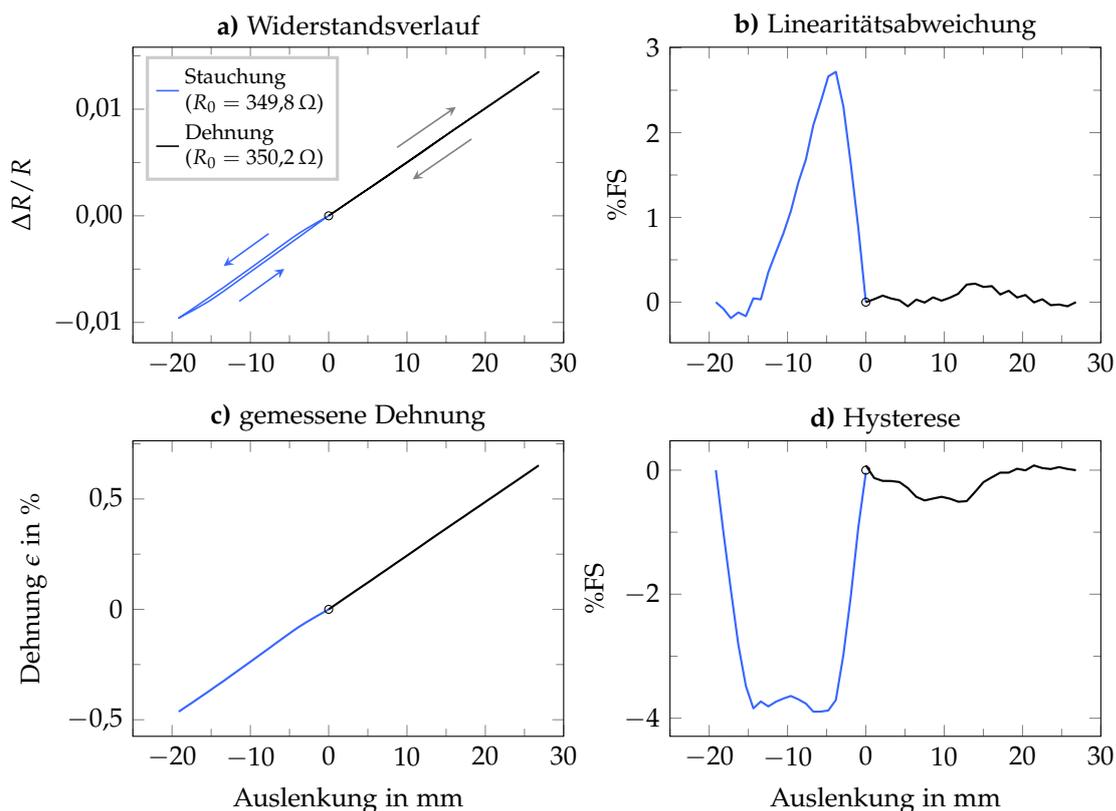


Abbildung 3.17: Verhalten der Referenz-DMS bei Dehnung und Stauchung ermittelt in separaten Messungen. Über die Balkenauslenkung aufgetragen sind Widerstandsverlauf, Linearitätsabweichung und gemessene Dehnung (jeweils aus der ansteigenden Flanke) sowie Hysterese.

des Balkens wird direkt gemessen, daher sollte ein mögliches mechanisches Spiel der Anlage sich kaum auswirken.

Die Nullpunktrückkehr nach der Stauchung ist ebenso wie in der Dehnungsmessung gut. Sie lässt sich an der Hysteresekurve ablesen: Der Rückkehrfehler beträgt 0,04 % der Spanne in der Stauchungsmessung und 0,08 % der Spanne in der Dehnungsmessung. Mögliche Ursachen für den Rückkehrfehler sind das mechanische Kriechen des Balkens, aufgrund dessen eine kleine Auslenkung verbleibt, oder irreversible Abweichungen aufgrund der Klebung.

Mithilfe des k-Faktors aus dem Datenblatt der verwendeten Referenz-DMS wird aus der Widerstandsänderung die gemessene Dehnung ermittelt. Für den gewählten Bereich der Auslenkung (–19 mm bis 27 mm) ergibt sich eine Dehnung von –0,46 % bis 0,65 %.

Zusätzlich zum longitudinal orientierten Referenz-DMS ist ein transversal orientierter aufgeklebt. Werden die Messwerte der beiden in Beziehung gesetzt, lässt sich die Querkontraktion des Polycarbonat-Balkens ermitteln und als Poissonzahl ausdrücken, siehe Abb. 3.18. Die Poissonzahl ist nicht konstant, sondern linear mit der Dehnung fallend. Die Werte für Dehnungen nahe null streuen stark aufgrund der hier relativ großen Fehlerbeiträge, aus dem linearen Fit lässt sich jedoch ein Wert von etwa $\nu = 0,408$ bei $\epsilon = 0$ abschätzen. Dieser Wert liegt innerhalb des in der Literatur beschriebenen Bereichs.

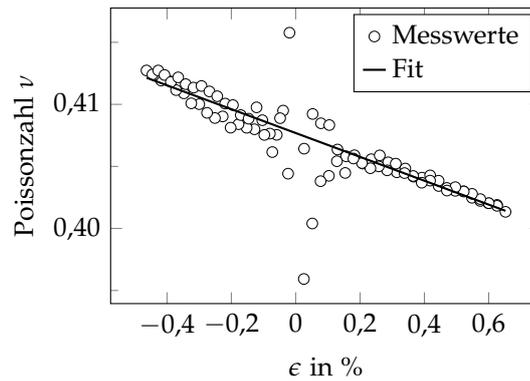


Abbildung 3.18: Mittels der Referenz-DMS gemessene Querkontraktion (Poissonzahl) $\nu = -\epsilon_T/\epsilon_L$ über Dehnung des Polycarbonat-Balkens, mit linearer Fitfunktion für alle Werte mit $|\epsilon| > 0,1\%$.

Für die spätere Charakterisierung der Cr-DMS und der Cermet-DMS wird für die Dehnungswerte der Belastungsschritte nicht die Balkenauslenkung, sondern die mit den Referenz-DMS gemessene Dehnung zugrunde gelegt. So werden die meisten Fehlerbeiträge des Messaufbaus, unter anderem mechanisches Spiel und das Kriechen des Balkens eliminiert. Lediglich durch die oben genannten geringen Fehler der Referenz-DMS selbst und durch Inhomogenitäten der Dehnung auf der Balkenoberfläche sowie unterschiedliche Klebungen der DMS können sich noch Fehlerbeiträge ergeben.

Temperaturverlauf der Dehnungsempfindlichkeit

Die Dehnungsempfindlichkeit wird bis zu hohen Temperaturen gemessen, um aus den temperaturabhängigen Änderungen einerseits die zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen zu untersuchen und andererseits das Verhalten der Schichten als Sensor-material zu bewerten.

Als Messapparatur wurde innerhalb dieser Arbeit sowie der begleitenden Bachelorarbeit von Sascha Meier [Mei18] eine Hochtemperatur-Hochvakuum-Messanlage (HTHV-Anlage) konstruiert und aufgebaut. Sie ermöglicht es, mittels des Prinzips der Radiusbiegung auf einer Heizplatte im Vakuum automatisiert k-Faktor-Messungen durchzuführen. Die Proben werden damit in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 420 °C charakterisiert.

Grundprinzip der Messung ist die Verwendung einer Referenzprobe und einer zu charakterisierenden Messprobe, die in einem symmetrischen Aufbau aufgeheizt und belastet werden. Die Referenzprobe besitzt einen großen TKR mit zuvor ermitteltem $R(T)$ -Verhalten und einen demgegenüber vernachlässigbar kleinen k-Faktor. Mit ihr wird aus ihrer bekannten $R(T)$ -Kennlinie die Probentemperatur gemessen. Aus der Belastung der Messprobe kann ein k-Faktor ermittelt werden. Dieser kann durch Temperaturdifferenzen bei der Belastung verfälscht sein. Daher werden die mit der Referenzprobe gemessene Temperaturdifferenz sowie der TKR der Messprobe verwendet, um rechnerisch Tem-

peratureffekte aus dem Signalverlauf der Messprobe zu entfernen und so korrigierte k-Faktor-Messwerte zu erhalten.

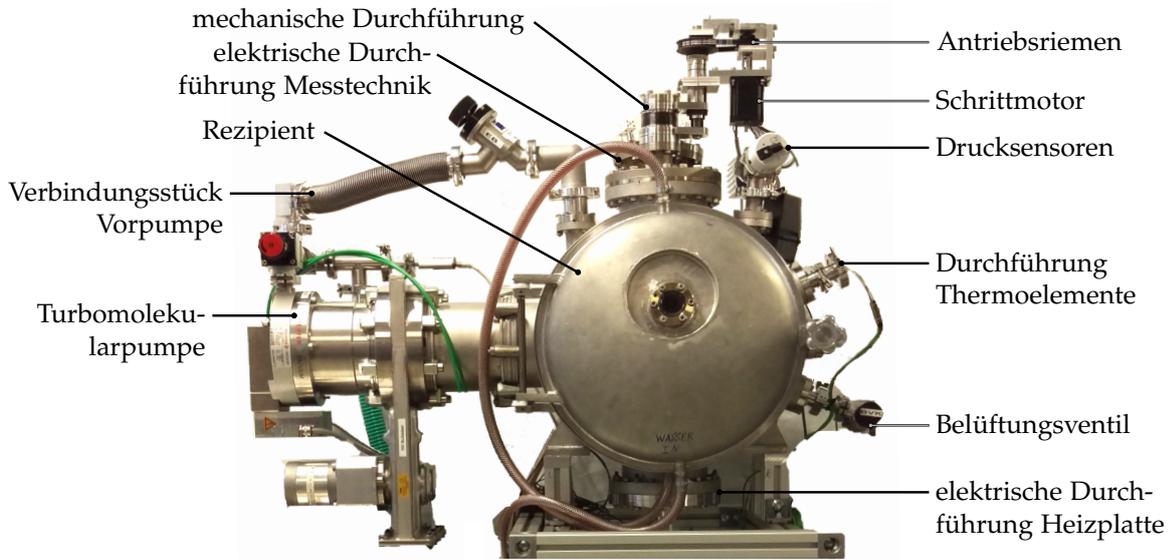


Abbildung 3.19: Außenansicht der HTHV-Anlage mit Vakuumpumpen.

Ein Foto des äußeren Aufbaus der HTHV-Anlage zeigt Abb. 3.19. Im Zentrum der Anlage steht der wassergekühlte Rezipient, der die Heizplatte mit dem Belastungsaufbau enthält. Er wird über ein Vor- und eine Turbomolekularpumpe evakuiert. Es gibt mehrere elektrische Vakuumdurchföhrungen für die Widerstands-Messtechnik sowie eine Hochstromvariante für die Energieversorgung (230 V, 16 A) der Heizplatte. Eine weitere Durchföhrung bringt mehrere Thermolemente in den Rezipienten, die zur Temperaturregelung und -messung eingesetzt werden. Die mechanische Belastung erfolgt automatisiert über einen Schrittmotor. Der Motor treibt über einen Zahnriemen eine Gewindestange an. Die daraus resultierende lineare Bewegung wird über eine mechanische Durchföhrung, die mit einem Metallbalg gedichtet ist, ins Vakuum gebracht. Dort wird die für die Belastung erforderliche Zugkraft über einen Bowdenzug weitergeleitet. Für den Entlastungsschritt ist eine entgegengesetzte Kraft erforderlich, die der Bowdenzug nicht aufbringen kann, daher besitzt der Belastungsaufbau im Inneren eine Rückstellfeder.

Eine Prinzipskizze der Mess- und Belastungskomponenten der Anlage ist in Abb. 3.20 dargestellt. Nicht dargestellt sind einige zusätzliche Elemente, wie zwei Thermolemente und ein Pt1000-Messwiderstand, die nur zur Überprüfung des Messablaufs dienen.

Details des Belastungsaufbaus im Inneren der Anlage sind in Abb. 3.21 anhand von CAD-Darstellungen abgebildet. Im Zentrum steht der doppelt vorhandene symmetrische Probenaufbau, siehe a). Zwei Proben von $30 \times 12 \times 0,5 \text{ mm}^3$ Größe werden durch eine Klemmung einseitig eingespannt und lassen sich auf die unter ihnen befindlichen Radiuselemente aufdrücken.

Das Höhenprofil der beiden gefertigten Radiuselemente wird mittels eines Weißlichtprofilometers vermessen und durch Kreisfits eine Näherung des tatsächlichen Radius

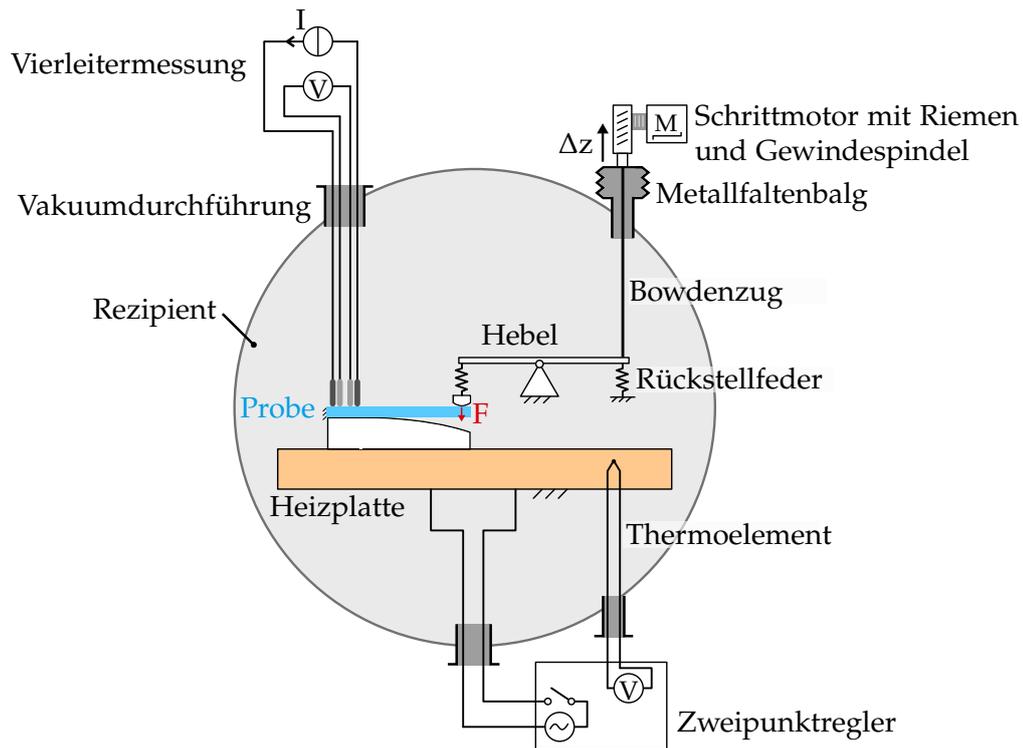


Abbildung 3.20: Vereinfachte Prinzipskizze der mechanischen und elektrischen Komponenten des Belastungsaufbaus der HTHV-Anlage.

ermittelt. Die resultierenden Radien betragen 864 mm für die Messprobe und 899 mm für die Referenzprobe. Die Dehnung der Messprobe liegt damit bei etwa $3,0 \times 10^{-4}$.

Jede Probe wird mit vier goldbeschichteten Stiften elektrisch kontaktiert. Die Stifte sind in Keramikhülsen eingefasst, welche über eine Klemmung in der Blattfeder gehalten werden. Die Blattfeder wird beim Einspannen der Proben ausgelenkt und bringt die Kontaktkräfte zwischen Stiften und Probe auf. Den gesamten Aufbau mit den Belastungselementen zeigt Abb. 3.21 b). Der Bowdenzugdraht ist mittels Hülsen an der rechten Seite des Belastungshebels fixiert und kann diesen nach oben auslenken. Im Gestell ist der Hebel über eine Achse gelagert, sodass sein linkes Ende sich senkt. Dort befindet sich weitere Blattfedern, an deren Ende Belastungselemente sitzen, welche die Proben niederdrücken. Zur Entlastung befindet sich zwischen Belastungshebel und Gestell die hier nicht dargestellte Rückstellfeder. Um die beschichtete Glasproben vor mechanischer Beschädigung durch die Einspannung und die Belastungselemente zu schützen und elektrisch zu isolieren, werden auf die Oberfläche der Proben passend zugeschnittene Folienstücke von 150 μm Dicke aus hochtemperaturbeständigem Polyimid aufgelegt.

Messablauf Der Messablauf besteht aus aufeinanderfolgenden Temperaturstabilisierungen und Belastungszyklen. Im typischen Ablauf erfolgt der erste Belastungszyklus bei Raumtemperatur, dann wird die Temperatur der Heizplatte in 50 $^{\circ}\text{C}$ -Intervallen von 50 $^{\circ}\text{C}$ bis 450 $^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und jeweils eine Stabilisierungszeit von 120 min abgewartet. Dann erfolgt der Belastungszyklus. Ist die Maximaltemperatur erreicht, werden die gleichen

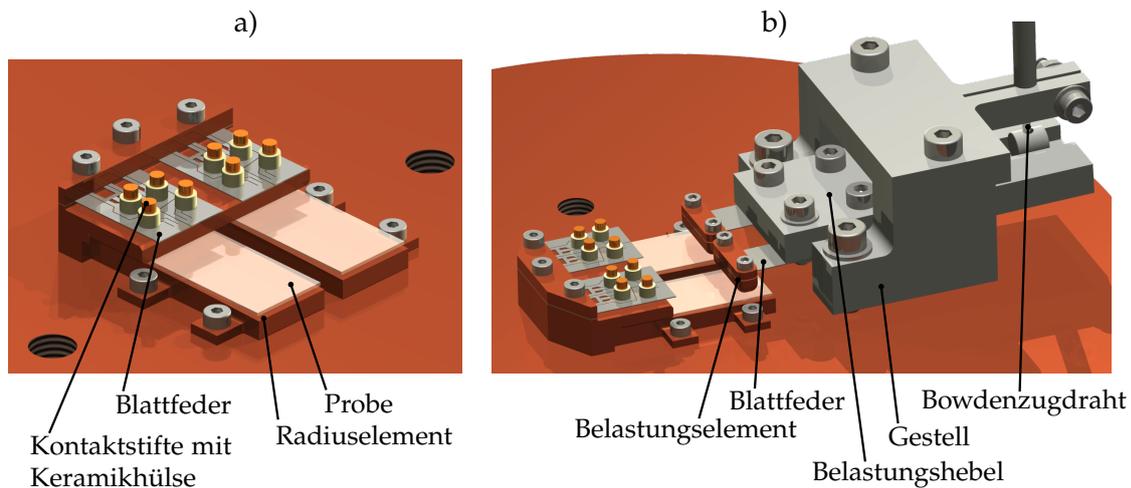


Abbildung 3.21: Konstruktion des Belastungsaufbaus der HTHV-Anlage: a) Probenaufnahme und Kontaktierung, b) Gesamtaufbau mit Belastungsmechanik.

Temperaturstufen in umgekehrter Reihenfolge angefahren. Dafür kühlt die Heizplatte leistungslos ab, bis sie die Zieltemperatur erreicht; diese wird dann für 90 min stabilisiert. Nun erfolgt der Belastungszyklus. Jeder Belastungszyklus beginnt mit einer Vorbelastung der Probe, bei der sie für 5 min niedergedrückt wird, um ihre Temperatur an die des Radiuselements anzupassen. Anschließend wird die Probe zehnmal entlastet und belastet, wobei in jedem Zustand zehn Widerstandsmesswerte im Abstand von 1 s aufgenommen werden. Die mechanische Be- und Entlastung dauert jeweils etwa 5 s, sodass die Periodendauer eines Teilzyklus etwa 30 s beträgt. Abschließend wird die Probe entlastet. Hierbei wird sie für eine Analyse der Messfehler zunächst um wenige Teilschritte entlastet und dabei gemessen, bevor sie schließlich vollständig entlastet wird und die nächste Temperaturstufe angefahren werden kann. Die Gesamtdauer des Messablaufs liegt bei typischerweise 57 h. Sie wird auf der Abkühlseite durch die Abkühlraten der Heizplatte bestimmt, die thermisch gut entkoppelt ist und vorrangig durch Strahlung Wärme abgibt. Ihre Abkühlrate beträgt bei 450 °C noch rund 3,6 K min⁻¹, bei 50 °C jedoch nur noch 0,063 K min⁻¹. Ein Abkühlschritt von 50 °C auf 25 °C dauert rund 12,4 h.

Auswertung Mithilfe des Temperaturwerts der Referenzprobe kann ein Widerstands-Temperatur-Verlauf der Messprobe gewonnen werden. Die durchgeführten Belastungszyklen erlauben es außerdem, aus der dehnungsinduzierten Widerstandsänderung k-Faktoren zu ermitteln. Da die belastete Probe zugleich eine Temperaturänderung erfährt, sind die aus dem unmittelbar gemessenen ΔR berechneten k-Faktoren jedoch verfälscht, denn es gilt $\Delta R/R = k\epsilon + \text{TKR}\Delta T$. Typische Temperaturänderungen durch die Be- und Entlastung liegen bei 1 K bis 2 K. Bei einer Messprobe mit beispielsweise $k = 10$ ($\epsilon = 3,0 \times 10^{-4}$) und einem TKR von 1500 ppm/K sowie 2 K Temperaturänderung führen der Dehnungs- und der Temperatureffekt bereits zu gleich großen Änderungen. Der Temperatureinfluss kann also einen großen Fehleranteil der Messung darstellen. Daher erfolgt eine Korrekturrechnung: Anhand des unbelasteten $R(T)$ -Verlaufs wird

zunächst der TKR für den relevanten Temperaturbereich berechnet, zusätzlich wird der Verlauf von ΔT während der Belastung ermittelt, indem der Widerstandsverlauf der Temperatur-Referenzprobe ausgewertet wird. Damit kann der thermische Anteil der Widerstandsänderung der Messprobe näherungsweise eliminiert werden. Aus den korrigierten Widerstandswerten erfolgt schließlich die Berechnung von k . Es wird der Mittelwert der zehn Zyklen gebildet. Um den Fehler der k -Messung abzuschätzen, dient zum einen die Standardabweichung der zehn Werte. Zusätzlich wird am Ende jedes Belastungszyklus wie zuvor beschrieben die Probe teilweise entlastet und dabei gemessen. Bei zuvor voll belasteter Probe sollte die erste Teilentlastung keine Dehnungsänderung bedeuten, sondern nur die Andruckkraft reduzieren. Daher wird die Signaländerung zwischen der vollen Belastung und der Teilentlastung als Abschätzung für den Messfehler herangezogen. Dieser Wert übersteigt meist die Standardabweichung der k , daher wird er in den Ergebnissen als Fehlerbalken dargestellt. Generell ergeben sich auf der Abkühlseite der Messung aufgrund der langsameren Temperaturänderung klarere Widerstands-Temperatur-Zusammenhänge. Daher werden die Ergebnisse der Auswertung anhand der Abkühlseite dargestellt. Anhand der Aufheizseite werden die Messwerte verifiziert, jedoch nicht in die Ergebnisdarstellung dieser Arbeit aufgenommen.

3.4 Schichtanalytik

Die verwendeten Techniken der Analytik werden im Folgenden kurz zusammengefasst. Teils wird die Probenvorbereitung erläutert. Für Darstellungen der Funktionsweise der Methoden sei jedoch auf die gängige Fachliteratur verwiesen, beispielsweise Frey und Khan [FK15].

3.4.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die kristalline Struktur der Schichten wird mittels Röntgendiffraktometrie im streifenden Einfall (*grazing incidence x-ray diffraction*, im Folgenden meist *XRD*) ermittelt. Der Einfallswinkel liegt typischerweise bei $0,6^\circ$. Das verwendete Messsystem ist ein Bruker D8 mit Cu-K α -Strahlung einer Wellenlänge von $0,15406$ nm. Die Messungen werden an der HTW Saar von Angela Lellig durchgeführt.

3.4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Elektronenmikroskopie wird mit einem JEOL 6460 LV durchgeführt, in dem auch mittels EDX Elementkonzentrationen ermittelt werden. Die Untersuchungen werden an der HTW Saar von Olivia Freitag-Weber durchgeführt.

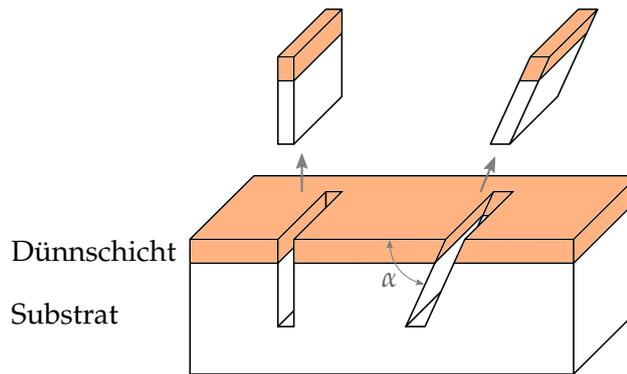


Abbildung 3.22: Vereinfachte, nicht maßstabsgetreue Darstellung des Schnittprinzips der TEM-Lamellenpräparation mittels FIB, zur Betrachtung einer Dünnschicht unter verschiedenen Winkeln. Links: senkrechter Querschnitt, rechts: schräger Schnitt mit $\alpha < 90^\circ$.

3.4.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Einzelne Schichten, deren Kristallstruktur von Interesse ist, werden untersucht mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM), die den Phasenkontrast der Elektronen auswertet, der beim Durchtritt durch die Probe generiert wird. Im weiteren Teil dieser Arbeit wird diese Bildgebungsmethode kurz als TEM bezeichnet.

Die Aufnahmen werden mit einem JEOL JEM-2100 LaB₆ bei 200 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt. Für die Lamellenpräparation wird ein FEI Versa3D Focused Ion Beam (FIB) verwendet. Die Lamellenpräparation wird durchgeführt von Birgit Heiland, die TEM-Untersuchung von Marcus Koch am Leibniz-Institut für Neue Materialien in Saarbrücken.

Für die TEM-Analysen werden einerseits dünne Schichten auf speziellen Substraten abgeschieden, die in Draufsicht abgebildet werden. Dazu werden Kupfer-Netz-Substrate und Si₃N₄-Substrate mit 20 nm Membrandicke verwendet. Die hierfür verwendete Schichtdicken liegen unterhalb von 30 nm, damit die Zahl übereinander liegender Kristallite in der Abbildung gering bleibt und einzelne Kristallite besser erkennbar bleiben. Andererseits werden aus dickeren Schichten Lamellen geschnitten, die ausgedünnt und durchstrahlt werden. So können Querschnittsansichten der Schichten gewonnen werden. Da für die granularen Schichten die dreidimensionale Partikelform von Interesse ist, werden neben Querschnittsansichten im Winkel von 90° zur Schichtoberfläche auch schräg geschnittene Lamellen erzeugt, die die Partikel der Schicht aus einem anderen Winkel zeigen. Das Prinzip der Lamellenpräparation zeigt Abb. 3.22. Nach dem Stand der Technik, der unter anderem von Overwijk et al. [OvdHB93] detailliert beschrieben ist, wird mithilfe eines Ionenstrahls (Focused Ion Beam, FIB) eine Lamelle präpariert. Dafür wird zuerst mit dem Elektronenstrahl, dann mit dem Gallium-Ionenstrahl (FIB-Deposition) aus einem Precursor eine Pt-C-Schutzschicht auf die Dünnschicht aufgebracht. Anschließend wird mittels des Ionenstrahls die Lamelle freigestellt. Sie wird schließlich freigeschnitten und

mittels eines Mikromanipulators auf ein TEM-Netz transferiert. Zum Schluss wird die Lamelle mittels Ionenätzen auf eine zur Abbildung geeignete Dicke gedünnt.

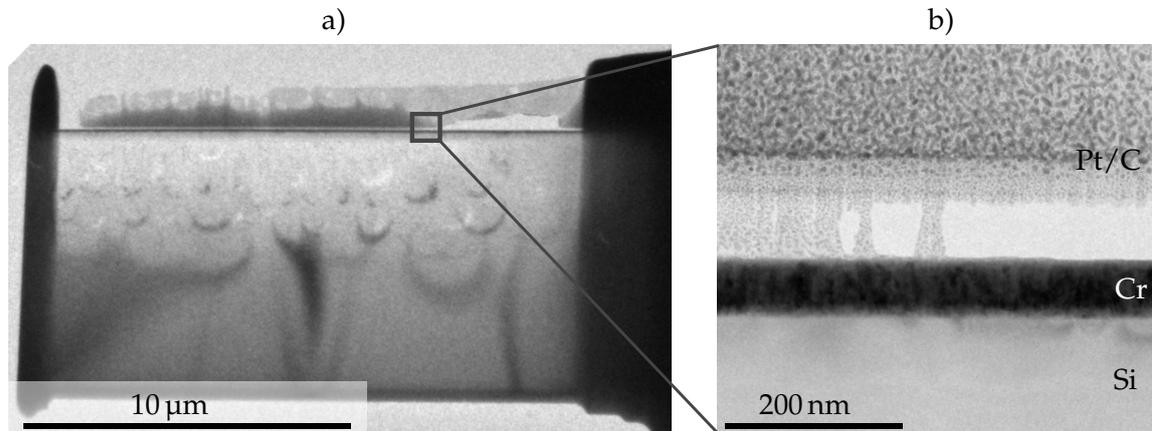


Abbildung 3.23: TEM-Hellfeldabbildung (Beugungskontrast). a) Präparierte und ausgedünnte Lamelle einer Cr-Schicht auf Si-Substrat. b) Detailansicht. Mittels FIB-Deposition sind zwei Pt-C-Schichten auf die Cr-Schicht aufgebracht, in denen durch das Ausdünnen Löcher entstanden sind.

Ein Beispiel einer TEM-Lamelle mit einer Cr-Schicht auf Si-Substrat zeigt Abb. 3.23. Die Lamelle wurde mehrfach nachgedünnt. Das Substrat und die Pt-Schichten besitzen daher bereits Löcher, während die dichte Cr-N-Schicht beständiger gegenüber dem Ionenätzen ist.

3.4.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

In externen Untersuchungen am Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik (IFOS) in Kaiserslautern werden Tiefenprofile der elementaren Schichtzusammensetzung erstellt. Es werden Schichten auf Si-Substraten verwendet. Sie werden in Schritten von einigen Nanometern abgesputtert und jeweils in ihrer Zusammensetzung analysiert. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,1 bis 0,5 at-%, die Informationstiefe der Einzelmessung unterhalb von 5 nm.

3.4.5 Taktile Profilometrie

Schichtdickenmessungen erfolgen an Schichten auf Glassubstraten mittels eines Profilometers (*Dektak 150*). Dabei werden mit dem Messtaster, der an der Spitze einen Radius von 2 μm besitzt, Schichtbereiche mit definierten Höhenunterschieden überfahren. Die Wiederholgenauigkeit einer Stufenmessung liegt nach Herstellerangaben bei 0,6 nm.

Die primär verwendeten Messstellen sind Gräben, die mittels des Strukturierungslasers erzeugt wurden. Da das Glas mit den verwendeten Laserparametern nicht abgetragen wird, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, entspricht die gemessene Stufenhöhe der Schichtdicke. Ein Messfehler kann entstehen durch Materialreste, die in den Lasergräben zurückbleiben und solche, die sich am Rand des Grabens absetzen; die Reinigung der Proben schafft jedoch Abhilfe.

Eine alternative Messvariante ohne Laserstrukturierung wird an Proben durchgeführt, deren Oberfläche während der Beschichtung mit einem Glas- oder Siliciumplättchen teilweise abgedeckt wird. So entsteht auf dem Substrat eine Kante mit Übergang zwischen unbeschichtetem und beschichtetem Bereich, deren Stufenhöhe gemessen wird. Der Übergang ist jedoch nicht ideal stufenförmig, da durch Abschattungseffekte der Abdeckung unmittelbar neben ihr weniger Schicht abgeschieden wird. Daher muss ein ausreichend weiter Bereich vermessen werden.

Generell resultieren bei wiederholten Schichtdickenmessungen von Proben relative Standardabweichungen von bis zu 6%. Grund für die Abweichungen sind neben den bereits genannten Fehlerbeiträgen auch Oberflächenrauigkeiten und Verunreinigungen auf den Schichten, auch können tatsächliche Dickenunterschiede eine Ursache sein. Daher wird der Mittelwert aus mindestens drei Messungen an verschiedenen Positionen verwendet, um die Schichtdicken der Proben anzugeben.

4 Experimentelle Ergebnisse Chromschichten

Für alle erzeugten Funktionsschichten sind die gewünschten Eigenschaften eine hohe Dehnungsempfindlichkeit und zugleich ein nahe bei null liegender TKR. Von Interesse sind auch die Größe des spezifischen Widerstands und des Flächenwiderstands. Gegenstand detaillierterer Untersuchungen sind zudem die Temperaturverläufe von Widerstand und Dehnungsempfindlichkeit, sowie die Stabilität des Widerstands bei hohen Temperaturen.

4.1 Überblick Chrom-Prozessreihen

Chrom-Dünnschichten werden in einem DC-Magnetron-Sputterprozess abgeschieden und hinsichtlich ihres Widerstands, TKR und k-Faktors charakterisiert. Um dem Ziel hoher k-Faktoren und TKR nahe null näher zu kommen, sowie allgemein die Einflüsse der Beschichtungsbedingungen zu untersuchen, werden einige Prozessparameter variiert: Substrattemperatur, Substratbiasspannung, Sputterleistung, Sputterzeit, Prozessdruck. Die Parameterwahl folgt vorwiegend nicht dem Ziel, möglichst dichte Metallschichten zu erzeugen; vielmehr wird versucht, den Parameterbereich eines leicht negativen TKR bei immer noch hohem k-Faktor zu erschließen. Nach einigen Beschichtungsreihen mit reinem Chrom, mittels Argon (Reinheit 5.0) gesputtert, werden schließlich auch reaktive Sputterprozesse durchgeführt, in denen dem Prozessgas Anteile eines der folgenden reaktiven Gase oder Gasgemische hinzugefügt werden:

1. Luft aus der Anlagenumgebung
2. Sauerstoff (Reinheit 4.5)
3. Stickstoff (Reinheit 5.0)

Sofern nicht anders angegeben, verwenden die Prozesse einen Gesamtfluss von 50 sccm, der sich zusammensetzt aus Argon und einem kleinen Anteil des Reaktivgases. Luft und Stickstoff werden dem reinen Argon in der Prozesskammer beigemischt. Die Beimischung des Sauerstoffs erfolgt als ein vorab verdünntes Gasgemisch von 2 at-% Sauerstoff (4.5) in Argon (4.8), um auch geringe Sauerstoffanteile im Prozessgas zu ermöglichen.

Typische Schichtdicken liegen bei 70 nm bis 100 nm. Im Verlauf der Parametervariation werden – vorrangig über Variationen der Beschichtungsdauer – auch geringere Schichtdicken von etwa 15 nm, sowie dickere Schichten bis knapp 1 μm erzeugt.

Tabelle 4.1 stellt einen Überblick der verwendeten Parameterbereiche dar. An der Kathode mit dem Chromtarget wird eine konstante Leistung eingekoppelt. Für einen Wert von 500 W bei 0,4 Pa Prozessdruck resultiert eine Spannung von etwa -350 V. Bei ungerogelter Substratbiasspannung stellt sich ein Selfbias von etwa -20 V ein.

Tabelle 4.1: Bereiche der Prozessparameter für Chromschichten.

Parameter	Einheit	Minimum	Maximum
Cr-Targetleistung	W	200	700
Prozessdruck	Pa	0,1	3
Substratbiasspannung	V	-200	-20
Argonfluss	sccm	8	50
Reaktivgasfluss	sccm	0	10
Substrattemperatur	°C	23	450
Beschichtungsdauer	min	0,17	30
Drehzahl Substratteller	min ⁻¹	0	10
Basisdruck	Pa	1×10^{-5}	5×10^{-4}
verwendete Reaktivgase: Luft, O ₂ , N ₂			

Aufgrund der Vielzahl an Freiheitsgraden wird nicht der komplette Raum der Parameterkombinationen untersucht. Vielmehr werden – beginnend mit Ausgangswerten der Parameter, die aus Vorversuchen stammen und als willkürlich betrachtet werden können – schrittweise Veränderungen vorgenommen und beibehalten, sofern die Schichteigenschaften sich in die gewünschte Richtung entwickeln.

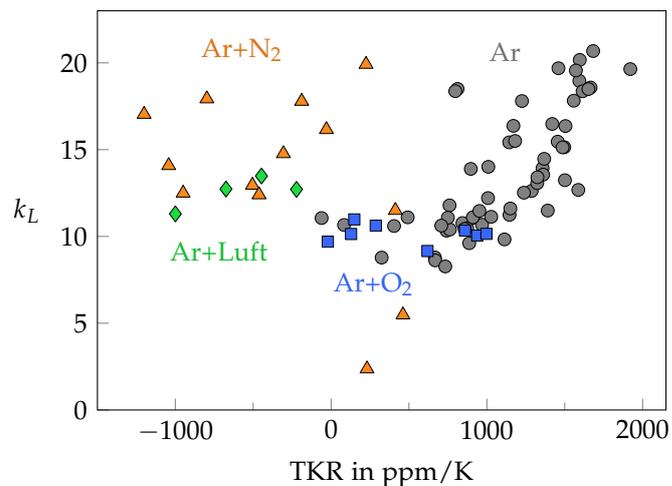


Abbildung 4.1: Überblick über k-Faktoren und TKR verschiedener Chromschichten.

Ein Überblick aller gemessenen k-Faktoren und TKR der Chrom-basierten Schichten ist in Abb. 4.1 dargestellt; die unterschiedlichen reaktiven Prozesse sind gruppiert. Das mit reinem Argon gesputterte Chrom zeigt die höchsten erreichten k-Faktoren von etwa 20, jedoch mit positivem TKR. Durch die Variation der Prozessparameter wurde versucht, den TKR in den gewünschten leicht negativen Bereich zu bringen. Für das Chrom mit Argon und das Chrom mit Argon und Sauerstoff gelingt das nicht. Es wird lediglich ein TKR von etwa null erreicht, dann jedoch mit deutlich reduziertem k-Faktor von etwa 10. Mit den Reaktivgasen Luft und Stickstoff wird der Parameterbereich negativer TKR-Werte erschlossen. Insbesondere mit Stickstoff ist es möglich, den gewünschten TKR

einzustellen – zwischen leicht positiven und deutlich negativen Werten – und zugleich einen hohen k-Faktor von 16 bis 17 zu erhalten.

Im Folgenden werden die Einflüsse der Prozessparameter anhand verschiedener Parameterreihen einzeln dargestellt. Die angegebenen Widerstands- und k-Faktor-Werte werden bei Raumtemperatur gemessen; die TKR gelten für den Temperaturintervall von 30 °C bis 50 °C.

4.2 Prozessreihen Chrom mit Argon

Ergebnisse aus Prozessreihen von Chromschichten, die mit reinem Argon gesputtert wurden, sind in den Abbn. 4.2–4.5 dargestellt. Untersucht werden die Einflüsse von Targetleistung, Substratbiasspannung, Prozessdruck, Substrattemperatur und Beschichtungsdauer. In jeder der gezeigten Reihen variiert jeweils einer dieser Parameter, während die übrigen innerhalb der Reihe gleich bleiben. Einige Prozesse wurden reproduziert; sie werden als zusätzliche Punkte des gleichen x-Wertes ebenfalls dargestellt und spiegeln den Grad der Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften und ihrer Messung wider.

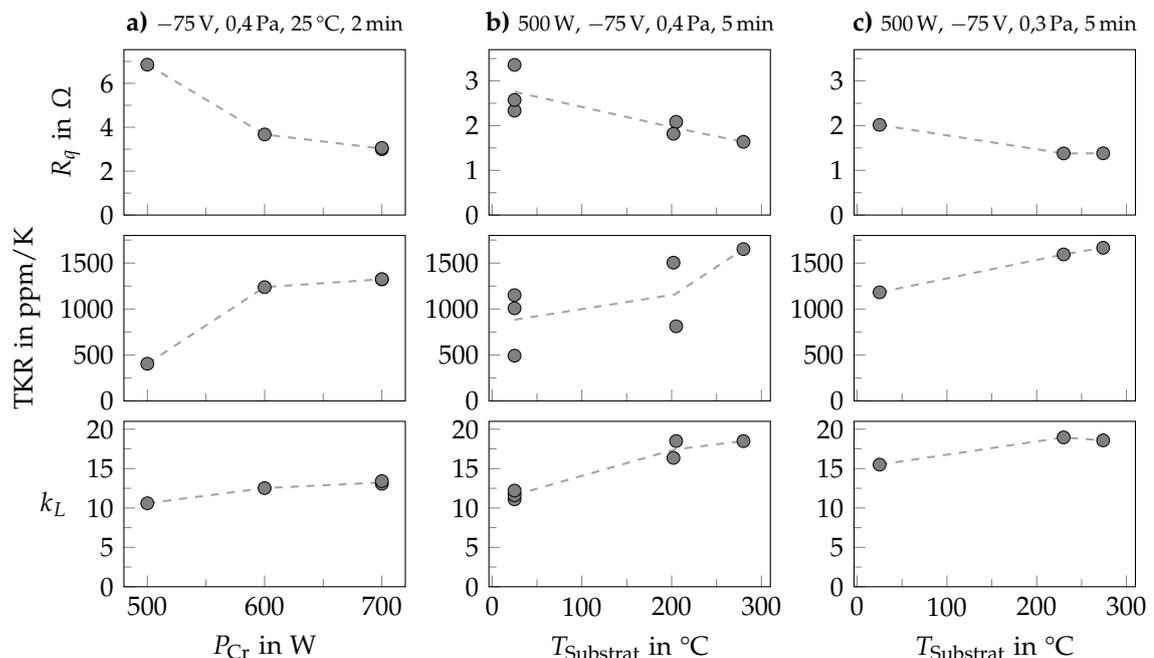


Abbildung 4.2: Prozessreihen von Chrom mit Prozessgas Argon und a) variiertes Leistung, sowie b), c) variiertes Substrattemperatur. Die in Reihe a), b) und c) jeweils konstanten Prozessparameter Targetleistung, Substratbiasspannung, Druck, Substrattemperatur und Beschichtungsdauer sind oben angegeben.

Abbildung 4.2 a) zeigt den Einfluss der am Chrom-Target eingekoppelten Leistung. Der Flächenwiderstand sinkt, wie aufgrund der erhöhten Depositionsrate bei gleichbleibender Beschichtungsdauer – also einer zunehmenden Schichtdicke – zu erwarten ist. Der TKR wächst stark, während der k-Faktor geringfügig zunimmt. Die Änderungen sind insbe-

sondere beim Schritt von 500 W auf 600 W relativ groß, während die weitere Änderung mit 700 W gering ist. Der ansteigende TKR deutet darauf hin, dass durch die erhöhte Leistung eine dichtere Chromschicht mit weniger Defekten entsteht, was durch einen verringerten Einbau an Fremdatomen aus dem Restgas bei höherer Depositionsrates zu erwarten ist.

Abbildung 4.2 b) und c) zeigen den Einfluss der Substrattemperatur von Raumtemperatur bis 280 °C. Für beide gilt, dass mit höherer Temperatur ein deutlich geringerer Flächenwiderstand, ein größerer TKR und ein größerer k-Faktor resultiert. Beide Reihen wurden bei annähernd gleichen Prozessparametern durchgeführt, lediglich der Prozessdruck beträgt in b) 0,4 Pa und in c) 0,3 Pa. Im Vergleich beider Reihen sind durch den niedrigeren Druck insbesondere bei den Raumtemperatur-Prozessen der Flächenwiderstand geringer, der TKR geringfügig größer und der k-Faktor ebenfalls größer. Bei hohen Temperaturen sind trotz verschiedenen Druckes keine Unterschiede mehr sichtbar. In Reihe b) wurden einige Prozesse bei gleichen Parametern wiederholt. Sie zeigen, dass die Schwankung insbesondere des TKR erheblich ist. Auch der Widerstand zeigt deutliche Abweichungen, im k-Faktor sind die geringsten Unterschiede zu sehen.

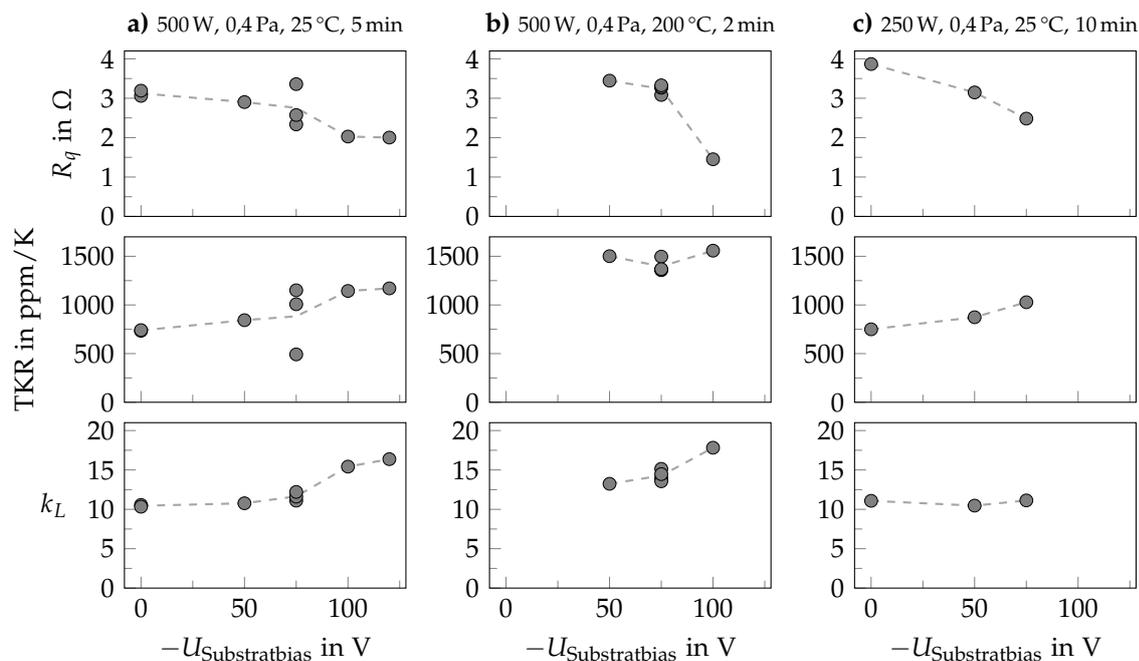


Abbildung 4.3: Prozessreihen von Chrom mit Prozessgas Argon und variiertes Substratbiasspannung. Die in Reihe a), b) und c) jeweils konstanten Prozessparameter Targetleistung, Druck, Substrattemperatur und Beschichtungsdauer sind oben angegeben.

Die Auswirkungen variiertes Substratbiasspannung sind in Abb. 4.3 a)–c) dargestellt. Im Raumtemperatur-Prozess a) zeigen sich beim Schritt von 0 V auf –50 V kaum Änderungen der Eigenschaften. Deutliche Änderungen finden im Bereich ab –50 V bis –100 V statt: Hier sorgt die steigende Substratbiasspannung für einen geringeren Flächenwiderstand,

einen höheren TKR und höheren k-Faktor. Vermutlich führt der Ionenfluss in Richtung der Schicht zu einer erhöhten Oberflächendiffusion und ermöglicht das Wachstum einer dichteren Schicht. Eine weitere Erhöhung der Substratbiasspannung auf -120 V sorgt kaum für weitere Änderungen.

In Reihe b) mit Substratheizung von 200 °C wird der Biasbereich von -50 V bis -100 V betrachtet. Die Schichteigenschaften sind für -50 V und -75 V beinahe identisch. Erst mit -100 V Bias sinkt der Widerstand deutlich und der k-Faktor wächst. Der TKR ist hingegen für alle Prozesse annähernd gleich.

Reihe c) zeigt in einem Raumtemperatur-Prozess bei geringerer Sputterleistung ebenfalls einen mit dem Bias sinkenden Widerstand, leicht zunehmenden TKR, jedoch keine Änderungen im k-Faktor.

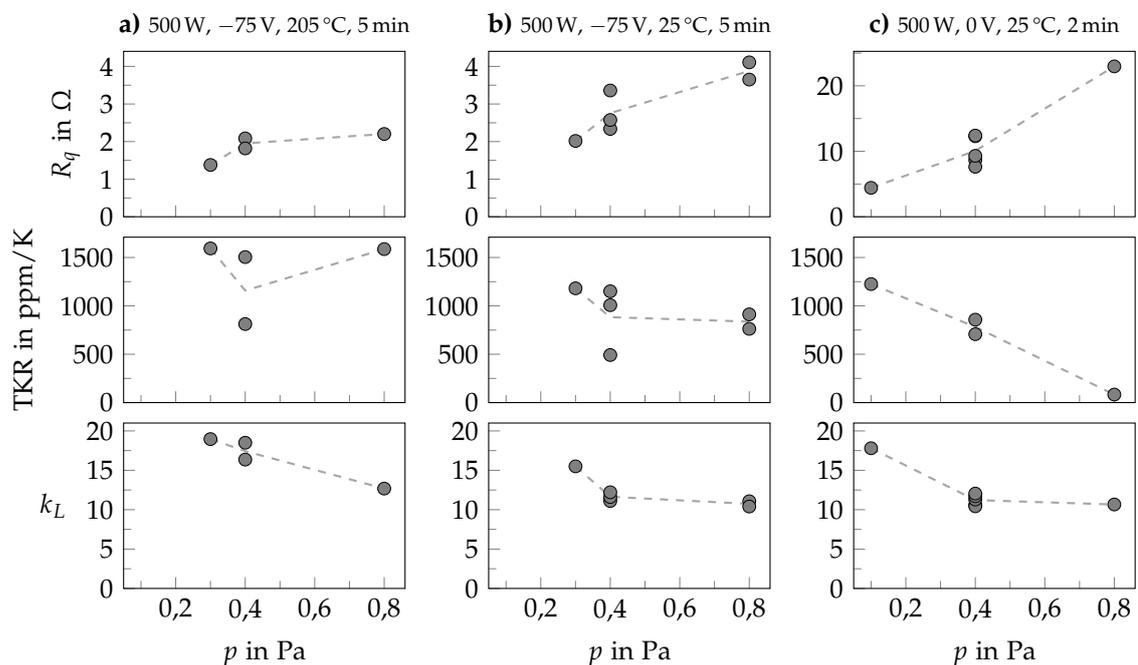


Abbildung 4.4: Prozessreihen von Chrom mit Prozessgas Argon und variiertem Prozessdruck. Die in Reihe a), b) und c) jeweils konstanten Prozessparameter Targetleistung, Substratbiasspannung, Substrattemperatur und Beschichtungsdauer sind oben angegeben.

Der Einfluss des Prozessdrucks ist in Abb. 4.4 a)–c) gezeigt. In Reihe a), mit Substratheizung und Substratbiasspannung, wächst der Flächenwiderstand mit steigendem Druck von $0,3\text{ Pa}$ auf $0,4\text{ Pa}$, liegt bei $0,8\text{ Pa}$ jedoch nur geringfügig höher. Der TKR ist für alle Druckwerte deutlich positiv und beträgt bis auf einen abweichenden Wert ca. 1600 ppm/K , sodass sich kein Trend ausmachen lässt. Der k-Faktor fällt mit steigendem Prozessdruck von etwa 19 auf 13 für den höchsten Druckwert. Der in b) dargestellte Prozess, ohne Substratheizung und mit Substratbiasspannung, zeigt ebenfalls einen Widerstandsanstieg mit dem Prozessdruck, der auch noch im Schritt von $0,4\text{ Pa}$ zu $0,8\text{ Pa}$ deutlich ist. Insgesamt resultiert bei $0,8\text{ Pa}$ etwa der doppelte Flächenwiderstand im Vergleich zu $0,3\text{ Pa}$. Der TKR, der erneut bei reproduzierten Prozessen stark streut, nimmt tendenziell leicht ab,

von 1200 ppm/K auf ca. 800 ppm/K. Der k-Faktor ist bei 0,3 Pa mit ca. 15 am höchsten, sinkt mit 0,4 Pa auf 11 bis 12 und verharrt auch bei 0,8 Pa auf diesem Niveau. In c) ist ein ungeheizter Prozess ohne Substratbiasspannung mit einer abweichenden Prozessdauer von 2 min dargestellt. Der verwendete minimale Druck wurde auf 0,1 Pa verringert. Die Änderungen im Vergleich von 0,1 Pa zu 0,4 Pa, aber auch beim Schritt auf 0,8 Pa sind größer als bei den ersten beiden Reihen: In jedem Schritt ansteigenden Drucks verdoppelt sich der Flächenwiderstand. Der TKR fällt linear von 1200 ppm/K auf 800 ppm/K und schließlich auf knapp unter 100 ppm/K. Der k-Faktor beträgt für 0,1 Pa knapp 18, fällt mit steigendem Druck auf ca. 11 und bleibt auch für den höchsten Druck etwa gleich.

Im Einfluss des Prozessdrucks gleichen sich die drei Reihen: Ein verringerter Druck reduziert den Flächenwiderstand, steigert k-Faktor und TKR. Im Vergleich der drei Prozessdruck-Reihen untereinander wird sichtbar, dass generell mit Substratbiasspannung und Substratheizung geringere Flächenwiderstände, und größere TKR entstehen; die k-Faktoren werden durch eine höhere Substrattemperatur gesteigert. Diese Einflüsse weisen in die gleiche Richtung wie ein reduzierter Prozessdruck. Ohne Substratbiasspannung und Substratheizung wirkt sich ein erhöhter Prozessdruck stark aus, denn er kann für in die Schicht eingebaute Fremdatome sorgen und die Oberflächendiffusion reduzieren. Mit Bias und Heizung können durch die deutlich gesteigerte Diffusion Defekte eher ausgeheilt werden, sodass die Auswirkungen eines höheren Druckes kleiner sind.

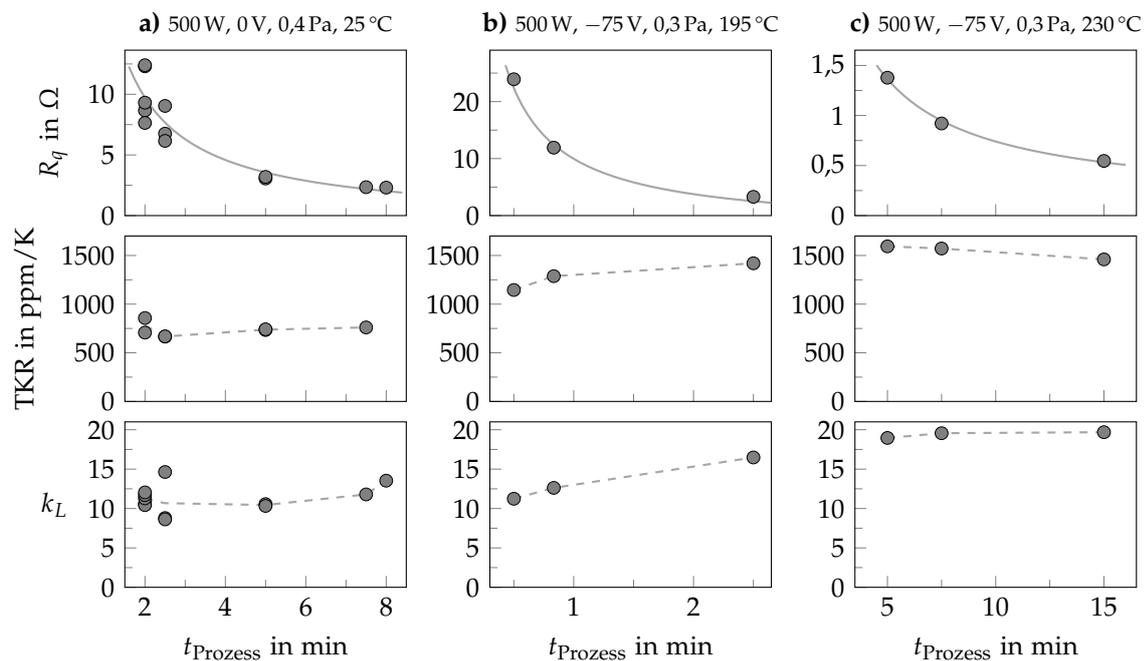


Abbildung 4.5: Prozessreihen von Chrom mit Prozessgas Argon und variiertes Beschichtungsdauer. Die in Reihe a), b) und c) jeweils konstanten Prozessparameter Targetleistung, Substratbiasspannung, Druck und Substrattemperatur sind oben angegeben.

Tabelle 4.2: Vergleich des spezifischen Widerstands ρ und des TKR ausgewählter Chromschichten der Parameterreihen a)–c) aus Abb. 4.5 und einem Literaturwert. Die Sputterleistung aller Schichten beträgt 500 W.

	U_{Bias}	p	T_{Substrat}	t_{Prozess}	Dicke d	spez. Widerst. ρ	TKR	k
a)	0 V	0,4 Pa	25 °C	2 min	64 nm	$6,4 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$	710 ppm/K	11
b)	–75 V	0,3 Pa	195 °C	2,5 min	107 nm	$3,5 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$	1420 ppm/K	16,5
c)	–75 V	0,3 Pa	230 °C	5 min	172 nm	$2,4 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$	1600 ppm/K	19
Literaturwerte Chrom-Volumenkörper [Smi03]:						$1,29 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$	5900 ppm/K	—

Reihen mit variiertem Beschichtungsdauer sind in Abb. 4.5 dargestellt. Alle drei Reihen a), b) und c) zeigen einen Flächenwiderstand, der gemäß der erwarteten Schichtdickenzunahme fällt, wenn angenommen wird, dass der spezifische Widerstand nicht von der Beschichtungsdauer abhängt. Mit der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Leitfähigkeit und Schichtdicke und damit eines umgekehrt proportionalen Zusammenhangs zwischen Flächenwiderstand R_q und Schichtdicke d , sowie eines linearen Anstiegs von d mit t_{Prozess} wird der Zusammenhang $R_q \propto t_{\text{Prozess}}^{-1}$ gefittet. Die Fits stimmen gut mit dem Widerstandsverlauf überein. Abweichungen können im Bereich dünnerer Schichten dadurch entstehen, dass aufgrund von Elektronenstreuung an den Grenzflächen der Schicht ein zusätzlicher Widerstandsbeitrag vorliegt, sodass der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Schichtdicke nicht mehr linear ist [LMI03]. Das gilt insbesondere, wenn die freie Weglänge der Elektronen groß ist gegenüber der Schichtdicke. Da die Schichtdicken der hier gesputterten Chromschichten jedoch größer sind als die typische Kristallitgröße (siehe die XRD-Untersuchungen in Unterabschnitt 4.6.1), überwiegt offenbar auch bei den dünnsten Schichten noch der lineare Zusammenhang.

Der Raumtemperaturprozess in 4.5 a) ohne Substratbiasspannung zeigt einen Flächenwiderstand, der mit der Beschichtungsdauer sinkt. Der TKR bleibt dabei annähernd konstant bei ca. 750 ppm/K. Der k-Faktor zeigt, abseits einer recht großen Streuung zwischen 9 und 15, ebenfalls keine deutlichen Änderungen. Die Prozessreihe b) mit Substratheizung und Substratbiasspannung beginnt mit einer sehr kurzen Beschichtungsdauer von 0,5 min und einem entsprechend erhöhten Flächenwiderstand. Der TKR steigt beginnend mit 1150 ppm/K mit steigender Beschichtungsdauer geringfügig an und erreicht schließlich 1400 ppm/K. Der k-Faktor wächst von 11 auf 16. Die in b) begonnene Reihe wird in der darauffolgenden Prozessreihe c) bei geringfügig kleinerer Substrattemperatur mit weiter steigender Prozessdauer fortgesetzt. Wiederum zeigt sich der erwartete fallende Widerstand. Der TKR verändert sich nur wenig: Für 5 min und 7,5 min liegt er bei knapp 1600 ppm/K, für 15 min bei etwas geringeren 1450 ppm/K. Der k-Faktor beträgt ohne signifikante Änderungen 19 bis 20.

Tabelle 4.2 zeigt für jeweils eine der Proben aus jeder Reihe den über eine Schichtdickenmessung ermittelten spezifischen Widerstand, sowie TKR und k-Faktor. Zum Vergleich sind die Literaturwerte für Chrom-Volumenkörper („bulk“) angegeben. Der spezifische Widerstand von Schicht a), die bei Raumtemperatur ohne Substratbiasspannung gesput-

tert wurde, beträgt das Fünffache des Bulk-Wertes, bei Schicht b) Substratbias und bei Temperatur von 195 °C sinkt der Wert auf das 2,7-Fache des Bulk-Wertes. Bei Schicht c) mit noch etwas höherer Temperatur beträgt der spezifische Widerstand schließlich knapp das doppelte des Bulk-Wertes. In Übereinstimmung dazu wird von Schicht a) zu c) auch der TKR stärker positiv, bleibt jedoch weit unterhalb des Bulk-Wertes. Mit sinkendem ρ und steigendem TKR steigt auch der k-Faktor. Innerhalb der Literaturrecherche konnte kein Wert für den k-Faktor von Chrom-Volumenkörpern gefunden werden. Aus den hier gezeigten Ergebnissen kann jedoch vermutet werden, dass Volumenkörper einen k-Faktor von deutlich über 19 besitzen.

Mögliche Ursachen für die verbleibende Abweichung der Schichten zu den Bulk-Eigenschaften zeigen sich in den in Abschnitt 4.6.2 beschriebenen XPS-Ergebnissen zur Schichtzusammensetzung. Die untersuchte, mit Argon gesputterte Schicht enthält Verunreinigungen von 9,5 at-% Sauerstoff und 2 at-% Kohlenstoff. Zudem geht aus den XRD-Ergebnissen in Abschnitt 4.6.1 hervor, dass die Kristallitgrößen im Bereich von 10 bis 20 nm liegen. Die Fremdatome und die Vielzahl von Korngrenzen sorgt für zusätzliche Elektronenstreuung, die nur schwach temperaturabhängig ist [Wit74]. Damit steigt der spezifische Widerstand und sinkt der TKR gegenüber den Volumenkörper-Eigenschaften.

Zusammenfassung Chrom mit Argon Für den untersuchten Parameterbereich bewegen sich die mit reinem Argon gesputterten Chromschichten im TKR etwa zwischen null und 2000 ppm/K. Im Maximum liegen sie damit deutlich unter dem Literaturwert für Chrom-Volumenkörper von 5900 ppm/K [Smi03, S. 19–1]. Der spezifische Widerstand liegt um den Faktor zwei und mehr über dem Literaturwert. Die gemeinsame Ursache für den reduzierten TKR und den erhöhten Widerstand ist Elektronenstreuung an den zahlreichen Defekten der Schichten.

Die Werte des k-Faktors liegen überwiegend zwischen 10 und 20 und sind damit erheblich größer als der für die meisten Metallschichten erwartete Wert von ca. 2 und auch deutlich höher als beispielsweise für Platin beschriebene Werte von bis zu 6 [Ger05, S. 20], das für Metalle einen außergewöhnlich hohen k-Faktor besitzt. Die Flächenwiderstände der Cr-Schichten liegen für die meisten Prozesse mit einer Beschichtungsdauer im Bereich von 2 min und 10 min zwischen 1 Ω und 4 Ω . Prozessparameter, die Diffusion und Ausheilungsprozesse begünstigen – hohe Substrattemperatur, Substratbiasspannung und geringer Prozessdruck – führen stets zu Schichten mit vergleichsweise geringem Flächenwiderstand, hohem TKR und hohem k-Faktor. Die Schichten folgen bei variiertter Beschichtungsdauer (und damit Schichtdicke) dem erwarteten $1/d$ -Zusammenhang des reduzierten Flächenwiderstands; eine mögliche Reduktion des spezifischen Widerstandes durch die erhöhte Diffusion bei längerer Beschichtungsdauer tritt nicht auf. TKR und k-Faktor sind ebenfalls nahezu unabhängig von der Sputterzeit. Offenbar ist der hohe k-Faktor nicht auf Grenzflächeneffekte oder Gitterdefekte zurückzuführen, sondern stellt eine intrinsische Eigenschaft der erzeugten Chromschichten dar.

4.3 Prozessreihen Chrom mit Argon und Reaktivgasen

Die Parametervariationen der Chromschichten zeigen, wie sich viele Schichteigenschaften beeinflussen lassen. Die Flächenwiderstände liegen bei einigen Ohm pro Quadrat; damit lassen sich einfach Widerstandsmäanderstrukturen gestalten, die in einem Bereich von einigen hundert Ohm bis einigen Kiloohm liegen und damit den technisch üblichen Bereich abdecken. Auch die k-Faktoren sind wie gewünscht weit über 2. Der TKR erreicht jedoch nicht den leicht negativen Bereich, der für die TKR-Anpassung auf metallischen Messaufnehmern für messtechnische Anwendungen wünschenswert ist. Um die Eigenschaften der Schichten weiter zu modifizieren, werden im nächsten Schritt reaktive Prozesse durchgeführt, bei denen zusätzlich zum Prozessgas Argon nun kleine Massenströme von Luft (aus der Umgebung), Sauerstoff (2 % O₂ in Ar), oder Stickstoff in die Kammer gelassen werden. Der Gesamtfluss von etwa 50 sccm bleibt unverändert, sofern nicht anders angegeben.

4.3.1 Prozessreihen Chrom mit Argon und Luft

Als Reaktivgaskomponente wird Luft aus der Umgebung in die Beschichtungskammer eingelassen. Diese Mischung aus ca. 78 vol-% Stickstoff, 21 vol-% Sauerstoff und einem nicht genau bekannten Feuchtegehalt beeinflusst die Schichteigenschaften erheblich. Nicht bekannte Verunreinigungen der Luft, sowie die möglicherweise schwankende Feuchte, schränken jedoch die Reproduzierbarkeit der Prozesse ein. Die dargestellten Parameterreihen verwenden ein Prozessgas aus 0,9 sccm Luft und 49 sccm Argon, also einen Anteil von 1,8 % Luft im Prozessgas.

Den Einfluss des Prozessdrucks stellen Abb. 4.6 a) und b) dar. In Parameterreihe a), mit Substratheizung auf 225 °C, resultiert bei 0,4 Pa bereits ein hoher Flächenwiderstand von 20 Ω, der mit 0,8 Pa geringfügig auf 24 Ω steigt. Mit dem wesentlich höheren Druck von 3 Pa resultiert ein vielfach höherer Flächenwiderstand von 150 Ω. Der k-Faktor hingegen sinkt linear von 15 auf 4. In b) werden Ergebnisse von Prozessen bei 320 °C Substrattemperatur mit zwei verschiedenen Druckwerten gezeigt. Bei 0,8 Pa liegt der Flächenwiderstand im Bereich von 20 Ω, bei 3 Pa steigt er auf 76 Ω. Der leicht negative TKR ändert sich nicht signifikant; im reproduzierten Prozess mit niedrigem Druck zeigt er eine breite Streuung von 50 ppm/K bis –300 ppm/K. Der k-Faktor verhält sich wieder dem Widerstand entgegengesetzt und fällt von ca. 14 auf 7,5. Im Vergleich der Reihen a) und b) ergibt die höhere Substrattemperatur insbesondere bei erhöhtem Prozessdruck einen reduzierten Flächenwiderstand, wie es aufgrund der verstärkten Volumendiffusion und dem Ausheilen von Defekten in der Schicht zu erwarten ist. Der k-Faktor verhält sich wie in den Chrom-Beschichtungsreihen zuvor: Steigt der Widerstand, so fällt der k-Faktor.

Den Einfluss der Substrattemperatur im Temperaturbereich von 25 °C bis 330 °C zeigt Abb. 4.6 c). Der Flächenwiderstand fällt mit steigender Temperatur deutlich von 47 Ω auf 15 Ω. Der TKR ist für den Raumtemperaturprozess mit –1000 ppm/K stark negativ,

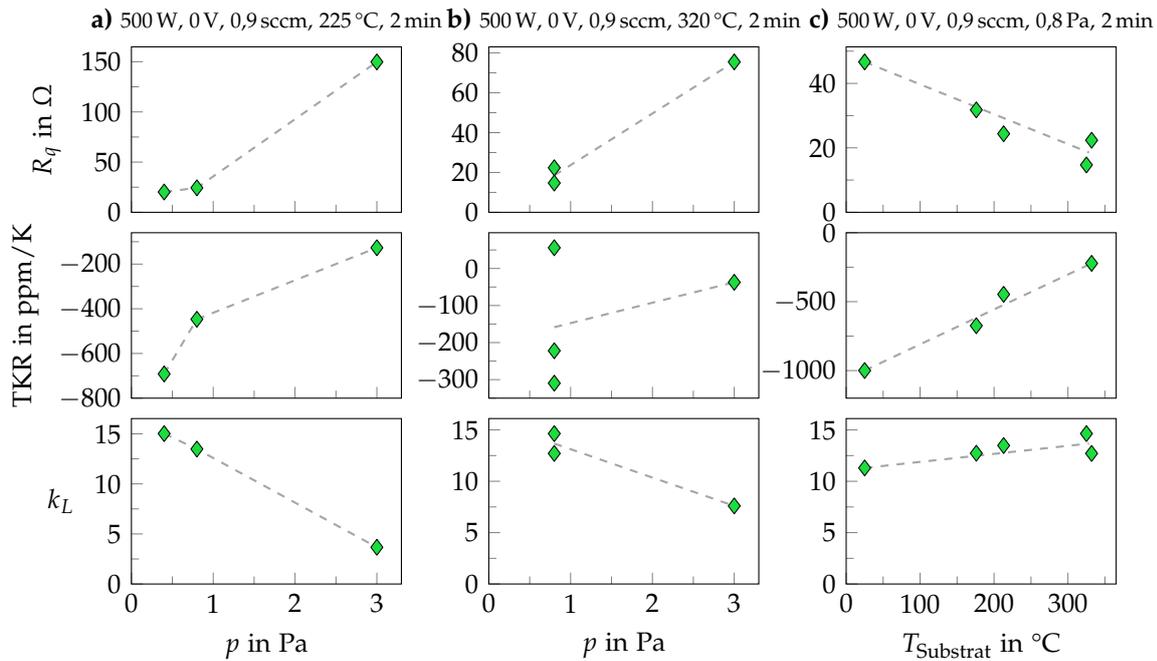


Abbildung 4.6: Prozessreihen von Chrom mit Prozessgas Ar+Luft und a), b) variiertem Prozessdruck, sowie c) variiertes Substrattemperatur. Konstante Prozessparameter sind oben angegeben.

wächst mit steigender Temperatur aber etwa linear und erreicht schließlich -220 ppm/K. Der k-Faktor steigt geringfügig mit der Temperatur von 11 auf 14.

Zusammenfassung Chrom mit Argon und Luft Gegenüber den Prozessen mit reinem Argon ergeben sich mit dem Reaktivgas Luft (0,9 sccm Luft mit 49 sccm Argon) große Änderungen von Flächenwiderstand und TKR. Der Flächenwiderstand liegt durchweg über den mit reinem Argon erreichten Werten und beträgt je nach Prozessparameter etwa das 2- bis 10-fache der Vergleichswerte. Der TKR ist nicht mehr der deutlich positive einer Metallschicht, sondern fast durchgehend negativ, bis zu -1000 ppm/K, und lässt sich durch geeignete Prozessparameter in den gewünschten Wertebereich leicht negativer Werte von etwa -200 ppm/K verschieben. Dabei betragen die k-Faktoren vorwiegend 10 bis 15; lediglich mit einem sehr hohen Prozessdruck und damit einer stark verunreinigten und defektreichen Schicht lässt sich der k-Faktor auf kleinere Werte bringen. Der maximal erreichte k-Faktor ist kleiner als bei den nur mit Argon gesputterten Chromschichten, die bis 20 erreichen. Der erreichte k-Faktor von 14 bei moderat negativem TKR und einem Flächenwiderstand von 20Ω entspricht jedoch den gewünschten Eigenschaften für eine Anwendung als piezoresistive Sensorschicht.

Um die Einflüsse der in Luft enthaltenen Gase separat zu untersuchen, werden im Folgenden Prozessreihen mit reinem Sauerstoff- oder Stickstoffanteil im Prozessgas durchgeführt.

Tabelle 4.3: Verwendete Sauerstoffanteile in den Beschichtungsprozessen mit Reaktivgasgemisch O₂ in Ar.

Massenströme in sccm		
Mischgas 2 % O ₂ in Ar	Ar	O ₂ -Anteil insgesamt
0,9	50	0,035 %
3,1	49	0,12 %
9,6	49	0,33 %
9,6	0	2 %

4.3.2 Prozessreihen Chrom mit Argon und Sauerstoff

Die mit Argon gesputterten Chromschichten enthalten bereits einen Sauerstoffanteil von einigen Atomprozent (siehe die XPS-Untersuchungen in Abschnitt 4.6.2). Da eine Prozessgasmischung mit kleinem Anteil von Luft die Schichteigenschaften deutlich verändert, wird überprüft, wie eine kleine Menge ins Prozessgas eingebrachter reiner Sauerstoff die Eigenschaften verändert. Dazu wurde zusätzlich zum Argon-Prozessgas eine Gasmischung mit 2 % Sauerstoff in Argon in die Kammer gegeben. Die verwendeten Massenströme der Gasmischung und des reinen Argons, sowie die resultierenden Sauerstoffanteile im Prozessgas sind in Tab. 4.3 angegeben.

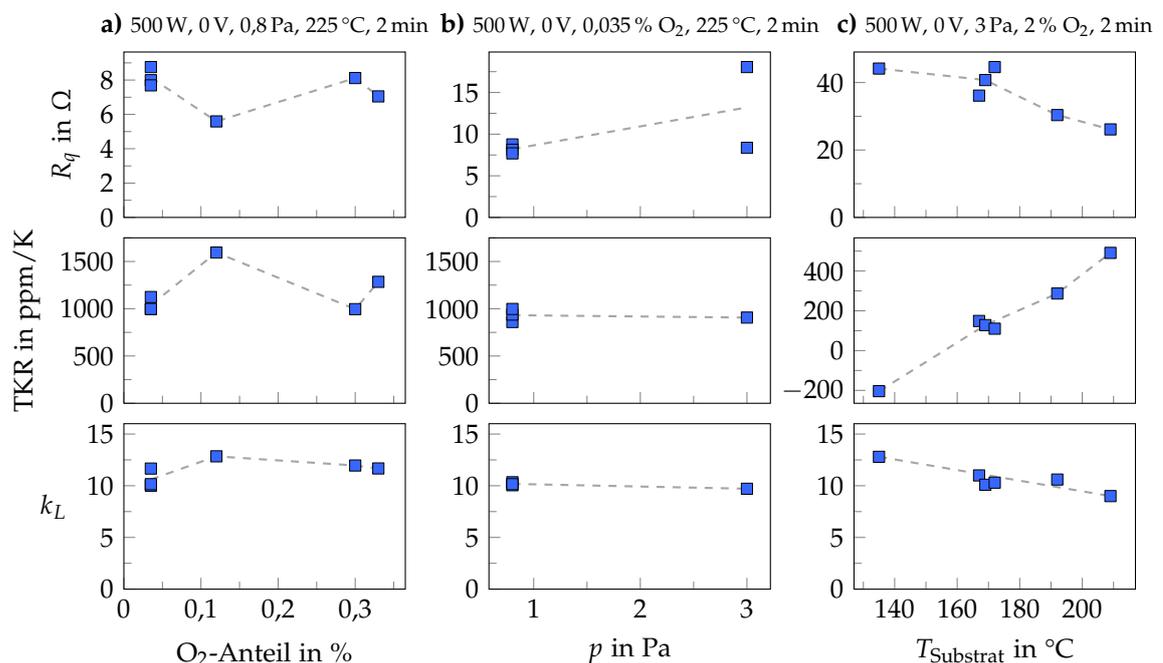


Abbildung 4.7: Prozessreihen von Chrom mit Prozessgas Ar+O₂ und Variation von a) Reaktivgasfluss b) Prozessdruck, c) Substrattemperatur. Konstante Prozessparameter sind oben angegeben. Die zum jeweiligen Sauerstoffanteil gehörige Prozessgaskombination ist in Tab. 4.3 angegeben.

Der Einfluss des Reaktivgasflusses ist in Abb. 4.7 a) gezeigt. Mit dem Anstieg von 0,035 % auf 0,12 % sinkt der Flächenwiderstand, obwohl durch eine stärkere Sauerstoff-Verunreinigung der Widerstand steigen sollte. Mit nochmals höherem O₂-Anteil von 0,33 % des Gasflusses steigt der Flächenwiderstand wieder. Entsprechend entwickelt sich der TKR: je geringer der Flächenwiderstand, desto höher ist der TKR. Seine Werte liegen zwischen 900 ppm/K und 1600 ppm/K. Der k-Faktor liegt bei 10. Möglicherweise sind die scheinbaren Zusammenhänge nur auf das Einsputterverhalten zurückzuführen, d. h. schlechte Reproduzierbarkeit beispielsweise aufgrund unterschiedlicher Restgasmenge und -zusammensetzung in der Kammer. Der Reaktivgasfluss des O₂ in Argon hat im verwendeten Konzentrationsbereich nur einen geringen oder keinen Einfluss auf die Schichteigenschaften.

Der Einfluss des Prozessdrucks in Prozessen mit 0,035 % O₂ ist in Abb. 4.7 b) dargestellt. Mit dem höheren Prozessdruck wächst der Widerstand, wobei die Streuung der bei gleichen Parametern reproduzierten Prozesse bei 3 Pa groß ist, möglicherweise aufgrund unterschiedlicher Verunreinigungen durch das Restgas. TKR und k-Faktor verändern sich nicht.

Die Ergebnisse mehrerer Prozesse mit höherem Sauerstoffanteil werden in Abb. 4.7 c) gezeigt. Hier wird bei konstanten 2 % O₂ im Prozessgas die Substrattemperatur variiert. Im Bereich von 135 °C bis 210 °C sinken die Flächenwiderstände linear von 44 Ω auf 26 Ω. Die TKR-Werte sind eher gering und steigen von 130 ppm/K auf 290 ppm/K. Der k-Faktor sinkt linear von etwa 13 auf 9.

Zusammenfassung Chrom mit Argon und Sauerstoff Die zunächst verwendeten sehr geringen Sauerstoffanteile von 0,33 % und weniger – durch ein Prozessgas, das sich zusammensetzt aus einigen sccm des Gasgemischs (2 % O₂ in Ar), sowie zusätzlich reinem Argon mit einem Gesamtfluss von 50 sccm – haben keine deutlichen Auswirkungen auf die Schichteigenschaften. Erst, wenn ausschließlich das O₂/Argon-Gasgemisch verwendet wird, also 2 % Sauerstoff im Prozessgas sind, stellt sich eine deutliche Verschiebung des TKR ein, von 1000 bis 1500 ppm/K in Richtung von 300 ppm/K und weniger. Dabei betragen die k-Faktoren noch etwa 10. Damit werden die gleichen Schichteigenschaften erreicht, die auch die Prozesse mit reinem Argon im unteren TKR-Bereich aufweisen, wie bereits in der Übersichtsdarstellung in Abb. 4.1 ersichtlich ist. Ein möglicher Grund ist, dass das zusätzliche Einbringen von Sauerstoff den Anteil von Chromoxid in der Schicht erhöht und damit zusätzliche Gitterfehler und Korngrenzen einträgt. Diese erhöhen als Streuzentren für Ladungsträger den Widerstand und verringern den TKR. Den gleichen Effekt können jedoch auch Prozesse ohne zusätzlichen Sauerstoff haben, wenn beispielsweise bei hohem Prozessdruck und niedriger Temperatur defektreiche Schichten mit Porositäten, die oxidationsanfällig sind, erzeugt werden.

Daher ist nicht abzusehen, dass durch eingebrachten Sauerstoff bei noch stärker negativem TKR höhere k-Faktoren als 10 erreicht werden können. In den zuvor gezeigten Prozessen mit Luft und Argon als Prozessgas (0,9 sccm und 49 sccm, entsprechend etwa 2 % Luftanteil) können die Schichteigenschaften hingegen in anderer Weise geändert wer-

den, sodass sich neue Bereiche der Eigenschaften ergeben, insbesondere stärker negative TKR bei zugleich höheren k-Faktoren.

4.3.3 Prozessreihen Chrom mit Argon und Stickstoff

Die Prozesse mit Sauerstoff im Prozessgas erreichen den gewünschten TKR-Bereich von null oder leicht negativen Werten. Sie erweitern den Eigenschaftsbereich gegenüber den mit reinem Argon gesputterten Schichten jedoch nicht, sodass eine Einstellbarkeit des TKR zu stärker negativen Werten eingeschränkt scheint. Zudem resultieren für Proben mit einem TKR nahe null k-Faktoren von lediglich 9 bis 13. Dagegen wird in den Reaktivprozessen mit Luft der gewünschte TKR-Bereich vollständig erschlossen, zugleich betragen die k-Faktoren bis zu 15. Mit dem Ziel, ein ähnliches Ergebnis mit einem besser kontrollierbaren Reaktivgas zu erreichen, werden Beschichtungsprozesse mit Stickstoff als Reaktivgas durchgeführt.

Es werden Stickstoffflüsse von 0,9 sccm bis 10 sccm verwendet, die zusammen mit Argon auf einen Gesamtfluss von 50 sccm eingestellt werden. Der Stickstoffanteil im Prozessgas liegt damit zwischen 1,8 % und 20 %.

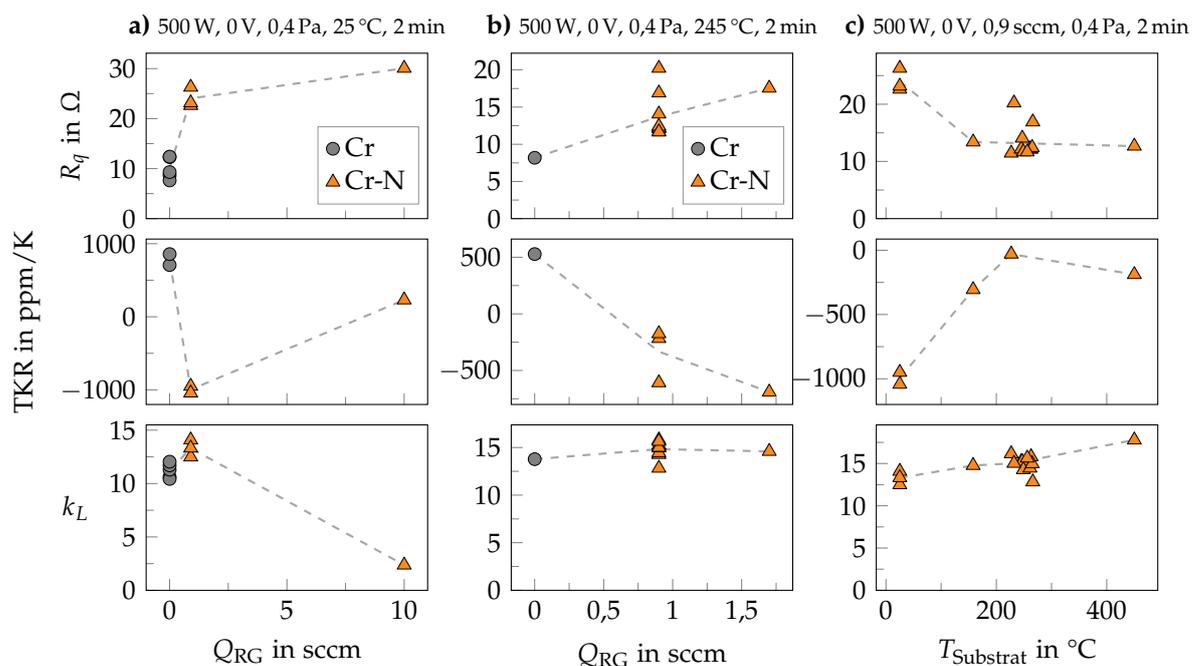


Abbildung 4.8: Prozessreihen von Chrom mit Prozessgas Ar+N₂ und a), b) variiertem Reaktivgasfluss, sowie c) variiertem Substrattemperatur. Konstante Prozessparameter sind oben angegeben. Die Prozesse mit $Q_{RG} = 0$ entsprechen reinen Cr-Schichten.

Abbildung 4.8 a) und b) zeigen die Wirkung des Reaktivgasflusses einschließlich einiger Prozesse ohne Reaktivgas. Die Raumtemperaturprozesse in a) zeigen im Anstieg von 0 sccm auf 0,9 sccm bereits drastische Änderungen der Schichteigenschaften: Der Flächenwiderstand wächst von rund 10 Ω auf 25 Ω , der TKR fällt von etwa 800 ppm/K

auf -1000 ppm/K. Der k-Faktor zeigt hingegen einen geringen Anstieg von ca. 11 auf 13. Mit dem größeren Stickstofffluss von 10 sccm steigt der Widerstand nochmals an, auf 30Ω , während der TKR einen leicht positiven Wert von 230 ppm/K annimmt. Der k-Faktor fällt jedoch auf 2,4.

Die Prozesse in b), mit Substratheizung auf 245°C , umfassen Stickstoffflüsse von 0 sccm, 0,9 sccm und 1,7 sccm im Vergleich. Der erste Prozess der Reihe ist ohne Reaktivgas gesputtert, hat jedoch aufgrund von Einsputtereffekten, beispielsweise noch vorhandenen Verunreinigungen des Targets, einen vergleichsweise hohen Flächenwiderstand und kleinen TKR. Der Flächenwiderstand steigt insgesamt von 8Ω auf 18Ω , zeigt jedoch bei einigen der zahlreichen reproduzierten Prozesse mit 0,9 sccm eine recht große Streuung, möglicherweise durch das Einsputterverhalten mancher Prozesse, die nicht alle in direkter Abfolge durchgeführt wurden. Der TKR sinkt von über 500 ppm/K bei 0 sccm auf negative Werte von um -300 ppm/K bis schließlich auf -700 ppm/K. Der k-Faktor verändert sich im Rahmen der Messunsicherheit nicht und liegt bei 14 bis 16.

Abbildung 4.8 c) zeigt den Einfluss der Substrattemperatur in Prozessen mit 0,9 sccm Stickstoff. Verglichen mit Raumtemperatur führt eine Temperatur um 200°C zu einem auf etwa die Hälfte reduzierten Flächenwiderstand; eine weitere Temperaturerhöhung ändert den Widerstand unwesentlich. Der TKR steigt erst linear von -1000 ppm/K bei Raumtemperatur auf etwa -30 ppm/K bei 230°C , ist mit noch höherer Temperatur allerdings wieder etwas stärker negativ, was jedoch auch auf Streuung der Schichteigenschaften zurückzuführen sein könnte. Im k-Faktor zeigt sich ein leichter Anstieg mit der Temperatur von etwa 13 bei Raumtemperatur auf 16 bei 230°C und 18 bei 450°C .

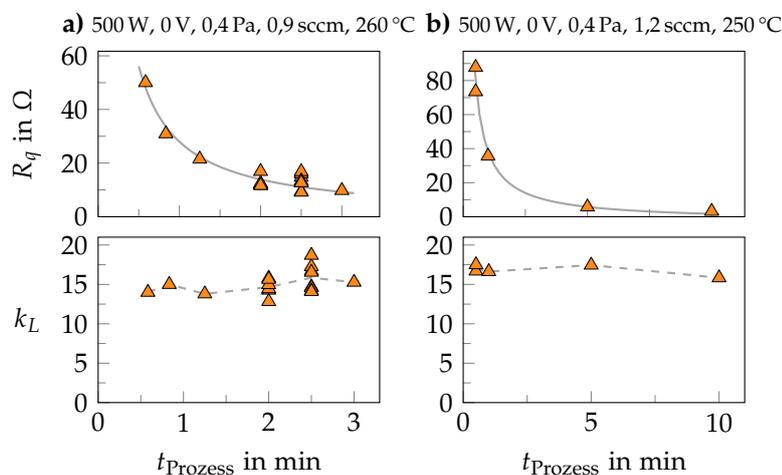


Abbildung 4.9: Prozessreihen von Chrom mit Prozessgas $\text{Ar}+\text{N}_2$ und variiertes Beschichtungsdauer. a) mit 0,9 sccm N_2 , b) mit 1,2 sccm N_2 .

Die Auswirkungen variiertes Beschichtungsdauer sind dargestellt in Abb. 4.9 a) und b) mit unterschiedlichen Stickstoffflüssen von 0,9 sccm und 1,2 sccm. Wie bei den entsprechenden Reihen ohne Reaktivgas zeigt sich der erwartete $1/d$ -Zusammenhang des Flächenwiderstandes. Die k-Faktoren ändern sich dabei nicht signifikant, sondern bleiben in den Prozessen mit 0,9 sccm bei ca. 15, in den Prozessen mit 1,2 sccm bei ca. 17.

Die TKR wurden nur stichprobenartig gemessen und sind daher nicht dargestellt. Für a) liegen sie für eine Schicht der Beschichtungsdauer 0,17 min bei -760 ppm/K, für 2,5 min bei -820 ppm/K.

Zusammenfassung Chrom mit Argon und Stickstoff Ebenso wie in den Prozessen mit Luft als Reaktivgas lässt sich mit Stickstoff der TKR in einem weiten Bereich beeinflussen, sodass er Werte zwischen null und -1000 ppm/K annimmt. Die k-Faktoren erreichen 15 bis 17 und liegen damit im mittleren Bereich der k-Faktoren der ohne Reaktivgas gesputterten Chromschichten. Die Flächenwiderstände von 20Ω und mehr erlauben es, mit Mäanderstrukturen leicht einen Messwiderstand im Kiloohmbereich zu erzeugen. Die Chrom-Stickstoff-Schichten besitzen damit hinsichtlich des Flächenwiderstands R_q , des k-Faktors und des TKR die gewünschten Eigenschaften.

Die weiteren Charakterisierungen in den folgenden Abschnitten konzentrieren sich daher auf die Chrom-Stickstoff-Schichten. Zum Vergleich werden teils jedoch auch die übrigen Chromschichten herangezogen.

Zunächst wird das Widerstands-Dehnungs-Verhalten näher betrachtet: Der transversale k-Faktor (d. h. die Empfindlichkeit auf Dehnung in Quer- statt Längsrichtung), sowie das Verhalten in einem höheren Dehnungsbereich werden dargestellt. Anschließend werden verschiedene Chrom-Stickstoff-Schichten und zum Vergleich mit reinem Argon gesputterte Chromschichten bei höheren Temperaturen bis maximal ca. 690 K (417°C) charakterisiert. Betrachtet werden ihre Stabilität und die Temperaturverläufe von Widerstand und k-Faktor. Ergänzend werden Tieftemperaturmessungen zwischen 2 K und 300 K dokumentiert. Schließlich werden mit analytischen Methoden (XRD, XPS, TEM) Struktur und Zusammensetzung ausgewählter Schichten aufgeklärt. Damit lassen sich einige der zuvor gemessenen Zusammenhänge genauer erläutern.

4.4 Querempfindlichkeit k_T

Alle bisher dargestellten k-Faktor-Werte stammen aus Messungen des longitudinalen k-Faktors. Dafür wurden Proben mit einem Widerstandsmäander verwendet, dessen Leiterbahnen in Hauptdehnungsrichtung verlaufen. Um den transversalen k-Faktor zu ermitteln, werden die Leiterbahnen um 90° rotiert, sodass sie orthogonal zur Hauptdehnung verlaufen.

Aufgrund der Umkehrschlaufen der Mäanderstruktur verläuft der Stromfluss nicht vollständig in einer Richtung, sondern enthält stets einen Anteil in Querrichtung. Dieser Anteil wird anhand der Mäandergeometrie, die zuvor in Abb. 3.6 gezeigt wurde, für die Longitudinal- wie auch die Transversal-Mäander mit etwa 5% abgeschätzt, der Anteil in Hauptrichtung beträgt also $f = 95\%$.¹

¹Betrachtung anhand der Widerstandsquadrate der Layouts: a) Die Longitudinal-Mäander besitzt $12 \times 8,33$ Quadrate in L-Richtung, sowie 11 Umkehrschlaufen. b) Die Transversal-Mäander besteht aus $9 \times 8,67 + 2 \times 11,4$ Quadraten in T-Richtung, sowie 10 Umkehrschlaufen. Die Umkehrschlaufen entsprechen jeweils $0,9$ Quadraten; es wird angenommen, dass ihr Stromfluss sich je zur Hälfte auf die L- und T-Richtung

Wird angenommen, dass sich die gemessenen k-Faktoren k_L und k_T aus der entsprechend gewichteten Überlagerung der wahren k-Faktoren k_L^* und k_T^* ergeben, d. h. $k_L = fk_L^* + (1-f)k_T^*$ und $k_T = fk_T^* + (1-f)k_L^*$, dann können die wahren k-Faktoren ermittelt werden mittels der Gleichungen

$$k_L^* = \frac{fk_L - (1-f)k_T}{f^2 - (1-f)^2}, \quad (4.1)$$

$$k_T^* = \frac{fk_T - (1-f)k_L}{f^2 - (1-f)^2}. \quad (4.2)$$

Zur detaillierteren Analyse werden die gemessenen k-Faktoren nach diesen Gleichungen korrigiert. Als Maß der Querempfindlichkeit werden zwei aus k_L^* und k_T^* abgeleitete Größen betrachtet: das Verhältnis $q_V = k_T^*/k_L^*$, sowie die Differenz $q_{\text{diff}} = k_L^* - k_T^*$.

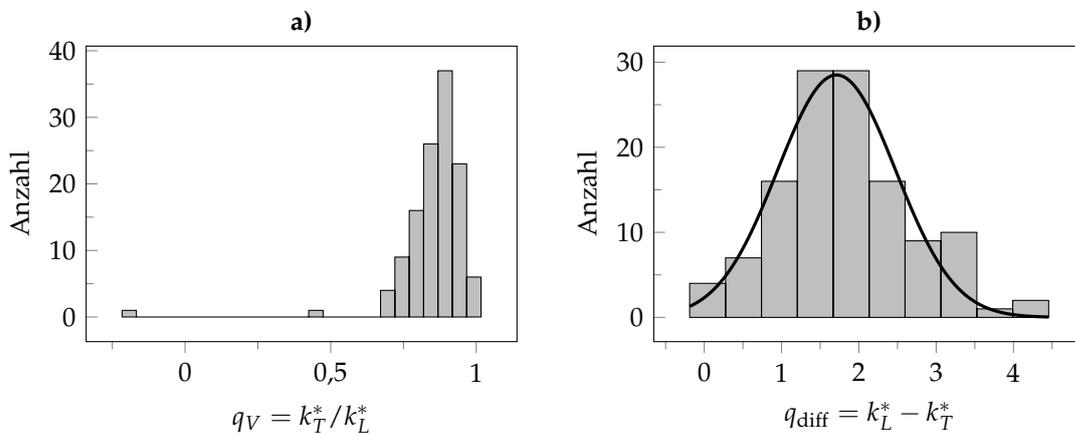


Abbildung 4.10: Verteilung der gemessenen Querempfindlichkeit in verschiedenen Darstellungen: a) Verhältnis q_V , b) Differenz q_{diff} der k-Faktoren mit gefitteter Normalverteilung ($\mu = 1,71$, $\sigma = 0,76$).

Aufgrund der typischen anlagenbedingten Messunsicherheit des k-Faktors im Bereich von $\pm 5\%$ ist die Beziehung zwischen k_L^* und k_T^* einer einzelnen Probe nur begrenzt aussagekräftig. Daher werden für die Analyse die vorliegenden Datenpunkte aller Chromschichten herangezogen. Abbildung 4.10 zeigt auf Grundlage der Daten aller charakterisierten Chromschichten die Häufigkeitsverteilungen der zwei Maße der Querempfindlichkeit: a) das Verhältnis q_V , b) die Differenz q_{diff} . Als Mittelwerte ergeben sich $\bar{q}_V = 0,87$ und $\bar{q}_{\text{diff}} = 1,8$. Auch das Auftreten einer negative Querempfindlichkeit q_V wird beobachtet: An einer Cr-N-Schicht mit 10 sccm N_2 und 43 sccm Ar wurden die k-Faktoren $k_L^* = 2,5$ und $k_T^* = -0,5$ gemessen.

Ein Grund für die asymmetrische Verteilung von q_V ist zunächst nicht offensichtlich, ergibt sich jedoch aus der näheren Betrachtung der Differenz: q_{diff} folgt einer Normalverteilung mit einer Standardabweichung von 0,9. Wird angenommen, dass hinter der

aufteilt. Bei einer Gesamtzahl von 110 Quadranten macht daher die jeweils orthogonale Richtung 5,5/110 bzw. 5/110 aus.

Verteilung ein fixer Differenzwert steht, der für alle Schichten gilt, entsteht die gemessene Verteilung lediglich durch die Messunsicherheit der k-Faktor-Messungen. Auch die Darstellung als Verhältnis ergibt durch die Messunsicherheit eine verbreiterte Verteilung. Der fixe Differenzwert führt jedoch je nach Betrag von k_L^* zu einem unterschiedlichen Verhältnis: je größer k_L^* , desto näher ist q_V dem Wert 1, für kleine k_L^* sinkt q_V aufgrund des Zusammenhangs $q_V = 1 - q_{\text{diff}}/k_L^*$ stark ab. Daher folgt die resultierende Verteilung von q_V aus der Auswahl der gemessenen Proben und ihrer k-Faktoren und erlaubt keine allgemeinen Aussagen.

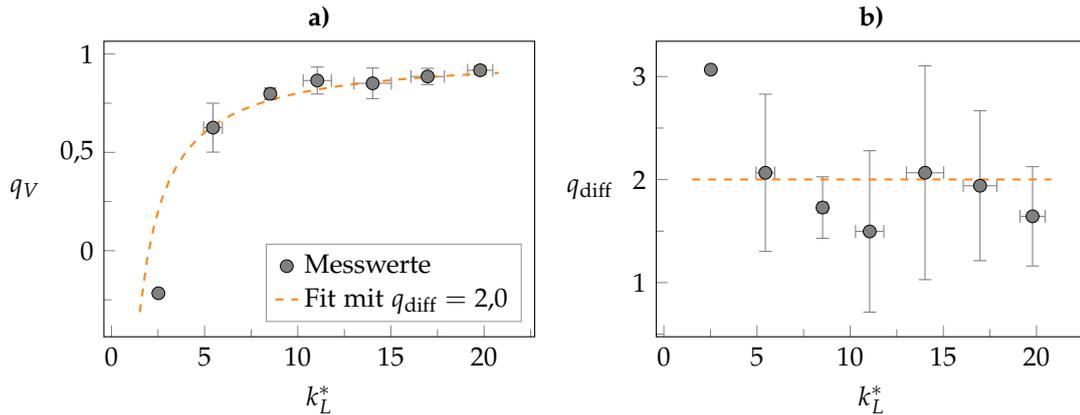


Abbildung 4.11: Über dem longitudinalen k-Faktor aufgetragene Maße der Querempfindlichkeiten und Fits mit konstanter Differenz. a) Darstellung als Verhältnis q_V b) Darstellung als Differenz q_{diff} .

Der Zusammenhang wird verdeutlicht durch Abb. 4.11, die das Verhältnis der Querempfindlichkeit q_V über k_L^* dargestellt. Die gemessenen q_V sind in festen k_L^* -Intervallen mit einer Breite von 3 zusammengefasst; die daraus resultierende Standardabweichung in beiden Achsen wird durch Fehlerbalken dargestellt. Diese Darstellung ermöglicht es, aus der großen Zahl vorliegender Proben eine übersichtliche Darstellung zu erzeugen. Auch wird eine Übergewichtung bestimmter k_L^* -Bereiche vermieden, die sonst aufgrund der Vielzahl von Proben im Bereich von $k_L^* = 10 \dots 18$ aufträte. Im Bereich von $k_L^* < 10$ liegen vergleichsweise wenige Messpunkte vor, da in den Parameterreihen vorrangig hohe k-Faktoren angestrebt wurden.

Mit der zuvor formulierten Annahme einer konstanten Differenz wird nun die Fitfunktion

$$q_V = \frac{k_L^* - \Delta k}{k_L^*} = 1 - \frac{\Delta k}{k_L^*} \quad (4.3)$$

verwendet, mit dem Fitparameter $\Delta k = q_{\text{diff}}$, für den sich ein Wert von 2,0 ergibt. Der Fit zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Da wenige Datenpunkte mit $k_L^* < 10$ vorliegen, lässt sich die Qualität des Fits jedoch nur grob beurteilen. Die durch den Fit ermittelte Differenz zeigt eine leichte Abweichung von dem in Abb. 4.10 ermittelten Wert von 1,7. Grund ist die unterschiedliche Methodik, da beim Fit der Verteilungsfunktion alle k_L -Werte berücksichtigt werden, während sie für den zweiten Fit

in Intervallen zusammengefasst werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Abweichung innerhalb der Unsicherheit liegt, die durch die Messmethoden und die endliche Zahl von Proben entsteht.

Zusammenfassend deuten die Ergebnisse darauf hin, dass in den untersuchten Chrom-Dünnschichten ein isotroper piezoresistiver Effekt vorliegt. Damit unterscheiden sich k_L und k_T annähernd nur durch den geometrischen Effekt der Dehnung. So ergibt sich stets die gleiche Differenz $k_L - k_T$, deren Wert im untersuchten Fall – Cr-Schichten auf Glassubstraten – im Bereich von 1,7 bis 2 liegt. Auf Substraten mit anderer Poissonzahl hat der geometrische Effekt einen anderen Betrag, daher ist anzunehmen, dass sich dort eine andere k-Faktor-Differenz ergibt.

Für technische Anwendungen der Schichten kann der hohe transversale k-Faktor deutliche Auswirkungen haben. Insbesondere wird das zweiachsige Dehnungsfeld wichtig, da sich die Widerstandsänderung aus der Superposition des longitudinalen und transversalen Anteils ergibt. Gegenüber dem einachsigen Dehnungsfall ist bei Dehnung mit gleichem Vorzeichen in beiden Achsen eine annähernd verdoppelte Widerstandsänderung zu erwarten, während unterschiedliche Vorzeichen zu einer reduzierten Änderung führen.

Nach der Untersuchung des Dehnungsverhaltens in zwei Achsen wird im nächsten Abschnitt ein weiterer Aspekt charakterisiert: die Linearität des Widerstands-Dehnungs-Zusammenhangs, auch bei höheren Dehnungen sowie bei Stauchung.

4.5 Chrom bei höherer Dehnung

In den bisher dargestellten Ergebnissen wurden die k-Faktoren in der k-Faktor-Messanlage mit der stets gleichen Dehnung von etwa 0,025 % ermittelt. Übliche Druckmesszellen und andere Messaufnehmer werden jedoch für Dehnungen von 0,1 % oder geringfügig mehr ausgelegt. Um die Widerstands-Dehnungs-Beziehung bei höheren Dehnungen von bis zu 0,7 % und zudem auch im Stauchungsbereich zu charakterisieren, wurden Folien-Dehnungsmessstreifen (DMS) mit Chromschichten hergestellt. Dafür wurde eine ausgewählte Chrom-Stickstoff-Schicht (0,9 sccm) auf Polyimidfolie abgeschieden, strukturiert und vereinzelt. Einen fertiggestellten (doppelten) Cr-DMS zeigt Abb. 4.12.

Die Cr-DMS werden auf einen Polycarbonat-Balken aufgeklebt und mit dem in Abschnitt 3.3.4 (Abb. 3.15) beschriebenen Messaufbau zur Vierpunktbiegung charakterisiert. Als Dehnungsreferenz dienen kommerzielle Spannungsanalyse-DMS. Teilergebnisse der Cr-DMS wurden bereits von Winter [Win18] dargestellt.

4.5.1 Einlaufverhalten

In vordefinierten Schritten zunehmender und anschließend wieder abnehmender Dehnung werden die Widerstandsverläufe der Cr-DMS charakterisiert. Die Dehnungszyklen werden mehrfach wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu untersuchen.

In Abb. 4.13 ist das Verhalten über mehrere Zyklen bis 0,56 % dargestellt. Zuvor wurde der DMS in hier nicht dargestellten Zyklen mehrfach bis 0,47 % gedehnt. Im Wider-

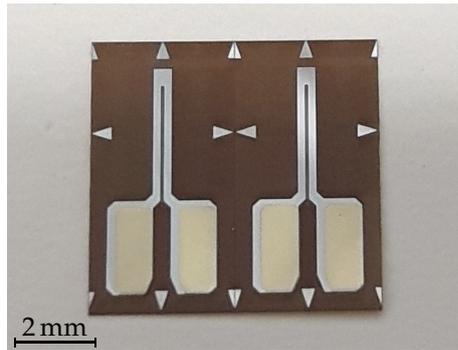


Abbildung 4.12: Doppelter Chrom-Dehnungsmessstreifen auf Polyimidfolie mit einfacher Widerstandsschleife und goldbeschichteten Kontaktflächen. Die Stegbreite der Widerstandsschleife beträgt 0,2 mm.

standsverlauf zeigt sich im ersten Zyklus zunächst ein linearer Anstieg mit der Dehnung, in den letzten Schritten ab 0,5% Dehnung tritt jedoch ein überproportionaler Anstieg auf. Dieser Widerstandsanstieg ist irreversibel und so wächst der Grundwiderstand um einige Ohm. In den weiteren Zyklen ist dieses Verhalten nicht mehr sichtbar, die Widerstands-Dehnungs-Verläufe sind reproduzierbar. In der Linearitätsabweichung zeigt sich die Anomalie des ersten Zyklus sehr deutlich. Ab dem dritten Zyklus ist der Verlauf reproduzierbar mit einer positiven Linearitätsabweichung von maximal 1,7% der Spanne der Widerstandsänderung. Die k -Faktoren zeigen aufgrund der kleinen Dehnungsschrittweite eine gewisse Streuung, daher sind zusätzlich lineare Fits dargestellt. Auch hier zeigt sich ab dem dritten Zyklus ein gut reproduzierbarer Verlauf mit $k = 14,2$ bei $\epsilon = 0$, der linear fällt bis auf $k = 12,6$ bei $\epsilon = 0,56\%$. An den Hystereseverläufen lassen sich ausschließlich die irreversiblen Widerstandsanstiege und die resultierenden Rückkehrfehler ablesen; eine sonstige Hysterese ist nicht erkennbar. Der Rückkehrfehler beträgt im ersten Zyklus noch 6,7% der Spanne. In den weiteren Zyklen sinkt er bis auf ca. 0,7%, erreicht jedoch nicht null.

Da für die Charakterisierung des Cr-DMS die Dehnungswerte des Referenz-DMS zugrunde gelegt wurden, wird wie bereits beschrieben davon ausgegangen, dass das mechanische Verhalten des Biegebalkens das Ergebnis nicht beeinflusst. Für den Cr-DMS zeigt sich ein Einlaufverhalten mit irreversiblen Widerstandsanstieg, der durch Schäden an der Schicht infolge der Dehnung zu erklären ist. Es ist zu erwarten, dass beim ersten Dehnen bis zu einem neuen Maximalwert neue Risse in der Schicht entstehen. Bei wiederholter Dehnung reduziert sich die Rissbildung, doch auch im fünften Zyklus beträgt der irreversible Rückkehrfehler noch 0,7%. Die beobachtete Nichtlinearität von 1,7% der Spanne ist offenbar eine intrinsische Eigenschaft der Cr-Schicht und ist auf den nichtlinearen Widerstands-Dehnungs-Verlauf zurückzuführen. Diese Nichtlinearität zeigt sich auch im k -Faktor, der mit zunehmender Dehnung sinkt.

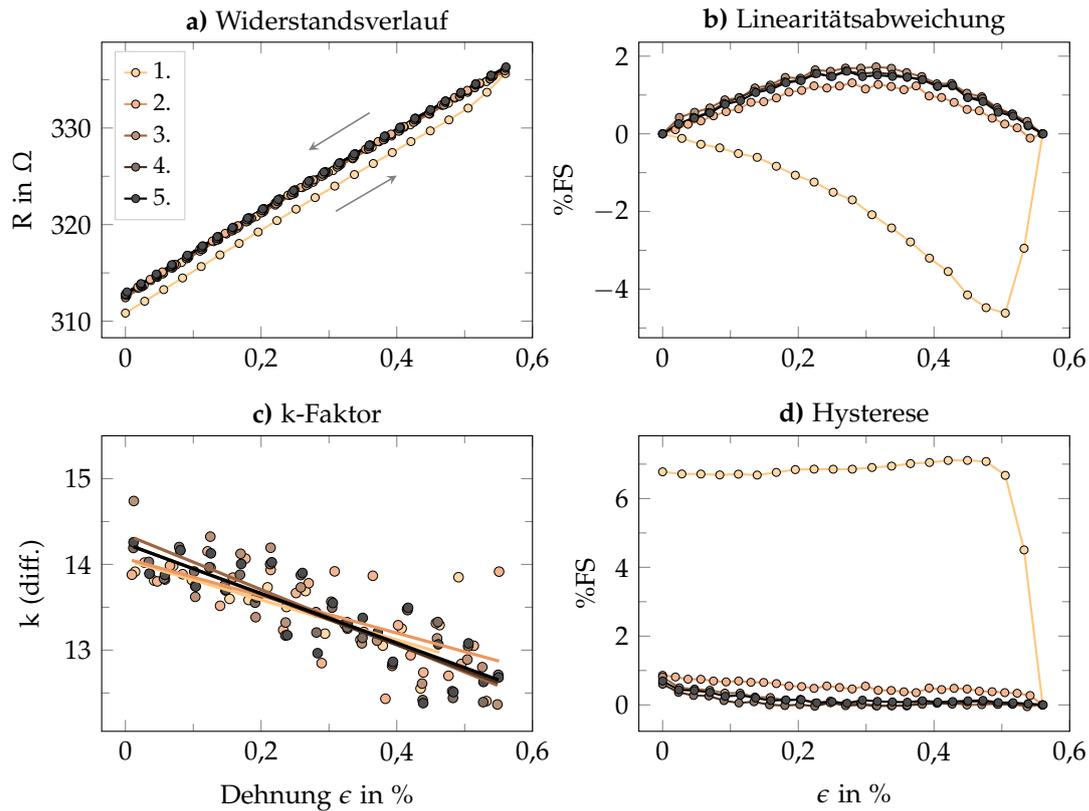


Abbildung 4.13: Cr-DMS, mehrfach bis 0,56 % gedehnt und wieder entlastet. Dargestellt sind Widerstandsverlauf, k-Faktor mit linearer Fitfunktion, Linearitätsabweichung und Hysterese.

4.5.2 Dehnung und Stauchung

Aus separaten Dehnungs- und Stauchungsmessungen im eingelaufenen Zustand lässt sich ein Gesamtbild der Cr-DMS-Eigenschaften darstellen. Abbildung 4.14 zeigt das Verhalten einer longitudinalen DMS von 0,46 % Stauchung bis 0,66 % Dehnung, anhand des jeweils dritten Messzyklus.

Der Widerstandsverlauf a) ist über den gesamten Stauchungs- und Dehnungsbereich annähernd linear mit nur minimal veränderlicher Steigung. In der Linearitätsabweichung b) zeigt sich im Dehnungsbereich wie zuvor eine positive Abweichung bis zu knapp 2 % der Spanne, im Stauchungsbereich ist die Abweichung negativ und beträgt im Minimum 0,7%. Der k-Faktor c) ist für $\epsilon \rightarrow 0$ am größten; sowohl mit zunehmender Dehnung als auch zunehmender Stauchung fällt er leicht. Die Hysterese d) zeigt erneut im wesentlichen die Rückkehrfehler auf: Für den Dehnungsfall ist der Rückkehrfehler mit 2 % recht groß und deutet an, dass für ein vollständiges Einlaufen noch mehrere Zyklen erforderlich sind. Im Stauchungsfall zeigt die Hysteresekurve kleinere Werte und einen Rückkehrfehler von etwa $-0,2\%$.

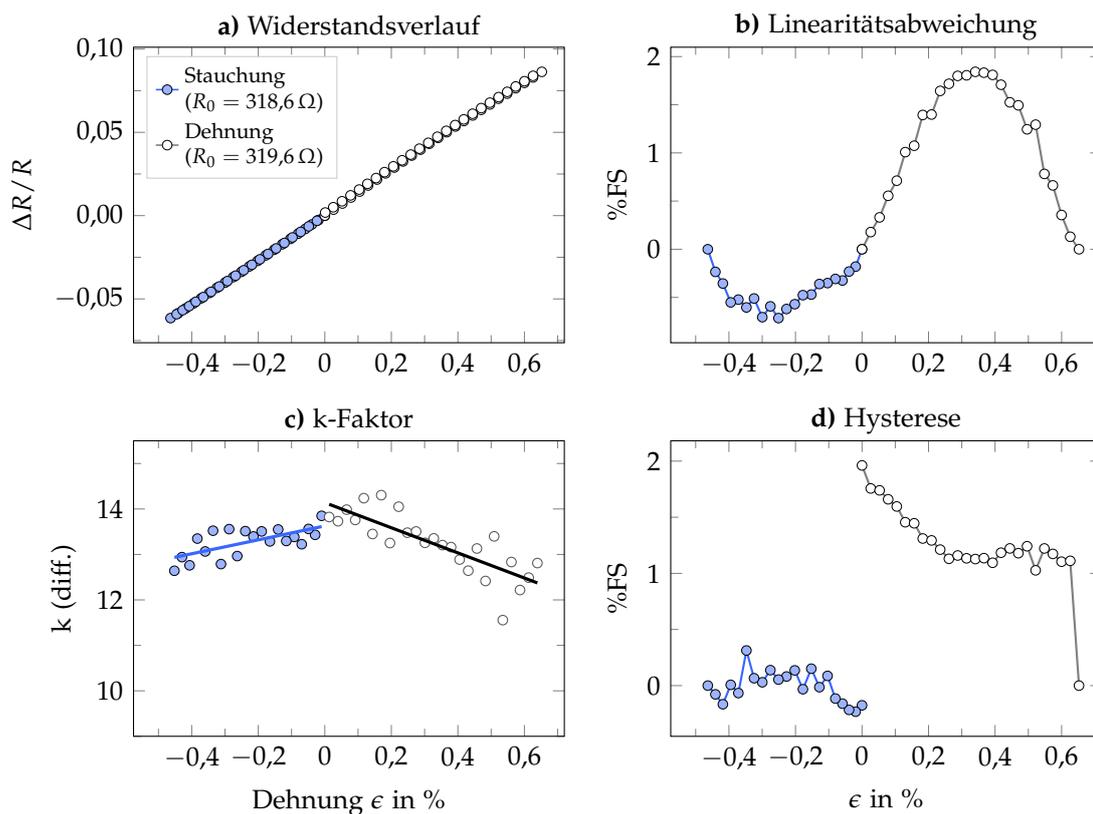


Abbildung 4.14: Stauchungs- und Dehnungsverhalten eines Cr-DMS im jeweils eingelaufenen Zustand. Dargestellt sind Widerstandsverlauf, k-Faktor mit linearer Fitfunktion, Linearitätsabweichung und Hysterese.

4.5.3 Querempfindlichkeit

In den Messungen zur Charakterisierung des longitudinalen DMS wurde zugleich ein transversaler DMS gemessen. Abbildung 4.15 zeigt die gemessenen longitudinalen und transversalen k-Faktoren über den gesamten Dehnungsbereich. Der transversale k-Faktor ist mit einem Mittelwert von etwa 8 kleiner als der longitudinale mit etwa 13, und verläuft in ähnlicher Weise: Im Stauchungsbereich von negativen Dehnungen bis null sind sowohl k_T als auch k_L minimal ansteigend, ansteigend von null nehmen sie über den Dehnungsbereich leicht ab.

Die Differenz $k_L - k_T$ ist insgesamt annähernd gleichbleibend und beträgt im Mittel 4,9 mit einer Standardabweichung von 0,4, die durch die Streuung der Einzelmessungen bedingt ist. Die Differenz $k_L - k_T$ ist damit größer als diejenige der Cr-Proben auf Glassubstraten, deren Querempfindlichkeit ($k_L - k_T \approx 1,7 \dots 2,0$) in Abschnitt 4.4 dargestellt wurde.

Eine mögliche Ursache sind die unterschiedlichen Substrate Glas und Polyimid. Durch unterschiedliche Oberflächenenergie, Rauigkeit und Wärmeleitfähigkeit kann das Schichtwachstum beeinflusst werden. Gegen diesen Einfluss spricht jedoch die zuvor beschriebene Beobachtung, dass die vielfältigen Variationen der Wachstumsbedingungen in den Parameterreihen offenbar die Differenz nicht beeinflussen.

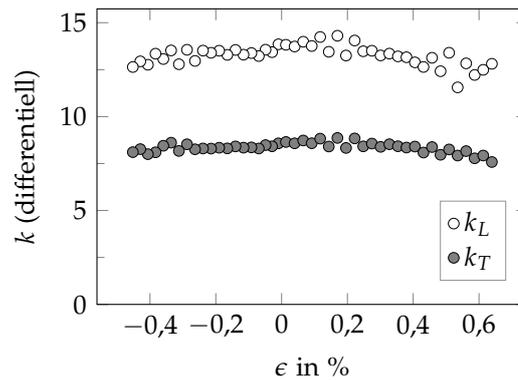


Abbildung 4.15: Querempfindlichkeit der Cr-DMS mit Messwerten für k_L und k_T für Dehnung und Stauchung.

Daher ist als Ursache vor allem der Messaufbau plausibel: Die Poissonzahlen liegen bei 0,16 bis 0,2 für Borofloat bzw. Fused Silica und 0,4 für den Polycarbonat-Balken. Dessen wesentlich größere Querkontraktion hat einen Einfluss auf die Widerstandsänderung, die der Hauptdehnungsrichtung entgegengesetzt ist, sodass ein leicht reduzierter k_L zu erwarten ist. Der transversale DMS erfährt durch die Querkontraktion einen widerstandsmindernden Einfluss entlang seiner Hauptachse. Seine positive Widerstandsänderung durch die Hauptdehnung in seiner Querrichtung wird durch den Einfluss der hohen Querkontraktion stärker reduziert und der Wert für k_T sinkt stärker.

4.5.4 Rissbildung

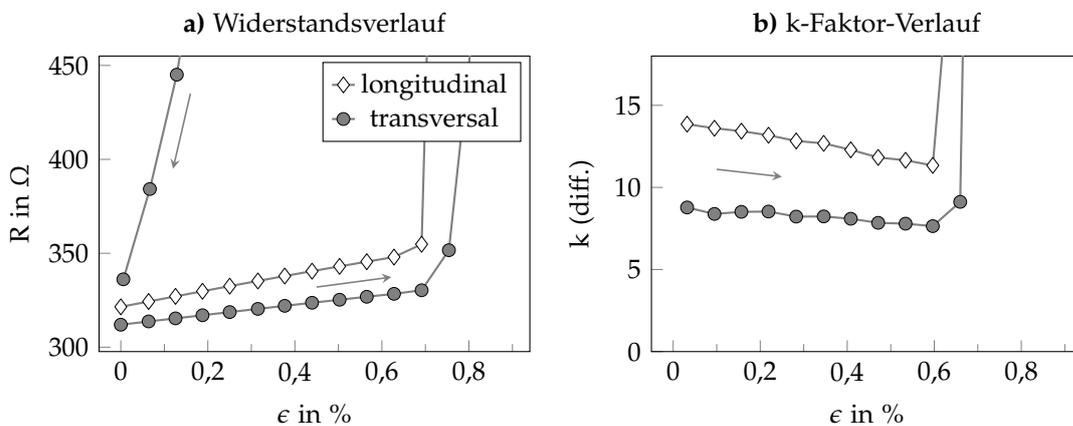


Abbildung 4.16: Verhalten eines longitudinalen und eines transversalen Cr-DMS bei Dehnung bis 0,94 %. Die Richtung aufeinanderfolgender Werte ist durch Pfeile gekennzeichnet. a) Widerstandsverläufe, b) Verläufe der k-Faktoren.

Nach der Charakterisierung des reproduzierbaren Verhaltens der Cr-DMS im Stauchungs- und Dehnungsbereich von $-0,45\%$ bis $0,65\%$ werden abschließend noch höhere Dehnungswerte verwendet. In einer zerstörenden Prüfung bis zu $0,94\%$ Dehnung wird in Schritten von ca. $0,063\%$ die Streckgrenze der Schicht ermittelt. Abbildung 4.16 zeigt die Verläufe von Widerstand und k-Faktor. Im bereits untersuchten Bereich unterhalb

von 0,65 % zeigen die Cr-DMS lineares Verhalten, im nächsthöheren Schritt auf 0,69 % tritt ein überproportionaler Widerstandsanstieg auf, entsprechend dem zuvor beobachteten Einlaufverhalten in den jeweils ersten Zyklen einer neuen Maximaldehnung. Im darauffolgenden Schritt mit 0,75 % steigt der Widerstand drastischer an, auf das 2,5-Fache. Bei den folgenden 0,82 % Dehnung verlässt der Widerstand den Messbereich von maximal 1200 Ω , auch bei auf null reduzierter Dehnung liegt der Widerstand über dem anfänglichen Wert.

Der transversale Cr-DMS zeigt ein ähnliches Verhalten, der überproportionale Widerstandsanstieg ist jedoch schwächer ausgeprägt. Anders als der longitudinale DMS kehrt sein Widerstand bei schrittweise verringerter Dehnung wieder in den Messbereich von maximal 1200 Ω zurück. Wird die Dehnung auf null reduziert, verbleibt eine irreversible Erhöhung des Grundwiderstands von 7 %.

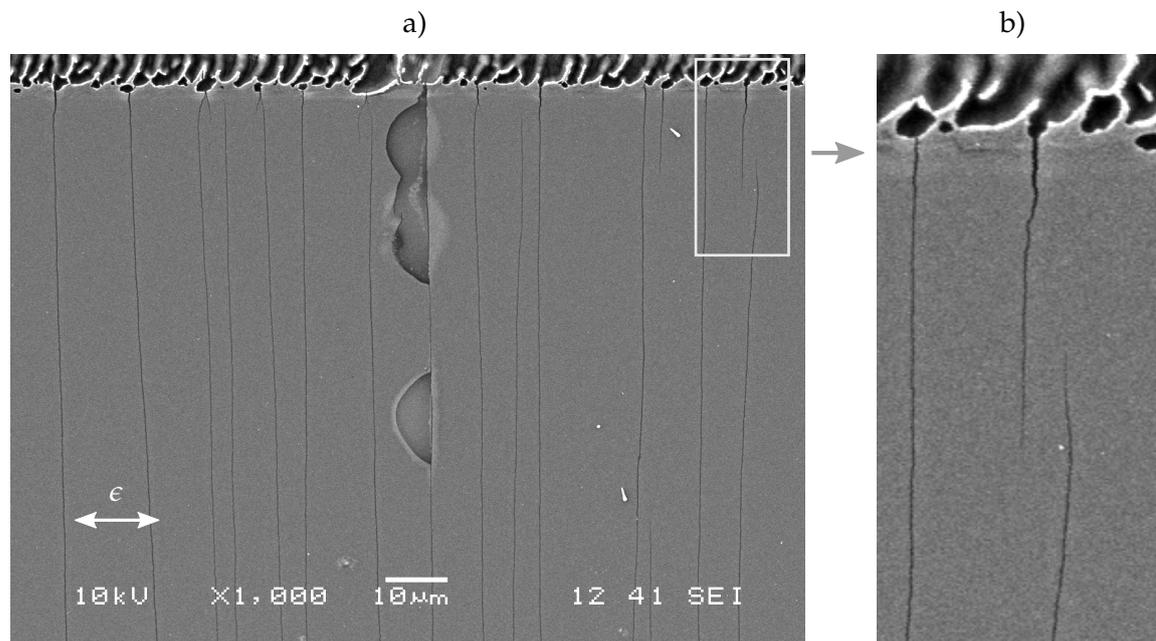


Abbildung 4.17: REM-Aufnahme eines in situ um ca. 1,5 % gedehnten Cr-DMS, oben befindet sich der Lasergraben. a) Überblick, der in vertikaler Richtung etwa 90 μm eines insgesamt 200 μm breiten Steges zeigt, b) Detaildarstellung des Randbereichs mit Rissbeginn.

Aufgrund des beschränkten Messbereichs lässt sich nicht feststellen, ob die Schicht unter starker Dehnung vollständig zerstört, d. h. der elektrische Kontakt offen ist. Daher werden in situ gedehnte Schichten im REM analysiert. Wie Abb. 4.17 zeigt, sind die Schäden der Schicht gut sichtbar: Risse, die in den Lasergräben am Rand der Cr-Schicht beginnen, ziehen sich orthogonal zur Dehnung durch die Schicht. An der rauhen Kante der Gräben finden sich offenbar viele Stellen mit Vorschädigungen, die Ausgangspunkte für Risse durch die Schicht sind.

Das leicht unterschiedliche Ausfallverhalten der longitudinalen und transversalen DMS ist anhand der schematischen Darstellung in Abb. 4.18 nachvollziehbar: Beim longitudinalen DMS reicht bereits eine geringe Risslänge b aus, um den Widerstandspfad zu durchtrennen. Die Risse beim transversalen DMS verlaufen hingegen in Richtung

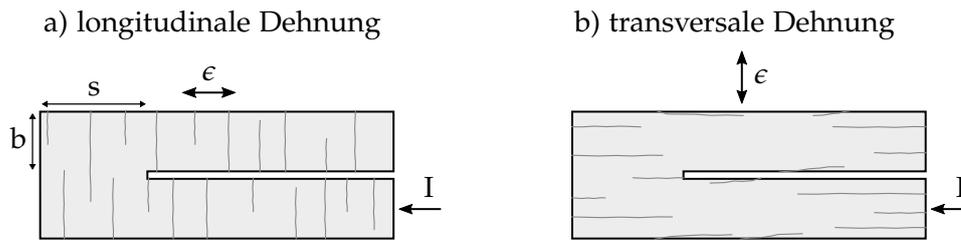


Abbildung 4.18: Schematische Darstellung der Rissbildung eines Cr-DMS bei Dehnung ϵ in longitudinaler und transversaler Richtung. I kennzeichnet die Richtung des Stromflusses.

des Widerstandspfad und sollten den Widerstand zunächst wenig beeinflussen. Einen deutlichen Einfluss haben lediglich Risse im Bereich der Umkehrschleufe, an welcher auch das schließliche Durchtrennen des Strompfades zu erwarten ist. Aufgrund der Geometrie der Umkehrschleufe ist die zur Zerstörung erforderliche Risslänge s damit etwas größer als beim longitudinalen DMS.

Chrom ist als Volumenkörper spröde und besitzt einen kleinen elastisch dehnbaren Bereich. Die Streckgrenze liegt für reines Chrom zwischen 250 und 370 MPa [Bri+00], variiert jedoch in Abhängigkeit von Verunreinigungen, Kristallitgröße und Eigenspannungen [Bal+70]. Mit einem angenommenen E-Modul von 279 GPa entspricht das Dehngrenzen von 0,09 % bis 0,13 %.

Aus den Messergebnissen der Cr-N-DMS lässt sich keine klare Grenze ermitteln. Schon im ersten Messzyklus mit Dehnungen bis 0,2 % tritt ein Rückkehrfehler von etwa 1 % der Spanne auf. Mit Blick auf die eben genannten Literaturwerte ist das zu erwarten. Zusätzlich sind die Schichten jedoch aufgrund der in den REM-Aufnahmen sichtbaren rauen Kantenstruktur rissanfällig, sodass möglicherweise schon kleinere Dehnungen erste Risse verursachen. Beim jeweils ersten Zyklus einer größeren Dehnung steigt der Rückkehrfehler an, bis auf einige Prozent. Mit wiederholten Dehnungszyklen gleicher Maximaldehnung tritt jedoch ein Einlaufverhalten auf und der Rückkehrfehler nimmt wieder ab. Offenbar ist bereits bei den ersten Dehnungen in bestimmten Schichtbereichen die Streckgrenze erreicht und kleinere Risse bilden sich aus, die den Grundwiderstand der Schicht erhöhen. Bei wiederholten Zyklen wird das Risswachstum jedoch zunehmend kleiner. Ab einem gewissen Dehnungswert erreicht die Risslänge jedoch die Breite der Widerstandsmäander und der elektrische Kontakt ist offen, der Messwiderstand unendlich.

Nachdem die Ergebnisse der Chromschichten in Parameterreihen ausgewertet wurden und bestimmte Proben in verschiedenen Dehnungsversuchen bei Raumtemperatur detaillierter charakterisiert wurden, werden im folgenden Abschnitt die Ergebnisse verschiedener analytischer Methoden zur Aufklärung der Struktur der Schichten zusammengestellt.

4.6 Struktur und Zusammensetzung der Chromschichten

Zur Aufklärung der Schichteigenschaften werden mittels XRD die kristallinen Eigenschaften untersucht, mittels XPS die Zusammensetzung analysiert und mittels TEM anhand von Draufsichten und Querschnitten die Kornstruktur betrachtet.

4.6.1 XRD

Das Kristallgitter der Schichten wird mittels XRD analysiert. Abbildung 4.19 zeigt eine Übersicht der gemessenen Diffraktogramme verschiedener Chromschichten (bezeichnet mit (a)–(f)). Es zeigt sich die Gitterstruktur des raumzentrierten kubischen Chromgitters (bcc); die Peaks sind verbreitert aufgrund der nanokristallinen Struktur. In einigen Fällen werden kleinere Nebenpeaks sichtbar, die auf andere Phasen hindeuten. Die ermittelten Gitterkonstanten variieren mit den Prozessparametern. Die stickstoffreichste Schicht (f) zeigt keine Cr-bcc-Phase mehr.

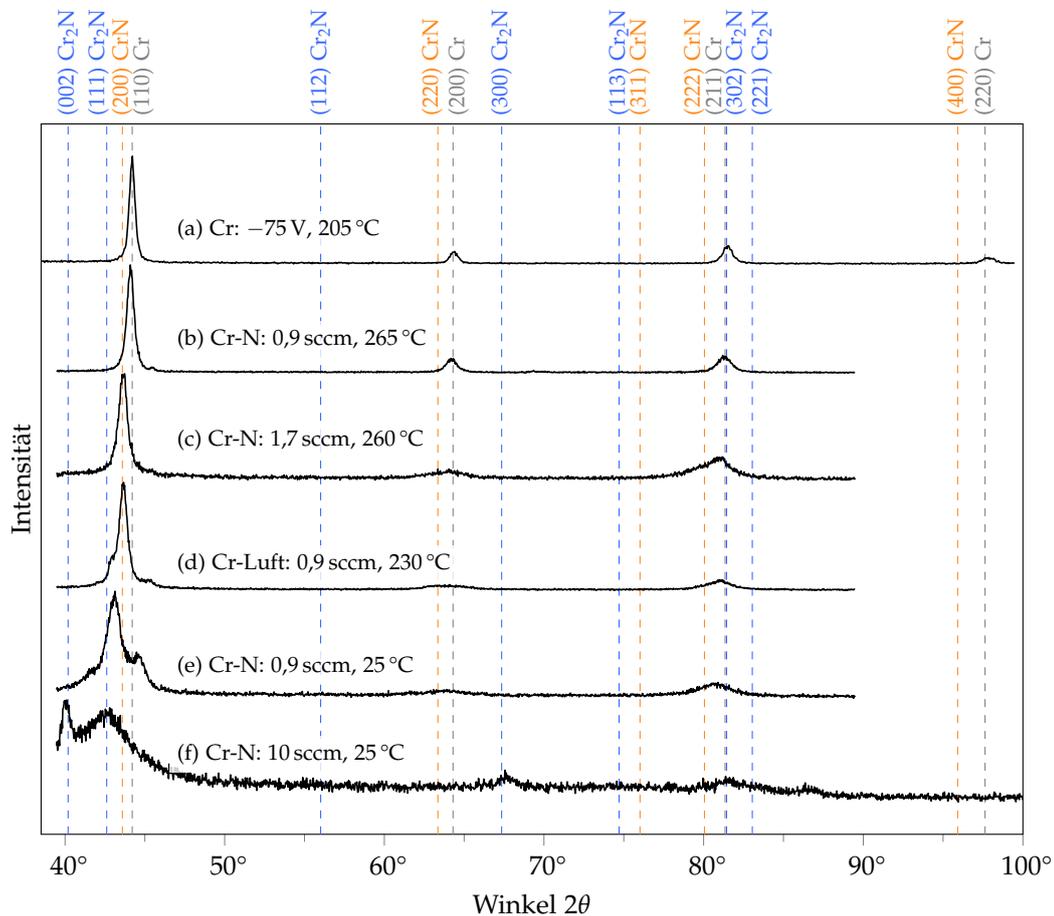


Abbildung 4.19: Röntgendiffraktogramme verschiedener Chromschichten.

Zur Ermittlung der Lage und Breite der Peaks werden die in Abb. 4.20 dargestellten einzelnen Fits der Peaks ausgeführt. Dabei werden Lorentzfunktionen (Cauchy-Lorentz-

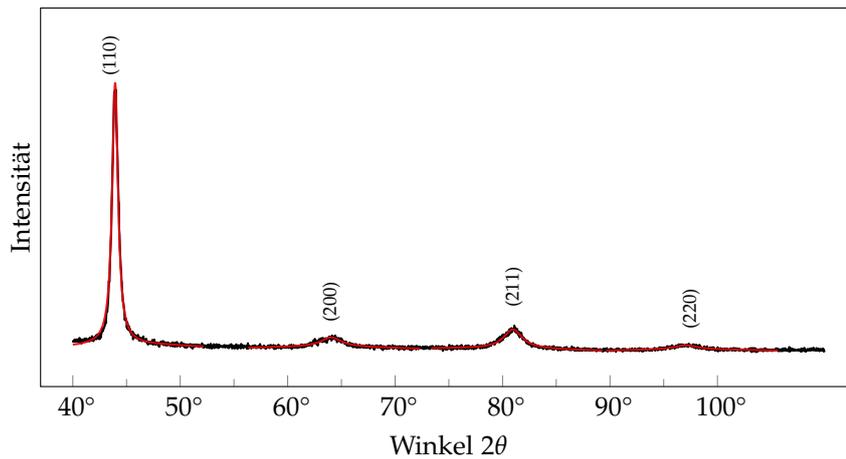


Abbildung 4.20: Röntgendiffraktogramm einer Chrom-Stickstoff-Schicht mit dargestellten Fits der Peaks.

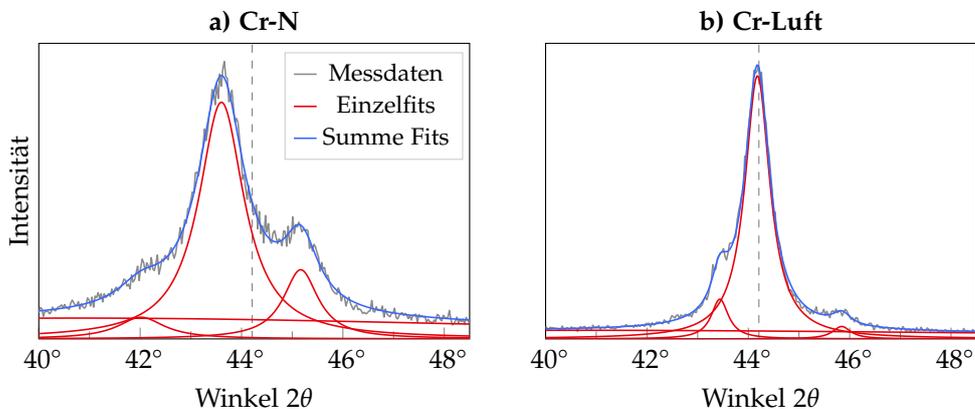


Abbildung 4.21: Röntgendiffraktogramme im Bereich des (110)-Peaks zweier Chromschichten, die mit verschiedenen Reaktivgasen gesputtert wurden: a) Ar + 0,9 sccm N₂, Substrattemperatur 25 °C; b) Ar + 0,9 sccm Luft, Substrattemperatur 230 °C. Es treten jeweils zwei Nebenpeaks auf.

Verteilungen) der Form

$$f(x) = \frac{A}{\pi} \frac{\sigma}{(x - \mu)^2 + \sigma^2} \quad (4.4)$$

verwendet, mit der Amplitude A , Mittenposition μ und dem Parameter σ . Die Halbwertsbreite beträgt 2σ .

Aus der Halbwertsbreite der Peaks wird mittels der Scherrer-Gleichung ein Schätzwert d der Kristallitgröße ermittelt [LW78]:

$$d = \frac{K\lambda}{b \cos \theta} \quad (4.5)$$

mit der Wellenlänge $\lambda = 0,154\,060\text{ nm}$ der verwendeten Cu-K α -Strahlung, dem Geometriefaktor $K = 0,89$, der Halbwertsbreite b und dem Detektionswinkel θ .

Aus dem Winkel des Peak-Maximums wird gemäß der Bragg-Bedingung $n\lambda = 2d \sin(\theta)$ der Netzebenenabstand d für die Beugungsordnung $n = 1$ berechnet. Daraus folgt die Gitterkonstante a für das kubische Kristallsystem gemäß

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} , \quad (4.6)$$

mit den Miller-Indizes h, k, l der betrachteten Netzebenenschar. So ergibt sich für jeden Peak einer Probe ein Wert der Gitterkonstante. Bedingt durch die Probenhöhe bzw. den Proben-Einbaufehler im Messgerät sind die Werte fehlerbehaftet. Eine Korrektur dieses Fehlers ist, wie von Spieß [Spi+09, S. 264 ff.] beschrieben, möglich durch eine Auftragung der a_{hkl} über einer Funktion $f(\theta)$ mit dem θ des jeweiligen Peaks:

$$f(\theta) = 1/2 \cdot (\cot^2(\theta) + \cot(\theta) \cdot \cos(\theta)) . \quad (4.7)$$

Über eine lineare Regression und deren Extrapolation bis zu einem Wert von $\theta = 90^\circ$ wird der Fehler eliminiert.

In den Diffraktogrammen einzelner Proben, die mit Reaktivgasen gesputtert wurden, zeigen sich in der Umgebung des (110)-Peaks zusätzlich kleinere Nebenpeaks, wie in Abb. 4.21 dargestellt. Sie deuten auf Chromoxid- und Chromnitrid-Phasen in der Schicht hin, lassen sich, da sie nur vereinzelt auftreten, aber nicht eindeutig zuordnen.

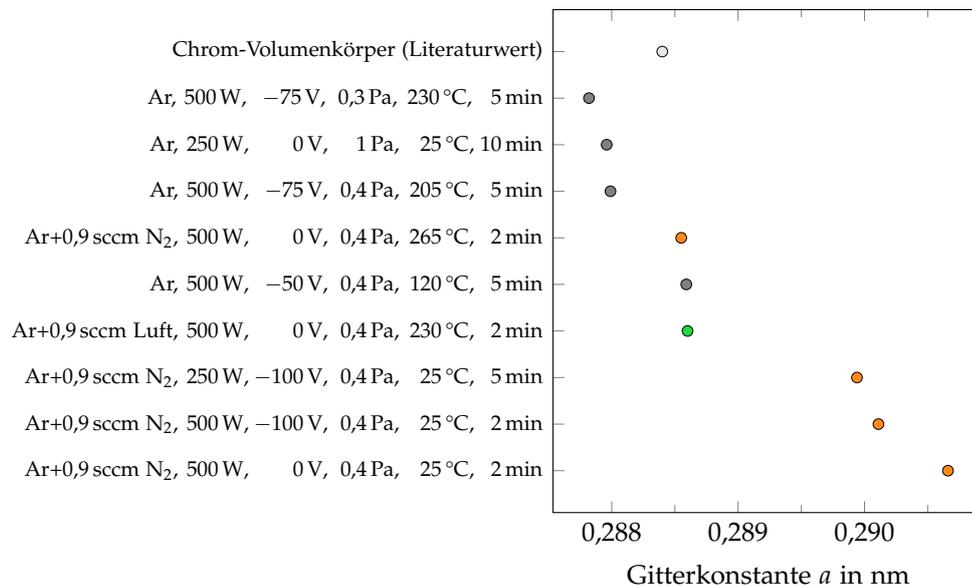


Abbildung 4.22: Gitterkonstanten verschiedener Chromschichten, anhand der Lage der XRD-Peaks ermittelt; zum Vergleich ist der Wert für Cr-Volumenkörper nach [Smi03] angegeben. Die Prozesse sind je nach Reaktivgas farblich gekennzeichnet. Links angegeben sind die Prozessparameter: Prozessgas (Gesamtfluss ist stets 50 sccm), Targetleistung, Substratbiasspannung, Prozessdruck, Substrattemperatur, Prozessdauer.

Abbildung 4.22 zeigt einen Überblick der ermittelten Gitterkonstanten. Der Literaturwert für Chrom-Volumenkörper beträgt 0,2884 nm [Smi03, S. 6-4]. Die hier für Cr-

Schichten gemessenen Werte liegen teils darunter. Dieses Phänomen ist für Materialien mit geringer Kristallitgröße bekannt: Durch die geringere Koordinationszahl der Atome an den Oberflächen der Körner entsteht eine Grenzflächenspannung, die einen hydrostatischen Druck auf den Kristallit ausübt und so das Gitter komprimiert [Ran+13].

Die niedrigsten Gitterkonstante zeigen einige der reinen Cr-Schichten, während die Schichten, die bei erhöhter Substrattemperatur mit Stickstoff- oder Luftanteil gesputtert sind, leicht darüber liegen. Deutlich höhere Gitterkonstanten zeigen die drei bei ungeheiztem Substrat gesputterten Cr-N-Schichten. Es ist anzunehmen, dass Stickstoff im Gitter eingelagert wird und sich die Menge eingelagerten Stickstoffs je nach Prozessbedingungen unterscheidet. Rebholz et al. [Reb+99] beschreiben gesputterte Cr- und Cr-N-Schichten. Im Vergleich der reinen Cr-Schicht zu Cr-N mit 10 at-% N beobachten sie Verschiebungen des (110)-Peaks ($2\theta = 44,39^\circ$) von etwa $-0,24^\circ$ (2θ), die einer Aufweitung des Gitters durch den eingelagerten Stickstoff zugeschrieben werden.

Die Löslichkeit von Stickstoff in Chrom ist jedoch gering: Mills [Mil71] bestimmte die Löslichkeit bei hohen Temperaturen. Bei 1050°C beträgt sie 0,032 wt-% (ca. 0,12 at-%). Die Löslichkeit W sinkt mit abnehmender Temperatur gemäß $\log W = -c/T + W_L$, mit einem Koeffizienten c , sowie dem Grenzwert der Löslichkeit W_L bei hohen Temperaturen. Es ist daher anzunehmen, dass die Löslichkeit bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Temperaturen bis 450°C vernachlässigbar gering ist gegenüber den bei der Beschichtung eingebauten Anteilen von 0,5 at-% bis 5 at-% (siehe Abschnitt 4.6.2). Durch erhöhte Diffusionsraten während der Temperungen kann daher Stickstoff ausgetrieben werden. Auch höhere Substrattemperaturen während der Beschichtung zeigen gemäß Abb. 4.22 bereits einen geringeren Stickstoffanteil, da mit der höheren Diffusionsrate zunächst eingelagerter Stickstoff das Cr-Gitter schnell wieder verlassen kann.

Durch Diffusion der Stickstoffatome auf den Zwischengitterplätzen treten zudem Relaxationseffekte der Gitterkonstante sowie des Widerstands und der mechanischen Dämpfung auf [Ste70]. Die Relaxationszeiten dieser drei physikalischen Größen stimmen überein und liegen bei 40°C in der Größenordnung von 1×10^4 s, bei 85°C nur noch 1×10^2 s [SA69]. Sollte der Effekt bei den hier untersuchten Chromschichten eine Rolle spielen, könnte er als erhöhte Widerstandshysterese bei Dehnungsmessungen auftreten.

In Abb. 4.23 sind die anhand des (110)-Peaks ermittelten Kristallitgrößen dargestellt. Mit Größen zwischen 9 nm und 23 nm sind alle Schichten nanokristallin. Die größten Kristallite besitzen die mit Substratbiasspannung und erhöhter Temperatur gesputterten reinen Chromschichten. Für eine detaillierte Diskussion werden im Folgenden Kristallitgröße und Gitterkonstante gemeinsam betrachtet.

Abbildung 4.24 zeigt den Zusammenhang von Kristallitgröße d und Gitterkonstante a . Angegeben sind für jeden Datenpunkt zudem k-Faktor und TKR. Für die nur mit Argon gesputterten Chromschichten variiert abhängig von den Prozessbedingungen d zwischen 14 nm und 23 nm, mit geringer Änderung von $a \approx 0,2878$ nm . . . 0,2886 nm. Die mit Argon und Luft/Stickstoff gesputterten erreichen auch höhere Gitterkonstanten. Ein Zusammenhang zwischen Gitterkonstante und Kristallitgröße tritt nicht auf.

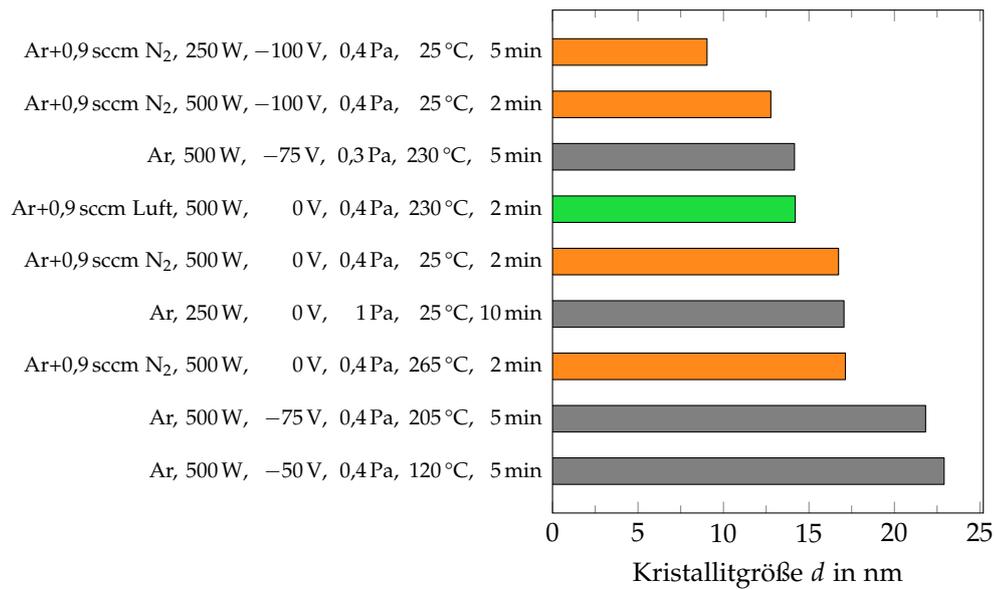


Abbildung 4.23: Kristallitgrößen verschiedener Chromschichten, mittels Scherrer-Gleichung ermittelt anhand des (110)-Peaks. Prozesse sind je nach Reaktivgas farblich gekennzeichnet.

Insgesamt deutet sich an, dass bei gleicher Kristallitgröße und wachsender Gitterkonstante ein stärker negativer TKR vorliegt. Sonst sind aufgrund der Vielfalt der variierten Beschichtungsparameter keine klaren Zusammenhänge von k-Faktor und TKR mit Kristallitgröße und Gitterkonstante erkennbar; für alle Werte der Kristallitgröße und der Gitterkonstante treten hohe k-Faktoren mit verschiedenen TKR auf.

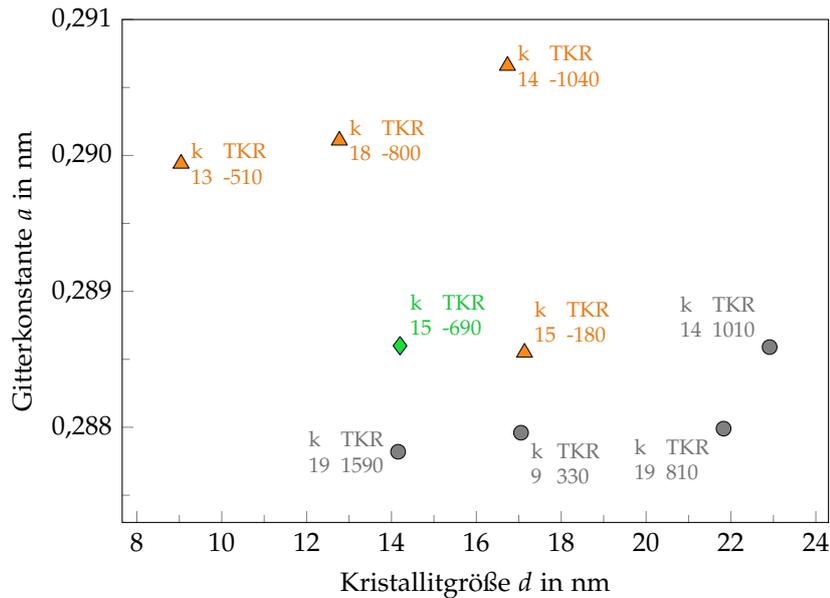


Abbildung 4.24: Kristallitgrößen verschiedener Chromschichten, mittels Scherrer-Gleichung ermittelt anhand des (110)-Peaks. Prozesse sind je nach Reaktivgas farblich gekennzeichnet.

4.6.2 XPS

Die Elementzusammensetzung der Schichten wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) quantitativ ermittelt. Die Messtiefe beträgt nur wenige Nanometer von der Probenoberfläche aus, daher wurden die Schichten schrittweise durch Sputtern mit Ar-Ionen abgetragen und wiederholt gemessen, sodass vollständige Tiefenprofile entstanden. Die untersuchten Proben besitzen eine Schichtdicke von etwa 100 nm und befinden sich auf Substraten aus Silicium.

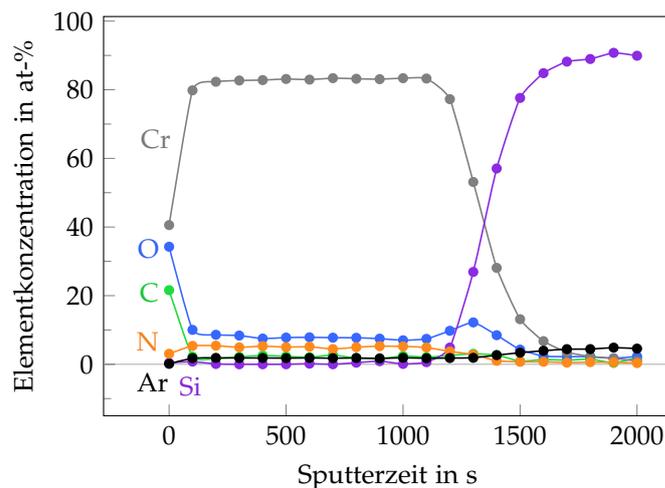


Abbildung 4.25: Tiefenprofil aus der XPS-Elementanalyse einer Chrom-Stickstoff-Schicht (Ar+0,9 sccm N₂, 25 °C).

Das Tiefenprofil einer Chromschicht mit Stickstoff ist in Abb. 4.25 exemplarisch dargestellt. Auf der x -Achse ist die kumulierte Sputterzeit aufgetragen, $x = 0$ entspricht daher der Schichtoberfläche, mit steigender Zeit werden tiefere Bereiche in der Schicht untersucht.

Der zu Beginn relativ große Anteil Sauerstoff deutet auf eine dünne Lage Chromoxid an der Schichtoberfläche hin. Der ebenfalls erhöhte Kohlenstoffanteil ist auf oberflächliche Verunreinigungen zurückzuführen.

Innerhalb der Chromschicht, zwischen 100 s und 1100 s Sputterzeit, ist der Tiefenverlauf der Elementkonzentrationen nahezu konstant: Die Schicht besteht aus Chrom, das einen Sauerstoffanteil von rund 10 at-% besitzt, der möglicherweise aus dem Restgasdruck der Beschichtungsanlage stammt. Durch den Stickstoffanteil im Prozessgas werden 4 at-% Stickstoff in die Schicht eingebaut. Der Kohlenstoffanteil beträgt etwa 2 at-% und ist auf Verunreinigungen der Beschichtungskammer zurückzuführen. Die gemessenen Argon-Anteile sind eine Folge des Messprozesses, bei dem mittels Argon-Ionen die Schicht abgesputtert wird.

Ab einer Sputterzeit von 1200 s wird die Zusammensetzung des Silicium-Substrats sichtbar: Aufgrund des nativen Oxids des Substrats steigt der Sauerstoffanteil vorübergehend an. Der Silicium-Anteil wächst auf 90 at-%, während der Chrom-Anteil verschwindet. Der langsame Übergang von der Schicht zum Substrat ist zum einen durch eine mögliche Interdiffusion von Chrom und Silicium zu erklären, zum anderen durch ein unregelmäßiges Abspattern der Chromschicht: Zunächst wird in einzelnen Bereichen das Substrat freigelegt, während in anderen Bereichen noch Chromschicht vorhanden ist. Erst nach einigen weiteren Sputterintervallen ist die Chromschicht vollflächig entfernt und das Messsignal liefert ausschließlich die Zusammensetzung des Substrats.

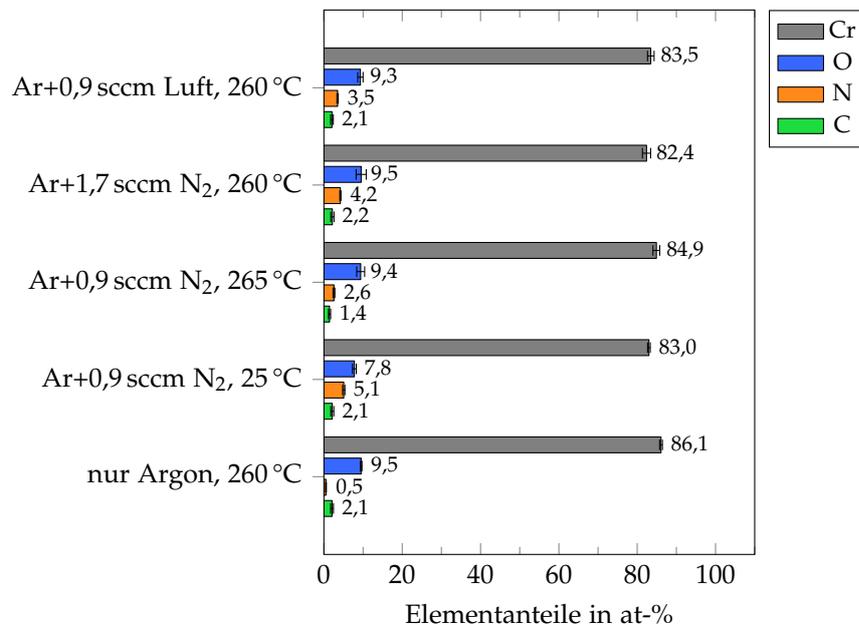


Abbildung 4.26: Gemittelte Zusammensetzung aus Tiefenprofilen der XPS-Elementanalyse verschiedener Chromschichten.

Die gemittelten Elementanteile von Chromschichten aus verschiedenen Prozessen zeigt Abbildung 4.26. Die zu 100 at-% fehlenden Anteile entsprechen einem konstanten Anteil von etwa 1,6 at-% Argon durch den Messprozess, sowie geringeren Anteilen Silicium aus dem Substrat. Alle Proben enthalten eine Kohlenstoff-Verunreinigung von etwa 2 at-%. Die Schichten aus den vier Prozessen mit Substratheizung enthalten einen annähernd identischen Sauerstoffanteil von ca. 9,5 at-%. Demnach beeinflusst die Zusammensetzung des Prozessgases den Sauerstoffgehalt nicht. Lediglich die bei Raumtemperatur gesputterte Schicht enthält etwas weniger Sauerstoff.

Durch die Reaktivgase werden wenige Atomprozent Stickstoff in die Schicht eingebaut: Mit 0,9 sccm Luft im Prozess ist der Stickstoffgehalt 3,5 at-%. Bei ansonsten gleichen Prozessbedingungen mit 0,9 sccm Stickstoff werden 2,6 at-% eingebracht, eine Erhöhung des Stickstoff-Flusses auf 1,7 sccm vergrößert den Anteil auf 4,2 at-%. Im Raumtemperatur-Prozess mit 0,9 sccm Stickstoff enthält die Schicht einen vergleichsweise großen Anteil von 5,1 at-% Stickstoff. Die Beobachtung, dass bei ungeheizten Prozessen mehr Stickstoff in der Schicht verbleibt, erklärt die zuvor beschriebenen Ergebnisse, dass die Stickstoffbeigabe sich bei kleinerer Substrattemperatur stärker auswirkt, sowohl auf Widerstand und TKR, als auch auf die Chrom-Gitterkonstante.

Die nur mit Argon gesputterte Schicht enthält noch eine Verunreinigung von 0,5 at-% Stickstoff, die – wie der Sauerstoffanteil – auf Restgas sowie nachträglich eindiffundierte Atome zurückzuführen sein könnte. Aufgrund der viel höheren Sauerstoff-Affinität von Chrom ist die Sauerstoffmenge jedoch wesentlich größer.

4.6.3 TEM

Eine Auswahl der Schichten wird in TEM-Untersuchungen näher analysiert. Dabei werden einerseits mithilfe 30 nm dünner Si_3N_4 -Substrate Draufsichten sehr dünner Schichten angefertigt, andererseits Querschnitte dickerer Schichten mithilfe FIB-präparierter und ausgedünnter Lamellen abgebildet.

Die Draufsicht einer etwa 10 nm dicken Schicht aus Cr-N-0,9 sccm zeigt Abb. 4.27. Der k-Faktor dieser Schicht beträgt 14,5, der spezifische Widerstand ist im ungetemperten Zustand etwa $1,4 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$ (das ca. 11-Fache des Bulkwertes), der TKR liegt bei -760 ppm/K .

Ein Querschnitt einer mittels FIB präparierten und per Ionenätzen mehrfach ausgedünnten Cr-N-0,9 sccm-Schicht ist in Abb. 4.28 gezeigt. Der Überblick in a) zeigt das Si-Substrat, die etwa 70 nm dicke Cr-N-Schicht und darüberliegende Pt-C-Schichten, die der Lamellenpräparation dienen. Die Chromschicht zeigt in Wachstumsrichtung verlaufende Körner. Nach mehrmaligem Nachdünnen ist die Lamelle nach Abschätzung mittels EELS immer noch ca. 46 nm dick, daher ist eine klare Abgrenzung der Körner voneinander schwer möglich. Anhand einzelner kontrastreicher Bereiche lässt sich jedoch etwa ein Durchmesser von 10 nm abschätzen. Die Größe ist damit etwas geringer als die mit XRD ermittelten Kristallitgrößen, da beide Verfahren recht grobe Schätzungen darstellen, jedoch in zufriedenstellender Übereinstimmung. In der hochauflösenden Aufnahme in b)

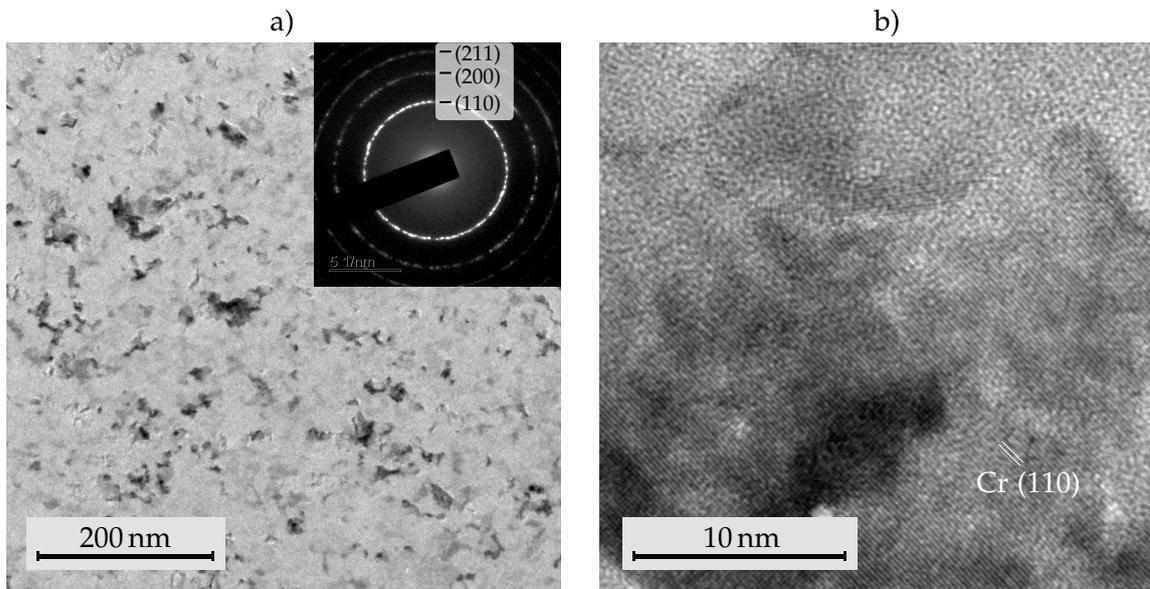


Abbildung 4.27: TEM-Aufnahmen einer dünnen Cr-N-Schicht: a) Überblick mit dazugehörigem Beugungsbild und angegebenen Cr-bcc-Netzebenen, b) hochaufgelöstes Detail mit sichtbaren Netzebenen.

sind Gitterebenen erkennbar. Die einzelnen Kristallite sind unterschiedlich orientiert, eine Vorzugsrichtung der Kristallorientierung ist nicht sichtbar.

Insgesamt zeigen die TEM-Aufnahmen die typische Morphologie polykristalliner gesputterter Metallschichten. In den Querschnitten ist eine tendenziell kolumnare Ausrichtung der Kristallite in Wachstumsrichtung erkennbar. Die kolumnare Struktur bestimmt jedoch nicht maßgeblich die Schichteigenschaften, denn Schichten einer Dicke von 70 nm und darüber ebenso wie eine nur 10 nm dicke Schicht zeigen vergleichbare große Werte von k-Faktor und TKR.

Nachdem die Zusammensetzung und Struktur der Chromschichten untersucht wurde, folgen in den nächsten Abschnitten Messungen von Widerstand und k-Faktor bis zu hohen Temperaturen von 420 °C (693 K). Sie zeigen einige Besonderheiten und geben zusammen mit den Erkenntnissen über die Schichtzusammensetzung und -struktur Aufschluss über den zugrundeliegenden Mechanismus der Dehnungsempfindlichkeit.

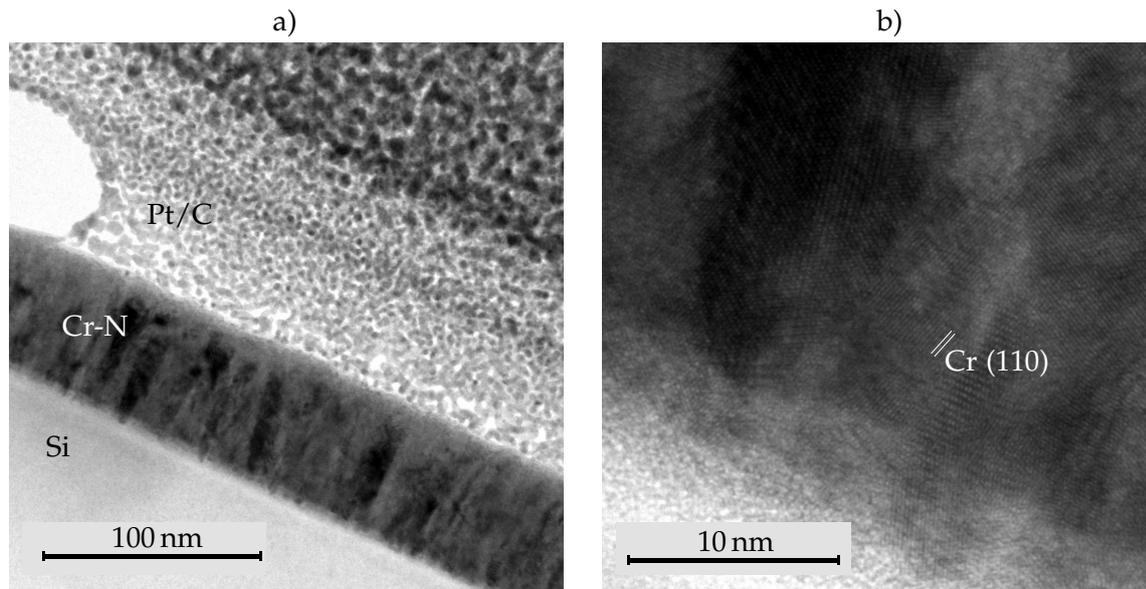


Abbildung 4.28: TEM-Aufnahmen einer Lamelle einer Cr-N-Schicht im Querschnitt: a) Der Überblick zeigt das Silicium-Substrat, die Cr-N-Schicht mit kolumnarer Ausrichtung der Körner und eine für die Lamellenpräparation aufgebrauchte Pt-C-Schicht. b) Das hochauflösende Detail zeigt Kristallite unterschiedlicher Orientierung.

4.7 Hochtemperaturverhalten von Chrom

Eine Auswahl verschiedener Chromschichten wird bei hohen Temperaturen an Luft und im Vakuum untersucht. Es wird einerseits die Widerstandsstabilität der Schichten analysiert, andererseits werden die reproduzierbaren temperaturabhängigen Verläufe von Widerstand, TKR und k-Faktor erfasst. Dafür werden zwei Messanlagen eingesetzt: Im Rohrofen werden Widerstandsdrift und Temperaturverlauf des Widerstandes bis 350 °C an Luft gemessen; in einer Hochtemperatur-Hochvakuum-k-Faktor-Anlage (HTHV-Anlage) werden Widerstandsdrift sowie die Temperaturverläufe von Widerstand und k-Faktor bis ca. 420 °C im Vakuum gemessen.

4.7.1 Widerstand, Drift und TKR (Rohrofen)

Verschiedene Chromschichten werden in einem Rohrofen einer Reihe von Temperungen unter Atmosphärenbedingungen ausgesetzt. Dabei werden die Probenwiderstände erfasst, um die Widerstandsdrift bei erhöhten Temperaturen sowie Widerstands-Temperatur-Verläufe zu erfassen.

Im Folgenden wird das Verhalten dreier Proben dargestellt:

1. dichte Chromschicht nur mit Argon gesputtert, Substrattemperatur 330 °C.
2. Chromschicht mit Argon und 0,9 sccm Stickstoff gesputtert, Substrattemperatur 260 °C,

3. Chromschicht mit Argon und 1,7 sccm Stickstoff gesputtert, Substrattemperatur 260 °C,

Für die dichte Chromschicht wurden die Prozessparameter so gewählt, dass eine möglichst defektarme, bulk-ähnliche Schicht entsteht. Bei den Cr-N-Schichten wurden die Parametern an eine optimierte Cr-N-0,9 sccm-Schicht angelehnt, die einen hohen k-Faktor bei einem TKR nahe null besitzt. Alle Schichtdicken liegen bei etwa 100 nm.

Die stickstoffhaltigen Schichten wurden mit einem Prozessdruck von 0,4 Pa und einer Drehzahl des Substrattellers von 6 min^{-1} erzeugt; für die dichte Cr-Schicht wurde der Druck auf 0,15 Pa reduziert und keine Rotation des Tellers verwendet, um das Wachstum der Schicht nicht zu unterbrechen. Für die stickstoffhaltigen Schichten wurde keine Substratbiasspannung vorgegeben, während für die dichte Schicht -60 V eingestellt wurden.

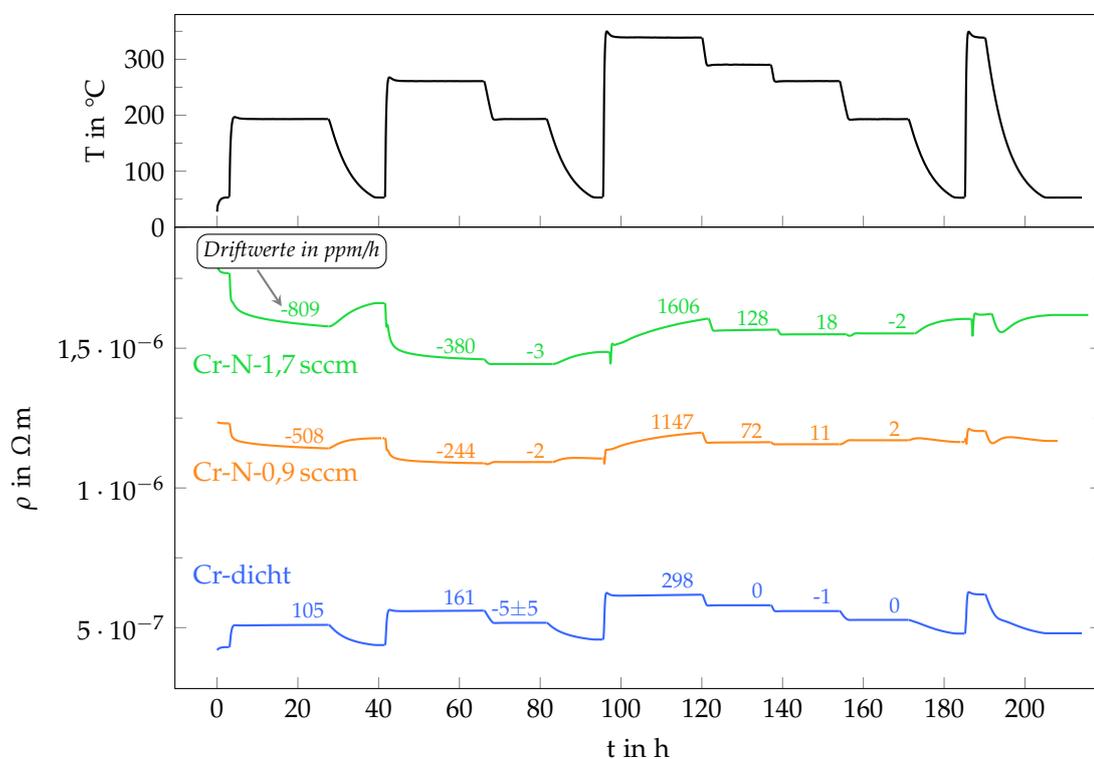


Abbildung 4.29: Temperaturprofil und Widerstandsverlauf dreier Chromschichten beim Tempern an Luft: dichtes Cr und Cr-N mit 0,9 sccm und 1,7 sccm N_2 . Anhand der letzten 6 h jeder Temperaturstufe wird die Widerstandsdrift ermittelt und numerisch angegeben.

Abbildung 4.29 zeigt den zeitlichen Verlauf der Temperatur und der Probenwiderstände. Die Proben werden für jeweils 24 h bei einer Temperatur von 200 °C, 270 °C und 350 °C gehalten, dazwischen liegen Abkühlvorgänge zur Ermittlung des TKR sowie Haltezeiten von etwa 14 h zur Driftmessung bei verschiedenen Temperaturen. Die Driftwerte, die sich zum Ende des jeweiligen Schrittes einstellen (ausgewertet über die letzten 6 h), sind numerisch angegeben. Sie sind außerdem in Tab. 4.4 gegenübergestellt.

Tabelle 4.4: Widerstandsdrift (über jeweils 6 h) der Chromschichten bei verschiedenen aufeinanderfolgenden Temperaturen.

Zyklus	Temperatur	Driftwerte in ppm/h		
		dichtes Cr	Cr-N (0,9 sccm)	Cr-N (1,7 sccm)
1	200 °C	105	-508	-809
2	270 °C	161	-244	-380
	200 °C	-5 ± 5	-2	-3
3	350 °C	298	1147	1606
	290 °C	0	72	128
	270 °C	-1	11	18
	200 °C	0	2	-2

Die Drift der Cr-N-0,9 sccm-Probe ist zunächst – bis einschließlich der Temperung bei 270 °C – negativ. Offenbar findet Kristallitwachstum und/oder das Ausheilen von Defekten statt. Beim ersten 200 °C-Schritt ist die Drift noch stark negativ, nach den Temperungen bei höheren Temperaturen ist die 200 °C-Drift jedoch auf annähernd null reduziert, innerhalb einer Messgenauigkeit von etwa ± 2 ppm/h. Bei höheren Temperaturen treten stets positive Driftwerte auf, 11 ppm/h bei 270 °C, sowie 72 ppm/h bei 300 °C. In der Temperung bei 350 °C driftet der Widerstandswert mit über $1\% \text{ h}^{-1}$ stark positiv. Hier überwiegt die Oxidation der Schicht die entgegengesetzten Effekt wie Kristallitwachstum und Defektausheilung.

Das Driftverhalten der Cr-N-1,7 sccm-Probe ähnelt dem der Cr-N-0,9 sccm-Probe. Ihre Drift bei 200 °C kann ebenfalls auf annähernd null reduziert werden. Im Übrigen sind ihre Driftwerte jedoch betragsmäßig stets größer als die der Schicht mit weniger Stickstoff. Bei den negativen Driftwerten kommen als Effekte infrage, dass a) aufgrund der Nichtlöslichkeit von Stickstoff im Chromgitter mit höherem Stickstoffanteil auch eine größere Menge herausdiffundiert und b) das Kristallitwachstum mit einer größeren Dynamik abläuft, da die Schicht, wie in den XRD-Ergebnissen in Abb. 4.23 dargestellt, aus kleineren Chrom-Kristalliten besteht. Beim 350 °C-Schritt und dessen Folgeschritten kommt es zu einer positiven Widerstandsdrift, offenbar ebenfalls aufgrund von Oxidation. Da die Schicht bereits initial mehr Verunreinigung und Korngrenzen besitzt, als die stickstoffärmere Schicht, besitzt sie einen größeren Anteil oxidationsanfälliger Flächen und daher stärker positive Driftwerte.

Die dichte Cr-Probe zeigt hingegen fast ausschließlich positive Driftwerte. Je höher die Heiztemperatur, desto größer wird die positive Widerstandsdrift. Infolge der Temperungen bei höheren Temperaturen wird auch die dichte Cr-Probe bei 200 °C stabilisiert; nach der 350 °C-Temperung zeigt sie sogar bei 270 °C bis 300 °C Driftwerte von null innerhalb der Messgenauigkeit. Offenbar ist durch die höhere Prozesstemperatur dieser Schicht das Kristallwachstum teilweise vorweggenommen und tritt bei der Temperung

weniger stark auf. Zudem enthält die Schicht weniger Stickstoff-Verunreinigungen, die beim Tempern austreten und den Widerstand reduzieren können. Insgesamt überwiegt daher die langsame Oxidation der Schicht in der Luftatmosphäre.

Das Ergebnis der dichten Chromschicht stellt einen Hinweis dafür dar, dass möglicherweise auch bei den Cr-N-Schichten vom ersten Temperschnitt an Oxidation stattfindet und diese lediglich nicht in der Widerstandsdrift sichtbar wird, da Einflüsse des Ausheilens wesentlich größer und entgegengesetzt sind.

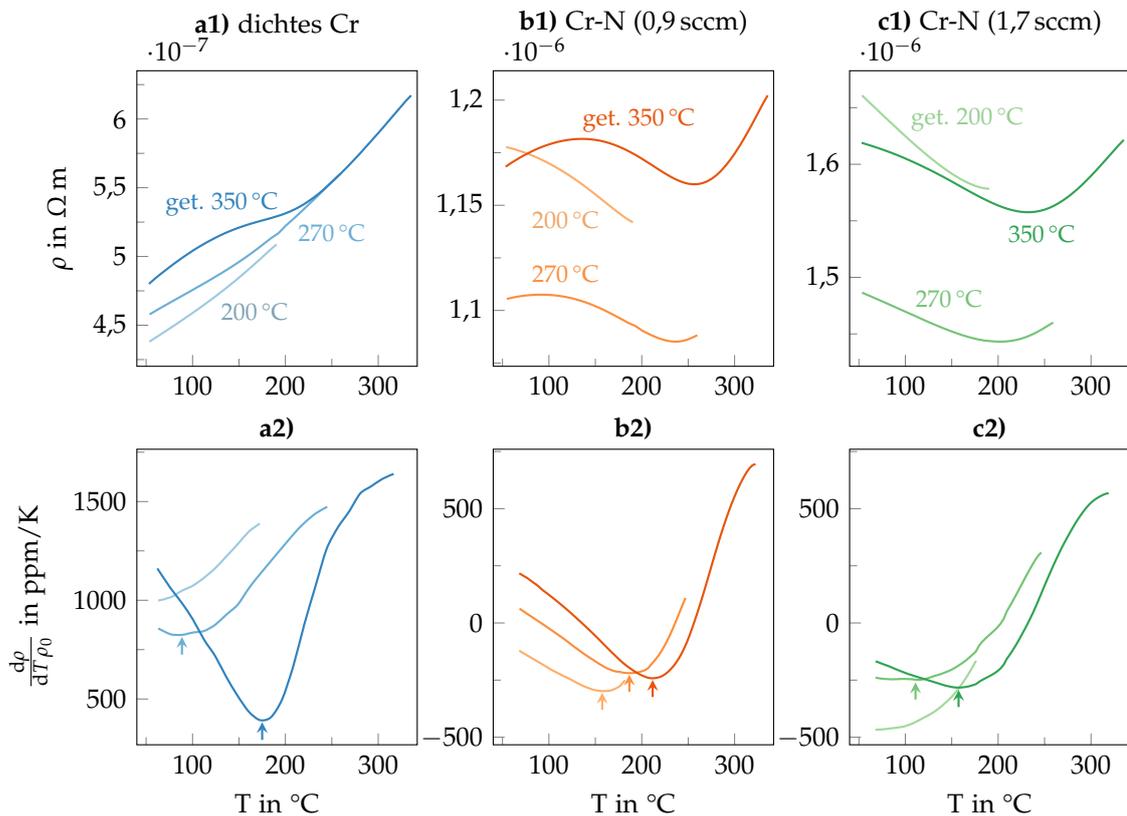


Abbildung 4.30: Hochtemperaturverläufe von spezifischem Widerstandes und TKR nach aufeinanderfolgenden Temperungen an Luft. a): dichte Chromschicht, b): Cr-N (0,9 sccm N₂), c): Cr-N (1,7 sccm N₂).

Die Widerstands-Temperatur-Verläufe und ihre Ableitung nach der Temperatur (auch bezeichnet als TKR) sind in Abb. 4.30 dargestellt. Die in a1) und a2) dargestellten Messergebnisse der dichten Chromschicht zeigt mit steigender Temperatur streng monoton steigende Widerstände. Bei 200 °C getempert ist eine leichte Aufwärtskrümmung sichtbar; bei 270 °C getempert ist die Krümmung noch etwas deutlicher. Die 350 °C-Temperung verändert den Widerstandsverlauf: Die Krümmung verläuft bei den unteren Temperaturen zunächst umgekehrt, ändert sich jedoch nach einem Wendepunkt und geht in Richtung der hohen Temperaturen in einen linearen Verlauf über. Der Grundwiderstand (bei 50 °C) der Probe wächst dabei mit jedem Temperschnitt um knapp 5 %, in Übereinstimmung mit den zuvor dargestellten positiven Werten der Widerstandsdrift. Die Ableitungen der Widerstandskurven liegen alle bei durchgehend positiven Werten. Die Kurve der

bei 200 °C getemperten Probe zeigt einen Anstieg von 1000 ppm/K auf 1400 ppm/K. Nach der 270 °C-Temperung bildet sich ein Minimum heraus, das bei 90 °C liegt. Die 350 °C-Temperung bringt ein noch deutlicheres Minimum hervor, das bei 175 °C liegt und einen sehr kleinen Wert von 400 ppm/K erreicht; die Ableitung zeigt nun eine große Änderungspanne.

Die Cr-N-0,9 sccm-Probe besitzt zunächst einen mit steigender Temperatur durchgehend fallenden Widerstand, der nach der 270 °C-Temperung deutlich flacher verläuft, jedoch ein komplizierteres Verhalten mit sich ändernder Krümmung zeigt. Noch stärker ausgeprägt ist dies nach dem 350 °C-Tempersschritt, bei dem die Steigung zweimal das Vorzeichen wechselt. Obgleich die Widerstandsverläufe unterschiedlich aussehen, zeigt sich in der Ableitung ihre Gemeinsamkeit: Der Wert der Ableitung sinkt mit steigender Temperatur, erreicht ein Minimum und steigt anschließend an. Infolge der Temperungen bei zunehmend höherer Temperatur verschieben sich die Minima der Ableitungskurven in Richtung höherer Temperaturen.

Die Cr-N-1,7 sccm-Probe zeigt ein ähnliches Verhalten wie die mit geringerem Stickstoffanteil: Der Widerstand ist zunächst fallend, durch die Temperungen bei höherer Temperatur entwickelt sich die Anomalie deutlicher. Die Ableitung der 270 °C getemperten Probe erreicht allerdings stärker negative Werte von bis zu -500 ppm/K. Nach den Temperungen bei höherer Temperatur ist der Wertebereich ähnlich wie derjenige der vorigen Probe; der Verlauf der Ableitung zeigt ebenfalls Minima, ist im Vergleich jedoch in die Breite gezogen. Die Minima liegen bei niedrigeren Temperaturen.

Fazit Zusammenfassend zeigt die dichte Chromschicht ein für Chrom typisches Verhalten: Aufgrund der magnetischen Umwandlung an der Néel-Temperatur ist ein Minimum in der Ableitung des $\rho(t)$ -Verlaufs zu erwarten. Das Minimum wird mit höheren Temperungen schärfer ausgeprägt, was auf eine ausgeheilte, homogenere Schicht hindeutet. Die deutliche Verschiebung des Minimums ist jedoch anhand der Literatur nicht zu erwarten, die für Dünnschichten ebenso wie Volumenkörper ein T_N im Bereich weniger Kelvin um 38 °C beschreibt [Meh+87] [AD65]. Für Cr in bestimmten Zuständen sind jedoch weniger scharfe Übergänge beschrieben. So beschreiben Williams und Street[WS81a] reines Cr, das mechanisch bearbeitet wurde, z. B. gewalzt oder zu Pulver zerstoßen. Dadurch werden inhomogene mechanische Spannungen eingebracht. Im Ergebnis kann sich die Ordnungstemperatur verschieben und es können sich Übergänge unterschiedlicher magnetischer Phasen über weite Temperaturbereiche ausbilden.

Durch Stickstoffzugabe nimmt der spezifische Widerstand zu. Der Verlauf der Ableitung (TKR) ist qualitativ weiterhin ähnlich, jedoch insgesamt in negative Richtung verschoben. Zudem sind die Minima zu höheren Temperaturen verschoben, wenn ein geringer Stickstoffanteil (0,9 sccm) eingebracht wird. Mit nochmals höherem Stickstoffanteil (1,7 sccm) ist der TKR zwar noch etwas stärker negativ, die Minima befinden sich aber wieder bei kleineren Temperaturen. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die chromreichen Schichten Widerstandsverläufe mit den gleichen Grundcharakteristika besitzen, die sich gleichwohl über die Beschichtungsparameter beeinflussen und verschieben las-

sen. Im Folgenden werden in weiteren Hochtemperaturversuchen zusätzlich zu den Widerstandsverläufen auch die Verläufe des k-Faktors untersucht.

4.7.2 Widerstand, TKR und k-Faktor (HTHV-Anlage)

In einer Hochtemperatur-Hochvakuum-Messanlage (HTHV-Anlage) werden Widerstände und k-Faktoren von Raumtemperatur bis etwa 690 K (417 °C) gemessen. Zusätzlich wird die numerische Ableitung des spezifischen Widerstands ($d\rho/dT$) ermittelt. Sie wird in der Ergebnisdarstellung auf den Grundwiderstand (bei der niedrigsten Temperatur) ρ_0 bezogen und als relative Größe in ppm/K angegeben, um Vergleiche mit TKR-Werten zu erleichtern.

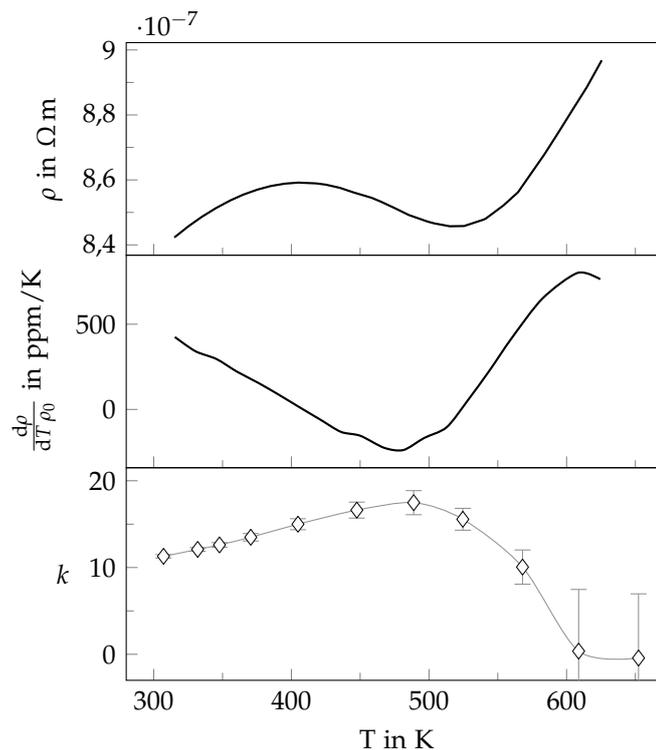


Abbildung 4.31: Hochtemperaturverläufe des spezifischen Widerstandes, TKRs und k-Faktors einer Cr-N-0,9 sccm-Schicht.

Zur Erläuterung der Hochtemperaturmessung werden zunächst die Ergebnisse einer einzelnen Probe diskutiert. Abbildung 4.31 zeigt Widerstand, TKR und k-Faktor einer Chromschicht mit 0,9 sccm N₂. Wie in den Messungen des vorhergehenden Abschnitts zeigt der Widerstandsverlauf $\rho(T)$ eine Anomalie mit einem Maximum und einem Minimum und geht erst bei Temperaturen über 550 K in einen annähernd linearen Anstieg über. Die Ableitung des Widerstands ($d\rho/dT/\rho_0$) beginnt bei positiven Werten, fällt linear bis in den negativen Wertebereich und erreicht ein Minimum bei etwa 480 K. Der k-Faktor steigt von 11 bei Raumtemperatur bis auf ein Maximum von 17,5 bei etwa 490 K und fällt anschließend auf Werte um 2. Die Messunsicherheit des k-Faktors nimmt mit der Temperatur zu, da sowohl die Temperaturgradienten in der Anlage zunehmen, als auch der TKR

(bzw. $d\rho/dT$) der Schicht bei hohen Temperaturen stark positive Werte annimmt, sodass die überlagerte thermische Änderung einer belasteten Probe das Messsignal beeinflusst.

Abbildung 4.32 zeigt die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands, TKRs und k-Faktors verschiedener Chromschichten. Sie wurden zuvor mit zwei aufeinanderfolgenden Temperungen behandelt: Temperung V bei 600 °C für 1 h im Vakuum, sowie Temperung L bei 350 °C für 24 h an Luft. Es handelt sich um

1. eine dichte Chromschicht ohne Stickstoff, Temperung V+L;
2. eine Chromschicht mit 0,9 sccm N₂ gesputtert (Cr-N-0,9 sccm), Temperung V+L;
3. eine Chromschicht mit 1,7 sccm N₂ gesputtert (Cr-N-1,7 sccm), Temperung L.

Aufgrund eines Probendefekts wurde für die Cr-N-1,7 sccm-Schicht eine lediglich der Temperung L unterzogene Probe charakterisiert.

Die Prozessparameter der drei Schichten entsprechen den im vorigen Abschnitt beschriebenen.

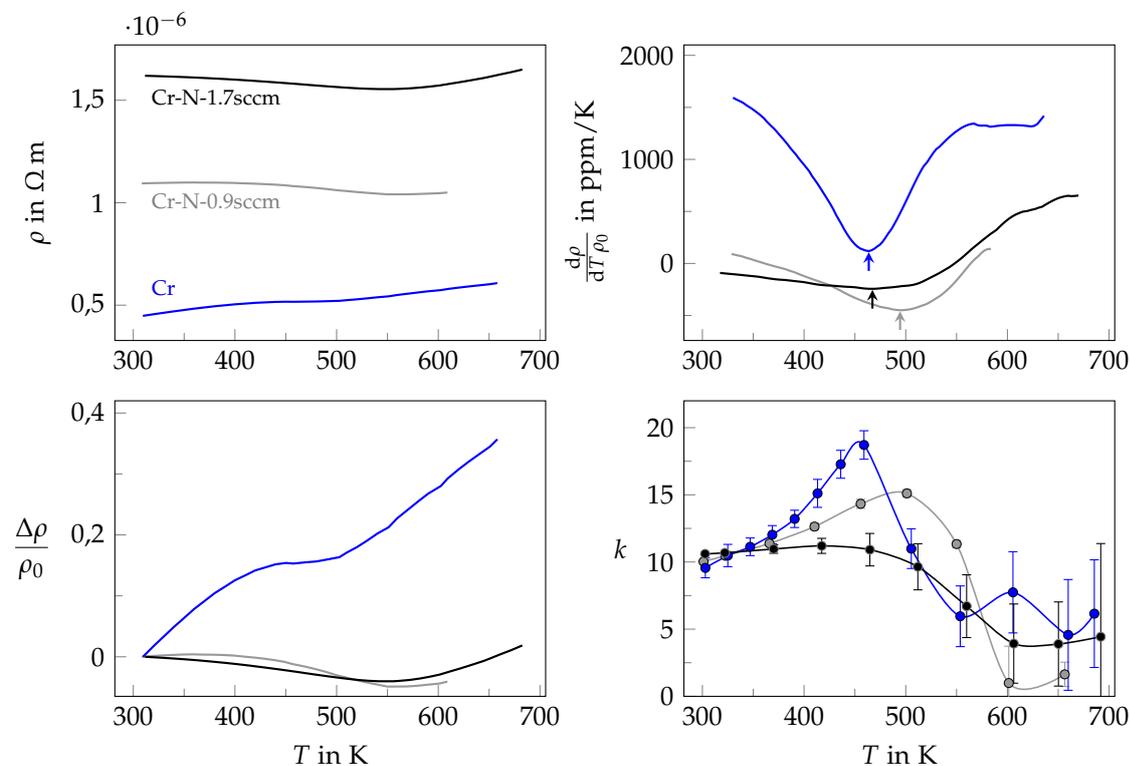


Abbildung 4.32: Hochtemperaturverläufe des spezifischen Widerstandes, TKRs und k-Faktors verschiedener Chromschichten: reines Cr (Temperungen V+L), Cr mit 0,9 sccm N₂ (Temperungen V+L) und mit 1,7 sccm N₂ (Temperung L).

Die drei Proben zeigen sehr unterschiedliche Widerstandsverläufe. Der spezifische Widerstand (bei 320 K) der dichten Chromschicht (Cr) liegt mit $4 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$ am niedrigsten. Dieser Wert beträgt etwa das Dreifache des Bulk-Wertes für Chrom ($1,29 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$ [Smi03]). Mit steigender Temperatur steigt der Widerstand an, wobei sein Verlauf im Bereich von etwa 440 K bis 480 K flacher ist.

Die spezifischen Widerstände (bei 320 K) der Cr-N-0,9 sccm- und der Cr-N-1,7 sccm-Probe liegen bei etwas mehr als dem Doppelten bzw. dem Dreifachen der dichten Chromschicht. Der Widerstand der Cr-N-0,9 sccm-Probe verläuft zunächst flach, fällt dann geringfügig und steigt wieder leicht an. Bei der Cr-N-1,7 sccm-Probe fällt der Widerstand bereits vom Beginn des Temperaturbereichs an leicht ab und steigt ebenfalls bei höheren Temperaturen wieder.

Die relative Widerstandsänderung der dichten Chromschicht ist erheblich größer als die der Cr-N-Schichten. Entsprechend ist der TKR ($d\rho/dT\rho_0$) des dichten Cr durchgehend positiv, zeigt jedoch ein ausgeprägtes Minimum, das knapp über null liegt. Der untere und obere Temperaturbereich zeigen große TKR in ähnlicher Größe von etwa 1500 ppm/K. Der TKR von Cr-N-0,9 sccm liegt zwischen leicht positiven und negativen Werten. Er zeigt ebenfalls ein Minimum, bei einer etwas höheren Temperatur als das dichte Cr. Die Kurve der Cr-N-1,7 sccm-Probe verläuft vergleichsweise flach, hat allerdings weiterhin ein Minimum, das jedoch wieder bei einer etwas geringeren Temperatur liegt. Der TKR beider Cr-N-Schichten steigt bei hohen Temperaturen in ähnlicher Weise an.

Die k-Faktoren aller Schichten liegen bei Raumtemperatur um 10. Mit zunehmender Temperatur steigen sie unterschiedlich stark an. Die Probe mit der reinen Cr-Schicht verdoppelt ihren k-Faktor auf 20 bei 460 K. Der k-Faktor des Cr-N-0,9 sccm steigt langsamer an, bis auf 15 bei 500 K, und beginnt erst danach zu sinken. Im Unterschied dazu bleibt der k-Faktor des Cr-N-1,7 sccm annähernd konstant bis 460 K und sinkt anschließend. Im oberen Temperaturbereich ab ca. 600 K sind alle k-Faktor-Werte aufgrund der erwähnten thermischen Einflüsse deutlich fehlerbehaftet. Deutlich wird jedoch, dass sie fallen, je nach Schicht ergeben sich Werte von ca. 6 für die Probe mit dichtem Cr und ca. 4 für die Cr-N-1,7 sccm-Probe. Die Cr-N-0,9 sccm-Schicht besitzt den kleinsten TKR, daher die geringsten Fehlereinflüsse und hat hier k-Faktoren um 2.

Die Charakteristika der k-Faktor-Verläufe der Proben korrelieren mit ihrem Widerstandsverhalten: Das dichte Chrom und das Cr-N-1,7 sccm zeigen beide ein TKR-Minimum um 460 K. Im Bereich dieser Temperatur liegt auch das Maximum des k-Faktors. Das TKR-Minimum des Cr-N-0,9 sccm liegt hingegen bei 495 K und ist damit nach rechts verschoben, ebenso wie das k-Faktor-Maximum.

Im Bereich der höchsten Temperatur zeigen sowohl die TKR als auch die k-Faktoren aller drei Proben einen Trend hin zu typischen Werten metallischer Dünnschichten.

Die Schichtspannungen zweier Chromschichten in ungetempertem Zustand sind in Tab. 4.5 dargestellt. Sie sind durch einen Vergleich des Biegeradius der unbeschichteten und der beschichteten Glassubstrate ermittelt, der mit einem optischen Profilometer gemessen wird. Die Schichtspannung der dichten Chromschicht liegt innerhalb der Messunsicherheit um null. Das Cr-N-0,9 sccm zeigt jedoch eine deutliche Zugspannung von etwa 1,2 GPa. Verglichen mit dem reinen Cr ließe der zusätzliche Einbau von N als Zwischengitteratome eher Druckspannungen erwarten. Es ist bekannt, dass metallischen Verunreinigungen in Cr-Schichten die thermische Ausdehnung beeinflussen [AL88] [Faw+86], für unsere Schichten liegen jedoch keine entsprechenden Messungen vor, die die gemessene Schichtspannung erklären könnten.

Tabelle 4.5: Schichtspannungen von Chromschichten – die dichte Cr-Schicht hat keine nachweisbare Spannung, die Cr-N-0,9 sccm-Schicht eine hohe Zugspannung.

Probe	σ in GPa
Cr dicht	$0,10 \pm 0,18$ GPa
Cr-N-0,9 sccm	$1,23 \pm 0,21$ GPa

Schichtcharakterisierung bei schrittweiser Vakuumtemperung In einer weiteren Detailmessung zweier ausgewählter Schichten wird der Einfluss verschiedener Tempereschritte im Vakuum untersucht. Verwendet werden die zuvor beschriebene dichte, nur mit Argon gesputterte Chromschicht, sowie eine Cr-N-0,9 sccm-Schicht, die mit den gleichen Parametern wie zuvor beschrieben beschichtet wurde. Beide Proben werden keiner vorhergehenden Temperung unterzogen. Sie werden in aufeinanderfolgenden k-Temperatur-Messzyklen mit zunehmender Maximaltemperatur charakterisiert: bis 210 °C, 280 °C, 360 °C und 450 °C. Diese Temperaturen werden jeweils für 24 h stabilisiert.

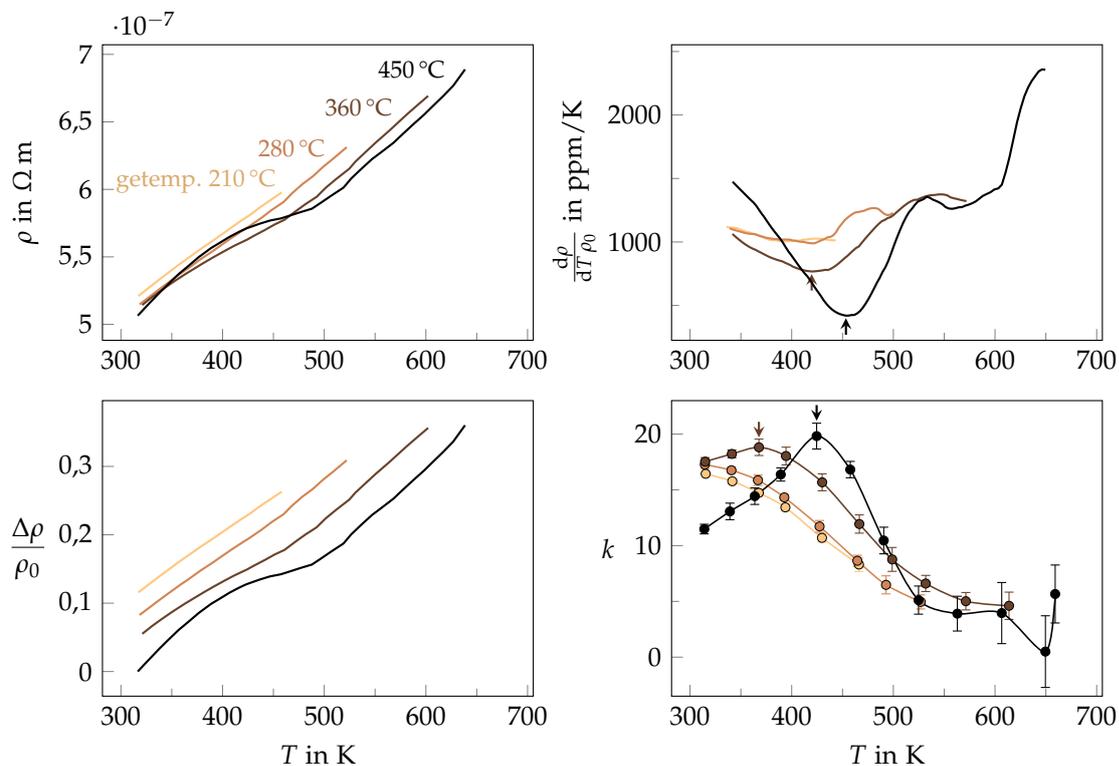


Abbildung 4.33: Hochtemperaturverläufe des spezifischen Widerstandes, TKRs und k-Faktors einer dichten Chrom-Schicht, die aufeinanderfolgenden Temperaturen im Vakuum ausgesetzt wurde (210 °C, 280 °C, 360 °C und 450 °C für je 24 h). Die $\Delta\rho/\rho_0$ -Kurven sind für eine klarere Darstellung vertikal verschoben.

Die Ergebnisse für die dichte Chromschicht sind in Abb. 4.33 dargestellt. Der Grundwiderstand sinkt durch die Temperungen geringfügig, insgesamt um etwa 3 %. In allen Temperzuständen ist der TKR im kompletten Temperaturbereich positiv. Nach der ers-

ten Temperung bei 210 °C ist keine Widerstandsanomalie sichtbar, nach den weiteren Temperungen bildet sie sich jedoch zunehmend heraus. Im Verlauf der Ableitung des spezifischen Widerstandes lassen sich Minima finden, die zu höheren Temperaturen verschoben und stärker ausgeprägt werden. Entsprechend dazu zeigt der k-Faktor Maximalwerte. Für die ersten beiden Temperschnitte liegen diese offenbar unterhalb des betrachteten Temperaturbereichs, nach der 360 °C-Temperung liegt das k-Maximum bei ca. 370 K, nach der 450 °C-Temperung bei 420 K. Einhergehend mit der stärkeren TKR-Änderung steigt der k-Faktor hier vor seinem Maximum steiler an und fällt danach steiler ab, als in den ersten drei Verläufen.

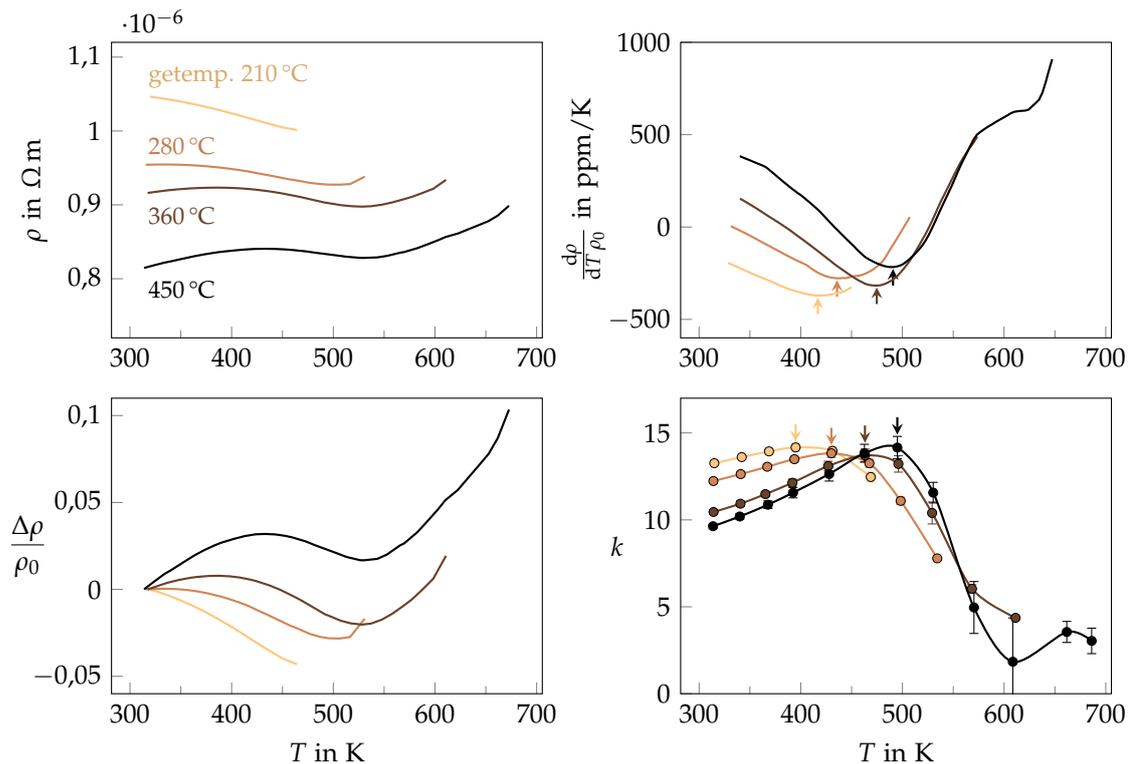


Abbildung 4.34: Hochtemperaturverläufe des spezifischen Widerstandes, TKRs und k-Faktors einer Chrom-Stickstoff-Schicht (0,9 sccm), die aufeinanderfolgenden Temperungen im Vakuum ausgesetzt wurde (210 °C, 280 °C, 360 °C und 450 °C für je 24 h). Die Minima in $d\rho/dT$ und die Maxima in $k(T)$ sind durch Pfeile hervorgehoben.

Abbildung 4.34 zeigt die Ergebnisse der Chromschicht mit 0,9 sccm N_2 . Der Grundwiderstand bei 310 K sinkt mit den Temperungen, die zunächst negative Ableitung des spezifischen Widerstandes (TKR) verändert ihre Charakteristik und zeigt ein komplizierteres Verhalten: Die Lage des TKR-Minimums verschiebt sich mit den Temperschnitten hin zu höheren Temperaturen, ebenso wie das Maximum des k-Faktors. Der Betrag des maximalen k-Faktors verändert sich dabei nicht signifikant. Mit höherer Temperung nimmt die Spanne der TKR-Änderung zu und der k-Faktor sinkt nach seinem Maximum steiler.

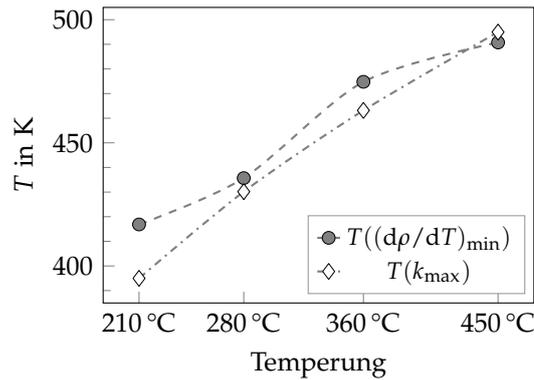


Abbildung 4.35: Veränderte Position des maximalen k-Faktors und der minimalen Widerstandsableitung aufgetragen über den aufeinanderfolgenden Vakuumtemperaturen der Chrom-Stickstoff-Schicht (0,9 sccm) (siehe Abb. 4.34).

Um T_N zu ermitteln, wird in der Literatur häufig die Lage des Minimums der Widerstandsableitung $d\rho/dT$ herangezogen. Diese Minima sind in den Kurven in Abb. 4.34 durch Pfeile markiert. Daneben sind in den k-Faktor-Verläufen die Maxima markiert. Die Temperaturwerte dieser Punkte sind in Abb. 4.35 über der Temperatur der aufeinanderfolgenden Temperaturen aufgetragen. Es zeigt sich, dass die k-Faktor-Maxima nah an den Minima der Widerstandsableitung liegen. Aufgrund des Abstands der k-Faktor-Messwerte von etwa 30 K ist die Genauigkeit des Vergleichs eingeschränkt. Beide Verläufe zeigen jedoch einen gleichmäßigen Anstieg der Temperaturwerte mit den Temperaturen um insgesamt 75 K anhand von $d\rho/dT$, sowie 100 K anhand von k_{\max} .

Sowohl aus den Vergleichsmessungen verschiedener Schichten, als auch der Veränderungen durch schrittweises Tempern zeigt sich, dass der Betrag des (maximalen) k-Faktors und die Temperatur des k-Faktor-Maximums nicht eindeutig zusammenhängen. Es existieren Proben mit unterschiedlich hohen k-Faktoren, bei denen das Maximum bei der gleichen Temperatur liegt; ebenso gibt es Proben, die ähnlich hohe k-Faktoren bei unterschiedlichen Temperaturen des Maximums besitzen.

Möglicherweise werden der Wert und die Temperatur des maximalen k-Faktors durch unterschiedliche Ursachen bestimmt. So kann der Betrag durch Widerstandseinflüsse, die in erster Näherung nicht dehnungsabhängig sind, beeinflusst werden. Beispielsweise zeigt die dichte Chromschicht den höchsten k-Faktor. Ein höherer Stickstoffanteil mit zusätzlicher Ladungsträgerstreuung an Stickstoff-Verunreinigungen könnte dann den k-Faktor verringern. Wird vereinfacht angenommen, dass sich der Widerstand aus einem dehnungsunabhängigen Anteil R_u und einem dehnungsabhängigen Anteil R_ϵ zusammensetzt, d. h. $R = R_u + R_\epsilon$, dann ergibt sich der k-Faktor als

$$k = \frac{\Delta R}{R \cdot \epsilon} = \frac{\Delta R_\epsilon}{(R_u + R_\epsilon) \cdot \epsilon}. \quad (4.8)$$

Je größer der dehnungsunabhängige Widerstandsanteil R_u ist, desto kleiner wird der k-Faktor. In gleicher Weise kann ein zusätzlicher Widerstandsbeitrag, der unabhängig von der Temperatur ist, den TKR der Schicht verringern.

Die Temperatur des maximalen k-Faktors würde sich durch den zusätzlichen dehnungsunabhängigen Widerstandsbeitrag nicht ändern, sofern dessen Temperaturabhängigkeit vernachlässigbar ist. Jedoch kann durch die Modifikation der Schicht auf andere Weise die Temperaturabhängigkeit des k-Faktors beeinflusst werden, beispielsweise aufgrund von Eigenspannungen der Schicht. Williams et al. [WS81b] ermittelten, wie die mechanische Spannung die Néel-Temperatur T_N von Chrom beeinflusst. Damit ändert sich zugleich der Widerstands-Temperatur-Verlauf. Ebenfalls können Fremdatome im Material die magnetische Ordnung beeinflussen, wodurch sich auch der $R(T)$ -Verlauf ändert. Für Chrom-Legierungen mit hohem Chromanteil und wenigen Atomprozent andere Metalle sind erhebliche Änderungen von T_N bekannt. Je nach verwendetem Element kann sich T_N von 311 K für einkristallines Chrom [Zab99] um mehr als ± 200 K verschieben: T_N sinkt auf unter 100 K mit 3 at% Vanadium oder Nickel, oder steigt auf über 500 K mit 1 at% Ruthenium oder Osmium. Der Einfluss eingelagerter Stickstoffs in Chrom ist dort nicht beschrieben, kommt jedoch als Ursache infrage, da auch ein Beitrag der Orbitale des interstitiellen Stickstoffs die Fermifläche von Chrom beeinflussen und damit indirekt die magnetische Ordnung modifizieren könnte.

Einige der eben dargestellten Hochtemperatur-k-Faktor-Messungen werden im Abschnitt 5.3 des Folgekapitels einer ergänzenden Auswertung unterzogen. Darin wird anhand der Dehnungsmessungen der Einfluss der extern aufgeprägten mechanischen Dehnung auf T_N ermittelt und mit Literaturergebnissen verglichen.

4.8 Tieftemperaturmessungen

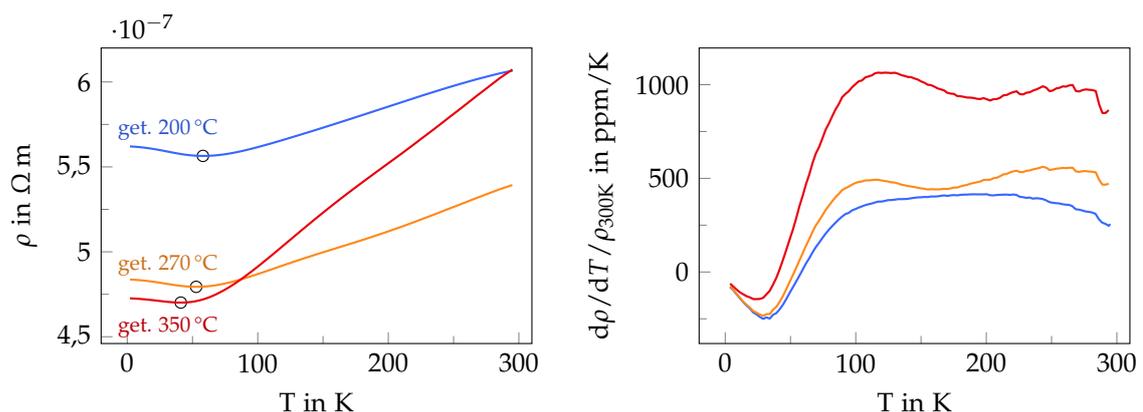


Abbildung 4.36: Temperaturverläufe bei tiefen Temperaturen ab 2 K des spezifischen Widerstandes und dessen Ableitung von Chrom-N-0.9scm nach verschiedenen Temperaturen. Hervorgehoben sind die Minima im Widerstandsverlauf.

Der spezifische Widerstand und dessen Ableitung für Proben einer Cr-N-Schicht (0,9 sccm) in verschiedenen Temperzuständen sind in Abb. 4.36 bei Temperaturen von 2 K bis 295 K dargestellt. Die Temperungen der Proben sind:

- Probe 1: 200 °C für 24 h an Luft,
- Probe 2: 200 °C und 270 °C für je 24 h an Luft,
- Probe 3: 200 °C, 270 °C und 350 °C für je 24 h an Luft.

Die Proben werden im Folgenden nach ihrer jeweils höchsten Temperung bezeichnet.

Die Restwiderstände bei 2 K werden mit zunehmend höherer Temperung reduziert, zunächst um 14 %, dann (getempert 350 °C) um nochmals 2 %. Die Widerstandsverläufe der beiden niedriger getemperten Proben gleichen sich, abgesehen vom reduzierten Grundwiderstand. Die 350 °C getemperte Probe zeigt trotz des nur geringfügig geänderten Grundwiderstandes einen deutlich stärkeren Widerstandsanstieg bei steigender Temperatur, sodass sie bei 295 K sogar den Widerstandswert der 200 °C getemperten Probe erreicht.

Wie ebenfalls anhand der bereits in Abschnitt 4.7.1 dargestellten Widerstandsdrift bei hohen Temperaturen ersichtlich ist, scheint bei der 270 °C-Temperung noch ein Ausheilen von Defekten und Kristallitwachstum zu überwiegen, das den Grundwiderstand senkt und den TKR geringfügig ändert. Wie die zuvor gemessene positive Widerstandsdrift bei der 350 °C-Temperung zeigt, tritt bei dieser Temperatur Oxidation auf. Zugleich wird der Restwiderstand bei 2 K gegenüber der vorherigen Temperung leicht reduziert – offenbar findet zugleich das Ausheilen von Schichtdefekten und/oder Kristallitwachstum statt.

4.8.1 Widerstandsminimum

Der Widerstandsverlauf aller Proben besitzt ein Minimum bei niedriger Temperatur, das mit steigender Temperung bei 58 K, 53 K und 41 K liegt. Solche Minima gesputterter Chromschichten bei tieferen Temperaturen sind in der Literatur beschrieben und liegen je nach Prozessparametern bei verschiedenen Temperaturen: mit variierender Schichtdicke erreichen sie Werte von 15 K bis 30 K [Osq+13]; in Cr-Schichten, die bei verschiedenen Prozessdrücken gesputtert wurden kann die Lage der Widerstandsminima zwischen etwa 40 K und 75 K variieren [Boe+09].

Widerstandsminima finden sich auch in vielen – jedoch nicht allen – chromreichen Legierungen, wie Fawcett et al. [Faw+94, S. 54 ff.] beschreibt. Ebenso wie Galkin [Gal89] schließt er den Kondo-Effekt (Streuung an lokalen magnetischen Momenten) aus mehreren Gründen aus: 1. verursachen nicht nur ferromagnetische Legierungselemente wie Co, Fe und Ni, sondern auch V, Mo, Al, Si und Ge, die kein lokalisiertes magnetisches Moment tragen, ein Minimum in den Cr-reichen Legierungen; 2. wird beim Kondo-Effekt ein Suszeptibilitätsanstieg aufgrund eines lokalen Moments erwartet und ist an anderen Materialien auch experimentell nachgewiesen, wird bei den Cr-reichen Legierungen jedoch nicht beobachtet.

Auch magnetoresistive Effekte können einen Hinweis auf Kondo-Verhalten liefern, daher werden entsprechende Messungen an den Cr-Schichten durchgeführt.

4.8.2 Magnetoresistiver Effekt

Der Kondo-Effekt führt bei fallender Temperatur zu einem steigenden Widerstand der Form $R_K \propto \ln(1/T)$. Andere Widerstandsbeiträge sind der temperaturunabhängige Restwiderstand, der quadratische Beitrag der Fermi-Flüssigkeit, sowie die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die typischerweise für $T \ll \Theta_D$ (Debye-Temperatur Θ_D) in fünfter Potenz der Temperatur steigt und für höhere Temperaturen in lineares Verhalten übergeht [GM18, S. 284 f.]. Durch ein äußeres Magnetfeld kann der Kondo-Effekt unterdrückt werden. Im Temperaturbereich unterhalb des Widerstandsminimums sollte mit angelegtem Magnetfeld ein Beitrag zu sinkendem Widerstand auftreten. Daher müsste der $\Delta R(B)$ -Verlauf eine negative Abweichung vom erwarteten quadratischen Zusammenhang $\Delta R(B)/R \propto B^2$ zeigen [GM18, S. 298].

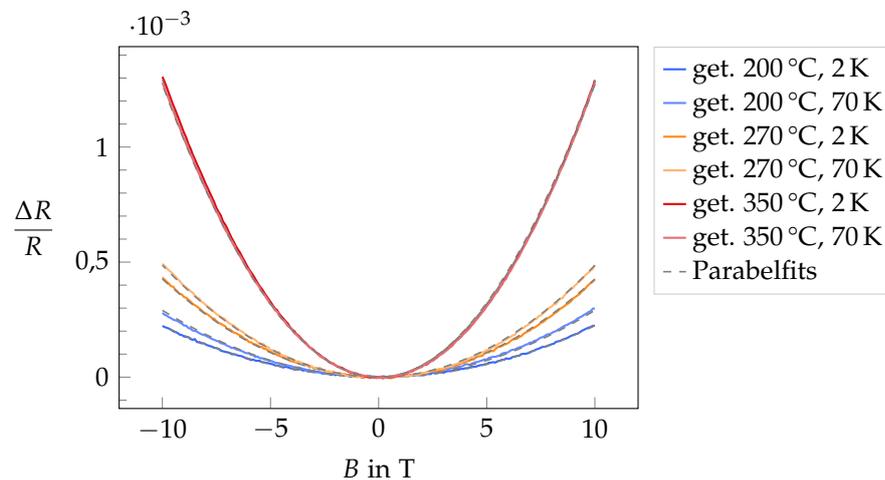


Abbildung 4.37: Magnetoresistiver Effekt von Cr-N-0,9 sccm nach verschiedenen Temperaturen, jeweils bei 2 K und 70 K gemessen. Die jeweiligen Parabelfits sind grau gestrichelt.

Abbildung 4.37 zeigt die jeweils bei 2 K und 70 K gemessenen Widerstandsänderungen. Die Verläufe sind in guter Näherung parabelförmig, wie die Fits der Form $\Delta R/R = a \cdot B^2$ zeigen. Die bei 200 °C und 270 °C getemperten Proben zeigen bei 70 K eine etwas größere Widerstandsänderung als bei 2 K, die bei 350 °C getemperte Probe zeigt bei den beiden Messtemperaturen etwa das gleiche Signal. Je höher die Temperatur der Schicht, desto größer ist die Widerstandsänderung, insbesondere bei der mit 350 K getemperten Probe. Die maximalen Beträge bei einer Flussdichte von 10 T liegen, je nach Probe, bei ca. 0,2 ‰ bis 1,2 ‰ und sind damit gering. Insgesamt deutet der gemessene magnetoresistive Effekt der Proben nicht auf einen Kondo-Effekt hin. Insbesondere bei der niedrigeren Messtemperatur von 2 K müsste der zusätzliche Widerstand des Kondo-Effekts durch das Magnetfeld unterdrückt werden und in der $\Delta R(B)$ -Kennlinie als negative Abweichung vom Parabelverlauf auftreten – es gibt jedoch keinen experimentellen Hinweis darauf.

4.8.3 Restwiderstand

An Chrom-Volumenkörpern gemessene Restwiderstände sind in Abhängigkeit von Reinheit und Temperaturbehandlung unterschiedlich. Arajs et al. [ACM62] beschreiben Restwiderstände bei 4,2 K eines einkristallinen Cr-Körpers von $1,04 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ und eines reineren polykristallinen Körpers von $5,5 \times 10^{-10} \Omega \text{ m}$, dessen größte Verunreinigung 0,055 wt-% Sauerstoff ist. Beispiele für Restwiderstände von Cr-Dünnschichten liegen nach Boekelheide [Boe+09] für eine elektronenstrahlverdampfte epitaktische Schicht bei $3,4 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ und für eine gesputterte „bulkartige“ Schicht, die bei hoher Substrattemperatur und geringem Prozessdruck abgeschieden wurde, bei $4,9 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$. Unsere Cr-N-Schichten weisen erheblich höhere Restwiderstände von $4,7 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$ bis $5,6 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$ auf und liegen damit um den Faktor 10 über den gesputterten Chromschichten von Boekelheide. Grund ist die große Menge an Verunreinigungen, die in der XPS-Analyse aufgedeckt wurden: einerseits die unerwünschten Anteile Sauerstoff und Kohlenstoff, andererseits der gezielt eingebrachte Stickstoff, der auch den Raumtemperaturwiderstand stark erhöht, wie in den Parameterreihen zuvor dargestellt.

4.8.4 Ableitung des Widerstands (TKR)

Die Ableitung des Widerstands, $\text{TKR}_{\text{diff}} = d\rho/dT/\rho_{300\text{K}}$, ändert sich von der 200 °C-Temperatur zur 270 °C-Temperatur wenig. Sie verläuft im niedrigen Temperaturbereich bis ca. 40 K beinahe gleich. Bei höheren Temperaturen ist die Ableitung der 270 °C getemperten Probe betragsmäßig etwas größer und entwickelt einen komplexeren Verlauf mit einem lokalen Minimum bei 160 K. Die 350 °C getemperte Probe zeigt größere Unterschiede. Im Bereich zwischen 100 K und 295 K liegt der TKR_{diff} etwa beim Doppelten der anderen Proben. Auch sie besitzt ein lokales Minimum, das bei etwa 200 K liegt.

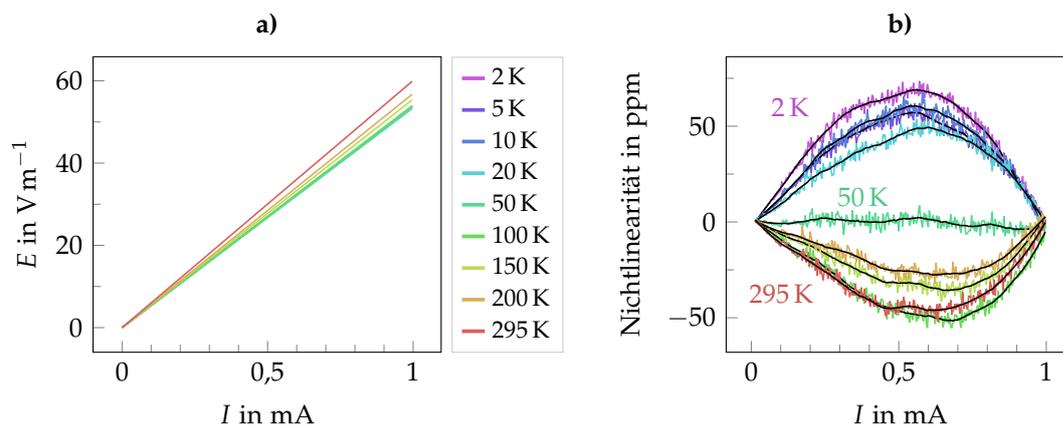


Abbildung 4.38: a) $E(I)$ -Kennlinien der bei 270 °C getemperten Cr-N-Schicht bei verschiedenen Temperaturen, die Feldstärke von 56 V m^{-1} entspricht einer Spannung von etwa 0,7 V. b) Nichtlinearität der Kennlinien in ppm der Spanne.

4.8.5 $U(I)$ -Kennlinien

Strom-Spannungskennlinien der Cr-N-Proben sind beispielhaft an der bei 270 °C getemperten Probe in Abb. 4.38 a) anhand der Feldstärke dargestellt. Im untersuchten Strombereich bis 1 mA ergeben sich Spannungen bis ca. 0,74 V, die mit der Leiterlänge von 1,24 cm Feldstärken von maximal 60 V m^{-1} ergeben. Die Kennlinien erscheinen bei allen Temperaturen von 2 K bis 295 K linear. Die in Abb. 4.38 b) dargestellte Nichtlinearität der Kurven ist mit +70 ppm bis -50 ppm der Spanne sehr gering, zeigt mit dem Wechsel des Vorzeichens jedoch eine Auffälligkeit.

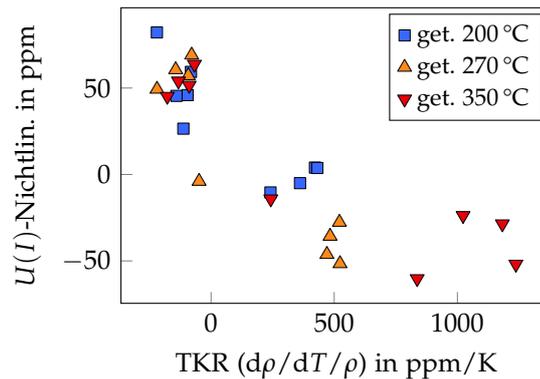


Abbildung 4.39: Korrelation von Nichtlinearität der $U(I)$ -Kurve (in ppm der Spanne) und TKR ($d\rho/dT/\rho$) aus den Tieftemperaturmessungen der drei getemperten Cr-N-Schichten.

Zur Erläuterung dieses Phänomens werden aus jeder Temperaturstufe die maximale Nichtlinearität der $U(I)$ -Kurve und der TKR $d\rho/dT/\rho$ in Zusammenhang gebracht. Wie Abb. 4.39 zeigt, folgen die drei Proben dem gleichen Zusammenhang: Ein negativer TKR führt zu einer positiven Nichtlinearität, ein positiver TKR zu einer negativen Nichtlinearität. Dieser Zusammenhang lässt sich durch eine Erwärmung der Probe aufgrund des Messstromes erklären: im Bereich sehr geringer Temperaturen besitzt die Probe einen negativen TKR und der Widerstand sinkt mit der Erwärmung durch den steigenden Messstrom; mit steigendem Strom nimmt die Steigung der $U(I)$ -Kennlinie daher ab und weicht damit in positiver Richtung von der Idealgeraden ab. Umgekehrt führt bei den höheren Temperaturen der Erwärmungseffekt mit dem nun positiven TKR zu einer negativen Nichtlinearität. Am Nulldurchgang des TKR der Proben liegt die Nichtlinearität folgerichtig bei annähernd null. Die Streuung der Datenpunkte um einen linearen Zusammenhang ist einerseits den Messunsicherheiten der Größen zuzuschreiben: sowohl der durch numerische Ableitung ermittelte TKR als auch das verrauschte Signal der $U(I)$ -Nichtlinearität sind mit deutlichen Unsicherheiten gemessen. Andererseits kann außer dem TKR auch die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität die resultierende Nichtlinearität der Proben unterschiedlich beeinflussen.

Grüner [Grü94] diskutiert den Antiferromagnetismus von organischen Supraleitern wie $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, die große nichtlineare Anteile des Ohmschen Widerstands zeigen. Oberhalb eines Schwellwertes der Feldstärke, je nach Temperatur ab 2 bis 5 V m^{-1} , wird im SDW-

Zustand durch eine translatorische Verschiebung der SDW ein Anstieg der Leitfähigkeit beobachtet. Dieser Effekt tritt bei den untersuchten Chromschichten nicht auf.

Die beobachteten Nichtlinearitäten der Chromschichten sind vielmehr messtechnisch bedingt und lassen Schlüsse auf den TKR zu. Darüber hinaus haben sie keine unmittelbare physikalische Bedeutung. Wie bereits aus der großen Restleitfähigkeit bei 2 K hervorgeht, zeigen die Schichten kein Isolator-Verhalten – Coulomb-Blockaden, die in granularen Systemen mit geringen Kristallitgrößen auftreten, spielen keine Rolle. Vielmehr entspricht das linear-ohmsche Verhalten einem typischen metallischen Leiter.

4.9 Chrom-Platin-Schichten

Wie in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, lässt sich über geringe Konzentrationen von Legierungselementen in Chrom die Néel-Temperatur stark beeinflussen. Für Chrom-Platin ist bereits mit 1,6 at-% ein Anstieg um 220 K dokumentiert. Um diesen Effekt an Dünnschichten nachzuvollziehen und die Auswirkungen auf den Verlauf von Widerstand und k-Faktor zu untersuchen, wird eine Reihe von Beschichtungen mit ansteigendem Platingehalt durchgeführt. Ausgehend vom Prozess für eine reine Chromschicht (wie zuvor beschrieben mittels DC-Magnetron gesputtert) wurde dafür in Cosputter-Prozessen mittels RF-Diode zugleich Platin gesputtert.

Der Platingehalt wird mittels EDX ermittelt. Er wird auf die Summe von Chrom und Platin bezogen, weitere Verunreinigungen sind nicht berücksichtigt. Eine reproduzierbare Messung ist ab etwa 1 at-% möglich; für Prozesse mit geringerem Platingehalt wird dieser anhand der Platin-Sputterleistung geschätzt. Mit den gewählten Sputterleistungen werden etwa 0,26 at-% bis 5,3 at-% Platin erreicht.

Ergebnisse der Parameterreihe mit der Veränderung des spezifischen Widerstandes, von TKR und k-Faktor mit steigendem Platingehalt sind in Abb. 4.40 dargestellt. Der Beschichtungsprozess mit einer reinen Chromschicht ($x_{\text{Pt}} = 0$) wurde am Ende der CrPt-Reihe durchgeführt; obwohl das Target vorab freigesputtert wurde, kann die Schicht noch kleine Pt-Verunreinigungen enthalten. In einem zusätzlichen Prozess wurde eine reaktive Chrom-Platin-Stickstoff-Beschichtung durchgeführt, in der zusätzlich 0,9 sccm Stickstoff ins Prozessgas gegeben wurden.

Beginnend mit dem geringsten Platingehalt von 0,26 at-% steigt der spezifische Widerstand der Schichten von $3 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$ in einer leicht abflachenden Kurve auf etwa das Dreifache, d. h. $9 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$ mit 5,3 at-% Pt. Der TKR ist für den betrachteten Temperaturbereich durchgehend positiv und sinkt beginnend bei 1640 ppm deutlich abflachend auf 200 ppm. Der k-Faktor fällt mit steigendem Platingehalt von 15 auf etwa 6,5. Das Minimum wird bereits bei 3,5 at-% Pt erreicht, mit 5,3 at-% Pt ändert sich der Wert innerhalb der Messgenauigkeit nicht mehr. Die reine Chromschicht hat beim k-Faktor einen geringeren Wert, als anhand der Parameterreihe und anhand von vorherigen Ergebnissen erwartet wird; möglicherweise sind Einsputtereffekte Ursache der Abweichung.

Die CrPtN-Schicht zeigt wie bei den zuvor dargestellten Cr-N-Ergebnissen einen starken Einfluss der Stickstoffzugabe: der spezifische Widerstand steigt auf etwa das Doppelte,

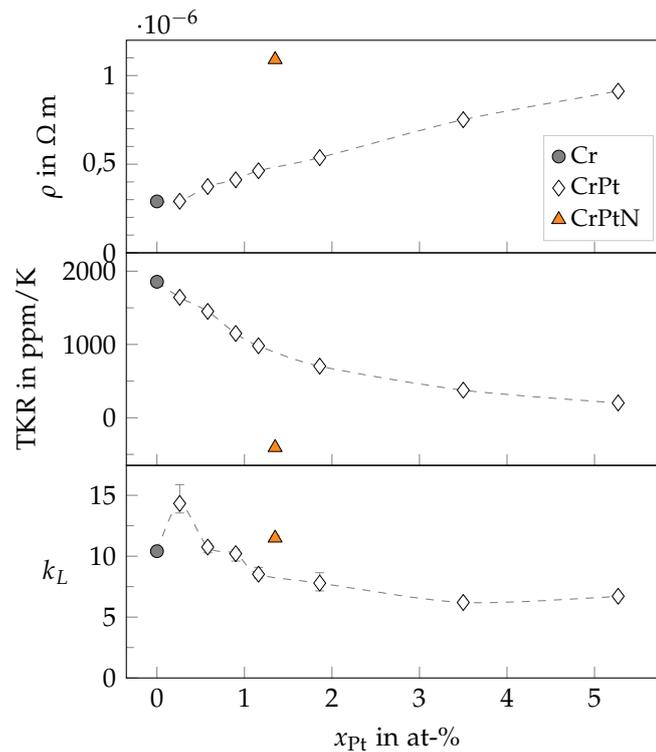


Abbildung 4.40: Parameterreihe von $Cr_{1-x}Pt_x$ mit variierendem Platingehalt und resultierendem spezifischem Widerstand, TKR (30 °C bis 50 °C) und k-Faktor. Die Reihe beginnt mit einer reinen Chromschicht. Zusätzlich ist eine CrPtN-Schicht dargestellt.

der TKR verschiebt sich um mehr als 1000 ppm/K in den negativen Bereich. Der k-Faktor von ca. 12 liegt etwas höher als bei vergleichbaren stickstofffreien Schichten.

Das Hochtemperaturverhalten von vier ausgewählten CrPt-Schichten, gemessen an Abkühlkurven, zeigt Abb. 4.41. Alle Proben wurden vor den Hochtemperaturmessungen nach dem gleichen dreistufigen Ablauf getempert (200 °C, 270 °C und 350 °C für je 24 h an Luft), um die thermische Stabilität zu verbessern.

Wie in der Parameterreihe bereits dargestellt, zeigen die Schichten einen mit dem Platingehalt steigenden Grundwiderstand bei 320 K. Im Temperaturverlauf steigen die Widerstände zunächst an und verlaufen mit zunehmender Temperatur flacher. Die Probe mit 5,3 at-% Pt besitzt einem annähernd flachen Verlauf bis 500 K und zeigt danach einen fallenden Widerstandswert.

Die Ableitungen des Widerstandes ($d\rho/dT$) zeigen ähnliche Verläufe wie die zuvor gemessenen Chrom- und Chrom-Stickstoff-Schichten: Von einem positiven Wert der Ableitung ausgehend fallen die Kurven mit steigender Temperatur bis zu einem Minimum, das in der grafischen Darstellung mit je einem Pfeil markiert ist. Nach dem Minimum erfolgt ein steilerer Anstieg. Dabei zeigen die Schichten mit 0,26 at-% und mit 0,58 at-% Pt Ableitungen des Widerstands, die durchgehend größer als null sind. Mit zunehmendem Platingehalt sind die Kurven nach rechts unten verschoben: Die Lage des Minimums

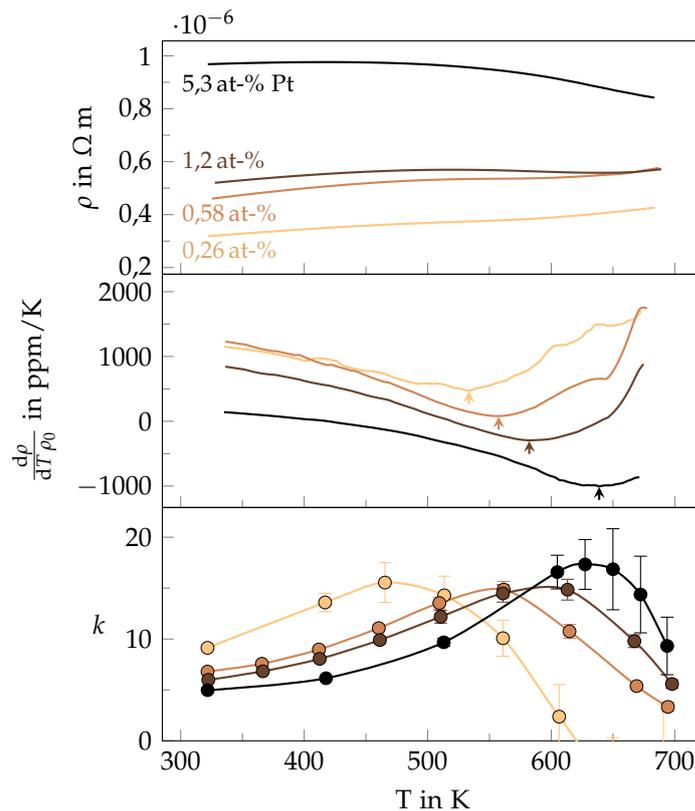


Abbildung 4.41: Hochtemperaturverläufe des spezifischen Widerstandes, seiner Ableitung und des k-Faktors von vier verschiedenen CrPt-Schichten.

wandert zu höheren Temperaturen, zusätzlich ist die Ableitung insgesamt in die negative Richtung verschoben.

Die k-Faktoren der Schichten bei 320 K sinken mit zunehmendem Platingehalt von 9 auf 5. Gegenüber den k-Faktoren der Parameterreihe (Abb. 4.40) sind sie infolge der Temperung reduziert. Mit zunehmender Temperatur steigen die k-Faktoren auf ein Maximum von etwa 15, anschließend fällt der k-Faktor. Mit wachsendem Platingehalt wandert die Lage des Maximums zu höheren Temperaturen. Während der k-Faktor-Anstieg mit steigendem Platingehalt flacher wird, wird der Abfall nach dem Maximum steiler.

Tabelle 4.6: Kenngrößen verschiedener CrPt-Schichten. Die Néel-Temperatur T_N ist ermittelt anhand des Minimums der Ableitung $d\rho/dT$.

Pt-Gehalt in at-%	$\rho(320\text{ K})$ in $\Omega\text{ m}$	T_N in K	$\max(k)$
0,26	$3,18 \times 10^{-7}$	533	15,5
0,58	$4,60 \times 10^{-7}$	557	14,9
1,2	$5,20 \times 10^{-7}$	582	14,8
5,3	$9,68 \times 10^{-7}$	639	17,3

Tabelle 4.6 zeigt zusammengefasst die Grundwiderstände, die Néel-Temperatur T_N (anhand der Lage der Minima in $d\rho/dT$ ermittelt), sowie den maximalen Wert des k-Faktors. Die zuvor dargestellten Chrom- und Chrom-Stickstoff-Schichten (Tab. 5.1) zeigen im hoch getemperten Zustand T_N zwischen etwa 415 K und 490 K; die T_N der CrPt-Schichten liegen bereits mit dem kleinsten Platingehalt deutlich darüber und zeigen dabei vergleichbar hohe k-Faktor-Maximalwerte wie die Chrom-Stickstoff-Schichten. Der Platingehalt wirkt sich stark auf den spezifischen Widerstand aus, der mit 5,3 at-% Pt einen ähnlichen Wert erreicht wie für die Cr-N-0,9 sccm-Schicht.

Der beobachtete große T_N -Anstieg steht in Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Zusammenhängen bei CrPt-Volumenkörpern [ARA75; Faw+94]. Demnach steigert Pt mit seiner höheren Zahl von Leitungselektronen gegenüber Cr die Elektronenkonzentration der Legierung. Damit wird die Fermifläche so beeinflusst, dass das SDW-System sich der Kommensurabilität nähert und in diesem stabileren Zustand eine höhere Ordnungstemperatur besitzt [Faw+94, S. 42].

4.10 Weitere Metallschichten: Mo, Ti, W

Nahezu alle gesputterten Chromschichten zeigen für Metalle außergewöhnlich hohe k-Faktoren; auch mit Parametervariationen wurde für keine Schicht ein typisch metallisch-geometrischer k-Faktor von 2 erreicht. Da die Ursache der erhöhten Dehnungsempfindlichkeit zunächst nicht bekannt war, wurden Schichten verschiedener anderer Metalle erzeugt, um festzustellen, ob ähnliche Schichteigenschaften resultieren. Beispielsweise könnte Sauerstoff, der während oder nach dem Prozess eingebaut wird, zu oxidierten Korngrenzen führen, die als Tunnelbarrieren für Ladungsträger einen zusätzlichen Widerstandsbeitrag liefern, der den k-Faktor erhöht. Ebenso könnten anlagenbedingte Verunreinigungen wie Kohlenstoff eine Rolle spielen.

Die untersuchten Metalle sind Titan, Molybdän und Wolfram. Die Beschichtungsparameter orientieren sich an den Chrom-Prozessen und sind in Tabelle 4.7 angegeben.

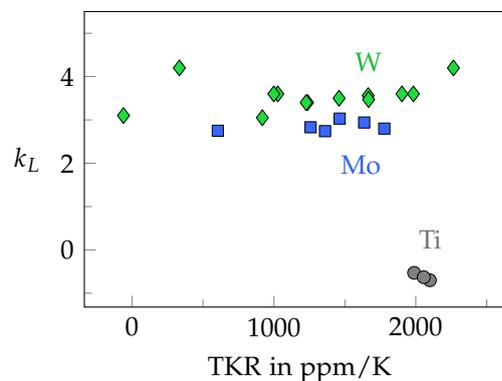


Abbildung 4.42: Überblick über k-Faktor und TKR verschiedener Metallschichten.

Tabelle 4.7: Bereiche der Prozessparameter für Ti- Mo- und W-Schichten. Ist ein Bereich angegeben, so ist der meistverwendete Wert fettgedruckt.

Parameter	Einheit	Wert
Targetleistung	W	500 ..750
Prozessdruck	Pa	0,1.. 0,4
Substratbiasspannung	V	-100.. 0
Argonfluss	sccm	50
N ₂ -Fluss	sccm	0 ..0,9.. 9
Substrattemperatur	°C	25 .. 290
Beschichtungsdauer	min	2 .. 6
Drehzahl Substratteller	min ⁻¹	6
Basisdruck	Pa	< 1 × 10 ⁻⁴

Abbildung 4.42 zeigt eine Überblicksdarstellung der erreichten k-Faktoren und TKR für alle durchgeführten Parametervariationen. Im Ergebnis ergibt sich für jedes Element ein typischer Wert des k-Faktors, die Streuung darum ist gering. Die Mittelwerte sind:

- Titan: $\bar{k}_L = -0,6$
- Molybdän: $\bar{k}_L = 2,9$
- Wolfram: $\bar{k}_L = 3,6$

Die negativen k-Faktoren der Ti-Schichten stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Madsen et al. [Mad+16], die gesputterte Titanschichten mit $k \approx -0,2 \dots -0,5$ beschreiben.

Die für Mo und W erreichten k-Faktoren liegen im typischen Wertebereich metallischer Schichten. Sie zeigen dabei gegenüber dem geometrischen Anteil $k_{\text{geom}} \approx 1,6$ einen zusätzlichen piezoresistiven Effekt in Höhe von etwa 1,3 (Mo) und 2,0 (W). Dieser ist verglichen mit den Chromschichten, deren typischer k-Faktor-Wertebereich bei 10 bis 20 liegt, jedoch klein.

Es wurden auch Prozesse mit einer Prozessgas Mischung aus Ar und N₂ durchgeführt; der TKR lässt sich dadurch wie bei den Chromschichten in negative Richtung verschieben, die k-Faktoren bleiben dabei unverändert. Insgesamt variieren die TKR zwischen leicht negativen Werten einerseits und üblichen Werten metallischer Dünnschichten von über 2000 ppm/K andererseits. Mit Molybdän und Wolfram wurde eine größere Zahl an Prozessen mit mehr Parametervariation durchgeführt als mit Titan, daher streuen bei ihnen die TKR-Werte über einen größeren Bereich. Auch die übrigen Prozessparameter wie Substratbias und -temperatur zeigen die erwarteten Einflüsse: dichtere, ausgeheilte Schichten besitzen stärker positive TKR-Werte.

Zusammenfassend zeigen sich für die Schichten aus Mo, W und Ti die für Metallschichten erwarteten Eigenschaften. Ebenso wie bei den Chromschichten lässt sich über die Prozessparameter, einschließlich gezielter Stickstoffverunreinigung, der TKR auf null

anpassen. Jedoch besitzen diese Metallschichten anders als annähernd alle chrombasierten Schichten keine ungewöhnlich hohen k-Faktoren.

4.11 Drucksensoren mit Chromschichten

Es werden zunächst Druckmesszellen mit verschiedenen Cr-Schichten und einem einfachen Brückenlayout beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse einer optimierten Cr-N-Schicht auf einem verbesserten Layout dargestellt.

Die zunächst verwendeten Druckmesszellen besitzen einen Nenndruck von 160 bar, bei dem die Dehnungsextrema bei $\pm 1,2\%$ liegen. Das Nennsignal mit NiCr-Schicht beträgt etwa 2 mV V^{-1} . Die Zellen sind aus dem hochfesten Cr-Ni-Stahl 1.4534 gefertigt. Die flache Druckplatte (Membran) hat einen Durchmesser von 4 mm.

4.11.1 Beschichtungsprozesse

Da die Beschichtung der Druckmesszellen zu einem frühen Zeitpunkt des Projekts stattfand, wurden noch keine Cr-N-Schichten verwendet. Die separat ermittelten Eigenschaften von Cr-N-Druckmesszellen werden im späteren Abschnitt 4.11.3 näher erläutert. Zunächst wurden mit folgenden Parametern gesputterte Chromschichten auf die Druckmesszellen aufgebracht:

- 50 sccm Ar+0,9 sccm Luft, 210 °C, 0,8 Pa
- 50 sccm Ar+0,9 sccm Luft, 325 °C, 0,8 Pa
- 9,7 sccm 2 % O₂ in Ar, 170 °C, 3 Pa
- 9,7 sccm 2 % O₂ in Ar, 210 °C, 3 Pa

Alle Schichten wurden bei 500 W Sputterleistung, ohne Substratbiasspannung mit einer Beschichtungsdauer von 2 min erzeugt. Nach Abschluss des Beschichtungsprozesses wurden die Messzellen in der Transferkammer schnell belüftet, um bereits eine erste Temperung an Luft vorwegzunehmen. Die Messzellen wurden mit dem zuvor beschriebenen Brückenlayout strukturiert. Nach der Strukturierung erfolgte eine Temperung bei 225 °C für 10 h und anschließend bei 200 °C für 10 h.

4.11.2 Charakterisierung der Drucksensoren

Zunächst werden die Grundwiderstände bei 20 °C, sowie die Widerstands-Temperaturverläufe der verschiedenen Schichten verglichen. Dabei werden die Ergebnisse einer Messzelle aus jedem Prozess dargestellt, da die Streuung unter den drei Messzellen jedes Prozesses gering ist.

In dreifach durchlaufenen Druckzyklen nach DIN EN 61298-2 [Nor09] werden die Kennlinien der Sensoren bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Dabei werden Signalspanne, Nichtlinearität, Hysterese und Nichtwiederholbarkeit charakterisiert. Zusätzlich wird der TKR gemessen.

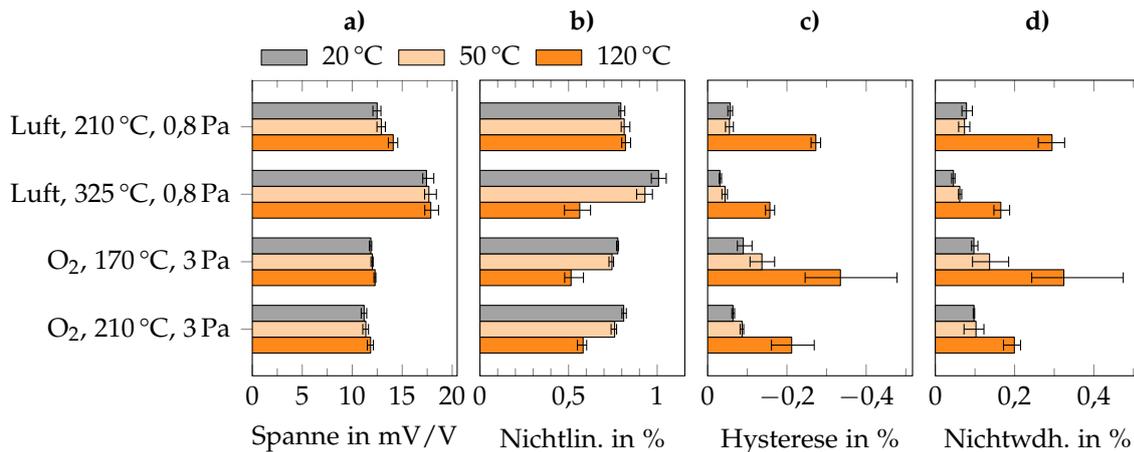


Abbildung 4.43: Signalspanne sowie Nichtlinearität, Hysterese und Nichtwiederholbarkeit (alle in Prozent der Spanne) von Druckmesszellen mit verschiedenen Chromschichten, gemessen bei 20 °C, 50 °C und 120 °C.

Die zusammengefassten Ergebnisse der Sensoren sind in Abb. 4.43 dargestellt. Drei Sensoren aus jedem Beschichtungsprozess werden charakterisiert, die dargestellten Fehlerbalken stellen deren Streuung dar. Es werden Signalspannen von 11 mV/V bis 18 mV/V gemessen; weitere typische Werte sind Nichtlinearitäten von 0,8 %. Gegenüber der 20 °C-Messung steigen die Werte der Spanne bei 50 °C und 120 °C leicht an, während die Nichtlinearität meist zurückgeht. Bei 20 °C beträgt die Hysterese ca. 0,06 % und die Nichtwiederholbarkeit 0,08 %. Beide Größen steigen bei 50 °C nur geringfügig an, bei 120 °C jedoch stark, auf ein Vielfaches des Raumtemperaturwertes.

Die hier nicht dargestellten Nullpunkte der Messbrücken der Sensoren variieren nicht systematisch mit der Art der Beschichtung. Sie zeigen eine systematische Abweichung vom Nullwert, die durch das Layout bedingt ist, sowie eine Streuung, die auf Positionierungsfehler in der Laserstrukturierung zurückzuführen ist. Aufgrund der Asymmetrie der inneren zu den äußeren Widerständen des verwendeten Layouts liegt der Nullpunkt im Mittel aller Sensoren bei 32,6 mV/V mit einer Standardabweichung von 3,7 mV/V.

Die Änderung des Widerstands und der Empfindlichkeit über die Temperatur sind in Abb. 4.44 dargestellt. Alle Widerstandsverläufe haben die Form nach unten geöffnete Parabeln und besitzen ein Maximum bei verschiedenen Temperaturen, abhängig von den Prozessbedingungen im Intervall von 30 °C bis 120 °C. Die mit Luft gesputterten Schichten erreichen ihr Maximum bei etwa 40 °C bzw. 60 °C, bei den mit Sauerstoff gesputterten Schichten liegt es bei etwa 105 °C bzw. mit 125 °C gerade am oberen Ende des Temperaturbereichs. Bei den Verläufen der Signalspanne zeigt die mit Luft bei 210 °C abgeschiedene Schicht die größte Änderung: Sie folgt einer steiler werdenden Kurve und hat im gesamten Temperaturbereich eine Änderung von knapp 20 %. Die übrigen Sensoren zeigen ebenfalls einen Anstieg der Spanne, jedoch nur im Umfang von 7 % bis 11 %.

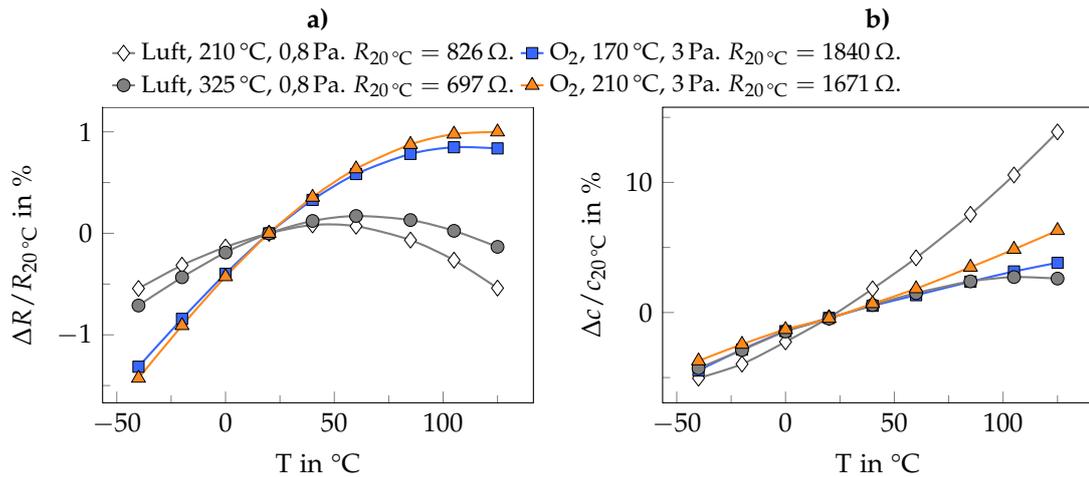


Abbildung 4.44: Temperaturabhängige Änderung des Widerstandes und der Signalspanne der Cr-Druckmesszellen.

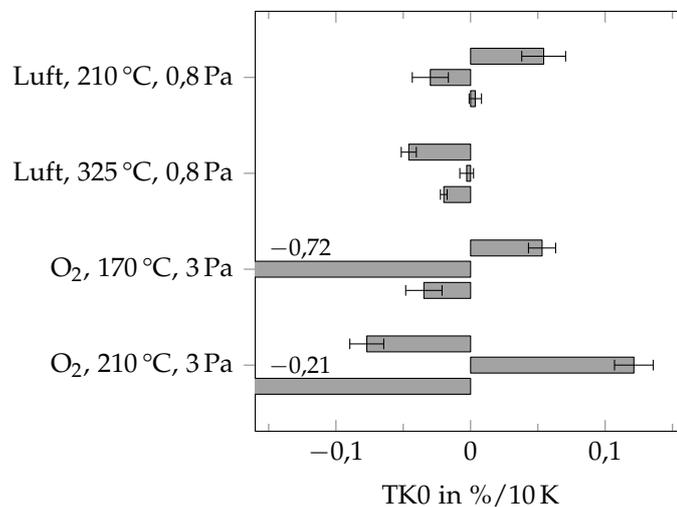


Abbildung 4.45: Der Temperaturkoeffizient des Nullpunktes (TK0) je dreier Sensoren eines Prozesses. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung des jeweiligen TK0 über den gesamten Temperaturbereich dar.

Für die Änderung des Nullpunktes über der Temperatur ist das unterschiedliche Temperaturverhalten der Brückenwiderstände maßgeblich. Sind ihre TKR leicht unterschiedlich, laufen ihre Widerstandswerte bei Temperaturänderungen auseinander und der Nullpunkt wird verschoben. Bei den untersuchten Sensoren sind die Nullpunktverschiebungen über die Temperatur linear, streuen jedoch auch innerhalb der drei Sensoren eines Prozesses stark. Abbildung 4.45 zeigt die ermittelten Temperaturkoeffizienten TK0 aller Sensoren. Bis auf zwei Ausreißer liegen alle TK0 betragsmäßig bei etwa $0,1\%/10\text{ K}$ und darunter. Bei den zwei zufällig am besten angepassten Sensoren liegt der TK0 im kompletten Temperaturbereich innerhalb von höchstens $\pm 0,01\%/10\text{ K}$ um null.

Nach dem Stand der Technik besitzen Dünnschicht-Drucksensoren mit NiCr-Funktionsschicht eine Signalspanne von typischerweise 2 mV/V und einen Linearitätsfehler von bis zu $0,45\%$. Die Hysterese ist im Wesentlichen durch die mechanischen

Eigenschaften des Grundkörpers bestimmt [TR14, S. 459] und beträgt bis zu 0,05 %, und die Nichtwiederholbarkeit etwa 0,03 % bis 0,05 %. Die besten der hier untersuchten Cr-Sensoren erreichen diese Bereiche der Fehler und besitzen zudem eine wesentlich höhere Signalspanne von bis zu 18 mV/V. Die Cr-Schichten haben jedoch starke Temperaturabhängigkeiten von Widerstand und k-Faktor. Daher zeigt sich insbesondere bei der nicht temperaturkompensierten Signalspanne eine große Temperaturabhängigkeit. Hinsichtlich des Nullpunkt hingegen gibt es Sensoren, die kaum temperaturabhängig sind, da ihre vier Brückenwiderstände gerade ein annähernd gleiches Temperaturverhalten haben. Bei den Messbrücken anderer Sensoren ist die Streuung der TKR der Widerstände größer, sodass Temperaturänderungen den Nullpunkt beeinflussen.

4.11.3 Drucksensoren mit Cr-N-Schicht bei hohen Temperaturen

Durch reaktive Prozesse mit Stickstoff wurden die Chromschichten hinsichtlich des k-Faktors und des TKR optimiert; durch geeignete Temperungen (an Luft bei 200 °C, 270 °C und 350 °C für jeweils 24 h) wird zudem eine gute Stabilität auch bei Messtemperaturen von 200 °C bis 250 °C erreicht. Einzelne auf diese Weise präparierte Druckmesszellen mit der Schicht Cr-N-1,2 sccm werden im Folgenden von Raumtemperatur bis etwa 230 °C (503 K) charakterisiert.

Es wird ein optimiertes Layout verwendet, dessen Widerstände eine größere Fläche einnehmen und so die Dehnung über einen größeren Bereich mitteln. Die innen und außen liegenden Mäander sind zudem so gestaltet, dass der Nullpunkt der Messbrücke nur noch im Bereich weniger mV/V um 0 streut. Der Nenndruck der verwendeten Stahl-Druckmesszelle beträgt 250 bar. Sie ist aus dem hochfesten Cr-Ni-Cu-Stahl 1.4542 hergestellt. Ihre Membran hat einen Durchmesser von 3,2 mm und eine Dicke von 0,29 mm. Weitere Details der Sensorherstellung sind dokumentiert von Wachter [Wac17].

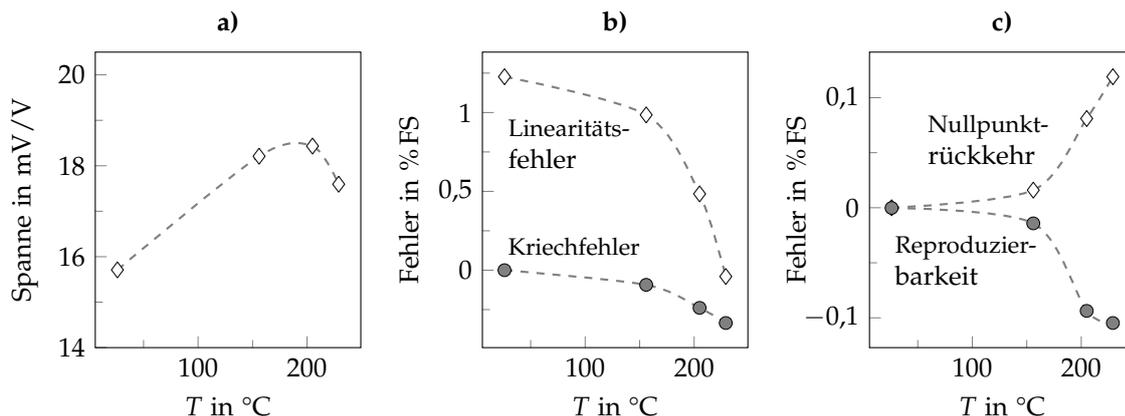


Abbildung 4.46: Eigenschaften einer Druckmesszelle mit Cr-N-1,2 sccm, erste Messreihe, bis 230 °C. Dargestellt sind die Verläufe von a) Signalspanne, b) Linearitätsfehler und Kriechfehler (über 10 min), c) Nullpunktrückkehr nach voller Belastung und Reproduzierbarkeit der Spanne bei wiederholter Belastung.

Ergebnisse der Charakterisierung zeigt Abb. 4.46. Der Verlauf der Signalspanne zeigt den aus den k-Faktor-Messungen bekannten Anstieg bis zu einem Maximum bei etwa 200 °C und ein schnelleres Absinken danach. Der Linearitätsfehler ist bei Raumtemperatur mit 1,2% am größten und sinkt bis 150 °C auf 1,0% ab und fällt anschließend deutlich schneller bis auf null bei 230 °C. Der stets negative Kriechfehler wächst hingegen mit steigender Temperatur betragsmäßig. Die positive Nullpunkttrückkehr und die negative Reproduzierbarkeit der Signalspanne verlaufen beinahe spiegelsymmetrisch. Betragsmäßig nehmen sie insbesondere oberhalb von 150 °C zu und erreichen etwa $\pm 0,1\%$ bei 230 °C.

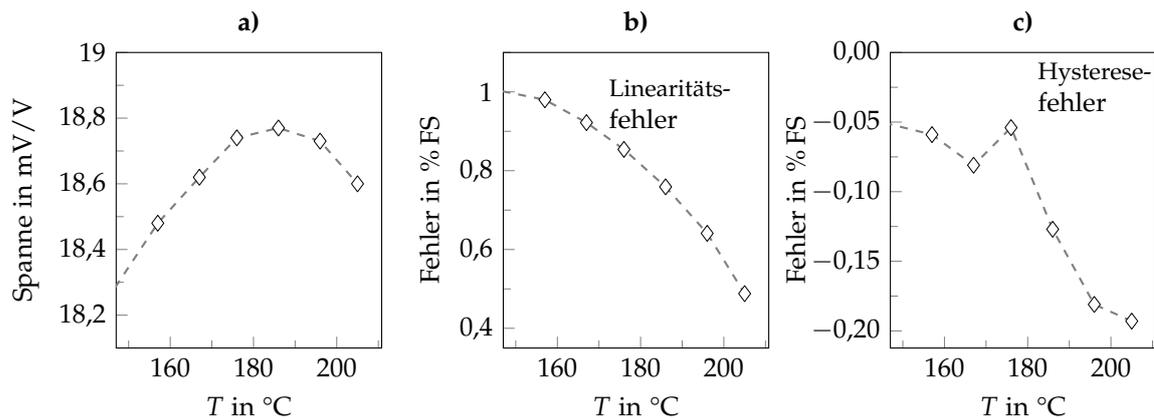


Abbildung 4.47: Eigenschaften einer Druckmesszelle mit Cr-N-1,2 sccm, zweite Messreihe, bis 205 °C. a) Signalspanne, b) Linearitätsfehler, c) Hysteresefehler.

In einer weiteren Messreihe, siehe Abb. 4.47, wurde der Verlauf der Signalspanne und des Linearitätsfehlers im oberen Temperaturbereich detaillierter gemessen. Zusätzlich ist der Verlauf des Hysteresefehlers angegeben. Das Maximum der Spanne liegt bei 190 °C. Der Linearitätsfehler fällt mit der Temperatur zunehmend steiler. Die negative Hysterese nimmt hingegen betragsmäßig zu und bewegt sich von $-0,05\%$ bis auf $-0,2\%$.

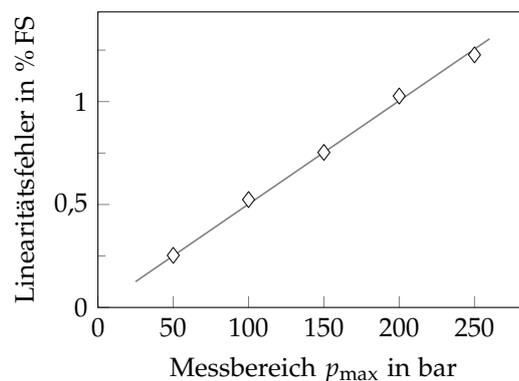


Abbildung 4.48: Abhängigkeit des Linearitätsfehlers vom verwendeten Maximaldruck der Messung (bei 25 °C), mit linearer Fitfunktion des Zusammenhangs.

Schließlich wird untersucht, wie sich der Linearitätsfehler bei Raumtemperatur ändert, wenn ein reduzierter Maximaldruck verwendet wird. Da der Sensor bei Nenndruck (250 bar) eine Spanne von 15,7 mV/V besitzt, wird selbst im reduzierten Messbereich von 50 bar noch eine Spanne von 3,3 mV/V erreicht, die übliche metallische Sensorschichten übertrifft. Ausgehend vom Nenndruck wird der Druckbereich in Schritten von 50 bar reduziert. Abbildung 4.48 zeigt im Ergebnis, dass der Linearitätsfehler linear abnimmt, wenn der Druckbereich verringert wird. So sinkt er von 1,23 % im Druckbereich bis 250 bar auf lediglich 0,25 % im 50-bar-Bereich. Der hier nicht dargestellte Hysteresefehler ändert sich dabei nicht signifikant; er streut im Intervall zwischen 0,030 und 0,039 % FS.

Fazit zu Cr-N-Drucksensoren bei hohen Temperaturen Zusammenfassend zeigt der untersuchte Cr-N-Drucksensor gute Eigenschaften bei hohen Temperaturen. Die Signalspanne zeigt die bereits von den k-Faktor-Messungen bekannte starke Temperaturabhängigkeit und steigt von Raumtemperatur bis zum Maximum bei 185 °C um etwa 1,1 %/10 K an. Bei noch höheren Temperaturen fällt die Spanne.

Die Fehlereinflüsse nehmen oberhalb von 150 °C deutlich zu, insbesondere das Kriechen unter Last wächst, sodass infolge dessen auch die Nullpunktrückkehr nach der Belastung und die Reproduzierbarkeit der Messung an Genauigkeit verlieren. Bei 230 °C steigen diese Fehler betragsmäßig auf etwa 0,1 % der Spanne. Der negative Hysteresefehler steigt bis auf -0,2 % der Spanne.

Der Linearitätsfehler hingegen ist bei Raumtemperatur groß und nimmt mit steigender Temperatur ab. Er lässt sich jedoch durch eine Reduktion des Messbereichs verringern, d. h. durch den Betrieb der Messzelle nur unter Teillast. Dabei verringert sich zugleich die Signalspanne der Messzelle, aufgrund des hohen k-Faktors der Schicht kann die Spanne jedoch weiterhin größer bleiben als bei den kommerziell gebräuchlichen Metallschichten.

5 Diskussion Chromschichten

Im experimentellen Teil wurden Ergebnisse aus Beschichtungsreihen von Cr-Schichten mit verschiedenen gezielt eingebrachten Verunreinigungen aus Sauerstoff, Stickstoff und Platin gezeigt. Nahezu alle Schichten besitzen zunächst nicht erwartete hohe k -Faktoren von meist 10 bis 20. Es ergeben sich systematische Einflüsse der Prozessparameter und der Verunreinigungen auf den spezifischen Widerstand, TKR und k -Faktor. Die Analysen der Kristallstruktur mittels XRD und TEM ergeben für polykristalline Metallschichten typische Ergebnisse. XPS zeigt einen für Cr-Schichten typischen Sauerstoffanteil von ca. 8 at-%.

Die Temperaturverläufe von Widerstand und k -Faktor erlauben Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Ursachen. Vergleiche mit der Literatur zeigen, dass der antiferromagnetische Grundzustand mit einer Spindichtewelle unterhalb der Ordnungstemperatur T_N für Anomalien im Temperaturgang diverser Materialeigenschaften führen kann.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst die Schichtstruktur diskutiert. Dann werden Ergebnisse zum k -Faktor zusammengefasst. Anschließend werden die Widerstands-Temperatur-Verläufe detaillierter besprochen. Das beobachtete Widerstandsminimum im Tieftemperaturbereich wird eingeordnet. In einer weiteren Auswertung der Hochtemperaturmessungen werden $R(T)$ -Verläufe im gedehnten und ungedehnten Zustand verglichen. Daraus lässt sich das Verständnis der $k(T)$ -Verläufe verbessern.

5.1 Zusammenfassung der Schichteigenschaften

Schichtstruktur Aus der Analytik für unsere Schichten ergibt sich eine Mikrostruktur aus kleinen Cr-Kristalliten der Größenordnung 15 nm. TEM-Analysen deuten darauf hin, dass die Kristallite in Wachstumsrichtung gestreckt sind. Die Schichten enthalten einen Sauerstoffanteil von ca. 8 at-%. Es ist wahrscheinlich, dass speziell die Korngrenzen Cr-Oxide enthalten, da sie in Kontakt mit Sauerstoff aus der Atmosphäre kommen können. Ein Nachweis dafür war jedoch nicht möglich. Foroughi et al. [FXC12] beschreiben die Struktur gesputterter Chromschichten in Abhängigkeit vom Prozessdruck. Demnach bildet sich eine poröse Struktur säulenförmiger Chromkristallite, die jeweils von einer dünnen Oxidlage umgeben sind.

Der eingebrachte Stickstoff macht bis zu 5 at-% in der Schicht aus. Die eingebaute Menge hängt neben dem N_2 -Partialdruck der Prozessatmosphäre auch von der Substrattemperatur ab, da Stickstoff in Cr schlecht löslich ist und bei höheren Temperaturen schneller herausdiffundiert. Auch nachträgliche Temperungen beeinflussen dadurch das Verhalten der Cr-N-Schichten stark.

Elektrische und piezoresistive Eigenschaften Nahezu alle erzeugten Cr-Schichten weisen erhöhte k-Faktoren von deutlich über 2 auf. Lediglich bei sehr hohem Prozessdruck gesputterte, stark poröse Schichten zeigen ein davon abweichendes Verhalten. Durch verschiedene Parameteränderungen und eingebrachten Fremdatome lassen sich der spezifische Widerstand und der TKR erheblich beeinflussen, wobei der k-Faktor sich zwar ändert, aber stets oberhalb von 10 liegt. Die Empfindlichkeit gegenüber Dehnung in Querrichtung, k_T , ist ebenfalls stark erhöht und ist nur wenig kleiner als k_L . Möglicherweise liegt ein isotroper piezoresistiver Effekt vor, und die verbleibende Differenz ist nur durch den unterschiedlichen geometrischen Widerstands-Dehnungseffekt der longitudinalen und transversalen Belastung bedingt.

Der Stickstoff beeinflusst die Eigenschaften erheblich: ρ und T_N wachsen, der TKR wird deutlich negativer. Dieser Einfluss ist auch von Butileno et al. [BVK98] dokumentiert, die mit wesentlich höheren Anteilen von Luft, N_2 und O_2 im Prozessgas auch Cr_2N - und Cr_2O_3 -Phasen in Röntgendiffraktogrammen feststellten.

5.2 Widerstandsminimum bei niedrigen Temperaturen

Chiu et al. [CJM71] modellieren die Widerstandsbeiträge in Chrom-Legierungen mit folgenden Anteilen:

- ρ_0 : Restwiderstand bei $T \rightarrow 0$,
- ρ_I : Streuung an Verunreinigungen
- ρ_{e-p} : Elektron-Phonon-Wechselwirkung,
- ρ_m : Streuung aufgrund magnetischer Umordnung.

Zudem geht die Anzahl der Ladungsträger n_{eff} ein. Tritt beim Übergang vom paramagnetischen zum antiferromagnetischen Zustand von Cr die SDW auf, bildet sich eine Energielücke nahe der Fermi-Energie, sodass n_{eff} reduziert wird.

Das gemessenen Widerstandsminimum der Cr-Schichten ähneln dem vom Kondo-Effekt bekannten Verhalten. Bei diesem verursacht eine geringe Zahl magnetischer Störstellen in einer Legierung ein Widerstandsminimum bei niedrigen Temperaturen. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen lokalisierten d -Elektronen der Störstellen und den s -Leitungselektronen im Falle einer negativen Austauschwechselwirkung zwischen s und d tritt eine logarithmische Widerstandskomponente $\rho_K \propto -\ln T$ auf, die für den Widerstandsanstieg für $T \rightarrow 0$ sorgt [Kon64]. Beispiele für Materialien mit Kondo-Effekt sind unter anderem Legierungen aus Cu, Ag, Au oder Zn mit Verunreinigungen aus Cr, Mn oder Fe [KMJ15, S. 639].

Gegen das Auftreten eines Kondo-Effekts in den vorliegenden Cr-Schichten sprechen jedoch sowohl die gezeigte Messung des magnetoresistiven Effekts als auch Argumente aus der Literatur. Die Cr- und Cr-N-Schichten enthalten keine Verunreinigungen, von denen lokalisierte magnetische Momente zu erwarten sind, sodass – wie Fawcett [Faw+94]

schreibt – kein Kondo-Effekt auftreten sollte. Andere Erklärungen für das Minimum finden sich bei Galkin [Gal89; Gal93]. Er beschreibt einen resonanten Streuungsmechanismus an Defekten, der einen bei niedrigen Temperaturen wachsenden Widerstandsterm ρ_{res} beiträgt. Auf dessen Grundlage interpretieren Boekelheide et al. [Boe+09] ihre in reinen Cr-Schichten beobachteten Widerstandsminima. Demnach kann durch resonante Streuung an Defekten, auch in reinem Cr, ein Widerstandsterm hinzukommen:

$$\rho_{res}(T) = \frac{\rho_{res,0}}{1 + (T/\Theta_{res})^2}, \quad (5.1)$$

mit dem Betrag des Minimums $\rho_{res,0}$ und dem Parameter Θ_{res} , der Details des Streuvorgangs beschreibt [Boe+09]. Für $T \rightarrow 0$ flacht der Verlauf ab, gemäß einer Abhängigkeit der Form $-T^2$, wie eine Taylorentwicklung zeigt.

In einem alternativen Ansatz unter der Annahme nichtperfekten Nestings der Elektronen- und Löcherbereiche der Fermifläche gelangen Osquiguil et al. [Osq+13] zu einem ähnlichen Ausdruck für den Widerstands-Temperatur-Verlauf.

Für den Kondo-Effekt resultiert das Minimum aus einem Widerstandsbeitrag ρ_K mit einer Temperaturabhängigkeit der Form $\rho_K \propto -\ln T$ [Kon64]. Der damit zu erwartende steile Widerstandsanstieg hin zu kleinen Temperaturen zeigt sich nicht in der Messung.

Zum Vergleich mit der Messung werden im unteren Temperaturbereich zwei mögliche Widerstandsgesetze gefittet. In beiden werden der konstante Restwiderstand ρ_0 sowie die Elektron-Phonon-Wechselwirkung berücksichtigt. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung skaliert, wie von Boekelheide et al. [Boe+09] beschrieben, je nach den beteiligten *s*- oder *d*-Bändern mit T^5 oder T^3 , bevor bei höheren Temperaturen lineares Verhalten in überwiegt. Hinzu kommt jeweils ein Term für die resonante Streuung bzw. die Kondo-Streuung:

$$\rho_{Fit,res}(T) = \rho_0 + \rho_{e-p}(T) + \rho_{res}(T) = \rho_0 + a \cdot T^3 + \frac{b}{1 + (T/\Theta_{res})^2} \quad (5.2)$$

$$\rho_{Fit,K}(T) = \rho_0 + \rho_{e-p}(T) + \rho_K(T) = \rho_0 + a \cdot T^3 - b \cdot \ln(c \cdot T) \quad (5.3)$$

mit jeweils vier Fitparametern $\rho_0, a, b, \Theta_{res}$ bzw. ρ_0, a, b, c , die alle größer als null sind. Der verwendete Ansatz für den Kondo-Fit enthält einen \ln -Term, der das Widerstandsverhalten einiger verunreinigter Metalle mit Kondo-Effekt bei Temperaturen oberhalb von 1 bis 2 K gut abbildet. Die Gleichung berücksichtigt jedoch nicht das Sättigungsverhalten des Widerstands, das aufgrund des unitären Limits der Streuung bei sehr niedrigen Temperaturen auftreten muss [Hew93, S. 50 ff.].

Abbildung 5.1 zeigt die Ergebnisse beider Fits im unteren Temperaturbereich der drei Cr-N-Proben. Das Kondo-Verhalten mit steil ansteigendem Widerstand bei fallender Temperatur weicht stark vom Probenverhalten ab. Der Fit mit resonanter Streuung gibt den Messverlauf gut wieder, zeigt jedoch geringe Abweichungen, möglicherweise aufgrund vernachlässigter kleinerer Widerstandseinflüsse.

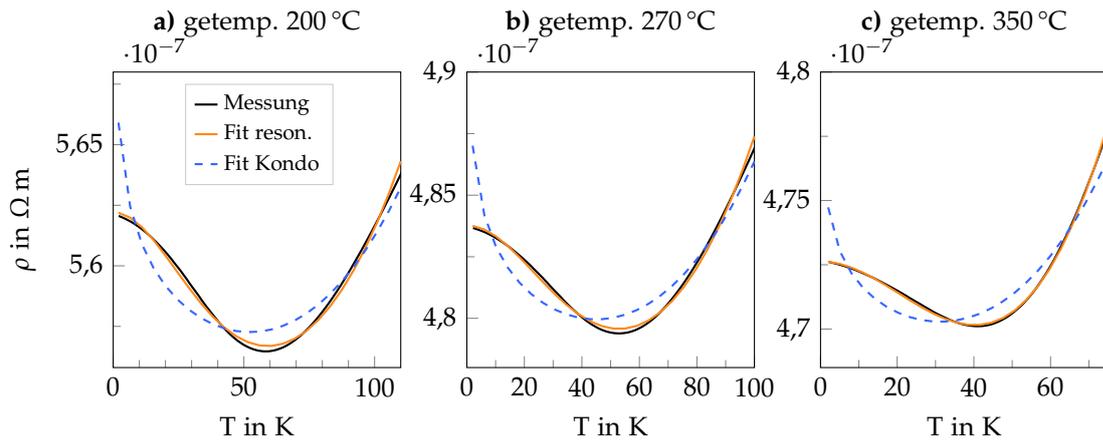


Abbildung 5.1: Spezifischer Widerstand der drei Chrom-N-0.9sccm-Proben bei niedrigen Temperaturen mit Fits nach Gln. (5.2) und (5.3).

5.3 Verschiebung der Néel-Temperatur durch Dehnung

Wie beschrieben sind in der Literatur für verschiedene Chromproben sowie Chromlegierungen unterschiedliche Néel-Temperaturen dokumentiert. Vielfältige Einflüsse, wie Kristallinität, Verunreinigungen und mechanische Spannungen, können T_N verändern. Wie bereits beschrieben haben auch bei den erzeugten Proben die Schichtzusammensetzung und nachfolgende Temperungen einen großen Einfluss auf T_N . Hinzu kommen kleine Änderungen der Néel-Temperatur durch mechanische Belastung. Im Folgenden wird die durch mechanische Dehnung verursachte Verschiebung von T_N der charakterisierten Proben mithilfe der Widerstandsdaten aus den Hochtemperatur-k-Faktor-Messungen ausgewertet.

Der Analyse liegt die Annahme zugrunde, dass jede untersuchte Probe durch genau eine Néel-Temperatur gekennzeichnet ist. Wie die Widerstands- und TKR-Verläufe zeigen, besitzen die Proben jedoch auch unterschiedlich in die Breite gezogene Verläufe der Anomalie. Sie unterscheiden sich damit vom in der Literatur für reines Chrom beschriebenen Übergang erster Ordnung mit Änderungen der physikalischen Eigenschaften, die sich in einem schmalen Temperaturintervall von wenigen Kelvin vollziehen [Faw88]. Daher ist anzunehmen, dass bei den breiteren Verläufen der Übergang nicht allein durch eine Temperatur definiert ist. Vielmehr scheint über einen größeren Temperaturbereich eine kontinuierliche Umwandlung der magnetischen Phasen stattzufinden, wie es für Chrom mit inhomogenem Spannungszustand, sowie für viele Chromlegierungen beschrieben ist [Faw+86].

Ohne weitergehende analytische Methoden, beispielsweise Neutronenstreuung, ist jedoch kein Einblick in die magnetischen Phasen der Schichten möglich. Dennoch wird in der folgenden Diskussion zur einfachen Beschreibung der Schichteigenschaften entsprechend dem gängigen Vorgehen in der Literatur die Néel-Temperatur anhand des Minimums in $d\rho/dT$ festgelegt. So wird anhand des Widerstands-Temperatur-Verlaufs auf einfachem Wege ein eindeutiger Wert ermittelt, der als eine effektive Néel-Temperatur

betrachtet werden kann. So lässt sich auch eine durch mechanische Belastung hervorgerufene Verschiebung der effektiven Néel-Temperatur analysieren.

Der Vergleich zwischen Widerstands-Temperatur-Verläufen im belasteten und im unbelasteten Zustand setzt eine hohe Schichtstabilität voraus. Eine Widerstandsdrift über die Zeit verschiebt die Kurven, sodass ein Vergleich der zwei Zustände erschwert wird. Daher wird im Folgenden nur eine Auswahl der Schichten – diejenigen mit ausreichender Stabilität – analysiert.

Abbildung 5.2 a) zeigt für die zuvor diskutierte dichte Chromschicht, sowie für die Chrom-Stickstoff-Schichten mit 0,9 sccm und 1,7 sccm den jeweiligen Widerstandsverlauf über die Temperatur einmal im unbelasteten und einmal im belasteten Zustand. Zum Vergleich der beiden Kurven ist die unbelastete Kurve verschoben dargestellt (orangefarbene Kurve). Sie zeigt für die drei Schichten eine gute Übereinstimmung mit der belasteten Kurve. Abbildung 5.2 b)–d) zeigt im Detail die Verschiebungsvektoren in gleicher relativer y-Skalierung und gleicher absoluter x-Skalierung.

Der vertikale Abstand der unbelasteten und belasteten Widerstandskurve entspricht auf den Grundwiderstand bezogen gerade dem k-Faktor. Die dargestellte Translation der Kurve besitzt allerdings sowohl eine y- als auch eine x-Komponente: Der als Pfeil dargestellte Translationsvektor ist etwa parallel zum Verlauf der Widerstandskurve im oberen Temperaturbereich. Daher sind bei Temperaturen oberhalb von 580 K die Widerstandsverläufe annähernd deckungsgleich, im Bereich der sich ändernden Krümmung – in der Umgebung von T_N – entsteht durch die Verschiebung eine große Differenz der Kurven.

Im Gesamtbild lässt sich die Verschiebung des Widerstandsverlaufs durch Dehnung als Änderung von T_N interpretieren: Im paramagnetischen Bereich, $T > T_N$, ist die Steigung der Widerstandskurven für beide Belastungszustände gleich. In y-Richtung sollte hier eine geringe Differenz der beiden Kurven verbleiben, die dem Wert des geometrischen k-Faktors von ca. 2 entspricht. Wird von hier aus abgekühlt, setzt im belasteten Zustand die Widerstands-anomalie bereits bei einer höheren Temperatur ein; im unbelasteten Zustand erst bei einer geringeren Temperatur. Der y-Unterschied zwischen diesen beiden Kurven unterschiedlicher Néel-Temperatur resultiert im k-Faktor.

In den Messdaten wurde T_N über die Lage des Minimums von $d\rho/dT$ definiert. Dieses Minimum ist die Stelle, an der die Steigung am stärksten abweicht von der positiven Steigung des Verschiebungsvektors. Daraus folgt unmittelbar, dass die Differenz der Kurven bei T_N maximal wird und daher der größte k-Faktor genau dort auftritt.

Da die Ermittlung der geringen Verschiebung von T_N anhand der wenigen Messwerte Fehlern unterworfen ist, werden drei verschiedene Methoden angewandt und verglichen:

- Methode 1: Translation der Kurve mittels grafischer Methode,
- Methode 2a: veränderte Lage des Maximums (anhand interpolierter Kurven)
- Methode 2b: veränderte Lage des Minimums (anhand interpolierter Kurven)

Die Interpolation erfolgt dabei mittels Splines dritter Ordnung.

Tabelle 5.1: Kenngrößen von Chromschichten verschiedener Temperungen mit der Néel-Temperatur-Verschiebung durch eine Dehnung von 0,29 ‰. Angegeben sind das maximale $k(T)$, die Néel-Temperatur T_N , ihre Verschiebung ΔT_N absolut, sowie bezogen auf die Dehnung, und die Steigung $\Delta R/R/\Delta T_N$ des Verschiebungsvektors. Für die dichte Cr-Schicht wird ΔT_N nur mit Methode 1 ermittelt. Alle Temperungen dauerten 24 h, bis auf die einstündige 600 °C-Temperung.

Schicht	Temperung (Vakuum/Luft)	$\max(k(T))$	T_N in K	ΔT_N in K	$\Delta T_N/\epsilon$ in K/‰	Steigung in ppm/K
Cr-N (1,7 sccm)	350 °C (L)	11,2	467	$2,7 \pm 0,2$	$9,3 \pm 0,7$	890 ± 80
Cr-N (0,9 sccm)	280 °C (V)	13,8	436	$7,2 \pm 1,4$	$24,8 \pm 4,7$	500 ± 140
	360 °C (V)	13,7	475	$6,1 \pm 0,4$	$21,0 \pm 1,3$	540 ± 70
	450 °C (V)	14,2	491	$5,4 \pm 0,7$	$18,5 \pm 2,4$	645 ± 70
Cr-N (0,9 sccm)	600 °C (V), 1h	10,1	467	$6,4 \pm 0,9$	$22,0 \pm 3,2$	470 ± 55
Cr dicht	360 °C (V)	18,8	420	2,0	7,0	2340
	450 °C (V)	19,8	453	1,2	4,0	6480

Im Ergebnis werden Verschiebungen ΔT_N von wenigen Kelvin gefunden, siehe Tab. 5.1. In der Tabelle ist zusätzlich die auf den Widerstand normierte Steigung des Verschiebungsvektors angegeben, die als grobe Abschätzung des TKR im paramagnetischen Temperaturbereich gelten kann. Für die dichte Chromschicht ist der Wert deutlich positiver als alle zuvor für die Chromschichten gemessenen TKR-Werte und erreicht nach der höchsten Temperung den Bereich des Literaturwertes von 5900 ppm/K für Chrom-Volumenkörper [Smi03, S. 19–1]. Der Steigungswert der Chrom-Stickstoff-Schicht ist geringer. Ihre stärker ausgeprägte Widerstandsanomale reagiert jedoch mit einem größeren ΔT_N auf die Dehnung.

Williams und Street [WS81b] charakterisierten in Zugversuchen die Dehnungsabhängigkeit der Néel-Temperatur von Chrom-Drähten. Als Maß wurde dabei ebenfalls die Lage des dR/dT -Minimums genommen. Die dort ermittelte Änderung entspricht 5,5 K pro Promille Dehnung.¹ Mit diesem Wert stimmen die auf die Dehnung bezogenen ΔT_N der dichten Chromschicht etwa überein: Sie liegen zwischen 4 K und 7 K pro Promille Dehnung. Die Cr-N-Schicht (0,9 sccm) zeigt stärkere Dehnungsabhängigkeiten: im 280 °C getemperten Zustand etwa 25 K pro Promille Dehnung. Mit höheren Temperungen, also einem zunehmenden Ausheilen der Schicht, sinken die ΔT_N bis auf etwa 18 K pro Promille. Die T_N -Verschiebung der Schicht mit 1,7 sccm liegt wiederum darunter.

Ein Zusammenhang des Betrags der T_N -Verschiebung mit dem Wert des maximalen k -Faktors der Schichten ist nicht erkennbar.

Für messtechnische Anwendungen ist meist ein möglichst temperaturunabhängiger k -Faktor von Vorteil. Aus dem Modell der T_N -Verschiebung lässt sich die notwendige

¹In [WS81b] (Fig. 3) ist der Wert von T_N in Abhängigkeit der Zugspannung angegeben. Dieser Wert wurde unter der Annahme eines E-Moduls von 279 GPa in eine Dehnung umgerechnet.

Voraussetzung dafür finden: Näherungsweise gilt, dass $k(T)$ dort konstant ist, wo die Steigung $d\rho/dT$ konstant ist. Dann führt die Verschiebung zu einem über der Temperatur konstanten Abstand ΔR zwischen der belasteten und der unbelasteten Widerstandskurve. Die verbleibende Temperaturabhängigkeit des k-Faktors hängt dann nur noch ab von der Temperaturveränderlichkeit des Grundwiderstandes $R_0(T)$. Diese beträgt jedoch für alle außer den reinen Chromschichten wenige Prozent über Temperaturintervalle von 200 K und mehr. Gegenüber den teils beobachteten k-Faktor-Anstiegen um 50 % bis 100 % ist dieser Einfluss gering. Ohnehin ist nicht zu erwarten, dass in einer Cr-Schicht über größere Temperaturbereiche ein konstanter Zusammenhang $k(T)$ auftritt. Die erforderliche konstante Steigung $d\rho/dT$ ist nicht vereinbar mit der durch die antiferromagnetische Ordnung auftretenden Widerstandsanomalie, deren Eigenschaft gerade die Änderung der Steigung ist. Es ist jedoch denkbar, die Anomalie durch eine modifizierte Schicht so zu verschieben – oder über einen größeren Temperaturbereich zu strecken –, dass ein technisch gewünschter $k(T)$ -Verlauf resultiert: Fällt der k-Faktor leicht mit der Temperatur, kann dieser das ebenfalls sinkende E-Modul eines Kraft- oder Druckaufnehmers kompensieren.

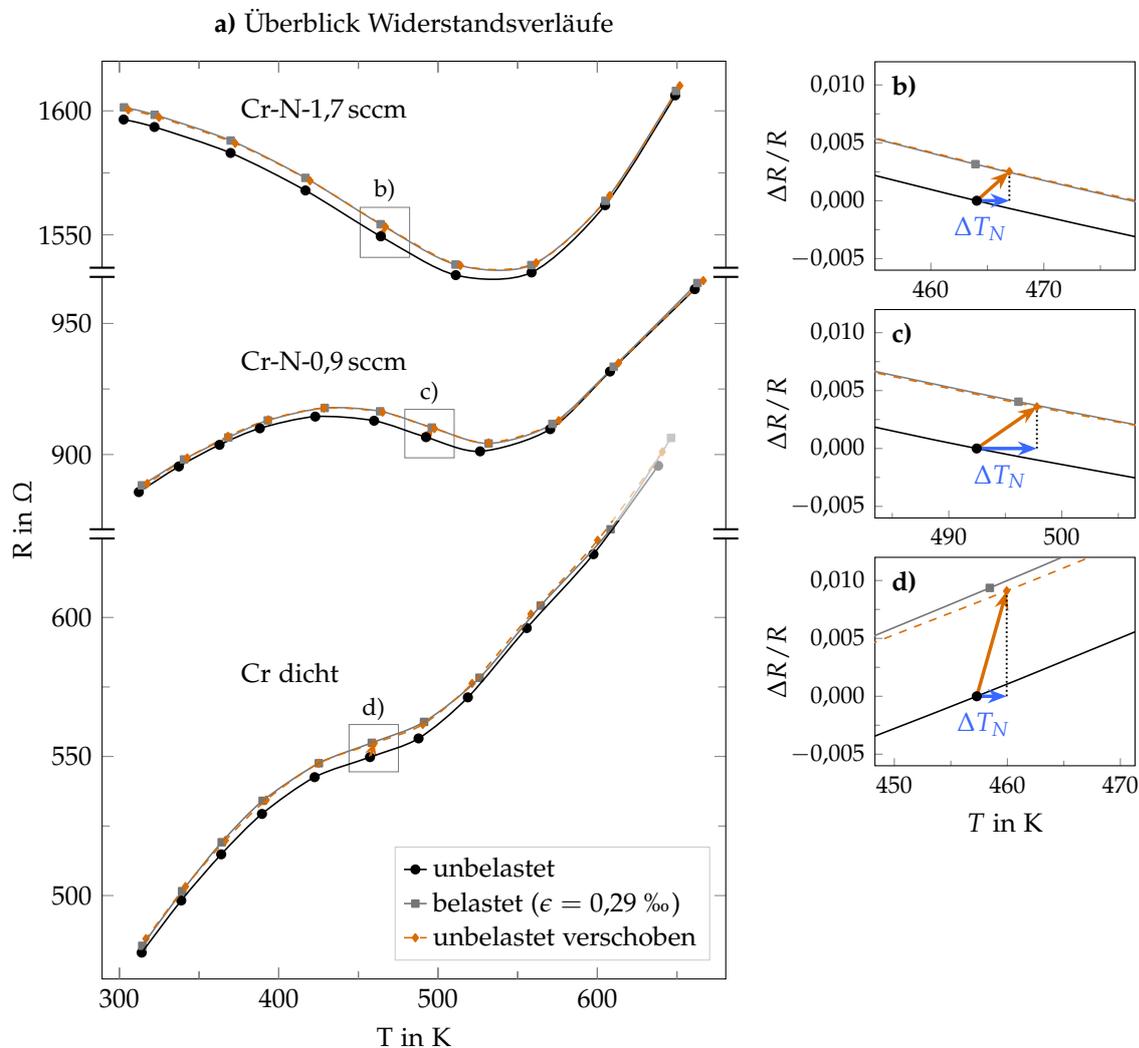


Abbildung 5.2: Hochtemperaturverläufe des Widerstandes dreier Cr-Schichten im unbelasteten und belasteten Zustand mit verschobenem Vergleich (orange). In der Übersichtsdarstellung a) sind die Kurven der Proben unterschiedlich skaliert, um die individuellen Verläufe deutlich zu zeigen. Die Detaildarstellungen der Verschiebung b)–d) zeigen die orangenen Verschiebungsvektoren in einheitlicher Skalierung der relativen Widerstandsänderung und die Néel-Temperatur-Verschiebung in blau.

6 Experimentelle Ergebnisse Cermet-Schichten

Es werden Beschichtungsreihen mit verschiedenen Kombinationen von Metallen und Keramiken durchgeführt. Prozessparameter werden variiert, um anhand der veränderten Eigenschaften der erzeugten Schichten die Parametereinflüsse aufzudecken.

Platin hat für Sensorschichten im Hochtemperaturbereich günstige Eigenschaften, insbesondere tritt keine oder kaum Oxidation auf [Cha75]. Auch lassen sich die Pt-Nanopartikel in den beschriebenen Cermets offenbar durch Temperaturbehandlungen so weit stabilisieren, dass bei Temperaturen von mindestens 300 °C kein weiteres Partikel- oder Kristallitwachstum auftritt. Die Stabilität von Platin-Nanopartikeln hängt jedoch vom Material in seiner Umgebung ab [Ono+10].

Da Platin zwar günstige Schichteigenschaften in Bezug auf die Oxidation und damit die Widerstandsstabilität besitzt, jedoch die Einstellbarkeit anderer Schichteigenschaften, beispielsweise das erreichbare k -TKR-Kennfeld beschränkt, werden außerdem Versuche mit anderen Metallen wie Wolfram und Nickel durchgeführt.

Nachdem in der Literatur bereits SiO₂ als Matrixmaterial untersucht wurde, werden hier die ebenfalls elektrisch isolierenden Keramiken Al₂O₃ und BN verwendet. In geringerem Umfang wird zudem SiC untersucht. Eine weitere infrage kommende isolierende Keramik ist Zirkoniumdioxid (ZrO₂). Sie wird jedoch nicht verwendet, da sie bei hohen Temperaturen eine stark zunehmende Leitfähigkeit für Sauerstoffionen aufweist [TWF91]. In Verbindung mit einer Platinschicht als Katalysator wird die Leitfähigkeit für Sauerstoffionen in Lambda-Sonden als Sensor für den Sauerstoffpartialdruck technisch genutzt.

Die erzeugten Cermet-Dünnschichten liegen in ihrer Leitfähigkeit zwischen zwei Randfällen:

1. große Leitfähigkeit aufgrund kontinuierlicher (perkolinierter) Metallpfade
2. sehr geringe, mit den verwendeten Proben und Messgeräten nicht messbare Leitfähigkeit durch große Abstände zwischen Metallpartikeln

In Schichten mit perkolinertem Metallanteil bestimmen die durchgehenden metallischen Pfade die Leitfähigkeit. Sie besitzen die typischen geringen Dehnungsempfindlichkeiten von Metallen [Kop+09] und sind daher nicht Ziel dieser Arbeit.

6.1 Überblick der Prozessreihen

In verschiedenen Beschichtungsreihen werden einerseits die verwendeten Materialien und andererseits die jeweiligen Prozessparameter variiert. Die Herangehensweise ist

Tabelle 6.1: Allgemeine, unveränderte Parameter der Cermet-Beschichtungsprozesse.

Parameter	Wert
Basisdruck	5×10^{-5} Pa (typisch)
Prozessdruck	0,6 Pa
Argonfluss	40 sccm
Drehzahl Substratteller	6 min^{-1}

zunächst ingenieurtechnisch geprägt: Durch eine große Parametervariation wird als primäres Ziel ein hoher k-Faktor verfolgt. Zugleich lassen sich aus den Ergebnissen auch Parametereinflüsse ablesen.

Verwendet werden die Metalle Pt und Ni sowie die Keramiken Al_2O_3 und BN. In geringerem Umfang werden auch Schichten aus W: Al_2O_3 und Pt:SiC erzeugt und charakterisiert.

Das Metall wird mittels RF-Diode, die Keramik mittels RF-Magnetron gesputtert. Die Targets befinden sich außerhalb des Zentrums des Substrattellers und sind zum Teller geneigt. Die Neigung zur Vertikalen beträgt für beide Targets ca. 30° , der Abstand vom Zentrum der Targetoberfläche in Normalrichtung zur Telleroberfläche ist für das Metalltarget 16 cm, für das Keramiktargget 11 cm.

Anlagenspezifische und andere unveränderte Parameter der Prozesse sind in Tab. 6.1 angegeben. Der angegebene Basisdruck stellt einen typischen gemessenen Wert nach dem Einschleusen des Substrattellers unmittelbar vor Prozessbeginn dar; der Basisdruck des über längere Zeit evakuierten Rezipienten liegt bei 1×10^{-5} bis 2×10^{-5} Pa. Variiert werden in den Prozessreihen die am Metall- und am Keramiktargget eingekoppelten Leistungen, die Substratbiasspannung, sowie die Substrattemperatur. Zudem wird die Dauer der Beschichtung verändert, um entweder bei geänderten Leistungen eine ähnliche Schichtdicke zu erreichen oder einzelne, sehr dünne Schichten für TEM-Analysen zu erzeugen. Die Schichtdicken liegen überwiegend zwischen 50 nm und 130 nm, für die sehr dünnen Schichten bei rund 20 nm.

Im Folgenden werden Ergebnisse der Beschichtungsreihen der verschiedenen Materialkombinationen nacheinander vorgestellt. Anschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst und verglichen.

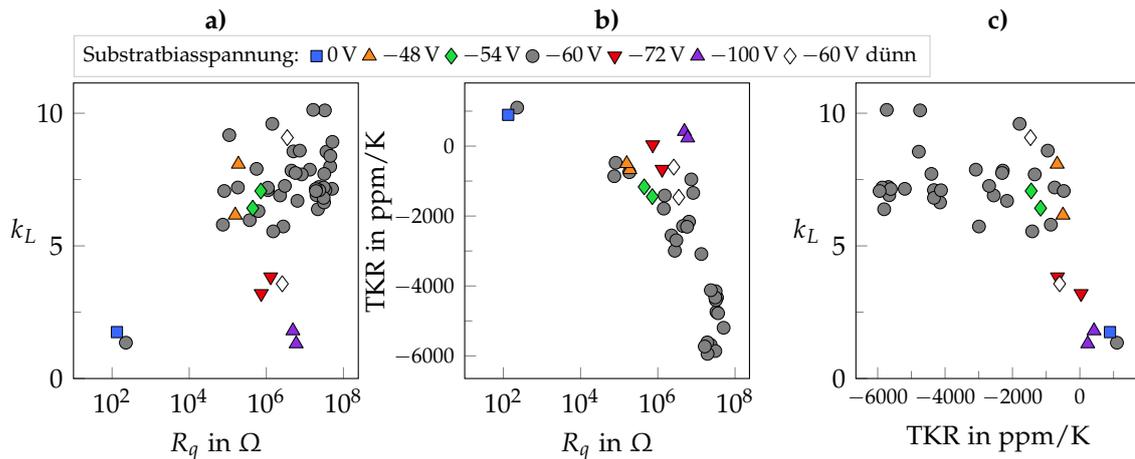
6.2 Prozessreihen Platin-Aluminiumoxid

Pt: Al_2O_3 -Schichten werden durch Co-Sputtern von einem Pt-Target und einem Al_2O_3 -Target erzeugt. Die Parameterbereiche der Beschichtungsprozesse sind in Tab. 6.2 angegeben.

Abbildung 6.1 zeigt im Überblick die erreichten Eigenschaften, wobei die unterschiedlichen Substratbiasspannungen der Prozesse hervorgehoben sind. Weitere Unterschiede wie Sputterleistungen und Substrattemperatur sind nicht gekennzeichnet; sie werden

Tabelle 6.2: Parameterbereiche der Pt:Al₂O₃-Beschichtungsprozesse.

Parameter	Einheit	typisch	Minimum	Maximum
Pt-Targetleistung	W	60	35	80
Al ₂ O ₃ -Targetleistung	W	240	160	300
Substratbiasspannung	V	-60	-100	0
Substrattemperatur	°C	325	105	450
Beschichtungsdauer	min	60	17	90

Abbildung 6.1: Pt:Al₂O₃-Überblick aller Schichten mit Zusammenhängen von R_q , TKR und k .

später diskutiert. Die TKR-Werte sind hier und bei allen folgenden Parameterreihen im Temperaturbereich von 30 bis 50 °C ermittelt.

Die Flächenwiderstände variieren größtenteils zwischen $1 \times 10^4 \Omega$ und $1 \times 10^8 \Omega$, mit zusätzlich zwei Proben bei etwa $1 \times 10^2 \Omega$ mit einem k -Faktor von 2. Die k -Faktoren der meisten Proben liegen zwischen 6 und 10; einzelne mit nicht optimaler Substratbiasspannung liegen darunter. Ob der k -Faktor mit dem Flächenwiderstand wächst, bleibt aufgrund der großen Streuung unklar.

Die TKR hingegen fallen mit wachsendem Flächenwiderstand. Einzig die beiden Proben mit metallischen Eigenschaften liegen bei stark positiven Werten; im Übrigen liegen die Schichten zwischen Null und -6000 ppm/K.

Der Zusammenhang von k -Faktor und TKR zeigt, dass die erhöhten k -Faktoren mit negativen TKR einhergehen, wobei alle k -Faktoren für TKR-Werte von -600 ppm/K bis -6000 ppm/K ähnliche Werte besitzen und etwa zwischen 6 und 10 streuen. Erreicht der TKR Werte um null, fallen in einem stufenartigen Übergang die k -Faktoren auf 2.

Abbildung 6.2 zeigt die eben beschriebenen Proben in einer Darstellung über dem Verhältnis der Sputterleistungen, das qualitativ dem Metallgehalt entspricht. Mit steigendem Metallgehalt fällt der Flächenwiderstand. Die untere Schranke der TKR-Werte nähert sich mit steigendem Metallgehalt einem Wert von Null. Es gibt jedoch eine Vielzahl

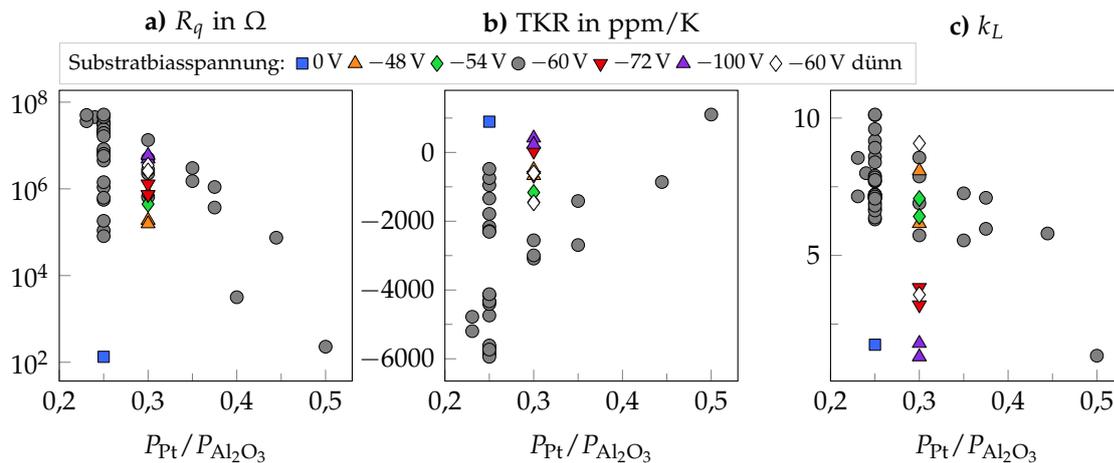


Abbildung 6.2: Pt:Al₂O₃-Überblick aller Schichten über dem Verhältnis der Sputterleistungen, mit Hervorhebung der verschiedenen Substratbiasspannungen.

weiterer Werte, die schon für kleine Metallgehalte nach oben abweichen, sowohl durch die hervorgehobenen Substratbiasspannungen als auch durch nicht gekennzeichnete Parametereinflüsse. Der k-Faktor nimmt mit steigendem Metallgehalt leicht ab, zeigt jedoch eine große Streuung. Die kleinsten k-Faktoren werden durch abweichende Substratbiasspannungen erreicht. Durch diese Einflüsse wird bei konstantem Metallgehalt der vollständige k-Faktor-Bereich von 2 bis 10 zugänglich.

Nach der Untersuchung der Parametereinflüsse anhand einer Vielzahl von Prozessen werden im Folgenden einzelne Messreihen detaillierter untersucht. Dadurch, dass nur ein Parameter variiert wird, ergeben sich klarere Zusammenhänge. Abbildung 6.3 zeigt die drei Messreihen.

In Reihe a) variiert der Metallgehalt bei gleicher Substratbiasspannung und Substrattemperatur. Der mit dem Metallgehalt fallende Flächenwiderstand und steigende TKR wird deutlich. Der k-Faktor sinkt geringfügig hin zum höchsten Metallgehalt. Die mehrfach reproduzierten Prozesse mit $P_{Pt}/P_{Al_2O_3} = 0,25$ zeigen jedoch, dass die Streuung auch innerhalb eines Parametersatzes groß ist, sodass das Fallen des k-Faktors mit dem Metallgehalt nicht als signifikant gelten kann.

Reihe b) enthält Prozesse mit unterschiedlicher Substratbiasspannung. Mit -60 V ergibt sich der höchste Flächenwiderstand, der am stärksten negative TKR und der größte k-Faktor. Durch -72 V Substratbiasspannung sinkt der Flächenwiderstand um eine Größenordnung, der TKR liegt bei null, der k-Faktor ist reduziert; alle diese Einflüsse deuten auf eine Schicht hin, die näher am Isolator-Metall-Übergang liegt. Durch die höhere Biasspannung wird Oberflächendiffusion begünstigt, die zum Bilden längerer, zusammenhängender metallischer Pfade statt separierter Partikel führen kann. Mit -100 V schließlich steigt der Flächenwiderstand wieder an, während der TKR geringfügig weiter steigt und der k-Faktor auf 2 fällt. Die Schicht ist noch stärker metallisch, mit Ausnahme des gestiegenen Widerstandes. Ursache des Widerstandsanstiegs könnte eine Schichtdickenabnahme infolge von Rückspütern von der Schicht sein.

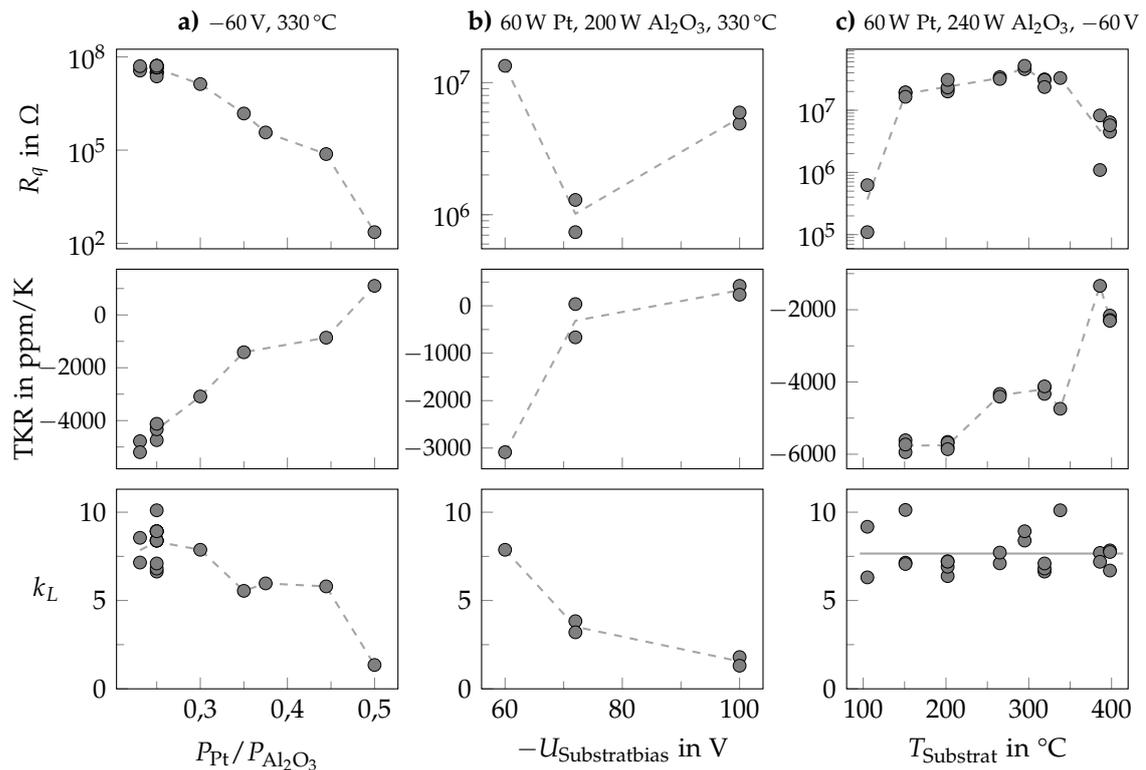


Abbildung 6.3: Pt:Al₂O₃-Reihen mit Variation verschiedener Parameter, a) Verhältnis der Sputterleistungen, b) Substratbiasspannung, c) Substrattemperatur.

In Reihe c) variiert die Substrattemperatur. Im Widerstand zeigt sich ein starker Einfluss mit Änderungen über mehr als zwei Größenordnungen. Der Zusammenhang ist jedoch nicht monoton, vielmehr steigt der Widerstand zunächst stark mit der Substrattemperatur an, nimmt dann noch leicht zu und fällt schließlich wieder. Der TKR beginnt bei stark negativen Werten, wächst zunächst leicht und erreicht schließlich zwischen -2000 und -1000 ppm/K. Der k-Faktor liegt im Mittel bei 7,6 und zeigt keine signifikante Änderung über den Temperaturbereich; grafisch dargestellt ist ein linearer Fit, der einen annähernd konstanten Wert ergibt.

Im später folgenden Abschnitt 6.13.1 wird in einer gesonderten Reihe der Einfluss der Substrattemperatur auf die Schichteigenschaften näher untersucht, zusätzlich werden dabei mittels XRD die Kristallitgrößen analysiert.

Zusammenfassung Platin-Aluminiumoxid Die erzeugten Pt:Al₂O₃-Schichten decken einen großen Bereich des Flächenwiderstands ab und variieren dabei zwischen einem metallischen Verhalten mit positivem TKR und k-Faktor von 2 und dem Verhalten einer granularen Schicht mit stark negativem TKR und erhöhtem TKR. Das k-Faktor-Maximum liegt bei 10. Es wird eher für geringe Metallgehalte erreicht. Es gibt offenbar einen optimalen Wert der Substratbiasspannung, während die Substrattemperatur im untersuchten Bereich von 100 °C bis 400 °C keinen Einfluss auf den k-Faktor zeigt, aber Widerstand und TKR beeinflusst. Die hohen k-Faktoren werden in Verbindung mit negativen TKR erreicht,

Tabelle 6.3: Parameterbereiche der Pt:BN-Beschichtungsprozesse.

Parameter	Einheit	typisch	Minimum	Maximum
Pt-Targetleistung	W	60	45	80
BN-Targetleistung	W	400	300	480
Substratbiasspannung	V	-60	-100	0
Substrattemperatur	°C	350	50	360
Beschichtungsdauer	min	20	20	30

ab einer Schwelle eines leicht negativen TKR fallen die k-Faktoren auf metallische Werte von 2. Für stärker negative TKR steigt der k-Faktor nicht weiter, sondern streut auf einem Niveau zwischen 6 und 10. Zwischen reproduzierten Prozessen, ebenso wie zwischen den Proben eines Prozesses zeigt sich stets eine Streuung der Schichteigenschaften. Typische Größenordnungen der Streuung sind im Widerstand ein Faktor von 2, im TKR einige 100 ppm/K und im k-Faktor etwa 20 %.

6.3 Prozessreihen Platin-Bornitrid

Pt:BN-Schichten werden vom zuvor bereits verwendeten Platintarget und einem Target aus hexagonalem Bornitrid gesputtert. Die Prozessparameter sind an die der Pt:Al₂O₃-Schichten angelehnt. Als Prozessgas wird Argon verwendet. Die Parameterbereiche der Beschichtungsprozesse sind in Tab. 6.3 angegeben.

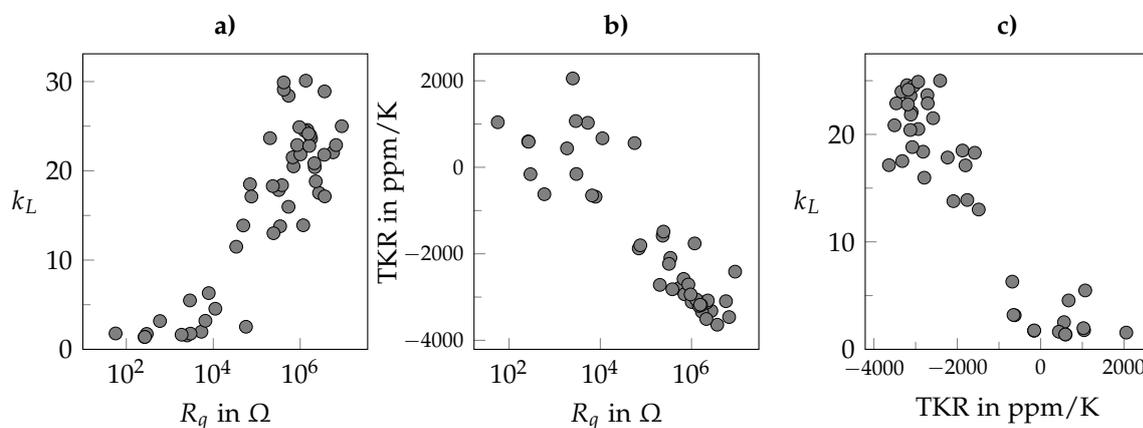


Abbildung 6.4: Überblick aller Pt:BN-Schichten anhand der Zusammenhänge von a) Flächenwiderstand und k-Faktor, b) Flächenwiderstand und TKR, c) TKR und k-Faktor.

Einen Überblick der Eigenschaften aller durchgeführten Beschichtungsprozesse zeigt Abb. 6.4 a)–c). Der Flächenwiderstand variiert von knapp $1 \times 10^2 \Omega$ bis $1 \times 10^7 \Omega$. Es werden k-Faktoren von bis zu 30 erreicht, die diejenigen der Pt:Al₂O₃-Schichten weit übertreffen. Wie a) zeigt, wachsen die k-Faktoren mit dem Flächenwiderstand. Die

Streuung ist jedoch erheblich: Für einen Flächenwiderstand von $1 \times 10^6 \Omega$ liegen die k-Faktoren zwischen 15 und 30. Der in b) gezeigte TKR beginnt bei positiven Werten von 1000 bis 2000 ppm/K und fällt mit einiger Streuung logarithmisch mit steigendem Flächenwiderstand bis zu Werten von knapp -4000 ppm/K. Der Zusammenhang in c) zeigt, dass die höchsten k-Faktoren bei den am stärksten negativen TKR vorliegen. Bis zu einem TKR von -1500 ppm/K werden noch hohe k-Faktoren von 20 erreicht, oberhalb von -1000 ppm/K fallen die k-Faktoren stark und bleiben bei metallischen Werten von 2.

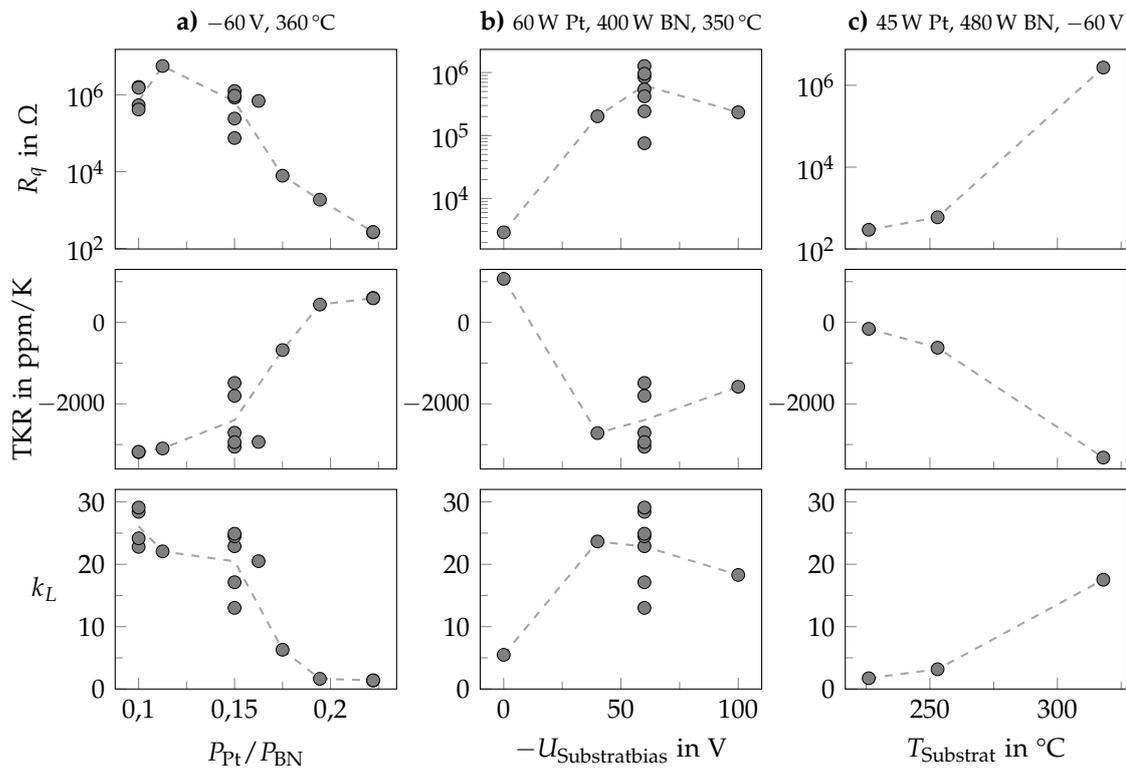


Abbildung 6.5: Pt:BN-Reihen mit Variation verschiedener Parameter, a) Verhältnis der Sputterleistungen, b) Substratbiasspannung, c) Substrattemperatur.

Die in Abb. 6.5 gezeigten Parameterreihen zeigen in a) den Einfluss des Metallanteils dargestellt als Verhältnis der Sputterleistungen. Bei einer Variation des Verhältnisses von 0,1 (45 W Pt, 450 W BN) bis 0,22 (80 W Pt, 360 W BN) fällt der Widerstand um über vier Größenordnungen. Der TKR steigt dabei von etwa -3000 ppm/K auf positive Werte. Der k-Faktor erreicht für die geringste Pt-Leistung den größten Wert von ca. 30 und erreicht auch im mittleren Bereich des Leistungsverhältnisses noch Werte bis 25, fällt dann jedoch stark und erreicht 2. Die wiederholten Prozesse bei x-Werten von 0,1 und 0,15 zeigen jedoch eine große Schwankung der erreichten k-Faktoren.

In Reihe b) ist der Einfluss der Substratbiasspannung dargestellt. Bei 0 V ist die Schicht mit positivem TKR und kleinem k-Faktor am nächsten an metallischen Eigenschaften. Mit -40 V Bias ändern sich die Eigenschaften drastisch: Der Flächenwiderstand steigt um zwei Größenordnungen an, der TKR ist stark negativ und der k-Faktor steigt von 5 auf 25. Die mehrfach reproduzierten Prozesse mit -60 V Biasspannung zeigen eine recht

große Streuung, unterscheiden sich aber ebenso wie der Prozess mit -100 V überwiegend wenig von der kleineren Biasspannung. Offenbar ist ein Mindestwert an Substratbias erforderlich, um die Schichtbildung in die gewünschte Richtung zu beeinflussen. Es ist anzunehmen, dass durch die Oberflächendiffusion die Bildung separierter Platinpartikel einer bestimmten Größe begünstigt wird, während ohne Substratbias das Platin in kleineren Partikeln gleichmäßiger verteilt bleibt und so seine metallischen Eigenschaften den Schichtwiderstand bestimmen.

Reihe c) zeigt bei geringerem Metallgehalt mit 45 W Pt und 480 W BN und -60 V Substratbiasspannung die Bedeutung der Substrattemperatur auf. Geheizt auf 225 °C liegt der k-Faktor bei 2, der TKR nahe null, der Flächenwiderstand bei $3 \times 10^2\ \Omega$. Bei 255 °C ist wenig Änderung sichtbar, erst mit 320 °C ändern sich die Eigenschaften erheblich hin zu dem typischen hohen Flächenwiderstand, negativen TKR und k-Faktor von 20. Offenbar gibt es ähnlich wie bei der Substratbiasspannung einen Mindestwert der Substrattemperatur, die erforderlich ist, um die granulare Schichtstruktur mit hoher Dehnungsempfindlichkeit auszubilden.

Zusammenfassung Platin-Bornitrid Die Pt:BN-Schichten zeigen ähnliche Zusammenhänge wie Pt:Al₂O₃, erreichen dabei allerdings den dreifachen k-Faktor. Über alle Parametervariationen hinweg liegen die Schichteigenschaften zwischen einerseits der metallischen Seite mit positivem TKR, geringem Flächenwiderstand und einem k-Faktor von etwa 2; und andererseits der granularen Seite mit stark negativem TKR, um einige Größenordnungen höherem Flächenwiderstand und k-Faktoren bis zu 30. Durch unterschiedliche Prozessparameter lassen sich die Schichteigenschaften zur einen oder anderen Seite hin steuern. Änderungen der Parameter verschieben die Eigenschaften jedoch nicht linear. Vielmehr sind für Parameteränderungen Schwellen oder kurze Übergangsbereiche zwischen diesen beiden Seiten zu sehen, sowohl im Metallgehalt als auch bei Substratbiasspannung und Substrattemperatur. Generell sind für die hohe Dehnungsempfindlichkeit ein geringer Metallgehalt, eine ausreichend große Substratbiasspannung und eine hohe Substrattemperatur günstig.

6.4 Prozessreihen Nickel-Bornitrid

Ni:BN-Schichten werden erzeugt, indem von einem Nickeltarget und einem Target aus hexagonalem Bornitrid gesputtert wird. Im Unterschied zu den bisher beschriebenen Cermets werden alle Prozesse ohne Substratheizung durchgeführt, da diese nicht für erhöhte k-Faktoren erforderlich ist. Die Parameterbereiche der Beschichtungsprozesse sind in Tab. 6.4 angegeben. Die untersuchten Schichtdicken liegen im Bereich von 50 bis 65 nm.

Der Einfluss einer Temperung auf den k-Faktor ist bei den Ni:BN-Schichten verglichen mit den Platin-basierten Cermets groß. Daher werden Proben aller Prozesse in gleicher Weise getempert und die Ergebnisse in den folgenden Plots mit dargestellt. Die Temperung

Tabelle 6.4: Parameterbereiche der Ni:BN-Beschichtungsprozesse.

Parameter	Einheit	typisch	Minimum	Maximum
Ni-Targetleistung	W	60	min = max = 60	
BN-Targetleistung	W	240	180	400
Substratbiasspannung	V	-60	-100	0
Substrattemperatur	°C	≈ 60	min ≈ max ≈ 60	
Beschichtungsdauer	min	60	30	70

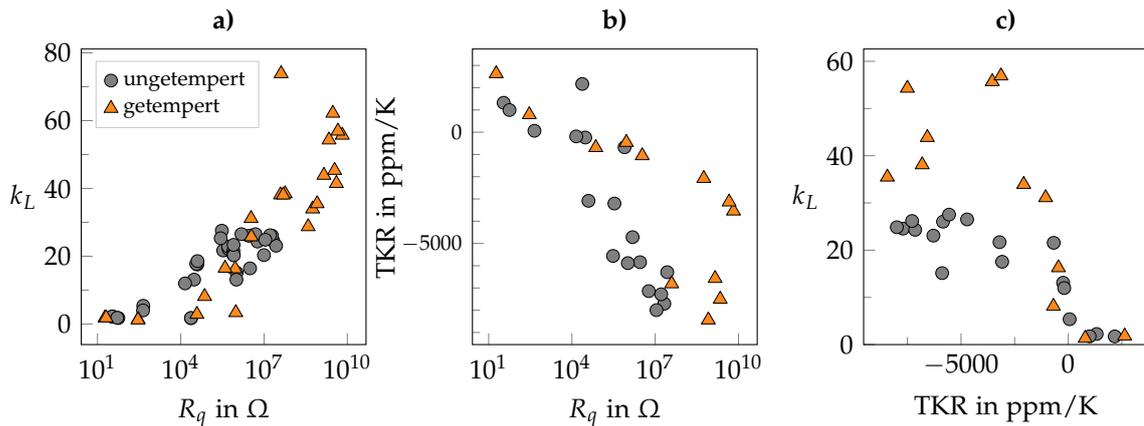


Abbildung 6.6: Überblick der Eigenschaften aller Ni:BN-Proben.

besteht aus drei aufeinanderfolgenden Schritten: 225 °C, 200 °C und anschließend 350 °C für je 10 h an Luft.

Der Überblick über die mit allen Parametervariationen erreichten Schichteigenschaften ist in Abb. 6.6 dargestellt. Die Zusammenhänge sind denen des Pt:BN sehr ähnlich: mit zunehmendem Flächenwiderstand steigt der k-Faktor und sinkt der TKR von positiven zu stark negativen Werten, die hier sogar Werte von -8000 ppm/K erreichen können. Die höchsten k-Faktoren werden für die negativen TKR beobachtet; erreicht der TKR null, fällt der k-Faktor auf 2.

Anders als bei Pt:Al₂O₃ und Pt:BN finden sich Ni:BN-Proben mit einem TKR, der leicht negativ oder null ist, bei zugleich erhöhtem k-Faktor. Damit ermöglicht diese Schicht prinzipiell den für einen Sensor gewünschten auf null angepassten TKR bei hoher Dehnungsempfindlichkeit.

In einer Konzentrationsreihe wird bei sonst gleichen Beschichtungsparametern die Leistung des BN-Targets variiert. Abbildung 6.7 zeigt die Ergebnisse für ungetemperte sowie getemperte Proben. Der Temperzyklus an Luft besteht aus drei Schritten: 225 °C, 200 °C und 350 °C für jeweils 10 h. Die ungetemperten Proben zeigen mit zunehmender Nickel-Leistung einen in etwa exponentiell fallenden Widerstand. Durch Temperungen steigen die Proben im Widerstand um bis zu drei Größenordnungen an, und es ergibt sich eine Erhöhung des Widerstandes für den mittleren Bereich der Leistung. Der dar-

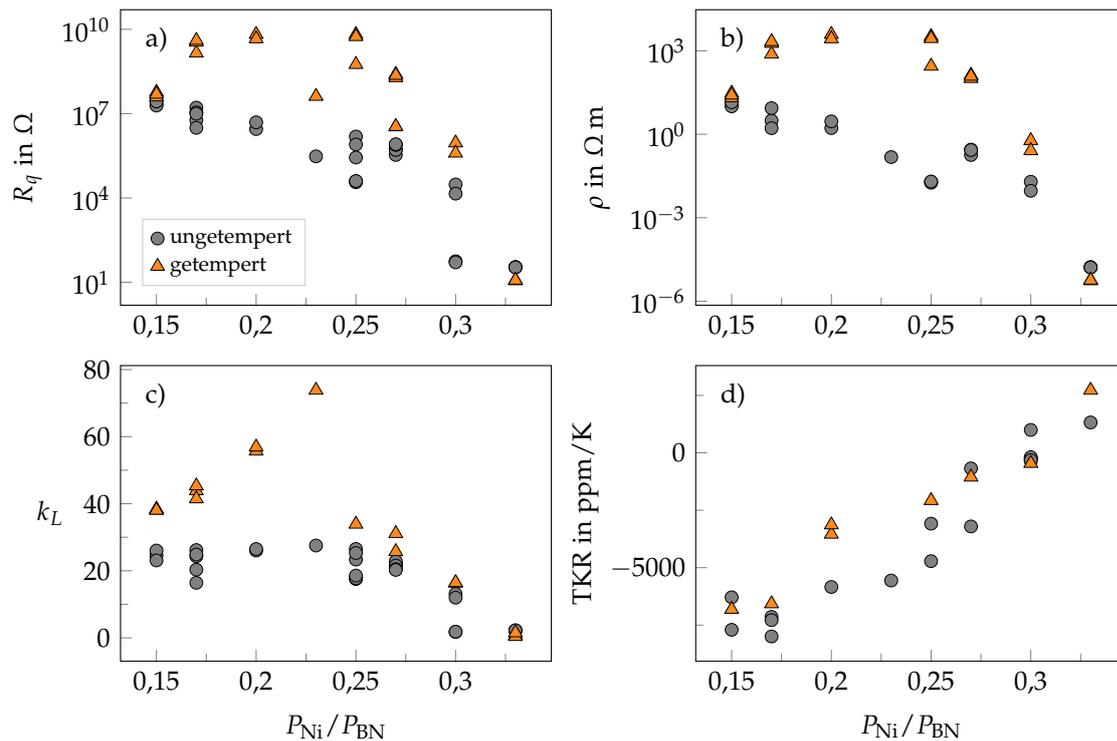


Abbildung 6.7: Die Konzentrationsreihe von Ni:BN zeigt den Einfluss des Metallgehalts auf Flächenwiderstand, k-Faktor und TKR. Alle Prozesse verwendeten -60 V Substratbiasspannung. Der TKR der getemperten Probe mit $P_{\text{Ni}}/P_{\text{BN}} = 0,23$ konnte aufgrund eines Probendefekts nicht gemessen werden.

gestellte spezifische Widerstand zeigt die gleichen Verläufe, da die Schichtdicken nur wenig variieren. Der k-Faktor der ungetemperten Proben liegt zunächst auf annähernd konstantem Niveau von etwa 25, erst bei den höchsten Nickel-Leistungen fällt er auf 2. Durch die Temperungen entsteht eine starke Überhöhung der k-Faktoren für die mittleren Metallgehalte; der k-Faktor steigt hier bis auf 74.¹ Der TKR steigt annähernd linear mit der Nickel-Leistung von stark negativen Werten um -7500 ppm/K bis auf positive Werte. Die Temperung hat bei den meisten Proben nur einen schwachen Einfluss auf den TKR, der nur vereinzelt ansteigt.

Der Einfluss der Substratbiasspannung wird in einer kürzeren Reihe untersucht, deren Ergebnisse in Abb. 6.8 dargestellt sind. Wie bei den Pt:BN-Schichten resultieren ohne Bias metallische Eigenschaften. Mit -60 V wächst der Widerstand der ungetemperten Proben um drei Größenordnungen. Der TKR wird stark negativ, der k-Faktor steigt auf 20 bis 25. Bei -100 V Bias entwickeln sich die Eigenschaften wieder leicht in die entgegengesetzte Richtung. Durch die Temperung steigen die Flächenwiderstände der Schichten mit Substratbias um mindestens zwei Größenordnungen an. Der TKR der

¹Bei einigen der höheren k-Faktoren wurde die Messung in verschiedenen Widerstandsmessbereichen, (d. h. verschiedenen Messströmen) wiederholt, um durch Eigenerwärmung verfälschte Messungen als Ursache für das Ergebnis auszuschließen. Sie zeigten reproduzierbare Resultate. Für die Probe mit dem höchsten k-Faktor (74) war dies jedoch nicht möglich, da ihr Probenwiderstandes von $41\text{ M}\Omega$ bereits im höchsten Messbereich des Multimeters liegt.

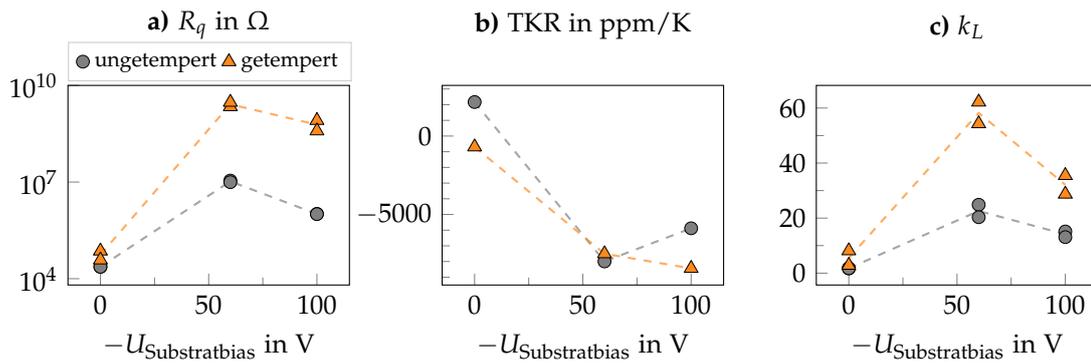


Abbildung 6.8: Parameterreihe von Ni:BN mit Variation der Substratbiasspannung, mit 60 W Ni und 350 W BN gesputtert.

–60 V Schicht verändert sich kaum, die anderen beiden werden deutlich negativer. Die k-Faktoren zeigen große Anstiege: Eine der metallischen Proben (ohne Bias) wächst auf 10, die Proben mit –60 V Bias erreichen k-Faktoren um 60, die mit –100 V erneut etwas geringere von 30 bis 40. Insgesamt zeigt sich ähnlich wie bei Pt:BN ein mittlerer Wert der Substratbiasspannung, der zu Maxima in Flächenwiderstand und k-Faktor führt.

Zusammenfassung Nickel-Bornitrid Die ungetemperten Ni:BN-Schichten zeigen ebenso wie die Pt:BN-Schichten hohe k-Faktoren von 30. Auch die erreichten Flächenwiderstände und TKR liegen in einem ähnlichen Bereich. Ähnlich wie bei den Schichten zuvor zeigt sich hinsichtlich des k-Faktors ein optimaler Wert der Substratbiasspannung bei –60 V. Die Verringerung des Metallgehalts steigert den k-Faktor von metallischen Werten bis auf das erhöhte Niveau von 30, auf dem der Wert bei weiter sinkendem Metallgehalt bleibt. Der Zusammenhang zwischen k-Faktor und TKR zeigt erneut eine TKR-Schwelle, oberhalb derer der k-Faktor auf metallische Werte fällt. Im Vergleich zu den vorigen Cermet-Schichten ist die Schwelle jedoch in positive TKR-Richtung verschoben und liegt gerade im Bereich um Null. Damit existieren Ni:BN-Schichten mit angepasstem, leicht negativem TKR, die noch einen erhöhten k-Faktor besitzen, wie es für Sensorschichten wünschenswert ist. Zusätzliche Temperaturbehandlungen der Ni:BN-Schichten lassen den k-Faktor teils erheblich ansteigen, sodass Werte von 40 bis 60 erreicht werden. Die Langzeitstabilität dieser Schichten ist jedoch fraglich, denn es wurde nach einigen Monaten an einzelnen Proben beobachtet, dass der Messwiderstand weiter gestiegen ist und teils den obersten Messbereich der verwendeten Multimeter übersteigt.

6.5 Prozessreihen Wolfram-Aluminiumoxid

In einer kurzen Beschichtungsreihe bei vergleichbaren Parametern wie die Pt:Al₂O₃-Schichten werden W:Al₂O₃-Schichten erzeugt. Von vorrangigem Interesse ist die Frage, ob durch die Verwendung eines anderen Metalls höhere k-Faktoren resultieren. Da die k-Faktoren im gleichen Bereich wie die der Pt:Al₂O₃-Schichten liegen, werden die TKR nicht gemessen. Einige der W:Al₂O₃-Proben werden in Beschichtungsprozessen ohne

Tabelle 6.5: Parameterbereiche der W:Al₂O₃-Beschichtungsprozesse.

Parameter	Einheit	typisch	Minimum	Maximum
W-Targetleistung	W	60	40	100
Al ₂ O ₃ -Targetleistung	W	240	200	240
Substratbiasspannung	V	-60	min = max = -60	
Substrattemperatur	°C	260	90	305
Beschichtungsdauer	min	60	min = max = 60	

Substratheizung erzeugt, bei anderen wird der Substratteller auf ca. 290 °C geheizt. Auch ohne Heizung erreicht die Temperatur des Substrattellers durch den Ioneneintrag im Laufe der 60 min Sputterzeit eine Temperatur von 90 °C. Einen Überblick der Parameterbereiche der Beschichtungsprozesse zeigt Tab. 6.5.

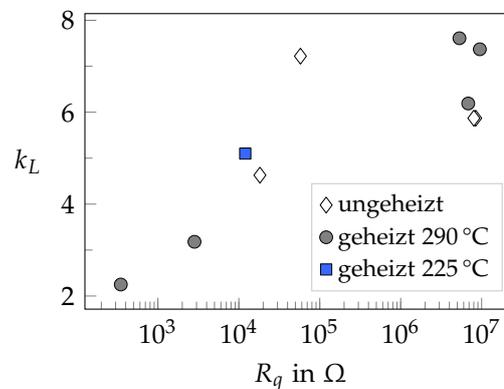


Abbildung 6.9: Beobachtete k-Faktoren über dem Flächenwiderstand einer W:Al₂O₃-Konzentrationsreihe. Enthalten sind Prozesse ohne und mit Substratheizung.

Den Überblick über die beobachteten Eigenschaften zeigt Abb. 6.9. Der Zusammenhang folgt für ungeheizte und geheizte Schichten dem selben Trend: Mit steigendem Flächenwiderstandes wächst auch der k-Faktor, wobei Werte von bis zu 8 erreicht werden.

In Abb. 6.10 sind die Ergebnisse als Konzentrationsreihe dargestellt. Der Flächenwiderstand der Schichten aus den Prozessen ohne Substratheizung fällt mit steigendem Metallgehalt um zwei Größenordnungen. Mit Substratheizung auf 290 °C bleibt der Flächenwiderstand bei zunehmendem Metallgehalt zunächst hoch. Mit dem höchsten Metallanteil sinkt der Widerstand dann stark. Die k-Faktoren liegen im Bereich von 5 bis 8 und sinken mit dem höchsten Metallanteil auf etwa 3. Die Eigenschaften der Schicht aus dem Prozess mit 225 °C Substrattemperatur entsprechen denen der Schichten, die ohne Substratheizung erzeugt sind. Offenbar reicht hier die Temperatur nicht aus, um die Schichtstruktur signifikant zu beeinflussen.

Insgesamt liegen die W:Al₂O₃-Schichten in einem ähnlichen Bereich von Flächenwiderstand und k-Faktor wie bereits die Pt:Al₂O₃-Schichten. Damit bleibt ihr k-Faktor sowohl

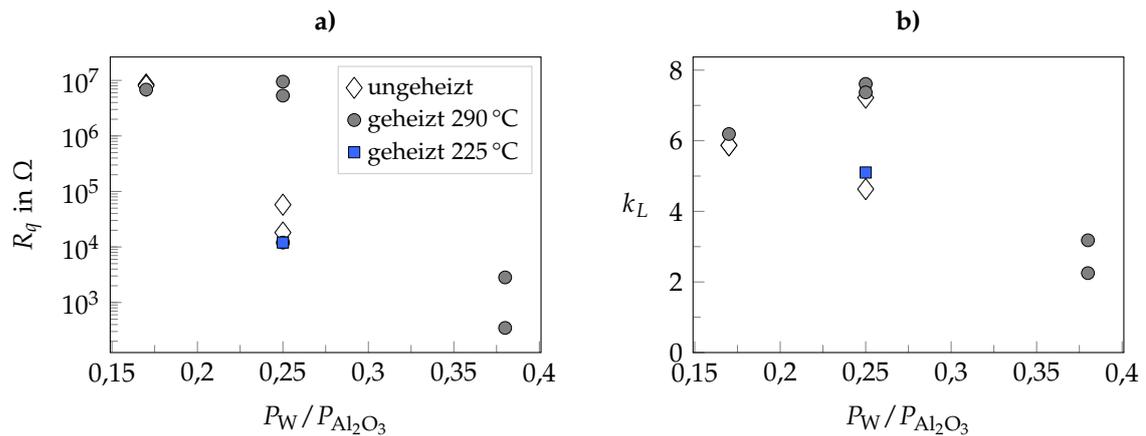


Abbildung 6.10: Flächenwiderstand und k-Faktor einer W:Al₂O₃-Konzentrationsreihe über dem Verhältnis der Sputterleistungen.

Tabelle 6.6: Parameterbereiche der Pt:SiC-Beschichtungsprozesse.

Parameter	Einheit	typisch	Minimum	Maximum
Pt-Targetleistung	W	80	30	90
SiC-Targetleistung	W	250	180	350
Substratbiasspannung	V	-60	-100	-40
Substrattemperatur	°C	325	60	335
Beschichtungsdauer	min	30	20	45

hinter den Schichten mit BN-Keramik als auch den aus der Literatur bekannten Schichten mit SiO₂ zurück.

Zusammenfassung Wolfram-Aluminiumoxid Schichten aus W:Al₂O₃ liegen im Widerstand und k-Faktor im gleichen Bereich wie die Pt:Al₂O₃-Schichten. Daher findet keine detailliertere Untersuchung der Schichten statt.

6.6 Prozessreihen Platin-Siliciumcarbid

Mit der halbleitenden Keramik Siliciumcarbid (SiC) wird eine Pt:SiC-Beschichtungsreihe durchgeführt. Die Parameterbereiche der Beschichtungsprozesse sind in Tab. 6.6 angegeben.

Den Überblick über die Eigenschaften aller untersuchten Pt:SiC-Proben zeigt Abb. 6.11. Der Flächenwiderstand variiert von $2 \times 10^1 \Omega$ bis $3 \times 10^3 \Omega$ und liegt damit im Bereich der niederohmigsten Schichten der anderen Cermets. Der k-Faktor erreicht für die niederohmigsten und damit metallischsten Schichten die größten Werte von bis zu 1,8 und sinkt mit steigendem Flächenwiderstand auf Werte unter 1. Der TKR beginnt bei null

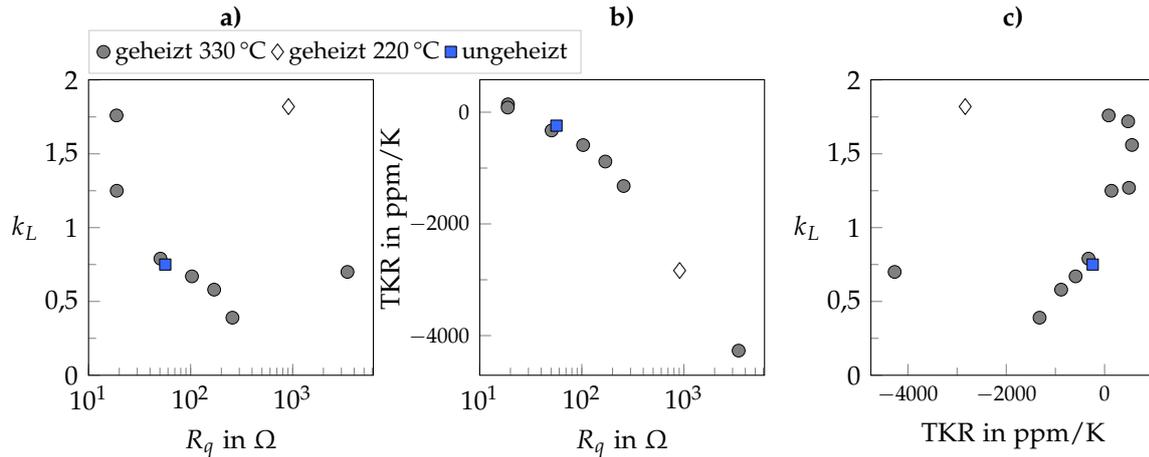


Abbildung 6.11: Korrelation von Flächenwiderstand, TKR und k-Faktor der Pt:SiC-Schichten.

und fällt mit zunehmendem Flächenwiderstand auf etwa -4000 ppm/K. Die höchsten Werte des k-Faktors treten im Bereich der positiven TKR auf.

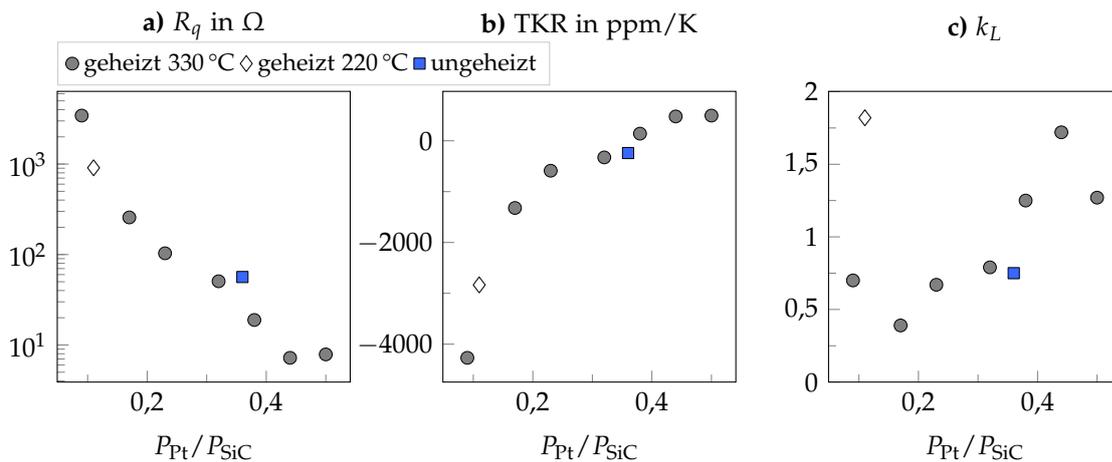


Abbildung 6.12: Eigenschaften der Pt:SiC-Schichten in Abhängigkeit der Metallgehalts (Verhältnis der Sputterleistungen).

In Abb. 6.12 sind die gemessenen Eigenschaften der Pt:SiC-Schichten als Parameterreihe mit variierendem Verhältnis der Sputterleistungen dargestellt. Mit wachsendem Metallgehalt fällt der Flächenwiderstand und steigt der TKR. Der k-Faktor erreicht für die höheren Metallgehalte tendenziell etwas größere Werte.

Zusammenfassung Platin-Siliciumcarbid Zusammenfassend folgen Flächenwiderstand und TKR ähnlichen Zusammenhängen wie bei den anderen Cermeten, wobei der Widerstand aufgrund der halbleitenden Keramik erheblich kleiner ist. Diese bestimmt offenbar die Leitfähigkeit und zeigt unter den vorliegenden Depositionsbedingungen k-Faktoren kleiner als 1. Mit steigendem Metallgehalt wird ein eher metallisches Verhalten mit k-

Faktoren knapp unter 2 erreicht. Durch die halbleitende statt isolierende Keramik spielen die in den anderen Cermets für die erhöhten k-Faktoren verantwortlichen Mechanismen des Ladungstransport bei Pt:SiC offenbar keine Rolle.

6.7 Nichtreproduzierbarkeit des Widerstands

In mehreren Cermet-Parameterreihen ist zu sehen, dass die Probeneigenschaften einer Streuung unterliegen, wenn Prozesse mit identischen Parametern reproduziert werden. Auch beim Vergleich mehrerer Proben eines einzelnen Prozesses sind bereits nicht reproduzierbare Eigenschaften zu erkennen. Im Folgenden wird daher die Variation des Flächenwiderstandes einer mit Pt:Al₂O₃ beschichteten Probe größerer Fläche analysiert. Eine weitere Analyse der Streuung von k-Faktor und TKR anhand von mehreren Proben einzelner Prozesse findet sich in der Beschreibung der Pt:Al₂O₃-Temperaturreihe in Abschnitt 6.13.1.

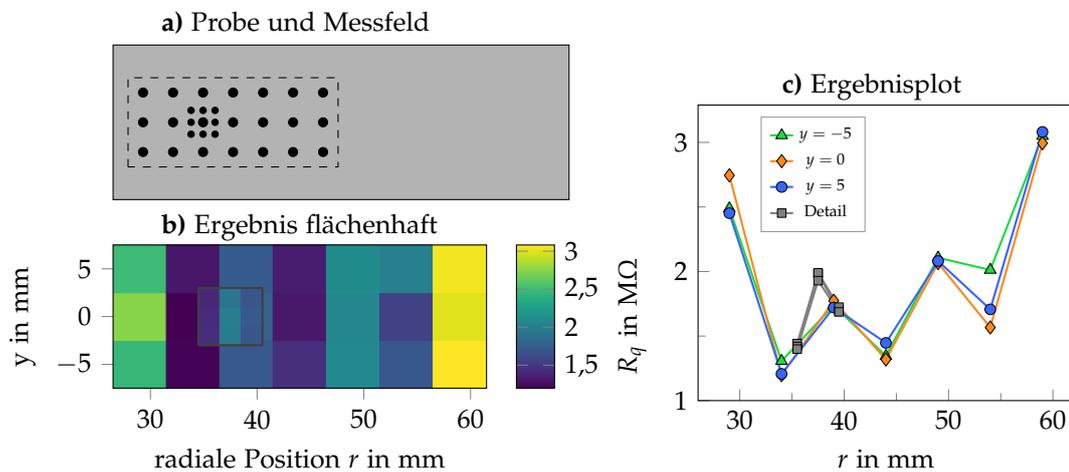


Abbildung 6.13: a) Darstellung der Messpunkte auf einer Glassubstrat-Probe. b) Messergebnisse der im 5-mm-Raster gemessenen Flächenwiderstände. Überlagert ist eine Detailmessung der Auflösung 3×3 im 2-mm-Raster um den Bereich von $r = 37$ mm. c) Messwerte als Graph dargestellt.

Das Metall- und das Keramik-Target befinden sich in der Prozesskammer in unterschiedlicher Höhe und sind leicht gewinkelt in Richtung des Substrattellers ausgerichtet, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben und dargestellt. So wird erreicht, dass trotz exzentrisch angeordneter Targets beide Materialien zugleich auf einen Bereich des Tellers

Tabelle 6.7: Eigenschaften zweier im selben Prozess beschichteten Pt:Al₂O₃-Proben von unterschiedlichen radialen Positionen des Substrattellers.

Probe	Position r	R_q	TKR	k_L
1	36 mm	1,51 MΩ	-1410 ppm/K	5,5
2	60 mm	3,02 MΩ	-2690 ppm/K	7,3

abgeschieden werden. Durch die unterschiedlichen Targethöhen und leicht unterschiedlichen Neigungswinkel ist jedoch davon auszugehen, dass die Schichtstöchiometrie nicht an jeder Stelle des Substrattellers gleich ist. Zusätzlich können Inhomogenitäten der Substratbiasspannung die lokalen Depositionsbedingungen und damit die Schichteigenschaften beeinflussen. Der Teller rotiert während des Prozesses durchgehend, sodass die Beschichtung gleichmäßig auf seiner Fläche erfolgt. Daher ist zu erwarten, dass die Schichteigenschaften auf einem bestimmten Radius um den Teller homogen sind, nicht jedoch über verschiedene Radien hinweg. Die radiale Widerstandshomogenität auf einem größeren Glassubstrat wird daher anhand eines typischen Prozesses untersucht.

Bereits der Vergleich zweier k-Faktor-Proben eines Prozesses von unterschiedlichen radialen Positionen auf dem Teller zeigt erhebliche Unterschiede der Eigenschaften, die in Tab. 6.7 dargestellt sind.

Abbildung 6.13 zeigt die Messergebnisse des Flächenwiderstandes auf einem Teilbereich eines Glassubstrats der Abmessungen $76 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$. Die radiale Koordinate entspricht der Position auf dem Substratteller. Der Widerstand verändert sich über den Radius nicht monoton, sondern zeigt im inneren Bereich einen recht hohen Wert, fällt dann mit einiger Variation und steigt nach außen hin an. Innerhalb der jeweils drei Messfelder eines Radius ist die Variation geringer. Die Position der Messstifte ist stets in mindestens 4 mm Abstand vom Probenrand, um Randeffekte gering zu halten. Die Messwerte am linken Rand der Probe bei $r = 30 \text{ mm}$ zeigen jedoch einen hohen Anstieg, der mutmaßlich auf Randeffekte zurückzuführen ist.

Die 3×3 -Detailmessung um $r = 37 \text{ mm}$ zeigt noch kleinschrittigere Schwankungen des Flächenwiderstandes auf. Dargestellt sind mittlere Ergebnisse einer vierfach ausgeführten Detailmessung. Die relativen Standardabweichungen wiederholter Messungen liegen bei 3 % und weniger. Die dargestellten Unterschiede des Flächenwiderstands über die Koordinaten können daher als signifikant gelten.

Insgesamt zeigt sich, dass der Flächenwiderstand sich auch innerhalb weniger Millimeter Abstand erheblich ändern kann. Eine lineare Interpolation zwischen den Messpunkten kann als untere Schranke für das Maximum des tatsächlich auftretenden Gradienten dienen; aus den Messwerten der Detailmessung in Abb. 6.13 ergibt sich ein maximales $\Delta R/R/\Delta r \approx 20\% \text{ mm}^{-1}$. Für unterschiedliche tangentielle Positionen an dem selben Radius zeigen sich um mindestens eine Größenordnung kleinere Schwankungen des Widerstands.

6.8 Transversale Dehnungsempfindlichkeit

Zusätzlich zum longitudinalen k-Faktor k_L wird auch die Querempfindlichkeit auf Dehnung, d. h. der transversale k-Faktor k_T ermittelt. Einen Überblicksplot von k_T über k_L aller Proben der verschiedenen Cermet-Schichten zeigt Abbildung 6.14. Die nach Materialien gruppierten Werte umfassen sowohl ungetemperte als auch getemperte Schichten. Einzig die getemperten Ni:BN-Schichten, die sich durch eine drastische Änderung der Eigenschaften auszeichnen, sind als eigene Gruppe dargestellt. Insgesamt zeigt sich ein

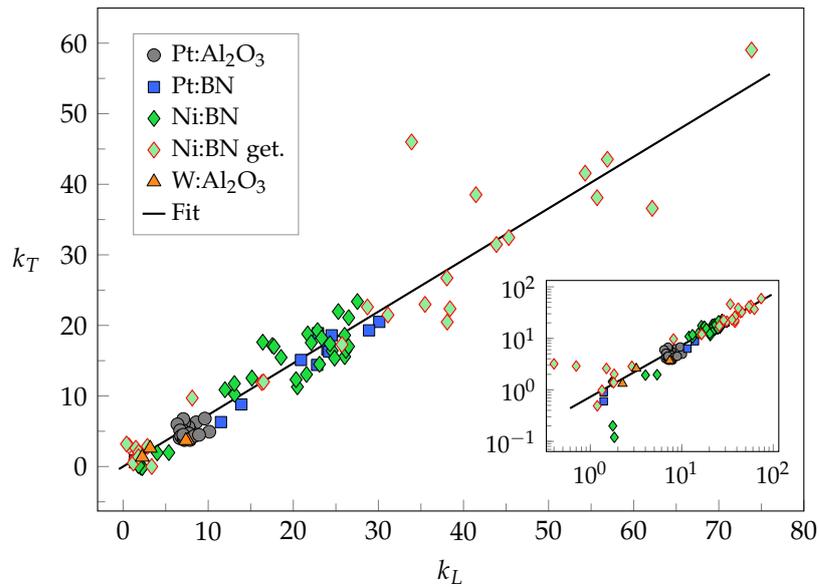


Abbildung 6.14: Universeller Zusammenhang des transversalen k-Faktors k_T über k_L verschiedener Cermet-Schichten. Ein linearer Fit über alle Messpunkte ergibt $k_T \approx 0,73 k_L$. Das Inset zeigt die Daten in doppelt logarithmischer Darstellung.

Tabelle 6.8: k_T/k_L -Fits der Cermet-Schichten. Für den unter *alle* angegebenen Wert wird die Gesamtheit der Messpunkte aller Materialien gefittet.

	<i>alle</i>	Pt:Al ₂ O ₃	Pt:BN	Ni:BN	Ni:BN get.	W:Al ₂ O ₃
k_T/k_L	0,732	0,637	0,696	0,743	0,738	0,523

Zusammenhang, der durch einen linearen Fit von $k_T \approx 0,73 k_L$ gut beschrieben wird. Die getemperten Ni:BN-Schichten decken den gesamten k_L -Bereich ab, während die übrigen Schichten in Teilbereichen liegen. Dabei folgen alle dem gleichen k_T/k_L -Zusammenhang. Einige Proben mit geringen k weichen in der logarithmischen Darstellung deutlich von der Geraden ab. Ein Grund ist die Streuung der k-Faktoren der Proben, die bei k von 2 und darunter schnell zu großen relativen Abweichungen zwischen k_L und k_T führt.

Werden die Datenpunkte jeder Schicht einzeln gefittet, ergeben sich leicht abweichende Werte, die in Tabelle 6.8 angegeben sind. Der Wert für W:Al₂O₃ ist aufgrund der Probenanzahl von $n = 4$ wenig aussagekräftig.

Die Werte einzelner Proben zeigen eine Streuung um die Fitgerade. Möglicherweise variieren die Schichten tatsächlich in ihrer Querempfindlichkeit. Jedoch lässt sich die Streuung auch erklären durch Messfehler der k-Faktoren einerseits und Inhomogenitäten der Schichten andererseits: k_L und k_T werden an separaten, mehrere Millimeter voneinander entfernten Widerstandsstrukturen gemessen. Die Homogenitätsuntersuchungen zeigen, dass auch zwei k_L -Messungen direkt benachbarter Proben eine Abweichung von einigen Prozent zeigen können. Solche Inhomogenitäten können auch den Wert von k_T und durch die kombinierte Messunsicherheit noch verstärkt den gemessenen Zusammenhang k_T/k_L einer Probe beeinflussen.

6.9 Tieftemperaturmessungen an Cermets

An Proben mit Interdigital-Layouts werden in einem Kryostaten elektrische Messungen im Temperaturbereich von 2 K bis 300 K durchgeführt. Zunächst werden bei verschiedenen stabilisierten Temperaturwerten Strom-Spannungs-Kennlinien ermittelt, anschließend wird die Leitfähigkeit bei kontinuierlich steigender Temperatur gemessen.

6.9.1 I-U-Kennlinien

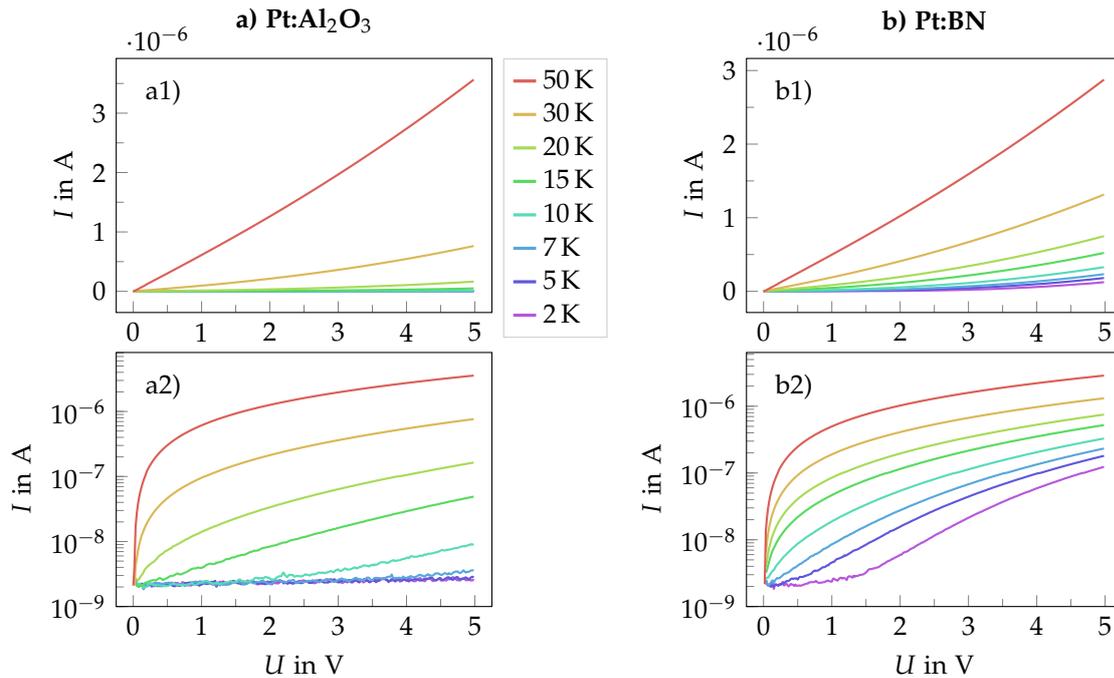


Abbildung 6.15: I-U-Kennlinie, a) einer Pt:Al₂O₃-Probe und b) einer Pt:BN-Probe bei verschiedenen Temperaturen, jeweils in linearer und in logarithmischer Darstellung. Eine Spannung von 5 V entspricht einer Feldstärke von $2,5 \times 10^5 \text{ V m}^{-1}$.

I-U-Kennlinien einer Pt:Al₂O₃-Schicht bei verschiedenen tiefen Temperaturen sind in Abb. 6.15 a) in linearer und logarithmischer Darstellung gezeigt. Aufgrund der thermisch aktivierten Leitfähigkeit werden die Kurven mit zunehmender Temperatur steiler. Während bei 50 K ein beinahe linearer $I(U)$ -Zusammenhang vorliegt, nähert dieser sich, wie in a2) sichtbar, bei kleineren Temperaturen zunehmend einem exponentiellen Verlauf. Bei 15 K ist das annähernd der Fall, wobei bereits für kleine Spannungen eine Leitfähigkeit messbar ist. Bei 10 K ist erst oberhalb einer Spannungsschwelle von etwa 1,6 V ein Stromfluss über dem stets vorhandenen Grundwert messbar; bei 7 K erst ab etwa 4 V. Bei den noch niedrigeren Temperaturen bleibt der Strom aufgrund der zu geringen Leitfähigkeit auf dem Grundwert.

Für eine Pt:BN-Schicht sind die Kennlinien in Abb. 6.15 b) linear und logarithmisch aufgetragen. Ebenfalls ist bei 50 K ein annähernd linearer Verlauf sichtbar. Dieser entwickelt sich mit sinkenden Temperaturen in Richtung eines exponentiellen Verlaufs. Die

Verläufe bleiben jedoch stets bei einem unter-exponentiellen Verhalten: Stets zeigen die logarithmisch aufgetragenen Kurven mit hoher Spannung einen flacher werdenden Verlauf. Eine Spannungsschwelle ist ausschließlich bei 2 K zu sehen; hier tritt erst oberhalb von etwa 1 V ein Stromanstieg auf.

6.9.2 Leitfähigkeit über Temperatur

Die Leitfähigkeit bei einem konstanten, geringen elektrischen Feld wird von 2 K bis 300 K gemessen. Abbildung 6.16 zeigt die für beide Proben mit der Temperatur ansteigende Leitfähigkeit.

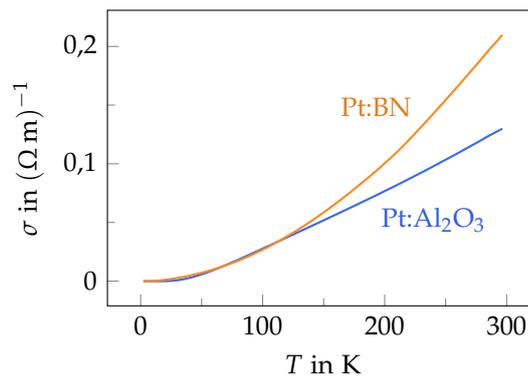


Abbildung 6.16: Leitfähigkeit einer Pt:Al₂O₃- und einer Pt:BN-Schicht von 2 K bis 300 K bei niedrigem elektrischen Feld ($E = 5 \text{ kV m}^{-1}$).

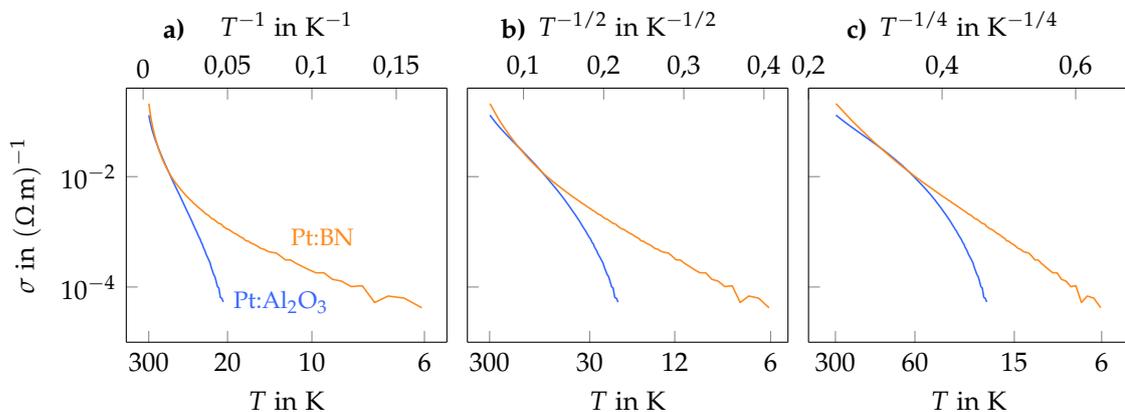


Abbildung 6.17: Verschiedene Darstellungen der Leitfähigkeit einer Pt:Al₂O₃- und einer Pt:BN-Schicht von 6 K bis 300 K bei geringer elektrischer Feldstärke ($E = 5 \text{ kV m}^{-1}$).

Die Leitfähigkeit über der Temperatur zeigt Abb. 6.17. Die Temperaturachse verwendet verschiedene Skalierungen der Form T^{-p} mit Exponenten p von 1, 1/2 und 1/4.

Keine der Proben zeigt ein universelles Verhalten über den kompletten Temperaturbereich. Anhand des Arrhenius-Plots werden daher die Aktivierungsenergien E für

Teilbereiche abgeschätzt. Sie sind gültig für den Zusammenhang

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right). \quad (6.1)$$

Beim Pt:Al₂O₃ lässt sich im mittleren Temperaturbereich (ca. 25 K bis 125 K) eine Gerade mit einer Aktivierungsenergie von 13,4 meV anfitten, bei den darunterliegenden Temperaturen ist die Energie jedoch kleiner, bei den darüber liegenden Temperaturen größer. Die Aktivierungsenergie wächst bis Raumtemperatur stetig bis auf etwa 30 meV. Das Pt:BN zeigt in einem kleinen Bereich der niedrigsten Temperaturen von 5 K bis 17 K eine kleinere Aktivierungsenergie von 2,5 meV, die darüber immer weiter steigt und bei Raumtemperatur ca. 36 meV erreicht.

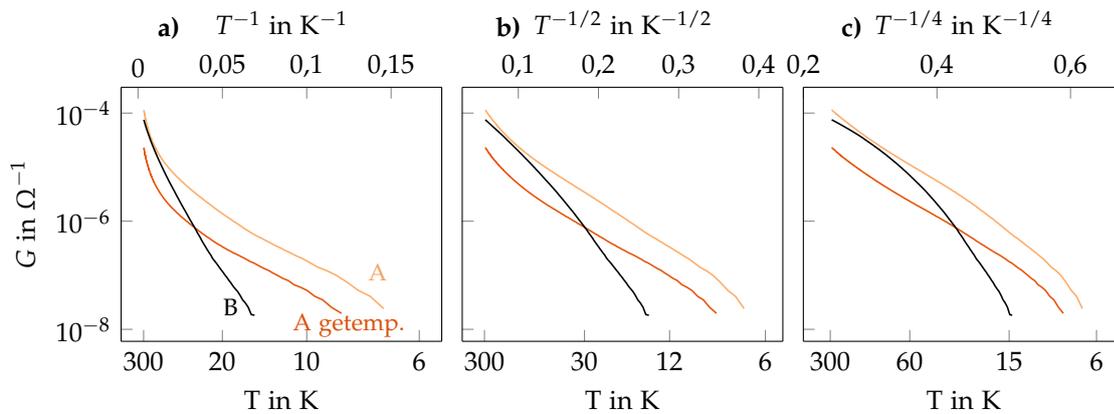


Abbildung 6.18: Verschiedene Darstellungen des Leitwerts G mehrerer Pt:BN-Schichten von 2 K bis 300 K bei geringer elektrischer Feldstärke E (A: 50 V m^{-1} , A getempert: 100 V m^{-1} , B: 150 V m^{-1}).

In Abbildung 6.18 sind verschiedene Pt:BN-Schichten gegenübergestellt. Gezeigt wird eine Schicht (A) mit $k \approx 23$ im ungetemperten und bei 200°C für 10 h an Luft getemperten Zustand, sowie eine Schicht (B) mit $k \approx 12$. Beide sind mit ähnlichem Metallanteil gesputtert: 60 W Pt und 400 bzw. 420 W BN, 350°C Substrattemperatur; (A) mit Substratbias -60 V , (B) ohne Substratbias. Die Aktivierungsenergien der Schicht A ändern sich durch das Tempern nur wenig. Es lässt sich ein annähernd gleichbleibender Wert von 3,7 meV bzw. 3,3 meV (getempert) im unteren Temperaturbereich bis etwa 25 K angeben. Darüber wächst die Aktivierungsenergie kontinuierlich; und mündet im oberen Temperaturbereich bei Werten von 31 meV bzw. 36 meV (getempert). Probe B zeigt bereits bei kleineren Temperaturen eine größere Aktivierungsenergie von etwa 9,0 meV. Nach einem Knick bei 215 K liegt die Aktivierungsenergie bei 21 meV.

Generell zeigt sich bei Pt:Al₂O₃ wie auch bei Pt:BN, dass die Verläufe von σ (bzw. G) sich nicht über größere Temperaturbereiche einzelnen Leitungsmechanismen zuordnen lassen. Es besteht die Möglichkeit, dass tatsächlich wechselnde Leitungsmechanismen auftreten. Jedoch kann auch eine Variation der Partikelgrößen und -abstände in der Schicht zu einer Superposition unterschiedlicher Aktivierungsenergien führen. Die Überlagerung eines einheitlichen Leitungsmechanismus mit verschiedenen Aktivierungsenergien würde

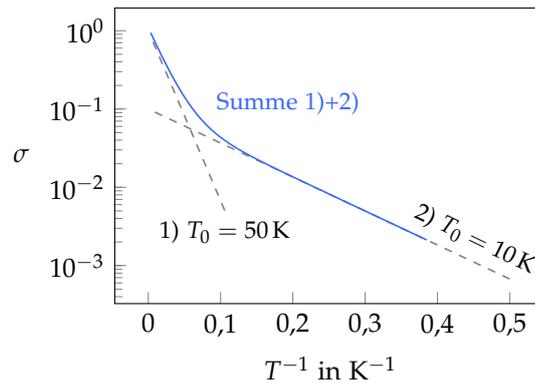


Abbildung 6.19: Prinzipdarstellung der Summe zweier arrheniusförmiger Leitfähigkeitsverläufe der Form $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-T_0/T)$, mit 1) $\sigma_0 = 1$, $T_0 = 50$ und 2) $\sigma_0 = 0,1$, $T_0 = 10$.

sich dann als Änderung der Steigung der Kurven zeigen. Eine Veranschaulichung dieses Phänomens zeigt Abb. 6.19. Dargestellt ist die Summe der Leitfähigkeiten, die einer Parallelschaltung der Widerstandsbeiträge entspricht. Auch eine Änderung der Steigung in die entgegengesetzte Richtung ist möglich, wenn zwei Widerstände in Reihe geschaltet sind.

6.10 Hochtemperaturverhalten von Cermets an Luft

Die Messungen des Hochtemperaturverhaltens der Cermets an Luft basieren auf Temperungen von einigen Stunden bis Tagen Dauer, während derer der Widerstandsverlauf gemessen wird. Die Temperung erfolgt im wesentlichen in drei Stufen: 200 °C, 270 °C und 350 °C für jeweils 24 h. Nach jeder Stufe wird die Probe über die Dauer einiger Stunden bis auf 50 °C abgekühlt, um den TKR und die Veränderung des Grundwiderstandes zu erfassen. Zusätzlich folgen nach den höheren Stufen noch Haltezeiten bei einigen Temperaturen, um die temperaturabhängige Widerstandsdrift zu ermitteln. Die Drift wird als relative Widerstandsänderung pro Stunde angegeben, dazu werden typischerweise die Daten der letzten fünf Stunden einer Temperaturstufe herangezogen.

6.10.1 Hochtemperaturverhalten Pt:Al₂O₃ an Luft

Bei einer Temperung an Luft steigt der Widerstand der Pt:Al₂O₃-Schicht deutlich an. Abbildung 6.20 zeigt den zeitlichen Verlauf der Temperatur und des Probenwiderstands. Die Werte der Widerstandsdrift, die sich bei den Temperaturstufen einstellen, sind numerisch angegeben. Wird die Probe erstmalig auf eine hohe Temperatur geheizt, ist die Drift hoch. Durch höhere Temperungen werden die Driftwerte bei darunter liegenden Temperaturen jedoch deutlich reduziert. So liegt die Drift bei 200 °C zunächst bei 45 ppm/h, nach dem Tempersschritt bei 270 °C jedoch nur noch bei 1 ppm/h. Nach dem Tempersschritt bei 350 °C ist die Drift bei 200 °C jedoch wieder auf 12 ppm/h erhöht.

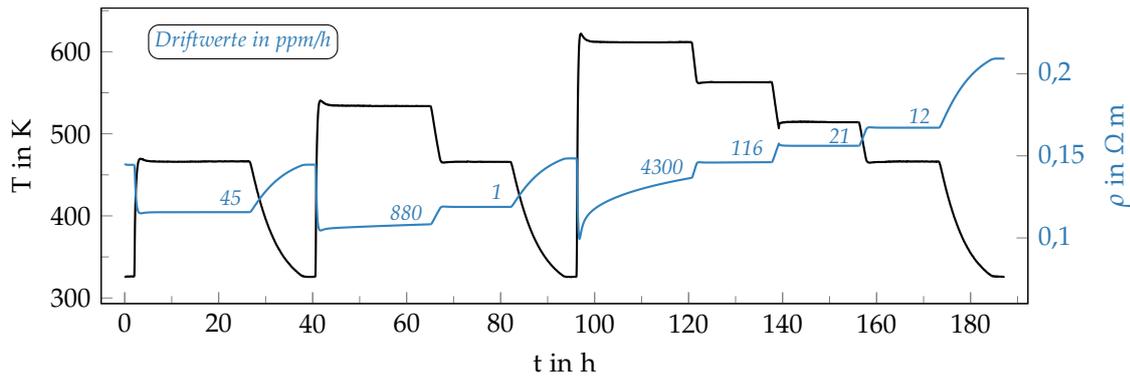


Abbildung 6.20: Temperaturprofil und Widerstandsverlauf, sowie Driftwerte einer Pt:Al₂O₃-Schicht an Luft.

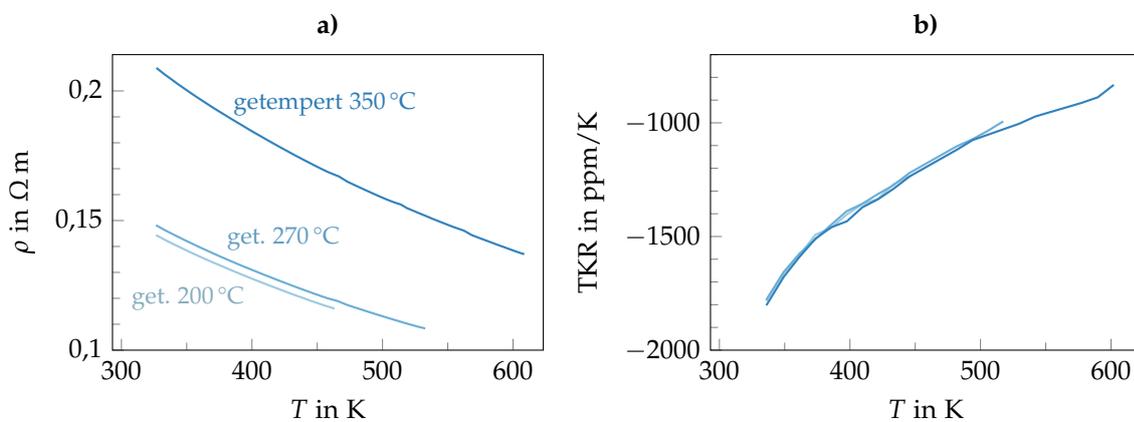


Abbildung 6.21: Temperaturverläufe von Widerstand und TKR einer Pt:Al₂O₃-Schicht, gemessen nach Temperungen in Luft.

Abbildung 6.21 zeigt den Verlauf des Widerstandes und des TKR über der Temperatur. Der Grundwert des Widerstandes wächst durch die Temperungen. In jedem Temperzustand fallen die Widerstände mit zunehmender Temperatur. Der Verlauf des TKR bleibt durch die Temperungen annähernd unverändert. Der TKR beginnt bei 330 K bei einem Wert von -1800 ppm/K und steigt mit wachsender Temperatur an, bleibt jedoch deutlich negativ.

6.10.2 Hochtemperaturverhalten Pt:BN an Luft

Bei einer Temperung an Luft steigt der Widerstand der Pt:BN-Schicht stark an. In Abbildung 6.22 ist der zeitliche Verlauf einer Temperung dargestellt. Die Driftwerte, die sich in der letzten Stunde einer Temperaturstufe einstellen, sind numerisch angegeben. Die Drift ist stets stark positiv. Durch höhere Temperungen wird die Drift bei niedrigeren Temperaturen zwar reduziert, bleibt jedoch groß – im Gegensatz zu anderen Schichten wird keine Stabilisierung des Widerstands erreicht. Nach dem zweiten Tempersschritt sinkt die Drift bei 200 °C auf 500 ppm/h. Die nachfolgende Temperung bei 350 °C vergrößert diesen Driftwert sogar erneut.

Tabelle 6.9: Änderung des Grundwiderstands einer Pt:BN-Schicht nach aufeinanderfolgenden Temperungen bei zunehmend höheren Temperaturen.

Temperzustand:	ungetempert	200 °C, 24 h	270 °C, 24 h	350 °C, 24 h
$\rho(50\text{ °C})$ in $\Omega\text{ m}$:	0,26	0,95	2,55	4,65

Der Grundwert des spezifischen Widerstandes bei 50 °C steigt infolge der Temperschritte um ein Vielfaches an, wie in Tabelle 6.9 zusammengefasst ist.

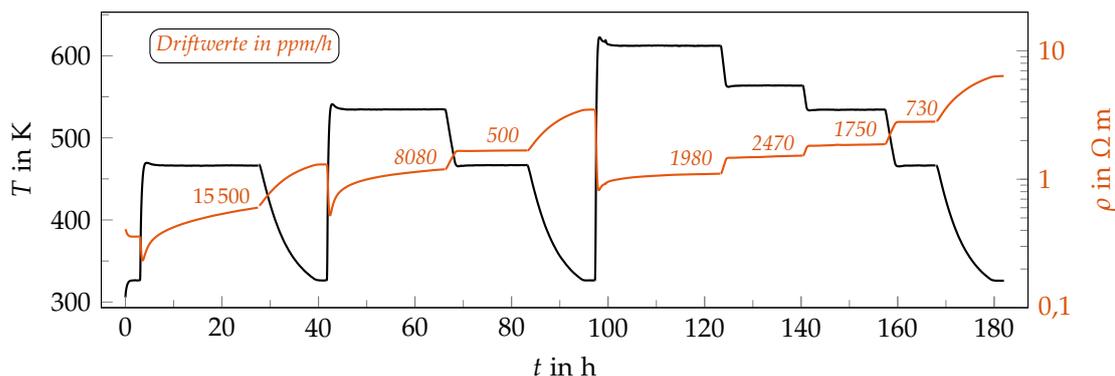


Abbildung 6.22: Temperaturprofil und Widerstandsverlauf, sowie Driftwerte einer Pt:BN-Schicht an Luft.

Abbildung 6.23 zeigt den Verlauf des Widerstandes und des TKR über der Temperatur. Obwohl der Grundwiderstand im Laufe der Temperungen auf mehr als das Vierfache wächst, bleiben die TKR-Verläufe annähernd gleich.

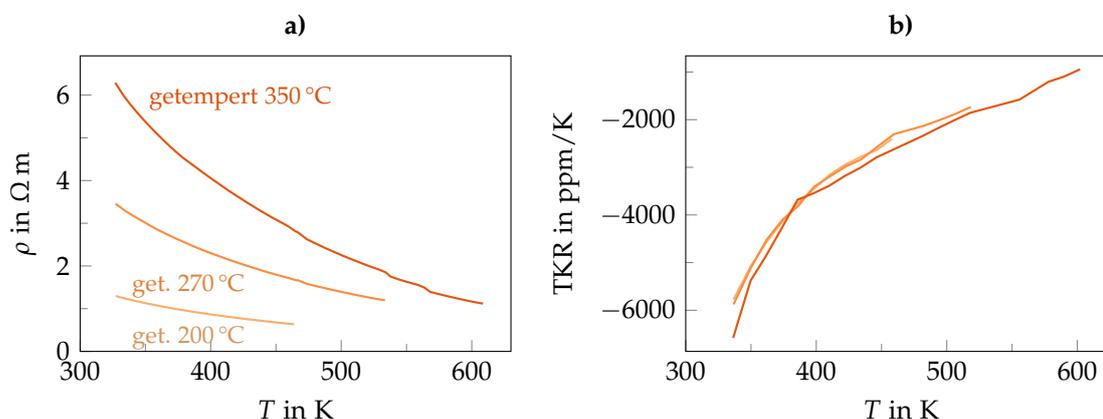


Abbildung 6.23: Temperaturverläufe von a) Widerstand und b) TKR einer Pt:BN-Schicht, gemessen nach einer Temperung in Luft.

6.10.3 Temperung von Ni:BN an Luft

Ni:BN-Schichten werden an Luft zunächst bei 225 °C für 10 h, dann bei 350 °C für 10 h getempert. Es erfolgt keine in-situ-Messung einer Temperung, stattdessen sind in den

Tabelle 6.10: Widerstandsdrift zweier Ni:BN-Proben, zuvor getempert bei 225 °C für 10 h an Luft.

Probe	R-Drift (82 °C)	R_q (30 °C)	TKR	k_L
1	5,6 ppm/h	87,6 k Ω	-415 ppm/K	18,1
2	-36 ppm/h	38,2 k Ω	-389 ppm/K	16,9

bereits dargestellten Parameterreihen in Abschnitt 6.4 die Probeneigenschaften vor und nach der Temperung verglichen.

Eine separate Driftmessung zweier Proben eines Prozesses mit den Sputterleistungen 60 W (Ni) und 200 W (BN) erfolgt über 16 h bei einer Temperatur von 82 °C an Luftatmosphäre, die Widerstandsdrift wird über die letzten 5 h ermittelt. Probeneigenschaften und Driftwerte sind in Tab. 6.10 angegeben. Das Ergebnis zeigt ein uneinheitliches Verhalten der beiden Proben mit einerseits geringer positiver, andererseits mäßiger negativer Drift. Trotz der geringen Messtemperatur sind die Widerstände jedoch nicht stabil.

Eine weitergehende Untersuchung des Probenverhaltens bei hohen Temperaturen erfolgt in Abschnitt 6.11.3 mit einer k-Faktor-Messung im Vakuum.

6.11 Hochtemperaturverhalten und k-Faktor von Cermets im Vakuum

In der Vakuum-Belastungsanlage werden von Raumtemperatur bis etwa 693 K (420 °C) Widerstand und k-Faktor gemessen. Durch eine numerische Ableitung wird zudem der differentielle TKR ($d\rho/dT/\rho_0$) ermittelt. Charakterisiert wird jeweils eine Probe der Materialien Pt:Al₂O₃, Pt:BN und Ni:BN. Dabei werden Pt:Al₂O₃- und Pt:BN-Proben mit hohem k-Faktor charakterisiert. Bei Ni:BN wird eine Probe mit mäßig erhöhtem k-Faktor ausgewählt, die sich dadurch auszeichnet, dass ihr TKR nach der Temperung relativ nah bei null liegt.

6.11.1 Hochtemperaturverhalten Pt:Al₂O₃ im Vakuum

In der HTHV-Anlage werden Widerstand, TKR und k-Faktor einer Pt:Al₂O₃-Schicht bis 400 °C ermittelt. In Abbildung 6.24 sind die Ergebnisse aus der Abkühlkurve dargestellt. Der TKR ist negativ, steigt jedoch mit zunehmender Temperatur. Der k-Faktor liegt innerhalb der Messunsicherheit konstant bei ca. 10. Bei Raumtemperatur ist seine Messunsicherheit recht gering, da die Temperaturgradienten im System sehr klein sind. Die Unsicherheit wird mit zunehmender Temperatur jedoch größer, da das Andrücken der Probe zugleich die Temperatur verändert und die erforderliche Korrekturrechnung eine Fehlerfortpflanzung mit sich bringt.

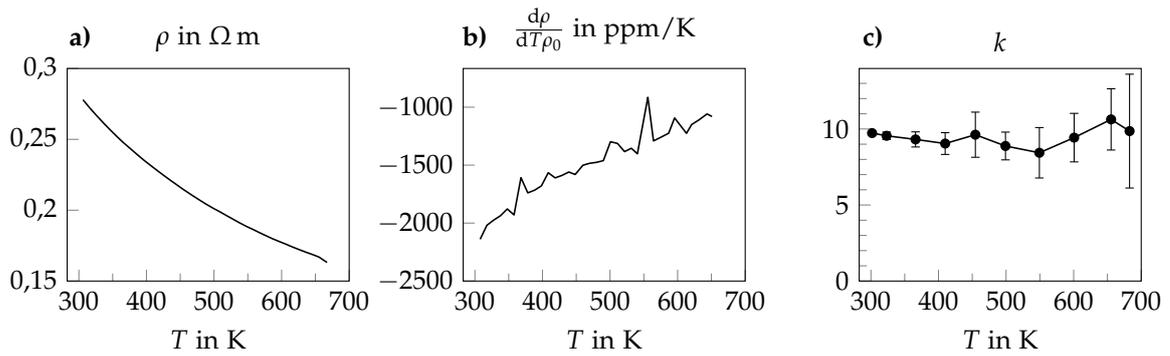


Abbildung 6.24: Im Vakuum gemessene Hochtemperaturverläufe des spezifischen Widerstandes, TKRs und k-Faktors einer Pt:Al₂O₃-Schicht.

6.11.2 Hochtemperaturverhalten Pt:BN im Vakuum

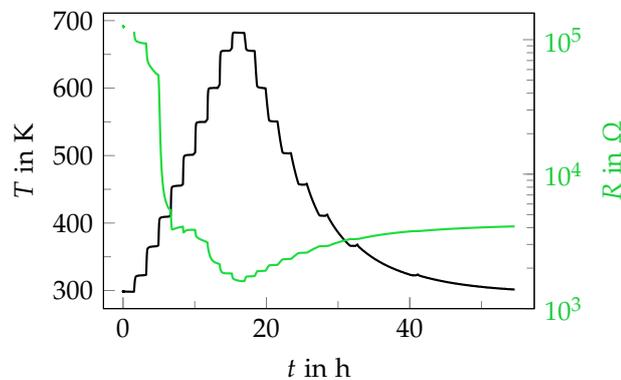


Abbildung 6.25: Zeitverläufe von Temperatur und Widerstand in der Belastungsmessung einer Pt:BN-Schicht, mit zu Beginn evakuierter Messkammer.

Der zeitliche Temperatur- und Widerstandsverlauf einer Pt:BN-Probe im Vakuum ist in Abb. 6.25 gezeigt. In den ersten 1,5 h des Verlaufs wird die Kammer bei Raumtemperatur evakuiert, bis ein Druck von 8×10^{-4} Pa erreicht ist; dann beginnt der erste Heizschritt auf 323 K. Von Beginn an zeigt sich eine erhebliche negative Widerstandsdrift. Mit steigender Temperatur wird die Drift stärker, bis zu ihrem Maximum bei 423 K. Anschließend zeigen sich schwächere Drifteffekte. Beim Abkühlen nach dem Temperaturmaximum ist keine auffällige Drift erkennbar; der Widerstand erscheint nun in jedem Schritt stabil und ändert sich lediglich mit seinem Temperaturkoeffizienten. Nach dem Abkühlen erreicht der Widerstand einen Endwert, der mehr als eine Größenordnung unter dem Wert zu Beginn der Messung liegt.

Den Widerstand über der Temperatur zeigt Abb. 6.26 a). In der Aufheizkurve zeigt sich das je nach Temperaturstufe unterschiedliche starke Absinken der Widerstandswerte, während die Abkühlkurve einen glatten Verlauf aufweist. In b) sind die Verläufe des k-Faktors dargestellt. Die Aufheizseite zeigt einen recht stark sinkenden k-Faktor, der durch die überlagerte Widerstandsdrift beeinflusst ist und daher einen unzuverlässigen Messwert

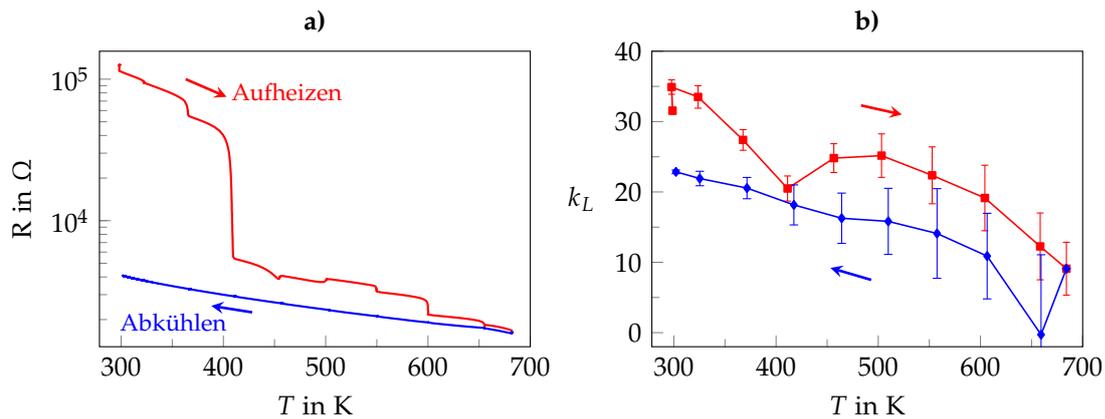


Abbildung 6.26: Erster Messzyklus – unmittelbar nach dem Evakuieren gemessene Hochtemperaturverläufe des spezifischen Widerstandes und k-Faktors einer Pt:BN-Schicht.

darstellt. Die k-Faktor-Messungen der Abkühlseite zeigen einen gleichmäßigeren Verlauf, bei dem der k-Faktor mit fallender Temperatur wächst und bei Raumtemperatur einen Wert von 23 erreicht. Durch die großen Temperaturkoeffizienten besitzen die Messwerte bei hohen Temperaturen große Messunsicherheiten.

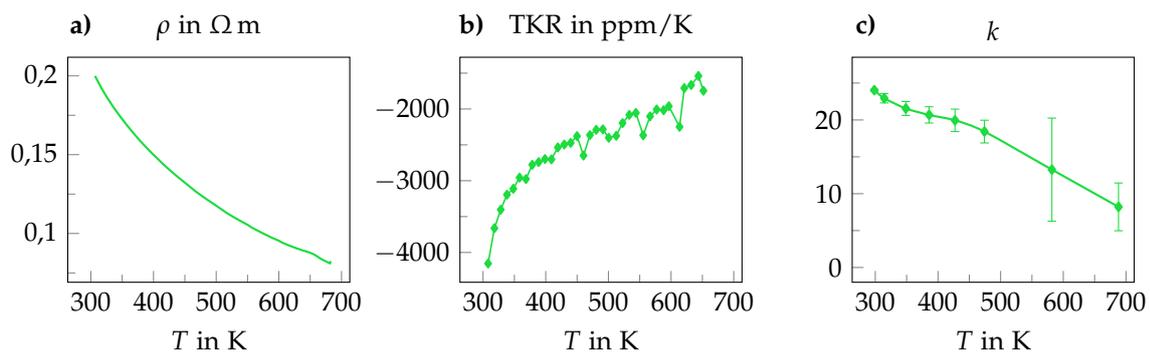


Abbildung 6.27: Zweiter Messzyklus der Hochtemperaturverläufe des spezifischen Widerstandes, TKRs und k-Faktors einer Pt:BN-Schicht, nach dem Ausheizen im Vakuum.

Aufgrund der starken Auffälligkeiten des beschriebenen Messzyklus wird im Anschluss, bei aufrecht erhaltenem Vakuum, ein weiterer identischer Messzyklus ausgeführt. Nun tritt keine auffällige Widerstandsdrift mehr auf; Widerstands- und k-Faktor-Verlauf der Aufheiz- und Abkühlseite stimmen überein. Die Ergebnisse über der Temperatur sind in Abb. 6.27 dargestellt. Der TKR ist negativ, steigt jedoch mit zunehmender Temperatur und ähnelt damit dem Verhalten der Pt:Al₂O₃-Schicht.

Im Anschluss an die Messung wird die Vakuumkammer zügig belüftet und über längere Zeit fortlaufend der Widerstand gemessen. Dabei zeigt sich ein wiederum stark ansteigender Widerstand, der innerhalb der ersten Stunde seinen Wert verfünffacht und insgesamt nach vier Stunden verachtfacht. Ein Plot des Verlaufs ist im Anhang dargestellt.

Eine mögliche Erklärung des starken Einflusses der Gasatmosphäre liefern Zhang et al. [Zha+15], die eine reproduzierbare Einlagerung von Sauerstoff zwischen einer BN-Lage und einer (111)-Platinoberfläche beschreiben. Der Einlagerungsprozess wird durch Temperaturen von 150 bis 200 °C erheblich beschleunigt. Zwischen den beiden Lagen wird auch CO nachgewiesen, daher wird angenommen, dass auch weitere Gase angelagert werden können. In unserer Schicht stellt die Vielzahl von Platin-Nanopartikeln, die von BN umgeben sind, ebenfalls viel Fläche für Gaseinlagerung zwischen den beiden Materialien bereit. Dadurch können sich möglicherweise die dielektrischen Verhältnisse ändern, sodass der Widerstand stark zunimmt.

6.11.3 Hochtemperaturverhalten von Ni:BN im Vakuum

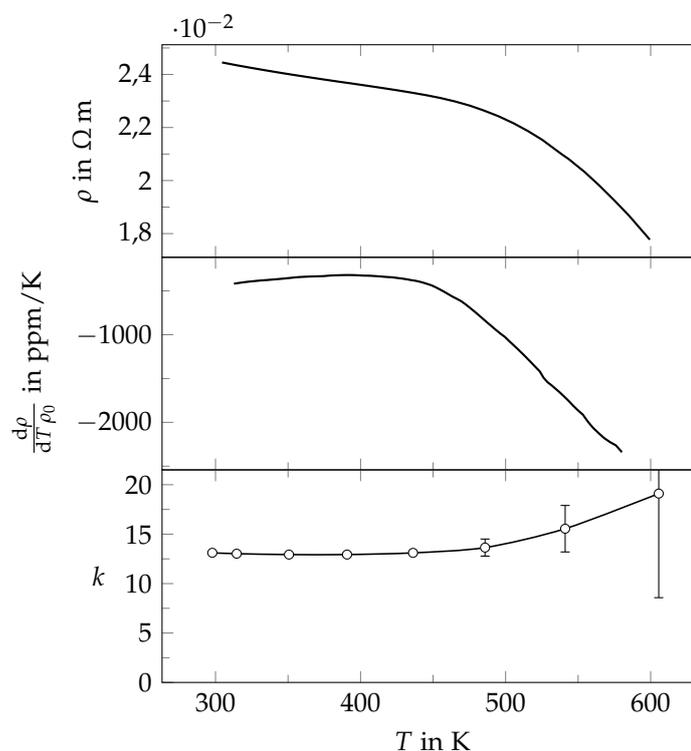


Abbildung 6.28: Hochtemperaturverläufe des spezifischen Widerstandes, TKRs und k-Faktors einer Ni:BN-Schicht.

Das Hochtemperaturverhalten einer ausgewählten Ni:BN-Probe mit einem verglichen mit den anderen Cermetschichten nur leicht negativen TKR von ca. -400 ppm/K wird charakterisiert. Abbildung 6.28 zeigt die Ergebnisse.

Anders als bei den bisherigen Cermetschichten zeigt der TKR ($d\rho/dT$) von 300 K bis 450 K nur wenig Änderung, erst bei höheren Temperaturen fällt er linear auf stärker negative Werte.

Auch der k-Faktor ist von 300 K bis 490 K annähernd konstant. Der Verlauf bei noch höheren Temperaturen lässt sich nicht genau beurteilen, da aufgrund des stark negativen TKR der Fehlereinfluss durch die Temperaturgradienten bei der Belastung so groß wird, dass die k-Faktor-Messung große Messfehler aufweist.

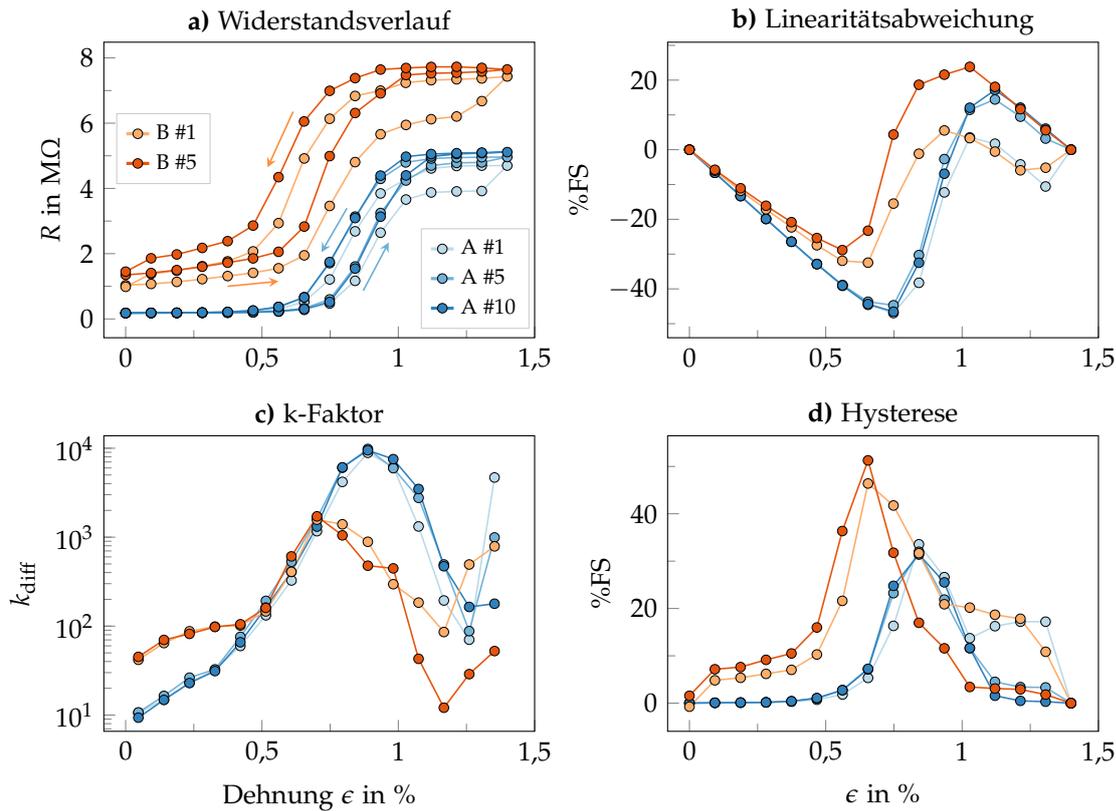


Abbildung 6.29: Verhalten zweier Pt:Al₂O₃-DMS bei höherer Dehnung.

6.12 Cermetts bei höherer Dehnung

Um das Verhalten der Schichten jenseits der geringen Dehnungswerte von 0,025 % in der k-Faktor-Messanlage zu charakterisieren, wird je ein Prozess mit Pt:Al₂O₃ und Pt:BN ausgewählt und Dehnungsmessstreifen mit Interdigitalstruktur und Cermet-Funktionsschicht erzeugt. Diese werden auf den Polycarbonat-Biegebalken aufgeklebt und in Vierpunktbiegeversuchen bis zu Dehnungen von 1,4 % charakterisiert.

Das Verhalten der Referenz-DMS über der Balkenauslenkung wurde in Abschnitt 3.3.4 dargelegt; die Ergebnisse der folgenden Messungen sind auf die jeweils mitgemessenen Dehnungswerte der Referenz bezogen.

6.12.1 Pt:Al₂O₃-DMS bei höherer Dehnung

Die Charakterisierung eines Pt:Al₂O₃-DMS in Abb. 6.29 dargestellt. Der Widerstand verläuft mit steigender Dehnung zunächst flach, dann zunehmend steiler und zeigt schließlich eine Sättigung. Die Signlrückkehr verläuft ebenso, jedoch mit einem großen Hysteresefehler von bis zu 30 %. Aufgrund des nicht annähernd linearen Verlaufes zeigt die Auswertung der Nichtlinearität sehr große Abweichungen und ist nicht aussagekräftig. Der differentielle k-Faktor beginnt bei etwa 10 für den kleinsten Dehnungswert und steigt enorm an, auf etwa 1×10^4 , bevor er wieder auf etwa 1×10^2 zurückgeht.

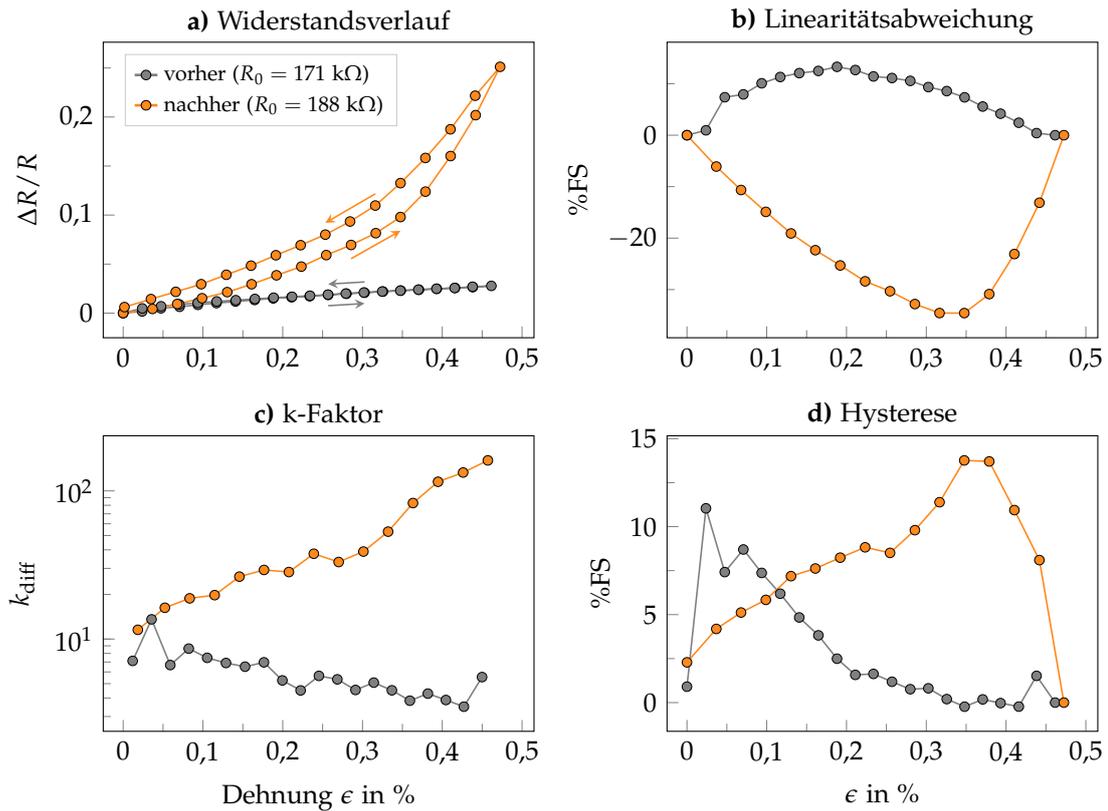


Abbildung 6.30: Verhalten einer Pt:Al₂O₃-DMS in zwei verschiedenen Zuständen bis 0,5% Maximaldehnung; einmal vor und einmal nach den Hochdehnungszyklen (1,4% Dehnung).

Der erste gemessene Zyklus zeigt einen großen irreversiblen Widerstandsanstieg beim Belastungsschritt auf die größte Dehnung. Auch beim fünften Zyklus ist dieser Effekt in schwächerer Ausprägung vorhanden, beim zehnten Zyklus jedoch nicht mehr. Trotz der großen Effekte bei hohen Dehnungen zeigen die Schichten am Ende jedes Zyklus eine gute Nullrückkehr.

Trotz des enormen Widerstandsanstiegs, der vom Verhalten aller anderen untersuchten Schichten abweicht, ist das Verhalten nach Einlaufeffekten in den ersten Zyklen gut reproduzierbar.

Die eben beschriebenen Dehnungszyklen führen zu irreversiblen Änderungen der DMS-Eigenschaften. In Abbildung 6.30 wird das Verhalten bei kleineren Dehnungen bis 0,5% vor und nach den Hochdehnungszyklen gegenübergestellt.

Im Zustand *vorher* ist ein relativ flacher Widerstandsverlauf zu sehen; der k-Faktor beginnt bei etwa 10 und fällt mit der Dehnung auf etwa 4. Die Linearitätsabweichung ist positiv, im Maximum 13% der Spanne. Bei der Rückkehr zeigt sich eine Hysterese von etwa 10% der Spanne.

Das Verhalten im Zustand *nach* den Hochdehnungszyklen ist stark verändert: Die Widerstandskurve steigt mit zunehmender Dehnung immer stärker, der differentielle k-Faktor wächst von ca. 10 bis auf über 100. Die Linearitätsabweichung erreicht mit –30%

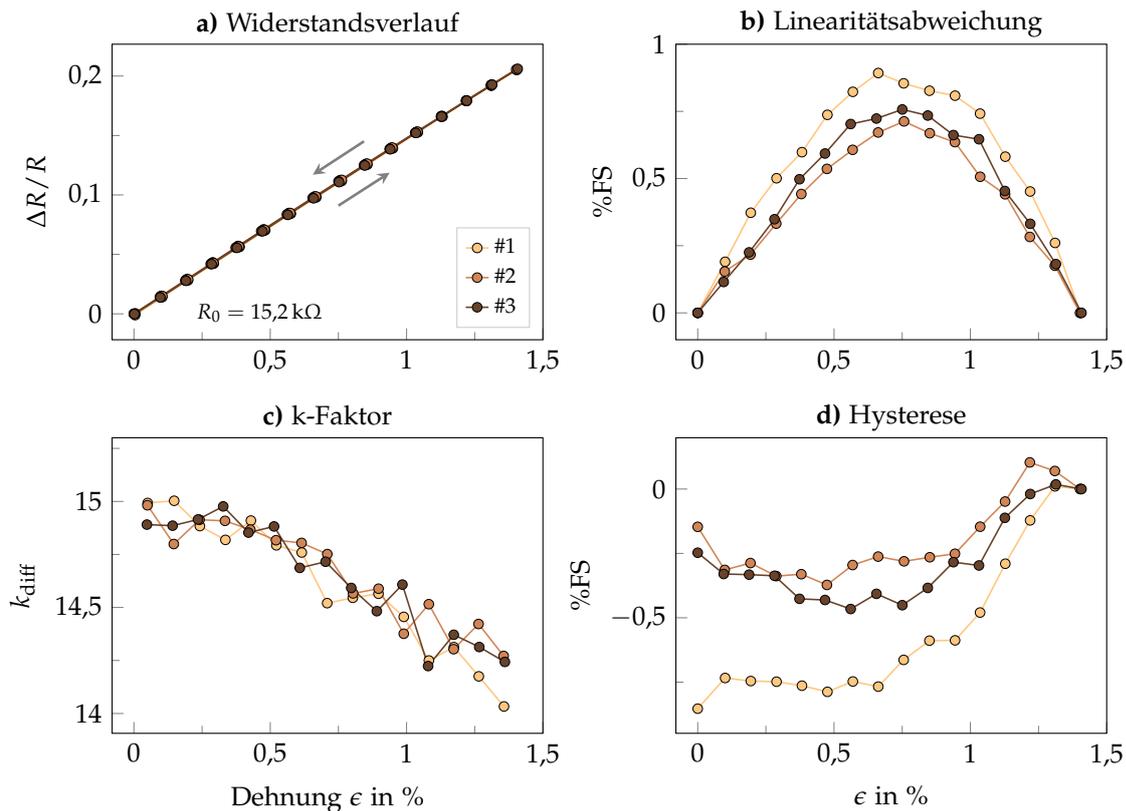


Abbildung 6.31: Verhalten eines Pt:BN-DMS bei höherer Dehnung.

dementsprechend stark negative Werte. Der Hystereseverlauf verändert seine Form, ist in normierter Form – d. h. auf die stark erhöhte Spanne bezogen – jedoch nur wenig gewachsen.

Insgesamt wird deutlich, dass die Pt:Al₂O₃-Schicht infolge der Dehnungsversuche bis 1,4% ihre Charakteristik grundlegend verändert hat. Im folgenden Abschnitt werden zum Vergleich Hochdehnungsversuche einer Pt:BN-Schicht präsentiert, anschließend werden beide Schichten näher analysiert, um das Verhalten zu erklären.

6.12.2 Pt:BN bei höherer Dehnung

Abbildung 6.31 zeigt das Verhalten eines DMS mit Pt:BN-Schicht bei Dehnungen bis 1,4%. Dargestellt sind die Ergebnisse dreier aufeinanderfolgender Messzyklen. Der Widerstandsverlauf ist linear und reproduzierbar. Die k-Faktor-Verläufe der drei Messungen stimmen überein, mit steigender Dehnung fällt der k-Faktor von etwa 15 auf 14,3. Die Linearitätsabweichung ist positiv und erreicht im Maximum Werte um 0,8% der Spanne. In der Hysterese zeigt sich vor allem ein Rückkehrfehler, der im ersten Zyklus noch -0,85% der Spanne erreicht, dann jedoch abnimmt.

Insgesamt zeigt der Pt:BN-DMS ein gut reproduzierbares und lineares Verhalten. Lediglich die kleinen Unterschiede der Zyklen in der Linearitätsabweichung und in Hysterese/Rückkehrfehler deuten auf geringfügige irreversible Änderungen am DMS hin.

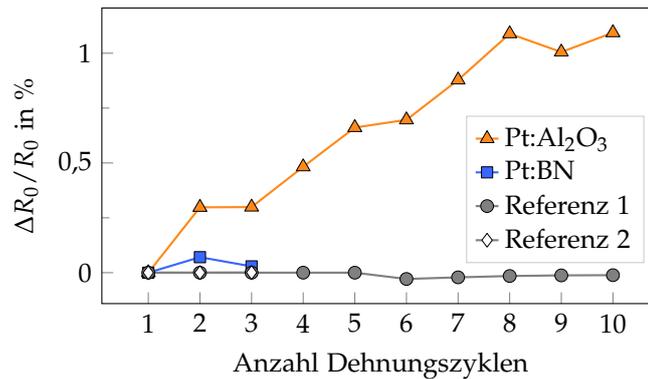


Abbildung 6.32: Verlauf der Grundwiderstände von Pt:BN und Pt:Al₂O₃, sowie der jeweiligen Referenz-DMS nach aufeinanderfolgenden Dehnungszyklen bis 1,4 % Dehnung.

6.12.3 Verlauf der Grundwiderstände

Durch mehrfache hohe Dehnungen werden die Grundwiderstände der DMS, d. h. die Widerstände im unbelasteten Zustand, beeinflusst. Durch Schädigungen wie Risse, die die Leitfähigkeit der Widerstandsstruktur verringern, können sie steigen.

Abbildung 6.32 zeigt den Verlauf verschiedener Grundwiderstände jeweils nach Zyklen von 1,4 % Dehnung. Die Referenz-DMS zeigen geringe Änderungen, die alle betragsmäßig kleiner sind als 0,03 %. Der Pt:BN-DMS erreicht bis 0,07 % Änderung, die sich gegenüber den Referenz-DMS unter anderem durch seine erhöhte Dehnungsempfindlichkeit erklären lässt: Kehrt der Biegebalken nicht vollständig in seine Ausgangslage zurück, führt der höhere k-Faktor zu einer verstärkten Änderung im Widerstand des Pt:BN-DMS. Der Pt:Al₂O₃-DMS hingegen zeigt bereits zu Beginn einen wesentlich größeren Widerstandsanstieg, der mit nahezu jedem Zyklus fortschreitet und im Mittel 0,12 % pro Zyklus beträgt. Sein Verhalten deutet auf eine fortschreitende Schädigung hin, die im folgenden Abschnitt mittels REM-Analysen untersucht wird.

6.12.4 Rissbildung

Als Ursache des steilen Widerstandsanstiegs bei zunehmender Dehnung des Pt:Al₂O₃-DMS kommt zunächst der exponentielle Widerstandsanstieg eines Tunnelmechanismus in Frage. Die ähnliche beschaffene, lediglich mit anderer dielektrischer Keramik erzeugte Pt:BN-Schicht zeigt jedoch keinen Hinweis auf ein vergleichbares Verhalten.

Auffällig ist zudem die Veränderung des Widerstands-Dehnungs-Verhaltens, die der Pt:Al₂O₃-DMS bei wiederholten Dehnungsversuchen zeigt. Eine mögliche Ursache ist die Entstehung von Rissen in der Schicht.

Aus der Literatur [Pru+89] ist für Dickschichtpasten mit Metallpartikeln in einer Glasmatrix bekannt, dass Risse zu scheinbar hohen k-Faktoren führen können. Das anomale Verhalten ist dort anhand von Widerstands-Dehnungs-Kurven nachweisbar.

Zur Aufklärung wird der in Abb. 6.33 dargestellte Aufbau verwendet, der es erlaubt, in-situ gedehnte DMS im REM zu betrachten. Dazu wird der DMS auf einen Streifen

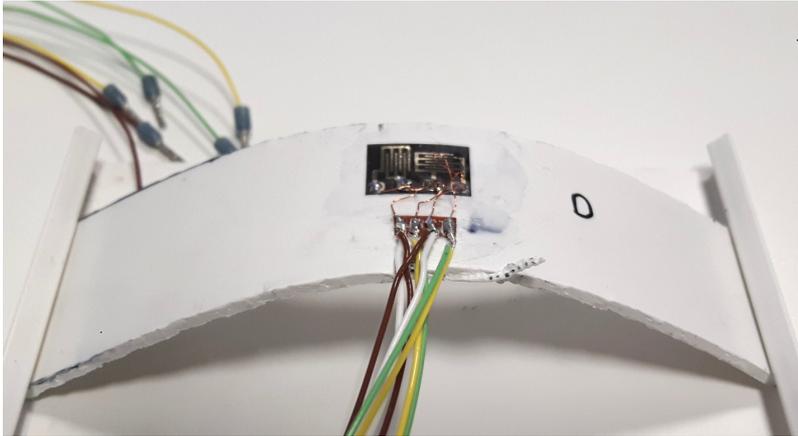


Abbildung 6.33: Aufbau für in-situ-Dehnung der Cermet-DMS im REM.

aus Polyvinylchlorid (PVC) geklebt, der gebogen und in einer Einspannung fixiert wird. Die Länge des Streifens ist so gewählt, dass beim gegebenen Abstand der beidseitigen Einspannung im Zentrum des Streifens gerade eine Dehnung von 1,4% resultiert. Der gesamte Aufbau wird ins REM eingeschleust, sodass die gedehnte Schicht betrachtet werden kann. Anschließend wird der PVC-Streifen entspannt und die ungedehnte Schicht im REM untersucht.

Einen wie beschrieben gedehnten und entspannten Pt:Al₂O₃-DMS zeigt Abbildung 6.34. Im gedehnten Zustand öffnen sich orthogonal zur Dehnungsrichtung geradlinige Risse in der Schicht, die teils mehrere 100 µm lang sind. An einigen Stellen entlang der Risse zeigen sich zudem Schichtablösungen. In der vergrößerten Ansicht wird deutlich, dass die Risse eine Öffnungsbreite von mehreren 100 nm besitzen, sodass kein elektrischer Kontakt mehr vorhanden ist. Für den Ladungstransport sind also große Umwege um die Risse herum erforderlich, die den Widerstand stark steigen lassen. Im ungedehnten Zustand sind die Risse weiterhin in voller Länge sichtbar und von kleinen Aufwölbungen begleitet. Die Detailansichten zeigen, dass die Risskanten offenbar wieder in Kontakt sind und einen Ladungsträgertransport ermöglichen.

Abbildung 6.35 zeigt einen DMS mit Pt:BN-Schicht im gedehnten Zustand. In der Pt:BN-Schicht sind keine Schädigungen sichtbar, die metallische Kontaktschicht zeigt jedoch an einigen Stellen Risse von einigen 10 µm Länge.

Während sich bei Pt:BN das bekannte piezoresistive Verhalten auch bei erhöhter Dehnung kaum verändert zeigt, offenbaren die REM-Ergebnisse der Pt:Al₂O₃-DMS eine Vielzahl von Rissen, die bei hoher Dehnung das Verhalten bestimmen. Nähere Analysen und Funktionsfits zur Erklärung der Messergebnisse sind in Abschnitt 7.1.2 beschrieben.

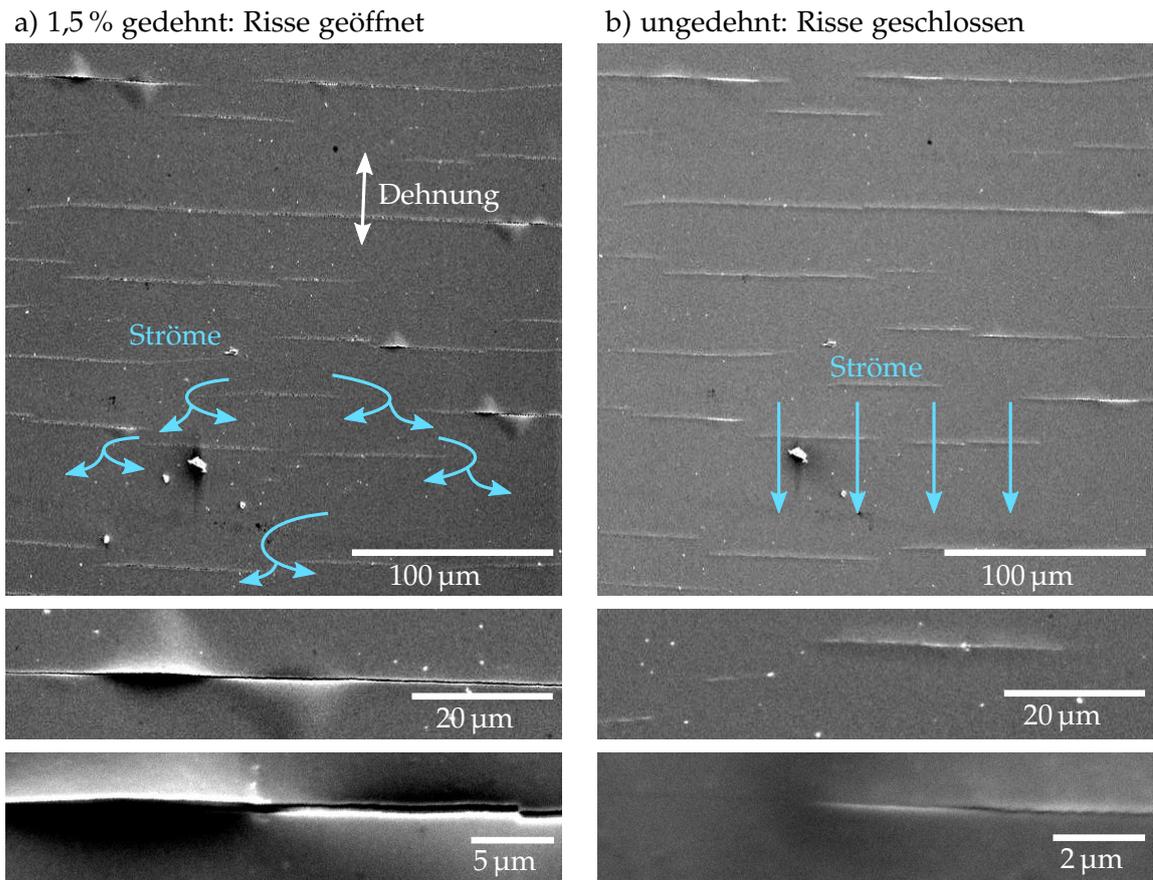


Abbildung 6.34: REM-Aufnahmen der Risse in einer Pt:Al₂O₃-Schicht, a) in situ gedehnt und b) ungedehnt.

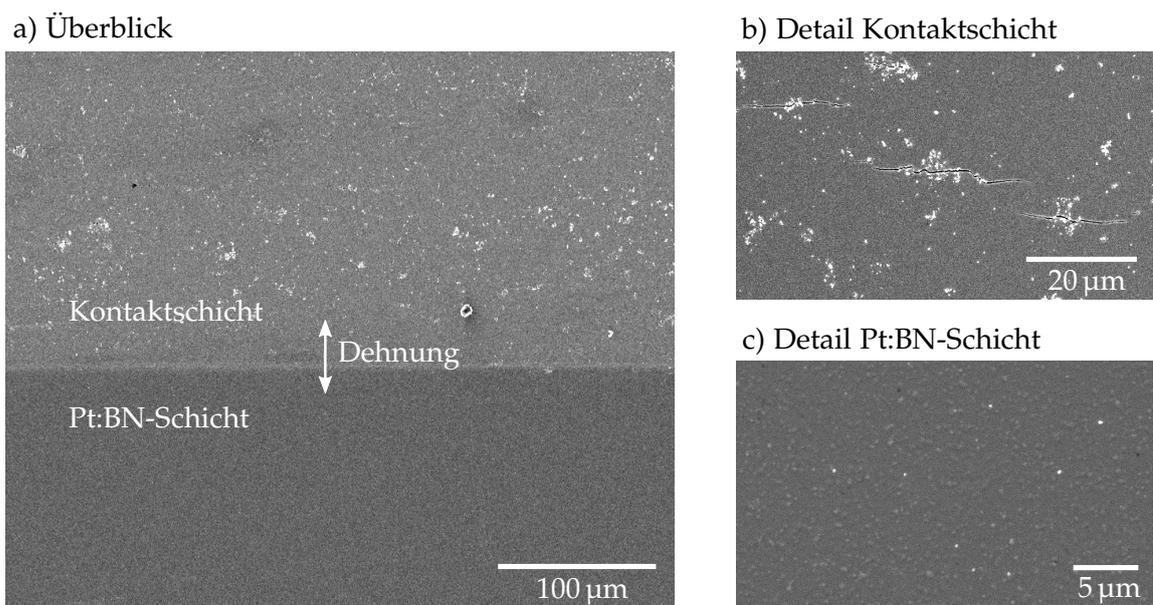


Abbildung 6.35: REM-Aufnahmen einer in situ gedehnten Pt:BN-Schicht.

6.13 Struktur und Zusammensetzung der Cermet-Schichten

Mittels XRD wird die Struktur einiger Pt:Al₂O₃-, Pt:BN- und Ni:BN-Schichten analysiert. Für Pt:Al₂O₃ werden in einer Reihe variierender Prozesstemperatur die Veränderungen der Kristallitgröße und der Schichteigenschaften betrachtet. In TEM-Untersuchungen wird die Gestalt und Anordnung der Pt-Partikel in Pt:Al₂O₃ und Pt:BN analysiert.

6.13.1 XRD

Anhand von Röntgen-Diffraktogrammen wird untersucht, welche kristallinen Phasen in den Schichten vorliegen. Zudem werden aus der Halbwertsbreite der Peaks Abschätzungen der Kristallitgröße vorgenommen.

Temperaturreihe Pt:Al₂O₃

Anhand einer Temperaturreihe aufeinanderfolgender Prozesse gleicher Parameter, bei denen lediglich die Substrattemperatur von 150 bis 400 °C variiert, wird die Veränderung der Schichtstruktur und weiterer Schichteigenschaften analysiert. Dazu werden zunächst Röntgendiffraktogramme betrachtet, dann Messungen von Widerstand, TKR und k-Faktor. Die Prozessparameter sind: 60 W Pt, 240 W Al₂O₃, -60 V Substratbias, 60 min Sputterzeit. Es ergeben sich Schichtdicken um 130 nm, nur die bei 400 °C gesputterte Schicht ist mit 80 nm deutlich dünner.

Die Zusammensetzung der Schichten wird mittels einer EDX-Analyse einer bei 290 °C beschichteten Vergleichsprobe ermittelt: 21 at-% Pt, 34 at-% Al, 45 at-% O. Der O-Anteil des Al₂O₃ ist damit leicht unterstöchiometrisch. Mögliche Ursachen für die Abweichung sind ein Verlust des O nach dem Absputtern vom Al₂O₃-Target, aber auch Messunsicherheiten des EDX.

Es werden XRD-Diffraktogramme angefertigt, deren aufgeweitete Peaks mit Cauchy-Verteilungen gefittet werden. Anhand der Halbwertsbreite wird mittels Scherrer-Gleichung die Kristallitgröße abgeschätzt. Abbildung 6.36 a) zeigt die Diffraktogramme, b) die Kristallitgrößen. Die Diffraktogramme zeigen für alle Temperaturen die Peaks des fcc-Pt-Gitters, die deutlich aufgeweitet sind. Mit steigender Substrattemperatur verändert sich die Texturierung: der (200)-Peak wächst gegenüber dem (111)-Peak. Die in b) dargestellten Kristallitgrößen der ersten vier Peaks unterscheiden sich für jede Probe, der (111)-Peak zeigt meist die höchste Kristallitgröße. Je größer der 2θ-Winkel, desto kleiner ist die zugehörige Kristallitgröße. Die Spanne liegt für die bei 150 °C abgeschiedene Schicht bei 2,3 bis 3,0 nm. Für die nächsthöheren Temperaturen zeigen sich kleine Anstiege der Kristallitgrößen bis zur 320 °C-Schicht mit 2,6 bis 3,3 nm Kristallitgröße. Einzig die 400 °C-Schicht besitzt deutlich größere Kristallite von 3,5 bis 4,8 nm.

In Abbildung 6.37 sind die resultierenden Flächenwiderstände, TKR und k-Faktoren dargestellt. Die Widerstände eines Prozesses schwanken stark, in Übereinstimmung mit den zuvor dargestellten Ergebnissen zur Reproduzierbarkeit. Tendenziell wächst der Flächenwiderstand mit steigender Substrattemperatur bis 265 °C, danach sinkt er

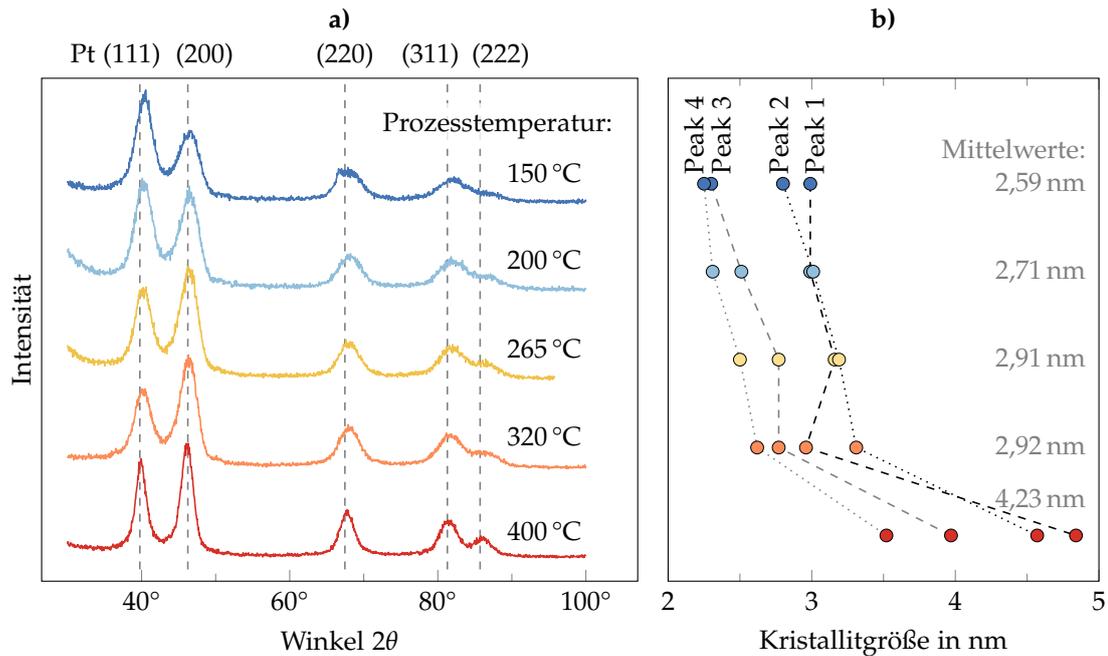


Abbildung 6.36: a) XRD-Diffraktogramme von Pt:Al₂O₃-Schichten der Prozesstemperatur-Reihe, b) anhand der Peakaufweitung ermittelte Kristallitgrößen der ersten vier Peaks (durchnummeriert).

zunächst leicht und bei 400 °C Substrattemperatur dann deutlich. Die TKR sind stark negativ – beginnend bei -5800 ppm/K steigen sie mit der Substrattemperatur bis auf -2300 ppm/K. Sie unterliegen einer geringen relativen Schwankung von wenigen Prozent, die absolut im Bereich von etwa ± 100 ppm/K liegt. Die k-Faktoren liegen bei etwa 7 bis 8 und zeigen keine systematische Entwicklung mit der Substrattemperatur, trotz der teils großen Unterschiede von Widerstand und TKR. Auch die Querempfindlichkeit $k_T/k_L \approx 0,6$ zeigt keine signifikanten Änderungen.

Die Schwankung der TKR-Werte von Proben eines Prozesses bedeutet ein Problem für die Anwendung der Cermet-Schichten in einer Messbrücke: In einer Brückenschaltung

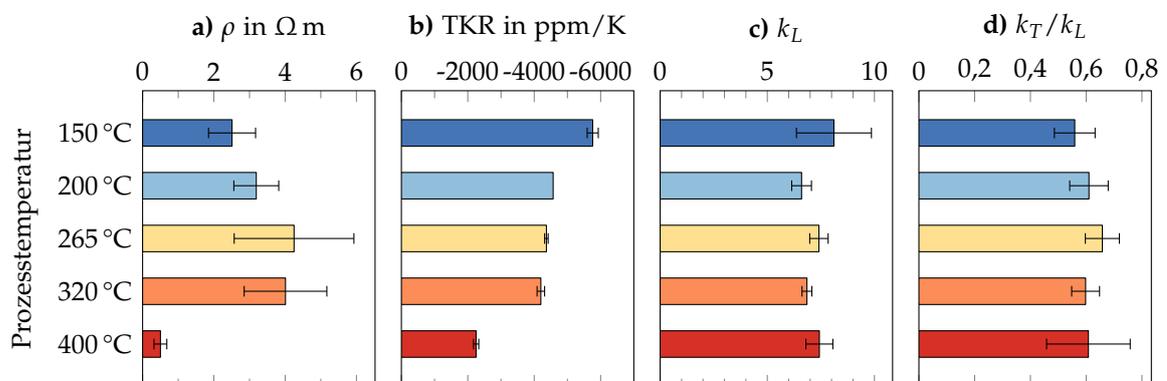


Abbildung 6.37: Widerstand, TKR, k-Faktor und transversale Empfindlichkeit der Pt:Al₂O₃-Schichten der Prozesstemperatur-Reihe.

mit einer TKR-Abweichung dieser Größe ist ein erheblicher Temperaturkoeffizient des Nullpunktes zu erwarten, da bei einer Temperaturänderung die Brücke verstimmt wird. Wird die Brückengleichung (2.27) zugrundegelegt, resultiert für TKR, die um ΔTKR variieren, im ungünstigsten Fall eine Verstimmung von $\Delta U_B/U_0 = \Delta T \cdot \Delta\text{TKR}$. Beispielhaft ergibt sich für $\Delta\text{TKR} = 100 \text{ ppm/K}$ und $\Delta T = 10 \text{ K}$ eine erhebliche Verstimmung von $\Delta U_B/U_0 = 1 \text{ mV V}^{-1}$. Bei einer typischen Signalspanne von 10 mV V^{-1} entspricht der Fehler also 10% der Spanne ist damit um mindestens zwei bis drei Größenordnungen zu hoch.

Pt:BN

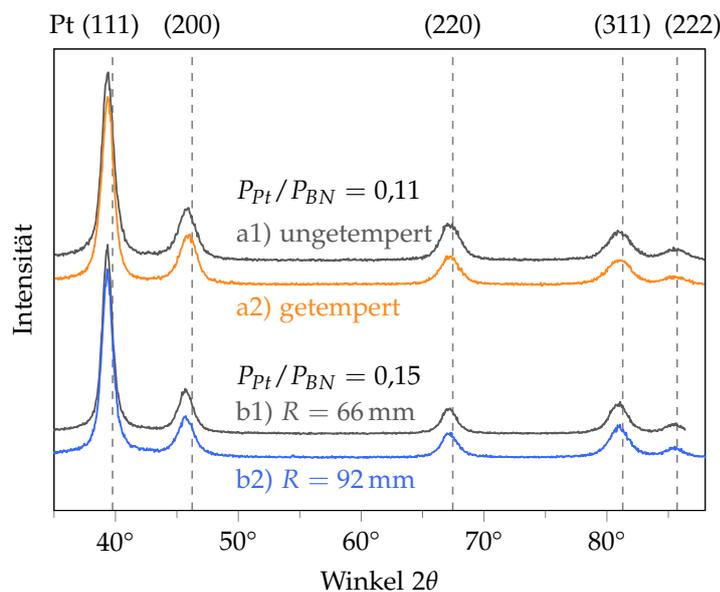


Abbildung 6.38: Röntgendiffraktogramme verschiedener Pt:BN-Schichten. Oben: kleiner Metallgehalt, Vergleich einer Probe im a1) ungetemperten und a2) getemperten Zustand (225 °C, 10 h an Luft). Unten: mittlerer Metallgehalt, Proben b1) und b2) von verschiedenen radialen Positionen des Substrattellers.

XRD-Diffraktogramme von Pt:BN-Schichten zeigt Abb. 6.38. Dargestellt sind eine Schicht geringen Metallgehalts in ungetempertem und getempertem Zustand, a1) und a2), sowie zwei Schichten etwas höheren Metallgehalts von unterschiedlichen Positionen des Substrattellers, b1) und b2). Die vier Diffraktogramme ähneln einander stark. Ebenso wie die Ergebnisse der Pt:Al₂O₃-Schichten zeigen sie deutlich aufgeweitete Peaks des fcc-Pt-Gitters. Die Peaks der Proben b1) und b2) erscheinen gringfügig schärfer als die von a1) und a2). Weder die Temperung von Probe a1) zu a2) noch die veränderte Position von Probe b1) zu b2) hat einen Einfluss auf das Diffraktogramm. Die gemessenen Flächenwiderstände und k-Faktoren sind in Tab. 6.11 angegeben. Die unterschiedliche Position von b1) und b2) verändert demnach den k-Faktor nicht substantiell, den Flächenwiderstand jedoch um annähernd den Faktor 3.

Tabelle 6.11: Eigenschaften der im XRD untersuchten Pt:BN-Proben.

	R_q in $M\Omega$	k_L	Kristallitgrößen in nm			
			(111)	(200)	(220)	(311)
a1)	5,7	22	7,1	4,9	4,6	4,9
a2)	—	—	7,4	5,0	5,2	4,5
b1)	1,3	30	8,9	5,8	6,8	6,1
b2)	3,6	29	8,0	5,8	6,3	5,8

Die anhand der verschiedenen Peaks ermittelten Kristallitgrößen liegen für die Proben a1) und a2) übereinstimmend im Bereich von etwa 4,5 bis 7,5 nm, wobei die Auswertung des (111)-Peaks die höchste Kristallitgröße ergibt. Die Temperung hat demnach kaum einen Einfluss auf die Kristallitgröße. Die Proben b1) und b2) zeigen etwas größere Kristallite von etwa 6 bis 9 nm und unterscheiden sich untereinander kaum. Auch hier ergibt der (111)-Peak den größten Wert.

Ni:BN

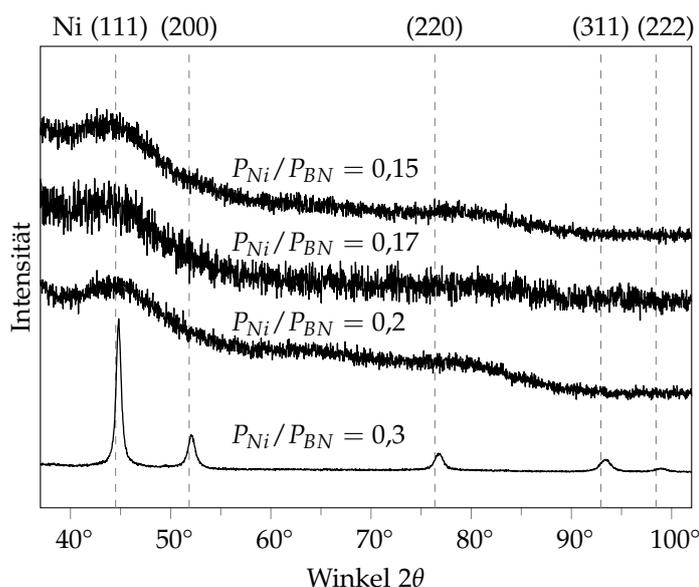


Abbildung 6.39: Röntgendiffraktogramme verschiedener Ni:BN-Schichten.

XRD-Diffraktogramme von Ni:BN-Schichten verschiedenen Metallgehalts sind in Abb. 6.39 dargestellt. Die Schicht mit dem höchsten Metallgehalt zeigt die Peaks des fcc-Ni-Gitters. Ihre Kristallitgrößen liegen bei 11 ± 2 nm, ausgewertet anhand der Halbwertsbreite der fünf Peaks. Die übrigen Schichten weisen eine amorphe Struktur mit sehr stark aufgeweiteten Peaks auf. Nur der (111)-Peak liegt oberhalb des Rauschhintergrundes. Werden anhand dieses Peaks die Kristallitgrößen grob abgeschätzt, ergibt sich für die drei Schichten ein Wert von etwa 0,5 nm. In der Literatur [Abe+75, S. 420] sind für

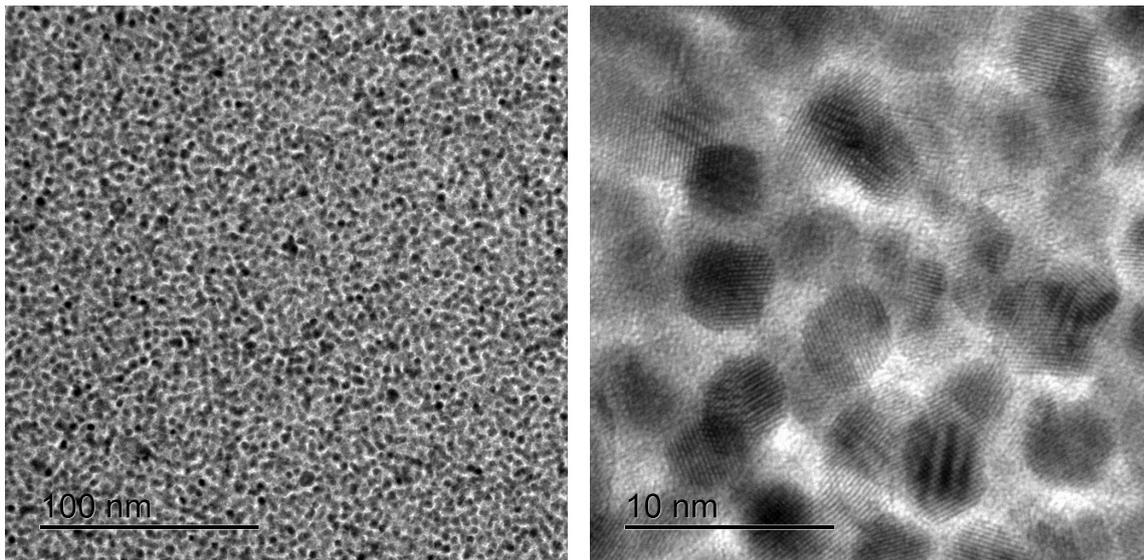


Abbildung 6.40: TEM-Aufnahmen einer ca. 20 nm dünnen Pt:Al₂O₃-Schicht in der Draufsicht ($k = 9,1$, TKR = -1460 ppm/K).

Dünnschichten aus Ni:SiO₂ ebenfalls breite Peaks bei geringem Metallgehalt beschrieben, die jedoch immer noch Kristallitgrößen von einigen Nanometern entsprechen.

6.13.2 TEM

Mittels XRD werden die kristallinen Phasen der Schichten untersucht, und Abschätzungen der Kristallitgrößen unter der Annahme sphärischer Kristallite vorgenommen. Genauere Informationen über die Morphologie liefern TEM-Untersuchungen. Insbesondere ist die Frage von Interesse, ob ein- oder polykristalline Partikel vorliegen und welche Form die Kristallite oder Partikel besitzen. Es werden ausgewählte Pt:Al₂O₃ und Pt:BN-Schichten analysiert. Für die Untersuchungen werden zum einen dünne, elektronentransparente Schichten erzeugt, zum anderen aus Schichten gewöhnlicher Dicke dünne Lamellen präpariert.

Pt:Al₂O₃ Abbildung 6.40 zeigt eine Hellfeld-TEM-Aufnahme einer dünnen Pt:Al₂O₃-Schicht, die auf einer Si₃N₄-Membran abgeschieden ist, in der Draufsicht. Die dunklen Pt-Partikel sind im aufgenommenen Schichtausschnitt gleichmäßig verteilt und liegen dicht aneinander. Sie sind eingebettet in die hell dargestellte Keramik, die die Pt-Partikel voneinander trennt. Die Durchmesser der annähernd kreisförmigen bis leicht elliptischen Partikel liegen bei rund 4 nm. In der hochauflösenden Aufnahme sind die Pt-Netzebenen deutlich erkennbar, und deuten auf einkristalline Partikel hin. Eine genaue Ermittlung der Partikelgrößen ist dadurch erschwert, dass die ungeordneten Partikel einander überdecken. Die Größen werden daher anhand der Fläche der fünf am deutlichsten zu trennenden Partikel abgeschätzt. Aus der Fläche A wird der kreisäquivalente Durchmesser $d = 2 \cdot \sqrt{A/\pi}$ ermittelt. Es ergibt sich ein Mittelwert von 4,2 nm mit einer Standardabweichung von etwa 0,5 nm.

In der Draufsicht der dünnen Schicht ist zu erkennen, dass die Partikel eine annähernd kreisförmige Grundfläche besitzen; die Frage nach ihrer dreidimensionalen Form lässt sich jedoch nicht klären. Daher werden weitere Untersuchungen an einer dickeren Schicht durchgeführt: Wie im Methodenteil (Abschnitt 3.4.3) beschrieben, werden mittels FIB-Lamellenpräparation ein Querschnitt, sowie eine schräge Schnittansicht der Schicht gewonnen. Aus den zwei Ansichten lässt sich auf die räumliche Gestalt der Partikel schließen.

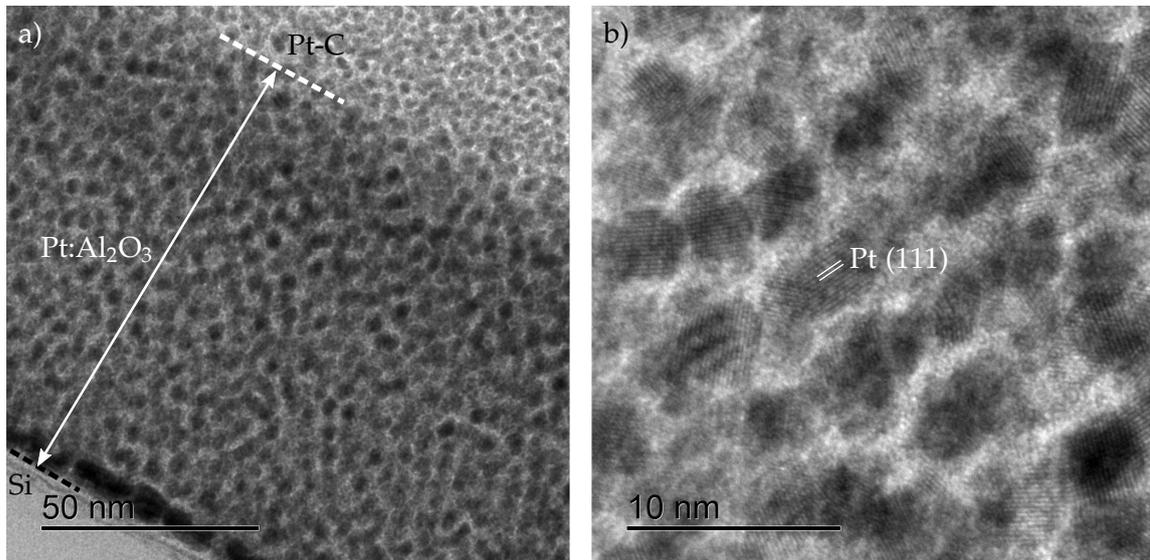


Abbildung 6.41: Querschnittsansicht im TEM einer ca. 100 nm dicken Pt:Al₂O₃-Schicht. a) Übersicht mit Substrat unten links und Pt-C-Schicht oben rechts, b) Detail.

Den Querschnitt einer 100 nm dicken Pt:Al₂O₃-Schicht zeigt Abb. 6.41. Da aufgrund von Problemen in der Prozessführung zu Beginn kurzzeitig nicht vom Keramik-Target gesputtert wurde, hat die Schicht in den unteren 5 nm eine erhöhte Metallkonzentration. Darüber zeigt sich ein gleichmäßiges Bild, das der Draufsicht der dünnen Schicht stark ähnelt: Pt-Partikel sind voneinander separiert in die amorphe Keramik eingebettet. Sie sind mit – leichten Unregelmäßigkeiten – annähernd sphärisch geformt. Die hochauflösende Aufnahme zeigt, dass sie offenbar einkristallin sind. Aufgrund der Dicke der Lamelle liegen jedoch auch hier jeweils mehrere Partikel übereinander.

Die gleiche 100 nm dicke Pt:Al₂O₃-Schicht in einer schräg geschnittenen Ansicht zeigt Abb. 6.42. Durch den schrägen Schnitt erscheint die Schichtdicke größer. Aus dem Verhältnis der sichtbaren Schichtdicken kann der Winkel zwischen den Ansichten errechnet werden: Er beträgt etwa 40°. Die Morphologie der Schicht ist in weiten Teilen die Gleiche wie in der Querschnittsansicht. Lediglich im unteren Bereich mit der beschriebenen höheren Metallkonzentration sind größere Partikel sichtbar. Abgesehen davon sind die Partikelgrößen über die Schichttiefe hinweg gleichbleibend. Die individuellen Kristallite sind in allen Raumrichtungen etwa gleich groß.

Zusammenfassend zeigt sich anhand der Draufsicht der dünnen Schicht, sowie den zwei Schnittansichten der dickeren Schicht, dass in den untersuchten Beschichtungsprozessen

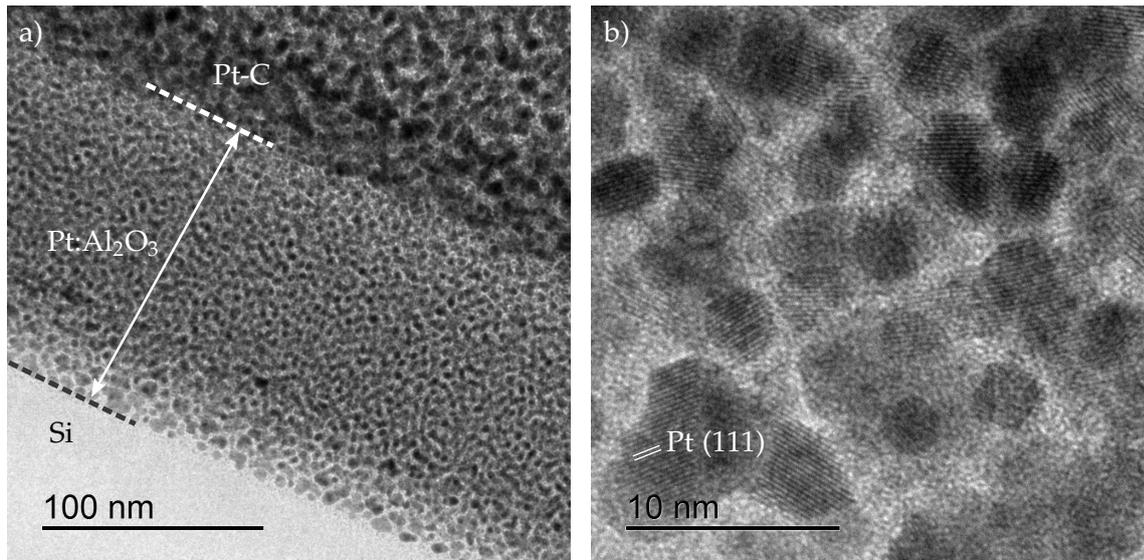


Abbildung 6.42: Schräg geschnittene Ansicht im TEM der 100 nm dicken Pt:Al₂O₃-Schicht (ca. 40° geneigt gegenüber dem Querschnitt). a) Übersicht mit Substrat unten und Pt-C-Schicht oben, b) Detail.

Platinkristallite entstehen, die überwiegend voneinander separiert in amorphe Keramik eingebettet sind. Sie sind annähernd kugelförmig, mit kleineren Unregelmäßigkeiten. Ihr Durchmesser ist unabhängig von der Schichttiefe.

Pt:BN Eine etwa 60 nm dicke Pt:BN-Schicht zeigt Abb. 6.43 im Querschnitt und im schrägen Schnitt. Eine klare Vorzugsrichtung der Partikel ist im Vergleich der beiden Schnitte nicht zu erkennen. Die Morphologie der Partikel ist jedoch vielfältiger als in der Pt:Al₂O₃-Schicht zuvor. Erneut sind sie von amorpher Keramik umgeben, jedoch variieren die Pt-Partikel stark in der Größe: Nahe des Substrats befinden sich kleine, teils kugelförmige, teils unregelmäßig geformte Kristallite von rund 2 nm bis 4 nm Durchmesser. Die Schicht ist über die gesamte Tiefe durchsetzt von diesen kleinen Partikeln, jedoch kommen viele größere Partikel hinzu. Sie erreichen Ausdehnungen bis etwa 20 nm, sind jedoch sehr unregelmäßig geformt, oft langgestreckt. Ein möglicher Grund ist eine höhere Mobilität von Pt-Atomen- und -Kristalliten in der BN-Matrix, die es ermöglicht, dass kleinere Partikel zusammenwachsen.

Insgesamt ähneln die Pt:BN-Schicht und die Pt:Al₂O₃-Schicht einander darin, dass sie nanogranulare Metall-Keramik-Schichten darstellen. Während jedoch die Pt:Al₂O₃-Schicht eine einheitliche Partikelgröße besitzt, finden sich in der Pt:BN-Schicht wesentlich größerer Variationen der Partikelgröße.

6.14 Zusammenfassung Cermets

Es wurden granulare Schichten aus den Metallen Pt, W und Ni mit den Keramiken Al₂O₃, BN und SiC erzeugt. Für jede Materialkombination ergibt sich ein spezifischer

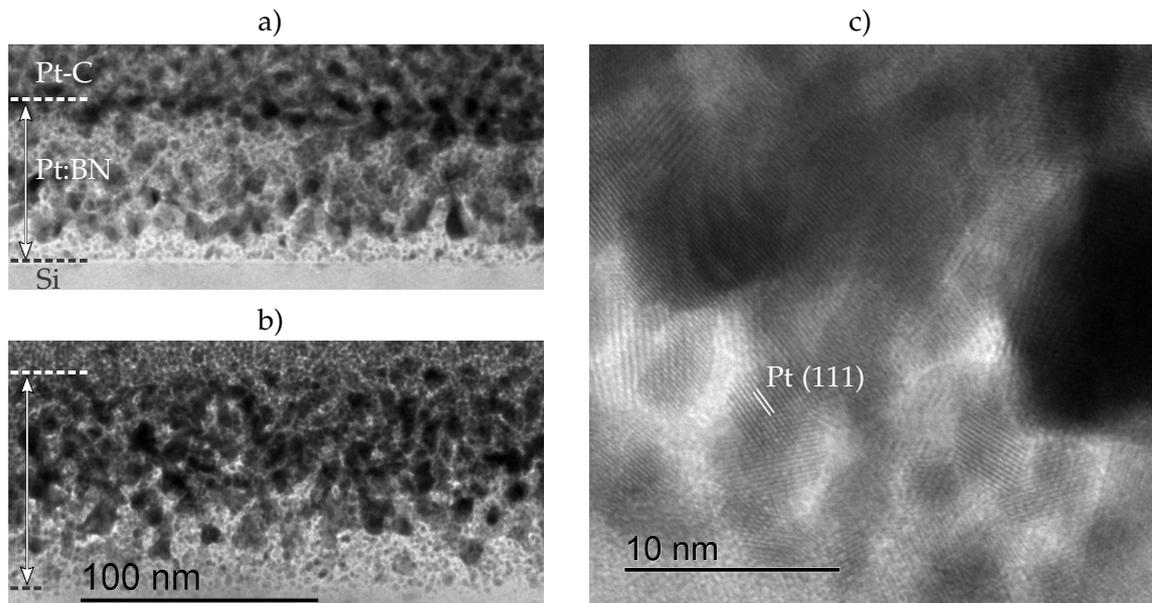


Abbildung 6.43: TEM-Aufnahmen einer 60 nm dicken Pt:BN-Schicht: a) im Querschnitt, b) im schrägen Schnitt, c) Detail des Querschnitts.

Tabelle 6.12: Erreichte k-Faktoren der Cermet-Schichten.

Material	k_{\max}
Pt:Al ₂ O ₃	10
Pt:BN	25
Ni:BN	74
W:Al ₂ O ₃	8
Pt:SiC	2

Maximalwert des k-Faktors, der insbesondere von der enthaltenen Keramikkomponente abhängt. Die höchsten k-Faktoren von bis zu 74 werden für getempertes Ni:BN erreicht. Alle Schichten mit erhöhten k-Faktoren besitzen hohe spezifische Widerstände, die um einige Größenordnungen über denen von Metallschichten liegen. Die typischen Flächenwiderstände liegen bei $1 \times 10^4 \Omega$ und mehr. Die TKR sind überwiegend stark negativ bei mehreren -1000 ppm/K . Mit bestimmten Depositionsparametern, insbesondere durch einen höheren Metallgehalt, lässt sich der TKR auf den Bereich um null einstellen. Die meisten Cermets verlieren dabei jedoch den erhöhten k-Faktor, mit Ausnahme von Ni:BN. Generell ist die Reproduzierbarkeit des Widerstands und des TKR stark eingeschränkt. Schon zwischen mehreren Proben eines Prozesses zeigen sich erhebliche Streuungen.

Tabelle 6.12 zeigt einen Überblick der maximal erreichten k-Faktoren der verschiedenen Schichten.

Die Materialien können durch Temperung bei hohen Temperaturen an Luft eingeschränkt stabilisiert werden. Ihre $R(T)$ -Verläufe entsprechen dem bekannten thermisch aktivierten Verhalten. Die $k(T)$ -Verläufe zeigen, dass die k-Faktoren bei hohen Tempe-

raturen erhalten bleiben; die hohen TKR führen jedoch zu großen Messunsicherheiten, sodass sich der Verlauf nur grob ermitteln lässt.

Bei hohen Dehnungen von 1,4% unterscheiden sich die Materialien abhängig von der Keramik stark. Während das nachgiebige BN ein annähernd lineares Widerstands-Dehnungs-Verhalten aufweist, bildet das starre und spröde Al_2O_3 schnell Risse, die den Widerstandsverlauf dominieren. Das reproduzierbare Öffnen der Risse führt zu stark nichtlinearen Verläufen mit enorm hohen k-Faktoren und großer Hysterese.

Während sich die Röntgendiffraktogramme der verschiedenen Pt-haltigen Schichten ähneln und auf Metallkristallite mit amorpher Keramik hindeuten, zeigt das TEM deutliche Unterschiede auf. Pt: Al_2O_3 enthält separierte, gleichmäßig verteilte Partikel einer einheitlichen Größe von ca. 4 nm. In Pt:BN hingegen sind die Partikelgrößen deutlich variabler und gehen von ca. 3 nm kleinen annähernd sphärischen Partikeln bis hin zu 20 nm großen irregulär geformten Partikeln.

7 Diskussion und Simulation der Cermet-Schichten

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse der Cermet-Schichten diskutiert und in Bezug auf die Literatur eingeordnet.

Auf Grundlage von in der Literatur diskutierten Leitungsmechanismen, die Tunnelübergänge zwischen Metallpartikeln beschreiben, wird eine Modelluntersuchung vorgenommen. Unter Verwendung dieser Formeln für Einzelwiderstände wird untersucht, welche Eigenschaften sich in einem Vielpartikelsystem ergeben, bei dem die Partikel in unterschiedlicher Weise dreidimensional angeordnet sind. Berücksichtigt werden neben den Gleichungen für Tunnelwiderstände auch die mechanischen Eigenschaften der Metallpartikel und der umgebenden Matrix.

7.1 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Die Transportmessungen sind bei den tiefsten Temperaturen durch die geringe Leitfähigkeit begrenzt; je nach Probe ist erst ab 6 K bzw. 20 K ein Wert messbar. Keine der Proben folgt über den kompletten Temperaturbereich einem Leitfähigkeitsverlauf, der proportional ist zu $\exp(-(T_0/T)^p)$ mit $p = 1, 2, 4$ und durch einen durchgehend gleichen Wert von T_0 zu beschreiben ist. Daher lässt sich kein Transportmechanismus eindeutig zuordnen; das Verhalten könnte sowohl durch unterschiedliche Transportmechanismen als auch durch eine Kombination unterschiedlicher Aktivierungsenergien eines Transportmechanismus charakterisiert sein. Beides ist insbesondere bei den Pt:BN-Schichten aufgrund der Kombination stark unterschiedlicher Partikelgrößen möglich. Unter der Annahme eines Arrheniusverhaltens im oberen Temperaturbereich beträgt die Aktivierungsenergien der Pt:Al₂O₃-Probe bei Raumtemperatur 30 meV. Die verschiedenen Pt:BN-Proben liegen hier bei 21 meV ($k = 12$) bis 36 meV ($k = 23$). Damit zeigt die Pt:BN-Probe mit hoher Aktivierungsenergie einen hohen k-Faktor. Dies entspricht den Ergebnissen der Parameterreihen: Ein stärker negativer TKR entspricht einer höheren Aktivierungsenergie bei Raumtemperatur. Für die stark negativen TKR treten die höchsten k-Faktoren auf und oberhalb eines gewissen TKR sinken die Werte des k-Faktors.

In den I-U-Kennlinien zeigt Pt:Al₂O₃ bei niedrigsten Temperaturen oberhalb einer Schwelle der Spannung einen exponentiellen Stromanstieg. Der Stromanstieg in Pt:BN bleibt unterhalb eines exponentiellen Verlaufs.

In der Literatur wird die Veränderung der Leitfähigkeit, bzw. des spezifischen Widerstandes mit der Temperatur vielfach für verschiedene Cermets beschrieben. Beispiele für untersuchte Schichten sind W:Al₂O₃ [APG75], Cr:SiO [SŠ86], Fe:SiO₂ [Aro+99], Ni:SiO₂, Pt:SiO₂ und Au:Al₂O₃[Abe+75].

Die erreichten k -Faktoren reihen sich in die aus der Literatur bekannten Werte gesputterter Cermet-Schichten ein: Pt:SiO₂ erreicht bis 18 [Sch+14], Ni:SiO₂ bis 15 [Uhl+13b]. Cr:SiO liegt bei bis zu 9 [TTO84] und ein Cermet aus Au und nicht näher spezifiziertem Glas erreicht bis zu 65 [Wit72].

Bei besonders hohen Werten des k -Faktors, von denen in der Literatur berichtet wird, ist jedoch der experimentelle Aufbau und die Art der Schicht kritisch zu prüfen. Eigenerwärmung durch den Messstrom ebenso wie mechanische Defekte von Schicht oder Substrat können zu scheinbar großen Dehnungseffekten führen. Schon Prudenziati et al. [Pru+89], die Dickschichten untersuchen, warnen vor Messartefakten durch Schichtdefekte.

Beispielsweise beschreiben Puyoo et al. [Puy+17] mittels ALD abgeschiedene Pt:Al₂O₃-Schichten, die bei Dehnungen bis 0,5 % einen exponentiellen Widerstandsanstieg zeigen und bis zu $k = 70$ erreichen. In einer Folgeuntersuchung [Puy+18] stellt sich jedoch heraus, dass die Schicht offenbar über ihre elastische Grenze hinaus belastet wurde und Rissbildung die Widerstandsänderung bestimmt. Bei noch höheren Dehnungen erreicht der k -Faktor dann Werte von 2×10^4 . Die Schicht ähnelt darin den in Abschnitt 6.12 beschriebenen Pt:Al₂O₃-Schichten bei höheren Dehnungen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass bei hohen k -Faktoren der Messaufbau, die verwendete Dehnung und das charakterisierte Material genau zu betrachten sind. Spröde Keramikmaterialien in der Schicht können elastischen Grenzen von 0,1 % und weniger besitzen. Reproduzierbarkeit und Hysterese der Widerstands-Dehnungs-Verläufe liefern Hinweise darauf, dass Risse in der Schicht die Ergebnisse beeinflussen.

7.1.1 Diskussion der Parameterreihen

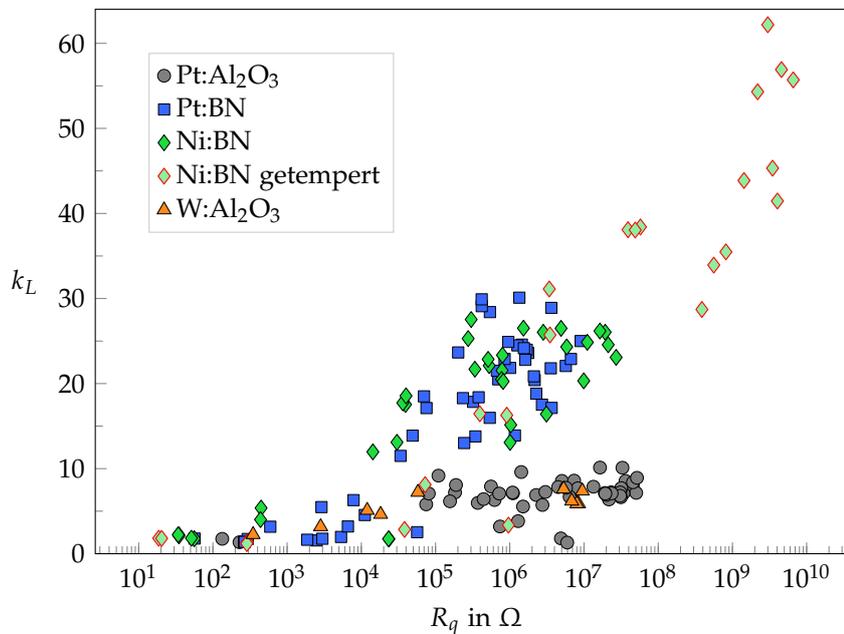


Abbildung 7.1: Überblick über k -Faktor und TKR verschiedener ungetemperter Cermet-Schichten mit allen durchgeführten Parametervariationen.

Die erreichten k -Faktoren und Flächenwiderstände R_q aller charakterisierten Proben sind in Abb. 7.1 zusammengefasst. Die Flächenwiderstände überspannen einen Wertebereich von 8 Größenordnungen. Da alle Schichtdicken innerhalb einer Größenordnung liegen, entsprechen die Beziehungen der Flächenwiderstände annähernd denen der spezifischen Widerstände. Der Bereich von $R_q > 1 \times 10^8 \Omega$ wird ausschließlich durch die getemperten Ni:BN-Schichten erschlossen. Es ist davon auszugehen, dass auch die übrigen Schichten durch weiter verringerte Metallanteile höhere Widerstände erreichen könnten. Experimentell ist dies jedoch dadurch begrenzt, dass die Sputterleistung und damit die Depositionsrate des Metalls nicht beliebig verringert und die der Keramik nicht beliebig erhöht werden kann.

Die niedrigsten k -Faktoren liegen bei rund 2, mit einem Flächenwiderstand zwischen 20 und $2 \times 10^4 \Omega$. Für alle Schichten setzt im Bereich um $1 \times 10^4 \Omega$ (entsprechend ca. $\rho = 1 \times 10^{-3} \Omega \text{ m}$) ein Trend ansteigender k -Faktoren ein. Die beiden Al_2O_3 -basierten Schichten verlaufen ähnlich und erreichen k -Faktoren von maximal 7 bis 10 mit einem flachen Anstieg zu höheren Flächenwiderständen, der aufgrund der Probenstreuung nicht genau angegeben werden kann. Die BN-basierten Schichten zeigen ebenfalls übereinstimmende Verläufe. Ihr k -Faktor steigt mit zunehmendem Flächenwiderstand weiter – deutlich steiler als in den Al_2O_3 -basierten Schichten – und erreicht etwa 30. Die getemperten Ni:BN-Schichten setzen mit noch höheren Flächenwiderstand den k -Faktor-Anstieg fort.

Für den Anstieg der k - R_q -Kennlinie ist offenbar die Wahl der Keramik ausschlaggebend, da die Dehnungsempfindlichkeit der Tunnelwiderstände maßgeblich von ihren dielektrischen und mechanischen Eigenschaften abhängt.

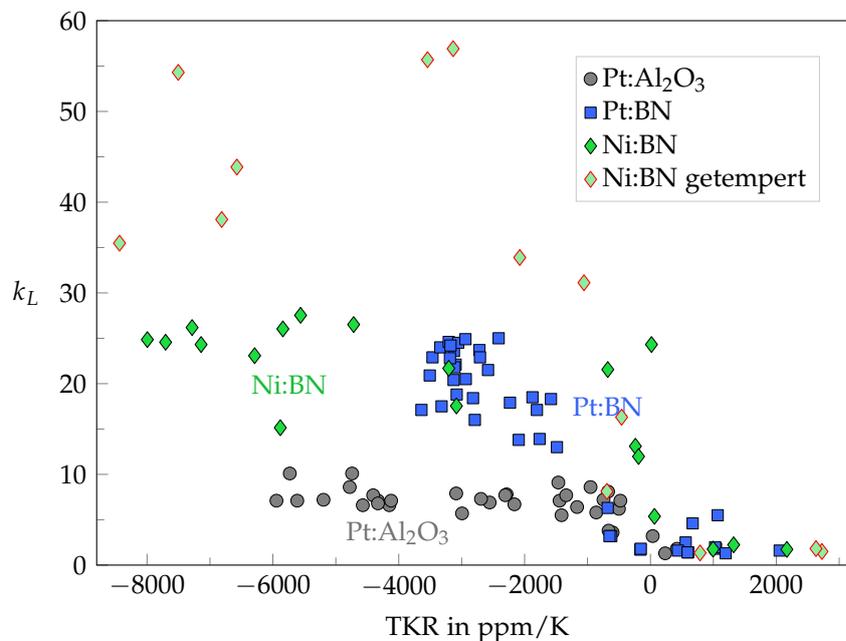


Abbildung 7.2: Überblick über k -Faktor und TKR verschiedener ungetemperteter Cermet-schichten mit allen durchgeführten Parametervariationen.

Ein Überblick über alle erreichten Kombinationen aus k-Faktor und TKR der verschiedenen ungetemperten Cermet-Schichten Pt:Al₂O₃, Pt:BN und Ni:BN ist in Abb. 7.2 dargestellt. Dargestellt sind die Ergebnisse aller vorgenommenen Variationen der Prozessparameter. Auf die Veränderung durch Temperungen wird in anschließenden weitergehenden Untersuchungen der Schichten eingegangen.

Qualitativ gleichen sich die Schichten darin, dass die höchsten k-Faktoren für die stärksten negativen TKR auftreten. Die maximalen k-Faktoren liegen für Pt:Al₂O₃ bei 10, für Pt:BN bei 25, Ni:BN bei 27 und getempertes Ni:BN bei 57. Die am stärksten negativen TKR unterscheiden sich erheblich mit bis zu -8000 ppm/K bei Ni:BN, -6000 ppm/K bei Pt:Al₂O₃ und knapp -4000 ppm/K bei Pt:BN. Diesen Unterschieden können jedoch auch die unterschiedlichen Prozessparameter und erreichten Metallkonzentrationen zugrunde liegen. Die Temperung des Ni:BN führt dazu, dass die k-Faktoren stark zunehmen, jedoch auch große Streuung zeigen. Die TKR bleiben dabei im gleichen Bereich und werden nicht stärker negativ.

Die Proben im Bereich positiver TKR besitzen k-Faktoren von 2, in Ausnahmefällen bis 5. Mit fallendem TKR wird eine Schwelle erreicht, ab welcher der k-Faktor ansteigt. Sie lässt sich jedoch aufgrund der Streuung der Proben nur grob abschätzen. Die im folgenden anhand von Abb. 7.2 abgeschätzte Lage der Schwelle ist materialabhängig:

- Ni:BN: um 0 ppm/K,
- Pt:Al₂O₃: um -500 ppm/K,
- Pt:BN: um -1000 ppm/K.

Dabei zeigen Ni:BN und Pt:Al₂O₃ schmale k-Faktor-Anstiegsbereiche mit darüber hinaus etwa konstant bleibenden k-Faktoren, während bei Pt:BN eine fortschreitende Zunahme zu sehen ist. Als mögliche Erklärung für die unterschiedliche Lage der Schwellen kommen die TKR der Metallkomponenten infrage. Ni besitzt einen wesentlich größeren TKR von 6800 ppm/K gegenüber Pt mit 3900 ppm/K [Smi03, S. 19–2]. Da der TKR der Schicht sich aus dem negativen Einfluss der Tunnelwiderstände und dem positiven Einfluss der Metallpartikel zusammensetzt, führen Metallpartikel mit einem stärker positiven TKR dazu, dass sich der Kurvenverlauf mit der k-Faktor-Schwelle nach rechts verschiebt.

Offenbar bestimmt das Metall mit seinem TKR den Schwellwert des TKR der Nanocermet-Schicht, unterhalb dem der erhöhte k-Faktor einsetzt. Davon hängt ab, ob mit einem auf null eingestellten TKR ein erhöhter k-Faktor erreichbar ist oder nicht. Für den Wert des erhöhten k-Faktors ist hingegen, wie zuvor beschrieben, die Keramik ausschlaggebend.

Literatur mit der benötigten Datendarstellung, um diese vermuteten Einflüsse zu bestätigen oder zu widerlegen, ist in geringem Umfang verfügbar. Tabelle 7.1 fasst die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse und die einiger Schichten aus der Literatur zusammen. Die aufgezählten Cr:SiO-Schichten entsprechen mit einer stark negativen Schwelle trotz eines recht großen TKR von Cr (5900 ppm/K [Smi03, S. 19–2]) nicht dem beschriebenen Trend. Sie besitzen jedoch hohe Cr-Anteile von 55 at-% und liegen mit

Tabelle 7.1: Maximale k-Faktoren, sowie Abschätzungen der TKR-Schwelle TKR_S der erhöhten Dehnungsempfindlichkeit verschiedener Cermet-Dünnschichten.

Schicht	k_{max}	TKR_S in ppm/K	Quelle
Ni:BN	27	0	diese Arbeit
Pt:BN	25	-1000	"
Pt:Al ₂ O ₃	10	-500	"
Pt:SiO ₂	16	-500	[UFS12]
Ni:SiO ₂	11...15	-300...+250	[Uhl+13b; Ren14]
Cr:SiO	9	-1000	[TTO84]

Flächenwiderständen von einigen Kiloohm um mehrere Größenordnungen unter den anderen genannten Schichten, was die Vergleichbarkeit einschränkt.

Die berichteten maximalen k-Faktoren beruhen oft auf einer ausreichenden Zahl von fünf oder mehr Proben. Die Identifikation der TKR-Schwelle, ab welcher der k-Faktor wächst, gestaltet sich schwieriger, da der Anstieg oft sprunghaft erfolgt, die TKR-Werte jedoch in vergleichsweise großen Abständen liegen, sodass die Schwelle mitunter an den Messwerten einer einzelnen Probe festgemacht werden muss. Vor diesem Hintergrund sind die im Folgenden angegebenen Ergebnisse als Hinweise, nicht jedoch gesicherte Ergebnisse zu betrachten.

Transversale Dehnungsempfindlichkeit Die in Abschnitt 6.8 dargestellten gemessenen transversalen k-Faktoren lassen sich durch den linearen Fit $k_T = 0,73k_L$ gut beschreiben. Aus der Literatur gibt es für granulare Dickschichtwiderstände eine umfangreiche Untersuchung von Hrovat [Hro+01], die als Vergleich herangezogen werden kann. Dort werden die k-Faktoren von 19 Proben verschiedener Dickschichtmaterialien gemessen. In einem vergleichbaren linearen Zusammenhang ergibt sich aus den Daten $k_T = 0,82k_L$. Das Verhältnis k_T/k_L der Einzelproben streut überwiegend zwischen 0,7 und 0,9. Ebenso wie bei den hier vorgestellten Cermet-Schichten scheint es ein konstantes Verhältnis der Querempfindlichkeit zu geben, das sich betragsmäßig nur wenig unterscheidet.

7.1.2 Diskussion Pt:BN bei höherer Dehnung

Die gemessenen $R(\epsilon)$ -Verläufe der Pt:BN-DMS sind in guter Näherung linear. Sie verfügen mit einer positiven Linearitätsabweichung von etwa 0,8% über einen kleinen quadratischen Anteil, die Steigung der $R(\epsilon)$ -Kurve nimmt mit steigender Dehnung leicht ab. Der in der Literatur für verschiedene Nanopartikel-Materialien beschriebene exponentielle Zusammenhang ist nicht sichtbar. Als Grund kommt der weiterhin recht kleine Dehnungsbereich infrage. Für eine Einordnung wird ein Fall analysiert, in dem der Widerstand exponentiell mit der Partikelseparation steigt:

$$R(s) = R_0 \exp(s/s_0), \quad (7.1)$$

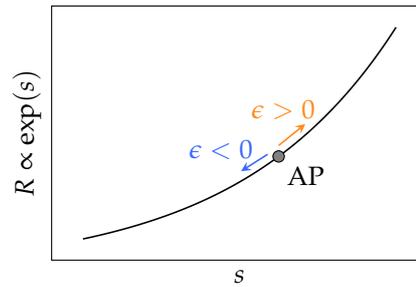


Abbildung 7.3: Beispielhafter exponentieller Widerstands-Partikelabstands-Zusammenhang eines granularen Metalls mit dem normierten Abstand s . Die Lage des Arbeitspunkts AP ist abhängig vom Partikelabstand und weiteren physikalischen Parametern des Systems. Die Steigung an der Stelle des AP bestimmt den k-Faktor; eine Dehnung entspricht einer kleinen Änderung von s um diesen Punkt. Aufgrund der Krümmung der Kurve sind unterschiedliche Linearitätsabweichungen für Dehnung ($\epsilon > 0$) und Stauchung ($\epsilon < 0$) zu erwarten.

mit dem Grundwiderstand R_0 und dem Partikelabstand s , der durch die Dehnung variiert wird. Der Funktionsverlauf ist in Abb. 7.3 dargestellt.

Mit $s = s_0 \cdot (1 + \epsilon)$ und dem differentiellen k-Faktor $k = dR/(d\epsilon \cdot R)$ ergibt sich

$$k = \exp(1 + \epsilon). \quad (7.2)$$

Nun wird abhängig vom k-Faktor der Arbeitspunkt ϵ auf der exponentiellen Kurve gesucht. Ein steilerer Bereich der Kurve entspricht einem höheren k-Faktor. Um den Arbeitspunkt herum erfolgt dann die Dehnung $\Delta\epsilon$ der Schicht. Es gilt

$$\epsilon_{AP}(k) = \ln(k) - 1. \quad (7.3)$$

Mit dem $k = 15$ des Pt:BN ergibt sich $\epsilon_{AP} \approx 1,708$. Bei einer zusätzlichen Dehnung in Höhe von $\Delta\epsilon = 1,5\%$ von diesem Arbeitspunkt wird ein Anstieg des k-Faktors erwartet, auf

$$k_{\text{gedehnt}} = \exp(1 + \epsilon_{AP} + \Delta\epsilon) \approx 15,23. \quad (7.4)$$

In der Dehnungsmessung des Pt:BN wird jedoch eine k-Faktor-Abnahme von 15 auf etwa 14,3 festgestellt. Offenbar überwiegen hier andere, entgegengesetzte Effekte den vergleichsweise kleinen Einfluss den exponentiellen $R(\epsilon)$ -Kurve. So könnte beispielsweise das nicht exakt durch die Referenz-DMS erfasste inhomogene viskoelastische Verhalten des Substrats die Messergebnisse beeinflussen. Auch das mechanische Verhalten der Schicht selbst ist eine mögliche Ursache. Beispielsweise ist aufgrund der stark unterschiedlichen E-Moduln von Platin und Bornitrid eine Dehnungsüberhöhung in der Keramik zu erwarten, die auch den k-Faktor-Verlauf beeinflusst.

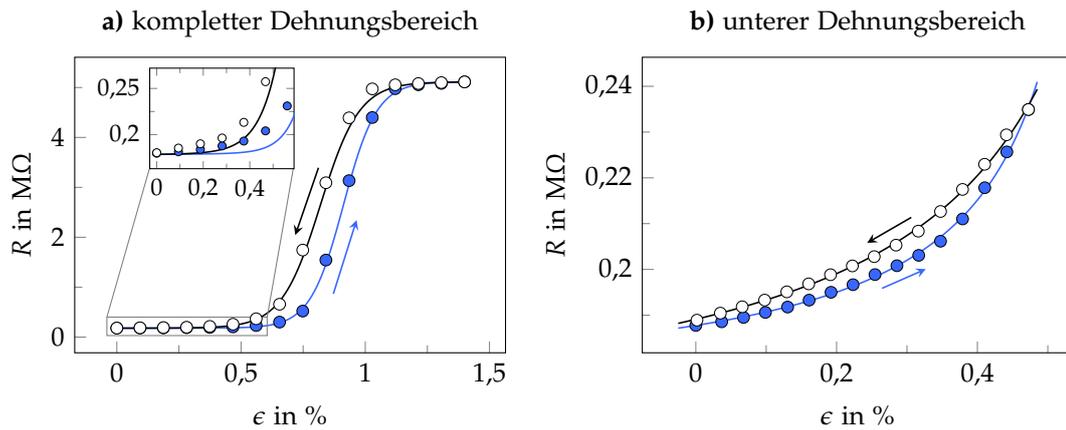


Abbildung 7.4: Dehnungsmessungen an Pt:Al₂O₃, a) bis 1,4 % mit Fits (durchgezogene Linien) nach Gl. (7.6) und b) bis 0,5 % Dehnung mit Fits nach Gl. (7.7). Die Aufwärts- und Abwärtsmessungen sind jeweils separat gefittet.

7.1.3 Diskussion Pt:Al₂O₃ bei höherer Dehnung

Beim Pt:Al₂O₃ zeigen sich durch die zunehmend höheren Dehnungen irreversible Änderungen der Eigenschaften, die auf Rissbildung in der Keramikmatrix zurückzuführen sind. Abbildung 6.30 zeigt Widerstandsverläufe bis 0,5 % Dehnung vor und nach den 1,5 %-Zyklen. Der steiler werdende Verlauf nach der größeren Dehnung wird gefittet: Der Fit nach dem Potenzgesetz von Choi et al. [Cho+17] zeigt eine schlechte Übereinstimmung mit dem gemessenen Verlauf. Bessere Fits ergeben sich mit einem $1/(1-x)$ Verlauf entsprechend einem vereinfachten Rissmodell oder mit einer linearen und exponentiellen Funktion wie bei Puyoo et al. [Puy+17].

Die Fitfunktion für den kompletten Dehnungsbereich ergibt sich aus der Parallelschaltung zweier Widerstände. Der konstante Widerstand R_1 stellt die obere Grenze des Schichtwiderstandes mit vollständig geöffneten Rissen dar, deren Länge von der Vorschädigung abhängt und begrenzt ist. Der zweite Widerstand R_e besitzt einen konstanten und einen exponentiell mit der Dehnung steigenden Anteil:

$$R_e(\epsilon) = R_0 \cdot (1 + a e^{\epsilon/\epsilon_0}). \quad (7.5)$$

Als Funktion für den Gesamtwiderstand ergibt sich damit

$$R(\epsilon) = \frac{R_1 \cdot R_0 \cdot (1 + a e^{\epsilon/\epsilon_0})}{R_1 + R_0 \cdot (1 + a e^{\epsilon/\epsilon_0})}, \quad (7.6)$$

mit den Fitparametern a und ϵ_0 .

Abbildung 7.4 a) zeigt Messpunkte des kompletten Dehnungsbereichs. Für die Kurve zunehmender sowie die abnehmender Dehnung sind jeweils die Funktionsfits dargestellt. In der Gesamtdarstellung ergeben sich damit gute Übereinstimmungen mit den Messpunkten. Wird jedoch der Widerstandsanstieg bei kleinen Dehnungen bis etwa 0,5 % betrachtet (Abb. 7.4 a) Detaildarstellung) zeigen die Fitfunktionen keine gute Überein-

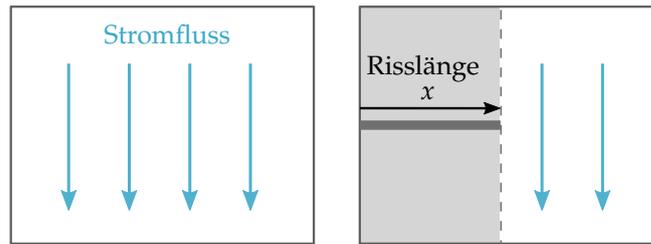


Abbildung 7.5: Schematische Einschnürung des Leitungsquerschnitts durch einen wachsenden Riss.

Tabelle 7.2: Mechanische Eigenschaften der Keramiken nach Literaturwerten für Volumenkörper [Tie94; cer18]. RF-gesputtertes Al_2O_3 kann geringere E-Moduln von 140 bis 200 GPa besitzen [Ros96].

Material	E in GPa	K_{Ic} in $\text{MPa m}^{1/2}$	K_{Ic}/E (in $\text{m}^{1/2}$) $\propto \epsilon_{\text{crit}}$
BN	30	2,6	$8,7 \times 10^{-5}$
Al_2O_3	393	4,5	$1,1 \times 10^{-5}$

stimmung. Daher wird in 7.4 b) in einer separaten Messung mit feinerer ϵ -Auflösung eine Messung im unteren Dehnungsbereich dargestellt. Entsprechend dem in Abb. 7.5 dargestellten vereinfachten Schema der Rissbildung wird mit einer Funktion gefittet, die einen konstanten Anteil und einen Anteil der Form $1/(1-x)$ besitzt:

$$R(\epsilon) = R_a \cdot \left(f + (1-f) \frac{1}{1 - \epsilon/\epsilon_0} \right), \quad (7.7)$$

mit dem ungedehnten Widerstandswert R_a und den Fitparametern f (Anteil des konstanten Widerstands am Gesamtwiderstand) und ϵ_0 . Im Ergebnis lässt sich durch die einfache Fitfunktion sehr gut der Verlauf nachbilden. Die Hysterese lässt sich durch einen geänderten Fitparameter ϵ_0 für die Hin- und Rückkurve nachbilden.

Vergleich mechanischer Eigenschaften der Keramiken Das stark unterschiedliche Verhalten ergibt sich aus den mechanischen Eigenschaften des Al_2O_3 und des BN. In den Schichten liegen beide als amorphe Keramik vor. Die mechanischen Eigenschaften der Keramiken in der Dünnschicht sind nicht bekannt, Mittels der Literaturwerte für Volumenkörper kann jedoch eine Abschätzung erfolgen. Die Bruchzähigkeit K_{Ic} gibt an, bis zu welcher kritischen Spannung σ_{crit} ein Material dem Risswachstum widerstehen kann

$$K_{Ic} = \sigma_{\text{crit}} F \sqrt{\pi a} \quad (7.8)$$

mit dem Geometriefaktor F und der Risslänge $2a$ im Prüfversuch. Mit $\sigma = \epsilon E$ folgt für die kritische Dehnung, bevor ein Riss wächst:

$$\epsilon_{\text{crit}} = \frac{K_{Ic}}{E} \cdot \frac{1}{F \sqrt{\pi a}}. \quad (7.9)$$

Anhand dieser Größe lassen sich die Keramiken vergleichen. Werte sind in Tab. 7.2 angegeben. BN besitzt eine etwas geringere Bruchzähigkeit als Al_2O_3 , aufgrund seines erheblich kleineren E-Moduls ergibt sich dennoch eine wesentlich höhere kritische Dehnung: $\epsilon_{\text{crit,BN}}/\epsilon_{\text{crit,Al}_2\text{O}_3} \approx 8$. Aufgrund dieses Unterschiedes weist Pt: Al_2O_3 nach den Hochdehnungszyklen zahlreiche Risse auf, die den Widerstand stark ansteigen lassen, während Pt:BN, dessen kritische Dehnung offenbar nicht überschritten wird, bis zur vollen Dehnung von 1,4 % lineares Verhalten zeigt.

7.2 Modellierung und Simulation granularer Systeme

Im Folgenden wird der prinzipielle Ablauf des Programms zur Simulation granularer piezoresistiver Materialien beschrieben. Ziel ist es, mit einem vorgegebenen Widerstandsgesetz das Verhalten eines Vielpartikelsystems zu untersuchen.

Die Modellbetrachtung ist semiklassisch: Zur Beschreibung der einzelnen Widerstände zwischen den Partikeln des Kugelsystems werden Gleichungen für Tunnelübergänge genutzt. So wird ein Netzwerk aus Partikeln erzeugt, in dem zwischen den nächsten Nachbarn nach diesen Gleichungen errechnete Übergangswiderstände vorliegen. Die Gesamtauswertung erfolgt dann klassisch mittels Lösungsmethoden für Widerstandsnetzwerke.

Im Ergebnis werden einige Einflüsse des Vielpartikelsystems sichtbar, insbesondere der Einfluss seiner geometrischen Unordnung, die sich von der analytische Gleichung abheben. Auch die mechanischen (elastischen) Eigenschaften werden bei der Dehnung des Systems berücksichtigt. Nicht Teil der Betrachtung sind weitere mögliche physikalische Effekte des Vielpartikelsystems, wie etwa Cotunneling, Hopping-Ereignisse über die nächsten Nachbarn hinaus oder elektrostatische Unordnung.

Teilaufgaben der Simulation sind die Erzeugung von Partikelanordnungen, deren Dehnung sowie die Widerstandsberechnung. Teile der Algorithmen werden detaillierter erläutert.

Berücksichtigt wird für die Simulation der Dehnungsempfindlichkeit das Leitungsregime bei Raumtemperatur. Bei 293 K beträgt die thermische Energie $E = k_B \cdot T \approx 25,2 \text{ meV}$. Die Ladungsenergie $E_C = e^2/2C = e^2/8\pi\epsilon_0\epsilon_r D$ zwischen Metallpartikeln liegt mit beispielhaftem Partikeldurchmesser $D = 4 \text{ nm}$ und $\epsilon_r = 8$ bei $E_C \approx 22,5 \text{ meV}$. Sie ist damit in der gleichen Größenordnung und zu berücksichtigen.

In mehreren Untersuchungen werden die im Grundlagen-Kapitel genannten Widerstandsgleichungen verwendet:

- Das physikalisch hergeleitete Modell nach Gl. (2.12)–(2.15)) im Arrhenius-Regime nach Beloborodov et al. [Bel+07] und Huth [Hut10],
- der empirische Ansatz nach Gl. (2.20) mit abstandsabhängiger Kapazität gemäß Gl. (2.26).

Für das physikalische Modell werden bereits aus der Literatur [Hut10] ermittelte Parameter verwendet, der Fokus liegt auf den Auswirkungen verschiedener Kugelanordnungen

auf das Ergebnis. Mit dem empirischen Ansatz werden verschiedene granulare Systeme untersucht, die an den experimentell ermittelten typischen Geometrien und Eigenschaften der Nanocermet-Schichten orientiert sind. Diskutiert werden die Querempfindlichkeit k_T/k_L , der in der Gesamtmenge der Proben deutlich werdende $k(\rho)$ -Zusammenhang sowie die Einflüsse der Dielektrizitätskonstante und der E-Moduln auf den k-Faktor.

7.2.1 Programmablauf

Die Programme werden in *Python* (3.6) realisiert. Der Ablauf der Simulation, mit welcher der spezifische Widerstand sowie k_L und k_T ermittelt werden, umfasst das Erzeugen von Kugelpackungen und ihre rechnerische Auswertung, die zu den Materialeigenschaften führt. Die Abfolge der Teilschritte ist:

A) Erzeugen von Kugelanordnungen:

1. Kugeldurchmesser nach gewünschter Verteilungsfunktion in einem Volumen $a_x \cdot a_y \cdot a_z$ generieren
2. Kugelpositionen festlegen

B) Auswertung der Kugelanordnungen:

1. Laden einer Kugelpackung (Koordinaten x_i, y_i, z_i , innerer Durchmesser $d_{0,i}$ der Metallkugel, und äußerer Durchmesser $d_{1,i}$ der umgebenden Keramik-Kugelschale)
2. Erzeugung von Kontaktflächen (Elektroden): Es werden zwei zusätzliche flächenhafte Kontaktknoten an $x = 0$ und $x = a_x$ erzeugt, deren Verbindung mit den m am nächsten liegenden Kugeln berücksichtigt wird. m wird aus dem Aspektverhältnis des Volumens und der Kugelanzahl so abgeschätzt, dass es der erwarteten Kugelanzahl an einer Randfläche entspricht.
3. Widerstandsberechnung im ungedehnten sowie longitudinal und transversal gedehnten Zustand:
 - a) Ermittlung der nächsten Nachbarn jeder Kugel und Berechnung des zugehörigen Tunnelwiderstands
 - b) Gesamtwiderstand durch Auswertung des Widerstandsnetzwerks
4. Berechnung der k-Faktoren aus den ungedehnten und gedehnten Gesamtwiderständen

Diese Schritte werden für Kugelpackungen gewünschter Eigenschaften (Partikelgröße, -abstand bzw. Metallgehalt) ausgeführt. Aufgrund der statistischen Schwankung des Ergebnisses bei Kugelanordnungen mit Zufallsanteil wird die Berechnung unter Umständen vielfach wiederholt und das Ergebnis gemittelt. Typische Kugelanzahlen, die verwendet werden, um bei geringen Randeffekten eine akzeptable Rechenzeit zu ermöglichen, sind im Bereich von 6000 bis 10 000.

Details zur Auswertung des Widerstandsnetzwerks, der Dehnung und den Kugelanordnungen sind in den folgenden Abschnitten beschrieben.

7.2.2 Auswertung des Widerstandsnetzwerk

Die erzeugte Kugelanordnung wird als Widerstandsnetzwerk betrachtet. Es werden je nach Anordnung die 6 bis 12 nächsten Nachbarn jeder Kugel berücksichtigt und gemäß des gewählten Widerstandsgesetzes abhängig von der Geometrie und weiteren Parametern Widerstände von Kugel zu Kugel bestimmt. Jede Kugel stellt damit einen Knoten des Netzwerks dar. Die elektrischen Potentiale an den Kontaktflächen werden vorgegeben, sodass sich mit dem Ohmschen Gesetz $\mathbf{u} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{i}$ nach den Kirchhoffschen Regeln ein zu lösendes lineares Gleichungssystem aufstellen lässt. Die Matrix \mathbf{R} wird aus der Liste der Knoten-zu-Knoten-Widerstände erzeugt und ist dünn besetzt. Sie wird daher rechentechnisch als *sparse matrix* gespeichert und das Gleichungssystem mit entsprechenden Methoden¹ speichersparend gelöst.

Dehnung der Anordnung

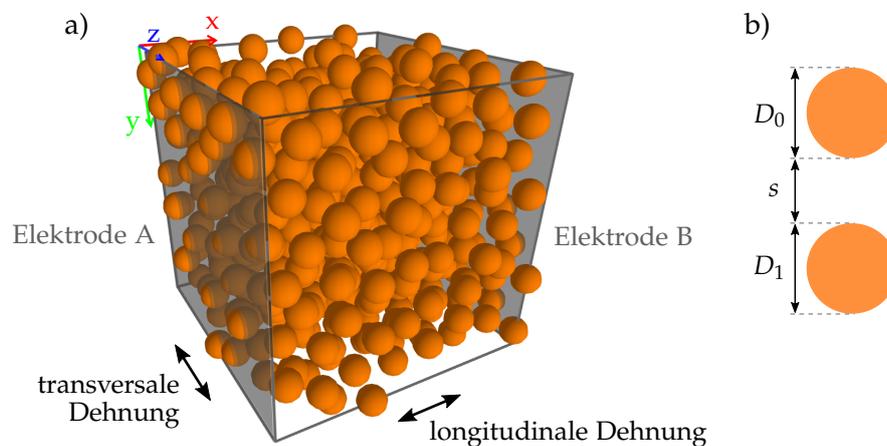


Abbildung 7.6: a) Eine Kugelanordnung mit eingezeichneten Koordinatenachsen, den zwei Elektrodenflächen und Dehnungsrichtungen, b) die geometrischen Größen eines Kugelpaares.

Um k_L und k_T zu ermitteln, wird eine Kugelanordnung wie in Abb. 7.6 a) dargestellt gedehnt und erneut der Gesamtwiderstand ermittelt. Dafür werden die Separationsabstände s der Kugeln entsprechend der Dehnung verändert. Die räumliche Orientierung der Verbindungslinie der Kugeln wird berücksichtigt; ist sie nicht parallel zur Hauptdehnungsrichtung, wird die hier wirkende Dehnung geringer. In Abb. 7.6 b) sind die geometrischen Größen eines Kugelpaares mit den Durchmessern D_i und dem Separationsabstand s bezeichnet. Wird der Abstand benachbarter Kugelmittelpunkte entsprechend der Dehnung verringert, entspricht dies dem Fall, dass das Matrixmaterial in den Zwischenräumen komplett nachgiebig ist. Wird jede Länge (Kugeldurchmesser und Kugelseparation) entsprechend der Dehnung verändert, entspricht dies einem homogenen mechanischen Verhalten.

¹Linearer Gleichungslöser: `scipy.sparse.linalg.spsolve` (<https://docs.scipy.org/doc/scipy-0.14.0/reference/generated/scipy.sparse.linalg.spsolve.html>).

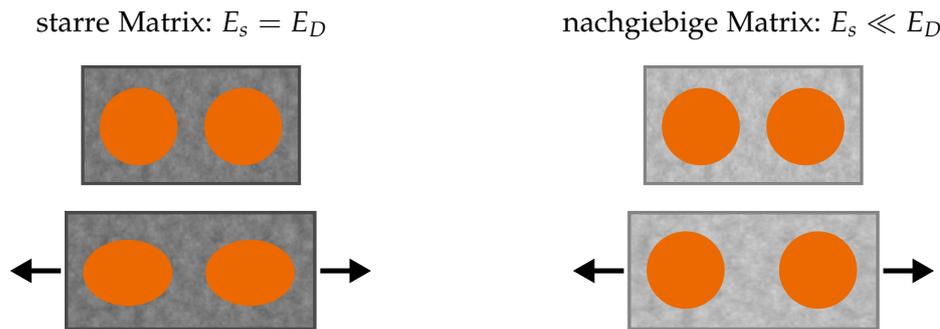


Abbildung 7.7: Unterschiedliches Dehnungsverhalten je nach Verhältnis der E-Moduln von Keramik und Metall. Bei gleicher äußerer Dehnung dehnt sich der Partikelabstand im Fall nachgiebiger Keramik stärker.

Ein genaueres Modell der lokalen Deformation ergibt sich unter Berücksichtigung der E-Moduln E_s der Keramik und E_D des Metalls. Zwei einfache Fälle sind a) ein komplett nachgiebiges Matrixmaterial, das die Dehnung vollständig aufnimmt ($E_s = 0$) oder b) gleiche E-Moduln von Matrix und Metallpartikeln. Im Allgemeinen sind diese Fälle jedoch nicht erfüllt, daher wird die Dehnung mit vorgegebenen E-Moduln beider Materialien ermittelt. Eine schematische Darstellung ohne und mit Dehnungsüberhöhung zeigt Abb. 7.7. Wie Jiang [Jia+15] beschreibt, wirkt sich der Effekt stärker aus, wenn die Partikelgröße größer als der Separationsabstand ist.

Die Separationsabstände s_{ij} der Kugeln werden individuell neu berechnet. Der gedehnte Separationsabstand ergibt sich mit der eingangs in Gl. (2.23) ermittelten Dehnung des Separationsabstandes ϵ_s als

$$s_{\text{gedehnt}} = s \cdot (1 + \epsilon_s), \quad \text{mit } \epsilon_s = \epsilon \cdot \frac{s + D_m}{s + D_m \cdot E_s / E_D}, \quad (7.10)$$

für eine Dehnung ϵ , die gerade in der Verbindungsrichtung der Kugeln verläuft, sowie den Durchmesser $D_m = (D_0 + D_1)/2$, der sich jeweils aus dem halben Durchmesser der beiden beteiligten Kugeln zusammensetzt. Für den Fall $E_s = E_D$ ist die Dehnung homogen, d. h. $\epsilon_s = \epsilon$. Für voneinander abweichende E-Moduln verändert sich ϵ_s und ist zusätzlich von den geometrischen Größen s und D_m abhängig.

Ist $E_s < E_D$, so ist die Dehnung der Metallpartikel kleiner, die des Partikelzwischenraums größer als die globale Dehnung der Schicht. Wegen der gesteigerten Dehnung der Tunnelabstände wird dieser Fall als Dehnungsüberhöhung bezeichnet.

7.2.3 Kugelanordnungen

Um aus dem Widerstandsgesetz für den einfachen Partikel-Partikel-Übergang zum spezifischen Widerstand zu gelangen, ist ein Netzwerk aus einer größeren Zahl von Partikeln erforderlich. Dieses stellt zunächst ein geometrisches Modell der Schicht dar. Dafür werden die Partikel als Kugeln angenommen, die in einer bestimmten Weise arrangiert sind.

Jedes Partikel verfügt daher über vier geometrische Parameter: die Raumkoordinaten x_i , y_i und z_i sowie den Radius r_i . Eine gewünschte Verteilung der Kugelradien lässt sich direkt vorgeben. Für die geometrische Anordnung der Kugelpositionen werden drei Möglichkeiten untersucht:

- Anordnung der Kugeln auf einem festen Gitter, beispielsweise einfach kubisch oder – äquivalent zur dichtesten Kugelpackung – hexagonal. Die Koordinaten sind daher fest definiert, lediglich die Durchmesservariation beeinflusst die Separationsabstände der Kugeln.
- Eine statistische Gleichverteilung der Kugelpositionen im Raum. Die Koordinaten werden im vorgegebenen Intervall zufällig festgelegt.
- Zufällige dichte Kugelpackung. Jede Kugel verfügt über einen inneren, metallischen Durchmesser und einen äußeren Durchmesser als isolierende Hülle. Die Kugeln werden entsprechend ihrer äußeren Durchmesser dicht gepackt.

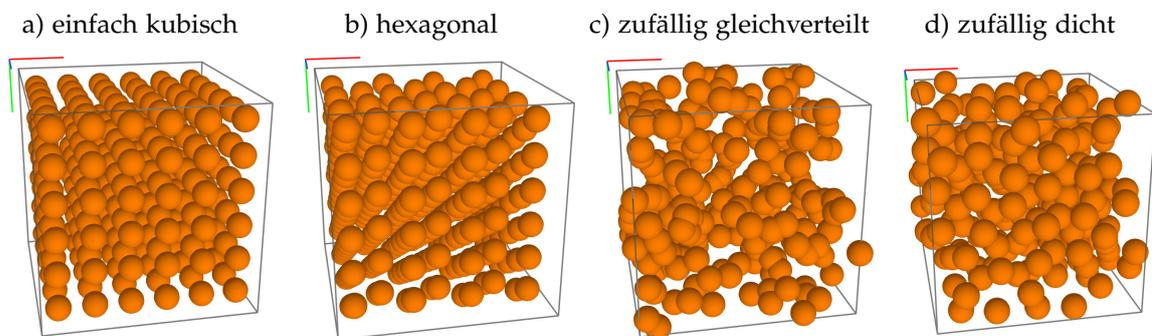


Abbildung 7.8: Verschiedene Kugelpackungen ($n \approx 220$) zur Repräsentation granularer Materialien.

Vier Varianten der Anordnung mit einheitlichen Kugeldurchmessern sind in Abb. 7.8 dargestellt. Die kubische Packung a) und die hexagonal dichteste Packung b) mit einer ABAB-Abfolge sind regulär. In der gleichverteilten zufälligen Packung c) werden die Kugelpositionen im vorgegebenen Volumen zufallsgeneriert, wodurch es zu häufigen Überlappungen einerseits und zu Leerbereichen ohne Kugeln andererseits kommt. Die zufällig dichte Packung d) wird durch einen Kugelpackungsalgorithmus generiert, der die Kugeln in vorgegebenen Abständen so anordnet, dass sie annähernd einen einheitlichen Abstand zu ihren nächsten Nachbarn besitzen. So gibt es keine Überlappungen und keine leer bleibenden Volumenbereiche. Die in manchen Randbereichen sichtbaren Lücken der zufällig dichten Packung erfüllen die periodischen Randbedingungen, denn sie werden durch Kugeln an einer entgegengesetzten Fläche, Kante oder Ecke gefüllt.

Die Anordnungen entsprechen unterschiedlich gut der Morphologie der realen Cermetschichten. In der gleichverteilten zufälligen Variante ergeben sich einerseits Häufungen von Partikeln, andererseits weitgehend leere Teilbereiche, die in TEM-Aufnahmen der Cermets nicht beobachtet werden. Die reguläre Anordnung treten ebensowenig real auf. Die zufällig dichten Kugelpackungen kommen einem Abbild der realen Schicht am

nächsten. Hier lässt sich zudem über die Wahl der äußeren Durchmesser eine Verteilung der Separationsabstände näherungsweise vorgeben und so die Unordnung in der Schichtgeometrie beeinflussen.

Zufällig dichte Kugelpackung Ein in der Literatur beschriebener *force-biased*-Algorithmus für das dichte Packen von Kugeln wird neu implementiert, sodass eine Vielzahl von Kugeln mit gewünschter Durchmesserverteilung und gewünschter Verteilung von Separationsabständen erzeugt werden kann. Details von Programmablauf und Packungsalgorithmus sind im Anhang B beschrieben. Die Kugeln werden mit periodischen Randbedingungen gepackt, um eine pseudo-unendliche Anordnung zu erhalten: Für die Umsetzung werden für alle Kugeln nahe der Randflächen periodische Kopien erzeugt, beispielsweise für eine Kugel nahe der y - z -Fläche mit $x_i + 1 = x_i + a_x$. So können Randeffekte minimiert werden. Um den Algorithmus zu verifizieren, werden monodisperse Kugelanordnungen erzeugt. Diese sollten für eine zufällige dichte Packung einen Volumenanteil von ca. 64 % des Probenvolumens erreichen [JN92]. Es gibt verschiedene reguläre Packungen, die noch höhere Packungsdichten erreichen, bis zu maximal ca. 74 % im Falle der kubisch-flächenzentrierten oder der hexagonal dichtesten Packung (ebd.). Geeignet abgestimmte Packungsalgorithmen sind in der Lage, eine zufällige Packung bei ausreichender Iterationszahl so weit zu verdichten, dass reguläre Packungen auftreten. Für die vorliegende Untersuchung ist das nicht von Interesse. Der verwendete Algorithmus erreicht zuverlässig etwa 63,3 bis 63,6 % Packungsdichte und damit den gewünschten Bereich der zufälligen dichten Packung.

7.2.4 Ergebnisse zufällig dichter Kugelpackungen

Für die Schichtsimulation sind vor allem Kugelpackungen von Interesse, bei denen die Durchmesser entsprechend einer vorgegeben Häufigkeitsverteilung variieren. Ebenso sollen die Separationsabstände variieren. Dafür wird wie bereits beschrieben für jede Kugel ein innerer sowie ein äußerer Durchmesser entsprechend der gewünschten Verteilung zufallsgeneriert. Der innere Durchmesser D_p entspricht der Metallpartikelgröße, der äußere D_a stellt die umgebende Keramik dar. Der Separationsabstand zweier ideal dicht gepackter Kugeln i und j ist damit

$$s_{ij,\text{ideal}} = \frac{D_{a,i} - D_{p,i}}{2} + \frac{D_{a,j} - D_{p,j}}{2}. \quad (7.11)$$

In einer tatsächlichen Kugelpackung sind zwei benachbarte Kugeln nicht immer direkt in Kontakt, da die Koordinationszahl von Kugeln häufig kleiner als 12 ist. Daher wird hier anhand der inneren Durchmesser und den Ortsvektoren (Positionen der Mittelpunkte) \mathbf{r}_i der beiden Kontaktpartner der Separationsabstand s_{ij} ermittelt:

$$s_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| - D_{p,i}/2 - D_{p,j}/2. \quad (7.12)$$

Es gilt $s_{ij} \geq s_{ij,ideal}$. Gleichheit wird für eine dichteste Packung monodisperser Kugeln erreicht. Für die hier verwendeten zufälligen Packungen werden die Separationsabstände im gepackten System gegenüber der Vorgabe zu größeren Werten verschoben sein. In

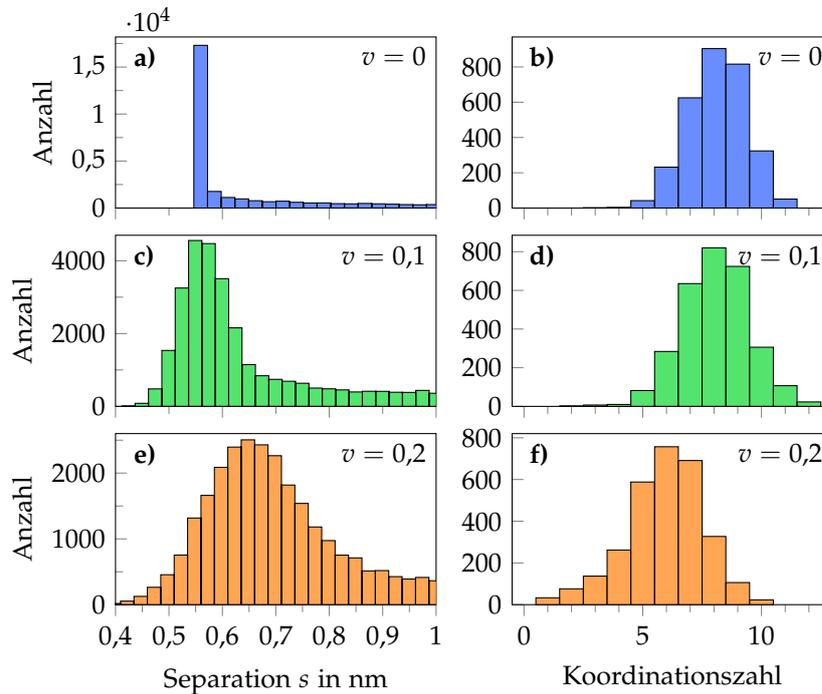


Abbildung 7.9: Ergebnisanalyse von Kugelpackungen ($n = 3000$) mit verschieden großen relativen Standardabweichungen $v = \sigma_s/\bar{s}$ des Separationsabstandes. Links: Verteilung der Separationsabstände zwischen benachbarten Kugeln unter Berücksichtigung der jeweils 12 nächsten Nachbarn, bei Vorgabe des Mittelwerts $\bar{s} = 0,534$ nm. Rechts: Koordinationszahl der Kugeln, d. h. die Zahl dicht gepackter Nachbarn, mit einer Toleranz von 3%.

Abb. 7.9 sind Analysen dreier Kugelpackungen dargestellt. Sie besitzen unterschiedlich stark variierende Separationsabstände. Generell gilt, dass eine bestimmte Anzahl nächster Nachbarn, die dicht gepackt werden konnten, der vorgegebenen Verteilung der Separationsabstände entspricht. Währenddessen werden weitere Nachbarn, die nicht ideal in Kontakt gepackt werden konnten, einen größeren Separationsabstand besitzen. Mit zunehmender relativer Standardabweichung der Abstände nimmt der Abstand benachbarter Kugeln zu, die Verteilung verschiebt sich zu größeren Werten.

Mit den bereitgestellten Methoden zur Erzeugung von Kugelpackungen werden nun Analysen von Widerständen und k-Faktoren vorgenommen. Die in den Ergebnissen dargestellten Fehlerbalken entsprechen einem Vertrauensintervall von 95%.

7.3 Vergleich von Kugelanordnungen mit physikalischer Widerstandsgleichung

Auf Grundlage der Beschreibungen der Tunnelwiderstände und k-Faktoren granularer Metalle mit den in [Hut10] ausgewerteten experimentellen Daten einer Nanopartikel-Schicht von Tran et al. [Tra+05] werden einige Simulationsbeispiele berechnet. Dafür wird das Rechenbeispiel mit der Darstellung von $k(g)$ im Arrheniusregime ausgewählt. Die Simulation wird auf dieses Beispiel angewandt. Dafür wird g gemäß Gl. (2.15) mittels des Separationsabstandes s ausgedrückt. Untersucht wird, wie sich die Anwendung der Gleichungen auf Vielpartikelsysteme auswirken. Dafür werden verschiedene Partikelanordnungen untersucht.

7.3.1 Analyse verschiedener Kugelanordnungen

Die in Abb. 7.8 gezeigten vier Varianten der Kugelanordnung werden implementiert. Entsprechend dem beschriebenen Simulationsprogramm werden mit den Gleichungen (2.12)–(2.15) und den Parametern aus [Hut10] die k-Faktor-Verläufe ermittelt.

Von Interesse ist neben dem Zusammenhang von Widerstandsgesetz, Geometrie und k_L auch die Querempfindlichkeit k_T/k_L .

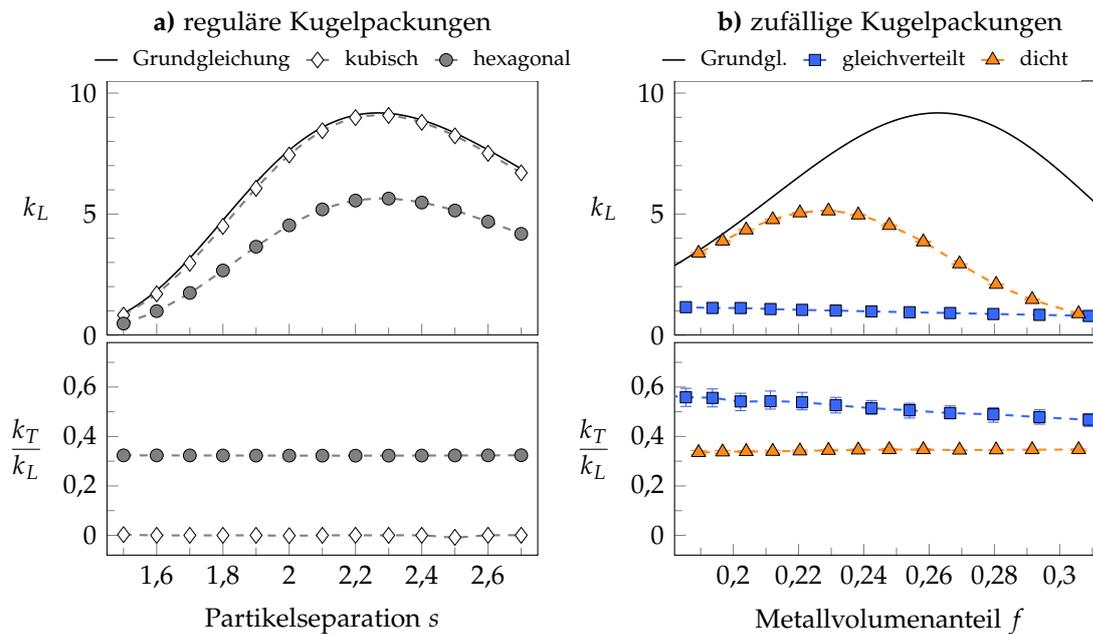


Abbildung 7.10: Verläufe der k_L der Grundgleichung und verschiedener monodisperser Kugelpackungen, a) für eine einfach kubische und eine hexagonale Packung (ABAB), aufgetragen über dem nominellen Separationsabstand s , sowie b) für eine gleichverteilt zufällige und eine zufällig dichte Packung, aufgetragen über dem Volumenanteil f . Die Querempfindlichkeit ist jeweils unten dargestellt.

Ergebnisse der k_L und der Querempfindlichkeit in Abhängigkeit von s sind in Abb. 7.10 dargestellt. In a) sind zwei reguläre Kugelpackung mit der Grundgleichung verglichen.

Das Ergebnis der einfach kubischen Anordnung entspricht gerade der Grundgleichung, da die kubische Anordnung lediglich aus einer Vielzahl von gleichartigen Tunnelwiderständen besteht. Ihre Querempfindlichkeit k_T/k_L liegt daher bei null. Die hexagonale Packung zeigt reduzierte Werte für k_L und eine Querempfindlichkeit von etwa $1/3$. Die Kugelpackung ist so orientiert, dass der globale Stromfluss entlang der in Abb. 7.8 dargestellten roten x-Achse verläuft. Daher gibt es keine ausschließlich in x-Richtung verlaufenden Verbindungen zweier Kugeln, sondern stets Anteile in y- und z-Richtung. Diese führen zugleich zu einer reduzierten longitudinalen wie auch einer erhöhten transversalen Dehnungsempfindlichkeit. Je nach Orientierung besitzt die hexagonale Packung unterschiedliche Querempfindlichkeiten, diese Fälle werden hier jedoch nicht betrachtet.

In Abb. 7.10 b) sind die Eigenschaften zufälliger Kugelanordnungen verglichen und über dem Metall-Volumenanteil f aufgetragen. Die gleichverteilte zufällige Anordnung von Kugeln im Probenvolumen führt dazu, dass k_L nur noch bei ca. 1 liegt und sich kaum mit f ändert. Ursache ist, dass in der unregelmäßigen Kugelanordnung die auftretenden Tunnelabstände sehr weit streuen und weit vom Optimum mit hohem k-Faktor entfernt sind. Die Querempfindlichkeit ist mit 0,5 bis 0,6 vergleichsweise groß. Die zufällig dicht gepackte Kugelanordnung ist mit den zuvor dargestellten Kugelpackungsalgorithmen erzeugt, sodass die Kugeln zufällig angeordnet sind, dabei jedoch einen einheitlichen Separationsabstand aufweisen. Wie zuvor dargestellt, besitzt sie gegenüber der dichtesten Kugelpackungen eine reduzierte Zahl nächster Nachbarn und einen Anteil höherer Separationsabstände. Das maximale k_L ist gegenüber der Grundgleichung reduziert, da zum einen wie bei der hexagonalen Packung Tunnelströme nicht ausschließlich in x-Richtung verlaufen und zum anderen zu den dicht gepackten Nachbarkugeln weitere mit größerem Abstand hinzukommen, die Beiträge zu kleineren k-Faktoren einbringen. Die zufällig dicht gepackten Kugeln besitzen eine Querempfindlichkeit von etwa $1/3$, ebenso wie die hexagonale Packung. Die hier nicht dargestellten spezifischen Widerstände variieren für den betrachteten Parameterbereich um ein bis knapp zwei Größenordnungen.

7.3.2 Zufällig dichte Packung mit Unordnung

Die im TEM beobachtete Geometrie der Pt:Al₂O₃-Schichten besteht aus annähernd kugelförmigen Partikeln, die durch Keramikbereiche voneinander getrennt sind. Die Anordnung ist gleichmäßig, mit wenig variierenden Partikelgrößen und Separationsabständen. Diesem Bild kommt die zuvor gezeigte zufällig dichte Packung am nächsten. Daher wird auf ihrer Grundlage untersucht, wie sich die Variation der Kugeldurchmesser und der Separationsabstände auf die $k(s)$ -Zusammenhänge auswirkt. Dazu wird die gleiche relative Standardabweichung $\sigma_{rel} = \sigma_s/s = \sigma_D/D$ für s und D festgelegt. Ihr Wert wird beginnend bei Null erhöht.

Ergebnisse für k_L und k_T/k_L sind in Abb. 7.11 dargestellt. Mit $\sigma_{rel} = 0$ zeigt sich der bereits bekannte Verlauf, welcher der Grundgleichung entspricht, jedoch aufgrund der unregelmäßigen Anordnung der Partikel um einen gewissen Faktor reduziert ist. Die Querempfindlichkeit beträgt hier rund $1/3$. Mit steigendem σ_{rel} sinkt k_L vor allem im

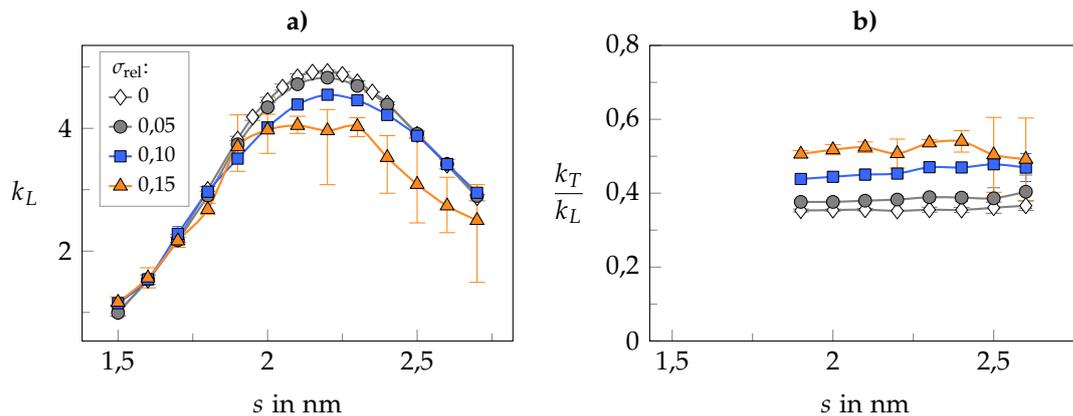


Abbildung 7.11: Ergebnisse zufällig dichter Kugelpackungen mit verschiedenen Werten der relativen Standardabweichung σ_{rel} von Durchmesser und Separation. a) Verläufe der k_L über dem nominellen Separationsabstand s , b) Verläufe der Querempfindlichkeit.

Bereich des Maximums. Die Querempfindlichkeit, die über den betrachteten Bereich von s stets annähernd konstant ist, wächst mit $\sigma_{rel} = 0,15$ bis auf Werte um 0,53. Es ist davon auszugehen, dass bei noch größerem σ_{rel} die Querempfindlichkeit weiter wächst. Noch stärker variierende Kugelgrößen können durch den Packungsalgorithmus jedoch nicht mehr dicht gepackt werden und führen daher zu schlechter vergleichbaren lose gepackten Schichten.

Es zeigt sich, dass mit der eingebrachten Unordnung der Grundcharakter der Widerstandsgleichung erhalten bleibt. Verringerte k_L -Maxima kommen dadurch zustande, dass mit der eingeführten Variation von s und D vermehrt nicht-optimale Separationsabstände vorhanden sind, deren Beiträge das resultierende k_L verringern. Die Querempfindlichkeit

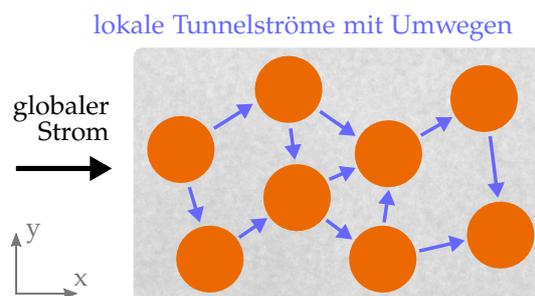


Abbildung 7.12: Wechselnde Richtungen der lokalen Tunnelströme mit y-Komponente führen zu Empfindlichkeit gegenüber Querdehnung.

wächst mit zunehmendem σ_{rel} , da durch die variierenden s und D vermehrt Umwege in den Leitungspfaden auftreten, wie die schematische Darstellung in Abb. 7.12 zeigt. Die Umwege vergrößern den Anteil von Widerstandsbeiträgen, die quer zur globalen Stromrichtung verlaufen. Damit wird das System stärker empfindlich für Dehnung in Querrichtungen. Die Querempfindlichkeit ist damit eine notwendige Folge der ungeordneten granularen Struktur, denn viele der lokalen Ströme besitzen einen Anteil in

Querrichtung. Der Betrag der Querempfindlichkeit ist jedoch abhängig von Unordnung der Tunnelwiderstände, die aus der Variation der Partikelgrößen oder -abstände resultiert.

Fazit zur Querempfindlichkeit Die Simulationsergebnisse zeigen dazu, dass die zufällig dichte granulare Anordnung allein nur zu einer Querempfindlichkeit $k_T/k_L = 1/3$ führt und damit nicht ausreicht, um die experimentell beobachtete Querempfindlichkeit von ca. 0,7 zu erklären. Erst durch zusätzliche Unordnung mit variierenden Partikeldurchmessern oder -abständen werden höhere Querempfindlichkeit erreicht. Auch eine weniger einheitliche Kugelpackung, wie etwa die zufällige gleichverteilte Anordnung führt zu gesteigerter Querempfindlichkeit. Das Maximum von $k(s)$ des verwendeten Widerstandsgesetzes wird mit einer großen Streuung der Separationsabstände jedoch verschmiert, sodass die k-Faktoren gegenüber der analytischen Gleichung reduziert werden.

Physikalische Widerstandsgleichung und Cermet-Ergebnisse Das k-Faktor-Maximum der physikalischen Widerstandsgleichung wird in den experimentellen Ergebnissen nicht beobachtet. Eine mögliche Ursache ist, dass die realisierten Schichtparameter nicht den Bereich des Maximums umfassen, sondern nur auf einer Flanke der Kurve liegen. Da die experimentellen Widerstandswerte jedoch über einen großen Bereich einiger Größenordnungen variieren, ist es wahrscheinlicher, dass die Annahmen des verwendeten Leitungsregimes nicht für alle Proben erfüllt sind und es daher nicht als universelle Beschreibung geeignet ist. Daher wird als alternativer Ansatz für die Cermet-Schichten das vereinfachte empirische Widerstandsgesetz angewendet.

7.4 Simulationsrechnung zu Cermets mit empirischem Widerstandsgesetz

Nun werden mit dem beschriebenen empirischen Widerstandsgesetz (Gl. (2.20) mit Kapazität nach Gl. (2.26)) orientiert an den ermittelten Eigenschaften der Cermet-Schichten Simulationsparameter ausgewählt.

Analysiert werden die longitudinale Dehnungsempfindlichkeit k_L sowie die Querempfindlichkeit k_T/k_L . Sie werden über dem normierten spezifischen Widerstand aufgetragen.

Aus den XRD-, TEM und EDX-Untersuchungen lassen sich für einzelne Proben geometrische Parameter abschätzen, die jedoch mit relativ großen Unsicherheiten behaftet sind. Daher wird für den Partikeldurchmesser D sowie den Volumen-Metallgehalt f (bzw. das davon abhängende s) ein plausibler Wertebereich ausgewählt. Für verschiedene Kombinationen aus D und s werden zufällige Kugelpackungen generiert. Damit kann insgesamt untersucht werden, ob sich die in den Parameterreihen beobachteten universalen $k(R)$ -Zusammenhänge² ergeben.

²Die experimentellen Ergebnisse dargestellt als $k(R)$ und die Simulationen mit $k(\rho)$ sind direkt vergleichbar. Da die experimentellen Schichtdicken nur geringfügig variieren, gilt annähernd $R \propto \rho$.

Neben den geometrischen sind auch die physikalischen Parameter der Cermet-Schichten nicht genau bekannt und können nur geschätzt werden. Das gilt für die Dielektrizitätskonstante des Matrixmaterials und für die Elastizitätsmoduln von Metall und Keramik. Es stellt jedoch eine Vereinfachung dar gegenüber dem bisher beschriebenen physikalischen Widerstandsgesetz, in dem eine Vielzahl von Parametern von Bedeutung ist und Betrag und Lage des Maximums von k in f beeinflusst und zudem je nach Kopplungsstärke zwischen den Partikeln unterschiedliche Leitfähigkeitsregime mit jeweils unterschiedlichen Gleichungen gelten.

Das vereinfachte, empirische Widerstandsgesetz hat wie bereits gezeigt die Form

$$R = R_0 \exp(\beta s + E_A / (k_B T)) . \quad (7.13)$$

Ausschlaggebend für den k -Faktor ist der empirische Parameter β , der die Abklingrate des Tunnelwiderstands mit dem Abstand s darstellt. Die Aktivierungsenergie E_A , die der Coulomb-Energie entspricht, ändert sich durch die Dehnung, sodass ebenfalls der Widerstand beeinflusst wird. Dieser Beitrag ist jedoch bei den Partikelgrößen von mehreren Nanometern und Temperaturen um 300 K betragsmäßig klein gegenüber dem ersten Summanden.

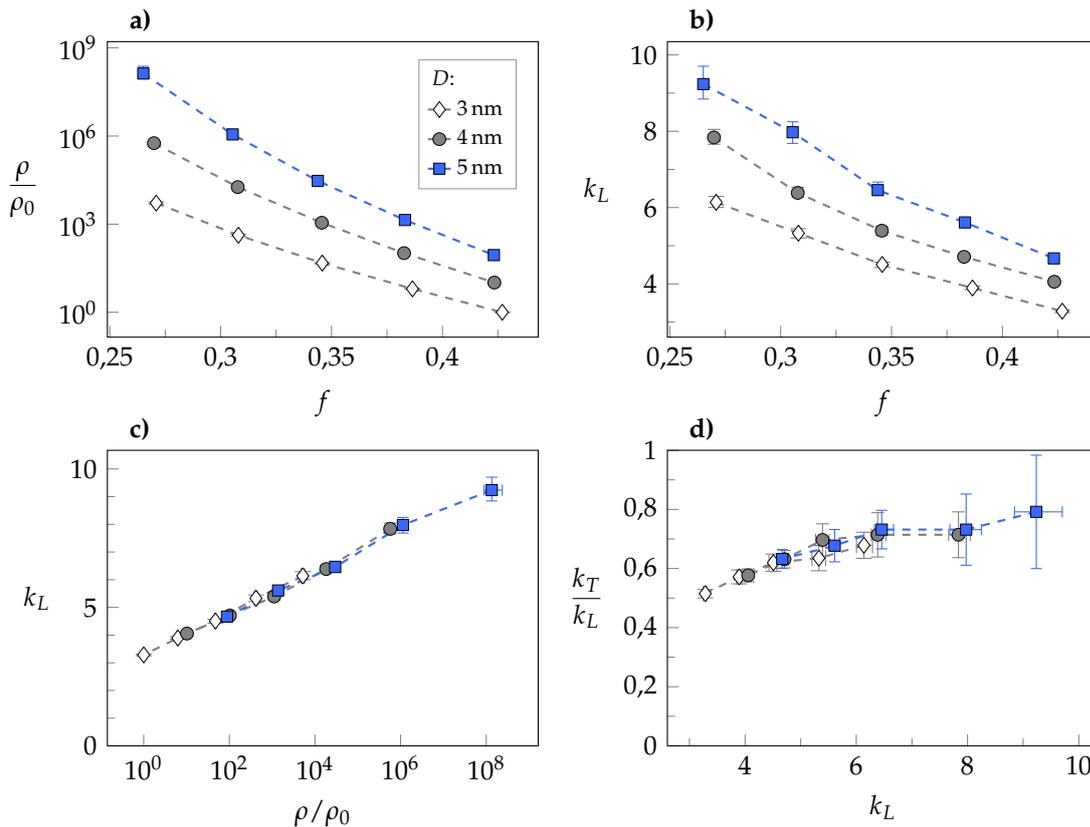


Abbildung 7.13: Simulationsergebnisse für zufällig dichte Kugelpackungen verschiedener Durchmesser D . a) normierter spezifischer Widerstand ρ über dem Metall-Volumenanteil f , b) k_L über dem Metall-Volumenanteil, c) k_L über dem spezifischen Widerstand, d) Querempfindlichkeit k_T/k_L über k_L .

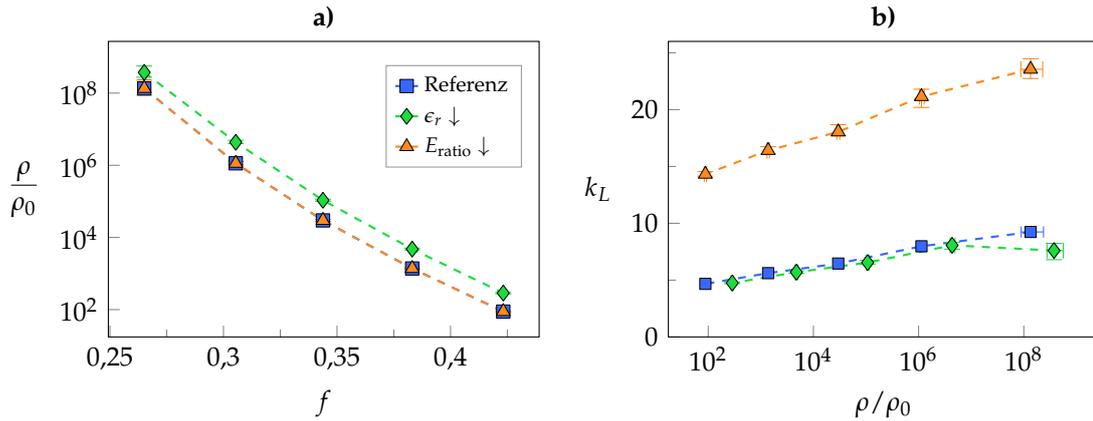


Abbildung 7.14: Variation der Reihe mit $D = 5$ nm mit veränderten Parametern. 1. Referenz ($\epsilon_r = 9$, $E_{\text{ratio}} = 1$), 2. reduzierte Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_r = 3$, $E_{\text{ratio}} = 1$) und 3. nachgiebigere Matrixmaterial ($\epsilon_r = 9$, $E_{\text{ratio}} = 1/4$).

In drei Reihen werden Kugelpackungen mit Metall-Volumenanteilen von etwa 27 bis 42 at-% erzeugt. Sie enthalten jeweils monodisperse Kugeln von 3, 4 oder 5 nm Durchmesser. Die Separationsabstände s werden so gewählt, dass die gewünschten Volumenanteile erreicht werden. Um die geometrische Unordnung des granularen Systems zu repräsentieren, werden die einzelnen Werte von s normalverteilt zufallsgeneriert, mit einer relativen Standardabweichung von 0,4 und der zusätzlichen Bedingung $s > 0$.³ Die Berechnung der Einzelwiderstände erfolgt nach Gl. (7.13) mit $\beta = 18$. Diese Parameterwahl erfolgt empirisch so, dass typische k_L der Pt:Al₂O₃-Schichten resultieren. β bestimmt den resultierenden $k_L \approx \beta s$, denn der E_A -Term, der E_C entspricht, ändert sich durch Dehnung vergleichsweise wenig. E_C wird nach der zuvor dargestellten Gl. (2.26) in Abhängigkeit des Separationsabstandes berechnet mit $\epsilon_r = 9$ für Al₂O₃. Die E-Moduln von Metall und Keramik werden gleich gesetzt, entsprechend Literaturwerten für Pt-Volumenkörper und typischen Werten für RF-gesputterte Al₂O₃-Schichten [Ros96] liegen beide bei rund 170 GPa. Der Vorfaktor des Widerstands R_0 wird willkürlich gewählt; später werden aus Widerstand und Geometrie die spezifischen Widerstände errechnet und einheitlich normiert.

Abbildung 7.13 a) und b) zeigen die Verläufe von ρ und k_L in Abhängigkeit des Metallvolumenanteils f und des spezifischen Widerstandes. Der Widerstand überstreicht insgesamt acht Größenordnungen. Da bei gleichem Metallgehalt $s \propto D$ gilt, führt ein größerer Partikeldurchmesser zu einem höheren Separationsabstand und damit einem erhöhten Widerstand. Wie aus a) hervorgeht, steigt bei $f \approx 42$ at-% der Widerstand für $d = 3$ nm \rightarrow 4 nm ebenso wie für 4 nm \rightarrow 5 nm um jeweils eine Größenordnung. Bei 27 at-% liegt die Differenz bereits bei über zwei Größenordnungen.

³Die Normalverteilung der Abstände soll den in den TEM-Aufnahmen von Pt:Al₂O₃ beobachteten Fall repräsentieren, dass die Kugeln alle in ähnlichen Abständen zueinander liegen, die nur leicht variieren. Eine Alternative ist die logarithmische Normalverteilung, die ohne zusätzliche Maßnahmen die Bedingung $s > 0$ garantiert. Für eine intuitivere Interpretation der verwendeten relativen Standardabweichungen wurde jedoch in den hier beschriebenen Untersuchungen die Normalverteilung verwendet.

In Abb. 7.13 c) ist k_L über einer exponentiellen ρ -Achse dargestellt. Hier zeigt sich ein universelles Verhalten: Unabhängig vom Durchmesser liegen alle Kurven auf einer Linie.

Abbildung 7.13 d) zeigt den Verlauf der Querempfindlichkeit über k_L . Wie zuvor dargestellt, liegt sie für eine zufällig dichte Schicht ohne Variation von s oder D auf einem Niveau von etwa 0,33. Mit der eingeführten relativen Standardabweichung $\sigma_s/s = 0,4$ liegt sie nun für den kleinsten k_L bei etwa $kT/kL \approx 0,5$. Mit zunehmendem k_L wächst auch die Querempfindlichkeit: für k_L zwischen 4 und 9 liegt k_T/k_L etwa im Bereich von 0,6 bis 0,8, exakte Werte lassen sich aufgrund der Fehlereinflüsse nicht angeben.

Der Einfluss der Dielektrizitätskonstante ϵ_r und des Verhältnisses der E-Moduln von Keramik (E_s) zu Metall (E_D) $E_{\text{ratio}} = E_s/E_D$ anhand der Reihe mit $D = 5$ nm ist in Abb. 7.14 a) und b) dargestellt. Mit auf 1/4 des Ausgangswertes reduziertem E_{ratio} – d. h. einer nachgiebigeren Keramik – ist der Verlauf von a) ρ , das den Grundwiderstand darstellt, gegenüber der Referenz unverändert, denn Änderungen von E_{ratio} wirken sich erst unter Dehnung aus. Entsprechend zeigt sich in b), dass k_L stark zunimmt mit reduziertem E_{ratio} . Da die Dehnungsüberhöhung gemäß Gl. (7.10) von den Werten von s und D abhängt, ist die k_L -Steigerung unterschiedlich – der Faktor des Anstiegs liegt zwischen ca. 3,1 beim kleinsten Widerstand und 2,6 beim größten Widerstand. Die größte Dehnungsüberhöhung tritt damit wie erwartet beim geringsten Wert von s auf.

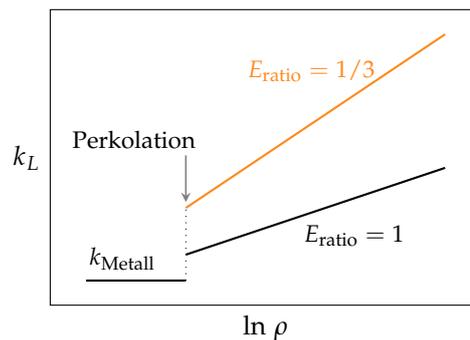


Abbildung 7.15: Veranschaulichung des Zusammenhangs von k_L und ρ nach dem vereinfachten Widerstandsgesetz mit dem Einfluss des Verhältnisses der E-Moduln.

Ein reduziertes ϵ_r verschiebt die Ergebnisse auf der $\rho(f)$ -Kennlinie nach oben, ohne den Zusammenhang wesentlich zu ändern. Der k -Faktor ändert sich nicht, da sein Haupteinfluss aus dem Parameter β stammt, und eine Änderung von E_C sich kaum auswirkt.

Fazit Die ermittelten Zusammenhänge lassen sich analytisch an der Widerstands- und k -Faktor-Gleichung ablesen. So gilt abgeleitet aus Gl. (2.20):

$$\rho = \rho_0 \exp(\beta s + E_A/k_B T) \quad (7.14)$$

Und mit der Näherung $k \approx \beta s$ resultiert

$$k(\rho) \approx \ln(\rho/\rho_0) - E_A/(k_B T). \quad (7.15)$$

Eine Prinzipdarstellung dieses Zusammenhangs mit einer zusätzlich eingeführten Perkolationschwelle zeigt Abb. 7.15. Unterhalb der Perkolationschwelle fällt der k-Faktor auf den des Metalls. Oberhalb gibt es einen Sprung des k-Faktors auf einen erhöhten Wert und einen Anstieg nach Gl. (7.15). Variiert E_A , verschiebt sich die Gerade, wodurch sich eine Streuung der Werte ergeben kann.

Die beschriebenen prinzipiellen Zusammenhänge sind qualitativ in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (Abb. 7.1). Hier zeigen die Schichten mit starrer Al_2O_3 -Keramik einen flachen Anstieg des k-Faktors mit dem Widerstand, während der k-Faktor beim nachgiebigeren BN wesentlich steiler ansteigt.

Die im Experiment beobachtete Variation der Widerstände um einige Größenordnungen wird in der Simulation mit vereinfachtem Widerstandsgesetz ebenfalls erreicht, wie beispielsweise Abb. 7.14 zeigt. Es zeigt sich außerdem, dass die Partikelgröße keinen Einfluss auf den $k_L(\rho)$ -Zusammenhang hat, wie es auch bei den experimentellen Ergebnissen mit einer gewissen Streuung der Fall ist.

Die experimentell beobachtete Querempfindlichkeit entsteht in der Simulation ebenfalls, wenn eine Unordnung in den Partikelabständen eingeführt wird. Das Verhältnis k_T/k_L ist dabei nicht konstant, sondern wächst für zunehmende k_L leicht. Es bleibt jedoch für den gesamten k-Faktor-Bereich innerhalb typischer experimentell ermittelter Werte.

8 Zusammenfassung & Ausblick

Die Cr-Schichten zeigen – zunächst nicht erwartet – hohe k-Faktoren von bis zu 25, die weit über denen anderer Metalle liegen. Sie besitzen einen großen Spielraum in der Anpassung des TKR, jedoch mit nichtlinearen Widerstands-Temperatur-Verläufen. Diese Eigenschaften können durch die Beschichtungsbedingungen und die Schichtzusammensetzung systematisch variiert werden.

Charakterisierungen der Cr-Schichten über größere Temperaturbereiche offenbaren eine Anomalie im Widerstands-Temperatur-Verlauf, bei der der Widerstandsanstieg mit der Temperatur vorübergehend flacher verläuft oder sogar negativ wird. Anhand der Literatur lässt sich die Anomalie zurückführen auf einen zusätzlichen Widerstandsbeitrag durch die antiferromagnetische Ordnung von Cr und Cr-Legierungen. Oberhalb der Ordnungstemperatur T_N geht der Widerstandsverlauf wieder zu typisch metallischem Verhalten über. Messungen der k-Faktoren zeigen ein Maximum bei T_N ; mit weiterem Temperaturanstieg verschwindet der piezoresistive Effekt. Anhand der mechanischen Belastungsmessungen kann gezeigt werden, dass sich der piezoresistive Effekt der Cr-Schichten durch eine Verschiebung von T_N aufgrund der mechanischen Dehnung erklären lässt. Verschiebt sich T_N , verändert sich auch der Widerstandsbeitrag der magnetischen Ordnung, sodass eine große Widerstandsänderung resultiert.

Eine Verunreinigung der Schichten mit Stickstoff führt zu $k(T)$ -Verläufen mit weniger stark ausgeprägtem Maximum sowie zu einem reduzierten TKR. Die Beimischung von Pt führt zu erheblich erhöhten T_N , sodass der piezoresistive Effekt bis zu höheren Temperaturen erhalten bleibt.

Die beschriebenen Temperaturverläufe von Widerstand und k-Faktor sind stabil und reproduzierbar. Die Schichten zeigen sehr geringe Widerstandsdriften auch bei hohen Temperaturen; es ist anzunehmen, dass das Cr an der Oberfläche eine dichte Oxidschicht bildet, die vor weiterer Korrosion schützt.

Mit verschiedenen piezoresistiven Cr-basierten Schichten aufgebaute Drucksensoren zeigen die entsprechend erhöhte Signalspanne und Stabilität auch bei hohen Temperaturen von über 200 °C. Die Schichteigenschaften führen jedoch zu einer vergleichsweise großen Linearitätsabweichung von bis zu 1 % und einem Sensorsignal, das deutlich, aber reproduzierbar, von der Temperatur abhängt.

Mit piezoresistiven Cr-Schichten wird eine weitere technische Anwendungen von Antiferromagneten möglich. Bereits existierende Anwendungen sind antiferromagnetische Schichten zum Stabilisieren (*Pinnen*) von ferromagnetischen Schichten in Festplatten-Speichern. Gegenstand der Forschung sind antiferromagnetische Materialien zudem in der Spintronik, da sie eine gegenüber äußeren Einflüssen robuste magnetische Struktur versprechen [Edi18].

Cermet-Schichten zeigen hohe k-Faktoren bei großen spezifischen Widerständen und liegen dabei in Übereinstimmung mit ähnlichen Materialien, die aus der Literatur bekannt sind. Je nach verwendetem Material werden unterschiedliche maximale k-Faktoren erreicht. Der Zusammenhang zwischen k-Faktor und TKR ist stets qualitativ gleich: Bei positiven TKR liegt der k-Faktor im Bereich von 2, die Schichteigenschaften entsprechen einem Metall. Ab der Perkolationsschwelle, die bei einem TKR von null oder leicht negativen Werten liegt, treten erhöhte k-Faktoren auf. Mit stärker negativen TKR wächst der k-Faktor teilweise weiter.

Problematisch für die Verwendung der Cermet-Schichten in Dehnungs- und Drucksensoren ist weiterhin ihre eingeschränkte Reproduzierbarkeit. Insbesondere der Flächenwiderstand und die TKR zeigen eine inakzeptabel hohe Streuung. Je nach Zusammensetzung, insbesondere mit oxidationsresistentem Pt als Metallkomponente und einer thermodynamisch stabilen Keramik, sind die Schichteigenschaften jedoch auch bei hohen Temperaturen stabil.

Es konnte gezeigt werden, dass ein überproportionaler Widerstandsanstieg mit scheinbar enorm großem k-Faktor bei Pt:Al₂O₃ auf Rissbildung aufgrund einer spröden Keramikmatrix zurückzuführen ist. Die Ergebnisse zeigen, wie wichtig eine umfangreiche Widerstands-Dehnungs-Charakterisierung ist, die Linearität, Hysterese und Reproduzierbarkeit untersucht. Es stellt sich die Frage, inwieweit bei manchen granularen Materialien mit exponentiellen Widerstandsanstiegen und sehr hohen k-Faktoren, die in der Literatur beschrieben sind, ebenfalls mechanische Defekte eine Rolle spielen.

In semiklassischen Modellrechnungen wurde unter Verwendung von Widerstandsgleichungen für Tunnelübergänge zwischen Partikeln ein Vielteilchensystem nachgebildet. Dabei wurde gezeigt, wie eine geometrische Unordnung durch variierende Partikelgrößen und -abstände gegenüber dem einzelnen Tunnelübergang zu einem reduzierten k-Faktor führt. Zudem ergeben sich erhebliche Empfindlichkeiten auf Querdehnung. Mit geeigneter Parameterauswahl für eine empirische Widerstandsgleichung mit exponentieller Abhängigkeit vom Partikelabstand konnte eine qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der Cermet-Schichten gezeigt werden. Einen wesentlichen Einfluss auf hohe k-Faktoren hat demnach ein geringes E-Modul der Keramik gegenüber dem Metall. Durch das exponentielle Widerstandsgesetz überstreicht der spezifische Widerstand dabei einen sehr weiten Bereich. So wurde in einem Rechenbeispiel ermittelt, dass bei einer Verdopplung des k-Faktors der Widerstand um 6 Größenordnungen wächst. Die dahinterliegende starke Abhängigkeit des Widerstandes von den Partikelabständen unterstreicht die experimentell beobachteten großen Streuungen der Widerstandswerte.

Ausblick

In experimenteller Hinsicht eröffnet die vorliegende Arbeit zusammen mit mehreren Literaturarbeiten die Frage nach weiteren antiferromagnetischen Spindichtewelle-Materialien, die piezoresistiv sind. Neben weiteren Cr-basierten Legierungen könnten gänzlich andere SDW-Materialien aussichtsreich sein. Ein Ziel kann dabei die Suche nach hohen

k-Faktoren sein ebenso wie die Frage, wie weit sich der Temperaturgang der k-Faktoren beeinflussen lässt, um a) bis zu höherer Temperatur einen großen k-Faktor erhalten und b) $k(T)$ konstant oder leicht fallend – an den E-Modul-Verlauf angepasst – zu gestalten.

Die Diskussion der magnetischen Eigenschaften erfolgte bislang durch Vergleiche mit der Literatur sowie Messungen der elektrischen Eigenschaften, die indirekte Hinweise darstellen. Eine weitergehende Analytik kann die magnetische Struktur auf direkte Weise nachweisen: Messungen der Suszeptibilität über Temperatur sowie die Ermittlung der magnetischen Phasen durch Neutronenstreuung. Eine optische Methode, um die magnetischen Phasen von Dünnschichten zu untersuchen, ist Infrarotreflexion [BHH07].

Bei den Cermet-Schichten lassen sich auf Grundlage der Ergebnisse weitere Materialkombinationen finden, die hohe k-Faktoren erwarten lassen. Der Aufbau von Messbrücken für Sensoranwendungen ist jedoch wenig aussichtsreich, da die großen Schichtinhomogenitäten zu schlecht abgestimmten Brückenwiderständen führen oder mit hohem Aufwand kompensiert werden müssten.

Angrenzende Fragestellungen, die sich im Laufe der Arbeit ergaben, jedoch nicht unmittelbar relevant waren, sind der in der Literatur nicht gefundene k-Faktor von Chrom-Volumenkörpern sowie dessen Temperaturabhängigkeit. Des Weiteren könnte die anhand der Widerstandsänderung beobachtete reversible Gasaufnahme von Pt:BN für Gassensorik oder Gasspeicherung von Interesse sein.

Anhang A – Widerstandsänderung von Pt:BN beim Belüften

Abbildung A.1 zeigt den beim Belüften mit N_2 um ein Vielfaches zunehmenden Widerstand der zuvor im Vakuum bei hohen Temperaturen charakterisierten Pt:BN-Probe aus Abschnitt 6.11.3. Die Belüftungsdauer, bis zum Atmosphärendruck erreicht ist, beträgt unter 0,1 h.

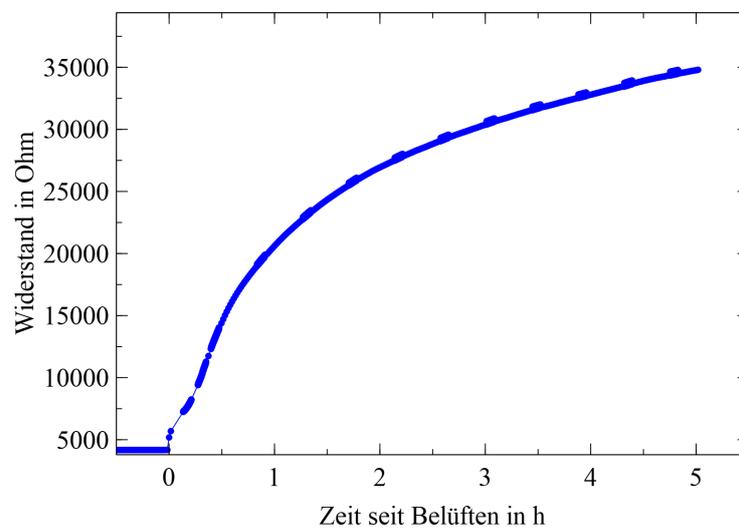


Abbildung A.1: Verlauf des Widerstandes einer Pt:BN-Probe, die sich zunächst im Hochvakuum befindet, beim Belüften mit N_2 .

Anhang B – Berechnung von Kugelpackungen

B.1 Programmierung

Die Simulation wird in der Programmiersprache *Python* (3.6) umgesetzt. Für die rechenintensiven Schritte, darunter die Suche der nächsten Nachbarn und die Lösung des linearen Gleichungssystems des Widerstandsnetzwerks werden zusätzliche Bibliotheken wie *NumPy* und *SciPy* verwendet. Sie nutzen Funktionen, die in *C* implementiert sind und die Rechenoperationen daher sehr schnell ausführen.

Um die Ausführungszeit zu reduzieren, werden die aufwändigen und vielfach wiederholten Schritte des Kugelpackens und des Berechnens der Widerstandsnetzwerke zudem parallelisiert. Dazu wird die Bibliothek *Parallel Python*¹ genutzt.

Die erzeugten Kugelpackungen werden mit dem Programm *Processing*² visualisiert.

Generieren von Pseudozufallszahlen Es wird eine große Zahl von Zufallszahlen benötigt, um zufällige Koordinaten für die Simulation zu generieren. Dafür wird der in Python 3.6 implementierte *Mersenne-Twister-Algorithmus*³ verwendet, der für Simulationsrechnungen gut geeignete Pseudozufallszahlen liefert [MN98].

B.2 Kugelpackungsalgorithmus

Um eine zufällige dichte Kugelpackung zu erhalten, werden zunächst die Kugeldurchmesser entsprechend der vorgegebenen Verteilungsfunktion zufallsgeneriert. Dann werden gleichverteilte zufällige Koordinaten der Kugelpositionen innerhalb des definierten Volumens erzeugt. Im Ergebnis gibt es eine Anordnung von Kugeln, die sich vielfach überlappen. Das Ziel ist jedoch eine Anordnung, in der sich die Kugeloberflächen ohne Überlappung gerade berühren. Dafür wird ein *force-biased-Algorithmus* verwendet. Er berücksichtigt für jede Kugel anhand ihrer Überlappungen abstoßende Kräfte und bewegt sie entsprechend. So wird iterativ eine dichte, nicht überlappende Kugelpackung erreicht. Der Kugelpackungsalgorithmus wird neu implementiert, orientiert an der Beschreibung von Elsner [Els09, S. 25 ff.]; dort findet sich auch eine ausführlichere Beschreibung und Analyse des Algorithmus.

Eine Änderung des Algorithmus ist die Erzeugung der Kugeldurchmesser: Da für das Cermet-Modell voneinander separierte Kugeln vorliegen sollen, werden erst gemäß einer Verteilungsfunktion zufällig die Radien der Metallpartikel generiert. Dann werden die

¹<https://www.parallelpython.com/>

²<https://processing.org/>

³Bibliothek: `random.py` (<https://docs.python.org/3.6/library/random.html>).

Separationsabstände generiert und auf die Radien addiert. Mit dem Gesamtradius aus Metallanteil und Keramikanteil jeder Kugel wird die Kugelpackung durchgeführt. Für die fertige Geometrie werden am Ende die Radien der Metallkugeln herangezogen.

Für eine effiziente Bestimmung der Überlappung werden zunächst jeweils die 12 nächsten Nachbarn jeder Kugel ermittelt. Die Nachbarsuche erfolgt unter Verwendung der SciPy-Bibliothek.⁴

Ein Iterationsschritt des Algorithmus sieht aus wie folgt:

1. skaliere alle Kugeln mit dem Faktor e_0 (Startwert: 1)
2. implementiere die periodischen Randbedingungen
 - a) suche alle Kugeln an Randflächen und in Ecken
 - b) kopiere diese Kugeln um eine Länge a_x , a_y oder a_z verschoben
3. suche die 12 nächsten Nachbarn aller Kugeln und berechne die Überlappung u_{ij}
4. kopierte Kugeln werden wieder fallen gelassen
5. berechne aus der größten einzelnen Überlappung einen Skalierungsfaktor e_1 für die Durchmesser, sodass die Kugeln sich gerade berühren
6. skaliere alle Kugeln im System mit e_1
7. Berechne die Verschiebungsvektoren für alle Kugeln
 - a) ermittle den normierten Richtungsvektor \mathbf{c}_{ij} zwischen den Zentren überlappender Kugeln
 - b) berechne für alle Überlappungen $u_{ij} > 0$ den Verschiebungsvektor $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{c}_{ij} \cdot u_{ij} \cdot a/d_i$, mit dem Kugeldurchmesser d_i und der Skalierungskonstante a
 - c) berechne den Verschiebungsvektor jeder Kugel aus allen ihren Überlappungen:

$$\mathbf{v}_i = \sum_j \mathbf{v}_{ij}$$
8. bewege alle Kugeln entsprechend ihrer Verschiebungsvektoren
9. berechne den neuen Wert für e_0

Der Wert für e_0 wird ausgehend vom Startwert in jedem Iterationsschritt neu berechnet gemäß

$$e_0(n+1) = e_0(n) \cdot (1 - (1/2)^\nu / \kappa), \quad (\text{B.1})$$

mit der Konstante κ und dem Exponenten $\nu = \lfloor -\log(V_{\text{soll}} - V_{\text{ist}}) \rfloor$. κ gibt die Rate vor, mit welcher der Sollwert abgesenkt wird. ν dient dazu, die Absenkung des Sollwertes zu verlangsamen, wenn der Istwert sich ihm nähert hat. Die momentan erreichte Packungsdichte ist V_{ist} . Der Sollwert des Volumens V_{soll} startet oberhalb der erreichbaren

⁴Nächste-Nachbar-Suche: `scipy.spatial.KDTree` (<https://docs.scipy.org/doc/scipy-0.14.0/reference/generated/scipy.spatial.KDTree.html>).

Packungsdichte, gewählt wird hierfür $V_{\text{soll}}(n = 0) = V_0 = 0,85$. Er wird in jedem Schritt neu berechnet:

$$V_{\text{soll}} = V_0 \cdot e_0^3. \quad (\text{B.2})$$

Den Fortschritt eines typischen Kugelpackungsvorgangs zeigt Abb. B.1. In den ersten

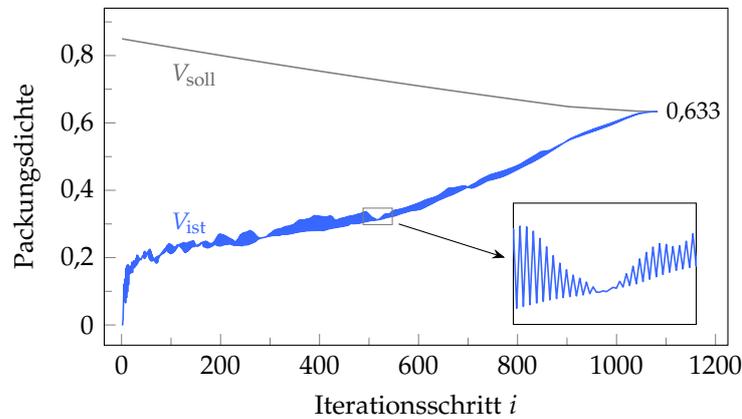


Abbildung B.1: Verlauf eines Packungsvorgangs gleichgroßer Kugeln ($N = 10^4$).

wenigen 10 Zyklen steigt die Packungsdichte auf etwa 0,2. Es folgt im Mittel ein langsamer Anstieg, der jedoch auch kurze Abschnitte fallender Packungsdichte und längere Bereiche pendelnder Packungsdichte enthält. Gegen Ende stellt sich ein zunehmend glatter Verlauf ein, bis die Packungsdichte schließlich bei einem Wert von etwa 0,633 konvergiert. Die Konvergenz nach etwa 1100 Zyklen ist typisch für den verwendeten Wert von $\kappa = 10^4$. Wird ein kleinerer Wert für κ gewählt, sinkt der Sollwert schneller und die Konvergenz wird früher erreicht, jedoch mit etwas kleinerer Packungsdichte. In dieser Arbeit wird $\kappa = 10^4$ verwendet, das einen akzeptablen Kompromiss zwischen Dichte der Packung und Ausführungszeit darstellt.⁵

⁵Die Zeit pro Iteration beträgt für $n = 10^4$ rund 15 s, die Gesamtzeit eines Packungsvorgangs damit ca. 5 h auf einem Intel Xeon E5-2687W v2 (3.4 GHz).

Literatur

- [Abe+75] Benjamin Abeles u. a. "Structural and Electrical Properties of Granular Metal Films". In: *Advances in Physics* 24.3 (1975). DOI: 10.1080/00018737500101431.
- [ACM62] Sigurds Arajs, R. V. Colvin und M. J. Marcinkowski. "Initial Study of Electrical Resistivity of a Chromium Single Crystal". In: *Journal of the Less Common Metals* 4.1 (1962). DOI: 10.1016/0022-5088(62)90058-9.
- [AD65] Sigurds Arajs und G. R. Dunmyre. "Electrical Resistivity and Transverse Electrical Magnetoresistivity of Chromium". In: *Journal of Applied Physics* 36.11 (1965). DOI: 10.1063/1.1703039.
- [Ada+19] Keisuke Adachi u. a. "Integration of a Cr-N Thin-Film Displacement Sensor into an XY Micro-Stage for Closed-Loop Nano-Positioning". In: *Nanomanuf Metrol* (2019). DOI: 10.1007/s41871-019-00040-8.
- [AL88] H. L. Alberts und J. a. J. Lourens. "Magnetic Effects in Chromium-Platinum Alloys". In: *J. Phys. Colloques* 49.C8 (1988). DOI: 10.1051/jphyscol:1988894.
- [And10] André Anders. "A Structure Zone Diagram Including Plasma-Based Deposition and Ion Etching". In: *Thin Solid Films* 518.15 (2010). DOI: 10.1016/j.tsf.2009.10.145.
- [APG75] B. Abeles, H. L. Pinch und J. I. Gittleman. "Percolation Conductivity in W-Al₂O₃ Granular Metal Films". In: *Phys. Rev. Lett.* 35.4 (1975). DOI: 10.1103/PhysRevLett.35.247.
- [ARA75] Sigurds Arajs, K. V. Rao und E. E. Anderson. "Electrical Resistivity and Antiferromagnetism of Chromium-Platinum Alloys". In: *Solid State Communications* 16.3 (1975). DOI: 10.1016/0038-1098(75)90180-5.
- [Aro+99] B. A. Aronson u. a. "Conductivity, Magnetoresistance, and the Hall Effect in Granular Fe/SiO₂ Films". In: *Phys. Solid State* 41.6 (1999). DOI: 10.1134/1.1130891.
- [Azu+12] Toyohiro Azuma u. a. "Cr-N Strain-Gauge-Type Precision Displacement Sensor for Measuring Positions of Micro Stage". In: *Key Engineering Materials* (2012). DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.523-524.939.
- [Bal+70] A. Ball u. a. "Tensile Fracture Characteristics of Heavily Drawn Chromium". In: *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* 21.172 (1970). DOI: 10.1080/14786437008238456.
- [Bar+09] A. Alvin Barlian u. a. "Review: Semiconductor Piezoresistance for Microsystems". In: *Proc IEEE Inst Electr Electron Eng* 97.3 (2009). DOI: 10.1109/JPROC.2009.2013612.
- [Bas66] T. J. Bastow. "The Magnetic Structures of Dilute Cr-Mn Alloys". In: *Proc. Phys. Soc.* 88.4 (1966). DOI: 10.1088/0370-1328/88/4/316.
- [Bel+07] I. S. Beloborodov u. a. "Granular Electronic Systems". In: *Rev. Mod. Phys.* 79.2 (2007). DOI: 10.1103/RevModPhys.79.469.

- [Ber+85] S. Berthier u. a. "Optical and Electrical Properties of Pt-Al₂O₃ Cermet Thin Films near the Percolation Threshold". In: *Thin Solid Films* 125.1–2 (1985). DOI: 10.1016/0040-6090(85)90410-9.
- [BHH07] Z. Boekelheide, E. Helgren und F. Hellman. "Spin-Density Wave in Polycrystalline Cr Films from Infrared Reflectivity". In: *Phys. Rev. B* 76.22 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.76.224429.
- [BM70] D. Bender und J. Müller. "Magnetische Suszeptibilität von Chrom und Chrom-Legierungen". In: *Phys kondens Materie* 10.4 (1970). DOI: 10.1007/BF02422853.
- [Boe+09] Z. Boekelheide u. a. "Resonant Impurity Scattering and Electron-Phonon Scattering in the Electrical Resistivity of Cr Thin Films". In: *Phys. Rev. B* 80.13 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.134426.
- [Bow72] D. I. Bower. "Temperature Dependence of Gauge Factor and Magnetoresistance of Some Platinum-Tungsten Strain Gauges". In: *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 5.9 (1972). DOI: 10.1088/0022-3735/5/9/002.
- [BPP92] Andrej Banovec, Karol Požun und Borut Praček. "Piezoresistive Properties of Rf Sputtered NiCr/Au-SiO₂ Cermet Thin Films". In: *Vacuum* 43.5–7 (1992). DOI: 10.1016/0042-207X(92)90067-7.
- [BRA98] F. Banhart, Ph. Redlich und P. M. Ajayan. "The Migration of Metal Atoms through Carbon Onions". In: *Chemical Physics Letters* 292.4–6 (1998). DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00705-2.
- [Bri+00] C. L. Briant u. a. "The Mechanical Properties of High Purity Chromium". In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 18.1 (2000). DOI: 10.1016/S0263-4368(99)00031-1.
- [Bri25] P. W. Bridgman. "The Effect of Tension on the Transverse and Longitudinal Resistance of Metals". In: *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* 60.8 (1925). DOI: 10.2307/25130064. JSTOR: 25130064.
- [BVK98] A. K. Butilenko, A. Ya. Vovk und H. R. Khan. "Structural and Electrical Properties of Cathodic Sputtered Thin Chromium Films". In: *Surface and Coatings Technology* 107.2 (1998). DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00583-0.
- [Can+80] C. Canali u. a. "Piezoresistive Effects in Thick-Film Resistors". In: *Journal of Applied Physics* 51.6 (1980). DOI: 10.1063/1.328035.
- [Cer+16] Mario Cerino u. a. "Schichtwiderstand mit einem kohlenstoffhaltigen Widerstandsmaterial und Verfahren zu dessen Herstellung". Dt. Pat. 102015006057A1. HTW Saar, ZeMA gGmbH. 2016. URL: <https://patents.google.com/patent/DE102015006057A1/de?q=NiCr&inventor=Schultes&oq=Schultes+NiCr> (besucht am 20.02.2020).
- [cer18] ceramicindustry.com. *Ceramic Materials Properties Charts*. 2018. URL: <https://www.ceramicindustry.com/ceramic-materials-properties-charts#Boron%20Nitride> (besucht am 31.07.2018).
- [Cha75] J. C. Chaston. "The Oxidation of the Platinum Metals". In: *Platinum Metals Rev.* 19.4 (1975). URL: <http://www.technology.matthey.com/wp-content/uploads/pdf/pmr-v19-i4-135-140.pdf> (besucht am 09.02.2015).
- [Cho+17] Yong Whan Choi u. a. "Ultra-Sensitive Pressure Sensor Based on Guided Straight Mechanical Cracks". In: *Scientific Reports* 7 (2017). DOI: 10.1038/srep40116.

- [CJM71] C. H. Chiu, M. H. Jericho und R. H. March. "Magnetic Susceptibility and Electrical Resistivity of Dilute Chromium-Titanium Alloys". In: *Can. J. Phys.* 49.23 (1971). DOI: 10.1139/p71-357.
- [Cor08] Incorporated Corning. *Datenblatt Fused Silica*. 2008. URL: http://www.glassfab.com/file/sites%7C*%7C537%7C*%7CData-Sheets%7C*%7CCorning-HPFS-Standard-Grade.pdf (besucht am 19.08.2015).
- [Dös84] O. Dössel. "Longitudinal and Transverse Gauge Factors of Polycrystalline Strain Gauges". In: *Sensors and Actuators* 6.3 (1984). DOI: 10.1016/0250-6874(84)80018-9.
- [Dru51] M. J. Druyvesteyn. "The Variation of the Resistivity of Some Metals with Elastic Deformation". In: *Physica* 17.8 (1951). DOI: 10.1016/0031-8914(51)90096-1.
- [Duf65] William John Duffin. *Electricity and Magnetism*. McGraw - Hill, 1965. 452 S.
- [Edi18] Editorial. "Upping the Anti". In: *Nature Phys* 14.3 (2018). DOI: 10.1038/s41567-018-0091-2.
- [Els09] Antje Elsner. "Computergestützte Simulation und Analyse zufälliger dichter Kugelpackungen". TU Bergakademie Freiberg, 2009. URL: http://www.qucosa.de/recherche/frontdoor/?tx_slubopus4frontend%5bid%5d=urn:nbn:de:bsz:105-qucosa-61829 (besucht am 23.03.2017).
- [ES75] A. L. Efros und B. I. Shklovskii. "Coulomb Gap and Low Temperature Conductivity of Disordered Systems". In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 8.4 (1975). DOI: 10.1088/0022-3719/8/4/003.
- [Faw+86] E. Fawcett u. a. "Possible Tricritical Point in Dilute Chromium Alloys". In: *EPL* 1.9 (1986). DOI: 10.1209/0295-5075/1/9/009.
- [Faw+94] E. Fawcett u. a. "Spin-Density-Wave Antiferromagnetism in Chromium Alloys". In: *Rev. Mod. Phys.* 66.1 (1994). DOI: 10.1103/RevModPhys.66.25.
- [Faw88] Eric Fawcett. "Spin-Density-Wave Antiferromagnetism in Chromium". In: *Rev. Mod. Phys.* 60.1 (1988). DOI: 10.1103/RevModPhys.60.209.
- [FK15] Hartmut Frey und Hamid R. Khan, Hrsg. *Handbook of Thin-Film Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. ISBN: 978-3-642-05429-7. URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-05430-3> (besucht am 23.06.2016).
- [FM86] H. Fischer und J. Müller. "Titanoxinitrid Für Sensoranwendungen". In: *NTG-Fachberichte* 93 (1986).
- [Fra+11] Mariana Amorim Fraga u. a. *Recent Developments on Silicon Carbide Thin Films for Piezoresistive Sensors Applications*. INTECH Open Access Publisher, 2011. URL: http://www.researchgate.net/profile/Mariana_Fraga/publication/221917882_Recent_Developments_on_Silicon_Carbide_Thin_Films_for_Piezoresistive_Sensors_Applications/links/00b7d51d7369a77ea6000000.pdf (besucht am 04.02.2015).
- [FS75] K. Fukamichi und H. Saito. "Variation of the Néel Temperature of Cr Alloys Containing Ir". In: *Journal of the Less Common Metals* 40.3 (1975). DOI: 10.1016/0022-5088(75)90083-1.
- [FXC12] Ali Foroughi-Abari, Can Xu und Kenneth C. Cadien. "The Effect of Argon Pressure, Residual Oxygen and Exposure to Air on the Electrical and Microstructural Properties of Sputtered Chromium Thin Films". In: *Thin Solid Films* 520.6 (2012). DOI: 10.1016/j.tsf.2011.08.063.

- [Gal89] V. Galkin. "The Origin of the Low-Temperature Resistivity Anomalies in Antiferromagnetic Cr-Fe Alloys". In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 79.3 (1989). doi: 10.1016/0304-8853(89)90187-X.
- [Gal93] V.yu. Galkin. "Local Impurity States in Antiferromagnetic Cr-Alloys". In: *Int. J. Mod. Phys. B* 07 (01n03 1993). doi: 10.1142/S0217979293001347.
- [GCS15] Dirk Göttel, Mario Cerino und Günter Schultes. "Sensorelement mit in vier Segmente unterteilter Sensorschicht und Verfahren zu dessen Herstellung". Dt. Pat. 102013011157B3. Mario Cerino, Dirk Göttel, Günter Schultes. 2015. URL: <https://patents.google.com/patent/DE102013011157B3/de?q=mario+cerino> (besucht am 14.08.2019).
- [Ger05] Hartmut Gerlicher. *Planarer Differenzdrucksensor in Silizium-Mikromechanik*. Cuvillier Verlag, 2005. 181 S. ISBN: 978-3-86537-625-1. Google Books: N0h34S4uRQIC.
- [GG09] Eugen Gaßmann und Anna Gries. *Elektronische Druckmesstechnik: Grundlagen, Anwendungen und Geräteauswahl*. Verlag Moderne Industrie, 2009. 70 S. ISBN: 978-3-937889-95-5.
- [GM18] Rudolf Gross und Achim Marx. *Festkörperphysik*. 3., akt. Aufl. Berlin, Boston: De Gruyter, 2018. ISBN: 978-3-11-055822-7. URL: <https://www.degruyter.com/viewbooktoc/product/495417> (besucht am 20.12.2018).
- [Gmb16a] HBM GmbH. *Katalog Für Dehnungsmessstreifen Und Zubehör*. 2016. URL: <https://www.hbm.com/en/2073/strain-gauge-pdf-catalog/> (besucht am 04.04.2016).
- [Gmb16b] Siegert Thin Film Technology GmbH. *Datenblatt Drucksensoren in Dünnschichttechnik Auf Metallmembranen – Sehr Hohes Ausgangssignal (Typenreihe PSP8-HS Und PSP10-HS)*. 2016.
- [Gmb19a] HATTLER & Sohn GmbH. *Glanzchrom*. 2019. URL: <https://www.hattler.de/index.php/de/verfahren-dienstleistungen/metallabscheidungen/10-verfahren-ung-dienstleistungen/galvanoische-oder-aussenstromlose-metallabscheidungen/49-glanzchrom> (besucht am 02.12.2019).
- [Gmb19b] Schulz Metallveredelung GmbH. *Hartchrom - Oberflächen- Und Metallveredelung*. 2019. URL: <https://www.schulz-metallveredelung.de/oberflaechenveredelung-metallveredelung/hartverchromen> (besucht am 02.12.2019).
- [Gre+19] M. Grein u. a. "Material Structure and Piezoresistive Properties of Niobium Containing Diamond-like-Carbon Films". In: *Surface and Coatings Technology* 357 (2019). doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.10.008.
- [Grü94] G. Grüner. "The Dynamics of Spin-Density Waves". In: *Rev. Mod. Phys.* 66.1 (1994). doi: 10.1103/RevModPhys.66.1.
- [GS13] Wolfgang Grellmann und Sabine Seidler. *Polymer Testing*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2013. 714 S. ISBN: 978-1-56990-549-4.
- [GS14] Wolfgang Grellmann und Sabine Seidler. *Part 3: Mechanical and Thermomechanical Properties of Polymers: Subvolume A: Polymer Solids and Polymer Melts*. Hrsg. von K.-F. Arndt und M. D. Lechner. Advanced Materials and Technologies. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. ISBN: 978-3-642-55165-9. URL: <https://www.springer.com/de/book/9783642551659> (besucht am 06.08.2019).
- [HC77] R. M. Hill und T. J. Coultts. "Charge Transfer in Discontinuous Thin and Cermet Films". In: *Thin Solid Films* 42.2 (1977). doi: 10.1016/0040-6090(77)90418-7.

- [Hen+69] J. F. Henrickson u. a. "Structure and Properties of Sputtered Ta–Al₂O₃ Cermet Thin Films". In: *Journal of Applied Physics* 40.13 (1969). DOI: 10.1063/1.1657346.
- [Her+07] J. Herrmann u. a. "Nanoparticle Films as Sensitive Strain Gauges". In: *Applied Physics Letters* 91.18 (2007). DOI: 10.1063/1.2805026.
- [HEW08] Erhard Hornbogen, Gunther Eggeler und Ewald Werner. *Werkstoffe: Aufbau Und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- Und Verbundwerkstoffen*. 9. Aufl. Springer-Lehrbuch, Werkstoffe. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. ISBN: 978-3-540-71858-1. URL: // www . springer . com / de / book / 9783540718581 (besucht am 13.08.2018).
- [Hew93] Alexander Cyril Hewson. *The Kondo problem to heavy fermions*. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 1993. ISBN: 9780511470752. DOI: 10.1017/CB09780511470752.
- [Hir93] Kunitomo Hirai. "Electronic Structure of Sinusoidal Spin Density Wave State in Chromium". In: *Journal of the Physical Society of Japan* 62.2 (1993). DOI: 10.1143/JPSJ.62.690.
- [Hro+01] Marko Hrovat u. a. "A Characterisation of Thick Film Resistors for Strain Gauge Applications". In: *Journal of Materials Science* 36.11 (2001). DOI: 10.1023/A:1017908728642.
- [Hro+95] M. Hrovat u. a. "A Possible Way to Increase the Gauge Factors of Thick Film Resistors". In: *J Mater Sci Lett* 14.8 (1995). DOI: 10.1007/BF00275384.
- [HS77] Hitoshi Hara und Makoto Sakata. "Size Effects on the Spin Density Wave in Cr Films". In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 43.2 (1977). DOI: 10.1143/JPSJ.43.468.
- [Hut10] Michael Huth. "Granular Metals: From Electronic Correlations to Strain-Sensing Applications". In: *J. Appl. Phys.* 107.11 (2010). DOI: 10.1063/1.3443437.
- [Ich+04] Takahisa Ichinohe u. a. "Fabrication of Nanostructured Palladium-Doped SiO₂ Films with Variable Temperature Coefficient of Resistivity". In: *Thin Solid Films* 466.1–2 (2004). DOI: 10.1016/j.tsf.2004.01.097.
- [Jia+15] Cheng-Wei Jiang u. a. "Nearly Isotropic Piezoresistive Response Due to Charge Detour Conduction in Nanoparticle Thin Films". In: *Sci. Rep.* 5 (2015). DOI: 10.1038/srep11939.
- [Jia11] Kaiyun Jiang. "Al₂O₃ thin films: relation between structural evolution, mechanical properties and stability". Shaker, 2011. URL: <http://publications.rwth-aachen.de/record/62907/files/3931.pdf> (besucht am 18.02.2015).
- [JN92] H. M. Jaeger und Sidney R. Nagel. "Physics of the Granular State". In: *Science* 255.5051 (1992). DOI: 10.1126/science.255.5051.1523.
- [Kan+02] Hideo Kaneko u. a. "Thin-Film Tactile Sensor". Pat. JP2002048607A. Elect & Magn Alloys Res Inst; Japan Science & Tech Corp. 2002. URL: <http://depatinet.dpma.de/DepatisNet/depatinet?action=bibdat&docid=JP002002048607A> (besucht am 16.05.2019).
- [Kan+14] Katsuya Kaneko u. a. "Micro Load Cell". Pat. JP2014077673A. Oriental Instruments; Res Inst for Electromagnetic Materials. 2014. URL: <http://depatinet.dpma.de/DepatisNet/depatinet?action=bibdat&docid=JP002014077673A> (besucht am 16.05.2019).

- [Kaz+06] Imam H. Kazi u. a. "Characterization of Sputtered Nichrome (Ni–Cr 80/20 Wt.%) Films for Strain Gauge Applications". In: *Thin Solid Films* 515.4 (2006). DOI: 10.1016/j.tsf.2005.10.077.
- [KHJ99] Kari Koski, Jorma Hölsä und Pierre Juliet. "Properties of Aluminium Oxide Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering". In: *Thin Solid Films* 339.1 (1999). DOI: 10.1016/S0040-6090(98)01232-2.
- [Kle10] Enzo Klepper. *Aufbau Einer Hochtemperatur-Apparatur Zur Durchführung von Effusionsmessungen Und von Temperaturabhängigen Messungen Des Widerstandes von Dünnen Schichten*. Saarbrücken: B.Sc.-Thesis, HTW Saar, 2010.
- [Kle64] Mark J. Klein. "Internal Friction near the Néel Temperature of Chromium". In: *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* 10.103 (1964). DOI: 10.1080/14786436408224202.
- [Klo73] E. Klokholm. "Piezoresistance in Evaporated Nickel Films". In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 10.1 (1973). DOI: 10.1116/1.1317950.
- [KMJ15] Charles Kittel, Paul McEuen und John Wiley & Sons. *Introduction to Solid State Physics*. New Delhi: John Wiley & Sons, 2015. ISBN: 978-81-265-3518-7.
- [Kon64] Jun Kondo. "Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys". In: *Prog Theor Phys* 32.1 (1964). DOI: 10.1143/PTP.32.37.
- [Kop+09] Ralf Koppert u. a. "Nickel Containing Diamond like Carbon Thin Films". In: *Solid State Sciences*. E-MRS Spring Meeting 2008 11.10 (2009). DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.04.022.
- [KR56] J. S. Kasper und B. W. Roberts. "Antiferromagnetic Structure of α -Manganese and a Magnetic Structure Study of β -Manganese". In: *Phys. Rev.* 101.2 (1956). DOI: 10.1103/PhysRev.101.537.
- [KT84] N. I. Kulikov und V. V. Tugushev. "Spin-Density Waves and Itinerant Antiferromagnetism in Metals". In: *Sov. Phys. Usp.* 27.12 (1984). DOI: 10.1070/PU1984v027n12ABEH004088.
- [Kun17] Auer Kunststofftechnik. *Datenblatt Polycarbonat*. 2017.
- [Kur+13] Y. Kuroki u. a. "Cr-N Alloy Thin-Film Based Torque Sensors and Joint Torque Servo Systems for Compliant Robot Control". In: *2013 IEEE International Conference on Robotics and Automation*. 2013 IEEE International Conference on Robotics and Automation. 2013. DOI: 10.1109/ICRA.2013.6631285.
- [Lan+15] Matthäus Langosch u. a. "Pattern Definition of Foil Based Sensors with Ultrafast UV Lasers". In: *Proceedings SENSOR 2015*. Sensor 2015. Nürnberg: AMA, 2015. ISBN: 978-3-9813484-8-4. DOI: 10.5162/sensor2015/P2.1.
- [Lat+99] N. N. Lathiotakis u. a. "Oscillatory Exchange Coupling across Cr (1 - x) V x Alloy Spacers". In: *Phys. Rev. Lett.* 83.1 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevLett.83.215.
- [Lau+81] D. G. Laurent u. a. "Band Structure, Fermi Surface, Compton Profile, and Optical Conductivity of Paramagnetic Chromium". In: *Phys. Rev. B* 23.10 (1981). DOI: 10.1103/PhysRevB.23.4977.
- [Lav+11] O. Lavigne u. a. "The Effect of Nitrogen on the Passivation Mechanisms and Electronic Properties of Chromium Oxide Layers". In: *Corrosion Science* 53.6 (2011). DOI: 10.1016/j.corsci.2011.02.026.

- [LHM94] Chunshien Li, P. J. Hesketh und G. J. Maclay. "Thin Gold Film Strain Gauges". In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 12.3 (1994). DOI: 10.1116/1.578828.
- [Lin15] Klaus-Dieter Linsmeier. *Technische Keramik: Werkstoff Für Höchste Ansprüche*. München: Süddeutscher Verlag onpact, 2015. ISBN: 978-3-86236-081-9 978-3-478-93238-7.
- [Liu+09] Xiaowei Liu u. a. "Polysilicon Nanofilm Pressure Sensor". In: *Sensors and Actuators A: Physical* 154.1 (2009). DOI: 10.1016/j.sna.2009.07.015.
- [LMI03] J. -W Lim, K Mimura und M Isshiki. "Thickness Dependence of Resistivity for Cu Films Deposited by Ion Beam Deposition". In: *Applied Surface Science* 217.1-4 (2003). DOI: 10.1016/S0169-4332(03)00522-1.
- [LW78] J. I. Langford und A. J. C. Wilson. "Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size". In: *Journal of Applied Crystallography* 11.2 (1978). DOI: 10.1107/S0021889878012844.
- [Mad+16] N. Dam Madsen u. a. "Titanium Nitride as a Strain Gauge Material". In: *Journal of Microelectromechanical Systems* 25.4 (2016). DOI: 10.1109/JMEMS.2016.2577888.
- [Meh+87] El Sayed A. Mehanna u. a. "Electrical Conduction in Thin Chromium Films". In: *Journal of Applied Physics* 61.8 (1987). DOI: 10.1063/1.338469.
- [Mei18] Sascha Meier. *Entwicklung Einer Automatisierten Messvorrichtung Unter Hochtemperatur- Und Hochvakuum-Bedingungen*. Saarbrücken: B.Sc.-Thesis, HTW Saar, 2018.
- [MF86] Joerg Prof Dr Ing Müller und Helmut Dipl Ing Fischer. "Titanoxinitridschicht Für Sensoranwendungen". Dt. Pat. 3522427 A1. Joerg Prof Dr Ing Müller. 1986. URL: <http://www.google.de/patents/DE3522427A1> (besucht am 08.07.2015).
- [MG70] Leon I. Maissel und Reinhard Glang. *Handbook of Thin Film Technology*. McGraw-Hill, 1970. 1224 S.
- [Mic14] Micro-Measurements. *Tech Note TN-504-1: Strain Gage Thermal Output and Gage Factor Variation with Temperature*. 2014. URL: <http://www.vishaypg.com/docs/11054/tn504.pdf> (besucht am 16.08.2019).
- [Mil71] T. Mills. "The Solubility of Nitrogen in Solid Chromium". In: *Journal of the Less Common Metals* 23.4 (1971). DOI: 10.1016/0022-5088(71)90042-7.
- [MN98] Makoto Matsumoto und Takuji Nishimura. "Mersenne Twister: A 623-Dimensionally Equidistributed Uniform Pseudo-Random Number Generator". In: *ACM Trans. Model. Comput. Simul.* 8.1 (1998). DOI: 10.1145/272991.272995.
- [MNS97] Takeshi Masumoto, Eiji Niwa und Sachihito Sasaki. "Chrome Base Alloy Thin Film, Its Production and Strain Gauge". Pat. JPH0995751A. Elect & Magn Alloys Res Inst. 1997. URL: <http://depatisnet.dpma.de/DepatisNet/depatisnet?action=bibdat&docid=JP0000H0995751A> (besucht am 16.05.2019).
- [Mor72] J. E. Morris. "Structure and Electrical Properties of Au-SiO Thin Film Cermets". In: *Thin Solid Films* 11.2 (1972). DOI: 10.1016/0040-6090(72)90056-9.
- [MR67] D. B. McWhan und T. M. Rice. "Pressure Dependence of Itinerant Antiferromagnetism in Chromium". In: *Phys. Rev. Lett.* 19.15 (1967). DOI: 10.1103/PhysRevLett.19.846.
- [MS67] N. Carl Miller und George A. Shirn. "Co-sputtered Au-SiO₂ Cermet Films". In: *Applied Physics Letters* 10.3 (1967). DOI: 10.1063/1.1754863.

- [MS71] B. C. Munday und R. Street. "Spin Density Wave Domain Processes in Chromium Metal". In: *J. Phys. F: Met. Phys.* 1.4 (1971). DOI: 10.1088/0305-4608/1/4/322.
- [Née32] L. Néel. "Propriétés magnétiques du manganèse et du chrome en solution solide étendue". In: *J. Phys. Radium* 3.4 (1932). DOI: 10.1051/jphysrad:0193200304016000.
- [Née71] Louis Néel. "Magnetismus und lokales Molekularfeld (Nobel-Vortrag)". In: *Angew. Chem.* 83.21 (1971). DOI: 10.1002/ange.19710832106.
- [Niw+16] Eiji Niwa u. a. "Load Vector Sensors Using Strain-Sensitive Cr-N Thin Films and Their Applications". In: *Electron Comm Jpn* 99.4 (2016). DOI: 10.1002/ecj.11803.
- [Niw14] Eiji Niwa. "Strain Sensor". Pat. JP2014035239A. Res Inst for Electromagnetic Materials. 2014. URL: <http://depatisnet.dpma.de/DepatisNet/depatisnet?action=bibdat&docid=JP002014035239A> (besucht am 16.05.2019).
- [Niw18a] Eiji Niwa. "Pressure Sensor". Pat. JP2018151203A. Res Institute for Electromagnetic Materials. 2018. URL: <http://depatisnet.dpma.de/DepatisNet/depatisnet?action=bibdat&docid=JP002018151203A> (besucht am 16.05.2019).
- [Niw18b] Eiji Niwa. "Strain Resistance Film and Strain Sensor for High Temperature, and Manufacturing Method of Them". Pat. JP2018091705A. Res Institute for Electromagnetic Materials. 2018. URL: <http://depatisnet.dpma.de/DepatisNet/depatisnet?action=bibdat&docid=JP002018091705A> (besucht am 16.05.2019).
- [Niw18c] Eiji Niwa. "Strain Resistance Film and Strain Sensor, and Manufacturing Method of Them". Pat. JP2018091848A. Res Institute for Electromagnetic Materials. 2018. URL: <http://depatisnet.dpma.de/DepatisNet/depatisnet?action=bibdat&docid=JP002018091848A> (besucht am 16.05.2019).
- [Niw18d] Eiji Niwa. "Strain Resistance Film, Method for Manufacturing Film, Strain Sensor for High Temperatures, and Method for Manufacturing Sensor". Pat. JP2018036143A. Res Institute for Electromagnetic Materials. 2018. URL: <http://depatisnet.dpma.de/DepatisNet/depatisnet?action=bibdat&docid=JP002018036143A> (besucht am 16.05.2019).
- [NM18] Eiji Niwa und Hiroshi Mikami. "Strain Sensors and Pressure Sensors Using Cr-N Thin Films for High-Pressure Hydrogen Gas". In: *Electronics and Communications in Japan* 101.9 (2018). DOI: 10.1002/ecj.12111.
- [Nor09] Norm. "DIN EN 61298-2: Prozessmess-, -Steuer- Und -Regelgeräte - Allgemeine Methoden Und Verfahren Für Die Bewertung Des Betriebsverhaltens - Teil 2: Prüfungen Unter Referenzbedingungen (IEC 61298-2:2008); Deutsche Fassung EN 61298-2:2008". In: (2009). URL: <https://www.din.de/de/mitwirken/normenausschuesse/dke/normen/wdc-beuth:din21:118354600> (besucht am 26.06.2019).
- [NSM98] Eiji Niwa, Sachihito Sasaki und Takeshi Masumoto. "Cr-N-Based Strained Resistance Film, Manufacture Therefor and Strain Sensor". Pat. JPH10270201 (A). Elect & Magn Alloys Res Inst. 1998. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19981009&DB=EP0DOC&locale=en_EP&CC=JP&NR=H10270201A&KC=A&ND=4 (besucht am 04.07.2019).
- [Ohn+11] Takeshi Ohno u. a. "Microstructural Design for Fabrication of Strain Sensor Utilizing Tungsten-Doped Amorphous Carbon Coatings". In: *Diamond and Related Materials* 20.5 (2011). DOI: 10.1016/j.diamond.2011.03.003.

- [Ono+10] L. K. Ono u. a. "Formation and Thermal Stability of Platinum Oxides on Size-Selected Platinum Nanoparticles: Support Effects". In: *J. Phys. Chem. C* 114.50 (2010). doi: 10.1021/jp1086703.
- [Osq+13] E. Osquiguil u. a. "On the Origin of the Low Temperatures Resistivity Minimum in Cr Thin Films". In: *Journal of Applied Physics* 114.24 (2013). doi: 10.1063/1.4846757.
- [OvdHB93] M. H. F. Overwijk, F. C. van den Heuvel und C. W. T. Bulle-Lieuwma. "Novel Scheme for the Preparation of Transmission Electron Microscopy Specimens with a Focused Ion Beam". In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 11.6 (1993). doi: 10.1116/1.586537.
- [Ove62] A. W. Overhauser. "Spin Density Waves in an Electron Gas". In: *Phys. Rev.* 128.3 (1962). doi: 10.1103/PhysRev.128.1437.
- [Pel10] Thomas Pelt. *Aufbau Einer Belastungsmaschine Zur Durchführung von Temperatur-abhängigen Dehnungsempfindlichkeits-Messungen an Dünnen Schichten*. Saarbrücken: B.Sc.-Thesis, HTW Saar, 2010.
- [Pen+14] Yuxin Peng u. a. "A Cr-N Thin Film Displacement Sensor for Precision Positioning of a Micro-Stage". In: *Sensors and Actuators A: Physical* 211 (2014). doi: 10.1016/j.sna.2014.02.032.
- [Pet+12] M. Petersen u. a. "Diamond-like Carbon Films as Piezoresistors in Highly Sensitive Force Sensors". In: *Diamond and Related Materials* 26 (2012). doi: 10.1016/j.diamond.2012.04.004.
- [PK63] R. L. Parker und A. Krinsky. "Electrical Resistance-Strain Characteristics of Thin Evaporated Metal Films". In: *Journal of Applied Physics* 34.9 (1963). doi: 10.1063/1.1729795.
- [Pru+89] M. Prudenziati u. a. "Very High Strain Sensitivity in Thick-Film Resistors: Real and False Super Gauge Factors". In: *Sensors and Actuators* 19.4 (1989). doi: 10.1016/0250-6874(89)87089-1.
- [Puy+17] E. Puyoo u. a. "Metallic Nanoparticle-Based Strain Sensors Elaborated by Atomic Layer Deposition". In: *Appl. Phys. Lett.* 110.12 (2017). doi: 10.1063/1.4978778.
- [Puy+18] E. Puyoo u. a. "Ultrahigh Sensitivity to Strain of Cracked Thin Films Based on Metallic Nanoparticles in a Dielectric Matrix". In: *IEEE Sensors Letters* 2.3 (2018). doi: 10.1109/LSENS.2018.2865883.
- [Raj+93] K. Rajanna u. a. "Suitability of Mn-SiO₂ Cermet Films for Strain Gauge Application". In: *J Mater Sci Lett* 12.1 (1993). doi: 10.1007/BF00275465.
- [Ran+13] Gayatri Koyar Rane u. a. "Non-Monotonic Lattice Parameter Variation with Crystallite Size in Nanocrystalline Solids". In: *Acta Materialia* 61.12 (2013). doi: 10.1016/j.actamat.2013.04.021.
- [Rea71] C. Reale. "Size Effect on the Electrical Conductivity and Longitudinal Gauge Factor of Thin Metal Films". In: *Czech J Phys* 21.6 (1971). doi: 10.1007/BF01726439.
- [Reb+99] C. Rebholz u. a. "Structure, Mechanical and Tribological Properties of Nitrogen-Containing Chromium Coatings Prepared by Reactive Magnetron Sputtering". In: *Surface and Coatings Technology* 115.2 (1999). doi: 10.1016/S0257-8972(99)00240-6.

- [Ren14] Jan Rende. *Herstellung Und Charakterisierung von Nano-Cermet Dünnschichten Für Sensoranwendungen*. Kaiserslautern: B.Sc.-Thesis, FH Kaiserslautern, 2014.
- [RM89] K. Rajanna und S. Mohan. "Strain-Sensitive Property of Vacuum Evaporated Manganese Films". In: *Thin Solid Films* 172.1 (1989). DOI: 10.1016/0040-6090(89)90116-8.
- [Ros96] C. A. Ross. "Properties of Radio Frequency-Sputtered Alumina Films on Flat and Grooved Substrates". In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 14.4 (1996). DOI: 10.1116/1.580011.
- [Rot+05] Eli Rotenberg u. a. "Electron States and the Spin Density Wave Phase Diagram in Cr(110) Films". In: *New J. Phys.* 7 (2005). DOI: 10.1088/1367-2630/7/1/114.
- [Roy94] Scott Allen Roy. "Simulation Tools for the Analysis of Single Electronic Systems". PhD. University of Glasgow, 1994. URL: <https://eleanor.lib.gla.ac.uk/record=b1577203> (besucht am 28. 11. 2019).
- [SA69] Bengt Stebler und Claes-Göran Andersson. "Lattice Relaxation in Cr At Temperatures Above T_N After Rapid Heating from the Intermediate Temperature Phase". In: *Phys. Rev. Lett.* 22.10 (1969). DOI: 10.1103/PhysRevLett.22.466.
- [SA98] Sondes Sahli und D. M. Aslam. "Ultra-High Sensitivity Intra-Grain Poly-Diamond Piezoresistors". In: *Sensors and Actuators A: Physical* 71.3 (1998). DOI: 10.1016/S0924-4247(98)00181-2.
- [SB33] A. Sommerfeld und H. Bethe. "Elektronentheorie der Metalle". In: *Aufbau der Zusammenhängenden Materie*. Hrsg. von A. Smekal. Handbuch der Physik. Berlin, Heidelberg: Springer, 1933. ISBN: 978-3-642-91116-3. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-91116-3_3 (besucht am 09. 01. 2020).
- [Sch+14] H. Schmid-Engel u. a. "Strain Sensitive Pt-SiO₂ Nano-Cermet Thin Films for High Temperature Pressure and Force Sensors". In: *Sensors and Actuators A: Physical* 206 (2014). DOI: 10.1016/j.sna.2013.11.021.
- [Sch+18] Günter Schultes u. a. "Granular Metal-Carbon Nanocomposites as Piezoresistive Sensor Films – Part 1: Experimental Results and Morphology". In: *Journal of Sensors and Sensor Systems* 7.1 (2018). DOI: <https://doi.org/10.5194/jsss-7-1-2018>.
- [Sch+87] D. Schubert u. a. "Piezoresistive Properties of Polycrystalline and Crystalline Silicon Films". In: *Sensors and Actuators* 11.2 (1987). DOI: 10.1016/0250-6874(87)80013-6.
- [Sch15] GmbH Schott Technical Glass Solutions. *Datenblatt Borofloat® 33*. 2015. URL: <http://www.schott.com/borofloat/german/attribute/thermic/index.html> (besucht am 26. 01. 2015).
- [SGK89] H. Schäfer, V. Graeger und R. Kobs. "Temperature-Independent Pressure Sensors Using Polycrystalline Silicon Strain Gauges". In: *Sensors and Actuators* 17.3 (1989). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/025068748980040X> (besucht am 05. 02. 2015).
- [Skr81] H. L. Skriver. "The Electronic Structure of Antiferromagnetic Chromium". In: *J. Phys. F: Met. Phys.* 11.1 (1981). DOI: 10.1088/0305-4608/11/1/013.
- [Smi03] Colin J. Smithells. *Metals Reference Book*. 8. Aufl. Elsevier, 2003. 1583 S. ISBN: 978-1-4831-9252-9.

- [Spi+09] Lothar Spieß u. a., Hrsg. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie Für Materialwissenschaftler, Physiker Und Chemiker. 2.*, überarbeitete und erweiterte Auflage. SpringerLink: Bücher. Wiesbaden: Vieweg Teubner, 2009. ISBN: 978-3-8349-9434-9.
- [SS86] E. Schabowska und R. Ścigała. "Electrical Conduction in Cr-SiO Cermet Thin Films". In: *Thin Solid Films* 135.2 (1986). DOI: 10.1016/0040-6090(86)90121-5.
- [SSG69] M. B. Salamon, D. S. Simons und P. R. Garnier. "Simultaneous Measurement of the Anomalous Heat Capacity and Resistivity of Chromium near TN". In: *Solid State Communications* 7.15 (1969). DOI: 10.1016/0038-1098(69)90464-5.
- [Ste70] Bengt Stebler. "The Influence of Nitrogen on Domain Formation in Chromium". In: *Phys. Scr.* 2.1-2 (1970). DOI: 10.1088/0031-8949/2/1-2/011.
- [Tho74] John A. Thornton. "Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings". In: *Journal of Vacuum Science & Technology* 11.4 (1974). DOI: 10.1116/1.1312732.
- [Tib+06] A. Tibrewala u. a. "Transport and Optical Properties of Amorphous Carbon and Hydrogenated Amorphous Carbon Films". In: *Applied Surface Science* 252.15 (2006). DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.12.046.
- [Tib+07a] A. Tibrewala u. a. "Longitudinal and Transversal Piezoresistive Effect in Hydrogenated Amorphous Carbon Films". In: *Thin Solid Films* 515.20-21 (2007). DOI: 10.1016/j.tsf.2007.03.046.
- [Tib+07b] A. Tibrewala u. a. "The Piezoresistive Effect in Diamond-like Carbon Films". In: *J. Micromech. Microeng.* 17.7 (2007). DOI: 10.1088/0960-1317/17/7/S03.
- [Tie94] Horst-Dieter Tietz. *Technische Keramik: Aufbau, Eigenschaften, Herstellung, Bearbeitung, Prüfung*. 1994. ISBN: 978-3-642-57902-8. URL: <http://link.springer.com/openurl?genre=book&isbn=978-3-642-63396-6> (besucht am 13.08.2018).
- [TR14] Hans-Rolf Tränkler und Leonhard M. Reindl, Hrsg. *Sensortechnik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. ISBN: 978-3-642-29942-1. URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-29942-1> (besucht am 30.05.2016).
- [Tra+05] T. B. Tran u. a. "Multiple Cotunneling in Large Quantum Dot Arrays". In: *Phys. Rev. Lett.* 95.7 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.076806.
- [TTO84] A. G. Taylor, R. E. Thurstans und D. P. Oxley. "The Effect of Composition and Sheet Resistance on the Strain Sensitivity of Cr-SiO Cermet Films". In: *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 17.9 (1984). DOI: 10.1088/0022-3735/17/9/010.
- [TWF91] Tsaofang Chao, Kenneth J Walsh und Peter S Fedkiw. "Cyclic Voltammetric Study of the Electrochemical Formation of Platinum Oxide in a Pt/Yttria-Stabilized Zirconia Cell". In: *Solid State Ionics* 47.3 (1991). DOI: 10.1016/0167-2738(91)90250-F.
- [UFS12] Steffen Uhlig, Olivia Freitag und Hanna Schmid-Engel. "Untersuchungen Zu Metall-Metalloxid-Systemen Bezüglich Des Piezoresistiven Effektes". nicht publiziert, HTW Saar, Saarbrücken, 2012.
- [Uhl+13a] S. Uhlig u. a. "Piezoresistive Sensorschichten Auf Der Basis von Nano-Cermets Für Hochtemperaturanwendungen". In: *Mikrosystemtechnik 2013* (2013). URL: <https://www.vde-verlag.de/proceedings-en/453555194.html> (besucht am 05.02.2015).
- [Uhl+13b] Steffen Uhlig u. a. "Untersuchungen Zum System Ni-SiO₂". nicht publiziert, HTW Saar, Saarbrücken, 2013.

- [Val54] L. B. Valdes. "Resistivity Measurements on Germanium for Transistors". In: *Proceedings of the IRE* 42.2 (1954). DOI: 10.1109/JRPROC.1954.274680.
- [Vos+08] Tobias Vossmeier u. a. "Networked Gold-Nanoparticle Coatings on Polyethylene: Charge Transport and Strain Sensitivity". In: *Adv. Funct. Mater.* 18.11 (2008). DOI: 10.1002/adfm.200701509.
- [WA96] Guy K. White und C. Andrikidis. "Thermal Expansion of Chromium at High Temperature". In: *Phys. Rev. B* 53.13 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.53.8145.
- [Wac17] Dennis Wachter. *Zylinderdrucksensoren Aus Stahlmembranen Mit Hochempfindlichen Cr-Sensorschichten*. Saarbrücken: M.Sc.-Thesis, HTW Saar, 2017.
- [WAK67] S. A. Werner, A. Arrott und H. Kendrick. "Temperature and Magnetic-Field Dependence of the Antiferromagnetism in Pure Chromium". In: *Phys. Rev.* 155.2 (1967). DOI: 10.1103/PhysRev.155.528.
- [Was01] Christoph Wasshuber. *Computational Single-Electronics*. Computational Microelectronics. Wien: Springer-Verlag, 2001. ISBN: 978-3-211-83558-6. URL: <https://www.springer.com/gp/book/9783211835586> (besucht am 28.11.2019).
- [Wer16] Luca Wernet. *Entwicklung einer Prüf- und Charakterisierungsanlage für Drucksensoren*. Saarbrücken: B.Sc.-Thesis, HTW Saar, 2016.
- [Win18] Steffen Winter. *Charakterisierung von Sensorschichten Bei Hohen Dehnungen*. Saarbrücken: B.Sc.-Thesis, HTW Saar, 2018.
- [Wit72] G. R. Witt. "Some Effects of Strain and Temperature on the Resistance of Thin Gold-Glass Cermet Films". In: *Thin Solid Films* 13.1 (1972). DOI: 10.1016/0040-6090(72)90163-0.
- [Wit74] G. R. Witt. "The Electromechanical Properties of Thin Films and the Thin Film Strain Gauge". In: *Thin Solid Films* 22.2 (1974). DOI: 10.1016/0040-6090(74)90001-7.
- [WS81a] I. S. Williams und R. Street. "Magnetic Ordering in Strained Chromium". In: *Philosophical Magazine B* 43.5 (1981). DOI: 10.1080/01418638108222355.
- [WS81b] Ian S. Williams und R. Street. "The Effect of Tensile Stress on the Néel Temperature in Chromium". In: *Philosophical Magazine B* 43.6 (1981). DOI: 10.1080/01418638108222565.
- [Yam+91] Hideya Yamadera u. a. "Chromium, Oxygen and a Metal or Semiconductor Film as a Resistor". Pat. 1991. URL: <http://www.google.com/patents/US5001454> (besucht am 05.02.2015).
- [YGI83] J. V. Yakhmi, I. K. Gopalakrishnan und R. M. Iyer. "On the Electrical Resistivity and Néel Temperature of Dilute Cr-Ir Alloys". In: *Journal of the Less Common Metals* 91.2 (1983). DOI: 10.1016/0022-5088(83)90327-2.
- [YGI84] J. V. Yakhmi, I. K. Gopalakrishnan und R. M. Iyer. "Electrical Resistivity and the Magnetic Phase Transitions of CrMn Alloys". In: *J. Phys. F: Met. Phys.* 14.4 (1984). DOI: 10.1088/0305-4608/14/4/016.
- [YT89] H. Yamadera und Y. Taga. "Cr-Si-O Film with a High Chromium Concentration for Strain Gauge". In: *Applied Physics Letters* 55.11 (1989). DOI: 10.1063/1.101710.
- [YT91] H. Yamadera und Y. Taga. "Cr-O-X Film as a Strain Gauge". In: *Thin Solid Films* 206.1-2 (1991). DOI: 10.1016/0040-6090(91)90401-I.

-
- [Zab99] Hartmut Zabel. "Magnetism of Chromium at Surfaces, at Interfaces and in Thin Films". In: *J. Phys.: Condens. Matter* 11.48 (1999). doi: 10.1088/0953-8984/11/48/301.
- [Zha+15] Yanhong Zhang u. a. "Oxygen Intercalation under Hexagonal Boron Nitride (h-BN) on Pt(111)". In: *Science Bulletin* 60.18 (2015). doi: 10.1007/s11434-015-0875-z.

Danksagung

Die Danksagung ist ausschließlich in der gedruckten Fassung enthalten.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist ausschließlich in der gedruckten Fassung enthalten.

