

# Nanoanalyse der Frühstadien der Interreaktion im System Al/Ni mittels 3D-Atomsondentomographie

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von  
Tobias Jeske  
aus Göttingen

Göttingen 2001

D7

Referent: Prof. Dr. R. Kirchheim

Korreferent: Prof. Dr. W. Schröter

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 06. 2001

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>1 Materialphysikalischer Hintergrund</b>	<b>6</b>
1.1 Interaktion und Phasenbildung . . . . .	6
1.1.1 Kinetische Modelle . . . . .	6
1.1.2 Keimbildung . . . . .	12
1.1.3 Empirische Regeln . . . . .	16
1.2 Das System Al/Ni . . . . .	18
<b>2 Experimentelle Methoden</b>	<b>23</b>
2.1 Tomographische Atomsonde (TAP) . . . . .	23
2.1.1 Feldionenmikroskop (FIM) . . . . .	23
2.1.2 Atomsondentechnik . . . . .	25
2.2 Probenpräparation für die TAP-Untersuchungen . . . . .	27
2.2.1 Probenpräparation durch Bedampfung . . . . .	28
2.2.2 Probenpräparation durch Sputterdeposition . . . . .	30
2.2.3 Wärmebehandlung der Proben . . . . .	33
2.3 Auswertungssoftware . . . . .	34
2.3.1 Volumenrekonstruktion . . . . .	34
2.3.2 Visualisierungs- und Analysemodule . . . . .	36
2.3.3 Konzentrationsbestimmung . . . . .	37
2.4 Elektronenmikroskopie . . . . .	41
<b>3 TAP-Untersuchungen an Al/Ni</b>	<b>44</b>
3.1 Elektronenstrahlbedampfte Proben . . . . .	45
3.1.1 as prepared . . . . .	45
3.1.2 Wärmebehandlung bei 150°C . . . . .	47
3.1.3 Wärmebehandlung bei 200°C . . . . .	47
3.1.4 Wärmebehandlung bei 250°C . . . . .	49
3.1.5 Wärmebehandlung bei 400°C . . . . .	49
3.2 Sputterdeponierte Proben . . . . .	50
3.2.1 as prepared . . . . .	51
3.2.2 Wärmebehandlung bei 200°C . . . . .	52
3.2.3 Wärmebehandlung bei 250°C . . . . .	54
3.2.4 Wärmebehandlung bei 300°C . . . . .	55
<b>4 Elektronenmikroskopische Untersuchungen</b>	<b>57</b>

<b>5 Diskussion</b>	<b>63</b>
5.1 Vergleich der Reaktionsverläufe . . . . .	65
5.1.1 Der Ausgangszustand . . . . .	65
5.1.2 Wärmebehandlung bei 200°C . . . . .	65
5.1.3 Wärmebehandlung bei 250°C . . . . .	66
5.1.4 Weiterer Reaktionsverlauf . . . . .	66
5.2 Struktur der beobachteten Phasen . . . . .	67
5.2.1 Stabilisierung der B2-Phase außerhalb des Gleichgewichts . . . . .	69
5.3 Vergleich der Ergebnisse mit den Modellvorstellungen . . . . .	69
5.3.1 Die Regel von Pretorius [22, 23] . . . . .	69
5.3.2 Das Konzept der kritischen Gradienten [17, 18] . . . . .	70
5.3.3 Einfluß der Mikrostruktur . . . . .	71
<b>Zusammenfassung</b>	<b>73</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>75</b>

# Einleitung

Eigenschaften wie Verschleiß- und Oxidationsbeständigkeit oder Härte von technischen Bauteilen werden heutzutage vielfach durch dünne Beschichtungen des Bauteils mit einem Material mit den gewünschten Eigenschaften beeinflusst. Metallische Schichtsysteme mit Schichtdicken im Nanometerbereich werden technologisch zunehmend interessanter und finden durch die stetige Verkleinerung der Strukturbreiten in der Halbleiterindustrie bereits schon vielfach Anwendung. Kontaktierungen von Halbleiterbauelementen, Leseköpfe für Computerfestplatten, beruhend auf dem sogenannten „Giant Magneto-Resistance Effekt“ (GMR), sind nur zwei, meist unerkannte Beispiele für solche Anwendungen aus dem täglichen Leben.

Von entscheidender Bedeutung für die physikalischen Eigenschaften dieser Schichtsysteme ist die Interreaktion, die Wechselwirkung der Komponenten untereinander. Diffusionsmodelle, die von einem thermodynamischen quasi-Gleichgewicht ausgehen, sagen voraus, daß sich alle intermetallischen Phasen des Gleichgewichtsphasendiagramms während der Interreaktion gleichzeitig bilden [1]. Die großen Konzentrationsgradienten an den Grenzflächen der Schichtsysteme stellen allerdings einen Zustand dar, an dem sich das Interreaktionspaar weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Experimentell wird zu Beginn der Interreaktion die Bildung nur einer intermetallischen Phase beobachtet. Die Entdeckung der Festkörperamorphisierungsreaktion [2, 3] hat gezeigt, daß es vor der Bildung der ersten Gleichgewichtsphase in bestimmten Fällen auch zur Bildung metastabiler oder amorpher Phasen kommt. Die Auswahl der ersten sich bildenden Phase und der Verlauf der Bildungssequenz kann erheblichen Einfluß auf die Eigenschaften des Materials haben. Zur Beschreibung dieser Frühstadien der Interreaktion wurden verschiedene theoretische Modelle entwickelt. Sie berücksichtigen kinetische Hemmungen für den Atomtransport über die Grenzfläche [4, 5] und auch den Atomtransport in Korn- und Grenzflächen[6, 7]. Die charakteristische Längenskala für die Frühstadien der Interreaktion ist nur wenige Nanometer groß. Daraus resultiert das Hauptproblem der Verifizierung dieser Modelle. Für die experimentelle Untersuchung der Frühstadien der Interreaktion wird eine chemisch quantitative, räumlich hochauflösende Analysemethode benötigt.

Die Tomographische Atomsonde (TAP), eine Weiterentwicklung der Atomsonde an Feldionenmikroskopen, ermöglicht, dank ihres ortsauflösenden Detektors, solch chemisch quantitative Untersuchungen auf Nanometerlängenskalen und ist somit prädestiniert für die Untersuchung der Frühstadien der Interreaktion. Ein oft betrachtetes Modellsystem für die Untersuchung der Interreaktion ist das System Al/Ni [8]. Bisherige Untersuchungen am System Al/Ni wurden mit Methoden wie Differential Scanning Calorimetry (DSC) und Röntgenbeugung durchgeführt, denen die räumliche Auflösung fehlt, um Prozesse auf Nanometerlängenskala direkt nachzuweisen. In der jüngeren Literatur finden sich widersprüchliche Berichte über die Frühstadien der Interreaktion im System Al/Ni. Mögliche Vorläuferreaktionen [9, 10] vor der Bildung der ersten Gleichgewichtsphase werden genauso berichtet, wie die Beobachtung einer bloßen Durchmischung der Grenzfläche vor der Gleichgewichtsphasenbildung [11]. Die Methode TAP ermöglicht es, die kontrovers diskutierten Frühstadien der Interreaktion im System Al/Ni mit dieser Arbeit zum ersten Mal mit einer chemisch quantitativen, räumlich hochauflösenden Methode zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in fünf Kapitel. In Kapitel eins wird ein Überblick über die bereits angesprochenen aktuell diskutierten Modellvorstellungen der Interreaktion gegeben. Experimentelle Ergebnisse, die aus der Literatur zur Interreaktion im System Al-Ni bekannt sind, werden vorgestellt. Die widersprüchlichen Beobachtungen in den Frühstadien der Interreaktion im System Al/Ni, die die Motivation für die TAP-Untersuchungen dieser Arbeit darstellen, werden herausgearbeitet.

In Kapitel zwei werden die verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt. Der experimentell anspruchsvollste Teil einer TAP-Untersuchung ist die Probenpräparation. Da die theoretischen Modelle der Interreaktion einen Einfluß der Mikrostruktur der Ausgangsprobe auf die Phasenselektion vermuten lassen, werden in dieser Arbeit zwei verschieden Verfahren, die Elektronenstrahlverdampfung und die Sputterdeposition, zur Erzeugung von Schichtsystemproben für die TAP-Analyse verwendet. Durch Wahl unterschiedlicher Substrate und Depositionsraten können so Proben unterschiedlicher Mikrostruktur präpariert werden. Die Auswertung der gewonnenen TAP-Meßdaten erfolgt mit Hilfe der Softwarebibliothek *AVS5*. Im Anschluß an die Beschreibung der Präparationsverfahren werden die verwendeten Auswertetechniken erläutert. Das TAP ermöglicht zwar eine chemisch quantitative Analyse auf Nanometerlängenskalen, aufgrund der begrenzten räumlichen Auflösung, ist es aber in der Regel nicht möglich,

Informationen über kristallographische Strukturen aus den TAP-Meßdaten zu gewinnen. Für die Strukturbestimmung müssen daher vergleichende Analysen mit komplementären Untersuchungsmethoden durchgeführt werden. Das Kapitel zwei schließt daher mit einer kurzen Beschreibung der Herstellung von Al/Ni-Querschnittspräparate für vergleichende Analysen an Transmissionselektronenmikroskopen (TEM).

Kapitel drei ist der Beschreibung der Ergebnisse der TAP-Analysen an Proben bei der Mikrostrukturen und verschiedener Wärmebehandlungsstufen gewidmet. In Kapitel vier werden Ergebnisse vergleichender Hochauflösungs-TEM (HREM) Analysen an Al/Ni-Schicht Querschnittsproben beschrieben. Eine vergleichende Diskussion und Interpretation der gewonnenen Meßdaten erfolgt in Kapitel fünf. Im Rahmen dieser Diskussion werden die experimentellen Ergebnisse in einen qualitativen Bezug zu den anfänglich diskutierten theoretischen Modellvorstellungen gesetzt. Abschließend werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst.

# Kapitel 1

## Materialphysikalischer Hintergrund

Die Frühstadien der Interreaktion zweier Metalle eines mischenden binären Systems zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß sich zu Beginn der Interreaktion nicht alle intermetallischen Phasen bilden, die das zugehörige Gleichgewichtsphasendiagramm vorhersagt. Stattdessen wird zunächst nur eine Phase gebildet, die weiteren Phasen folgen als Sequenz in späteren Reaktionsschritten. Der genaue Mechanismus, welcher zu solch einer Phasenauswahl führt, ist noch nicht bekannt. Im Folgenden wird ein Überblick über einige Modelle der Interreaktion gegeben, um zu zeigen, welche Parameter experimentell bestimmt werden müssen, um eine theoretische Beschreibung der Phasenselektion zu ermöglichen. Dies beginnt mit einer rein kinetischen Beschreibung bis hin zu einem Modell, welches Grenzflächenreaktionen im Verhältnis zu Grenzflächendiffusion aus thermodynamischer Sicht betrachtet.

### 1.1 Interreaktion und Phasenbildung

#### 1.1.1 Kinetische Modelle

Die frühen Modelle zur Interdiffusion und Phasenbildung gehen von einem eindimensionalen Lagenwachstum aus. Das Wachstum der Phasen wird damit zu einem kinetischen Problem, bei dem der Antransport einer Komponente durch die neu gebildete Phase zur Reaktionsgrenzfläche betrachtet werden muß. Kidson [12, 1] beschreibt das Phasenwachstum in einem n-phasigem System, indem er mit Hilfe des ersten Fickschen Gesetzes

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.1)$$

Aussagen über die Positionen der Grenzflächen in der Diffusionszone als Funktion der Zeit und der Temperatur trifft. Dieses Gesetz (Gl. 1.1) besagt, daß der Materiestrom  $j$  über eine bestimmte Fläche in einer bestimmten Zeit proportional zum Konzentrationsgradienten ist. Die Proportionalitätskonstante  $D$  ist der Diffusionskoeffizient, bzw. im Falle einer intermetallischen Phase der Interdiffusionskoeffizient. Für die Breite  $x_i$



der  $i$ -ten Phase ergibt sich ein parabolisches Wachstumsgesetz:

$$x_i = B_i \sqrt{t} \quad (1.2)$$

In die positiven Koeffizienten  $B_i$  gehen maßgeblich ein die Interdiffusionskoeffizienten der beiden benachbarten Phasen  $D_{i+1}$  und  $D_{i-1}$  sowie der der Phase selbst  $D_i$ . Kidson erklärt das Fehlen mancher Phasen in Interdiffusionsexperimenten nun dadurch, daß die Interdiffusionskoeffizienten um Größenordnungen voneinander abweichen können. Ist  $D_i$  im Vergleich zu den benachbarten Interdiffusionskoeffizienten sehr klein, so wird auch  $B_i$  sehr klein und die  $i$ -te Phase nimmt eine nicht beobachtbare Breite an.

Im Modell von Kidson wird die Entwicklung der Phasenbreiten, ausgehend von einem Punkt, an dem alle Phasen, wenn auch zu klein für die Beobachtung trotzdem bereits vorhanden sind, beschrieben. Damit ist das Modell prinzipiell weder in der Lage zu beschreiben, welches die erste gebildete Phase in den Frühstadien der Interreaktion ist, noch kann das Auftreten etwaiger transienter oder metastabiler Phasen erklärt werden. Denn geht man von einem konstanten Strom über eine Phase  $i$  aus, so folgt aus Gl. 1.1:

$$j_i \propto \frac{1}{x_i} \quad (1.3)$$

Ein Verschwinden dieser Phase  $i$  würde unphysikalischer Weise bedeuten:

$$x_i \rightarrow 0 \Rightarrow j_i \rightarrow \infty \quad (1.4)$$

Experimentell werden aber in den Frühstadien der Interreaktion durchaus metastabile Phasenbildungen oder Amorphisierungen beobachtet. Ein berühmtes Beispielsystem für letzteres ist die Festkörperamorphisierung in Ni/Zr [2, 3].

Zur Beschreibung des Wachstums von Oxidschichten auf Silizium schlugen Deal und Grove [13] sogenannte Grenzflächenreaktionsbarrieren vor, die den Atomtransport über die Grenzfläche hinweg hemmen. Eine Weiterentwicklung und Verallgemeinerung auf die Interreaktion in einem binären System ist als Modell von Gösele und Tu bekannt [4, 5].

In diesem Modell werden zwei verschiedene Mechanismen betrachtet, die zur Phasenbildung beitragen.

1. Wie schon im Modell von Kidson wird die Diffusion einer Komponente durch die neu gebildete intermetallische Phase an die Grenzfläche, an der die Bildung der Phase stattfindet, betrachtet.

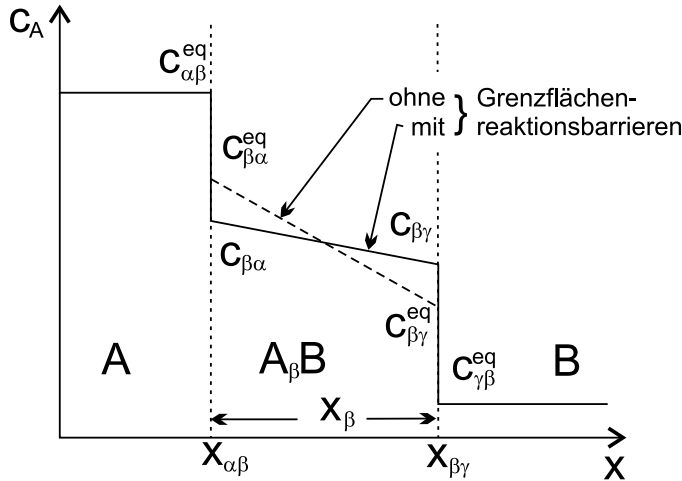


Abbildung 1.1: Konzentrationsverlauf eines binären Reaktionspaares mit und ohne Grenzflächenreaktionsbarrieren

- Desweiteren wird der Transport der Atome über die Grenzfläche hinweg beschrieben. Hier kann es durch die bereits erwähnten Grenzflächenreaktionsbarrieren zu einer Verhinderung der Einstellung der Gleichgewichtskonzentrationen kommen. Aus dieser Abweichung der Konzentrationen an den Grenzflächen vom Gleichgewichtswert resultieren treibende Kräfte für den Atomtransport über die Grenzfläche.

Je nach dem ob der erste, bzw. zweite Mechanismus der kinetisch limitierende Prozeß ist, spricht man entweder von diffusionskontrolliertem oder grenzflächenkontrolliertem Wachstum. In Abbildung 1.1 ist der Konzentrationsverlauf eines binären Reaktionspaares  $AB$  mit einer intermetallischen Phase  $A_\beta B$  mit und ohne Grenzflächenreaktionsbarrieren schematisch dargestellt. Dieses Modell lässt sich später auf  $n$  intermetallische Phasen erweitern. Zur Vereinfachung wird in den terminierenden Randphasen eine verschwindende Löslichkeit für das jeweils andere Element angenommen. Die Phasenbreite  $x_\beta$  wird im Modell von Gösele und Tu wie auch schon bei Kidson als Differenz der Position benachbarter Phasengrenzflächen  $x_{\alpha\beta} - x_{\beta\gamma}$  definiert und mit Hilfe des 1. Fickschen Gesetzes bestimmt. Dazu werden die Änderungen der Positionen der Phasengrenzflächen  $x_{\alpha\beta}$  und  $x_{\beta\gamma}$  (Bezeichnungen s. Abb. 1.1) betrachtet. In der folgenden Rechnung wird der Interdiffusionskoeffizient  $D_\beta$  als konzentrationsunabhängig angenommen.

$$\left(C_{\alpha\beta}^{eq} - C_{\beta\alpha}\right) \frac{dx_{\alpha\beta}}{dt} = D_\beta \left(\frac{dC}{dx}\right)_{\beta\alpha} \quad \text{und} \quad \left(C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}^{eq}\right) \frac{dx_{\beta\gamma}}{dt} = -D_\beta \left(\frac{dC}{dx}\right)_{\beta\gamma} \quad (1.5)$$

Dabei bezeichnet  $C$  die Konzentration der A-Atome in der Phase  $A_\beta B$ . Die angesprochenen Grenzflächenreaktionsbarrieren gehen in Form von Reaktionskonstanten  $\kappa_{ij}$  in den Fluß  $j_\beta$  an den Grenzflächen ein:

$$j_\beta = \kappa_{\beta\alpha} \left(C_{\beta\alpha}^{eq} - C_{\beta\alpha}\right) \quad \text{und} \quad j_\beta = \kappa_{\beta\gamma} \left(C_{\beta\alpha} - C_{\beta\gamma}^{eq}\right) \quad (1.6)$$

Innerhalb der neuen Phase wird ein konstanter Fluß angenommen. Es ergibt sich damit aus dem 1. Fickschen Gesetz:

$$j_\beta = -D_\beta \left( \frac{dC}{dx} \right)_{\beta\alpha} = -D_\beta \left( \frac{dC}{dx} \right)_{\beta\gamma} = -D_\beta \frac{C_{\beta\gamma} - C_{\beta\alpha}}{x_\beta} \quad (1.7)$$

Löst man die Gleichung (1.5) nach  $dx_{\beta\gamma}/dt - dx_{\alpha\beta}/dt$  auf und setzt Gleichung (1.7) ein, so erhält man als Ausdruck für die Änderung der Phasenbreite  $x_\beta$ :

$$\frac{dx_\beta}{dt} = \left( \frac{1}{C_{\alpha\beta}^{eq} - C_{\beta\alpha}} + \frac{1}{C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}^{eq}} \right) j_\beta \quad (1.8)$$

Aus Gleichung (1.6) und (1.7) ergibt sich für den Fluß  $j_\beta$ :

$$j_\beta = \frac{\Delta C_\beta^{eq} \kappa_\beta^{eff}}{1 + x_\beta \frac{\kappa_\beta^{eff}}{D_\beta}} \quad (1.9)$$

Mit:

$$\frac{1}{\kappa_\beta^{eff}} = \frac{1}{\kappa_{\beta\alpha}} + \frac{1}{\kappa_{\beta\gamma}} \quad \text{und} \quad \Delta C_\beta^{eq} = C_{\beta\alpha}^{eq} - C_{\beta\gamma}^{eq} \quad (1.10)$$

Setzt man Gleichung (1.9) in Gleichung (1.8) ein, so folgt:

$$\frac{dx_\beta}{dt} = G_\beta j_\beta = G_\beta \Delta C_\beta^{eq} \kappa_\beta^{eff} \cdot \frac{1}{1 + \frac{x_\beta \kappa_\beta^{eff}}{D_\beta}} \quad (1.11)$$

Betrachtet man nun den vereinfachenden Fall, daß die Phase  $A_\beta B$  nur einen engen Homogenitätsbereich hat, so kann man  $C_{\beta\alpha}$  und  $C_{\beta\gamma}$  als nahezu gleich ansehen. Damit wird  $G_\beta$  zu einer Konstanten, die von den Zusammensetzungen der drei betrachteten Phasen abhängt. Für den Fall, daß  $c_{\alpha\beta} - c_{\beta\alpha}^{eq} \gg c_{\beta\alpha}^{eq} - c_{\beta\gamma}$  gilt, ist sie vollständig durch das Phasendiagramm bestimmt. Um weitere Aussagen über das zeitliche Verhalten der Phasenbreite  $x_\beta$  treffen zu können, wird eine kritische Dicke  $x_\beta^*$  eingeführt.

$$x_\beta^* = \frac{D_\beta}{\kappa_\beta^{eff}} \quad (1.12)$$

Eingesetzt in Gleichung (1.11) folgt damit:

$$\frac{dx_\beta}{dt} \sim G_\beta \Delta C_\beta^{eq} \kappa_\beta^{eff} \quad \text{für} \quad x_\beta \ll x_\beta^* \quad (1.13)$$

$$\frac{dx_\beta}{dt} \sim G_\beta \Delta C_\beta^{eq} D_\beta \cdot \frac{1}{x_\beta} \quad \text{für} \quad x_\beta \gg x_\beta^* \quad (1.14)$$

Für das zeitliche Wachstumsverhalten der Phasenbreite  $x_\beta$  folgt daraus:

$$x_\beta \propto t \quad \text{für} \quad x_\beta \ll x_\beta^* \quad (1.15)$$

$$x_\beta \propto \sqrt{t} \quad \text{für} \quad x_\beta \gg x_\beta^* \quad (1.16)$$

Das parabolische Verhalten aus Gleichung (1.16) entspricht der Beschreibung des Modells von Kidson (s. Gleichung (1.2)). Das Problem des Modells von Kidson von unendlich hohen Transportraten bei gegen Null gehenden Phasenbreiten wurde in dem Modell von Gösele und Tu durch das Einführen der Grenzflächenreaktionsbarrieren gelöst. Sie führen auch für  $x_\beta \rightarrow 0$  zu einem endlichen Strom  $j_\beta$  (s. Gleichung (1.9)). Aus den Gleichungen (1.15) und (1.16) wird ersichtlich, daß jede Phasenbildung zunächst grenzflächenkontrolliert beginnt und ab einer kritischen Dicke  $x_\beta^*$  in diffusionskontrolliertes Wachstum umschlägt.

Gösele und Tu gelang der entscheidende Fortschritt das Modell der Grenzflächenreaktionsbarrieren auf mehrere intermetallische Phase zu verallgemeinern. Wie sich zeigen wird, ist dies insbesondere interessant, weil das Modell damit Aussagen über eine Phasenselektion zuläßt. Um dies zu erläutern, wird der Fall zweier Phasen  $A_\beta B$  und  $A_\gamma B$  zwischen zwei Randphasen  $A_\alpha B$  und  $A_\delta B$  betrachtet. Der Übersichtlichkeit halber wird wieder eine verschwindende Löslichkeit des jeweils anderen Elements in den terminierenden Randphasen angenommen. In diesem rein kinetischen Modell werden etwaige Keimbildungsbarrieren vernachlässigt, es wird daher davon ausgegangen, daß zunächst beide intermetallischen Phasen vorhanden sind. Analog zu Gleichung (1.11) erhält man für die Phasenbreiten der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phase:

$$\frac{dx_\beta}{dt} = G_\beta j_\beta - G_{\beta\gamma} j_\gamma \quad (1.17)$$

$$\frac{dx_\gamma}{dt} = G_\gamma j_\gamma - G_{\gamma\beta} j_\beta \quad (1.18)$$

Die Flüsse  $j_\beta$  und  $j_\gamma$  sind dabei die positiven Diffusionströme in den bezeichneten Phasen. Die Konstanten  $G_\beta$ ,  $G_{\beta\gamma}$ ,  $G_\gamma$  und  $G_{\gamma\beta}$  beschreiben wieder die Gleichgewichtskonzentrationsänderung an den Grenzflächen. Aus Gleichung (1.9) folgt:

$$j_\beta = \frac{\Delta C_\beta^{eq} \kappa_\beta^{eff}}{1 + \frac{x_\beta \kappa_\beta^{eff}}{D_\beta}} \quad (1.19)$$

$$j_\gamma = \frac{\Delta C_\gamma^{eq} \kappa_\gamma^{eff}}{1 + \frac{x_\gamma \kappa_\gamma^{eff}}{D_\gamma}} \quad (1.20)$$

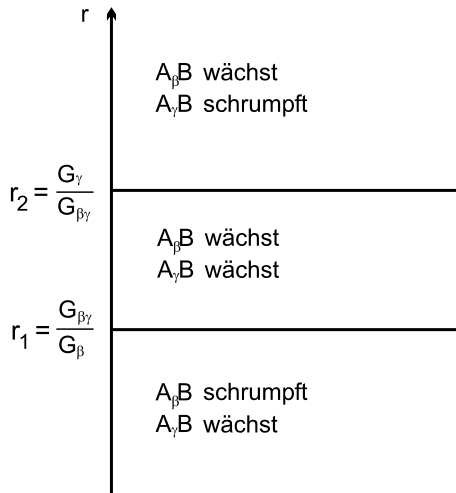


Abbildung 1.2: Zur Erklärung der Phasenselektion nach Gösele und Tu. Nur innerhalb des Bereiches  $r_1 < r < r_2$  können beide Phasen existieren. Außerhalb dieses Bereiches bedeutet das Schrumpfen einer Phase, daß sie im realen Diffusionsexperiment gar nicht erst gebildet wird.

Aus den Gleichungen (1.17 - 1.20) lassen sich Bedingungen für die Phasenselektion ableiten. Notwendige Bedingung für das Wachstum einer Phase ist, daß  $dx/dt > 0$  gilt. Definiert man ein Verhältnis  $r$  der Flüsse  $j_\beta$  und  $j_\gamma$ :

$$r := \frac{j_\beta}{j_\gamma} \quad (1.21)$$

so wird Gleichung (1.17) zu:

$$\frac{dx_\beta}{dt} = j_\gamma G_\beta \cdot \left( \frac{j_\beta}{j_\gamma} - \frac{G_{\beta\gamma}}{G_\beta} \right) = \underbrace{j_\gamma G_\beta}_{>0} \cdot \left( r - \frac{G_{\beta\gamma}}{G_\beta} \right) \quad (1.22)$$

Analog ergibt sich für die  $\gamma$ -Phase:

$$\frac{dx_\gamma}{dt} = j_\gamma G_{\gamma\beta} \cdot \left( \frac{G_\gamma}{G_{\gamma\beta}} - r \right) \quad (1.23)$$

Abhängig vom Verhältnis  $r$  sind nun drei verschiedene Situationen möglich (vgl. Abbildung 1.2). Die Grenzwerte  $r_1 = G_{\beta\gamma}/G_\beta$  und  $r_2 = G_\gamma/G_{\gamma\beta}$  der drei Bereiche hängen von den Zusammensetzungen der betrachteten Phasen ab. Nur innerhalb des Bereiches  $r_1 < r < r_2$  können beide Phasen existieren. Das Schrumpfen einer Phase bedeutet, daß sich diese Phase in einem realen Diffusionsexperiment, bei dem diese Phase nicht, wie hier zunächst angenommen, zu Beginn bereits existiert, gar nicht bilden wird. Die Bildung der betreffenden Phase wird durch Grenzflächenreaktionsbarrieren unterdrückt.

Die Verifizierung des Modells von Gösele und Tu gestaltet sich schwierig, da die Reaktionskonstanten  $\kappa_{ij}$ , die aus den Grenzflächenreaktionsbarrieren resultieren, und die Abweichungen der Konzentrationen vom Gleichgewichtswert an den Phasengrenzen experimentell nur äußerst schwer zugänglich sind.

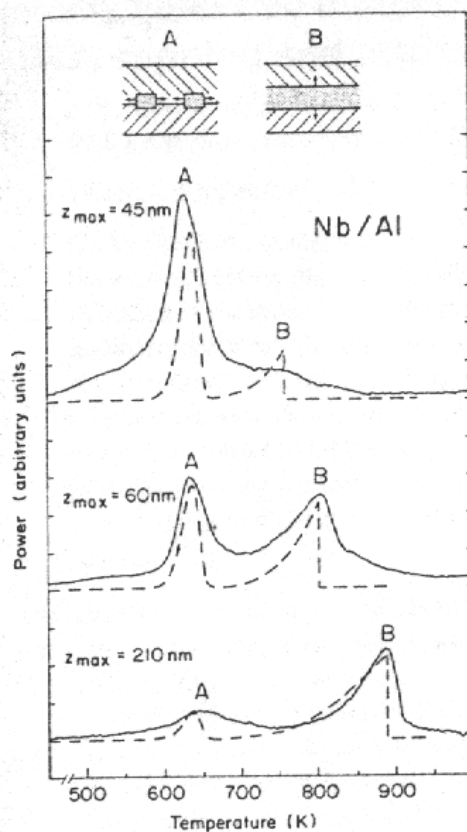


Abbildung 1.3: Zur heterogenen Keimbildung in Grenzflächen. DSC-Meßkurve aufgenommen an Nb/Al Vielfachschichten[15]

### 1.1.2 Keimbildung

In den bisher betrachteten kinetischen Modellen ist die Keimbildung der neuen Produktphase vernachlässigt worden. Dies ist dadurch gerechtfertigt worden, daß bei zwei mischenden Interaktionspartnern die treibenden Kräfte, resultierend aus den großen Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche, so groß sind, daß Keimbildungsprozesse keinen behindernden Einfluß auf die Reaktion haben[14].

Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Untersuchungen an mehreren metallischen Interaktionspaaren haben aber die Existenz und den Einfluß von heterogener Keimbildung auf den Interaktionsprozeß aufgezeigt. Coffey et al.[15] haben im System Nb/Al in den DSC-Messkurven zwei klar voneinander getrennte exotherme Signale gefunden, obwohl mit vergleichenden Röntgenanalysen nur eine einzige Produktphase identifiziert worden ist. Ganz ähnliche Ergebnisse sind für das System Al/Ni[11], Ti/Al[16], Nb/Al [16] berichtet worden. In Abb. 1.3 ist eine DSC-Meßkurve dargestellt, die an Nb/Al-Vielfachschichten aufgenommen worden ist [15]. Coffey et al. [15] schreiben den ersten der beiden exothermen Peaks im Thermogramm der DSC-Untersuchungen einem lateralem Zusammenwachsen mehrerer Keime in der Grenzfläche zwischen den beiden Reaktanden zu einer geschlossenen Lage zu. Erst wenn dies geschehen ist, folgt

nach Coffeys Interpretation ein Wachstum der Produktphase durch Lagenwachstum senkrecht zur Grenzfläche, was sich im Thermogramm durch den zweiten exothermen Peak bemerkbar macht. Diese experimentellen Befunde stehen im Widerspruch zu der Annahme, daß die treibenden Kräfte an der Grenzfläche so groß sind, daß es keine Keimbildungsschwierigkeiten geben sollte. Die angesprochenen DSC-Untersuchungen weisen darauf hin, daß die mittlere Dichte der Keimbildungszentren deutlich geringer als angenommen ist und es so zunächst zu einem zweidimensionalen Zusammenwachsen der Produktphase kommt. Auf diese Weise ist gezeigt worden, daß Keimbildungsprozesse in die theoretischen Betrachtungen der Interaktion miteinbezogen werden müssen.

Anhand von thermodynamischen Argumenten haben Desré und Yavari [17] und Gusak [18] aufbauend auf früheren Arbeiten von Gusak et al. [19] gezeigt, daß es zu einer Reduzierung der treibenden Kräfte für die Keimbildung bis hin zum völligen Verschwinden der Kräfte kommen kann, wenn sich scharfe Konzentrationsgradienten im Bereich der Durchmischung zweier Reaktanden ausbilden. Im weiteren Verlauf der Diffusion verbreitert sich der Bereich der Durchmischung, die Gradienten werden flacher und die treibenden Kräfte für die Keimbildung werden wieder hergestellt. Das ganze Konzept dieser kritischen Gradienten, oberhalb derer es zu keiner Keimbildung mehr kommen kann, hängt allerdings stark von der Form und den Eigenschaften der betreffenden Keime ab. Dieser Umstand wird von den gleichen Autoren später erneut aufgegriffen, wo sie zeigen, daß die Existenz eines kritischen Gradienten, welcher vor der Keimbildung überschritten werden muß, abhängt vom genauen Mechanismus der Bildung des betreffenden Keims [20].

Allen Modellen, die bislang vorgestellt wurden, ist gemein, daß sie lediglich den atomaren Transport über Grenzflächen hinweg betrachten. Ein Transportmodell, welches von Coffey und Barmak [6, 7] vorgeschlagen wurde, betrachtet nicht nur den Atomtransport über eine Korn- bzw. Phasengrenze hinweg, sondern auch den lateralen Atomtransport in der Ebene der Grenzfläche. Die treibenden Kräfte werden in diesem Modell als Gradienten der chemischen Potentiale aller beteiligten Atomsorten beschrieben. Der Fluß  $J_A$  einer Atomsorte  $A$  in Richtung  $z$  ergibt sich dann aus dem Gradienten des chemischen Potentials  $\mu_A$  und der Mobilität  $M_A$ :

$$J_A = -M_A \cdot \frac{d\mu_A}{dz} \quad (1.24)$$

Wird zunächst nur der Transport über eine Grenzfläche zwischen zwei Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  hinweg betrachtet, so ergibt sich die treibende Kraft für den Atomtransport der Sorte  $A$  aus der Differenz der chemischen Potentiale in den beiden Phasen. Die atomare

Flußdichte über die Grenzfläche von der  $\alpha$ -Phase in die  $\beta$ -Phase ergibt sich aus:

$$J_A^{\alpha-\beta} = T_A^{\alpha-\beta} \cdot (\mu_A^\alpha - \mu_A^\beta) \quad (1.25)$$

Der Faktor  $T_A^{\alpha-\beta}$  ist ein kinetischer Koeffizient, ähnlich den Reaktionskonstanten  $\kappa_{ij}$  aus Gl. (1.6) in den Ausführungen zu dem Modell von Gösele und Tu. Für den umgekehrten Fluß der  $B$  Atomen von der  $\beta$ -Phase in die  $\alpha$ -Phase läßt sich ein analoger Ausdruck aufstellen.

Für den atomaren Transport in der Grenzfläche werden eigene Flußgleichungen aufgestellt.

$$j_A^I = -m_A^I \cdot \frac{d\mu_A^I}{dx} \quad (1.26)$$

Mit  $\mu_A^I$  wird dabei das chemische Potential der A-Atome in der Grenzfläche sowie mit  $m_A^I$  ihre Beweglichkeit bezeichnet. Betrachtet man nun beide Transportprozesse gleichzeitig, so ist der Fluß über die Grenzfläche hinweg nicht mehr notwendigerweise erhalten und Gl. 1.25 verliert ihre Gültigkeit. Vielmehr muß nun unterschieden werden zwischen einer Flußdichte  $J_A^{\alpha-I}$  aus der  $\alpha$ -Phase in die Grenzfläche hinein und einer zweiten Flußdichte  $J_A^{I-\beta}$  aus der Grenzfläche heraus in die  $\beta$ -Phase.

$$\begin{aligned} J_A^{\alpha-I} &= T_A^{\alpha-I} [\mu_A^\alpha(x, y) - \mu_A^I(x, y)] \\ J_A^{I-\beta} &= T_A^{I-\beta} [\mu_A^I(x, y) - \mu_A^\beta(x, y)] \end{aligned} \quad (1.27)$$

Die Verbindung beider Transportprozesse ergibt sich aus der Differenz der beiden Flußdichten  $J_A^{\alpha-I}$  und  $J_A^{I-\beta}$ . Der Fluß über die Grenzfläche hinweg ist zwar nicht mehr erhalten, da die Grenzflächen in diesem Modell aber als rein zweidimensional angesehen werden, können sie kein Volumen besitzen. Für ein Flächenelement der Grenzfläche ist daher die Summe der lateralen und transversalen Flüsse Null.

$$\frac{dj_A^I}{dx} = J_A^{\alpha-I} - J_A^{I-\beta} \quad (1.28)$$

Abbildung 1.4 veranschaulicht diesen Zusammenhang. Zur Vereinfachung wird dabei angenommen, daß die  $x$  und  $y$  Abhängigkeiten der  $\mu_A^I$  gleich sind und der Parameter  $x$  ausreicht um die Position in der Ebene zu beschreiben. Gleichung 1.28 ergibt mit den Gleichungen 1.27 und 1.26 eine Differentialgleichung, die für die Definition der chemischen Potentiale der Grenzfläche  $\mu_A^I$  verwendet werden kann:

$$-\frac{d^2\mu_A^I}{dx^2} + \mu_A^I \cdot \frac{T_A^{\alpha-I} + T_A^{I-\beta}}{m_A^I} = \frac{\mu_A^\alpha(x)T_A^{\alpha-I} + \mu_A^\beta(x)T_A^{I-\beta}}{m_A^I} \quad (1.29)$$



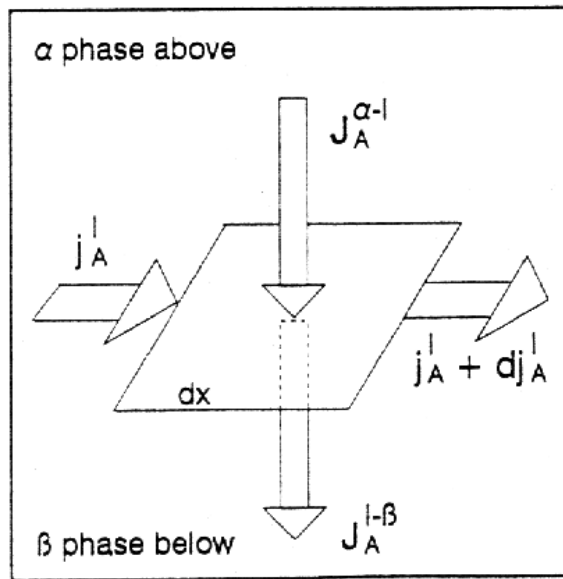


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung eines Flächenelements einer Grenzfläche, für das der atomare Fluß erhalten sein muß.[7]

Gleichung 1.29 ist nicht explizit zeitabhängig, sondern die Zeitabhängigkeit ist implizit durch die konzentrationsabhängigen und damit zeitabhängigen chemischen Potentialen  $\mu_A^\alpha(x)$  und  $\mu_A^\beta(x)$  der angrenzenden Phasen gegeben. Ändern sich die Zusammensetzungen der Phasen mit der Zeit, so ändern sich auch die chemischen Potentiale. Durch Festlegen der Potentialfunktionen  $\mu_A^\alpha(x)$  und  $\mu_A^\beta(x)$  auf konstante Werte kann der Ausgangszustand beschrieben werden. In diesem Fall findet sich bei der Lösung der Differentialgleichung eine charakteristische Länge  $L_A$ , die die Länge in der Grenzfläche beschreibt, über die das chemische Potential  $\mu_A^I$  der Atomsorte A in der Grenzfläche abfällt. In die Größe  $L_A$  gehen die kinetischen Faktoren aus den Gleichungen 1.27 sowie die Mobilität  $m_A^I$  der Atome A in der Grenzfläche ein:

$$L_A = \sqrt{\frac{m_A^I}{T_A^{\alpha-I} + T_A^{I-\beta}}} \quad (1.30)$$

Anschaulich beschreibt die Größe  $L_A$  die Länge, über die aufgrund des abfallenden chemischen Potentials  $\mu_A^I$  ein lateraler Atomtransport in der Ebene der Grenzfläche gegenüber dem Transport über die Grenzfläche hinweg vorherrscht und dadurch eine weitere Keimbildung in der Grenzfläche verhindert wird. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 1.5 schematisch dargestellt.

Kommt es in einer Grenzfläche zu einer heterogenen Keimbildung, so kann in geeigneten Systemen die charakteristische Länge  $L$  in der Mikrostruktur der Produktphase wiedergefunden werden. Denn hat sich ein Keim gebildet, so überwiegt in einem Bereich der Länge  $L$  um diesen Keim in der Grenzfläche die Grenzflächendiffusion, d.h. der Keim wirkt als eine Art Senke und verhindert so eine weitere Keimbildung in diesem Bereich. Nachdem sich aus den heterogen gebildeten Keimen eine geschlossene

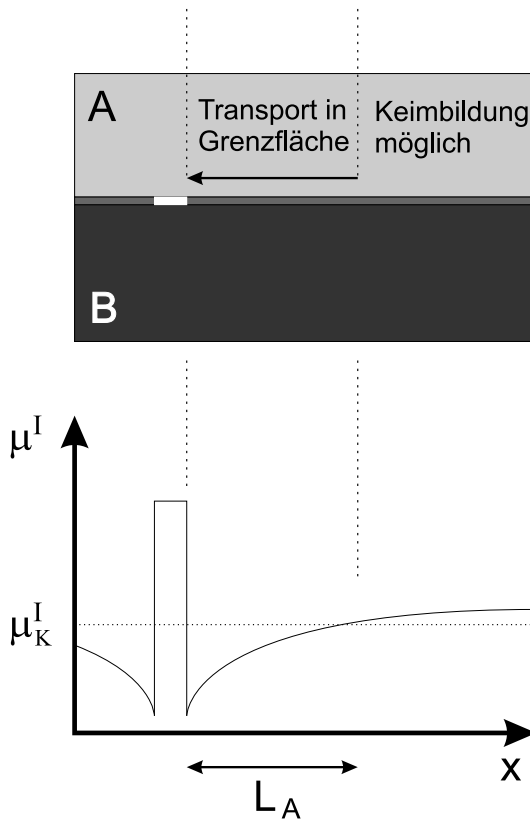


Abbildung 1.5: Zur Veranschaulichung der charakteristischen Länge  $L_A$  aus dem Modell von Coffey und Barmak.  $L_A$  beschreibt die Länge, über die der atomare Transport in der Grenzfläche vorherrscht und weitere Keimbildung in der Grenzfläche verhindern kann.

Lage der Produktphase in der Grenzfläche gebildet hat, sollte die mittlere Korngröße der Produktphase der Länge  $L$  entsprechen, vorausgesetzt, daß die Dichte der Keimbildungszentren in der Grenzfläche vor der Reaktion größer als  $1/L^2$  gewesen ist.

Aus den chemischen Potentialen  $\mu^I$  in der Grenzfläche leiten Coffey und Barmak eine „Freie Enthalpiekurve der Grenzfläche“ ab. Diese „Freie Enthalpiekurve der Grenzfläche“ kann aufgetragen gegen die Zusammensetzung, aufgrund von großen Unterschieden der Diffusionskoeffizienten in den beiden begrenzenden Phasen, stark asymmetrisch sein. Es wird gezeigt, daß das chemische Potential und damit die freie Enthalpie in der Grenzfläche deutlich kleiner ist als es die hohen Konzentrationsunterschiede erwarten lassen würden. Die treibenden Kräfte für die Keimbildung einer Produktphase werden dadurch soweit abgesenkt, daß eine homogene Keimbildung auf der gesamten Breite der Phasengrenzfläche nicht möglich ist.

### 1.1.3 Empirische Regeln

Der Mechanismus der Phasenselektion in den Frühstadien der Interreaktion ist noch nicht genau bekannt. Da in die beschriebenen Modelle jeweils eine große Zahl von, zum

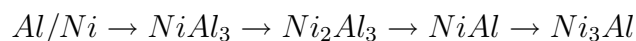
Teil experimentell nur äußerst schwer zugänglichen, Parametern einfließen, ist eine Vorhersage der Phasenbildungssequenz nicht sicher möglich. In Ermangelung solcher theoretischen Vorhersagen sind einige Regeln entwickelt worden, die einzig auf empirisch gut ermittelbaren Daten, wie dem Gleichgewichtsphasendiagramm, beruhen.

Eine der ersten empirischen Regeln ist die von Walser und Bené [21]. Für die Beschreibung der Metal / Silizid-Bildung aufgestellt, geht sie von der Annahme aus, daß sich bei einer Wärmebehandlung des Reaktionspaares an der Grenzfläche eine Zone mit der Zusammensetzung des tiefsten Eutektikums einstellt, da man bei dieser Zusammensetzung aufgrund der größten Mobilität die effektivste Durchmischung der Grenzfläche erwartet. Gemäß der Regel von Walser und Bené bildet sich jeweils die stabilste, kongruent schmelzende Phase als erste Gleichgewichtsphase, die am dichtesten an der Zusammensetzung des tiefsten Eutektikums liegt.

Eine erfolgreiche Erweiterung der Regel von Walser und Bené auf Metall / Metall-Systeme stellt die Regel von Pretorius [22, 23] dar. Pretorius berücksichtigt in seiner Regel die thermodynamische Komponente der treibenden Kraft für die Keimbildung einer bestimmten Phase. Dazu wird die sogenannte effektive Bildungsenthalpie  $\Delta H'$  betrachtet.  $\Delta H'$  wird aus Bildungsenthalpie  $\Delta H^0$  der intermetallischen Phase wie folgt bestimmt:

$$\Delta H' = \Delta H^0 \frac{c_{eff}}{c_p} \quad (1.31)$$

Wobei  $c_p$  die stöchiometrische Zusammensetzung der Phase und  $c_{eff}$  die tatsächliche Zusammensetzung in der interdiffundierten Grenzfläche bezeichnet. Anschaulich ist der Quotient in Gleichung (1.31), der in die Phase umwandelbare Volumenbruchteil. Die Konstruktion der effektiven Bildungsenthalpien ist für das in dieser Arbeit untersuchte System Al/Ni in Abbildung 1.6 gegeben. Genau wie Walser und Bené betrachtet auch Pretorius die Zusammensetzung des tiefsten Eutektikums. Die Phase, welche an dieser Zusammensetzung die größte effektive Enthalpie und somit die größte treibende Kraft für eine Keimbildung hat, ist nach der Regel von Pretorius die erste Phase, die gebildet wird. Die Bildungssequenz der weiteren Phasen ergibt sich dann als Reihe absteigender effektiver Bildungsenthalpien. Anstelle nur der Bildungsenthalpie  $\Delta H^0$  müßte für die Festlegung der größten treibenden Kraft eigentlich die freie Enthalpie  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  betrachtet werden. Da es sich hier aber um Festkörperreaktionen handelt, darf der entropische Term vernachlässigt werden. Als Bildungssequenz der Gleichgewichtsphasen für das System Al/Ni ergibt sich mit der Regel von Pretorius (vgl. Abbildung 1.6):



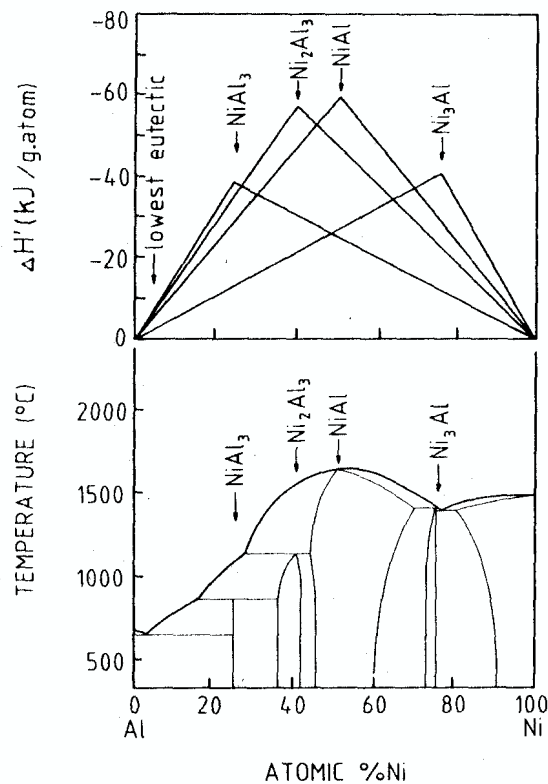


Abbildung 1.6: Diagramm der effektiven Bildungsenthalpien nach Pretorius und Gleichgewichtsphasendiagramm für das System Al/Ni [22]

An dieser Stelle wird auch der große Unterschied zur Regel von Walser und Bené deutlich, da es sich bei  $NiAl_3$  um eine nicht kongruent schmelzende Phase handelt, die in dem Modell von Walser und Bené formal nicht erfasst wird. Mit dem Modell von Pretorius ist für sehr viele binäre metallische Systeme eine Phasenbildungssequenz vorausgesagt worden, die dann auch experimentell bestätigt worden ist [23]. Mögliche metastabile oder amorphe Phasen, die sich noch vor der ersten Gleichgewichtsphase bilden, so wie man sie z.B. in Ni/Zr [2] oder Fe/Zr [24, 25] beobachtet hat, werden von dem Modell von Pretorius allerdings nicht erfasst.

## 1.2 Das System Al/Ni

Die intermetallischen Phasen des Systems Al/Ni finden in verschiedensten technischen Anwendungen Verwendung.  $Ni_3Al$  ist die Basis für hochtemperaturfeste Werkstoffe [26], während die aluminiumreicheren Phasen bei diesen sogenannten Ni Basissuperlegierungen als Oxidationsschutzschichten eingesetzt werden [27]. Die B2  $NiAl$ -Phase wird in der III-V Halbleiterindustrie als Kontaktierungsmaterial verwendet, da sie sich aufgrund geringer Gitterfehlpassung epitaktisch auf GaAs aufbringen lässt [28]. Abbildung 1.7 zeigt das Gleichgewichtsphasendiagramm mit fünf intermetallischen Phasen. Eine Reihe von früheren Arbeiten, die sich vor allem auf Rutherford Backscattering (RBS),

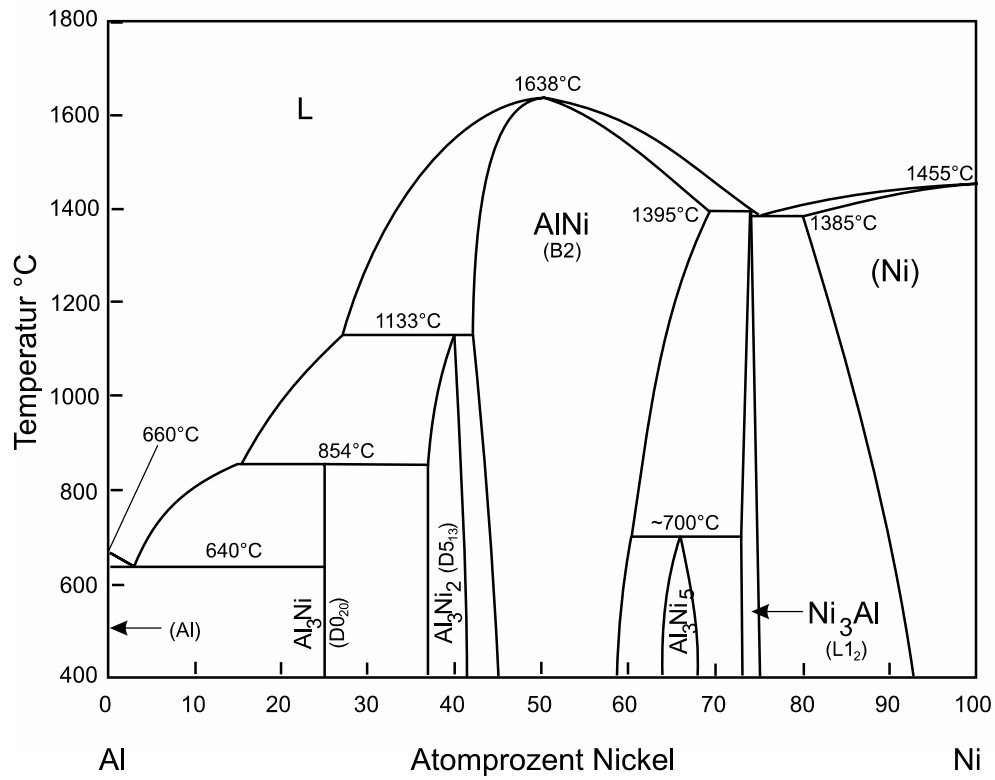


Abbildung 1.7: Gleichgewichtsphasendiagramm des Systems Al/Ni nach Massalski [29]

Differential Scanning Calorimetry (DSC) und Röntgenbeugungs- (XRD) Untersuchungen an planaren Vielfachschichtpaketen stützen, geben eine Phasenbildungssequenz der Gleichgewichtsphasen von der Al reichen Seite, unter Auslassung der Phase  $Al_3Ni_5$ , hin zu Phasen höheren Ni Gehaltes an [30, 8, 31, 32, 11]. Diese Sequenz stimmt mit der Sequenz überein, die nach dem Modell von Pretorius vorhergesagt worden ist (vgl. Abschnitt 1.1.3). Die Einheitszellen der an dieser Sequenz beteiligten intermetallischen Phasen des Systems Al/Ni sind in Abb. 1.8 dargestellt. Bezüglich der Phase  $Al_3Ni_5$  ist man bislang davon ausgegangen, daß sie aufgrund zu hoher Keimbildungsbarrieren in einem Interdiffusionsexperiment nicht gebildet wird, stattdessen wird sie nur in Experimenten mit rasch abgeschreckten Proben beobachtet [33]. Dagegen berichten Farber et al. in einer neueren Arbeit von Hinweisen auf die Bildung der Phase  $Al_3Ni_5$  in einem Diffusionsexperiment [34].

In der jüngeren Literatur befassen sich mehrere Untersuchungen am System Al/Ni mit möglichen Vorläuferreaktion vor der Bildung der ersten Gleichgewichtsphase. Ma et al. [11] beobachten in DSC-Untersuchungen zwei exotherme Signale, die sie beide der Bildung von  $NiAl_3$  zuschreiben. Ein derartiger zweistufiger Reaktionsverlauf ist

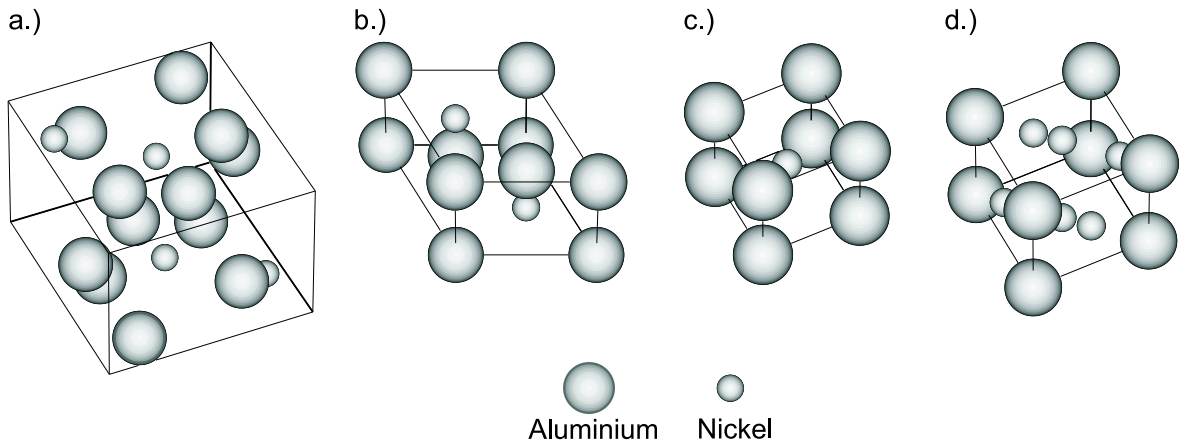


Abbildung 1.8: Darstellung der kristallographischen Einheitszellen der intermetallischen Phasen des Systems Al/Ni. a.)  $NiAl_3$  ( $D0_{20}$ ), b.)  $Ni_2Al_3$  ( $D5_{13}$ ), c.)  $NiAl$  ( $B2$ ) und d.)  $Ni_3Al$  ( $L1_2$ ), dargestellt jeweils aus  $[123]$  Richtung.

bereits in Abschnitt 1.1.2 beschrieben worden. Vor den beiden exothermen Signalen der  $NiAl_3$ -Bildung beobachten sie in den DSC-Kurven einen kontinuierlichen exothermen Anstieg. Sie schreiben dies einer Durchmischung der Grenzfläche auf einer Länge von bis zu 16 nm zu.

Im Gegensatz zu dieser breiten Durchmischung beobachten Edelstein et al.[35] in gesputterten Vielfachschichten mit einer Doppelschichtdicke von mehr als 20 nm mit Röntgenbeugungsexperimenten die metastabile  $\eta$  Phase ( $Ni_2Al_9$ ) vor der Bildung von  $NiAl_3$ .

Michaelsen et al. [9] haben DSC-, Elektronen- und Röntgenbeugungsexperimente an Al/Ni Vielfachschichten der Doppelschichtdicke 10 und 20 nm von unterschiedlichen Gesamtzusammensetzungen zwischen 48 und 88 at% Al durchgeführt. An den Vielfachschichten der unterschiedlichen Zusammensetzungen sind DSC-Untersuchungen vorgenommen worden. Bei hohen Aluminiumkonzentrationen hat sich ein Peak für die Bildung der Phase  $NiAl_3$  gezeigt. Ein doppelter Peak, wie ihn Ma et al. [11] beobachtet haben, ist hier nicht registriert worden, da die Doppelschichtdicke der Vielfachschichten nur 10 nm betragen hat. Auch bei Ma et al. ist schon ersichtlich geworden, daß mit abnehmender Doppelschichtdicke der Vielfachschichten die beiden Peaks in den DSC-Kurven immer dichter „zusammenrutschen“. Bei einer Doppelschichtdicke von 10 nm lassen sich die beiden Peaks nicht mehr getrennt auflösen. Abbildung 1.9 zeigt eine Serie von DSC-Messungen an Vielfachschichten unterschiedlicher Gesamtzusammensetzung. In den DSC-Meßkurven aus Abbildung 1.9 ist neben einer exothermen Tieftemperaturreaktion ein scharfes exothermes Signal zu erkennen, welches der Bildung von  $NiAl_3$  zugeschrieben wird. Bei einer Zusammensetzung der Vielfachschichten mit weniger als

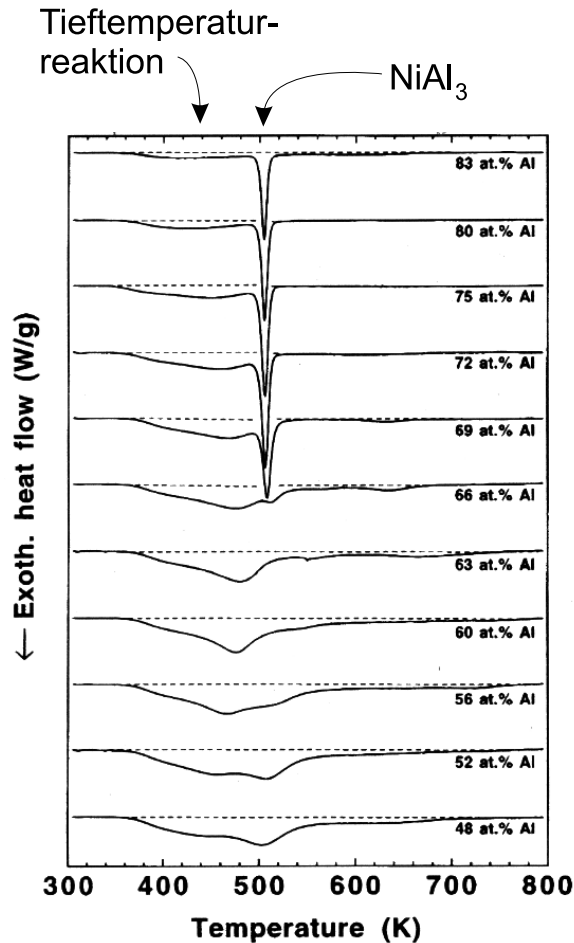


Abbildung 1.9: DSC-Messungen an Ni/Al-Vielfachschichten mit unterschiedlichen Gesamtzusammensetzungen. Bei einer Gesamtzusammensetzung von 63 at% Al wird kein exothermes Signal für die Bildung der Phase  $NiAl_3$  mehr registriert. [9]

63 at% Al wird dieses exothermes Signal für die Bildung der Phase  $NiAl_3$  nicht mehr beobachtet. Michaelsen et al. argumentieren so, daß für Gesamtkonzentrationen kleiner als 63 at% Al das gesamte Aluminium in einer Tieftemperaturreaktion verbraucht wird und es zu keiner  $NiAl_3$ -Phasenbildung kommt. Daraus schließen Michaelsen et al., daß sich vor der Bildung von  $NiAl_3$  eine Phase der Zusammensetzung  $Ni_{37}Al_{63}$  bildet. Zur Identifikation der Kristallstruktur dieser 63 at% Al-Phase wurden Vielfachschichten dieser Gesamtzusammensetzung im DSC ausgelagert und anschließend für das TEM präpariert. Durchgeführte Elektronenbeugungen an diesen Vielfachschichten weisen auf eine B2-Struktur hin.

Barmak et al. [36] beobachten in gesputterten Vielfachschichten ein unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit der Doppelschichtdicke. So beobachten sie an kleinen Doppelschichtdicken eine B2 Phase und eine amorphe Phase bereits im as sputtered Zustand. In Proben mit einer Doppelschichtdicke von mehr als 20 nm beobachten sie wie Edelstein et al. die  $\eta$ -Phase  $Ni_2Al_9$ .

Aufgrund dieser unterschiedlichen Ergebnisse mutmaßt K. Barmak [36], daß der Grad der anfänglichen Durchmischung sowie die Mikrostruktur der Proben einen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Frühstadien der Interreaktion hat. Die typische Längenskala dieser Prozesse ist nur wenige nm groß. Das große Interesse an den möglichen Vorläuferreaktionen liegt darin begründet, daß diese transienten oder metastabilen Phasen möglicherweise die treibenden Kräfte und somit die Phasenselektion der Gleichgewichtsphasen bestimmen. Im Gegensatz zu den Methoden, die in den zitierten Arbeiten benutzt worden sind, steht mit der Tomographischen Atomsonde (TAP), die im folgenden Kapitel genauer beschrieben wird, eine Methode zur Verfügung, die chemisch quantitative Analysen auf Nanometerlängenskalen erlaubt. Die kontrovers diskutierten Frühstadien der Interreaktion im System Al/Ni werden daher mit dieser Arbeit zum ersten Mal mit einer chemisch quantitativen, räumlich höchstauflösenden Methode untersucht.



# Kapitel 2

## Experimentelle Methoden

### 2.1 Tomographische Atomsonde (TAP)

In Abschnitt 1.2 wurde aufgezeigt, daß für die Untersuchung der Frühstadien der Interaktion eines binären Systems eine chemisch quantitative, räumlich hochauflösende Analysemethode benötigt wird. Eine solche Analyse wird ermöglicht durch die Tomographische Atomsonde (TAP). Mit dieser Methode lassen sich leitende Proben von der Form feinsten Spitzen untersuchen, deren Krümmungsradius am Apex etwa 50 - 100 nm beträgt. Das TAP ist eine Weiterentwicklung des bekannten analytischen Feldionenmikroskops. Ein analytisches Feldionenmikroskop besteht aus zwei Einheiten, dem Feldionenmikroskop (FIM) und der Atomsonde (AS). Der Unterschied des TAPs zum analytischen FIM besteht in der Detektortechnik der Atomsonde. Da das Prinzip eines FIMs schon oft beschrieben worden ist, wird es hier nur kurz umrissen. Detailliertere Beschreibungen finden sich z. B. in [37, 38, 39].

#### 2.1.1 Feldionenmikroskop (FIM)

Das FIM ermöglicht die Abbildung der Oberfläche der spitzenförmigen Probe mit atomarer Auflösung. Dazu wird die Spitze in einem Ultrahochvakuum (UHV) mit einem Abstand von einigen cm einem Ionenverstärker, bestehend aus Mikrokanalplatte und Bildschirm, gegenüber gestellt. Die Spitze wird für die FIM-Abbildung auf eine Temperatur zwischen 20K und 100K abgekühlt. Zwischen Spitze und Kanalplatte wird eine Hochspannung von bis zu 20 kV angelegt. In das UHV eingelassene Bildgasatome (z.B. He oder Ne) werden im elektrischen Feld polarisiert und zur Oberfläche der Spitze gezogen. An den Kanten der atomaren Ebenen, an denen das elektrische Feld lokal am höchsten ist, werden die Gasatome, deren laterale Bewegung auf der Oberfläche der Spitze durch die Kühlung stark verlangsamt ist, ionisiert und entsprechend dem Krümmungsradius der Spitze radial auf die Kanalplatte beschleunigt. Die so entstehenden Leuchtpunkte auf dem Bildschirm geben ein Abbild der Realstruktur der Oberfläche der Spitze in etwa  $10^6$ -facher Vergrößerung. Das entstehende Ringmuster

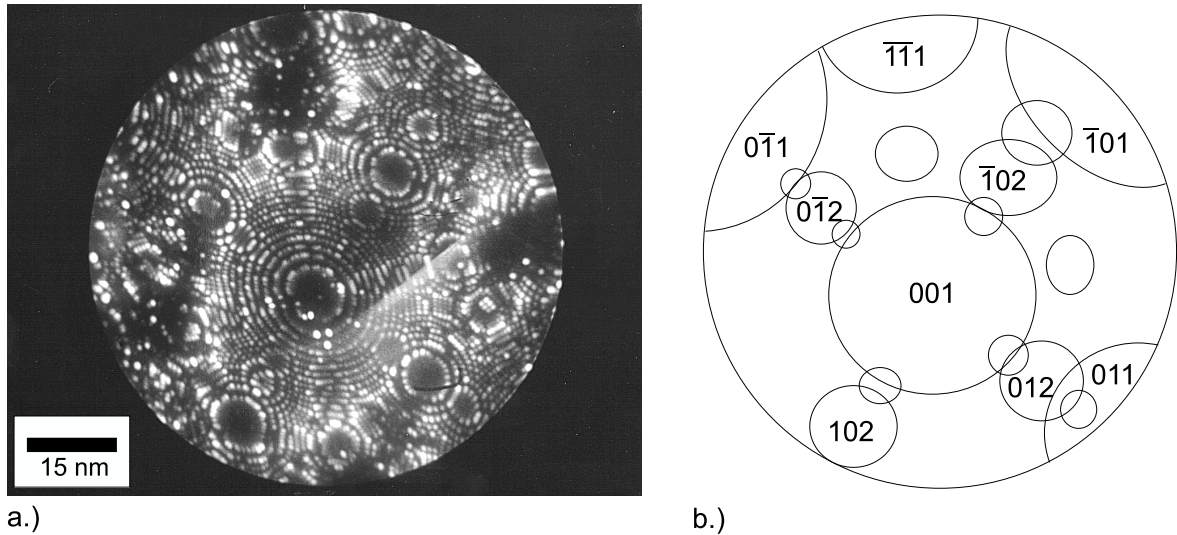


Abbildung 2.1: a.) FIM-Bild der Oberfläche einer Ni-Spitze. Aufgenommen mit  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar Ne Bildgas bei 8,5 kV. b.) Identifizierung der kristallographischen Pole

ist charakteristisch für die Kristallstruktur der Spitze und rührt von den Kantenatomen der Ebenen in unterschiedlichen kristallographischen Richtungen her. Ein Beispiel für solch ein FIM-Bild, wie es im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurde, ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Durch weiteres Erhöhen des elektrischen Feldes kann das Probenmaterial selbst Atom für Atom von der Oberfläche der Spitze abgelöst werden. Dieser Vorgang wird als Feldverdampfung bezeichnet und ist im FIM-Bild als „Schrumpfen“ der Ringe zu erkennen, da auch bei der Feldverdampfung bevorzugt die Atome an der atomaren Terrassenrändern abgelöst werden. Das Feldverdampfen des Probenmaterials macht man sich in den Atomsondenmessungen, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden, für eine chemische Analyse zunutze. Die Feldstärke, die benötigt wird, um das Material feldzuverdampfen, ist materialspezifisch. Die Verdampfungsfeldstärke für Ni beträgt 35 V/nm, die des Al 19 V/nm. An diesen Werten wird deutlich, warum die Probengeometrie für FIM- und AS- und TAP-Untersuchungen so einen kleinen Krümmungsradius haben müssen. Nur aufgrund des kleinen Krümmungsradius lassen sich genügend hohe Felder an der Oberfläche der Probe erzeugen, die eine Feldverdampfung ermöglichen.

### 2.1.2 Atomsondentechnik

Atomsonden sind Flugzeitmassenspektrometer, bei denen die Feldverdampfung vom Probenmaterial ganz gezielt für die chemische Analyse genutzt wird. Durch Überlagerung der angelegten Hochspannung mit Hochspannungspulsen von wenigen Nanosekunden Länge kann das angelegte Feld kurzfristig etwas über die benötigte Verdampfungsfeldstärke angehoben werden. Der Hochspannungspuls wird gleichzeitig als Startsignal für das Flugzeitmassenspektrometer benutzt. Nach einer definierten Flugstrecke registriert ein Kanalplattendetektor das Auftreffen eines feldverdampften Ions des Probenmaterials. Aus der Flugstrecke  $d$ , der angelegten Gesamtspannung  $U_{ges}$ , in die die angelegte Hochspannung und der überlagerte Puls eingehen, der Elementarladung  $e$  und der gemessenen Flugzeit  $t$  kann so das Masse zu Ladungsverhältnis  $m/n$  bestimmt werden:

$$\frac{m}{n} = 2 e U_{ges} \frac{d^2}{t^2} \quad (2.1)$$

Ein großer Fortschritt in der Atomsondentechnik war die Einführung sogenannter 3D-Atomsonden [40, 41]. Bei diesen Atomsonden ist der Detektor ortsauflösend, d.h. neben der Flugzeit wird auch der Auftreffort des Ions auf dem Detektor registriert. Der an der französischen Universität Rouen entwickelte TAP-Detektor[41] besteht aus einer Kanalplatteneinheit, die wie im FIM zur Ionenverstärkung benutzt wird und einem  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  großen Multianodenarray von 96 Anoden. Das Auftreffen des Ions auf der Kanalplatteneinheit generiert das Stoppsignal für die Flugzeitmessung. Am Aufschlagort des Ions wird in der Kanalplatteneinheit eine Elektronenkaskade erzeugt, so daß auf der Rückseite der Kanalplatte eine Elektronenwolke austritt, die dort auf das Multianodenarray trifft. Die Kanalplatteneinheit wird so eingeregelt, daß die erzeugte Elektronenwolke soweit aufgeweitet wird, daß in der Regel der erzeugte Ladungsfleck auf dem Multianodenarray mehrere der Anoden überstreichen. Die auf den angesprochenen Anoden deponierten Ladungen werden durch eine Fastbus AD-Wandler-Elektronik ausgelesen. Mit Hilfe eines Computers wird aus den einzelnen Ladungswerten der Anoden der Schwerpunkt des gesamten Ladungsflecks ermittelt, welcher die Position des Auftreffortes des Ions auf dem Detektor angibt. Eine Übersicht über das Funktionsprinzip des TAP-Detektors wird in Abbildung 2.2 gegeben. Über eine Rückprojektion kann aus den registrierten Daten die ehemalige Position des Ions auf der Oberfläche der Probenspitze ermittelt werden. Die erreichbare Auflösung in der Positionierung der Atome ist lateral etwa  $5 \text{ \AA}$  und in die Tiefe der Spitze atomar scharf. Das limitierende Element der lateralen Auflösung ist nicht die Anzahl der Anoden auf dem Anodenarray. Die Positionsbestimmung des Auftreffortes mit einer Genauigkeit von weniger als einem mm würde sogar eine viel bessere laterale Auflösung erlauben. Limitiert wird die

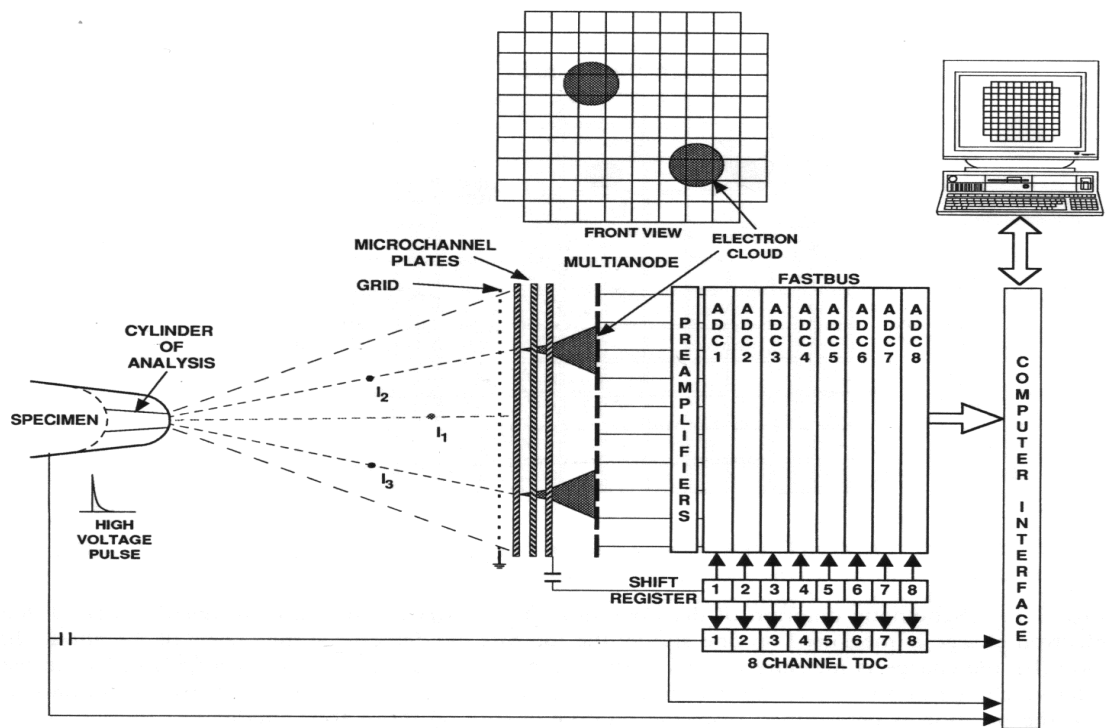


Abbildung 2.2: Übersicht über das Funktionsprinzip des ortsauflösenden TAP-Detektor.[39]

laterale Auflösung aber durch die nötige Rückprojektion auf die Oberfläche der Probe. Aufgrund der nicht exakt bekannten elektrischen Feldverteilung ist diese nur mit einer Genauigkeit von etwa  $5 \text{ \AA}$  auf der Oberfläche der Probe möglich.

Eine typische Messung ergibt die Flugzeit- und 3D-Ortsdaten für etwa  $10^6$  Atome in einem Volumen von etwa  $10 \times 10 \times (\text{mehrere}) 100 \text{ nm}^3$ . Die laterale Größe des Meßvolumens ist durch die Größe des Detektors und den Abstand Spitze-Detektor im wesentlichen festgelegt. Der einzige variable Parameter, der die laterale Ausdehnung des Analysevolumens beeinflusst, ist der Spitzenradius. Bei größeren Krümmungsradien wird der vergrößernde Effekt der radialen Beschleunigung der feldverdampften Ionen im angelegten Feld etwas kleiner. Dadurch vergrößert sich das lateral erfaßte Volumen auf maximal  $15 \times 15 \text{ nm}$ . Ein solcher TAP-Detektor steht an einem Feldionenmikroskop, welches in Göttingen geplant und gebaut wurde, für die Untersuchungen der Frühstadien der Interreaktion im System Al/Ni zur Verfügung [42]. Eine schematische Aufsicht auf das Vakuumsystem des Göttinger TAPs ist in Abbildung 2.3 zu sehen.

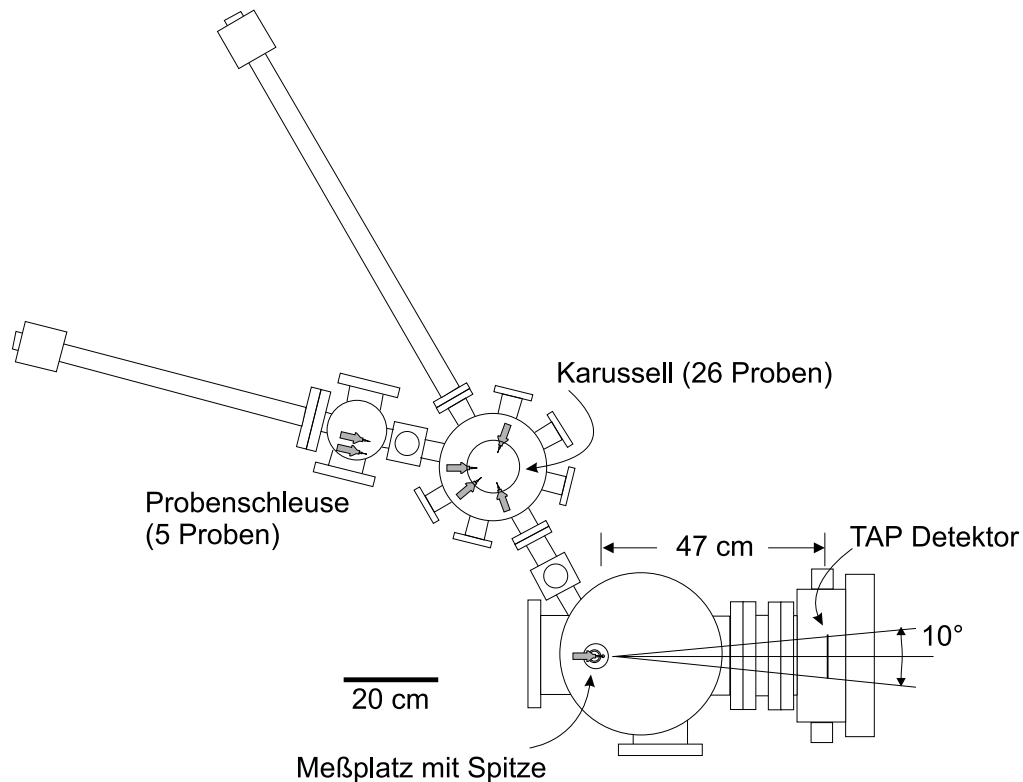


Abbildung 2.3: Aufsicht auf das Vakuumsystem des Göttinger TAPs [42]

## 2.2 Probenpräparation für die TAP-Untersuchungen

In Abschnitt 2.1 wurde erläutert, daß die Proben für eine TAP-Analyse die Form feinsten Spitzen haben müssen. Um die Frühstadien der Interreaktion im System Al/Ni untersuchen zu können, müssen daher Schichtsysteme in Form von FIM-Spitzen hergestellt werden. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Schichtsysteme für TAP-Analysen herzustellen. Einerseits kann das Schichtsystem direkt auf FIM-Spitzen aufgebracht werden. Zum anderen können mittels eines lithographischen Verfahrens spitzenförmige Proben aus planar deponierten Schichten herauspräpariert werden [43]. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Methoden liegt in der Geometrie der Proben. Die Präparation von Schichten auf FIM-Spitzen führt zu Grenzflächen, die senkrecht zur Spitzenachse und somit auch senkrecht zur Meßrichtung im TAP liegen. Bei der lithographischen Präparation aus planaren Schichten sind die Grenzflächen zwischen den Schichten parallel zur Spitzenachse ausgerichtet. Bei lithographisch präparierten Proben kann die Ausrichtung der Grenzflächen zu einem meßtechnischen Problem führen, wenn sich die Verdampfungsfeldstärken der beteiligten Komponenten stark voneinander unterscheiden. Dies führt zu einer bevorzugten Feldverdampfung nur einer Komponente und kann eine Messung in bestimmten Fällen unmöglich machen [44]. Da die

Verdampfungsfeldstärken im System Al/Ni mit 19 V/nm und 35 V/nm sich fast um einen Faktor zwei unterscheiden wurde von der lithographischen Präparationsmethode für die folgenden Untersuchungen abgesehen. Dieses Problem läßt sich mit einem von Larson et al. [45] entwickelten Verfahren umgehen, welches die Präparation von planar deponierte Schichten für TAP-Analysen gestattet, bei denen die Grenzflächen wieder senkrecht zur Meßrichtung ausgerichtet sind. Dazu werden zunächst in einen hochdotierten Si-Wafer Stäbe von ca.  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  Größe strukturiert. Mittels eines Ga-Ionenstrahls einer Focused Ion Beam (FIB)-Anlage werden die beschichteten Stäbe bis zu einem genügend kleinen Radius an der Spitze kegelförmig abgetragen.

In Abschnitt 1.2 ist bereits darauf hingewiesen worden, daß die Mikrostruktur und damit die Depositionsmethode der Schichten einen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Interreaktion haben kann. Aus diesem Grund sind für die TAP-Untersuchungen dieser Arbeit Al/Ni-Schichtsysteme mit zwei verschiedenen Depositionsmethoden, der Elektronenstrahlverdampfung und der Sputterdeposition, hergestellt worden, um durch einen direkten Vergleich den Einfluß unterschiedlicher Mikrostrukturen aufzudecken.

### 2.2.1 Probenpräparation durch Bedampfung

Interaktionspaare, die mit dem TAP untersucht werden, bestehen bei dieser Präparationsmethode aus der FIM-Spitze selbst und einer aufgebracht Schicht eines zweiten Materials. Untersucht wird die Interreaktion zwischen Substratspitze und aufgebrachter Schicht. Da FIM-Spitzen eines Reinelementes auf den betrachteten Längenskalen als einkristallin angesehen werden können, ermöglicht diese Methode die Präparation von Proben, bei denen eine Komponente einkristallin ist. Für die Herstellung der Proben wird das Bedampfungs-FIM (BFIM) verwendet. Es ist ein normales Feldionenmikroskop, in dessen UHV-Kammer ein Elektronenstrahlverdampfer integriert ist. Das Prinzip der in-situ Elektronenstrahlbedampfung von FIM-Spitzen geht auf eine Idee aus der Gruppe von Seidman zurück[46]. Die Präparation erfolgt in zwei Schritten. Zunächst werden die Spitzen im *FIM-Modus* abgebildet und bis zu einer bestimmten angelegten Spannung feldverdampft. Durch das Feldverdampfen wird den Spitzen eine für die Feldionenmikroskopie optimal gerundete Form gegeben und gleichzeitig die Oberfläche gereinigt. Der zweite Schritt der Präparation besteht aus dem Aufbringen einer Schicht mittels des Elektronenstrahlverdampfers. Da der Verdampfer in die UHV-Kammer integriert ist, kann durch einfaches Drehen der Probe zwischen FIM-Abbildung und Schichtauftrag ohne Bruch des Vakuums umgeschaltet werden. Auf diese Weise wird eine äußerst saubere Grenzfläche zwischen den beiden Reaktionspartnern erzeugt. Das verwendete BFIM basiert auf eigenen Vorarbeiten[47] und wurde im Rahmen dieser Arbeit bezüglich Vakuumqualität und Verkürzung der Transferzeit

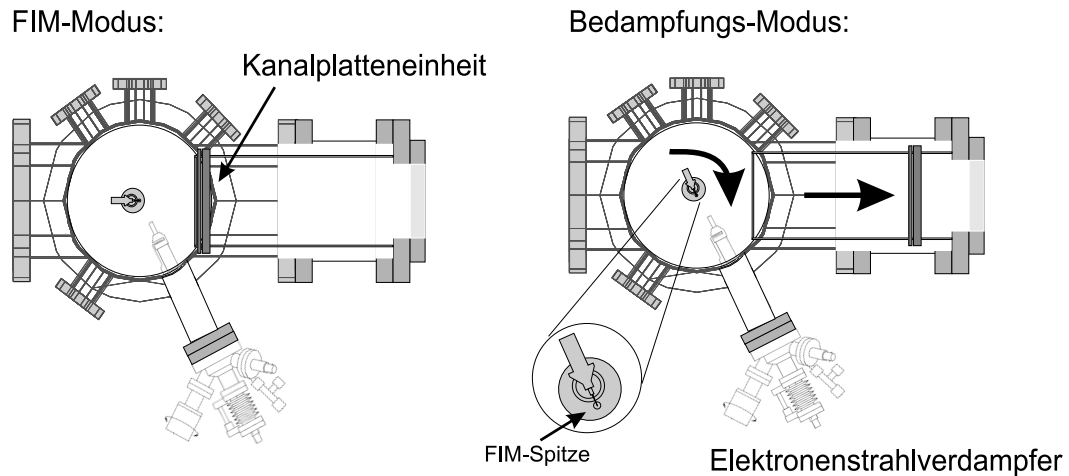


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des *FIM-Modus* und des *Bedampfungs-Modus* des verwendeten BFIMs. Das Umschalten zwischen beiden Modi erfolgt durch Drehen der Spitze und Zurückfahren der Kanalplatten in weniger als 30 sec.

zwischen FIM- und Bedampfungs-Modus optimiert. Eine schematische Darstellung der beiden Modi ist in Abbildung 2.4 zu sehen.

Im Falle der Ni/Al-Interreaktionspaare wurde wie folgt vorgegangen. Wie bereits erwähnt, verfügt Ni mit 35 V/nm im Vergleich zu 19 V/nm bei Al [39] über die deutlich höhere Verdampfungsfeldstärke. Dies bedeutet, daß bei gleichem Krümmungsradius bei Ni eine höhere Spannung angelegt werden muß, um eine Feldverdampfung zu erreichen. Um während der Analyse einen Sprung von höheren zu niedrigeren Feldern an der Grenzfläche zwischen den beiden Reaktanden zu vermeiden, wird Ni als Material für die Spitzen ausgewählt. Die Ni-Spitzen werden aus hochreinem Ni-Draht (99,99+%) vom Durchmesser  $\varnothing = 0,1$  mm hergestellt. Vor dem elektrolytischen Dünnen wird der Ni-Draht gerade gezogen und unter Ar-Atmosphäre für 24 Stunden bei 900°C spannungsarm gegläht. Als Elektrolyt für das Dünnen wird ein Gemisch aus Perchlorsäure (60% ig) und Essigsäure (96% ig) im Verhältnis 1 zu 10 verwendet. Während des Dünnens mit 8V Wechselspannung kommt ein Platinblech als Gegenelektrode zum Einsatz.

Die elektrolytisch gedünnten Ni-Spitzen werden im *FIM-Modus* des BFIMs bei einer Temperatur von  $T \approx 50\text{K}$  mit  $3 \cdot 10^{-5}$  mbar Ne als Bildgas abgebildet. Um eine möglichst gute Reproduzierbarkeit der Probengeometrie zu gewährleisten, werden alle verwendeten Ni-Spitzen bis zu einer angelegten Spannung von 9,0 kV feldverdampft. Das Umschalten vom *FIM-Modus* in den *Bedampfungs-Modus* geschieht durch Abschalten der angelegten Hochspannung und Drehen des Probenhalters vor den Elektronenstrahlverdampfer sowie Zurückfahren der Kanalplatten (vgl. Abbildung 2.4). Der

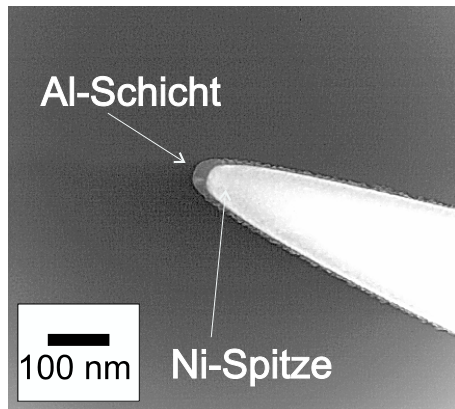


Abbildung 2.5: TEM-Aufnahme einer im BFIM entwickelten und anschließend mit Al bedampften Ni-Spitze. Die Schichtdicke beträgt ca. 20 nm. Im Bereich des Spitzenapex ist in der Al-Schicht nur ein größeres Korn zu erkennen.

Verdampfer<sup>1</sup> wird noch vor Abschaltung der Hochspannung auf die gewünschten Betriebswerte eingeregelt, so daß die Zeit zwischen Abschalten der Hochspannung und Beginn der Deposition des Al typischerweise unter 30 Sekunden bleibt. In den Elektronenstrahlverdampfer ist ein Flußmonitor eingebaut. Ein bestimmter Teil des verdampften Materials wird während der Verdampfung ionisiert. Der Flußmonitor mißt diesen Ionenstrom und ermöglicht so für das verdampfte Material eine Kalibrierung der Depositionsrate. Da Al erst weit oberhalb des Schmelzpunktes einen genügend hohen Dampfdruck für eine Deposition erreicht, wird es aus einem pyrolytischen Bornitrid (BN)-Tiegel verdampft. Ein Wert von  $I_{Mon} = 40\mu A$  entspricht ungefähr einer Depositionsrate von 1 nm Al pro Minute. Eigene Vorarbeiten haben gezeigt, daß bei den tiefen Temperaturen des Substrates, d.h. der Ni-Spitze, eine derart geringe Depositionsrate benötigt wird, um eine gleichmäßige, geschlossene Al-Schicht auf der Spitze zu deponieren [47].

Eine TEM-Aufnahme einer typischen, fertig präparierten Ni-Spitze mit aufgedampfter Al-Schicht ist in Abbildung 2.5 zu sehen. Charakteristisch für die Mikrostruktur dieser Proben ist, daß der Apex der Ni-Spitze auf der für die Analyse relevanten Längenskala als einkristallin angesehen werden kann. Darüberhinaus würde eine etwaige Korngrenze im Bereich des Apex noch vor der Deposition des Al im *FIM-Modus* des BFIM sichtbar werden. Die aufgedampfte Al-Schicht weist in den TEM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 2.5) eine grobkristalline Struktur auf, wobei auf dem Apex der Spitze sich typischerweise ein größeres Al-Korn bildet.

### 2.2.2 Probenpräparation durch Sputterdeposition

Ziel der zweiten Präparationsmethode ist es, Al/Ni Interaktionsproben zu erzeugen, deren Mikrostruktur deutlich von der der bedampften Proben abweicht. Als zweite

<sup>1</sup>Fa. Omicron, Typ EFM 3



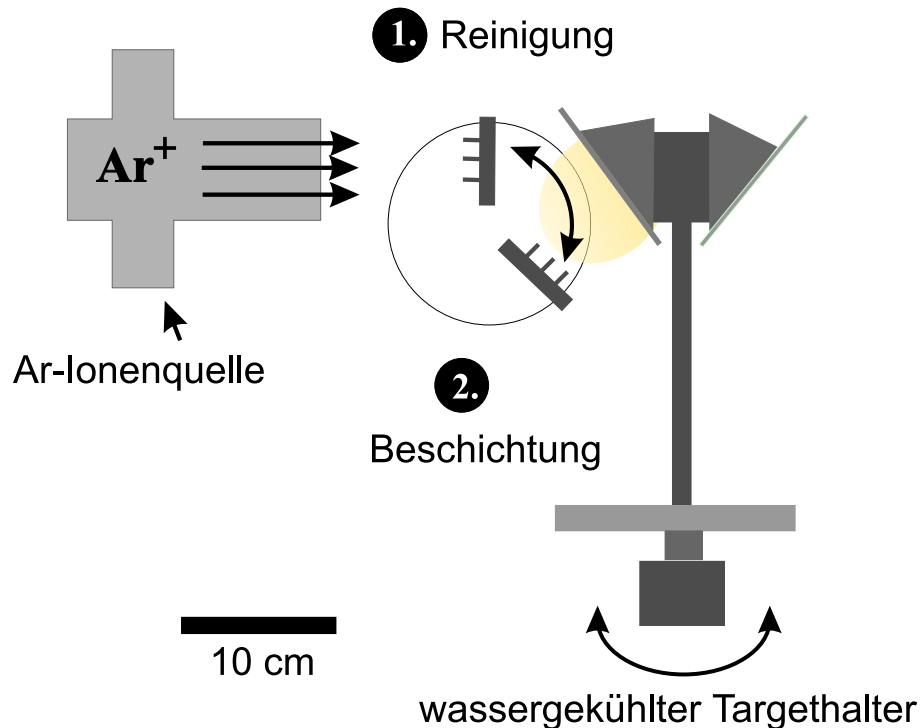


Abbildung 2.6: Schema der Sputteranlage zur Erzeugung von Schichtsystemen auf FIM-Spitzen. [48]

Methode der Schichtpräparation wird dafür die Sputterdeposition von Doppelschichten auf einer Trägerspitze benutzt. Bei diesem Verfahren werden FIM-Spitzen aus beispielsweise Wolfram als Träger für ein Schichtsystem der gewünschten Komponenten, welches durch Argon-Ionenstrahlzerstäuben („Sputtern“) hergestellt wird, verwendet. Untersucht wird dabei die Interaktion zwischen den aufgebracht Schichten, die Grenzfläche Spitze / aufgebracht Schicht wird in der Regel nicht betrachtet. Dieses Experiment wird dadurch motiviert, daß davon ausgegangen werden darf, daß in diesem Fall das gesputterte Ni auf den relevanten Längenskalen der TAP-Analyse nicht mehr einkristallin ist und somit ein wesentlicher Unterschied dieser Mikrostruktur zu der Mikrostruktur der BFIM-Proben besteht. Die von Schleiwies aufgebaute Anlage [48] ermöglicht vor der Beschichtung das Reinigen der Trägerspitzen im Ar-Ionenstrahl. Für die mechanische Stabilität und Haftung der aufgebracht Schichten während der Analyse im TAP ist dies ein äußerst entscheidender Schritt. In die Anlage können maximal vier verschiedene Targetmaterialien eingebaut werden. Eine schematische Aufsicht auf die Sputteranlage findet sich in Abbildung 2.6. Die Temperatur der Spitzen wird während des Ionenstrahlreinigungs und der Beschichtung mit einer Wasserkühlung auf Raumtemperatur gehalten. Im Vergleich zu der BFIM-Präparation ist die Substrattemperatur damit deutlich höher, was wiederum eine höhere Depositionsrate gestattet.

Tabelle 2.1: Parameter für die Sputterdeposition auf FIM-Spitzen.

Prozeßschritt	Discharge-voltage [V]	Beam-current [mA]	Beam-voltage [V]	Ar-Druck [mbar]	Zeit
Targetreinigung	55	20	600	$2,1 \cdot 10^{-4}$	je 2 min
Spitzenreinigung	45	10	500	$2,1 \cdot 10^{-4}$	20 sec
Ni Deposition	55	12	600	$2,1 \cdot 10^{-4}$	6 min
Al Deposition	55	12	600	$2,1 \cdot 10^{-4}$	5 min

Im Falle der Al/Ni-Schichtsysteme wird eine Ni- und eine Al-Schicht auf FIM-Trägerspitzen aus W aufgesputtert. Die benötigten W-FIM-Spitzen werden aus hochreinem Wolframdraht elektrolytisch gedünnt. Als Elektrolyt wird 2 molare Natronlauge verwendet. Als Gegenelektrode wird ein gebogenes Platinblech verwendet, gedünnt werden die Spitzen zu Beginn mit 5V Wechselspannung, zum abschließenden Polieren mit nur noch 2V Wechselspannung. Die W-Spitzen werden zur Formgebung in einem FIM bis zu einer angelegten Spannung von 9,0 kV feldverdampft und anschließend in die Sputteranlage eingebaut. Da sie für den Wechsel der Anlagen aus dem UHV ausgeschleust werden müssen, ist eine Reinigung der Oberfläche der FIM-Spitzen vor der Beschichtung sehr wichtig. Eine mangelhafte Reinigung der Grenzfläche Spitze / erste aufgebrachte Schicht wird als die wesentliche Ursache für das mechanische Versagen, also das Abreißen des kompletten Schichtpaketes, während einer TAP-Messung angesehen[49].

Mit dem zentralen Drehflansch der Sputteranlage (s. Abbildung 2.6) wird der FIM-Spitzenhalter zunächst aus dem Ar-Ionenstrahl gedreht, so daß die Targets gereinigt werden können. Der zweite Schritt besteht im Reinigen der Spitzen. Sie werden dazu frontal in den Ionenstrahl gedreht (Position 1 in Abbildung 2.6). Nach diesen beiden Reinigungszyklen werden die Spitzen in die Position für die Beschichtung gebracht. Die verwendeten Parameter der Ionenquelle für die Herstellung der Al/Ni-Schichten auf W-Spitzen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. In Abbildung 2.7 ist eine TEM-Aufnahme einer W-Spitze mit aufgesputterter Ni- und Al-Schicht zu sehen. Die aufgebrachten Schichtdicken betragen jeweils ca. 30 nm. Beide aufgesputterten Schichten sind nanokristallin mit einer Korngröße von ca. 10 bis 20 nm.

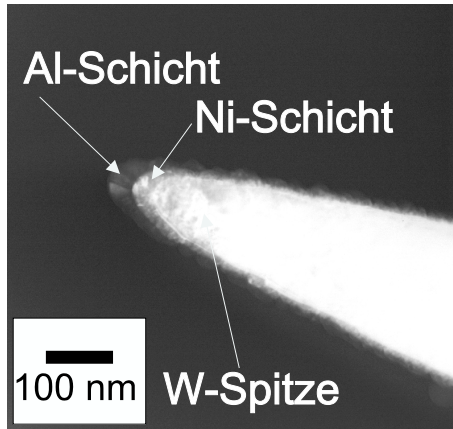


Abbildung 2.7: TEM-Aufnahme einer mit Ni und Al besputterten W-Spitze. Beiden deponierten Schichten sind nanokristallin mit Korngrößen von 10 - 20 nm

Tabelle 2.2: Durchgeführte Wärmebehandlungen an Al/Ni-Schichtproben für die TAP-Analysen.

Temperatur [°C]	Elektronenstrahlbedampfte Ni-Spitzen	Besputterte W-Spitzen
150	5 min	-
200	5, 15, 30 min	5 min
250	5, 15 min	5 min
300	-	5 min
400	5 min	-

### 2.2.3 Wärmebehandlung der Proben

Zur Analyse der Frühstadien der Interreaktion wurden Spitzen, die mit den Verfahren aus den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 hergestellt wurden, verschiedenen Wärmebehandlungen unterzogen. Verwendet wurde dafür ein UHV-Ofen, der von zwei 150W Halogenlampen geheizt wird, die sich außerhalb des Vakuums befinden. Für die Wärmebehandlungen wird die Kupferhülse mit Innengewinde, die als Heizplatz des Ofens dient, zunächst ohne FIM-Spitze auf die gewünschte Temperatur gebracht. Erst danach wird die Spitze mittels einer Magnettransferstange und eines FIM-Bajonettalters, wie er auch im TAP verwendet wird, in die Hülse eingeschraubt.

Frühere Messungen an der konventionellen Atomsonde [47, 50] haben nach einer Wärmebehandlung von mit Al bedampften Ni-Spitzen bei 350°C bereits die Bildung der intermetallischen Phase  $Ni_2Al_3$  gezeigt. Um die Frühstadien der Interreaktion zu untersuchen, muß die Auslagerungstemperatur also deutlich tiefer gewählt werden. Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Wärmebehandlungen. Neben den aufgeführten wärmebehandelten Spitzen wurden auch die jeweiligen as-prepared Zustände untersucht.

Auf die Einzelheiten der eigentlichen TAP-Analysen wird im folgenden Kapitel eingegangen. An dieser Stelle soll zunächst ein Überblick über die verwendete Software für die Auswertung der gewonnenen TAP-Meßdaten gegeben werden.

## 2.3 Auswertungssoftware

Die dreidimensionale Rekonstruktion des Probenvolumens aus den gewonnenen Meßdaten wird mit Hilfe der Software *AVS5* auf Unix-Workstations durchgeführt. *AVS5* ist ein Visualisierungsprogramm, welches mittels einer ganzen Bibliothek von speziellen Modulen an die Bedürfnisse der TAP-Auswertung angepaßt ist.

### 2.3.1 Volumenrekonstruktion

Das Standardmodul für die 3D-Rekonstruktion der TAP-Meßdaten beruht auf einem Verfahren, welches von Blavette et al. angegeben worden ist [51]. Dieses Verfahren verwendet eine Punktprojektion, bei der die sphärische Oberfläche des Spitzenapex berücksichtigt wird. Um vom registrierten Auftreffort des Ions auf dem TAP-Detektor auf den Herkunftsort auf der Oberfläche der Spitze zurückschließen zu können, wird der momentane Radius  $R$  der Spitze während der Messung benötigt. Blavette et al. schließen anhand der angelegten Gleichspannung  $V_{DC}$ , der Pulsspannung  $V_P$  und der materialspezifischen Verdampfungsfeldstärke  $E_v$  wie folgt auf den Spitzenradius  $R$ :

$$R = \frac{V_{DC} + V_P}{k_f E_v} \quad (2.2)$$

Wobei  $k_f$  einen Geometriefaktor bezeichnet, der den Schaftwinkel der Spitze berücksichtigt. Eine genauere Betrachtung der Ionentrajektorien sowie tabellierte Werte für die Materialkonstanten  $E_v$  finden sich in [38, 39].

Das beschriebene Verfahren von Blavette et al. für die Rekonstruktion der TAP-Daten verwendet lediglich einen fixen Wert für die materialabhängige Verdampfungsfeldstärke  $E_v$ . Dies führt zu einer fehlerhaften Radiusberechnung an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien mit stark unterschiedlichen Verdampfungsfeldstärken. In dem in dieser Arbeit untersuchten System Al/Ni ist dies der Fall, da die Verdampfungsfeldstärke von Ni mit 35 V/nm gegenüber Al mit 19 V/nm um fast einen Faktor zwei größer ist. Wird im Blavetteschen Schema für  $E_v$  der Wert von Ni angenommen, so wird der Radius der Spitze in der Al-Schicht zu klein berechnet und die Bedingung der konstanten Atomdichte, welche für die Tiefenskalierung benötigt wird, führt zu einer Überstreckung des rekonstruierten Volumens entlang der Meßrichtung. In Abbildung 2.8a.) ist die Rekonstruktion der TAP-Analyse einer Al/Ni Grenzfläche nach dem Schema von Blavette zu sehen.

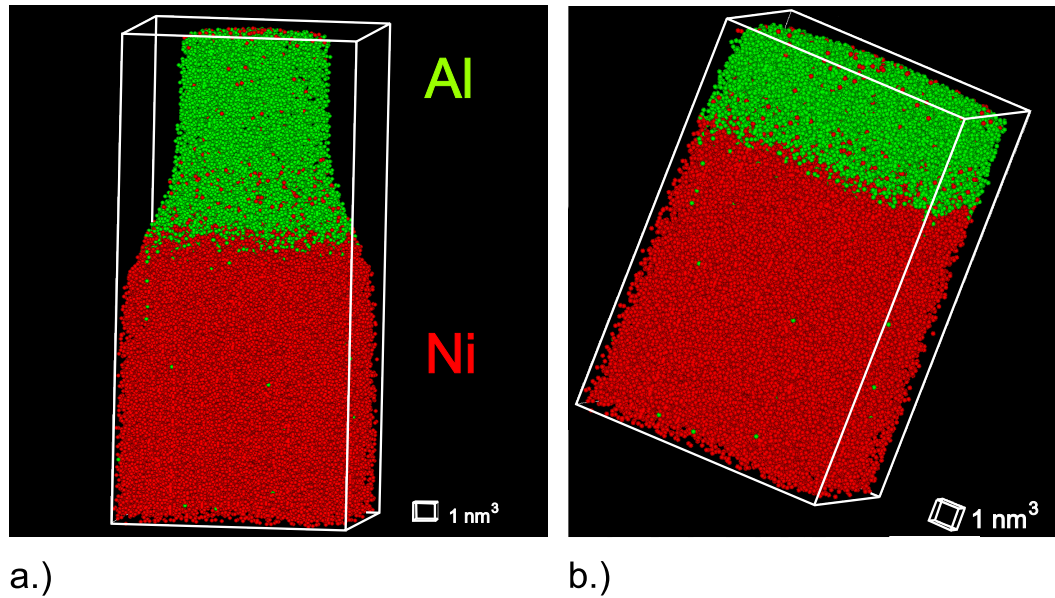


Abbildung 2.8: TAP-Analyse einer Al/Ni Grenzfläche. a.) Rekonstruktion nach Blavette. Die fehlerhafte Radienberechnung führt zu einer Überstreckung der Al-Schicht b.) Rekonstruktion nach dem geometrischen Modell. Korrekte Radienberechnung für das ganze Analysevolumen

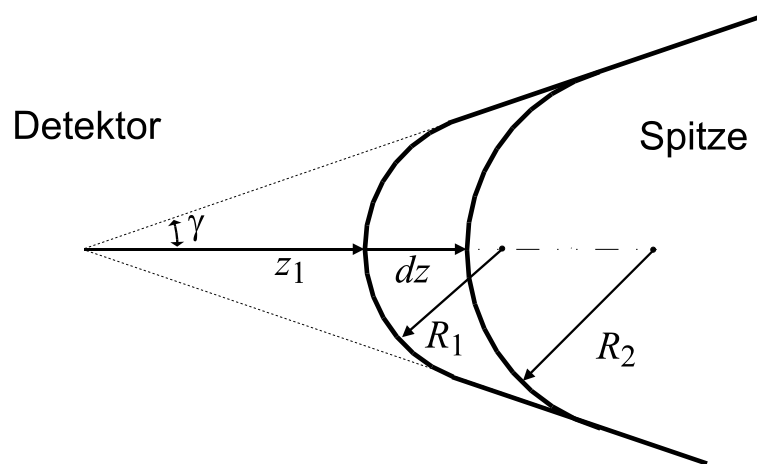


Abbildung 2.9: Radiusbestimmung während der Feldverdampfung[52]

Die Radiusbestimmung für die Rückprojektion kann auch ohne Einbeziehung der Materialkonstante  $E_v$  durch eine geometrischen Betrachtung geschehen[52]. Der Radius  $R$  wird dabei nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\frac{dR}{dz} = \frac{\sin \gamma}{1 - \sin \gamma} \quad (2.3)$$

Dabei wird mit  $\gamma$  der Schaftwinkel der Spitze bezeichnet (s. Abbildung 2.9). Für die Rekonstruktion werden der anfängliche Radius sowie der Schaftwinkel der Spitze

benötigt. Diese beiden Werte können entweder anhand von TEM-Aufnahmen ermittelt oder auch als freie Fitparameter betrachtet werden. In Umkehrung der Gleichung 2.2 kann mit den während der Messung registrierten Werten der Spannung und der geometrischen Rekonstruktion des Probenvolumens auf die Verdampfungsfeldstärke  $E_v$  geschlossen werden. Die beiden freien Parameter, anfänglicher Radius und Schaftwinkel, werden so lange variiert, bis sich die bekannten Werte der Verdampfungsfeldstärken der beiden reinen Interaktionspartner zu Beginn bzw. zum Ende des Volumens ergeben. Die Rekonstruktion einer Al/Ni Grenzfläche unter Verwendung der geometrischen Radienberechnung ist in Abbildung 2.8b.) zu sehen.

### 2.3.2 Visualisierungs- und Analysemodule

Die einmal gewonnenen Daten einer TAP-Analyse können im nachhinein mit unterschiedlichsten Modulen des *AVS5* Programms bearbeitet werden. Das analysierte Volumen kann in der Darstellung um alle Raumachsen frei gedreht werden, es können einzelne Teilbereiche der Analyse herausgegriffen und vergrößert betrachtet werden. Die räumliche Verteilungen einer oder mehrerer Atomsorten in einer inhomogenen Probe läßt sich in der reinen Volumenrekonstruktion allerdings nur schwer erkennen. Um dies zu erleichtern, können in das analysierte Volumen sogenannte Isokonzentrationsflächen gelegt werden. In Abb. 2.10a.) ist die Volumenrekonstruktion einer bei 250°C wärmebehandelten Al/Ni Probe zu sehen, die durch Sputterdeposition erzeugt wurde. Schon in der Volumenrekonstruktion läßt sich eine Inhomogenität in der reagierten Zone im Bereich der aufgebracht Al-Schicht erkennen. Dies wird noch wesentlich deutlicher in Abb. 2.10b.), in der zwei Isokonzentrationsflächen bei Al Konzentrationen von 75 und 90 at% eingezeichnet sind. Die Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Der gewählte Konzentrationswert für die Fläche kann variiert werden, so daß am Computer durch Betrachten mehrerer Isokonzentrationsflächen nacheinander die dreidimensionale Morphologie der Probe gut veranschaulicht werden kann.

Eine weitere Möglichkeit der Visualisierung räumlich inhomogen verteilter Atome sind zweidimensionale Konzentrationsschnitte (2D-Schnitte). Bei dieser Visualisierungsmethode wird das Probenvolumen in einer wählbaren Richtung in dünne Scheiben zerlegt. Innerhalb einer solchen Scheibe wird die Verteilung der einzelnen Konzentrationen durch einen Farbverlauf dargestellt. Abbildung 2.11 zeigt zwei solcher Schnitte, die in unterschiedlichen Richtungen durch das Volumen der bei 400°C wärmebehandelten Probe gelegt wurden. Die Schnitte in den einzelnen Richtungen können an der Workstation ebenfalls durch das Analysevolumen bewegt werden. Dieses Verfahren des Zerlegens eines Meßvolumens in einzelne Schnittebenen ist allgemein besser bekannt

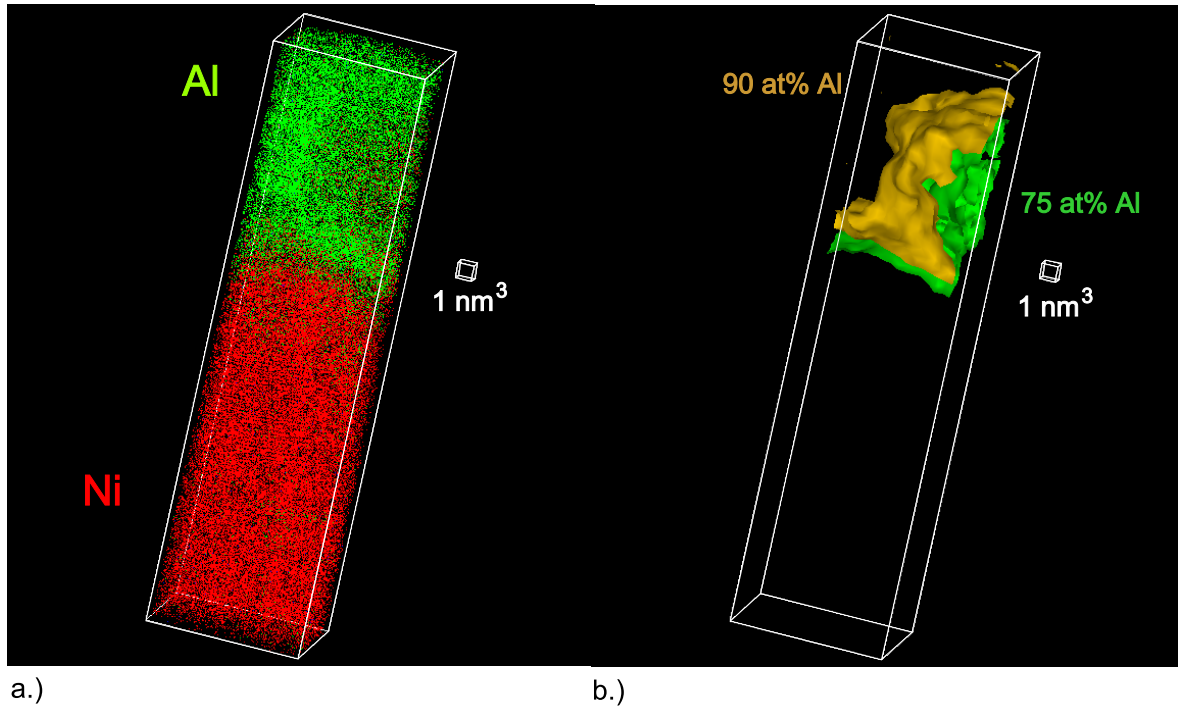


Abbildung 2.10: TAP-Analyse an einer 250°C wärmebehandelten Probe. a.) Volumenrekonstruktion b.) Isokonzentrationsflächen bei 75 und 90 at% Al.

aus medizinischen Anwendungen wie der Kernspinresonanz- und Computertomographie. Aus dieser Analogie erklärt sich auch der Name Tomographic Atom Probe.

Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Visualisierungsmethoden besteht darin, daß bei Isokonzentrationsflächen die gesamte dreidimensionale Morphologie *einer* Konzentration sichtbar wird, während bei 2D-Schnitten das *gesamte* Spektrum von Konzentrationen in *einer* Ebene dargestellt wird. Um die teilweise recht komplexen Morphologien der Analysevolumen verstehen zu können, werden beide Methoden nach Bedarf und auch miteinander kombiniert eingesetzt.

### 2.3.3 Konzentrationsbestimmung

Im Verlauf des vorigen Abschnittes wurde stillschweigend der Begriff „Konzentration“ benutzt. Für die hier betrachteten Längenskalen von nur wenigen Nanometern muß allerdings etwas genauer erläutert werden, wie Konzentrationswerte gemessen werden. Für Konzentrationsmessungen in TAP-Daten wird ein sogenanntes Probenvolumen definiert, welches dann in kleinen Schritten durch das analysierte Volumen „geschoben“ wird. Bei jedem Schritt werden die Atome, die gerade in das Probenvolumen fallen, ausgezählt. Daraus wird für jeden Schritt ein Konzentrationswert für alle beteiligten Atomsorten bestimmt. Die Wahl der Größe und der Form des Probenvolumens hängt

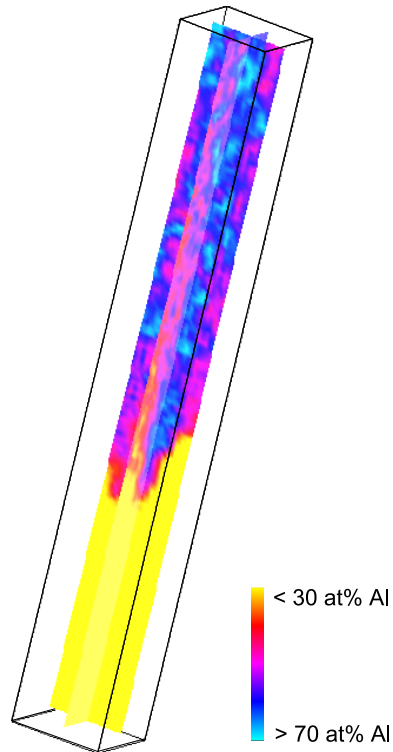


Abbildung 2.11: Zwei zueinander senkrecht stehende 2D-Konzentrationschnitte durch das Analysevolumen einer bei 400°C wärmebehandelten Al/Ni Probe.

ab von der Art der Analyse, die gerade durchgeführt werden soll. Da es aus statistischen Gründen nicht sinnvoll ist, eine Konzentration aus nur drei Atomen bestimmen zu wollen, gibt es allerdings immer eine gewisse untere Grenze für die Größe des Volumens. Der rein statistische Fehler, der bei jeder Konzentrationsbestimmung bei Flugzeitmassenspektrometrieuntersuchungen auftritt, entspricht der Standardabweichung  $\sigma$  einer Binomialverteilung. Zwei bestimmte Konzentrationswerte werden als klar voneinander getrennt angesehen, wenn sich die  $2\sigma$  Intervalle, die um jeden Konzentrationswert gelegt werden, nicht überlappen. Diese  $2\sigma$  Grenzen berechnen sich aus der ermittelten Konzentration  $c$  und der an der Bestimmung der Konzentration beteiligten Anzahl von Atomen  $N$  wie folgt:

$$2\sigma = 2 \cdot \sqrt{\frac{c \cdot (1 - c)}{N - 1}} \quad (2.4)$$

Wie bereits angesprochen, wird das Probenvolumen je nach Anwendungszweck des Analysemoduls gewählt. Für die Isokonzentrationsflächen sowie für die 2D-Schnitte wird ein Probenvolumen von  $15 \times 15 \times 15 \text{ \AA}$  gewählt, welches mit einer Schrittweite von jeweils  $5 \text{ \AA}$ , sich teilweise überlappend, in allen drei Raumrichtungen durch das komplette Analysevolumen geschoben wird. Für jeden einzelnen Schritt wird in dem Probenvolumen jeweils die Konzentration der betrachteten Atomsorten bestimmt. Dieser (chemische) Wert wird dann räumlich dem Mittelpunkt des jeweiligen Probenvolumens zugeordnet. So entsteht ein dreidimensionales Gitter von „Konzentrationspunkten“, die dann



wiederum für die Erzeugung der Isokonzentrationsflächen bzw. der 2D-Schnitte herangezogen werden. Wichtig ist an dieser Stelle die Unterscheidung zwischen räumlicher Auflösung in der Positionierung einzelner Atome, wie sie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben ist, und räumlicher Auflösung bei einer chemischen Analyse. Um für diese Module die räumliche Auflösung der chemischen Analyse zu optimieren, muß das Probenvolumen insgesamt möglichst so klein gehalten werden, daß die chemische Auflösung, nämlich die  $2\sigma$ -Grenzen es noch erlauben, den gesuchten Effekt zu beobachten.

Ein Fall, in dem die räumliche Auflösung der chemischen Analyse nur in einer Richtung interessant ist, ist die Erstellung von Konzentrationsprofilen über ebene Grenzflächen hinweg. Dies ist der Fall bei den Interaktionsproblemen an dünnen Schichten. In diesem Fall wird ein Probenvolumen nur in einer Richtung bewegt, nämlich senkrecht durch die ebene Grenzfläche. Dies erlaubt die Wahl eines lateral viel größeren Probenvolumens. Dadurch verliert man zwar die räumliche Auflösung der chemischen Analyse in der Ebene parallel zur Grenzfläche, aber dadurch, daß gleichzeitig viel mehr Atome in jede einzelne Konzentrationsbestimmung mit einbezogen werden, wird der statistische Fehler nach Gl. 2.4 sehr klein. Dies erlaubt auch kleine Konzentrationshübe von nur wenigen at% signifikant voneinander zu trennen. Genau wie die Betrachtungsrichtung des analysierten Volumens, so ist natürlich auch die Ausrichtung und der Verlauf solcher Konzentrationsprofile frei wählbar. In Abb. 2.12 sind die beiden beschriebenen Typen von Probenvolumina schematisch dargestellt. Neben rechteckigen Volumina besteht auch die Möglichkeit, zylindrische Formate zu wählen. Solch ein Zylinder ist mit den Meßzylindern der konventionellen Atomsonden vergleichbar, bei denen die Form durch die Bohrung in den FIM-Kanalplatten vorgegeben ist. Prinzipiell besteht zwischen rechteckigen und zylindrischen Probenvolumen kein Unterschied. Form und Größe müssen den jeweiligen morphologischen Gegebenheiten der untersuchten Probe angepaßt werden.

Im Zusammenhang mit der Konzentrationsbestimmung müssen an dieser Stelle die in der TAP-Analyse nicht positionierbaren Ionen angesprochen werden. Die Positionsbestimmung beruht, wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, auf einer Messung des Schwerpunktes eines Ladungsflecks, der auf einem Array von Anoden erzeugt wird. Diese Schwerpunktsbestimmung ist vollständig nur möglich, wenn in beiden Richtungen des Arrays mindestens zwei Anoden von dem Ladungsfleck getroffen werden (vgl. Abb. 2.2). Die Größe des erzeugten Ladungsflecks kann mittels der angelegten Spannungen an der Kanalplatteneinheit des TAP-Detektors variiert werden. Allerdings darf dieser Fleck auch nicht zu viele Anoden überstreichen, da sonst bei zwei zeitgleich auftreffenden Ionen der Überlapp der erzeugten Ladungsflecke so groß wird, daß sie nicht voneinander zu trennen sind. Für das jeweils untersuchte System muß daher die

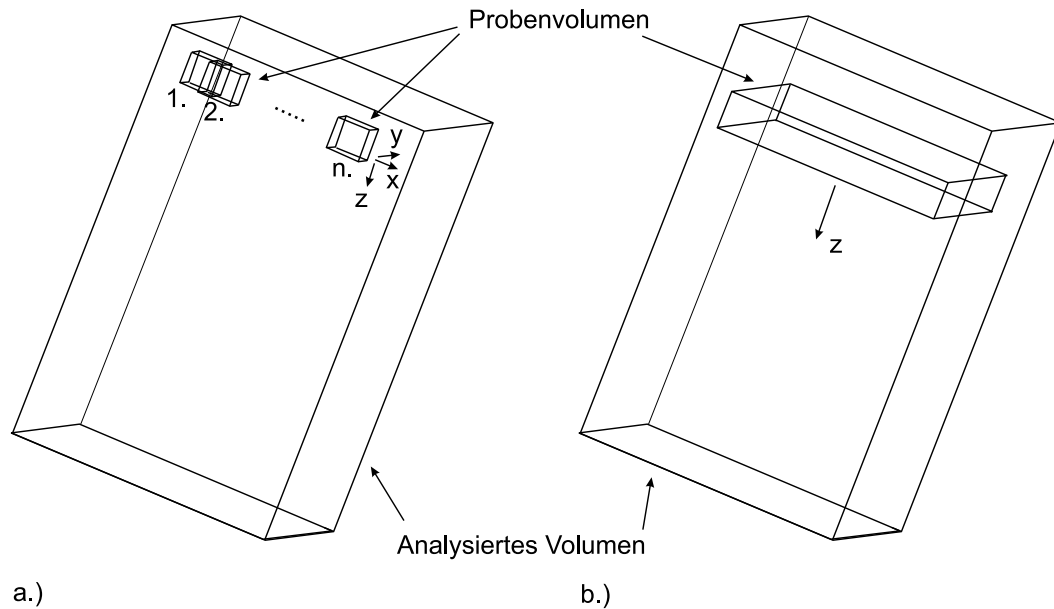


Abbildung 2.12: Schematische Zeichnung zweier möglicher Probenvolumina zur Konzentrationsbestimmung. a.) typisch für Isokonzentrationsflächen b.) typisch für Konzentrationsprofile

Einstellung des Detektors optimiert werden. Liegt nun ein Ladungsfleck in mindestens einer Richtung vollständig nur auf einer Anode des Arrays, so ist in dieser Richtung keine Schwerpunktbestimmung mehr möglich. Die Positionierung des Ions erfolgt dann fehlerhaft auf der Mittelachse der betreffenden Anode. Für die Volumenrekonstruktion werden solche fehlpositionierte Ionen verworfen und nicht berücksichtigt. Da die Wahrscheinlichkeit für einen zu kleinen Ladungsfleck abhängig ist von der Energie und damit vom Ladungszustand der Ionen, kann es zu einem statistischen Ungleichgewicht der Anzahl fehlpositionierter Ionen unterschiedlichen Typs kommen. Für die Bestimmung von gemittelten Konzentrationen ist die Fehlpositionierung um eine halbe Anodenbreite jedoch völlig belanglos. Die fehlpositionierten Ionen müssen also in die Berechnung der Konzentrationen mit einbezogen werden, wenn es zu dem gerade beschriebenen Ungleichgewicht gekommen ist. Im Falle des hier untersuchten Systems Al/Ni hat sich gezeigt, daß durch geeignetes Aussteuern der Kanalplatteneinheit des TAP-Detektors das ionenspezifische Ungleichgewicht in der Fehlpositionierung auf ein vernachlässigbar kleines Maß von ca. einem at% gedrückt werden kann. Im Folgenden werden daher sowohl in der Volumenrekonstruktion, als auch in der Konzentrationsbestimmung fehlpositionierte Ionen verworfen.

Tabelle 2.3: Parameter für die Sputterdeposition auf Ni-Einkristallsubstraten.

Tätigkeit	Discharge-voltage [V]	Beam-current [mA]	Beam-voltage [V]	Ar-Druck [mbar]	Zeit
Targetreinigung	55	20	600	$2,1 \cdot 10^{-4}$	je 2 min
Ni-Substratreinigung	55	20	600	$2,1 \cdot 10^{-4}$	1 min
Al	55	12	600	$2,1 \cdot 10^{-4}$	10 min
Ni	55	12	600	$2,1 \cdot 10^{-4}$	12 min

## 2.4 Elektronenmikroskopie

Das TAP liefert auf Längenskalen von wenigen nm zwar chemisch quantitative Analysen, es ist jedoch aufgrund der begrenzten räumlichen Auflösung nicht möglich, Rückschlüsse auf die kristallographische Struktur der analysierten Probe zu ziehen. Die kristallographische Struktur einer gebildeten Phase muß daher mit einer komplementären Methode, wie z. B. dem Elektronenmikroskop, bestimmt werden. Für vergleichende Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop werden daher Al/Ni-Schichtproben hergestellt .

Die Proben werden als Querschnittsproben ( $\varnothing = 2,3$  mm) hergestellt. Als Substrat für die Deposition des Schichtsystems werden Ni-Einkristalle verwendet. Die Orientierung der Einkristalle wird entsprechend den häufigsten Orientierungen, die am Apex von Ni-Spitzen im FIM beobachtet werden, gewählt. Im Falle von Ni sind dies entsprechend der Drahttextur die Orientierungen (100) und (111). Ni-Einkristalle dieser Texturen sind bereits einseitig poliert kommerziell erhältlich. Als Depositionsmethode für das Schichtsystem wird die Sputteranlage verwendet, mit der auch schon die W-Spitzen beschichtet wurden (s. Abschnitt 2.2.2). Vor der Beschichtung in der Sputteranlage werden die Ni-Einkristalle bereits, passend für die Querschnittspräparation, mit der Funkenerosion in  $\leq 1,7$  mm breite Streifen geschnitten. Die Schnittrichtung der Funkenerosion wird anhand von Laue-Rückstrahlaufnahmen der Einkristalle so festgelegt, daß sie entlang der (110) Richtung in der Ebene der Kristalloberfläche verläuft.

Die Deposition einer ca. 70 nm dicken Al-Schicht auf dem Ni-Einkristall und einer weiteren abdeckenden Ni-Schicht von ca. 60 nm erfolgt nach dem gleichen Verfahren wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Die verwendeten Parameter der Ionenquelle sind in Tabelle 2.3 zusammengefaßt.

Nach der Beschichtung werden die Ni-Einkristalle zusammen mit Kupferhalbzylindern, welche passend geschliffen werden, in Edelstahlröhrchen mit einem Durchmesser von  $\varnothing = 2,3$  mm eingeklebt. Für die Querschnittspräparation werden diese Röhrchen

Tabelle 2.4: Parameter für die Ionendünnungsanlage.

	Einschußwinkel [°]	Spannung [kV]	Strom/Quelle [A]	Zeit
1. Schritt	18	5,5	0,5	ca. 6-8 h
2. Schritt	15	4,5 - 5	0,5	0,5 h Schritte

Tabelle 2.5: Charakteristische Daten des Philips CM200 FEG Elektronenmikroskops.

Beschleunigungsspannung U	200 kV
Wellenlänge $\lambda$	2,51 pm
sphärische Aberration $c_s$	0.48 mm
Apertur	30 nm <sup>-1</sup>
Instabilitäten $\Delta z$	2 nm
Strahldivergenz $\theta_{1/2}$	0,1 mrad
Punktauflösungsvermögen $\delta_x$	0,19 nm

mit einer Innenlochsäge (Typ Capco) in  $500\mu\text{m}$  dünne Scheiben geschnitten. Diese Scheiben werden mit Naßschleifpapier und einem Disc-Grinder (Fa. Gatan) auf eine Dicke von ca.  $100\mu\text{m}$  geschliffen. Mittels eines Muldenschleifgerätes (Gatan Dimple Grinder, Mod. 656) wird von beiden Seiten der Probenscheibe je eine Mulde der Tiefe  $40\mu\text{m}$ , leicht exzentrisch neben den deponierten Schichten in die Kupferhälfte, herausgearbeitet. Die Dünnung der verbliebenen  $20\mu\text{m}$  erfolgt in einer Ionendünnungsanlage (Gatan Dual Ion Mill, Mod. 600). Dabei wird zunächst unter großem Einschlußwinkel der Ar-Ionenquellen ein Loch in die Kupferhälfte oberhalb der deponierten Schichten geschossen. Nach Erzeugen dieses Loches wird es unter kleinerem Einschlußwinkel langsam vergrößert, bis das Ni-Substrat gerade am Rand des Loches liegt. Die verwendeten Parameter für die Ionendünnungsanlage sind in Tabelle 2.4 zusammengefaßt.

Um eine Vergleichbarkeit der Wärmebehandlung von TEM-Proben zu denen der FIM-Spitzen zu gewährleisten, werden die TEM-Proben mittels eines speziellen Halters in dem gleichen UHV-Halogenlichtofen ausgelagert wie die Proben für die Atomsondenuntersuchungen (s. Abschnitt 2.2.3).

Die hochauflösenden TEM Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Michael Seibt an einem Philips CM200 FEG<sup>2</sup> durchgeführt. Mit Hilfe einer CCD-Kamera werden die elektronenmikroskopischen Abbildungen direkt aufgezeichnet. Die weitere Auswertung der Bilder erfolgt mit Hilfe des Programms DigitalMicrograph<sup>3</sup>. Für die korrekte Bildinterpretation werden Bildsimulationen benötigt. Hierfür steht das Programmpaket EMS von Stadelmann[53] zur Verfügung. Das verwendete CM200 verfügt

<sup>2</sup>IV. Physikalisches Institut, Universität Göttingen

<sup>3</sup>Fa. Gatan

zusätzlich über einen EDX-Detektor vom Typ Oxford Link. In Tabelle 2.5 sind die charakteristischen Daten des Philips CM 200 FEG Mikroskops zusammengefaßt, die für die vergleichende Bildsimulation mit dem Programmpaket EMS benötigt werden.

# Kapitel 3

## TAP-Untersuchungen an Al/Ni

Ziel der TAP-Untersuchungen an Al/Ni-Schichtproben, deren Präparation in 2.2.1 und 2.2.2 beschrieben wurde, ist es, unterschiedliche Reaktionsverläufe als Folge der verschiedenen Mikrostrukturen der Proben direkt nachzuweisen.

Die Spitzen werden im Meßplatz des TAPs für die Analyse mit der Spitzenachse möglichst exakt senkrecht zur Detektorebene eingebaut. Auf diese Weise wird erreicht, daß die inneren Grenzflächen zwischen der bzw. den Schichten und der Spitze möglichst senkrecht zur Analyserichtung stehen. Mit der Wahl dieser Meßgeometrie wird die bestmögliche Ortsauflösung in die Tiefe der Messung (z-Richtung) erreicht. Außerdem wird so gewährleistet, daß bei den Messungen der verschiedenen Wärmebehandlungsstufen in verschiedenen Proben der gleiche Bereich am Apex der Spitze analysiert wird. Da schon während der Präparation alle Spitzen vor der Beschichtung bis zu einer bestimmten angelegten Spannung durch Feldverdampfung geformt worden sind, ist so eine Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der geometrischen Bedingungen bei den einzelnen Analysen gewährleistet. Die für die TAP-Analysen verwendeten Parameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Um eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, werden von den einzelnen Wärmebehandlungsstufen jeweils mehrere Proben gemessen.

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der verwendeten Parameter für die TAP-Analysen

Gegenheizung $T_{Soll}$	30 K
Pulsverhältnis	15%
Pulsfrequenz	2000 Hz
Autom. Spannungssteuerung	
Detektionsrate $x$ [Ionen/Puls]	$0,8\% \leq x \leq 1,5\%$
Inkrement	$\pm 1V / 2000$ Pulse
Kanalplatten TAP-Detektor	
V MCP out	700 V
V MCP in	2590 V

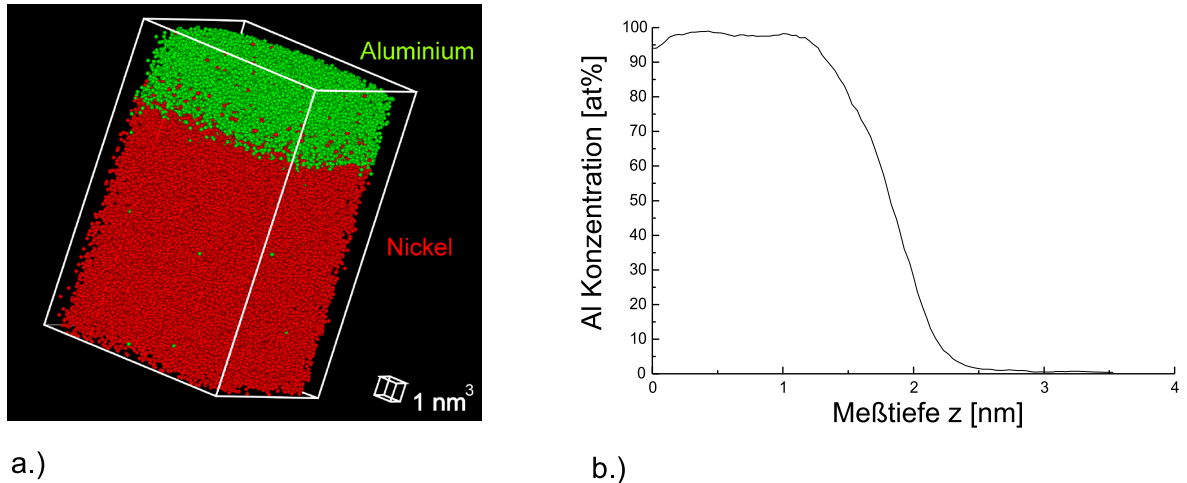


Abbildung 3.1: TAP-Analyse einer aufgedampften Al-Schicht auf Ni-Spitze, as prepared. a.) Volumenrekonstruktion b.) Konzentrationsprofil in Meßrichtung

## 3.1 Elektronenstrahlbedampfte Proben

### 3.1.1 as prepared

Der erste untersuchte Zustand der mit Hilfe des BFIMs präparierten Proben ist der as prepared Zustand. Die 3D-Rekonstruktion eines typischen Meßvolumens ist in Abb. 3.1 a.) dargestellt. Neben der Volumenrekonstruktion ist in Abb. 3.1 b.) ein Konzentrationsprofil zu sehen, in dem der Verlauf der Al-Konzentration, beginnend in der aufgedampften Schicht, in die Ni-Spitze hinein aufgezeichnet ist. Das Profil wurde in Richtung der Meßrichtung aufgenommen. In der Volumenrekonstruktion läßt sich bereits erkennen, daß die Grenzfläche zwischen der Al-Schicht und der Ni-Spitze senkrecht zur Meßrichtung liegt. Genauer prüfen läßt sich dies durch zwei verschiedene Methoden. Erstens können Isokonzentrationsflächen in die Grenzfläche gelegt werden, sie veranschaulichen deutlich besser als nur die Volumenrekonstruktion die Ausrichtung der Grenzfläche. Eine solche Isokonzentrationsfläche ist in Abb. 3.2 a.) zu sehen. Zum Zweiten kann die Ausrichtung der Grenzfläche sehr genau durch Aufnahmen mehrerer Konzentrationsprofile mit kleinerem Querschnitt an lateral verschiedenen Stellen des analysierten Volumens geschehen. Legt man diese Profile übereinander, würde sich eine Verkippung der Grenzfläche gegenüber der Meßrichtung in einer Verschiebung des Übergangs Al-Ni bemerkbar machen. In Abb. 3.2 b.) läßt sich erkennen, daß dies bei der hier untersuchten Probe nicht der Fall ist.

Bemerkenswert am Konzentrationsprofil in Abb. 3.1 b.) ist, daß die Grenzfläche zwischen dem aufgedampften Al und der Ni-Spitze nicht scharf ist, sondern sich bereits im as prepared Zustand eine Durchmischung der Grenzfläche auf einer Länge von 0,9 nm

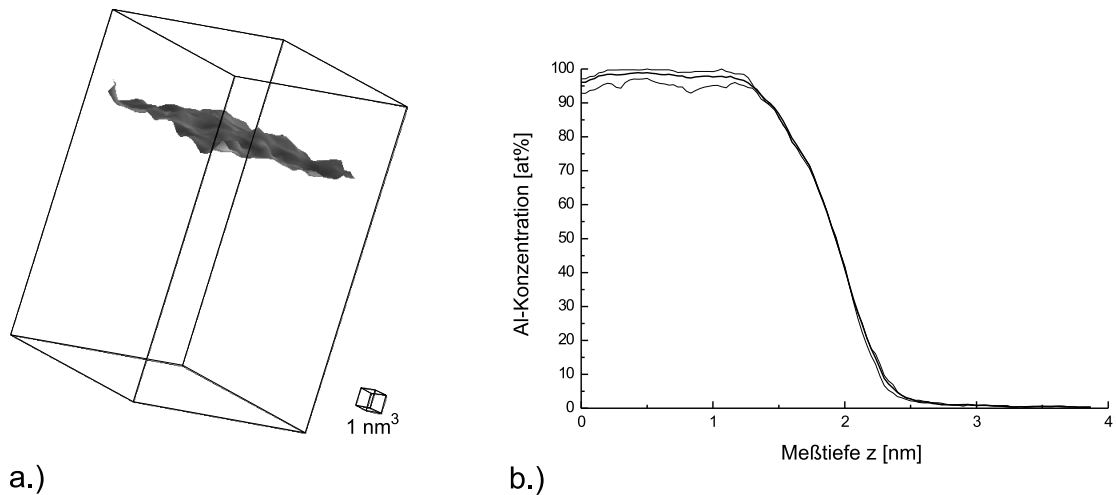


Abbildung 3.2: Zur Überprüfung der Ausrichtung der Grenzfläche: a.) Isokonzentrationsfläche (Atome ausgeblendet) b.) Vergleich mehrerer Konzentrationsprofile an unterschiedlichen Stellen des analysierten Volumens. Es zeigt sich lateral kein Versatz der Profile.

(10%-90%-Kriterium) einstellt. Kritisch zu betrachten ist an dieser Stelle, ob die beobachtete Interdiffusion eventuell nur ein Artefakt des gekrümmten Substrates, nämlich der Ni-Spitze, ist. Eine einfache geometrische Überlegung zeigt allerdings sofort, daß bei FIM-Spitzen mit einem typischen Radius von 50 nm und einem analysierten Ausschnitt des Apex von  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  die Krümmung des Substrates lediglich eine Höhendifferenz von  $2 \text{ \AA}$  ausmacht. Die beobachtete Durchmischung der Grenzfläche ist aber signifikant größer. Es wurde ja bereits gezeigt, daß die Grenzfläche senkrecht zur Meßrichtung ausgerichtet ist, die Ortsauflösung des TAPs beträgt in dieser Richtung auch etwa  $2 \text{ \AA}$ , so daß daher bei der beobachteten Durchmischung ein Meßartefakt ausgeschlossen werden kann.

Neben den chemischen Elementen, die für die Reaktion von Interesse sind, registriert das TAP auch alle Verunreinigungen, die in der Probe enthalten sind durch die Flugzeitmassenspektrometrie. Im gemessenen Spektrum läßt sich so eine etwaige Verunreinigung der aufgetragenen Schicht erkennen. Dies ist insbesondere bei den elektronenstrahlbedampften Proben interessant, da die Al-Schicht mit niedriger Depositionsrate erzeugt wird und die Ni-Spitze während der Deposition auf ca. 50 K gekühlt ist. In Abb. 3.3 ist ein typisches Flugzeitmassenspektrum zu sehen. Aufgetragen sind die Anzahl der detektierten Ionen gegen das spezifische Atomgewicht. Aus dem abgebildeten Spektrum läßt sich entnehmen, daß keine signifikante Verunreinigung der Probe vorliegt. Massen größer 60 amu werden lediglich für einfach ionisiertes Ni in geringfügigen



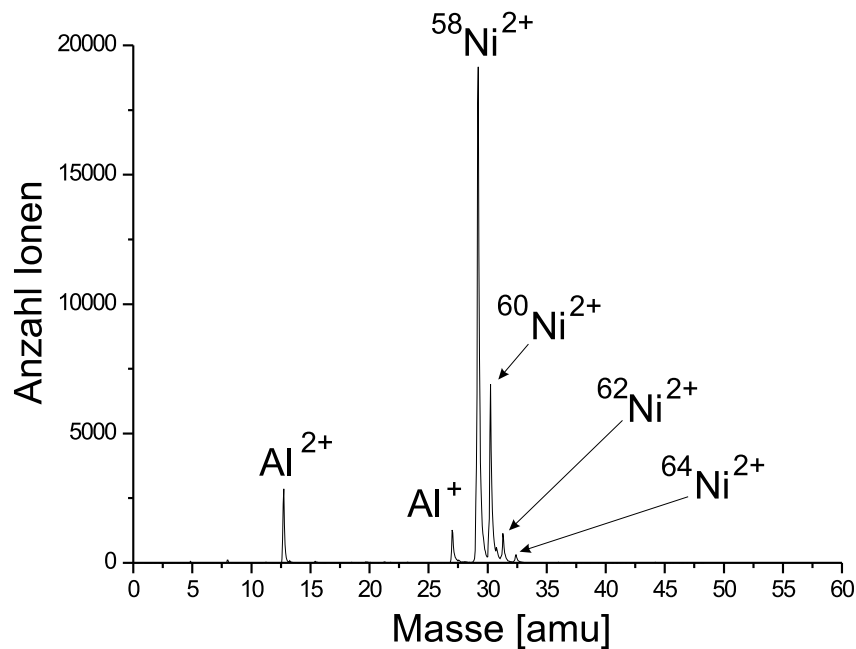


Abbildung 3.3: Flugzeitmassenspektrum einer elektronenstrahlbedampften Probe. Verunreinigungen der Probe durch Fremdatome einer signifikanten Konzentration werden nicht registriert.

Mengen detektiert. Eine signifikante Verunreinigung findet sich auch in diesem Bereich nicht.

### 3.1.2 Wärmebehandlung bei 150°C

Zur Untersuchung der Frühstadien der Interreaktion im System Al/Ni wurden elektronenstrahlbedampfte Proben einer Wärmebehandlung von 150°C / 5 min unterzogen (s. Abschnitt 2.2.3). Ein Konzentrationsprofil, welches senkrecht durch die Grenzfläche einer derart wärmebehandelten Probe aufgenommen worden ist, ist in Abb. 3.4 zu sehen. Bereits nach dieser kurzen Wärmebehandlung ist im Konzentrationsprofil eine Änderung gegenüber dem Verlauf im as prepared Fall (vgl. Abb. 3.1 b.)) zu erkennen. Im Bereich von etwa 40 at% Al bis 60 at% Al ist eine deutliche Änderung der Steigung nach der Behandlung bei 150°C festzustellen.

### 3.1.3 Wärmebehandlung bei 200°C

Die Signifikanz der Steigungsänderung im Konzentrationsprofil der bei 150°C ausgelagerten Probe wird ersichtlich, wenn man die Konzentrationsprofile von Messungen an Proben betrachtet, die einer Wärmebehandlung bei 200°C ausgesetzt wurden. In Abb.

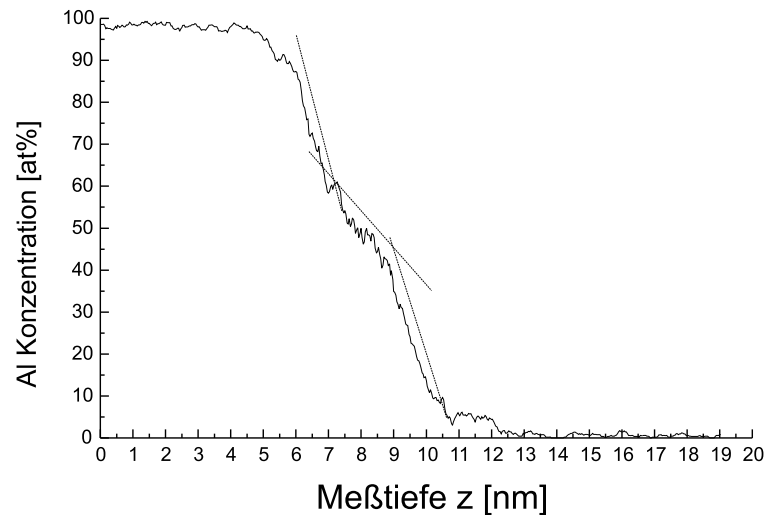


Abbildung 3.4: Konzentrationsprofil durch die Grenzfläche einer bei 150°C / 5 min wärmebehandelten Probe. Signifikante Steigungsänderung im Bereich zwischen 40 at% Al und 60 at% Al

3.5a.) ist die Volumenrekonstruktion einer Messung des Zustandes 200°C / 5 min. zu sehen. An der Grenzfläche zwischen der aufgedampften Al-Schicht und der Ni-Spitze läßt sich klar eine gleichmäßig ca. 3 nm breite, interreagierte Lage erkennen. Dies findet sich auch in den Konzentrationsprofilen von zwei Messungen an Proben, die für 5 min und für 30 min bei 200°C wärmebehandelt wurden wieder (Abb. 3.5b.)). In den Konzentrationsprofilen ist ein ca. 3 nm breites Plateau bei einer Konzentration von 58 bis 64 at% Al zu erkennen. Das Ausbilden eines solchen Plateaus ist ein Zeichen für die Bildung einer intermetallischen Phase, da eine bloße Interdiffusion lediglich zu einem weniger steilen Übergang zwischen Al und Ni im Konzentrationsprofil führen würde. Äußerst bemerkenswert an dieser Beobachtung sind zwei Dinge. Einerseits hat die in diesen absoluten Frühstadien der Interreaktion gebildete Phase eine Zusammensetzung, die weit von der Zusammensetzung der ersten erwarteten Gleichgewichtsphase  $NiAl_3$  entfernt liegt (vgl. Abschnitt 1.2). Zweitens ist die beobachtete Breite des Plateaus für die Wärmebehandlung von 5 und 30 min nahezu identisch. Gemäß einem parabolischen Wachstum sollte sich die Breite der gebildeten Phase bei den beiden Messungen um rund einen Faktor 2,5 unterscheiden. Dies wäre mit der räumlichen Auflösung des TAPs ohne Probleme zu erkennen. Da dies offensichtlich nicht der Fall ist und in beiden Fällen die Ausgangsreaktanden Al und Ni noch nicht aufgebraucht sind, muß davon ausgegangen werden, daß die gebildete Phase bei einer Breite von 3 nm im weiteren Wachstum gehindert wird.

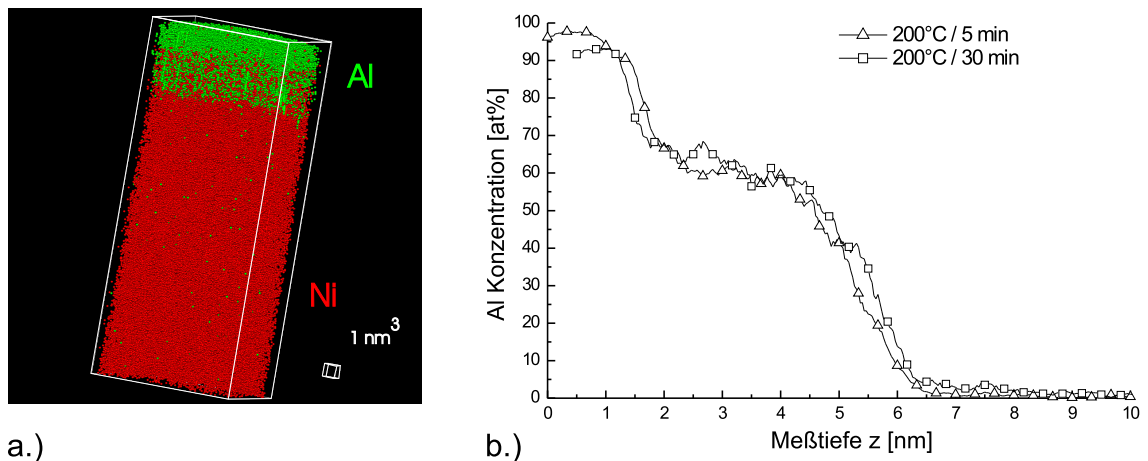


Abbildung 3.5: Messungen an 200°C wärmebehandelten Proben. a.) Volumenrekonstruktion 200°C / 5 min. b.) Konzentrationsprofile 200°C / 5 und 30 min.

### 3.1.4 Wärmebehandlung bei 250°C

Die Bildung der ersten Gleichgewichtsphase  $NiAl_3$  kann bei einer nur geringfügig höher gewählten Temperatur für die Wärmebehandlung beobachtet werden. In Abbildung 3.6a.) wird in der Volumenrekonstruktion einer Messung einer Probe der Wärmebehandlung 250°C / 5 min wieder eine lagenweise Reaktion sichtbar. Die Konzentrationsprofile in Abb. 3.6b.) zeigen aber im Vergleich zu den Profilen, die von 200°C wärmebehandelten Proben stammen, ein Plateau bei etwa 75 at% Al, der Zusammensetzung der Phase  $NiAl_3$ . Bei einer Wärmebehandlung von 5 min bei 250°C ist im Konzentrationsprofil neben der Gleichgewichtsphase  $NiAl_3$  noch ein kleines Plateau mit der Konzentration der Phase zu erkennen, die sich bereits bei 200°C gebildet hatte. Im Gegensatz zu den Wärmebehandlungen bei 200°C macht sich bei 250°C ein deutlicher Unterschied bei verschiedenen langen Wärmebehandlungen bemerkbar. Die im Konzentrationsprofil einer Messung einer 5 min bei 250°C wärmebehandelten Probe noch sichtbare Phase von etwa 60 at% Al ist im Profil einer 15 min bei 250°C wärmebehandelten Probe nicht mehr sichtbar. Dies wird so interpretiert, daß die bei 200°C gebildete Phase ein transientes Verhalten zeigt und bei 250°C zugunsten der Gleichgewichtsphase  $NiAl_3$  aufgezehrt wird.

### 3.1.5 Wärmebehandlung bei 400°C

Um den weiteren Verlauf der Interreaktion zu studieren, sind Wärmebehandlungen bei 400°C an Proben durchgeführt worden, die mit dem Elektronenstrahlverdampfer beschichtet wurden. Eine Volumenrekonstruktion einer analysierten Probe, die für 5 min

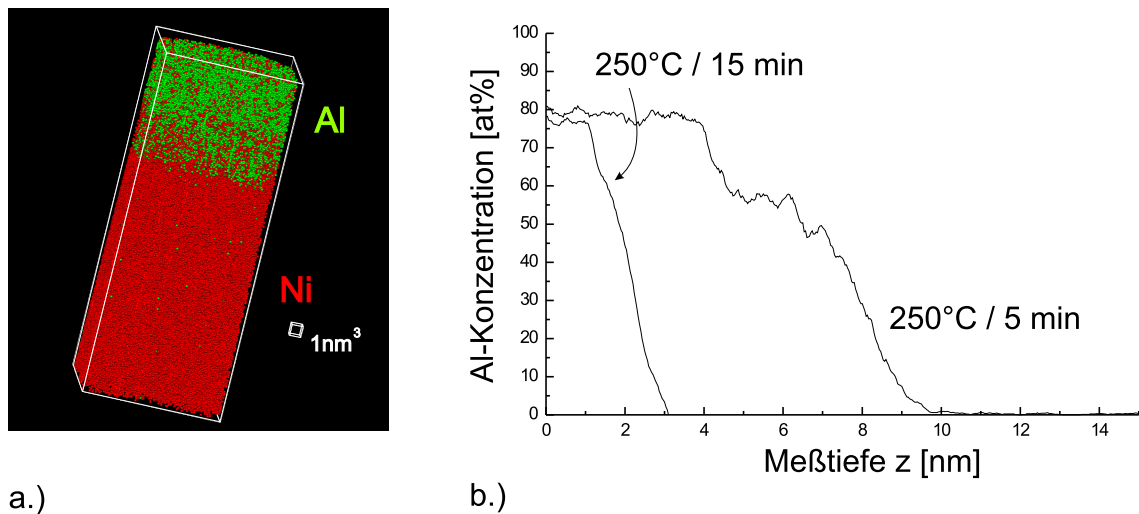


Abbildung 3.6: Messungen an 250°C wärmebehandelten Proben. a.) Volumenrekonstruktion 250°C / 5 min. b.) Konzentrationsprofile 5 und 15 min.

bei 400°C wärmebehandelt wurde, ist in Abb. 3.7a.) zu sehen. In der Volumenrekonstruktion wird anhand der deutlich größeren Interaktionszone sofort offensichtlich, daß im Gegensatz zu den Analysen bei tieferen Wärmebehandlungstemperaturen, die Reaktion nun auch in der Ni-Spitze selbst stattgefunden hat. Desweiteren läßt sich in der Volumenrekonstruktion bereits schwach erkennen, daß die bisherige lagenweise Reaktion bei Wärmebehandlungen von 400°C nicht mehr stattgefunden hat. In dem interreagierten Bereich sind Inhomogenitäten erkennbar, die senkrecht zur Spitzenachse verlaufen. Deutlicher wird dies erkennbar auf dem 2D-Konzentrationschnitt, welcher durch die gleiche Probe gelegt ist und in Abb. 3.8a.) zu sehen ist. In Abb. 3.8b.) sind zwei Konzentrationsprofile zu sehen, die an lateral unterschiedlichen Stellen entlang der beiden Pfeile im 2D-Konzentrationschnitt aufgenommen sind. Die gemessenen Konzentrationen entsprechen für das Profil a.) dem Stabilitätsbereich der Phase  $Ni_2Al_3$ , sowie im Profil b.) der Phase  $NiAl$ . In die Profile sind als Fehlerbalken jeweils die  $2\sigma$ -Signifikanzgrenzen eingezeichnet. Es zeigt sich, daß die  $2\sigma$ -Grenzen der beiden Profile nicht überlappen, der Unterschied der gemessenen Konzentrationen ist somit signifikant.

## 3.2 Sputterdeponierte Proben

In Abschnitt 1.2 wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Mikrostruktur möglicherweise einen entscheidenden Einfluß auf die Frühstadien der Interaktion haben kann.

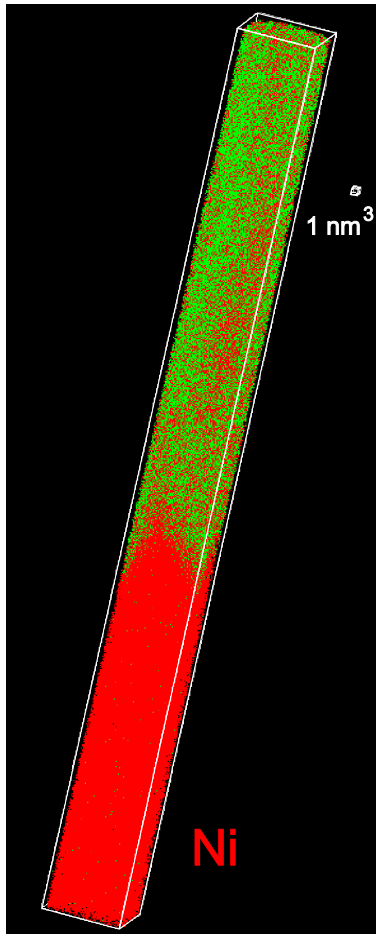


Abbildung 3.7: Volumenrekonstruktion einer Messung an einer 400°C / 5 min wärmebehandelten Probe.

Im Gegensatz zu den elektronenstrahlbedampften Ni-Spitzen aus dem vorigen Abschnitt, weisen die gesputterten Al/Ni-Schichten auf W-Trägerspitzen eine nanokristalline Struktur auf (vgl. Abb. 2.7).

### 3.2.1 as prepared

Auch für diesen Typ von Schichtsystemproben ist der erste analysierte Zustand der as prepared Zustand. In Abb. 3.9 a.) ist die Volumenrekonstruktion einer solchen TAP-Analyse zu sehen. Die Ausrichtung der Grenzflächen Al/Ni und Ni/W ist auch bei diesen Messungen wieder senkrecht zur Meßrichtung. Genau wie im Falle der aufgedampften Al-Schicht auf Ni-Spitzen, zeigt sich auch bei den sputterdeponierten Schichten im Konzentrationsprofil (vgl. Abb. 3.9 b.)) eine anfängliche Durchmischung der Grenzfläche auf ca. 1 nm.

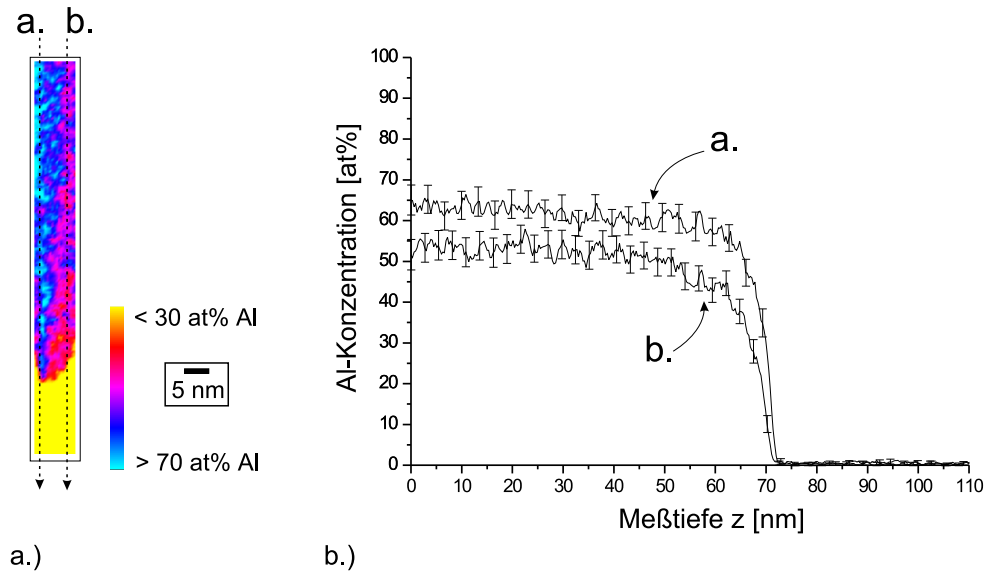


Abbildung 3.8: a.) 2D-Konzentrationschnitt durch eine 400°C / 5 min wärmebehandelte Probe. b.) Konzentrationsprofile entlang der beiden Pfeile im 2D-Konzentrationschnitt (Fehlerbalken =  $2\sigma$ ).

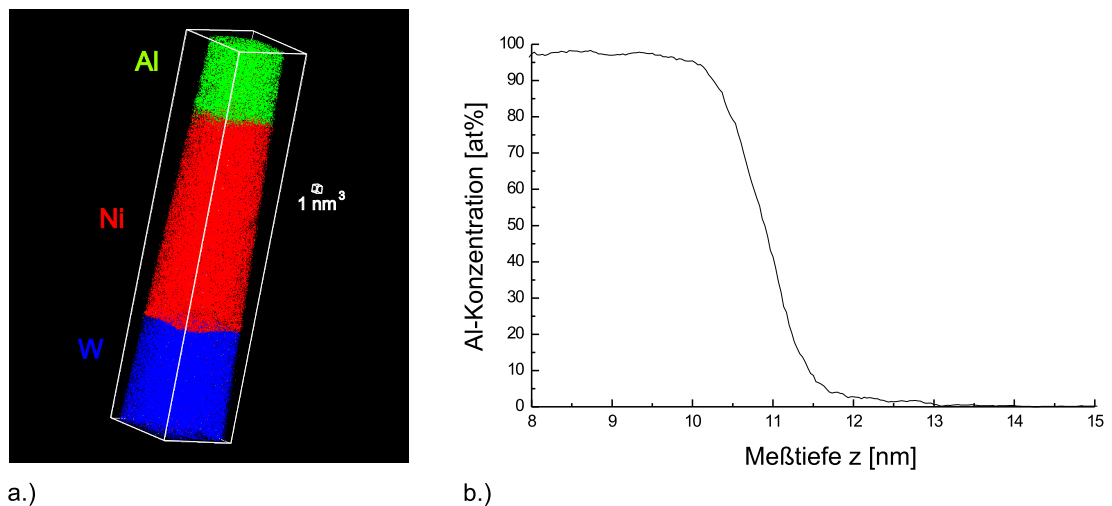


Abbildung 3.9: TAP-Analyse an aufgesputterten Al- und Ni-Schichten auf W-Spitze, as prepared. a.) Volumenrekonstruktion b.) Ausschnitt des Konzentrationsprofils durch die Grenzfläche Al/Ni in Meßrichtung.

### 3.2.2 Wärmebehandlung bei 200°C

Ein deutlicher Unterschied zwischen sputterdeponierten und aufgedampften Schichten zeigt sich in den TAP-Analysen von wärmebehandelten Proben. Abbildung 3.10 a.) zeigt einen Ausschnitt aus der Volumenrekonstruktion einer TAP-Analyse an einer 200°C / 5 min. wärmebehandelten Probe. Es wird nur die Grenzfläche Al/Ni

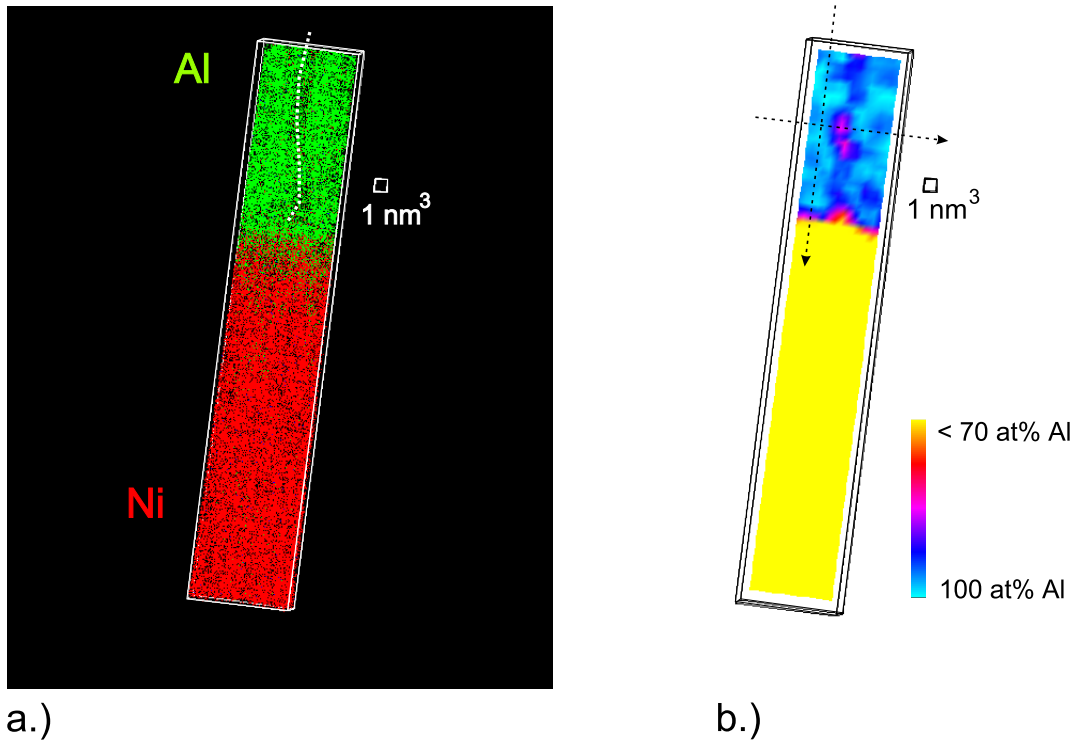


Abbildung 3.10: TAP-Analyse an einer  $200^\circ\text{C}$  / 5 min. wärmebehandelten Probe. a.) Volumenrekonstruktion eines Teils der Messung b.) 2D-Konzentrationschnitt

betrachtet, der Übergang von der Ni-Schicht in die W-Trägerspitze ist zwar ebenfalls gemessen worden, ist aber für die Untersuchung der Al/Ni Grenzfläche nicht von Interesse. Vergleicht man die Volumenrekonstruktionen der beiden Probentypen bei gleicher Wärmebehandlung in Abb. 3.5 a.) und Abb. 3.10 a.) so fällt sofort auf, daß in Letzterer die gleichmäßige Lagenstruktur des interreagierten Bereiches, so wie sie bei den aufgedampften Proben beobachtet wird, nicht vorhanden ist. In Abb. 3.10 b.) ist ein 2D-Konzentrationschnitt durch die Volumenrekonstruktion aus Abb. 3.10 a.) gelegt. Es zeigt sich auf dieser Darstellung, daß Ni entlang bestimmter Pfade in die Al-Schicht eingedrungen ist. Obwohl eine Bestätigung anhand von unterschiedlich orientierten Ebenen in der Volumenrekonstruktion nicht möglich ist, so liegt doch der Schluß nahe, diese Pfade des bevorzugten Ni-Transports in der Al-Schicht als Korngrenzen zu bezeichnen. Diese Korngrenze läßt sich auch bereits in der Volumenrekonstruktion schwach erkennen. Sie ist in Abb. 3.10 a.) mit einer weißen gepunkteten Linie gekennzeichnet. In Abb. 3.11 sind zwei Konzentrationsprofile aufgetragen, welche quer und in Meßrichtung, entlang der beiden Pfeile im 2D-Konzentrationschnitt, aufgenommen sind. Das erste Profil zeigt eine Ni-Konzentration in der Korngrenze von bis zu 10 at%. Bemerkenswert am zweiten Profil, welches in Meßrichtung, aber entfernt von der Korngrenze aufgenommen worden ist, ist, daß an der ursprünglichen Grenzfläche

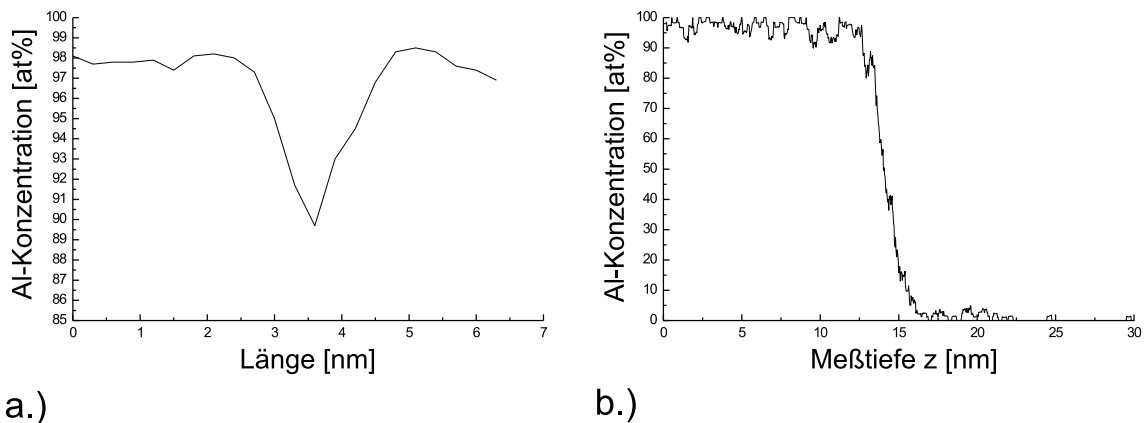


Abbildung 3.11: Konzentrationsprofile a.) quer zur und b.) in Meßrichtung bei einer 200°C / 5 min. wärmebehandelten sputterdeponierten Al/Ni-Probe. Die Meßstellen der Profile sind in Abb. 3.10 b.) gekennzeichnet.

zwischen der Al- und der Ni-Schicht sich keine Phase mit einer Zusammensetzung von ca. 60 at% Al gebildet hat, so wie sie bei den aufgedampften Schichten beobachtet wird.

### 3.2.3 Wärmebehandlung bei 250°C

Die erste intermetallische Gleichgewichtsphase  $NiAl_3$  wird auch bei den sputterdeponierten Proben bei einer Wärmebehandlung von 250°C beobachtet. Der Unterschied zu den elektronenstrahlbedampften Proben ist auch hier wieder in der Mikrostruktur zu finden. In Abb. 3.12 ist eine Volumenrekonstruktion einer Messung an einer 250°C / 5 min. wärmebehandelten Probe zu sehen. Im Gegensatz zu den bedampften Proben ist bei dieser Analyse keine lagenweise Reaktionsstruktur zu erkennen. In Abb. 3.13 sind zwei Konzentrationsprofile dargestellt, die an verschiedenen Stellen in Meßrichtung durch das analysierte Volumen gelegt wurden. In linken Profil ist klar die Zusammensetzung der Phase  $NiAl_3$  zu erkennen, währenddessen das zweite Profil kein solches Plateau zeigt. Das Nebeneinanderliegen der reinen Al-Phase und der Phase  $NiAl_3$  kann im Zusammenhang mit den Ergebnissen der bei 200°C wärmebehandelten Proben so interpretiert werden, daß die Keimbildung der Phase  $NiAl_3$  an der Korngrenze stattfindet und die Phase danach lateral wächst. In beiden Konzentrationsprofilen ist bei etwa 50 at% Al ein leichter Knick in der Kurve im Bereich der ursprünglichen Grenzfläche zwischen Al und Ni zu sehen. Dies ist das erste Anzeichen für die Bildung einer weiteren Gleichgewichtsphase, der Phase  $NiAl$ , welche bei einer etwas höheren Wärmebehandlungstemperatur beobachtet wird.



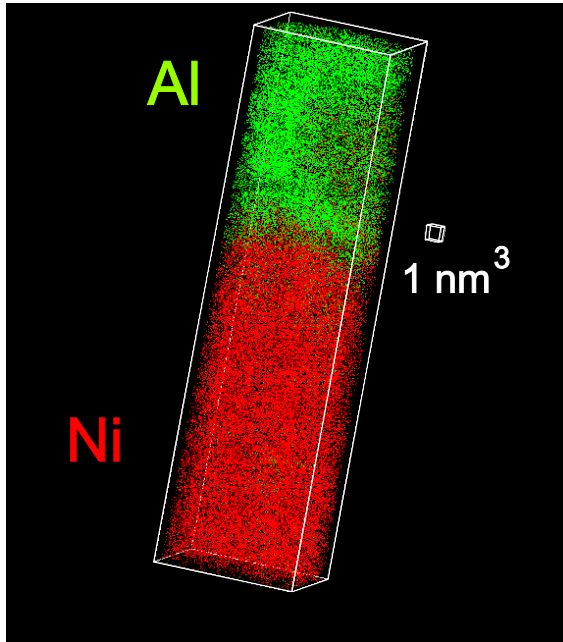


Abbildung 3.12: TAP-Analyse einer 250°C / 5 min. wärmebehandelten Probe.

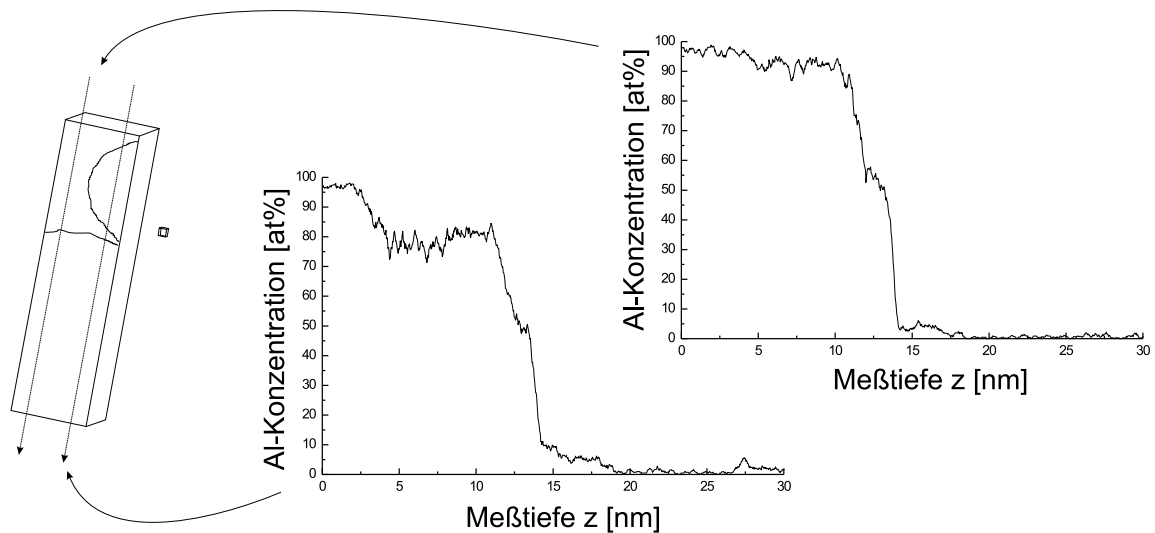


Abbildung 3.13: TAP-Analyse einer 250°C / 5 min. wärmebehandelten Probe. Die Konzentrationsprofile wurden entlang der beiden Pfeile in der schematischen Zeichnung der Volumenrekonstruktion (vgl. Abb. 3.12) aufgenommen.

### 3.2.4 Wärmebehandlung bei 300°C

Die Bildung weiterer Gleichgewichtsphasen zeigt sich bei den sputterdeponierten Proben bereits bei einer Wärmebehandlung von 300°C / 5 min. In Abb. 3.14 a.) ist eine Volumenrekonstruktion solch einer TAP-Analyse zu sehen. Auffällig ist, daß die Reaktion offenbar bei dieser Temperatur auch in die Ni-Schicht, in einem Teil des analysierten Volumens bis an die W-Trägerspitze, hinein gelaufen ist. Die entstandene Morphologie

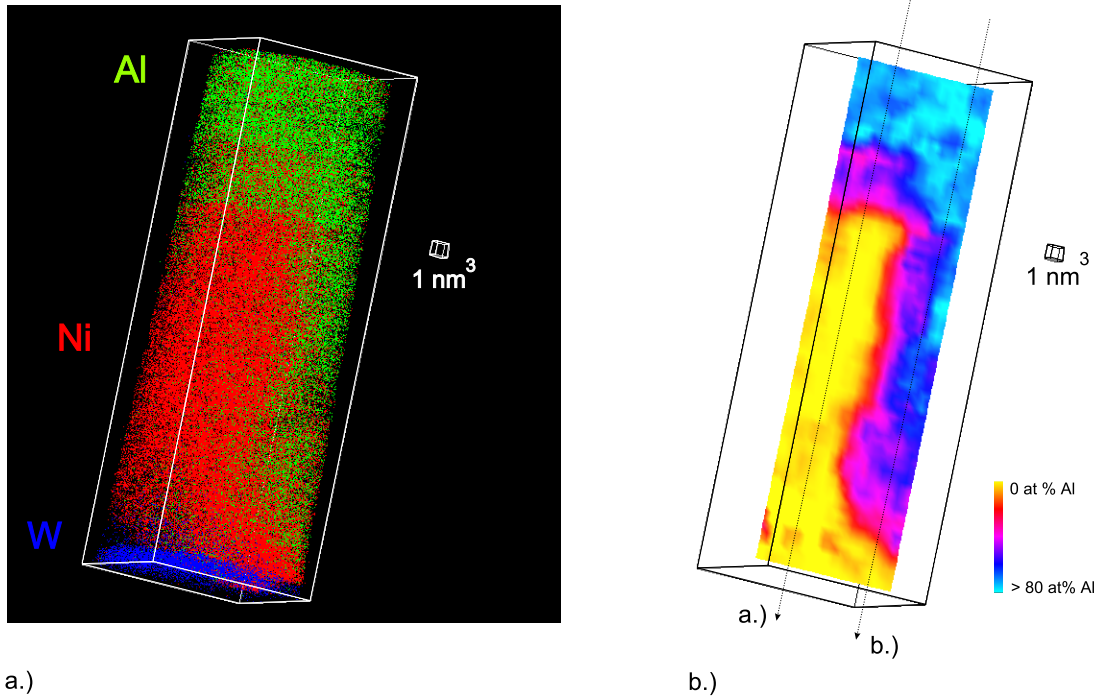


Abbildung 3.14: TAP-Analyse einer 300°C / 5 min. wärmebehandelten sputterdeponierten Al/Ni-Probe. a.) Volumenrekonstruktion b.) 2D-Konzentrationschnitt

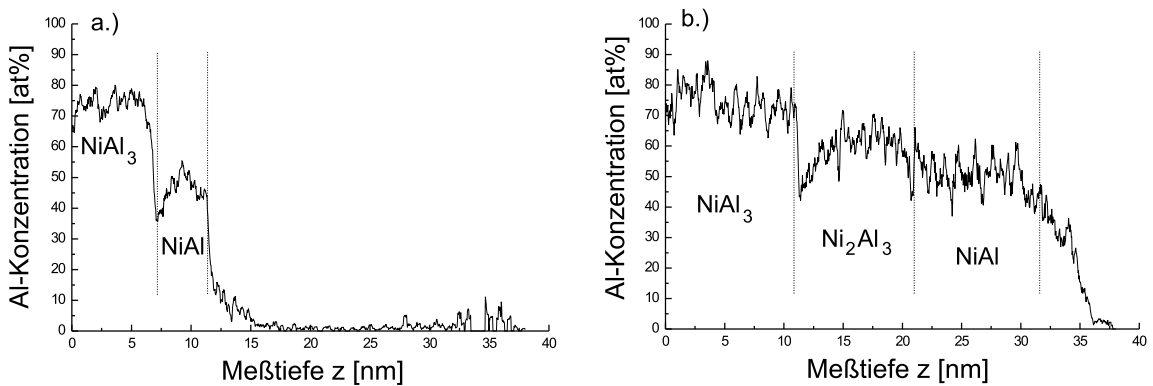


Abbildung 3.15: TAP-Analyse einer 300°C / 5 min. wärmebehandelten sputterdeponierten Al/Ni-Probe. Die Konzentrationsprofile wurden entlang der beiden Pfeile in Abb. 3.14 b.) aufgenommen.

läßt sich leichter anhand des 2D-Konzentrationschnittes in Abb. 3.14 b.) verstehen.

Entlang der beiden eingezeichneten Pfeile wurden Konzentrationsprofile aufgenommen, die in Abb. 3.15 zu sehen sind. Dabei lassen sich in Profil a.) die beiden Plateaus von der Zusammensetzung den intermetallischen Phasen  $NiAl_3$  und  $NiAl$  zuordnen. In Profil b.) findet sich daneben auch noch ein Bereich, der der Zusammensetzung der Phase  $Ni_2Al_3$  entspricht.

# Kapitel 4

## Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Im vorigen Kapitel wurden in einem Vorgriff bereits mehrfach einigen beobachteten Plateaus in den Konzentrationsprofilen jeweils eine bestimmte Gleichgewichtsphase zugeordnet. Anhand der gewonnenen TAP-Daten lassen sich die chemische Zusammensetzung und die räumliche Ausdehnung der sich bildenden Phasen sehr genau bestimmen, aufgrund der fehlenden strukturellen Informationen ist allerdings eine Zuordnung der beobachteten Phasen zu den bekannten Gleichgewichtsstrukturen nur durch Vergleich mit Ergebnissen anderer Untersuchungsmethoden möglich. Die bereits vorgenommenen Zuordnungen in den Konzentrationsprofilen lassen sich teilweise dadurch rechtfertigen, daß die Phasenbildungssequenz der Gleichgewichtsphasen sowie deren Stabilitätsbereiche mit verschiedenen Methoden untersucht und in der Literatur unstrittig angegeben sind (vgl. Abschnitt 1.2). Dieses Argument gilt allerdings nicht für die beobachteten Konzentrationsplateaus von ca. 75 at% Al, welche in dieser Arbeit bislang immer als  $NiAl_3$  interpretiert wurden. Innerhalb der  $2\sigma$ -Grenzen um die Konzentrationsmeßwerte liegt auch die Zusammensetzung der metastabilen  $\eta$ -Phase  $Ni_2Al_9$ . Die Bildung der  $\eta$ -Phase in Interdiffusionsexperimenten an dünnen Al/Ni-Schichten wird jüngst von da Silva Bassani et al. [10] und Barmak et al. [36] anhand von DSC- und Röntgenbeugungsuntersuchungen berichtet. Eine Überprüfung der Zuordnung der 75 at% Plateaus zur Phase  $NiAl_3$  ist daher notwendig. Als vergleichende Untersuchungsmethode zur Identifizierung der Phase wird das Transmissionselektronenmikroskop gewählt.

In Abschnitt 2.4 ist die Präparation der Querschnittsproben bereits beschrieben worden. Die Wahl von Ni-Einkristallen als Substrate für die Querschnittspräparation wird motiviert durch eine möglichst große Vergleichbarkeit der Mikrostrukturen von TEM Proben und denen der TAP-Proben. Durch das einkristalline Ni-Substrat und die abschließend gesputterte Ni-Schicht, finden sich beide Ni-Mikrostrukturen in den TEM-Proben wieder, die auch schon in den TAP-Analysen betrachtet wurden.

In Abb. 4.1 ist eine Hellfeldaufnahme einer Querschnittsprobe im as prepared Zustand zu sehen. Die Dicke der Al-Schicht beträgt ca. 70 nm, die der Ni-Schicht etwa 65

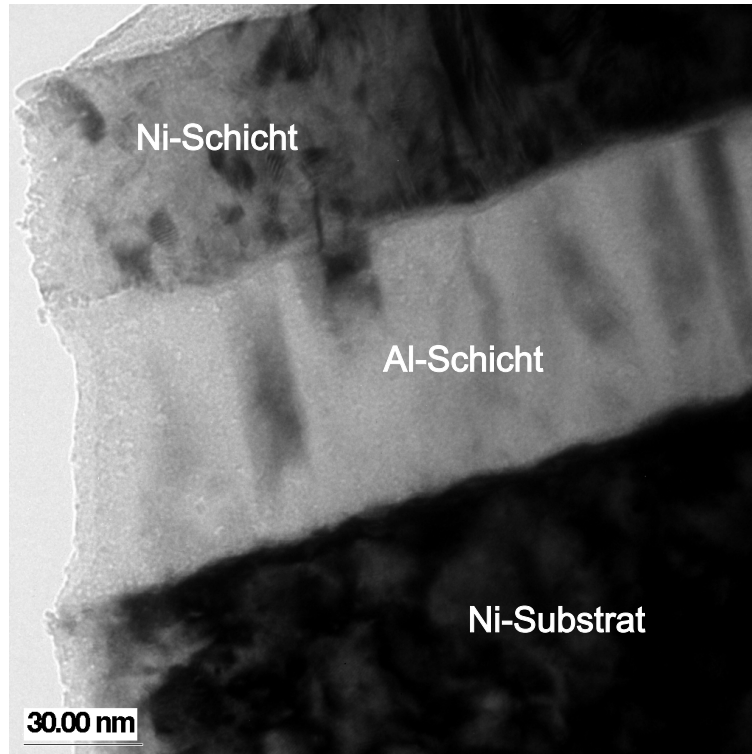


Abbildung 4.1: Hellfeldaufnahme einer as prepared Querschnittsprobe

nm. Ein EDX-Linescan vom Ni-Einkristall zur Ni-Schicht senkrecht über die Al-Schicht hinweg ist in Abb. 4.2 zu sehen.

Eine deutliche Änderung gegenüber dem as prepared Zustand ist an den Proben nach einer Wärmebehandlung von  $200^{\circ}\text{C} / 5 \text{ min.}$  zu beobachten. Abbildung 4.4 zeigt eine Hellfeldaufnahme einer solchen Probe. In der gezeigten Übersicht ist die Schicht zwischen Ni-Substrat und Ni-Schicht als intermetallische Phase  $\text{NiAl}_3$  gekennzeichnet. Diese Zuordnung stützt sich zum einen auf EDX-Analysen, die an verschiedenen Punkten in der Schicht gemacht wurden und eine Zusammensetzung von ca. 75 at% Al ergeben haben. Ein EDX-Linescan vom Ni-Substrat durch die Al-Schicht zur Ni-Schicht ist in Abb. 4.3 zu sehen. Genau wie in den TAP-Analysen ist eine klare Trennung der  $\text{NiAl}_3$ -Phase von der  $\eta$ -Phase  $\text{Ni}_2\text{Al}_9$  anhand der EDX-Daten allein aber auch nicht möglich, da die Schwankung der EDX-Meßwerte sowohl die  $\text{NiAl}_3$ -Phase als auch die Zusammensetzung der  $\eta$ -Phase umfassen. Daher wurden an mehreren Stellen Hochauflösungsbilder von der Schicht aufgenommen, um eine Strukturanalyse durchzuführen. Abbildung 4.5 zeigt ein HREM-Bild, aufgenommen an der als 2 markierten Stelle in Abb. 4.4.

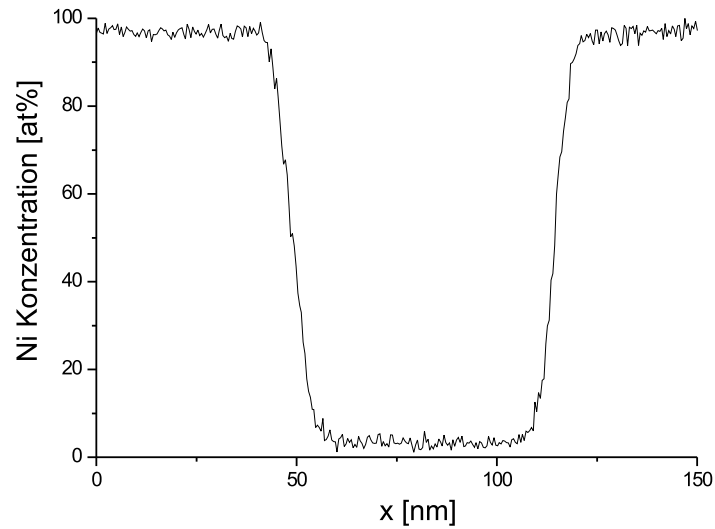


Abbildung 4.2: EDX Linescan an einer as prepared Probe. Aufgenommen vom Ni-Einkristall senkrecht durch die Al-Schicht in die Ni-Schicht.

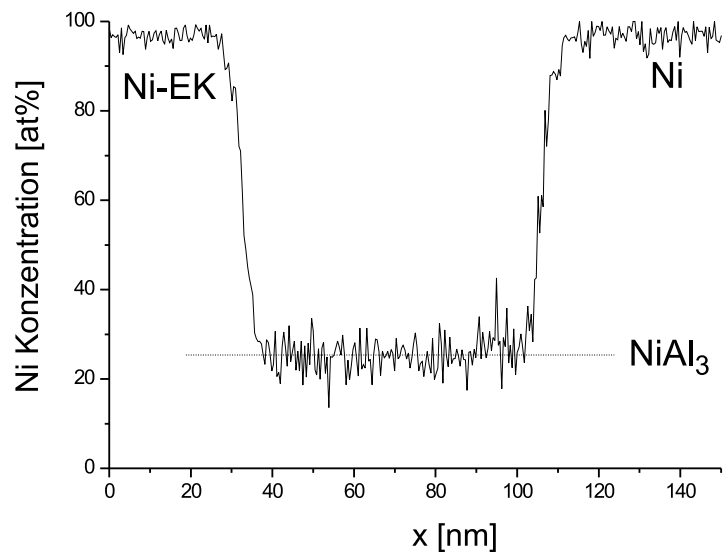


Abbildung 4.3: EDX-Linescan vom Ni-Einkristall durch die aufgebrachtten Schichten bei einer 200°C wärmebehandelten Probe.

Für die Analyse der beobachteten Struktur werden vergleichende Bildsimulationen der  $NiAl_3$ -Phase mit der Programmbibliothek *EMS* von Stadelmann [53] durchgeführt. Die kristallographische Struktur der  $NiAl_3$ -Phase ist orthorhombisch vom Typ  $D0_{20}$ . Die Positionen der einzelnen Atome in der kristallographischen Einheitszelle sind für die  $NiAl_3$ -Phase in der Literatur bekannt und in Tabelle 4.1 angegeben [54]. Die

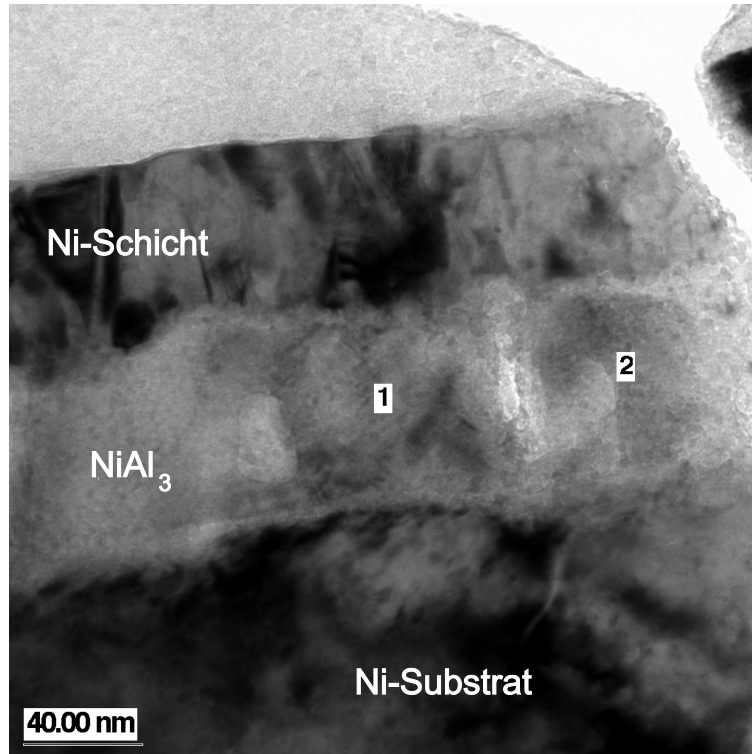


Abbildung 4.4: TEM-Hellfeldaufnahme einer bei 200°C / 5 min wärmebehandelten Querschnittsprobe.

große Einheitszelle der Phase  $NiAl_3$  mit 16 Atomen sowie die drei unterschiedlich langen Achsen der orthorhombischen Zelle (vgl. Abb. 1.8 a.) führen zu einer starken Variation der Interferenzmuster in der Abbildung in Abhängigkeit vom gewählten Fokus. Eine sichere Identifizierung der beobachteten Struktur ist daher erst möglich, wenn mehrere experimentell gewonnene Bilder unterschiedlicher Foki mit entsprechenden Bildsimulationen übereinstimmen. Die Abb. 4.5 und 4.6 zeigen zwei HREM-Aufnahmen der gleichen Stelle bei unterschiedlichem Fokus. Am unteren linken Rand der experimentell gewonnenen Bilder befindet sich jeweils eine Bildsimulation der Phase  $NiAl_3$  in (111)-Richtung. Die Struktur der experimentellen Abbildungen stimmt in beiden Fällen gut mit den Bildsimulationen überein. Die absoluten Beträge der angegebenen experimentell und durch Simulation ermittelten Foki weichen zwar leicht voneinander ab, jedoch handelt es sich um eine systematische Verschiebung der Fokuswerte, die leicht durch die nur ungenau bekannte Probendicke oder eine falsche Nullpunktseichung des experimentellen Fokus erklärt werden kann. Die beobachtete Phase kann daher zweifelsfrei als  $NiAl_3$  identifiziert werden. Dieses Ergebnis rechtfertigt die Zuordnung der Phase  $NiAl_3$  zu den beobachteten Plateaus bei ca. 75 at% Al in den Konzentrationsprofilen der TAP-Analysen.

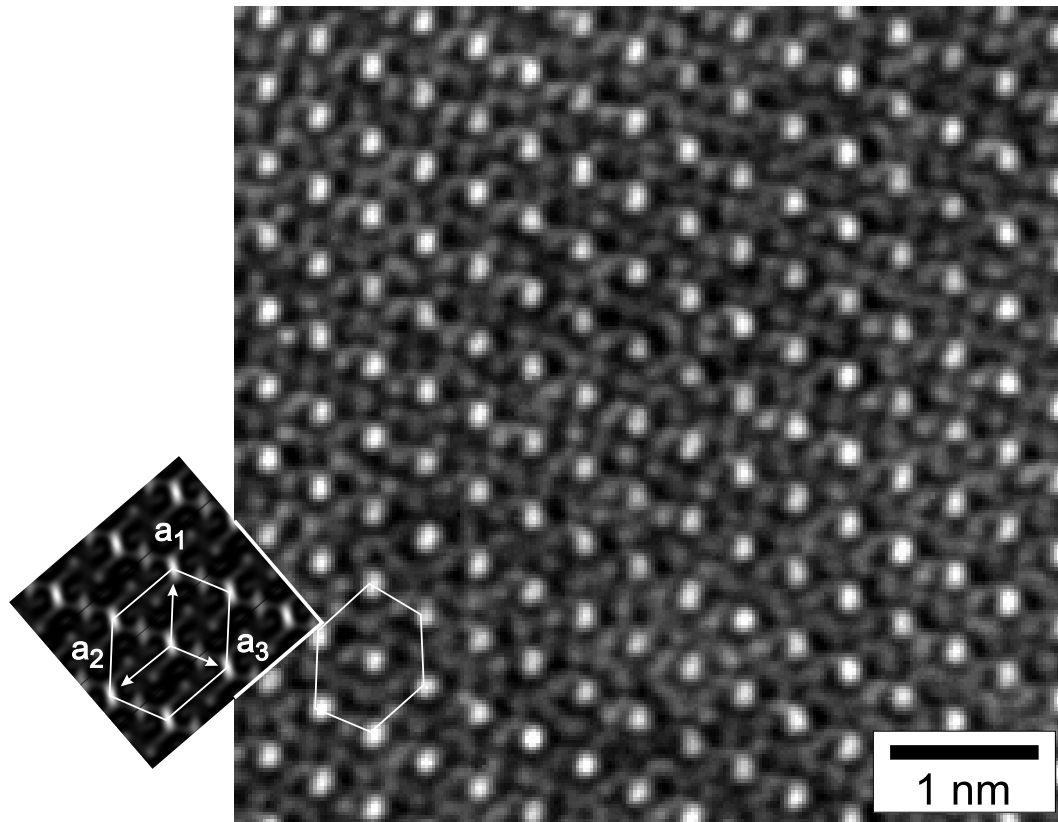


Abbildung 4.5: Ausschnitt aus einer Hochauflösungsaufnahme der interreagierten Schicht, -6 nm vom Scherzerfokus entfernt aufgenommen, Vergrößerung 560000x. Unten links im Bild ist die *EMS*-Bildsimulation der Phase  $NiAl_3$  in (111) Richtung für einen Fokus von -14 nm unter dem (simulierten) Scherzerfokus dargestellt.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der TAP-Analysen an Proben, die bei 200°C wärmebehandelt wurden, ist die Reaktion in diesen TEM-Proben schon deutlich weiter fortgeschritten, da bereits die aufgebrauchte Al-Schicht auf ganzer Länge zur Phase  $NiAl_3$  durchreagiert ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß, trotz Verwendung des gleichen Ofens, die Wärmeanpassung an die kompakten TEM-Proben etwas besser gewesen ist als an die Schichten, die auf den dünnen Drähten der FIM-Spitzen aufgebracht wurden.

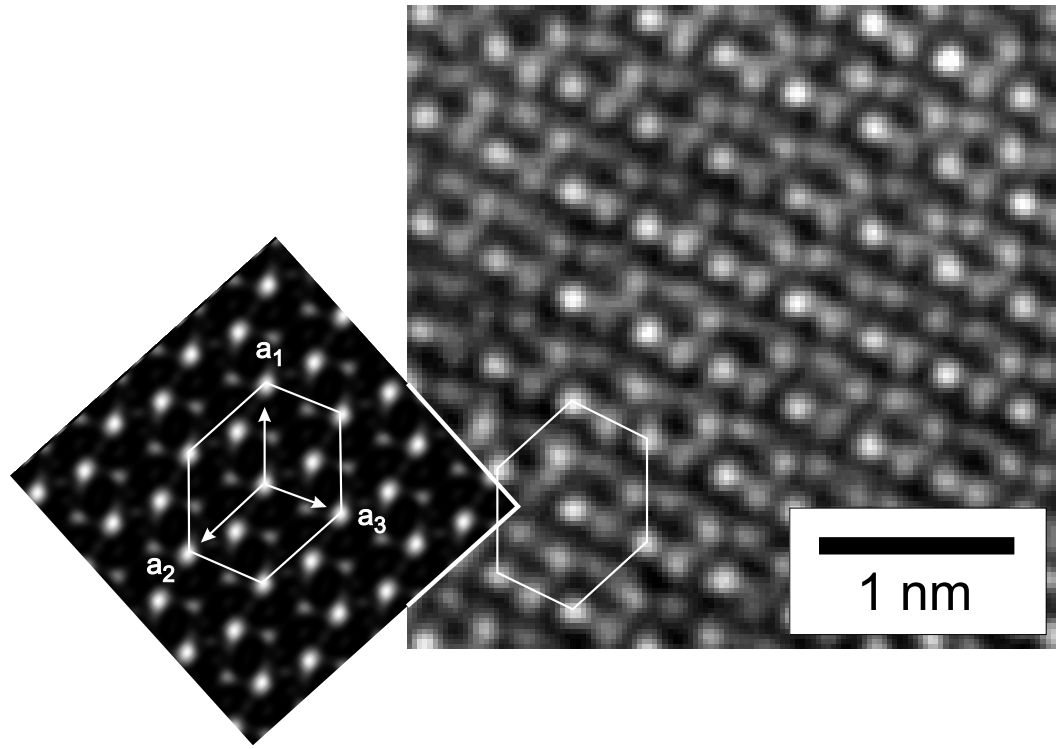


Abbildung 4.6: Ausschnitt aus einer Hochauflösungsaufnahme der interreagierten Schicht, -20 nm vom Scherzerfokus entfernt aufgenommen, Vergrößerung 560000x. Unten links im Bild ist die EMS-Bildsimulation der Phase  $NiAl_3$  in (111) Richtung für einen Fokus von -31 nm unter dem (simulierten) Scherzerfokus dargestellt.

Tabelle 4.1: Positionen der einzelnen Atome in der Einheitszelle der  $NiAl_3$  Phase. [54]

Atom	Position	x	y	z
Ni	$x, \frac{1}{4}, z; \bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z$	0,869		0,945
Al	$x, \frac{1}{4}, z; \bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z$	0,011		0,415
Al	$x, y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z; x, \frac{1}{2} - y, z; \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$	0,174	0,053	0,856



# Kapitel 5

## Diskussion

Die Ergebnisse der TAP-Untersuchungen an aufgedampften und sputterdeponierten Schichten, wie sie in Kapitel 3 vorgestellt wurden, haben gezeigt, daß die Mikrostruktur der Reaktionspaare einen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Interreaktion hat. Im Falle der aufgedampften Al-Schicht auf Ni-Spitzen, mit einer quasi-einkristallinen Struktur, wird eine transiente Phase beobachtet, die sich als homogene, geschlossene Lage, ohne weitere Durchmischung der Grenzfläche bildet und eine maximale Dicke von 3 nm erreicht. Im weiteren Verlauf der Interreaktion wird diese Phase durch die Bildung einer ebenfalls gleichmäßigen Lage der Gleichgewichtsphase  $NiAl_3$  aufgezehrt. Dahingegen wird die transiente Phase in den nanokristallinen gesputterten Schichten nicht beobachtet. Nach einem anfänglichen Benetzen der Al-Korngrenzen mit Ni, wird die Bildung der  $NiAl_3$ -Phase direkt von den Korngrenzen ausgehend beobachtet. Die Reaktion in den nanokristallinen Proben verläuft weiterhin sehr heterogen, es wird eine komplizierte dreidimensionale Morphologie beobachtet. In späteren Reaktionsstadien wird auch in den quasi-einkristallinen Proben ein Aufbrechen der lagenweisen Reaktionsstruktur beobachtet. Die unterschiedlichen Reaktionsverläufe in den beiden Probengeometrien werden in diesem Kapitel gegenübergestellt. Eine schematische Übersicht der beobachteten Reaktionsstadien findet sich in Abb. 5.1.

Die experimentellen Ergebnisse der TAP-Analysen werden qualitativ mit dem Aussagen der theoretischen Modellvorstellungen aus Kapitel 1 verglichen. Am Beispiel der empirischen Regel von Pretorius [22, 23] zeigt sich, daß eine grundlegende Annahme der Regel für das System Al/Ni nicht zutrifft und die Regel für die Frühstadien der Interreaktion im System Al/Ni eine falsche Aussage trifft. Hodaj und Desré [55] berechnen für das System Ni/Al einen kritischen Gradienten, oberhalb dessen nach dem Konzept der kritischen Gradienten [17, 18] keine Keimbildung in der Grenzfläche möglich ist. Anhand der chemisch quantitativen, räumlich hochauflösenden Analysen des TAPs kann eine Abschätzung für die obere Grenze eines kritischen Gradienten im System Al/Ni gegeben werden. Dabei zeigt sich, daß der von Hodaj und Desré berechnete Wert bereits im as prepared Zustand erreicht wird und eine Keimbildung in der Grenzfläche daher ohne weitere Interdiffusion möglich sein sollte.

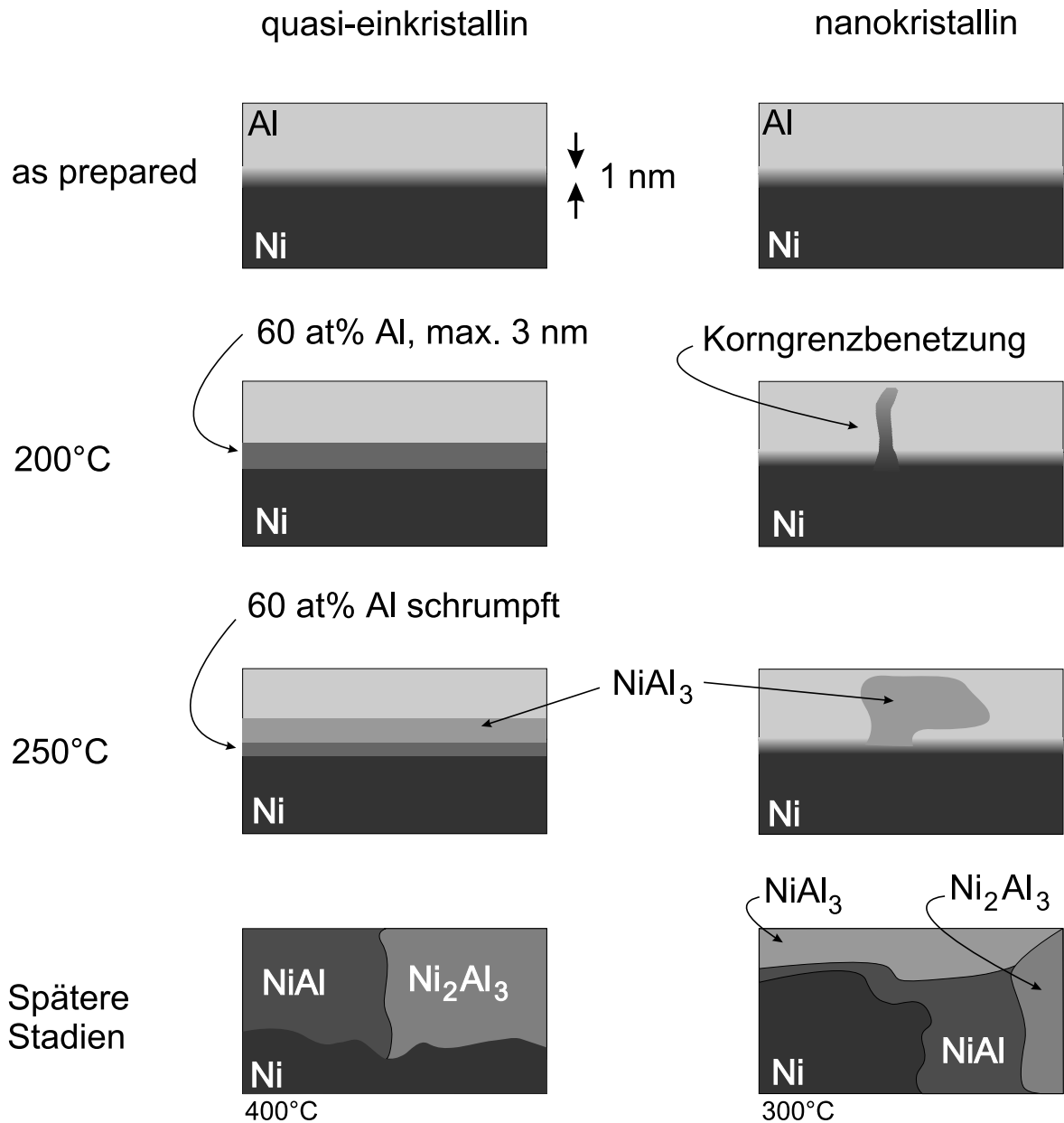


Abbildung 5.1: Schematische Übersicht über den Verlauf der Frühstadien der Interaktion in den beiden am TAP untersuchten Probenmorphologien.

Die durchgeführten TAP-Analysen an zwei unterschiedlichen Probengeometrien haben direkt den entscheidenden Einfluß der Mikrostruktur auf den Verlauf der Frühstadien der Interaktion gezeigt. Zur Beschreibung der unterschiedlichen Reaktionsverläufe wird an der Grenzfläche zwischen den beiden Ausgangsmaterialien eine dünne Reaktionszone postuliert. Durch eine Betrachtung der Kinetik in dieser Zone, ähnlich dem Modell von Coffey und Barmak [6, 7], lassen sich die beiden unterschiedlichen Reaktionsverläufe verstehen.

## 5.1 Vergleich der Reaktionsverläufe

### 5.1.1 Der Ausgangszustand

Im as prepared Zustand der beiden Probengeometrien lassen sich noch keine signifikanten Unterschiede erkennen. Trotz unterschiedlicher Depositionsraten und unterschiedlicher Substrattemperaturen bei der Schichtdeposition zeigt sich bei beiden Proben typen eine anfängliche Durchmischung der Al/Ni Grenzfläche auf einer Länge von jeweils etwa einem nm (vgl. Abb. 3.1 und 3.9). Erklären läßt sich diese anfängliche Durchmischung durch die starke attraktive Wechselwirkung von Al und Ni.

### 5.1.2 Wärmebehandlung bei 200°C

Der Unterschied im Verlauf der Frühstadien der Interreaktion wird sichtbar an Proben, die einer Wärmebehandlung von 200°C unterzogen wurden. In den Proben mit der quasi-einkristallinen Struktur, die mittels des BFIMs hergestellt worden sind, wird eine lagenweise Reaktion beobachtet, während bei den gesputterten Proben mit einer nanokristallinen Struktur eine Ni-Benetzung der Korngrenzen in der Al-Schicht beobachtet wird (vgl. Abb. 3.5 und 3.10). Neben diesem strukturellen Unterschied zeigt sich auch in der Chemie der Reaktion ein signifikanter Unterschied. Im Falle der bedampften Proben wird die Bildung einer Phase mit der Zusammensetzung von 58 bis 64 at% Al beobachtet, welche sich im späteren Verlauf als transient erweist. Die Anfänge der Bildung dieser Phase können auch schon bei einer Wärmebehandlung von nur 150°C beobachtet werden. In dem zugehörigen Konzentrationsprofil in Abb. 3.4 zeigt sich bereits eine Änderung der Steigung im Konzentrationsbereich der beobachteten Phase. Das Konzentrationsprofil der TAP-Analyse an einer 150°C wärmebehandelten Probe macht auch deutlich, daß die Interreaktion sofort, ohne weitere Interdiffusion, zu einer Phasenbildung führt. Dieses Ergebnis widerlegt klar den Bericht von Ma et al. [11] über eine Interdiffusion von Al und Ni auf einer Länge von bis zu 16 nm vor dem Einsetzen der Phasenbildung. Dieser offensichtliche Unterschied erklärt sich dadurch, daß Ma et al. ihre Untersuchungen mit EDX an einem TEM durchgeführt haben, einer Methode, die im Vergleich zum TAP über eine geringere Auflösung verfügt.

In den nanokristallinen gesputterten Schichten wird im Gegensatz dazu im gleichen Wärmebehandlungszustand an keiner Stelle eine Phase der Zusammensetzung von etwa 60 at% Al beobachtet. Die Ni-Benetzung der Al-Korngrenzen führt zu einer Konzentration von bis zu 10 at% Ni in den Korngrenzen wie das Konzentrationsprofil in Abb. 3.11 a.) zeigt. Aber auch neben der Korngrenze, an der ehemaligen Grenzfläche der

Al-Schicht zur Ni-Schicht läßt sich im Konzentrationsprofil (vgl. Abb. 3.11 b.)) keine Phase der Zusammensetzung 60 at% Al erkennen.

Der verschieden hohe Anteil an Fremdatomen bei unterschiedlichen Depositionsmethoden wurde von Ma et al. [32] im System Al/Ni als eine mögliche Ursache für voneinander abweichende Reaktionsverläufe angegeben. Da das TAP das gesamte Spektrum der Atomsorten aufzeichnet, ist es mit dieser Methode möglich, einen Einfluß von Fremdatomen auf die hier gezeigten Messungen auszuschließen. In Abb. 3.3 ist ein Ausschnitt aus einem Massenspektrum einer typischen TAP-Analyse dargestellt. In dem Spektrum läßt sich erkennen, daß keine signifikante Verunreinigung der Probe vorliegt. Für die Untersuchungen dieser Arbeit kann ein Einfluß von Fremdatomen auf den Reaktionsverlauf daher ausgeschlossen werden.

### 5.1.3 Wärmebehandlung bei 250°C

Nach einer Wärmebehandlung von 250°C zeigt sich in den TAP-Analysen beider Probenotypen die Bildung der Gleichgewichtsphase  $NiAl_3$ . Ein Unterschied in der Morphologie der Proben bleibt aber auch bei diesem Auslagerungszustand erhalten.

Die bei 200°C gebildete geschlossene Lage der Phase der Zusammensetzung von etwa 60 at% Al wird bei 250°C zugunsten der Gleichgewichtsphase  $NiAl_3$  aufgezehrt. Ebenso wie die Bildung der transienten Phase bei 200°C verläuft auch die Bildung der Phase  $NiAl_3$  in den Proben der quasi-einkristallinen Struktur in Form einer homogenen, geschlossenen Lage (vgl. Abb. 3.6). In den nanokristallinen Proben vollzieht sich die Bildung der Phase  $NiAl_3$  dagegen nicht in Form einer geschlossenen Lage. Wie Abb. 3.12 zeigt, entsteht eine dreidimensionale Morphologie, in der die  $NiAl_3$ -Phase neben der reinen Al-Phase vorliegt. Zusammen mit der beobachteten Korngrenzbenetzung bei 200°C läßt sich vermuten, daß in den nanokristallinen Proben die Keimbildung der Gleichgewichtsphase  $NiAl_3$  in den Korngrenzen der Al-Schicht stattfindet und die Phase sich durch laterales Wachstum in das Al-Korn ausbreitet. Diese Annahme stimmt überein mit Interpretationen von DSC-Untersuchungen an Al/Ni Schichten von Ma et al. [56], die auf eine bevorzugte Keimbildung der Phase  $NiAl_3$  an Korngrenztripelpunkten hindeuten. Der Verlauf der Interreaktion von den Korngrenzen einer Schicht in die Körner hinein wurde ebenfalls in TAP-Analysen am System Ag/Al beobachtet [48].

### 5.1.4 Weiterer Reaktionsverlauf

Der weitere Verlauf der Interreaktion nach der Bildung der ersten Gleichgewichtsphase  $NiAl_3$  kann an den 300°C (sputterdeponiert) und 400°C (elektronenstrahlbedampft)

wärmebehandelten Proben studiert werden. Es zeigt sich bei den 400°C / 5 min wärmebehandelten elektronenstrahlbedampften Proben, daß der planare Reaktionsverlauf, der bei diesen Probenotypen bei den tieferen Wärmebehandlungen beobachtet wurde, nicht fortgesetzt wird. In dieser Analyse werden die beiden Gleichgewichtsphasen  $Ni_2Al_3$  und  $NiAl$  nebeneinander mit einer Phasengrenzfläche parallel zur Spitzenachse detektiert. Aus dieser beobachteten Morphologie läßt sich vermuten, daß es in dem analysierten Volumen zu einer Rekristallisation gekommen ist. Begründen läßt sich eine solche Rekristallisation mit der hohen Gitterfehlpassung zwischen den intermetallischen Phasen und den beiden Reaktanden. Ein ähnliches Verhalten ist im System Cu/Au beobachtet [57] worden, in dem die Gitterfehlpassung zwischen den beiden Reaktionspartnern vergleichbar zu dem des Systems Al/Ni ist. Aus der Länge des reagierten Volumens von etwa 60 nm läßt sich zwangsläufig schließen, daß die Reaktion auch in die Ni-Spitze vorgedrungen sein muß, da die Schichtdicke der deponierten Al-Schichten um einen Faktor zwei kleiner sind.

Abgesehen von der bereits mehrfach deutlich gewordenen besseren Statistik des TAP-Detektors im Vergleich zu einer konventionellen Atomsonde, zeigt sich hier ein weiterer großer Vorteil der orts aufgelösten Massenspektrometrie. Anhand früherer Untersuchungen mit einer konventionellen Atomsonde an elektronenstrahlbedampften Proben, die bei annähernd gleichen Temperaturen wärmebehandelt wurden, wurde die Bildung der Phase  $Ni_2Al_3$  bei diesen TAP-Experimenten erwartet [50]. Die nun in dieser Arbeit beobachtete Änderung der Mikrostruktur während der Interreaktion konnte mit der konventionellen Atomsonde aufgrund der lateral sehr viel kleineren Meßfläche nicht erfasst werden.

Eine ähnlich komplizierte Morphologie der Reaktionszone wird auch bei den 300°C / 5 min wärmebehandelten sputterdeponierten Proben beobachtet. Auch hier verläuft die Reaktion in die Ni-Schicht hinein. Wie in Abb. 3.14 zu sehen ist, reicht der durchreagierte Bereich im analysierten Volumen teilweise bis an die W-Spitze. Vergleichbar zu den elektronenstrahlbedampften Proben bei 400°C Wärmebehandlung, läßt sich auch bei den sputterdeponierten Proben im Bereich der ehemaligen Ni-Schicht eine laterale Teilung zwischen den Phasen  $Ni_2Al_3$  und  $NiAl$  beobachten (vgl. Abb. 3.14 b.)).

## 5.2 Struktur der beobachteten Phasen

In Abschnitt 2.4 wurde daraufhingewiesen, daß eine Identifizierung der kristallographischen Struktur einer im TAP beobachteten Phase aufgrund der begrenzten räumlichen Auflösung in der Regel nicht möglich ist.

Anhand des Vergleichs von HREM-Aufnahmen einer 200°C / 5 min wärmebehandelten TEM Probe mit Bildsimulationen der intermetallischen  $NiAl_3$ -Phase ist es gelungen, eine mit dem EDX gemessene Konzentration von ca. 75 at% Al eindeutig als  $NiAl_3$ -Phase zu identifizieren. Aufgrund dieses vergleichenden Experimentes werden auch die im TAP gemessenen Plateaus von ca. 75 at% Al der  $NiAl_3$ -Phase zugeordnet. Die im späteren Verlauf der Interreaktion beobachteten Plateaus in den Konzentrationsprofilen der TAP-Messungen lassen sich ohne eventuelle Verwechslung den intermetallischen Phasen des Systems Al/Ni zuordnen.

Damit ist lediglich der in den quasi-einkristallinen Proben beobachteten transienten Phase noch keine Struktur zugeordnet worden. Die Zusammensetzung von 58 - 64 at% Al fällt in den Stabilitätsbereich der  $Ni_2Al_3$ -Phase. Eigene Vorarbeiten an der konventionellen Atomsonde [50] und auch die Ergebnisse der TAP-Analysen aus dieser Arbeit zeigen die Bildung der  $Ni_2Al_3$ -Phase erst bei Wärmebehandlungen oberhalb von 300°C. Es kann daher als unwahrscheinlich angesehen werden, daß die transiente Phase, die sich in den absoluten Frühstadien der Reaktion bildet, bereits die  $Ni_2Al_3$ -Phase in ihrer Gleichgewichtskonfiguration ist.

Die transiente Phase konnte trotz mehrerer Versuche im Elektronenmikroskop nicht aufgelöst werden. Die räumliche Auflösung des EDX-Detektors reicht für die nur 2-3 nm breite Phase nicht aus. Dies wird daran ersichtlich, daß die Breite der Grenzfläche zwischen Ni-Einkristall und aufgebrachtener Al-Schicht bereits im EDX-Linescan der as prepared Probe (vgl. Abb. 4.2) zu ca. 10 nm (10%-90%-Kriterium) bestimmt wird. Erschwerend kommt hinzu, daß die Grenzflächen in den TEM-Proben leichte Rauigkeiten aufweisen, die zu einem Überlapp in den HREM-Aufnahmen führen.

In Abschnitt 1.2 ist bereits beschrieben worden, daß Michaelsen et al. [9] eine metastabile Phase der Zusammensetzung 63 at% Al beobachten. Die Existenz einer solchen Phase ist durch die TAP-Analysen direkt nachgewiesen worden. Obwohl die beobachtete Zusammensetzung der Phase im Stabilitätsbereich der Phase  $Ni_2Al_3$  liegt, identifizieren Michaelsen et al. sie anhand von Elektronenbeugungsuntersuchungen als B2-Struktur. Die einzige Phase im System Al/Ni mit B2-Struktur ist die Phase  $NiAl$ . Barmak et al. [36] beobachten mit Röntgenbeugungsexperimenten an Al/Ni Vielfachschichten eine B2-Struktur bereits im as prepared Zustand. In Übereinstimmung mit diesen Arbeiten wird die beobachtete Phase der Zusammensetzung 58 at% - 64 at% Al aus den TAP-Analysen als B2  $NiAl$ -Phase identifiziert, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und eventuell auch ihres Ordnungsgrades von der Gleichgewichtskonfiguration abweicht.

### 5.2.1 Stabilisierung der B2-Phase außerhalb des Gleichgewichts

Bemerkenswert an dieser B2-Phase ist zum einen, daß ihre Zusammensetzung außerhalb des Stabilitätsbereiches der *NiAl* Phase liegt. Zum anderen erreicht die beobachtete B2-Phase ohne Konkurrenz zu anderen Produktphasen nur eine maximale Dicke von etwa 3 nm. Um dieses transiente Verhalten der B2-Phase qualitativ zu verstehen, wurden von Schmitz Monte-Carlo (MC)-Simulationen durchgeführt [42]. Simuliert wurde die Wechselwirkung einer Al/Ni-Doppelschicht für unterschiedliche Längen der simulierten Doppelschicht. Die Fernordnung in der B2-Phase wird durch zwei voneinander getrennte Untergitter realisiert. Die Fernordnung behindert dadurch die Diffusion in einer B2-Phase. Schmitz konnte zeigen, daß mit abnehmender Dicke der simulierten Doppelschicht die Fernordnung in der B2-Phase unterdrückt wird. Aus dieser Unterdrückung resultiert eine erhöhte Beweglichkeit die die Bildung der B2-Phase ermöglicht und zunächst ein schnelles Wachstum erlaubt. Mit zunehmender Schichtdicke der B2-Phase nimmt auch die Fernordnung zu und die Diffusion durch die gebildete Phase wird zunehmend gehemmt. Somit lässt sich die beobachtete maximale Dicke der transienten B2-Phase von etwa 3 nm qualitativ erklären. Die Identifizierung der B2-Struktur wurde, wie oben beschrieben, von Michaelsen anhand von Elektronenbeugungsaufnahmen durchgeführt. In den publizierten Aufnahmen [9] lassen sich die Überstrukturreflexe die aus der Fernordnung der B2-Phase resultieren nur sehr schwach erkennen. Dies ist ein experimentelles Indiz dafür, daß die Fernordnung in der B2-Phase anfänglich unterdrückt wird.

Die kinetischen MC-Simulationen zeigen ferner, daß sich Leerstellen überwiegend im Al reichen Teil des simulierten Volumens befinden. Die Abweichung der Zusammensetzung der beobachteten B2 Phase vom Gleichgewichtsstabilitätsbereich läßt sich so durch eine erhöhte Mobilität für Al reichere Zusammensetzungen erklären.

## 5.3 Vergleich der Ergebnisse mit den Modellvorstellungen

### 5.3.1 Die Regel von Pretorius [22, 23]

In Abschnitt 1.1.3 ist erläutert worden, daß Pretorius bei der Begründung seiner empirischen Regel für die Vorhersage von Phasenbildungssequenzen davon ausgeht, daß sich bei einer Interreaktion an der Grenzfläche der beiden Reaktanden zunächst eine Zone mit der Zusammensetzung des tiefsten Eutektiums des Systems ausbildet, da für diese Zusammensetzung die größte Beweglichkeit erwartet wird. Aus Abb. 1.7 läßt sich ersehen, daß das tiefste Eutektikum im System Al/Ni bei etwa 3 at% Ni liegt.

Allerdings wird in keinem der aus den TAP-Daten ermittelten Konzentrationsprofile ein Bereich mit einer Zusammensetzung von 3 at% Ni beobachtet. TAP-Analysen von quasi-einkristallinen Proben, in denen als erste Phase eine B2-Phase mit ca. 60 at% Al nachgewiesen worden ist, zeigen, daß die Regel von Pretorius (vgl. 1.1.3) eine falsche Aussage bezüglich der Bildungssequenz im System Al/Ni trifft. Der Vergleich zwischen TAP-Analysen an quasi-einkristallinen und nanokristallinen Proben zeigt, daß für den Verlauf der Frühstadien der Interreaktion und die Auswahl der ersten sich bildenden Phase nicht die größtmögliche Beweglichkeit bei der Zusammensetzung des tiefsten Eutektikums, sondern vielmehr die kinetischen Eigenschaften der Produktphasen entscheidend sind.

Die Bildungssequenz der Gleichgewichtsphasen, so wie sie nach dem Modell von Pretorius vorhergesagt wird, wird in den TAP-Analysen erst für die späteren Stadien der Interreaktion beobachtet. Zur Beschreibung der Frühstadien der Interreaktion geht es aber von falschen Annahmen aus und ist daher nicht in der Lage, richtige Voraussagen bezüglich der Selektion der ersten Phase für das System Al/Ni zu treffen.

### 5.3.2 Das Konzept der kritischen Gradienten [17, 18]

Nach dem von Desré und Yavari [17] sowie Gusak [18] vorgeschlagenen Konzept der kritischen Gradienten, wird die Keimbildung einer Produktphase in der Grenzfläche zweier Metalle verhindert, wenn ein kritischer Konzentrationsgradient überschritten wird. Für das System Al/Ni wurde von Hodaj und Desré [55] eine Abschätzung für einen kritischen Gradienten beschrieben, oberhalb dessen jede Keimbildung einer Produktphase verhindert wird. Der ermittelte Wert für den kritischen Gradienten  $\Delta c_{mod}$  liegt nach Hodaj und Desré für den Fall, daß ein Atomtransport nur senkrecht zur Grenzfläche zugelassen wird, bei:

$$\Delta c_{mod} = 0,36 \cdot 10^9 \frac{1}{m} \quad (5.1)$$

Die TAP-Analysen der elektronenstrahlbedampften Proben bei 150°C und 200°C Wärmebehandlung haben gezeigt, daß die Bildung der transienten B2-Phase quasi sofort und ohne vorhergehende Verbreiterung der Durchmischungszone einsetzt. Aus den experimentellen Ergebnissen kann so also eine untere Grenze für den kritischen Gradienten mit

$$\Delta c_{exp} = 0,5 \cdot 10^9 \frac{1}{m} \quad (5.2)$$



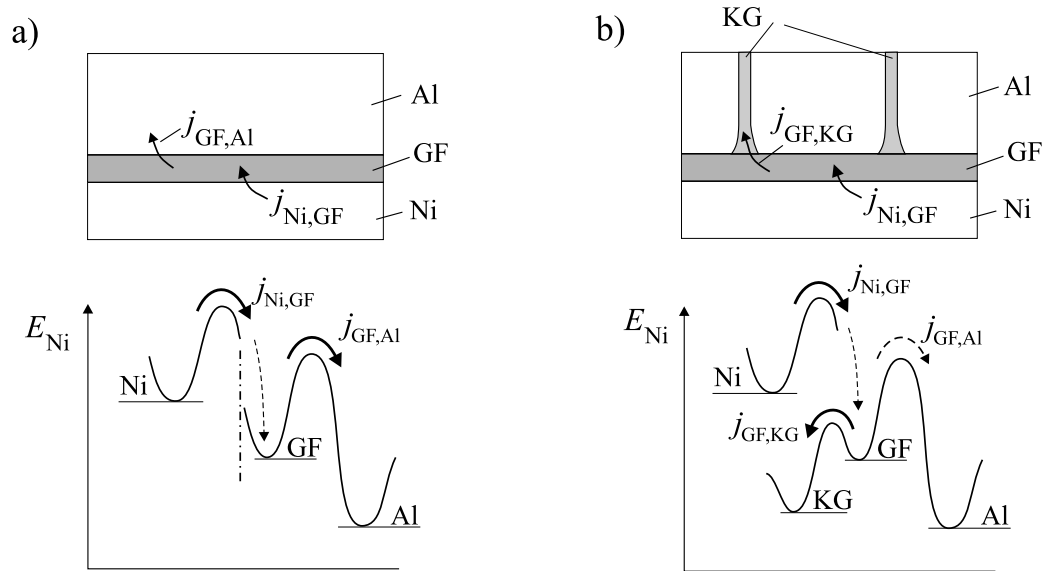


Abbildung 5.2: Zur Erklärung des Einfluß der Mikrostruktur auf den Reaktionsverlauf. a.) Grenzflächenreaktionskontrollierte Interaktion: Die Bildung einer gleichmäßigen Lage der transienten Phase B2 wird durch ein genügend hohes chemisches Potential des Ni in der Phasengrenzfläche (GF) ermöglicht. b.) Grenzflächendifusionskontrollierte Interaktion: Der schnelle Abfluß des Ni in die Korngrenzen (KG) der Al-Schicht verringert das chemische Potential des Ni in der Grenzfläche und verhindert so die Bildung der B2-Phase [42].

angegeben werden. Dieser experimentelle Befund steht mit dem berechneten kritischen Gradienten in gutem Einklang. Allerdings wird dieser kritische Gradient bereits im as prepared Fall erreicht, so daß das Konzept der kritischen Gradienten speziell für das System Al/Ni zwar die richtige Aussage trifft, nämlich daß die Keimbildung einer Produktphase sofort möglich ist, ansonsten aber wenig hilfreich für die Beschreibung der Frühstadien der Interaktion des Systems Al/Ni ist.

### 5.3.3 Einfluß der Mikrostruktur

TAP-Untersuchungen an Proben, die einer Wärmebehandlung von 200°C unterzogen wurden, haben zwei völlig verschiedene Reaktionswege aufgezeigt. Im Fall der quasi-einkristallinen Proben hat sich auf der gesamten Breite des analysierten Volumens eine gleichmäßige Lage der transienten B2-Phase gebildet. Hingegen wird bei den sputterdeponierten Proben lediglich eine Ni-Benetzung der Korngrenzen in der Al-Schicht beobachtet. Eine weitere Grenzflächenreaktion neben der Korngrenzenbenetzung an der ursprünglichen Grenzfläche der Al- und Ni-Schicht wird erstaunlicherweise nicht beobachtet. Der erste Fall muß daher als grenzflächenreaktionsbestimmt, der zweite als korngrenzdifusionsbestimmt interpretiert werden.

Zur Beschreibung der Keimbildung in Metall/Silizium Systemen wurde von Bené das Konzept einer „maximalen Rate der freien Enthalpieänderung“ vorgeschlagen [58]. Tu et al. [59] beschreiben mit dem gleichen Konzept auch die Bildung metastabiler amorpher Phasen an Metall/Silizium Grenzflächen. Idee dieses Konzeptes ist, daß ein System nicht automatisch den energetisch günstigsten Zustand annimmt, sondern vorübergehend auch einen energetisch ungünstigeren metastabilen Zustand bevorzugt, wenn sich dadurch in einem Zeitintervall eine größere Erniedrigung der freien Enthalpie erreichen läßt als durch den direkten Reaktionsweg zum energetischen Minimum.

Ausgehend von diesem kinetischen Konzept sollen die beiden Reaktionspfade der bei 200°C wärmebehandelten Proben aus den TAP-Analysen nochmals betrachtet werden. In Abbildung 5.2 sind die beiden Interreaktionspfade schematisch dargestellt. Es wird dazu postuliert, daß an der Phasengrenzfläche (GF) eine Reaktionszone vorhanden ist, in der aufgrund des gestörten Kristallgitters, ähnlich wie auch in Korngrenzen, eine erhöhte Mobilität vorliegt. Für die Keimbildung einer Produktphase wird ein genügend hohes chemisches Potential in der Reaktionszone benötigt. Das chemische Potential hängt ab von der Ni-Konzentration in der Reaktionszone, welche wiederum durch den Zufluß von Ni-Atomen aus der Ni-Phase in und den Abfluß aus der Reaktionszone bestimmt wird. Das Postulat einer Reaktionszone an der Grenzfläche und die Betrachtung der Konzentrationen sowie des atomaren Transports in dieser Zone entsprechen dem Konzept, das auch dem Modell von Coffey und Barmak [6, 7] zugrunde liegt (vgl. Abschnitt 1.1.2).

Im Falle der grenzflächenreaktionskontrollierten Interreaktion (vgl. Abb. 5.2 a.)) der elektronenstrahlbedampften Proben sind der Zufluß aus der Ni-Spitze in die Phasengrenzfläche und der Abfluß in das Al-Korn auf dem Apex der Spitze nahezu vergleichbar. Dadurch kann in der Grenzfläche eine genügend hohe Ni-Konzentration aufgebaut werden um die Keimbildung der transienten B2-Phase zu ermöglichen.

Im Falle der nanokristallinen gesputterten Schichten stellen die Korngrenzen in der Al-Schicht schnelle Transportpfade für das Ni in die Al-Schicht dar. Wie bereits erwähnt worden ist, darf bei der hier betrachteten Wärmebehandlungstemperatur von 200°C sowohl die Volumen- als auch die Korngrenzdifffusion von Al in Ni als ausgefroren angesehen werden. Der Zufluß des Ni in die Reaktionszone der nanokristallinen Proben kann daher als vergleichbar zu dem der quasi-einkristallinen Proben angesehen werden. Die Korngrenzen im Al führen aber im Vergleich zu den quasi-einkristallinen Proben zu einem schnelleren Abfluß des Ni aus der Reaktionszone. Die Konzentration und damit das chemische Potential des Ni in der Reaktionszone wird dadurch verringert und so eine Bildung der B2-Phase verhindert.

# Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluß der Mikrostruktur auf die Frühstadien der Interaktion im System Al/Ni untersucht. Dazu wurden chemisch quantitative, räumlich hochauflösende Untersuchungen mit der tomographischen Atomsonde (TAP) an Proben zweier unterschiedlicher Mikrostrukturen durchgeführt. Es ist direkt beobachtet worden, daß, neben Unterschieden in der Morphologie der sich bildenden Phasen, die Mikrostruktur der Ausgangsreaktanden auch einen entscheidenden Einfluß auf die Bildungssequenz der intermetallischen Phasen in diesen nanoskaligen Systemen hat.

Mittels eines Feldionenmikroskops (FIM) mit einem in die Ultrahochvakuumkammer des FIMs integriertem Elektronenstrahlverdampfer konnten quasi-einkristalline Al/Ni-Schichtproben, bestehend aus einer Ni-Spitze und einer deponierten Al-Schicht, für die TAP-Analysen hergestellt werden. Nanokristalline Al/Ni-Schichtproben wurden durch Sputterdeposition einer Al/Ni-Doppelschicht auf W-FIM-Spitzen hergestellt.

In den quasi-einkristallinen Proben wurde zu Beginn der Interreaktion die Bildung einer gleichmäßigen Lage einer Phase der Zusammensetzung von 58 bis 64 at% Al beobachtet. Anhand von publizierten Elektronenbeugungsuntersuchungen [9] wird die Struktur der gebildeten Phase als B2 identifiziert. Das Wachstum der beobachteten B2 NiAl-Phase ist nicht parabolisch. Für die Phase wurde eine maximale Dicke von 3 nm beobachtet. In weiteren Interreaktionsschritten wurde die NiAl-Phase zugunsten der Bildung der  $NiAl_3$ -Phase aufgezehrt. Die Bildung der  $NiAl_3$ -Phase erfolgte in den quasi-einkristallinen Proben, wie auch zuvor die B2-Phase, als gleichmäßige, geschlossene Lage. In späteren Interreaktionsstadien wurde ein Aufbrechen der lagenweisen Reaktionsstruktur und, in Übereinstimmung mit publizierten Arbeiten [8], die Bildung der weiteren intermetallischen Phasen in der Reihenfolge zunehmenden Ni-Gehaltes beobachtet. Die Stabilisierung der transienten B2 NiAl-Phase außerhalb des Stabilitätsbereiches der Phase wird durch eine Abnahme der Fernordnung und damit einhergehender Erhöhung der Mobilität in der NiAl-Phase erklärt.

In den nanokristallinen Proben wurde die Bildung der transienten B2-Phase nicht beobachtet. Ausgehend von einer anfänglichen Ni-Benetzung der Korngrenzen in der Al-Schicht, wurde im Anschluß die Bildung der  $NiAl_3$ -Phase detektiert. Im Gegensatz zu den gleichmäßigen Lagen in den quasi-einkristallinen Proben, erzeugte die Interaktion in den nanokristallinen Proben eine komplexe dreidimensionale Morphologie.

Anhand von vergleichenden Strukturuntersuchungen mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HREM) wurde die Zuordnung von in TAP-Analysen gemessenen Konzentrationsplateaus zur  $NiAl_3$ -Phase bestätigt.

Die Ergebnisse der TAP-Analysen haben gezeigt, daß die Annahme, auf der die empirische Regel zur Vorhersage der Phasenbildungssequenz von Pretorius beruht, im System Al/Ni nicht erfüllt ist. Die nach der Regel vorhergesagte Phasenbildungssequenz für das System Al/Ni wurde erst in den späteren Interreaktionsstadien beobachtet. Für die Frühstadien der Interreaktion trifft die Regel von Pretorius im Falle des Systems Al/Ni eine falsche Aussage.

Der beobachtete Einfluß der Mikrostruktur auf die Phasenbildungssequenz wird qualitativ dadurch erklärt, daß es in den nanokristallinen Proben zu einem schnellen Abfluß des Ni in die Korngrenzen der Al-Schicht gekommen ist. Die Konzentration des Ni in der Grenzfläche zwischen Al- und Ni-Schicht wird dadurch soweit abgesenkt, daß die Bildung der transienten B2-Phase nicht mehr möglich ist.

# Literaturverzeichnis

- [1] G. V. Kidson. *Some aspects of the growth of diffusion layers in binary systems.* *Journal of Nuc. Mat.*, **3**(1), 21 (1961).
- [2] K. Samwer. *Amorphisation in solid metallic systems.* *Physics Reports*, **161**, 1 (1988).
- [3] W. Johnson. *Amorphization by interfacial reactions.* in: *Materials Interfaces D. Wolf and S. Yip (eds.)*, Chapman & Hall (1992).
- [4] U. Gösele und K. N. Tu. *Growth kinetics of planar binary diffusion couples: "Thin-film case" versus "Bulk case".* *J. Appl. Phys.*, **53**(4), 3252 (1982).
- [5] U. Gösele und K. N. Tu. *"Critical thickness" of amorphous phase formation in binary diffusion couples.* *J. Appl. Phys.*, **66**(6), 2619 (1989).
- [6] K. R. Coffey und K. Barmak. *A unified approach to grain boundary diffusion and nucleation in thin film reactions.* *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **343**, 193 (1994).
- [7] K. R. Coffey und K. Barmak. *A new model for grain boundary diffusion and nucleation in thin film reactions.* *Acta metall. mater.*, **42**, 2905 (1994).
- [8] E. G. Colgan. *A review of thin-film aluminide formation.* *Mat. Sci. Rep.*, **5**, 1 (1990).
- [9] C. Michaelsen, G. Lucadamo und K. Barmak. *The early stage of solid-state reactions in Ni/Al multilayer films.* *J. Appl. Phys.*, **80**(12), 6689 (1996).
- [10] M. H. da Silva Bassani, J. H. Perepezko, A. S. Edelstein und R. K. Everett. *Initial phase evolution during interdiffusion reactions.* *Scripta Mat.*, **37**, 227 (1997).
- [11] E. Ma, C. V. Thompson und L. A. Clevenger. *Nucleation and growth during reactions in multilayer Al/Ni films: The early stage of Al<sub>3</sub>Ni formation.* *J. Appl. Phys.*, **69**(4), 2211 (1991).
- [12] J. E. E. Baglin und J. M. Poate. *Thin films - Interdiffusion and Reactions.* *J.M. Poate, K.N. Tu, J.W. Mayer eds.*, (Wiley-Interscience), chapter 9 (1978).

- [13] B. E. Deal und A. S. Grove. *General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. J. Appl. Phys.*, **36**(12), 3770 (1965).
- [14] F. M. d'Heurle. *Nucleation of a new phase from the interaction of two adjacent phases: Some silicides. J. Mater. Res.*, **3**, 167 (1988).
- [15] K. R. Coffey, L. A. Clevenger, K. Barmak, D. A. Rudman und C. V. Thompson. *Experimental evidence for nucleation during thin-film reactions. Appl. Phys. Lett.*, **55**(9), 852 (1989).
- [16] C. Michaelsen, K. Barmak und T. P. Weihs. *Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by differential scanning calorimetry. J. Phys. D*, **30**, 3167 (1997).
- [17] P. J. Desré und A. R. Yavari. *Suppression of Crystal Nucleation in Amorphous Layers with Sharp Concentration Gradients. Phys. Rev. Lett.*, **63**(13), 1533 (1990).
- [18] A. M. Gusak. *Peculiarities of nucleation in the field of a concentration gradient of the binary system. Ukr. Phys. J.*, **35**, 725 (1990).
- [19] A. M. Gusak und K. P. Gurov. *Kinetics of phase formation in a diffusion zone during interdiffusion. General Theory. Fiz. metal. metalloved. (translated in Phys. Met. Metall)*, **53**, 842 (1982).
- [20] F. Hodaj, A. M. Gusak und P. J. Desré. *Effect of sharp concentration gradients on the nucleation of intermetallics in disordered solids: influence of the embryo shape. Phil. Mag. A*, **77**, 1471 (1998).
- [21] R. M. Walser und R. W. Bené. *First phase nucleation in silicon-transition-metal planar interfaces. Appl. Phys. Lett.*, **28**(10), 624 (1976).
- [22] R. Pretorius, R. de Reus, A. M. Vredenberg und F. W. Saris. *Use of the effective heat of formation rule for predicting phase formation sequence in Al-Ni systems. Mat. Lett.*, **9**(12), 494 (1990).
- [23] R. Pretorius, A. M. Vredenberg, F. W. Saris und R. de Reus. *Prediction of phase formation sequence and phase stability in binary metal-aluminum thin-film systems using the effective heat of formation rule. J. Appl. Phys.*, **70**(7), 3636 (1991).
- [24] H. U. Krebs, D. J. Webb und A. F. Marshall. *Phase separation in amorphous Fe-Zr: comparison of sputtered and solid-state-reacted films. Phys. Rev. B*, **35**, 5392 (1987).

- [25] C. Michaelsen, M. Piepenbring und H. U. Krebs. *Solid-state reaction of Zr-Fe multilayered films investigated by Mossbauer spectroscopy. Colloque de Physique C*, **4**, 157 (1990).
- [26] G. Sauthoff. *Intermetallics. Kapitel 4*, (VCH Weinheim) (1995).
- [27] S. B. Jung, Y. Minamino, T. Yamane und S. Saji. *Reaction diffusion and formation of  $Al_3Ni$  and  $Al_3Ni_2$  phases in the Al-Ni system. J. Mat. Sci. Let.*, **12**, 1684 (1993).
- [28] D. B. Miracle. *The physical and mechanical properties of NiAl. Acta metall. mater.*, **41**(3), 649 (1993).
- [29] T. B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed.*, (ASM International) (1990).
- [30] E. G. Colgan und J. W. Mayer. *Diffusion markers in Al/Metal thin-film reactions. Nuc. Instr. Meth. B*, **17**, 242 (1986).
- [31] A. Csanády, A. Csordás-Pintér, L. Varga, L. Tóth und G. Vincze. *Solid state reactions in Al-Ni composites made by mechanofusion. J. Phys. I France*, **6**, 925 (1996).
- [32] E. Ma, M.-A. Nicolet und M. Nathan.  *$NiAl_3$  formation in Al/Ni thin-film bilayers with and without contamination. J. Appl. Phys.*, **65**(7), 2703 (1989).
- [33] F. M. d'Heurle und R. Ghez. *Reactive diffusion in a prototype system: nickel-aluminum II: The ordered  $Cu_3Au$  rule and the sequence of phase formation, nucleation. Thin Solid Films*, **215**, 26 (1992).
- [34] L. Farber, I. Gotman und E. Y. Gutmanas. *Reactive diffusion in Ni –  $Ni_2Al_3$  laminated structures. Defect and Diffusion Forum*, **143-147**, 643 (1997).
- [35] A. S. Edelstein, R. K. Everett, G. Y. Richardson, S. B. Qadri, E. I. Altman, J. C. Foley, und J. H. Perepezko. *Intermetallic phase formation during annealing of Al/Ni multilayers. J. Appl. Phys.*, **76**(12), 7850 (1994).
- [36] K. Barmak, C. Michaelsen und G. Lucadamo. *Reactive phase formation in sputter-deposited Ni/Al multilayer thin films. J. Mater. Res.*, **12**(1), 133 (1997).
- [37] E. W. Müller. *Das Feldionenmikroskop. Zeitschrift für Physik*, **131**, 136 (1951).
- [38] M. K. Miller und G. D. W. Smith. *Atom Probe Microanalysis: Principles and Applications to Materials Problems. Materials Research Society*, (Pittsburgh, PA) (1989).

- [39] M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington und G. D. W. Smith. *Atom Probe Field Ion Microscopy. Atom Probe Field Ion Microscopy, Oxford Science Publications*, (Clarendon Press Oxford) (1996).
- [40] A. Cerezo, T. Godfrey und G. Smith. *Application of a position-sensitive detector to atom probe microanalysis. Rev. Sci. Instr.*, **59**, 862 (1988).
- [41] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J. Sarrau, M. Bouet und A. Menand. *The tomographic atom probe: A quantitative three-dimensional nanoanalytical instrument on an atomic scale. Rev. Sci. Instrum.*, **64**(10), 2911 (1993).
- [42] G. Schmitz. *Microstructural Mechanisms of Solid State Interreactions*. Habilitationsschrift, Universität Göttingen (2001).
- [43] K. Hono, N. Hasegawa, R. Okano, H. Fujimori und T. Sakurai. *A method for preparing atom probe specimens for nanoscale compositionl analysis of metallic thin films. Appl. Surf. Sci.*, **67**, 407 (1993).
- [44] J. Schleiwies. *Mikrocharakterisierung von nanostrukturierten Cu/Nb-Multilagen*. Diplomarbeit, Universität Göttingen (1998).
- [45] D. J. Larson-DJ, R. L. Martens, T. F. Kelly, M. K. Miller und N. Tapat. *Atom probe analysis of planar multilayer structures. J. Appl. Phys.*, **87**, 5989 (2000).
- [46] X. W. Lin, J. G. Hu, D. N. Seidman und H. Morikawa. *A miniature electron-beam evaporator for an ultrahigh-vacuum atom-probe field-ion microscope. Rev. Sci. Instrum.*, **61**(12), 3745 (1990).
- [47] T. Jeske. *Aufbau einer in situ Bedampfungsanlage für die analytische Feldionenmikroskopie zur Untersuchung der Interreaktion von Al/Ni Doppelschichten*. Diplomarbeit Universität Göttingen (1998).
- [48] J. Schleiwies und G. Schmitz. *Thin film interreaction of Al/Ag analyzed by Tomographic Atomprobe. Mat. Sci. Eng. A*, accepted, in press (2001).
- [49] C. Lang. *Mikroanalyse der Interreaktion von nanokristallinen Fe/Zr-Schichtsystemen*. Diplomarbeit, Universität Göttingen (1998).
- [50] T. Jeske, G. Schmitz and R. Kirchheim. *Atom probe field ion microscopy investigations of the early interreaction stages in Al/Ni couples. Mat. Sci. Eng. A*, **270**, 64–68 (1999).



- [51] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout und D. Blavette. *A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data. Appl. Surf. Sci.*, **87/88**, 298 (1995).
- [52] T. Jeske und G. Schmitz. *Nanoscale analysis of the early interreaction stages in Al/Ni. Scripta Mat.*, accepted, in press.
- [53] P. A. Stadelmann. *EMS - A software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in Materials Science. Ultramic.*, **21**, 131 (1987).
- [54] W. B. Pearson. *A Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys 1. Pergamon Press*, (London) (1958).
- [55] F. Hodaj und P. J. Desré. *Effect of a sharp gradient of concentration on nucleation of intermetallics at interfaces between polycrystalline layers. Acta mater.*, **44**, 4485 (1996).
- [56] E. Ma, L. A. Clevenger und C. V. Thompson. *Nucleation of an intermetallic at thin-film interfaces:  $VSi_2$  contrasted with  $Al_3Ni$ . J. Mater. Res.*, **7**, 1350 (1992).
- [57] F. Hartung. *Interdiffusion und Interreaktion in epitaktischen metallischen Schichtsystemen unter dem Einfluß diffusionsinduzierter Spannungen*. Dissertation, Universität Göttingen (2000).
- [58] R. W. Bené. *A kinetic model for solid-state silicide nucleation. J. Appl. Phys.*, **61**, 1826 (1987).
- [59] K. N. Tu, S. R. Herd und U. Gösele. *Metastability in slow thin-film reactions. Phys. Rev. B*, **43**, 1198 (1991).

# Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Reiner Kirchheim für die Ermöglichung einer Dissertation am Institut für Materialphysik, für den Freiraum bei der Ausgestaltung dieser Arbeit und für das in mich gesetzte Vertrauen. Sein großes Interesse am Fortgang der Arbeit war für mich sehr motivierend.

Herrn Dr. Guido Schmitz danke ich für die intensive Betreuung, viele Anregungen und wertvolle Diskussionen zum Thema dieser Arbeit. Ein spezieller Dank gebührt ihm auch für seinen unermüdlichen Einsatz während Planung, Aufbau und im Unterhalt des TAPs.

Den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der FIM-Gruppe, Dr. Talaát Al-Kassab, Pyuck-Pa Choi, Dr. Boye Färber, Alexander Heinrich, Dr. Philipp Kesten, Christian Kluthe, Christian Lang, Dr. Jörg Schleiweis und Daniel Wolde-Giorgis danke ich für eine gute Zusammenarbeit und eine hervorragende Arbeitsatmosphäre.

Den Herren Dr. Peter-J. Wilbrandt und Matthias Hahn danke ich für die Einsatzbereitschaft in allen Dingen, die die Elektronenmikroskopie im Institut betrafen.

Herrn PD Dr. Michael Seibt vom IV. Physikalischen Institut danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der HREM-Untersuchungen.

Danken möchte ich allen Angehörigen der Werkstätten und des Labordienstes für ihre stete Hilfsbereitschaft bei allen technischen und experimentellen Problemen. Ein spezieller Dank für all die kleinen Basteleien am BFIM sowie für die Unterstützung bei der Realisierung der beiden „FIM-Reisen“ zur Hannover Messe und zum „Stein der Weisen“ nach Bonn geht an: Manfred Rothämel, Dieter Bollensen, Frank Köhler, Torsten Nägel, Denny Wagner, Matthias Hahn, Karin Ahlborn und Tobias „Tobi“ Schulz.

Den regelmäßigen Besuchern der Kaffeerrunde danke ich für die vielen netten Gespräche, die zur angenehmen Arbeitsatmosphäre im Institut beigetragen haben.

Meinen Eltern möchte ich danken für die Ermöglichung und vorbehaltlose Unterstützung meines Studiums und den nötigen Rückhalt in allen Lebenslagen.

“Last but not least” bedanke ich mich bei meiner Freundin Claudia Schmidt dafür, daß sie all meine Launen während der gesamten Zeit am Institut ertragen hat und mich in Zweifelsfällen immer wieder neu motiviert hat.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name : Tobias Jeske  
Geburtsort : Göttingen  
Geburtsdatum : 31. Juli 1972  
Nationalität : deutsch

## Ausbildung

<b>Schulbildung</b>	1991	Allgemeine Hochschulreife Otto-Hahn-Gymnasium Göttingen
<b>Wehrdienst</b>	07/91 - 06/92	Grundwehrdienst Pionierbataillon 2 Hann. Münden
<b>Studium</b>	10/92	Diplom-Physik Studium an der Georg-August-Universität zu Göttingen
	07/94	Vordiplomprüfung Physik
	09/94 - 07/95	Stipendiat des Education Abroad Programs an der University of California at Santa Barbara / USA
	07/97 bis 06/98	Diplomarbeit am Institut für Materialphysik über „Aufbau einer in situ Bedampfungsanlage für die analytische Feldionenmikroskopie zur Untersuchung der Interreaktion von Al/Ni Doppelschichten“
	07/98	Diplomprüfung im Fach Physik
	seit 08/98	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Georg-August-Universität zu Göttingen im SFB 345 am Institut für Materialphysik in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Kirchheim