

Heterogene Interdiffusion  
von nanokristallinen  
Cu/Co/Au-Schichten

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von  
Christian Lang  
aus Karlsruhe

Göttingen 2001

D7

Referent: Prof. Dr. Kirchheim

Korreferent: Prof. Dr. Schröter

Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2001

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>1 Materialphysikalischer Hintergrund</b> .....	<b>4</b>
1.1 Das System Cu/Au	4
1.2 Co als Diffusionsbarriere	6
1.3 Diffusion in dünnen Schichten	9
1.3.1 Korngrenzdifffusion	10
1.3.2 Nanokristalline Materialien - Diffusion entlang Triple Junctions	13
1.4 Diffusionsinduzierte Korngrenzwanderung (DIGM)	17
<b>2 Experimentelle Methoden</b> .....	<b>19</b>
2.1 Feldionenmikroskop und Tomographische Atomsonde	19
2.1.1 Feldionenmikroskopie (FIM)	21
2.1.2 Tomographische Atomsonde	23
2.2 Auswerteverfahren	27
2.2.1 Rekonstruktionsverfahren für Schichtpakete	27
2.2.2 Analyse und Visualisierung der Rekonstruktion	29
2.3 Probenpräparation	32
2.3.1 Präparation der TAP-Proben	32
2.3.2 Präparation der TEM-Proben	34
2.3.3 Wärmebehandlung der Proben	35
<b>3 Ergebnisse</b> .....	<b>36</b>
3.1 Ergebnisse OHNE Diffusionsbarriere	36
3.1.1 As-sputtered Zustand	36
3.1.2 170°C / 0,5h– Anfangsstadien der Reaktion	41
3.1.3 220°C / 0,5h – Korngrenzreaktion und Mikrostruktur	42
3.1.4 Weitere Entwicklung der Reaktion mit der Temperatur	49
3.1.5 Vergleich der Reaktion mit planaren Substraten	51

---

3.2	Ergebnisse MIT Diffusionsbarriere	53
3.2.1	220°C / 0,5h - Anfangsstadien der Reaktion	53
3.2.2	270°C / 0,5h –Heterogene Reaktion im Cu, Homogenisierung im Au	54
3.2.3	Detaillierte Konzentrationsanalyse - Entwicklung der Korngrenzreaktion mit der Temperatur	58
3.2.4	Diffusionsmechanismus in der Co-Barriere	59
3.3	Generelle Ergebnisse	60
3.3.1	Ausgedehnte Cu-Anreicherung an Au/Substrat-Grenzfläche	60
3.3.2	Anreicherung in unterschiedlichen Korngrenztypen	62
3.3.3	Diffusion entlang Triple Junctions	63
<b>4</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>65</b>
4.1	Diffusionsinduzierte Korngrenzwanderung - DIGM	69
4.2	Diffusion entlang Korngrenzen	72
4.2.1	Breite der Korngrenzen	73
4.2.2	Transport durch Korngrenzen der Co-Barriere	74
4.2.3	Diffusionskoeffizienten der Cu- und Au-Korngrenzen	76
4.2.4	Interdiffusionsprozess über Korngrenzen	80
4.2.5	Prozess der Korngrenzreaktion	80
4.3	Diffusion entlang Triple Junctions	82
4.4	Ergebnisse unter aktivierter Volumendiffusion	87
4.5	Unterdrückte Interdiffusion aufgrund elastischer Spannungen	89
4.6	Übertragbarkeit auf andere Experimente	92
	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>94</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>96</b>
	<b>Danksagung .....</b>	<b>101</b>
	<b>Lebenslauf.....</b>	<b>102</b>



## Einleitung

In den letzten Jahrzehnten wurden dünne Schichten metallischer Elemente immer mehr zum Gegenstand intensiver Forschung. Begründet ist dieses Interesse in erster Linie durch das breite Spektrum technischer Anwendungen, das sich durch die fortschreitende Miniaturisierung elektronischer Bauteile ergeben hat. Doch beschränkt sich dieser Anwendungsbereich nicht alleine auf die integrierten Schaltkreise der Computertechnologie. Auch in anderen Bereichen, wie zum Beispiel der Entwicklung von Automobilsensoren schreitet die Miniaturisierung immer weiter fort. Die kritischen Abmessungen solcher Bauteile werden in absehbarer Zeit die bisherige Grenze von 100nm unterschreiten [DIE ZEIT NR.27]. So taucht statt des Begriffes Mikrotechnologie immer häufiger der Begriff Nanotechnologie auf, wenn von neuen gewinnversprechenden Trends in der Materialentwicklung gesprochen wird (wobei hier natürlich auch keramische Materialien und Polymere mit eingeschlossen sind). Die materialphysikalische Fragestellung, die sich bezüglich der Anwendbarkeit solcher Bauteile zwangsläufig ergibt, ist ihre Stabilität während eines Einsatzes unter erhöhten Temperaturen. So enthalten z.B. metallische dünne Schichten aufgrund der Herstellungsmethoden eine Vielzahl struktureller Defekte wie Leerstellen, Versetzungen, Phasengrenzflächen und Korngrenzen, die auch bei niedrigen Temperaturen  $<200^{\circ}\text{C}$  Diffusionsprozesse ermöglichen, die die Formstabilität eines Schichtpakets gefährden.

Vom rein physikalischen Gesichtspunkt aus interessieren außergewöhnliche Reaktionsabläufe, die sich im Unterschied zu kompakten Schichtsystemen alleine durch die niedrige Dimensionierung der dünnen Schichten ergeben. So ist es nicht möglich, Interdiffusionsprofile, die in Experimenten an kompakten Proben erhalten wurden, durch einfaches Herunterskalieren auf die Interdiffusionsprofile dünner Schichten zu übertragen. In diesen können Phänomene wie die Ausbildung metastabiler amorpher Phasen [SAMWER88, JOHNSON92] und eine unterdrückte Keimbildung der Gleichgewichtsphasen auftreten, die in kompakten Proben nicht beobachtbar sind. Die Existenz solcher Nichtgleichgewichtszustände ist jedoch nur von kurzer Dauer und wird mit fortschreitender Durchmischung ( $>100\text{nm}$ ) durch ein bevorzugtes Wachstum der Gleichgewichtsphasen beendet. Dementsprechend stellt

die Untersuchung solcher Phänomene hohe Ansprüche an die Auflösung der angewandten Methoden.

Frühere experimentelle Untersuchungen wurden häufig mit Tiefenprofilierungsmethoden wie Rutherford Back Scattering (RBS) oder Sekundärer Massenionenspektroskopie (SIMS) erstellt, die eine Tiefenauflösung im Nanometer-Bereich ermöglichen, denen es jedoch an ausreichender lateraler Auflösung innerhalb der einzelnen Schichten mangelt. Auch Beugungsmethoden wie Röntgenspektroskopie und Elektronenmikroskopie ermöglichen zwar detaillierte strukturelle Informationen, jedoch sind aussagekräftige Ergebnisse nur für den Fall perfekter planarer Geometrien und Reaktionsabläufe möglich. Die bereits erwähnten strukturellen Defekte wie z.B. Korngrenzen können aufgrund ihrer hohen Diffusivität jedoch gerade in den Anfangsstadien einer Reaktion Abweichungen von einem planaren Reaktionsablauf bewirken. Damit können komplexe dreidimensionale Reaktionsmuster entstehen, die mit oben erwähnten Methoden nicht zu erfassen sind und deshalb zu schwer interpretierbaren Ergebnissen führen [SCHMITZ01].

In den letzten Jahren war man besonders bemüht, die Entwicklung dreidimensionaler Analysemethoden voranzutreiben. Ein Ergebnis dieser Bemühungen stellt die Tomographische Atomsonde (TAP) dar, die sich aus einer Ergänzung der (eindimensionalen) Atomsonde durch einen ortsauflösenden Detektor ergibt [CEREZO88]. Diese Methode ist durch die Möglichkeit einer dreidimensionalen chemischen Analyse auf Nanometerskala dafür prädestiniert, die Frühstadien einer Reaktion innerhalb eines defektreichen nanokristallinen Gefüges zu erfassen. Für eine Anwendung dieser Methode wurde in dieser Arbeit das Reaktionssystem Cu/Au ausgewählt, da es sowohl für eine Abbildung im Feldionenmikroskop als auch für eine Analyse in der Atomsonde gut geeignet ist. Gleichzeitig ist es für dieses System möglich, die Durchmischung durch das Einführen einer metallischen Diffusionsbarriere aus Co zu behindern und somit das Temperaturspektrum für die Untersuchungen zu erweitern.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in vier Kapitel. In Kapitel eins wird ein Überblick über die unterschiedlichen Diffusionsmechanismen gegeben, die aufgrund des nanokristallinen Gefüges der dünnen Schichten möglich sind. Des Weiteren wird die Verwendung der Diffusionsbarriere motiviert werden.

In Kapitel zwei werden die verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Tomographischen Atomsonde und den verwendeten Auswerteverfahren, da diese relativ neue Methode dem Leser noch nicht im Detail vertraut sein mag. Der anspruchsvollste Teil eines TAP-Experiments ist die Probenpräparation, die hier relativ kurz abgehandelt wird. Für weitere Details sei auf die Arbeiten von Jeske und Schleiweis [JESKE01, SCHLEIWEIS01] verwiesen.

In Kapitel drei sind die Ergebnisse der dreidimensionalen Atomsondenanalyse aufgeführt. Diese werden durch feldionenmikroskopische Untersuchungen ergänzt, da die Interpretierbarkeit der TAP-Ergebnisse oft durch den kleinen Querschnitt des Analysevolumens erschwert ist. Das System Cu/Au zeigt auch im Feldionenmikroskop (FIM) einen deutlichen chemischen Kontrast, wodurch die komplexe Struktur des Reaktionsgefüges über einen großen Bereich sichtbar wird und durch die zugrundeliegende Mikrostruktur erklärt werden kann.

Da TAP-Untersuchungen im Unterschied zu gängigen Methoden an Schichten durchgeführt werden, die auf stark gekrümmten, nadelförmigen Substraten deponiert wurden, wurden zusätzlich elektronmikroskopische Untersuchungen an gleichwertigen planaren Substraten durchgeführt. Damit wird es möglich, unterschiedliche Reaktionsabläufe zwischen gekrümmten und planaren Substraten auf unterschiedliche Mikrostrukturen zurückzuführen.

Die Ergebnisse der Versuchsreihen mit und ohne Diffusionsbarriere werden zunächst getrennt präsentiert, da sie in verschiedenen Temperaturbereichen gewonnen wurden. Dabei finden sich Vergleiche zwischen gekrümmten und planaren Substraten direkt in den Kapiteln des zugehörigen Auslagerungszustands.

Abschließend sind generelle Ergebnisse aufgeführt, die beiden Versuchsreihen entspringen sind. Dazu zählt z.B. die Variation der Anreicherung für unterschiedliche Korngrenztypen und deren Treffpunkte, sogenannten Triple Junctions (Verbindungsline dreier Korngrenzen), die hier erstmals in einer dreidimensionalen Analyse erfasst werden konnten.

In Kapitel vier findet sich ein Überblick über die gefundenen Reaktionsabläufe. Diese werden daraufhin in Abhängigkeit vom Ausgangsgefüge und den unterschiedlichen Diffusionsmechanismen diskutiert. Dabei finden Diffusionsmechanismen wie Korngrenzdifffusion, Diffusion entlang Triple Junctions, Legierung durch Korngrenzwanderung und Volumendiffusion Berücksichtigung.

# 1 Materialphysikalischer Hintergrund

## 1.1 Das System Cu/Au

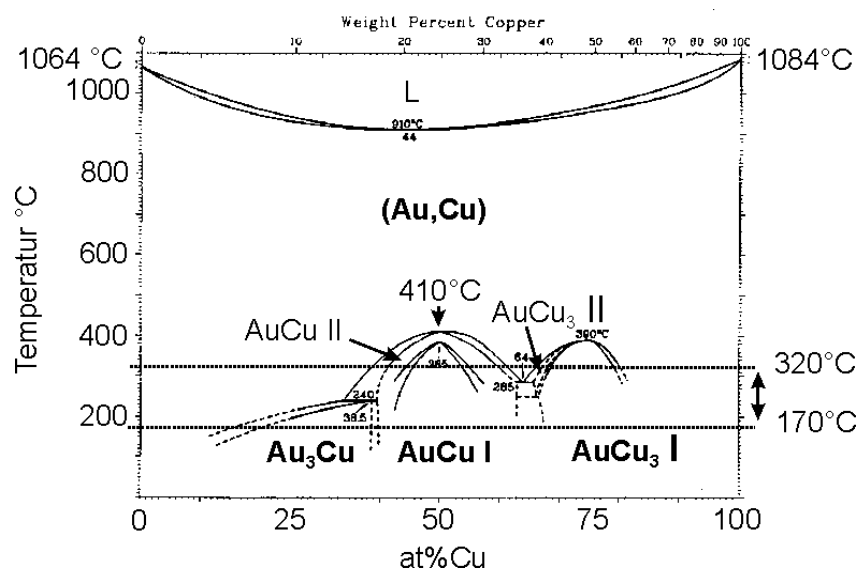


Abbildung 1.1: Phasendiagramm Cu/Au. In dieser Arbeit wurde in einem Temperaturbereich gearbeitet, wo die Bildung geordneter Phasen möglich ist [MASSALSKI90].

Zur Untersuchung der Interreaktion wurde in dieser Arbeit das System Cu/Au gewählt, da es für die Feldionenmikroskopie (FIM) wie auch die Tomographische Atomsondenanalyse (TAP) gleichermaßen geeignet ist. Zusätzlich kann für dieses System eine Diffusionsbarriere so gewählt werden, dass eine Untersuchung in FIM und TAP mit der eingefügten Barriere weiterhin möglich ist. Darauf wird im nächsten Kapitel eingegangen werden.

Wie das Phasendiagramm in Abbildung 1.1 zeigt, ist im System Cu/Au unterhalb von 410°C die Bildung von geordneten Phasen möglich. Oberhalb von 410°C bildet sich ein Mischkristall, der wie die reinen Phasen beider Elemente von kubischflächenzentrierter Struktur ist. Der Gitterparameter von Cu entspricht 0,361nm, der von Au 0,408nm

---

[PEARSON]. Daraus folgt eine große Gitterfehlpassung von 12%. Da die Ordnungsübergänge weit unterhalb des Schmelzpunktes liegen, ist der Energiebeitrag der Ordnung zur Mischungsenergie nicht allzu stark ausgeprägt. In dieser Arbeit wurde bei Temperaturen zwischen 170°C und 320°C gearbeitet, so dass die Bildung geordneter Phasen, die breite Existenzgebiete besitzen, möglich ist.  $\text{Au}_3\text{Cu}$  und  $\text{AuCu}_3$  I bilden  $L1_2$ -Strukturen aus, die Struktur von  $\text{AuCu}$  I entspricht  $L1_0$ .  $\text{AuCu}$  II und  $\text{AuCu}_3$  II entsprechen Überstrukturen der Phasen  $\text{AuCu}$  I und  $\text{AuCu}_3$  I [HAASEN94] und werden in dieser Arbeit nicht gesondert betrachtet, da chemische Variationen aufgrund der Ausbildung der Überstrukturen nicht stattfinden.

## 1.2 Co als Diffusionsbarriere

Untersuchungen der Frühstadien der Interdiffusion oder allgemein der Interdiffusion dünner Filme sind auf kleine Diffusionslängen beschränkt. Dementsprechend sind auch die möglichen Auslagerungsstufen auf niedrige Temperaturen eingeeengt. Wird nun zum Beispiel bei tiefen Temperaturen eine Reaktion beobachtet, die zur bevorzugten Ausbildung metastabiler Zustände wie z.B. einer amorphen Mischphase führt [JOHNSON92], kommt die Frage auf, über welchen Temperaturbereich eine solche Phase in Konkurrenz zu energetisch günstigeren Gleichgewichtsphasen stabilisiert werden kann. Den theoretischen Hintergrund betreffend ist dabei von Interesse, ob die Bildung von Gleichgewichtsphasen kinetisch unterdrückt ist und wieweit metastabile und Gleichgewichts-Phase energetisch miteinander konkurrieren können. Um solchen Fragen nachgehen zu können, bleibt dem Experimentator üblicherweise nur eine Erhöhung der Auslagerungstemperatur übrig. Dadurch werden jedoch schnell Diffusionslängen erreicht, die eine vollständige Durchmischung des Schichtpakets bewirken. Zudem wird eine Veränderung der Auslagerungstemperatur nicht nur die kinetischen Bedingungen des Systems beeinflussen, sondern gleichzeitig auch die energetischen Verhältnisse (freie Energie-Kurven) verändern.

Um Untersuchungen bei höherer Auslagerungstemperatur zu ermöglichen ist es notwendig, gleichzeitig die Kinetik des Systems soweit zu hemmen, dass die Diffusionslängen unterhalb der Schichtdicken bleiben. Dies wird möglich durch Einführen einer Diffusionsbarriere. Über die Dicke  $l_{Co}$  der Barriere (Abbildung 1.2) ist es dann prinzipiell möglich, die Kinetik des Systems zu regulieren und dabei die Auslagerungstemperatur und damit die energetischen Bedingungen unverändert zu lassen.

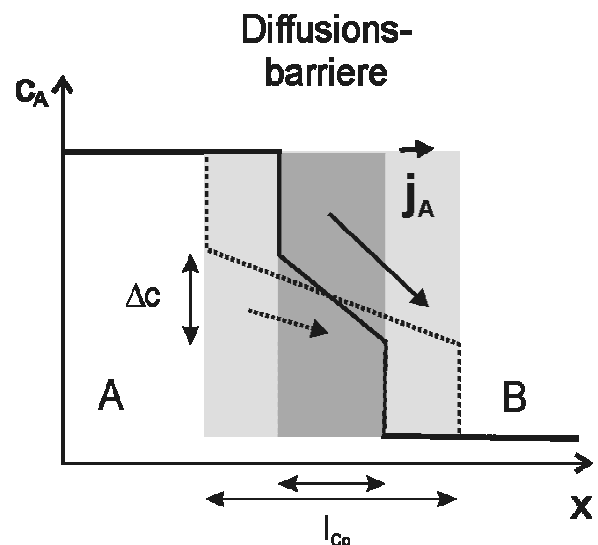


Abbildung 1.2: Regulierung des atomaren Transports durch Einfügen einer Diffusionsbarriere mit variabler Dicke.

Im Falle des zu untersuchenden Systems Cu/Au sind folgende Anforderungen an eine mögliche Diffusionsbarriere zu stellen:

- (1) Sie sollte metallisch sein, um eine Untersuchung mit der Atomsonde zu ermöglichen.
- (2) Sie sollte einen höheren Schmelzpunkt als Cu und Au besitzen und mit beiden Komponenten zu weniger als 1at% mischen, um den Transport effektiv zu behindern und die Formstabilität der Barriere während der Auslagerung zu gewährleisten.

Diese Bedingungen sind für Co erfüllt, dessen Schmelzpunkt bei  $T_m=1495^\circ\text{C}$  liegt und dessen Randlöslichkeiten für Cu und Au bei den hier verwendeten Temperaturen  $\leq 320^\circ\text{C}$  vernachlässigbar ( $\ll 1\text{at}\%$ ) sind [MASSALSKI90].

Der Fluss durch eine solche Barriere ist nach dem 1. Fickschen Gesetz definiert über

$$j_A = D_A \cdot \frac{\Delta c}{l_{Co}} \quad (\text{s. Abbildung 1.2}) \quad (1.1)$$

Dieser Fluß ist also neben den Diffusionskoeffizienten über  $\Delta c$  auch von den Randlöslichkeiten der zu transportierenden Elemente (Cu, Au) in der Co-Barriere abhängig.

Da wegen des hohen präparativen Aufwands für die spitzenförmige Schichtpakete nur zwei Versuchsreihen möglich waren, musste man sich hier auf eine konstante Schichtdicke der Barriere beschränken. Hier wird ausgenutzt, dass die Barriere die vollständige Durchmischung des Systems verhindert und deswegen lokale Reaktionen in den Korngrenzen auch zu höheren Temperaturen beobachtet werden können.

Es ist möglich, den Diffusionskoeffizienten für den Transport durch die Barriere über die Menge  $M$  des transportierten Materials zu ermitteln. Die Au-Menge  $M_{Au}$ , die durch die Barriere diffundiert und sich zu einer Konzentration  $c_{Au}$  in einem Korn der Cu-Schicht mit der Dicke  $l_{Cu}$  ansammelt, ergibt sich aus:

$$c_{Au} = \frac{M_{Au}}{A_{Cu} \cdot l_{Cu}} \quad (1.2)$$

$$\Leftrightarrow M_{Au} = c_{Au} \cdot A_{Cu} \cdot l_{Cu} = c_{Au} \cdot d_{Cu}^2 \cdot l_{Cu} \quad (1.3)$$

mit  $A_{Cu}=d_{Cu}^2$  der quadratisch angenommenen Querschnittsfläche eines Cu-Korns (siehe Abbildung 1.3).

$M_{Au}$  kann ebenso mit Hilfe von Gleichung 1.1 berechnet werden:

$$M_{Au} = j_{Au} \cdot A_{Co} \cdot t = D_{Au}^{Co-KG} \cdot \frac{\Delta c}{l_{Co}} \cdot A_{Co} \cdot t \quad (1.4)$$

mit  $t$ : Auslagerungsdauer

Geht man davon aus, dass der Transport in ein Cu-Korn durch genau eine Co-Korngrenze geschieht, kann  $A_{Co} = \delta \cdot d_{Cu}$  angenommen werden. Durch Gleichsetzen von (1.3) und (1.4) ergibt sich dann:

$$c_{Au} \cdot A_{Cu} \cdot l_{Cu} = D_{Au}^{Co-KG} \cdot \frac{\Delta c}{l_{Co}} \cdot A_{Co} \cdot t \quad (1.5)$$

$$\leftrightarrow D_{Au}^{Co-KG} = \frac{c_{Au} \cdot A_{Cu} \cdot l_{Cu} \cdot l_{Co}}{\Delta c \cdot A_{Co} \cdot t} = \frac{c_{Au} \cdot d_{Cu} \cdot l_{Cu} \cdot l_{Co}}{\Delta c \cdot \delta \cdot t} \quad (1.6)$$

Damit kann der Diffusionskoeffizient ohne die detaillierte Kenntnis von Konzentrationsverläufen abgeschätzt werden.

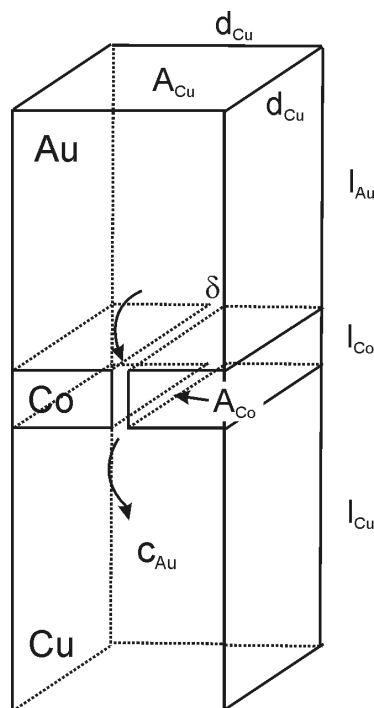


Abbildung 1.3: Skizze zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten für den Transport durch eine Korngrenze der Co-Barriere.



### 1.3 Diffusion in dünnen Schichten

Da Auslagerungen an dünnen Schichten bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, muss man davon ausgehen, dass der Transport nicht nur über Volumendiffusion erfolgt. Zu niedrigen Temperaturen können Diffusionsprozesse dominieren, die durch eine geringe Aktivierungsenergie gekennzeichnet sind. So ist die Aktivierungsenergie für Korngrenzdifusion typischerweise nur halb so groß wie die für Volumendiffusion. Für die Diffusion entlang der Treffpunkte von Korngrenzen, sogenannten Triple Junctions, können sogar noch geringere Werte erwartet werden. Die Bezeichnung *Triple Junctions* rührt daher, dass in einem kräftefreien Gleichgewichtszustand nur Treffpunkte von *drei* Korngrenzen zu erwarten sind. Wieweit der Beitrag solcher schnellen Diffusionspfade zum atomaren Transport reicht, ist ebenfalls durch ihren Volumenanteil im Festkörper festgelegt. Aufgrund ihrer linienhaften Geometrie ist der Einfluss von Triple Junctions nur zu äußerst kleinen Korngrößen  $<10\text{nm}$  als ausgeprägt zu erwarten, wohingegen der Einfluss von Korngrenzdifusion sich auch noch bei Korngrößen von  $100\text{nm}$  bemerkbar macht.

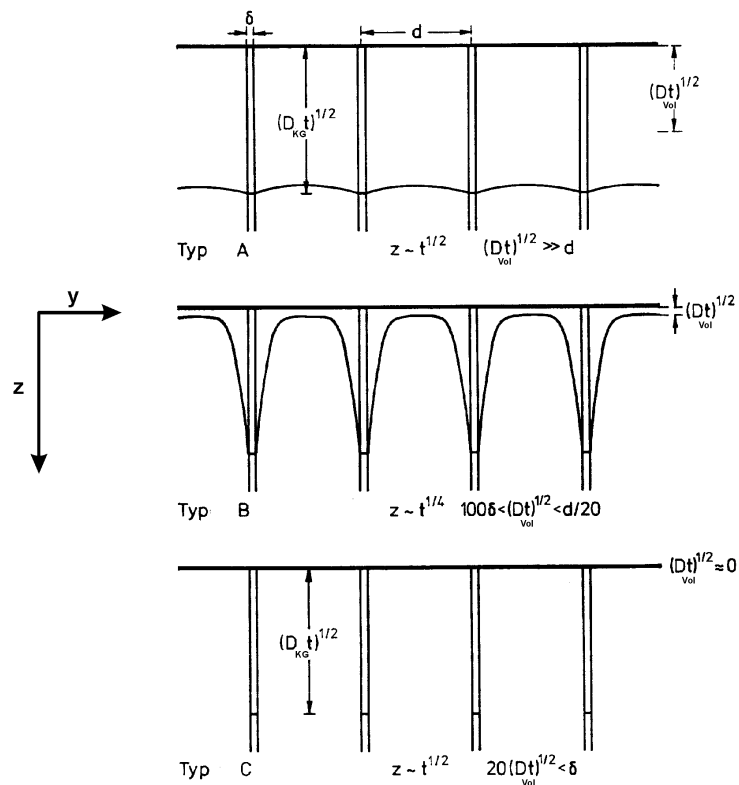


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung von Typ-A, -B und -C Diffusionskinetik in einem Polykristall, der äquidistante Korngrenzen enthält. Die Skizze zur Typ-A Kinetik gibt die Bedingung  $(D_{Vol}t)^{1/2} \gg d$  wegen des beschränkten Platzes nicht maßstäblich wieder [KAUR89].

### 1.3.1 Korngrenzdifffusion

Es ist nur selten möglich, Korngrenzdifffusion von der Volumendifffusion zu entkoppeln, die aufgrund einer Umlösung des in der Korngrenze angereicherten Materials in benachbarte Körner den Transport innerhalb der Korngrenze beeinflusst. Das Ausmaß dieser Umlösung hängt in erster Linie vom Verhältnis der Größen  $D_{KG}$  und  $D_{Vol}$  (=Diffusionskoeffizienten in Korngrenze und Volumen) zueinander und zur Geometrie des Gefüges (gegeben durch Korngrenzbreite  $\delta$ , Korngröße  $d$ , Filmdicke etc.) ab, wobei diese Verhältnisse stark von Auslagerungstemperatur und -zeit beeinflusst werden.

Für den Fall von vernachlässigbarer Umlösung in benachbarte Körner, kann die Korngrenze als unabhängig vom Kristall betrachtet werden. Demnach wird für Korngrenzdifffusion die gleiche Lösung wie für die Diffusion in einem homogenen Medium gültig sein (Typ-C Kinetik Abbildung 1.4). Tritt eine ausgedehnte Umlösung aus der Korngrenze ins Korn auf, entzieht sich das Problem jedoch einer einfachen Betrachtungsweise, wenn bei unzureichendem Abstand der Korngrenzen (kleine Korngrößen) ein Überlappen der Umlösungsbereiche auftritt. Nur wenn dieses Überlappen so stark ausgeprägt ist, dass wie in Abbildung 1.4 angedeutet ein (lateral) homogen durchmischtes Gefüge entsteht, kann der atomare Transport makroskopisch wie ein homogenes System mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_{eff} = gD_{KG} + (1-g)D_{Vol} \quad (1.7)$$

beschrieben werden (Typ-A Kinetik Abbildung 1.4). Der Faktor  $g$  bezeichnet dabei den Bruchteil atomarer Plätze in der Korngrenze im Vergleich zu denen im Volumen und ist gegeben durch den Volumenanteil der Korngrenzen im Polykristall.

Einfache Lösungen für Fälle zwischen diesen Extremen können nur gefunden werden, wenn aufgrund eines ausreichenden Abstandes der Korngrenzen ein Überlappen der Umlösungsbereiche vernachlässigt werden kann. In einem solchen Fall reicht es aus, nur die Kopplung zwischen Korngrenze und den benachbarten Körnern zu berücksichtigen. Man spricht dabei von einer isolierten Korngrenze. Eine Gesamtheit von Korngrenzen wird dann einfach durch eine Mehrzahl von voneinander unabhängigen Korngrenzen beschrieben (Typ-B Kinetik Abbildung 1.4). Für exakte Lösungen der jeweiligen Problemstellungen sei auf [KAUR89] verwiesen.

Fischer entwickelte für den Fall einer isolierten Korngrenze eine bekannte Näherungslösung unter der Einschränkung, dass Volumendiffusion nur in y-Richtung stattfindet, und nicht in z-Richtung z.B. über die Phasengrenzfläche [KAUR89]. Dementsprechend reduzieren sich die Fick'schen Gesetze auf

$$\frac{\partial c_{KG}}{\partial t} = -\frac{\partial j_z}{\partial z} - \frac{2}{\delta} j_y = D_{KG} \frac{\partial^2 c_{KG}}{\partial z^2} + \frac{2D_{Vol}}{\delta} \left( \frac{\partial c_{Vol}}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial c_{Vol}}{\partial t} = D_{Vol} \frac{\partial^2 c_{Vol}}{\partial y^2} \quad (1.9)$$

mit den Randbedingungen  $c_{KG}(z=0)=c_0$ ,  $c_{Vol}(y=0)=c_{KG}$ .

Unter der Bedingung, dass die Konzentration in der Korngrenze schnell ein quasi-stationäres Profil mit  $\partial c_{KG}/\partial t \approx 0$  erreicht, vereinfacht sich (1.8) zu

$$0 = D_{KG} \frac{\partial^2 c_{KG}}{\partial z^2} + \frac{2D_{Vol}}{\delta} \frac{\partial c_{Vol}}{\partial y}. \quad (1.10)$$

Die Differentialgleichungen 1.8 und 1.9 werden durch folgende Lösung erfüllt:

$$c(y, z, t) = c_0 \cdot \exp\left(-\frac{(4D_{Vol}/\pi t)^{1/4}}{(D_{KG}\delta)^{1/2}} \cdot z\right) \cdot \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{y}{2(D_{Vol}t)^{1/2}}\right)\right] \quad (1.11)$$

y: Richtung senkrecht zur Korngrenze

z: Richtung in die Tiefe, hier: entlang Korngrenze

$c_0$ : Konzentration der Quelle

Gleichung 1.11 kann nun zur Bestimmung der Korngrenzdifusivität in den TAP-Analysen herangezogen werden. Bei der Auswertung der Daten besteht die Möglichkeit, den Konzentrationsverlauf *innerhalb* der Korngrenze  $c_{KG} = c(y=0, z, t)$  zu ermitteln. Dieser ergibt sich rechnerisch aus Gleichung 1.11 zu

$$c_{KG}(z, t) = c_0 \cdot \exp\left(-\frac{(4D_{Vol}/\pi t)^{1/4}}{(D_{KG}\delta)^{1/2}} \cdot z\right) \quad (1.12)$$

Durch einfaches Umformen von (1.12) wird offensichtlich, dass sich in einer Auftragung  $\ln(c_{KG}/c_0)$  über z ein linearer Konzentrationsverlauf ergeben muss, über dessen Steigung das Produkt  $D_{KG}\delta$  ermittelt werden kann.

Aus Gleichung 1.12 folgt:

$$\ln(c_{KG} / c_0) = - \frac{(4D_{Vol} / \pi t)^{1/4}}{(D_{KG} \delta)^{1/2}} \cdot z \quad (1.13)$$

$$\rightarrow D_{KG} \delta = \frac{(4D_{Vol} / \pi t)^{1/2}}{\left( \frac{d \ln(c_{KG} / c_0)}{dz} \right)^2} \quad (1.14)$$

An dieser Stelle muß erwähnt werden, dass eine solche Auswertung die Kenntnis der Volumendiffusionskoeffizienten  $D_{Vol}$  voraussetzt. Im Falle des Systems Cu/Au können diese Werte der Literatur entnommen werden.

Mit der dreidimensionalen Atomsonde ist es erstmals möglich, obigen Konzentrationsverlauf direkt in der Korngrenze zu bestimmen. In üblichen Experimenten findet aufgrund der geringeren Auflösung immer eine Mittelung über die Korngrenze und das Volumen statt.

### 1.3.2 Nanokristalline Materialien - Diffusion entlang Triple Junctions

Als nanokristalline Materialien (n-Materialien) werden heutzutage Festkörper bezeichnet, die eine so hohe Defektdichte besitzen, dass die Anzahl der Atome, die sich in den Kerngebieten dieser Defekte befinden, mit denen auf regulären Gitterplätzen vergleichbar ist ( $\geq 10\%$ ) [BIRNINGER94]. Abhängig von den Defekttypen (Korngrenzen, Phasengrenzflächen, Versetzungen, innere Oberflächen...) können unterschiedliche Typen von n-Materialien erzeugt werden. Für den Fall von Polykristallen sind dazu Korngrößen von etwa kleiner 7nm erforderlich Abbildung 1.5.

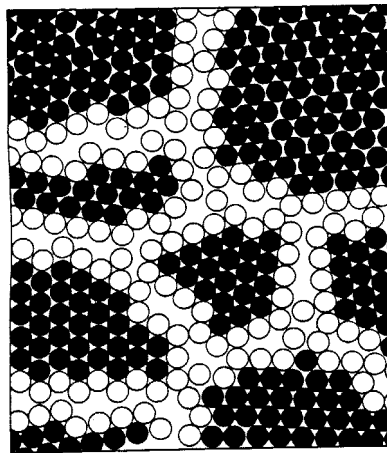


Abbildung 1.5: N-Material aus Körnern unterschiedlicher Orientierung bestehend. Atome, die die Korngrenzen aufbauen, sind durch weiße Kreise dargestellt.

Die hohe Defektdichte von n-Materialien beschränkt sich jedoch nicht nur auf eine hohe Dichte von Korngrenzen (typischerweise  $10^{19}/\text{cm}^3$ ). Betrachtet man Abbildung 1.6, in der das Gefüge einer wabenförmigen Anordnung 6nm großer Körner dargestellt ist, erkennt man, dass auch die Dichte der Treffpunkte von Korngrenzen („Triple Junctions“) eine signifikante Größe erreicht. Solche Triple Junctions stehen in Verdacht, als hochdiffusive Pfade, die die Korngrenzen noch an Transportgeschwindigkeit übertreffen, für einige besondere Eigenschaften der n-Materialien verantwortlich zu sein [BIRNINGER94]. Damit könnten z.B. überraschend große Werte für die Selbstdiffusion von Cu in n-Cu, die die der Korngrenzdifffusion um 2 bis 4 Größenordnungen übertreffen (Tabelle 1.1 oben), erklärt werden [BIRNINGER88].

Tabelle 1.1: Diffusionsdaten im Vergleich. Der obere Teil der Tabelle bezieht sich auf Selbstdiffusion in n-Cu, in Cu-Korngrenzen und für Cu-Volumendiffusion [BIRINGER88]. Der untere Teil gibt Ergebnisse von Zn-Diffusion in einem aus drei Korngrenzen bestehenden Gefüge, die sich in einer Triple Junction (TJ) treffen, wieder[BOKSTEIN01].

Temperatur [°C]			
Cu in Cu [BIRINGER88]	<b>Nanokristallines Cu</b> [m <sup>2</sup> /sec]	<b>KG-Diffusion</b> [m <sup>2</sup> /sec]	<b>Volumendiffusion</b> [m <sup>2</sup> /sec]
20	$2,6 \cdot 10^{-20}$	$4,8 \cdot 10^{-24}$	$4 \cdot 10^{-40}$
70	$2 \cdot 10^{-18}$	$6,2 \cdot 10^{-21}$	$2 \cdot 10^{-34}$
120	$1,7 \cdot 10^{-17}$	$2,2 \cdot 10^{-19}$	$2 \cdot 10^{-31}$
Zn in Al [BOKSTEIN01]	<b>TJ-Diffusion</b> [m <sup>2</sup> /sec]	<b>KG-Diffusion</b> [m <sup>2</sup> /sec]	<b>Volumendiffusion</b> [m <sup>2</sup> /sec]
280	$1 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-16}$

Direkte experimentelle Nachweise für einen erhöhten Diffusionskoeffizienten sind aufgrund des hohen präparativen und methodischen Anspruchs äußerst selten. Dem Autor sind zwei Fälle bekannt [RABUKHIN86, BOKSTEIN01], in denen die erhöhte Diffusion von Zn und Cu entlang Al-Triple Junctions sichtbar gemacht werden konnte. In letzterem Fall konnte sogar der Konzentrationsverlauf entlang der Korngrenzen und durch eine Tiefenprofilierungsmethode auch der in die Tiefe der Triple Junction bestimmt werden. Damit konnten erstmals die relevanten Diffusionskoeffizienten im direkten Vergleich erhalten werden (Tabelle 1.1, unten).

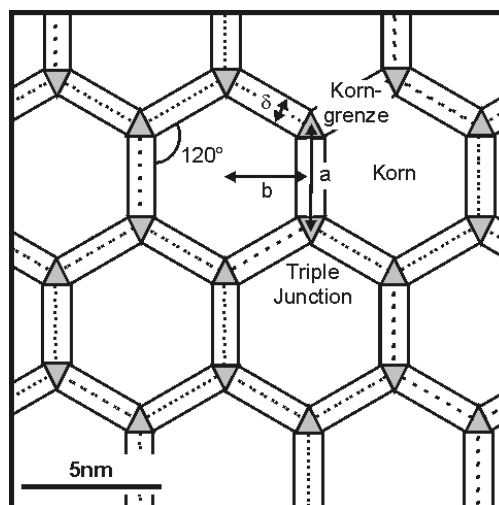


Abbildung 1.6: Aufbau eines Gefüges aus sechseckigen Körnern mit einer Korngröße  $2b=6\text{nm}$  und einer Kornrenzweite  $\delta=1\text{nm}$ . Triple Junctions sind als graue Flächen markiert.

Bokstein et al. benutzten zur Auswertung ein von Klinger et al. [KLINGER97] entwickeltes Modell für den gekoppelten atomaren Transport in Triple Junctions, anliegenden Korngrenzen und benachbarten Körnern. Dieses Modell geht von ähnlichen vereinfachenden Annahmen aus, wie sie bei der Entwicklung von Fischers Lösung in Kapitel 1.3.1 gemacht wurden (siehe Abbildung 1.7). Dabei wird der Diffusion innerhalb der Korngrenze noch die Diffusion entlang der Triple Junction vorgeschaltet. Dies führt zu folgenden Differentialgleichungen:

$$0 = D_{TJ} \frac{\partial^2 c_{TJ}}{\partial z^2} + \frac{3\delta D_{KG}}{s} \left( \frac{\partial c_{KG}}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (1.15)$$

$$0 = D_{KG} \frac{\partial^2 c_{KG}}{\partial y^2} + \frac{2D_{Vol}}{\delta} \left( \frac{\partial c_{Vol}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (1.16)$$

$$\frac{\partial c_{Vol}}{\partial t} = D_{Vol} \frac{\partial^2 c_{Vol}}{\partial x^2} \quad (1.17)$$

mit  $s \approx \delta^2$  die Querschnittsfläche der Triple Junction und den Randbedingungen  $c_{TJ}(z=0)=c_0$ ,  $c_{KG}(y=0)=c_{TJ}$ ,  $c_{Vol}(x=0)=c_{KG}$ . Für eine detaillierte Herleitung sei auf [KLINGER97] verwiesen. Leider sind dort keine analytischen Lösungen für die Konzentrationsverläufe festgehalten, obwohl deren Konstruktion gut möglich ist.

Eine Lösung für die Gleichungen 1.15 - 1.17 kann wie folgt angegeben werden:

$$c(x, y, z, t) = c_0 \cdot \exp\left(-\frac{3^{1/2} (D_{KG} \delta)^{1/4} (4D_{Vol} / \pi t)^{1/8}}{(D_{TJ} s)^{1/2}} \cdot z\right) \cdot \exp\left(-\frac{(4D_{Vol} / \pi t)^{1/4}}{(D_{KG} \delta)^{1/2}} \cdot y\right) \cdot \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2(D_{Vol} t)^{1/2}}\right)\right] \quad (1.18)$$

Der untere Teil der Lösung entspricht (bis auf einen Vorfaktor) der Lösung von Fischer für den Fall einer isolierten Korngrenze, siehe Gleichung 1.11. Der obere Teil kommt dem Konzentrationsverlauf entlang der Triple Junction gleich, der sich aus  $c_{TJ} = c(x=0, y=0, z, t)$  ergibt:

$$c_{TJ}(z, t) = c_0 \cdot \exp\left(-\frac{3^{1/2} (D_{KG} \delta)^{1/4} (4D_{Vol} / \pi t)^{1/8}}{(D_{TJ} s)^{1/2}} \cdot z\right) \quad (1.19)$$

Aus Gleichung (1.19) kann  $D_{TJS}$ , analog zur Herleitung von  $D_{KG}\delta$  in den Gleichungen 1.12- 1.14, ermittelt werden:

$$D_{TJS} = \frac{3(D_{KG}\delta)^{1/2} \cdot (4D_{Vol}/\pi t)^{1/4}}{\left(\frac{d \ln(c_{TJ}/c_0)}{dz}\right)^2}. \quad (1.20)$$

Mit dieser Gleichung ist nun durch Messung des Konzentrationsverlaufs innerhalb der Triple Junction die Bestimmung von  $D_{TJS}$  möglich. Dieselbe Formel wurde ebenfalls von Bokstein et al. zur Auswertung benutzt [BOKSTEIN01].

Durch Messung des Konzentrationsverlaufs  $c_{KG} = c(x=0, y, z=\text{const.}, t)$  in den Korngrenzen senkrecht zur Triple Junction (y-Richtung) kann in dem Modell von Klinger et al. die Größe  $D_{KG}\delta$  ermittelt werden. Das Ergebnis entspricht Gleichung 1.14, wobei die Quellkonzentration  $c_0$  durch die Konzentration  $c_{TJ}(z,t)$  ersetzt werden muss:

$$D_{KG}\delta = \frac{(4D_{Vol}/\pi t)^{1/2}}{\left(\frac{d \ln(c_{KG}/c_{TJ})}{dy}\right)^2} \quad (1.21)$$

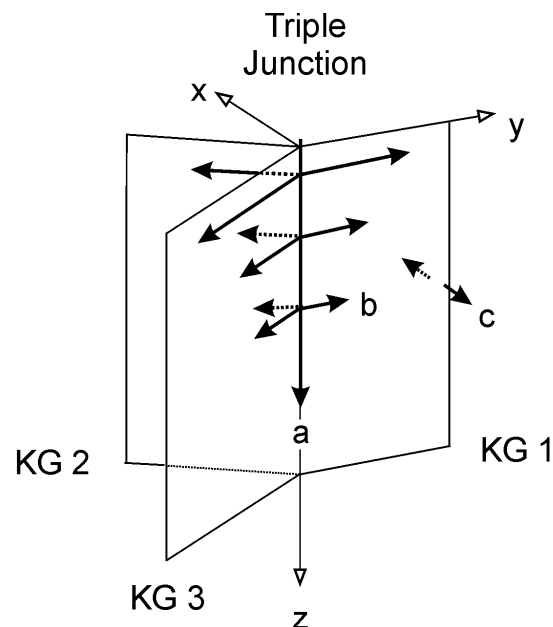


Abbildung 1.7: Modellvorstellung für den atomaren Transport (dicke Pfeile) über eine Triple Junction: (a) Zuerst erfolgt Diffusion entlang des Kerns der Triple Junction, (b) anschließend entlang der 3 Korngrenzen und (c) aus diesen in benachbarte Körner hinein. Für den Fall von KG 1 soll Korngrenzendiffusion nur in y-Richtung geschehen, Volumendiffusion wird nur in x-Richtung angenommen.



## 1.4 Diffusionsinduzierte Korngrenzwanderung (DIGM)

Durch die Anreicherung einer Korngrenze mit Fremdatomen kann eine Legierungsbildung außerhalb der Korngrenze über einen Prozess stattfinden, der nicht durch Volumendiffusion bestimmt ist. Die Anreicherung kann eine Wanderung der Korngrenze induzieren, wobei die wandernde Korngrenze Fremdatome im Korn zurücklässt (Diffusion induced grain boundary migration – DIGM). Dadurch entsteht eine legierte Zone im Korn, die in Bewegungsrichtung der Korngrenze wächst (Abbildung 1.8 (b)). Da der Antransport von Fremdatomen über die Korngrenze geschieht, ist dieser Prozess sogar bei niedrigen Temperaturen möglich, bei denen Volumendiffusion nicht auf größeren Skalen stattfinden kann.

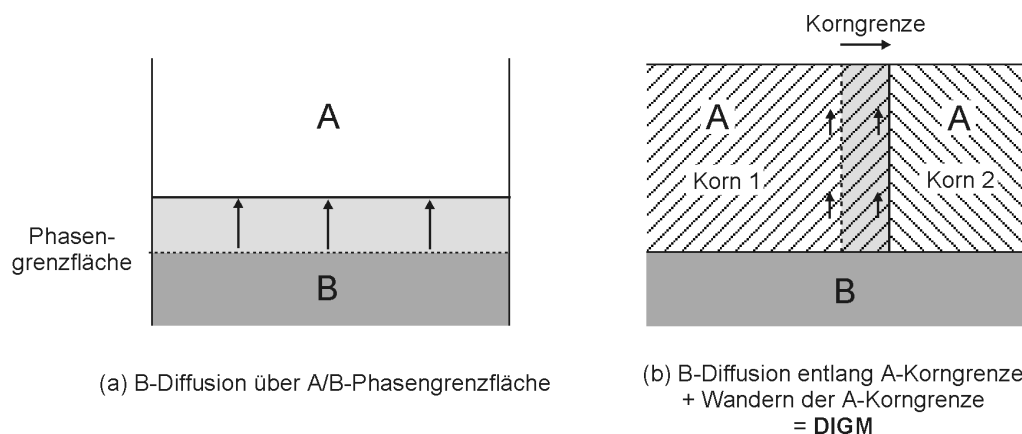


Abbildung 1.8: Möglichkeiten ausgedehnter Interdiffusion in dünnen Schichten. Die Pfeile kennzeichnen den atomaren Transport von B-Atomen. (a) Durchmischung aufgrund von Volumendiffusion über die Phasengrenzfläche hinweg. (b) Korngrenzdiffusion kann eine Korngrenzwanderung induzieren, die legierte Bereiche zurücklässt (DIGM).

Obwohl schon eine große Anzahl an Untersuchungen zum DIGM-Prozess existiert, sind die treibenden Kräfte für diesen Prozess noch nicht vollständig erfasst worden.

Es ist anzunehmen, dass aufgrund des Konzentrationsunterschieds der Gebiete vor und hinter der wandernden Korngrenze ein Teil der treibenden Kraft chemischer Natur ist [HILLERT78]. Dieser Anteil kann jedoch erheblich reduziert sein, wenn die Wanderungsgeschwindigkeit so gering ist, dass eine Umlösung der Anreicherung ins Volumen erfolgen kann. Gleichzeitig auftretende elastische Spannungen, bedingt durch einen konzentrationsabhängigen

Gitterparameter (atomarer Größenunterschied), können eine solche Umlösung verhindern und somit die treibende Kraft für einen DIGM-Prozess sicherstellen [HILLERT83].

In einem Experiment von Rhee und Yoon konnte dies direkt nachgewiesen werden: Dort wurden die elastischen Spannungen durch entsprechendes Zulegieren kontinuierlich von negativen zu positiven Werten variiert. DIGM-Wanderungslängen wuchsen mit dem Betrag der Spannung, wobei für nicht vorhandene Spannungen kein DIGM-Prozess gefunden werden konnte [RHEE89,YOON89]. Dass die elastischen Spannungen alleine jedoch nicht für die treibende Kraft verantwortlich sind, zeigen Experimente an Systemen wie z.B. Ag/Au, an denen DIGM beobachtet wurde, obwohl solche Spannungen dort aufgrund einer vernachlässigbaren Gitterfehlpassung nicht zu erwarten sind [PAN81, MA92].

Nach der Meinung von Kajihara und Gust ist die Umlösungszone, festgelegt durch  $D/v$  ( $D$ : Volumendiffusionskoeffizient,  $v$ : Wanderungsgeschwindigkeit der Korngrenze), in der Regel nur etwa 1nm groß. Damit wird zwar ein Teil der chemisch bedingten treibenden Kraft reduziert, jedoch bleibt davon genug übrig, um den DIGM-Prozess weiter voran zu treiben. Dementsprechend versuchen neuere Ansätze, den Einfluss von chemischen treibenden Kräften und elastischen Spannungen gleichzeitig zu berücksichtigen [KAJIHARA98, RABKIN98].

## 2 Experimentelle Methoden

Um Anfangsstadien der Interaktion dünner Schichten sichtbar zu machen, müssen Konzentrationsschwankungen auf nm-Skala aufgelöst werden. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit hochauflösende Methoden wie die Feldionenmikroskopie (FIM, [MÜLLER51]), die Tomographische Atomsonde (TAP) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) angewandt. Da die Tomographische Atomsonde eine chemische Analyse in allen drei Raumrichtungen zulässt, konzentrieren sich die hier vorgestellten Untersuchungen auf diese Methode. Sie wird deshalb im Folgenden detailliert vorgestellt. Eine Beschreibung der Probenpräparation findet sich am Ende des Kapitels.

### 2.1 Feldionenmikroskop und Tomographische Atomsonde

Beide Methoden bedürfen einer aufwendigen Präparation, da die Proben zuerst in eine Nadelform gebracht werden müssen. Die Spitze einer solchen Probe muss einen Krümmungsradius von 100nm und weniger besitzen, um analysiert werden zu können. Das Anlegen einer positiven Hochspannung  $V$  von bis zu 15kV erzeugt aufgrund der kleinen Krümmungsradien  $R$  der Proben ein sehr hohes elektrisches Feld  $E$  von ca. 30 V/nm an der Spitzenoberfläche:

$$E = \frac{V}{\beta \cdot R}. \quad (2.1)$$

$\beta$ : Geometriefaktor  $\sim 5-7$  [MILLER96]

Die Probe wird auf eine Temperatur zwischen 20-100K in einem Vakuum von  $<10^{-7}$ Pa gekühlt. Ab einer gewissen Feldstärke wird das Feldverdampfen von Oberflächenatomen möglich, sofern diese die Probe im ionisierten Zustand verlassen können. Deshalb ist die Anwendbarkeit beider Methoden auf leitende Materialien wie Metalle beschränkt. Üblicherweise sind beide Methoden in einem Gerät realisiert und ein schneller Wechsel zwischen den Modi ist möglich (Abbildung 2.1). Für den Atomsondenbetrieb muss der für die

Feldionenmikroskopie verwendete Bildschirm weggeklappt werden, damit die feldverdampften Ionen vom TAP-Detektor aufgenommen werden können.

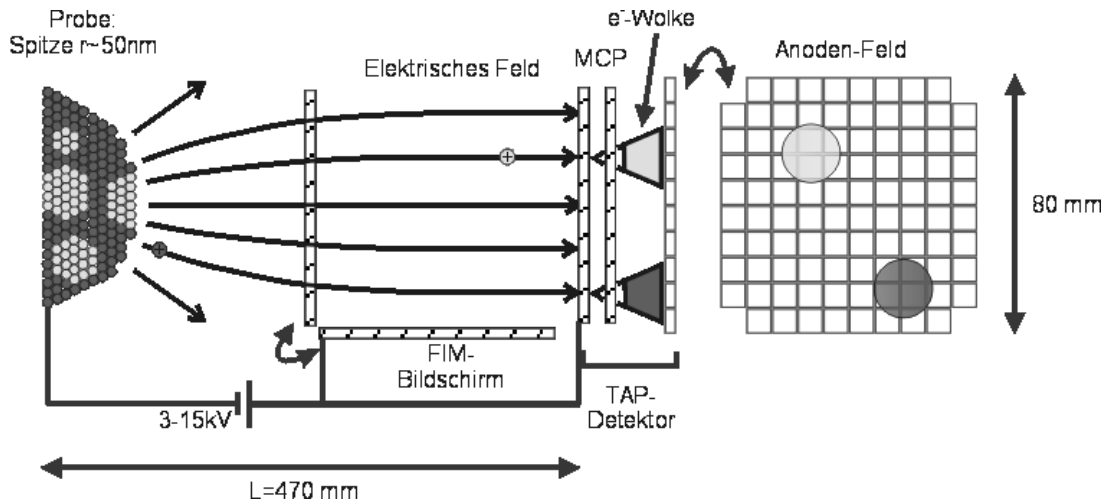


Abbildung 2.1: Prinzip von FIM und TAP. Der FIM-Bildschirm wird zur TAP-Analyse weggeklappt.

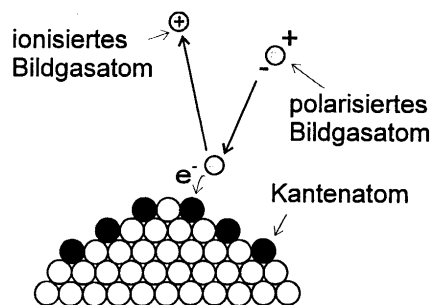


Abbildung 2.2: Ionisationsprozess bei der Abbildung im FIM-Modus.

### 2.1.1 Feldionenmikroskopie (FIM)

Im FIM-Modus arbeitet man unterhalb der Verdampfungsfeldstärke mit angelegter Gleichspannung. Zur Abbildung der Probenoberfläche wird ein Bildgas (z.B. H<sub>2</sub>, Ne, He) unter einem Druck von ca. 10<sup>-3</sup>Pa eingelassen.

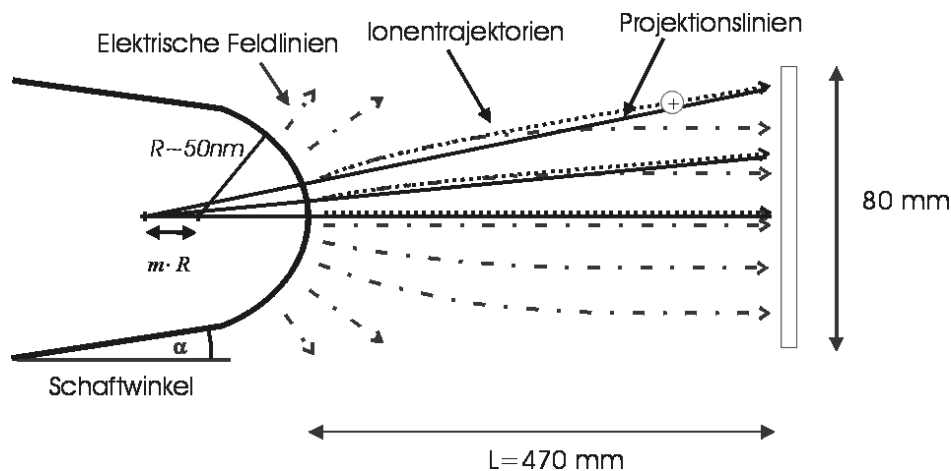


Abbildung 2.3: Beschreibung der Abbildung durch eine annähernd stereographische Projektion.

Durch das elektrische Feld werden die Atome des Bildgases polarisiert und zur Probenoberfläche hingezogen (Abbildung 2.2). In der Nähe der Oberfläche ist das Feld so groß, dass ein Elektron des Bildgasatoms über einen Tunnelprozess an die Probe abgegeben werden kann. Zurück bleibt ein positives Ion, das senkrecht zur Probenoberfläche entlang der Feldlinien abgestoßen wird und beim Auftreffen auf dem Bildschirm einen Lichtfleck erzeugt. Ein Bildgasion erreicht nach wenigen Nanometern seine Endgeschwindigkeit und wird nicht weiter durch das schwächer werdende elektrische Feld gestört (Abbildung 2.3). Aus diesem Grund ist die Projektion gut durch eine nahezu stereographische Projektion zu beschreiben, wobei sich die Vergrößerung  $M$  durch Anwendung des Strahlensatzes ergibt:

$$M = \frac{L}{(m+1) \cdot R} \quad (2.2)$$

$L$ : Abstand Probe – Bildschirm:  $\sim 4\text{ cm}$

$m$ : Kompressionsfaktor der Projektion

Durch Einsetzen typischer Werte sieht man, dass durch dieses einfache Abbildungsverfahren Vergrößerungen von  $10^6$  möglich werden. Dadurch können nanokristalline Gefüge und unter günstigen Bedingungen atomare Abstände aufgelöst werden.

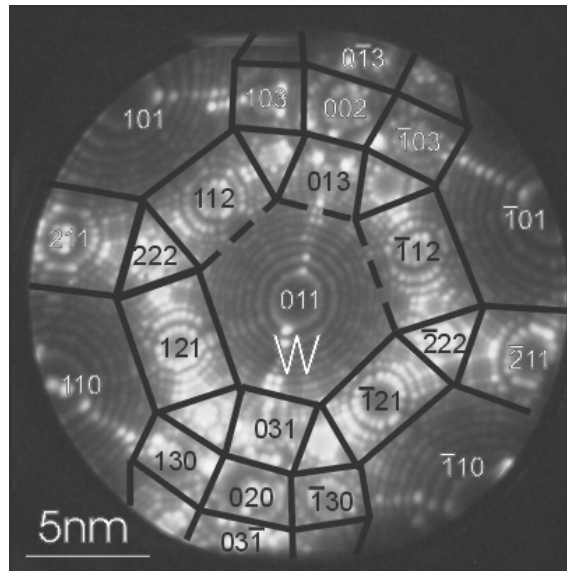


Abbildung 2.4: Polstruktur einer Wolfram-Oberfläche. Die Linien entsprechen Orten, an denen beim Filmwachstum eine Korngrenze erwartet werden kann.

Der Bildkontrast entsteht vor allem durch eine bevorzugte Ionisation des Bildgases an Orten hoher lokaler Krümmung wie Eck- oder Kantenplätzen (Abbildung 2.2). Da die gekrümmte Oberfläche geometrisch aus kreisförmigen Terrassen, niedrig indizierten kristallographischen Ebenen, aufgebaut wird, wird eine Ebenenschar durch konzentrische Ringe (den Terrassenrändern) abgebildet (Abbildung 2.4). Auf diese Weise können kristalline Strukturen im Feldionmikroskop sichtbar gemacht werden („Polstrukturen“).

## 2.1.2 Tomographische Atomsonde

Für den Atomsondenbetrieb wird kein Bildgas benötigt und der Mikroskopie-Bildschirm wird von der Probe weggeklappt. Im Atomsondenmodus überlagert man der oben beschriebenen Gleichspannung  $V_{DC}$  einen sehr kurzen Hochspannungspuls mit  $t_p < 10\text{ns}$ , der die Feldverdampfung einzelner Oberflächenatome ermöglicht. Es wird mit einer Frequenz von  $2000\text{Hz}$  gepulst, wobei die Pulshöhe so gewählt ist, dass im Mittel nur mit jedem 100. Puls ein Ion abgelöst wird. Mit jedem Puls wird eine Uhr gestartet, die durch ein Auftreffen eines Ions auf dem TAP-Detektor wieder gestoppt wird. Somit kann man die feldverdampften Ionen durch Flugzeitmassenspektroskopie identifizieren. Durch Kenntnis der Fluglänge  $L$  und des durchlaufenen Potentialunterschiedes  $V_{DC} + V_P$  kann aus der Flugzeit  $t$  die spezifische Masse  $m/q$  des Ions bestimmt werden:

$$\frac{m}{q} = 2 \cdot (V_{DC} + V_P) \cdot \left( \frac{t}{L} \right)^2 \quad (2.3)$$

Durch aufeinanderfolgendes Entfernen der Oberflächenatome erfolgt eine Analyse in die Tiefe der Probe hinein. Eine Tiefenskalierung in  $z$ -Richtung kann damit über die Anzahl  $N$  und das Volumen  $V_{at}$  der evaporierten Atome angegeben werden. Für ein einzelnes Atom ergibt sich aus den Gleichungen 2.1 und 2.2:

$$dz_0 = \frac{M^2}{S_D \cdot Q} \cdot V_{at} = K / V^2 \quad (2.4)$$

mit

$$K = \frac{L^2}{S_D \cdot Q} \cdot \frac{(E\beta)^2 V_{at}}{(m+1)^2} = \text{const.}$$

$V$ :  $V_{DC} + V_P$

$V_{at}$ : atomares Volumen

$S_D$ : Detektor Effizienz  $\sim 55\%$

$Q$ : Detektorfläche

Die Tiefenskalierung  $z = N \cdot dz_0 = z_0$  ist jedoch nur unter der Annahme richtig, dass die Oberfläche lokal eben ist (Abbildung 2.5 (1)). Bei einer über den Apex der Spitze ausgedehnten Analyse muss die Tiefenskalierung der Krümmung der Oberfläche entsprechend korrigiert werden. Da bei einer 3-dimensionalen Atomsondenmessung auf

einem bis zu  $15 \times 15 \text{ nm}^2$  großen Bereich der Oberfläche analysiert wird, ist eine solche Korrektur dabei unerlässlich.

Bei der Tomographischen Atomsonde ist es mit Hilfe eines positionssensitiven Detektors, der aus  $10 \times 10$  Anodenfeldern besteht, möglich, auch die ursprüngliche laterale Position eines Ions in der Probe zu messen. Dies stellt die wesentliche Erweiterung zum konventionellen ein-dimensionalen Atomsondenverfahren [MILLER89] dar. Dazu wird durch das auf den Detektor auftreffende Ion mithilfe einer Multichannelplate (MCP) eine Elektronenwolke erzeugt, die so groß ist, dass sie im Mittel 3 bis 9 Anoden des TAP-Detektors bedeckt. Aus der Verteilung der Ladung über die Anodenfelder kann der Schwerpunkt der Ladungswolke  $(x_a, y_a)$  auf dem Anodenfeld bestimmt werden. Der Ursprungsort des Ions in der Probe erschließt sich dann über die Vergrößerung  $M$  aus

$$\left(x = \frac{x_a}{M}, y = \frac{y_a}{M}, z\right) \quad (2.5)$$

wobei die Tiefe  $z$  nun mit Kenntnis von  $x$  und  $y$  unter Berücksichtigung der Oberflächenkrümmung ermittelt werden kann [BAS95].

Damit wird

$$z = z_0 + z' \text{ (siehe Abbildung 2.5 (2))}$$

mit

$$\begin{aligned} z' &= R \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{(x^2 + y^2)}{R^2}} \right) \\ &= R \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{(x_a^2 + y_a^2)}{M^2 R^2}} \right) \end{aligned}$$

Für die Näherung  $\frac{x^2 + y^2}{R^2 M^2} \ll 1$  gilt wird  $z'$  vereinfacht dargestellt durch:

$$z' \approx \frac{x_a^2 + y_a^2}{2RM^2}. \quad (2.6)$$



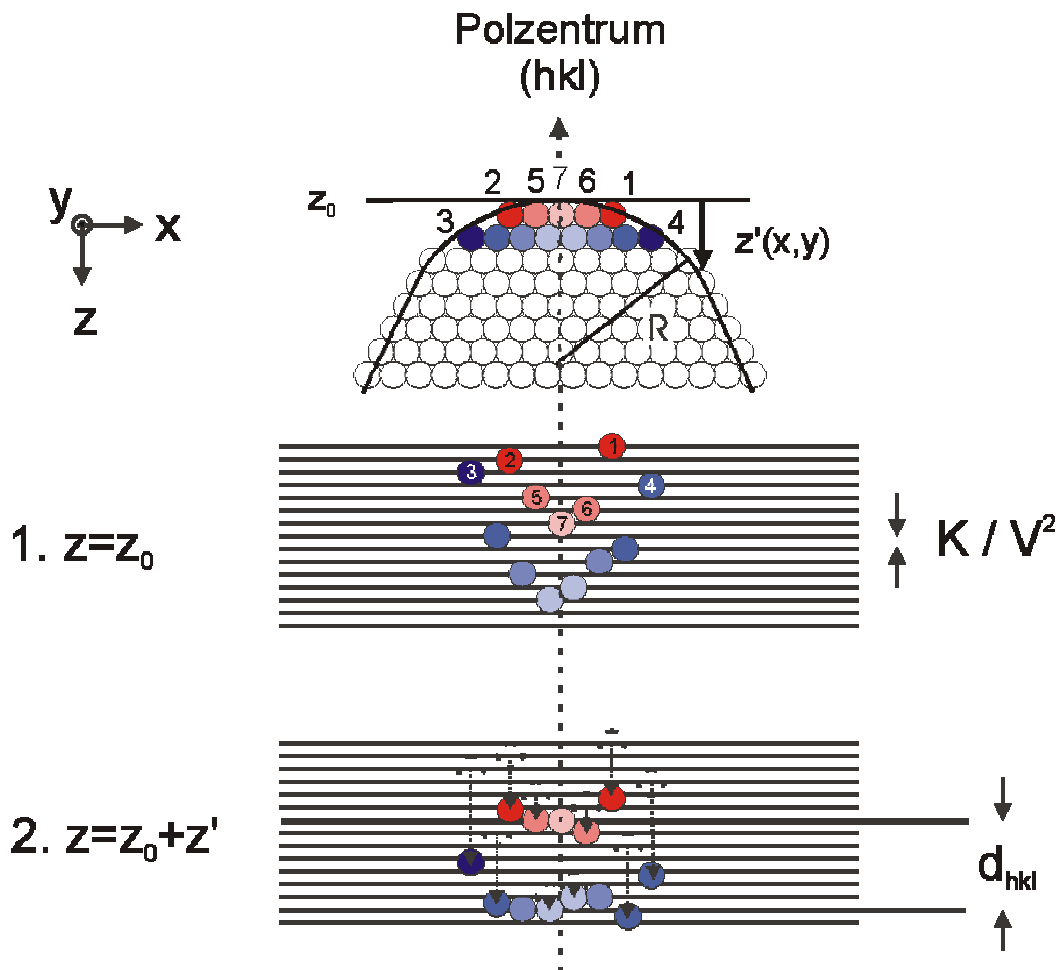


Abbildung 2.5: Tiefenskalierung für den Feldverdampfungs-Prozess. Die schrittweise Feldverdampfung der Kantenatome geschieht der Numerierung entsprechend. (1) Fortlaufende Tiefenskalierung um  $K/V^2$  mit jedem feldverdampften Atom (2) Tiefenskalierung unter Berücksichtigung der gekrümmten Oberfläche  $z'(x, y)$ , siehe oberstes Bild. Hiermit können atomare Ebenenabstände  $d_{hkl}$  aufgelöst werden.

Mit dieser Korrektur ist zum Beispiel die Rekonstruktion von Ebenenscharen in z-Richtung möglich, d.h. in der Tiefe ist unter günstigen Bedingungen eine atomar scharfe Analyse möglich. Lateral beschränkt sich die Auflösung auf etwa 0,5nm, bedingt durch eine ungenaue Rückprojektion der Atompositionen auf die Probenoberfläche. In der Rekonstruktion werden die Atompositionen dennoch als Kugeln und nicht als Ellipsoide dargestellt, um ein Überlappen zu vermeiden (Abbildung 2.6). Die Größe der Kugeln entspricht nicht den eigentlichen Atomgrößen.

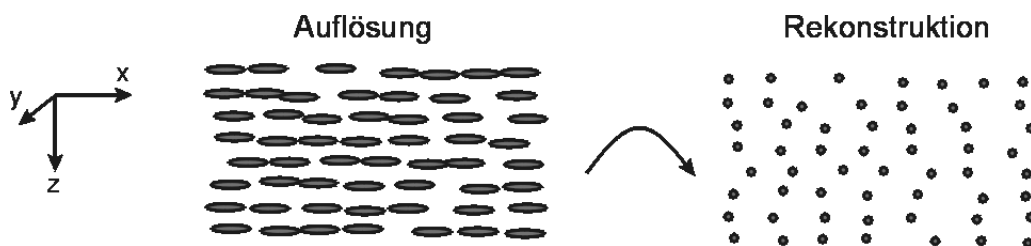


Abbildung 2.6: Atompositionen werden in der Rekonstruktion nicht der Auflösung entsprechend (links) dargestellt. Die lateralen atomaren Abstände sind hier vergrößert wiedergegeben.

## 2.2 Auswerteverfahren

### 2.2.1 Rekonstruktionsverfahren für Schichtpakete

Aus Gleichung 2.1 wird im Allgemeinen der Krümmungsradius  $R$  der Spitzenoberfläche in Abhängigkeit von eingestellter Spannung  $V$ , Feldverdampfungs-Feldstärke  $E$  und dem Geometriefaktor  $\beta$  bestimmt. Üblicherweise wird  $E\beta$  als konstant angenommen, was sich für Rekonstruktionen von auf kleiner Skala entmischten Systemen als zulässige Vereinfachung bestätigt hat. Im Falle dünner Schichten erstrecken sich Heterogenitäten jedoch über die ganze Schichtdicke, so dass die Vernachlässigung unterschiedlicher Feldverdampfungs-feldstärken zu starken Verzerrungen in der Rekonstruktion führen kann [JESKE01]. Dementsprechend ist es wichtig, den Krümmungsradius aus einer geometrischen Betrachtung zu bestimmen, die unabhängig von der Feldverdampfungs-feldstärke ist [SCHMITZ01]. Die Entwicklung des Radius mit der Tiefe  $z$  kann angegeben werden, wenn man von einem konstanten Schaftwinkel  $\gamma$  ausgeht (Abbildung 2.7):

$$\frac{dR}{dz} = \frac{\sin \gamma}{1 - \sin \gamma} \quad (2.7)$$

Um damit  $R(z)$  berechnen zu können ist es natürlich notwendig, Anfangsradius und Schaftwinkel der Probe zu kennen. Diese beiden Parameter werden anfangs frei gewählt und so lange variiert, bis sich der Feldstärkenverlauf  $E(z)$  (Abbildung 2.8), der sich aus  $R(z)$  und Gleichung 2.1 ergibt, den Feldverdampfungs-feldstärken (Tabelle 2.1) der untersuchten Materialien entspricht.

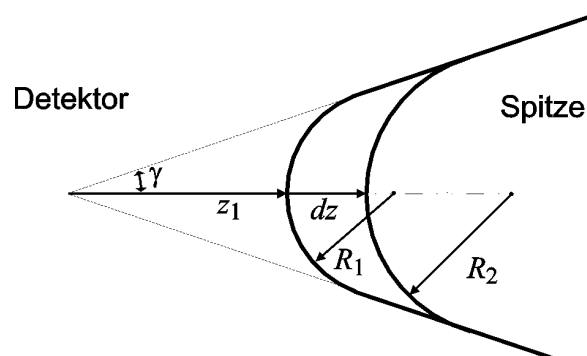


Abbildung 2.7: Entwicklung des Spitzenradius nach vorgegebener Spitzengeometrie über den Anfangsradius  $R_1$  und den Schaftwinkel  $\gamma$ .

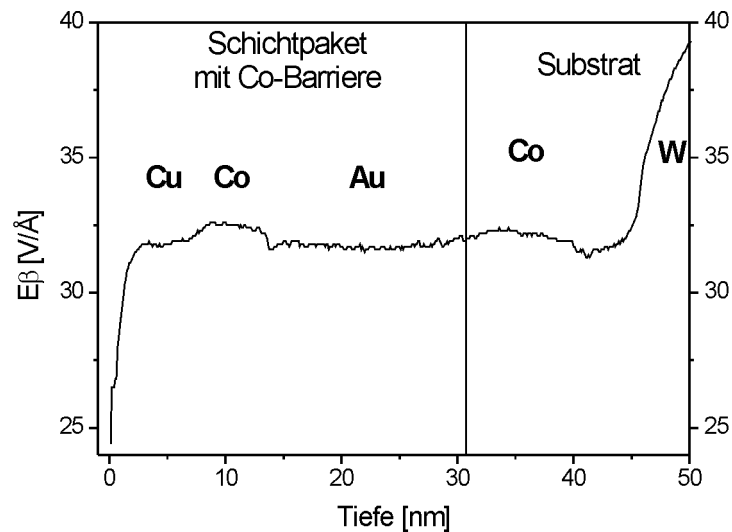


Abbildung 2.8: Verlauf von  $E\beta$  für ein Schichtpaket mit Diffusionsbarriere im as-sputtered Zustand. Ein Vergleich mit Literaturwerten findet sich in Tabelle 2.1. Der steile Anstieg am Schluss ist durch die hohe Feldverdampfungsfeldstärke von W ( $E \cdot 10 = 57 \text{ V/Å}$ ) begründet.

Tabelle 2.1: Ermittelte Feldverdampfungsfeldstärken (rechts) im Vergleich mit der Literatur (mitte) [MILLER89]. Die dargestellten typischen Werte wurden Abbildung 2.8 mit  $\beta=10$  entnommen. Da  $\beta$  nicht bestimmbar ist, ist nur der relative Vergleich der Feldstärken untereinander zulässig.

Element	Literatur [V/nm]	Messung [V/nm]
Cu	30	31,7
Au	35	31,7
Co	36	32,5

Die Unterschiede der gemessenen Feldverdampfungsfeldstärken sind nicht so ausgeprägt wie die der Literaturdaten. Da während des Abdampfens der ersten Atome einer Schicht in der Regel noch Atome der vorigen Schicht abzutragen sind, gleichen sich Unterschiede in den Feldverdampfungsfeldstärken in diesem Fall aus.

## 2.2.2 Analyse und Visualisierung der Rekonstruktion

Neben der einfachen dreidimensionalen Rekonstruktion der Atompositionen (Abbildung 2.9 (a)) lassen sich verschiedene dreidimensionale Analyseverfahren auf das Probenvolumen anwenden, auf die im folgenden näher eingegangen werden soll.

### *Eindimensionale Konzentrationsanalyse*

Um eindimensionale Konzentrationsverläufe aufzunehmen wird ein Ausschnitt des Probenvolumens entlang der gewünschten Richtung in kleinere Volumina aufgeteilt und die Konzentration in jedem dieser Teilstücke bestimmt. Beschränkt man die laterale Ausdehnung des Ausschnitts dabei auf wenige nm, ist es möglich, das Konzentrationsprofil exakt entlang von in der Probe vorhandenen Konzentrationsgradienten zu orientieren. Dazu wählt man meist ein zylindrisches Teilvolumen, das auch Analysezyylinder genannt wird (Abbildung 2.9 (b)).

Die Analyse kann dabei nicht in beliebig kleine Teilstücke aufgelöst werden, da mit Abnahme der Atomzahl  $N$  in einem Teilstück der statistische Fehler  $2\sigma$  der Konzentrationsbestimmung steigt:

$$2\sigma = 2 \cdot \sqrt{\frac{c(1-c)}{N-1}} \quad (2.8)$$

Nur außerhalb der  $2\sigma$ -Grenzen kann mit einer Signifikanz von 95% entschieden werden, dass die beobachtete Konzentrationsschwankung real und nicht statistisch bedingt ist. So liefert zum Beispiel die Auswertung eines Würfels mit der Kantenlänge 1,7nm, in dem 150 Atome enthalten sind, bei einer gegebenen mittleren Konzentration von 50 at% schon  $2\sigma$ -Fehlergrenzen von 42at% und 58at%. Um kleine Konzentrationshöbe aufzudecken, muss also die Zahl der zur Analyse herangezogene Atome groß gehalten werden. Der statistische Fehler in den Atomsondenmessungen wird noch erhöht durch die geringe Detektoreffizienz von 55% (bedingt durch tote Bereiche auf der Multichannelplate), d.h. nur jedes zweite abgedampfte Atom wird detektiert.

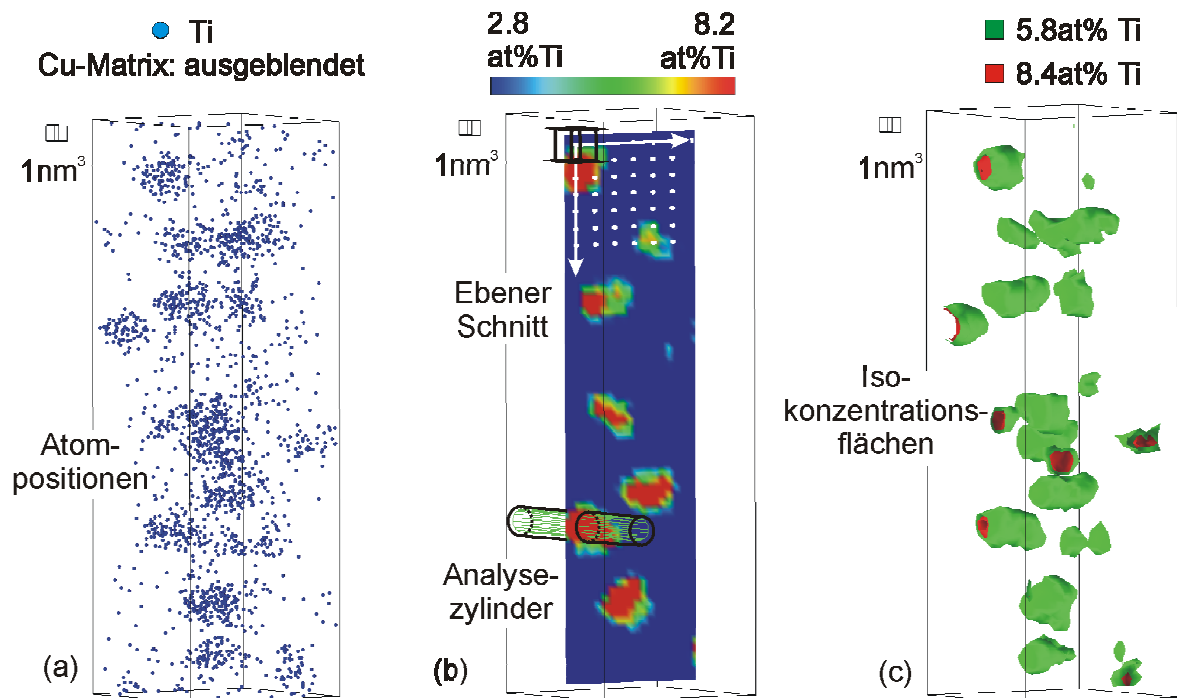


Abbildung 2.9: Analysemethoden am Beispiel einer entmischten  $\text{CuTi}$ -Legierung (mit freundlicher Genehmigung von D. Wolde-Giorgis). (a) Rekonstruktion der Atompositionen. Entmischte Cluster werden sichtbar. (b) Zweidimensionale Konzentrationsanalyse in der Ebene, links unten eindimensionale Analyse innerhalb eines Zylinders. (c) Darstellung der Ausscheidungen durch Isokonzentrationsflächen.

### Zweidimensionale Konzentrationsanalyse in der Ebene (tomographische Analyse)

Hier wird die Analyse um eine weitere Dimension erweitert, indem ein ebenes Netz von Analysepositionen innerhalb des Probenvolumens festgelegt wird. Um jede Position wird die Konzentration innerhalb eines Kubus kleiner Ausdehnung (typisch  $15 \text{ \AA}$  Kantenlänge, diese Arbeit: Schrittweite Netz= $5,7 \text{ \AA}$ , Kantenlänge Kubus= $17,1 \text{ \AA}$ ) bestimmt (Abbildung 2.9 (b)). Jeder Konzentration wird ein Farbwert zugeordnet, so dass man eine Farbverteilung erhält, die die Konzentrationsverteilung der Probe widerspiegelt. Das Verfahren, ein Probenvolumen durch einzelne ebene Schnitte darzustellen, ist aus der medizinischen Computertomographie wohl bekannt. Daher rührt der Name „Tomographische Atomsonde“.

### Isokonzentrationsflächen

Hier wird nun ein dreidimensionales Gitter von Analysepositionen vorgegeben und wie oben innerhalb eines Kubus um jeden Punkt die Konzentration bestimmt (diese Arbeit: Schrittweite Gitter= $5,7 \text{ \AA}$ , Kantenlänge Kubus= $17,1 \text{ \AA}$ ). Durch zusammenhängende Punkte gleicher Konzentration wird eine Fläche gelegt (dadurch Isokonzentrationsfläche), so dass ausgeprägte

---

dreidimensionale Konzentrationsgradienten sichtbar gemacht werden können. Auf diese Weise ist es möglich, die komplexe räumliche Verteilung von Anreicherungen oder Ausscheidungen darzustellen (Abbildung 2.9 (c)).

## 2.3 Probenpräparation

Um den Einfluss des extrem kleinen Krümmungsradius des TAP-Substrates von ca. 50nm auf die Reaktion dünner Schichten zu bestimmen, wurden dieselben Schichtpakete auch auf ebene einkristalline Substrate aufgebracht. Die W-Spitzen besitzen aufgrund der Drahttextur des Ausgangsmaterials in der Mitte des Apex eine (110)-Orientierung, dementsprechend wurden (110)-orientierte W-Einkristalle zur Herstellung der planaren Substrate verwendet, um einen aussagekräftigen Vergleich anstellen zu können.

Zusätzlich bieten planare Substrate den Vorteil, dass die atomare Struktur des Schichtpakets im Elektronenmikroskops vernünftig analysiert werden kann: Im Vergleich zu den spitzenförmigen Substraten ist es möglich, die Proben im Querschnitt zu präparieren.

### 2.3.1 Präparation der TAP-Proben

Als Substrat für die Beschichtung dienen W-Spitzen, die elektrolytisch aus einem W-Draht gedünnt werden. Es wird bei einer Wechselspannung von 5V präpariert, zum abschließenden Nachpolieren werden 2V Wechselspannung benutzt. Als Elektrolyt wird 2 molare Natronlauge verwendet, die Gegenelektrode besteht aus Platin. Um eine reproduzierbare Spitzenoberfläche zu erhalten, werden die Spitzen anschließend im FIM bis zu einer Spannung von 6,0kV bei 100K entwickelt. Die anschließende Beschichtung wurde in einer von Schleiweis aufgebauten Anlage [SCHLEIWIES01] durchgeführt, die eine gründliche Reinigung der Spitzenoberfläche mit einem Ar-Ionenstrahl direkt vor der Beschichtung ermöglicht. Aus früheren Arbeiten [JESKE98, LANG98] ist bekannt, dass eine solche Reinigung der Spitzenoberfläche unerlässlich ist für die Stabilität der Schichtpakete. In der aufgebauten Kammer dient der Ar-Ionenstrahl sowohl zur Reinigung als auch zum Abtrag (Sputtern) des Targetmaterials (siehe Abbildung 2.10). Es können maximal 4 verschiedene Targets in einem Beschichtungsprozeß verwendet werden, zwischen denen in weniger als 1sec umgeschaltet werden kann. Die experimentellen Parameter zur Reinigung und Beschichtung finden sich in Tabelle 2.2. Sowohl Proben als auch Targets werden auf eine Temperatur von 18°C gekühlt. Die Depositionsrate lässt sich mit einer Schwingquarzzaage zuverlässig kontrollieren.



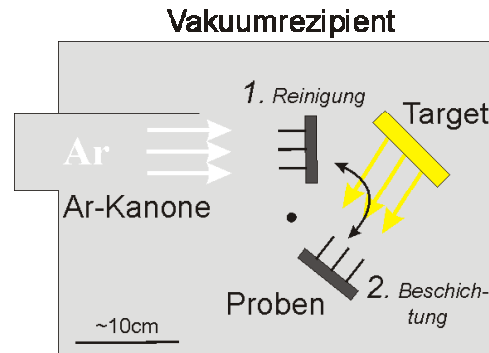


Abbildung 2.10: Geometrie der Beschichtungskammer.

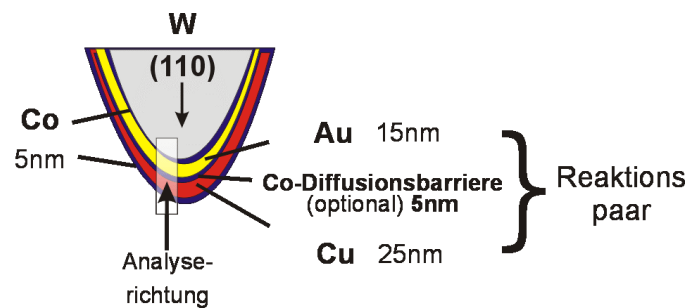


Abbildung 2.11: Geometrie der hergestellten Schichten. Proben auf planaren Substraten besitzen den gleichen Aufbau. Planare Substrate sind der Drahttextur der FIM-Spitzen entsprechend (110)-orientierte Einkristalle.

In Abbildung 2.11 ist die Geometrie des Schichtpakets wiedergegeben. Die Einzelschichtdicken betragen ca. 20nm, für Experimente mit einer Diffusionsbarriere wurde zusätzlich eine etwa 5nm dünne Co-Schicht eingefügt. Zwischen Substrat und Schichtpaket wurde ebenfalls eine dünne Co-Schicht aufgedampft, da dies die mechanische Stabilität der Proben weiter erhöht. Zusammen mit der Co-Schicht auf der ‚Oberfläche‘ des Schichtpakets dient sie auch als eine Markierung für den Anfang und das Ende einer vollständigen Messung.

Tabelle 2.2: Daten zur Beschichtung. Typische Depositionsraten lagen zwischen 0,5 und 1,5Å/sec. Die Entladespannung bestimmt die Divergenz des Ionenstrahls (55V: Strahl parallel, 45V: leicht divergent). Der Ar-Sputterdruck beträgt  $1.5 \cdot 10^{-2}$  Pa, der Hintergrunddruck  $< 10^{-3}$  Pa.

	Beam-voltage [V]	Beam-current [A]	Beamcurrent-density [A/cm <sup>2</sup> ]	Entladespannung [V]	Zeit
Targetreinigung	600	25	3,5	55	je 2min
Probenreinigung	500	10	1,4	45	30sec
Beschichtung	600	6-15	0,8-2,1	55	8-20 min

### 2.3.2 Präparation der TEM-Proben

Im Gegensatz zu den spitzenförmigen TAP-Substraten werden die planaren Substrate mechanisch poliert, um eine glatte Oberfläche zu erhalten. Die Orientierung der Substrate wurde zuvor über eine Röntgen-Texturanalyse festgestellt. Daraufhin wurden die Substrate so präpariert, dass in der TEM-Analyse neben der (110)- auch die (200)-Richtung senkrecht zum Elektronenstrahl einzustellen war (siehe Abbildung 3.1). Damit ist gewährleistet, dass jede Probe unter denselben optischen Bedingungen untersucht werden kann. Die Deposition des Schichtpakets wird mit denselben Parametern wie oben ausgeführt (siehe Tabelle 2.2), um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Im Anschluss erfolgt eine Querschnittspräparation des Schichtpakets.

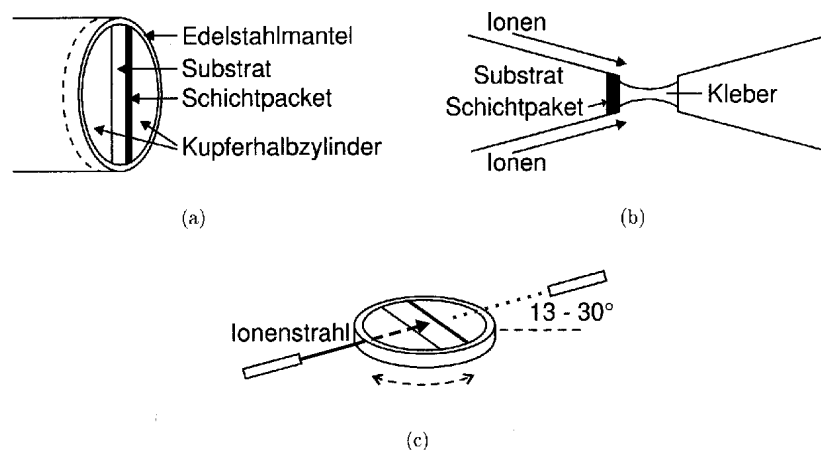


Abbildung 2.12: (a) Herstellen der Probenrohlinge. (b) Abschattungseffekt durch Ionendünnung über das Substrat hinweg. (c) Abwechselndes Schalten der Ionenkanonen zur Ausnutzung des Abschattungseffekts.

Dazu wird das beschichtete Substrat in ein Edelstahlröhrchen von 2,3mm Durchmesser zwischen Kupferhalbzylindern mit Hilfe eines für die Elektronenmikroskopie geeigneten Klebers eingebettet (Abbildung 2.12 (a)). Davon werden ca. 0,5mm dicke Scheiben abgesägt, die von Hand auf 100µm abgeschliffen und durch Dimple Grinding auf eine Dicke von ca. 20µm gedünnt werden. Anschließend wird die Probe in einer Ionendünnungsanlage durch Ar-Ionenbeschuß zu einem durchstrahlbaren Keil mit einer Dicke von ca. 50nm gedünnt (Probentemperatur: 77K, Beschleunigungsspannung: 6kV, Ionenstrom: 0,5A,

Einschusswinkel:  $\sim 16^\circ$ ). Dabei ist entscheidend, dass immer über das Substrat hinweg gedünnt wird (Abbildung 2.12 (b)). Dies wird durch Sektorätzen und abwechselndes Betätigen der Ionenkanonen erreicht (Abbildung 2.12 (c)). Da das Substrat jedoch aufgrund der hohen Härte von seiner Rückseite her schneller als von oben und unten abgetragen wird, tritt der Abschattungseffekt kaum auf und die Probenpräparation erweist sich als sehr mühsam.

Die EDX-Untersuchungen und hochauflösenden TEM-Aufnahmen wurden am Philips CM200 in Zusammenarbeit mit Michael Seibt erstellt.

### 2.3.3 Wärmebehandlung der Proben

Für die TAP-Proben wurden zwei Messreihen im Vergleich durchgeführt, mit und ohne Diffusionsbarriere. In beiden Fällen wurde das gleiche Temperaturspektrum mit Temperaturen zwischen  $170^\circ\text{C}$  und  $320^\circ\text{C}$  in 50K-Schritten gewählt, so dass die Bildung geordneter Phasen möglich ist (siehe Kapitel 1). Die Auslagerungszeit wurde auf eine halbe Stunde festgesetzt, womit der Erfahrung nach zu erwarten ist, dass der Großteil der Reaktion stattgefunden hat [LANG98]. TAP- wie TEM-Proben (gekrümmte und planare Substrate) wurden im selben Ofen ausgelagert. Dieser besteht aus einem Vakuum-Rezipienten (Druck  $< 10^{-6}\text{Pa}$ ) mit einem Heizplatz aus Cu, in den die Probenhalter, die ebenfalls aus einer Cu-basierten Legierung bestehen, eingeschraubt werden können. Damit ist ein optimaler Wärmeübergang gewährleistet. Wegen der kurzen Auslagerungszeiten wurde der Heizplatz bereits auf Temperatur gebracht, bevor die Proben über ein Schleusensystem eingesetzt wurden.

Die Heizung besteht aus zwei 150W-Halogenlampen, die den Heizplatz durch ein Quarzglasfenster hindurch von außen erhitzen. Dadurch, dass sich die Wärmequelle außerhalb des Rezipienten befindet, wird auch während der Auslagerung ein stabiles Vakuum von besser als  $10^{-5}\text{Pa}$  möglich.

## 3 Ergebnisse

Im folgenden werden die experimentellen Befunde von Proben ohne und mit Diffusionsbarriere im wesentlichen getrennt präsentiert. Vergleiche zwischen gekrümmten und planaren Schichtpaketen finden sich in den Kapiteln der zugehörigen Auslagerungsstufe. Die Ergebnisse wurden bereits zum Teil in [LANG00, LANG01] veröffentlicht.

### 3.1 Ergebnisse OHNE Diffusionsbarriere

#### 3.1.1 As-sputtered Zustand

Um die Ergebnisse, die in TAP-Untersuchungen an stark gekrümmten Spitzensubstraten gewonnen werden, mit den Ergebnissen an sonst gebräuchlichen planaren Substraten vergleichen zu können, muss einem eventuellen Unterschied in den Mikrostrukturen besondere Beachtung geschenkt werden. Deswegen wurden hier detaillierte Untersuchungen zur Mikrostruktur durchgeführt.

Abbildung 3.1 zeigt, dass das auf ein planares W-Substrat deponiertes Schichtpaket aus Körnern besteht, die in ihrer lateralen Größe (ca. 50nm) die einzelnen Schichtdicken deutlich übertreffen. Im eingefügten Beugungsbild wird ersichtlich, dass sich die dicht gepackten Ebenen des Films bevorzugt parallel zur Oberflächennormalen, welche der (110)-Richtung des Substrats entspricht, orientieren. Es stellt sich also eine konventionelle Film-Textur ein, benachbarte Körner sind mit dicht gepackter Richtung uniaxial ausgerichtet.

Die FIM-Analyse eines gleichwertigen Schichtpakets zeigt, dass sich größere Körner von etwa 15-20nm Durchmesser nur in der Mitte des Apex (Apex: der gekrümmte Bereich der Spitzenoberfläche) befinden (Abbildung 3.3 und Abbildung 3.4). Die Polstruktur und ein Teil der Korngrenzen dieser Körner decken sich. Die Polstrukturen in der Cu- und der Au-Schicht sind sogar kongruent mit der (110)-Polstruktur des W-Substrats, obwohl eine dünne Co-Schicht zwischen Substrat und Schichtpaket eingeschoben ist. Die ausgeprägte Ausdehnung der Polringe lässt eine sehr niedrig indizierte kristallographische Richtung vermuten. In

Analogie zum Filmwachstum auf dem planaren (110)-W-Substrat ist demnach in der Mitte des Apex ein epitaktisches Wachstum von dicht gepackten Ebenen durch das Schichtpaket möglich.

Außerhalb der Mitte des Apex stellt sich ein Gefüge ein, das durch sehr kleine Korngrößen (hohe Korngrenzichten) geprägt ist. Im Falle der Cu-Schicht zeigt eine TEM-Aufnahme (Abbildung 3.2) das ausgedehnte Auftreten von Scharen von Zwillingslamellen, die weniger als 5nm breit sind. Diese Lamellen werden in den FIM-Bildern durch einen Hell-Dunkel-Kontrast sichtbar, und können unter günstigen Abbildungsbedingungen als einzelne Körner identifiziert werden. Wie Abbildung 3.3 derselben Probe zeigt, treten diese Lamellen in äußeren Bereichen der Cu-Schicht nicht mehr auf. Dort beobachtet man ein Gefüge, wie man es für die Au-Schicht im allgemeinen abseits des großen Korns in der Mitte findet. Das Gefüge ist regellos und es ist keine ausgeprägte Textur zu finden, die Mikrostruktur ist alleine durch eine sehr hohe Korngrenzichte bestimmt. Die Korngrößen können zwischen 3 und 10nm variieren.

Die auffallenden Unterschiede in der Mikrostruktur für spitzenförmige und planare Substrate sind in der Kristallographie der Substratoberflächen begründet. Dies wird deutlich, wenn man sich die variierende Orientierung der Oberflächennormalen an einer FIM-Spitze vor Augen hält. Mit einem ausgeprägten Orientierungswechsel erhöht sich die Fehlpassung eines wachsenden Keimes zum Substrat beträchtlich, so dass man in diesem Fall mit der Ausbildung einer Korngrenze rechnen kann (Abbildung 2.4). Da die Orientierungswechsel auf einer nm-Skala stattfinden, ist die Ausbildung einer Mikrostruktur mit sehr kleinen Korngrößen bzw. einer hohen Korngrenzichte verständlich. Das zu erwartende Gefügebild beinhaltet ebenfalls die experimentell beobachtete lokale Variation in der Korngröße: Der ausgedehnte (110)-Pol des W-Substrats bewirkt die Ausbildung von großen Körnern in der Mitte des Apex. Aus einem Vergleich ergibt sich zudem, dass ein Teil der Begrenzung des ausgedehnten Au-Korns (gepunktete Linie in Abbildung 3.4) der zu erwartenden Geometrie (gestrichelte Linie in Abbildung 2.4) entspricht.

Im Vergleich zum planaren Substrat (Körner > Schichtdicke, konventionelle Filmtextr) sind die Wachstumsbedingungen auf einem spitzenförmigen Substrat also drastisch verändert. Das sich damit einstellende Gefüge weist im allgemeinen eine stark erhöhte Korngrenzichte auf, die lokal variieren kann und besitzt keine ausgeprägte Textur. Demnach ist ein weitgefächertes Spektrum unterschiedlicher Korngrenzen zu erwarten, bis auf den speziellen

---

Fall der Zwillingslamellenbildung in der Mitte der Cu-Schicht. Diese Zwillingslamellen sprechen für die bevorzugte Ausbildung spezieller Orientierungsbeziehungen unter benachbarten Körnern, so dass das Spektrum unterschiedlicher Korngrenzen hier eingeschränkt ist.

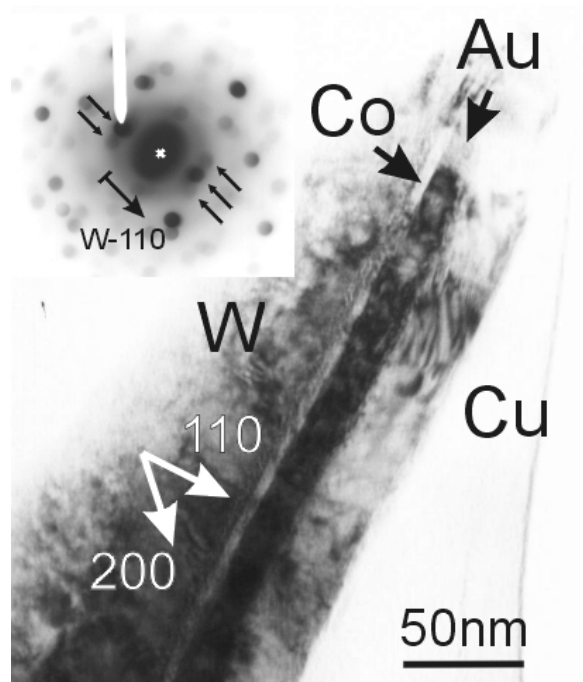


Abbildung 3.1: TEM-Aufnahme eines Au/Cu-Schichtpakets deponiert auf einem (110)-W-Einkristall. Die Pfeile im Beugungsbild weisen auf Reflexe dicht gepackter Ebenen hin.

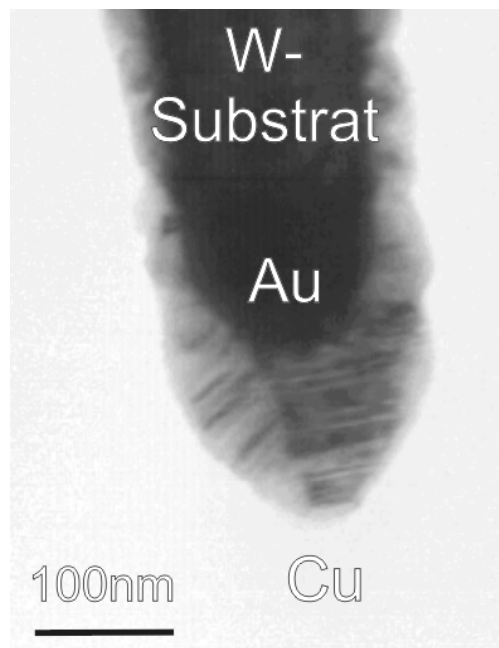


Abbildung 3.2: TEM-Aufnahme eines Au/Cu-Bilayers auf einer W-Substratspitze. Eine große Anzahl von Zwillingslamellen sind in der Cu-Schicht sichtbar.

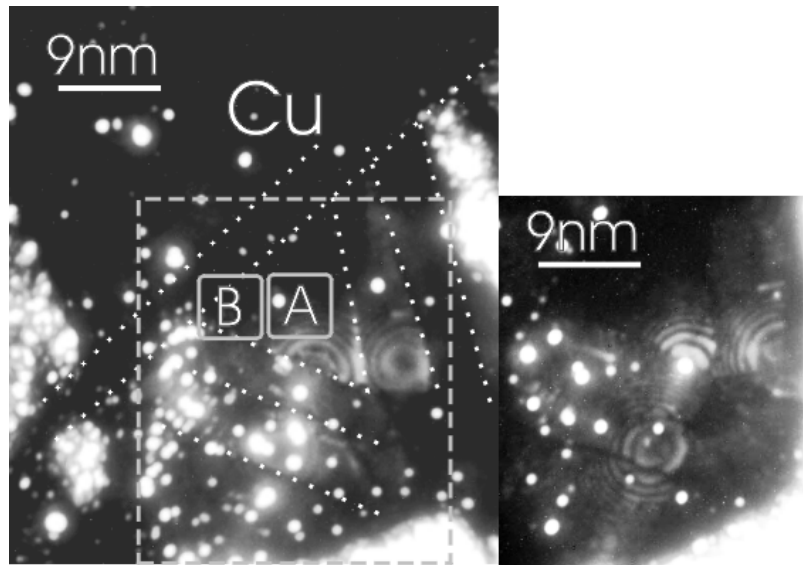


Abbildung 3.3: FIM-Aufnahme des Zentrums der Cu-Schicht im as-sputtered Zustand. Gepunktete Linien kennzeichnen Korngrenzen, sichtbar durch Helligkeitsunterschiede. TAP-Analysen können in A oder B stattfinden, was zu unterschiedlichen Reaktionsmustern führt. Innerhalb des gestrichelten Rechtecks konnte die Polstruktur der Körner aufgelöst werden.

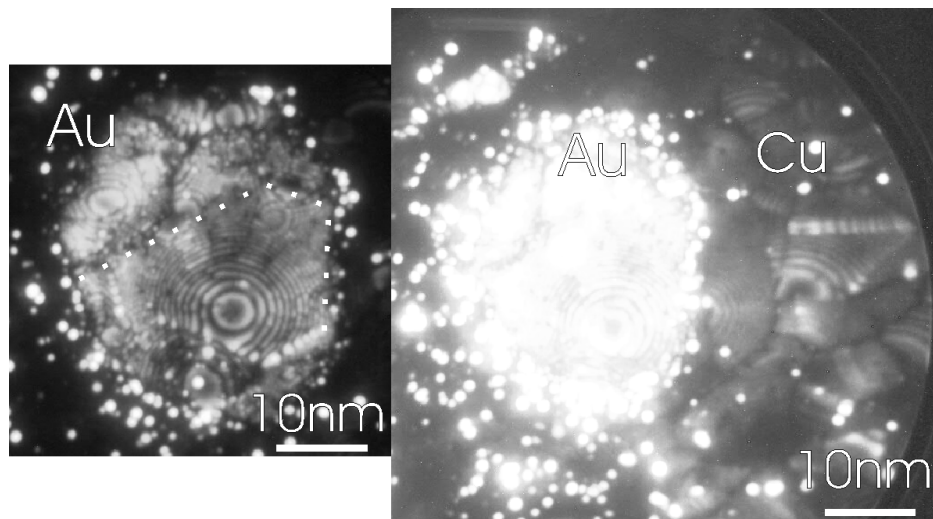


Abbildung 3.4: Links: FIM-Aufnahme des Zentrums der Au-Schicht. Einige der Grenzen des großen Au-Korns (gepunktete Linien) entsprechen der Kristallographie des Substrats (Abbildung 2.4 gestrichelte Linien). Rechts: Au und Cu weisen einen deutlichen Helligkeitskontrast auf.



### 3.1.2 170°C / 0,5h– Anfangsstadien der Reaktion

Abbildung 3.5 zeigt das Ergebnis einer Analyse der Phasengrenzfläche für das Auslagerungsstadium 170°C/0,5h im Vergleich zum as-sputtered Zustand. Wie man sieht ist bereits im as-sputtered Zustand ein Ausschmieren des Konzentrationsprofils über 2,5nm zu erkennen. TAP-Untersuchungen anderer Reaktionspaare liefern ebenfalls keine scharfen Grenzflächen. Es treten, für mischende wie auch entmischende Systeme, Werte von 1nm [JESKE01, SCHLEIWIES01] auf. Dementsprechend sollte man hier von einer durch die Herstellung, aber nicht durch Diffusion bedingte Durchmischung ausgehen.

Durch die Auslagerung entsteht eine signifikante Verbreiterung des Konzentrationsprofils über etwa 5nm, in guter Übereinstimmung mit der aus Literaturwerten geschätzten Diffusionslänge von 7nm [LANDOLT90]. Anzeichen für die Ausbildung intermetallischer Phasen sind hierbei nicht zu finden.

Ein genauer Blick auf die atomare Rekonstruktion in Abbildung 3.7 offenbart zusätzlich die Anreicherung einer Au-Korngrenze mit Cu, was sich durch eine flächenförmige Cu-Anhäufung, die von der Phasengrenzfläche in die Au-Schicht hineinreicht, zeigt. Eine Konzentrationsanalyse (Abbildung 3.6) senkrecht durch die Korngrenze zeigt eine signifikante Anreicherung von 8at%Cu, die Konzentrationswerte oberhalb der  $+2\sigma$ -Grenze der mittleren Konzentration  $c_0$  bewirkt.

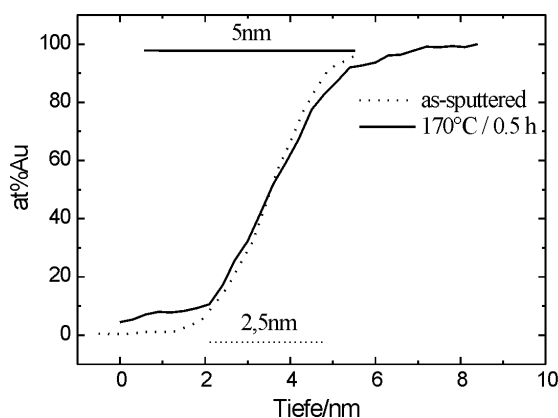


Abbildung 3.5: Konzentrationsanalyse der Phasengrenzfläche, eine Verbreiterung der Grenzfläche mit der Auslagerung zeigend.

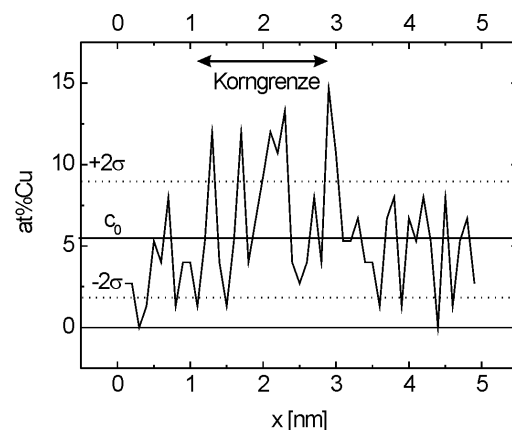


Abbildung 3.6: Eine Analyse durch die Cu-anereicherte Fläche zeigt eine Ausdehnung von 2nm Breite mit einem Gehalt von 8at%Cu.

### 3.1.3 220°C / 0,5h – Korngrenzreaktion und Mikrostruktur

#### *Reaktionsmuster in Abhängigkeit vom lokalen Gefüge*

In Abbildung 3.8 sind zwei atomare Rekonstruktionen derselben Auslagerungsstufe (220°C / 0,5h) dargestellt. (a) zeigt keine ausgeprägte Reaktion, außer einer Verbreiterung der Phasengrenzfläche, die weiter unten im Detail behandelt wird. Im Gegensatz dazu lässt (b) ein komplexes netzwerkartiges Reaktionsmuster in der Cu-Schicht erkennen. Vergleicht man (a) und (b) wird ersichtlich, dass im letzten Fall die Phasengrenzfläche schräg zur Analyserichtung liegt. Dieses widersprüchlich wirkende Ergebnis kann leicht erklärt werden, wenn man unterschiedliche Positionen der Analysefläche auf der Spitzenoberfläche berücksichtigt, siehe Abbildung 3.3 bzw. Abbildung 3.8 (c): Im Fall ‚A‘, der der Messung (a) entspricht, wird man die Analyse wegen des ausgedehnten Kornes auf der Spitzenachse sehr wahrscheinlich ohne Beobachtung einer Korngrenze durchführen. Wie die Skizze (c) zeigt, liegt die Cu/Au-Phasengrenzfläche hier senkrecht zur Analyserichtung. Wird die Analyse abseits der Spitzenachse durchgeführt, ‚B‘ bzw. (b) entsprechend, liegt die Phasengrenzfläche schräg zur Analyserichtung und die Wahrscheinlichkeit, Korngrenzen in der Cu- und der Au-Schicht aufzunehmen ist sehr hoch. Aufgrund der niedrigen Auslagerungstemperatur ist die Durchmischung in den Korngrenzen viel stärker ausgeprägt als in der Phasengrenzfläche, was zum beobachteten heterogenen Reaktionsmuster führt.

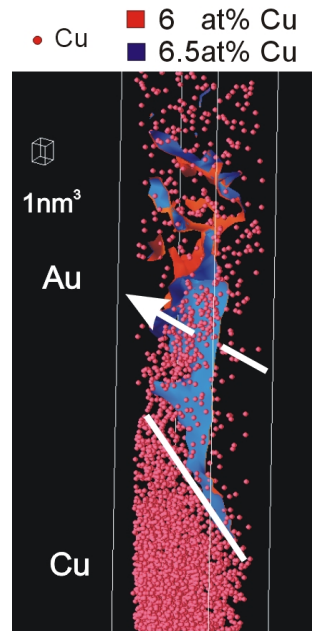


Abbildung 3.7: Probe ohne Diffusionsbarriere bei 170°C/0,5h. Rekonstruktion der Cu-Atome macht eine flächenförmige Anreicherung sichtbar. Diese ist von Isokonzentrationsflächen umhüllt. Für die Analyse in Pfeilrichtung siehe Abbildung 3.6.

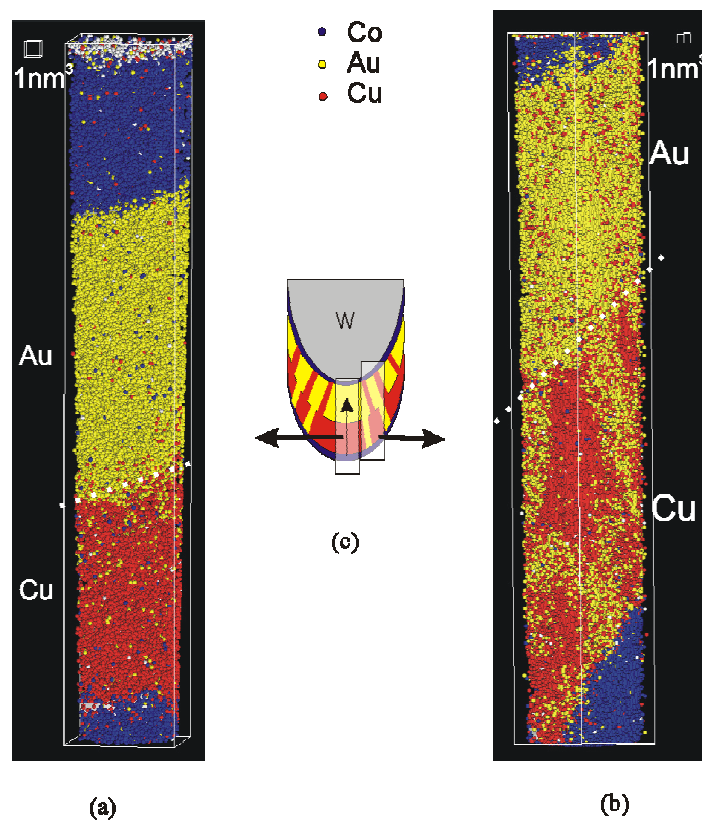


Abbildung 3.8: Zwei Ergebnisse derselben Auslagerungsstufe 220°C/0,5h (ohne Diffusionsbarriere). (a) Analyse wie für Fall A in Abbildung 3.3 bzw. das linke Messvolumen in Skizze (c). (b) Analyse für Fall B in Abbildung 3.3 bzw. das rechte Messvolumen in Skizze (c). (c) Lage der analysierten Volumina – der senkrechte Pfeil entspricht der Messrichtung.

Abbildung 3.9 zeigt ein weiteres Ergebnis dieses Auslagerungszustands in Form einer zwei-dimensionalen ebenen Konzentrationsverteilung. Die ungefähre Position der Phasengrenzflächen ist durch weiße Linien gekennzeichnet. Die Au-Schicht ist bereits vollständig in mehrere Cu-reiche Phasen umgewandelt, wobei innerhalb der Schicht noch starke Konzentrationsschwankungen vorhanden sind (detaillierte Analyse siehe unten). Diese Schwankungen sind ebenso in der Cu-Schicht vorhanden, jedoch sind noch unreaktierte Bereiche übrig. Diese asymmetrische Durchmischung entspricht der größeren Beweglichkeit vom Cu im Au im Vergleich zum Au im Cu: Aus einer Extrapolation der Literaturdaten [LANDOLT90] kann erwartet werden, dass bei 220°C  $D_{\text{Cu}}(\text{Au}) \approx 40 \cdot D_{\text{Au}}(\text{Cu})$  gilt.

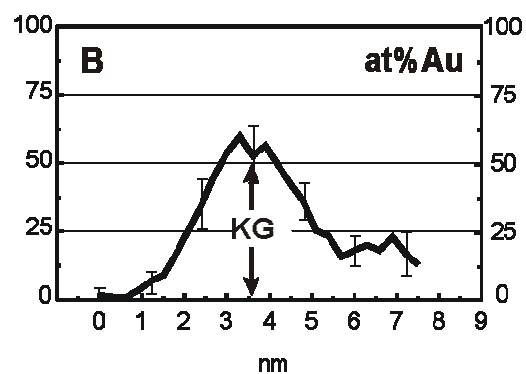
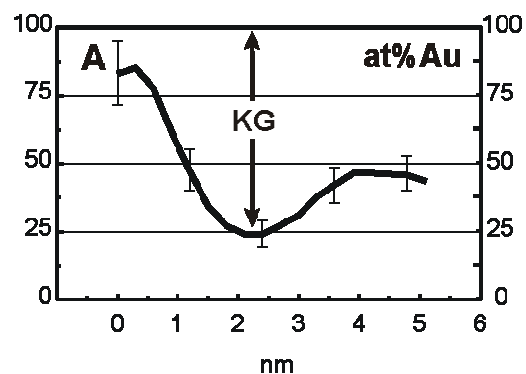
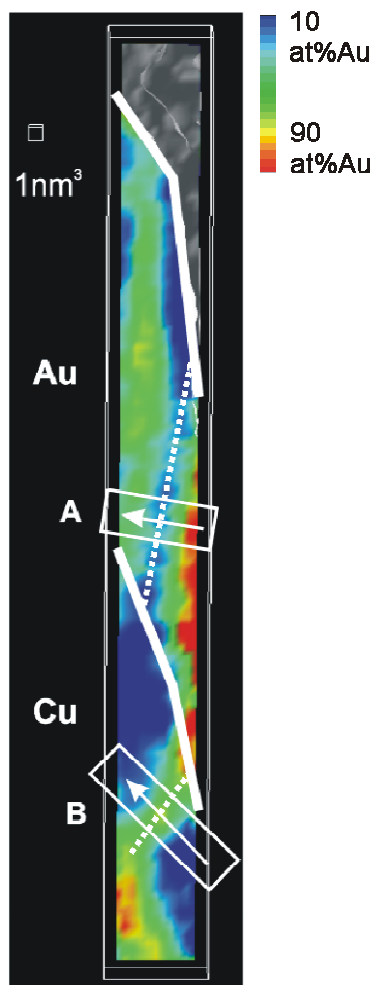


Abbildung 3.9: 2-dimensionale Konzentrationsverteilung für eine bei 220°C/0,5h ausgelagerte Probe ohne Diffusionsbarriere. Die weiß gestrichelten Linien kennzeichnen die angereicherten Korngrenzen.

Abbildung 3.10: Detaillierte Konzentrationsanalysen erstellt in Bereich A und B aus Abbildung 3.9 entlang der Pfeilrichtungen. In der Mitte befinden sich Korngrenzen mit hohen Anreicherungen (Doppelpfeile). Die Konzentrationsverteilung außerhalb der Korngrenze ist stark asymmetrisch.

### Detaillierte Konzentrationsanalyse der Reaktion

Abbildung 3.11 zeigt das Interdiffusionsprofil einer Phasengrenzfläche wie im Fall der Messung in (a). Das Profil ist deutlich schmaler als es Literaturdaten nach zu erwarten wäre. Erstaunlicherweise ist es nicht möglich, den Konzentrationsverlauf durch eine Fehlerfunktion anzufitten, welche einer analytischen Lösung der Diffusionsgesetze (Fick'sche Gleichungen) entsprechen würde. Der Vergleich mit solch einem Fit zeigt, dass hohe Mischungskonzentrationen unterdrückt werden, wobei geringe Anreicherungen unterhalb 9at%Au und 14at%Cu deutlich ausgedehnter sind. Allgemein gesprochen scheint die Interdiffusion behindert worden zu sein.

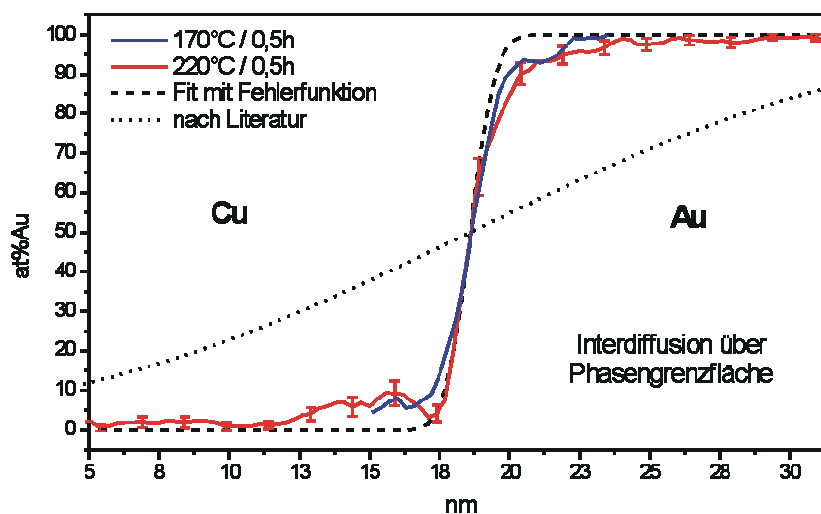


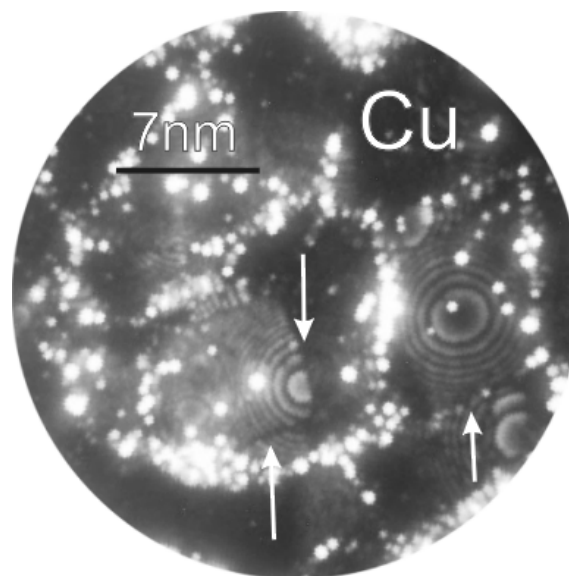
Abbildung 3.11: Verbreiterung der Cu/Au-Phasengrenzfläche für eine Messung wie in Abbildung 3.8 (a) dargestellt. Die Interdiffusion ist zu hohen Mischungskonzentrationen unterdrückt und deswegen weniger ausgeprägt als erwartet. Der Vergleich mit dem Messergebnis von 170°C/0,5h soll in der Diskussion erörtert werden.

Aus Abbildung 3.10 ergibt sich ein ähnlicher Befund für die exakte Analyse der Messung aus Abbildung 3.9 in den Bereichen A und B senkrecht zu angereicherten Korngrenzen. In den Korngrenzen sowohl der Au- als auch der Cu-Schicht sind so hohe Anreicherungen entstanden, dass man von der Ausbildung intermetallischer Phasen ausgehen kann ( $\text{AuCu}_3$  in der Au-Korngrenze,  $\text{AuCu}$  in der Cu-Korngrenze). In Nachbarschaft dazu finden sich unreaktierte Bereiche, so dass aufgrund des hohen Konzentrationsgefälles eine weitere (messbare) Interdiffusion möglich wäre. Der Vergleich der Profilflanken mit den aus Literaturdaten erwarteten Verläufen deutet jedoch eine Unterdrückung der Interdiffusion zu einer Seite an.

Zu der anderen Seite der Korngrenze wurde hingegen Durchmischung unter der Ausbildung konstanter Konzentrationsbereiche ermöglicht, eventuell bedingt durch einen Wanderungsprozess der Korngrenze.

#### *FIM-Analyse der Reaktion*

Abbildung 3.12 zeigt die ersten Lagen der Cu-Schicht (auf die Oberfläche des Schichtpakets bezogen) in einer FIM-Aufnahme. Einige Cu-Körner sind anhand der Polstrukturen sehr gut zu erkennen, manche sind jedoch nur als dunkel abbildende Bereiche auszumachen. Im Gegensatz zum Cu werden Au-Atome sehr hell abgebildet, so dass die mit Au angereicherten Korngrenzen deutlich als helle Säume zu erkennen sind. Die Pfeile markieren Cu-Korngrenzen, die unreakiert geblieben sind und deswegen dunkel abbilden. Die Anreicherung mit Au scheint somit vom Aufbau der Korngrenze abhängig zu sein.



*Abbildung 3.12: FIM-Aufnahme der obersten Cu-Lagen einer bei 220°C/0,5h ausgelagerten Probe ohne Diffusionsbarriere. Au-angereicherte Korngrenzen werden als helle Säume sichtbar. Pfeile markieren unreaktierte Korngrenzen.*

Eine Aufnahme aus der Tiefe der Cu-Schicht (Abbildung 3.13 links) zeigt die Ausbildung eines dichten Netzwerks angereicherter Korngrenzen (schwarze durchgezogene Linien rechts) mit einem mittleren Abstand von etwa 10nm. Der Anteil unangereicherter Korngrenzen (gepunktete schwarze Linien rechts) ist relativ gering.

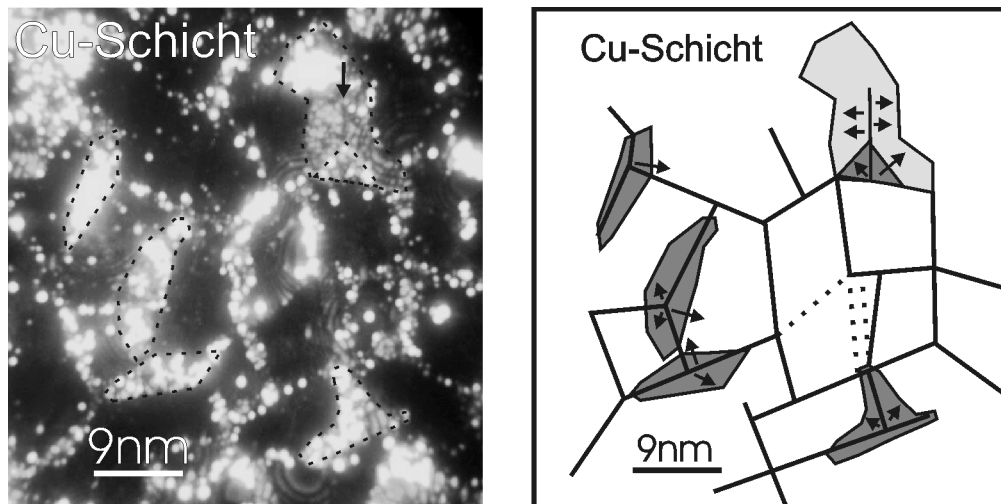


Abbildung 3.13: FIM-Aufnahme aus der Tiefe der Cu-Schicht der Probe aus Abbildung 3.12. Ausgedehnte legierte Zonen sind durch gestrichelte Linien umrandet. Ein Netzwerk Au-angereicherter Korngrenzen ist sichtbar (siehe auch durchgezogene Linien rechts). An Triple Junctions werden lokale Ausbuchtungen sichtbar (dunkelgraue Bereiche rechts). Im FIM-Bild ist rechts oben eine große legierte Zone sichtbar, eine Korngrenze darin wird durch den schwarzen Pfeil markiert. Diese legierte Zone ist rechts hellgrau unterlegt.

Einige der Anreicherungen scheinen nicht nur auf die Ausdehnung der Korngrenzen beschränkt zu sein. So findet sich rechts oben ein ca.  $9\text{nm} \times 14\text{nm}$  großer durchmischter Bereich, in dem eine dunkel abbildende Korngrenze zu finden ist (siehe Pfeil links). Diese trennt zwei mit Au angereicherte Körner: Es ist gut zu erkennen wie die Polstruktur des rechten Kornes mit Auftreten der Korngrenze endet. Offensichtlich fand hier eine Durchmischung von einer Korngrenze ausgehend in die benachbarten Körner statt, wie es schon oben in der TAP-Analyse beobachtet wurde (siehe Skizze rechts).

Weitere angereicherte Bereiche, die die Ausdehnung der Korngrenzen deutlich überschreiten, sind im FIM-Bild durch gestrichelte Linien umrandet und in der Skizze rechts dunkelgrau unterlegt. Bei genauer Betrachtung der Gefügestruktur wird ersichtlich, dass sich im Zentrum solcher Anreicherungen stets eine Triple Junction befindet. Betrachtet man die Triple Junction in Abbildung 3.13 links, unterhalb der durch den schwarzen Pfeil markierten Korngrenze,

erkennt man, dass sie im Vergleich zur Umgebung am hellsten abbildet. Offensichtlich übertrifft sie die Durchmischungszone in ihrer Anreicherung, die oben zu 50at%Au bestimmt wurde. Die hohe Anreicherung bewirkt eine sichtbare Interdiffusion in benachbarte Körner und, wie man vermuten darf, auch in die Korngrenzen, weshalb solche Treffpunkte unten noch im Detail untersucht werden.

### Statistik der Korngrenzreaktion

Die zu Anfang des vorigen Kapitels beschriebenen Unterschiede in den Korngrenzreaktionen können in verschiedenen atomaren Strukturen der Korngrenzen begründet sein. Da nur wenig Information über die genaue Beschaffenheit der Korngrenzen vorhanden ist, ist eine Statistik der Anreicherungen, wie sie in Abbildung 3.14 gegeben ist, notwendig, um die Ergebnisse vernünftig einordnen zu können. Dazu muss erwähnt werden, dass unreaktierte Cu-Korngrenzen in der Statistik nicht enthalten sind, da in der TAP-Analyse nur angereicherte Korngrenzen zuverlässig identifiziert werden können. Wie man sieht, ist die Verteilung der Au-Anreicherungen in den Cu-Korngrenzen sehr eng, während die der Cu-Anreicherungen in den Au-Korngrenzen weit gefächert ist. In den Cu-Korngrenzen wird meist die Bildung von AuCu beobachtet, die Au-Korngrenzen hingegen enthalten Anreicherungen von 17 bis 75at%Cu (der Bildung von AuCu<sub>3</sub> entsprechend)! Dies entspricht dem Befund der FIM-Untersuchungen am as-sputtered Zustand, dass die Cu-Korngrenzen nahe der Spitzenachse auf einen bestimmten Typ (Zwillingslamellen) festgelegt sind, während ein weites Spektrum an Au-Korngrenzen vorhanden ist.

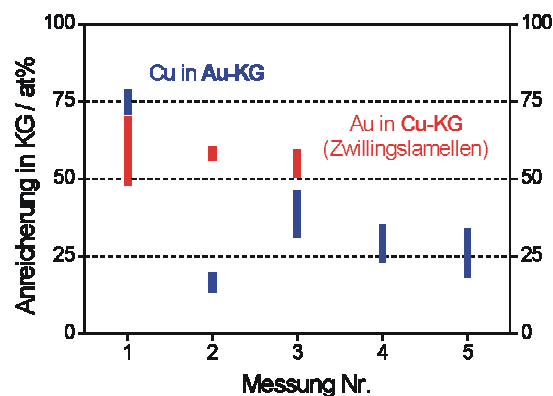


Abbildung 3.14: Verteilung der Konzentrationen in den Korngrenzen für 220°C/0,5h ohne Diffusionsbarriere. Die enge Verteilung für den Fall der Cu-Korngrenzen ist auf die Ausbildung spezieller Korngrenztypen (Zwillingslamellen) zurückzuführen. Die Werte der Messungen 4 und 5 stellen Mindestwerte für die dort gemessenen Anreicherungen dar, da die Korngrenzen in der Messung nicht vollständig erfasst wurden.



### 3.1.4 Weitere Entwicklung der Reaktion mit der Temperatur

Abbildung 3.15 zeigt das Beispiel einer Messung, die bei 270°C/0,5h durchgeführt wurde. Wie deutlich zu erkennen ist, sind beide Schichten schon sehr stark durchmischt. Auf eine Korngrenzbenetzung (bei tieferen Temperaturen erkennbar) folgt offensichtlich die laterale Durchmischung innerhalb einer Schicht. Zwischen den Schichten existiert hingegen noch ein deutlicher Konzentrationshub. Ein üblicher Interdiffusionsprozess ließe jedoch gerade einen schnellen Ausgleich des Konzentrationshubes an der präparierten Grenzfläche erwarten. Dieses außerordentliche Verhalten ist durch die heterogenen Durchmischungsprozesse, speziell den DIGM-Prozess, zu niedrigen Auslagerungszuständen bedingt. Deswegen wird der DIGM-Prozess in den folgenden Kapiteln noch öfter Beachtung finden.

Der Konzentrationshub unter den Schichten ist erst für die nächst höhere Auslagerungsstufe zu 320°C/0,5h aufgehoben, wie Abbildung 3.16 zeigt. Hier ist nun zu erwarten, dass sich eine Konzentration entsprechend der mittleren Zusammensetzung der Schichten bilden wird.

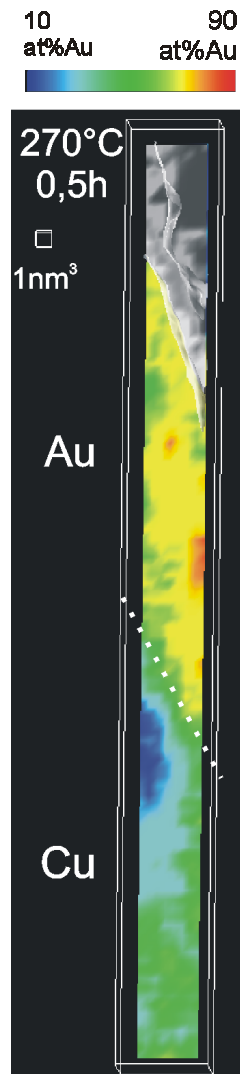


Abbildung 3.15: 270°C/0,5h ohne Diffusionsbarriere. Beide Schichten sind fast vollständig durchmischt. Zwischen den Schichten ist jedoch noch ein Konzentrationshub vorhanden.

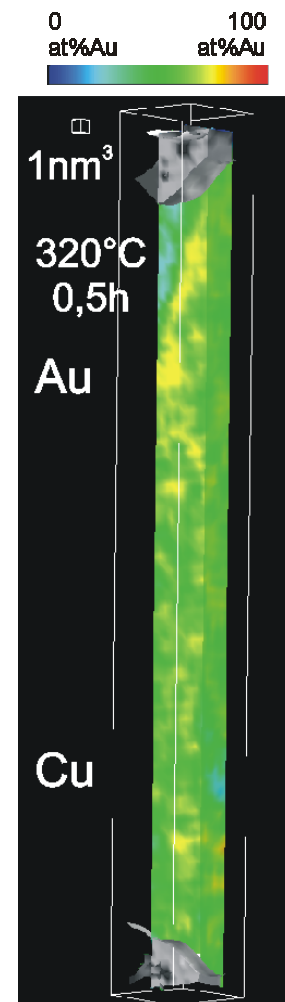


Abbildung 3.16: 320°C/0,5h ohne Diffusionsbarriere. Konzentrationsgradienten zwischen Cu- und Au-Schicht sind nun auch ausgeglichen.

### 3.1.5 Vergleich der Reaktion mit planaren Substraten

Abbildung 3.17 zeigt die Z-Kontrast-Aufnahme nach der Querschnittspräparation eines planaren Schichtpakets, das bei 220°C/0,5h ausgelagert wurde. Der Z-Kontrast ist eine chemisch-sensitive Abbildungsmethode des TEM, durch die Konzentrationsschwankungen bis in den Nanometerbereich aufgelöst werden können [SCHMITZ99]. In diesem Fall werden dunkle linienhafte Schatten in der Cu-Schicht sichtbar, die über eine EDX-Analyse (Energy Dispersive X-Ray Analysis) größtenteils als Au-Anreicherungen identifiziert werden können (oberer Teil der Abbildung 3.17). In einer EDX-Messung, die an einer anderen Probenstelle quantitativ durchgeführt wurde, fand sich an solch einer Stelle eine Au-Konzentration von ca. 17at%Au, was aufgrund mehrerer die Konzentration beeinflussender Effekte als untere Grenze anzusehen ist. Es ist somit anzunehmen, dass es sich bei den mit weißen Pfeilen markierten Stellen in Abbildung 3.17 um stark reagierte Cu-Korngrenzen handelt.

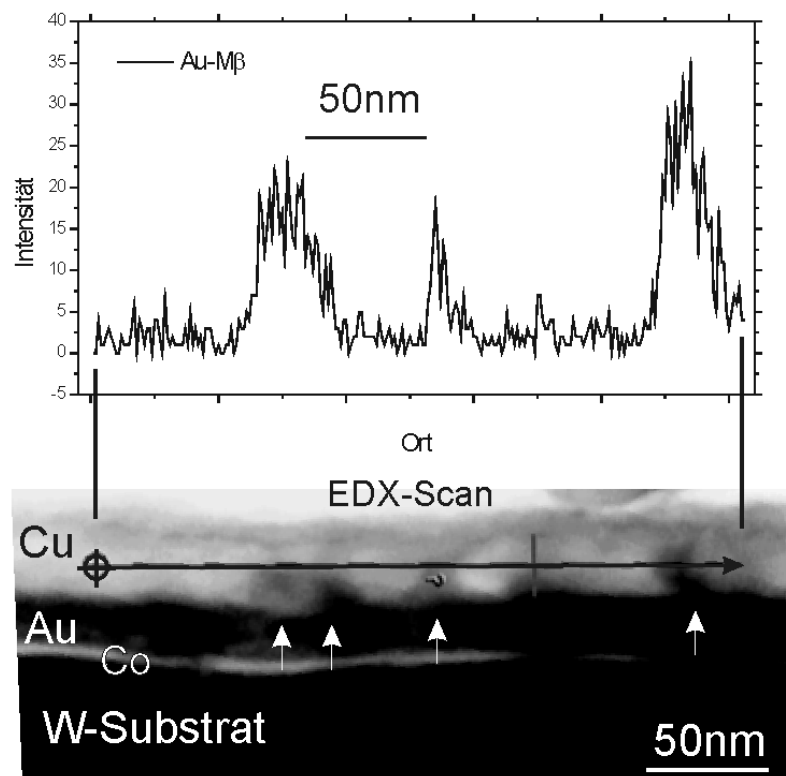


Abbildung 3.17: Z-Kontrast-Aufnahme eines Au/Cu-Schichtpakets ohne Co-Barriere deponiert auf einem (110)-W-Einkristall, ausgelagert bei 220°C/0,5h.. Durch den Z-Kontrast werden Au-angereicherte Cu-Korngrenzen als dunkle Schatten sichtbar, angezeigt durch die weißen Pfeile. Über dem TEM-Bild befindet sich der Verlauf des Au-Mβ-Signals in einem EDX-Scan, der ausgeprägte Peaks an den meisten der dunkel abbildenden Cu-Korngrenzen zeigt.

---

Der ungefähre Abstand dieser reagierten Korngrenzen liegt in der Größenordnung von ca. 50nm, was der in Abbildung 3.1 sichtbaren Korngröße gleichkommt. Diese „geringe“ Dichte an reagierten Korngrenzen lässt auch für weitere Auslagerungsstufen eine völlig andere Entwicklung des Reaktionsgefüges erwarten, als es für die nadelförmigen TAP-Proben der Fall ist. Hiermit wird deutlich sichtbar, wie sehr sich alleine die (hier ebene) *Geometrie der Substratoberfläche* auf die Mikrostruktur der Schichten und damit auf das Reaktionsgefüge auswirkt.

## 3.2 Ergebnisse MIT Diffusionsbarriere

Als Diffusionsbarriere wurde eine etwa 5nm dicke Co-Schicht zwischen den Reaktionspartnern eingeführt. Bis auf eine Ausnahme wurden die gleichen Auslagerungsstufen wie bei den Experimenten ohne Barriere verwendet. Durch Konzentrationsanalysen wurde sichergestellt, dass weder mit Au noch mit Cu eine signifikante Durchmischung stattfand. Deshalb werden für eine anschaulichere Darstellung der Ergebnisse bei Konzentrationsanalysen nur Cu- und Au-Atome zur Auswertung herangezogen. In zwei- oder dreidimensionalen Auswertungen werden weiße Isokonzentrationsflächen, die einer Co-Konzentration von 50at% entsprechen, die Lage der Co-Schichten repräsentieren.

### 3.2.1 220°C / 0,5h - Anfangsstadien der Reaktion

Abbildung 3.18 (a) und (b) zeigt die Konzentrationsverteilung in der Au-Schicht anhand zweier tomographischer Schnitte aus dem Probenvolumen, die parallel zueinander in einem Abstand von 4 nm erstellt wurden. Auf Teil (b) der Abbildung wird weiter unten eingegangen. Die Variation der lokalen Zusammensetzung lässt Rückschlüsse auf die ungefähre Position der Co/Au-Phasengrenzflächen zu. Diese wird durch schwarze Linien markiert.

Abbildung 3.18 (a) lässt deutlich die Spur einer angereicherten Korngrenze erkennen, wobei eine detaillierte Analyse einen Cu-Gehalt von 13at%Cu ergibt. Wie im Fall ohne Barriere scheinen auch hier die Anfangsstadien der Reaktion durch eine Korngrenzbenetzung zu relativ niedrigen Konzentrationen geprägt zu sein. Dabei ist zu bemerken, dass der vorliegende Benetzungsgrad hier ähnlich hoch ist wie für eine Auslagerung bei 170°C/0,5h der Proben ohne Barriere. Die Reaktionstemperatur ist also durch Einführung der Barriere erhöht bzw. der atomare Transport verlangsamt, wie es für eine wirksame Barriere zu erwarten ist.

### 3.2.2 270°C / 0,5h –Heterogene Reaktion im Cu, Homogenisierung im Au

#### *Variierende Reaktionsmorphologien für Cu- und Au-Schicht*

Für diesen Auslagerungszustand tritt ein markanter Unterschied zwischen der Reaktion in der Au-Schicht und der in der Cu-Schicht auf. Wie Abbildung 3.19 zeigt, ist innerhalb der Cu-Schicht ein Netzwerk stark Au-angereicherter Korngrenzen zu finden, wie es auch für den Auslagerungszustand 220°C/0,5h im Fall ohne Diffusionsbarriere auftritt. Im Gegensatz dazu findet sich in der Au-Schicht eine homogene Verteilung von Cu-Atomen zu relativ geringen Konzentrationen von etwa 13at%Cu. Das ist umso erstaunlicher, da in den Experimenten ohne Diffusionsbarriere die ausgeprägteste Korngrenzreaktion für Cu in den Au-Korngrenzen gefunden wurde. Offensichtlich wurde für die Cu-Diffusion ein weiterer Diffusionsmechanismus aktiviert, der eine Homogenisierung bewirkt, wobei die Reaktion der Au-Atome in der Cu-Schicht weiterhin heterogen in Form einer Korngrenzreaktion stattfinden kann. Detaillierte Konzentrationsanalysen in Abhängigkeit von der Temperatur finden sich in Kapitel 3.2.3.

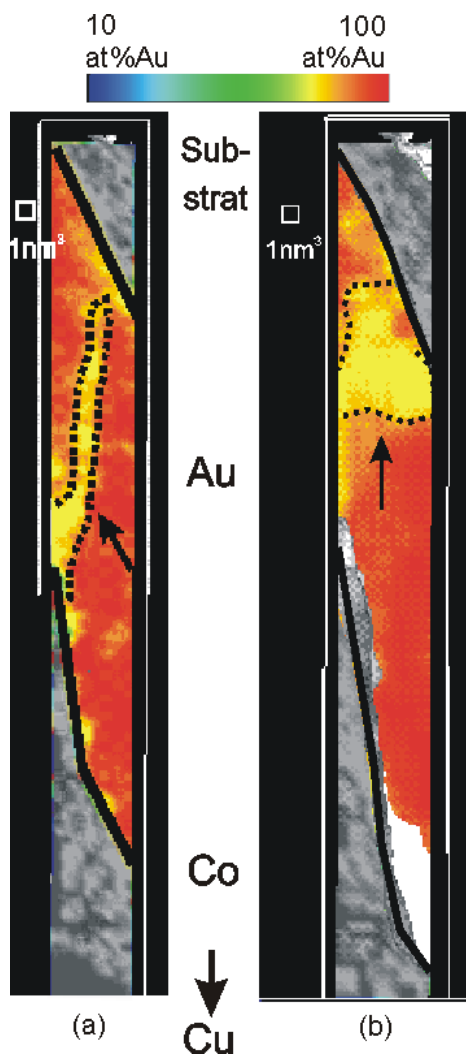


Abbildung 3.18: (a) und (b) 2-dimensionale Konzentrationsverteilung für 220°C/0,5h mit Barriere.

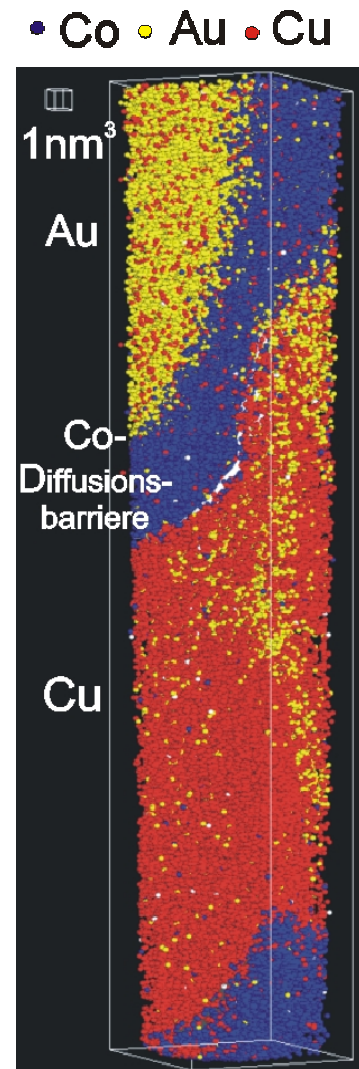


Abbildung 3.19: Rekonstruktion atomarer Positionen für 270°C/0,5h mit Barriere. In diesem Fall werden angereicherte Korngrenzen sichtbar.

*Mikrostruktur der Reaktion auf der Cu-Seite*

Neben benetzten Korngrenzen lassen sich zusätzlich auch ausgedehntere Au-Anreicherungen in der Cu-Schicht finden, wie Abbildung 3.20 zeigt. Dies wird verständlich, wenn man eine Reaktion zwischen angereicherter Korngrenze und benachbarten Körnern berücksichtigt, wie sie schon in Kapitel 3.1.3 im Fall ohne Diffusionsbarriere für eine niedrigere Auslagerungstemperatur 220°C/0,5h beobachtet wurde. Wie das FIM-Bild in Abbildung 3.22 zeigt (vgl. auch das Ergebnis in Kapitel 3.1.4), ist diese Reaktion zu höherer Temperatur viel ausgeprägter: Es lassen sich viele benetzte Korngrenzen erkennen, welche häufig an legierte Zonen grenzen, die mit hoher Intensität abbilden. Dies spricht für eine Reaktion über den in Kapitel 1.4 vorgestellten DIGM-Prozess. Im Vergleich zur FIM-Aufnahme aus Abbildung 3.13, wo Au-benetzte Korngrenzen unlegierte, dunkel abbildende Cu-Körner umgeben, wird deutlich, dass der DIGM-Prozess hier viel häufiger und ausgedehnter stattgefunden hat.

*Transport durch die Co-Barriere*

Die in Kapitel 3.2.2 gefundenen Unterschiede in der Reaktionsmorphologie werfen die Frage auf, ob die Diffusionsbarriere bezüglich Cu oder Au unterschiedliche Transporteigenschaften besitzt. Abbildung 3.21 zeigt eine Konzentrationsanalyse, bei der der ganze Querschnitt der Probe miteinbezogen wurde. Da manche der Co-Grenzflächen nicht senkrecht zur Analyserichtung lagen, erscheinen sie im Konzentrationsprofil verbreitert. Die Auswertung der Cu-Konzentration wurde in diesem Fall unter Berücksichtigung der Co-Atome erstellt. Wie man sieht, sind die Mengen an transportiertem Cu und Au ungefähr gleich groß. Die in der Au-Schicht auftretende Homogenisierung ist demnach nicht durch elementspezifische Transporteigenschaften der Co-Barriere begründet und wird in Kapitel 3.2.3 und in der Diskussion ausführlich erörtert werden.

Ein Vergleich des Konzentrationsverlaufs in Abbildung 3.21 mit der Reaktion einer Probe ohne Diffusionsbarriere bei gleicher Auslagerung (Abbildung 3.15 in Kapitel 3.1.4) zeigt deutlich, dass durch Einführen der Barriere die Durchmischung des Systems verringert wird. Dadurch wird es möglich, die Korngrenzreaktion bei höheren Temperaturen ( $T \geq 270^\circ\text{C}$  für 0,5h) als im Fall ohne Diffusionsbarriere zu betrachten, wo die Proben schon bei 270°C/0,5h fast vollständig durchmischte sind.



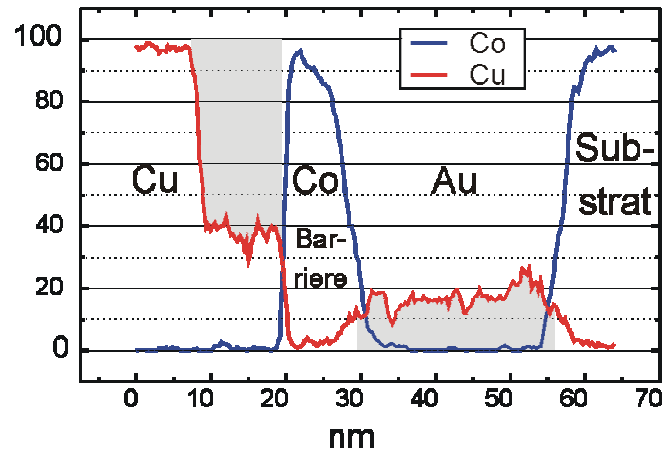
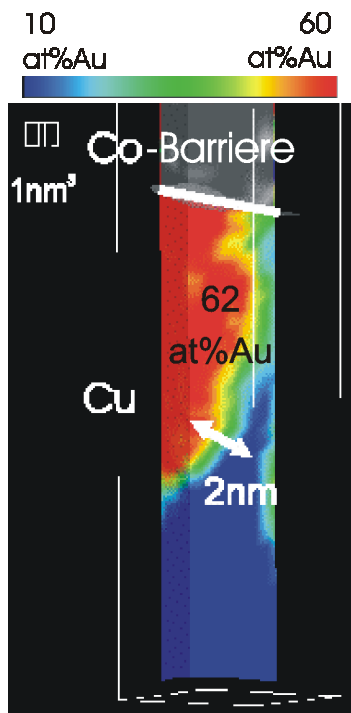


Abbildung 3.20: Ausschnitt aus der 2-dimensionalen Konzentrationsverteilung für 270°C/0,5h mit Barriere. In diesem Fall wird eine ausgedehnte Anreicherungs-/Reaktionszone in der Cu-Schicht gefunden.

Abbildung 3.21: Vollständige Konzentrationsanalyse des Schichtpakets von Abbildung 3.20. Die durch die Barriere transportierten Stoffmengen, dargestellt durch graue Flächen, sind ungefähr gleich groß.

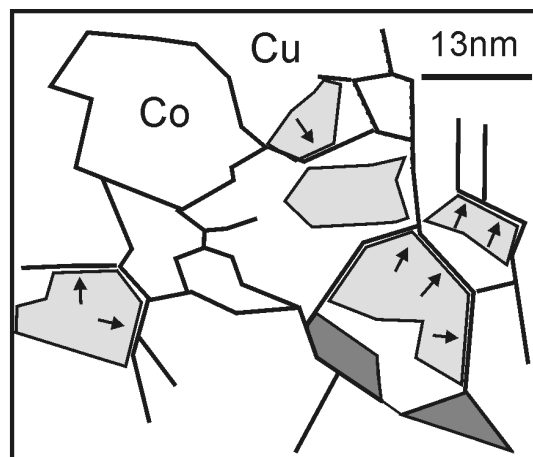
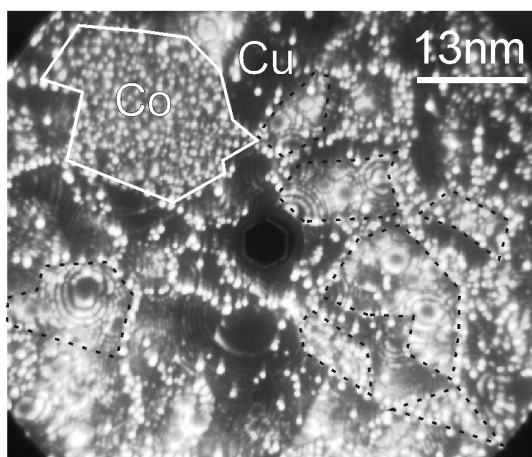


Abbildung 3.22: **Links:** FIM-Aufnahme der Cu-Schicht einer Probe mit Co-Barriere bei 270°C/0,5h. Legierte Zonen sind durch gestrichelte Linien umrandet. Links oben ist schon ein Teil der Co-Barriere sichtbar.

**Rechts:** Durchgezogene Linien kennzeichnen angereicherte Korngrenzen. Hellgraue Bereiche entsprechen durch DIGM legierten Zonen, die Pfeile geben die Bewegungsrichtung der Korngrenze wieder. Dunkelgrau unterlegte Bereiche entsprechen angereicherten Triple Junctions. Im Vergleich zu Abbildung 3.13 (ohne Barriere 220°C/0,5h) hat in die Cu-Körner häufig eine Reaktion stattgefunden (fein schraffierte Bereiche).

### 3.2.3 Detaillierte Konzentrationsanalyse - Entwicklung der Korngrenzreaktion mit der Temperatur

In den Abbildung 3.23 und Abbildung 3.24 wurden die Konzentrationen innerhalb angereicherter Korngrenzen und in deren benachbarten Körnern bestimmt. In diesen Auftragungen wird der Konzentrationsunterschied zwischen Korngrenze und Korn deutlich, so dass eventuell Rückschlüsse auf den Homogenisierungsprozess gezogen werden können. Es wurden KEINE Reaktionen zwischen Au-angereicherter Cu-Korngrenze und Cu-Korn in die Präsentation aufgenommen, wie sie den fein-schraffierten Bereichen in Abbildung 3.22 entsprechen. Diese Reaktionen sind zu ausgedehnt, um durch das Analysevolumen vollständig erfasst zu werden (Ausschluss der fein schraffierten Bereiche in Abbildung 3.20).

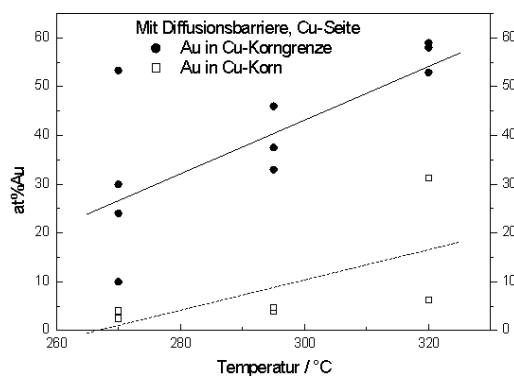


Abbildung 3.23: Temperaturabhängige Au-Konzentration in Cu-Korngrenzen und benachbarten Cu-Körnern für Proben mit Barriere.

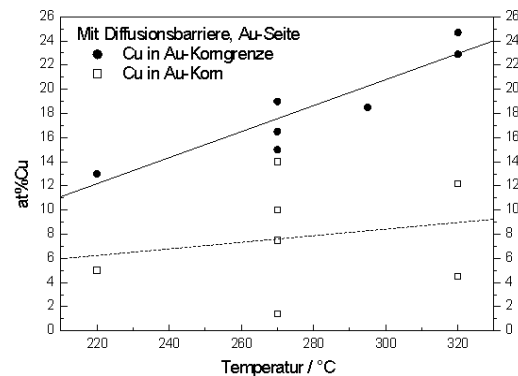


Abbildung 3.24: Temperaturabhängige Cu-Konzentration in Au-Korngrenzen und benachbarten Au-Körnern für Proben mit Barriere.

Ein Vergleich der beiden Abbildungen zeigt, dass für den Fall der Au-angereicherten Cu-Korngrenzen der Konzentrationsunterschied zu den benachbarten Cu-Körnern zwischen 26at%Au für 270°C/0,5h und 38at%Au für 320°C/0,5h liegt. Im Gegensatz dazu ist der Konzentrationsunterschied der Cu-Anreicherungen deutlich geringer: er bewegt sich zwischen 6at%Cu für 220°C/0,5h und 14at%Cu für 320°C/0,5h. Dagegen wurden an Proben ohne Diffusionsbarriere Konzentrationsunterschiede von bis zu 75at%Cu gefunden (Abbildung 3.10 Bereich B in Kapitel 3.1.3). Der Ausgleich zwischen den Anreicherungen in Korngrenze und Korn spricht dafür, dass bei diesem Auslagerungszustand für Cu-Atome die Volumendiffusion innerhalb des Au-Korns möglich ist. Im Gegensatz dazu ist die

Volumendiffusion der Au-Atome in den Cu-Körnern noch „eingefroren“ und es kommt zu einer ausgeprägteren Korngrenzreaktion.

Durch das Einfügen der Diffusionsbarriere werden hohe Anreicherungen in den Korngrenzen unterdrückt: Au-angereicherte Cu-Korngrenzen erreichen erst bei 320°C/0,5h eine Au-Konzentration wie im Fall ohne Barriere bei 220°C/0,5h. Für Cu-angereicherte Au-Korngrenzen ist dieser Effekt durch die Umlösung in benachbarte Au-Körner noch stärker: die größte Konzentrationsamplitude von 24at%Cu bei 320°C/0,5h ist gerade einmal halb so groß wie im Fall ohne Barriere bei 220°C/0,5h.

### 3.2.4 Diffusionsmechanismus in der Co-Barriere

Mit der Einführung der Diffusionsbarriere stellt sich natürlich die Frage, auf welche Weise der Transport durch diese hindurch stattfindet. Denkbar wäre auch hier eine Diffusion von Cu und Au entlang der Co-Korngrenzen. Leider ließ die atomare Rekonstruktion jedoch keine eindeutigen Indizien erkennen, die für einen solchen Prozess sprechen.

Anhand einiger Messungen wurde der Konzentrationsverlauf von Cu und Au durch die Co-Schicht für mehrere Auslagerungsstufen bestimmt. Der daraus resultierende Konzentrationsgradient wird später für die Bestimmung der Transportgeschwindigkeit benötigt werden (siehe Kapitel 1.2 und 4.2.2). Hierbei konnte für den Cu-Verlauf kein signifikantes Ergebnis herausgearbeitet werden. Folglich wird der Gradient über die statistischen Schwankungen des Mittelwertes abgeschätzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 dargestellt:

*Tabelle 3.2: Mittlere Konzentrationen und Konzentrationsgradienten innerhalb der Co-Schicht, gemittelt für mehrere Auslagerungsstufen.*

<b>Anreicherung in Co-Barriere</b>	<b>Konzentration</b>	<b>Konz.gradient <math>\Delta c/l_{Co}</math></b>
Cu	2,2±0,7 at%Cu	~1,4at% / 5nm
Au	7,7±3,8 at%Au	7,2at% / 5nm

Die mittleren Konzentrationen übersteigen die Gleichgewichts-Randlöslichkeiten, die  $\ll 1$ at% betragen, sehr stark. Dafür kann die defektreiche Struktur der dünnen Schichten verantwortlich sein. Durch eine erhöhte Defektdichte (z.B. an Leerstellen, Versetzungen) können mehr Fremdatome aufgenommen werden, als es im Gleichgewichtsfall möglich ist.

### 3.3 Generelle Ergebnisse

#### 3.3.1 Ausgedehnte Cu-Anreicherung an Au/Substrat-Grenzfläche

Abbildung 3.18 zeigt eine auffallend ausgedehnte Cu-Anreicherung von 15at%Cu in der Nähe der Au/Substrat-Grenzfläche, die durch einen Pfeil markiert ist. Ähnliche Ergebnisse treten mehrmals auf, für Proben *mit* Barriere bei 220°C/0,5h und 270°C/0,5h, für Proben *ohne* Barriere bei 220°C/0,5h. In dem tomographischen Schnitt aus Abbildung 3.18 (a) auf der linken Seite, der parallel zu (b) in einem Abstand von 4nm durchgeführt wurde, ist gleichzeitig die Spur einer angereicherten Au-Korngrenze zu finden. Offensichtlich dient diese Korngrenze als schneller Transportweg für Cu, über den die ausgedehnte Cu-Anreicherung aufgebaut wird. Dies ist auch sehr gut in der FIM-Aufnahme von Abbildung 3.25 eines Schichtpakets im Querschnitt zu beobachten (Probe ohne Diffusionsbarriere, ausgelagert bei 220°C/0,5h), wo die Cu-Anreicherungen dunkel innerhalb der Au-Schicht abbilden. Dabei ist die mit Cu angereicherte Au-Korngrenze durch einen schwarzen Pfeil markiert, darunter befindet sich eine ausgedehnte Cu-Anreicherung zu beiden Seiten der Korngrenze.

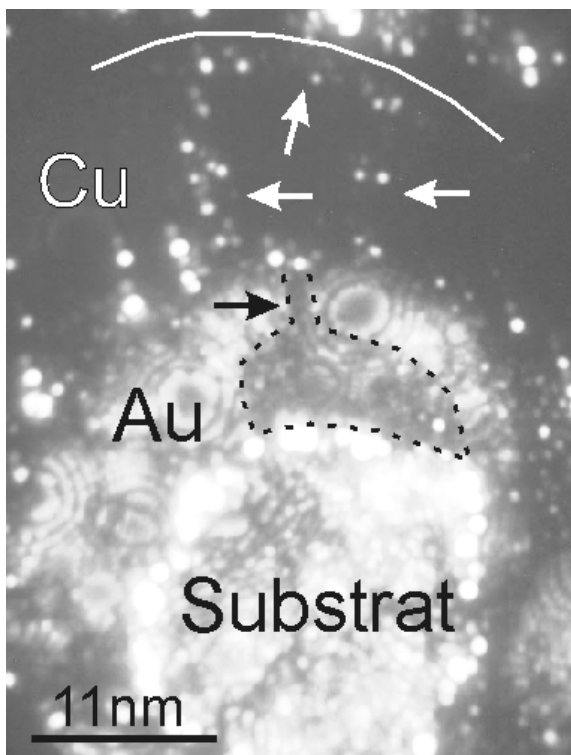


Abbildung 3.25: FIM-Aufnahme eines Schichtpakets ohne Barriere im Querschnitt, Auslagerung bei 220°C/0,5h. Der schwarze Pfeil markiert die Cu-Anreicherung in der Au-Korngrenze. Die gesamte Cu-Anreicherung ist schwarz gestrichelt umrandet. Weiße Pfeile zeigen Au-Anreicherungen im Cu an. Der oberste weiße Pfeil zeigt auf eine in der Grenzfläche von Cu und abschließender Co-Schicht enthaltene Au-Anreicherung.

Als Ursache für eine solche Anreicherung kann aufgrund des beträchtlichen Atomgrößenunterschieds von  $\Delta V = 3,8 \text{ \AA}^3$  zwischen Cu und Au die Existenz eines Spannungsgradienten, der von der Substrat/Au-Grenzfläche bis mindestens zur nächsten Grenzfläche des Au reicht, angenommen werden. Dieser kann das chemische Potential so beeinflussen, dass eine inhomogene Verteilung von Cu-Atomen energetisch begünstigt ist: Entstehen mit dem Konzentrationsgradienten lokale Druckspannungen, können diese durch das Ersetzen von Au- durch deutlich kleinere Cu-Atome leicht relaxiert werden.

Im Fall der Messung aus Abbildung 3.18 erhält man eine Konzentration von  $c_\sigma = 15 \text{ at\%Cu}$  im Cu-angereicherten Gebiet und in Nachbarschaft dazu  $c_0 = 2,5 \text{ at\%Cu}$  in der umgebenden Au-Matrix. Somit können die Druckspannungen  $\sigma$  abgeschätzt werden zu

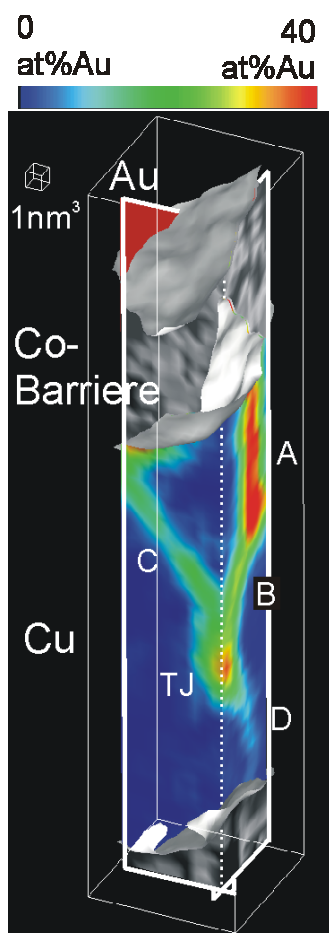
$$\sigma = kT \cdot \ln(c_\sigma/c_0) / \Delta V \quad (3.1)$$

Damit erhält man Druckspannungen von 3,2 GPa, die zwar als sehr hoch anzusehen sind, und dennoch nicht unrealistische Werte für den Fall von dünnen Filmen darstellen.

### 3.3.2 Anreicherung in unterschiedlichen Korngrenztypen

In Kapitel 3.1.3 *Statistik der Korngrenzreaktion* wurde eine deutliche Varianz in den Cu-Anreicherungen der Au-Korngrenzen auf das Vorhandensein unterschiedlicher atomarer Strukturen in den Korngrenzen, einfach gesprochen auf unterschiedliche Korngrenztypen, zurückgeführt. Die Anreicherung in der Korngrenze wird zum einen durch ihre Diffusivität und zum andern durch die Segregationstendenz von Fremdatomen in die Korngrenze hinein bestimmt. Beide Größen werden durch die atomare Struktur einer Korngrenze festgelegt.

Dass diese Argumentation gerechtfertigt ist, zeigt das Beispiel der in Abbildung 3.26 dargestellten Messung (gewonnen an einer Probe mit Diffusionsbarriere, ausgelagert bei 270°C/0,5h). Hier ist zu erkennen, wie die stark angereicherte Korngrenze A auf der rechten Seite durch eine schräg dazu verlaufende Korngrenze B geschnitten wird. In diesem Korngrenztyp ist die Au-Beweglichkeit und/oder die Au-Segregation offensichtlich geringer und er ist deswegen deutlich schwächer angereichert. Ähnliche Schlüsse können für die



Korngrenze C links und die in der unteren Hälfte in Form einer hellblauen Spur sichtbare Korngrenze D gezogen werden.

Um Missverständnissen vorzubeugen sollte hier noch erwähnt werden, dass sich dieses Beispiel auf Cu-Korngrenzen bezieht, für die für den Fall OHNE Diffusionsbarriere in Kapitel 3.1.3 postuliert wurde, dass sie in der Regel dieselbe atomare Struktur besitzen. Für den Fall MIT Diffusionsbarriere, wie in diesem Kapitel angeführt, konnte eine solche Beobachtung nicht gemacht werden. Das ist möglicherweise durch einen anderen Wachstumsprozess der Cu-Schicht auf der Co-Diffusionsbarriere bedingt.

Abbildung 3.26: TAP-Analyse einer Probe mit Barriere ausgelagert bei 270°C/0,5h. Die Cu-Korngrenzen A, B, C und D sind unterschiedlich stark mit Au angereichert. Bei TJ kann eine Triple Junction vermutet werden.

### 3.3.3 Diffusion entlang Triple Junctions

In Kapitel 3.1.3 wurde anhand der FIM-Aufnahme von Abbildung 3.13 schon auf die Existenz von sehr stark angereicherten Triple Junctions verwiesen. Aufgrund der hohen Intensität im FIM-Bild wurde vermutet, dass sie die Korngrenzen in ihrer Anreicherung übertreffen könnten. Solche Triple Junctions stehen in Verdacht, als Diffusionspfade mit einer Beweglichkeit, die die der Korngrenzen noch übersteigt, für den Transport in nanokristallinen Materialien eine entscheidende Rolle zu spielen [BIRINGER94]. In unserem kinetischen Experiment könnte die größere Diffusivität in Triple Junctions gerade durch eine höhere Fremdatom-Anreicherung in diesen belegt werden, wenn man von einer möglicherweise zusätzlich vorhandenen erhöhten Segregationstendenz absieht. Um dieses Ergebnis durch TAP-Analysen abzusichern, bedarf es jedoch einiger Mühe, denn die Triple Junction sollte vorzugsweise parallel zur Analyserichtung verlaufen, um weitläufig vom Messvolumen erfasst zu werden.

Abbildung 3.27 zeigt eine Messung, durchgeführt an einer Probe mit Barriere bei  $295^{\circ}\text{C}/0,5\text{h}$ , in der diese günstigen Umstände gegeben sind: Der ebene Schnitt 1 lässt deutlich die Spuren der Korngrenzen A und B erkennen, Schnitt 3 die Spur der Korngrenze C (die Spuren der Schnittebenen sind auf die graue Grundfläche der Skizze projiziert). Schnitt 2 durchläuft den Treffpunkt der Korngrenzen, umfasst also die Triple Junction und ist durch eine ausgedehnte, starke Anreicherung gekennzeichnet. Dieser Befund deckt sich mit den FIM-Aufnahmen in Abbildung 3.13, die ebenfalls zeigen, dass eine Anreicherung entsteht, die in ihrer Ausdehnung die strukturellen Ausmaße einer Triple Junction übersteigt. In den Schnitten 3 und 4 wird der Konzentrationsverlauf innerhalb der Korngrenze C sehr schön deutlich: die Korngrenze besitzt, wie man der Farbskala entnehmen kann, eine sichtbar geringere Anreicherung als die Triple Junction. Ein Querschnitt, der dies für alle Korngrenzen A, B und C erkennen lässt, ist in der Skizze eingefügt. Die gemessenen Konzentrationen sind in Tabelle 3.1 im Überblick dargestellt. Diese Werte wurden in Bereichen abseits der Phasengrenzfläche ermittelt, wo sich kein ausgeprägter Konzentrationsgradient mehr findet.

Eine ausführliche Auswertung der Messung und der zugehörigen Diffusivitäten findet sich in der Diskussion.

Tabelle 3.1: Überblick über die in Abbildung 3.27 bestimmten mittleren Konzentrationen abseits der Phasengrenzfläche.

270°C/0,5h Mit Co-Barriere	Au-Konzentration [at%Au]
Korngrenze A	46
Korngrenze B	37,5
Korngrenze C	33
Triple Junction	50

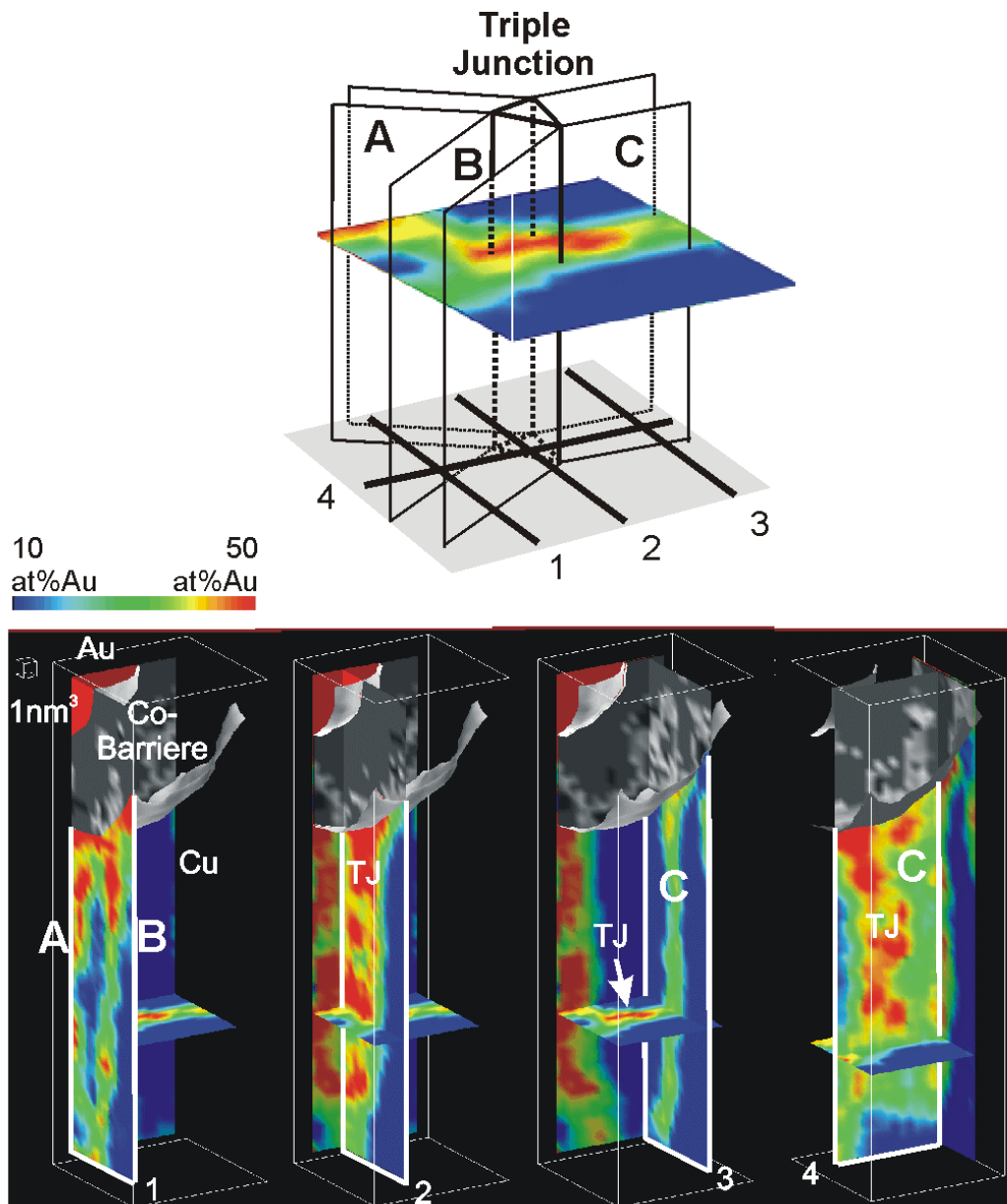


Abbildung 3.27: TAP-Analyse einer Probe mit Barriere ausgelagert bei 295°C/0,5h. Die Skizze oben gibt die Au-Verteilung im Querschnitt und die daraus ermittelte räumliche Anordnung der Korngrenzen A, B und C inklusive Triple Junction wieder. Die Spuren der relevanten ebenen Schnitte 1, 2, 3 und 4 aus den unteren Bildern sind in der grauen Grundfläche eingezeichnet. TJ bezeichnet die Lage der Triple Junction. Lokale Anreicherungen entlang der Triple Junctions waren schon in Abbildung 3.13 in Kapitel 3.1.3 gut zu erkennen.



## 4 Diskussion

Abbildung 4.1 zeigt noch einmal die Vielzahl vorhandener Transportmöglichkeiten in einem nanokristallinen Gefüge zu niedrigen Temperaturen. Interdiffusion tritt demnach nicht nur über die Phasengrenzfläche A/B hinweg auf. Vielmehr findet Interdiffusion entlang schneller Transportwege, wie durch die Kette von Pfeilen angedeutet, statt. Da diese Transportwege der komplexen dreidimensionalen Mikrostruktur der Schichten entspringen, entsteht während der Interdiffusion ein ebenso komplexes Reaktionsgefüge. In Abbildung 4.2 ist ein schematischer Überblick über die Entwicklung der Reaktion für die Fälle ohne und mit Barriere dargestellt. Vor allem für den Fall ohne Barriere dominiert die Mikrostruktur die Interdiffusion. Dies verändert die Entwicklung der Interdiffusion mit der Temperatur erheblich. Betrachtet man das Zwischenstadium der Interdiffusion für den Fall ohne Barriere bei  $270^{\circ}\text{C}/0,5\text{h}$ , wie es in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt ist, erkennt man ein völlig anderes Interdiffusionsprofil als es zu erwarten ist. Das Profil ist stufenförmig (siehe Abbildung 3.15), während man für eine planare Probe eigentlich ein kontinuierliches Profil senkrecht zur Grenzfläche erwarten würde.

Im folgenden soll das Zustandekommen des komplexen Reaktionsgefüges durch die heterogenen Interdiffusionsprozesse erklärt werden. Im wesentlichen können die in vorliegender Arbeit beobachteten Prozesse in zwei Kategorien eingeordnet werden:

- Die eine umfasst Interdiffusion, die bedingt durch die Existenz schneller Transportwege bei eingefrorener Volumendiffusion auftritt. Schnelle Transportwege existieren entlang Korngrenzen und Triple Junctions, wobei deren Einfluss auf das Reaktionsgefüge durch ihren Volumenanteil bzw. die Korngröße des Materials festgelegt ist. Wie Abbildung 4.4 zeigt, fallen diese Prozesse wegen des hier vorliegenden nanokristallinen Gefüges (Korngröße  $\leq 10\text{nm}$ ) besonders ins Gewicht. Durch die angereicherten Korngrenzen beeinflussen zusätzlich Prozesse wie DIGM das Reaktionsgefüge.
- Die andere Kategorie ist geprägt durch eine aktivierte Volumendiffusion, die eine Durchmischung auf Skalen, die den Gitterparameter übertreffen, ermöglicht. Diese

Volumendiffusion ist aufgrund der großen Fehlpassung von 12% im System Cu/Au durch das Auftreten von elastischen Spannungen zu hohen Mischungskonzentrationen zusätzlich behindert.

Da die Diffusionsprozesse, die zu höheren Temperaturen aktiviert sind, eine ausgedehntere Durchmischung bewirken, beginnt die Schilderung des Reaktionsablaufs mit höheren Temperaturen und den damit verbundenen Prozessen. Ausgenommen davon sind reine Volumendiffusionsprozesse, die im Anschluss folgen. Zum Schluss soll die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Experimente beurteilt werden.

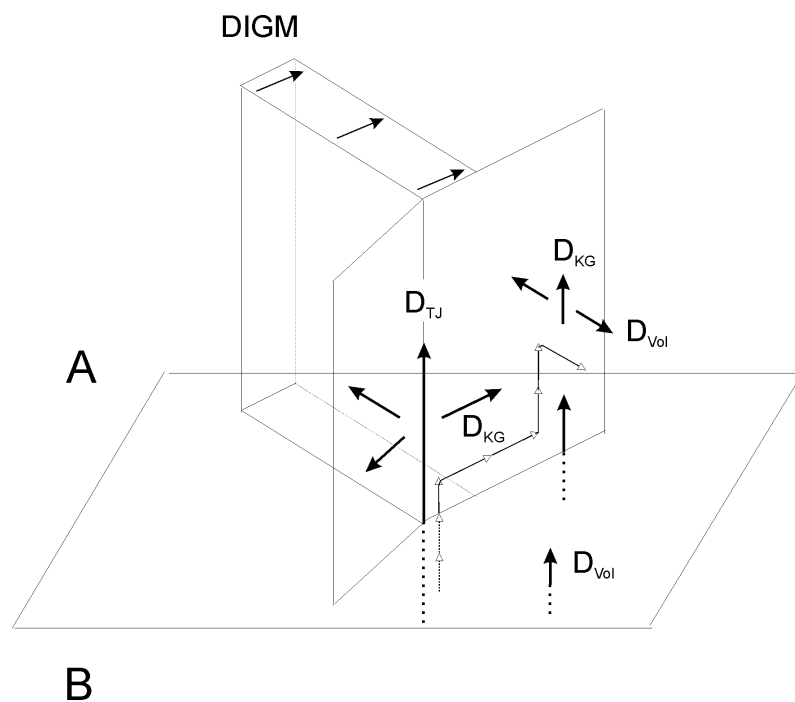


Abbildung 4.1: Darstellung der in einem nanokristallinen Material vorhandenen Transportwege gekennzeichnet durch dicke Pfeile. Zugehörige Diffusionskoeffizienten sind ebenfalls angegeben. Die Kette von offenen Pfeilen zeigt den möglichen Diffusionsweg eines Atoms aus der Schicht B in das Volumen von A hinein.

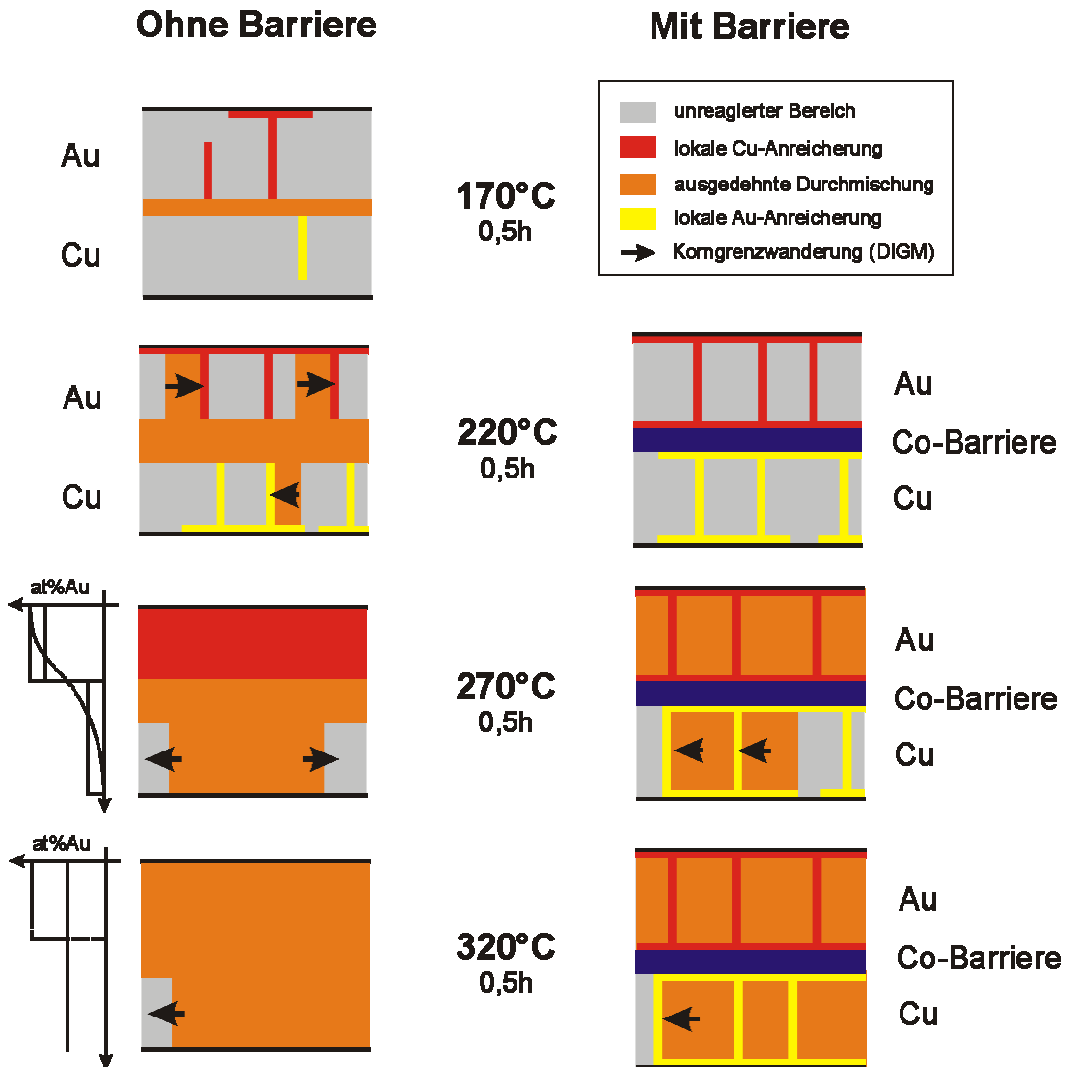


Abbildung 4.2: Überblick über die Entwicklung der Reaktion. Auf die Darstellung von Triple Junctions wurde hier verzichtet. Linienhafte Anreicherungen entsprechen angereicherten Korngrenzen. Schwarze Pfeile geben die Korngrenzwanderung während eines DIGM-Prozesses an. Im Fall ohne Barriere ist auch eine Verbreiterung der Phasengrenzfläche berücksichtigt.

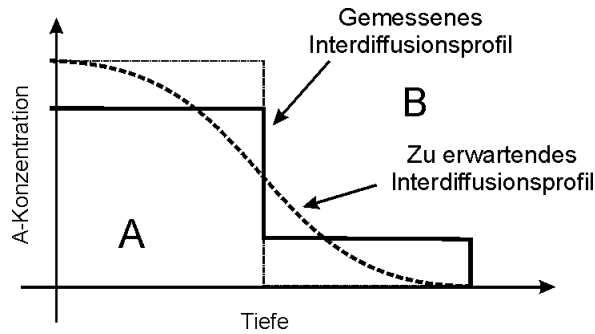


Abbildung 4.3: Skizze des Interdiffusionsprofils, wie es sich dem Auslagerungszustand 270°C/0,5h für den Fall ohne Barriere ergibt.

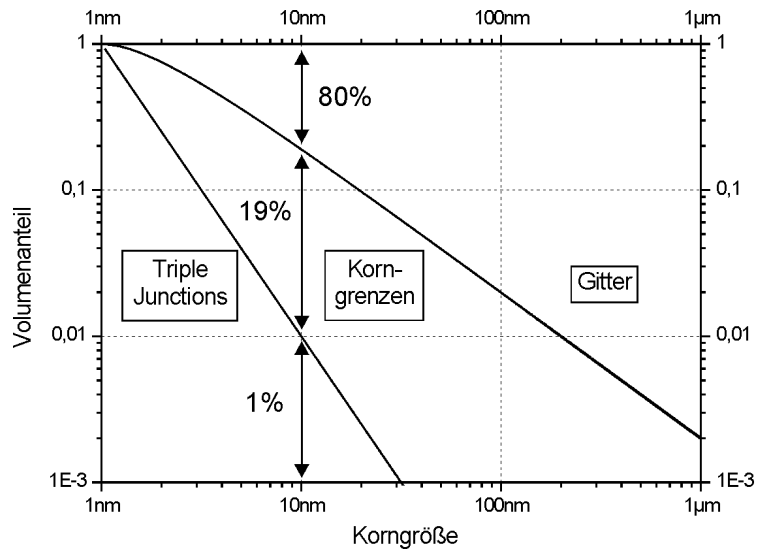


Abbildung 4.4: Relative Volumenanteile von Körnern, Korngrenzen und Triple Junction in doppelt logarithmischer Auftragung, berechnet für eine Korngrenzdicke von 1nm nach dem Wabenmodell (Abbildung 1.6, Kapitel 1.3.2). Für eine Korngröße von 10nm ist ein Beispiel eingetragen, wie das Diagramm zu lesen ist.

## 4.1 Diffusionsinduzierte Korngrenzwanderung - DIGM

Der DIGM-Prozess trägt in hohem Maße für die hier vorhandenen nanokristallinen, weitestgehend texturfreien dünnen Schichten zur Durchmischung bei, wie die FIM-Aufnahme in Abbildung 3.22 in Kapitel 3.2.2 und die Gesamtheit der TAP-Ergebnisse für den Fall mit Diffusionsbarriere bei 270°C/0,5h zeigen. Das ist leicht verständlich, da eine hohe Korngrenzdichte gleichzeitig eine Vielzahl von DIGM-Prozessen erwarten lässt. Bei Temperaturen, wo eine Volumendiffusion weitestgehend auszuschließen ist, wird eine ausgedehnte Legierungsbildung nur über einen DIGM-Prozess stattfinden können (siehe Abbildung 3.22 in Kapitel 3.2.2).

Durch bloße Korngrenzdifffusion findet ein Transport *in die Tiefe* der Schichten statt (siehe kleine Pfeile Abbildung 4.6 oben), der jedoch lokal beschränkt bleibt. Im Gegensatz dazu erzeugt die Wanderung der Korngrenze während des DIGM-Prozesses eine ausgedehnte *laterale* Durchmischung innerhalb einer Schicht, wie in Abbildung 4.5 dargestellt. Der dort skizzierte Konzentrationsverlauf ergibt sich auch aus neueren theoretischen Betrachtungen nach [KAJIHARA98]. Die durch Korngrenzanreicherung aufgebauten Konzentrationshübe innerhalb der Schichten gleichen sich somit aus und die Schicht wird durchgehend legiert.

In dieser Arbeit konnte der Konzentrationsverlauf senkrecht zu einer wandernden Korngrenze auf kleinster Skala bestimmt werden, wie Abbildung 3.10 in Kapitel 3.1.3 zeigt. Man sieht, dass der Au-Konzentrationsverlauf in Profil B qualitativ mit dem zu erwartenden Verlauf in Abbildung 4.5 übereinstimmt. Das gleiche gilt für das Profil A, wenn man es sich an der x-Achse gespiegelt vorstellt, um den Verlauf der Cu-Anreicherung zu erhalten. In beiden Fällen übertrifft die Korngrenzanreicherung 50at%, die legierte Zone wird mit einer um etwa 25at% geringeren Konzentration hinterlassen. Die wandernde Korngrenze besitzt also im Vergleich zur legierten Zone wirklich eine deutlich erhöhte Anreicherung. Dafür spricht auch die FIM-Aufnahme der Abbildung 3.22, in der sichtbar ist, dass die Durchmischungszonen oft durch angereicherte Korngrenzen umgeben sind.

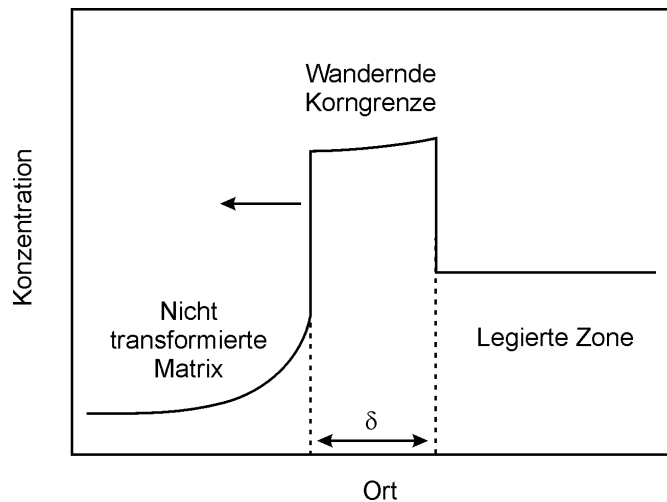


Abbildung 4.5: Skizze zum Konzentrationsverlauf senkrecht zu einer angereicherten, wandernden Korngrenze, die eine legierte Zone hinterlässt (DIGM). Siehe dazu auch [KAJIHARA98].

Der Einfluss der Nanokristallinität der Schichten beschränkt sich jedoch wahrscheinlich nicht alleine auf ein verstärktes Auftreten von DIGM-Prozessen. Es muss auch berücksichtigt werden, dass der DIGM-Prozess durch die kleinen Korngrößen behindert werden kann. So kann nach Yoon die treibende Kraft für den Prozess einem Orientierungsunterschied zwischen den betreffenden Körnern entspringen, wenn man einen damit verbundenen Unterschied in den elastischen Konstanten annimmt [YOON89]. Wird nun der Orientierungsunterschied zwischen den Körnern 1 und 2 in Abbildung 4.6 nach Aufzehren des Korns 2 durch die Orientierungsbeziehung zwischen Korn 1 zu Korn 3 ersetzt, kann der DIGM-Prozess zum Erliegen kommen, wenn dem Unterschied in den elastischen Konstanten nun keine ausreichende treibende Kraft mehr entspringt.

Dies deutet sich in der FIM-Abbildung 3.13 in der Gestalt der DIGM-/Interdiffusionszone (rechts oben) an, bei der sich die Durchmischung gerade auf ein Korn beschränkt hat. Auch in der FIM-Aufnahme der Abbildung 3.22 findet Durchmischung nur lokal statt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nicht erwartet werden kann, dass ein einziger gestarteter DIGM-Prozess ausreicht, um innerhalb einer Schicht ausgedehnt zu legieren. Dazu werden viele DIGM-Prozesse nötig sein.

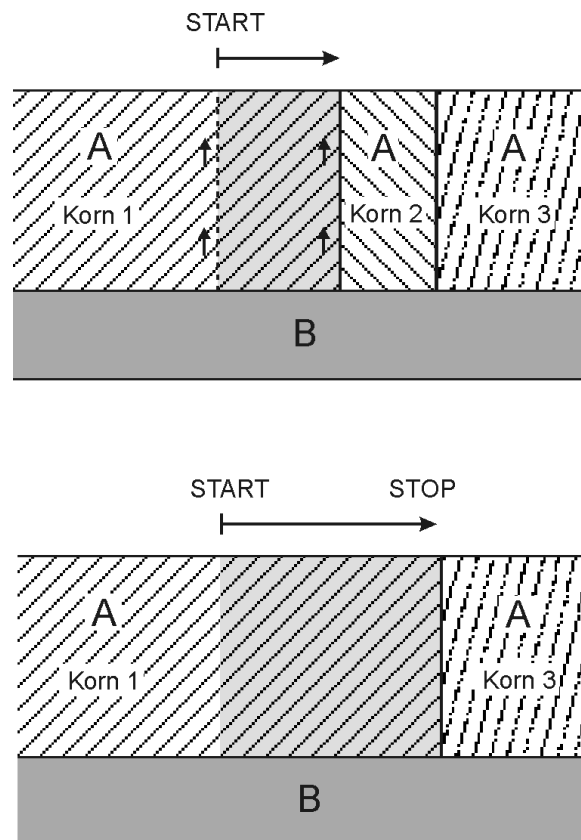


Abbildung 4.6: Aufzehren des Korn 2 während des DIGM-Prozesses führt zu einer neuen Orientierungsbeziehung zwischen Korn 1 und Korn 3, die die Wanderung der Korngrenze beenden kann. Die kleinen Pfeile kennzeichnen den B-Transport entlang A-Korngrenzen, der große Pfeil die Wanderung der A-Korngrenze.

## 4.2 Diffusion entlang Korngrenzen

Aufgrund der außerordentlichen Analysemöglichkeiten der Tomographischen Atomsonde ist die Ermittlung des Konzentrationsgradienten *im Kern* einer angereicherten Korngrenze oder Triple Junction möglich. Mit Hilfe der in Kapitel 1.3 eingeführten Gleichungen können damit die zugehörigen Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Wie die folgenden Auswertungen zeigen, ist dies nicht nur für den einfachen Fall einer näherungsweise isolierten Korngrenze möglich, sondern auch für den Fall eines gekoppelten Transports zwischen einer Triple Junction und anliegenden Korngrenzen. In den nächsten Kapiteln soll auch der Prozess der Korngrenzreaktion und die dabei auftretenden hohen Anreicherungen diskutiert werden.

Für die Bestimmung der (Cu, Au)-Transportgeschwindigkeit durch die Co-Barriere ist nach Kapitel 1.2 eine einfache Auswertung der mittleren Konzentrationen in den Schichten ausreichend.

Korngrenzdifusivitäten unterschiedlicher Systeme können durch eine homologe Darstellung über  $T_m/T$  ( $T_m$  der Schmelztemperatur) miteinander in Einklang gebracht werden (Abbildung 4.7). In einer solchen Auftragung ist es dann möglich, die folgenden Ergebnisse im Vergleich zu anderen Systemen zu beurteilen.

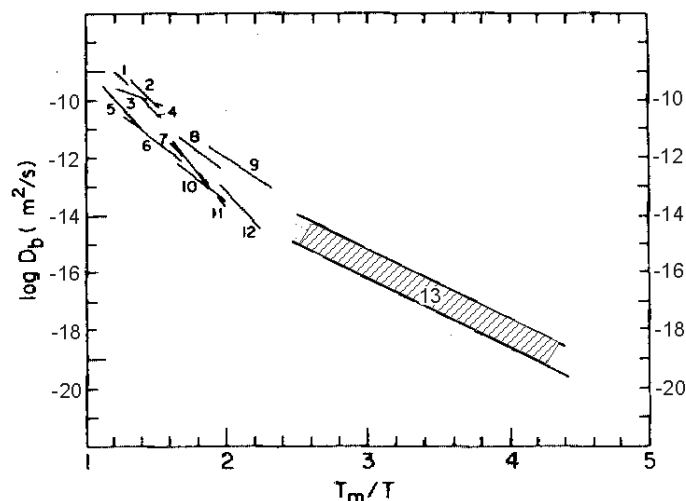


Abbildung 4.7: Arrheniusauftragung von Korngrenzdifusivitätskoeffizienten für eine Reihe einfacher metallischer Systeme über einer durch die Schmelztemperatur  $T_m$  normierte Temperaturskala [HWANG78]. Jede nummerierte Linie entspricht der Messung der Korngrenzdifusivität eines spezifischen Systems. Die Messung 13 zeigt deutlich eine Schwankung der in [HWANG78] gemessenen Difusivitäten um eine Größenordnung für verschiedene Korngrenztypen..



### 4.2.1 Breite der Korngrenzen

Für Bestimmungen der Korngrenzdiffrusivität ist oft die Kenntnis der Korngrenzbreite  $\delta$  erforderlich. Aufgrund der hohen Auflösung von FIM und TAP stellt sich damit die Frage, in welcher Breite die Korngrenzen hier abgebildet werden. Wie in den Kapiteln 3.1.2 und 3.1.3 dargestellt, findet man in der TAP-Analyse dünner Schichten in der Regel Anreicherungen in den Korngrenzen, die über etwa 2nm ausgedehnt sind [JESKE01, SCHLEIWIES01]. Die strukturelle Breite einer Korngrenze wird jedoch typischerweise zwischen 0,5nm und 1nm angenommen. Die gemessene chemische Breite muss jedoch keineswegs der strukturellen entsprechen. So können Spannungsfelder der Korngrenze eine bevorzugte Umlösung der Anreicherung ins Korn bewirken. Auch eine Umlösung durch Volumendiffusion ist in Abhängigkeit von der Temperatur möglich. Für die Breite der angereicherten Korngrenze wird in den folgenden Auswertungen ein Wert von 1 nm benutzt.

### 4.2.2 Transport durch Korngrenzen der Co-Barriere

Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten für den Transport von (Cu, Au) entlang Co-Korngrenzen wird auf die in Kapitel 1.2 vorgestellten Gleichungen zurückgegriffen. Der Diffusionskoeffizient für Au entlang Co-Korngrenzen ergab sich dort zu:

$$D_{Au}^{Co-KG} = \frac{c_{Au} \cdot A_{Cu} \cdot l_{Cu} \cdot l_{Co}}{\Delta c \cdot A_{Co} \cdot t} = \frac{c_{Au} \cdot d_{Cu}^2 \cdot l_{Cu} \cdot l_{Co}}{\Delta c \cdot \delta \cdot d_{Co} \cdot t} = \frac{c_{Au} \cdot d_{Cu} \cdot l_{Cu} \cdot l_{Co}}{\Delta c \cdot \delta \cdot t} \quad (1.6)$$

mit

Korngrößen  $d_{Cu}=d_{Au}=d_{Co}=10 \text{ nm}$ ,

Schichtdicken  $l_{Cu}=25 \text{ nm}$ ,  $l_{Au}=15 \text{ nm}$ ,  $l_{Co}=5 \text{ nm}$ ,

Korngrenzbreite  $\delta=1 \text{ nm}$ ,

Auslagerungszeit  $t=1800 \text{ sec}$ .

Die mittleren Konzentrationen  $c$  von (Cu, Au) in den (Au, Cu)-Schichten werden aus den temperaturabhängigen Konzentrationen in Abbildung 3.23 und Abbildung 3.24 erhalten, indem über die Regressionsgeraden der Anreicherungen von Korngrenze und benachbartem Korn gemittelt wird. Der Konzentrationshub  $\Delta c$  in der Barriere wurde den Messungen direkt entnommen und findet sich in Tabelle 3.2, Kapitel 3.2.4.

Das Ergebnis liefert Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von  $10^{-18} \text{ m}^2/\text{sec}$ , die keine deutliche Temperaturabhängigkeit aufweisen (Abbildung 4.8 oben). Ein Vergleich der homologen Auftragung in Abbildung 4.8 unten zeigt, daß die Werte nur für die tiefsten der gemessenen Temperaturen mit der allgemeinen Auftragung in Abbildung 4.7 übereinstimmen. Zu höheren Temperaturen können Diffusionskoeffizienten, die um ein bis zwei Größenordnungen höher liegen, erwartet werden. Diese Abweichung ist jedoch nicht verwunderlich: Die zur Auswertung verwendete mittlere Konzentration ist zu hohen Temperaturen als zu klein einzuschätzen, da sie nicht die zusätzliche Durchmischung durch DIGM-Prozesse enthält. Diese sind nur schwer in einer TAP-Analyse zu erfassen, da ihre Ausdehnung in der Regel das Analysevolumen übertrifft. Der hier ermittelte Diffusionskoeffizient ist also nur für tiefe Temperaturen als repräsentativ zu sehen.

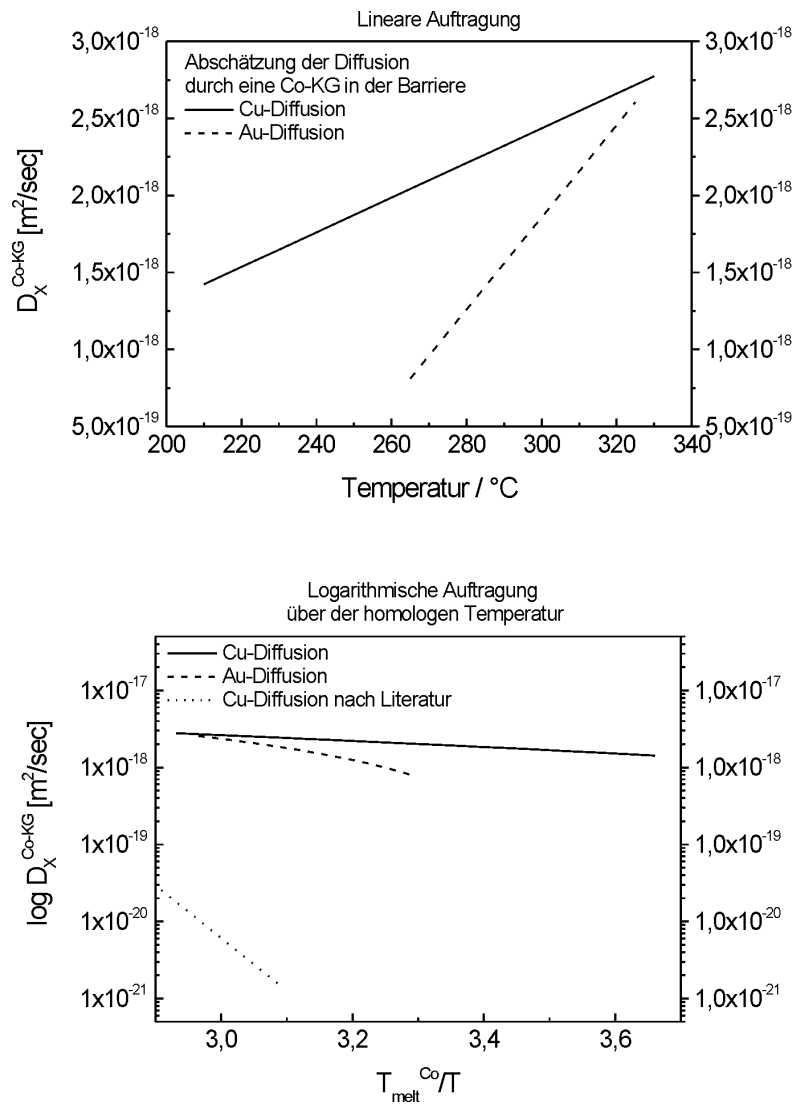


Abbildung 4.8: Bestimmung der Diffusionskoeffizienten für den (Cu, Au)-Transport entlang Co-Korngrenzen. Im oberen Graph sind die Ergebnisse linear aufgetragen. Im unteren wurde eine logarithmische homologe Auftragung gewählt. Dort finden sich auch die Literaturdaten nach [PELLERIN94].

Der Literatur sind nach [PELLERIN94] um zwei bis drei Größenordnungen tiefere Werte als die hier für eine Cu-Diffusion in einer Co-Korngrenze gemessenen zu erwarten (siehe Abbildung 4.8 unterer Graph). Dabei stellt sich jedoch die Frage, als wie zuverlässig diese Werte zu sehen sind, da sie nur in einem sehr kleinen Temperaturbereich zwischen 300°C und 400°C ermittelt wurden.

### 4.2.3 Diffusionskoeffizienten der Cu- und Au-Korngrenzen

Abbildung 4.9 zeigt die Vorgehensweise bei der lokalen Ermittlung des Konzentrationsgradienten innerhalb einer Korngrenze für den Fall ohne Co-Barriere, 270°C/0,5h. Nur in günstigen Fällen wie dem hier aufgeführten ist eine zuverlässige Ermittlung des Konzentrationsverlaufs im Kern der Korngrenze mit Hilfe eines Analysezyinders möglich. Für den Durchmesser des Analysezyinders hat sich ein Wert von 1,6nm für die Auswertung bewährt.

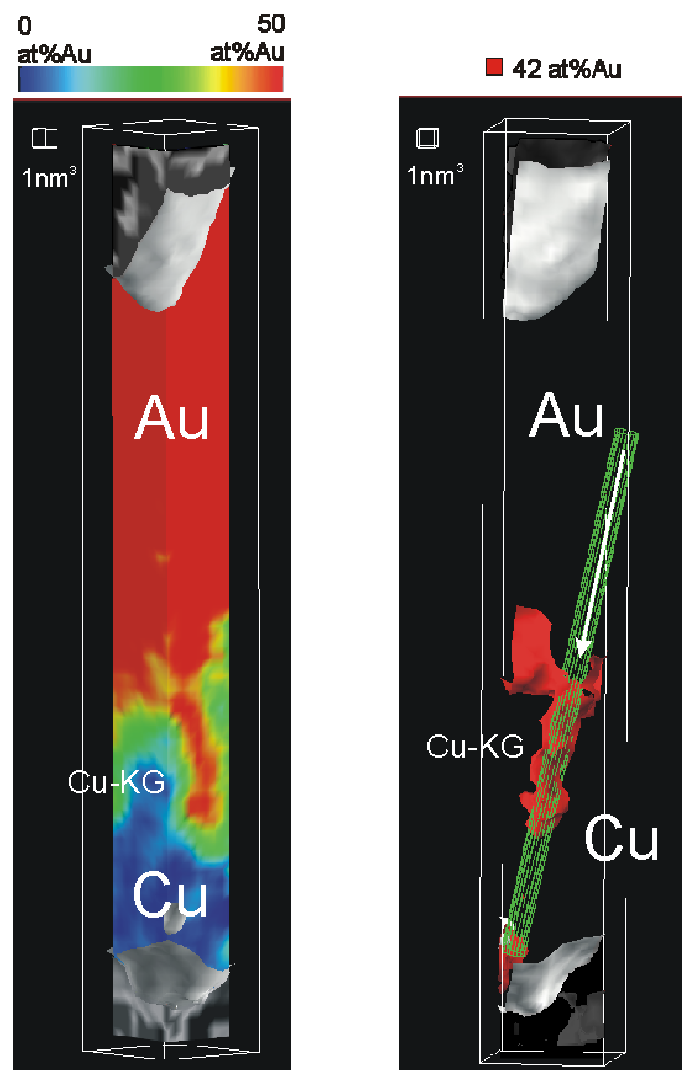


Abbildung 4.9: Lokale Ermittlung des Konzentrationsgradienten innerhalb einer Au-angereicherten Cu-Korngrenze, Fall ohne Co-Barriere, 270°C/0,5h. Die Korngrenze ist links in einer 2-dimensionalen Konzentrationsverteilung von hinten gezeigt. Rechts wird die genaue räumliche Lage der Korngrenze, von vorne betrachtet, durch eine Isokonzentrationsfläche sichtbar. Die Analyse findet dann mit Hilfe eines Analysezyinders (grün) vom Durchmesser 1,6nm entlang des Kerns der Korngrenze statt.

Abbildung 4.10 zeigt eine Auswertung, die durch geeignete Auftragung des Konzentrationsverlaufs nach Gleichung 1.14 aus Kapitel 1.3.1 den Wert  $D_{KG} \cdot \delta$  durch die Steigung der Regressionsgeraden liefert:

$$D_{KG} \delta = \frac{(4D_{Vol} / \pi t)^{1/2}}{\left( \frac{d \ln(c_{KG} / c_0)}{dz} \right)^2} \quad (1.14)$$

Mit  $D_{Vol}(\text{Au in Cu-Volumen}) = 3,2 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2/\text{sec}$  [SURHOLT94],  $t=1800\text{sec}$  und einer Korngrenzbreite  $\delta=1\text{nm}$  ergibt sich damit der Wert  $D_{Au}^{Cu-KG} = 2,5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{sec}$  bei  $270^\circ\text{C}$  in guter Übereinstimmung mit Abbildung 4.7.

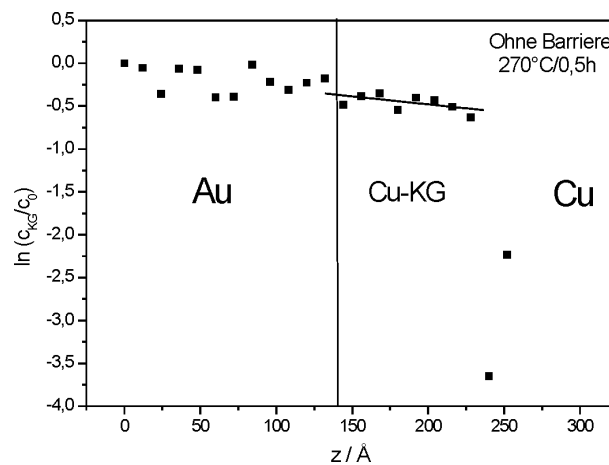


Abbildung 4.10: Konzentrationsverlauf in einer Cu-Korngrenze wie für den Fall von Abbildung 4.9 gemessen. Die durchgezogene Linie entspricht der Regressionsgerade, aus deren Steigung die Diffusivität bestimmt wird. Die Lage der Au/Cu-Grenzfläche konnte Abbildung 4.9 entnommen werden.

Eine Übersicht der auf diese Weise gewonnenen Ergebnisse ist in Tabelle 4.1 gegeben. Zur Auswertung der Cu-Diffusion in Au-Korngrenzen wurde der Diffusionskoeffizient  $D_{Vol}$  von Cu im Au-Volumen [LANDOLT90] entnommen.

Bis auf die letzten beiden Diffusionskoeffizienten weicht das Resultat nur um ein bis zwei Größenordnungen, meistens nach unten, von den zu erwartenden Werten ab. Da die Diffusionskoeffizienten gleichzeitig auch keine Temperaturabhängigkeit erkennen lassen (eine Zunahme mit der Temperatur kann nach Abbildung 4.7 ebenfalls um ein bis zwei Größenordnungen erwartet werden), ist dies auf einen systematischen Fehler der Auswertung zurückzuführen.

Tabelle 4.1: Korngrenzdifffusionskoeffizienten aus verschiedenen Messungen. Die Auswertung erfolgte nach dem oben beschriebenen Auswerteverfahren. Die Literaturwerte für Au in Cu-KG entstammen [SURHOLT94] und stimmen recht gut mit der homologen Auftragung aus Abbildung 4.7 überein. Die Auswertung für den Fall ohne Barriere 220°C/0,5h fand für die Messung in Abbildung 3.9 statt, die für den Fall mit Barriere 295°C/0,5h für die Messung aus Abbildung 3.27.

KG-Typ	Probe - Auslagerung	Homologe Temperatur $T_m/T$	KG-Diffusionskoeffizient [m <sup>2</sup> /sec]	Literaturwert [m <sup>2</sup> /sec]
Cu in Au-KG	Ohne Barriere 220°C / 0,5h	2,71	$4,6 \cdot 10^{-15}$	$\sim 10^{-16}$ (< Abbildung 4.7)
Au in Cu-KG	"	2,75	$1,1 \cdot 10^{-17}$	$1,1 \cdot 10^{-15}$
"	Ohne Barriere 270°C / 0,5h	2,50	$2,5 \cdot 10^{-16}$	$8,7 \cdot 10^{-15}$
"	Mit Barriere 295°C / 0,5h	2,39	KG B: $4,1 \cdot 10^{-17}$	$2,1 \cdot 10^{-14}$
"	"	2,39	KG C: $1,7 \cdot 10^{-17}$	$2,1 \cdot 10^{-14}$

Durch die Verwendung eines „geraden“, sehr schmalen Zylinders werden kleine Ausbuchtungen im Verlauf der Korngrenze nicht berücksichtigt, und es kann zu einer Unterschätzung der Anreicherung kommen. Da der Anreicherungskern der Korngrenze in der Regel recht breit beginnt und schmal ausläuft, wie es besonders gut in Abbildung 3.27 an Korngrenze B zu erkennen ist, wird die Anreicherung gegen Ende unterschätzt und damit ein zu großer Konzentrationsgradient gemessen ( $d=2,8\text{nm}$  = blaue Kurve in Abbildung 4.11). Durch einen kleineren Durchmesser des Analysezyinders wird dieser Effekt verringert, jedoch wird gleichzeitig der Konzentrationsgradient im größeren statistischen Rauschen nicht mehr sichtbar ( $d=1,2\text{nm}$  = rote Kurve in Abbildung 4.11). Dieser Fehler könnte nur durch die Entwicklung weiterer aufwendiger Auswertungsalgorithmen, die die dreidimensionale Morphologie der Korngrenze berücksichtigen, vermindert werden. Für die hier angeführten Auswertungen wurde in der Regel ein Wert von 1,6nm für den Durchmesser des Analysezyinders verwendet.

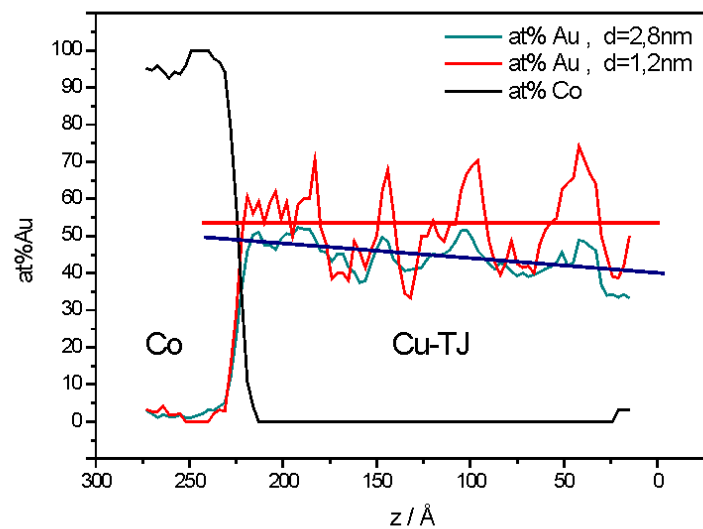


Abbildung 4.11: Beispiel für den systematischen Fehler der Auswertung. Ein kleiner Analysezyylinder lässt zwar deutlich einen Konzentrationsgradienten erkennen (blaue Kurve), jedoch wird die Anreicherung gegen Ende stark unterschätzt. Das zeigt der Vergleich mit der Auswertung eines kleineren Zylinderdurchmessers (rote Kurve). D.h. der Konzentrationsgradient wird für zu breite Zylinder überschätzt. Im Fall des kleinen Zylinderdurchmessers lässt das statistische Rauschen hingegen keinen Konzentrationsgradienten mehr erkennen. Die Auswertung wurde entlang der Triple Junction aus Abbildung 3.27 durchgeführt.

#### 4.2.4 Interdiffusionsprozess über Korngrenzen

Wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben kann im Falle ohne Diffusionsbarriere die Anreicherung von Cu-Atomen in Au-Korngrenzen bis zu 75at%Cu annehmen. In Kapitel 3.2.3 wurde für die Au-Anreicherung in Cu-Korngrenzen bis zu 55at%Au gefunden. Diese Werte sind zu hoch, um durch die erhöhte Kapazität für Fremdatome innerhalb der Korngrenze erklärt zu werden. Diese ist durch eine im Vergleich zum Gitter um etwa 20% geringere Packungsdichte bedingt [BIRINGER88]. Hier wird offensichtlich, dass dem Fluss von Au-Atomen in die Cu-Korngrenze hinein ein Fluss von Cu-Atomen entgegengesetzt ist, d.h die Anreicherung von Korngrenzen muss über einen Interdiffusionsprozess vonstatten gehen: So wie die Cu-Korngrenze als hochdiffusive Senke für die Au-Atome wirkt, kann sie auch als Quelle für einen schnellen Antransport von Cu-Atomen z.B. in eine Au-Korngrenze hinein sorgen. Dementsprechend findet ein solcher Interdiffusionsprozess entlang zweier Korngrenzen in neueren theoretischen Betrachtungen der Korngrenzdifffusion (während einer Interdiffusion dünner Filme) Berücksichtigung [COFFEY94]. Unter der Annahme eines solchen Interdiffusionsprozesses ist die Ausbildung hoher Anreicherungskonzentrationen vorstellbar.

#### 4.2.5 Prozess der Korngrenzreaktion

Die in den Korngrenzen gefundenen hohen Mischungskonzentrationen legen aufgrund des Phasendiagramms die Ausbildung geordneter Phasen nahe. Dennoch ist die Ausbildung einer AuCu-Phase bei 220°C in den Cu- und Au-Korngrenzen fraglich, denn die gestörte atomare Struktur innerhalb der Korngrenze bietet schlechte Voraussetzungen für die Bildung einer geordneten Phase. Schließlich zeichnen sich geordnete Phasen durch eine langreichweitige Fernordnung der Atome aus, die schon aufgrund der zwei-dimensionalen Natur der Korngrenze nur eingeschränkt möglich wäre. Selbst eine Nahordnung zwischen den Reaktionspartnern ist wenig wahrscheinlich, wenn man von einer durch das Legieren unveränderten Korngrenzstruktur ausgeht: Es konnte gezeigt werden, dass die Korngrenze selbst nur eine schwach ausgeprägte Nahordnung besitzt [ZHU87, HAUBOLD88].

Will man eine strukturelle Umwandlung der Korngrenze durch das Zulegieren nicht ausschließen und eine Phasenbildung in der Korngrenze annehmen, so wäre die Bildung eines Keimes, der entlang der Korngrenze wächst denkbar, vergleichbar mit einer Reaktionsfront,



die die Korngrenze durchläuft. In einigen Messungen wurden sogar Anreicherungen in Korngrenzen gefunden, die sich nur über einen Teil der Schichtdicke erstreckten. Wie Abbildung 3.26 aus Kapitel 3.3.2 jedoch zeigt, kann dabei nicht beurteilt werden, ob es sich um eine fortschreitende Reaktionsfront handelt, oder ob die benetzte Korngrenze nicht einfach die Orientierung und damit die Diffusivität innerhalb der Schicht wechselt (so wie die Korngrenze A in Abbildung 3.24).

Eine Phasenbildung wäre in der temperaturabhängigen Entwicklung der Anreicherung (Fall *mit* Diffusionsbarriere: Abbildungen 3.21 und 3.22 aus Kapitel 3.2.3) anhand einer Plateaubildung sichtbar (wenn Existenzgebiete der Phasen steile Flanken bilden). Die Anreicherung steigt stattdessen jedoch in beiden Fällen kontinuierlich mit der Temperatur an. Ein solches Verhalten lässt vielmehr vermuten, dass die Durchmischung in den Korngrenzen ansteigt wie es aufgrund einer erhöhten Diffusivität zu erwarten ist.

Im Fall der Cu-Anreicherung in der Au-Schicht ist dieses Verhalten kongruent mit dem Phasendiagramm. Aufgrund der geringen Cu-Anreicherungen ( $c_{\text{Cu}}^{\text{Au-KG}} \leq 24\text{at\%Cu}$ , siehe Abbildung 3.24) ist dem Phasendiagramm (Abbildung 1.1) nach die Ausbildung einer Ordnungsphase bei entsprechenden Temperaturen ohnehin nicht möglich. Für den Fall der Au-Anreicherung in der Cu-Schicht (Abbildung 3.23) ist es schwer, aus den wenigen vorhandenen Messpunkten auf eine Phasenbildung zurückzuschließen. Zudem ist das Phasendiagramm in diesen Konzentrationsbereichen zu niedrigen Temperaturen nur unzureichend bekannt. Um die Phasenbildung während einer Korngrenzreaktion zu untersuchen, sollte auf geeignetere Systeme zurückgegriffen werden.

Die hier angestellten Überlegungen beziehen sich nur auf den Fall von Proben mit Diffusionsbarriere, da hier eine ausreichende Datenmenge für eine Temperaturentwicklung vorhanden war. Für den Fall ohne Diffusionsbarriere können sich andere Befunde ergeben, bedingt durch die direkte Nachbarschaft der Reaktionspartner. Da in solchen Untersuchungen das Temperaturspektrum jedoch stark eingeschränkt war, muss auf eine Diskussion der Temperaturentwicklung verzichtet werden.

### 4.3 Diffusion entlang Triple Junctions

Da die in Kapitel 3.3.3 vorgestellte Anreicherung entlang einer Triple Junction in nanokristallinen Materialien von besonderem Interesse ist, wurde der zugehörige Diffusionskoeffizient  $D_{TJ}$  bestimmt. Nach den in Kapitel 1.3.2 abgeleiteten Auswertemethoden wird dafür der Konzentrationsgradient innerhalb der Triple Junction benötigt:

$$D_{TJ}s = \frac{3(D_{KG}\delta)^{1/2} \cdot (4D_{Vol}/\pi t)^{1/4}}{\left(\frac{d \ln(c_{TJ}/c_0)}{dz}\right)^2} \quad (1.20)$$

Zur Bestimmung von  $D_{TJ}s$  ( $s \approx \delta^2$ ) müssen die Diffusionskoeffizienten der Korngrenzen und des Volumens bekannt sein. Damit die Diffusionskoeffizienten in den anliegenden Korngrenzen korrekt bestimmt werden, muss man berücksichtigen, dass sie hauptsächlich über die Triple Junction selber angereichert werden. Dementsprechend müssen die zu bestimmenden Konzentrationsgradienten innerhalb der Korngrenzen senkrecht zur Triple Junction ermittelt werden. Der dazu notwendige Formelapparat wurde ebenfalls in Kapitel 1.3.2 vorgestellt und liefert für die Bestimmung der Diffusivität:

$$D_{KG}\delta = \frac{(4D_{Vol}/\pi t)^{1/2}}{\left(\frac{d \ln(c_{KG}/c_{TJ})}{dy}\right)^2} \quad (1.21)$$

In diesem Fall ist anzumerken, dass das Maximum des Konzentrationsverlaufs, über das  $c_{KG}$  normiert wird, gleichzeitig  $c_{TJ}$  entspricht.

Abbildung 4.12 zeigt, wie die Konzentrationsgradienten innerhalb der Triple Junction und den benachbarten Korngrenzen ermittelt wurden. Die so gewonnen Konzentrationsverläufe sind in den Abbildung 4.13-4.15 präsentiert. Soweit es möglich war, wurden mehrere Konzentrationsverläufe für eine Korngrenze erstellt (dargestellt durch offene Symbole), und über diese gemittelt (durchgezogene Kurven), um eine möglichst zuverlässige Analyse zu erhalten. Im Anschluss sind die ermittelten Diffusionsdaten in der Tabelle 4.2 zusammengestellt, um im Vergleich zu dem einzigen bisher berichteten Fall in der Literatur diskutiert zu werden.

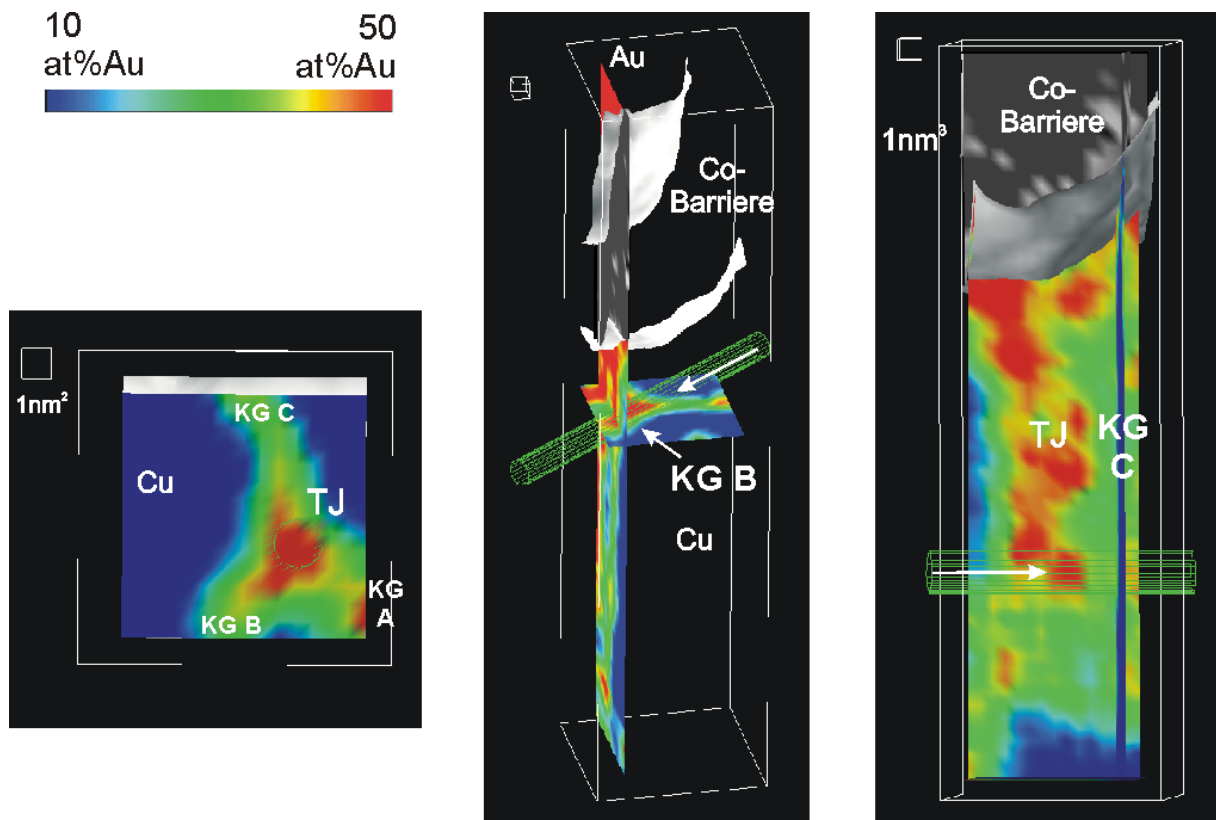


Abbildung 4.12: Positionierung der Analysezyylinder zur Bestimmung der Konzentrationsgradienten in (links) der Triple Junction, (mitte) der Korngrenze B und (rechts) der Korngrenze C. Obige Messung entspricht dem Fall mit Barriere, 295°C/0,5h und wurde schon in Abbildung 3.27 vorgestellt. Die Ergebnisse finden sich in den folgenden Abbildungen.

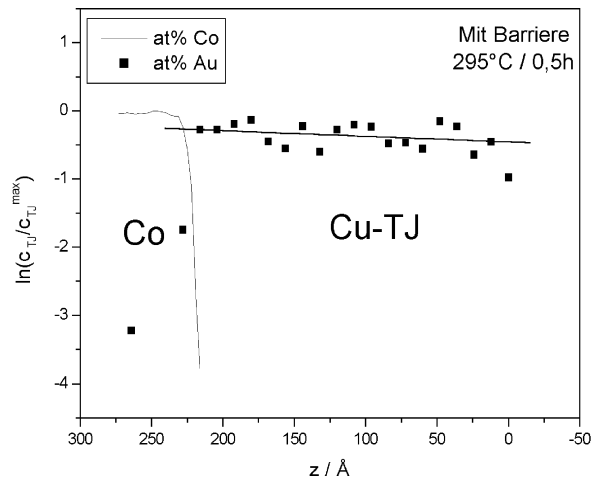


Abbildung 4.13: Auswertung des Konzentrationsverlaufs entlang der Triple Junction.

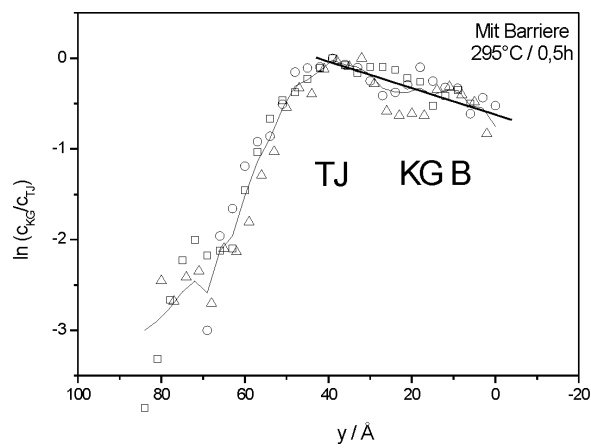


Abbildung 4.14: Auswertung des Konzentrationsverlaufs in Korngrenze B senkrecht zur Triple Junction.

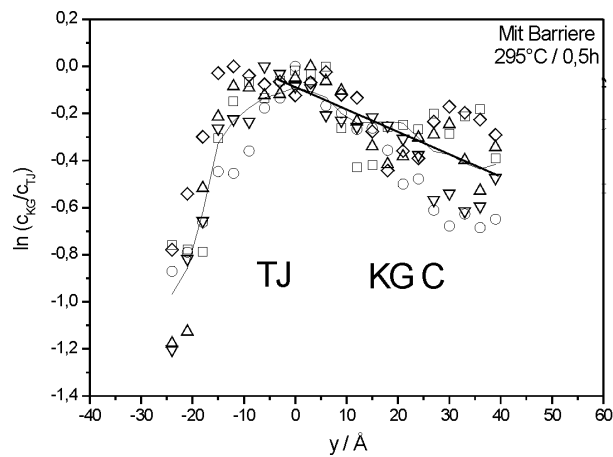


Abbildung 4.15: Auswertung des Konzentrationsverlaufs in Korngrenze C senkrecht zur Triple Junction.

Tabelle 4.2: Zusammenstellung der Ergebnisse aus der in Abbildung 4.12 vorgestellten Messung. Vergleich mit Ergebnissen von Bokstein et al. an Zn/Al [BOKSTEIN01].

System	Auslagerung	$T_m/T$	D [m <sup>2</sup> /sec]	Literaturwert [m <sup>2</sup> /sec]
Au in Cu-Vol.	295°C / 0,5h	2,39	-	$2,1 \cdot 10^{-23}$
Au in Cu-KG	"	"	<b>KG B:</b> $1,0 \cdot 10^{-17}$	$2,1 \cdot 10^{-14}$
"	"	"	<b>KG C:</b> $2,4 \cdot 10^{-17}$	$2,1 \cdot 10^{-14}$
Au in Cu-TJ	"	"	$9,6 \cdot 10^{-14}$	-
Zn in Al-Vol.	280°C / 100h	1,69	$1,2 \cdot 10^{-16}$	-
Zn in Al-KG	"	"	$2,3 \cdot 10^{-11}$	-
Zn in Al-TJ	"	"	$1 \cdot 10^{-8}$	-

Die für die Korngrenzen B und C ermittelten Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie für die Auswertung aus Tabelle 4.1 in Kapitel 4.2.3, wo der Konzentrationsgradient nicht senkrecht, sondern parallel zur Triple Junction bestimmt wurde. Das Ergebnis der Auswertung ist also reproduzierbar, liegt jedoch niedriger als der Literaturwert und Abbildung 4.7 nach zu erwarten ist. Die Gründe hierfür wurden schon in Kapitel 4.2.3 ausführlich diskutiert.

Aus den gleichen Gründen kann auch der Diffusionskoeffiziente der Triple Junction, der hier in der Größenordnung von  $10^{-13}$  m<sup>2</sup>/sec bestimmt wurde, als untere Grenze angesehen werden. Der Wert übersteigt die der Korngrenzdifusivitäten um vier Größenordnungen, so dass für den Fall des hier vorhandenen nanokristallinen Gefüges (siehe Abbildung 4.4) den Triple Junctions eine entscheidende Rolle beim atomaren Transport in die Tiefe der Schichten zukommt. Mit den hier vorgestellten Messungen liegt das erste vollständige Konzentrationsprofil entlang einer Triple Junction vor.

Obiger Befund deckt sich mit dem Ergebnis von Bokstein et al., die einen Unterschied von 3 Größenordnungen für den Fall von Zn-Diffusion entlang einer Al-Triple Junction ermittelt haben (siehe Tabelle 4.2, [BOKSTEIN01]). Dabei muss jedoch beachtet werden, dass dieses Ergebnis aufgrund der geringen Anzahl von zwei Messpunkten entlang der Triple Junction nicht besonders zuverlässig ist. Dafür spricht auch, dass die Experimente bei einer deutlich

höheren homologen Temperatur durchgeführt wurden. Damit ist eigentlich ein geringerer Unterschied in den Diffusivitäten als in der hier vorliegenden Messung zu erwarten.

#### 4.4 Ergebnisse unter aktivierter Volumendiffusion

Die Volumendiffusion kann für den Fall von Cu-Diffusion im Au-Gitter für Auslagerungen bis zu einschließlich 220°C/0,5h noch als eingefroren bezeichnet werden, wenn man dafür die Ausbildung großer Konzentrationshübe zwischen angereicherter Korngrenze und benachbartem Korn als Indiz nimmt. Für die Diffusion von Au im Cu-Gitter ist dies demnach auch noch bei 320°C/0,5h der Fall.

Wie die Ergebnisse in Kapitel 3.2 zeigten, kommt es bei 270°C/0,5h für den Fall einer Probe mit Diffusionsbarriere auf der Au-Seite zu einem Homogenisierungseffekt, d.h. der Konzentrationshub zwischen Korngrenze und Korn ist deutlich kleiner, als es in Kapitel 3.1 im Falle ohne Barriere für 220°C/0,5h gefunden wurde. Dies ähnelt einer Konzentrationsverteilung, wie sie im Fall einer Typ-A Kinetik der Korngrenzdiffusion (Kapitel 1.3.1) zu erwarten ist. Damit stellt sich die Frage, wie weit der beobachtete Homogenisierungseffekt auf eine eventuell aktivierte Volumendiffusion zurückgeführt werden kann.

Im folgenden wird die durch die Einführung der Barriere gehemmte Kinetik im Detail keine Berücksichtigung finden, da dies zur Erklärung der beobachteten Phänomene nicht nötig ist. Grob gesprochen wird durch die Barriere die Reaktionstemperatur hochgesetzt. Gleichzeitig bleibt die Verbreiterung der (nicht mehr vorhandenen) Cu/Au-Grenzfläche aus, so dass es möglich ist, lokale Reaktionen wie die in Korngrenzen und Triple Junctions auch bei höheren Temperaturen zu untersuchen.

Betrachtet man Diffusionsdaten zum System Cu/Au, so kann man die Asymmetrie in der Reaktion mit Barriere bei 270°C/0,5h in Kapitel 3.2 Abbildung 3.19 erklären: Diffusionslängen für Cu in Au-Gitter liegen bei dieser Temperatur bereits in der Größenordnung der Gitterkonstanten, während die für Au-Diffusion in Cu erst ab einer Auslagerung oberhalb 320°C/0,5h den Gitterparameter übertreffen können [LANDOLT90]. Durch die Aktivierung der Volumendiffusion für Cu im Au-Gitter findet eine Umlösung der Cu-Anreicherung aus der Korngrenze in benachbarte Körner statt. Vergleicht man die Diffusionskoeffizienten für Korngrenz- und Volumendiffusion, so fällt das Verhältnis  $D_{KG}/D_{Vol}$  rechnerisch von  $7 \cdot 10^5$  bei 220°C/0,5h nur auf  $1 \cdot 10^5$  bei 270°C/0,5h [KAURDATEN89] ab. D.h. die Diffusionslängen sind noch nicht vergleichbar groß und man sollte deswegen nicht von einer Typ-A Kinetik sprechen.

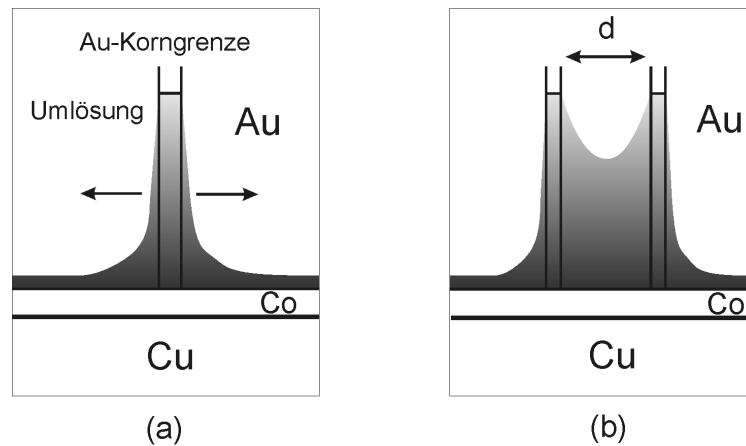


Abbildung 4.16: Kinetik der Cu-Diffusion entlang einer Au-Korngrenze für den Fall einer Probe mit Diffusionsbarriere, ausgelagert bei 270°C/0,5h (a) Umlösungsprozess durch aktivierte Volumendiffusion von Cu im Au-Gitter. (b) Homogenisierung durch Überlappen der Umlösungsbereiche aufgrund kleiner Korngrößen.

Dennoch kommt es hier ähnlich wie bei einer Typ-A Kinetik zu einer Homogenisierung senkrecht zu den Korngrenzen, da die Bedingung  $(D_{\text{Vol}}t)^{1/2} < d/20$  ( $d$ : Abstand der Körner) für Typ-B Kinetik (siehe Abbildung 1.3), in der die Korngrenzen noch als voneinander isoliert betrachtet werden können, nicht mehr zwingend erfüllt ist. Es kommt wegen der kleinen Korngrößen zu einem Überlappen der Umlösungszonen, wodurch sich der Homogenisierungseffekt erklärt (Abbildung 4.16). Aufgrund der noch vorhandenen großen Unterschiede in den Diffusivitäten von Korngrenze und Gitter ist immer noch ein Konzentrationshub zwischen Korn und Korngrenze auszumachen. Dieser ist jedoch im Vergleich zu niedrigen Temperaturen deutlich verringert.



## 4.5 Unterdrückte Interdiffusion aufgrund elastischer Spannungen

Wie schon zu Anfang angesprochen wurde, existiert für das System Cu/Au eine große Gitterfehlpassung von etwa 12%, die treibende Kräfte erzeugt, die mit chemischen treibenden Kräften konkurrieren können (siehe DIGM-Prozess in Kapitel 1.4). So wächst z.B. die elastische Verzerrungsenergie für eine Cu-Zulegierung  $c_{Cu}$  in Au nach

$$e_{elast} = \frac{E}{1-\nu} \Omega \eta^2 c_{Cu}^2 \quad (1.5)$$

mit E: Elastizitätsmodul von Au

$\nu$ : Poisson-Zahl von Au

$\Omega$ : atomares Volumen von Au

$\eta = (a_{Cu} - a_{Au}) / a_{Au}$ : Misfit-Parameter

schnell mit der Konzentration an. Dadurch wird vor allem durch hohe Mischungskonzentrationen, wie sie im Fall einer Interdiffusion über eine Phasengrenzfläche hinweg auftreten (Abbildung 1.8 (a)), der Einfluss der Verzerrungsenergien wesentlich. Dieser Einfluss zeigt sich deutlich in Abbildung 3.11, wo das Auftreten einer Mischungslücke im Interdiffusionsprofil über die Cu/Au-Phasengrenzfläche beobachtbar ist. Im folgenden soll das gemessene Profil tiefergehend analysiert werden.

Für eine Betrachtung der Interdiffusion unter dem Einfluss von Verzerrungsenergien muss demnach das chemische Potential, das zur Ableitung der üblichen Fick'schen Gesetze nur dem chemischen Potential der idealen Lösung  $\mu_{id}$  entspricht [HAASEN94], durch den Beitrag  $\mu_{elast} = \partial e_{elast} / \partial c_{Cu}$  der elastischen Verzerrungsenergie aus Gleichung (1.5) ergänzt werden:

$$\mu = \mu_{id} + \mu_{elast} = \frac{\partial e_{id}}{\partial c_{Cu}} + \frac{\partial e_{elast}}{\partial c_{Cu}} = kT \cdot \ln \frac{c_{Cu}}{1 - c_{Cu}} + \frac{2E\Omega\eta^2}{1 - \nu} \cdot c_{Cu} \quad (1.6)$$

Um den Einfluß der Verzerrungsenergie auf die Interdiffusion in einer Simulationsrechnung untersuchen zu können, benötigt man die Transportgleichung

$$J = -M \frac{\partial \mu}{\partial z} = -M \left( \frac{\partial \mu_{id}}{\partial z} + \frac{\partial \mu_{elast}}{\partial z} \right) \quad (1.7)$$

wobei M aus dem Einsteinschen Zusammenhang

$$M = \frac{D}{kT\Omega} c_{Cu} (1 - c_{Cu}) \quad (1.8)$$

berechnet werden kann.

Es ist nun möglich, die zeitliche Entwicklung  $\partial c / \partial t$  eines vorgegebenen Konzentrationsprofils  $c(z)$  über die Transportgleichung (1.7) und (1.6) zu bestimmen:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial z} = \frac{Dc(1-c)}{kT} \cdot \left( \frac{\partial \mu(z+dz)}{\partial z} - \frac{\partial \mu(z)}{\partial z} \right) \cdot \frac{1}{dz} \quad (1.9)$$

Das Ergebnis einer solchen Simulation für das System Cu/Au zeigt Abbildung 4.17 (verwendete Werte  $E_{\text{Au}}=0,70 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ ,  $E_{\text{Cu}}=1,1 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ ,  $v_{\text{Cu}}=0,356$  und  $v_{\text{Au}}=0,428$  [SIMMONS71],  $D=D(c)=\text{const.}$ ). Wie man sieht, stellt sich eine elastisch stabilisierte Mischungslücke ein, die etwa von 20at% bis 80at% reicht. Die Breite des Interdiffusionsprofils bleibt jedoch verglichen mit dem spannungsfreien Fall identisch, wenn man auch niedrige Konzentrationen zur Auswertung heranzieht. Es ist erkennbar, dass sich nach diesem einfachen Modell die Ausläufer der Profile zu Anreicherungen gegen 0at% hin decken. Ähnliche Phänomene werden auch von anspruchsvolleren Modellen wie denen von Larché und Cahn vorhergesagt [LARCHÉ84].

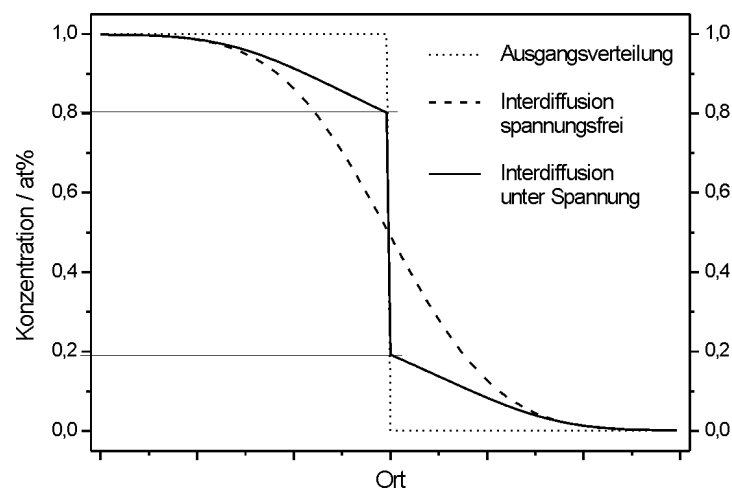


Abbildung 4.17: Simulation der Interdiffusion mit einem Rechteckprofil als Ausgangsverteilung. Die gestrichelte Kurve zeigt das sich ergebende Profil ohne Berücksichtigung von Verzerrungsenergien. Die durchgezogene Kurve weist eine Mischungslücke auf, da die Verzerrungsenergie hohe Mischungskonzentrationen verhindert. Beide Kurvenverläufe decken sich zu niedrigen Anreicherungen hin (mit freundlicher Genehmigung von G. Schmitz, siehe auch [HARTUNG00, SCHMITZ01]).

Vergleicht man das Interdiffusionsprofil aus Abbildung 3.11 mit dem Ergebnis der Simulation, so erkennt eine gute qualitative Übereinstimmung. Allerdings erscheint die experimentell ermittelte Mischungslücke im Vergleich zur Simulation verbreitert: sie erstreckt sich von etwa 10 bis 90at%. Da solche Kurvenverläufe mehrmals gemessen wurden, scheint die Unterdrückung der Interdiffusion aufgrund elastischer Spannungen gesichert.

---

Mit obigem Ergebnis wird auch die gemeinsame steile Flanke der Profile der Messungen zu 170°C/0,5h und 220°C/0,5h verständlich. Interdiffusion findet nur über eine Verbreiterung der Ausläufer statt, und nicht über ein Abflachen der Flanke an der ursprünglichen Grenzfläche. Deren Ausdehnung ist durch die Ungenauigkeit der Analyse bedingt. Hieraus folgt ein wichtiger Punkt für die Auswertung solcher Profile: Will man die Diffusionslänge bestimmen, so ist es wichtig, dass die Konzentrationsgrenzen dazu erweitert werden. Wie man sieht, erhält man die richtige Diffusionslänge erst, wenn man die Lösungsbereiche unterhalb 5at% durch ein übliches Interdiffusionsprofil (das einer Fehlerfunktion entspricht) anpasst. Aufgrund des eingeschränkten Analysevolumens der TAP-Messungen konnte die Verbreiterung der Ausläufer mit der Temperatur hier nicht signifikant belegt werden.

## 4.6 Übertragbarkeit auf andere Experimente

Will man die hier gewonnenen Erkenntnisse auf andere Systeme übertragen, so muss dabei die vorhandene Mikrostruktur berücksichtigt werden.

In der vorliegenden Arbeit konnte aus den FIM-Aufnahmen in Kapitel 3.1.1, bis auf die Ausnahme der Cu-Zwillingslamellen, keine besondere Textur innerhalb der Schichten gefunden werden. Daraus folgt, dass ein weites Spektrum unterschiedlicher Korngrenztypen vorhanden ist, ganz im Gegenteil zu einer üblichen Filmtextur. Dort besitzen die Körner eine uniaxiale Ausrichtung (Filmtextur), womit das Spektrum unterschiedlicher Korngrenzstrukturen eingeschränkt sein kann.

Doch wie bereits in Kapitel 3.1.5 erläutert, ist für die Reaktionsmorphologie die Korngrenzdicke entscheidend, denn diese korreliert direkt mit der Dichte an reagierten Korngrenzen.

Der in den TAP-Analysen auftretende Reaktionsablauf ist demnach nur schwer auf die hier hergestellten planaren Substrate übertragbar. Dort können durch eine geringere Dichte an reagierten Korngrenzen auch DIGM-Prozesse ausbleiben, so dass die Verbreiterung der Phasengrenzfläche die Reaktion dominiert. Damit erklärt sich, warum die komplexe dreidimensionale Reaktionsmorphologie der TAP-Analysen, die auch in anderen Systemen gefunden wurde [JESKE01, SCHLEIWIES01], so stark von der üblichen Vorstellung eines planaren Reaktionsablaufs abweicht (siehe Abbildung 4.3).

Cu/Au-Schichten, die auf planaren, einkristallinen Cu-Substraten deponiert wurden, sind bereits von Hartung untersucht worden [HARTUNG00]. Das gefundene Gefüge war von einer epitaktischen Wachstumsbeziehung zwischen Cu und Au und einer damit verbundenen Ausbildung großer Körner (~150nm) geprägt. Dort wurden auch DIGM und verwandte Prozesse wie Diffusionsinduzierte Rekristallisation (DIR) gefunden. Aufgrund der völlig unterschiedlichen Mikrostrukturen und der in den Experimenten von Hartung hohen Auslagerungstemperaturen von 430°C ist eine Übertragung der Ergebnisse auf die vorliegende Arbeit jedoch schwierig. So wurde z.B das Auftreten plastischer Relaxation durch Versetzungsbewegung an der planaren Phasengrenzfläche Cu/Au beobachtet. Eine solche Relaxation lässt jedoch gerade den Einfluss elastischer Spannung auf die Interdiffusion, wie er in der vorliegenden Arbeit beobachtet wurde, verschwinden.

Obwohl Korngrenzreaktionen und DIGM-Prozess für planare Substrate im allgemeinen nicht den Reaktionsablauf beherrschen mögen, kann eine vereinzelte chemische Kurzschlussbildung entlang Triple Junctions und Korngrenzen für die technische Anwendung dünner Schichten weiterhin eine entscheidende Rolle spielen: So wird z.B. der GMR-Effekt eines Schichtsystems aufgrund ferromagnetischer Brücken, die durch Ni-Benetzung von Korngrenzen entstehen, gemindert [SCHLEIWIES01II].

Entscheidend für das Verständnis komplizierter Reaktionsgefüge bleibt die detaillierte Kenntnis der Mikrostruktur des Gefüges, das schnelle Transportwege wie Triple Junctions und Korngrenzen umfasst, und auch über den Einfluss von DIGM-Prozessen entscheidet. Dabei wird die größte Herausforderung bleiben, strukturelle und chemische Information, die auf Nanometerskala variiert, gleichzeitig zu erfassen.

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Interdiffusion an dünnen Schichten des Systems Cu/Au untersucht. Die Experimente wurden unter Verwendung hochauflösender analytischer und mikroskopischer Methoden durchgeführt. Hiermit liegen die ersten Ergebnisse am System Cu/Au vor, die mit Hilfe der Tomographischen Atomsonde erstellt wurden.

- Die Reaktion läuft zu tiefen Temperaturen nicht in einer planaren Geometrie ab. Stattdessen entsteht ein komplexes Reaktionsgefüge, das aus verbreiterten Phasengrenzflächen, angereicherten Korngrenzen, durch Korngrenzwanderung legierten Zonen und angereicherten Triple Junctions besteht.
- Triple Junctions übertreffen Korngrenzen in der Regel in ihrer Anreicherung an Fremdatomen. Über die Triple Junctions findet eine zusätzliche Anreicherung der Korngrenzen statt. Es konnte erstmals die Konzentrationsverteilung innerhalb einer Triple Junction und den anliegenden Korngrenzen vollständig ausgemessen werden. Für eine Auslagerung bei 295°C/0,5h ist die Au-Diffusivität in einer Cu-Triple Junction um etwa 3 bis 4 Größenordnungen größer als in den Cu-Korngrenzen.
- Die Anreicherung einer Korngrenze ist stark vom Korngrenztyp abhängig. Für den Fall der Cu-Zwillingslammellen konnte dementsprechend ein sehr enges Spektrum an Anreicherungen gefunden werden. Die Anreicherungen steigen vermutlich kontinuierlich mit der Temperatur und können Konzentrationen entsprechen, die denen intermetallischer Phasen gleichkommen.
- Die Anreicherung der Korngrenzen kann eine Korngrenzwanderung induzieren, die eine laterale Durchmischung der Schichten bewirkt. Dadurch ergeben sich Konzentrationsverteilungen innerhalb des Schichtpakets, die von üblichen Interdiffusionsprofilen abweichen.
- Wieweit das oben beschriebene Reaktionsgefüge auf andere Schichtsysteme übertragbar ist, hängt stark von deren Mikrostruktur ab. Entscheidend ist dabei die Korngröße bzw. die Korngrenz- und Triple Junction-Dichte. Diese ist für den Fall nadelförmiger TAP-Substrate im Vergleich zu planaren Substrate stark erhöht. Bei

TAP-Analysen müssen lokale Variationen der Mikrostruktur bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

- Interdiffusion kann aufgrund eines atomaren Größenunterschieds durch das Auftreten elastischer Spannungen verhindert werden. In solchen Fällen wird eine Mischungslücke in den Interdiffusionsprofilen sichtbar. Diese stimmen qualitativ mit simulierten Interdiffusionsprofilen nach Schmitz und Hartung [HARTUNG00] überein.
- Durch das Einfügen einer Diffusionsbarriere aus Co wird die Durchmischung des Systems gehemmt. Dadurch wird das Temperaturspektrum für die Untersuchungen um ca. 100°C (bei derselben Auslagerungsdauer von 0,5h) nach oben erweitert. Bei höheren Temperaturen wird im Falle der Cu-Diffusion in der Au-Schicht Volumendiffusion aktiviert (Typ-B Kinetik). Es entsteht eine Umlösung der Korngrenz-Anreicherung in benachbarte Körner. Da die Korngrößen hier sehr klein sind ( $\leq 10\text{nm}$ ) folgt daraus eine Homogenisierung innerhalb der Au-Schicht.

---

## Literaturverzeichnis

- [BAS95] Bas P., Bostel A., Deconihout B. und Blavette D.,  
*Appl. Surf. Sci.* 87/88 (1995) 298
- [BASTL92] Bastl Z., Zidu J. und Rohacek K.,  
*Thin Solid Films* 213 (1992) 103
- [BIRNINGER88] Birringer R., Hahn H., Höfler H., Karch J. und Gleiter H.,  
*Def. Diff. Forum* 59 (1988) 17
- [BIRNINGER94] Birringer R. und Gleiter H.,  
*Nanocrystalline Materials, in Clusters of Atoms and Molecules II*, Springer Series in Chemical Physics 56, Springer Verlag 1994
- [BOKSTEIN01] Bokstein B., Ivanov V., Oreshina O., Peteline A. und Peteline S.,  
*Mat. Sci. Eng.* A302 (2001) 151
- [BUDKE99] Budke E., Surholt T., Prokofjew S. I., Shvindlerman L. S. und Herzig Chr.,  
*Acta mater.* 47(2) (1999) 385
- [CEREZO88] Cerezo A., Godfrey T. und Smith G.,  
*Rev. Sci. Inst.* 59 (1988) 862
- [COFFEY94] Coffey K. R., Barmak K.,  
*Acta metall. mater.* 42(8) (1994) 2905
- [DIE ZEIT NR.27] *Wochenzeitung „Die Zeit“* 27 (2001) 20
- [HAASEN94] Haasen P.,  
*Physikalische Metallkunde*, Springer-Verlag, Berlin, 3. Auflage 1994
- [HARTUNG00] Hartung F.,  
*Dissertation*, Georg-August-Universität Göttingen 2000
- [HARTUNG01] Hartung F. und Schmitz G.,  
*Phys. Rev. B* (im Druck)
- [HAUBOLD88] Haubold Th.,  
*Dissertation*, Universität Saarbrücken 1988



- [HILLERT78] Hillert M. und Purdy G. R.,  
*Acta Metall.* 26 (1978) 333
- [HILLERT83] Hillert M.,  
*Scripta Metall. Mater.* 30 (1983) 237
- [HWANG78] Hwang J. C. M. und Balluffi R. W.,  
*J. Appl. Phys.* 50(3) (1978) 1339
- [JESKE98] Jeske T.,  
*Diplomarbeit*, Georg-August-Universität Göttingen 1998
- [JESKE01] Jeske T.,  
*Dissertation*, Georg-August-Universität Göttingen 2001
- [JOHNSON92] Johnson W. L.,  
*Amorphization by interfacial reactions, in Materials Interfaces*, Chapman & Hall 1992
- [KAJIHARA98] Kajihara M. und Gust W.,  
*Scripta Materialia* 38(11) (1998) 1621
- [KAUR89] Kaur I. und Gust W.,  
*Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion*, Ziegler Press, Stuttgart 1989
- [KAURDATEN89] Kaur I., Gust W. und Kozma L.,  
*Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data*, Ziegler Press (1989)
- [KLINGER97] Klinger L. M., Levin L. A. und Petelin A. L.,  
*Def. Diff. Forum* 143-147 (1997) 1523
- [LANDOLT90] Landolt-Börnstein, Group III, Vol. 26 ,  
*Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Springer Verlag (1990)
- [LANG98] Lang, Ch.,  
*Diplomarbeit*, Georg-August-Universität Göttingen 1998
- [LANG00] Lang Ch., Schmitz G. und Kirchheim R,  
*Def. Diff. Forum* 194-199 (2001) 1525

- 
- [LANG01] Lang Ch. und Schmitz G.  
eingereicht bei *Mat. Sci. Eng. A* (2001)
- [LARCHÉ84] Larché F. C., Cahn J. W.,  
*Acta metall.* 33 (1985) 331
- [MA92] Ma C. Y., Laub W., Fournelle R. A., Gust W. und Predel B.,  
*Z. Metallk.* 83 (1992) 633
- [MA94] Ma C. Y., Rabkin E., Gust W. und Hsu S. E.,  
*Acta metall. Mater.* 43(8) (1995) 3113
- [MASSALSKI90] Massalski T. B.,  
*Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International 1990
- [MILLER89] Miller, M. K. und Smith G.D.W.,  
*Atom Probe Microanalysis: Principles and Applications to Materials Problems*, Materials Research Society, Pittsburgh 1989
- [MILLER96] Miller M. K., Cerezo A., Hetherington M.G. und Smith G.D.W.,  
*Atom Probe Field Ion Microscopy*, Clarendon Press, Oxford 1996
- [MINKWITZ99] Minkwitz C., Herzig Chr., Rabkin E. und Gust W.,  
*Acta mater.* 47(4) (1999) 1231
- [MÜLLER51] Müller E. W.,  
*Das Feldionenmikroskop, Zeitschrift für Physik* 131 (1951) 136
- [LANDOLT90] Landolt, Börnstein,  
*Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie* Vol.26 (1990)
- [PAN81] Pan J. D. und Balluffi R. W.,  
*Acta metall.* 30 (1982) 861
- [PEARSON] Pearson W. B.,  
*Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Volume 1 (1957) und  
Volume 2 (1967), London
- [PELLERIN94] Pellerin J. G., Anderson S. G. H., Ho P. S., Wooten C., Coffey K. R., Howard J. K., Barmak  
K.,  
*J. Appl. Phys.* 75(10) (1994) 5052

- 
- [RABKIN98] Rabkin E. und Gust W.,  
*Interface Science* 6 (1998) 105
- [RABUKHIN86] Rabukhin V. B. und Panikarski A. S.,  
*Poverhnost' (in Russisch)* 5 (1986) 150
- [RHEE89] Rhee W. H. und Yoon D. N.,  
*Acta Metall.* 37 (1989) 221
- [SAMWER88] Samwer K.,  
*Physics Reports* 161 (1988) 1
- [SCHLEIWIES01] Schleiwies J.,  
*Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen* 2001
- [SCHLEIWIES01II] Schleiwies J., Schmitz G., Heitmann S. und Hütten A.,  
*Appl. Phys. Lett.* (im Druck)
- [SCHMITZ00] Schmitz G., Hartung F., Jeske T., Lang Ch. und Schleiwies J.,  
*Adv. Sol. State. Phys.* 40 (2000) 453
- [SCHMITZ99] Schmitz G., Ewert J. C. und Hartung F.,  
*Ultramicrosc.* 77 (1999) 49
- [SCHMITZ01] Schmitz G.,  
*Microstructural Mechanisms of Solid State Interreactions, Habilitationsschrift,*  
Georg-Universität-Göttingen, 2001
- [SIMMONS71] Simmons G. und Wang H.,  
*Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties,* Cambridge 1971
- [SURHOLT94] Surholt T., Mishin Yu. M. und Herzig Chr.,  
*Phys. Rev. B* 50(6) (1994) 3577
- [VENOS89] Venos R. und Hoffmann H.,  
*Thin Solid Films,* 174 (1989) 99
- [YOON89] Yoon D. N.,  
*Annu. Rev. Mat. Sci.* 19 (1989) 43

- [ZHU87]        Zhu X., Birringer R., Herr U. und Gleiter H.,  
                  *Trans. Jap. Inst. Met.* 27 (1987) 9085

## Danksagung

Herrn Prof. Dr. R. Kirchheim danke ich, dass er mir ermöglicht hat, meine Doktorarbeit am Institut für Materialphysik durchzuführen und mir dabei größtmöglichen Freiraum zur Gestaltung der Arbeit ließ.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Guido Schmitz, der durch sein beständiges Interesse und wertvolle Diskussionen immer wieder zum Gelingen dieser Arbeit beitrug. Besonderer Dank gilt ihm auch für sein andauerndes Bemühen um Instandsetzung und -haltung der Mikroskope und Atomsonden.

Vor allem sei meinen Mitstreitern in der TAP-Gruppe gedankt:

Boye Färber, von dessen beständigem Programmier-Engagement wir alle profitierten. Phillipp Kesten, der seinen rheinischen Sonnenschein in unsere Gruppe trug. Tobias Jeske möchte ich für so manche tatkräftige Unterstützung danken, die einem das Leben leichter machte. Jörg Schleiweis sei für das ausdauernde Hinnehmen übellauniger Zimmergenossen gedankt. Talaat Al-Kassab und Alexander Heinrich möchte ich für die gemeinsame Zeit danken. Pyuck-Pa Choi, Christian Kluthe(n) und Daniel Wolde-Giorgis sei für alles gedankt, was über den kollegialen Bereich hinausging und das Arbeiten wieder Spaß machen ließ. Unserm treuen Wegbegleiter Michael Metzmacher sei gedankt, da er es stets schaffte, unsere alltäglichen Probleme mit einem ‚Augenzwinkern‘ zu nehmen.

Jojo Bankmann möchte ich für seine Freundschaft während der größten Tiefphasen dieser Zeit sehr danken. Ruth Lüke und Michael Maxelon danke ich, dass sie mich zu Anfang so fürsorglich in ihre Kreise aufgenommen haben. Viele Seminar-Nachsitzungen verpflichten mich zum Dank bei den Kollegen aus dem Windausweg. Hierbei seien besonders Jörg Hoffmann, Peter Troche und Carsten Herweg erwähnt, mit denen ich die Zusammenarbeit immer genossen habe.

Allen Helfern in der Feinmechanik, E-Werkstatt und den Physiklaboranten gilt mein Dank für unbürokratische und schnelle technische Hilfe, wenn mal wieder der Wurm drin war. Besonders hervorgehoben sei dabei Tobi ‚Kette‘ Schulz für zahlreiche Hilfestellungen am Rasterelektronenmikroskop - und natürlich für sein unersetzbares Engagement in den FIM-Laboren. Für die Unterstützung bei elektronenmikroskopischen Problemen jeglicher Art sei besonders Matthias Hahn gedankt.

Michael Seibt vom IV. Physikalischen Institut danke ich für die Unterstützung bei den Untersuchungen am CM 200.

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

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Christian Lang  
Geburtsort: Karlsruhe  
Geburtsdatum: 9. Mai 1972  
Eltern: Rita und Rudolf Lang  
Nationalität: deutsch

### Ausbildung

<b>Schulbildung</b>	1991	Allgemeine Hochschulreife am Bismarck-Gymnasium Karlsruhe
<b>Ersatzdienst</b>	06/91-12/98	Technisches Hilfswerk
<b>Studium</b>	10/91-09/93	Physik-Studium bis zum Vordiplom an der Universität Karlsruhe (TH)
	10/93-02/98	Physik-Diplom-Studium an der Georg-August-Universität Göttingen
	02/98	Physik-Diplomprüfung
	seit 06/98	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Materialphysik an der Georg-August-Universität Göttingen