Zum Einfluss der elastischen Verzerrungsenergie auf die Frühstadien der Entmischung von Cu2at.%Co

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

vorgelegt von
Alexander Heinrich
aus Kassel

Göttingen 2005

D 7
Referent: Prof. Dr. Reiner Kirchheim
Korreferent: Prof. Dr. Götz Eckold
Tag der mündlichen Prüfung: 22.08.2005

Für Melanie

Inhalt

1. Einleitung..... 1
2. Materialphysikalischer Hintergrund..... 4
2.1 Entmischungstheorie 4
2.1.1 Klassische Keimbildung 4
2.1.2 LSW-Theorie 6
2.1.3 Clusterdynamisches Modell 8
2.1.4 Das *discrete lattice point modell* 8
2.1.5 Modellrechnungen von Yamauchi 9
2.1.6 Modellrechnungen von Miyazaki 13
2.2 Das System Cu-Co 15
3. Experimentelle Methoden…… 18
3.1 Feldionenmikroskop und Tomographische Atomsonde 18
Auswertemethoden TAP 19
3.1.1 Der *cluster search* Algorithmus 19
3.1.2 Die Radiale Verteilungsfunktion (*radial distribution function*, RDF) 20
3.1.2.1 Praktisches Verfahren zur Ermittlung der rRDF 23
3.1.2.2 Charakterisierung von Entmischungsvorgängen mit der RDF 24
3.2 Feldionenbild-Tomographie 25
Auswertemethoden der FIIT 30
3.2.1 Das Helligkeitslinienprofil 30
3.2.2 Die Projektionsansicht 31
4. Experimentelle Ergebnisse…… 33
4.1 Auslagerungen bei 703K 33
4.2 Auslagerungen bei 763K 45
4.2.1 Härteuntersuchungen bei 763K 60
4.3 Auslagerungen bei 853K 61
5. Diskussion……..... 67
5.1 Abschätzung des lokalen Vergrößerungseffektes in Falle von CuCo 67
5.2 Zigarrenförmige Ausscheidungen 69
5.3 Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit klassischen Vorhersagen 78
5.4 Übersicht und Vergleich der Messdaten 81
5.5 Bestimmung der Grenzflächenenergie 90

5.6 Härteuntersuchungen 92
5.7 Einfluss der Verzerrungsenergie 93
6. Zusammenfassung…… 99
Literaturverzeichnis
Danksagung
Lebenslauf

1. Einleitung

Die Herstellung metallischer Legierungen mit optimierten physikalischen Eigenschaften gehört zu den wichtigsten Aufgaben der modernen Materialwissenschaft. Neben der Mischkristallhärtung ist die Ausscheidung einer zweiten Phase unter Temperatureinfluss entscheidend für die mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Materials, sei es unter kontrollierter Anlassbehandlung oder unter realen Betriebsbedingungen. Dabei ist für die gezielte Einstellung von makroskopischen physikalischen Eigenschaften die genaue Kenntnis der mikroskopischen Entwicklung des Gefüges im Verlauf der Entmischung und deren Modellierung unerlässlich.

Zur Beschreibung der Entmischung in binären Legierungen wurden im Laufe des letzten Jahrhunderts Modelle entwickelt, die eine Bildung von Ausscheidungskeimen und deren zeitliches Wachstum beschreiben. Becker [Bec35] erweiterte die Arbeiten von Vollmer und Weber [Vol26] zur Tröpfchenbildung in übersättigten Dämpfen auf die Beschreibung der Keimbildung in übersättigten Legierungen. Neuere Arbeiten versuchen, den Ablauf von Keimbildung, Wachstum und Vergröberung von Ausscheidungen als parallel ablaufende Prozesse zu beschreiben, etwa die Langer-Schwarz-Theorie [Lan80], die eine Teilchengrößenverteilung und geringe, anfängliche Übersättigung voraussetzt bis hin zu numerischen Modellen von Kampmann und Wagner [Kam84].

Allerdings wird einem richtungs- und temperaturabhängigen Einfluss der Verzerrungsenergie bei der Ausscheidung einer kohärenten zweiten Phase in diesen Modellen keine Rechnung getragen. Insbesondere bei niedrigen Temperaturen, bei denen ein Einfluss der temperaturunabhängigen elastischen Energie dominiert, treffen die Vorhersagen der klassischen Modelle kaum zu. Erst in neueren Untersuchungen wird ein Einfluss der elastischen Verzerrungsenergie und der elastischen Wechselwirkung von Ausscheidungen geprüft und modelliert, etwa bei Johnson und Voorhees [Joh86], Su [Su01a,b] und Thornton [Tho04a,b] für kubische Ausscheidungen mit tetragonalem Misfit oder Yamauchi und deFontain [Yam79] sowie Miyazaki und Doi [Miy86] für kugelförmige Ausscheidungen in Kupfer.
Für Ni_3Al -Ausscheidungen zeigte sich eine Einstellung der Mikrostruktur auf Grund der elastischen Wechselwirkungen der Ausscheidungen [Mah93]. Takeda *et al.*

[Tak96] fanden für große Co-Ausscheidungen mit r > 25nm eine Anordnung entlang elastisch weicher Richtungen in Cu. Ein Überblick über verschiedene Entmischungstheorien und Modellrechnungen zum Einfluss der elastischen Energie wird in Kapitel 2 dieser Arbeit vorgestellt.

Das verwendete Legierungssystem CuCo eignet sich als thermodynamisch gut charakterisiertes, stark entmischendes System mit einem elastischen Misfit hervorragend als Modellsystem, zum Studium der Entmischung und zur Untersuchung des Einflusses der elastischer Verzerrungsenergie auf den Verlauf der Entmischung.
Wagner *et al.* [Wag86] berichteten bereits von ungewöhnlichen Ergebnissen, die sie mit Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) bei kleinen Auslagerungszeiten erhalten hatten, und machten fraktale Anordnungen von Co-Ausscheidungen dafür verantwortlich. Auch Haasen *et al.* [Wen85] berichteten von einer deutlichen Abweichung vom klassischen Verhalten. Hinweise auf den Einfluss der elastischen Energie wurden in den Vorgängeruntersuchungen jedoch nicht ausführlich in Betracht gezogen.

Die Tomographische Atomsonde (TAP) bietet sich als Instrument mit einem Auflösungsvermögen im sub-nanometer Bereich zur Untersuchung von Phänomenen auf kleinster Längenskala an. Allerdings erfordern die untersuchten Fragestellungen in dieser Arbeit bereits Messungen, die an die untere Grenze des Auflösungsvermögens als auch an die obere Grenze des zu analysierenden Volumens stoßen.
Durch Entwicklung von statistischen Auswerteverfahren im Rahmen dieser Arbeit war es jedoch möglich, das Auflösungsvermögen nach unten zu verschieben, um so Vorgänge bei der Keimbildung zu beleuchten.
Weiterhin wurde im Rahmen dieser Arbeit mit der Feldionenbildtomographie (FIIT) ein Messverfahren entwickelt, das den untersuchten Bereich um ein bis zwei Größenordnungen ausdehnt, allerdings auf Kosten der Masse- und Ortsauflösung. Dennoch gelang es erstmalig, eine Beobachtung von Ordnungsphänomenen auf einer 100nm-Skala zu realisieren. Im Kapitel 3 dieser Arbeit wird ein Überblick über die verwendeten Meßmethoden gegeben.

Die mit den vorgestellten Messverfahren am System Cu2at.%Co erzielten Ergebnisse werden anschließend ausführlich in Kapitel 4 vorgestellt.

In der Diskussion im Kapitel 5 schließlich werden die Ergebnisse im Rahmen der klassischen Keimbildung diskutiert und mit den Vorgängeruntersuchungen verglichen. Weiterhin wird geprüft, welchen Einfluss die elastische Verzerrungsenergie auf die Frühstadien der Entmischung hat und inwieweit die Modellrechnungen von Yamauchi und Miyazaki über den Einfluss der elastischen Energie sich auf atomare Dimensionen übertragen lassen, in denen Keimbildung und Wachstum stattfinden.

2. Materialphysikalischer Hintergrund

2.1.1 Klassische Keimbildung

Bei der klassischen Keimbildungstheorie, die allgemein und nicht explizit für Festkörper formuliert wurde, unterscheidet man drei Phasen der Entmischung.

Bei der Keimbildungsphase bilden sich durch statistische Fluktuation der Minoritätsatome kleinste Ausscheidungen, die sog. Keime. Diese müssen einen kritischen Radius r* überwinden, jenseits dessen ein Wachstum der Keime mit einem Energiegewinn verbunden ist. Der kritische Keimradius kann durch Betrachtung der einzelnen Energiebeiträge für einen sphärischen Keim berechnet werden [Bec35].

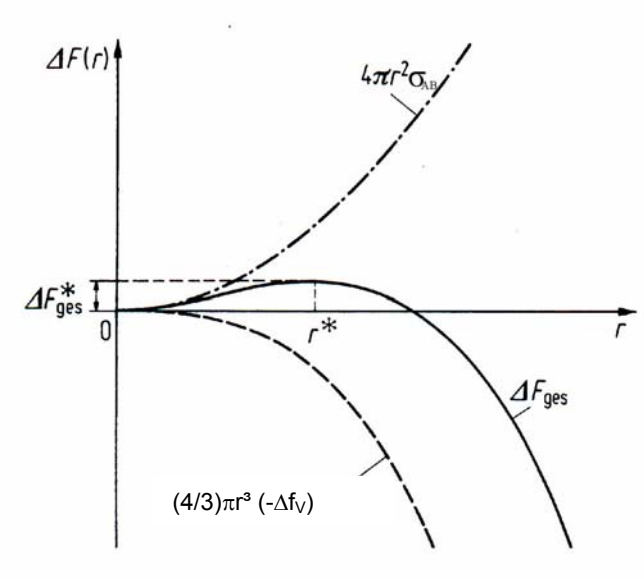

Abbildung 2- 1: Energiebeiträge bei der klassischen Keimbildung. Es ergibt sich der kritische Keimradius r*.

Die Gesamtenergie setzt sich zusammen aus dem Gewinn Δf_V an freier chemischer Energie pro Volumen, der Verzerrungsenergie des Gitters Δf_δ pro Volumen und dem Verlust bei der Schaffung der neuen Grenzfläche, ausgedrückt durch die Grenzflächenenergie σ_{AB} pro Oberfläche des Keims. Die Energiebilanz ergibt sich damit zu

$$\Delta F_{ges}(r) = \underbrace{(-\Delta f_V + \Delta f_\delta)\cdot\frac{4\pi}{3}r^3}_{Volumenarbeit} + \underbrace{\sigma_{AB}4\pi r^2}_{Grenzflächenarbeit} \qquad \textbf{(2. 1)}$$

Aus dem Verlauf der Gesamtenergie (Δf_δ vernachlässigt) (s. Abb. 2-1) ergibt sich über Gl. 2.1 der kritische Keimradius r* als Maximum der Gesamtenergiekurve zu

$$r^* = \frac{2\sigma_{AB}}{-\Delta f_v + \Delta f_\delta} \qquad (2.\ 2)$$

Zwar erlaubt dieser einfache Ansatz bereits, die Größenordnung des kritischen Keims richtig abzuschätzen, die Schwächen dieses Ansatzes sind aber trotzdem erkennbar. Es wird von kugelförmigen Ausscheidungen ausgegangen, die vollständig aus der ausgeschiedenen Phase bestehen.

Die Wachstumsphase ist ein diffusionskontrollierter Prozess, bei dem die überkritischen Keime an Größe gewinnen, bis die umgebende Matrix bis zur Restlöslichkeit an Minoritätskomponente verarmt ist.
Bei einer geringen Übersättigung kann man näherungsweise annehmen, dass diese zeitlich konstant ist, ein Teilchen also von der Matrix mit der gleich bleibenden Konzentration $\bar{c}(t)$ umgeben ist. Aus dem 1. Fick'schen Gesetz folgt, dass unter dieser Voraussetzung eine kugelförmige Ausscheidung mit Radius r entsprechend der folgenden Gleichung wachsen wird:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\bar{c}(t) - c_R}{c_P - c_R}\frac{D}{R} \qquad \textbf{(2. 3)}$$

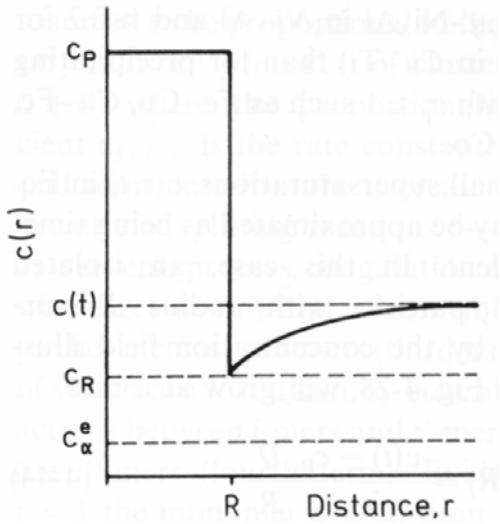

Abbildung 2- 2: Konzentrationsverlauf an der Ausscheidung-Matrix-Grenzfläche.

Dabei ist c_R die Konzentration an der Ausscheidung-Matrix-Grenzfläche, wie in Abb. 2-2 dargestellt, R ist der Radius des Keims und D der Diffusionskoeffizient.
Wählt man Randbedingungen $c_R \approx c_\alpha^e$ und $\bar{c}(t) \approx c_0 = c(t=0)$, ergibt sich durch Integration von Gl. (2.3) für den Verlauf des Radius

$$r(t) = 2\left(\frac{c_0 - c_\alpha^e}{c_p - c_\alpha^e}\right)^{1/2} (Dt)^{1/2} \quad \textbf{(2. 4)}$$

Dieses Wachstum kann so lange fortschreiten, bis sich die Einzugsbereiche der einzelnen Teilchen überlappen. Danach ist eine einfache Beschreibung des Wachstum nicht mehr ohne weiteres möglich. Einige Teilchen müssen sich wieder auflösen, damit andere wachsen können, das System geht in die Umlösungsphase über.
Während der Umlösungsphase wird die Grenzflächenenergie im System minimiert, die Ausscheidungen „vergröbern“. Dabei wachsen große Ausscheidungen, die ein besseres Verhältnis von Oberfläche pro Volumen haben, auf Kosten kleinerer Ausscheidungen, für die dieses Verhältnis ungünstiger ist. Das Wachstum der Teilchenradien ist dabei mit $r^3 \propto Dt$ langsamer als bei der Wachstumsphase.

2.1.2 LSW-Theorie

Die Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW-) Theorie liefert eine verbesserte Beschreibung der Umlösung. Für die Vergröberung von statistisch verteilten Ausscheidungen einer zweiten Phase in einer Matrix wird eine Teilchengrößenverteilung $f_{LSW}(R,t)$ angenommen, deren Zeitentwicklung sich aus der Kontinuitätsgleichung ergibt:

$$\frac{\partial f_{LSW}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}\left[f \frac{\partial r}{\partial t}\right] = 0$$

Weiterhin wird von einem ausschließlich diffusionskontrollierten Wachstum ausgegangen, d.h. zusammen mit Gl. 2-3 ergeben sich der mittlere Radius $\bar{r}(t)$ und die Ausscheidungsdichte N_v. Allerdings müssen bestimmte Annahmen getroffen werden:

Der ausgeschiedenen Volumenbruchteil $f_p = \frac{4\pi}{3}\bar{r}^3 \cdot N_V$ sei sehr klein, d.h. die Legierung ist stark verdünnt. Weiter sei $f_p \approx const.$, d.h. die Entmischung ist weitgehend abgeschlossen und die Übersättigung bereits $\Delta c \approx 0$. Weiterhin muss die linearisierte Form der Gibbs-Thompson-Gleichung gelten, d.h. es müssen große Ausscheidungsradien vorliegen.
Die sich ergebende Form der Größenverteilung ist zeitinvariant. Experimentelle Untersuchungen zeigen aber, dass die tatsächliche Größenverteilung von Ausscheidungen immer breiter ist als in der LSW-Theorie angenommene.

Weitere Versuche wurden unternommen, um die Vergröberung zu modellieren. Das Modell von Langer und Schwartz (LS-Modell) basiert ebenfalls auf der Annahme einer Größenverteilungsfunktion. Im Gegensatz zum LSW-Modell wird diese aber beim kritischen Keimradius r* abgeschnitten. Die Verteilung ist in Abb. 2-3 dargestellt.

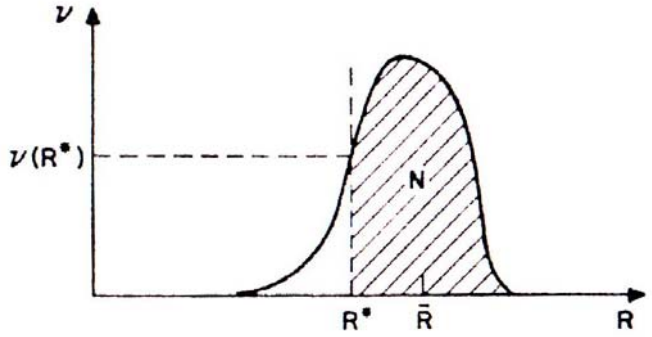

Abbildung 2- 3: Ausscheidungsgrößenverteilung nach dem LS-Modell. Die Verteilung wird beim kritischen Keimradius r* abgeschnitten.

Nachteil der LS-Theorie ist, dass sie davon ausgeht, man könne die Gleichgewichtslöslichkeit aus der linearisierten Form der Gibbs-Thomson-Gleichung bestimmen. Dies trifft aber normalerweise für kleine Cluster in metallischen Legierungen nicht zu, wie experimentell gezeigt wurde [vAl84].
Verschiedene Verbesserungen des klassischen Keimbildungs- und Wachstumsmodells und seiner Modifikationen wurden daher vorgenommen und alternative Beschreibungen vorgeschlagen. Im Folgenden werden einige dieser Modelle kurz vorgestellt.

2.1.3 Clusterdynamisches Modell

Das Clusterdynamische Modell nach Kampmann und Wagner [Kam92] wählt einen anderen Weg zur Beschreibung der Teilchen-/Clustergrößenverteilung, basierend auf der Betrachtung der Bindungsenergien V_{AA}, V_{BB} und V_{AB} zwischen A- und B-Atomen und dem Paarvertauschungsparameter. Es wird ein Kern betrachtet, der von drei Schalen mit der Dicke eines Gitterparameters umgeben ist, wie in Abb. 2-4 dargestellt. Der Kern und Schale I gehören dabei zur ausgeschiedenen Phase mit der Konzentration c_P, Schale II und III zur Matrixphase mit der Konzentration c_R; Schale II dient als Reaktionszone.

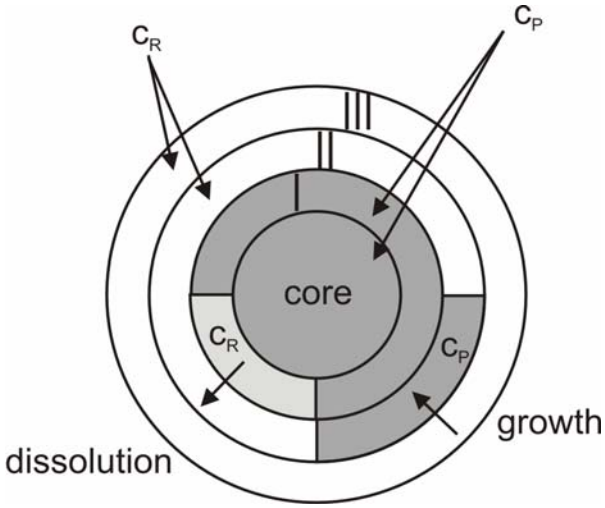

Abbildung 2- 4: Clusterdynamisches Modell: Drei Schalen mit der Dicke einer Atomlage werden um einen kugelförmigen Keim gelegt.

Ein Wachstumsschritt ist definiert als Übertritt eines Atoms von der Schale III in die Schale II, der dort die lokale Konzentration von c_R auf c_P hebt. Analog ist ein Lösungsschritt der Übertritt eines Atoms von I nach II, der in Schale I lokal die Konzentration von c_P auf c_R senkt.

Jedoch bleibt bei der Gesamtheit der beschriebenen Modelle eine gerichtete Diffusion durch eine elastisch anisotrope Matrix, wie sie im Fall von Cu vorliegt, unberücksichtigt.

2.1.4 Das *discrete lattice point modell*

Das *discrete lattice point modell* [Leg84] nimmt im Gegensatz zum klassischen KB-Modell keinen Keim mit scharfer Grenzfläche aus 100% ausgeschiedener Phase an, sondern geht von einer Fluktuation der gelösten Komponente mit diffuser Grenzfläche aus. Es wird ein ähnliches Konzept wie bei der spinodalen Entmischung verwendet, ein Keim bildet sich bei einer kritischen Fluktuation, die durch ihre Wellenlänge λ und ihre räumliche Konzentrationsänderung charakterisiert ist.

Das Volumen wird zur theoretischen Betrachtung in Volumenelemente dV aufgeteilt. Die freie Energie eines Volumenelementes ergibt sich zu f(c)*dV, wenn f(c) die freie Energie pro Einheitsvolumen und c die mittlere Konzentration im Volumenelement dV ist. Dabei variiere die freie Energie f(c) mäßig mit der Konzentration c, so dass die Wellenlänge $\lambda >> a$, dem Gitterparameter, ist.

Als weiteren Beitrag der freien Energie eines Volumenelementes erhält man einen Term der (Konzentrations-)Gradientenenergie, der zum Quadrat der Konzentrations-

änderung proportional ist: F_{grad} (dV) = $K^*(\nabla c)^2$. Dabei ist K* ein Proportionalitätsfaktor, der sog. Gradientenenergiekoeffizient.
Da sich bei Ausscheidung einer zweiten Phase im Festkörper, die bei diesem Ansatz als kohärent angenommenen wird, praktisch immer der Gitterparameter ändert, resultiert daraus eine Dehnung des Gitters, der sog. *coherency strain*. Dieser wird durch Einführung eines konzentrationsabhängigen elastische-Energie-Terms Rechnung getragen, mit $F_{el}(c) = \eta^2 \frac{\hat{E}}{1-\nu}(c-c_0)$. Dabei ist $\eta = \frac{1}{a_0}\frac{\partial a}{\partial c}$, ein Atomgrößenfaktor mit a_0 Gitterparameter der homogenen Verteilung, $\hat{E}$ der isotrope Elastizitätsmodul oder *Young's modulus* und ν die Querkontraktionszahl oder *poisson ratio*.
Damit ergibt sich die Gesamtenergieänderung des Systems durch Intergration über alle Volumenelemente dV:

$$\Delta F = \int_V [f(c) - f(c_0) + K^*(\nabla c)^2 + \eta^2 \frac{\hat{E}}{1-\nu}(c-c_0)]\, dV \qquad \textbf{(2. 5)}$$

Je weiter sich in diesem Modell die Übersättigung der Randlöslichkeit annähert, desto schärfer wird die Grenzfläche Keim/ Matrix.
Modellrechnungen von LeGoues und Aaronson [Leg84] zeigen, dass kritischer Keim r* respektive die dazu notwendige kritische Energie F* für niedrige Übersättigungen mit diesem Modell nahe an den Ergebnissen der klassischen KB-Theorie liegen.
Allerdings bleiben auch bei diesem Ansatz die Auswirkungen einer elastisch anisotropen Matrix unberücksichtigt.

2.1.5 Modellrechnungen von Yamauchi

Um die Auswirkungen einer elastisch anisotropen Matrix auf die Entmischung zu studieren, simulierten Yamauchi *et al.* [Yam79] die elastische Wechselwirkung (WW) von Defekten in Mischkristallen am Beispiel von Cu. Sie gingen dabei von der linearen Elastizitätstheorie aus und verwendeten einen Ansatz ähnlich dem *discrete lattice point modell.* Abb. 2-5 zeigt den untersuchten Fall: Zwei Defekte α, β in einer Cu-Matrix wechselwirken elastisch, abhängig vom Abstand $|R_d|$ der Ausscheidungen und den Winkeln Φ_R, θ_R die der Abstandsvektor R_d mit den Richtungen im Kristall einschließt.

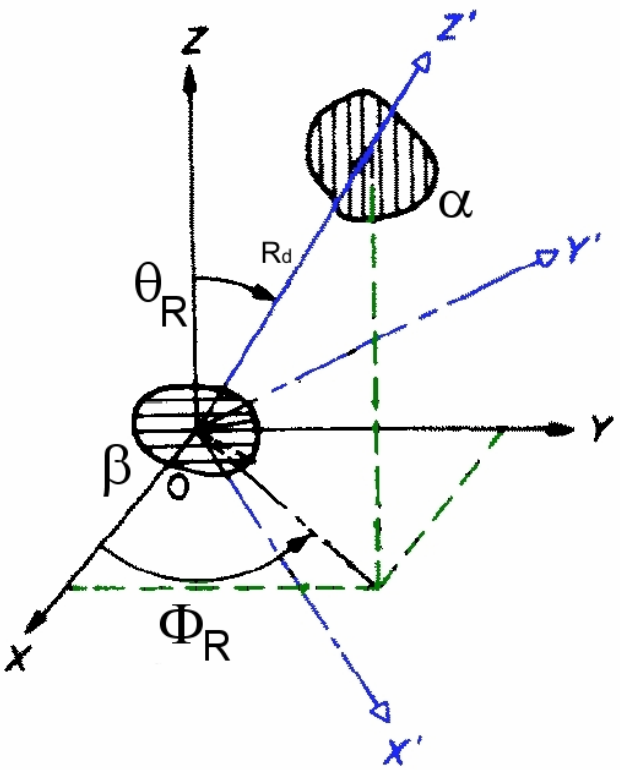

Abbildung 2- 5: Bezeichnung der Defekte α,β mit Abstand R_d und der Winkel nach Yamauchi.

Das Ergebnis der Simulationen war eine Abstands- und Winkelabhängigkeit der WW-Energie. Da der allgemeine Fall von zwei Defekten betrachtet wird, spielt es dabei keine Rolle, ob es sich bei den Defekten um größere Ausscheidungen oder einzelne Fremdatome handelt. Die vorliegenden Berechnungen gelten also auch für Leerstellen.

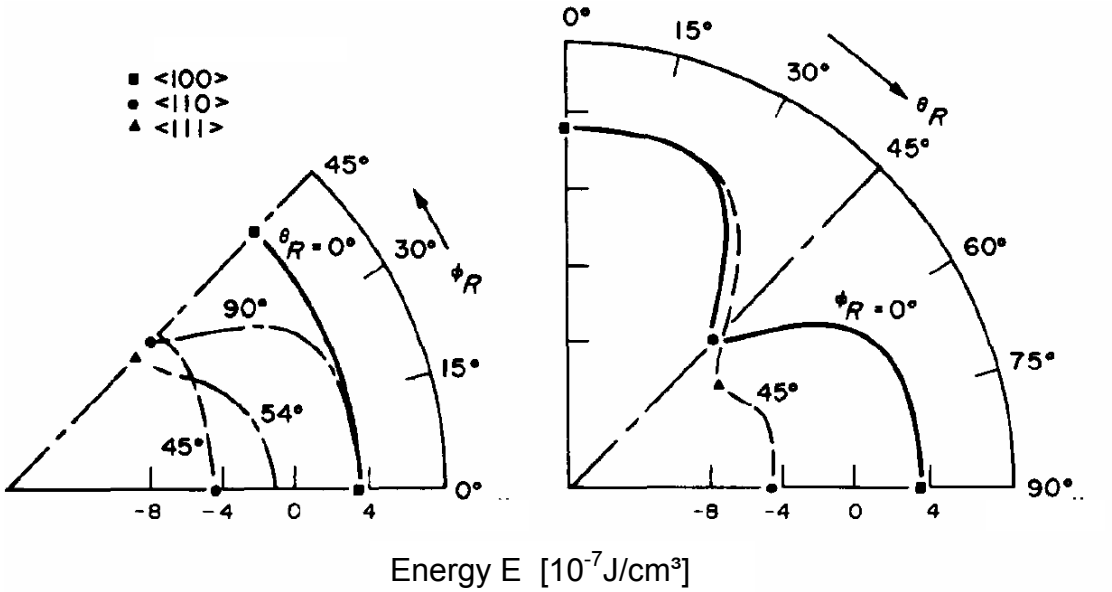

Abbildung 2- 6: Winkelabhängigkeit der elastischen Wechselwirkungsenergie nach Yamauchi.

Abb. 2-6 zeigt die Stärke der elastischen WW zwischen den in Abb. 2-5 gezeigten Defekten α,β in Abhängigkeit vom Winkel Φ_R (links) und θ_R (rechts). Zusätzlich eingezeichnet sind die Verläufe für die WW-Energie entlang der <100>, <110> und <111>-Richtungen. Eine Winkelabhängigkeit ist deutlich erkennbar.
Die Berechnungen ergaben eine attraktive elastische WW enlang der im Cu elastisch weichen <100>-Richtungen und eine repulsive WW entlang der <110> und <111>-Richtungen. In Abb. 2-7 ist dieses Ergebniss noch einmal für diese drei Raumrichtungen als Funktion des Abstandes von zwei kugelförmigen Ausscheidungen aufgetragen. Dabei ist der Abstand $\overline{R} = \frac{r_\alpha - r_\beta}{r_\alpha + r_\beta}$, also normiert auf den mittleren Durchmesser $2\bar{r}$ der Ausscheidungen, d.h. bei $\overline{R}$ =1 berühren sich diese. Die Energie ist normiert auf die „Selbstenergie“ der Ausscheidungen, welche als die rein elastische Verzerrungenergie der Ausscheidungen definiert ist.

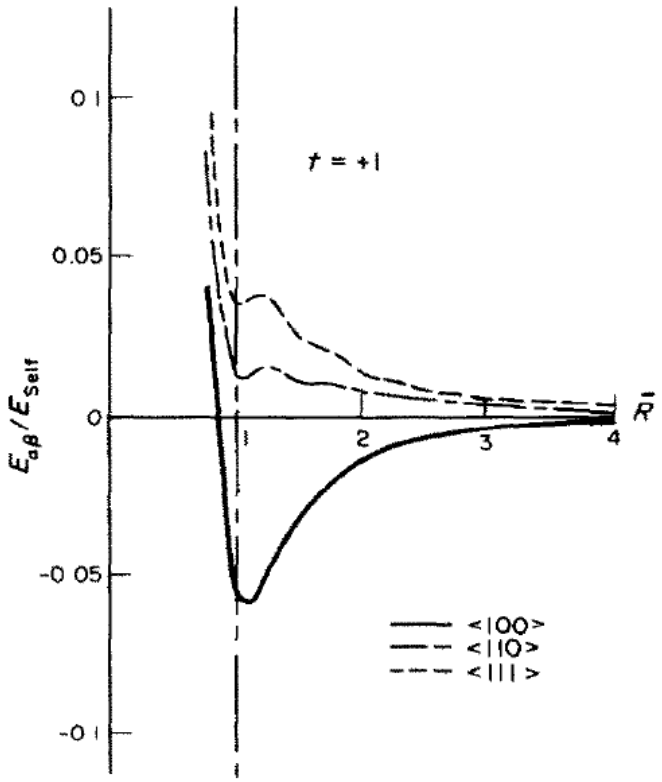

Abbildung 2- 7: Wechselwirkungsenergie für verschiedene kristallographische Richtungen, normiert auf die Selbstenergie der Ausscheidungen.

Für einen Abstand, der wenig größer ist als die Berührungsdistanz, nimmt die Energie in <100>-Richtung ein Minimum an. Dabei ist der Gewinn an WW-Energie mehr

als 5% der Selbstenergie einer Ausscheidung. Innerhalb dieses Abstands werden sich Ausscheidungen also stabilisieren. In <110> und <111>-Richtungen nimmt die repulsive WW ein Maximum ein. Auf Grundlage dieser WW-Energien werden sich zwei Ausscheidungen in <100>-Richtung fast berühren, in den anderen Richtungen aber sich so weit voneinander entfernen, bis die WW-Energie abgeklungen ist.
Die erzielten Ergebnisse stimmen überein mit Arbeiten von Khachaturyan *et al.* [Kha74] zum selben Thema.
Voorhees *et al.* führten für kubische Ni_3Al-Ausscheidungen in einem *nickel-basis-superalloy* ähnliche Rechnungen mit gleichem Ergebnis durch: Die elastische WW ist entlang der weichen Richtungen attraktiv, sonst repulsiv und der größte Gewinn an Energie wird kurz vor Berühren der Ausscheidungen erzielt [Joh86], [Su01a,b], [Tho04a,b].

2.1.6 Modellrechnungen von Miyazaki

Basierend auf den Modellrechnungen von Yamauchi untersuchten Miyazaki *et al.* [Miy86] verschiedene Größen- und Abstandskombinationen von benachbarten Ausscheidungen mit einem Radius r=100nm in einer Cu-Matrix. Auch bei diesen Rechnungen ergab sich ein energetisches Minimum bei einem Abstand, der etwas geringer als die Berührungsdistanz war. Allerdings zeigte sich, dass der energetisch günstigste Abstand auch vom Verhältnis der Ausscheidungsgrößen zueinander abhängt. Zwei Ausscheidungen unterschiedlicher Größe können ihre Energie also minimieren, indem sich ihre Größen angleichen und ihren Abstand verringern.
Abb. 2-8 rechts zeigt die Wechselwirkungenergie, wiederum normiert auf die Selbstenergie, als Funktion des Abstandes für verschiedene Verhältnisse der Radien zweier benachbarter Teilchen. Die Definition des relativen Radius R ist in Abb. 2-8 links an Beispielen erläutert.
Es ist zu erkennen, dass zum einen der energetisch günstigste Abstand für kleinere Radienunterschiede schrumpft und dass zum anderen der Energiegewinn für kleinere Radienunterschiede wächst.
Ist diese Angleichung der Radien nicht durch Wachstum der größeren Ausscheidung zu realisieren, kann der Fall eintreten, dass ein Schrumpfen dieser und das Wachsen einer im Verhältnis kleineren Ausscheidung zu einer energetisch günstigeren Konfiguration führt. Dieser Fall wird als *reverse coarsening* bezeichnet.

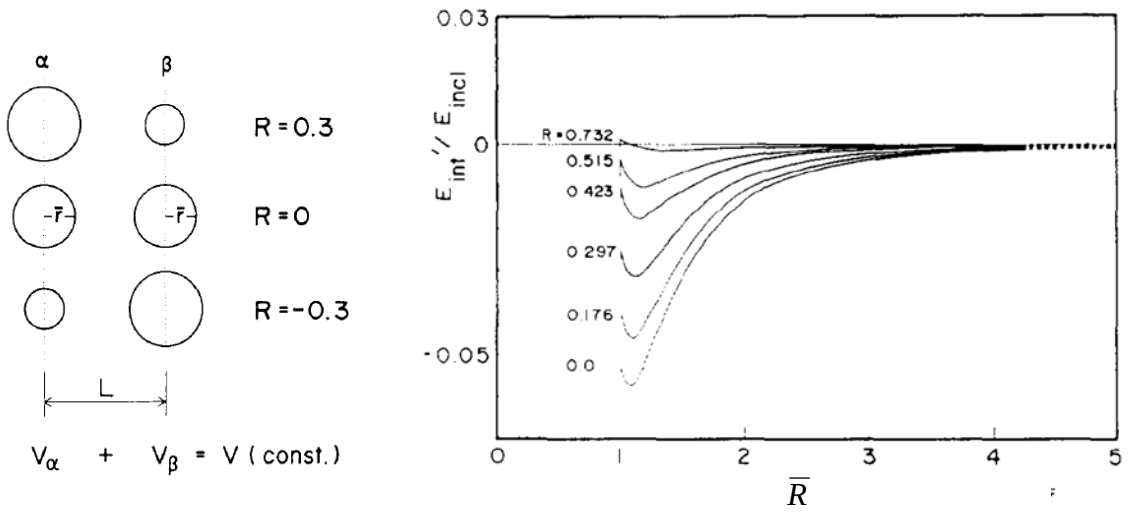

Abbildung 2- 8: (a) Nomeklatur nach Miyazaki mit R= (r_1-r_2) und (b) Verlauf der WW-Energie, normiert auf die elastische Verzerrungenergie. Das Minimum für zwei gleich große Ausscheidungen liegt kurz vor der Berührungsdistanz.

In Abb. 2-9 ist die Gesamtenergie, also die Summe aus Oberflächen-, Verzerrungs- und Wechselwirkungsenergie von zwei Teilchen als Funktion des relativen Radius R aufgetragen für Ausscheidungspaare mit unterscheidlichen Abständen $d_{Miyazaki}$, wobei

$$d_{Miyazaki} = \frac{L}{2\bar{r}} \quad \textbf{(2. 6)}$$

das Verhältniss des Abstandes L zum mittleren Radius ist. Bei einem d = 2,5 ist es für das System energetisch günstiger, wenn sich eine Ausscheidung zu Gunsten des Wachstums der anderen auflöst.

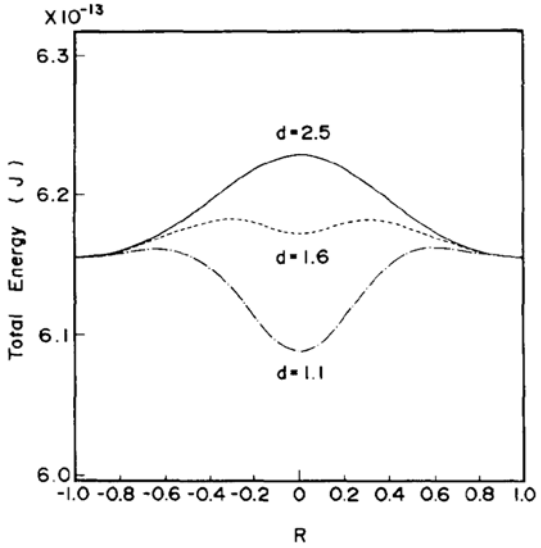

Abbildung 2- 9: Gesamtenergie zweier kugelförmiger Ausscheidungen für verschiedene Größenverhältnisse R und Abstände d.

Aber bereits ab einem Wert d = 1.6 gibt es einen Bereich für $|R| \leq 0.3$, in welchem ein Angleichen der Radien der beiden Ausscheidungen energetisch günstiger ist, wie in Abb. 2-10 dargestellt. Bei einem Abstand d = 1.1 reicht dieser energetische günstigere Bereich sogar über $|R| \leq 0.6$ hinaus.
Allerdings ist es bei $|R| > 0.6$ auch für d = 1.1 energetisch günstiger, wenn die größere auf Kosten der kleineren Ausscheidung wächst.
In der vorliegenden Arbeit werden die experimentellen Ergebnisse im Lichte dieser theoretischen Vorstellungen diskutiert. Es wird insbesondere geprüft, ob die Rechnungen von Miyazaki auch auf kleinere Teilchendurchmesser als r = 100nm angewendet werden können, da ja die von Miyazaki berechnete WW nicht von der absoluten Größe des Defektes abhängt.
Die Modellrechnungen von Yamauchi lassen sich hervorragend an einer Cu-Basis-Legierung mit einer starken Entmischungstendenz, z.B. dem System CuCo, überprüfen, da die Rechnungen für Defekte in Cu durchgeführt wurden.

2.2 Das System Cu-Co

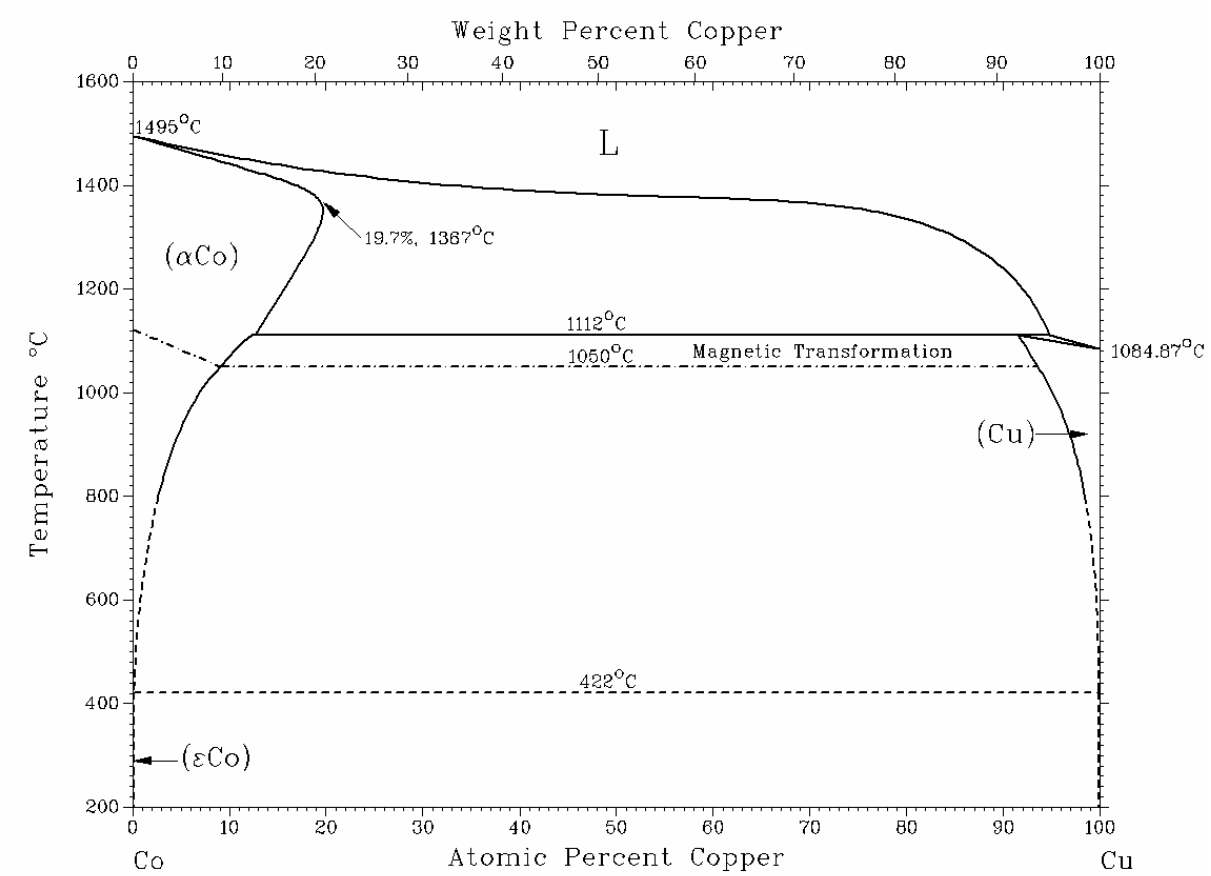

Abbildung 2- 10: Phasendiagramm des Systems Cu-Co nach [Mas90].

Bei CuCo handelt es sich um ein thermodynamisch gut charakterisiertes System aus nicht mischbaren Elementen. Daraus resultierend zeigt das Phasendiagramm in Abb. 2-10 eine Mischungslücke über die gesamte Breite möglicher Konzentrationen. Auf Grund dieser Mischungslücke handelt es sich bei Cu-Co um ein geeignetes Modellsystem, um Entmischung zu studieren. Für die vorliegende Arbeit wurde ein stark übersättigtes System der Zusammensetzung 98at.%Cu und 2at.%Co gewählt. Nur bei T > 1070K ist ein solch hoher Prozentsatz Co in Cu zu lösen.

Für die Randlöslichkeit von Co in Cu gibt es für den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Temperaturbereich von 703K-853K nur wenige experimentelle Werte; sie beträgt bei 800K etwa 0,25at.% [Wag90, Cer93]. Daher ist die gewählte Legierung bei den untersuchten Auslagerungstemperaturen hoch übersättigt und zeigt eine starke Entmischungstendenz.

Bei der Entmischung einer übersättigten Legierung bilden sich zunächst kohärente Co-Ausscheidungen. Oberhalb einer Temperatur von 695K hat die ausgeschiedene

Co-reiche Phase fcc-Struktur unterhalb hcp-Struktur. Untersuchungen von Takeda *et al.* zeigten, dass die kohärenten fcc-Co-Ausscheidungen bei hinreichender Größe von mehr als 50 nm zur hcp-Struktur wechseln [Tak98].
Der Misfit zwischen α-Co (fcc) und Cu (fcc) beträgt $\delta \approx -2\%$ mit a_{Cu}=0,361nm und $a_{\alpha\text{-}Co}$=0,355nm (vergl. Gl. 2-7). Auf Grund der geringen Atomgrößendifferenz wird der Einfluss von Verzerrung auf den Verlauf der Entmischung in der klassischen Keimbildungs- und Wachstumstheorie (KB&W-Theorie) als vernachlässigbar gering angenommen, da die treibende chemische Energie um zwei Größenordnungen höher liegt [Wag91] .

Die einfachen Konzepte zu Keimbildung, Wachstum und Umlösung haben mindestens zwei entscheidende Nachteile:
Zum einen treten die drei Phasen im Festkörper nicht getrennt nacheinander auf, sondern parallel: Wachsende Ausscheidungen und Keimbildung treten ebenso parallel auf wie Wachstum und Vergröberung.
Zum zweiten wird von einer ungerichteten Diffusion in der Wirtsmatrix ausgegangen. Dies ist jedoch nur für den Fall einer Anisotropie $A \equiv 2c_{44}+c_{12}-c_{11} = 0$ gegeben, andernfalls wachsen Konzentrationsschwankungen im Falle A>0 entlang der elastisch weichen Richtungen, um die elastische Energie ΔF_{el} zu minimieren. In kubischen Kristallen sind dies die <100>-artigen Richtungen. Für Kupfer erhält man eine Anisotropie $A_{Cu} \approx 103 N/m^2$. Die Berechnung von ΔF_{el} ist relativ komplex, da sie stark von der Form der Ausscheidung abhängt. Nur für den Fall, dass die Spannung des Gitters einzig durch Verformung des Gitters durch die Ausscheidung verursacht ist und beide Phasen etwa die gleichen elastischen Konstanten besitzen, wird ΔF_{el} unabhängig von der Form der Ausscheidung.
Im Falle kohärenter Ausscheidungen mit einem Misfit

$$\delta = 2\frac{(a_\alpha - a_\beta)}{(a_\alpha + a_\beta)} \qquad (2.\ 7)$$

wobei a_α und a_β Gitterparameter der Wirtsmatrix bzw. Ausscheidung sind, ist die elastische Energie gegeben durch

$$\Delta F_{el} = 2\gamma_s \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)}\delta^2 \quad (2.\ 8)$$

mit γ_s Schermodul und ν die Querkontraktionszahl oder *poisson ratio* [Esh57].

Für die stark verdünnte Lösung lässt sich das chemische Potential im übersättigten Fall als

$$\mu_s=\mu^0 + RT \ln (0{,}02)$$

und im Gleichgewicht als

$$\mu_g=\mu^0 + RT \ln (c^e_\alpha) = \mu^0 + h_p$$

schreiben. Dabei bedeutet μ_0 den Standardwert des chemischen Potentials, h_p die Ausscheidungsenthalpie und R die molare Gaskonstante.
Damit ergibt sich als chemische Energie

$$\Delta F_{chem} = \mu_s-\mu_g = (- 32{,}5 \cdot T - 3 \cdot 10^{-4})^J/_{mol}.$$

Im Vergleich dazu ist der Betrag von ΔF_{el} sehr klein. Allerdings wird dieser große Unterschied bei niedrigen Temperaturen, wegen der schwachen Temperaturabhängigkeit von ΔF_{el} im Vergleich zu ΔF_{chem}, geringer ausfallen. Bei der Bildung eines kritischen Keims kann ΔF_{el} jedoch eine entscheidende Rolle spielen, da sich dann chemische und Grenzflächenenergie gegenseitig kompensieren.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss des Beitrags der elastischen Energie auf das Entmischungsverhalten untersucht. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit zeigen in der Tat einen starken Beitrag der Verzerrungsenergie auf die resultierende Mikrostruktur, dessen Einfluss von der Auslagerungstemperatur abhängt.

3. Experimentelle Methoden

3.1 Feldionenmikroskop und Tomographische Atomsonde

Das in Göttingen verwendete Feldionenmikroskop (*field ion microscope*, FIM) und die Tomographische Atomsonde (*tomographic atom probe*, TAP) sind in Abb. 3-1 schematisch dargestellt.

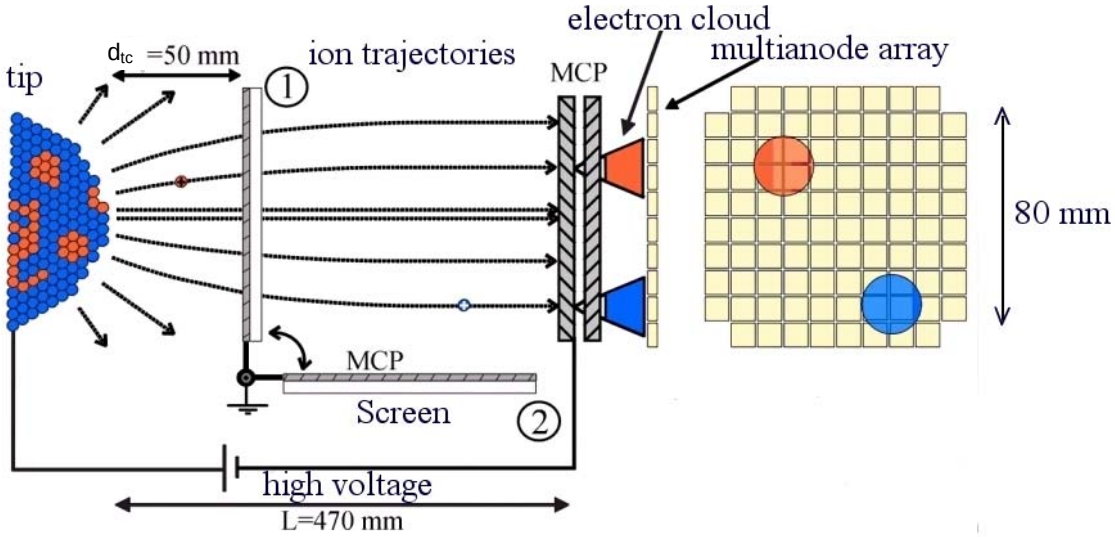

Abbildung 3- 1: Schematische Darstellung von FIM (1) und TAP (2).

Da es bereits viele gute und detaillierte Darstellungen über FIM und TAP in der Literatur gibt (z.B. [Mil96]), soll hier nur kurz auf die Prinzipien eingegangen werden.

Zur Untersuchung einer Probe mit FIM und TAP muss diese in die Form einer nadelförmigen Spitze mit einem Krümmungsradius r_k < 100nm gebracht werden. Üblicherweise erfolgt dies durch Ziehen eines Drahtes und anschließendes elektrolytisches Polieren. Allerdings wird gegenwärtig eine Präparation von FIM-Spitzen mittels FIB (*focused ion beam*) getestet [Wol05].

Die Probe (*tip*) wird über ein Schleusensystem in einen Hochvakuumrezipienten (Druck p≈ 10^{-10}hPa) gebracht und in einen gekühlten Probenhalter (Temperatur T ≥13K) geschraubt, der sich d_{tc} = 50 mm vor einer Anordnung von Mikrokanalplatten (*MCP*) und Phosphorschirm (*screen*) befindet.

Für eine Abbildung mit dem FIM wird ein materialabhängiges Bildgas mit einem Druck von etwa $3*10^{-5}$hPa ins System eingelassen.

Eine Spannung U = 0…18kV wird zwischen Probe und Kanalplatte angelegt. Im elektrischen Feld zwischen Spitze und Schirm werden die Bildgasatome polarisiert. Dabei verhält sich die Stärke des elektrischen Feldes wie

$$F = \frac{U}{r_k \cdot k_f} \qquad \textbf{(3. 1)}$$

wobei k_f = 3…7 ein Geometriefaktor ist, der von der jeweiligen Spitzenform abhängt. Die polarisierten Bildgasatome driften in Richtung Spitze, werden an der Spitze ionisiert, radial auf den Schirm beschleunigt und erzeugen dort ein Bild der Spitzenoberfläche mit einer Vergrößerung von etwa 10^6.

Für eine Untersuchung mit der TAP wird das Bildgas entfernt und der Schirm in Position 2 gebracht. Die Grundspannung U wird von einer zusätzlichen Pulsspannung U_p mit einer Frequenz von 2 kHz überlagert und so die Spannung für ein 10 ns-Intervall um 10-25% erhöht. Die Grund- und Pulsspannung sind so gewählt, dass bei anliegendem Puls einzelne Atome der Spitzenoberfläche ionisiert werden und radial zum Detektor fliegen. Dieser besteht aus 2 Mikrokanalplatten (MCP) und einem Array aus 10x10 Anoden. Das auftreffende Atom erzeugt über die beiden MCP's eine Ladungswolke, die auf das Anodenarray trifft. Aus dem Schwerpunkt der Ladungswolke wird die laterale Position des Atoms, aus der Abfolge die z-Koordinate und über eine Flugzeitmessung aus der angelegten Spannung zusätzlich die Masse berechnet. Nach der Messung steht ein Datensatz mit x/y/z-Koordinaten jedes Atoms und dessen Masse zur Verfügung.

Auswertemethoden TAP

Zur Auswertung der 3D-Datensätze stehen diverse Algorithmen zur Verfügung, die überwiegend lokale Konzentrationen berechnen und in der Literatur gut dokumentiert sind. Einige neuartige Auswertealgorithmen mit anderem Funktionsprinzip sollen hier kurz vorgestellt werden.

3.1.1 Der *cluster search* Algorithmus

Die Identifikation und Quantifizierung von agglomerierten Atomen in den Messdaten der TAP ist insbesondere für kleine Messzeiten sehr problematisch. Mit bloßem Auge können diese Cluster von Atomen nicht oder nur schwer erkannt werden, da sie nicht von Überdeckungseffekten der 3D-Darstellung zu unterscheiden sind.

Die etablierten Auswertemethoden, überwiegend basierend auf Darstellung der lokalen Konzentration einzelner Komponenten, liefern bei lockeren Agglomerationen von einigen zehn Atomen auf einer nm-Skala keine verwertbaren Ergebnisse.

Daher wurde bereits im Rahmen zweier Diplomarbeiten [Hei01], [Wol01] eine Auswertemethode namens *cluster search* (CS) entwickelt und im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt und verbessert.

Der Algorithmus, schematisch dargestellt in Abb. 3-2, sucht nach den Atomen, die den mittleren Abstand von Atomen einer Sorte r_V unterschreiten, den man auf Grund der Konzentration der Legierung erwartet. Der Algorithmus prüft also, ob in einem kugelförmigen Volumen mit Radius r_V um ein Atom einer bestimmten Sorte ein weiteres Atom dieser Sorte zu finden ist. Wenn dies der Fall ist, werden beide Atome als zu einem Cluster gehörend markiert, die Umgebung der im Volumen gefundenen Atome wird ebenfalls auf weitere Atome geprüft, solange bis in keinem Volumen um eins der zum Cluster gehörenden Atome ein weiteres Atom der gleichen Sorte gefunden wird. Die Wahl des Suchradius r_V erscheint zunächst willkürlich. Es konnte jedoch gezeigt werden [Hei01], [Wol01], dass es ein Intervall gibt, in dem Clustergröße und -anzahl unabhängig von r_V sind. Dieser „Arbeitsbereich“ von CS wird für jedes Legierungssystem gesondert ermittelt.

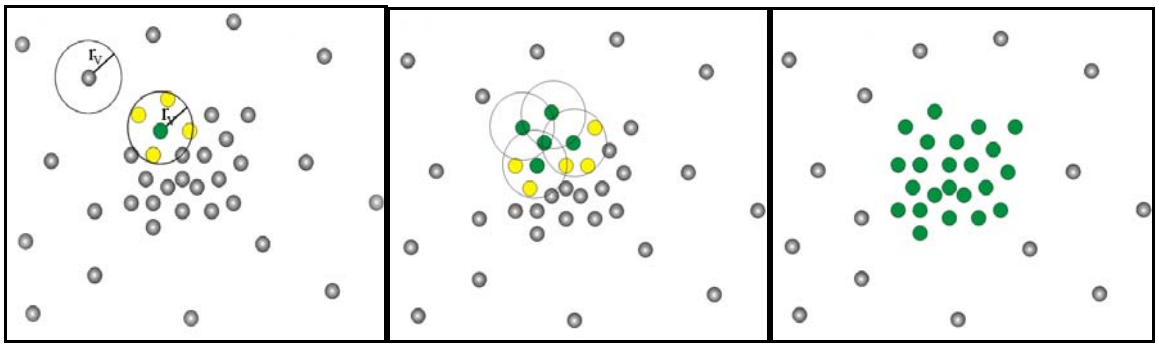

Abbildung 3- 2.: Prinzip des CS-Algorithmus.

Durch Einsatz dieser Auswertemethode ist die Bestimmung der Cluster- bzw. Ausscheidungsgröße und Anzahldichte auch für kleine Cluster möglich, ohne Annahmen über die Form zu machen und weitgehend unabhängig von Abbildungseffekten, welche eine falsche Abbildung der Ausscheidungsform verursachen. Zwar werden die Abbildungsfehler nicht korrigiert. Dennoch unterschreiten falsch abgebildete Minoritätsatome den mittleren Abstand der gelösten Atome und werden zu richtigen Cluster zugeordnet.

Wird in dieser Arbeit ein Teilchenradius aus CS angegeben, handelt es sich dabei stets um den rückgerechneten Radius eines kugelförmigen Teilchens, das die von CS gefundene Anzahl Atome enthält, nicht um einen direkt bestimmten Radius.

3.1.2 Die Radiale Verteilungsfunktion (*radial distribution function*, RDF)

Die radiale Verteilungsfunktion gibt an, welche mittlere Anzahl von Atomen J in einem Abstandsintervall r...r+dr um ein Bezugsatoms gefunden werden.

Die RDF ist üblicherweise definiert als

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$$

wobei $\rho(r)$ die Konzentration oder auch Dichte der Atome im Abstand r zu einem beliebigen Aufatom ist.

Für ein einatomiges, kristallines System erhält man für die RDF scharfe Peaks, deren Abstände durch die diskreten Atomabstände im Gitter eindeutig definiert sind, wie in Abb. 3-3 für ein simuliertes Gitter gezeigt.

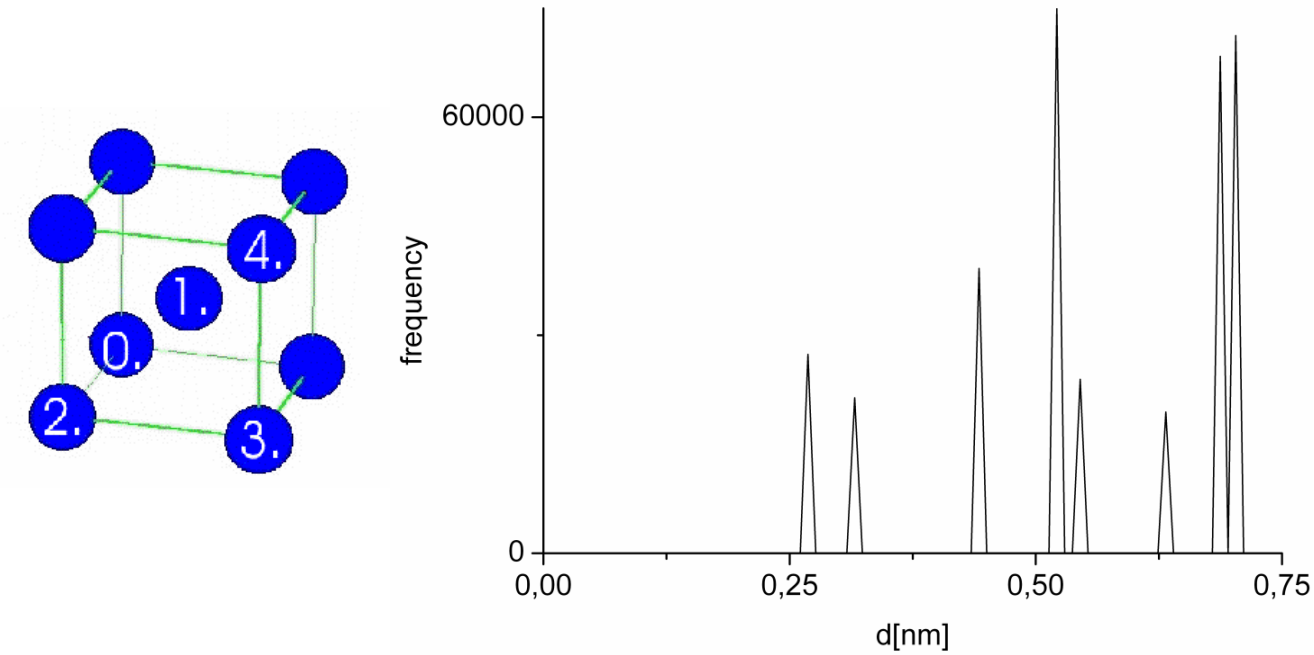

Abbildung 3- 3: Ideale radiale Verteilungsfunktion von bcc-Wolfram (rechts). Die Position und Abfolge der Peaks entsprechen den Abständen im Gitter (links).

Für eine vollkommen statistische Anordnung von Atomen in einem Volumen erhält man im Gegensatz dazu einen parabolischen Verlauf der RDF wie in einer amorphen, ungeordneten Struktur. Die mittlere Anzahl von Atomen in einem Abstandsintervall steigt quadratisch mit dem Abstand. Dies ist unmittelbar einsichtig, da die Änderung des Volumens eines Volumenelementes *dV* mit der Änderung des Radius *dr* sich wie

$$\lim_{dr\to 0}\frac{dV}{dr} = \lim_{dr\to 0}\frac{V(r+dr)-V(r)}{dr} = \lim_{dr\to 0}\frac{\frac{4}{3}\pi\left[(r+dr)^3 - r^3\right]}{dr} = 4\pi r^2$$

verhält.

Bei der Messung mit der TAP wird die Position der Atome nicht exakt gemessen, sondern durch den Messprozess „verschmiert“, die Peaks (Abb. 3-3) werden zu Gausskurven „verschmiert“. Die Messgenauigkeit der TAP ist dadurch bestimmt, wie stark diese Verschmierung der Position beim Messprozess ist, wie in Abb. 3-4 illustriert.

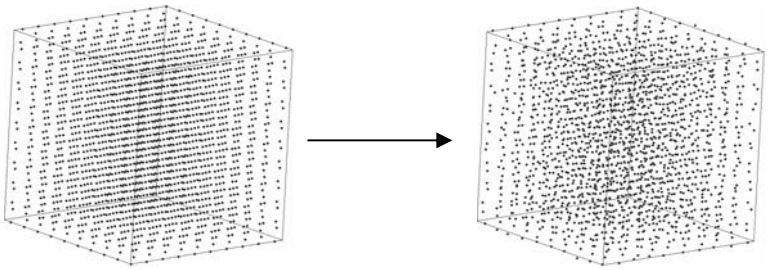

Abbildung 3- 4: Effekt der TAP-Messung.

Für wachsende Radien nähert sich der Verlauf der RDF dem Verlauf einer Parabel, die durch den Ausdruck $J_{hom}(r)=4\pi r^2\rho_0$ beschrieben werden kann, wobei ρ_0 die mittlere Dichte ist. Daher definiert man die so genannte reduzierte radiale Verteilungsfunktion (rRDF), indem man den parabolischen Anteil von J(r) subtrahiert. Man erhält damit die Abweichung vom parabolischen Verhalten. Die rRDF ist definiert als

$$G(r) = 4\pi r^2\left[\rho(r) - \rho_0\right]$$

Um eine binäre Legierung mit dem Komponeten A,B zu beschreiben, benötigt man bereits drei so genannten partielle radiale Verteilungsfunktionen (pRDF) $J_{AA}(r)$, $J_{BB}(r)$ und $J_{AB}(r)$, die die Korrelation der AA, BB und AB-Atompaare wiedergeben. Für die pRDF muß gelten $J_{AA}(r)+ J_{BB}(r) + 2J_{AB}(r) = J(r)$. Zur Beschreibung einer ternären Legierung benötigt man also bereits 9 pRDF.

Nach einer Messung mit der TAP sind die Positionen der einzelnen Atome bekannt, daher kann man die mittlere Anzahl von Atomen J in einem Abstandsintervall und damit die RDF ohne weiteres nachträglich berechnen, vorausgesetzt die Verschmierung der Positionen durch den Messprozess ist nicht zu stark. Eine durchschnittliche TAP-Messung besteht aus etwa einer Million Datenpunkten, dennoch basieren die meisten Auswertemethoden aber auf der Bestimmung einer lokalen Konzentration oder erkunden nur einen kleinen Bereich um ein Atom herum, wie z.B. der *cluster search* Algorithmus. Damit wird die eigentlich gute Statistik durch eine große Zahl von Datenpunkten ungenutzt gelassen.

Daher wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit ein Algorithmus entwickelt, um die RDF aus TAP-Messungen zu ermitteln. Je nach Vorgabe kann man auf diese Weise über alle Atome einer Messung mitteln.
Ein beliebiges Atom wird als Startatom für den Algorithmus gewählt. Die Abstände dieses Atoms zu allen anderen Atomen in der Messung werden berechnet, wie in Abb. 3-5 dargestellt, und nach Längen sortiert.

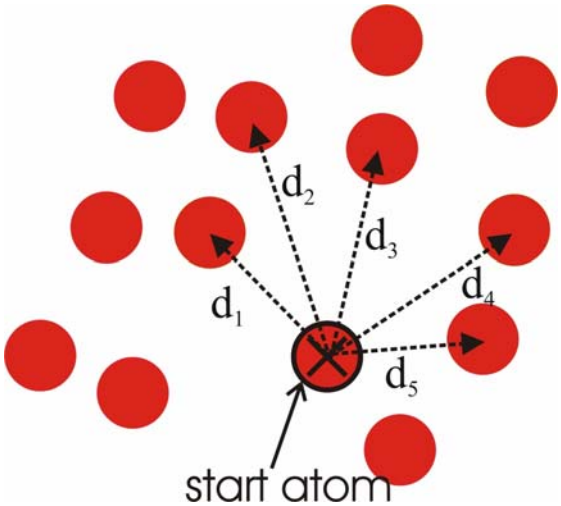

Abbildung 3- 5: Zum Prinzip des Algorithmus zur Erfassung der RDF.

Das nächste Atom in der Messung wird als Startatom für den Algorithmus gewählt und alle Abstände werden berechnet und so fort, bis jedes Atom einmal Startatom für den Algorithmus war. Damit ist bekannt, welches Atom sich in welchem Abstand zu einem anderen Atom befindet. Sortiert man die auftretenden Abstände in Abstandsintervalle ein, erhält man sofort die RDF. Es ist ebenfalls möglich, die Abstände zwischen bestimmten Atomsorten zu berechnen, um die partiellen RDF (pRDF) zu erhalten. Da nicht nur die Abstände der Atome untereinander sondern auch deren Massen bekannt sind, kann man Statistik über das Auftreten von bestimmten Atomsorten in der Nachbarschaft anderer Atome betreiben. Damit eignet sich dieses Werkzeug sehr gut zur Charakterisierung der Frühstadien einer Entmischung.

3.1.2.1 Praktisches Verfahren zur Ermittlung der rRDF

Solange die Radien klein gegenüber dem Messvolumen sind, ist die Ermittlung der RDF und der pRDF unproblematisch; Randeffekt sind zu vernachlässigen.
Insbesondere aber bei der Untersuchung von Entmischung mit wenigen hundert Atomen der Minoritätskomponente in einem Messvolumen muss dem Auftreten von Randeffekten durch ein eingeschränktes Volumen Rechnung getragen werden.

Bei kurzen Abständen sind die Randeffekte zu vernachlässigen, spielen aber mit wachsendem Abstand eine zunehmende Rolle. In Abb. 3-6 ist der Effekt eines stark eingeschränkten (gestrichelt) im Vergleich zu einem nicht eingeschränkten (durchgezogen) Analysevolumen gezeigt; das zunächst parabolische Verhalten knickt ab.

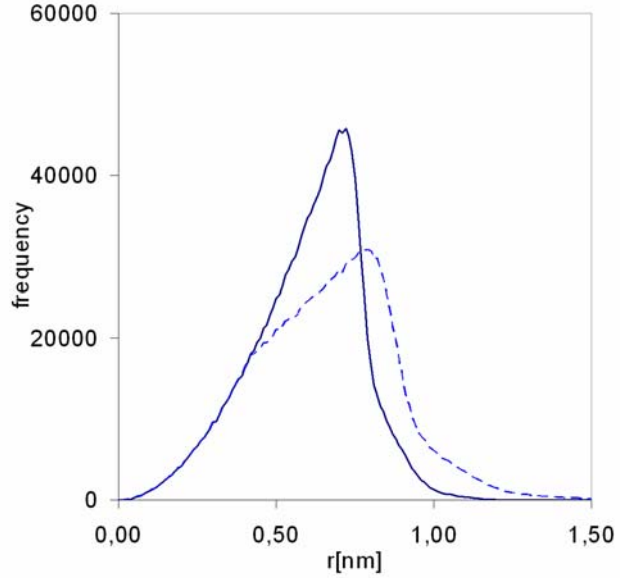

Abbildung 3- 6: Randeffekte bei der Bestimmung der RDF durch stark eingeschränktes Analysevolumen einer simulierten, statistischen Atomverteilung. Die kleinsten 100 Abstände wurden ausgewertet.

Da die Effekte entscheidend durch die Geometrie des Analysevolumens beeinflusst werden, wird zur Ermittlung des parabolischen Anteils der RDF $J_{hom}(r)=4\pi r^2\rho_0$ eine statistische Anordnung von der gleichen Anzahl von Atomen wie in der Messung im gleichen Volumen simuliert und die RDF von dieser Atomverteilung als parabolischer Anteil ermittelt und zur Ermittlung der rRDF von der gemessenen RDF subtrahiert.

Durch Vergleich der RDF einer realen Messung mit der eines simulierten Gitters konnte die Messunschärfe der TAP ermittelt werden. Dazu wurden die zunächst exakten δ-funktionsartigen Positionen im simulierten Gitter nachträglich verschmiert, was einer Faltung z.B. von Abb. 3-3 rechts mit einer Gaussfunktion entspricht. Dazu wurde eine maximale Unschärfe, entsprechend der Halbwertsbreite der Gausskurve dx_{max} für die x-Richtung vorgegeben und nacheinander die x-Komponente jedes Atoms um einen für jedes Atom zufällig ermittelten Wert dx mit $-dx_{max} < dx < dx_{max}$ verändert. In gleicher Weise wurde für die y- und z-Komponente verfahren. Durch den Vergleich der RDF einer Wolfram-Messung mit den RDF unterschiedlich „verschmierter“ simulierter Gitter konnte für die TAP eine Messunschärfe von 0,5/0,5/0,3 nm in x/y/z-Richtung ermittelt werden.

3.1.2.2 Charakterisierung von Entmischungsvorgängen mit der RDF

Mit dem Algorithmus zur Berechnung der RDF können auch Entmischungsvorgänge charakterisiert werden. In Abb. 3-7 ist am Beispiel einer simulierten Teilchenanordnung gezeigt, wie etwa aus der partiellen RDF des Co sofort der mittlere Radius der Ausscheidungen bestimmt werden kann. Die Parameter für die Simulation waren: Teilchenradius 1nm, Detektionswahrscheinlichkeit 50%, Messunschärfe 0,5/0,5/0,3 nm in x/y/z-Richtung, Restkonzentration des Co in der Matrix 0,6at.%.

Der Teilchenradius kann aus der Lage des ersten Maximums der pRDF unmittelbar abgelesen werden, wie in Abb. 3-7 gezeigt. Den Durchmesser des Teilchens kann man aus dem ersten Minimum ablesen. Die Verfälschung des Radius durch das noch nicht ausgeschiedenen Co ist bei diesem Beispiel gering, da nur Abstände < 1nm ins Gewicht fallen.

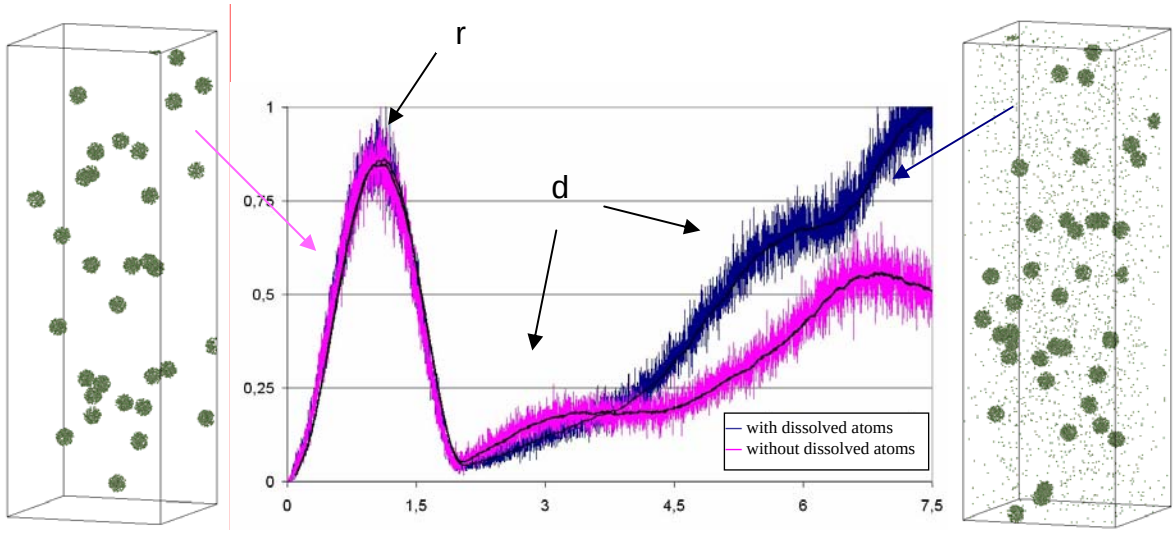

Abbildung 3- 7: Charakterisierung der Entmischung am Beispiel simulierter Teilchenanordnung im Volumen.

Der Einfluss der Restkonzentration wird erst bei größeren Abständen deutlich, die Abstandsverteilungsfunktion der Atome in den Ausscheidungen erhält einen zusätzlichen quadratischen Anteil aus einer homogenen Verteilung. Außerdem kann man aus der pRDF mittlere Abstände der Teilchen untereinander ablesen, in dem man die resultierende pRDF ableitet. Die Lage des kleinsten Teilchenabstandes ergibt sich aus dem 3. Schnittpunkt der Ableitung mit der x-Achse und liefert damit graphisch den dritten Wendepunkt der pRDF.

3.2 Feldionenbild-Tomographie

Die Tomographische Atomsonde bietet zwar, gemessen an der atomaren Auflösung, ein relativ großes Messvolumen von typisch 20x20x200 nm³, eignet sich mit diesen Eckdaten jedoch nicht, Phänomene und Strukturen auf einer 1/10 µm-Längenskala zu untersuchen, etwa eine Anordnung von Ausscheidungen über einige hundert nm oder Korngrößen nanokristalliner Materialien.

Ein FIM-Bild gibt z.B. bei einer Spannung von 15 kV bei der in Göttingen vorliegenden Geometrie eine Fläche von mehr als 30000 nm², im Gegensatz zu einer Analysegrundfläche von typischerweise 400 nm² bei der TAP. Daher wurden bereits seit Anfang der 70er Jahre Versuche unternommen, die große Detektorfläche des FIM auch für 3-dimensionale Untersuchungen zu nutzen. Seidman *et al.* [Wei81] machten 35mm-Filmaufnahmen von der Verdampfung einer FIM-Spitze, um anschließend Positionen von Leerstellen durch Vergleich aufeinander folgender Bilder zu ermitteln und in einen Rechner zu übertragen. Schiller *et al.* [Sch86] entwickelten ein Verfahren, um durch den computergestützten Vergleich zweier aufeinander folgenden FIM-Bilder in Echtzeit die Positionen feldverdampfter Atome zu erfassen. Mit der Feldionenbild-Tomographie (*Field Ion Image Tomography*, FIIT) wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit ein Messverfahren entwickelt, das die gesamte Analysefläche des FIM nutzt, um Proben sowohl atomar als auch auf einer Längenskala von mehreren hundert nm zu untersuchen.
Neu an diesem Verfahren, einer Kombination bekannter Untersuchungsmethoden, ist die digitale Verarbeitung aller Bilder, ohne diese auf Positionsdaten zu reduzieren. Für die Untersuchung einer Probe wird zunächst wiederum eine nadelförmige Probe präpariert, beide Verfahren beruhen auf dem Prinzip der Feldverdampfung, daher ist ein Krümmungsradius von einigen zehn Nanometern am Apex der Spitze notwendig, um hinreichend große Feldstärken für das Feldverdampfen einzelner Atome zu erhalten.

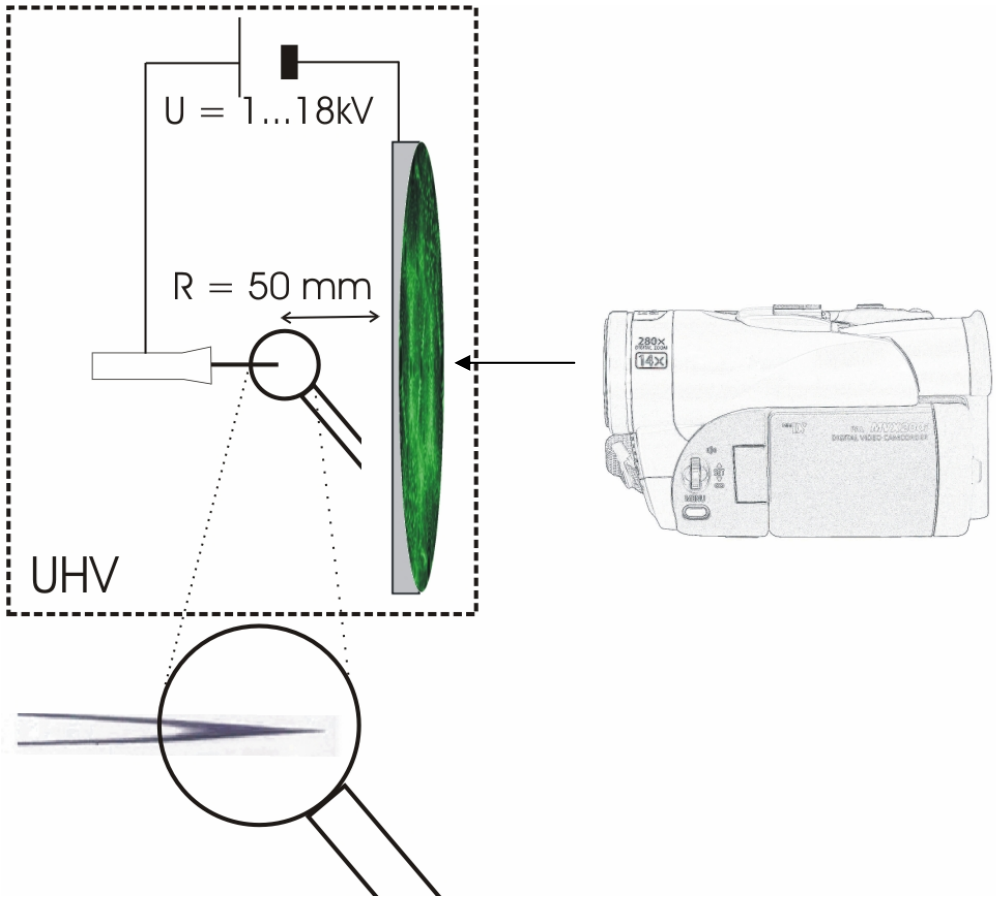

Abbildung 3- 8: Schematischer Aufbau der FIIT. Im UHV-Rezipienten befindet sich materialabhängig gewähltes Bildgas, die Feldverdampfungssequenz wird mit einer Videokamera aufgezeichnet.

Die Spitze wird in den UHV-Rezipienten eingeschleust, der eine Anordnung von MCP und einem Phosphorschirm enthält, wie in Abb. 3-8 dargestellt. Mittels Bildgas wird die Spitze auf den Schirm abgebildet.

Erhöht man die anliegende Spannung, verdampfen die Atome an den Kanten der Spitze, die Probe wird (atom-) lagenweise abgetragen. Um einen zeitlich möglichst konstanten Abtrag zu gewährleisten, wird die an der Spitze anliegende Spannung vom Computer kontrolliert erhöht. Im Gegensatz zur TAP wird die anliegende Spannung aber kontinuierlich erhöht und nicht gepulst. Der Verlauf der Feldverdampfung wird mit einer Kamera festgehalten.

Nach Abschluss der Aufnahme wird der Film der Feldverdampfungssequenz auf einen Rechner übertragen und als Bildfolge gespeichert. (Ein Programm zur simultanen Steuerung der Hochspannung und direkter Verarbeitung der Bilder ist bereits in der Entwicklung, um diesen Zwischenschritt zu vermeiden.) Typisch für eine Messung über eine kontinuierliche Spannungserhöhung von 1kV in 10 Minuten sind etwa 2400 Bilder bei 4 Bildern pro Sekunde. Die Anzahl der Bilder pro Sekunde ist abhängig von der Feldverdampfungsrate zu wählen.

Die Bilder stellen eine Zentralprojektion der Spitze auf den Schirm da, d.h. die Winkel werden in der Projektion korrekt wiedergegeben, aber nicht die Abstände.
Atome aus verschiedenen Lagen der Spitze werden zur gleichen Zeit auf den Schirm abgebildet. Um eine Korrektur der Position vorzunehmen, wurde ein Algorithmus entwickelt, der die Spitze abhängig von materialabhängigen Parametern und der Spannung durch eine Kugel am Apex und einen Rotationsparaboloiden am Schaft annähert, wie in Abb. 3-9 dargestellt. Zur Ermittlung der Korrekturformel geht man von einer Kugel mit Krümmungsradius r_1 und einem Rotationsparaboloiden mit einem Krümmungsradius r_2 am Apex aus, die um einen Wert d auf einer Achse gegeneinander verschoben sind, so dass sie sich schneiden. Der Schnittpunkt wird so angepasst, dass ein stetiger und differenzierbarer Übergang bei einem Radius r_{krit} zwischen Kugel ($r_k<r_{krit}$) und Paraboloid ($r_k>r_{krit}$) entsteht. Durch diesen Übergang ist der Radius r_2 und die Verschiebung d festgelegt. D.h. der Krümmungsradius der Kugel r_2 wird festgelegt durch die Bedingung, dass die Feldstärke an Kugel und Paraboloid die gleiche sein soll. Die resultierende Korrektur hängt dann nur noch von der anliegenden Spannung U, der Stärke des el. Feldes F, dem Geometriefaktor k_f (vergl. Gl. 3.1) und dem Abstand d_{tc} zwischen Spitze und Kanalplatten ab. Die Gleichung für die Paraboloidkorrektur ist nicht analytisch lösbar und wird daher bis zur 2. Ordnung Taylor-entwickelt. Es ergibt sich eine Tiefenkorrektur d_z für den Bereich der Kugel mit $r_k<r_{krit}$

$$d_Z(r) = \frac{\sqrt{-\frac{(Fk_f)^2 r^2 - U^2}{(Fk_f)^2}}(Fk_f) - U}{(Fk_f)} \qquad \textbf{(3.2)}$$

und für den Bereich des Paraboloiden mit $r_k>r_{krit}$

$$d_Z(r) = \left[2(Fk_f)^2 \left(b \cdot \ln\left(\frac{b}{d_{tc}}\right) + \sqrt{\frac{b\left(Fk_f b \cdot \ln\left(\frac{b}{d_{tc}}\right)^2 + b(Fk_f) - 4U\right)}{(Fk_f)}} \right) \right]^{-1} \left(-(r \cdot Fk_f)^2 + f_1\right) \qquad \textbf{(3.3)}$$

wobei f_1 eine Konstante ist, die von F, k_f, U , d_{tc} und b, dem experimentell bestimmten Entwicklungspunkt der Taylorentwicklung, abhängt.

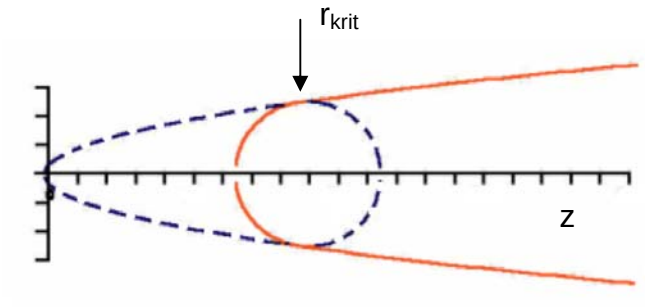

Abbildung 3- 9: Approximation der Spitzenform. Die rote Form wird angenommen.

Bei der Rekonstruktion einer TAP-Messung wird dieser Effekt zwar ebenfalls berücksichtigt; der gemessene Bereich ist jedoch deutlich geringer und man verlässt selbst bei hohen Spannungen >15kV nicht den Bereich der Kugelkorrektur, da der abgebildete Bereich am Apex der Spitze deutlich geringer ist.

Bei der Korrektur werden die einzelnen Pixel der Bilder gemäß der mittels Korrekturformel ermittelten Tiefe „nach unten“ in die entsprechende Lage bzw. das der Lage entsprechende Bild verschoben, wie in Abb. 3-10 gezeigt.

Da sich bei diesem Verfahren mindestens so viele Bilder gleichzeitig im Speicher des Computers befinden müssen, wie sie der maximalen Tiefenverschiebung von Pixeln entsprechen, stößt man, abhängig von der gewählten Auflösung und des gewählten Spannungsbereiches, bereits an die Grenze kommerziell erhältlicher Computersysteme, die zum Zeitpunkt dieser Arbeit mit max. 4GB Speicher ausgestattet werden können.

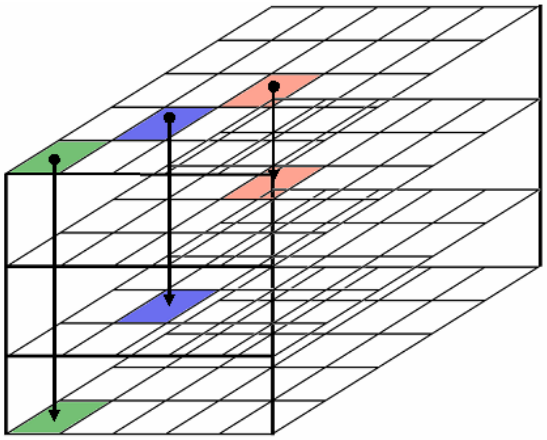

Abbildung 3- 10: Zur Krümmungskorrektur werden einzelne Pixel der FIM-Bilder gemäß der Korrekturformel um einen Wert d_z in z-Richtung verschoben.

Um den Speicherbedarf so gering wie möglich zu halten, wird bei der Krümmungskorrektur mit einem Ringspeicher gearbeitet, d.h. es werden zur gleichen Zeit nur die Bilder im Speicher gehalten, die der maximalen Verschiebungstiefe entsprechen.

Als „Startbild“ für den Algorithmus wird die Position des in der Bildersequenz am weitesten oben liegende Bild im Ringspeicher gesetzt und der Algorithmus ausgeführt. Für ein weiter oben liegendes Bild liegt das unterste im Ringspeicher befindliche Bild der Sequenz nicht mehr im Bereich der maximalen Tiefenverschiebung von Pixeln, es wird gespeichert und das vor dem aktuellen Startbild liegende Bild der Sequenz wird auf diese Position im Ringspeicher geladen und als aktuelles Startbild für den Algorithmus definiert, der Algorithmus wird ausgeführt u.s.w. bis alle Bilder korrigiert sind.

Die korrigierte Sequenz von Bildern wird mit Hilfe eines kommerziellen Tomographieprogramms eingelesen und eine 3D-Rekonstruktion wird erstellt. Die Tiefenskalierung ergibt sich dabei aus der Anzahl der abgetragenen Ebenen an einem bestimmten Pol. Da die Spannung U gleichmäßig erhöht wurde, ist $\Delta U/\Delta t$ = const. Die Feldverdampfungsrate kann in erster Näherung als gleichmäßig mit der Spannung angenommen werden, d.h. der Abtrag in z-Richtung mit der Spannung $\Delta z/\Delta U \approx$ const. und damit $\Delta z/\Delta t \approx$ const. Abb. 3-11 zeigt den Effekt der Tiefenkorrektur an einem Beispielvolumen. Je weiter die Bildpunkte von der Mitte entfernt sind, desto stärker ist die Tiefenkorrektur.

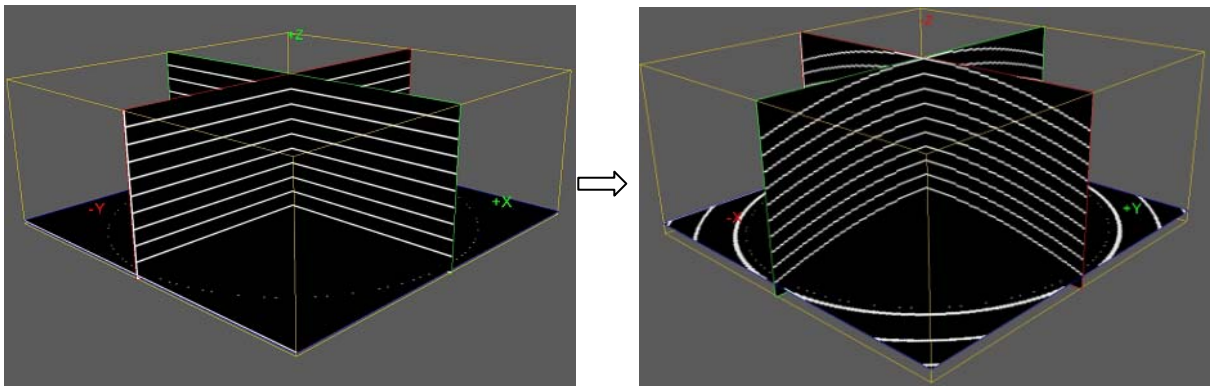

Abbildung 3- 11: Illustration zum Effekt der Krümmungskorrektur bei der FIIT.

In Abbildung 3-12 ist das Beispiel einer Wolfram-Messung gezeigt, die aus etwa 800 Bildern rekonstruiert wurde. Einzelne Atome können hier gut aufgelöst werden. Die einzelnen Netzebenen sind ebenfalls gut aufzulösen. Bei dieser hohen Vergrößerung ist die FIIT dem TAP-Verfahren an Ortsauflösung überlegen.

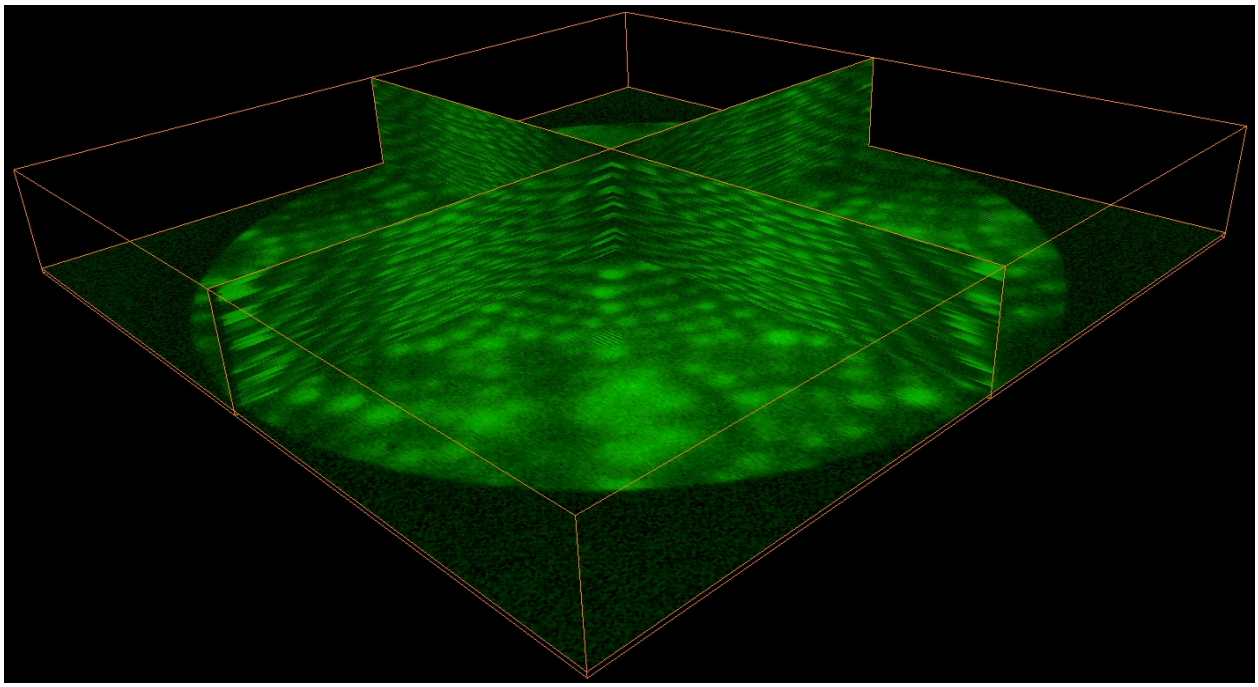

Abbildung 3- 12: FIM-Tomographische Rekonstruktion einer Wolfram-Messung, Messvolumen 15x15x2,3 nm³. Die einzelnen, in Lagen angeordneten Atome sind zu erkennen.

Dieses Meßverfahren hat jedoch einen entscheidenden Nachteil gegenüber der TAP. Die Masse der einzelnen Atome kann nicht bestimmt werden. Eine Unterscheidung der einzelnen Atomsorten kann allein auf Grund ihres unterschiedlichen Kontrastes im Feldionenbild vorgenommen werden. Bei der Untersuchung reiner Metalle und binärer Legierungen mit starkem Phasenkontrast sowie bei Kontrast von kristallographischen Besonderheiten wie z.b. bei nanokristallinen Materialien, ist die Unterscheidung relativ unproblematisch, inwieweit sich die FIIT jedoch zur Untersuchung ternärer oder höherkomponentiger Systeme eignet, wird zur Zeit geprüft.

Auswertemethoden der FIIT

3.2.1 Das Helligkeitslinienprofil

Zwar bietet die FIIT keine Massenauflösung der Daten, dennoch kann man z.B. die Abstände von Ausscheidungen auswerten, solange sich deren Helligkeit von der der umgebenden Matrix unterscheidet. Zu diesem Zweck bieten annähernd alle erhältlichen Softwarepakete zur Tomographie die Möglichkeit, ein Helligkeitslinienprofil (*brightness line profile*) zu erstellen. Dabei werden die Helligkeitswerte in beliebigen Einheiten gegen die Profiltiefe aufgetragen. Bei korrekter Skalierung des Volumens kann man im Falle der FIIT sowohl Netzebenenabstände als auch Teilchenabstände ermitteln. Allerdings sind Abbildungseffekte wie zum Beispiel der lokale Vergrößerungseffekt zu berücksichtigen, auf den später näher eingegangen wird.

3.2.2 Die Projektionsansicht

Bei der Projektionsansicht (*projection view*) eines Messvolumens kann das Volumen aus verschiedenen Richtungen „durchstrahlt“ werden, Bereiche des Messvolumens werden gemäß ihrer Ausdehnung und Helligkeit senkrecht zur Projektionsrichtung auf eine Fläche projiziert, wie in Abb. 3-13 dargestellt. Der Pfeil gibt die Projektionsrichtung an, rechts ist die resultierende Projektion gezeigt.

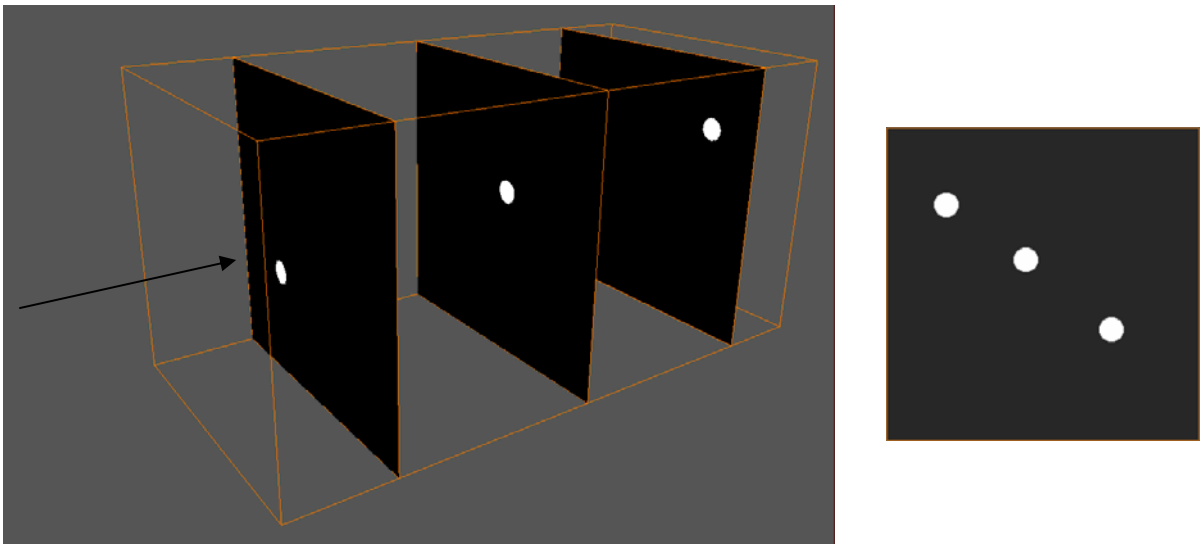

Abbildung 3- 13: Schematische Darstellung des "projection view". (a) Volumen mit „Beleuchtungs-“ Richtung und (b) resultierende Projektion auf die Basisfläche.

Auf diese Weise sind Vorzugrichtungen senkrecht zur Projektionsrichtung zu ermitteln.

4. Experimentelle Ergebnisse

Zum Studium der Frühstadien der Entmischung wurden Messungen mit FIM, TAP und der neu entwickelten FIIT an der Legierung Cu2at.%Co durchgeführt.
Die Proben wurden aus reinsten Elementen im Lichtbogenofen hergestellt und zu einem 0,3 mm Draht gezogen. Drahtstücke wurden dann unter Schutzgas in Quarzglasampullen eingeschweißt, bei 1173K für 8 h homogenisiert und anschließend für verschiedene Zeiten ausgelagert.
Die homogenisierten Proben zeigten keine Auffälligkeiten und waren nicht entmischt.
Zur Kalibrierung der Tiefenskalierung wurde der kβ-Wert (ein Produkt aus Geometriefaktor β und der Feldverdampfungsfeldstärke, wie in der Theorie dargestellt) geeignet gewählt, so dass der Ebenenabstand der (111)-Ebenen in der Rekonstruktion einer Messung nahe eines <111>-Pols korrekt wiedergegeben wurde, wie in Abb. 4-1 gezeigt.

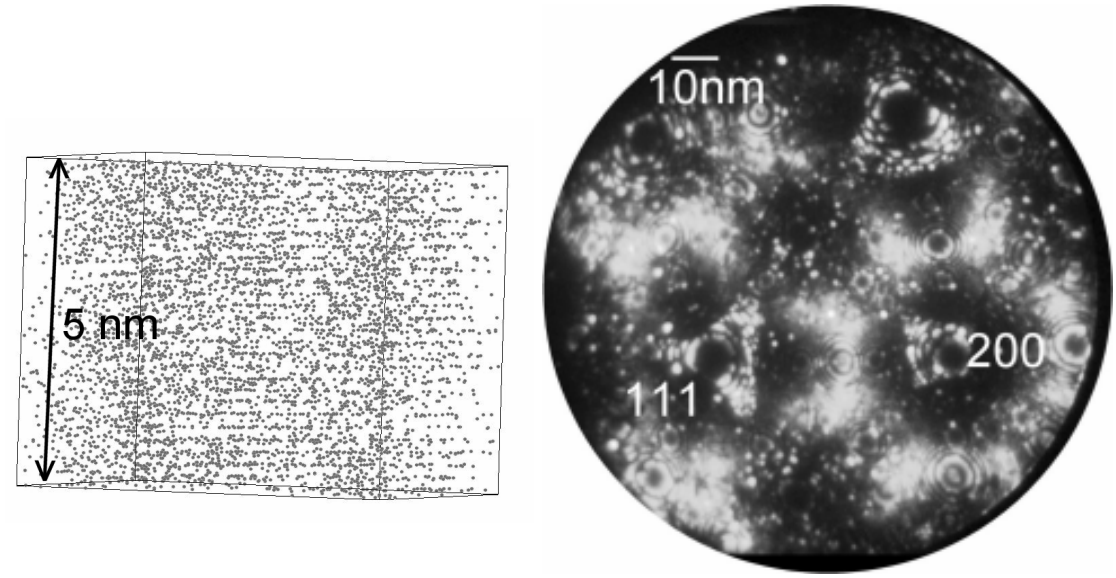

Abbildung 4- 1: links Tiefenskalierung der Rekonstruktion. 24 (111)-Ebenen sind im gezeigten Messvolumen rekonstruiert. Rechts FIM-Aufnahme der gleichen Probe.

4.1 Auslagerungen bei 703K

Die erste Serie wurde für Zeiten von 30 bis 460 min bei einer Temperatur von 703K ausgelagert.
Nach einer 30-minütigen Auslagerung bei 703K kann im FIM-Bild noch keine signifikante Veränderung wahrgenommen werden. Im der FIM-Aufnahme Abb. 4-2 sind nur wenige helle Punkte zu erkennen. Diese stammen von einzelnen Co-Atomen, die an den Kanten eines Pols sitzen, oder von kleinsten Clustern.

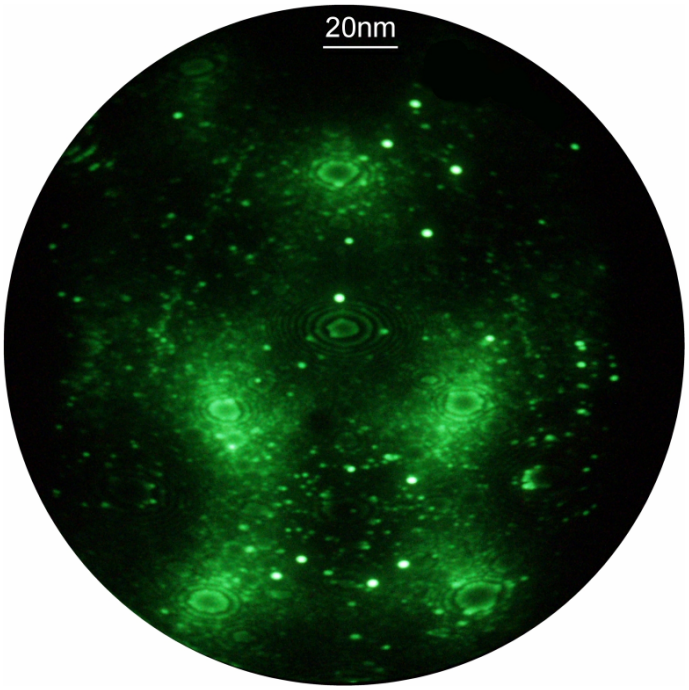

Abbildung 4- 2: FIM-Bild einer 30min@703K ausgelagerten Probe. Einzelne helle Punkte deuten auf kleinste Co-Cluster oder einzelne Co-Atome hin. Größerer Ausscheidungen sind nicht zu erkennen.

In der TAP-Analyse können unter Verwendung von etablierten Auswertemethoden wie etwa Konzentrationsprofilen oder Isokonzentrationsflächen ebenfalls keine signifikanten Unterschiede zum homogenen Zustand gefunden werden. Auch unter Verwendung des CS-Algorithmus werden nur kleinste Veränderungen gegenüber dem homogenen Zustand detektiert. Abb. 4-3 zeigt die Clustergrößenverteilung für Cluster mit 2 oder mehr Atomen für eine 30min@703K ausgelagerte Probe und die zugehörige Verteilung für eine simulierte, zufällige Verteilung von Atomen.

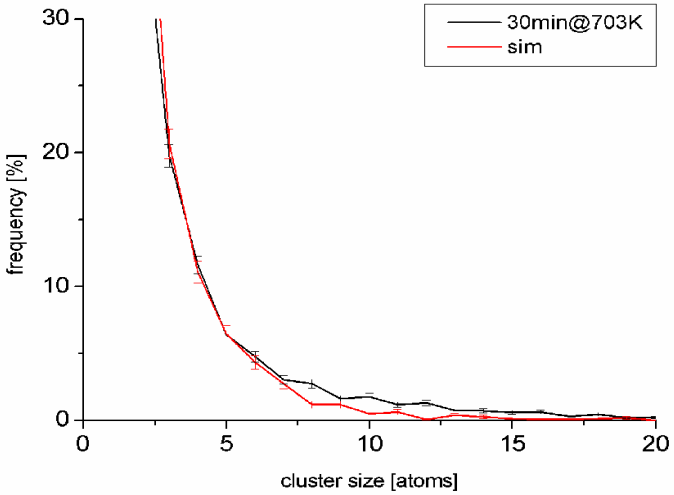

Abbildung 4- 3: Clustergrößenverteilung für 30min@703K. Eine leichte Verschiebung der Verteilung hin zu größeren Clustern ist zu erkennen.

Unter Verwendung der FIIT jedoch kann bereits in diesem Auslagerungszustand eine bevorzugte Orientierung der Cluster nachgewiesen werden. In Abb. 4-4 sieht man die Projektion eines FIIT Analysevolumens entlang der Messrichtung auf die Basisfläche. Bevorzugte Richtungen wurden mit Pfeilen markiert. Diese Richtungen stehen senkrecht auf dem (200)- Pol.

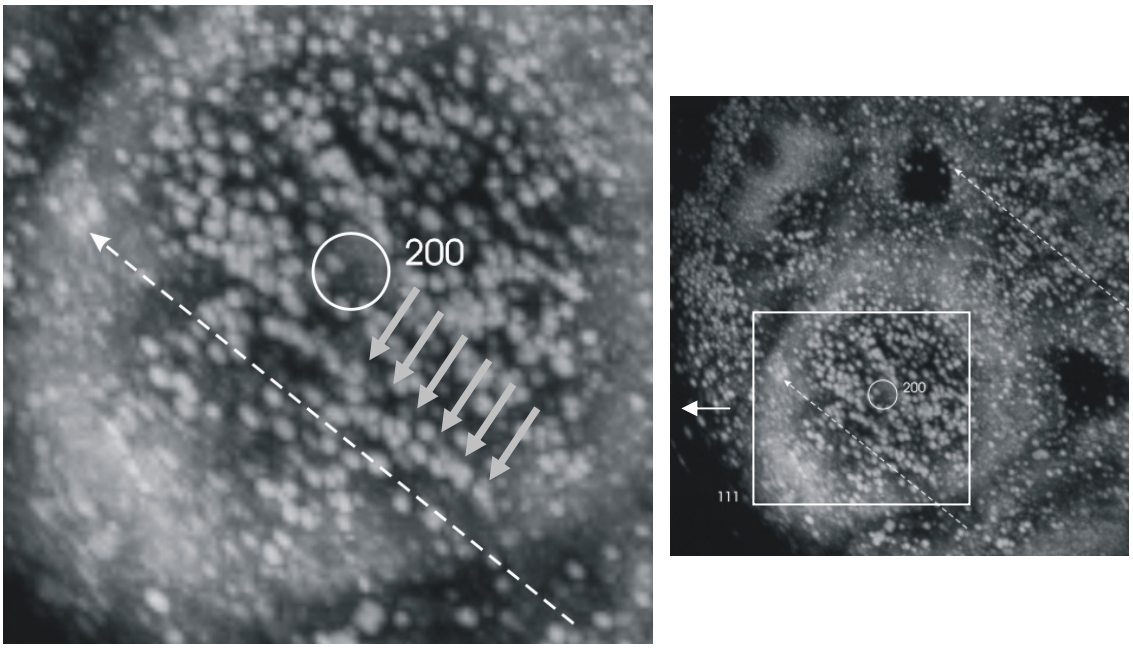

Abbildung 4- 4: Projektionsdarstellung eines FIIT Analysevolumen. Dazu werden die hellen Anteile, in diesem Fall Co-reiche Regionen, der einzelnen Bilder entlang einer Richtung auf eine Seitenfläche projeziert. Hier dargestellt ist die Projektion entlang der Messrichtung. Rechts Übersicht (192x192x16nm³) , links Ausschnitt.

Abbildung 4-5 zeigt die mit Hilfe der RDF bestimmte Häufigkeit, mit der Co als Nachbaratom von Co auftritt. Es ist zu erkennen, dass die Wahrscheinlichkeit dafür gegenüber der auf Grund der Legierungszusammensetzung zu erwartenden Häufigkeit von 2% deutlich auf den Wert von 10-12at.% erhöht ist. Dieser Befund deutet auf eine Anreicherung von Co-Atomen hin, jedoch nicht auf die Bildung von Keimen aus reinem Co mit scharfer Grenzfläche. Die Konzentration wäre dann, auch unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit der TAP, im Bereich der ersten Atome deutlich höher.

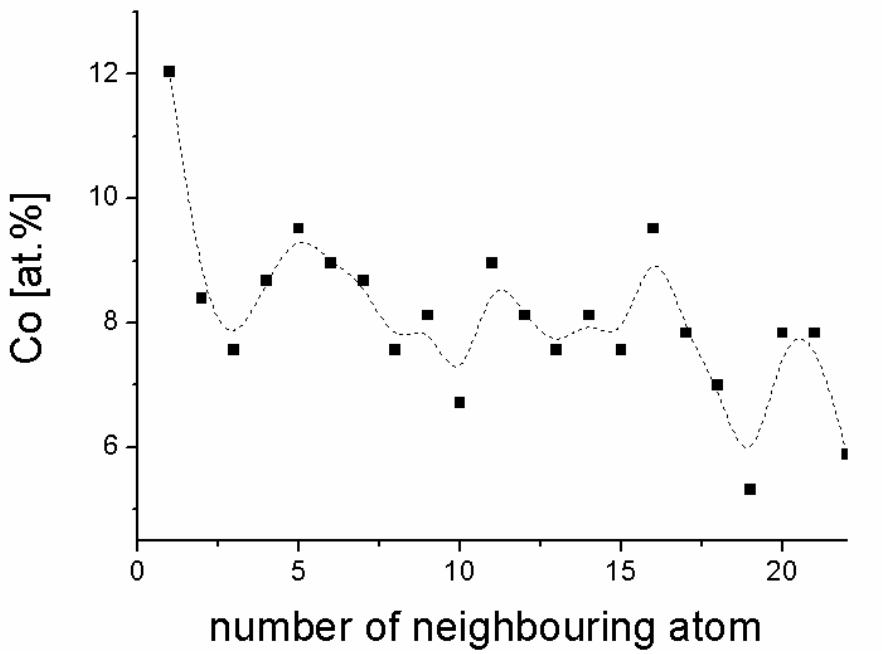

Abbildung 4- 5: Häufigkeit von Co als n-ter Nachbar von Co in einer 30min@703K ausgelagerten Probe. Eine deutlich Erhöhung gegenüber der mittleren Konzentration von 2at.% ist zu erkennen.

Erst nach einer Auslagerungszeit von 60 min konnten mit etablierten Methoden wie z.B. CS die ersten größeren Cluster nachgewiesen werden. Vergleicht man die Clustergrößenverteilung nach 60 min Auslagerung in Abb. 4-6 mit der einer homogenen Probe, sieht man im Vergleich zur 30min@703K-Probe eine deutliche Erhöhung im Bereich der 3-9 Atome umfassenden Cluster.

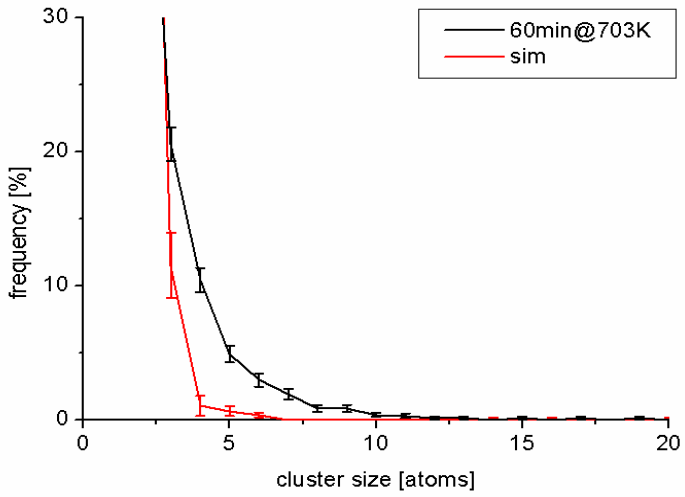

Abbildung 4- 6: Clustergrößenverteilung 60min@703K im Vergleich zur Größenverteilung einer homogenen Probe.

Nach einer Auslagerungszeit von 90min@703K sind im Feldionenbild Abb. 4-7 zum ersten Mal Tendenzen für eine bevorzugte Richtung bei der Bildung von Ausscheidungen zu erkennen und wurden mit einer Linie markiert.

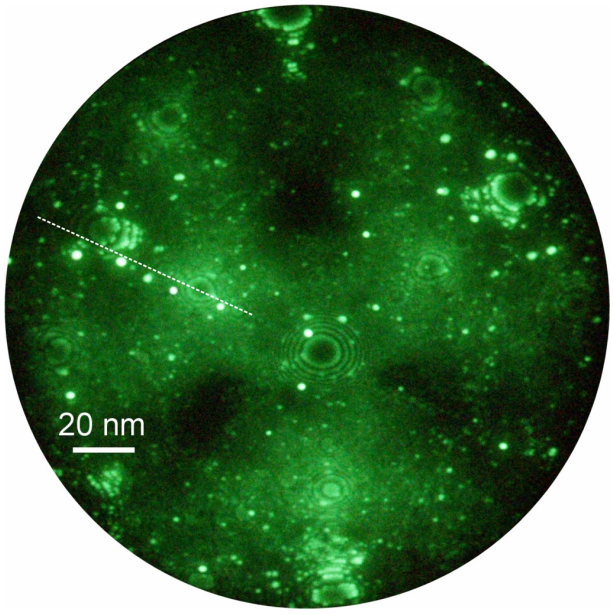

Abbildung 4- 7: FIM-Bild des 90min@703K ausgelagerten Zustandes. Ein Array von Clustern ist zu erkennen.

In der Analyse des Zustandes mit der TAP in Abb. 4-8 erkennt man nun erstmalig eine größere Anzahl Cluster mit mehr als 10 Atomen, die sich mit Hilfe von CS charakterisieren lassen. Cluster mit mehr als 10 Atomen sind dabei rot markiert, die übrigen Co-Atome werden blau dargestellt, Cu wird weder hier noch in einer der folgenden TAP-Rekonstruktionen gezeigt, es sei denn, dies wird ausdrücklich erwähnt. Auf Grund des im Vergleich zum FIM eingeschränkten Messvolumens können jedoch keine Aussagen über eine Anordnung von Clustern getroffen werden.

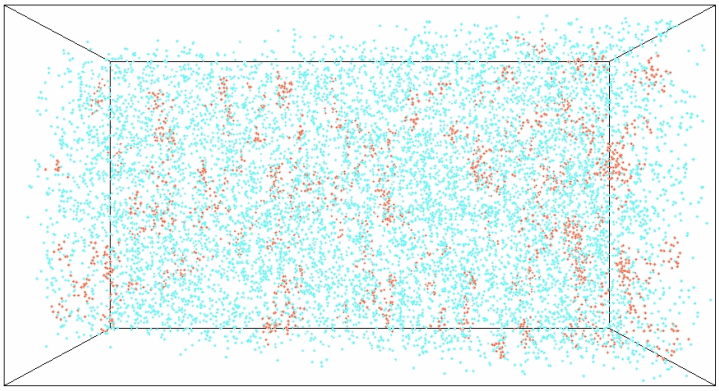

Abbildung 4- 8: Identifizierte Cluster nach 90min@703K. Dargestellt sind Co-Atome (blau) und als Cluster identifizierte Co-Atome (rot). Volumen 21x21x39nm³.

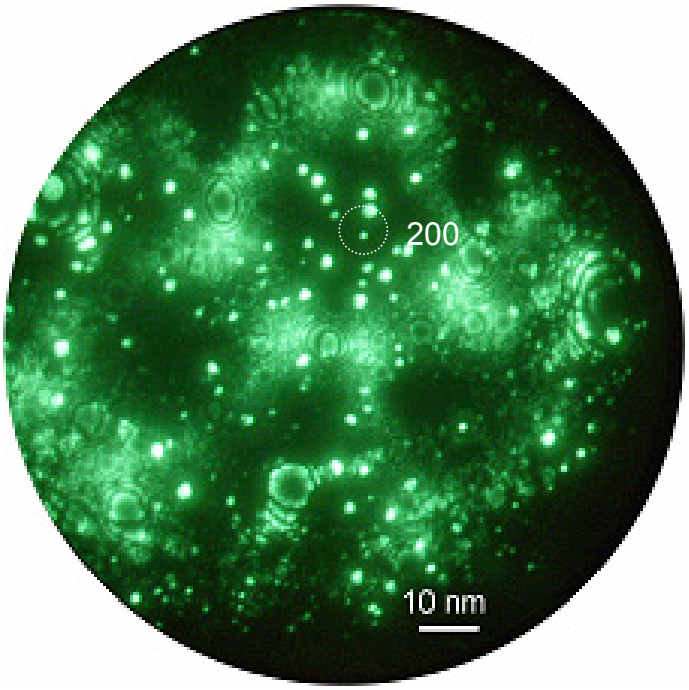

Abbildung 4- 9: FIM-Bild einer 230min@703K ausgelagerten Probe. Eine Aufreihung von Clustern um den 200-Pol ist deutlich zu erkennen.

In Abb. 4-9 sind nach einer Auslagerungszeit von 230min Ausscheidungen zu erkennen, die sich bevorzugt in drei Raumrichtungen anordnen. Diese Richtungen stehen senkrecht auf dem (200)-Pol. In der Feldverdampfungssequenz war zu erkennen, dass sich entlang der Messrichtung ebenfalls Ausscheidungen angeordnet haben.

In der TAP-Rekonstruktion des Zustandes in Abb. 4-10 kann man ebenfalls eine Anordnung von Clustern entlang einer bevorzugten Richtung beobachten.

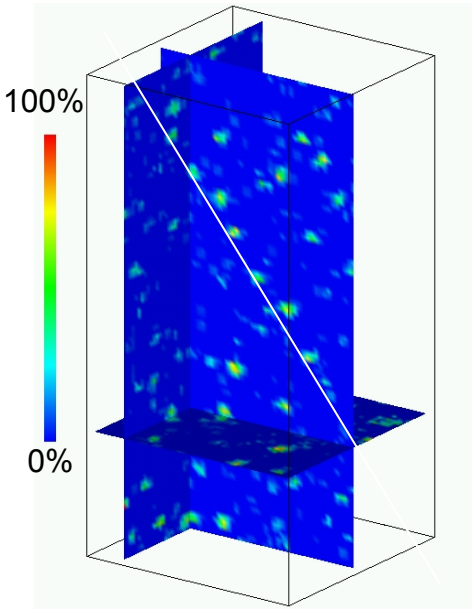

Abbildung 4- 10:Konzentrationsdarstellung der Co-Konzentration in einer 230min@703K ausgelagerten Probe. Eine Aufreihung von Clustern ist zu erkennen. (Volumen 24x24x50 nm³)

Abb. 4-10 zeigt Isokonzentrationsschnitte durch eine TAP-Rekonstruktion. Die Richtung der Anordnung wurde durch eine Linie markiert und bildet mit der Messrichtung, die entlang des (111)-Pol verlief, einen Winkel von etwa 55°. Dies deutet auf eine [100]- Richtung hin.

Nach einer Auslagerung von 345min@703K sind im FIM-Bild (Abb. 4-11) bereits deutlich bevorzugte Richtungen für die Bildung von Ausscheidungen zu beobachten, die Winkel von 90° zueinander bilden. Die Richtungen sind durch gestrichelte Linien angedeutet. Weiterhin treten auch kettenartig Aufreihungen in andere Richtungen auf, allerdings mit größeren Teilchenabständen.

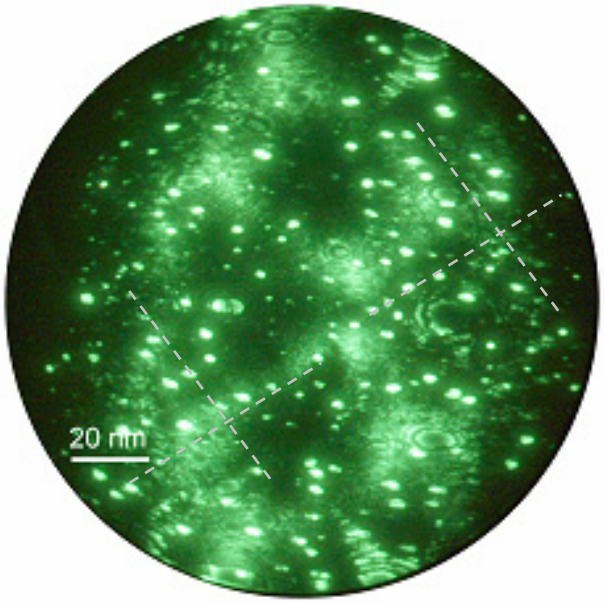

Abbildung 4- 11: FIM-Bild einer 345min@703K ausgelagerten Probe. Vorzugsrichtungen in der Anordnung der Ausscheidungen sind deutlich zu erkennen.

Dieses Verhalten der Anordnung von Ausscheidungen wird in der TAP-Rekonstruktion ebenfalls deutlich. In Abb. 4-12a sind sowohl kugelförmige Teilchen (unten) als auch ellipsoiden Ausscheidungen (oben) zu beobachten. Man findet solche ellipsoide Ausscheidungen wie in Abb. 4-12a (oben) allerdings nur bis zu einem Achsverhältnis von $c/a \approx 2$.

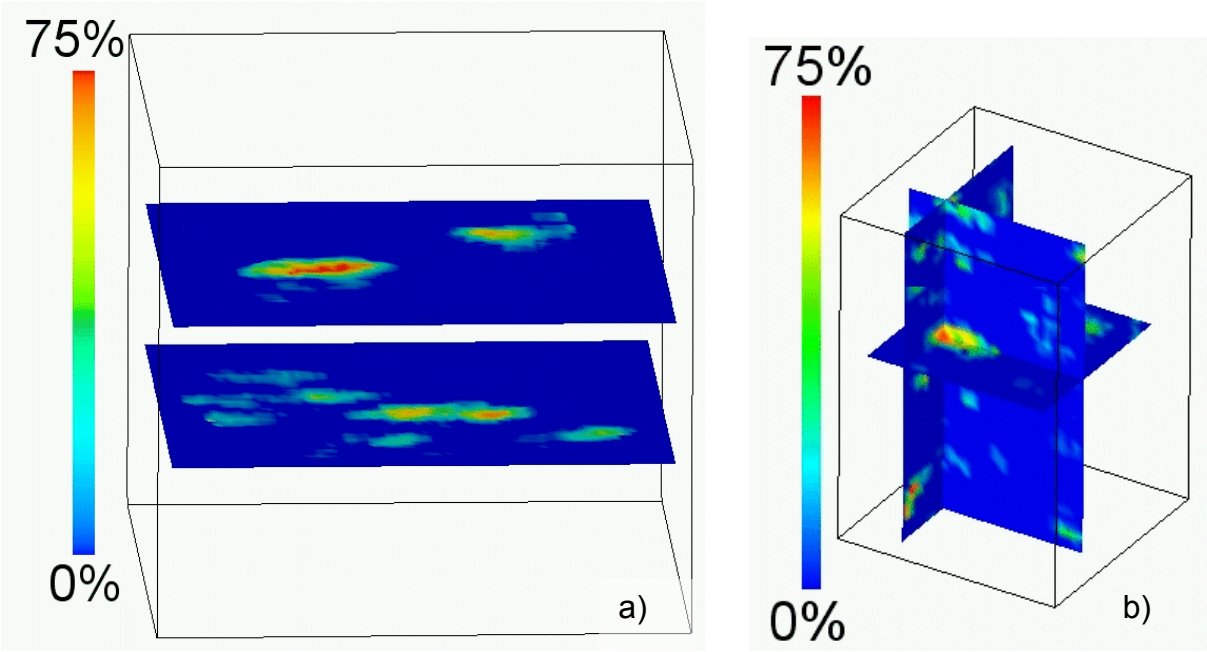

Abbildung 4- 12: (a) Isokonzentrationsdarstellung von Querschnitten durch ein TAP-Meßvolumen 345min@703K (17,6x17,6x20 nm³). Es sind sowohl ellipsoide (oben) als auch runde, eng benachbarte Teilchen (unten) zu erkennen. (b) 3 orthogonale Schnitte durch ein ellipsoides Teilchen.

Ausscheidungen, die in der TAP-Rekonstruktion länger erscheinen, stellen sich bei der Konzentrationsdarstellung als zwei eng benachbarte, kugelförmige Ausscheidungen heraus, wie in Abb 4-12a unten gezeigt.

Das mittlere Achsverhältnis aller Ausscheidungen lässt sich mit Hilfe der RDF direkt ermitteln. Dazu bildet man die Ableitung der rpRDF und ermittelt so deren Steigung. Der Schnittpunkt mit der x-Achse ergibt sich durch den Abfall der Ableitung auf null.

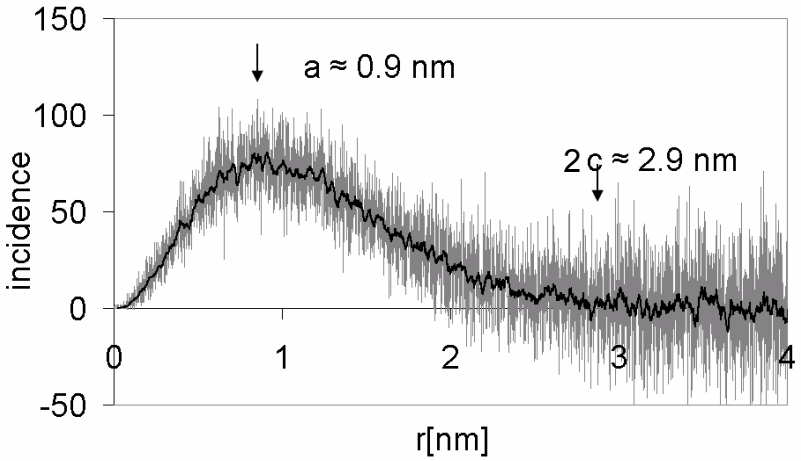

Abbildung 4- 13: reduzierte partielle RDF von Co in 345min@703K. Es ergibt sich ein Achsverhältnis c/a ≈ 1,6.

Wie in Abb. 4-13 gezeigt, liegt dieser Wert hier bei c/a ≈ 1,6. Er ist geringer als der für einzelne Ausscheidungen gefundene Höchstwert von c/a ≈ 2, da nicht alle Ausscheidungen eine stark ellipsoide Form haben. Durch eine Isokonzentrationsdarstellung der TAP-Messung kann man sicherstellen, dass es sich bei der leicht prolaten Form nicht um einen Abbildungseffekt der TAP handelt, wie in Abb. 4-12b gezeigt. Durch den lokalen Vergrößerungseffekt können bei falsch gewählten Rekonstruktionsparametern oder ungünstigen Messverhältnissen kugelförmige Ausscheidungen oblat verzerrt und in der Seitenansicht fehlinterpretiert werden. Dieser Effekt wird in Kap. 5 ausführlich diskutiert.

Nach einer Auslagerungszeit von 460min@703K findet man erstmalig langgezogene, zigarrenförmig erscheinende Ausscheidungen („Zigarren“) im FIM-Bild, das in Abb. 4-14 abgebildet ist. Dabei scheinen kleinere, kugelförmige Ausscheidungen, die sich entlang bestimmter Richtung angeordnet haben und zigarrenförmige, parallel zueinander verlaufende Ausscheidungen zur gleichen Zeit in der gleichen Probe aufzutreten.

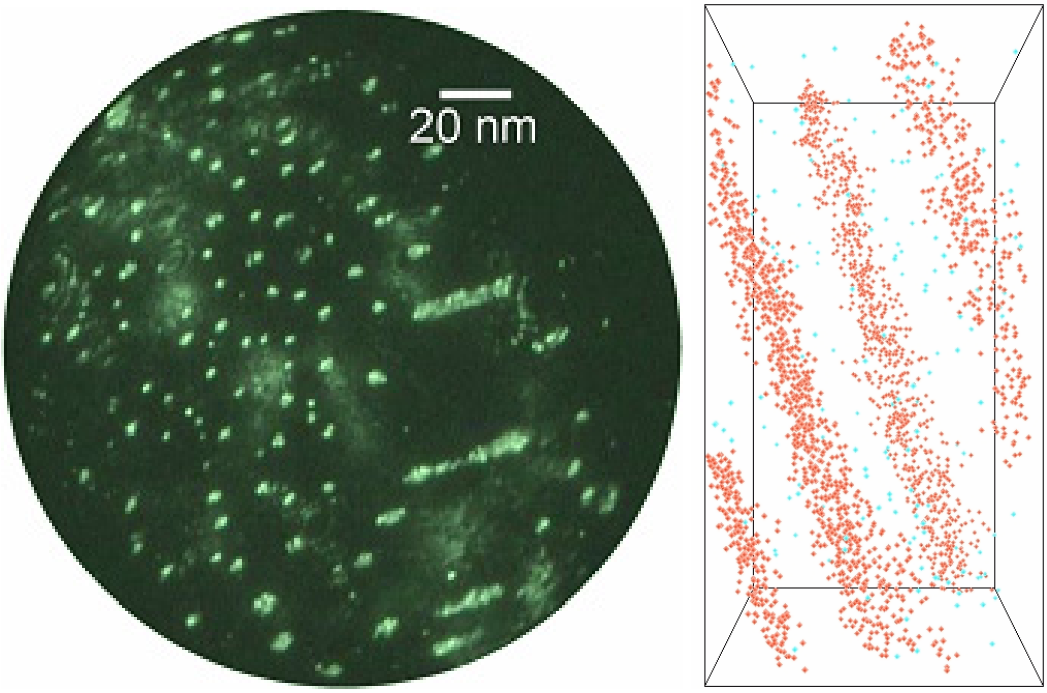

Abbildung 4- 14: FIM-Bild und TAP-Rekonstruktion (10x10x20nm³) einer 460min@703K ausgelagerten Probe. Sowohl zigarrenförmige als auch kugelförmige Ausscheidungen sind im FIM-Bild zu zu erkennen; die TAP-Analyse zeigt nur zigarrenförmige Ausscheidungen.

Die Rekonstruktion der TAP-Messung in Abb. 4-14 rechts zeigt ausschließlich lange, zigarrenförmige Ausscheidungen. Ein Konzentrationsprofil entlang einer der zigarrenförmigen Ausscheidungen in Abb. 4-15 zeigt Konzentrationsschwankungen innerhalb

der Ausscheidung. Zwar besteht die Ausscheidung aus reinem Co und nicht nur zu 50%, wie in Abb. 4-15 gezeigt, der Durchmesser des Analysezylinders müßte erheblich kleiner gewählt werden, damit sich die richtige Konzentration ergibt. Allerdings muss nach Miller [Mil96] für eine zuverlässige Aussage über die Konzentrationen bei Ausscheidungen der Durchmesser des Analysezylinders mindestens ¼ des Teilchendurchmessers sein, in diesem Fall 0,4 nm. Es handelt sich dann jedoch nicht mehr um eine physikalisch sinnvolle Konzentrationsmessung.

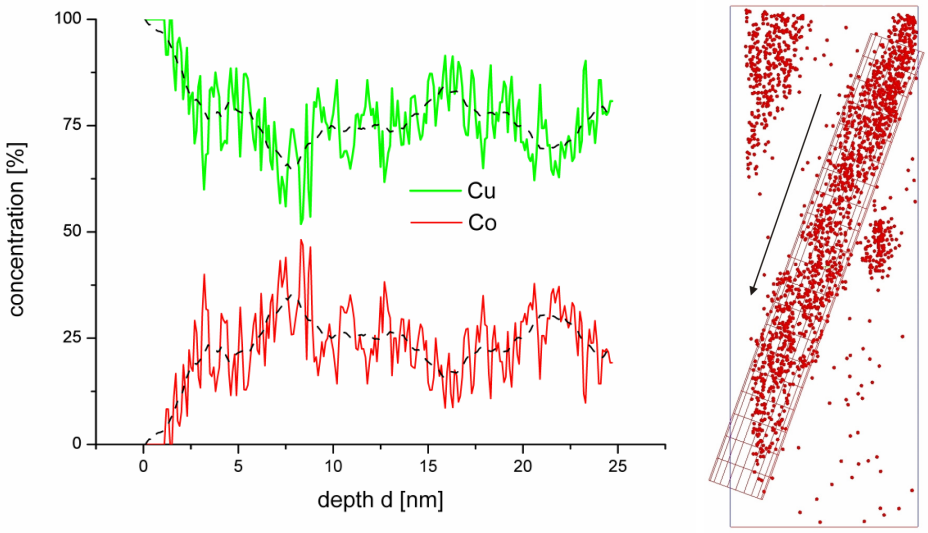

Abbildung 4- 15: Konzentrationsprofil entlang einer zigarrenförmigen Ausscheidung. Schwankungen der Konzentration sind zu erkennen. Durchmesser des Zylinders 2,5nm.

Erst die Rekonstruktion einer FIIT-Messung in Abb. 4-16 zeigt, dass es sich bei den im FIM kugelförmigen erscheinenden Ausscheidungen auch um zigarrenförmige Ausscheidungen handelt, die senkrecht zur Beobachtungsrichtung stehen.

Man erkennt verschiedene Scharen von Zigarren mit unterschiedlichen Orientierungen, die senkecht aufeinander stehen. Die langen Halbachsen der Zigarren wurden mit Linien markiert, um die Orientierung zu verdeutlichen.

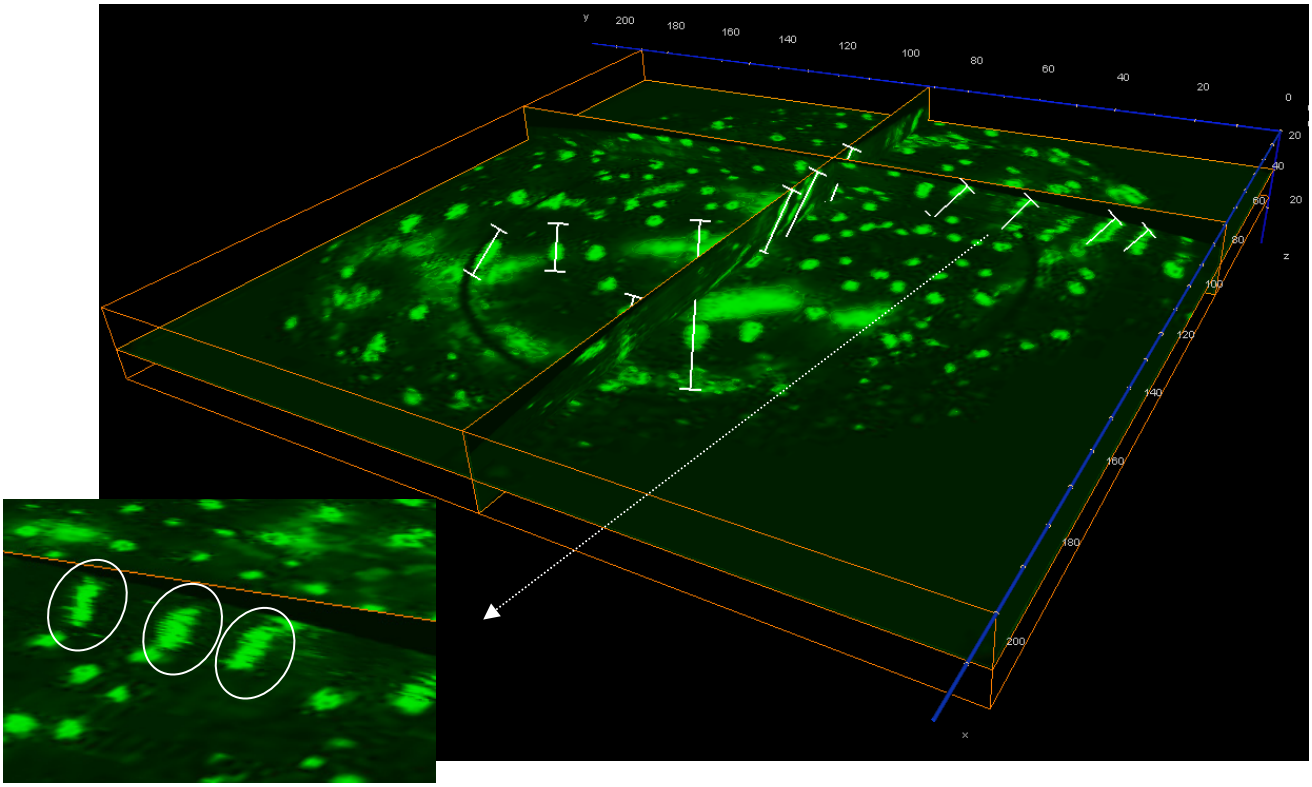

Abbildung 4- 16: FIIT-Messung 460min@703K. Verschiedene Scharen von zigarrenförmigen Ausscheidungen sind zu erkennen. Die Zigarren wurden mit Linien markiert. Links eine Ausschnittsvergrößerung mit Längsschnitten durch Zigarren. Volumen 190x190x17,5nm³.

Mit der TAP erfasst man jedoch auf Grund des deutlich kleineren, lateralen Analysebereichs mit großer Wahrscheinlichkeit nur eine Schar von zigarrenförmigen Ausscheidungen in einer Messung. Die Grundfläche der in Abb. 4-16 dargestellten FIIT-Messung ist etwa 100 mal größer als die des in Abb. 4-14 dargestellten TAP-Messvolumens.

Die Analyse einer anderen Probe der gleichen Charge zeigte in der FIIT ein etwas abweichendes Verhalten. Ein geeigneter Querschnitt durch das Analysevolumen in Abb. 4-17 zeigt hintereinander angeordnete, kugelförmige Ausscheidungen, die wiederum in Scharen unterschiedlicher Orientierung auftreten, jedoch keine zigarrenförmigen Ausscheidungen. Die Lage des Schnittes im Analysevolumen ist in Abb. 4-17 rechts gezeigt.

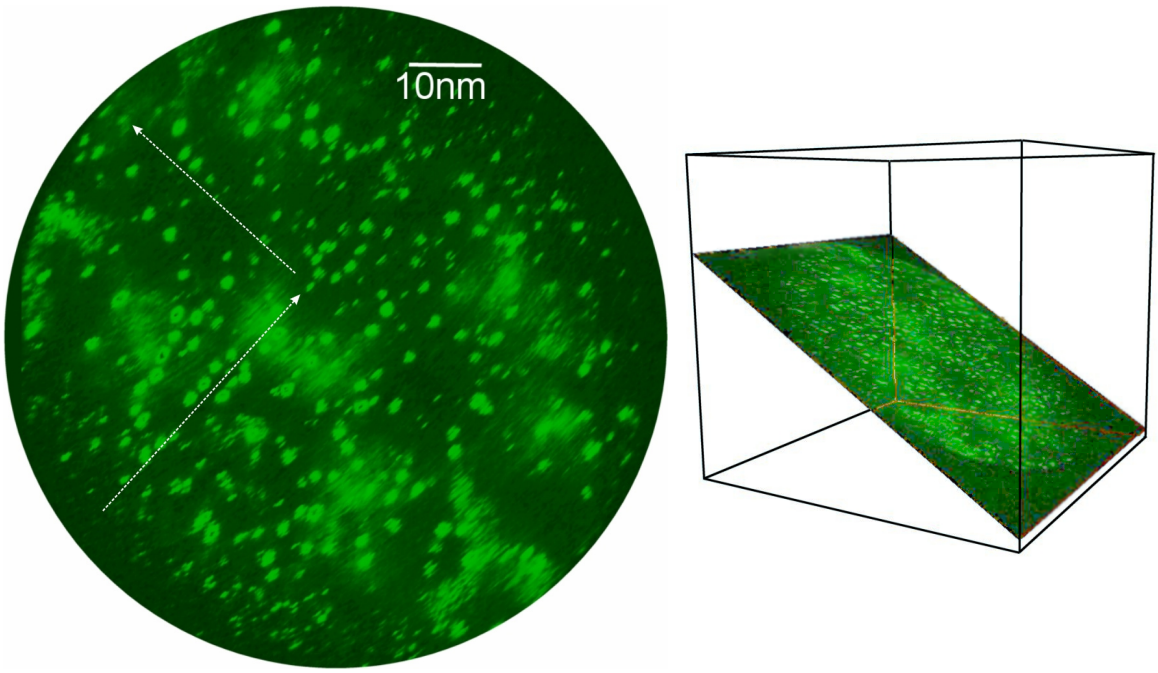

Abbildung 4- 17: Links Aufsicht auf einen Schnitt durch die Rekonstruktion einer FIIT-Messung 460min@703K. Scharen von kugelförmigen, hintereinander angeordneten Ausscheidungen sind zu erkennen und markiert. Rechts Lages des Schnittes durch das Messvolumen.

Das Massenspektrum einer Messung dieses Auslagerungszustandes in Abb. 4-18 zeigt keine signifikanten Verunreinigungen, nur Kupfer und Kobalt wurden detektiert. Gut zu erkennen ist der Doppelpeak für die beiden Isotope des Cu bei 63 und 65 amu, deren Verhältnis von 2:3 gut wiedergegeben ist. Die Nachweisgrenze der TAP ist besser als 1000 ppm, eventuell vorhandene Verunreinigungen liegen daher unter diesem Wert.

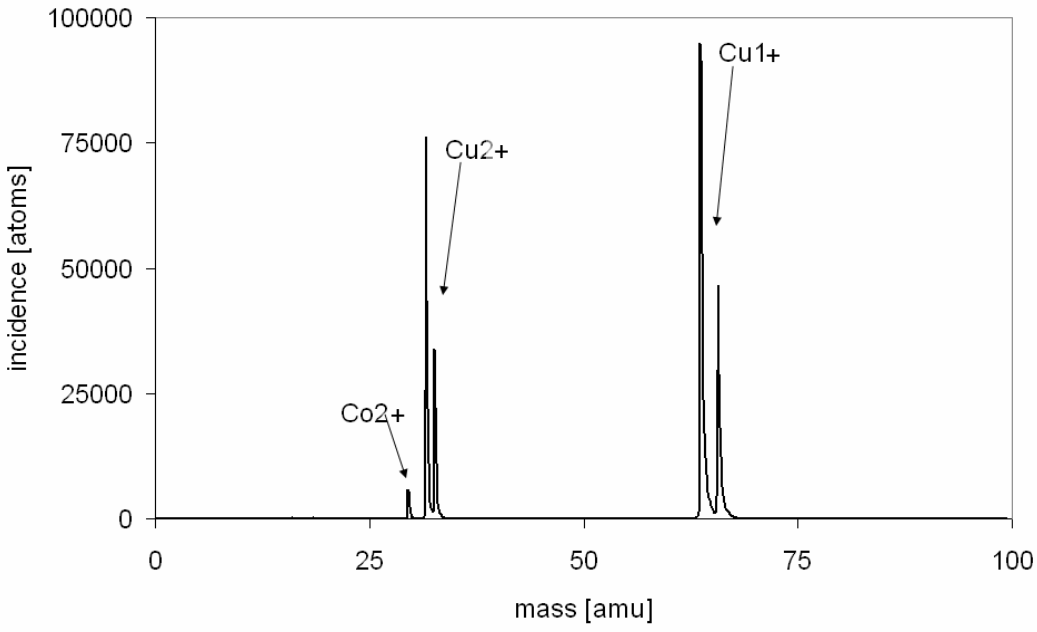

Abbildung 4- 18: Massenspektrum einer 460min@703K ausgelagerten Probe. Es können keine signifikanten Verunreinigungen detektiert werden.

Kobalt tritt nur zweifach geladen auf, da das für die Ablösung eines einfach geladenen Kobalt-Atoms nötige Feld größer ist als das zur Ablösung eines zweifach geladenen [Mil96].

Eine Übersicht über die gewonnenen TAP-Ergebnisse bei 703K ist in Abb. 4-19 dargestellt. Um die Größe der entstandenen Ausscheidungen vergleichen zu können wird hier jeweils nur ein kleiner Teil der Messung mit einem Volumen von 10x10x20 nm³ gezeigt.

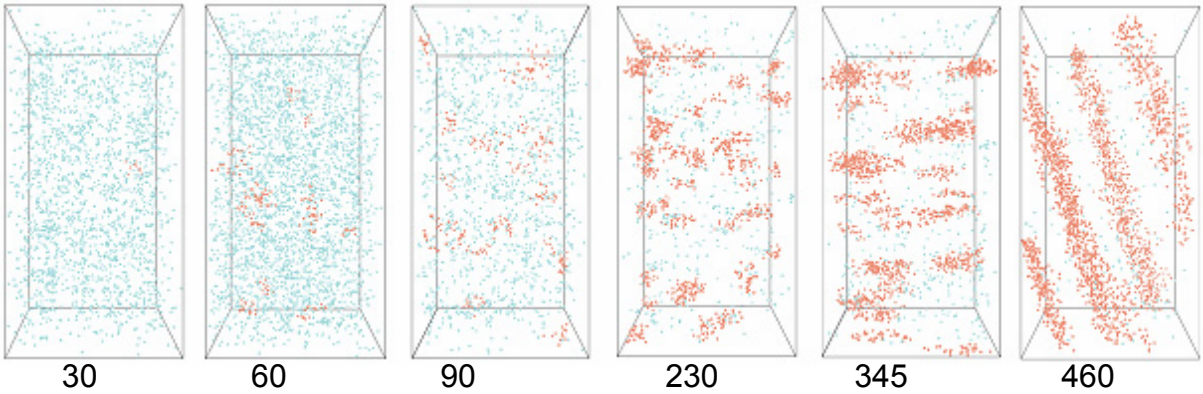

Abbildung 4- 19: Verlauf der Auslagerung von Cu2at.%Co bei 703K. Dargestellt sind Co-Atome (blau) und als Cluster identifizierte Co-Atome (rot). Ein kontinuierliches Wachtum der Ausscheidungen ist zu beobachten. Für große Zeiten (345 und 460 min) ist die Bildung von zigarrenförmigen Ausscheidungen zu beobachten

4.2 Auslagerungen bei 763K

Für die zweite Auslagerungsserie wurde eine Temperatur von 763K gewählt, um einen breiteren Überblick über das Entmischungsverhalten zu ermöglichen. Die Beweglichkeit ist bei 763K gegenüber der Auslagerungstemperatur von 703K bereits deutlich erhöht.

Bei 763K Auslagerungstemperatur ist eine Anordnung von Ausscheidungen bereits bei den kleinsten gemessenen Zuständen mit einer Auslagerungszeit von 5 min zu beobachten, wie in der Isokonzentrationsdarstellung in Abb. 4-20 gezeigt.

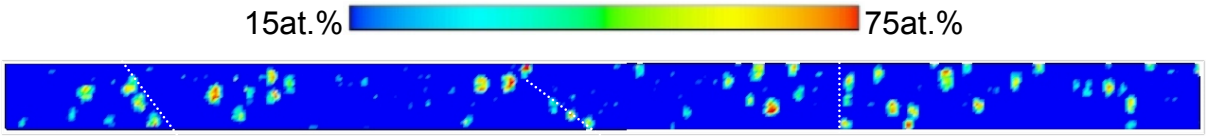

Abbildung 4- 20: Isokonzentrationsdarstellung einer 5min@763K Messung. Anordnungen von Clustern sind bereits zu erkennen. (19x19x370nm³)

Allerdings kann man nur wenige angordnete Ausscheidungen erkennen, auch in dem gezeigten, für die TAP relativ großen Analysevolumen.
Dieses Verhalten setzt sich bei weiterer Auslagerung fort. Bereits nach 15min@763K ist eine Aufreihung von Clustern in Abb. 4-21 deutlicher zu erkennen, und es sind mehr Cluster angeordnet.

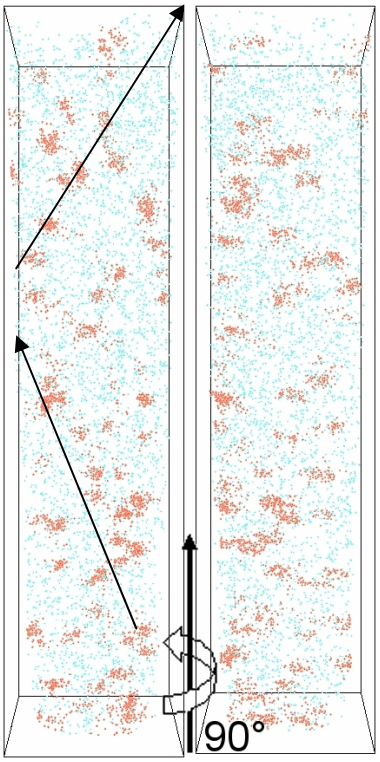

Abbildung 4- 21: 15min@763K. Dargestellt sind Co-Atome (blau) und Co-Atome in Clustern (rot); Cu ist nicht dargestellt. Eine Aufreihung in verschieden Richtungen ist zu erkennen. Die Cluster sind in einer Richtung prolat. (18x18x77nm³)

Betrachtet man das Messvolumen aus zwei senkrecht zueinander stehenden Richtungen, wird deutlich, dass die Teilchen im Volumen auf der rechten Seite einen runden Querschnitt haben, aber senkrecht dazu leicht ellipsoid erscheinen.
In der FIM-Aufnahme des gleichen Zustandes in Abb. 4-22 kann dagegen eine Aufreihung von Teilchen noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die Ursache dafür ist, dass die Co-Cluster eine gewisse Größe erreicht haben müssen, bevor sie im FIM-Bild als größere, helle Punkte zu erkennen sind. Cluster mit Tendenz zur Anordnung wurden markiert.

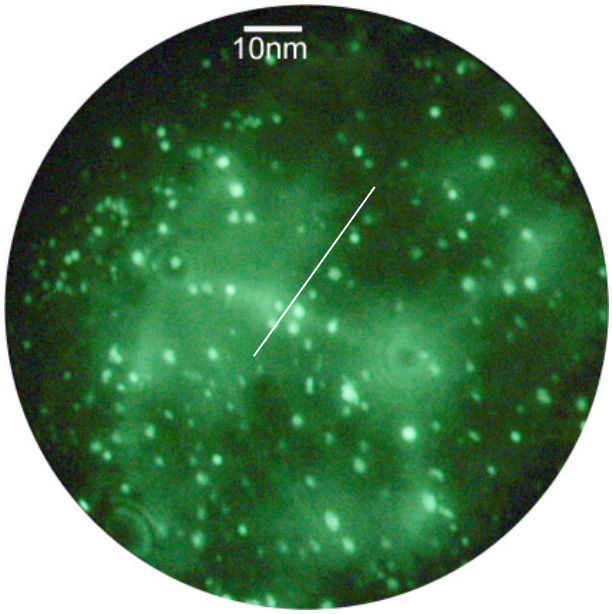

Abbildung 4- 22: FIM-Bild einer 15min@763K ausgelagerten Probe. Erste Tendenzen zur Aufreihung von Ausscheidungen sind zu beobachten.

Die Größe der hellen Teilchen in Abb. 4-22 kann nicht oder nur sehr unzuverlässig abgeschätzt werden, da bereits einzelne Co-Atome an exponierter Position deutlich heller abgebildet werden als die umgebende Matrix. Weiterhin kann, nach den TAP-Ergebnissen zu urteilen, nicht von 100%-Kobalt-Teilchen ausgegangen werden, so dass ein heller Teilchenkontrast für Bereiche agglomerierter Co-Atome nicht gegeben ist.

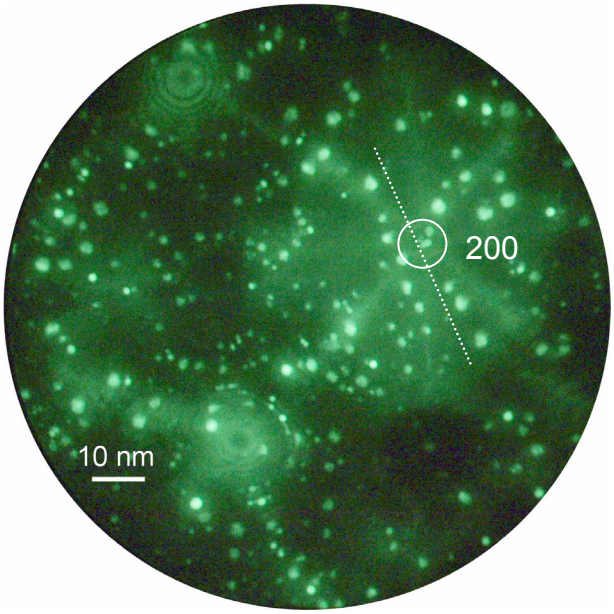

Abbildung 4- 23: FIM-Bild einer 30min@763K ausgelagerten Probe. Eine Aufreihung von Ausscheidungen am 200-Pol ist deutlich zu erkennen.

Nach einer Auslagerungszeit von 30 Minuten ist eine Aufreihung von Ausscheidungen in Abb. 4-23 bereits deutlicher zu erkennen. Die Kobalt-Cluster haben eine

entsprechende Größe erreicht und bilden nun heller ab als die umliegende Matrix. Die Richtung der Aufreihung wurde markiert und steht senkrecht auf dem (200)-Pol. Auch in der TAP-Messung des Zustandes in Abb. 4-24 ist einer Aufreihung von Ausscheidungen deutlicher zu erkennen.

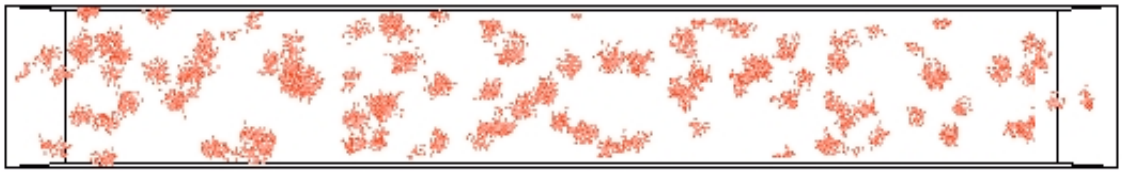

Abbildung 4- 24: Rekonstruktion 30min@763K, gefiltert mit CS. Es werden nur Teilchen mit mehr als 10 Atomen dargestellt. (14,4x14,4x95nm³)

Bei fortgesetzter Auslagerung nimmt die Teilchengröße kontinuierlich zu, und die Bevorzugung bestimmter Richtungen prägt sich deutlicher aus. Nach 60min@763K ist eine kurzreichweitige Koordination der Teilchen in der TAP-Rekonstruktion Abb. 4-25 gut zu erkennnen. Die einzelnen Ausscheidungen sind gleichzeitig in verschiedene Richtungen koordiniert. Dabei sind einige Teilchen senkrecht zur Blickrichtung verlängert.

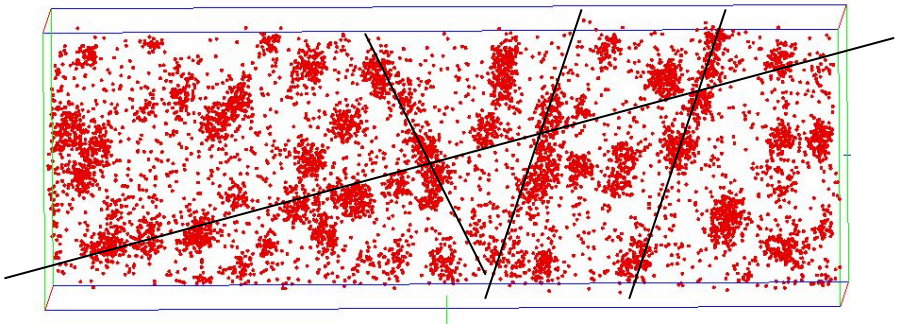

Abbildung 4- 25: TAP 60min@763K. Die Koordination der Ausscheidungen in verschiedene Richtungen ist markiert.

Betrachtet man eine Isokonzentrationsdarstellung der TAP-Messung, wird das Verhalten deutlicher. Die in Abb. 4-26 gezeigten Schnitte stehen senkrecht aufeinander. In der Mitte des analysierten Volumens erkennt man eine ellipsoide Ausscheidung, die zwei eng benachbarte Zentren hoher Co-Konzentration aufweist.

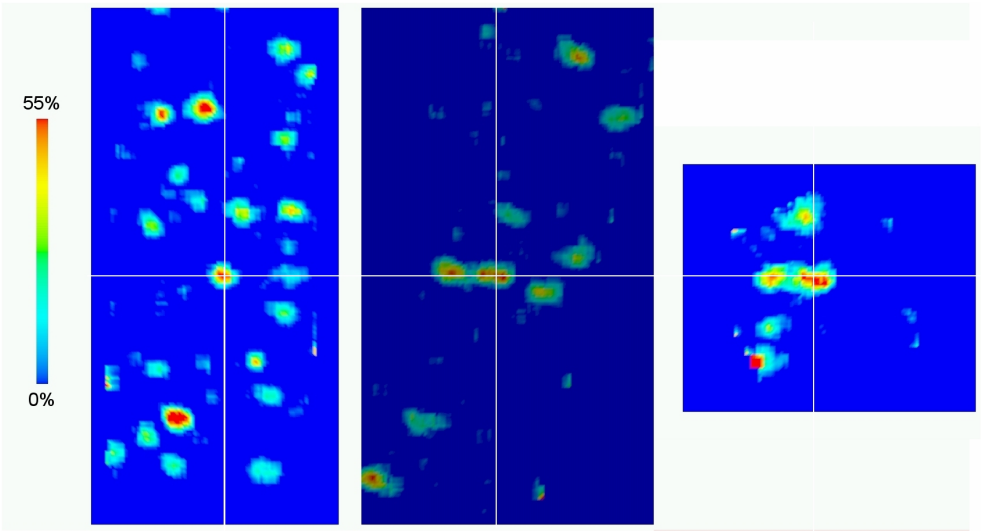

Abbildung 4- 26: Isokonzentrationsdarstellung TAP 60min@763K. Der Verlauf der Schnitte ist durch Linien angedeutet.

Das FIM-Bild in Abb. 4-27 zeigt das Auftreten von 90°-Winkeln zwischen den einzelnen Arrays von Ausscheidungen. Beide Richtungen stehen senkrecht auf den (200)-Pol, der in der Abbildung markiert wurde.

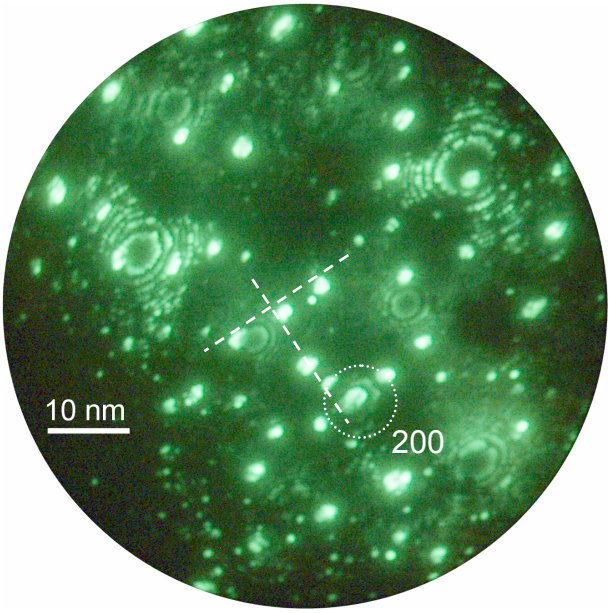

Abbildung 4- 27: 60min@763K; Ausscheidungen sind in Ketten angeordnet. Die einzelnen Ketten stehen senkrecht aufeinander.

Einige Ausscheidungen weisen auch hier eine ellipsoide Form auf, allerdings ist nicht zu erkennen, ob es sich um eine oder zwei benachbarte Ausscheidungen handelt.

Zigarrenförmige Ausscheidungen treten bei einer Auslagerungstemperatur von 763K bereits nach einer 90-minütigen Auslagerung auf und sind im FIM-Bild in Abb. 4-28

und in der Rekonstruktion der TAP-Messung deutlich als lange, zigarrenförmige Ausscheidungen zu erkennen. Die Ausscheidungen sind weiterhin kohärent mit der umgebenden Matrix.

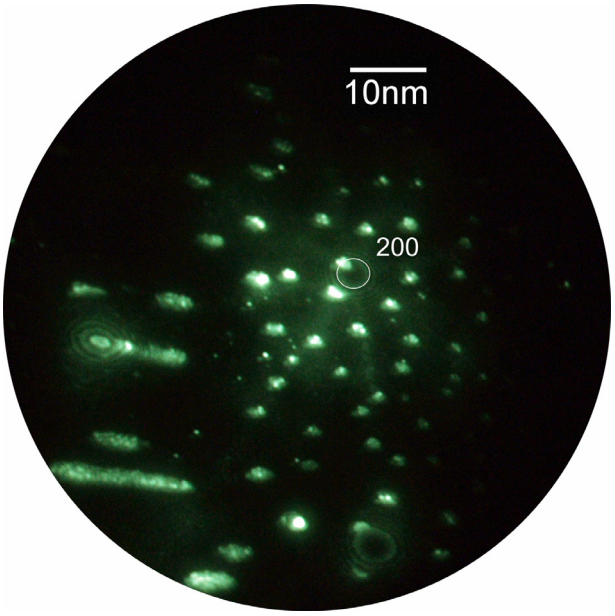

Abbildung 4- 28: FIM 90min@763K. Zigarrenförmige Teilchen sind deutlich zu erkennen.

Die kugelförmigen oder leicht ellipsoiden Ausscheidungen in der Mitte von Bild 4-28 um den (200)-Pol herum betonen ebenfalls bestimmte Richtungen, die senkrecht auf dem (200)-Pol stehen. Dabei kann man wiederum erkennen, dass die Abstände der Teilchen in verschieden orientierten Ketten unterschiedlich groß sind.

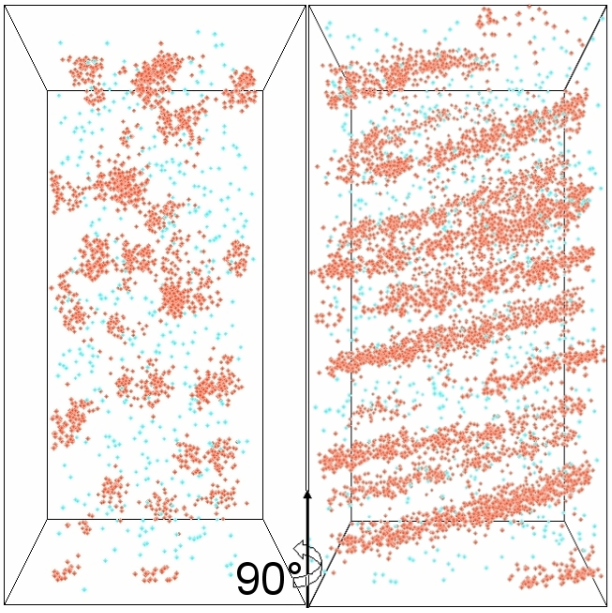

Abbildung 4- 29: TAP 90min @763. Zigarrenförmige Ausscheidungen. Volumen 10x10x20 nm³

Das Achsverhältnis c/a der Ausscheidungen in der TAP-Rekonstruktion Abb. 4-29 und dem FIM-Bild Abb. 4-28 ist kleiner als 1/12, der kleine Halbmesser der Ausscheidungen beträgt etwa 1nm.

Diese zigarrenförmigen Ausscheidungen sind kohärent mit der umgebenden Matrix, die Atomlagen setzen sich durch die Ausscheidungen hindurch fort, wie in Abb. 4-30 gezeigt ist. Die Verzerrung der kreisrunden Pole kommt durch den lokalen Vergrößerungseffekt der Co-Ausscheidungen zu Stande (vergl. Abschnitt 5-1).

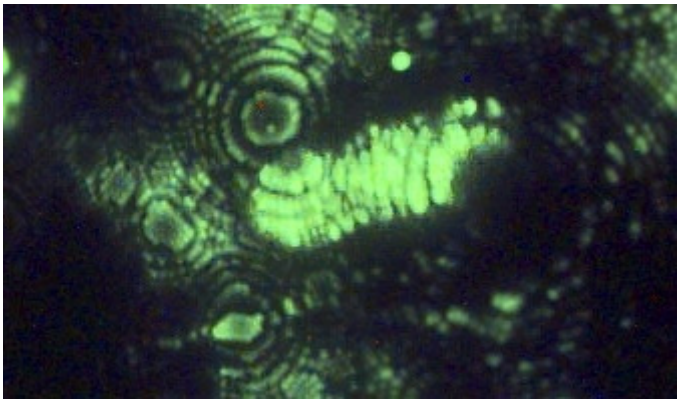

Abbildung 4- 30: Eine zigarrenförmige Ausscheidung im FIM. Die Ringstruktur der Pole ist durch die Ausscheidung fortgesetzt, aber durch den lokalen Vergrößerungseffekt verzerrt.

Die Ergebnisse der TAP-Messung konnte mit Messungen an einem „*Energy Compensated Optical TAP*“ (ECO-OTAP) in Rouen bestätigt werden.

Betrachtet man das Massenspektrum der in Abb. 4-29 gezeigten TAP-Messung in Abb. 4-31, sind außer Cu und Co keine Massen zu erkennen.

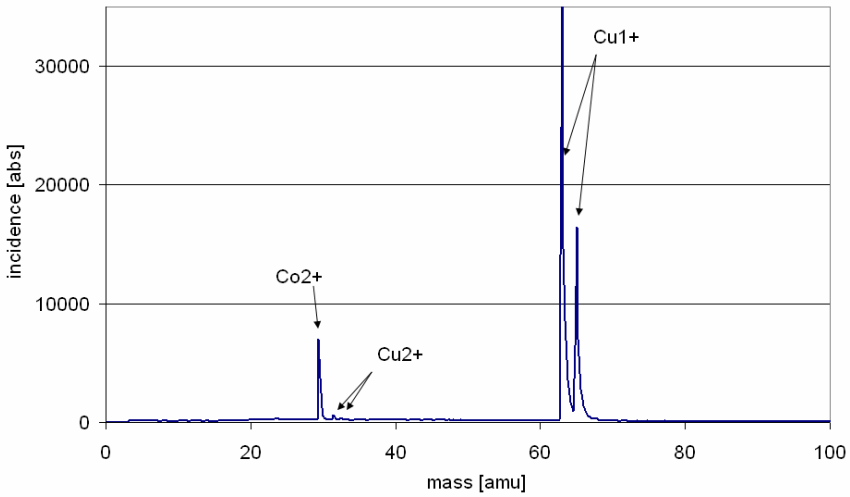

Abbildung 4- 31: Massenspektrum der 90min@763K-Probe. Es sind keine signifikanten Verunreinigungen nachzuweisen.

Im Gegensatz zur 460min@703K-Messung wird Cu fast ausschließlich einfach geladen detektiert, Co dagegen nur zweifach geladen.

Gut zu erkennen ist der Doppelpeak für die beiden Isotope des Cu bei 63 und 65 amu, deren Verhältnis von 2:3 ebenfalls gut wiedergegeben ist. Verunreinigungen können daher auch hier nicht für die Bildung der zigarrenförmigen Ausscheidungen verantwortlich sein.

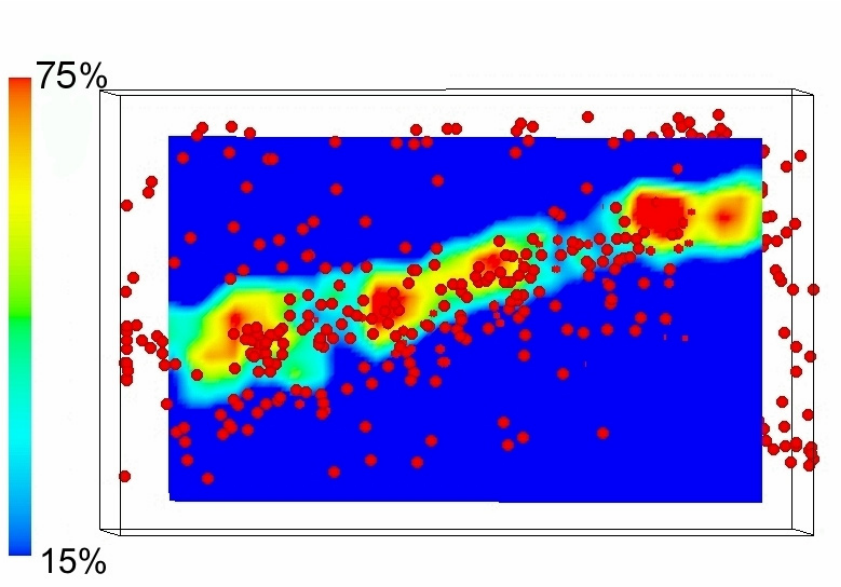

Abbildung 4- 32: Isokonzentrationsdarstellung einer der zigarrenförmigen Ausscheidungen in der TAP-Messung. Zentren hoher Co-Konzentration sind umgeben von Bereichen niedriger Konzentration.

Betrachtet man eine Isokonzentrationdarstellung einer der „Zigarren“ in Abb. 4-32, ist eine Modulation der Konzentration innerhalb der Zigarren zu erkennen: Kugelförmige Zentren hoher Co-Konzentration >75% sind von Bereichen niedrigerer Konzentration umgeben.

Die Bildung der Zigarren ist offenbar ein sehr empfindlicher Prozess, bei 4 Auslagerungen von 90min@763K wurde in Proben aus 2 Chargen die Bildung von Zigarren beobachtet, in Proben der beiden anderen Chargen wurden zwar eng benachbarte, kugelförmige Ausscheidungen beobachtet, jedoch keine Zigarren gefunden. Abb. 4-33 zeigt eine FIIT-Messung an einer 90min@763K-Probe.

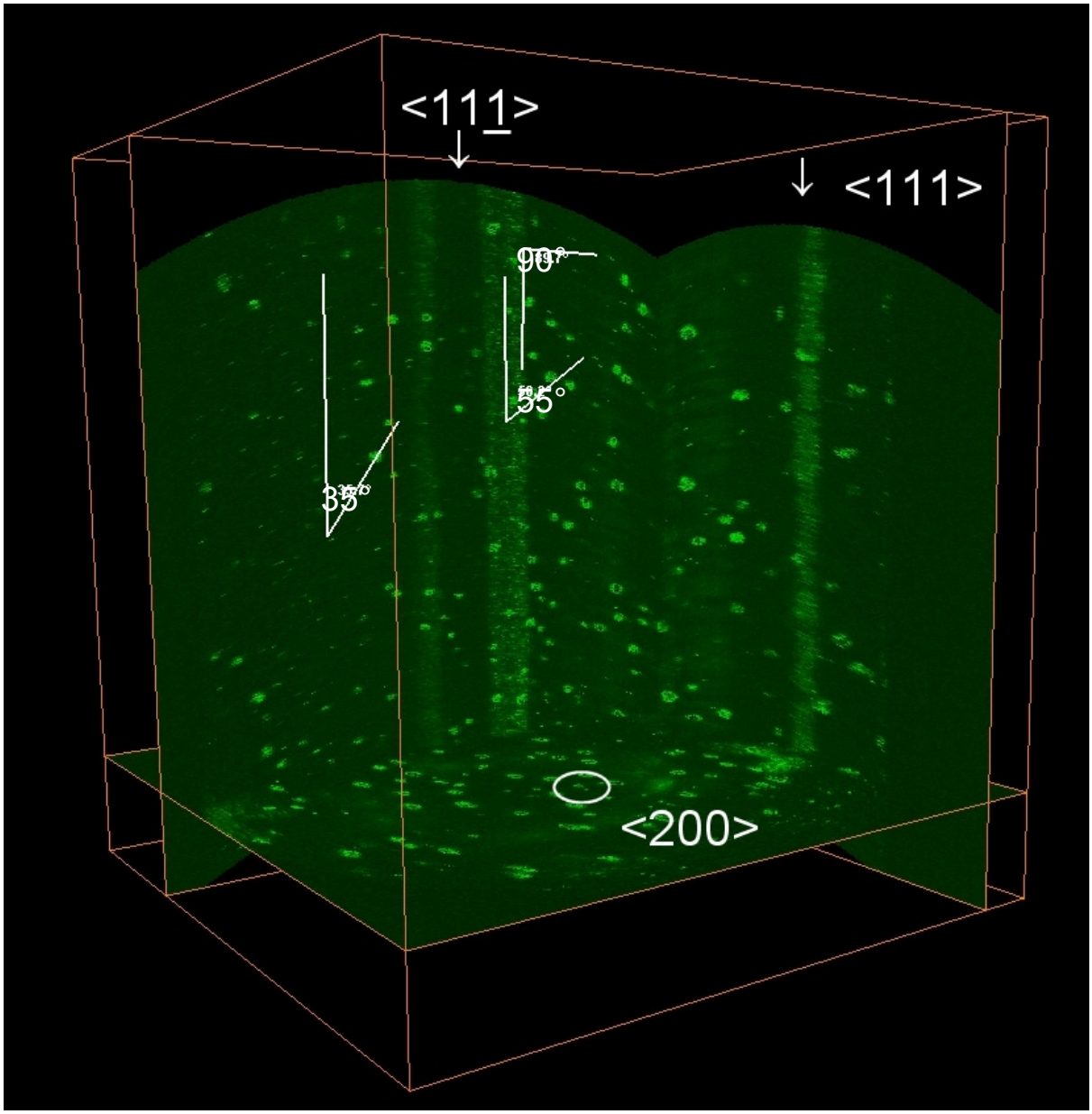

Abbildung 4- 33: FIIT-Messung einer 90min@763K ausgelagerten Probe. Vorzugsrichtungen für die Ausscheidungen sind gut zu erkennen. Volumen 162x162x181 nm³

Eine Ausrichtung der Ausscheidungen entlang bestimmter Richtungen ist zu erkennen. Auf Grund der Winkel, die Aufreihungen von Ausscheidungen mit niedrig indizierten Polen bilden, kann man deren Orientierung ermitteln. Dabei zeigt sich, dass die Teilchenabstände unterschiedlicher Richtungen unterschiedlich groß sind. Dabei gilt $Abstand_{100} < Abstand_{110} < Abstand_{111}$, wie in Abb. 4-34 gezeigt ist.

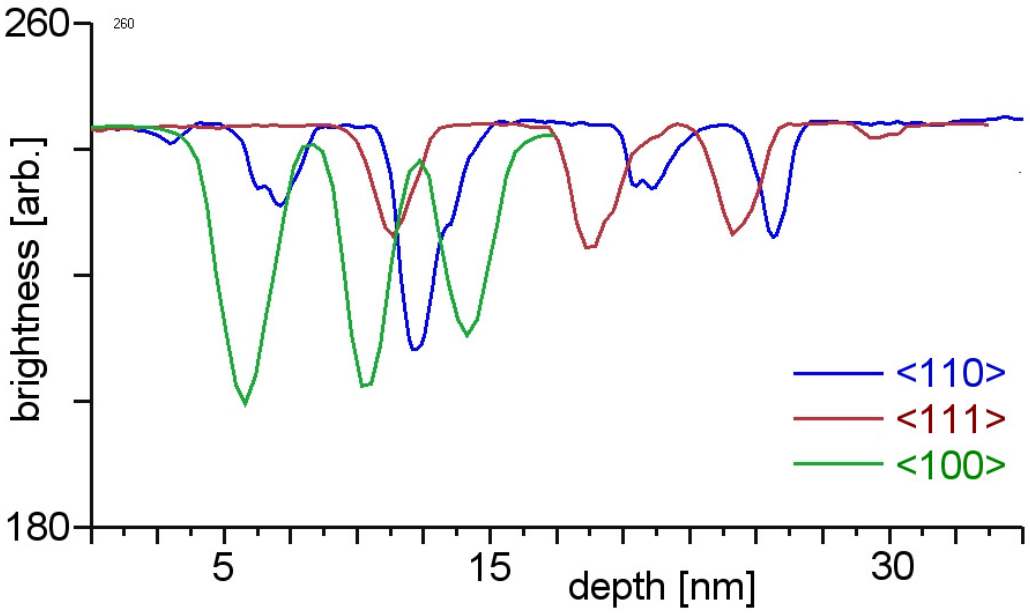

Abbildung 4- 34: Helligkeitslinienprofile entlang verschiedener Richtungen

Lagert man die Proben für größere Zeiten als 90 min aus, werden nur vereinzelt zigarrenförmige Ausscheidungen in der gezeigten Ausprägung gefunden. Diese bilden einen Winkel von etwa 55° mit den [100] Richtungen, wie in der FIIT-Messung einer 105min@763K ausgelagerten Probe in Abb. 4-35 gezeigt ist.

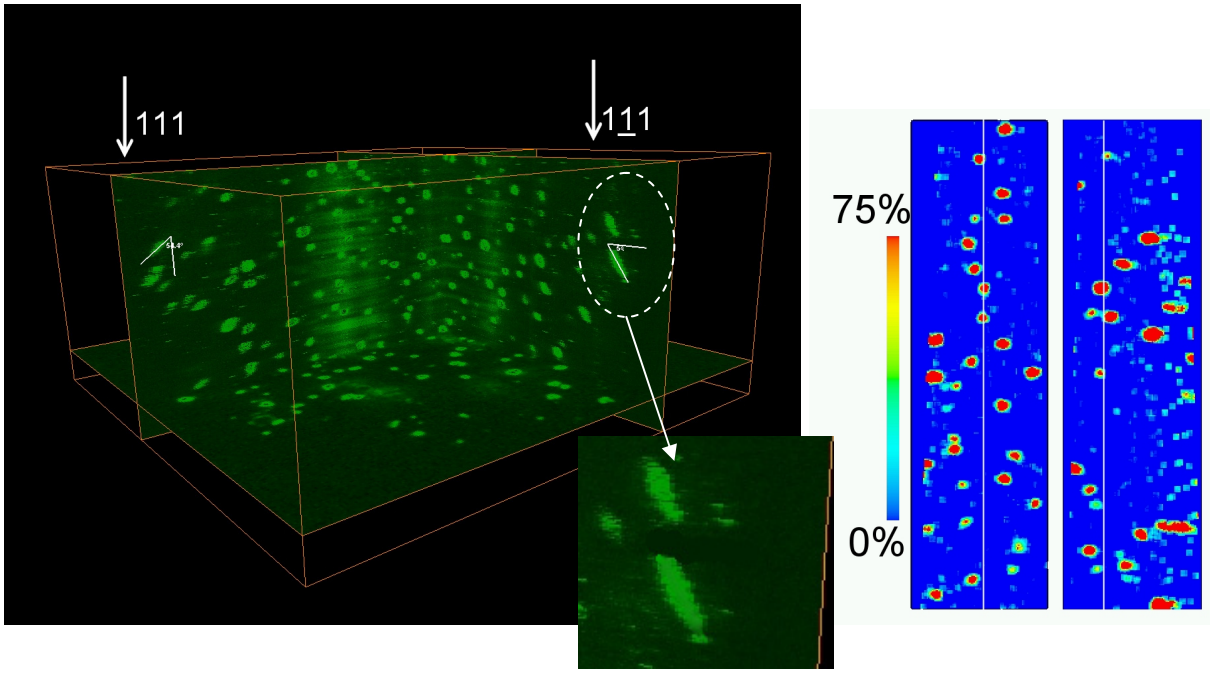

Abbildung 4- 35: FIIT und TAP 105min@763K. Vereinzelt sind kleinere, zigarrenförmige Ausscheidungen zu beobachten. Die kugelförmigen Teilchen sind deutlich angeordnet, die zigarrenförmigen schließen einen Winkel von ≈54° mit der <111>-Richtung ein. Volumen FIIT 130x130x60nm³ und TAP 24,4x24,4x78,6nm³

Berechnet man ein Helligkeitslinienprofil, wie in Abb. 4-36 gezeigt, kann man einen mittleren Abstand der eng benachbarten Teilchen von 3 nm ermitteln. Die Bestimmung eines Durchmessers aus der FIIT-Messung ist auf Grund des lokalen Vergrößerungseffektes mit Abbildungsfehlern behaftet und kann nur zu 2,1 nm abgeschätzt werden. Dieser Wert lässt sich mit Hilfe der RDF für die TAP-Messung bestätigen: Es ergibt sich ein Wert von 2,1 nm für den Durchmesser der Ausscheidungen, der Abstand zweier benachbarter Teilchen ergibt sich zu 4,7 nm. Die Abweichung der Abstandswerte zwischen beiden Auswertemethoden ist dadurch zu erklären, dass eine Analyse mit der RDF einen Mittelwert über alle Abstände zweier benachbarter Teilchen liefert. Bei der Abstandsanalyse in der FIIT-Messung wurde eine Gruppe eng benachbarter Teilchen ausgewählt.

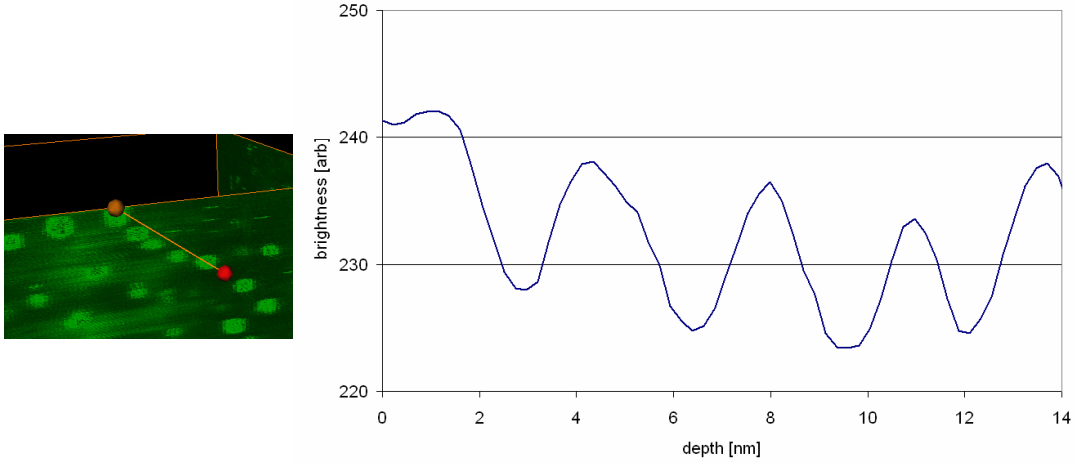

Abbildung 4- 36: Helligkeitslinienprofil 105min@763K. Der mittlere Abstand ergibt sich zu 3 nm.

Eine Übersicht über die Clustergrößenverteilungen in Abb. 4-37 für 60, 90 und 105 min zeigt vor und nach dem 90min@763K-Zustand Cluster bzw. Ausscheidungen mit deutlich mehr als 100 Atomen. In der 90min@763K-Probe treten dagegen keine Cluster auf, die mehr als 100 Atome haben und die Größenverteilung ist deutlich schärfer gepeakt als im vorausgehenden und nachfolgenden Zustand. Für die Bestimmung der Größenverteilung bei 90min@763K wurde eine Messung ohne Zigarren gewählt, um getrennte Ausscheidungen zu haben.

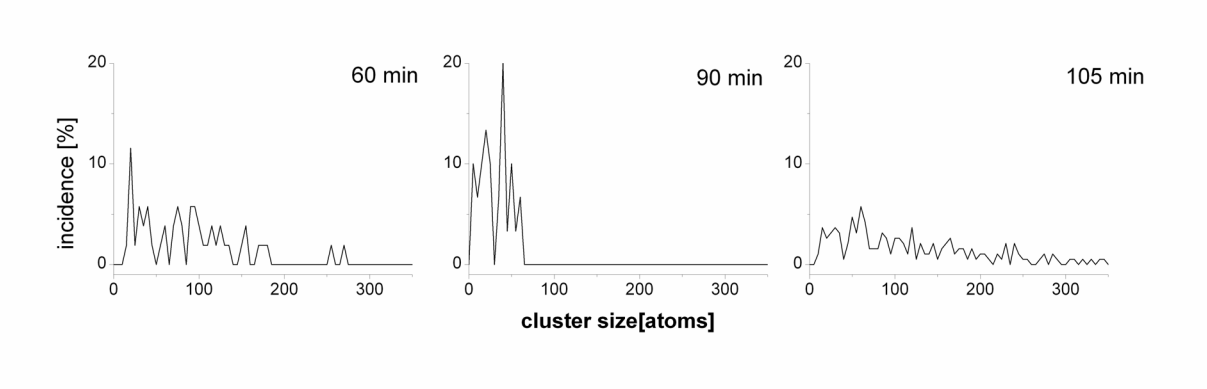

Abbildung 4- 37: Verlauf der Clustergrößenverteilungen für 60-105min. Beim 90min@763K ausgelagerten Zustand (Messung ohne Zigarren) sind Cluster größer als 100 Atome verschwunden.

Nach einer Auslagerung von 120min@763K sind im FIM-Bild in Abb. 4-38 immer noch einzelne, kurze, ellipsoide Ausscheidungen zu beobachten. Man kann jedoch erkennen, dass diese ellipsoiden Ausscheidungen aus mehreren kugelförmigen Ausscheidungen bestehen.

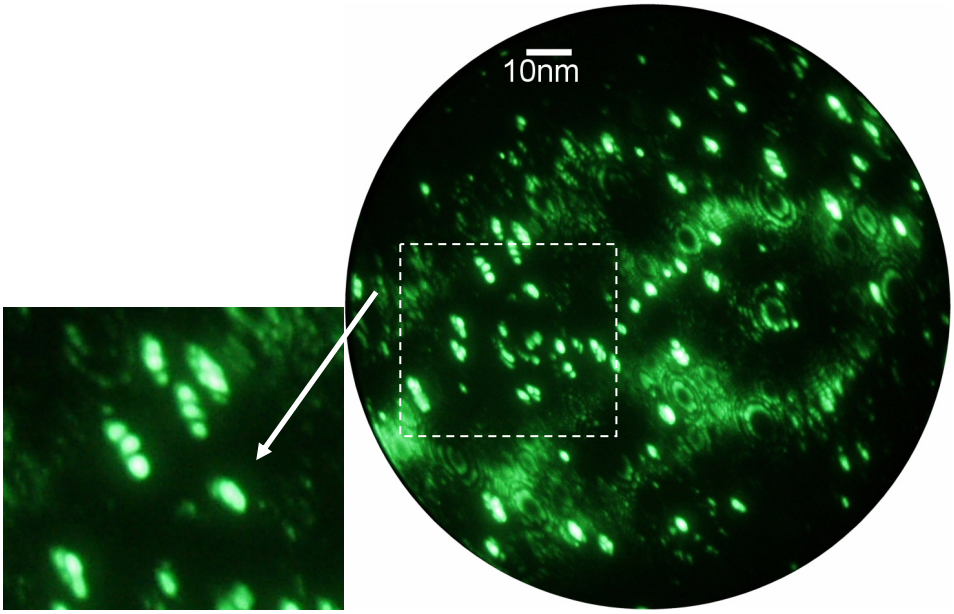

Abbildung 4- 38: FIM 120min@763K, einzelne ellipsoide Ausscheidungen setzen sich aus kleineren Ausscheidungen zusammen.

In der TAP-Messung wird deutlich, dass die Ausscheidungen immer noch entlang von Vorzugsrichtungen angeordnet sind. Dies wird insbesondere deutlich, wenn man entlang der Messrichtung auf die Messung schaut, wie in Abb. 4-39 gezeigt. Die Ausscheidungen können mit dem TAP nicht hinreichend genau aufgelöst werden und erscheinen daher als durchgehende Ausscheidungen.

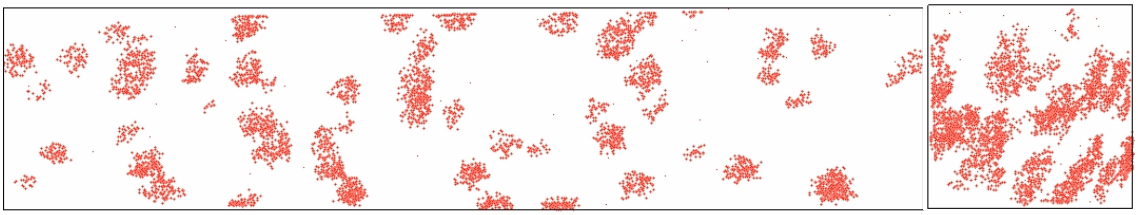

Abbildung 4- 39: Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts) auf eine TAP-Messung. Vorzugsrichtungen sind deutlich zu erkennen. 14,6x67nm² bzw. 14,6x14,6 nm²

Eine FIIT-Messung nach einer Auslagerungszeit von 360min@763K in Abb. 4-40 zeigt ein weiteres Wachstum der Ausscheidungen, die entlang von Vorzugsrichtungen angeordnet sind. Isoliert stehende Ausscheidungen sind kaum noch zu finden. Mit der TAP sind bestimmte Richtungen bei der Anordnung von Ausscheidungen nur schlecht nachzuweisen auf Grund der gewachsenen Abstände der Teilchen und des eingeschränkten Analysevolumens. Mit der TAP und Analyse mit RDF ergibt sich für den Durchmesser der Ausscheidungen ein Wert von 3 nm und ein mittlerer Abstand von 5,1 nm.

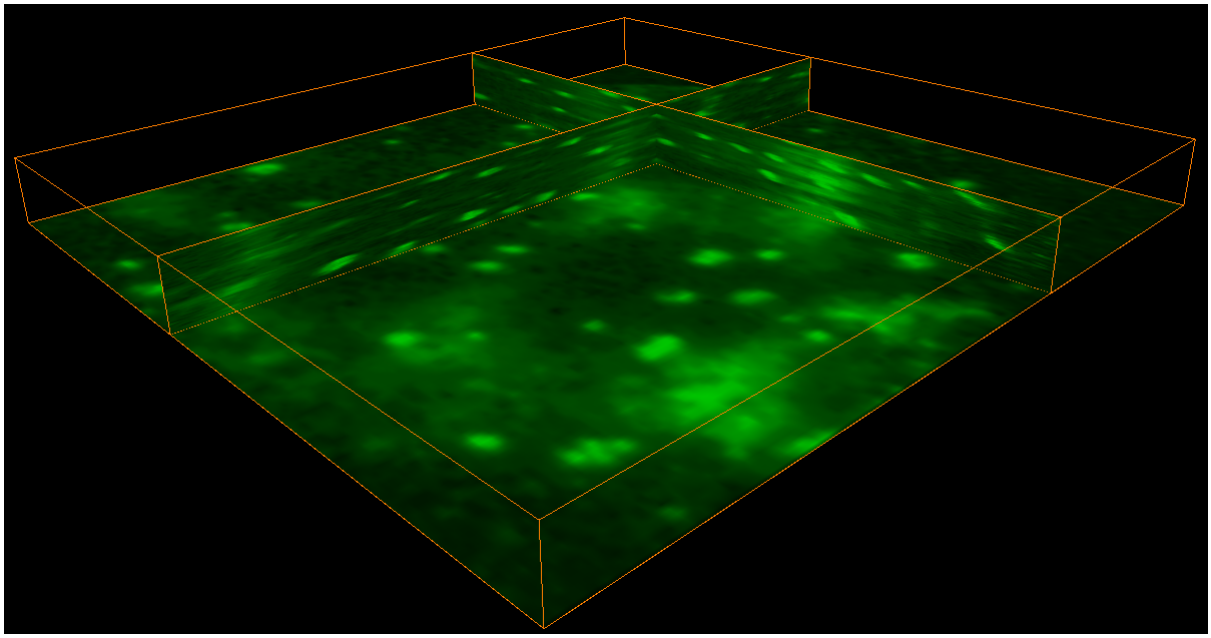

Abbildung 4- 40: FIIT-Analyse 360min@763K. Ausscheidungen sind fast ausschließlich in Arrays zu finden. Volumen 144x137x12nm³

Aus der Untersuchung mit FIIT erhält man aus Helligkeitslinienprofilen (Abb. 4-41) einen Radius von 2,2 nm und einen Abstand von 3,7 nm. Wie bereits oben diskutiert, weichen die Werte aus der FIIT-Analyse etwas nach unten ab, bilden aber das gleiche Verhältnis von Abstand zu Durchmesser.

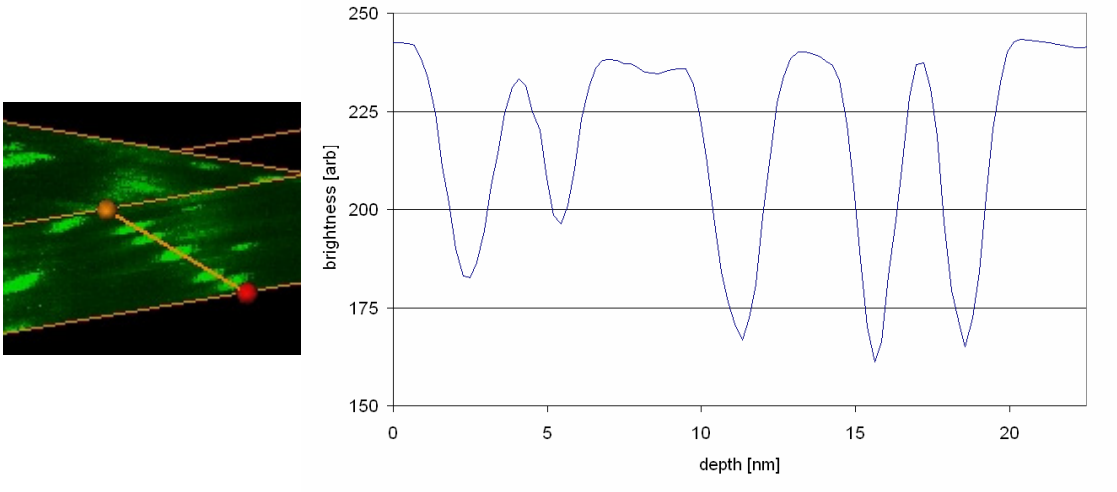

Abbildung 4- 41: Helligkeitslinienprofil FIIT 360min@763K. Es ergibt sich ein Radius von 2,2 nm und ein Abstand von 3,72nm.

Das Problem einer Orientierungsbestimmung mittels TAP-Analyse zeigt sich in verstärkter Form nach einer Auslagerungszeit von 24h@763K in Abb. 4-42. Nur wenn man annähernd senkrecht zu einer Vorzugsrichtung misst, kann man eine bestimmte Anordnung der Teilchen erkennen, lateral ist die Grundfläche des Analysezylinders zu klein, um für eine Orientierungsbestimmung hinreichend viele Teilchen zu erfassen.

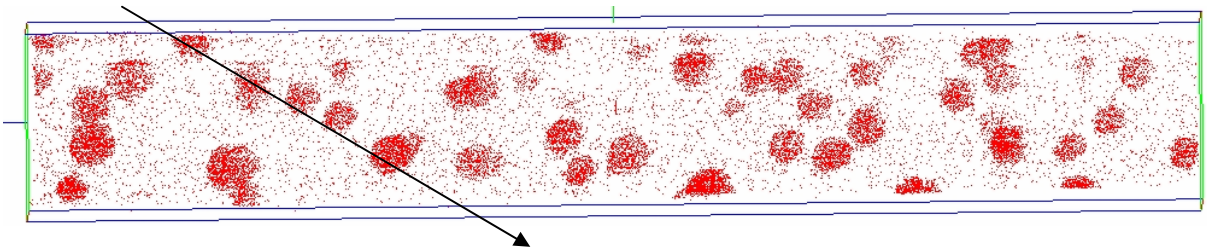

Abbildung 4- 42: TAP 24h@763K. 18x18x80nm³

Im FIM-Bild in Abbildung 4-43 ist dagegen eine Anordnung der Teilchen gut zu erkennen. Die bevorzugten Richtungen stehen senkrecht aufeinander und senkrecht auf dem (200)-Pol.

Unten rechts in der FIM-Aufnahme ist zu erkennen, dass die gebildeten Ausscheidungen immer noch kohärent mit der umgebenden Matrix sind, wie in einer Ausschnittsvergrößerung rechts gezeigt.

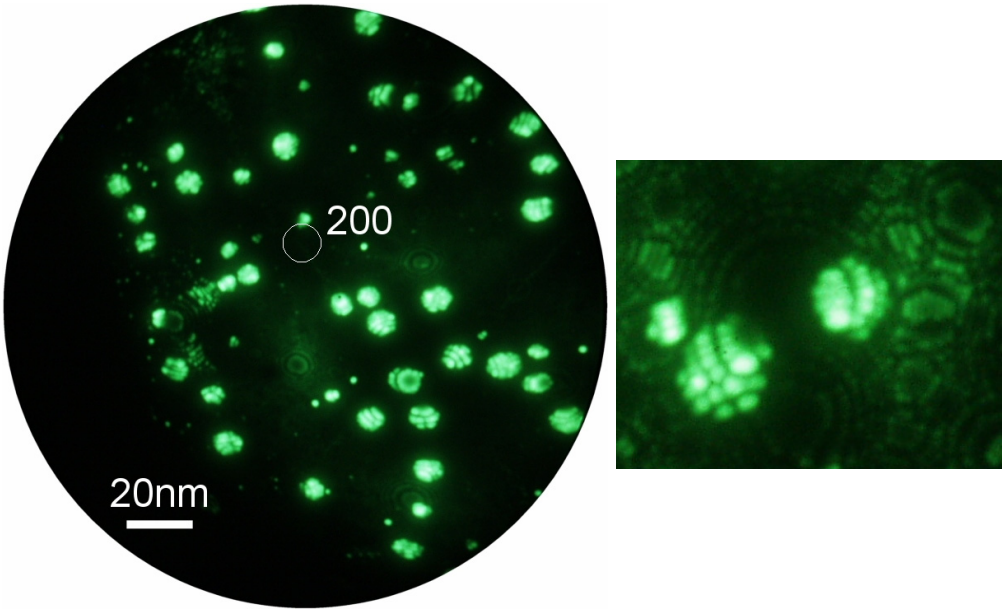

Abbildung 4- 43: FIM 24h@763K. Gut zu erkennen ist eine Anordnung des Ausscheidungen, ebenfalls gut zu erkennen ist die Kohärenz der Ausscheidungen am Pol in der Ausschnittsvergrößerung rechts.

Abb. 4-44 bietet eine Übersicht über die gesamte Messreihe bei 763K. Ein Teilchenwachstum ist ebenso zu erkennen wie das Bilden und Verschwinden der zigarrenförmigen Ausscheidungen. Die Ausscheidungsdichte ist durch diese Volumina von je 10x10x20 nm³ nicht immer korrekt wiedergegeben, es handelt sich immer nur um einen Teil einer Messung.

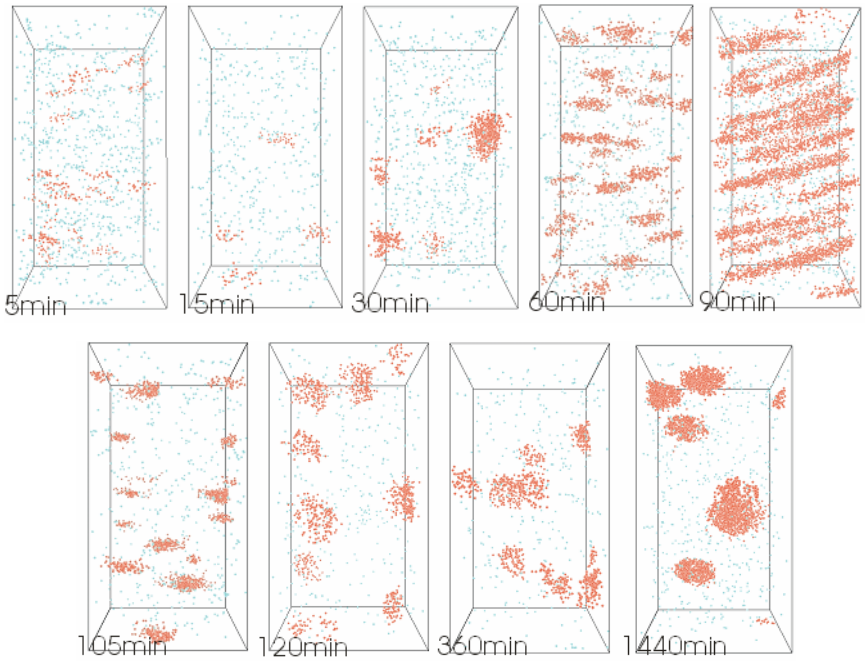

Abbildung 4- 44: Übersicht über die Auslagerungsserie bei 763K.

4.2.1 Härteuntersuchungen bei 763K

Zusätzlich wurden an der Auslagerungsserie bei 763K Härteuntersuchung vorgenommen. Drahtstücke aus den gleichen Chargen wie die TAP-Proben wurden dabei eingebettet, um sie besser handhaben zu können. Diese eingebetteten Proben wurden anschließend mit einem Mikrohärteprüfer charakterisiert.

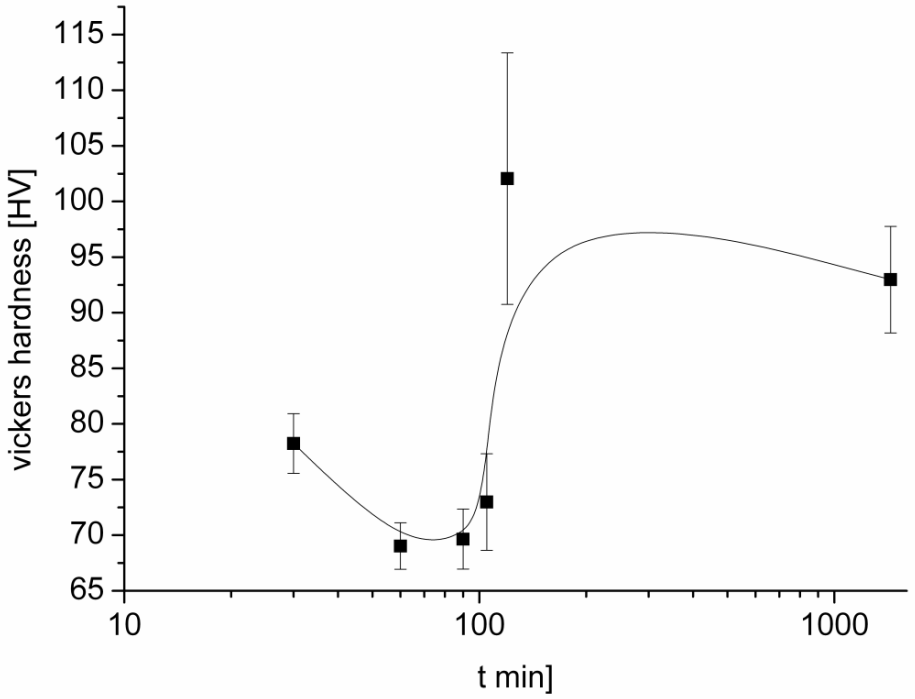

Abbildung 4- 45: Verlauf der Vickershärte für verschiedenen Auslagerungszeiten bei 763K.

Dazu wurden an unterschiedlichen Orten der Probe Härteeindrücke gemacht. Das Ergebnis ist in Abb. 4-45 dargestellt. Dabei ist auffällig, dass die Härte zunächst leicht absinkt auf ca. 70 HV, um dann innerhalb eines Auslagerungsschrittes um etwa 50% anzusteigen und innerhalb der Fehlergrenzen konstant zu bleiben.

Der Anstieg der Härte ist normalerweise mit einem Anstieg der Teilchenzahldichte verbunden, für das System CuCO erwartet man das sog. Härtemaximum und danach einen raschen Abfall der Härte auf Grund des Teilchenwachstums und des daraufhin zu erwartenden Orowan-Prozesses [Has94].

4.3 Auslagerungen bei 853K

Bei einer dritten Serie wurden Proben bei einer Temperatur von 853K ausgelagert. Vorhergehende Untersuchungen in ähnlichem Temperaturbereich [Wag86] hatten bisher kein Auslagerungsverhalten wie bei den vorhergehenden Temperaturen gezeigt.

Bereits nach einer Auslagerungszeit von 40 sec hat sich eine deutliche Anzahl von Clustern gebildet, wie in Abb. 4-46 dargestellt ist. Eine Tendenz zur Anordnung der Cluster entlang von Vorzugsrichtungen ist bereits nach dieser kurzen Auslagerungszeit erkennbar, die Richtungen wurden markiert.

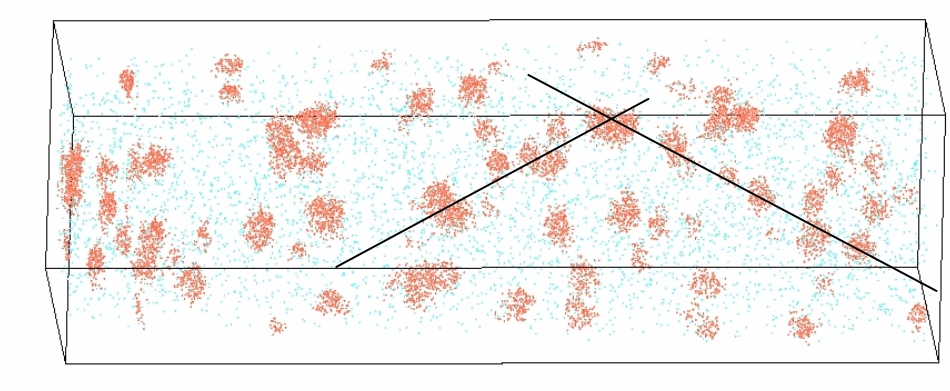

Abbildung 4- 46: TAP 40sec@853K. Eine Tendenz zur Anordnung ist erkennbar, die Richtungen wurden markiert. Volumen 20x20x67 nm³.

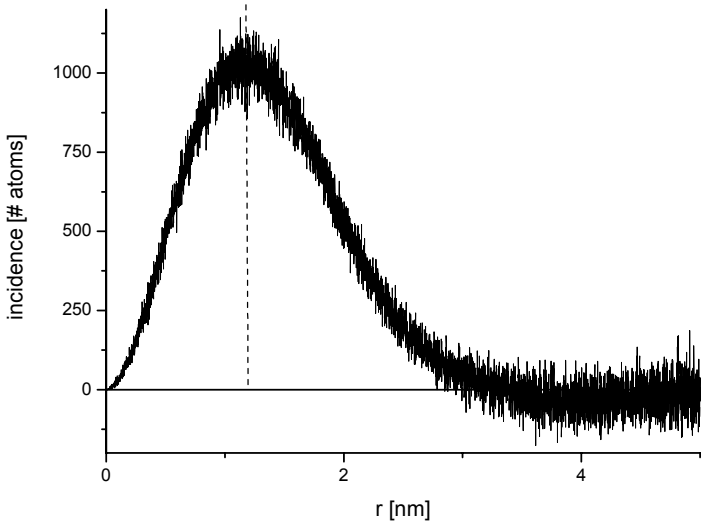

Abbildung 4- 47: prRDF von Co in 40sec@853K. Der Teilchenradius ergibt sich zu 1,2 nm.

Bei der Untersuchung des Zustandes mit der radialen Verteilungsfunktion in Abb. 4-47 erhält man eine Kurve mit einem deutlich ausgeprägten Peak. Die Form des Peaks ist nicht exakt symmetrisch, Ursache dafür ist die Größenverteilung der gebildeten Cluster. Der mittlere Clusterradius ergibt sich zu 1,2 nm.

Bereits nach einer Auslagerungszeit von 5min@853K sind größere Ausscheidungen im FIM-Bild zu erkennen. Wie am größeren Teilchen am 111-Pol in Abb. 4-48 oben zu erkennenn ist, sind die Ausscheidungen kohärent mit der Matrix. Im Vergleich zum 40 sec-Zustand steigt die Ausscheidungsdichte noch leicht an und erreicht den Maximalwert in dieser Messreihe.

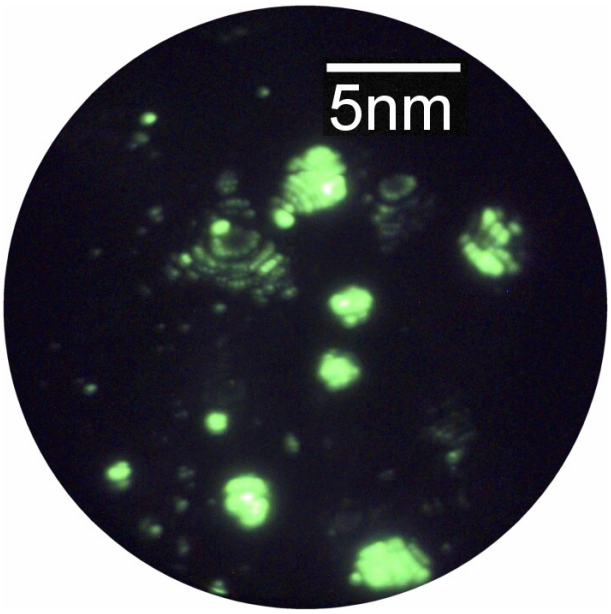

Abbildung 4- 48: FIM 5min@853K. Die gebildeten Teilchen sind kohärent mit der Matrix.

Nach 15 min ist zum ersten Mal eine Tendenz zur Aufreihung der Ausscheidungen erkennbar, wie in der TAP-Rekonstruktion in Abb. 4-49 gezeigt. Charakterisiert man den mittleren Radius und den kleinsten mittleren Abstand von zwei Ausscheidungen mittels RDF erhält man ein Verhältnis von Abstand/Durchmesser von 1,7.

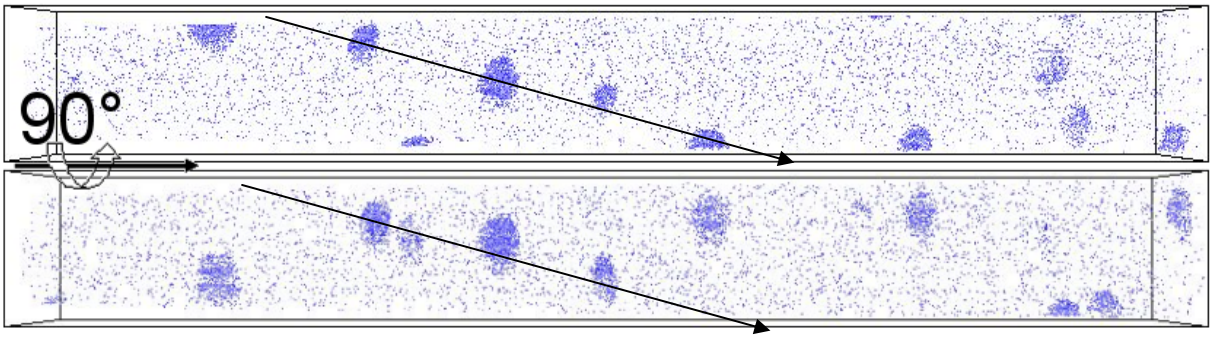

Abbildung 4- 49: TAP 15min@853K. Eine Ausrichtung der Teilchen ist zu erkennen. Volumen 14,4x14,4x115,2 nm³

Nach 30 min ist auch im FIM-Bild in Abb. 4-50 eine Tendenz zur Anordnung der Ausscheidungen entlang bestimmter Richtungen zu erkennen. Es fällt auf, dass die

angeordneten Ausscheidungen kleiner erscheinen als die in der Matrix isoliert stehenden. Abb. 4-50 zeigt eine Aufreihung von 4 Ausscheidungen (a). Diese sind kleiner als die beiden isoliert stehenden Ausscheidungen rechts (c) und links (b).

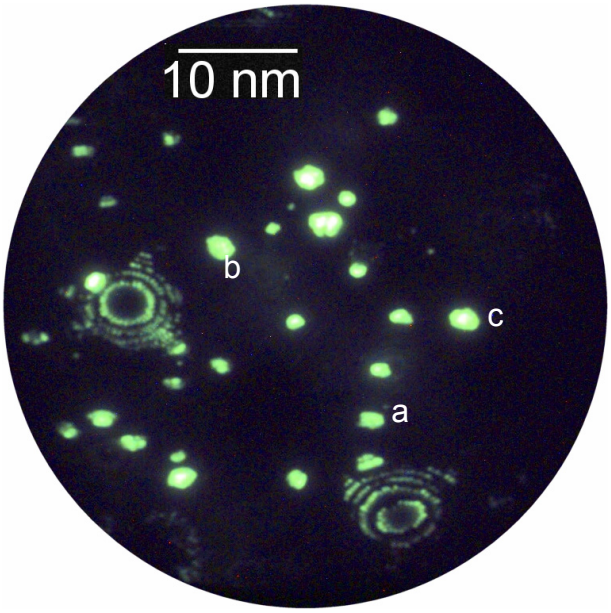

Abbildung 4- 50: FIM 30min@853K.

Charakterisiert man das Verhältnis von Abstand zu Durchmesser mit RDF, erhält man einen Wert von 1,4, geringer als beim vorhergehenden Zustand.

Nach einer Auslagerungszeit von 60 min sind die Ausscheidungen wiederum deutlich gewachsen.

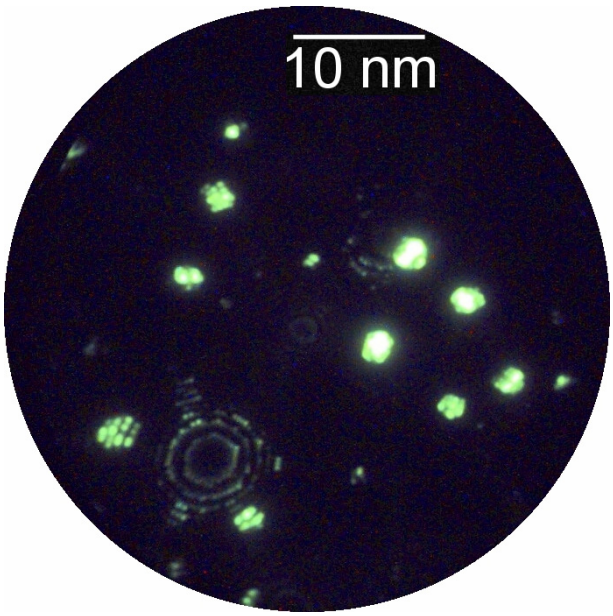

Abbildung 4- 51: FIM 60min@853K. Nur entlang bestimmter Richtungen sind noch Ausscheidungen zu beobachten.

Vergleicht man die FIM-Aufnahmen nach 30 min (Abb. 4-50) und nach 60min (Abb. 4-51) Auslagerung, wird deutlich, dass isolierte Ausscheidungen in der Matrix nach weiterer Auslagerung nicht mehr auftreten. Ein ähnliches Verhalten ist auch in der TAP-Rekonstruktion in Abb. 4-52 zu beobachten. Die 4 aufgereihten Ausscheidungen scheinen kleiner als die isolierten rechts und links außen.

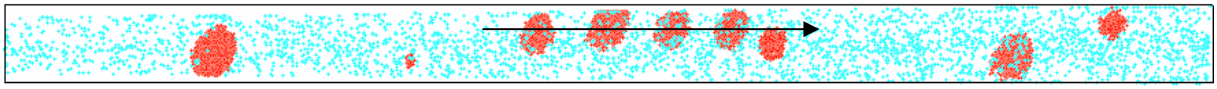

Abbildung 4- 52: TAP-Messung 60min@853K. Eine Anordnung der Ausscheidungen entlang der Messrichtung ist zu erkennen. Volumen 11,4x11,4x178 nm³

Mit Hilfe der RDF in Abb. 4-53 erhält man ein Verhältnis des Abstandes zum Durchmesser der Ausscheidungen von 1,26.

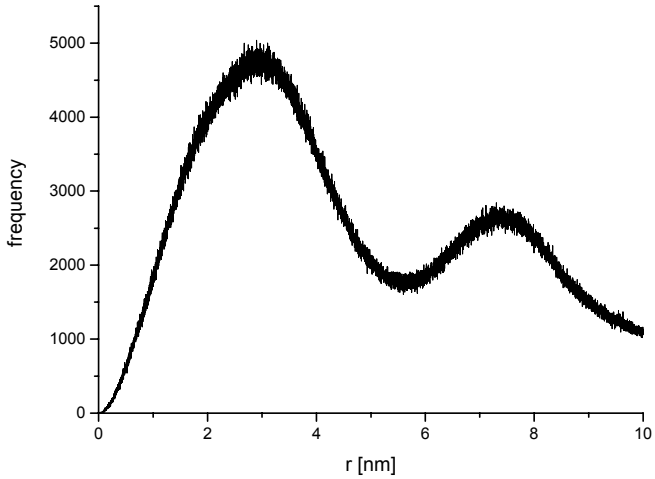

Abbildung 4- 53: pRDF(Co) der in Abb. 4-52 gezeigten Messung. Der erste Peak gibt den mittleren Durchmeeser wieder, der zweite den mittleren Abstand.

Der Radius ergibt sich zu 2,9 nm und der kleinste mittlere Abstand zu 7,3 nm. Damit hat sich das Verhältnis vom Abstand zum mittleren Durchmesser der Teilchen gegenüber dem 30min@853K-Zustand verringert, die Teilchen sind, gemessen an ihrer Größe, näher zusammengerückt.

Nach der Auslagerung 60min@853K haben sich Ausscheidungen gebildet, die zu 100% aus Co bestehen. Das Konzentrationsprofil in Abb. 4-54 durch zwei Grenzflächen einer Ausscheidung zur Matrix zeigt einen Anstieg der Co-Konzentration innerhalb eines nm auf 100%. Die Ausschmierung der 2. Flanke wird durch den lokalen Vergrößerungseffekt verursacht. Aus Konzentrationsprofilen kann man einen

Radius ermitteln, der sich zu 3,2 nm ergibt und damit in guter Übereinstimmung mit dem Wert aus der RDF liegt.

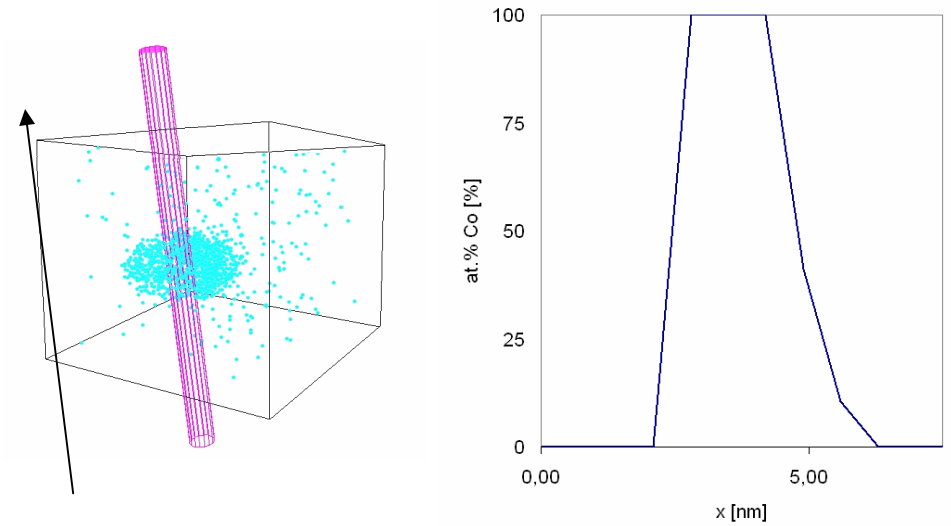

Abbildung 4- 54: Konzentrationsprofil durch eine Ausscheidungen innerhalb des gezeigten Zylinders. Die Co-Konzentration steigt innerhalb eines nm auf 100%. Konzentrationsprofil in Pfeilrichtung.

In der Übersicht über die Entwicklung der Clustergrößenverteilung in Abb. 4-55 ist überraschend, dass die Anzahl der kleineren Ausscheidungen beim Auslagerungsschritt von 30 min nach 60 min nicht geringer wird, sondern anwächst. Auch ist das Größenwachstum der Ausscheidungen sehr gering.

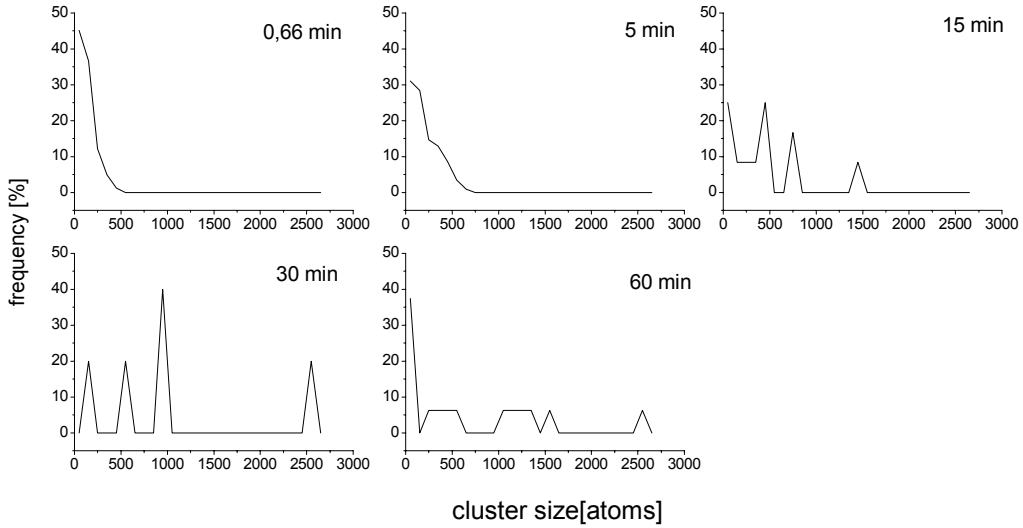

Abbildung 4- 55: Entwicklung der Clustergrößenverteilung bei 853K.

Allerdings kann es sich hier auch um einen Effekt der schlechten Statistik der TAP bei großen Ausscheidungen und geringen Ausscheidungsdichten handeln.
Eine Übersicht über die Ergebnisse bei 853K ist in den Abb. 4-56 gegeben. Der mittlere Radius der Ausscheidungen wächst im Verlauf der Auslagerung stetig, die Ausscheidungsdichte ist nicht repräsentativ.

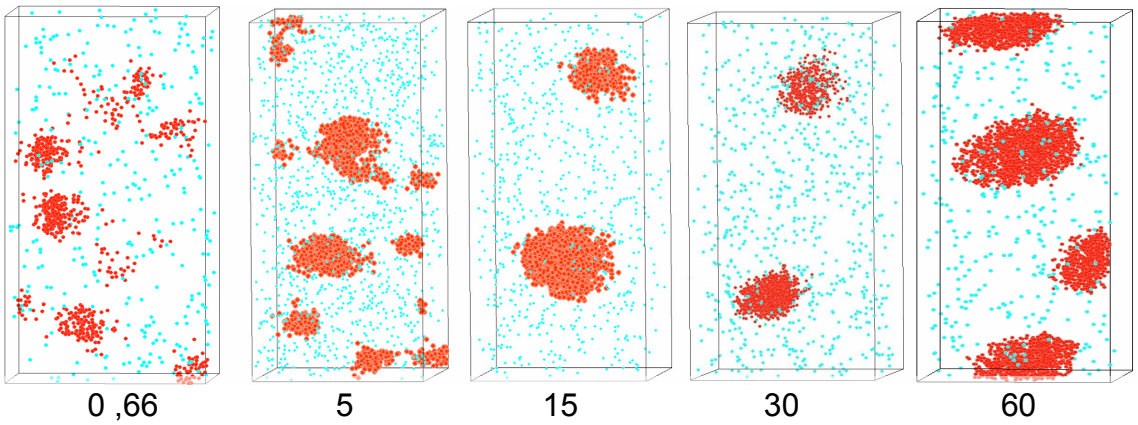

Abbildung 4- 56: Übersicht über den Verlauf der Entmischung bei 853K. Volumen je 10x10x20nm³.

5. Diskussion

5.1 Abschätzung des lokalen Vergrößerungseffektes in Falle von CuCo

Durch die große Differenz der Feldverdampfungsfeldstärken von Cu (3 V/nm²) und Co (3,7 V/nm²) entsteht der sog. Lokale Vergrößerungseffekt *(lme, local magnification effect*). Die notwendige Feldstärke zur Ablösung von Cu-Atomen von der Oberfläche der Spitze ist geringer als die von Co. Daher werden zunächst bevorzugt Cu-Atome abgetragen. Zurück bleiben die Co-Atome in einer Ausscheidung, so dass die Ausscheidung aus der Oberfläche der Probe hervorragt, wie in Abb. 5-1 illustriert.

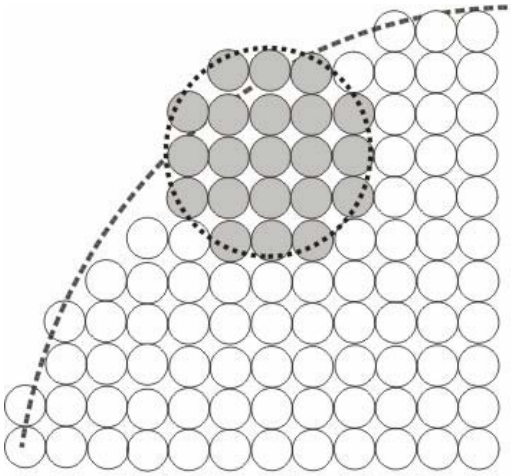

Abbildung 5- 1: Entstehung des lokalen Vergrößerungseffektes Im Falle CuCo. Die umgebende Matrix feldverdampft zuerst, zurück bleibt eine hervorstehende Ausscheidung, die hell abbildet.

Der lokale Krümmungsradius der Ausscheidung ist damit kleiner als der Krümmungsradius der gesamten Spitze, die Stärke des lokalen elektrischen Feldes steigt. Die Atome der Ausscheidung verdampfen erst, wenn die notwendige Feldverdampfungsfeldstärke erreicht ist.

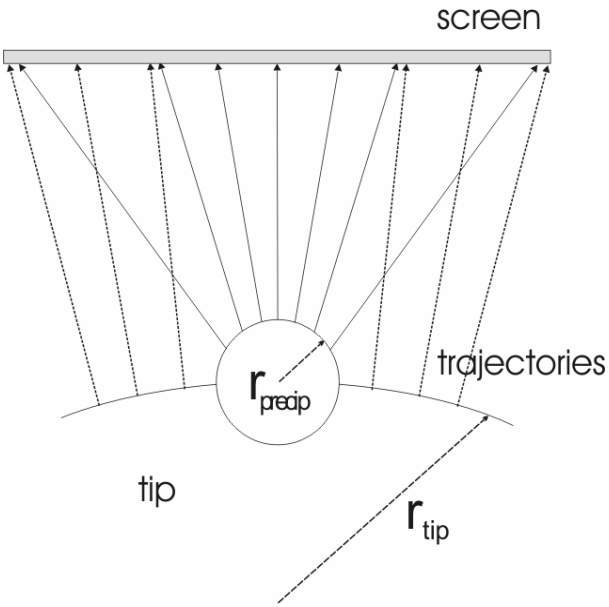

Abbildung 5- 2: Trajektorienüberlapp bei der Abbildung einer Ausscheidung. Die lokale Vergrößerung ist höher als bei der umgebenden Matrix.

Da aber der lokale Krümmungsradius r_{precip} durch die hervorstehende Ausscheidung kleiner ist, ist die Vergrößerung höher als bei der umliegenden Matrix, die Ausscheidung wird vergrößert abgebildet, wie in Abb. 5-2 illustriert. Zusätzlich bildet die hervorstehende Ausscheidung heller ab, da die Ionisationswahrscheinlichkeit für das Bildgas bei einer stärkeren Krümmung höher ist.

Weiterhin hat die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Ausprägung des lokalen Vergrößerungseffektes. Bei höheren Temperaturen sinkt die Feldverdampfungsfeldstärke der einzelnen Elemente, und zwar mit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit für die verschiedenen Elemente [Mil96]. Bei einer hohen Probentemperatur verdampft im Falle CuCo die umgebenden Cu-Matrix noch früher, die Co-Ausscheidungen stehen weiter hervor und bilden so hell ab, dass sie die umgebende Matrix vollständig überstrahlen. Daher wurden alle Untersuchungen der vorliegenden Arbeit bei T = 30K durchgeführt, um den lokalen Vergrößerungseffekt so gering wie möglich zu halten [Wag85].

Im Falle von CuCo kann dieser Effekt im FIM gut beobachtet werden.

Bereits bei einzelnen Atomen in Nähe eines Pols ist der lokale Vergrößerungseffekt gut zu beobachten. Im FIM-Bild in Abb. 5-3 erkennt man, dass einzelne, kleine Cluster oder Co-Atomen deutlich vergrößert und heller als die umgebende Matrix abgebildet werden.

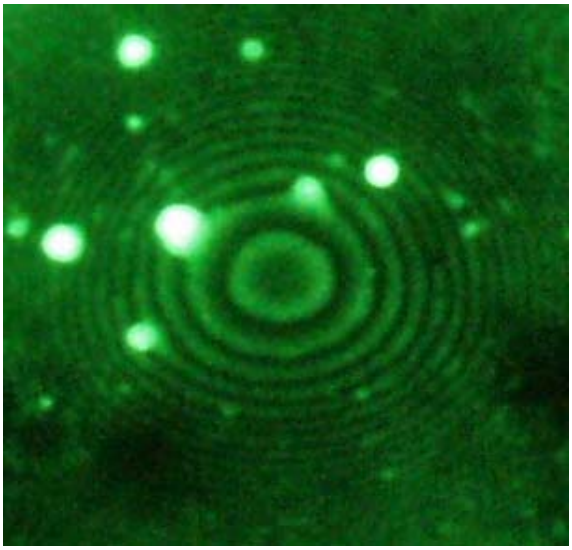

Abbildung 5- 3:Einzelne, hell abbildende Co-Atome und Co-Cluster in Nähe eines Pols.

Der lokale Vergrößerungseffekt lässt sich auch bei großen Ausscheidungen beobachten. In Abbildung 5-4 ist eine Co-Ausscheidung in der Nähe eines Pols gezeigt. Zwar ist die Ringstruktur des Pols durch die Ausscheidung hindurch fortgesetzt, aber um mehr als die Dicke einer Atomlage verzerrt abgebildet. Korrespondierende Atomlagen wurden mit farbigen Ringen markiert.

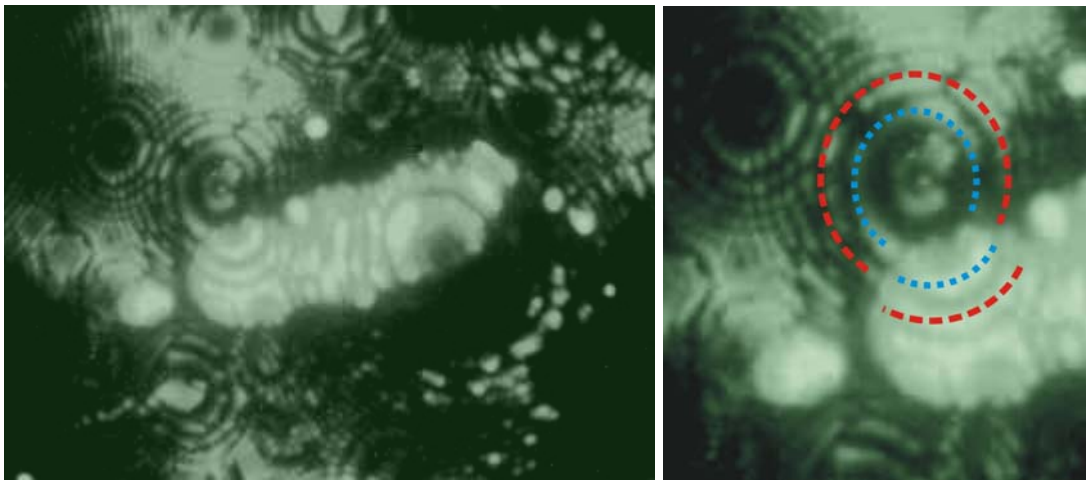

Abbildung 5- 4: Kobaltausscheidung nahe eines Pols. Die Ringstruktur ist durch die Ausscheidung hindurch fortgesetzt, aber verzerrt.

5.2 Zigarrenförmige Ausscheidungen

Bei den in FIM, TAP und FIIT zigarrenförmig erscheinenden Ausscheidungen handelt es sich um eine Aufreihung von Ausscheidungen entlang einer elastisch weichen <100>-Richtung, die einen energetisch günstigen Abstand eingenommen haben. Der Gewinn an elastischer WW-Energie ist nach Modellrechnungen von Miyazaki am ge-

ringsten, wenn das Verhältnis des Abstandes L von zwei Ausscheidungen normiert auf den mittleren Durchmesser einen Wert von 1,1 annimmt, wie bereits in der Theorie dargestellt (vergl. Kap. 2.1.6).

Bei einem Ausscheidungsradius von 1,1 nm sind zwei kugelförmige Ausscheidungen mit einem energetisch optimalen Verhältnis $d_{Miyazaki}=L/2r$ von 1,1 etwa 0,25 nm von einander entfernt. Dies entspricht dem Abstand zweier Atomlagen von Cu in <200>-Richtung.

Auf Grund des lokalen Vergrößerungseffektes aber können zwei Co-Ausscheidungen mit einem Abstand von nur einer Atomlage im FIM bzw. FIIT nicht voneinander getrennt aufgelöst werden, wie in der Skizze Abb. 5-5 dargestellt ist. Die skizzierte Situation entspricht der vorliegenden nach Auslagerung von 90min@763K (vergleiche hierzu Abb. 4-32 bzw. 4-30): 10 Atomlagen durchmessende Co-Teilchen, separiert durch eine Atomlage Cu, wie in der Seitenansicht in Abb. 5-5 unten schematisch gezeigt. Der Überlapp der Trajektorien der Bildgasatome, die an den Ausscheidungen ionisiert werden, führt zum in Abb. 5-5 oben dargestellten Bild.

Die reale Größe der Ausscheidungen ist dunkelgrau, die scheinbare Größe hellgrau dargestellt.

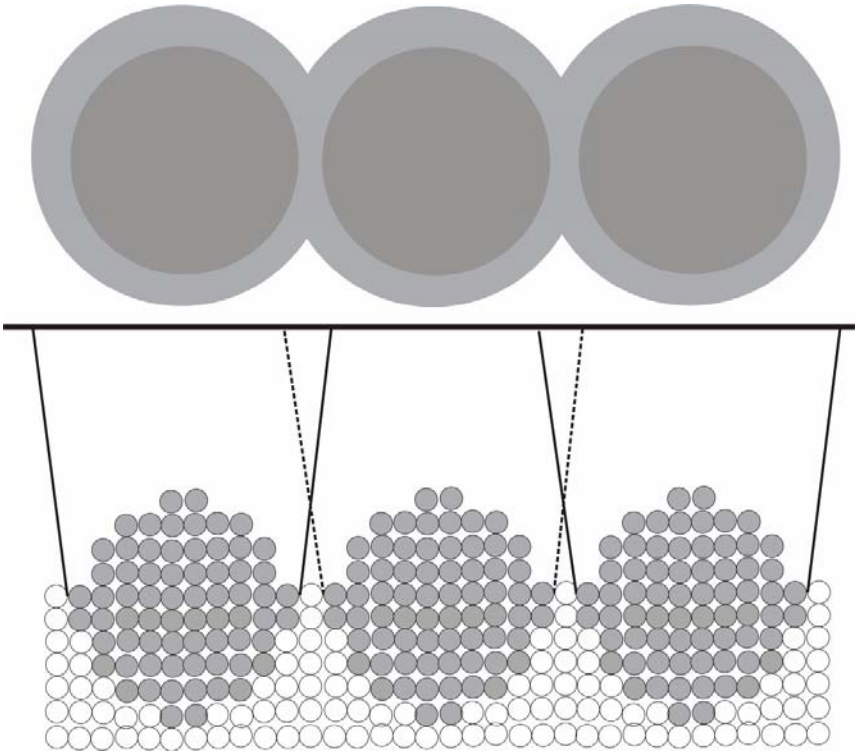

Abbildung 5- 5:Situation mit aufgereihten Ausscheidungen bei der Feldionenmikroskopie. Durch den lokalen Vergrößerungseffekt können die Ausscheidungen nicht getrennt aufgelöst werden.

Der Quotient $d_{Miyazaki}$ ist in diesem Fall genau 1,1. Bei einem Wachstum der Teilchen um die Dicke einer Atomlage Co wäre $d_{Miyazaki} < 1{,}1$ und damit energetisch ungünstiger. Solange man sich in diesem atomaren Dimensionen befindet, kann der Abstand zweier Teilchen nur in Schritten einer Atomlagendicke variieren.

Bei Messung mit der TAP kann dieser Effekt noch gravierender sein. Modellrechnungen von Vurpillot *et al.* [Vur00] zeigen, dass für den Fall von Co-Ausscheidungen in einer Cu-Matrix einen Abbildungsfehler von mehr als 1 nm auftreten kann. In diesen Simulationen wird eine TAP-Messung eines kugelförmigen Teilchens mit einem Radius $r \approx 5$nm in einer reinen Cu-Matrix simuliert. Einen entscheidenden Parameter für die Stärke des lokalen Vergrößerungseffektes stellt dabei das Verhältnis der Feldverdampfungsfeldstärken der beiden reinen Komponenten $\varepsilon_B = F_{Cu} / F_{Co} = 1{,}15$ da.

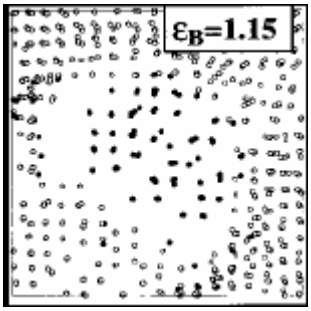

Abbildung 5- 6: Effekt des Trajektorienüberlapp bei der TAP-Messung. Offene Kreise stellen dabei die Matrixatome da, gefüllte Kreise die Ausscheidungsatome.

Das Resultat ist in Seitenansicht in Abb. 5-6 dargestellt. Der „Kern“ der Ausscheidung wird korrekt abgebildet, die Randatome der Ausscheidung werden dagegen durch den lokalen Vergrößerungseffekt z.T. um mehr als drei Atomlagen verschoben abgebildet (vergl. Abb. 5-2).

Die Auswirkungen des lokalen Vergrößerungeffektes in den vorliegenden Untersuchungen ist jedoch weniger gravierend, da die Größe der vorliegenden Ausscheidungen geringer ist als im simulierten Fall in Abb. 5-6, der lokale Vergrößerungeffekt ist weniger stark ausgeprägt. Zusätzlich wurden die Simulationen für Feldverdampfungsfeldstärken bei T = 77K durchgeführt, die Messungen der vorliegenden Arbeit wurden allerdings bei 30K-35K durchgeführt, so dass der Effekt zusätzlich geringer ist als in der Simulation.

Bei der Bestimmung der Cluster- bzw. Ausscheidungsgröße über die Anzahl der enthaltenen Atome fällt der Trajektorienüberlapp kaum ins Gewicht, da nicht die Konzentration, sondern ein charakteristischer Abstand der Co-Atome untereinander als Grundlage dient und auch fehlpositionierte Co-Atome den mittleren Abstand des Co in der Matrix unterschreiten.

Die Auswirkungen des Trajektorienüberlapp sind im Konzentrationsschnitt durch eine der zigarrenförmigen Ausscheidungen in Abb. 4-32 erkennbar. Die Konzentration in den Zentren ist korrekt wiedergegeben und zu den Rändern hin ausgeschmiert.

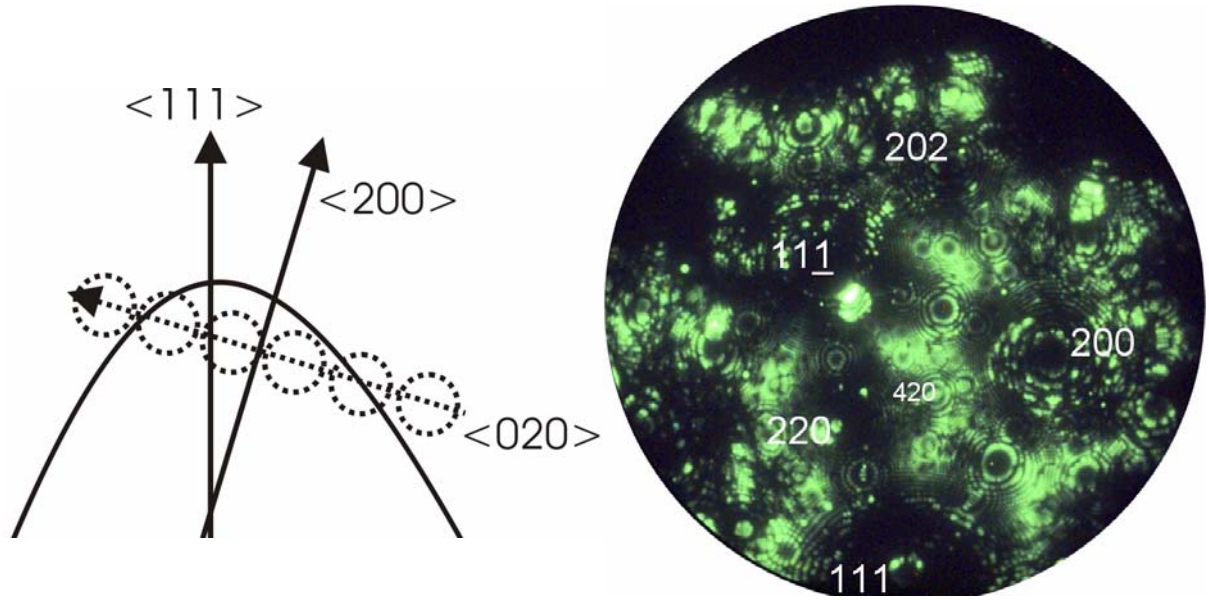

Abbildung 5- 7: Schematische Darstellung der Lage der Ausscheidungen und indiziertes FIM-Bild.

Unter günstigen Bedingungen, d.h. tiefe Temperatur, niedriger Spannung (somit hohe Vergrößerung), kleinem Krümmungsradius und günstiger Lage der Ausscheidungen in der Spitze kann man im Feldionenmikroskop die einzelnen, kugelförmigen Ausscheidungen beobachten, die im Folgenden anhand einer FIM-Bildserie qualitativ vorgestellt wird.

Die Lage der Ausscheidungen am Apex der Spitze sei in der Seitenansicht in Abbildung 5-7 schematisch skizziert.

Die folgenden 4 Abbildungen zeigen das „wandern“ der durch Feldverdampfung kontinuierlich abgetragenen Spitzenoberfläche durch die Ausscheidungskette.

Die Aufsicht zeigt dabei die Situation, wie sie sich im FIM darstellt: Dunkelgrün ist die reale Größe der Ausscheidungen, hellgrün ist die scheinbare Größe auf Grund des lokalen Vergrößerungseffektes. Die gezeigten FIM-Aufnahmen geben die skizzierte Situation wieder.

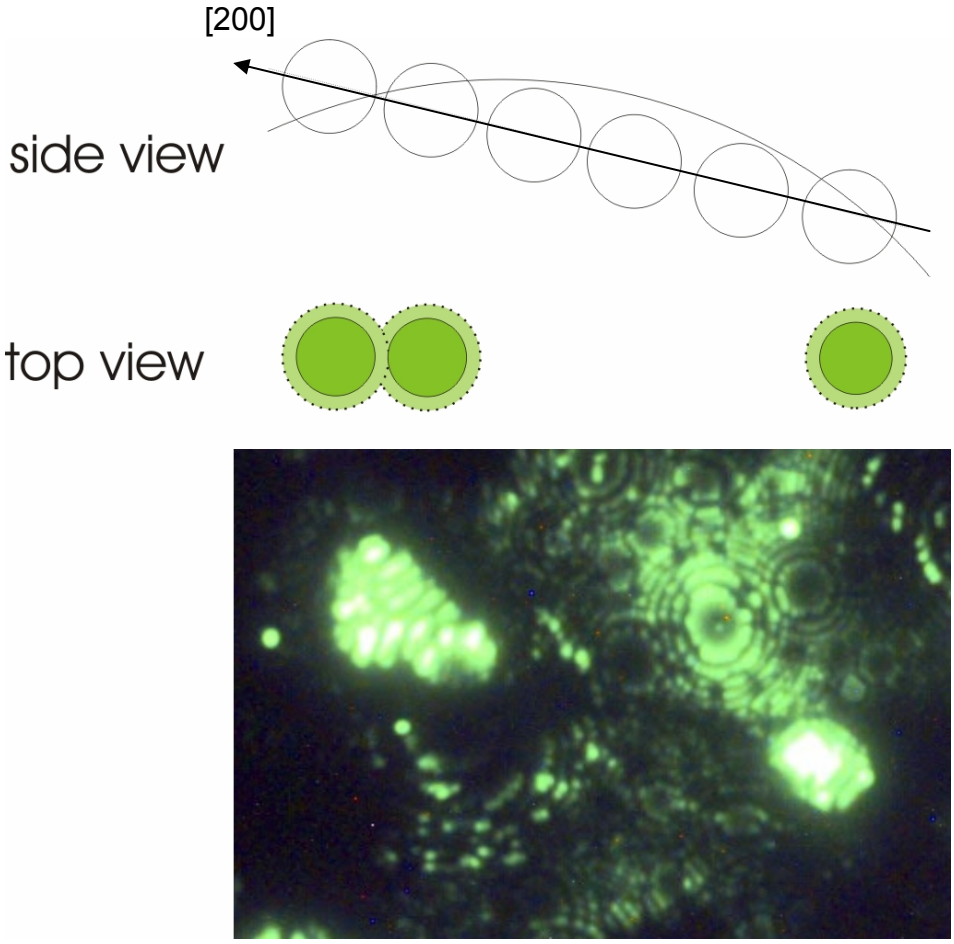

Abbildung 5- 8a: Rechts und links sind die Enden der Kette zu erkennen. Die Spitzenoberfläche, als Kugelkappe angedeuete, wandert durch Feldverdampfung nach unten.

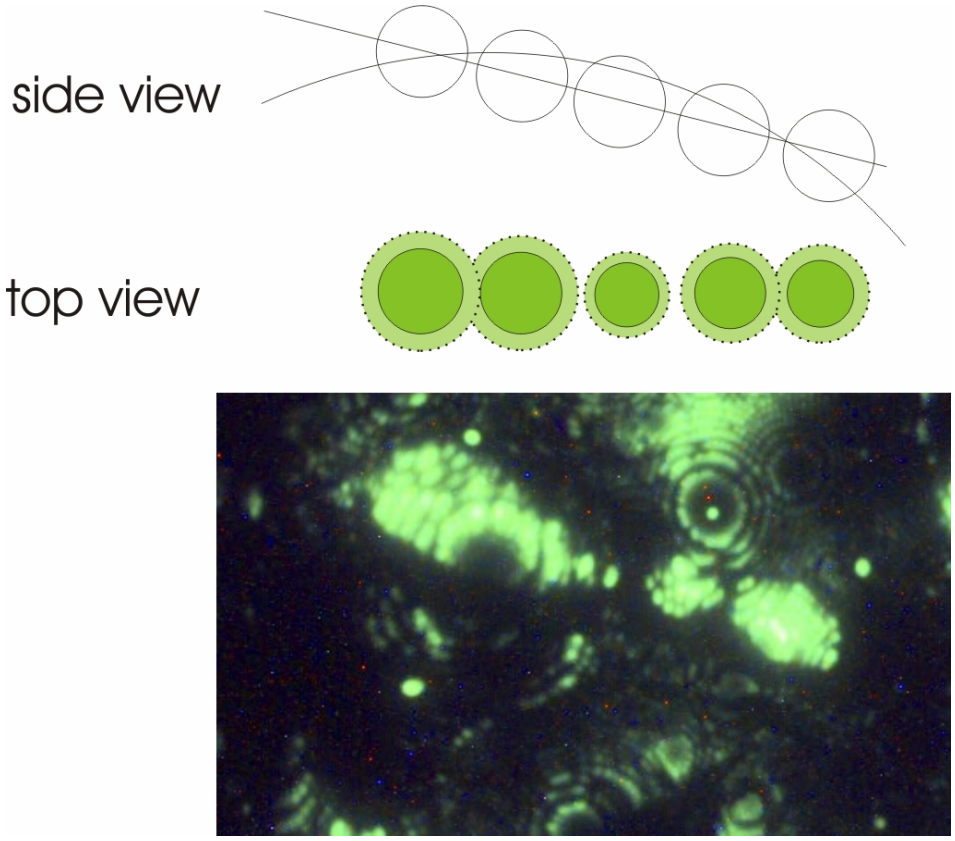

Abbildung 5-8b: In der Mitte ist eine Kugelkappe zu erkennen, die von den anderen Ausscheidungen getrennt aufgelöst werden kann.

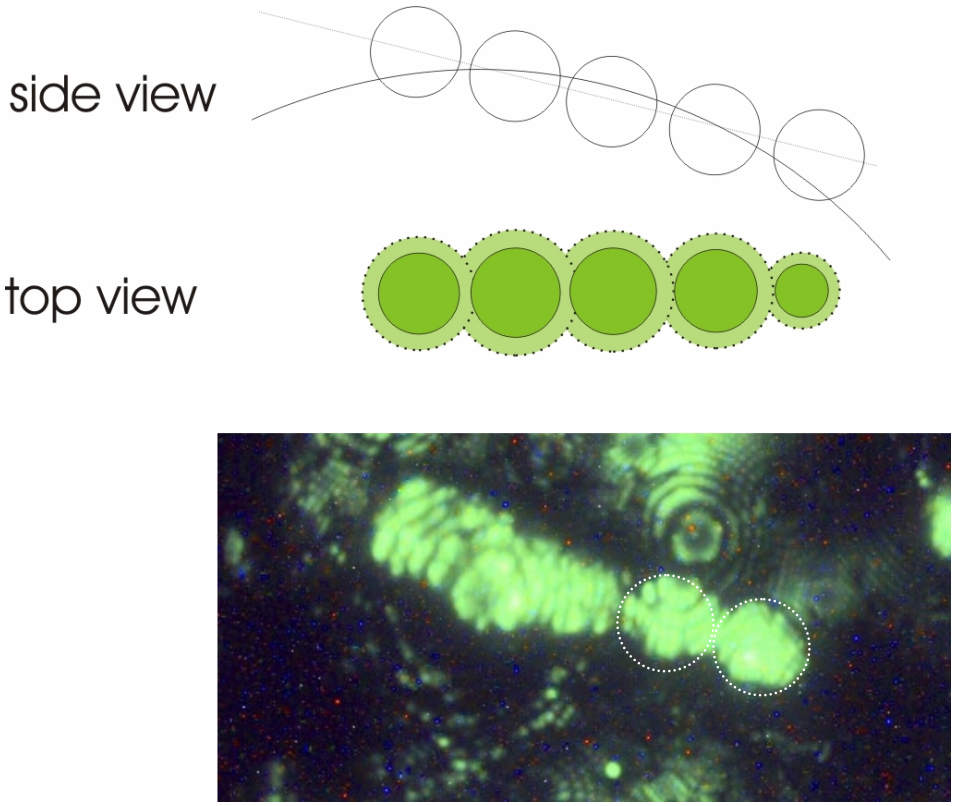

Abbildung 5-8c: Rechts erkennt man ansatzweise die Kugelform der einzelnen Ausscheidungen.

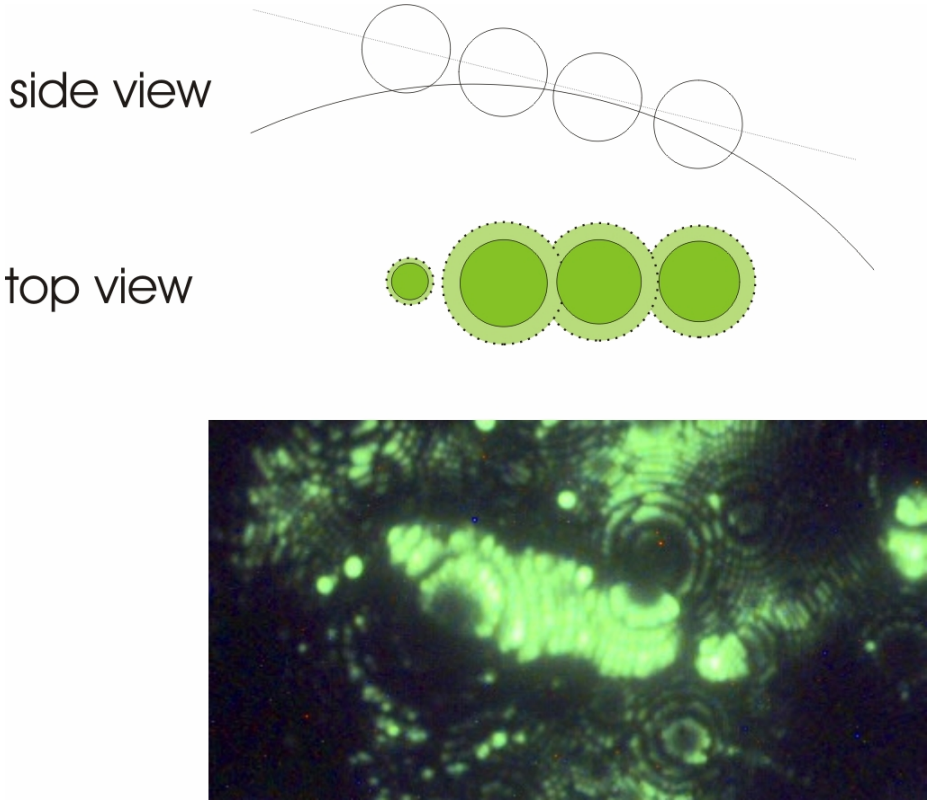

Abbildung 5-8d: Im FIM-Bild rechts ist der Rest einer Kugel zu erkennen (in der Skizze links)

Trifft die Annahme von getrennten, kugelförmigen Ausscheidungen zu, muß sich dieser Umstand auch in der Abstandsverteilung der Co-Atome untereinander niederschlagen. Quantifiziert man die TAP-Messung des 90min@763K ausgelagerten Zustandes mit Hilfe der pRDF in Abb. 5-9, erhält man nach Abzug einer Basislinie einen modulierten Verlauf der Abstandshäufigkeiten in einer der Zigarren: Das erste Maximum liefert den Radius der Zigarre, die übrigen Maxima in diesem Plott liefern den Mitte-Mitte-Abstand der aufgereihten Teilchen. Die Minima geben den Abstand der Lücken zwischen zwei Teilchen wieder, dieser Abstand ist identisch mit dem Mitte-Mitte-Abstand, wie in der Illustration in Abb. 5-9 rechts ersichtlich ist. Dabei ist die reale Größe der Ausscheidung dunkelgrün dargestellt, die auf Grund des lokalen Vergrößerungseffektes im TAP gemessene Größe ist hellgrün. Wertet man das Verhältnis von Abstand zu Radius aus, erhält man einen Wert $d_{Miyazaki}$ = 1.096 ±0,14, der im Rahmen der Messgenauigkeit den Wert von Miyazaki bestätigt.

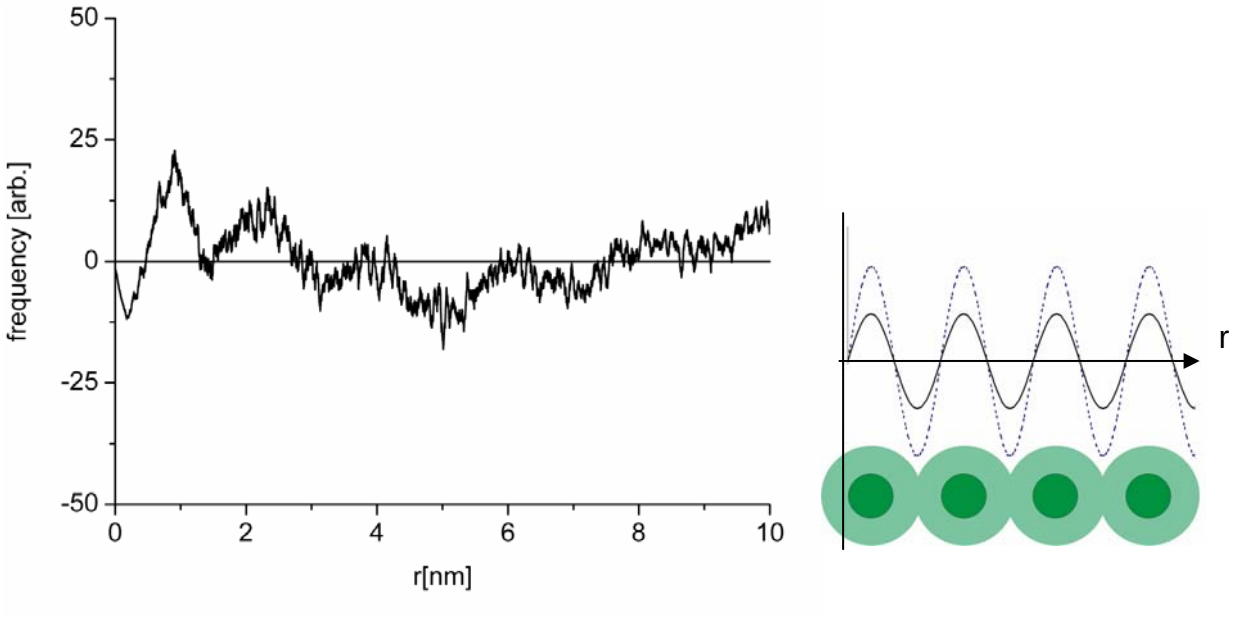

Abbildung 5- 9: Links partielle RDF des Co in einer 90min@763K-Messung nach Abzug der Basislinie. Eine Modulation der auftretenden Abstände gibt den Durchmesser und Abstand der Teilchen wieder. Rechts Illustration zur Entstehung der Modulationen in der Abstandsverteilung. Gestrichelt der ideale Verlauf, durchgezogen der reale Verlauf.

Um einen charakteristischen Wert für den Abstand der Ausscheidungsketten untereinander zu ermitteln, wurde eine etwa 2 nm breites Volumen senkrecht zu den Ausscheidungsketten herausgeschnitten, wie in Abb. 5-10 rechts dargestellt und mit der RDF ausgewertet.

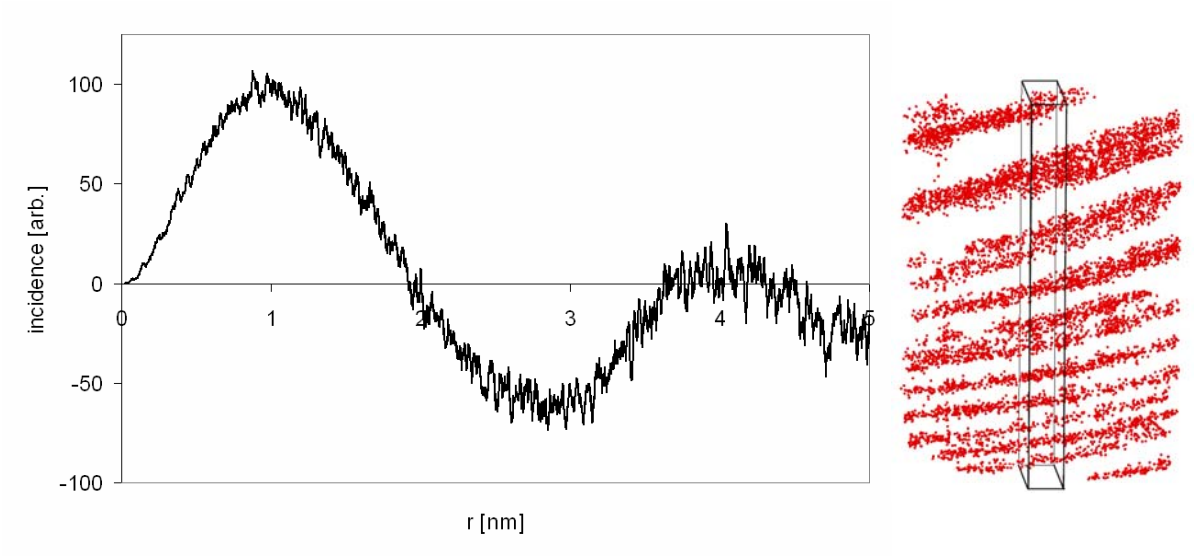

Abbildung 5- 10: RDF eines Schnittes senkrecht zu den Ausscheidungsarrays (2x140x172nm³), wie rechts dargestellt. Der Abstand der Zigarren kann mit 4 nm angegeben werden.

Man erhält den in Abb. 5-10 gezeigten Verlauf, der Abstand Mitte-Mitte der Ketten ist relativ genau mit 4nm wiedergegeben, der Radius mit 1 nm.

Nach Yamauchi sinkt die repulsive WW in <110> und <111>-Richtungen in diesem Fall innerhalb von 4 nm auf Null, die Ausscheidungsketten wären in diese Richtungen elastisch WW-frei. Damit steht der gemessene Wert in guter Übereinstimmung mit der Theorie (vergl. 2.1.5).

Eine weitere Konsequenz aus den Modellrechnungen von Miyazaki ist ein möglicher Gewinn an elastischer WW-Energie für schrumpfende Teilchendurchmesser, der letztlich zur Ausbildung der Aufreihungen von Ausscheidungen führt: Für ein Verhältnis $R \neq 0$ der Radien zweier Ausscheidungen befinden sich diese zwei Ausscheidungen nicht im energetisch günstigsten Verhältnis $d_{Miyazaki} = 1{,}1$. Zum Zeitpunkt der Kettenbildung ist die Matrix praktisch bis auf die Randlöslichkeit an Co verarmt (siehe auch Abb. 5-20). Die größere der beiden betrachteten Ausscheidungen kann daher nicht wachsen, ohne die benachbarte Ausscheidung aufzuzehren. Damit aber würde das Radienverhältnis R energetisch ungünstiger, wie in Abb. 2-9 dargestellt. Durch ein Wachstum der kleineren auf Kosten der größeren Ausscheidung dagegen verringert sich R und die Energie des Systems sinkt.

Aus diesem Grund tritt das beobachtete Phänomen des *reverse coarsening* auf, bei dem vor dem verarmen der Matrix gebildete, größere Ausscheidungen wieder verkleinern, um eine für das Gesamtsystem energetisch günstigere Konfiguration einzunehmen (vergl. 2.1.6).
Dieses Phänomen wurde mit Hilfe von CS an der Auslagerungsserie bei 763K beobachtet, wie in Abb. 4-37 dargestellt wurde. Bei dem Verlauf der Clustergrößenverteilung ist zu erkennen, dass vor und nach dem 90min-Zustand Ausscheidungen mit mehr als 100 Atomen auftreten, nicht aber beim 90min-Zustand.

Wagner [Wag89] untersuchte verschiedenen Konzentrationen von Co in Cu, unter anderem Cu2at.%Co mit SANS. Diese Legierung zeigten bei Auslagerungen von 2min@833K für Cu2at.%Co, 10-45min@783K für Cu0,8At.% und 2-3,5h@783K für Cu0,5at.%Co ein „anormales“ Verhalten. Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit kann man vermuten, dass bei den genannten Zuständen ebenfalls Aufreihungen von Ausscheidungen vorlagen, skaliert man die Auslagerungszeiten von Wagner mit $\sqrt{6Dt}$, so liegt seine Messung von 2min@833K in der gleichen Größenordnung wie bei 90min@763K und 460min@703K.
Wagner schloss aus seinen Ergebnissen auf eine attraktive WW zwischen den Co-Atomen, die langreichweitige Konzentrationsschwankungen verursachen. Wagner nahm für die entstehende Form verzweigte Strukturen fraktaler Anhäufungen von Co-Atomen an, mit denen die resultierenden Streukurven zu verstehen sind.
Die Streukurven von Wagner [Wag89] sind allerdings auch zu verstehen, wenn man von zylinderförmigen Teilchen ausgeht. Im Falle von streuenden Zylindern der Länge 2H, dem Radius R_0, dem Querschnitt F_0, der Ausscheidungsdichte N_v und der Streulängendichtedifferenz des Zylinders zur Matrix $\Delta\rho$ erhält man für den makroskopischen Streuquerschnitt in Abhängigkeit vom Streuvektor q unter der Bedingung $R_0 << 2H$ den Ausdruck

$$\left.\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right|_{Zylinder} = N_V \frac{2\pi\, HF_0^{\,2}\Delta\rho^2}{q}\exp\left[-\frac{1}{4}q^2R_0^2\right].$$

Für wachsende Auslagerungszeiten können die Streuergebnisse unter Annahme von kugelförmigen Teilchen verstanden werden. Der makroskopische Streuquerschnitt ergibt sich dann in der Guinier-Näherung als:

$$\left.\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right|_{Kugel} = N_V \frac{16}{9}\pi^2 R_0^6 \Delta\rho^2 \exp\left[-\frac{q^2 R_0^2}{5}\right].$$

Abb. 5-11 zeigt die Ergebnisse von Wagner [Wag89], aufgetragen mit den Beiden genannten Funktionen für kugelförmige und zylinderförmige Teilchen.

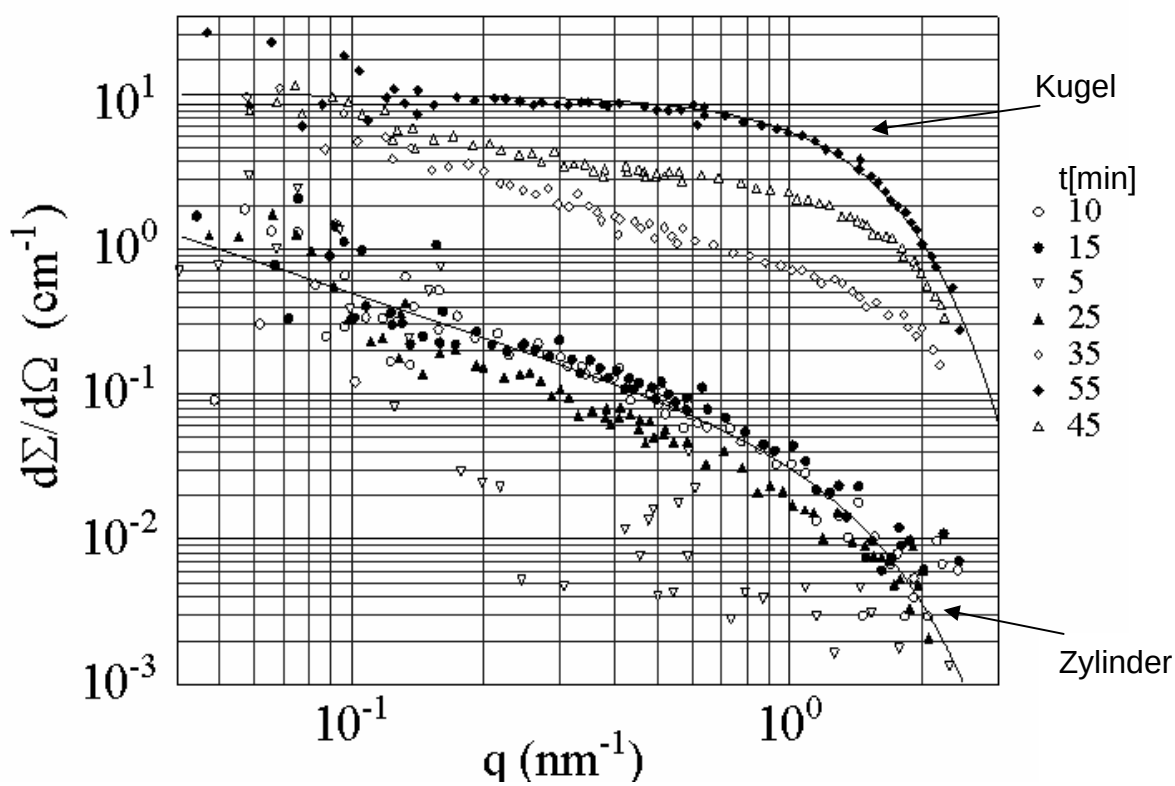

Abbildung 5- 11: SANS-Ergebnisse von Wagner für verschiedenen Auslagerungszeiten bei 783K. Die durchgezogenen Linie sind die Näherungen für kugelförmige und zylinderförmige Teilchen.

Für 10-25 min zeigen die SANS-Kurven gute Übereinstimmung mit dem Streuverhalten von Zylindern. Es scheinen daher zylinderförmige Teilchen vorzuliegen, deren Radius und Länge sich von 10 bis 25 min kaum ändert. Oberhalb von 25 min setzt eine starke Vergröberung ein, bei 35 min scheinen sowohl kugelförmige als auch zylinderförmige Teilchen vorzuliegen, die SANS-Kurve zeigt eine Mischform aus beiden Näherungen. Oberhalb 35 min ist ein starkes Wachstum der kugelförmigen Teilchen zu beobachten, bei 55 min zeigt die Messkurve exakte Übereinstimmung mit der Gunier-Näherung für kugelförmige Teilchen.

5.3 Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit klassischen Vorhersagen

Auf Grundlage der Betrachtungen der Beiträge an freier Energie lässt sich der kritische Keimradius r* gemäß Gl. 2.2 berechnen. Abhängig von der Temperatur, ergibt er sich zu 0,11 nm, 0,16 nm und 0,18 nm für 703K, 763K und 853K.

Diese theoretischen Werte sind allein deswegen unrealistisch, weil der „kritische Keim“ bei 703 K weniger als ein Atom enthielte.

In Abb. 5-12 ist eine differentielle Verteilung der Clustergrößen für Zeiten von 15-230 min bei 703K dargestellt. Dabei wird von der Clustergrößenverteilung einer Messung die Verteilung einer statistischen Anordnung von Atomen abgezogen. (Vergl. Abb. 4-3 oder 4-6). Man erhält auf diese Weise die Abweichung in der Clustergrößenverteilung vom homogenen Zustand. In Abb. 5-12 sieht man, dass die kleinste Clustergröße, die sich stabilisiert und deren Anzahl zunimmt, bei 7 Atomen liegt. Berücksichtigt man die Detektionswahrscheinlichkeit der TAP von 50%, erhält man eine Keimgröße von 14 Atomen.

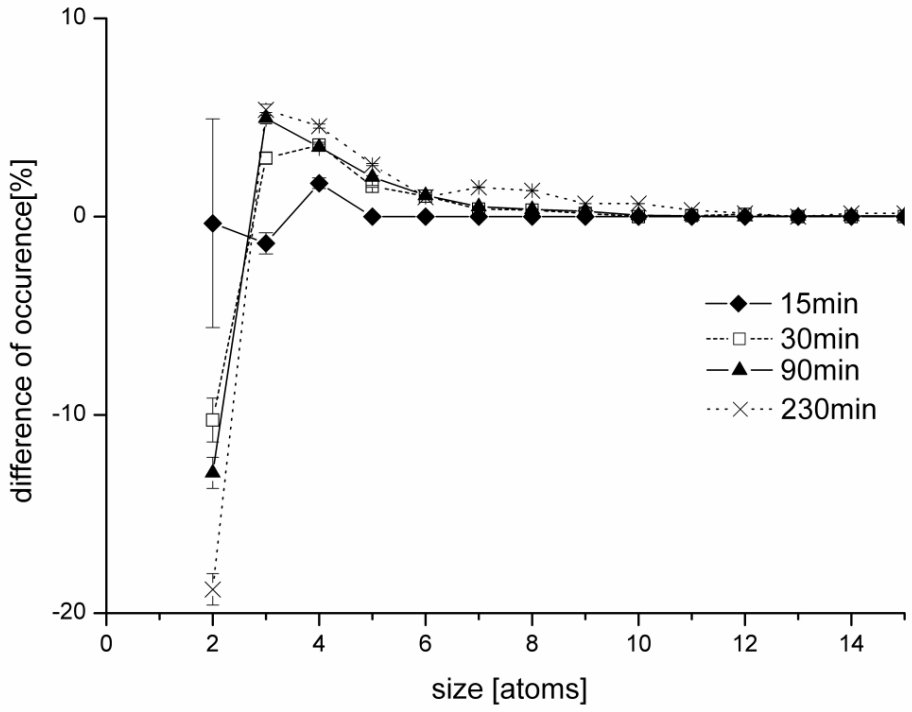

Abbildung 5-12: Auftretende differentielle Clustergrößenverteilung bei kurzen Auslagerungszeit für 703K. Suchradius für CS 0,5 nm.

Ein „Keim“ mit 14 Atome entspricht einem Radius von 0,3 nm und liegt damit zwar in der gleichen Größenordnung wie der Wert aus der KB&W-Theorie, ist aber dennoch dreimal so groß.

Wagner fand mit SANS für den kleinsten auftretenden Radius einen Wert 0,48 nm für Cu2at.%Co bei 783K respektive 0,46 nm bei 833K mit etwa 35 Atomen [Wag86]. Dieser Wert liegt höher aber in der gleichen Größenordnung wie der in der vorliegenden Arbeit ermittelte Wert. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich darin begründet, dass man beim einfachen Berechnen eines Ausscheidungsradius aus einer Atoman-

zahl von einem aus 100% Co bestehenden Teilchen ausgeht. Dies ist aber allem Anschein nach nicht der Fall: Betrachtet man die Statistik über Co als direkter Nachbar von Co bei der 30min@703K-Messung in Abb. 4-5, sieht man, das der maximale Anteil von Co als Nachbar von Co in Clustern, die mit CS identifiziert wurden (Suchradius 0,7nm, Cluster größer 10 Atome), bei 12 % liegt. Mit Hilfe von CS kann man eine mittelere Ausdehnung der Cluster berechnen, die dabei berücksichtigten Cluster haben eine Größe von 15±3 Atomen mit einer Audehnung von 0,73± 0,37 nm. Es handelt sich also nicht um vollständig aus Co bestehende Anhäufungen von Co, sondern um eine Anreicherung auf einer nm-Skala. Die Werte für die Ausdehnung der Cluster stimmen innerhalb der Messgenauigkeit mit denen von Wagner überein, sind aber dennoch um ein Vielfaches höher als von der klassischen KB&W-Theorie vorhergesagt.

Eine weitere mögliche Ursache für die große Abweichung der Vorhersagen der klassischen KB&W-Theorie ist, dass die eingehenden Literaturwerte für Grenzflächenenergie und Randlöslichkeit nur sehr ungenau bekannt sind. Nimmt man beispielsweise für die Löslichkeit von Co in Cu den Wert von c^e_{Co}=0,065at.% [Cer93], erhält man für den kritischen Keim eine Größe von 0,5 Atomen, einen unrealistischen Wert. Mit experimentell ermittelten Werten für Konzentration von c_0=1,7at.% und c^e_{Co}=0,43at.% (vergl. Tab. 5-7) erhält man bei 703K für den kritischen Keime einen Wert von 18 Atomen, der mit dem Messergebnis gut übereinstimmt.

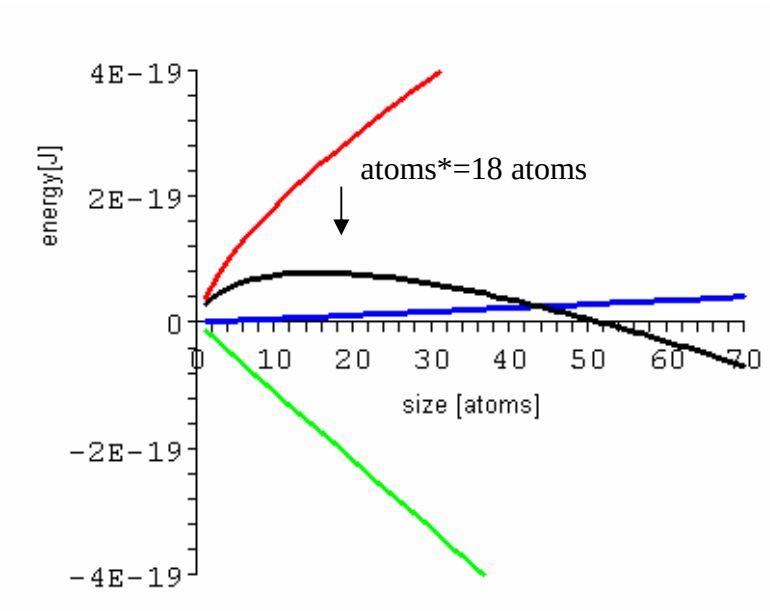

Abbildung 5- 13: Energiebeiträge bei der Keimbildung bei Annahmen experimentell ermittelter Werte für Löslichkeit und Einwaage. Summe aus Oberflächen- und Verzerrungsenergie ist rot, chemische Energie grün und Verzerrungsenergie blau dargestellt, resutierende schwarz.

Abb. 5-13 zeigt die Energiebeiträge bei der Keimbildung unter Annahme der experimentellen Werte gegen die Ausscheidungsgröße in Atomen aufgetragen.
Bei einer exakten Behandlung dieses Problems muss berücksichtigt werden, dass nicht von 100%-Co-Keimen mit scharfen Grenzfläche ausgegangen werden kann, wie oben dargestellt. Auf Grundlage der Messergebnisse muss vielmehr von Agglomeraten von Co-Atomen ohne scharfe Grenzfläche ausgegangen werden, so dass sich die chemische Energie, Grenzflächen – und Verzerrungsenergie ändern.

5.4 Übersicht und Vergleich der Messdaten

Für die vorliegenden Messungen wurden Radius r und Teilchenzahldichte N_v jeweils mit CS, RDF und soweit möglich mit FIIT bestimmt. In Abb. 5-14 sind die Radien aller Messreihen in der Übersicht dargestellt. Die Radien aller Serien zeigen eine Zunahme mit der Zeit.

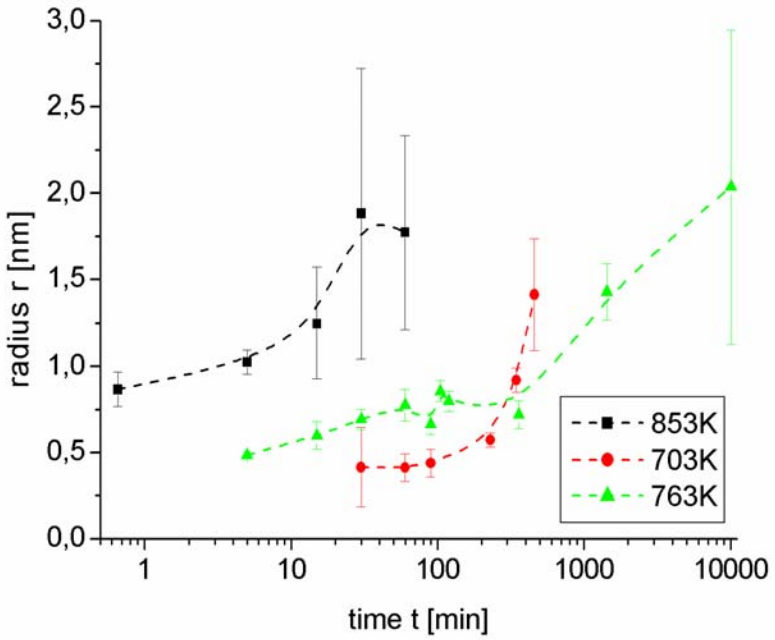

Abbildung 5- 14: Verlauf der Radien bei den Auslagerungsserien, bestimmt mit CS.

Für die Radien der Messreihe in Tab. 5-1 bei 703K stimmen die Werte für kleine Auslagerungszeiten sehr gut überein, für größere Auslagerungszeiten werden mit CS größere Radien als mit der RDF detektiert.

Tabelle 5- 1: Radien bei 703K

Zeit [min]	r_{CS}[nm]	Fehler	r_{RDF}[nm]	Fehler
30	0,41	0,23		
60	0,41	0,08	0,50	0,03
90	0,44	0,08	0,54	0,03
230	0,57	0,04	0,58	0,03
345	0,92	0,07	0,68	0,03

Ursachen dafür ist vermutlich, dass dicht benachbarte Ausscheidungen von CS als zusammenhängend detektiert werden und somit die mittlere Teilchengröße steigt.
Das Ausscheidungswachstum verläuft maximal proportional zu $t^{1/4}$, nicht mit $t^{1/2}$ wie in der Wachstumsphase der klassischen KB. Entweder das System befindet sich noch nicht in der Wachstumsphase oder das Ausscheidungswachstum ist gehemmt.

Bei der Messreihe bei 763K stimmen ebenfalls für kleine Zeiten die Werte gut überein. Im Gegensatz zur vorherigen Messreihe werden hier jedoch die Radien für große Zeiten mit CS kleiner detektiert. Nichtsdestoweniger zeigen die Radien mit unterschiedlichen Auswerteverfahren den gleichen Verlauf. Zusätzlich wurden hier Radien mit Hilfe von Helligkeitslinienprofilen aus der FIIT ermittelt. Diese zeigen zwar den gleichen Verlauf, sind aber um einen Faktor 2,5±0,21 größer ermittelt.

Tabelle 5- 2: Radien bei 763K

Zeit [min]	r_{CS} [nm]	Fehler	r_{RDF}[nm]	Fehler	r_{FIIT}[nm]	Fehler
5	0,49	0,02				
15	0,60	0,08				
30	0,69	0,06	0,79	0,04		
60	0,77	0,09	0,79	0,04		
90	0,66	0,06	0,47	0,02	1,50	0,15
105	0,86	0,06	0,68	0,03	2,10	0,21
120	0,80	0,06	0,94	0,05	2,20	0,22
360	0,72	0,08	1,15	0,06		
1440	1,43	0,16		0,00		
10080	2,04	0,91				

Die Ursache dafür liegt im lokalen Vergrößerungseffekt begründet, wie in 5.1 diskutiert. Gut zu erkennen ist das Absinken des mittleren Radius auf Grund des *reverse coarsening* bei 90 min.

Der Radius verhält sich für Auslagerungszeiten von 120 bis 1440 min wie $r \propto t^{1/4}$, ein Fit liefert einen Wert von $t^{0,26\pm0,08}$ und stimmt somit nicht mit der klassischen KB&W-Theorie überein, sondern verläuft langsamer.

Wagner [Wag90] fand für große Zeiten von mehr als 10 Stunden bei 783K mit SANS für den Radius ein $t^{1/3}$-Verhalten, die untersuchten Auslagerungszeiten sind offenbar noch zu kurz.

Tabelle 5- 3: Radien bei 853K

Zeit [min]	r_{CS} [nm]	Fehler	r_{RDF} [nm]	Fehler
0,66	0,87	0,10	0,94	0,05
5	1,02	0,07	0,94	0,05
15	1,25	0,32	1,51	0,08
30	1,88	0,84	1,73	0,09
60	1,77	0,56	2,16	0,11

Die Radien der 853K-Serie stimmen, im Gegensatz zu den beiden vorherigen, zu jeder Zeit innerhalb der Fehlergrenzen überein. Ursache dafür ist, dass der mittlere Radius bei dieser Auslagerungstemperatur zu allen Zeiten deutlich größer ist als bei den vorhergehenden, der Fehler bei der Ermittlung der Radien aber in der gleichen Größenordnung bleibt wie bei den niedrigen Temperaturen. Ein Fit für den Verlauf des Radius für 5…60min liefert einen Wert von etwa $t^{1/3}$. Nach klassischer KB&W-Theorie ist dies charakteristisch für Vergröberung.

Für alle Auslagerungszeiten gilt: Im Mittel ist der mit der RDF ermittelte Ausscheidungsradius um einen Faktor 1,39±0,24 höher als der mit CS ermittelte. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt dieser Wert mit dem Gyrationsradius aus der Röntgen- und Neutronenstreuung überein, der für kugelförmige mit $(5/3)^{½}$ (bzw. ≈1,29) angegeben wird [Anc93]. Dies ist sinnvoll, da es sich bei dem mit CS ermittelten Radius um den berechneten Radius eines als kugelförmig angenommenen Teilchens mit der durch CS gemessenen Anzahl Atomen handelt.
Alle mit Hilfe des Algorithmus für die Berechnung der RDF ermittelten Radien wurden mit diesen Faktor skaliert, um einen sinnvollen Vergleich zu ermöglichen. Abb. 5-15 zeigt im Vergleich die ermittelten Radien bei 853K, ermittelt mit CS und RDF.

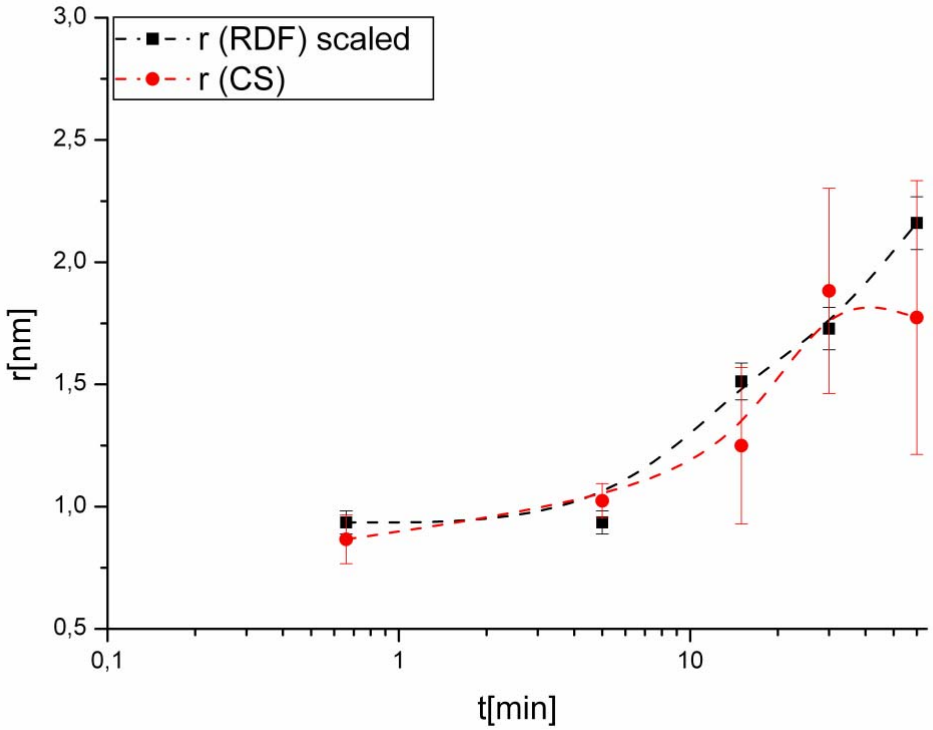

Abbildung 5- 15: Vergleich der Radienverläufe mit CS und RDF bei 853K.

Die mit unterschiedlichen Auswertemethoden ermittelten Ausscheidungsdichten sind in Abb. 5-16 dargestellt. Die Ermittelung der Anzahldichten mit der RDF erfolgte über den mittleren Abstand L zweier Teilchen gemäß der Relation $N_V = \left[\frac{4\pi}{3}\left(\frac{L}{2}\right)^3\right]^{-1}$ **(5.1)**.

Nachteilig bei dieser Ermittlung der Ausscheidungsdichte ist, dass kleine Abstände zwischen zwei Teilchen damit stark überbewertet werden, insbesondere bei periodischer Anordnung von Ausscheidungen. Um hier eine korrekte Ausscheidungsdicht zu erhalten, müssten die folgenden Abstände zwischen zwei Teilchen auch ausgewertet werden. Dies ist allerdings aus TAP-Daten mit Teilchen einer breiten Größenverteilung nicht realisierbar, da bereits der zweite Peak der RDF, der den Abstand zum übernächsten Teilchen liefert, auf Grund der Messgenauigkeit der TAP stark ausgeschmiert ist.

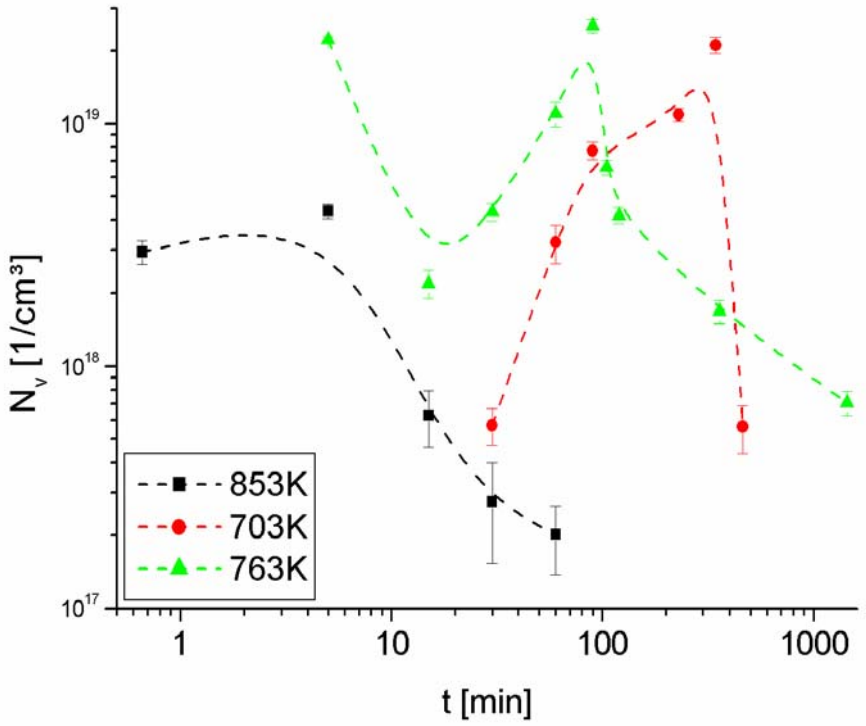

Abbildung 5- 16: Verlauf der Ausscheidungsdichten bei den Auslagerungsserien, bestimmt mit CS.

Daher sind die im Folgenden gezeigten Ausscheidungsdichten mit RDF durchgängig höher als die mit CS ermittelten. Dennoch geben alle Werte den gleichen Verlauf der Ausscheidungsdichten wieder.

Bei der Ausscheidungsdichte der Auslagerungen bei 703K beobachtet man einen kontinuierlichen Anstieg der Ausscheidungsdichte. Im Rahmen der klassischen KB&W-Theorie befände sich das System noch in der Keimbildungsphase.

Tabelle 5- 4: Ausscheidungsdichten bei 703K

Zeit [min]	Nv_{CS}	Fehler	Nv_{RDF}	Fehler
0,66	2,95E+18	3,24E+17	1,53E+19	7,64E+17
5,00	4,36E+18	3,01E+17	1,84E+19	9,20E+17
15,00	6,28E+17	1,62E+17	4,91E+18	2,45E+17
30,00	2,77E+17	1,24E+17	6,35E+18	3,18E+17
60,00	2,02E+17	6,38E+16	4,71E+18	2,36E+17

Gleichzeitig aber steigt der mittlere Teilchenradius (Tab. 5-1) an, es ist also zu erkennen, dass Keimbildung und Wachstum parallel stattfinden. Das Wachstum des Radius verhält sich noch wie $t^{1/4}$, ist damit nicht in einer klassischen Wachstumsphase mit $t^{1/2}$.

Tabelle 5- 5: Ausscheidungsdichten bei 763K

Zeit [min]	Nv_{CS}	Fehler	Nv_{RDF}	Fehler	Nv_{FIIT}	Fehler
5,00	2,22E+19	7,45E+17				
15,00	2,19E+18	2,88E+17				
30,00	4,32E+18	3,55E+17	9,79E+18	9,79E+17		
60,00	1,10E+19	1,32E+18	3,22E+19	3,22E+18		
90,00	2,54E+19	1,60E+18	1,38E+20	1,38E+19	2,10E+19	2,10E+18
105,00	6,59E+18	4,87E+17	1,21E+19	1,21E+18	1,84E+19	1,84E+18
120,00	4,18E+18	3,12E+17	1,15E+19	1,15E+18	3,77E+19	3,77E+18
360,00	1,68E+18	1,80E+17	1,36E+19	1,36E+18		
1440,00	7,07E+17	8,00E+16	1,30E+19	1,30E+18		

Bei der Auslagerungsserie bei 763K ist die Ausscheidungsdichte über die gesamte Messreihe ungefähr konstant, abgesehen vom starken Anstieg zwischen 60 und 105 min, bedingt durch das *reverse coarsening*, das sich auch durch eine leichte Abnahme des mittleren Radius in Abb. 5-14 zeigt. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit dem inversen Größenwachstum nach den Modellrechnungen von Miyazaki. Der Anstieg der Ausscheidungsdichte mit der RDF ist bei 90 min deutlich stärker als mit CS, weil hier wieder kleine Abstände zwischen Ausscheidungen betont werden.

Die Ausscheidungsdichte aus FIIT-Messungen stimmt für die ersten beiden Werte relativ gut überein, der letzte Wert liegt deutlich zu hoch. Die Ursache dafür ist wiederum, dass für die Berechnung des mittleren Abstandes nur aufgereihte Teilchen herangezogen wurden und damit kleine Abstände betont wurden. Für große Zeiten (t<120 min) tendiert die Ausscheidungsdichte gegen den in der Theorie vorhergesagten Verlauf von t^{-1}, ein Fit liefert einen Wert von $N_v \propto t^{-0,78\pm0,06}$.

Bei der Auslagerungsserie 853K liegen die mit RDF ermittelten Ausscheidungsdichten durchgehend zu hoch. Beide Serien zeigen aber eine durchgängige Abnahme der Teilchenzahldichte. Nach der klassischen KB&W-Theorie befände sich das System in der Umlösungsphase.

Tabelle 5- 6: Ausscheidungsdichten bei 853K.

Zeit [min]	Nv_{CS}	Fehler	Nv_{RDF}	Fehler	Nv_{CS}/Nv_{RDF}
0,66	2,95E+18	3,24E+17	1,53E+19	7,64E+17	1,93E-01
5,00	4,36E+18	3,01E+17	1,84E+19	9,20E+17	2,37E-01
15,00	6,28E+17	1,62E+17	4,91E+18	2,45E+17	1,28E-01
30,00	2,77E+17	1,24E+17	6,35E+18	3,18E+17	4,37E-02
60,00	2,02E+17	6,38E+16	4,71E+18	2,36E+17	4,28E-02

Bei der Abnahme der Teilchenzahldichten ist für t > 15 min mit $N_v \propto t^{-0,96}$ ein Verhalten von t^{-1} bereits realisiert, wie es für größere Auslagerungszeiten bei höheren Temperaturen auch von Wagner [Wag90] gemessen wurde.

Zusätzlich zu den Ausscheidungsdichten ist in Tab. 5-6 das Verhältnis der mit unterschiedlichen Methoden ermittelten Ausscheidungsdichten angegeben. Für große Zeiten laufen diese Werte immer deutlicher auseinander. Ursache dafür ist, dass der kleinste gemessenen Abstand zweier benachbarter Teilchen unter dem mittleren Abstand liegt, der bei einer statistischen Verteilung der Teilchen im Volumen zu erwarten wäre, es zeigt sich also eine Tendenz zur Verkürzung der direkten Nachbarabstände.

Diese Verhalten wird deutlicher, wenn $d_{Miyazaki}$ bei 853K gegen die Zeit aufgetragen wird.

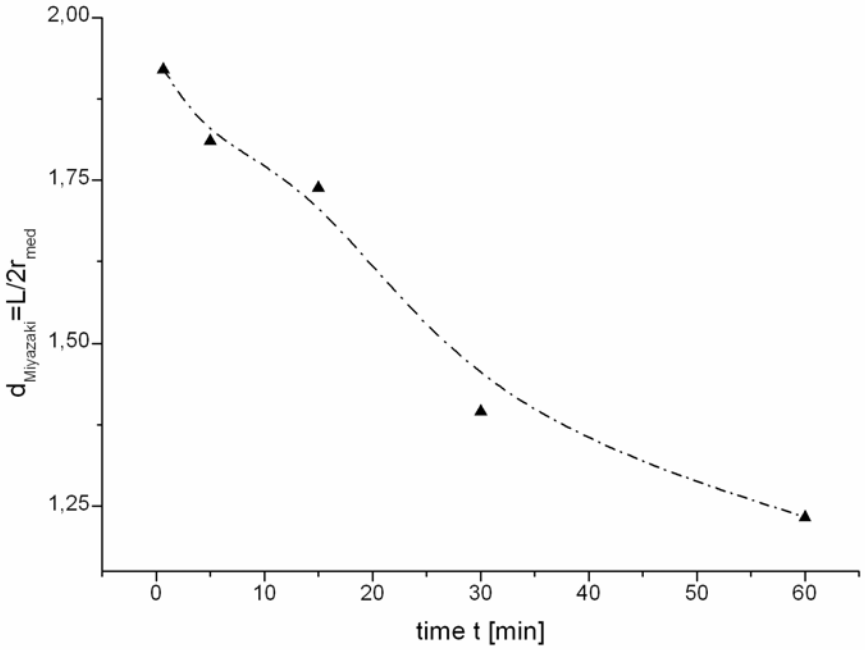

Abbildung 5- 17: Verlauf des Quotienten $d_{Miyazaki}$ =L/2r. Ein stetiger Abfall mit der Zeit ist zu beobachten

Der Verlauf vom $d_{Miyazaki}$ in Abb. 5-17 zeigt einen stetigen Abfall mit der Zeit. Der Abstand einer Ausscheidung zur benachbarten Ausscheidung wird also im Verhältnis zum Radius geringer mit der Auslagerungszeit, die Ausscheidungen nähern sich an. Das Verhalten steht damit in gute Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen.

Abb. 5-18 zeigt im Vergleich das Verhältnis L/2r für verschiedenen Messreihen dieser und anderer Arbeiten, dabei wurde L aus der Teilchenzahldichte N_v gemäß Relation 5.1 berechnet.

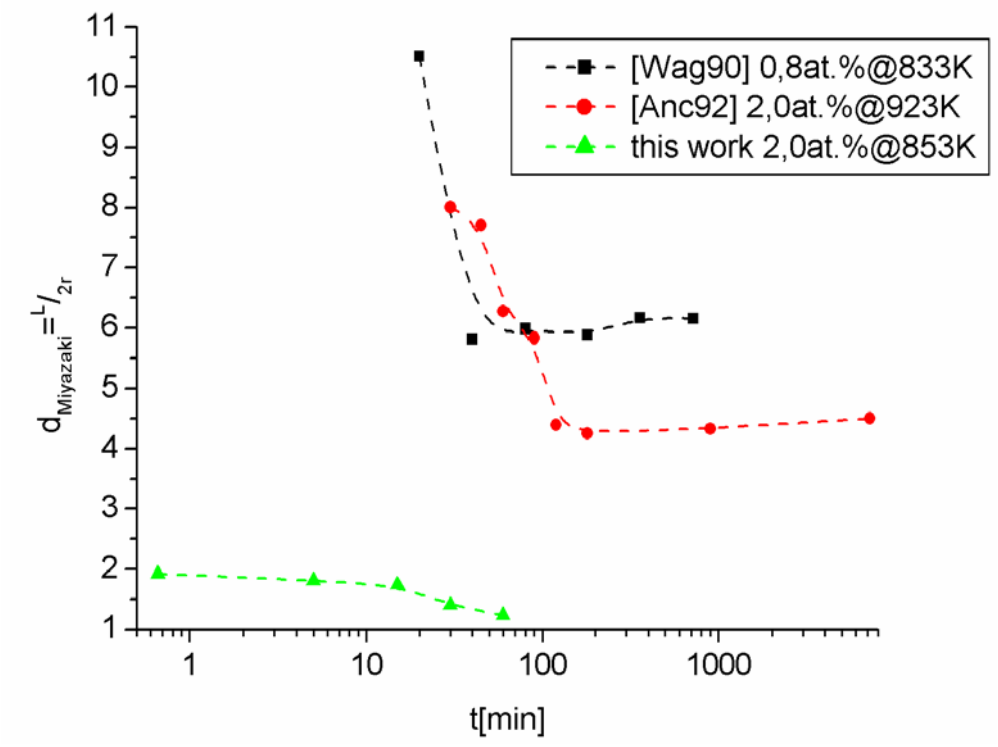

Abbildung 5- 18: $d_{Miyazaki}$ für verschiedenen Arbeiten. Für große Zeiten wird d konstant.

Für große Zeiten geht auch hier das Verhältnis von L/2r gegen einen konstanten Wert. Dieses Verhalten steht in guter Übereinstimmung mit der Theorie wg. $r \propto t^{1/3}$ und $N_v \propto t^{-1}$ => $L \propto (t^{-1})^{-1/3}$ und somit $d \propto \frac{t^{1/3}}{t^{1/3}} = const.$

Für eine Co-Konzentration c_0 mit einem Molenbruch x_0 in einem Volumen V_0 ist der Volumenanteil der Co-Ausscheidungen ungefähr $V_{precip} \approx V_0 * x_0$. Daraus ergibt sich die Anzahl N der Ausscheidungen mit einem mittleren Radius $\bar{r}$ zu

$$N = \frac{V_0 x_0}{4\pi/3\, \bar{r}^3} \; bzw. \; N_V = \frac{N}{V_0} = \frac{3x_0}{4\pi\, \bar{r}^3}$$

Für den mittleren Abstand L zwischen zwei Ausscheidungen ergibt sich mit (5.1)

$$L = 2\bar{r}\left(\frac{1}{x_0}\right)^{1/3} \qquad \textbf{(5.2)}$$

und damit ein $d = L/2\bar{r} = \left(\frac{1}{x_0}\right)^{1/3}$. Für eine Konzentration von 2at.% ergibt sich ein theoretischer Wert für $d_{2at.\%} \approx 3{,}7$, für 0,8at.% erhält man $d_{0,8at.\%} \approx 5$. Diese Werte stimmen mit den Ergebnissen von Wagner [Wag90] und Ancrenaz [Anc92] gut überein, die Werte der vorliegenden Arbeit dagegen streben gegen ein d = 1,1. Ursache

dafür ist, dass in den Vorgängeruntersuchungen eine höhere Temperatur und längere Zeiten [Anc92] oder eine geringere Übersättigung [Wag90] vorlagen.

Eine Übersicht über Auslagerungsserien verschiedener Autoren ist in Abb. 5-19 dargestellt, soweit Werte verfügbar waren.

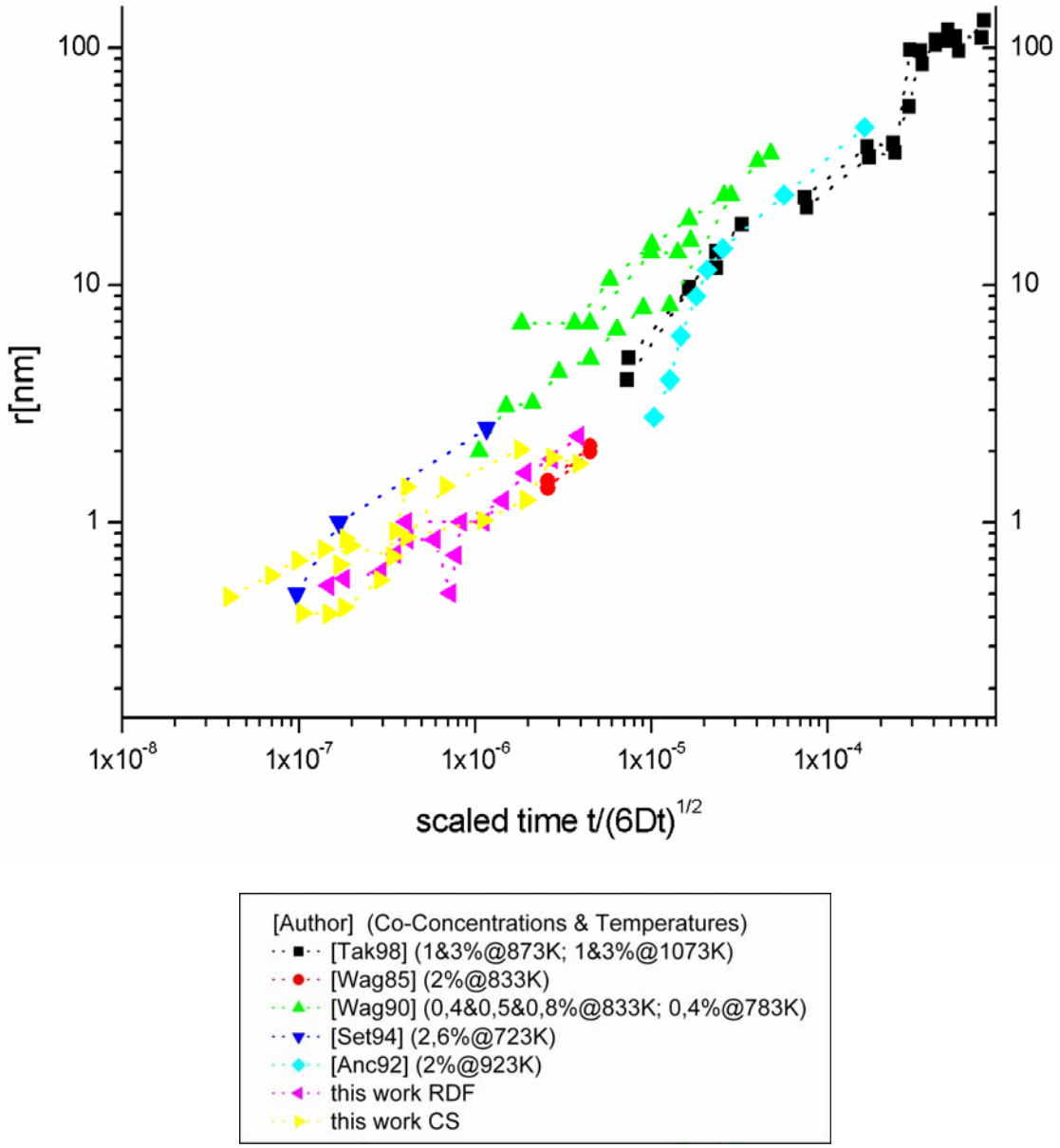

Abbildung 5- 19: Übersicht über die Ergebnisse verschiedener Arbeiten. Für kleine, skalierte Zeiten wurden nur wenige Untersuchungen vorgenommen.

Um ein Mindestmaß an Vergleichbarkeit zu erhalten, wurden die Zeiten mit $\sqrt{6Dt}$ skaliert, der Beweglichkeit der Co-Atome in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Ergebnisse zeigen den gleichen Verlauf und vergleichbare Radien wie die Messreihen von Wagner [Wag85,90] und Setna [Set94] im gleichen Bereich der skalierten

Zeit. Auch die Messreihen anderer Autoren im oberen Bereich skalierter Zeit geben gleiche Verläufe der Radien wieder. Allerdings wurden im unteren Bereich der skalierten Zeit, d.h. entweder kurze Zeiten oder niedrige Temperaturen, mit [Wag85], [Wag90] und [Set94], außer der vorliegenden nur drei Untersuchungen vorgenommen.

Daher ist zu erklären, dass der bisher unbekannte Entmischungsverlauf noch nicht beobachtet wurde. Dabei ist zu erwähnen, dass bereits Wagner [Wag85] in diesem Bereich ein „ungewöhnliches“ Verhalten ermittelte, wie in 5.2 diskutiert.

5.5 Bestimmung der Grenzflächenenergie

Aus den TAP-Messungen kann ein Wert für die Grenzflächenenergie nach der LSW-Theorie abgeschätzt werden. Allerdings ist diese Abschätzung nur zulässig, wenn der ausgeschiedene Bruchteil konstant und damit das System weitgehend ausgeschieden ist und die Teilchengrößenverteilung der von LSW angenommenen Form genügt.

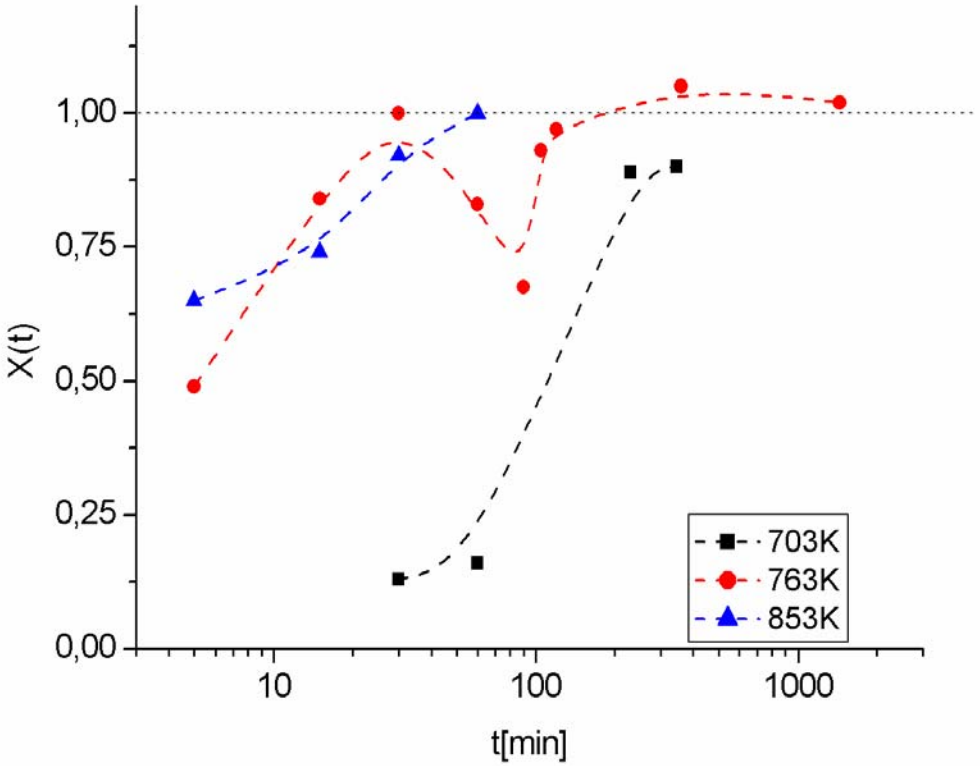

Abbildung 5- 20: Ausgeschiedener Bruchteil im Verlauf der Auslagerungsszeit

Der ausgeschieden Bruchteil ist in Abb. 5-20 für die verschiedenen Messreihen dargestellt. Er nähert sich im Verlauf der Auslagerung dem Wert 1 an, bei dem die Matrix bis auf die Löslichkeit an Co verarmt ist. Bei der Berechnung des ausgeschiedenen Bruchteils wurde für die Löslichkeit ein experimentell ermittelter Wert angenommen. Der Einbruch bei 763K/ 90 min hängt mit dem Auftreten der zigarrenförmigen Ausscheidungen zusammen.

Die experimentell ermittelten Werte für die geringste ermittelte Matrixkonzentration von Co in Cu sind nachfolgend tabelliert im Vergleich zur Löslichkeit nach [Cer93] und Wag90].

Tabelle 5- 7: Matrixkonzentrationen und Literaturwerte für Löslichkeit.

T[K]	**c^{min}_{Co} [at.%]**	**[Cer93] c^{e}_{Co} [at.%]**	***[Wag90] c^{e}_{Co} [at.%]***
703	0,43 +/- 0,14	0,065	*0,15*
763	0,43+/- 0,07	0,225	*0,23*
853	0,63*	0,35	0,38

*einzelner Messwert

Dafür wurde von der Gesamtanzahl der Co-Atome in einer Messung die Anzahl derer abgezogen, die von CS als Teilchen charakterisiert wurden.

Die ermittelten Werte für 703K und 763K sind identisch, erwartungsgemäß sollte die Löslichkeit bei 703K allerdings geringer sein als bei 763K. Für 853K wurde der geringste ermittelte Wert für die Konzentration in der Matrix angegeben, bei den anderen Werten wurde gemittelt. Die experimentell ermittelten Werte weichen erheblich von den in der Literatur angegebenen Werten ab. Eine mögliche Ursache für die Abweichung ist, dass die Literaturwerte bei größeren Teilchenradien bestimmt oder von höheren Temperaturen extrapoliert wurden.

Aus der Gibbs-Thomson Gleichung erhält man den Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Konzentration an der Ausscheidungsgrenzfläche $c_r(r)$ und der Löslichkeit c^e_α in Abhängigkeit von Ausscheidungsradius r und der Temperatur T:

$$\frac{c_r(r)}{c^e_\alpha} = \exp\left\{\frac{2\sigma_{AB}\Omega}{RT \cdot r}\right\}$$

Dabei ist σ_{AB} die Grenzflächenenergie, R die molare Gaskonstante und Ω das Atomvolumen. Für den bei 703K vorliegenden Fall mit r = 0,9nm ergibt sich ein $c_r(r)/c^e_\alpha$ von 2, so dass der ermittelte Wert innerhalb der Messgenauigkeit mit dem Literaturwert übereinstimmt. Für größere r nimmt der Quotient ab und liegt bei r = 10nm bereits bei unter 5%.

Der Wert bei 763K wurde für die längste Auslagerungszeit bestimmt und soll zur Abschätzung einer Grenzflächenenergie herangezogen werden. Nach der LSW-Theorie gilt:

$$\Delta c(t) = \left[\frac{4}{9} \frac{V_m}{\left(\frac{V_m}{RT} c_\alpha^e \right)^2} \frac{D}{\sigma^2{}_{AB}} \right]^{-1/3} t^{-1/3}$$

mit D = 8,74E-16cm²/s [Döh84], $c^e{}_\alpha$ = 0,23at.% ergibt sich die Grenzflächenenergie bei t = 24h zu 164mJ. Dieser Wert stimmt zwar mit dem verwendeten Literaturwert von 167 mJ/K gut überein. Allerdings kann für diesen Wert kein sinnvoller Fehler angegeben werden, da die Löslichkeit für Co in Cu bei 763K nicht exakt bekannt ist. Schon bei einem geschätzten Fehler der Löslichkeit von 10% ergibt sich eine Schnittbreite von 230...148 mJ für die Grenzflächenenergie und deckt damit bereits die ganze Palette von Literaturwerten ab.

5.6 Härteuntersuchungen

Die Härteuntersuchungen am vorliegenden System in Abb. 4-45 zeigten einen mäßigen Abfall vom Ausgangswert auf einen relativ konstanten Wert, der bei t = 120min sprunghaft ansteigt, obwohl der mittlere Teilchenradius und die Ausscheidungsdichte in diesem Bereich etwa konstant bleiben. Dieses Verhalten ist durch die anderen Untersuchungsergebnisse zu verstehen: Zum Auslagerungsschritt bei 120min@763K zerfallen die zigarrenförmigen Ausscheidungen.

Die Kraft, die von einer Versetzung zum Schneiden einer Ausscheidung aufgebracht werden muss, ist an die spezifische Grenzflächenenergie gekoppelt über

$$K^S = \gamma_{CuCo} k_{Form} r_{eff} ,$$

wobei r_{eff} der Wirkungsradius der Ausscheidung, γ_{CuCo} die Grenzflächenenergie und k_{Form} ein Geometriefaktor ist. Im fcc-Kristallen wie Cu existieren 12 Gleitsysteme vom {111}<110>-Typ, da der Gleitebenenabstand der {111}-Ebenen am größten und der Atomabstand in den dichtest gepackten <110>-Richtungen am geringsten ist.

Liegen zigarrenförmige Ausscheidungen entlang der <100>-Richtungen vor, können diese von einer Versetzung also nur in einem definierten Winkel schräg zur Längsachse geschnitten werden. Die Härte nimmt also trotz der größeren Teilchen nicht zu. Zerfallen die Zigarren und vergröbern damit die Ausscheidungen wieder, müssen

nicht nur die relativ kleinen definierten Querschnitte der Zylinder geschnitten werden, sondern auch kugelförmige Teilchen größeren Durchmessers, die Härte steigt in Folge dessen wieder an, wie in Abb. 4-45 gezeigt.

5.7 Einfluss der Verzerrungsenergie

Zum besseren Verständnis der experimentellen Ergebnisse wurden Modellrechnungen auf Grundlage der Kontinuumsmikromechanik durchgeführt. Dabei wurden der Eshelby-Formalismus für ein äquivalentes Einschlussproblem (*equivalent inclusion method*) [Mur91], [Doi96] verwendet, um die Summe aus Oberflächenenergie, Verzerrungsenergie und elastischer Wechselwirkungsenergie zu berechnen. Dabei wurde eine Anzahl a Atome vorgegeben und auf verschiedene Ausscheidungsformen verteilt. Vier Ausscheidungsformen wurden betrachtet:
Vollkugel, Aufreihung von n gleichgroßen Vollkugeln mit je a/n Atomen, Rotationsellipsoid mit variablem Achsverhältnis c/a. Weiterhin wurde eine Aufreihung von Ausscheidungen mit Verzerrungsenergie E_{str} einzelner Kugeln, aber Oberflächenenergie E_{surf} eines Rotationsellipsoden betrachtet, da nach den Untersuchungsergebnissen zunächst keine erkennbare Trennung in einzelne Ausscheidungen aber eine Formänderung der ellipsoiden Teilchen erfolgt.

Die elastische Verzerrungsenergie ist dabei gegeben durch $E_{incl} = -\frac{1}{2}\sigma_{ij}{}^{I} e_{ij}^{T*}$ [Doi96], wobei e_{ij}^{T*} die spannungsfreie Dehnung (*eigenstrain* oder *stress-free strain*) gegeben ist durch den Gittermisfit zwischen Ausscheidung und Matrix $e_{11} = e_{22} = e_{33} = \frac{a_{Co} - a_{Cu}}{a_{Cu}}$ und σ_{ij}^{I} die Spannung innerhalb der Ausscheidung ist.
Gitterparameter und elastische Konstanten für nicht-magnetisches fcc-Co nach [Guo00] oder [Mor97] wurden verwendet. Die Grenzflächenenergie ist gegeben durch $E_{surf} = \sigma_{CuCo}*A$, mit σ_{CuCo} Grenzflächenenergie pro Flächen und A Oberfläche der Ausscheidung. Die Wechselwirkungsenergie wurde nach Yamauchi [Yam79] angenommen.

Der Verlauf der Summe aus elastischer Energie E_{str} und Oberflächenenergien E_{surf}, für verschiedene Teilchenformen ist in Abb. 5-21 exemplarisch für 150 Atome in Abhängigkeit vom Achsverhältnis gezeigt. Dabei enthält E_{str} für zwei benachbarte,

kugelförmige Ausscheidungen einen Beitrag der elastischen WW-Energie E_{WW} nach Yamauchi [Yam79].

Die Energiesumme für ein bzw. zwei kugelförmige Teilchen hängt nicht von einem Achsverhältnis ab und ist daher in dieser Darstellung konstant. Die chemische Energie wurde in dieser Betrachtung vernachlässigt, da sie für alle Ausscheidungsformen gleich ist.

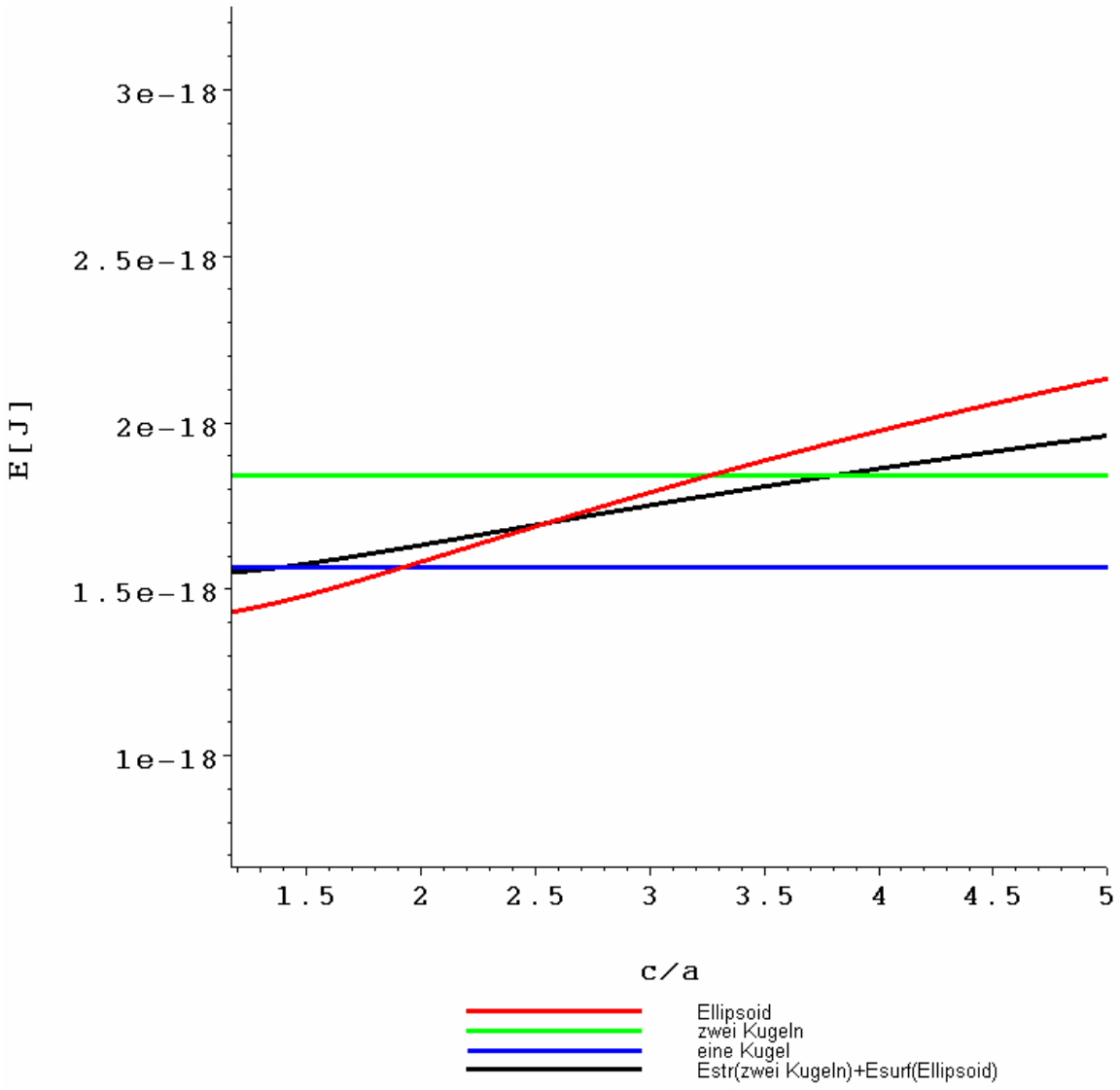

Abbildung 5- 21: Energie für 150 Atome in verschiedenen Ausscheidungsformen.

Man sieht, dass bis zu einem Achsverhältnis von c/a ≈ 2 die ellipsoide Ausscheidung energetisch günstiger liegt als die kugelförmige. Ab diesem Achsenverhältnis wäre eigentlich eine Formänderung hin zur Kugelform zu erwarten. Geht man aber zunächst davon aus, dass die Ausscheidung ellipsoid bleibt, werden ab einem Achsverhältnis von c/a ≈2,5 zwei benachbarte Ausscheidungen mit Ellipsoideno-

berfläche günstiger, die Ausscheidung spaltet auf. Ab c/a ≈ 3,2 sind dann zwei vollständig separierte, eng benachbarte kugelförmige Ausscheidungen endgültig energetisch günstiger. Dieses Verhalten ergibt sich auch ohne die elatische WW-Energie nach Yamauchi, nur verschieben sich die Übergänge zu etwas größeren Achsverhältnissen von 2,7 und 3,3.

Experimentell werden nur vereinzelt Ausscheidungen mit c/a >2 gefunden, bei denen eine Isokonzentrationsdarstellung auf eine Aufspaltung hindeutet, wie in Abb. 5-22 gezeigt. Allerdings arbeitet man bei den vorliegenden Größenordnungen an der Auflösungsgrenze der TAP, so daß eine gesicherte Aussage nicht getroffen werden kann.

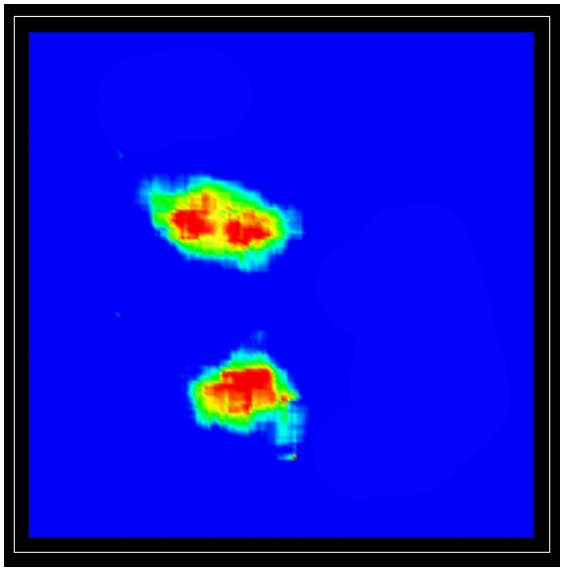

Abbildung 5-22:6h@763K, 14,4x14,4nm². Ellipsoide Ausscheidungen werden nur bis zu einem bestimmten Achsverhältniss gefunden.

Die Energie einer einzelnen kugelförmigen Ausscheidung in diesem Größenbereich ist etwa 90% der Energie von zwei benachbarten, kleinen kugelförmigen. Für wachsende Teilchengrößen steigt dieser Quotient auf Grund der elastischen WW-Energie an und erreicht bei r = 10 nm als Radius der einzelnen kugelförmigen Ausscheidung den Wert 1, bei dieser Ausscheidungsgröße sind also beide Konfigurationen von Teilchen energetisch gleichwertig. Für größere Teilchen sind zwei benachbarte kugelförmige Ausscheidungen günstiger, ohne die von Yamauchi berechnete Wechselwirkungsenergie jedoch wäre die kugelförmige Ausscheidung immer energetisch günstiger. Für r->∞ geht der Quotient gegen 1, es ist also auch ohne elastische WW-Energie unerheblich, ob kugelförmige Ausscheidungen benachbart sind oder nicht.

Da nach den Modellrechnungen zu urteilen eine einzelne Kugel für „kleine“ Ausscheidungen und c/a >2 energetisch immer günstiger ist, müssen kinetische Gründe für die Bildung von Ausscheidungsarrays verantwortlich sein. Auf Grund der elastischen WW-Energie, die auch eine attraktive WW auf die Co-Atome entlang der elastisch weichen Richtungen bzw. eine repulsive außerhalb zur Folge hat, erfolgt die Nachführung der Co-Atome im Cu entlang der <100>-Richtungen. Die Ausscheidung wächst in diese Richtungen schneller und eine Formänderung von einer langgezogenen Form zur Kugel ist auf Grund der repulsiven WW entlang <110> und <111>-Richtungen zusätzlich gehemmt.

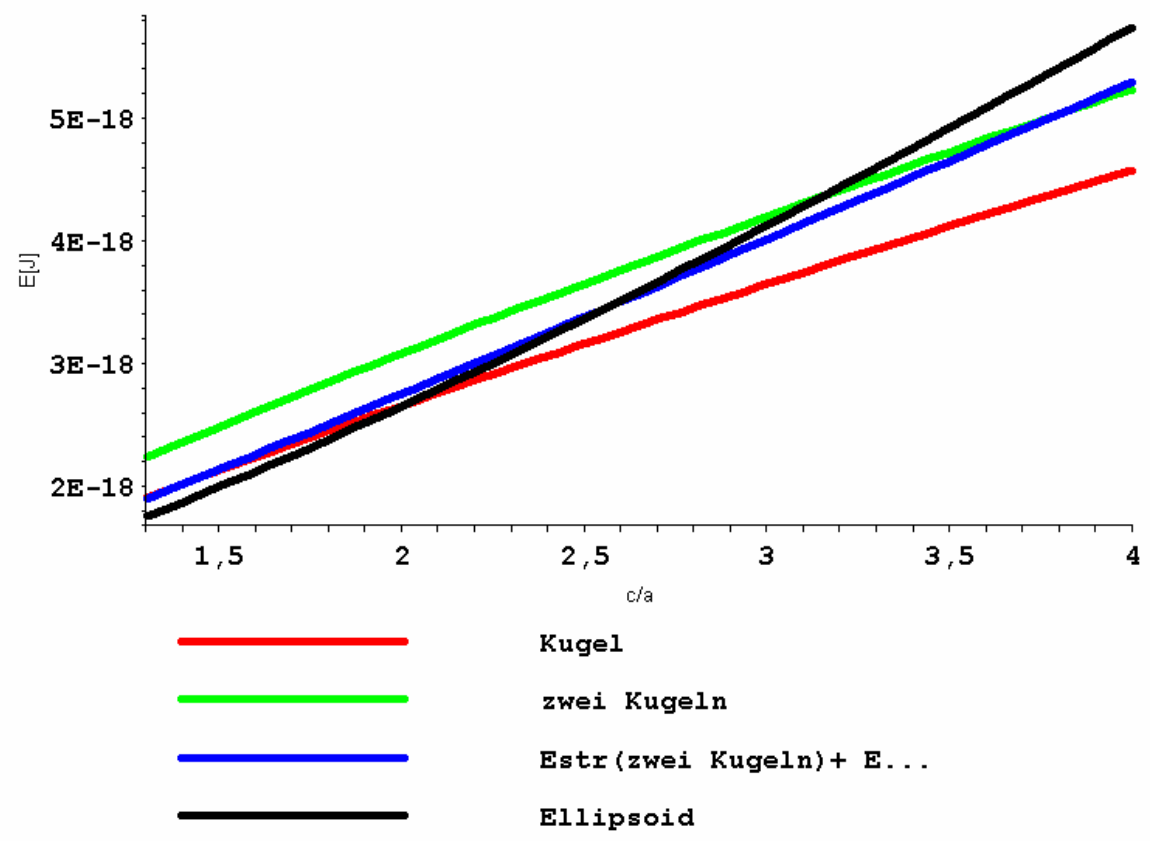

Abbildung 5- 23: Verlauf des Ausscheidungsvorganges bei 703K. Dabei wurde das Größenwachstum der Ausscheidung an die Zunahme von c/a in der Weise gekoppelt, dass bei c/a = 2,5 die Ausscheidung 150 Atome enthält, wie in den vorliegenden Messdaten auch.

Der Verlauf des Ausscheidungsvorgangs bei 703K, modelliert mit den vorliegenden Messdaten, ist in Abb. 5-23 dargestellt. Das beobachtete Verhalten ist korrekt wiedergegeben. Anfänglich liegen die Energien für Kugel und Ellipse dicht zusammen, Ausscheidungen bilden sich statistisch verteilt, werden entlang der weichen Richtungen leicht ellipsoid und ändern die Form zu benachbarten, kugelförmigen Ausscheidungen, die letztendlich zigarrenförmig erscheinende Ketten von Ausschei-

dungen entlang der elastisch weichen Richtungen bilden. Konfigurationen mit mehr als zwei benachbarten Ausscheidungen werden erst bei größeren Teilchen günstiger z.B. bei 3 Ausscheidungen ab r> 17 nm und bei 5 Ausscheidungen ab r > 27 nm. Takeda [Tak96] fanden mit TEM bei einer Cu3at.%Co-Legierung und 100 min Auslagerung bei 1073K Paare und Trippel von aufgereihten Ausscheidungen mit r ≈ 20nm für 2 bzw. r ≈25nm für 3 benachbarte Ausscheidungen, was in der Größenordnung der vorliegenden Rechnungen liegt.

Allein mit diesen Betrachtungen kann jedoch das Zusammenbrechen der Mikrostruktur der zigarrenförmigen Aufreihungen bei der Serie bei 763K nicht erklärt werden.
Es spricht nichts gegen ein Wachstum der Ausscheidungen in den Aufreihungen. Andererseits muss den Ausscheidungen für ein Wachstum neues Co zur Verfügung gestellt werden. Abb. 5-24 zeigt das Verhältnis der Radien eines für das Wachstum benötigten Diffusionshofes im Vergleich zum zur Verfügung stehenden Volumen, aus dem die Ausscheidung neues Co beziehen kann.

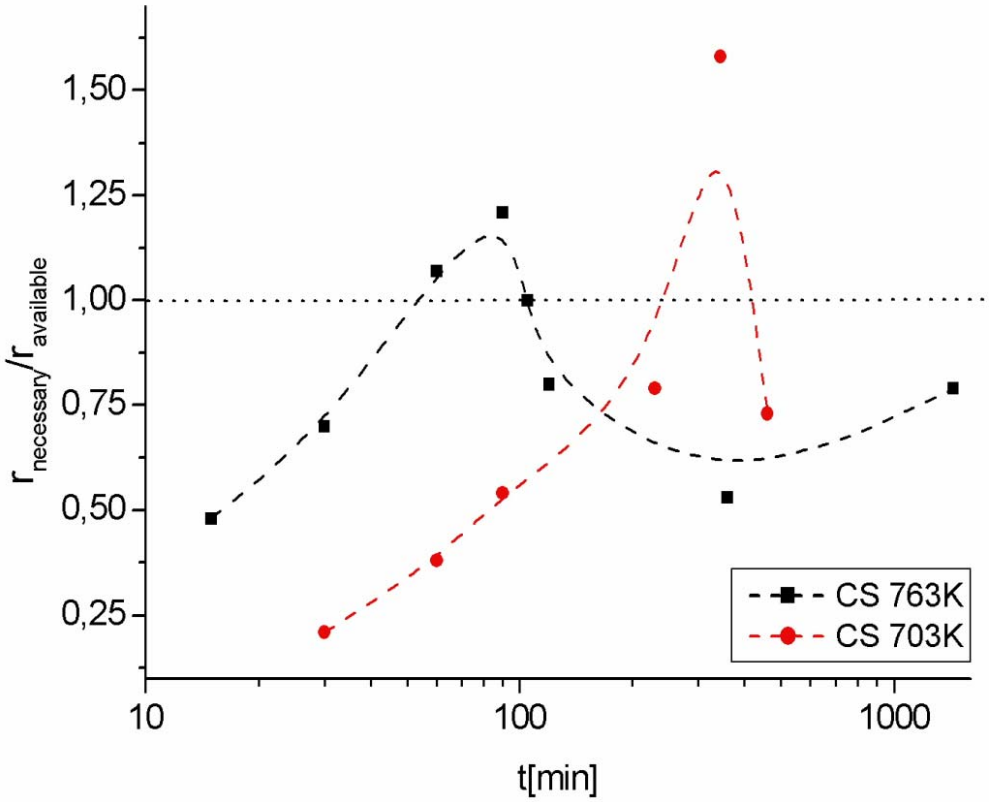

Abbildung 5- 24: Verhältniss des benötigten Radius eines Diffusionshof zum zur Verfügung stehenden Radius.

Es fällt auf, dass die Ausscheidungsaufreihungen immer dann auftreten, wenn die Diffusionshöfe überlappen und die Ausscheidungen um die Co-Atome konkurrieren.

Ausscheidungen, die energetisch günstig benachbart zu anderen angeordnet sind, zehren einzeln stehende Ausscheidungen auf. Dies funktioniert allerdings nur, solange es noch einzeln stehende Ausscheidungen gibt. Befinden sich alle Co-Ausscheidungen in Ketten, ist das System energetisch „festgefahren“. Ein schrumpfen einer Ausscheidung zu Gunsten einer anderen würde eine Erhöhung der Gesamtenergie des Systems bedeuten, da unterschiedliche Radien nach den Rechnungen von Miyazaki energetisch ungünstiger sind. Um die Energie des Systems weiter zu minimieren muss die Mikrostruktur mit den Ausscheidungsketten aufbrechen. Da dieser Zustand ein sehr instabiles Gleichgewicht darstellt, bricht es in relativ kurzer Zeit zusammen, das System kann weiter vergröbern.

Die Summe dieser Ergebnisse mit der Bildung von zigarrenförmigen Ketten von Ausscheidungen, der Entwicklung von L/2r und den Rechnungen zum Einfluss der Verzerrungsenergie zeigen, zusammen mit den SANS-Ergebnissen von Wagner und den Härteuntersuchungen, einen starken Einfluss der Verzerrungsenergie auf das Entmischungsverhalten der untersuchten Cu2at.%Co-Legierung. Die gute Übereinstimmung mit den Modellrechnungen von Yamauchi und Miyazaki zeigt weiter eine Übertragbarkeit ihrer Ergebnisse auf atomare Dimensionen.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Entmischung am System Cu2at.%Co bei 703K, 763K und 853K mit Hilfe von FIM, TAP und der eigens entwickelten FIIT von der Keimbildungs- bis zur Vergröberungsphase charakterisiert. Bei den beiden niedrigeren Temperaturen zeigte sich ein bisher nicht beobachtetes Entmischungsverhalten mit der Bildung von kettenartigen Aufreihungen von Ausscheidungen, die bei der höheren Auslagerungstemperatur nicht beobachtet wurden.
Die Ergebnisse lassen sich über Modellrechnung von Yamauchi [Yam79] und Miyazaki [Miy86] qualitativ und quantitativ gut erklären. Die Verzerrungsenergie zeigt bei niedrigen Temperaturen einen stärkeren Einfluss als bisher angenommen. Die Ergebnisse stimmen deshalb in den Anfangsstadien der Entmischung nicht mit der klassischen KB&W-Theorie überein. Diese müsste mit einem temperatur- und richtungsabhängigen Term für die elastische Energie modifiziert werden. Insbesondere bei mechanisch stark anisotropen Metallen wie Kupfer ergeben sich dann merkliche Änderungen in der Ausscheidungsmorphologie.

Aus Messdaten und Modellrechnungen erhält man folgendes Bild für den Verlauf der Entmischung im System Cu2at.%Co bei den untersuchten Temperaturen:
Beim Anlassen bei niedrigen Temperaturen bilden sich statistisch verteilte Keime in der Matrix (Abb. 6-1a).

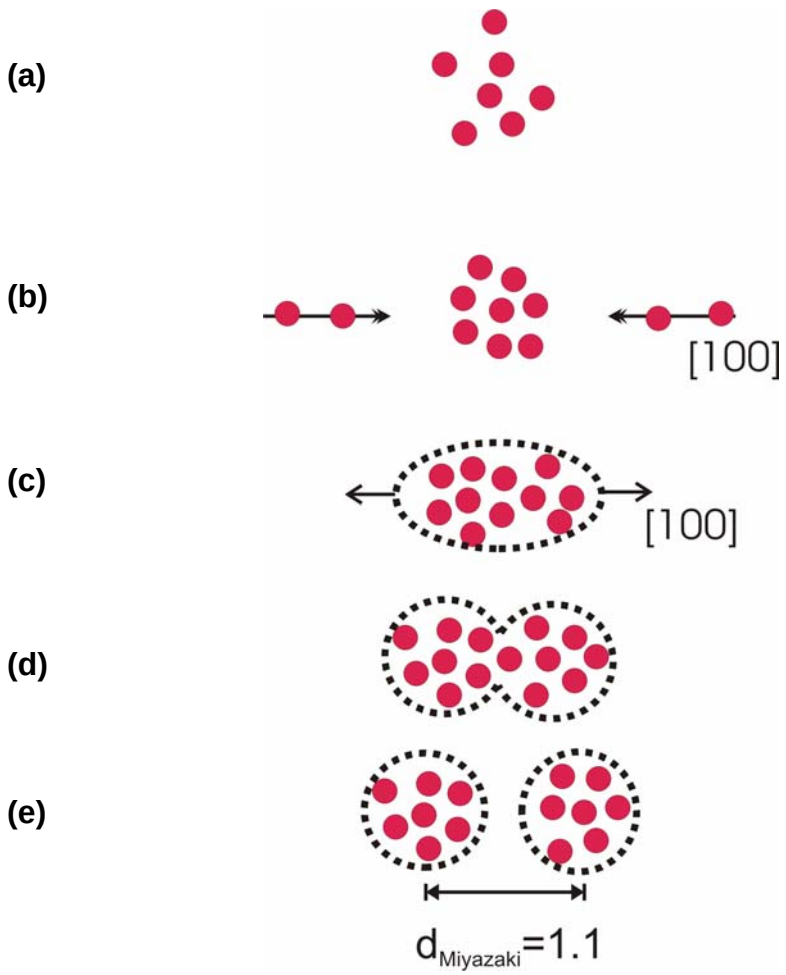

Abbildung 6-1: Schematischer Verlauf der Ausscheidung

Auf Grund der von Yamauchi berechneten attraktiven WW entlang der elastisch weichen <100>-Richtungen, die durch die elastische Anisotropie des Kupfers verursacht werden, verläuft die Nachführung der Kobalt-Atome nicht gleichmäßig sondern bevorzugt entlang der weichen Richtungen. Teilchen entlang der elastisch weichen Richtungen wachsen bevorzugt (Abb. 6-1b). Die Ausscheidungen werden leicht ellipsoid, da eine ellipsoide Form energetisch günstiger ist (Abb. 6-1c). Zwar wäre für c/a>2 eine Kugel energetisch günstiger, aber eine zur Formänderung der Ausscheidung notwendige Umordnung der Atome kann nicht schnell genug erfolgen, zum einen da der Entmischungsvorgang zu schnell abläuft, zum andern auf Grund der repulsiven Wechselwirkung entlang der <110> und<111>-Richtungen. Ab einem theoretisch berechneten Achsverhältnis von c/a>2,5 sind zwei benachbarte kugelförmige Ausscheidungen endgültig energetisch günstiger als eine ellipsoide, die Ausscheidung zerfällt (Abb. 6-1d), für die Änderung der Atomanordnung von einer zylindrischen zu zwei benachbarten, kugelförmigen Ausscheidungen ist nur eine kleine Umordnung der Atome entlang der elastisch weichen Richtung notwendig.

Zusätzlich wird eine Formänderung von einer langgezogenen zu einer kugelförmigen Ausscheidung durch die repulsive WW-Energie entlang <110> und <111>-Richtung gehemmt. Benachbarte Ausscheidungen nehmen ein energetisch günstiges Verhältnis d = L/2r = 1.1 zueinander ein, es bilden sich im Extremfall Ketten von Ausscheidungen. Dabei wachsen existierende Ausscheidungen entlang der elastisch weichen Richtungen bevorzugt auf Kosten einzelner Ausscheidungen, die auf Grund mangelnden Nachbars keine elastische WW-Energie verbuchen können. Für diese These spricht, dass das Auftreten von aufgereihten Ausscheidungen in Verbindung gebracht werden kann mit einem Überlappen der Diffusionshöfe der einzelnen Ausscheidungen. Auf Grund der Berechnungen von Miyazaki ist es unwahrscheinlich, dass sich die aufgereihten Ausscheidungen an den Enden der Ketten neu formieren, da sie in diesem Fall ungünstige Radienverhältnisse durchlaufen müssen, bis ein Energiegewinn eintritt.

Die Anordnung der Aufreihungen untereinander wird bestimmt durch unterschiedliche attraktive und repulsive elastische Wechselwirkungsenergien in verschiedene Raumrichtungen, die gefundenen Abstände in verschiedene Raumrichtungen verhalten sich entsprechend.

Der Zustand mit Ausscheidungsketten ist sehr instabil und es kann nicht geklärt werden, ob sich durchgehend in der gesamten Probe Ketten von Ausscheidungen bilden, oder ob dies von lokalen Gegebenheiten in der Probe abhängt. Da die Matrix bei Auftreten der Zigarren bereits maximal an Co verarmt ist, müssen die aufgereihten Ausscheidungen wieder zerfallen, damit das System weiter vergröbern und dessen Energie reduzieren kann.

Wiederum vergröbern nach dem Zerfall der Ketten bevorzugt die Ausscheidungen entlang weicher Richtungen. Die Ausscheidungen ordnen sich zunehmend so an, dass sie den nach Miyazaki energetisch günstigen Abstand einnehmen. Ab einem Radius von r > 10 nm für eine einzelne Ausscheidung ist die Konfiguration mit zwei benachbarten Ausscheidungen dauerhaft energetisch günstiger. Konfigurationen mit mehr als zwei benachbarten Ausscheidungen werden erst bei größeren Teilchen energetisch günstiger. Das System vergröbert, allerdings unter Erhaltung eines Abstandes von d = 1,1.

Beim Anlassen bei höheren Temperaturen ist die Beweglichkeit der Co-Atome deutlich größer, es bildet sich kein metastabiler Zustand mit Ketten von Ausscheidungen (oder dies geschieht so schnell, dass es nicht beobachtet werden konnte). Dennoch

minimiert das System bei der Vergröberung die Energie durch Einstellen des energetisch günstigen Abstandsverhältnisses von d = 1,1.

Die kritische Temperatur für das Auftreten von Ausscheidungsarrays liegt für Cu2at.%Co bei etwa 840K. Streukurven von Wagner [Wag89] bei 833K zeigen bei einer Auslagerungszeit von 2 min einen charakteristischen Verlauf für aufgereihte Teilchen, bei 853K wurden in der vorliegenden Arbeit keine Hinweise auf Ausscheidungsketten gefunden. Der Verlauf der Ausscheidung ist in Abb. 6-1 illustriert.

Die Vorzüge einer Untersuchung von Ausscheidungsvorgängen mit Hilfe der Tomographischen Atomsonde konnten in dieser Arbeit mehrfach demonstriert werden. Dazu gehört die Darstellung der Ausscheidungsmorphologie, wie z.B. die Entdeckung der Co-Zylinder.

Die SANS-Daten von Wagner [Wag90] lassen neben der Annahme streuender Zylinder auch noch fraktale Konzentrationsschwankungen zu. Letztere Möglichkeit wurde dann auch von Wagner gewählt. Zudem müssen Annahmen über den Streukontrast, d.h. die Co-Konzentration in den Ausscheidungen gemacht werden. Diese kann in den Anfangsstadien der Entmischung durchaus von der Gleichgewichtskonzentration abweichen. Der Befund, dass innerhalb der Zylinder Konzentrationsfluktuationen auftreten, ist ein überzeugender Beleg für das Auflösungsvermögen der TAP.

Der wesentliche Vorteil der Beugungsmethoden liegt natürlich in der Erfassung eines größeren Probenvolumens und damit statistisch besser gesicherter Mittelwerte. Mit der Einführung von FIIT als neuer Auswertemethode feldionenmikroskopischer Bilder konnte in dieser Arbeit jedoch auch eine wesentliche Verbesserung in der Charakterisierung von Ausscheidung bezüglich der Signifikanz von Teilchenradien und -abständen erzielt werden.

Literaturverzeichnis

[Anc92]	Ancrenaz P.,Servant C., J.Phys.I.France 2, (1992) p.1113
[Anc93]	Ancrenaz P.,Servant C., Lyon O., Acta Cryst. B49, (1993) p.458
[Bla93]	Blavette D., Deconihout B., Bostel A., Sarrau J.M., Bouet M., Menand A., Rev.Sci.Instrum. 64 (10), (1993)
[Bec35]	Becker R., Döring W., Ann.Phys., 24 (1935), p. 719.
[Bor05]	Borchers C., Bormann R., Acta Mat. 53 (2005), p.3695
[Cer93]	Cereo A., Hyde J.M., Miller M.K., Setna R.P., Smith G.W., Mat.Res.Soc.Symp.Proc. 291 (1993)
[Döh84]	Döhl R., Macht M.-P., Naundorf V., Phys.Stat.Sol.(a) 86 (1984) p.603
[Doi96]	Doi M., Prog.Mat.Sci. 40 (1996) p.79
[Has94]	Haasen P., Physikalische Metallkunde, 3. Auflage, Springer Verlag Berlin
[Joh86]	Johnson W.C., Voorhees P.W., J. of Appl. Phys. 61 (1987) p. 1610
[Kam84]	Kampmann R., Wagner R., in: Decomposition of alloys: the early stages: Haasen P., Gerold V., Wagner R., Ashby M.F. (Eds.) Oxford: Pergamon Press p.91 (1984)
[Kam92]	Kampmann R., Ebel Th., Haese M., Wagner R., phys.stat.sol (b) 172 (1992) p. 295
[Kha74]	Khachaturyan A. G., Airapetyan V. M., Phys.Stat. Sol. (A) 26 (1974) p.61
[Lan80]	Langer J. S., Schwartz A. J., Phys. Rev. A 21(1980) p.948
[Leg84]	LeGoues F.K., Lee Y.W., Aaronson H.I., Acta Metall. 32 (1984) p.1837
[Mas90]	Massalski T.B., Binary Alloy Phase Diagramms 2nd Ed., Asm International, Ohio, 1990
[Mah93]	Maheshwari A., Ardell A. J., Phys. Rev. Lett. 70 (1993) p.2305
[Mil96]	Miller M.K., Cerezo A., Hetherington M.G. and Smith G.D.W., Atomprobe Field Ion Microscopy, Claredon Press, Oxford 1996
[Mil00]	Miller M.K., Atom Probe Tomography, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2000

[Miy86]	Miyazaki T., Seki K., Doi M., Kozakai T., Mat.Sci.Eng. 77 (1986) p.125
[Mor97]	Moroni E. G., Kresse G., Hafner J., Furthmüller J., Phys.Rev. (B) 56 (1997) p.15629
[Mur91]	Mura T., Micromechanics of Defects in Solids, 2nd Ed., Kluwer Academic Publishers, Dodrecht 1991
[Sch86]	Schiller Th., Weigmann U., Jaenicke S., Block J.H., Journal de Physique, 47 (1986)
[Set93]	Setna R. P., Hyde J. M. Cerezo A. Smith G.D.W., Chisholm M., Appl. Surf. Sci. 67 (1993) p.368
[Set94]	Setna R. P., Cerezo A., Hyde J. M., Smith G.D.W. ,Appl.Surf.Sci. 76 (1994) p. 203
[Su01a]	Su C.H., Voorhees P.W., Acta Mat. (1996) 44, p. 1987
[Su01b]	Su C.H., Voorhees P.W., Acta Mat. (1996) 44, p. 2001
[Sub94]	Subramanian S., Sooryakumar R., Prinz G. A., Jonker B. T., Idzerda Y. U., Phys. Rev. B 49 (1994) p.17319
[Tak96]	Takeda M., Inukai K. Suzuki N., Shinohara G., Hashimoto H., Phys.Stat.Sol.(A) 158 (1996)
[Tak98]	Takeda M., Suzuki N., Shinohara G., Endo T. And Van Landyt J., Phys.Stat.Sol.(A) 168 (1998)
[Tho04a]	Thornton K., Akaiwa N., Voorhees P.W., Acta Mat. 52 (2004) p.1353
[Tho04b]	Thornton K., Akaiwa N., Voorhees P.W., Acta Mat. 52 (2004) p.1365
[Vur00]	Vurpillot F., Bostel A., Blavette D., Applied Physics Letters, 76 (2000) p. 3127
[vAl84]	Von Alvensleben L., Wagner R., in: Decoposition of Alloys: the early stages, Haasen P., Gerold V., Wagner R., Ashby A.F., Pergamon Press, Oxford (1984)
[Wag85]	Wagner W., Piller J., Degischer H.-P., Wollenberger H., Z.Metallkd. 76 (1985) p.693

[Wag86]	Wagner W., J.Phys.F:Met.Phys. 16 (1986) p.239
[Wag89]	Wagner W., Z.Metallkd. 80 (1989) p.873
[Wag90]	Wagner W.,Acta Metall.Mater. 38, (1990) p.2711
[Wag91]	Wagner R., Kampmann R., in „Materials Science and Technology“, Vol.5, VCH Publishers Inc. , New York.
[Wei81]	Wei C.-Y., Current M. I., Seidman D. N., Phil.Mag. A 44, (1981) p.459
[Wen85]	Wendt H.., Haasen P., Scripta Met. 19 (1985) p.1053
[Wol01]	Wolde-Giorgis D., Diplomarbeit, Göttingen 2001
[Wol05]	Wolde-Giorgis D., Doktorarbeit, Göttingen 2005, in Vorbereitung
[Vol26]	Volmer M., Weber A., Z.Phys.Chem. 119 (1926) p.277
[Yam79]	Yamauchi H, Defontaine D; Acta Met. 27 (1979) p.763

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Kirchheim danke ich für die Möglichkeit, meine Arbeit am Institut für Materialphysik durchzuführen, sein stetiges Interesse an meinen Ergebnissen und hilfreiche Diskussionen.

Herrn PD. Dr. Al-Kassab danke ich für fortwährende intensive Betreuung und eine stets offene Tür bei allen experimentellen, theoretischen und sonstigen Problemen, für alle Diskussionen, Gespräche und Ermutigungen.

Herrn Prof. Dr. Eckold danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Den Mitgliedern der FIM-Gruppe danke ich für Hilfe und Unterstützung und Diskussionen: Constantin Ene, Carsten Nowak, Ahmed Shariq, Catharina Wille, Daniel Wolde-Giorgis und Michael Sobol für hervorragende Programmierarbeit sowie den Ehemaligen Dr. Pjuck-Pa Choi, Dr. Tobias Jeske, Dr. Christian Kluthe, Prof. Dr. Guido Schmitz und Jens Görlich. Nicht zuletzt danke ich Tobias Schulz dafür, dass er immer schnell repariert hat, was wir kaputt gemacht haben.

Für schnelle und unbürokratische Hilfe bei allen elektronischen und feinmechanischen Problemen und der Ermöglichung des Werkstattpraktikums danke ich den Angehörigen der Werkstätten: Manfred Rothämel, Dieter Bollensen, Frank Köhler, Volker Radisch und Denny Wagner und Michael Hey für schnelle Hilfseinsätze am TAP.

Den Laboranten Karin Ahlborn, Mike Kanbach, Matthias Hahn danke ich für Unterstützung bei der Probenherstellung und Probenpräparation, Annegret Lehmberg danke ich für die Härtemessungen.

Den übrigen Mitgliedern des Instituts danke ich für eine gute Arbeitsatmosphäre und tausend kleine Dinge, Christine Borchers danke ich für die Grenzflächenenergie.

Meinen Eltern danke ich für die Ermöglichung meines Studiums und die vorbehaltlose Unterstützung in allen Lebenslagen.

Last but not least danke ich meiner Freundin Melanie Bolte für Unterstützung, Verständnis, Ablenkung, aufmunternde Wort und immer neue Motivation in den letzten Jahren, auch wenn es gegen Ende meiner Arbeit sicher nicht einfacher wurde. Ich danke Dir!

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Alexander Heinrich
Geburtsort:	Kassel
Geburtsdatum:	20. Oktober 1975
Nationalität:	deutsch

Ausbildung

Schulbildung	06/95	Allgemeine Hochschulreife Grotefend Gymnasium Münden
Wehrdienst	07/95 bis 06/96	Grundwehrdienst Fernmelderegiment 320 Frankenberg/ Eder
Studium	09/95	Physik-Studium Georg-August-Universität Göttingen
	10/98	Vordiplomprüfung Physik
	05/01 bis 11/01	Diplomarbeit am Institut für Materialphysik über „Frühstadien der Keimbildung einer Cu0,7at.%Fe-Legierung untersucht mit der tomographischen Atomsonde (TAP)“
	11/01	Diplomprüfung Physik
	Seit 01/02	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Materialphysik in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Reiner Kirchheim