

Eigenspannungen in dünnen Schichten

1 Grundlagen

1.1 Eigenspannungen

1.1.1 Definition und Klassifikation von Eigenspannungen

Eigenspannungen sind mechanische Spannungen, die in einem Werkstoff ohne Einwirkung äußerer Kräfte und/oder Momente vorhanden sind. Die mit diesen Spannungen verbundenen inneren Kräfte und Momente sind im mechanischen Gleichgewicht. Ausgehend vom lokalen, ortsabhängigen Spannungszustand $\mathbf{s}(\vec{r})$ werden für Polykristalle häufig drei verschiedene Arten von Eigenspannungen unterschieden, wobei die Einteilung auf der Verwendung verschiedener Längenskalen basiert.

Als *Eigenspannungen 1. Art* werden die über ein bestimmtes Volumen V (welches groß gegen die Abmessungen einzelner Kristallite ist) der Probe gemittelten lokalen Spannungen $\mathbf{s}(\vec{r})$ bezeichnet:

$$\mathbf{S}^I = \int_V d^3r \mathbf{s}(\vec{r}). \quad (1)$$

Als *Eigenspannungen 2. Art* werden die über einen Kristallit (Volumen V_c) gemittelten Abweichungen der lokalen Spannung von den Eigenspannungen 1. Art bezeichnet.

$$\mathbf{S}^{II} = \int_{V_c} d^3r \left(\mathbf{s}(\vec{r}) - \mathbf{S}^I \right). \quad (2)$$

Sie werden z.B. hervorgerufen durch elastische oder plastische Anisotropie des Materials.

Eigenspannungen 3. Art sind auch innerhalb eines Kornes inhomogen. Sie repräsentieren die Abweichung der lokalen Spannung von der Summe aus Eigenspannungen 1. und 2. Art:

$$\mathbf{s}^{III}(\vec{r}) = \mathbf{s}(\vec{r}) - \mathbf{S}^I - \mathbf{S}^{II} \quad (3)$$

Eigenspannungen 1. Art werden (insbesondere in der englischsprachigen Literatur) auch als Makrospannungen, Eigenspannungen 2. und 3. Art auch als Mikrospannungen bezeichnet.

Abb. 1 verdeutlicht schematische die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Eigenspannungen.

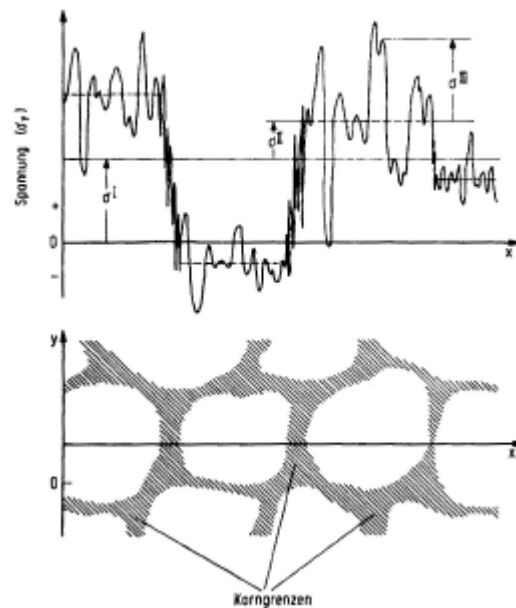


Abb. 1: Mögliche Überlagerung von Eigenspannungen 1., 2. Und 3. Art in mehreren Körnern eines Polykristalls. Für die Darstellung ist eine Werkstoffoberfläche als Zeichenebene (x, y) gewählt. Betrachtet werden nur die y -Komponenten des Eigenspannungszustandes. Der eingetragene Eigenspannungsverlauf stellt die y -Komponenten der „wahren örtlichen Eigenspannungen“ längs der im unteren Teilbild angenommenen x -Achse dar.

1.1.2 Grundgleichungen der Elastizitätstheorie

Spannungstensor und Dehnungstensor sind über das allgemeine Hooke'sche Gesetz miteinander verknüpft. Das Hooke'sche Gesetz gilt sowohl für die mechanischen (makroskopischen) Spannungen und Dehnungen (mechanische Größen werden in folgenden durch spitze Klammern $\langle \rangle$ gekennzeichnet):

$$\langle s_{ij} \rangle = C_{ijkl} \langle e_{kl} \rangle, \quad (4)$$

$$\langle e_{ij} \rangle = S_{ijkl} \langle s_{kl} \rangle. \quad (5)$$

als auch für Spannungen und Dehnungen innerhalb einzelner Kristallite in einem Polykristall:

$$s_{ij} = c_{ijkl} e_{kl}, \quad (6)$$

$$e_{ij} = s_{ijkl} s_{kl}. \quad (7)$$

Es wird die Einsteinsche Summenkonvention verwendet, d.h. über doppelt vorkommende Indizes wird aufsummiert ohne daß eine Summenzeichen geschrieben wird. Dabei ist:

s der Spannungstensor (Tensor 2. Stufe),

e der Dehnungstensor (Tensor 2. Stufe),

C/S : Steifigkeitstensor (engl. ‚stiffness‘) / Nachgiebigkeitstensor (engl. ‚compliance‘) eines Polykristalls (Tensor 4. Stufe)

c/s : Steifigkeitstensor / Nachgiebigkeitstensor eines einzelnen Kristallits (Tensor 4. Stufe)

1.1.3 Ableitung der $\sin^2\psi$ -Gleichung für elastisch isotrope Vielkristalle

Für ein aus *elastisch isotropen* Kristalliten bestehenden Polykristall gilt das allgemeine Hooke'sche Gesetz:

$$\langle \mathbf{e}_{ij} \rangle = S_{ijkl} \langle \mathbf{s}_{kl} \rangle = \left(\mathbf{d}_{ij} \mathbf{d}_{kl} s_1 + \frac{1}{2} (\mathbf{d}_{ik} \mathbf{d}_{jl} + \mathbf{d}_{il} \mathbf{d}_{jk}) \frac{1}{2} s_2 \right) \langle \mathbf{s}_{kl} \rangle \quad (8)$$

mit den Elastizitätskonstanten

$$s_1 = -\frac{\mathbf{n}}{E} \quad \text{und} \quad \frac{1}{2} s_2 = \frac{1+\mathbf{n}}{E}, \quad (9),(10)$$

wobei \mathbf{n} die Querkontraktionszahl, E der Elastizitätsmodul und \mathbf{d} das Kronecker-Symbol ist:

$$\mathbf{d}_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{für } i = j \\ 0 & \text{für } i \neq j \end{cases} \quad (11)$$

Da in einem Vielkristall bestehend aus elastisch isotropen Kristalliten Dehnungen und Spannungen aller Kristallite gleich und damit gleichen den entsprechenden mechanischen Größen sind kann im folgenden auf die Verwendung von spitzen Klammern ($\langle \rangle$) verzichtet werden.

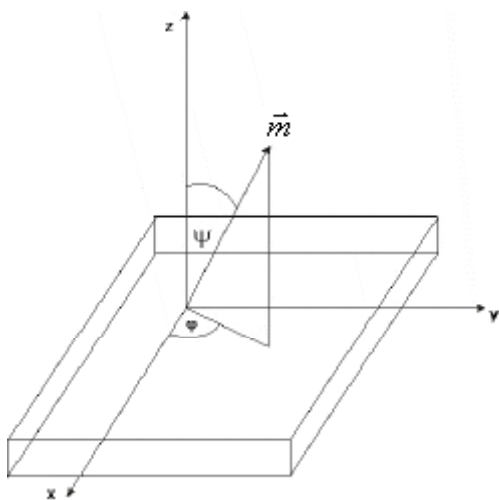
Im folgenden wird als Koordinatensystem das Probenystem S gewählt: x-Achse und y-Achse liegen in der Probenoberfläche, die z-Achse steht senkrecht dazu.

Die elastische Gitterdehnung \mathbf{e}_{jy} , die mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie gemessen wird ist die Dehnung entlang des Beugungsvektors \vec{m} . Man erhält also \mathbf{e}_{jy} aus der Projektion von \mathbf{e}_{ij} auf \vec{m} . Es ergibt sich die quadratische Form

$$\mathbf{e}_{jy} = \sum_{i,j} m_i \mathbf{e}_{ij} m_j = m_i \mathbf{e}_{ij} m_j = \mathbf{e}_{11} \cos^2 \mathbf{j} \sin^2 \mathbf{y} + \mathbf{e}_{22} \sin^2 \mathbf{j} \sin^2 \mathbf{y} + \mathbf{e}_{33} \cos^2 \mathbf{y} + \quad (12)$$

$$+ \mathbf{e}_{12} \sin 2\mathbf{j} \sin^2 \mathbf{y} + \mathbf{e}_{13} \cos \mathbf{j} \sin 2\mathbf{y} + \mathbf{e}_{23} \sin \mathbf{j} \sin 2\mathbf{y}$$

mit $i,j = 1,2,3$ und



$$\vec{m} = \begin{pmatrix} \sin \mathbf{y} \cos \mathbf{j} \\ \sin \mathbf{y} \sin \mathbf{j} \\ \cos \mathbf{y} \end{pmatrix} \quad (13)$$

Die Winkel \mathbf{j} und \mathbf{y} definieren die Richtung des normalisierten Beugungsvektors \vec{m} bezüglich des Koordinatensystems S, d.h. die Richtung der Dehnungsmessung (siehe Abb. 2).

Abb. 2: zur Erklärung der Winkel \mathbf{j} und \mathbf{y} .

Setzt man nun Gl. (8) in Gl. (12) ein, so folgt:

$$\begin{aligned} e_{j,y} = & \frac{1}{2} s_2 \sin^2 y (s_{11} \cos^2 j + s_{12} \sin(2j) + s_{22} \sin^2 j) + \\ & + \frac{1}{2} s_2 (s_{13} \cos j \sin(2y) + s_{23} \sin j \sin(2y) + s_{33} \cos^2 y) + \\ & + s_1 (s_{11} + s_{22} + s_{33}) \end{aligned} \quad (14)$$

Nimmt man einen ebenen, rotationssymmetrischen Spannungszustand an, so gilt:

$$\begin{aligned} s_{11} &= s_{22} = s, \\ s_{33} &= s_{12} = s_{13} = s_{23} = 0, \end{aligned}$$

und Gl. (14) vereinfacht sich zu:

$$\boxed{e_y = \frac{1}{2} s_2 s \sin^2 y + 2s_1 s} \quad (15)$$

1.1.4 Röntgenographische Messung von Eigenspannungen

Netzebenenabstände können mit Hilfe von röntgenographischen Messungen bestimmt werden. Der Zusammenhang zwischen Netzebenenabstand d , Wellenlänge λ und Beugungswinkel θ wird durch die Bragg'sche Gleichung gegeben.

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad (16)$$

Abhängig vom Winkel y , um den die Normale der Netzebenen eines Kornes gegenüber der Oberflächennormale verkippt sind, kann man die jeweilige elastische Gitterdehnung e_y angeben:

$$e_y = \frac{d_y - d_0}{d_0}, \quad (17)$$

mit d_y = gedehnter Netzebenenabstand, d_0 = ungedehnter Netzebenenabstand.

Mit Gl. (17) ergibt sich aus Gl. (10)

$$\boxed{d_y = \frac{1}{2} s_2 d_0 s \sin^2 y + d_0 (1 + 2s_1 s)}. \quad (18)$$

Abb.3 und Abb.4 zeigen, wie sich ein anliegender Spannungszustand auf die Netzebenenabstände auswirkt. Der Beugungsvektor \vec{m} entspricht in Abb.3 und Abb.4 $N_{\psi}^{\{hkl\}}$.

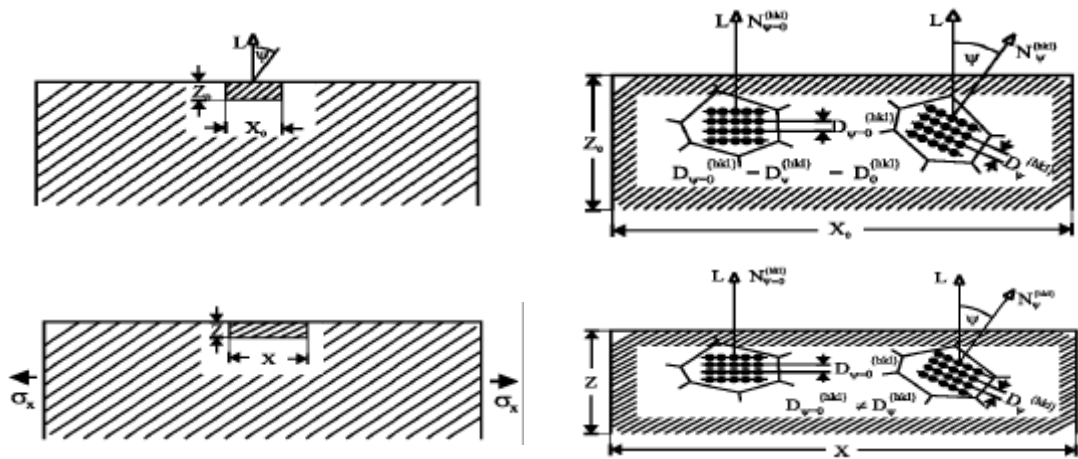


Abb. 3: Zur Unterscheidung von Makrodehnungen (links) und Gitterdehnungen (rechts)

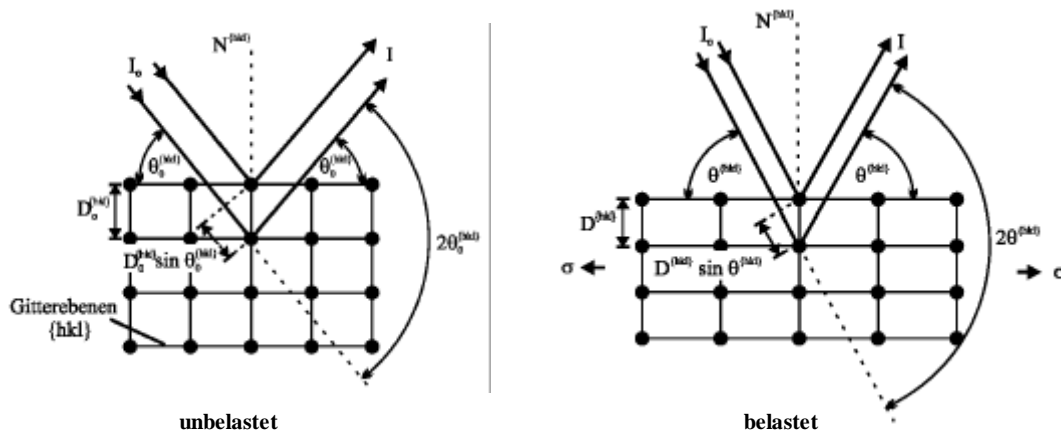


Abb. 4: Abhängig vom Spannungszustand ändert sich der Netzebenenabstand

Man beachte, daß die hier abgeleiteten Beziehungen nur unter den folgenden Annahmen gültig sind:

- a) Jeder einzelne Kristallit verhält sich elastisch isotrop
- b) Es herrscht ein ebener, rotationssymmetrischer Spannungszustand

Untersucht man Vielkristalle, deren Kristallite elastisch anisotrop sind, so muß man berücksichtigen, daß die Elastizitätskonstanten nicht mehr für alle kristallographischen Ebenen, d.h. für alle Reflexe gleich sind, sondern daß jede Ebene eigene elastische Konstanten, die sog. röntgenographischen elastischen Konstanten (engl. X-ray Elastic Constants, XEC) besitzt. Die Ableitung der Grundgleichungen für den Fall elastischer Anisotropie überschreitet jedoch den Rahmen dieses Versuches.

1.2 Dünne Schichten

1.2.1 Zur Unterscheidung dicke / dünne Schicht

Die Grenze zwischen dünner und dicker Schicht ist nicht durch eine bestimmte Schichtdicke festgelegt – auch wenn hierfür gelegentlich der Wert 1 μm genannt wird. Dünne Schichten sind vielmehr dadurch gekennzeichnet, daß Abweichungen von den Eigenschaften des kompakten Materials auftreten und zwar als Folge des zunehmenden Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen bei abnehmender Schichtdicke und der von den Herstellungsbedingungen abhängigen Mikrostruktur der Schicht.

1.2.2 Herstellung dünner Schichten mittels Kathodenzerstäuben (Sputtern)

Es gibt eine Reihe verschiedener Möglichkeiten zur Herstellung dünner Schichten. Wichtige Vertreter sind hier die sogenannten PVD-Prozesse (PVD = physical vapor deposition = physikalische Gasphasenabscheidung). Diese Prozesse umfassen die Verfahren Bedampfen, Sputtern sowie reaktive Varianten dieser Prozesse. Im Folgenden soll nur auf das Sputtern eingegangen werden.

Wie alle PVD-Verfahren läßt sich das Sputtern in drei Stadien gliedern:

- (i) Überführung des Schichtmaterials in den gasförmigen Zustand
- (ii) Transport des Dampfes zum Substrat
- (iii) Kondensation des Dampfes auf dem Substrat und Schichtbildung

zu (i): Um das Schichtmaterial oder Targetmaterial in den gasförmigen Zustand zu überführen nutzt man beim Sputtern die Impulsübertragung. Ein strömendes inertes Gas, meistens Argon mit einem Druck von 0,1 ... 10 Pa, wird in einer planaren Diode durch eine Glimmentladung zwischen dem Target als Kathode und dem Substrathalter als Anode ionisiert. Die Glimmentladung wird entweder mit Gleichspannungen von 500 ... 5000 V oder mit HF-Spannungen aufrechterhalten. Die ionisierten Argonatome werden in Richtung der Kathode (Target) beschleunigt und treffen auf das Targetmaterial. Durch Impulsübertragung werden nun Atome aus dem Target herausgeschlagen und gehen in den gasförmigen Zustand über.

zu (ii): Der Transport des Dampfes zum Substrat und somit die kinetische Energie, mit der die Targetatome bzw. -ionen auf dem Substrat auftreffen, hängt im wesentlichen von zwei Faktoren ab: dem Argondruck und dem Bias, einer negativen Vorspannung am Substrat. Der Argondruck in der Beschichtungsanlage bestimmt die freie Weglänge der Targetteilchen. Die freie Weglänge ist die Entfernung, die ein Targetteilchen zwischen zwei Kollisionen mit Argonionen zurücklegt. Je höher der Druck, desto geringer die freie Weglänge, und desto geringer die kinetische Energie der auf dem Substrat auftreffenden Teilchen. Eine am Substrat angelegte Vorspannung (Bias) beschleunigt die Targetionen in Richtung Substrat. Je höher das Bias, desto höher die kinetische Energie der Ionen.

zu (iii): Die kinetische Energie der Target-Teilchen und die Substrattemperatur bestimmen entscheidend die Mobilität der Teilchen auf der Oberfläche des Substrats. Ist die Mobilität der Teilchen nur gering, treten deutliche Abschattungseffekte in der Mikrostruktur der Schicht auf.

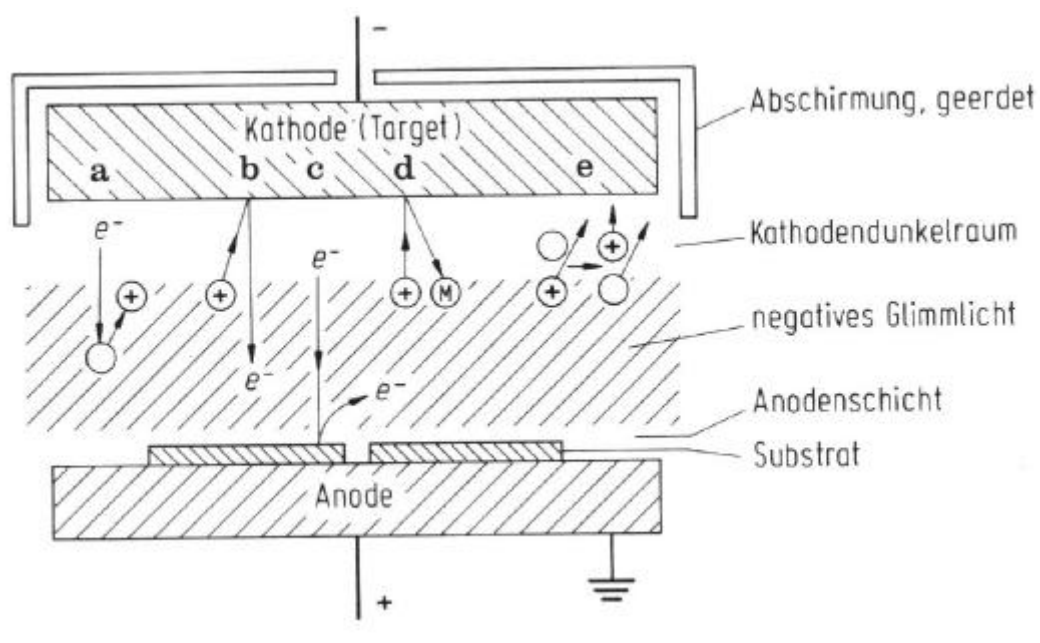


Abb. 5: Schematische Darstellung der Teilprozesse beim Sputtern: a) Ionisation durch Elektronenstoß, b) ioneninduzierte Elektronenemission an der Kathode, c) elektroneninduzierte Sekundäremission an der Anode, d) Sputtern durch Ionenstoß, e) Umladungsprozess: schnelles Argonion + langsames Argonatom \rightarrow schnelles Argonatom + langsames Argonion

Mit steigender Mobilität der Teilchen tritt zunächst Oberflächendiffusion, dann Volumendiffusion auf; die Mikrostruktur der Schicht ändert sich und die Porosität sinkt.

Abb. 5 zeigt eine schematische Darstellung der Teilprozesse beim Sputtern.

1.2.3 Mikrostruktur dünner Schichten

Für das Wachstum der Schicht und die Ausbildung ihrer Mikrostruktur sind drei Effekte maßgebend: die Rauigkeit der Substratoberfläche, die Oberflächen- und die Volumendiffusion der Schichtatome.

Die Rauheit des Substrates bewirkt Abschattungen der Oberfläche und somit eine ungleichmäßige Beschichtung der Oberfläche; eine poröse Schicht ist die Folge. Dieser Abschattungseffekt kann aber durch Oberflächen- und Volumendiffusion ausgeglichen werden. Da die Aktivierungsenergien für Oberflächen- und Volumendiffusion in erster Näherung der absoluten Schmelztemperatur T_m proportional sind, dominiert jeweils einer der drei Effekte in einem bestimmten Bereich der homologen Substrattemperatur T/T_m .

Auf dieser Grundlage basiert das Strukturzonen-Modell von Thornton. Es beschreibt die zu erwartende Mikrostruktur von Schichten in Abhängigkeit von der homologen Substrattemperatur und dem Argon-Druck im Rezipienten (siehe Abb. 6). Vier typische Mikrostrukturen werden unterschieden:

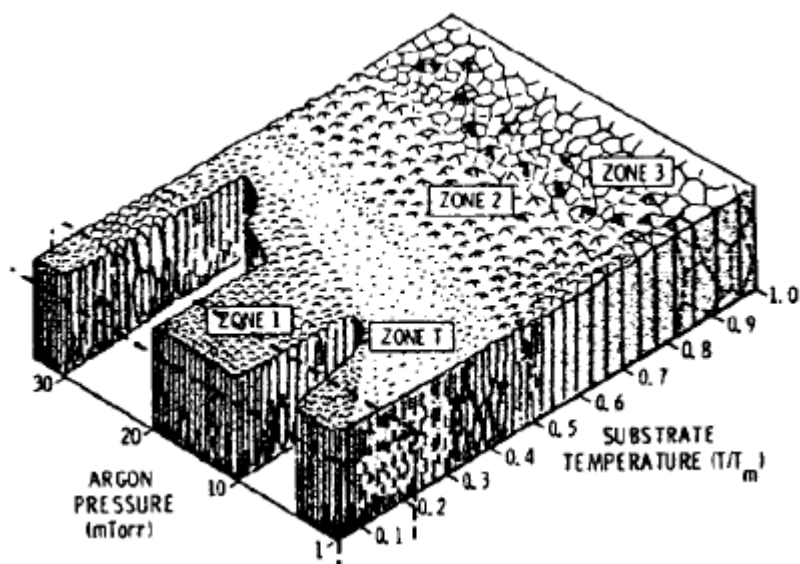


Abb. 6: Strukturzonenmodell nach Thornton

Die Zone 1 umfaßt die sich bei niedrigen homologen Substrattemperaturen bildende Mikrostruktur. Die Adatom-Diffusion reicht nicht aus, um die Wirkung der Abschattung auszugleichen. Daher entstehen nadelförmige Kristallite, die mit zunehmender Höhe durch Einfangen von Schichtatomen breiter werden und sich zu auf der Spitze stehenden Kegeln mit gewölbter Basisfläche entwickeln. Die Schicht ist porös, und die Kristallite weisen hohe Defektdichten und hohe innere Spannungen auf.

Die Zone T ist dadurch gekennzeichnet, daß die Adatome durch Oberflächendiffusion die Wirkung der Abschattungen zum Teil ausgleichen. Es entsteht eine faserförmige und – verglichen mit Zone 1- dichtere Schicht.

Die Zone 2 ist durch den T/T_m - Bereich definiert, in dem die Oberflächendiffusion für das Wachstum bestimmend ist. Es bildet sich eine kolumnare Mikrostruktur, wobei der Säulendurchmesser mit der Substrattemperatur T wächst und die Porosität entsprechend abnimmt.

Die Zone 3 umfaßt den T/T_m - Bereich, in dem das Wachstum durch die Volumendiffusion bestimmt wird. Es entsteht ein globuläres Gefüge mit geringer Porosität. Dieser Temperaturbereich ist auch für das epitaktische Wachstum von Halbleitern durch Aufdampfen, Sputtern und CVD (chemical vapour deposition) von Bedeutung.

Der Begriff Epitaxie stammt aus dem griechischen und bedeutet soviel wie „geordnetes Aufwachsen“. Bei der klassischen Epitaxie wird auf einem Halbleiter-Substrat eine neue Halbleiterschicht aufgewachsen, wobei diese in ihren Kristalleigenschaften (Gitterkonstante, Symmetrie) denen des Substrates identisch oder zumindest ähnlich sein sollte.

Die Grenzen zwischen den einzelnen Zonen können durch einen höheren Argon-Druck (geringere kinetische Energie der auftreffenden Teilchen) zu höheren homologen Substrattemperaturen verschoben werden.

1.2.4 Ursachen von Eigenspannungen in dünnen Schichten

Eigenspannungen 1. Art in dünnen Schichten bestehen aus zwei Anteilen: dem intrinsischen (σ_i^E) und dem thermischen (σ_{th}^E):

$$\sigma^E = \sigma_{th}^E + \sigma_i^E . \quad (14)$$

Der thermische Anteil resultiert aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat ($\Delta\alpha = \alpha_{\text{Film}} - \alpha_{\text{Substrat}}$). Er lässt sich mit Hilfe der elastischen Kennwerte der Schicht (E_f, ν_f) und der Differenz aus der Beschichtungstemperatur T_2 und Einsatztemperatur T_1 bestimmen.

$$s_{th}^E = \Delta\alpha \cdot \Delta T \cdot \frac{E_f}{1-\nu_f} , \quad \text{wobei } \Delta T = T_2 - T_1 \quad (15)$$

Der intrinsische Anteil rührt von struktureller Unordnung her, d.h. von eventuell inkorporierten Fremdatomen und von Schichtatomen, die außerhalb ihres Potentialminimums liegen. Der intrinsische Spannungsanteil kann sich, je nach Abscheidebedingungen entweder als Druck- oder als Zugspannung äußern.

2 Aufgabenstellung

Es sind Eigenspannungen und die spannungsfreien Gitterparameter in drei verschiedenen Proben dünner W-Schichten zu bestimmen. Die Proben wurden bei Raumtemperatur und verschiedenen Argon-Drücken durch Sputtern hergestellt (siehe Tabelle 1). Messen Sie dazu mit Hilfe eines Röntgen-Diffraktometers am 110 Reflex die Gitterdehnungen bei den Kippwinkeln $\psi = 0, 20, 40, 60, 80^\circ$ und ermitteln Sie daraus die jeweiligen Eigenspannungen. Diskutieren Sie den Einfluß des Sputterdrucks auf Art und Größe der Eigenspannungen. Abb. 7 zeigt die allgemeine Vorgehensweise.

Tab. 1: Durch Sputtern bei verschiedenen Ar-Drücken hergestellte W-Proben

Probe	Ar-Druck [mbar]
1	$1,8 \cdot 10^{-3}$
2	$4 \cdot 10^{-3}$
3	$8 \cdot 10^{-3}$

Die Voigt'schen Elastizitätskonstanten für Wolfram betragen $s_1 = -0,73 \text{ 1/TPa}$ und $\frac{1}{2} s_2 = 3,29 \text{ 1/TPa}$. Zur Bestimmung der jeweiligen Netzebenenabstände d_ψ müssen die zugehörigen Peaks, die man aus der Diffraktometermessung erhält, durch eine geeignete mathematische Funktion angefitet werden. Dies geschieht mit Hilfe des Programms Pilips ProFit 1.0. Das Programm verwendet als Funktionstyp unter anderem den sogenannten Pseudo-Voigt-Typ, welcher eine Kombination zwischen einer Gauß-Funktion und einer Lorentz-Funktion mit dem Gewichtungsfaktor η darstellt: $PV = \eta \cdot G + (1-\eta) \cdot L$. Aus dem Fit erhält man die folgenden Informationen: Den Winkel $2\theta_0$ am Peakmaximum, die Halbwertsbreite des Peaks (FWHM), den Gewichtungsfaktor η , die Intensität I_0 am Peakmaximum und die Intensität I_B des Untergrundes.

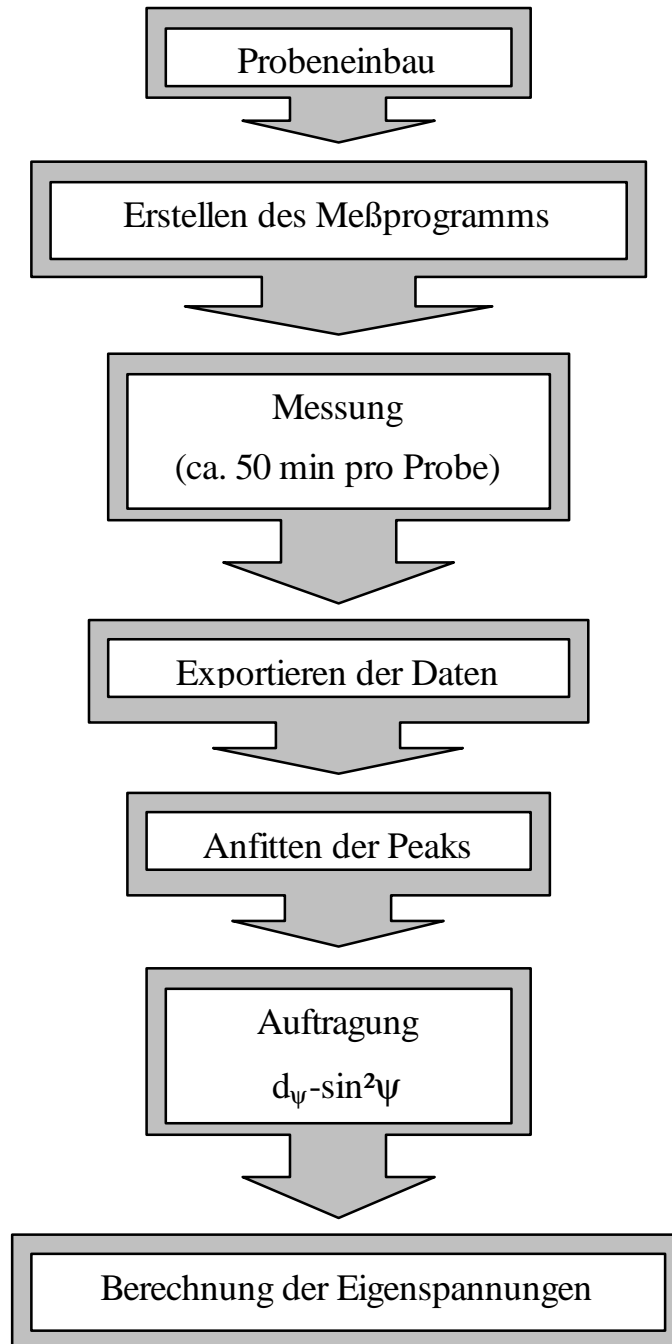


Abb. 7: Versuchsablauf

3 Literatur

- [1] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, New York, 1991
- [2] E. Macherauch, Praktikum in Werkstoffkunde, Vieweg, Braunschweig, 1983
- [3] Skript Teil II und IV der Vorlesung Werkstoffwissenschaft V – Surface Engineering
- [4] D. W. Hoffman, Perspective on stresses in magnetron-sputtered thin films, J. Vac. Sci. Technol. A 12(4), 1994

4 Sicherheitshinweise

Röntgenstrahlen stellen eine ernsthafte Gefährdung für die Gesundheit dar. Um Beeinträchtigungen der Gesundheit für die Praktikanten auszuschließen wird für den Praktikumsversuch ein Vollschutzgerät verwendet. Dabei ist die gesamte Apparatur in einem Strahlenschutzgehäuse aufgebaut. Es ist sichergestellt, daß das Austrittsfenster der Röntgenquelle durch einen Schieber („Shutter“) verschlossen ist wenn die Türen des Strahlenschutzgehäuses geöffnet sind. Die Türen sind gegen versehentliches Öffnen während einer Messung gesichert.

Es dürfen aus Sicherheitsgründen keinerlei Umbauten am Versuchsaufbau durchgeführt werden. Das Gehäuse der Röntgenquelle sollte nicht berührt werden da dieses mechanisch sehr genau positioniert wurde und nicht verschoben werden darf.

Das Labor darf nur nach der Freigabe durch den Betreuer betreten werden. Bei allen während der Versuchsdurchführung auftretenden Problemen ist der Betreuer zu verständigen. Die Röntgenquelle darf nur vom Betreuer eingeschaltet werden. Im äußerst unwahrscheinlichen Fall des Bruchs der Schutzscheiben des Strahlenschutzgehäuses muß das Labor sofort verlassen und der Betreuer benachrichtigt werden.