

Untersuchungen zur Korngrenzensegregation in
nanokristallinen Al-Cu- und Co-P-Legierungen
mittels 3d-Atomsondentomographie

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

vorgelegt von
Pyuck-Pa Choi
aus Seoul / Südkorea

Göttingen 2003

D7

Referent: Prof. Dr. R. Kirchheim

Korreferent: Prof. Dr. W. Felsch

Tag der mündlichen Prüfung: 30. 10. 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Materialphysikalischer Hintergrund	8
2.1	Das System Al-Cu	8
2.2	Das System Co-P	10
2.3	Grundlagen zur Segregation	11
3	Experimentelle Methoden	15
3.1	Feldionenmikroskopie (FIM) und tomographische Atomsonde (TAP) .	15
3.1.1	FIM	15
3.1.2	TAP	18
3.1.3	Parameter für TAP-Analysen	19
3.2	Probenpräparation	20
3.2.1	Al-Cu-Proben	20
3.2.2	Co-P-Proben	22
3.3	Auswertemethoden	23
3.3.1	1d-Konzentrationsprofil	23
3.3.2	Leiterdiagramm	24
3.3.3	2d-Konzentrationsdarstellungen	24
3.3.4	χ^2 -Test	24
3.4	Weitere Analysemethoden (DSC, XRD und TEM)	25
4	Untersuchungen am System Al-Cu	27
4.1	Al-2 at.% Cu-Einfachschichten	27
4.1.1	As sputtered-Zustand	27
4.1.2	Cu-Verteilung in wärmebehandelten Proben	31
4.2	Al/Cu-Multischichten	35
4.2.1	As sputtered-Zustand	35
4.2.2	Cu-Verteilung in wärmebehandelten Proben	37
4.3	Diskussion der Ergebnisse	40
4.3.1	Mikrostruktur sputterdeponierter Al- und Al(Cu)- Schichten	40
4.3.2	Cu-Verteilung in den Al-2 at.% Cu-Schichten	41

4.3.3	Cu-Verteilung in den Al-Cu-Schichtpaketen	43
5	Untersuchungen am System Co-P	47
5.1	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	47
5.2	Entwicklung von Mikrostruktur und Korn- größen	49
5.2.1	XRD	49
5.2.2	TEM	54
5.2.3	FIM	56
5.3	Charakterisierung der P-Verteilung mit Hilfe von TAP	58
5.3.1	Mittlere P-Konzentration	58
5.3.2	As prepared-Zustand der Co-1,2 at.% P-Legierung	59
5.3.3	Wärmebehandelte Proben	62
5.4	Diskussion der Ergebnisse	71
5.4.1	As prepared-Zustand	71
5.4.2	Mikrostrukturelle Entwicklung bei Wärmebehandlung	73
5.4.3	Thermische Stabilität	76
6	Zusammenfassung	81
	Literaturverzeichnis	84

Kapitel 1

Einleitung

Die voranschreitende Entwicklung in Technik und Industrie stellt eine Fülle von Anforderungen an die mechanischen, chemischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften von metallischen Werkstoffen. Da die Eigenschaften der herkömmlichen massiven Materialien häufig nicht allen Anforderungen genügen, ist die Entwicklung und Untersuchung neuer Werkstoffklassen unablässig. Gegenstand intensiver Forschung sind heutzutage insbesondere Materialien, deren Zustände sich weit außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts befinden. Zum einen zeigen solche Materialien aufgrund der hohen Dichte an Kristallbaufehlern stark veränderte physikalische Eigenschaften. Zum anderen ist es von besonderem wissenschaftlichen Interesse, ihre mikrostrukturelle Entwicklung auf dem Weg ins thermodynamische Gleichgewicht zu verfolgen.

Zu den Materialien weit außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts zählen unter anderem die nanokristallinen Materialien (NKM), die vor knapp 15 Jahren durch Gleiter et al. [Gle89] vorgestellt wurden. Darunter versteht man Materialien mit Korngrößen im Bereich von 1 bis 50 nm. Ihr Gefüge ist durch eine hohe Dichte an (Korn-) Grenzfläche gekennzeichnet, die gegebenenfalls bis zu 50 Vol.% betragen kann und die mikroskopischen sowie makroskopischen Eigenschaften von NKM dominiert [Gle89]. Zu den mikroskopischen Eigenschaften ist vor allem eine stark erhöhte Löslichkeit von Fremdatomen durch die Anreicherung, die Segregation, in den Korngrenzen zu zählen. Dadurch werden die Entwicklung des nanokristallinen Gefüges bei thermischer Behandlung und die makroskopischen Eigenschaften von NKM wesentlich beeinflusst. So führt z. B. die Korngrenzensegregation von Phosphor zur Stabilisierung des nanokristallinen Gefüges von Ni-P-Schichten unterhalb

von ca. 400°C [Hen00] [Frb00], womit auch die Aufrechterhaltung von Eigenschaften wie Härte und Verschleißbeständigkeit verbunden ist.

Es ist also wichtig, das Gefüge von nanokristallinen Legierungen hinsichtlich der Verteilung der gelösten Komponente genau zu charakterisieren. Dazu bedarf es einer Analysetechnik, mit der chemisch quantitative, räumlich aufgelöste Analysen auf Subnanometer-Skala möglich sind. Die moderne 3d-Atomsondentechnik stellt erstmals eine Methode dar, die einer solchen Anforderung genügt [Mil96].

In dieser Arbeit wurden mittels Tomographischer Atomsonde (TAP) zwei nanokristalline binäre Legierungen von beachtlichem technischen und wissenschaftlichen Interesse untersucht: Al-Cu und Co-P. Für beide Systeme wird eine Segregation der Minoritätskomponente in den Korngrenzen vermutet, auf die die günstigen physikalischen Eigenschaften der Legierungen zurückgeführt werden.

Wegen ihrer hohen Leitfähigkeit und einfachen Verarbeitung werden dünne Al- und Al-Cu-Schichten bei der Chipherstellung als Leiterbahnen in integrierten Schaltkreisen eingesetzt [Ble69] [Fre90]. Aufgrund ihrer geringen Querschnitte sind die Leiterbahnen heutzutage extrem hohen Stromdichten bis zu 10^6 A/cm² ausgesetzt, die für das verstärkte Auftreten der sogenannten "Elektromigration" verantwortlich sind [Fre90]. Unter diesem vom technischen Standpunkt aus betrachtet unerwünschten Phänomen versteht man einen Materietransport, der durch einen Impulsübertrag der Leitungselektronen auf die Metallionen verursacht wird [Hun61]. Dadurch kommt es beim Anlegen einer Gleichspannung zu einer Materialanhäufung an der Anode und einer Verarmung an der Kathode. Im Extremfall führt die Elektromigration zum Versagen von Al-Leiterbahnen durch Bildung von Poren und Rissen [Ble69].

In einer Arbeit von großer technischer Bedeutung wurde von d'Heurle nachgewiesen, dass die Elektromigration in Al-Leiterbahnen durch Zulegieren von Cu-Atomen gehemmt wird [Heu71]. So wurde sowohl für Al(Cu)-Schichten mit ca. 2 at.% Cu als auch für Schichtpakete, in denen Cu als Zwischenschicht zwischen zwei Al-Schichten deponiert wurde, eine Erhöhung der mittleren Lebensdauer um ein bis zwei Größenordnungen beobachtet. Da eine höhere Leiterbahnlebensdauer für Ag- und Au-Zusätze nicht gemessen wurde, wurde die gehemmte Elektromigration auf die Segregation von Cu-Atomen in den Al-Korngrenzen zurückgeführt [Heu71].

Um den Einfluß der Cu-Atome auf die Elektromigration in Al-Leiterbahnen zu verstehen, bedarf es einer detaillierten Kenntnis der Mikrostruktur dünner Al-Cu-Schichten. Von besonderem Interesse ist hierbei die räumliche Cu-Verteilung auf

Subnanometer-Skala. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Al-Cu-Schichten mittels Argon-Ionen-Sputtern als Einfach- und Multischichten hergestellt und im as sputtered-Zustand und nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen mit der Tomographischen Atomsonde (TAP) analysiert.

Co-P-Legierungen lassen sich sowohl durch chemische als auch durch elektrolytische Abscheidung mit einer hohen Depositionsrate herstellen. Ihre Struktur ist dabei stark von der P-Einwaage abhängig. So liegen elektrolytisch abgeschiedene Co-P-Schichten bis etwa 11 at.% P in nanokristalliner Struktur vor und werden bei höheren P-Gehalten amorph [Lan90].

Abgeschiedene Co-P-Schichten weisen eine hohe Koerzitivität auf und sind deswegen interessant für die Herstellung von Datenspeichern hoher Speicherdichte [Fis62] [Hon89] [Che96]. Ferner zeigen metallische Schichten im allgemeinen verbesserte makroskopische Eigenschaften gegenüber massiven Materialien wie z. B. eine höhere mechanische Härte und eine höhere Korrosions- und Verschleißbeständigkeit. Daher werden sie häufig als Oberflächenschutz von technischen Bauteilen eingesetzt und sollen künftig kommerziell verwendete, jedoch umweltschädliche Hartchromschichten ersetzen [Che96].

Die oben genannten physikalischen Eigenschaften der Co-P-Schichten stehen im direkten Zusammenhang mit ihrer Mikrostruktur. Während Härte und Verschleißbeständigkeit von NKM im allgemeinen durch die Korngröße bestimmt werden [Gle89], ist die Koerzitivität von Co-P-Schichten stark von der Korngröße, Texturierung und P-Verteilung abhängig [Che78] [Hon89]. Es wird angenommen, daß die Segregation von P-Atomen in den Korngrenzen zur magnetischen Isolierung einzelner Körner und zu einer hohen Koerzitivität der Co-P-Schichten führt [Hon89]. Zur Aufrechterhaltung der günstigen Eigenschaften von Co-P-Schichten ist es notwendig, daß das nanokristalline Gefüge bei thermischer Behandlung stabil bleibt. Die thermische Stabilität von NKM ist wiederum von verschiedenen Faktoren abhängig. Dazu gehören u. a. die Korngrößen im Ausgangszustand, Texturierung, Fremdatomkonzentrationen und insbesondere für Legierungen die Verteilung der Elemente.

Es bedarf also einer genauen Charakterisierung des nanokristallinen Gefüges, um sowohl die physikalischen Eigenschaften als auch die thermische Stabilität der Co-P-Schichten zu verstehen. Von besonderem Interesse ist vor allem die P-Verteilung innerhalb der Nanostruktur. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine durch elektrolytische Abscheidung hergestellte Co-1,2 at.% P-Legierung mittels Tomographischer Atomsonde (TAP) untersucht. Um ein vollständiges Bild der mikrostrukturel-

len Entwicklung zu erhalten, wurden als weitere Methoden die Feldionenmikroskopie (FIM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Differential Scanning Calorimetry (DSC) eingesetzt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in insgesamt sechs Kapitel. Nach dieser Einleitung werden in Kap. 2 die Systeme Al-Cu und Co-P vorgestellt. Anschließend werden die theoretischen Grundlagen der Korngrenzensegregation behandelt, die im Rahmen dieser Arbeit in den untersuchten Al-Cu- und Co-P-Legierungen beobachtet werden konnte. Auf die angewandten experimentellen Methoden, insbesondere FIM und TAP, die Präparation von TAP-Proben sowie die Verfahren zur Auswertung der aus TAP-Analysen erhaltenen Meßdaten wird in Kap. 3 eingegangen. In Kap. 4 sind die Untersuchungen an sputterdeponierten Al-Cu-Schichten beschrieben. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf der Präsentation von TAP-Ergebnissen, die ergänzt durch Beobachtungen aus TEM-Untersuchungen bezüglich der Umverteilung von Cu-Atomen nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen diskutiert werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen an elektrolytisch abgeschiedenen Co-P-Schichten sind in Kap. 5 zu finden. Anschließend wird anhand der mit XRD, TEM und FIM beobachteten mikrostrukturellen Entwicklung und der mittels TAP ermittelten P-Verteilung die thermische Stabilität der untersuchten Co-P-Legierung diskutiert. Die gesamten Ergebnisse dieser Arbeit sind in Kap. 6 zusammengefaßt.

Kapitel 2

Materialphysikalischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden die Systeme Al-Cu und Co-P anhand ihrer Phasendiagramme vorgestellt und anschließend ein Einblick in die theoretische Beschreibung der Korngrenzensegregation gegeben. Eine ausführliche Darstellung aller wichtigen Theorien zur Segregation und der experimentellen Methoden zu ihrer Untersuchung sind in einem Übersichtsartikel von Hondros und Seah zu finden [Hon83].

2.1 Das System Al-Cu

Das in Abb. 2.1 gezeigte Gleichgewichtsphasendiagramm nach [Mur85] verdeutlicht, daß das System Al-Cu relativ komplex ist. Neben den Al- und Cu-Mischkristallphasen wurden insgesamt 13 intermetallische Phasen nachgewiesen. Sowohl die Al- als auch die Cu-reiche Phase liegen in kubisch flächenzentrierter (fcc) Struktur vor, wobei die Gitterparameter 0,405 nm für Al und 0,361 nm für Cu betragen [Pea67]. Daraus ergibt sich eine sehr große Gitterfehlpassung von 12 %. Die damit verbundene hohe elastische Verzerrungsenergie ist unter anderem der Grund für die begrenzte Löslichkeit der Komponenten ineinander. So beträgt die maximale Löslichkeit von Cu in Al lediglich 2,5 at.% bei der eutektischen Temperatur von 548, 2°C.

Nach dem Phasendiagramm zerfällt ein mit Cu übersättigter Al-Mischkristall auf dem Weg ins thermodynamische Gleichgewicht in die α -Al- und die Θ -Phase (Al_2Cu). Letztere ist tetragonal [Pea67] und inkohärent zur α -Phase (vgl. Abb. 2.2), so daß die Grenzflächenenergie $\tilde{E}_{\alpha\Theta}$ ($\tilde{E}_{\alpha\Theta} > 1000 \text{ mJ/m}^2$ [Haa94]) und die Keim-

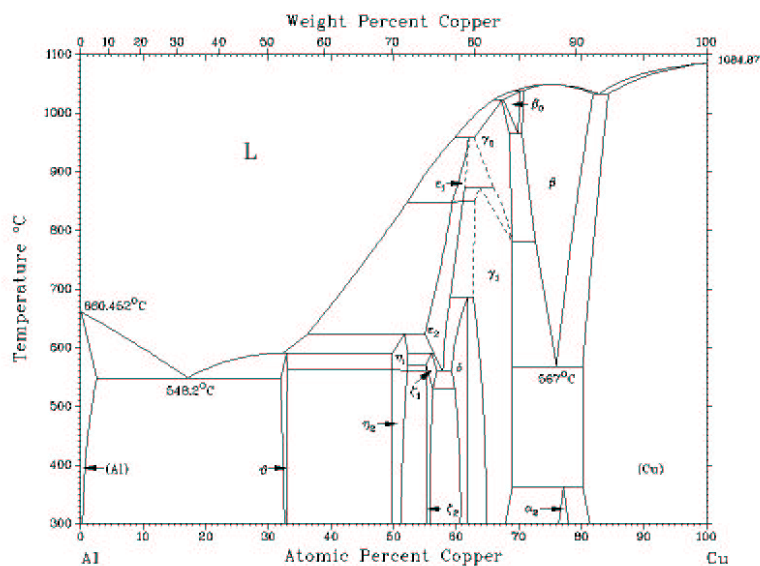


Abbildung 2.1: Al-Cu Phasendiagramm nach [Mur85]

bildungsenergie sehr hoch sind. Das erlaubt die Bildung der metastabilen Phasen Θ' und Θ'' (Guinier-Preston Zonen), die tetragonale Strukturen aufweisen und in c-Achsenrichtung bzw. vollständig mit der α -Phase kohärent sind (vgl. Abb. 2.2) [Haa94].

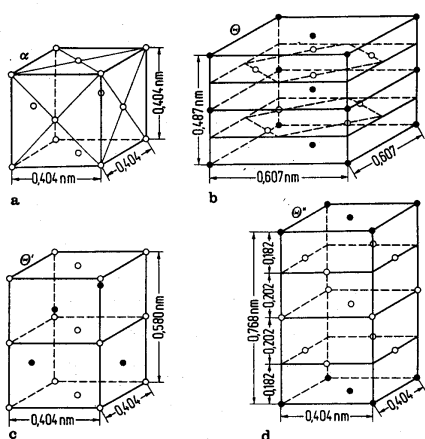


Abbildung 2.2: Kristallstrukturen von (a) α -, (b) Θ -, (c) Θ' - und (d) Θ'' -Phase (Abb. aus [Haa94]). Al-Atome: weiß, Cu-Atome: schwarz.

2.2 Das System Co-P

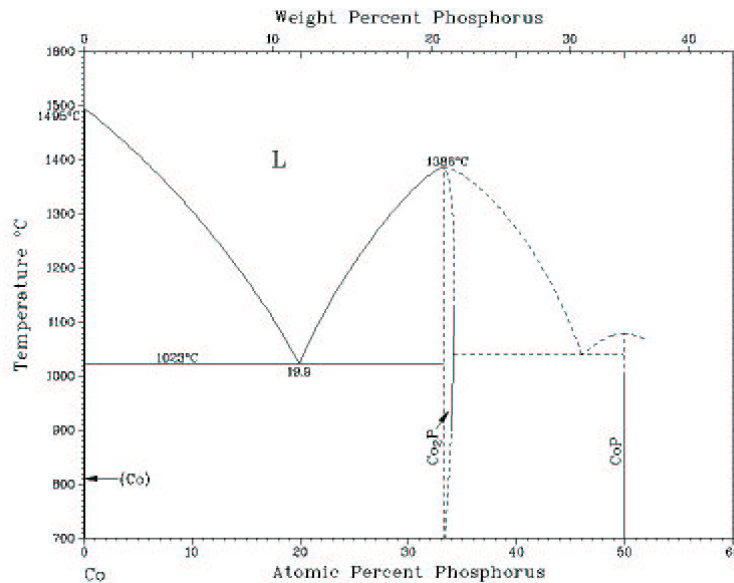


Abbildung 2.3: Co-P Phasendiagramm nach [Mas90]

In Abb. 2.3 ist ein Teil des Co-P-Gleichgewichts-Phasendiagramms nach [Mas90] gezeigt. Die Co-reiche Phase liegt unterhalb von 422°C in hcp-Struktur vor. Oberhalb von 422°C findet eine martensitische Transformation von der hcp-strukturierten ϵ -Co- in die fcc-strukturierte α -Co-Phase statt [Asm92]. Aus Messungen des Gitterparameters wurde eine verschwindend geringe Löslichkeit von P in α -Co und ϵ -Co festgestellt [Now47]. Neben den reinen Co-Phasen wurden die geordneten intermetallischen Phasen Co_2P , CoP und CoP_3 nachgewiesen [Bil39], wobei letztere im Phasendiagramm nicht aufgeführt ist. Sowohl die Co_2P - als auch die CoP -Phase haben orthorombische Einheitszellen [Pea67]. Allerdings weist die CoP -Phase mit 8 Co- und 8 P-Atomen eine kleinere Einheitszelle auf als die Co_2P -Phase, deren Einheitszelle sich aus 16 Co- und 8 P-Atomen zusammensetzt. Nach dem Phasendiagramm ist für die untersuchte Legierung (Co-1,2 at.% P) im thermodynamischen Gleichgewicht die α -Co bzw. ϵ -Co-Phase mit der Co_2P -Phase gemäß den aus dem Hebelgesetz folgenden Mengenanteilen zu erwarten.

2.3 Grundlagen zur Segregation

Unter Segregation versteht man die Anreicherung von Atomen oder Molekülen an zweidimensionalen strukturellen Defekten wie Oberflächen, Korngrenzen oder Phasengrenzen. Historisch bedingt wird im Zusammenhang mit externen Oberflächen der Begriff der Adsorption statt der Segregation verwendet. Die physikalischen Grundlagen beider Vorgänge sind trotz der Unterschiede, die atomar gesehen zwischen den Defekten vorliegen, die gleichen, so daß zu ihrer thermodynamischen Beschreibung die klassischen Konzepte der Oberflächenadsorptionschemie herangezogen werden können.

Ferner unterscheidet man zwischen Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtssegregation. Die Gleichgewichtssegregation, die im folgenden nur betrachtet wird, ist dadurch definiert, daß die Breite der Segregationszone ausschließlich von der strukturellen Breite der Grenzfläche abhängig ist. Da diese sich nur über wenige Atomlagen erstreckt, ist die Gleichgewichtssegregation im Gegensatz zur Nichtgleichgewichtssegregation auf eine oder zwei Atomlagen der Grenzfläche beschränkt. Daher wird sie quantitativ durch den Bedeckungsgrad Θ , den Bruchteil der Bedeckung einer Monolage, angegeben.

Für die thermodynamische Beschreibung von Grenzflächen wird im allgemeinen die Freie Energie verwendet, die ein Maß für die ungesättigten atomaren Bindungen der ungeordneten Grenzflächenstruktur ist. Die Absenkung der Freien Grenzflächenenergie ist die treibende Kraft für die Segregation. Fremdatome reichern sich an Grenzflächen an, um so die atomaren Bindungsenergien zu minimieren und die Freie Grenzflächenenergie abzusenken. Die Herleitung der Freien Energie eines Systems, in dem gelöste Fremdatome in den Korngrenzen segregieren, wurde erstmals von McLean durchgeführt. Dazu wurde von ihm ein Modell vorgeschlagen, in dem eine statistische Verteilung von M Fremdatomen auf N Gitterplätzen und m Fremdatomen auf n unabhängigen Korngrenzplätzen angenommen wird [McL57].¹ Daraus folgt für die gesamte Freie Energie des Systems:

$$G = me + ME - kT \cdot \{\ln(n!N!) - \ln[(n - m)! m! (N - M)! M!]\}, \quad (2.1)$$

wobei T die Temperatur, e und E die Energien der gelösten Atome in den

¹Das Modell von McLean ist genauso auf die Oberflächenadsorption anwendbar.

Korngrenz- und Gitterplätzen sind und der Term in geschweiften Klammern multipliziert mit der Boltzmann-Konstanten k die Konfigurationsentropie des gesamten Systems angibt. Durch Ableitung von Gl. 2.1 nach m (mit $m + M = \text{const.}$) ergibt sich ein Minimum von G , d. h. ein thermodynamisches Gleichgewicht, für

$$e - E = kT \cdot \ln \left(\frac{n - m}{m} \cdot \frac{M}{N - M} \right). \quad (2.2)$$

Daraus folgt die Beziehung:

$$\frac{m}{n - m} = \frac{M}{N - M} \cdot \exp \left(\frac{E - e}{kT} \right) \quad (2.3)$$

Mit $\Theta \equiv m/n$ als dem Bedeckungsgrad der Grenzfläche, $x_A \equiv M/N$ dem Molbruch der Fremdatome im Volumen und $\Delta G_{seg} \equiv e - E$ der molaren Freien Segregationsenthalpie schreibt sich Gl. 2.3 zu:

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = \frac{x_A}{1 - x_A} \cdot \exp \left(\frac{-\Delta G_{seg}}{RT} \right) \quad (2.4)$$

Gl. 2.4 ist das Analogon zur Langmuir-Isotherme für die Gasadsorption [Lan18]:

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = K \cdot p \quad (2.5)$$

mit K als die Gleichgewichtskonstante zwischen Adsorptions- und Desorptionsrate und p dem Partialdruck des Gases. Daher wird Gl. 2.4 als die ‘‘Langmuir-McLean’’-Gleichung bezeichnet. Sie wird häufig in folgender Form angeben:

$$\ln \left(\frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) = \frac{-\Delta H_{seg}}{RT} + \frac{\Delta S_{seg}}{R} + \ln \left(\frac{x_A}{1 - x_A} \right) \quad (2.6)$$

mit $\Delta G_{seg} = \Delta H_{seg} - T\Delta S_{seg}$, wobei ΔH_{seg} die Segregationsenthalpie² und ΔS_{seg} die Segregationsentropie³ sind.

Zur Bestimmung der Langmuir-Isotherme wurde die molare Freie Segregationsenthalpie ΔG_{seg} von McLean aus der Absenkung der elastischen Verzerrungsenergie

²Für ein System, in dem Fremdatome segregieren, ist $\Delta H_{seg} < 0$.

³Dazu gehören Terme wie Vibrationsentropie und anharmonische Entropie, jedoch nicht die Konfigurationsentropie.

abgeschätzt, die mit der Fremdatomsegregation in den Korngrenzen verbunden ist. Hierbei betrug die Abweichung zwischen theoretisch berechneten und experimentell ermittelten Werten für die Systeme Cu-Sb und Cu-Bi etwa einen Faktor 2 [McL57] [Hon83]. Eine genauere Abschätzung von ΔG_{seg} wurde durch Seah und Hondros [Sea73] auf der Basis der Gasadsorptionstheorie von Bruner et al. [Bru40] entwickelt. Dabei wurde folgende empirische Beziehung gefunden:

$$\Delta G_{seg} = \Delta G_{sol} - (10 \pm 6) \text{ kJ/mol} \quad (2.7)$$

$$= RT \ln x_{0A} - (10 \pm 6) \text{ kJ/mol}, \quad (2.8)$$

wobei ΔG_{sol} die Änderung der molaren Freien Enthalpie der Fremdatome bei Ausscheidung aus einer gesättigten Lösung ist, die direkt mit der Randlöslichkeit x_{0A} bei einer vorgegebenen Temperatur T verknüpft ist.

Die Gültigkeit des Modells von Langmuir und McLean beschränkt sich aufgrund der Annahmen einer bedeckungsunabhängigen Segregationsenthalpie und gleicher Besetzungswahrscheinlichkeit der Grenzflächenplätze auf eine gesättigte Segregation im Submonolagenbereich. Desweiteren wird in diesem Modell die Wechselwirkung zwischen benachbarten segregierten Atomen vernachlässigt. Eine Erweiterung dieses Modells, in der unterschiedliche Grenzflächenplätze durch ein Spektrum von Segregationsenthalpien berücksichtigt werden, wurde von Hondros und Seah vorgeschlagen [Hon77]. Die Wechselwirkung zwischen benachbarten segregierten Atomen wird in der Fowler-Guggenheim Gleichung berücksichtigt [Fow39]:

$$\ln \left(\frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) = \frac{-\Delta H_{seg}}{RT} + \frac{\Delta S_{seg}}{R} - \frac{Z \cdot \Theta \cdot w}{R \cdot T} + \ln a. \quad (2.9)$$

Hierbei ist Z die Koordinationszahl in der Grenzfläche, w die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei benachbarten segregierten Atomen und a die Aktivität.

Fast alle Modelle zur Kinetik der Segregation basieren auf dem Ansatz von McLean [McL57]. Dabei gelangen die Fremdatome durch Volumendiffusion an die Grenzfläche. Unter der Voraussetzung, daß keine Desorption an der Oberfläche stattfindet, ergibt sich die zeitliche Änderung der Fremdatomkonzentration in der Grenzfläche bei konstanter Temperatur aus den Fickschen Gesetzen.

Eine besonders wichtige Rolle spielt die Korngrenzensegregation von Fremdatomen bei der Stabilisierung von Korngrößen. In einer ausführlichen theoretischen

Behandlung wurde von Weißmüller vorausgesagt, daß unter gewissen Bedingungen die Korngrenzenenergie bzw. die treibende Kraft der Kornvergrößerung durch die Korngrenzensegregation gelöster Atome gänzlich verschwindet [Wei93]. Dies führt zu einem metastabilen Gleichgewicht zwischen Körnern einer bestimmten Gleichgewichtsgröße und Korngrenzen, in denen Fremdatome segregiert sind. Basierend auf experimentellen Befunden wurde vor kurzem von Kirchheim [Kir02] eine Bestätigung und Erweiterung des Konzepts von Weißmüller gegeben. Hierauf wird unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Arbeit in Kap. 5.4.3 eingegangen.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Feldionenmikroskopie (FIM) und tomographische Atomsonde (TAP)

Aufgrund ihrer hohen Auflösung eignen sich die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Methoden, Atomsondentomographie und Feldionenmikroskopie, sehr gut für eine mikrostrukturelle Charakterisierung von Metallen und Legierungen auf Subnanometer-Skala. So ist die atomare Abbildung von Metalloberflächen mit Hilfe eines Feldionenmikroskops (FIM) möglich. Räumlich aufgelöste, chemisch quantitative Analysen können mit der tomographischen Atomsonde (TAP) mit einer Auflösung von bis zu 0,2 nm in der Tiefe und 0,5 nm in lateraler Richtung durchgeführt werden. In der Regel sind beide Methoden im gleichen Gerät realisiert, so daß FIM- und TAP-Untersuchungen an ein und derselben Probe durchgeführt werden können. Die in dieser Arbeit verwendete Apparatur setzt sich aus einem FIM und einem positionssensitiven Flugzeitmassenspektrometer (TOF)-Detektor zusammen (siehe Abb. 3.1). Durch Umklappen des für die Feldionenmikroskopie verwendeten Bildschirms ist ein schneller Wechsel zwischen FIM- und TAP-Modus möglich. Im folgenden seien die zwei Modi näher beschrieben.

3.1.1 FIM

Für FIM- und TAP-Untersuchungen bedarf es einer aufwendigen Präparation spitzenförmiger Proben mit einem Krümmungsradius R zwischen 10 und 100 nm. Die Spitze wird in einem Ultrahochvakuum von etwa 10^{-7} Pa auf 20 bis 100 K gekühlt.

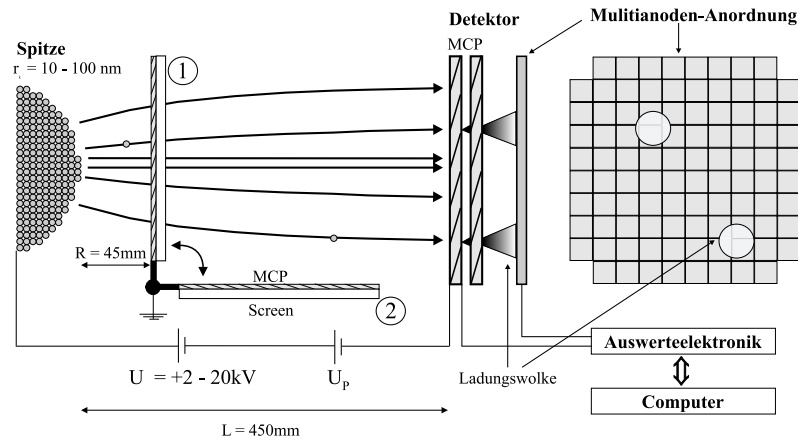


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau von FIM und TAP. (1) FIM-Modus, (2) TAP-Modus

Durch Anlegen einer positiven Hochspannung U_0 , die sich aus einer Grundspannung U_{DC} und Pulsspannung U_P zusammensetzt, wird an der Spitzenoberfläche ein elektrisches Feld der Stärke

$$E = \frac{U_0}{\beta \cdot R} \quad (3.1)$$

erzeugt. Hierbei ist β ein von der Spitzenform abhängiger Geometriefaktor, der die Abweichung von der Kugelform angibt und dessen Wert in der Regel zwischen 5 und 7 beträgt [Mil96]. Ab einer für das Material charakteristischen Feldstärke findet ein Feldverdampfen von Atomen von der Spitzenoberfläche statt.

Im FIM-Modus wird ein Bildgas, in der Regel Neon oder Helium, mit einem Partialdruck von etwa 10^{-3} Pa in den Rezipienten eingelassen und eine positive Hochspannung von 2 bis 15 kV an der Spitze angelegt. Im elektrischen Feld der Spitze werden die Bildgasatome polarisiert und zur Spitze angezogen. Durch inelastische Stöße mit den Atomen der Spitzenoberfläche verlieren die Bildgasatome ihre thermische Energie und werden, wie in Abb. 3.2 schematisch dargestellt, ab einer bildgasspezifischen Feldstärke durch quantenmechanisches Tunneln eines Elektrons feldionisiert. Die ionisierten Atome werden den elektrischen Feldlinien folgend nahezu radial abgestoßen und erzeugen auf einem Bildschirm ein stark vergrößertes Abbild der Spitzenoberfläche. Aufgrund der terrassenförmigen Anordnung der Atome an der Probenoberfläche bilden niedrig indizierte Ebenenscharen (Pole) einer kristallinen Probe als konzentrische Kreise ab (siehe Abb. 3.3).

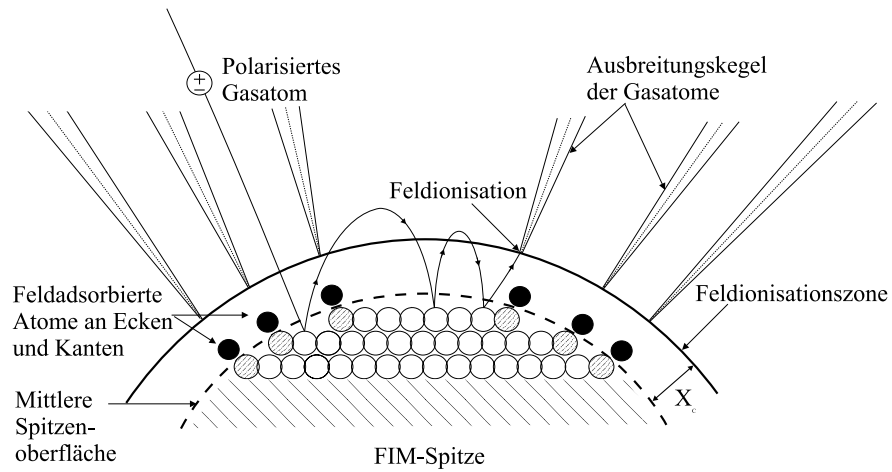


Abbildung 3.2: Feldionisationsprozess

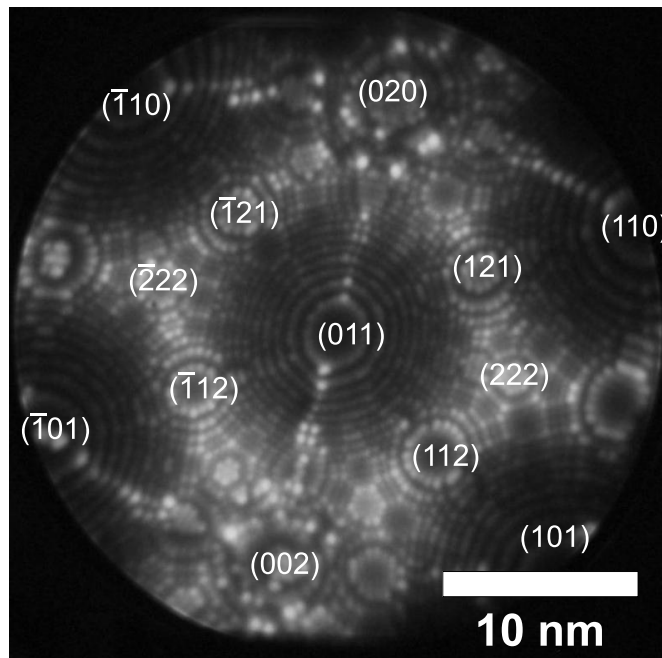


Abbildung 3.3: FIM-Bild einer W-Spitze. Die für kristalline Proben charakteristischen Pole sind in der Abbildung mit Millerschen Indizes versehen.

3.1.2 TAP

Im TAP-Modus wird der im FIM-Modus verwendete vordere Bildschirm umgeklappt und das Bildgas aus dem Rezipienten entfernt. Zur Grundspannung U_{DC} wird eine Pulsspannung U_P mit einer Pulslänge $t_p < 10\text{ns}$ und einer Pulsfrequenz 1000 Hz überlagert. Dadurch kommt es zu einer kontrollierten Feldverdampfung einzelner Atome von der Spitze. Den Feldlinien folgend treffen die Atome auf einem positionssensitiven Detektor auf. Unter Kenntnis der mittleren Vergrößerung

$$\overline{M} = \frac{L}{bR} \quad (3.2)$$

läßt sich mit Hilfe einer Punktprojektion aus dem Auftreffpunkt auf dem Detektor die ursprüngliche laterale Position der Atome in der Spitze rekonstruieren (siehe Abb. 3.4). L ist dabei der Abstand Spitze zu Detektor und $b \approx 1.6$ ein Bildkompressionsfaktor, der die Abweichung von der idealen gnomonischen Projektion angibt. Mit jedem Puls wird eine Uhr gestartet, die durch Auftreffen eines Ions auf dem Detektor wieder gestoppt wird. Aus der Messung der Flugzeit t berechnet sich unter Berücksichtigung der Energieerhaltung die spezifische Masse eines detektierten Ions zu

$$\frac{m}{n} = 2e(U_{DC} + U_P) \frac{t^2}{L^2} \quad (3.3)$$

mit n als die Ladungszahl. Durch wiederholtes Abtragen einzelner Atome und Atomlagen erfolgt die Analyse in die Tiefe. Die Tiefenkoordinate z berechnet sich aus der Anzahl der detektierten Ionen N unter Berücksichtigung des Volumens ν_a des detektierten Atoms und der auf den Detektor projizierten Probenoberfläche d_a zu

$$dz = \frac{\nu_a dN}{Q d_a^2}. \quad (3.4)$$

$Q \approx 0.5$ ist die Detektionseffizienz, d.h. es werden etwa die Hälfte der auf die Mikrokanalplatten (MCP) auftreffenden Atome als Signal detektiert.

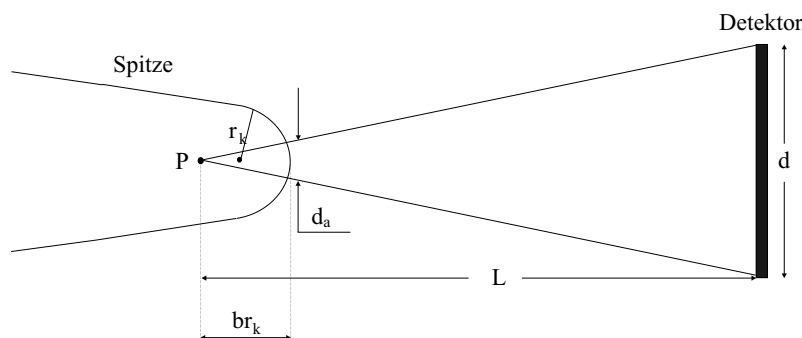


Abbildung 3.4: Rekonstruktion der Atomposition über eine Punktprojektion

3.1.3 Parameter für TAP-Analysen

Für eine statistisch aussagekräftige Auswertung ist eine ausreichend hohe Anzahl detektierter Atome (≥ 50000) notwendig. Es muß also ein frühzeitiger Abriß der Spitze während der TAP-Analyse verhindert werden¹, was sich häufig nur durch die Wahl eines geringen Pulsverhältnisses U_P/U_{DC} und einer nicht allzu niedrigen Temperatur an der Spitze realisieren läßt. Allerdings haben eine hohe Temperatur und ein niedriges Pulsverhältnis zur Folge, daß in einer Legierung die Komponente mit der geringeren Feldverdampfungsstärke bevorzugt verdunstet und mit einer niedrigeren Konzentration detektiert wird. Daher wird bei der Wahl der Meßparameter im allgemeinen ein Kompromiß zwischen hoher Ausbeute an erfolgreichen Messungen und weitgehend unterdrückter bevorzugter Feldverdampfung angestrebt. Die gesputterten Al-Cu-Schichten erwiesen sich während der TAP-Analysen als mechanisch stabil. Für die AlCu-Legierungsschicht konnte ein für TAP-Analysen hohes Pulsverhältnis U_P/U_{DC} von 25% und die niedrigst mögliche Temperatur an der Spitze von ≈ 20 K gewählt werden. Es kann also davon ausgegangen werden, daß eine bevorzugte Feldverdampfung von Al-Atomen weitgehend unterdrückt wurde. Die Al-Cu-Multischichten waren bei 35 K und 20% Pulsverhältnis am stabilsten. Eine niedrigere Kühkopftemperatur bzw. ein höheres Pulsverhältnis führte stets zu einem frühzeitigen Abriß an der Grenzfläche zwischen Al und Cu.

Die TAP-Analysen der CoP-Proben gestalteten sich als extrem schwierig. Ein großer Anteil von Spitzen hielten den mechanischen Spannungen, die durch das Anlegen der

¹ Lediglich für Proben mit einer abgerundeten Oberfläche kann eine Feldverdampfung mit wohldefinierten Ionentrajektorien stattfinden und eine korrekte Rekonstruktion der Atompositionen durchgeführt werden. Dies ist bei abgerissenen Spitzen nicht mehr gewährleistet.

elektrischen Hochspannung hervorgerufen werden, nicht stand und rissen frühzeitig ab. Um dies so weit wie möglich zu verhindern, wurden relativ hohe Temperaturen von 40 bis 60 K an der Spitze und eine niedrige Pulsfrequenz von 1000 Hz eingestellt. Das Pulsverhältnis U_P/U_{DC} wurde mit 20% so gewählt, daß im Mittel nach jedem 100 sten Puls ein Atom feldverdampft wurde. Aufgrund der hohen Spitzentemperatur wurden P-Atome mit einer gegenüber der Nominalkonzentration erhöhten Konzentration detektiert (vgl. Kap. 5.3.1).

Die für die TAP-Analysen gewählten Meßparameter sind in Tab. 3.1 zusammengefaßt.

Tabelle 3.1: Für TAP-Analysen verwendete Meßparameter

Parameter	Al-Cu	Co-P
Pulsverhältnis U_P/U_{DC}	0,2 - 0,25	0,2
Pulsfrequenz	1-2 kHz	1 kHz
Detektionsrate [Ionen/Puls]	0,005 - 0,015	0,005 - 0,015
Kühlkopftemperatur T_{KK}	15 - 35 K	40 - 60 K

3.2 Probenpräparation

Die Präparation von TAP-Proben ist häufig mit einem großen zeitlichen und experimentellen Aufwand verbunden. Eine zusätzliche Anforderung dieser Arbeit war die Präparation von TAP-Proben mit nanokristallinen Gefügen, die für die untersuchten Systeme, Al-Cu und Co-P, auf unterschiedliche Weise erfolgte. Im folgenden Abschnitt wird darauf näher eingegangen.

3.2.1 Al-Cu-Proben

Al-Cu-Schichten wurden durch Ar-Ionen-Sputtern auf Wolfram-Substratspitzen deponiert. Die W-Spitzen wurden zuvor bei einer Wechselspannung von 6V in einer 2 molaren Natronlauge elektrolytisch gedünnt. Daraufhin wurden sie im FIM bis zu einer Bestbildspannung von 8 kV entwickelt, so daß eine wohl definierte Spitzenform gewährleistet war. Die Deposition erfolgte in einer eigens für die Beschichtung von Spitzen konzipierten UHV-Anlage [Sch01], die das Sputtern von maximal

vier unterschiedlichen Targets und die Reinigung der Substratspitzen mit einem Ar-Ionenstrahl erlaubt (schematisch dargestellt in Abb. 3.5).

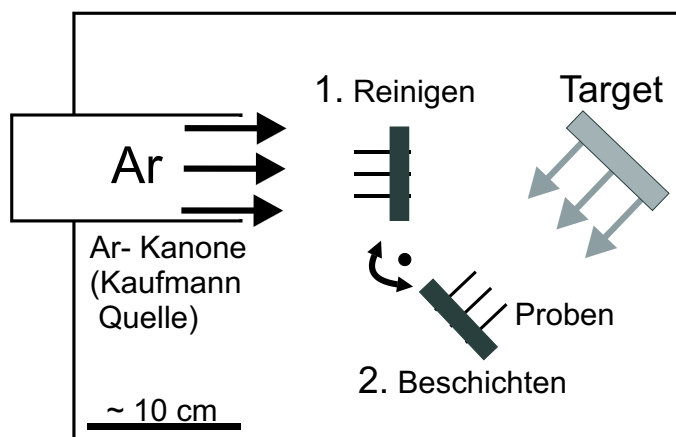


Abbildung 3.5: Schema der Sputteranlage zur Deposition von Schichtsystem auf FIM-Spitzen

Aus Vorgängerarbeiten ist bekannt [Alk95], daß die Reinigung der Substratspitzen vor der Beschichtung äußerst wichtig für die mechanische Stabilität und Haftung der Schichten während der TAP-Analysen ist. Beschichtung und Reinigung der Spitzen lassen sich durch Drehen des Probenhalters im selben Ar-Ionenstrahl durchführen. Sowohl die Proben als auch die Targets werden mit Hilfe einer Wasserkühlung auf annähernd Raumtemperatur gehalten.

Zur Untersuchung mit dem TAP wurden sowohl Einfachschichten einer Al(Cu)-Legierung als auch Schichtpakete bestehend aus einer Anordnung von Al- und Cu-Schichten hergestellt (siehe schematische Darstellung in Abb. 3.6). Dabei wurde die Al(Cu)-Legierung durch Beschuß eines Al-2 at.% Cu-Targets auf die W-Spitzen deponiert. In Tab. 3.2 sind die für die Sputterdeposition gewählten Parameter zusammengefaßt. Diese wurden so gewählt, daß die Schichten möglichst glatt auf dem W-Substrat aufwachsen und eine für TAP-Analysen ausreichende Dicke von 50 bis 150 nm aufwiesen.

Tabelle 3.2: Parameter für die Sputterdeposition auf FIM-Spitzen

	Discharge voltage [V]	Beam voltage [V]	Beam current [mA]	Ar-Druck [Pa]	Zeit [s]
Target-reinigung	55	600	25	$1,5 \cdot 10^{-2}$	120
Spitzen-reinigung	40	500	10	$1,5 \cdot 10^{-2}$	30
Al - 2 at.% Cu - Deposition	55	600	25	$1,5 \cdot 10^{-2}$	480 - 720
Al-Deposition	55	600	15	$1,5 \cdot 10^{-2}$	360
Cu-Deposition	55	600	15	$1,5 \cdot 10^{-2}$	30 - 45

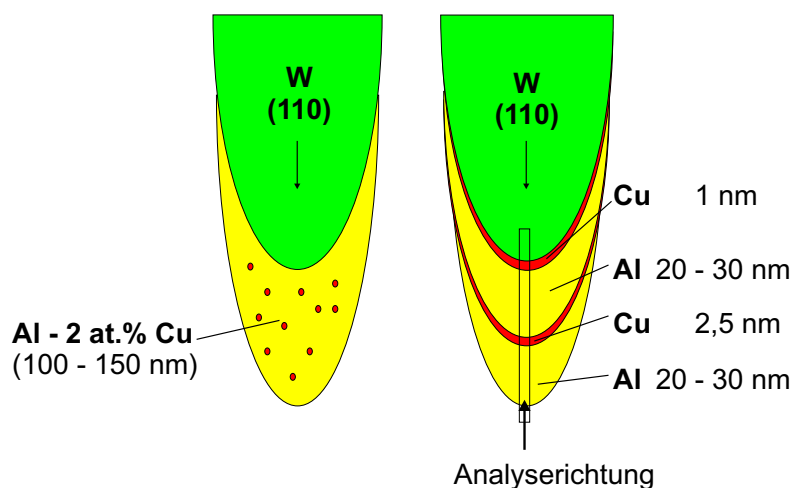


Abbildung 3.6: Schema der deponierten Schichtgeometrien

3.2.2 Co-P-Proben

Co-P-Schichten mit einer Nominalkonzentrationen von 1,2 at.% P² wurden bei der Firma Integran Technologies in Toronto, Kanada hergestellt und freundlicherweise zur Mikrocharakterisierung zur Verfügung gestellt. Eine Analyse der Proben mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde ergab eine mittlere P-Konzentration von $(1,1 \pm 0,1)$ at.%. Dabei wurde die P-Konzentration entlang des Probenquerschnitts gemessen und eine homogene P-Verteilung auf μm -Skala gefunden. Die Proben lagen in Form von mehreren cm^2 großen Folien vor, die bereits vom Substrat entfernt

²Konzentrationen wurden mit Hilfe von EDX-Analysen bestimmt.

waren und Schichtdicken von etwa 50 μm bzw. 200 μm aufwiesen. Aus diesen wurden mittels Funkenerosion Rohlinge mit 1-1,5 cm Länge und etwa 200 μm Breite herausgeschnitten. Die Rohlinge, die aus den 50 μm dicken Folien herausgeschnitten wurden, wurden anschließend mechanisch auf einen quadratischen Querschnitt heruntergeschliffen. Im letzten Schritt wurden die Rohlinge mit einer Lösung aus 20% Perchlorsäure und 80 % 2-Butoxyethanol bei einer Gleichspannung von 3V zu TAP-Spitzen gedünnt.

3.3 Auswertemethoden

Die Rekonstruktion und Auswertung der Meßdaten wurde mit Hilfe der Software AVS 5 auf einer Unix-Workstation durchgeführt. AVS ist eine mit einer ganzen Bibliothek von Modulen ausgestattete Plattform, mit deren Hilfe sich die Meßdaten in vielfältiger Weise auswerten lassen. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Verfahren werden im folgenden kurz erläutert.

3.3.1 1d-Konzentrationsprofil

Eindimensionale Konzentrationsprofile sind hinreichend aus der konventionellen Atomsondenanalyse bekannt. Dabei ist man jedoch auf eine laterale Ausdehnung des Analysevolumens von etwa 1 nm beschränkt, die durch die Atomsondenapertur bestimmt ist. Bei einem dreidimensionalen TAP-Rekonstruktionsvolumen steht eine laterale Ausdehnung von etwa 10-15 nm zur Verfügung, so daß Konzentrationsprofile in verschiedenen Bereichen des Analysevolumens sowie in lateraler Richtung erstellt werden können. Dazu wird ein Bereich des Volumens ausgeschnitten, in der Regel in zylindrischer Form, und in kleine Blöcke unterteilt. Aus diesen werden die Konzentrationen einer ausgewählten Atomsorte ermittelt und gegen die Tiefe aufgetragen. Die Blockgröße bzw. die Anzahl der in den Blöcken enthaltenen Atome kann dabei nicht beliebig klein gewählt werden, da mit abnehmender Anzahl N der Atome der statistische Fehler

$$\sigma = \sqrt{\frac{c_0 \cdot (1 - c_0)}{N - 1}} \quad (3.5)$$

steigt. Innerhalb des 2σ -Intervalls um den Mittelwert c_0 liegen 96% aller Meß-

werte einer homogenen Konzentrationsverteilung. Daher ist eine gemessene Konzentration, die ausserhalb des 2σ -Intervalls liegt, mit 96%-iger Wahrscheinlichkeit ein statistisch signifikanter Effekt.

3.3.2 Leiterdiagramm

Eine präzise Erfassung lokaler Konzentrationsänderungen ist mit Hilfe sogenannter Leiterdiagramme möglich. Dabei wird die Anzahl einer ausgewählten Atomsorte A gegen die Gesamtzahl der detektierten Ionen aufgetragen. Die Steigung der resultierenden Kurve entspricht dann der lokalen A-Konzentration. Konzentrationsänderungen zwischen benachbarten Bereichen werden als signifikant betrachtet, wenn sich die 2σ -Intervalle um die jeweiligen mittleren Konzentrationen nicht überschneiden.

3.3.3 2d-Konzentrationsdarstellungen

Das Erstellen von zweidimensionalen Konzentrationsprofilen ist aufgrund des zur Verfügung stehenden dreidimensionalen Rekonstruktionsvolumens naheliegend. In dieser Hinsicht sind durch die Auswertesoftware vor allem zwei Möglichkeiten gegeben. Zum einen können Isokonzentrationsflächen berechnet werden. Desweiteren ist eine Visualisierung von Konzentrationsschwankungen auf farbkodierten Querschnittsebenen möglich. Für beide Verfahren wird das Analysevolumen in kleine Würfel (in dieser Arbeit: 1,2 nm Kantenlänge) aufgeteilt, wobei diese zur Glättung des Konzentrationsprofils mit einer gewissen Schrittweite (in dieser Arbeit: 0,4 nm) ineinander verschachtelt sind. Aus den jeweils in dem Würfel enthaltenen Atomen wird die Konzentration berechnet. Bei der Wahl der Würfelgröße muß darauf geachtet werden, daß genügend Atome im Würfel enthalten sind ($N \geq 100$), damit der statistische Fehler nicht zu groß ist. Andererseits darf die Würfelgröße die Dimension einer Anreicherung nicht übertreffen, wenn diese noch aufgelöst werden soll.

3.3.4 χ^2 -Test

Eine verlässliche Methode zur Überprüfung, ob eine Komponente A homogen oder heterogen im Analysevolumen verteilt ist, ist der χ^2 -Anpassungstest. Dabei wird die gemessene Konzentrationsverteilung der Komponente A mit der Binomialverteilung derselben mittleren A-Konzentration verglichen. Die Testgröße

$$\chi^2 = \sum_{\nu=1}^k \frac{(M_{\nu} - Mp_{\nu})^2}{Mp_{\nu}} \quad (3.6)$$

ist dann ein Maß für die Abweichung der gemessenen Verteilung von der theoretisch angenommenen Binomialverteilung [Kre00]. Hierbei ist M_{ν} die Anzahl der Blöcke, in denen ν A-Atome enthalten sind, M die Gesamtzahl der Blöcke, k die Anzahl der Klassen und p_{ν} die Wahrscheinlichkeit gemäß der Binomialverteilung, daß ein Block in ν fällt. Der χ^2 -Wert wird mit einem Literatur aufgeführten [Bro95] kritischen Wert $\chi^2(\alpha, r)$ verglichen, wobei α das Signifikanzniveau und $r = k - 1$ die Zahl der Freiheitsgrade ist. In der Regel wird bei einem χ^2 -Test ein Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ angesetzt. Ist der gemessene χ^2 -Wert kleiner als $\chi^2(\alpha = 0,05)$, d. h. die Abweichung zwischen gemessener Verteilung und Binomialverteilung gering, ist die Hypothese bestätigt und die A-Verteilung als homogen anzusehen. Andererseits ist die Hypothese verworfen, wenn der gemessene χ^2 -Wert sehr viel größer als der $\chi^2(\alpha = 0,05)$ ist. In diesem Fall ist die Legierung mit großer Wahrscheinlichkeit inhomogen.

3.4 Weitere Analysemethoden (DSC, XRD und TEM)

Vor den TAP-Analysen wurden die auf W-Spitzen deponierten Al-Cu-Schichten in einem **Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM)**, EM 400T, der Firma Philips untersucht. Das Gerät wurde mit einer LaB₆-Kathode mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV betrieben.

Parallel zu dieser Arbeit wurden von der Gruppe von U. Klement (Chalmers University of Technology, Göteborg, Schweden) TEM-Untersuchungen an den Co-P-Legierungen durchgeführt. Hierfür wurde ein Zeiss 912 Omega TEM mit einem integrierten Energiefilter bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV verwendet.

Thermische Analysen an den CoP-Legierungen wurden mit der **Differential Scanning Calorimetry (DSC)** an einer Perkin Elmer DSC 7 durchgeführt. Zur Aufnahme der Thermogramme wurden die Proben in Aluminium-Pfännchen mit perforierten Deckeln gelegt und unter einem kontinuierlichen Argongasstrom mit unterschiedlichen Heizraten von Raumtemperatur auf 550°C geheizt. Als Referenz

diente hierbei ein leeres Al-Pfännchen. Es wurden zwei Meßkurven mit gleicher Heizrate aufeinanderfolgend aufgenommen und anschließend die zweite Kurve von der ersten subtrahiert. Auf diese Weise wurden nur irreversible mikrostrukturelle Umwandlungsreaktionen berücksichtigt.

Untersuchungen zur Kristallographie und Korngröße der CoP-Legierungen erfolgten mit Hilfe der **Röntgendiffraktometrie (XRD)**. Die Analysen wurden an einem kommerziellen Vierkreis-Diffraktometer der Firma Philips (Modell X'Pert) durchgeführt. Es wurden Diffraktogramme von as prepared und wärmebehandelten Proben in konventioneller Θ - 2Θ -Strahlgeometrie aufgenommen. Zusätzlich wurde die kristallographische Textur der Co-P-Schichten untersucht.

Kapitel 4

Untersuchungen am System Al-Cu

TAP-Analysen wurden an zwei unterschiedlichen Schichtstrukturen durchgeführt: Einfachschichten einer Al(Cu)-Legierung und Schichtpakete bestehend aus Al- und Cu-Schichten. Das Augenmerk der TAP-Untersuchungen lag in der Bestimmung der Cu-Verteilung innerhalb der Mikrostruktur vor und nach einer thermischen Behandlung.

4.1 Al-2 at.% Cu-Einfachschichten

4.1.1 As sputtered-Zustand

Mit den in Tab. 3.2 angegebenen Parametern wurden 100 bis 150 nm dicke Schichten einer Al(Cu)-Legierung auf W-Spitzen sputterdeponiert. Eine TEM-Aufnahme einer auf diese Weise präparierten TAP-Spitze ist in Abb. 4.1 gezeigt.

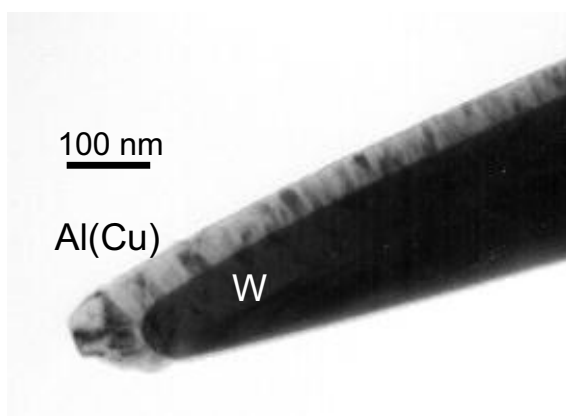


Abbildung 4.1: TEM-Aufnahme einer auf eine W-Substratspitze sputterdeponierten Al(Cu)-Schicht. Kolumnar gewachsene Körner mit 10-30 nm Breite sind sowohl am Apex als auch am Schaft der Spitze erkennbar.

Die Al(Cu)-Schicht ist durch den Massenkontrast deutlich vom W-Substrat unterscheidbar. Desweiteren sind über die gesamte Schicht hinweg Körner zu erkennen, die kolumnar auf der Substratspitze aufgewachsen sind und eine Breite von 10 bis 30 nm aufweisen. Trotz der im Vergleich zu anderen Arbeiten [Sch01] [Jes01] hoch gewählten Werte für Sputterrate und Ionenenergie war stets ein solches kolumnares Kornwachstum zu beobachten.

TAP-Analysen von Al(Cu)-Proben gestalteten sich als unproblematisch. In der Regel erfolgte ein Abriß der Spitzen erst an der Grenzfläche zum W-Substrat. In Abb. 4.2 ist ein Ausschnitt des TAP-Analysevolumens einer as sputtered-Probe dargestellt.

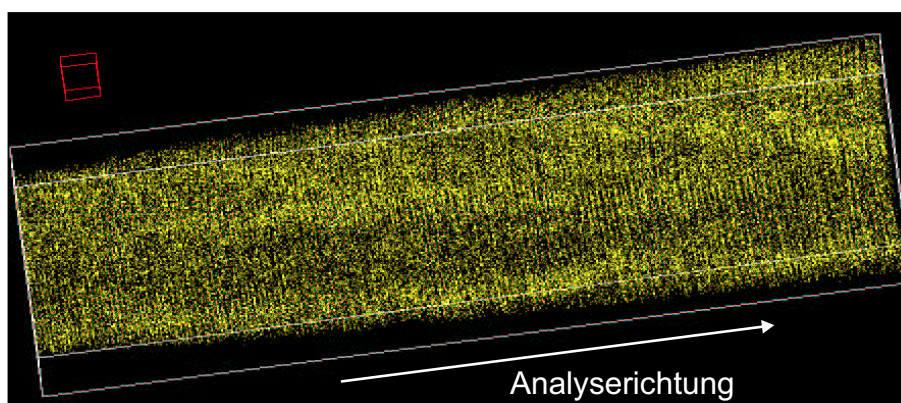


Abbildung 4.2: Ausschnitt des Analysevolumens einer Al-2at.% Cu-Probe im as sputtered-Zustand ($V \approx 13 \cdot 7,5 \cdot 50 \text{ nm}^3$). Eingebledet sind nur die Al-Atome. Über die gesamte Analysetiefe sind (111)-Netzebenen erkennbar.

Es sind Netzebenen erkennbar, die sich in Analyserichtung durch den gesamten Ausschnitt erstrecken. Dabei kann davon ausgegangen werden, daß es sich um (111)-Netzebenen von Al handelt, die epitaktisch auf den senkrecht zur Analyserichtung liegenden (011)-Netzebenen von W aufgewachsen sind.¹ Netzebenen konnten in allen Analysen, die durch das Zentrum des Spitzenapex verliefen, über die gesamte Analysetiefe aufgelöst werden. In solchen Fällen war der mittels TAP analysierte Probenbereich einkristallin. Diese Beobachtung deckt sich mit dem mit TEM beobachteten kolumnaren Kornwachstum.

Für mehrere Analysen des as prepared-Zustands wurde bei tiefstmöglicher Proben-temperatur mittels TAP eine mittlere Cu-Konzentration von $(2,1 \pm 0,2) \text{ at.}\%$ detektiert. Dieser Wert entspricht im Rahmen der Fehler der Nominalkonzentration

¹Aus FIM-Untersuchungen ist bekannt, daß die verwendeten W-Rohlinge eine (011)-Drahttextur aufweisen (vgl. dazu Abb. 3.3).

des Legierungstargets. Es kann also angenommen werden, daß unter den verwendeten Depositionsparametern (siehe Tab. 3.2) Al- und Cu-Atome gleichermaßen vom Target abgesputtert und auf dem Substrat deponiert werden.

In Abb. 4.3 sind zwei repräsentative Tiefenprofile der Cu-Konzentration gezeigt, die in unterschiedlichen as sputtered-Proben aufgenommen wurden. Auffällig in Abb. 4.3 sind die zahlreichen Cu-Anreicherungen, deren Konzentrationspeaks zum Teil deutlich oberhalb der 2σ -Grenze liegen und Höhen bis zu 9 at.% aufweisen. Die Cu-Anreicherungen sind in Abb. 4.4 auf einer Querschnittsebene durchs Analysévolumen visualisiert. Auf dieser erscheint die Morphologie der rot gekennzeichneten Cu-reichen Gebiete regellos. Die Morphologie und Konzentrationen der Cu-Anreicherungen geben keine Hinweise auf vorhandene Ausscheidungen der Θ , Θ' oder Θ'' -Phasen im as sputtered-Zustand. Andererseits ist nicht vollständig auszuschließen, daß es sich bei den Cu-reichen Gebieten um einzelne mit Cu-Atomen besetzte Ebenen der Θ'' -Phase, sogenannte Guinier-Preston-Zonen 1. Art, handelt. Für den Fall nämlich, daß die GP-Zonen nicht senkrecht zur Analyserichtung stehen, würden diese mit einer verzerrten Morphologie und niedrigeren Konzentration detektiert werden.

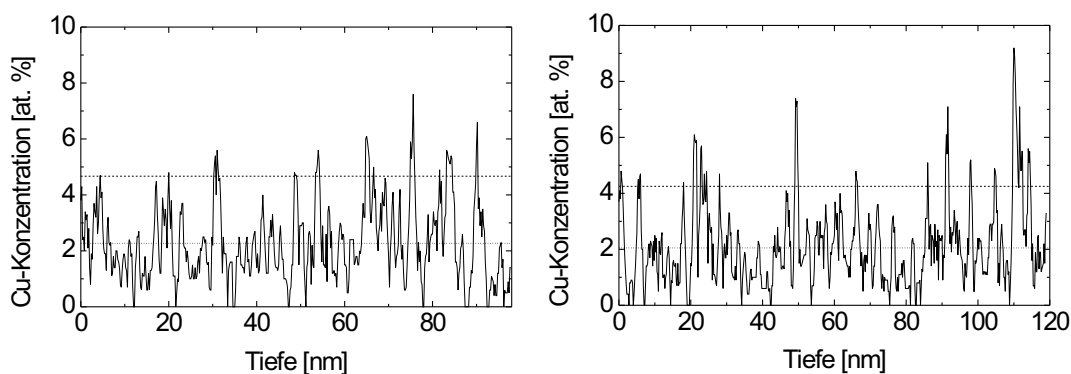


Abbildung 4.3: Typische Cu-Konzentrationsprofile vom as prepared-Zustand. Gepunktete Linie: mittlere detektierte Cu-Konzentration, gestrichelte Linie: obere 2σ -Grenze.

Die große Anzahl statistisch signifikanter Peaks in den Cu-Konzentrationsprofilen in Abb. 4.3 sind ein deutliches Indiz für eine gemessene inhomogene Cu-Verteilung. Diese Hypothese läßt sich anhand des in Abschn. 3.6 beschriebenen χ^2 -Tests überprüfen. Der Vergleich der gemessenen Verteilung mit der Binomialverteilung, die

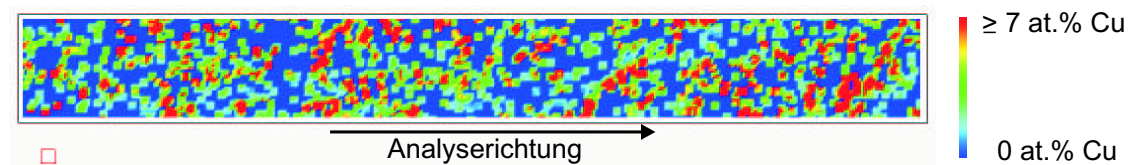


Abbildung 4.4: Querschnittsebene durch das Analysevolumen einer as prepared-Probe (Kantenlänge des kleinen Würfels: 2 nm). Auf dieser sind Bereiche unterschiedlicher Konzentration durch die eingezeichnete Farbskala kodiert. Es sind mit Cu angereicherte Zonen erkennbar, die jedoch keine klare Morphologie aufweisen.

eine homogene Cu-Verteilung repräsentiert, zeigt eine große Differenz zwischen den zwei Verteilungen (siehe Abb. 4.6 (a)). Konzentrationen von 0 at.% Cu und ≥ 5 at.% Cu treten in der gemessenen Verteilung häufiger als in der Binomialverteilung auf. Der mit Gl. 3.6 berechnete χ^2 -Wert beträgt 1492 und liegt somit deutlich über dem χ^2 -Vergleichswert zum Signifikanzniveau von 95% ($\chi^2(\alpha = 0,05) = 16,9$).

Die Hypothese, daß die gemessene Cu-Verteilung im as sputtered-Zustand inhomogen ist, ist mit großer Sicherheit bestätigt. Dies bedeutet jedoch nicht unbedingt, daß Cu tatsächlich inhomogen innerhalb der Al-Matrix verteilt ist. Wie in Abb. 4.2 zu erkennen ist, werden Dichteschwankungen in der Al-Verteilung detektiert. Diese rühren zum einen von Fluktuationen in der lokalen Feldverdampfung her, die in der gesputterten Schicht durch eine hohe Dichte an Defekten wie z. B. Leerstellen hervorgerufen wird. Desweiteren wird das Zentrum eines Pols stets mit einer geringeren Dichte rekonstruiert. Aufgrund eines lokalen Vergrößerungseffektes werden nämlich Atome, die Kanten- und Eckplätze eines Pols besetzen, wegen der geringeren lokalen Krümmungsradien solcher Plätze weit auseinander projiziert [Vur99].

Oben genannte Gründe können zu einer nicht korrekten Wiedergabe der Konzentrationsverteilung führen. Daher ist möglicherweise die gemessene inhomogene Cu-Verteilung im as sputtered-Zustand auf ein Meßartefakt zurückzuführen. Andererseits ist, wie bereits erwähnt, nicht ganz auszuschließen, daß einzelne Cu-reiche Ebenen (GP-Zonen 1. Art) vorliegen.

Es bleibt also offen, worauf die inhomogene Cu-Verteilung zurückzuführen ist. Jedoch ist aufgrund der niedrig gewählten Proben temperatur (≈ 20 K) davon auszugehen, daß die mittlere Cu-Konzentration korrekt gemessen wurde. Da desweiteren ein einkristalliner Bereich analysiert wurde, kann daraus gefolgert werden, daß die Al-Matrix mit etwa 2 at.% Cu in einem stark übersättigten Zustand sputterdeponiert wurde. Korngrenzen wurden aufgrund der kolumnar gewachsenen Körner nicht

detektiert.

4.1.2 Cu-Verteilung in wärmebehandelten Proben

Die Wärmebehandlungen der Proben erfolgten in einem UHV-Halogenlichtofen bei Temperaturen von 150°C, 250°C und 350°C. In diesem Temperaturbereich wird in massiven Al-Cu-Legierungen die sukzessive Bildung der Cu-reichen Phasen Θ'' , Θ' und Θ beobachtet [Haa94].

In Abb. 4.5 ist die Cu-Verteilung innerhalb einer Probe, die für 5 min bei 250°C thermisch behandelt wurde, exemplarisch mit dem as sputtered-Zustand verglichen. Es ist offensichtlich, daß in der wärmebehandelten Probe eine sehr viel geringere Anzahl an Cu-Atomen detektiert wurde, wobei dies für alle Analysen thermisch behandelte Proben gilt. Ferner konnte in einer Meßreihe eine Abnahme der mittleren detektierten Cu-Konzentration mit zunehmender Auslagerungstemperatur und -dauer festgestellt werden (siehe Tab. 4.1).

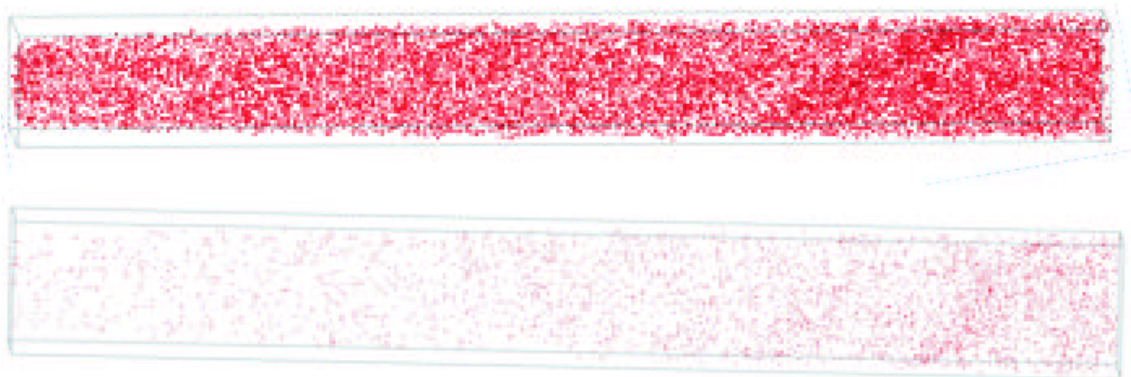


Abbildung 4.5: Cu-Verteilung innerhalb sputterdeponierter Al(Cu)-Schichten. Oben: as sputtered, unten: wärmebehandelt für 5 min bei 250°C. Im Analysevolumen der wärmebehandelten Probe ist die detektierte Cu-Konzentration deutlich geringer. Die Dimensionen der Volumina betragen etwa $15 \cdot 15 \cdot 140 \text{ nm}^3$.

Die Cu-Verteilungen innerhalb thermisch behandelte Proben lassen sich analog zum as sputtered-Zustand anhand von χ^2 -Tests auf ihre Homogenität überprüfen. In Abb. 4.6 (b), (c) und (d) sind die Konzentrationsverteilungen von Proben gezeigt, die für 5 min bei 150°C, 250°C und 350°C wärmebehandelt wurden. Hierbei wurden die 150°C- und 250°C-Probe entlang des (111)-Pols analysiert. Es ist eine große Abweichung der gemessenen Cu-Konzentrationsverteilung von der jeweiligen Bino-

Tabelle 4.1: Mit dem TAP analysierte Zustände und mittlere detektierte Cu-Konzentrationen. Die Cu-Konzentration fällt mit zunehmender Auslagerungstemperatur und -dauer ab.

Zustand	Mittlere detektierte Cu-Konzentration [at.%]
as prepared	2,1
150°C / 5 min	1,8
150°C / 30 min	1,4
250°C / 5 min	0,6
350°C / 5 min	0,4

mialverteilung zu erkennen, was sich in sehr hohen χ^2 -Werten ausdrückt. Folglich sind die gemessenen Cu-Verteilungen mit Sicherheit inhomogen. Allerdings konnten die Inhomogenitäten wie für den as sputtered-Zustand unter anderem auf Dichteschwankungen ähnlich wie in Abb. 4.2 zurückgeführt werden. Es bleibt lediglich festzuhalten, daß die analysierten Al-Körner bei 150°C mit 1,8 at.% Cu und bei 250°C mit 0,6 at.% Cu übersättigt bleiben.

Signifikante Dichteschwankungen wurden in dem Analysevolumen der bei 350°C ausgelagerten Probe nicht detektiert. In dieser Messung wurde der (111)-Pol durch Kippen der Spitze aus dem Analysebereich gebracht. Die Abweichung der gemessenen Cu-Konzentrationsverteilung von der Binomialverteilung ist sehr gering, wobei der χ^2 -Wert mit 2,4 unterhalb des Vergleichswertes zum Signifikanzniveau von 95% liegt. Folglich ist die Cu-Verteilung innerhalb des Analysevolumens als homogen anzusehen. Die mittlere Cu-Konzentration beträgt ca. 0,3 at.% und liegt im Bereich der Löslichkeit von 0,37 at.% Cu, die von [Han58] für 350°C angegeben wird. Somit ist die Übersättigung der Al-Matrix bei dieser Temperatur vollständig abgebaut. Es fällt auf, daß nicht nur die gemessene mittlere Cu-Konzentration sondern auch die maximale Cu-Konzentration mit zunehmender Auslagerungstemperatur abnimmt. Innerhalb der analysierten Bereiche wird keine Cu-Anhäufung, sondern eine Verarmung gemessen. Ferner liegen die maximalen Cu-Konzentrationen deutlich unterhalb der Stöchiometrien der Cu-reichen Θ'' , Θ' oder Θ -Phasen. Angesichts der abnehmenden Cu-Konzentrationen bei thermischer Behandlung kann die Bildung von Ausscheidungen innerhalb der analysierten Al-Matrix ausgeschlossen werden.

Die sputterdeponierten Al(Cu)-Schichten erzeugen im FIM-Modus selbst bei der

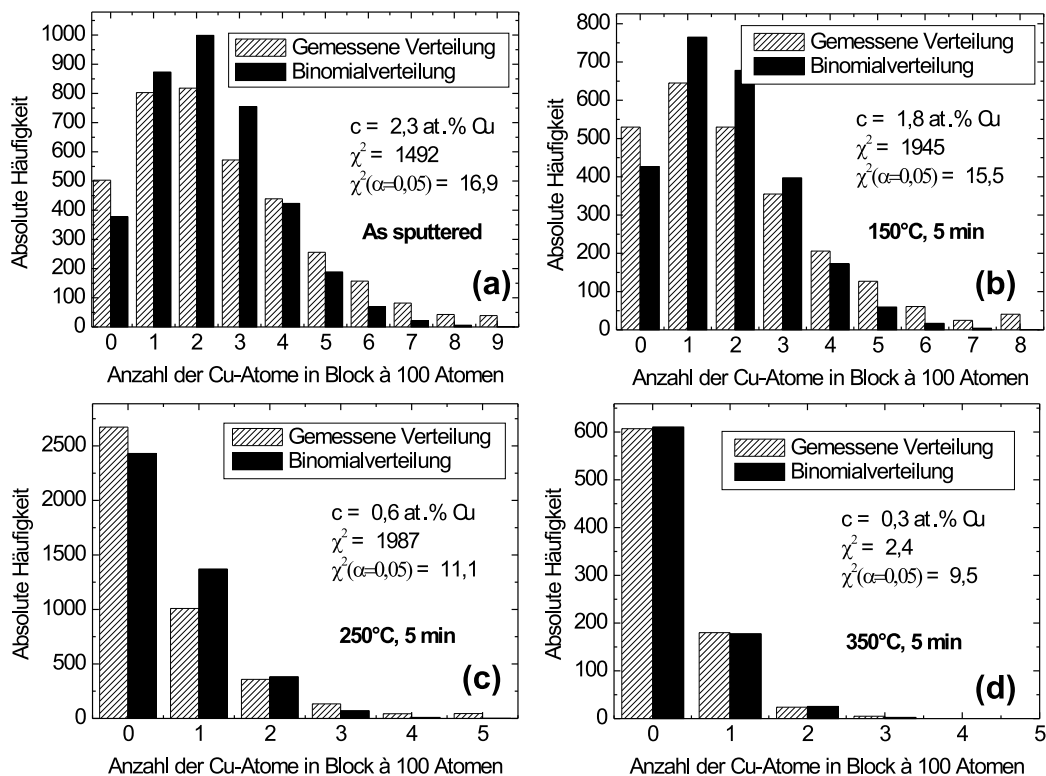


Abbildung 4.6: Gemessene Cu-Konzentrationsverteilungen verschiedener Zustände und zugehörige Binomialverteilungen

tiefst möglichen Proben temperatur einen geringen Kontrast.² Daher war eine gezielte TAP-Analyse von Bereichen, die vorher mit FIM charakterisiert wurden, nicht möglich. Es mussten stets “random area”-Analysen durchgeführt werden.

Desweiteren schränkten die kolumnar gewachsenen Körner die Analyse von Korngrenzen erheblich ein. Durch Kippen der Spitze aus dem Zentrum wurde versucht, trotz der großen Kolumnenbreiten eine Korngrenze zu detektieren. Dies gelang für die Analyse einer für 5 min bei 350°C wärmebehandelten Probe (siehe Abb. 4.7). Der Übersicht halber ist der interessante Analysebereich ausgeschnitten und vergrößert dargestellt. An dem mit dem Doppelpfeil gekennzeichneten Bereich sind (111)-Netzebenen von Al erkennbar, die in lateraler Ausdehnung von einer flächenhaften Cu-Anreicherung (in Abb. 4.7 mit Pfeilen gekennzeichnet) gestört werden.

²Der schlechte Kontrast ist hauptsächlich auf die geringe Feldverdampfungsstärke von Al (19 V/nm [Mil96]) und eine stark gestörte Mikrostruktur der Schichten zurückzuführen.

Die Cu-Anreicherung läßt sich aufgrund ihrer Morphologie und der gestörten Al-Netzebenen als eine Korngrenze identifizieren. Ihr Verlauf ist anhand der in Abb. 4.7 (b) gezeigten Querschnittsebene noch einmal visualisiert und durch die rote Farbe mit einer Konzentration $\geq 2,5$ at.% Cu markiert. Durch Variation der Farbskalenkodierung konnte die Konzentration in der Korngrenze zu etwa 3 at.% Cu bestimmt werden. Trotz dieser nachgewiesenen Korngrenzensegregation beträgt der mittlere Cu-Gehalt des gesamten Analysevolumens lediglich 0,6 at.%. Dabei wird in der Al-Matrix eine Cu-Konzentration von ca. 0,4 at.% gemessen ähnlich wie in der in Abb. 4.6 (d) aufgeführten Messung.

Mit Cu angereicherte Al-Korngrenzen wurden in anderen Messungen nicht detektiert. Ferner wurde in keiner der Analysen eine Cu-Segregation an der Oberfläche oder an der Grenzfläche zum W-Substrat gemessen.

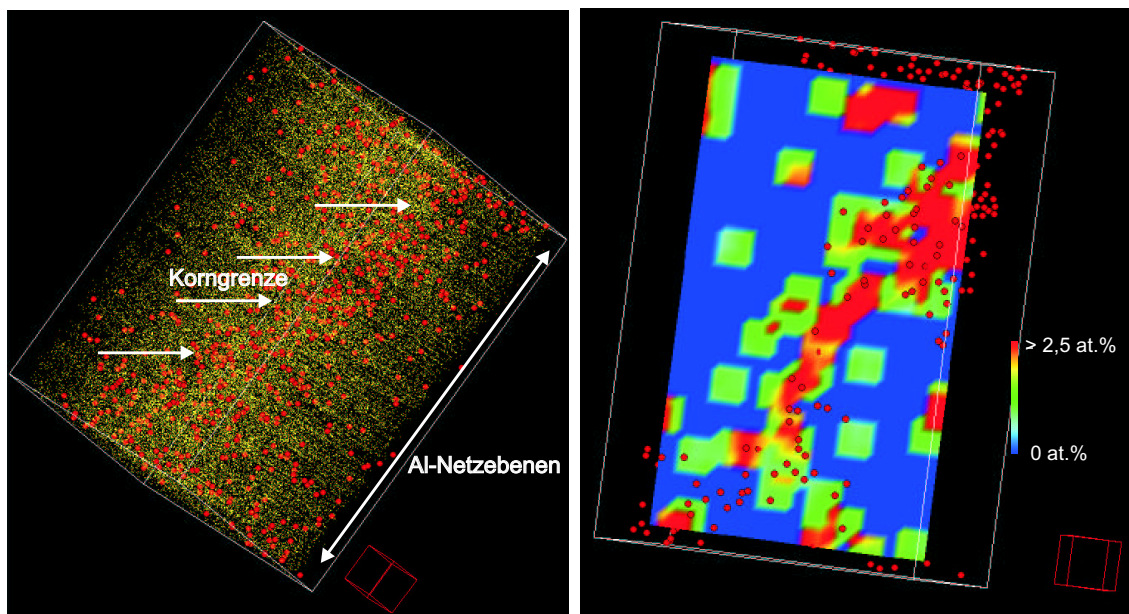


Abbildung 4.7: Ausschnitt des Rekonstruktionsvolumens einer für 5 min bei 350°C ausgelagerten Al - 2 at.% Cu - Probe. In diesem Ausschnitt ist eine Korngrenze erfaßt, in der Cu-Atome segregiert sind. Kantenlänge des kleinen Würfels: 2 nm.

4.2 Al/Cu-Multischichten

4.2.1 As sputtered-Zustand

Zur Charakterisierung der Cu-Verteilung innerhalb von Multischichtsystemen wurden Vierfachschichtpakete bestehend aus jeweils zwei Al- und Cu-Schichten präpariert. Eine TEM-Aufnahme eines solchen Schichtpakets ist in Abb. 4.8 gezeigt.

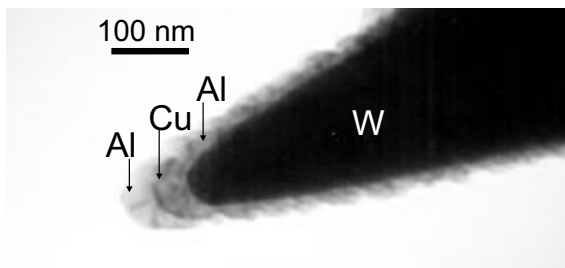


Abbildung 4.8: TEM-Aufnahme einer auf eine W-Spitze sputterdeponierten Al/Cu-Schichtpakets.

Al ist wiederum gut durch den Massenkontrast von W unterscheidbar. Ebenfalls gut zu erkennen ist die zwischen den Al-Schichten aufgebrachte Cu-Schicht. Lediglich die Cu-Schicht, die zwischen Al und W deponiert wurde, ist in Abb. 4.8 aufgrund des geringen Massenkontrasts und ihrer geringen Dicke nicht vom W-Substrat zu unterscheiden. In der obersten Al-Schicht ist ähnlich wie in der Al- 2 at.% Cu-Schicht in Abb 4.1 ein kolumnar gewachsenes Korn mit einer Breite von etwa 15 nm erkennbar.

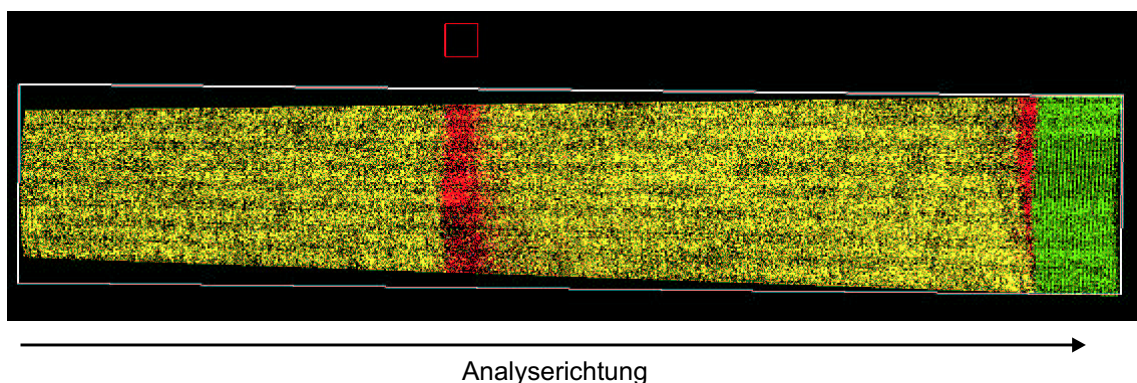


Abbildung 4.9: Rekonstruktionsvolumen eines durch Sputterdeposition hergestellten Al/Cu-Vierfachschichtpaketes auf einer W-Substratspitze. Al-Atome: gelb, Cu-Atome: rot, W-Atome: grün, Kantenlänge des kleinen, roten Würfels: 2 nm. Im Wolfram sind die aufgelösten (011)-Netzebenen gut erkennbar.

Das analysierte Volumen eines Schichtpakets im as sputtered-Zustand ist in Abb. 4.9 gezeigt. Der Cu-Gehalt der Schichten wurde durch die Wahl der Schichtdicken (ca. 30 nm für Al und 2,5 nm und 0,5 nm für Cu) zu etwa 5,5 at.% Cu eingestellt. Durch die zusätzlich eingebrachte Cu-Schicht zwischen Al und W-Substrat wurde eine bessere Haftung zwischen den aufgetragenen Schichten und dem W-Substrat vermittelt.

Das Konzentrationsprofil durch das Schichtpaket (Abb. 4.9) zeigt eine Konzentration von etwa 90 at.% Cu in den Cu-Schichten. Das Nichterreichen von 100 at.% Cu ist auf einen Sampling-Effekt, bei dem die Grenzflächen nicht ganz senkrecht vom Analysezyylinder geschnitten werden, und eine durch die Sputterdeposition hervorgerufene chemische Durchmischung der Elemente zurückzuführen.³ Die scharf rekonstruierte Grenzfläche zwischen Cu und W in Abb. 4.9 rührt von den stark unterschiedlichen Feldverdampfungsfeldstärken der beiden Elemente (30 V/nm für Cu und 57 V/nm für W [Mil96]) her.

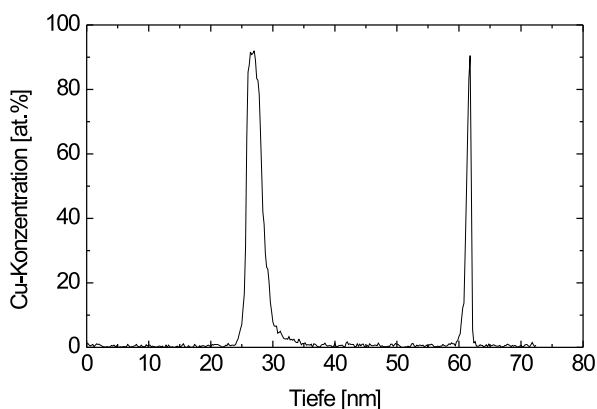


Abbildung 4.10: Cu-Konzentrationsprofil entlang der Analyserichtung der in Abb. 4.9 gezeigten Al-Cu-Vierfachsicht.

In den Al-Schichten wird ein geringer Cu-Anteil von ca. 0,5 at.% Cu gemessen. Dieser ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß aufgrund der Targetanordnung ein geringer Teil des Cu-Targets während der Al-Deposition abgesputtert wurde.

³Aus Vorgängerarbeiten ist eine minimale Grenzflächenschärfe von 1 nm für sputterdeponierte Schichtsysteme bekannt [Jes01] [Lan01] [Sch01].

4.2.2 Cu-Verteilung in wärmebehandelten Proben

Für die Vierfachsichtpakete konnten im Rahmen dieser Arbeit zwei Auslagerungszustände untersucht werden: Wärmebehandlungen bei 150°C und 250°C für 5 min. An der in Abb. 4.11 gezeigten Atomverteilung einer bei 150°C ausgelagerten Probe ist zu erkennen, daß eine Interreaktion der Schichten stattgefunden hat. Die Cu-Verteilung ist im Vergleich zum as sputtered-Zustand deutlich breiter. Ferner fällt eine Aufteilung der zwischen den zwei Al-Schichten deponierten Cu-Schicht in zwei lagenförmige Cu-Anreicherungen auf. Dazwischen ist eine an Cu verarmte Zone vorhanden, in die sich Al in einer erhöhten Konzentration angereichert hat. Ein Zerfall in zwei Cu-Anreicherungen findet in der zum W-Substrat angrenzenden Cu-Schicht nicht statt. Das Konzentrationsprofil in Abb. 4.11 zeigt, daß die zwischen die Al-Schichten aufgebrauchte Cu-Schicht in eine Cu-Anreicherung mit etwas mehr als 30 at.% Cu und eine mit ca. 20 at.% Cu zerfallen ist. Letztere entspricht in etwa der Konzentration der zum W angrenzenden Cu-Schicht. Ferner wird in beiden Al-Schichten eine Konzentrationszunahme gelöster Cu-Atome gemessen. Wie am Konzentrationsprofil in Abb. 4.11 erkennbar ist, beträgt die mittlere Cu-Konzentration in der Al-Schicht zu Beginn der Analyse 2,5 at. % Cu, in der darauffolgenden Al-Schicht 1 at. %. Für die in den Al-Schichten gelösten Cu-Atome konnte keine charakteristische Morphologie festgestellt werden, anhand derer sie als etwaige Ausscheidungen oder Korngrenzensegregation hätten identifiziert werden können. Es ist daher davon auszugehen, daß die Cu-Atome in die Al-Matrix gelöst wurden.

Abb. 4.12 zeigt die Cu-Verteilung einer Probe, die für 5 min bei 250°C ausgelagert wurde. In der Cu-Schicht, die zwischen Al-Schichten deponiert wurde, ist wiederum eine Aufteilung in zwei Cu-Anreicherungen mit einer dazwischen liegenden Cu-Verarmungszone erkennbar. Das Konzentrationsprofil durch die Anreicherungen ist im Vergleich zu der Probe, die bei 150°C ausgelagert wurde, symmetrischer. Die Höhen der Konzentrationsplateaus betragen etwa 20 at.%, in der Verarmungszone dazwischen fällt die Cu-Konzentration auf ca. 12 at.% ab. Innerhalb der zum W-Substrat angrenzenden Cu-Schicht ist solch ein Abfall der Cu-Konzentration nicht zu finden. Dort beträgt die Cu-Konzentration etwa 17,5 at.%. In den Al-Schichten wird wiederum eine erhöhte Cu-Konzentration vorgefunden. Ähnlich wie in der bei 150°C ausgelagerten Probe beträgt diese 2,2 at.% Cu in der Al-Schicht zu Beginn der Analyse und 1 at.% Cu in der zweiten Al-Schicht. Charakteristische Morphologien der Cu-Anreicherungen, die auf Korngrenzen oder Ausscheidungen hindeuten,

können nicht nachgewiesen werden. Daher ist auch für diese Probe anzunehmen, daß Cu in die Al-Matrix gelöst wurde.

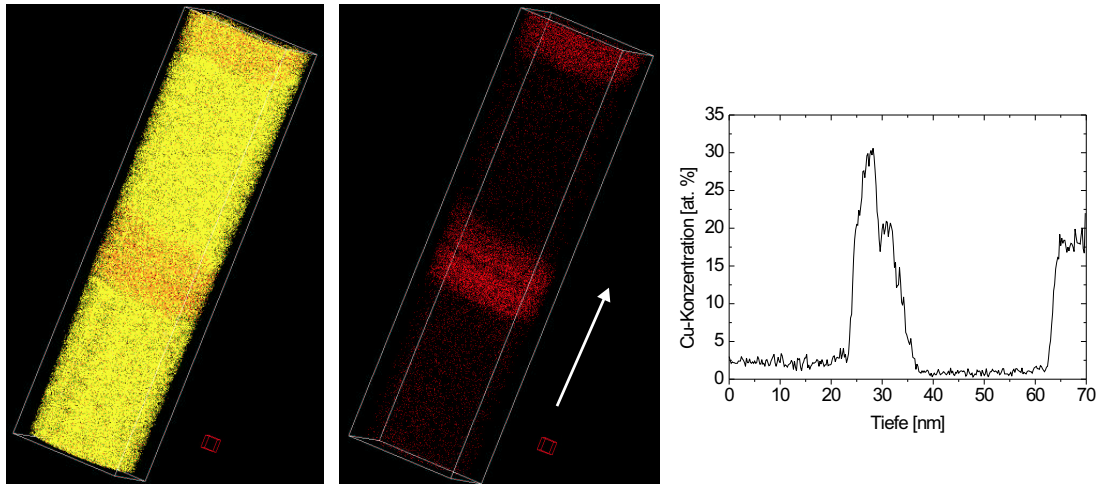


Abbildung 4.11: Rekonstruktionsvolumen eines für 5 min bei 150°C ausgelagerten Al-Cu-Vierfachschiehtpakets (Kantenlänge des kleinen Würfels: 2 nm, weißer Pfeil zeigt in Analyserichtung). Al-Atome sind gelb, Cu-Atome rot abgebildet. Im rechten Bild sind die Al-Atome ausgeblendet.

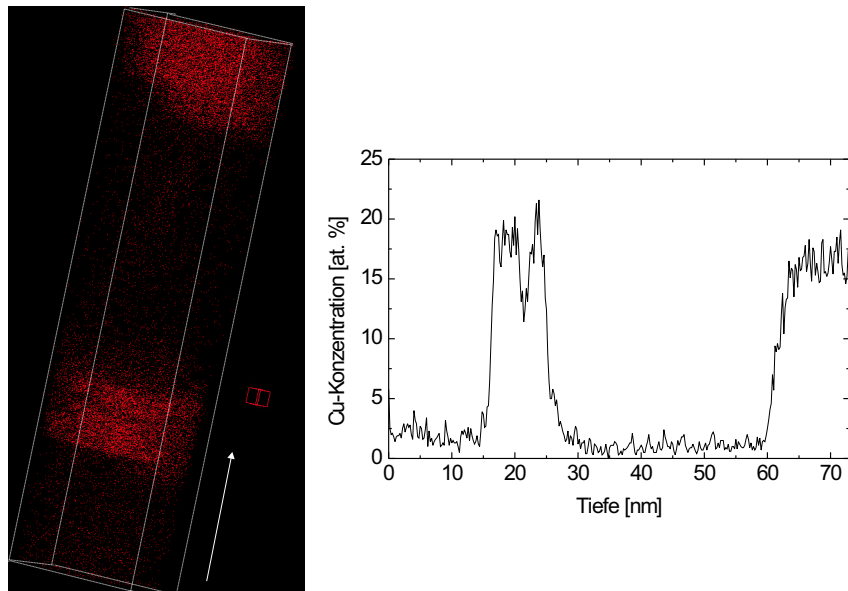


Abbildung 4.12: Rekonstruktionsvolumen eines für 5 min bei 250°C ausgelagerten Al-Cu-Vierfachsichtpakets (Kantenlänge des kleinen Würfels: 2 nm, weißer Pfeil zeigt in Analyserichtung). Die Al-Atome sind der Überschicht halber ausgeblendet.

4.3 Diskussion der Ergebnisse

4.3.1 Mikrostruktur sputterdeponierter Al- und Al(Cu)-Schichten

Mit Hilfe von TEM sowie auch TAP konnte gezeigt werden, daß die Körner der sputterdeponierten Al(Cu)-Schichten kolumnar auf den W-Substratspitzen aufgewachsen sind. Dieses Wachstumsverhalten von Al scheint weitgehend vom Substrat unabhängig zu sein, da es innerhalb der Schichtpakete auch auf den Cu-Zwischenschichten beobachtet wird. Ferner wurde es auch für Al-Schichten, die auf Ni-Schichten sputterdeponiert wurden, festgestellt [Jes01]. In der Literatur wird ebenfalls vielfach von einem ausgeprägten kolumnaren Wachstum sputterdeponierter Al und Al(Cu)-Schichten auf planaren (100)-Si-Substraten berichtet [Fre90] [Lok00]. Dabei sind die Kolumnenbreiten bzw. Korngrößen auf den planaren Substraten erheblich grösser als auf den TAP-Spitzen. TEM-Untersuchungen an querschnittspräparierten Proben ergaben Kolumnenbreiten von etwa 100 bis 200 nm und -höhen über die gesamte deponierte Schicht hinweg von über 500 nm [Lok00].

Der deutliche Unterschied in den Korngrößen ist recht anschaulich in der Geometrie der W-Substratspitzen begründet. Aufgrund ihrer großen Krümmung und der daraus resultierenden Vielzahl von Orientierungswechsel der Oberflächennormalen erhöht sich die Fehlpassung eines wachsenden Keims, die letztendlich zur Bildung einer Korngrenze führen kann. Allerdings sind die für Al-Schichten beobachteten Korngrößen relativ groß verglichen zu anderen metallischen Schichten, die in Vorgängerarbeiten auf TAP-Spitzen deponiert und untersucht wurden. So wurden z. B. im Schichtsystem Ag/Al, das einer Wärmebehandlung bei 100°C unterzogen wurden, nichtkolumnare Ag-Körner mit einer Korngrösse von etwa 7 nm gefunden [Sch01].⁴ Desweiteren wurden für Cu-Schichten, die auf Au deponiert wurden, Körner mit Durchmessern ≤ 10 nm in Bereichen nah am Spitzenschaft beobachtet [Lan01].

Das unterschiedliche Wachstumsverhalten der verschiedenen Elemente ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf unterschiedlich hohe Stapelfehlerenergien zurückzuführen. Mit 166 mJ/m² ist die Stapelfehlerenergie für Al [Mur75] im Vergleich zu den beiden anderen Elementen (45 mJ/m² für Cu und 16 mJ/m² für Ag [Mur75]) sehr hoch. Der Einbau von Stapelfehlern während des Depositionsprozesses ist also für

⁴Einzelne Ag-Körner konnten anhand der Benetzung der Korngrenzen mit Al identifiziert werden.

Al energetisch wesentlich ungünstiger als bei Ag und Cu. Da die Stapelfehlerdichte direkt mit der Feinkristallinität der Mikrostruktur korreliert, sind die Korngrößen von Al verglichen zu den anderen Elementen groß.

Trotz der im Vergleich zu planaren Proben geringen Korngrößen überschreiten die 15-30 nm breiten Al-Körner auf den W-Spitzen die Dimensionen eines TAP-Analysevolumens, die in lateraler Richtung typischerweise 10-15 nm beträgt. Folglich ist die Möglichkeit zur Analyse von Korngrenzen stark eingeschränkt.

4.3.2 Cu-Verteilung in den Al-2 at.% Cu-Schichten

Anhand von aufgelösten Netzebenen wurde für eine große Anzahl von Messungen nachgewiesen, daß innerhalb eines einkristallinen Bereiches analysiert wurde. Dabei wurde sowohl im as sputtered-Zustand als auch in den Zuständen, die durch thermische Behandlung bis 250°C eingestellt wurden, eine mit Cu übersättigte Al-Matrix gefunden. Die Übersättigung der Körner nimmt mit zunehmender Auslagerungstemperatur ab, bis sie schließlich bei 350°C abgebaut ist. Angesichts der Tatsache, daß innerhalb der Al-Matrix keine Θ -, Θ' - oder Θ'' -Ausscheidungen detektiert wurden, ist anzunehmen, daß der Abbau der Übersättigung nicht durch eine Phasenseparation im Volumen stattfindet. Da desweiteren keine Cu-Anreicherungen an der Spitzenoberfläche oder an der Grenzfläche zum W-Substrat detektiert wurden, muss davon ausgegangen werden, daß bei thermischer Behandlung die Cu-Atome lateral aus dem Volumen diffundieren und in Korngrenzen segregieren, die außerhalb des Analysevolumens liegen.

Mit Hilfe der aus der Literatur entnommenen Daten $D_0 = 0,29 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ und $Q = 130 \text{ kJ/mol}$ für die Volumendiffusion von Cu in Al [Mur61] kann über das Arrhenius-Gesetz $D = D_0 \cdot \exp(-Q/kT)$ der Diffusionskoeffizient berechnet und daraus die mittlere Diffusionslänge $x = 2 \cdot \sqrt{Dt}$ von Cu in Al abgeschätzt werden. Die berechneten Werte für die verschiedenen Auslagerungstemperaturen und $t = 300 \text{ s}$ sind in Tab. 4.2 aufgeführt.

An den Werten in Tab. 4.2 ist zu erkennen, daß die mittlere Weglänge von Cu in Al bei 150°C unterhalb, bei 250°C deutlich oberhalb der Dimension der Kolumnenbreiten liegt. Hierbei ist anzunehmen, daß die Diffusion von Cu innerhalb der gesputterten Al-Schichten aufgrund der höheren Defektdichte schneller abläuft als im massiven Material. Dennoch kann die Übersättigung der Al-Matrix mit Cu bei 150°C wahrscheinlich auf die eingeschränkte Mobilität der Cu-Atome zurückgeführt

Tabelle 4.2: Diffusionskoeffizienten und mittlere Weglängen von Cu in Al bei verschiedenen Temperaturen. D_0 und Q sind aus [Mur61] entnommen.

T [°C]	150	250	350
D [m ² /s]	$2,35 \cdot 10^{-21}$	$2,95 \cdot 10^{-18}$	$3,57 \cdot 10^{-16}$
x ($t = 300s$) [nm]	1,7	59,5	654,5

werden. Jedoch sollten die Cu-Atome bei 250°C hinreichend mobil sein, so daß die Übersättigung der Al-Matrix bei dieser Temperatur eher von der Sättigung von Al-Korngrenzen mit Cu herrührt.

Die Korngrenzensegregation von Cu-Atomen, die nach 5 min thermischer Behandlung bei 350°C nachgewiesen wurde (vgl. Abb. 4.7), weist lediglich eine Cu-Konzentration von 3 at.% auf und liegt deutlich unterhalb der gemessenen maximalen Cu-Konzentration im as sputtered-Zustand. Der geringe Konzentrationswert legt die Vermutung nahe, daß es sich bei der detektierten Korngrenze um eine Kleinwinkel-Korngrenze handelt. Da in einer Kleinwinkel-Korngrenze die Anzahl der nicht abgesättigten Bindungen geringer ist als in einer Großwinkel-Korngrenze, ist dort eine geringere Fremdatomanreicherung zu erwarten. Angesichts der ebenfalls deutlich niedrigeren mittleren Cu-Konzentration (0,4 at.% gegenüber 2,1 at.% Cu im as sputtered-Zustand) ist zu vermuten, daß außerhalb des Analysevolumens Korngrenzen mit sehr viel höherer Cu-Belegung vorliegen. Möglicherweise haben sich in einigen Korngrenzen auch Ausscheidungen einer Cu-reichen Phase gebildet. Bislang liegen wenig experimentelle Ergebnisse bezüglich der Cu-Verteilung innerhalb sputterdeponierter Al-Cu-Schichten vor, die zum Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit herangezogen werden können.

Small et al. [Sma94] untersuchten die Cu-Verteilung in sputterdeponierten Al-0,9 at.% Cu-Schichten mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX). Hierbei wurde nach 90h thermischer Behandlung bei 230°C eine Segregation von Cu-Atomen in den Al-Korngrenzen festgestellt, wobei die Cu-Belegung unter den Al-Korngrenzen stark variierte. Als Maximal- bzw. Sättigungskonzentration wurden 0,7 at.% Cu gemessen [Sma94]. Allerdings weisen die Autoren darauf hin, daß der Durchmesser des Bereiches, in dem die Röntgenstrahlung angeregt wird, 3 bis 4 nm beträgt. Daher seien die mit EDX gemessenen Cu-Konzentration als ein Mittelwert des Anregungsbereiches und nicht als Absolutwert der Korngrenze zu betrachten.

Frear et al. beobachteten mittels TEM die Bildung Cu-reicher Θ -Ausscheidungen in

Korngrenzen und Tripelpunkten von Al-0,9 at.% Cu-Schichten, die für 35 min bei 425°C ausgelagert und langsam abgekühlt wurden [Fre90]. Ferner schlossen sie aus Auger-Spektroskopie-Messungen, daß die Bildung der Θ -Ausscheidungen zu einer Cu-Entleerung von benachbarten Korngrenzen führt. Jedoch kann aufgrund der begrenzten Auflösung (ca. 2 nm in der Tiefe) auch mittels Auger-Spektroskopie keine verlässliche quantitative Angabe der Cu-Konzentration in den Korngrenzen gemacht werden.

Die Cu-Segregation in einzelnen Korngrenzen kann mittels TAP prinzipiell aufgelöst werden (vgl. Abb. 4.7). Jedoch ist, wie bereits erwähnt, die Detektion mehrerer Al-Korngrenzen in einer Analyse aufgrund der kolumnar gewachsenen Al-Körner und der begrenzten lateralen Dimension des TAP-Analysevolumens nicht möglich. Erschwerend kommt für das System Al-Cu hinzu, daß sich die Al-Schichten im FIM-Modus nicht abbilden lassen. Daher konnten auch keine gezielten Analysen einzelner Korngrenzen durchgeführt werden.

4.3.3 Cu-Verteilung in den Al-Cu-Schichtpaketen

Angesichts des kolumnaren Wachstums von Al auf Cu wurden auch in den Schichtpaketen keine mit Cu angereicherten Al-Korngrenzen detektiert. Trotzdem zeigen die Konzentrationsprofile der wärmebehandelten Multischichten interessante und ungewöhnliche Verläufe, die im folgenden diskutiert werden.

An den Cu-Konzentrationsprofilen und Atomverteilungen fällt insbesondere der Zerfall der zwischen die Al-Schichten aufgetragenen Cu-Schicht in zwei lagenförmige Cu-Anreicherungen auf. Dies ist sowohl nach 5 min Auslagerung bei 150°C als auch bei 250°C zu beobachten. Dabei weisen die Konzentrationsmaxima in der bei 150°C ausgelagerten Probe eine Asymmetrie in den Höhen auf. Die Cu-Konzentrationen innerhalb der Plateaus betragen ca. 30 at.% bzw. 20 at.% Cu, wobei letztere ebenfalls in der zum W-Substrat angrenzenden Cu-Anreicherung gemessen wird. Verglichen dazu ist das Konzentrationsprofil der bei 250°C wärmebehandelten Probe symmetrischer, wobei die Konzentration in allen drei Maxima knapp 20 at.% Cu beträgt. Die gemessenen Konzentrationswerte in den wärmebehandelten Al-Cu-Schichten entsprechen etwa den Stöchiometrien der Θ - und Θ' - (beide mit 33 at.% Cu) bzw. Θ'' -Phase (25 at.% Cu) (vgl. dazu Abb. 2.2). Allerdings bleibt offen, welche dieser Phasen sich tatsächlich gebildet haben, da mittels TAP zwar die chemische Zusammensetzung jedoch nicht die kristallographische Struktur des analysierten Bereiches aufgelöst

werden kann. So ist eine eindeutige Zuordnung der 30 at.% Cu-Anreicherung zur Θ - oder Θ' -Phase allein aus den vorliegenden TAP-Ergebnissen nicht möglich. Offen bleibt auch, ob die 20 at.% Cu-Anreicherungen der Θ'' oder einer anderen metastabilen Phase angehören.

Eine mögliche qualitative Erklärung für den Zerfall der zwischen die Al-Schichten deponierten Cu-Schicht in zwei Lagen ergibt sich aus der Betrachtung des Einflusses von Spannungen und unterschiedlicher Diffusivität von Al und Cu. Bei thermischer Behandlung wird ein Fluß von Cu-Atomen in Richtung der Al-Schichten erzeugt, der größer ist als der Fluß von Al in Cu. Verdeutlicht wird dieser Sachverhalt durch den Vergleich der Diffusivität von Cu und Al bei 150°C und 250°C (siehe dazu Tab. 4.3). Es tritt also ein Kirkendall-Effekt auf, durch den innerhalb der Cu-Schicht ein Überschuß an Leerstellen erzeugt wird. Diese werden durch Klettern von Versetzungen vernichtet, wodurch das Zentrum der Cu-Schicht gedehnt wird. Die damit verbundene Zugspannung und ihr Verlauf sind in Abb. 4.13 (b) qualitativ dargestellt. Durch den Zugspannungsgradienten wird ein Fluß der größeren Al-Atome in Richtung steigender Zugspannung verursacht, der durch

$$j_{\sigma} = \Omega \cdot \frac{Dc}{kT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial x} \quad (4.1)$$

gegeben ist. Hierbei ist Ω das Atomvolumen von Al, c die Al-Konzentration, k die Boltzmann-Konstante, D der Diffusionskoeffizient von Al innerhalb Cu-reichen Lage und T die Temperatur. Der vom Spannungsgradienten hervorgerufene Fluß der Cu-Atome ist wegen des kleineren Atomvolumens geringer.

Wie bereits erwähnt, dienen oben genannte Überlegungen zu einer möglichen qualitativen Erklärung für den Zerfall der Cu-Schicht in zwei Lagen. Allerdings ist das Problem aufgrund der unbekanntenen Größe σ zu komplex, um die Konzentration in der Al-reichen Zone explizit zu berechnen und mit dem experimentellen Wert zu vergleichen. Da ferner die Volumendiffusivität von Al im massiven Material eingeschränkt ist (siehe Tab. 4.3), ist die Al-reiche Zone wahrscheinlich nicht allein auf die Volumendiffusion von Al durch die Cu-reiche Lage zurückzuführen. Vielmehr spielen Korngrenzen in der Cu-Schicht, die vor allem bei niedrigen Temperaturen als bevorzugte Diffusionspfade für Al-Atome dienen sollten, eine wichtige Rolle.

Desweiteren ist die Diffusion von Cu-Atomen entlang Al-Korngrenzen zu einer möglichen Erklärung der erhöhten Cu-Konzentration in den Al-Schichten heranzuziehen. Die Volumendiffusivität von Cu in Al ist bei einer Diffusionslänge von 1,7 nm bei

150°C (siehe Tab. 4.2) nicht ausreichend für eine homogene Verteilung der Cu-Atome in den ca. 20 nm dicken Al-Schichten. Mit Cu übersättigte Al-Korngrenzen und eine kinetisch gehemmte Ausscheidungsbildung sind möglicherweise die Ursache dafür, daß die Cu-Atome sich in die Al-Matrix lösen und diese übersättigen.

Tabelle 4.3: Vergleich der Diffusivität von Cu und Al. D_0 und Q sind für Cu aus [Mur61] und für Al aus [Bru90] entnommen und die Diffusionskoeffizienten über das Arrhenius-Gesetz berechnet.

	D_0 [m ² /s]	Q [kJ/mol]	$D(150^\circ\text{C})$ [m ² /s]	$D(250^\circ\text{C})$ [m ² /s]
Cu in Al	$0,29 \cdot 10^{-4}$	130	$2,35 \cdot 10^{-21}$	$2,95 \cdot 10^{-18}$
Al in Al	$1,71 \cdot 10^{-4}$	142,4	$4,41 \cdot 10^{-22}$	$1,08 \cdot 10^{-18}$
Al in Cu	$0,13 \cdot 10^{-4}$	185	$1,77 \cdot 10^{-28}$	$4,47 \cdot 10^{-24}$

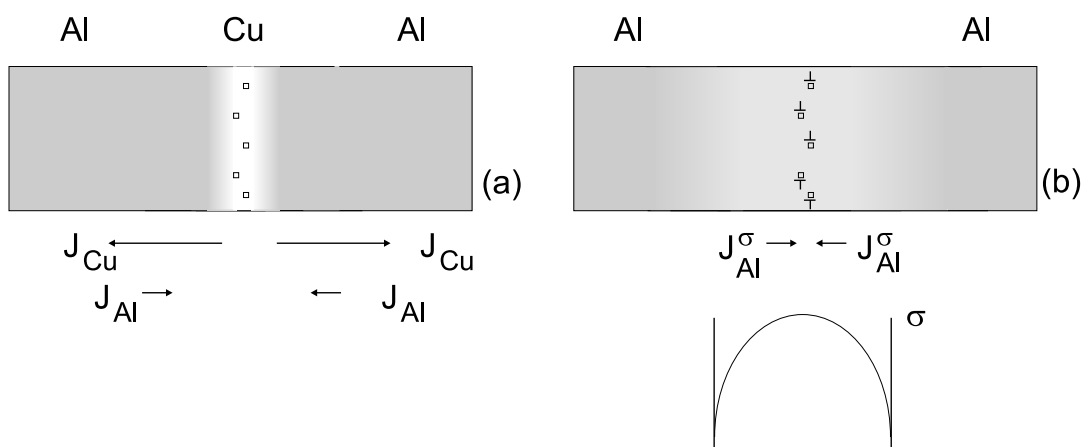


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung zur Erklärung der Al-Anreicherung in der Mitte der Cu-Schicht. **(a)** Erhöhte Leerstellenkonzentration innerhalb der Cu-Schicht durch Kirkendall-Effekt. **(b)** Überschüssige Leerstellen werden durch Versetzungsklettern abgebaut. Damit verbunden ist der schematisch dargestellte Gradient in der Zugspannung, der wiederum einen Strom von Al-Atomen ins Zentrum der Cu-Schicht verursacht.

Eine vollständige Erklärung der Konzentrationsverläufe sowie der Bildung etwaiger Phasen geht in der Fragestellung über den Rahmen dieser Arbeit hinaus und ist anhand der vorliegenden Daten nicht möglich. Die Beantwortung der aufgeworfenen Fragen wäre im Rahmen einer weiteren Arbeit, die als Fragestellung die Interaktion im System Al-Cu mittels TAP und ergänzender Methoden wie z. B. Hochauflösungselektronenmikroskopie (HREM) behandelt, von großem Interesse.

Außerdem sei als Ausblick die Anwendung einer weiterentwickelten Atomsonde mit einer lokalen Extraktionselektrode (local electrode atom probe (LEAP)) erwähnt. Mit dem LEAP sind dank der beweglichen Extraktionselektrode, die bis auf wenige μm an die Probe gebracht werden kann, Analysen mit einem lateralen Sichtfeld von über 80 nm möglich [Kel96]. Damit könnten auch bei den kolumnar gewachsenen Al-Cu-Schichten einige Korngrenzen detektiert und mehr Information über die Mikrostruktur gewonnen werden.

Kapitel 5

Untersuchungen am System Co-P

Für die Erhaltung der makroskopischen Eigenschaften von nanokristallinen Co-P-Schichten bei erhöhten Temperaturen ist die thermische Stabilität des Gefüges entscheidend. Um die thermische Stabilität zu verstehen, ist wiederum eine genaue Charakterisierung der Mikrostruktur vor und nach einer Wärmebehandlung erforderlich. Zu diesem Zweck kamen in dieser Arbeit neben dem TAP eine Reihe von weiteren ergänzenden Methoden zum Einsatz. Die gewonnenen experimentellen Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

5.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Kalorimetrische Messungen wurden zur Untersuchung von thermischer Stabilität und strukturellen Umwandlungen des nanokristallinen Gefüges durchgeführt. Abb. 5.1 zeigt Ausschnitte von Thermogrammen der Co-1,2 at.% P-Proben. Diese wurden unter einem konstanten Argon-Fluß mit 10 K/min bzw. 20 K/min von Raumtemperatur auf 550°C geheizt. In beiden Kurven ist ein flacher exothermer Reaktionspeak bei etwa 460°C bzw. 470°C erkennbar, der von einem wesentlich ausgeprägteren Peak überlagert wird. Die gesamte freigesetzte Enthalpie der beiden Reaktionen beträgt etwa -1,1 kJ/mol. Der gemessene Kurvenverlauf mit einer flachen Schulter vor einem Hauptpeak zeigt Ähnlichkeiten zu den Thermogrammen für elektrolytisch abgeschiedenes Ni [Kle95] und Co [Hib02]. Mit Hilfe von TEM konnte bei diesen Systemen die flache "Schulter" einem abnormalen Kornwachstum, dem bevorzugten Wachstum einzelner Körner in der nanokristallinen Matrix, zugewiesen werden. Der Hauptpeak wurde auf das normale Kornwachstum, der einheitlichen Vergrößerung

aller Körner, zurückgeführt [Kle95] [Hib02]. Ein vergleichbares Verhalten wird auch für Co-P gefunden (vgl. Abb. 5.7 (a) und (b)).

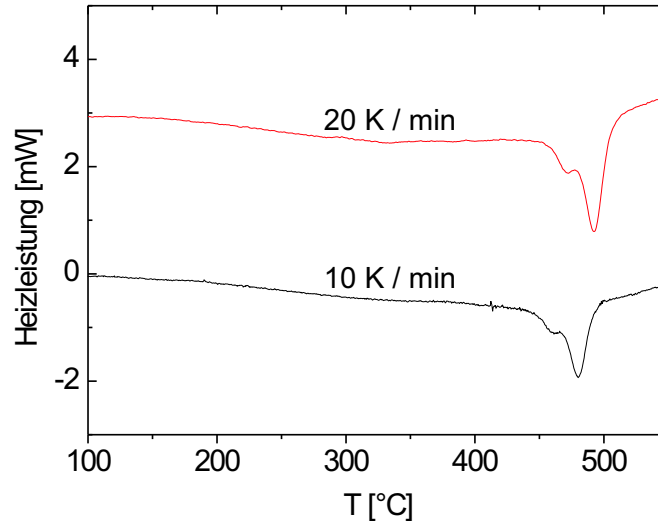


Abbildung 5.1: Thermogramme einer Co-1,2 at.% P-Probe geheizt mit Heizraten von 10 K/min bzw. 20 K/min.

Tabelle 5.1: Abhängigkeit der Temperatur T_p für das normale Kornwachstum in Abh. von der Heizrate.

Heizrate v [K/min]	5	10	20	40	80
Peaktemperatur T_p [°C]	459,7	476,6	492,3	517	525,4

Wie an Abb. 5.1 und Tab. 5.1 zu erkennen ist, führen unterschiedliche Heizraten zu einer Verschiebung der Peaktemperatur, bei dem das normale Kornwachstum stattfindet. Das bedeutet, daß das Kornwachstum thermisch aktiviert ist. Seine Aktivierungsenergie Q ist nach [Che90] über

$$A \frac{v}{T_P} = \exp\left(-\frac{Q}{k_B T_P}\right) \quad (5.1)$$

mit der Heizrate v und der Peaktemperatur T_P verknüpft, wobei A eine Konstante ist. Somit läßt sich Q aus der “modifizierte Kissinger-Auftragung”, der Auftra-

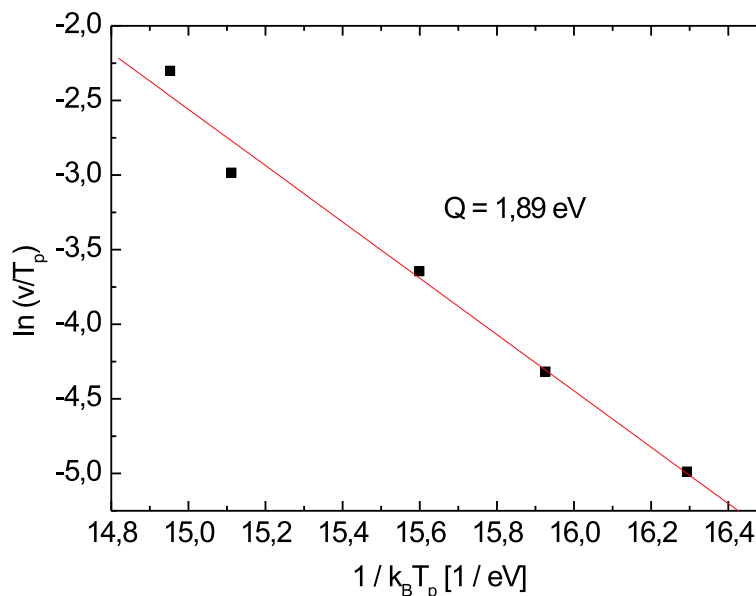


Abbildung 5.2: Modifizierte Kissinger-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie Q für das normale Kornwachstum in den Co-1,2 at.% P-Schichten

gung von $\ln v/T_P$ gegen $1/k_B T_P$, bestimmen (siehe Abb. 5.2). Für das normale Kornwachstum der Co-1,2 at.% P-Legierung ergibt sich daraus ein Wert von $Q = 1,89$ eV.

5.2 Entwicklung von Mikrostruktur und Korngrößen

5.2.1 XRD

Zur Untersuchung der Korngrößenentwicklung und Phasentransformation mittels XRD wurden zwei unterschiedlich wärmebehandelte Probenchargen untersucht: Zum einen Proben, die im DSC mit einer konstanten Heizrate von 10 K/min bis zu Temperaturen von 400°C, 460°C und 480°C geheizt wurden. Zum anderen Proben, die bei 200°C, 400°C, 460°C und 480°C für 1 Stunde isotherm ausgelagert wurden. Abb. 5.3 (a) zeigt die Diffraktogramme der as prepared- und im DSC ausgelagerten Proben

und Abb. 5.3 (b) die relativen Peakintensitäten in Standard-Pulverdiffraktogrammen von hcp bzw. fcc-strukturiertem Co.

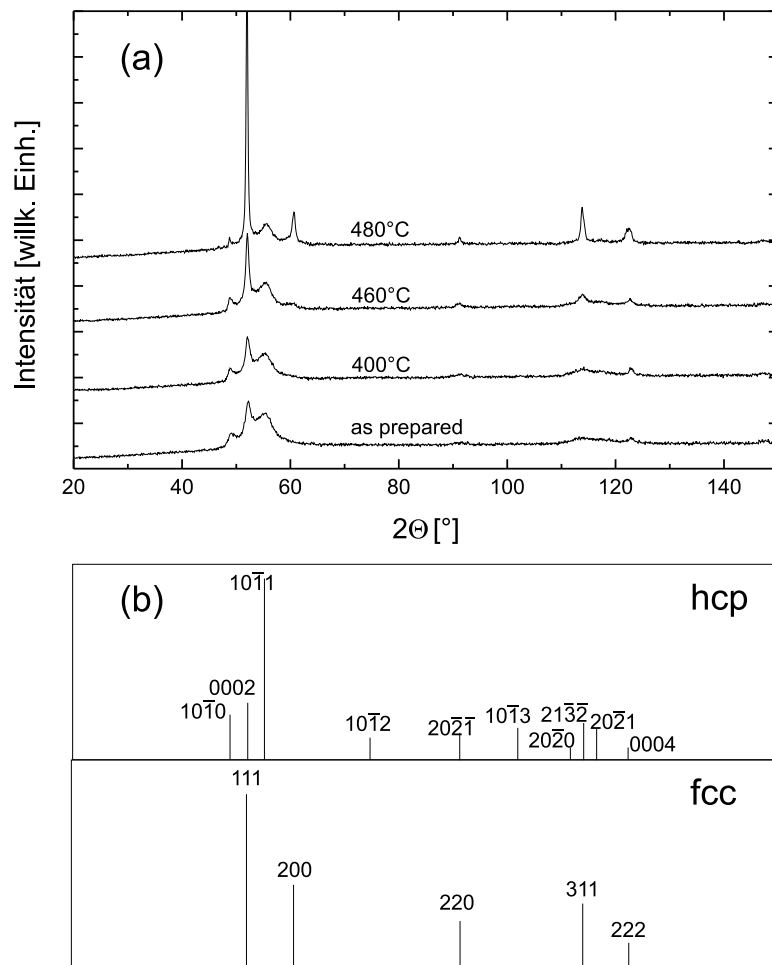


Abbildung 5.3: **(a)** Röntgendiffraktogramme von as prepared- und im DSC geheizten Proben (Heizrate: 10 K/min). **(b)** Relative Peakintensitäten in einem Standard-Pulverdiffraktogramm von hcp- und fcc-Co.

Sämtliche Peaks, die im as prepared-Zustand auftreten, können der hcp-Phase zugeordnet werden. Daraus läßt sich schließen, daß im as prepared-Zustand ausschließlich die hcp-Phase vorliegt. Die gemessene Intensität des (0002)-hcp-Peaks ist höher als seine Intensität, die in einem Standard-Pulverdiffraktogramm erwartet wird. Dies deutet auf eine (0002)-Fasertextur hin, in der die Körner bevorzugt mit der dichtest gepackten (0002)-Ebene (Basalebene) parallel zur Oberfläche liegen. Da-

her wurden die (0002)-Texturen abgechiedener Co-P-Schichten näher untersucht. In Abb. 5.2.1 sind die gemessenen Intensitäten der (0002)-Reflexe in Abhängigkeit vom Dreh- und Kippwinkel zum Röntgenstrahl als eine Polfigur dargestellt.

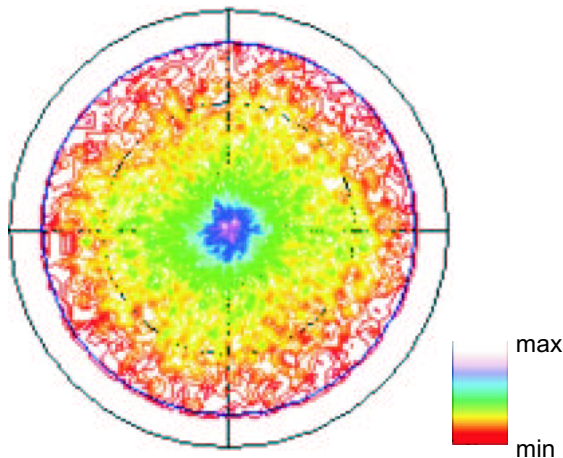


Abbildung 5.4: (0002)-Polfigur der hcp-strukturierten Co-1,2 at.%P-Legierung im as prepared-Zustand.

Kippwinkel zwischen 0° und 90° entsprechen konzentrischen Kreisen um den Mittelpunkt, auf die die Drehwinkel zwischen 0° und 360° projiziert sind. An der linearen Farbkodierung der Intensitäten ist eine bevorzugte (0002)-Orientierung der Co-Körner in Richtung der Probennormalen erkennbar. Die Co-1,2 at.% P-Legierung weist also im as prepared-Zustand eine (0002)-Fasertexturierung auf.

Bei 400°C wird eine geringe, bei 460°C eine merkliche Erhöhung der Intensität des Peaks bei $2\Theta = 52,1^\circ$ gemessen (siehe Abb. 5.3). Zudem tritt bei 460°C der (200)-Peak der fcc-Phase in Erscheinung. Ein Teil der Kristallite hat somit beim Heizen auf 460°C eine allotrope Transformation von hcp zu fcc durchlaufen. Es ist anzunehmen, daß es sich beim Peak bei $2\Theta = 52,1^\circ$ um eine Überlagerung des fcc-(111)-Peaks und des hcp-(0002)-Peaks handelt. Reflexe, die von der Co_2P - oder CoP-Phase stammen, werden in keinem der Zustände gefunden. Im Diffraktogramm der bis 480°C ausgelagerten Probe ist eine deutliche Verringerung der Peakbreiten erkennbar, was ein deutliches Indiz für ein erhöhtes Kornwachstum ist. Aus der Peakverbreiterung läßt sich mit Hilfe der Scherrer-Formel

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \Theta} \quad (5.2)$$

die mittlere Korngröße D abschätzen. Hierbei ist Θ der Bragg-Winkel, B die Halbwertsbreite eines Peaks in Radiant und K ein Geometriefaktor. Für sphärische

Kristallite ergibt sich ein Wert von $K \approx 0,9$ [Cul67].

Die mittlere Korngröße wurde aus dem Peak bei $2\Theta = 52,1^\circ$ bestimmt, der die höchste Intensität besitzt und dessen Position und Halbwertsbreite sich am präzise-
sten bestimmen lassen. Dazu wurde der Peak durch eine Lorentzfunktion angefitet. Die Breite B eines gemessenen Beugungspeaks, dessen Form einer Lorentzfunktion entspricht, kann gemäß der Formel

$$B^{1,4} = \beta^{1,4} + b^{1,4} \quad (5.3)$$

in einen apparativbedingten Anteil b und einen von der Probe verursachten Anteil β separiert werden [Mar96]. Die apparative Peakverbreiterung wurde durch Analyse einer polykristallinen Co-Folie zu $0,2^\circ$ bestimmt, und anschließend die gemessene Peakbreite gemäß Gl. 5.3 korrigiert. Die aus den korrigierten Halbwertsbreiten β berechneten Werte für die mittleren Korngrößen sind in Tab. 5.2 aufgeführt. Demnach bleibt das nanokristalline Gefüge bis zu einer Temperatur von 460°C erhalten. Eine merkliche Kornvergrößerung wird erst bei 480°C festgestellt.

Tabelle 5.2: Mit Hilfe von Gl. 5.2 bestimmte mittlere Korngrößen von Zuständen nach isothermer Wärmebehandlung

Zustand	$\beta[^\circ]$	Mittlere Korngröße D [nm]
as prepared	1,3	7,9
$200^\circ\text{C} / 1\text{h}$	1,3	8,6
$400^\circ\text{C} / 1\text{h}$	0,9	11,4
$460^\circ\text{C} / 1\text{h}$	0,9	11,4
$480^\circ\text{C} / 1\text{h}$	0,2	51,3

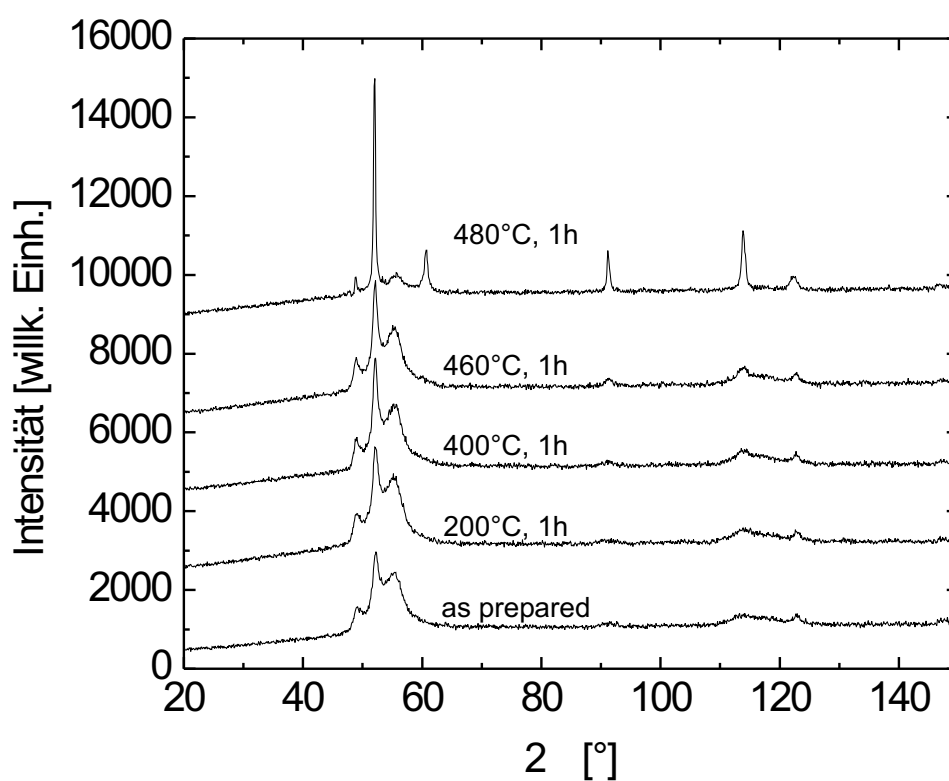


Abbildung 5.5: Röntgendiffraktogramme von as prepared- und bei verschiedenen Temperaturen für 1h isotherm ausgelagerten Proben. Die in Tab. 5.2 angegebenen Korngrößen wurden aus der Halbwertsbreite des Peaks bei $2\theta = 52,1^\circ$ bestimmt.

5.2.2 TEM

Die Untersuchungen an Co-P erfolgten in Zusammenarbeit mit der Gruppe von U. Klement (Chalmers University of Technology in Göteborg, Schweden), die die thermische Stabilität des Materials mittels TEM untersuchen. In diesem Abschnitt werden zur Ergänzung der Ergebnisse dieser Arbeit einige der TEM-Ergebnisse vorgestellt. Das Gefüge einer Co-1,2 at.% P-Legierung im as prepared-Zustand ist in Abb. 5.6 (a) und (b) in einer Hell- bzw. Dunkelfeld-Aufnahme gezeigt. Es sind nm große Körner erkennbar, die zum Teil eine lamellenartige Struktur aufweisen. Mit Hilfe von Dunkelfeldaufnahmen wurde eine mittlere Korngröße von 13 ± 3 nm bestimmt (siehe dazu die Korngrößenverteilung in Abb. 5.6 (c)). Dabei wurden nur die klar identifizierbaren Körner berücksichtigt.

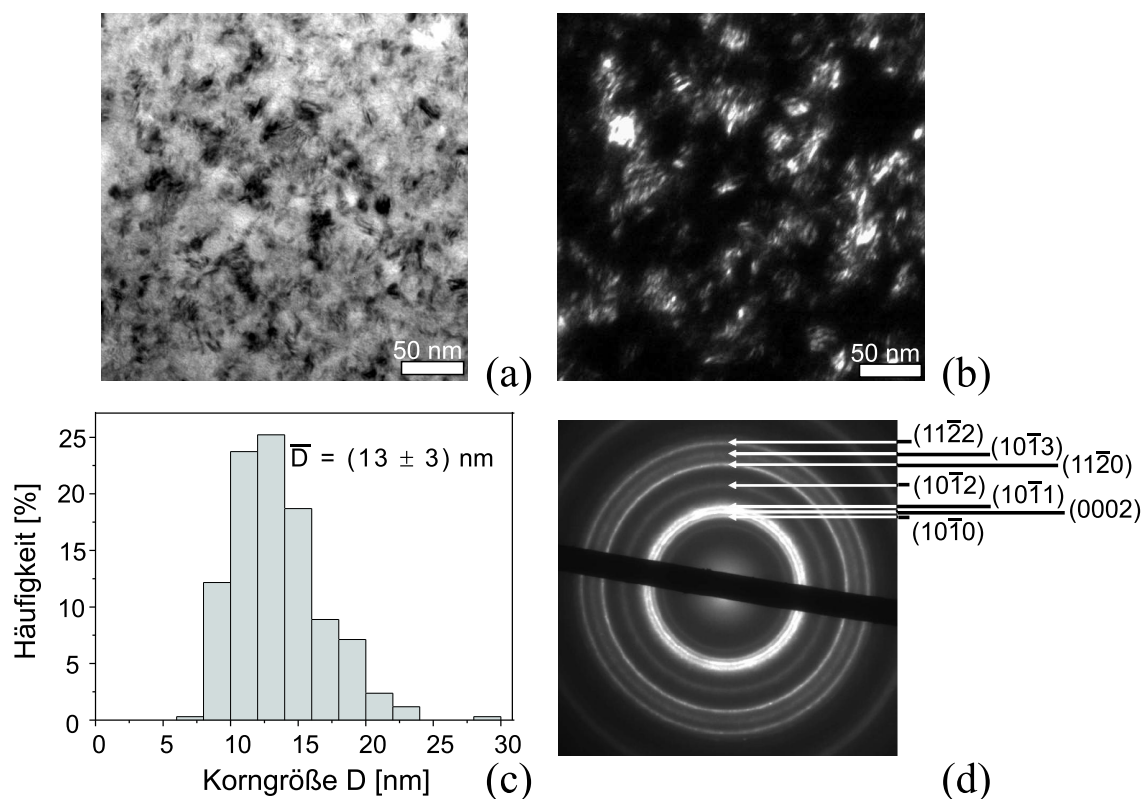


Abbildung 5.6: (a) Hellfeldaufnahme einer Co-1,2 at.% P-as prepared-Probe, (b) Dunkelfeldaufnahme, (c) Korngrößenverteilung, (d) zugehöriges Beugungsbild. (Mit freundlicher Genehmigung von M. da Silva und U. Klement, Chalmers University of Technology, Göteborg)

Das in Abb. 5.6 (d) gezeigte zugehörige Beugungsdiagramm der Co-P-Legierung zeigt die für hcp-Co typische Abfolge von Debye-Scherrer-Ringen, die anhand ihrer Durchmesser allesamt als hcp-Reflexe identifiziert wurden. Wie aus den XRD-Ergebnissen kann gefolgert werden, daß im as prepared-Zustand ausschließlich die hcp-Co-Phase vorliegt.

In Abb. 5.7 (a) ist das Gefügebild einer Probe gezeigt, die bei 460°C für 15 min isotherm in einem UHV-Ofen auslagert wurde. Es sind einige Körner erkennbar, die Durchmesser bis zu 50 nm aufweisen. Neben diesen abnormal gewachsenen Körnern ist eine weiterhin nanokristalline Matrix vorhanden, deren Gefügebild dem im as prepared-Zustand entspricht. Unterhalb von 460°C wurde mittels in-situ-Messungen kein ausgeprägtes Kornwachstum beobachtet.

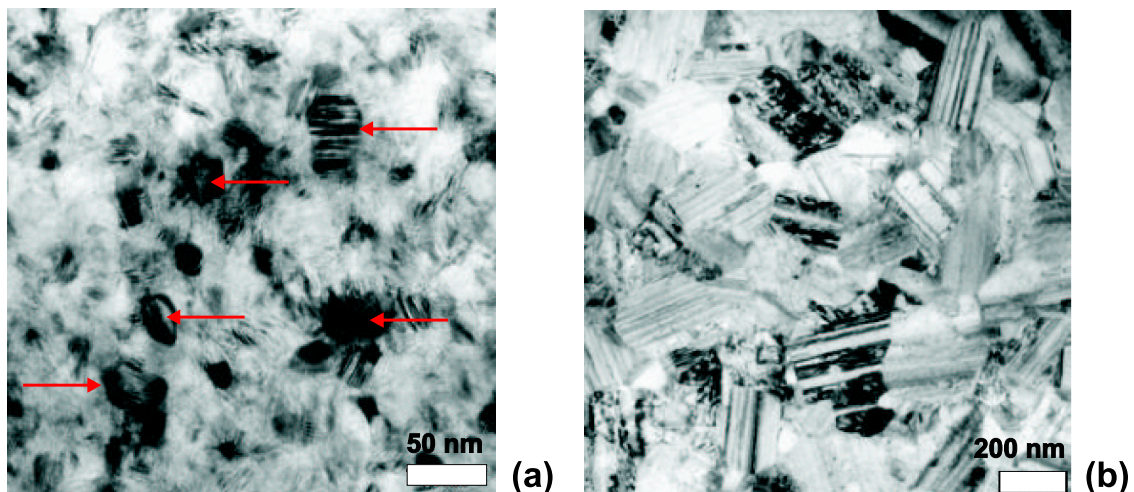


Abbildung 5.7: Hellfeldaufnahme einer (a) bei 460°C für 15 min. und (b) bei 480°C für 1h wärmebehandelten Co-1,2 at.% P-Probe (Mit freundlicher Genehmigung von M. da Silva und U. Klement, Chalmers University of Technology, Göteborg)

In Abb. 5.7 (b) ist zu erkennen, daß das Gefüge nach 1h isothermer Wärmebehandlung bei 480°C stark vergrößert ist. Die Korngrößen betragen einige hundert nm, so daß nicht mehr von einem nanokristallinen Gefüge im eigentlichen Sinn gesprochen werden kann. Innerhalb einzelner Körner sind Lamellen, die bereits im as prepared-Zustand ansatzweise erkennbar waren, deutlich aufgelöst. Diese rühren mit großer Wahrscheinlichkeit von einer erhöhten Dichte an Stapelfehlern her, die für Co typisch ist. Houska et al. fanden mittels röntgenographischer Messungen eine sehr hohe Stapelfehlerwahrscheinlichkeit von 1:25 bzw. 1:33 in polykristallinen Co-Pulvern,

die für mehrere Tage bei 390°C bzw. 600°C ausgelagert wurden [Hou60]. Es fällt auf, daß die Korngrößen aus TEM-Untersuchungen höhere Werte als die aus XRD ermittelten Korndurchmesser haben. Insbesondere für Proben, die 480°C wärmebehandelt wurden, beträgt die Abweichung zwischen den Korngrößen fast eine Größenordnung. In den TEM-Aufnahmen solcher Proben sind die Körner deutlich aufgelöst, so daß die aus XRD ermittelten Korngrößen als unterschätzt anzunehmen sind. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß angesichts der apparativ bedingten Peakverbreiterung von 0,2°, die Erfassung von Korngrößen ≥ 50 nm nicht möglich ist. Auf die Unsicherheiten der Korngrößenbestimmung wird in Abschnitt 5.4.1 nochmals eingegangen.

5.2.3 FIM

Zur Vervollständigung des Gefügebildes wurden Proben im FIM abgebildet, bevor diese mit dem TAP analysiert wurden. Wie in der FIM-Aufnahme in Abb. 5.8 (a) zu erkennen ist, kann für den as prepared-Zustand ein nanokristallines Gefüge nachgewiesen werden.

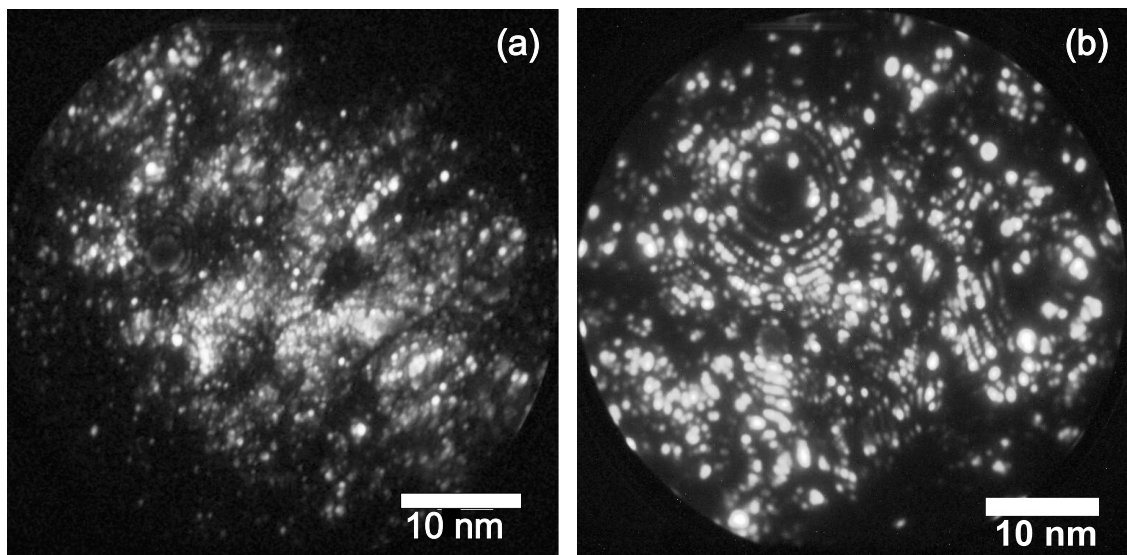


Abbildung 5.8: FIM-Aufnahmen von Co-1,2 at.-%-Proben (a) as prepared, (b) isotherm bei 400°C für 1h ausgelagert.

Es werden 5 bis 10 nm große Körner als Ringfragmente abgebildet. Desweiteren liegen Bereiche vor, in denen Ringmuster schwer oder nicht erkennbar sind. An sol-

chen Bereichen sind die Körner nicht vollständig an die Oberfläche des Spitzenapex getreten oder haben sehr geringe Durchmesser. Ferner werden die Kristallstrukturen stark durch die hohe Dichte an Defekten wie Leerstellen, Versetzungen und Stapelfehler etc. gestört. Durch Erhöhung der angelegten Hochspannung wurde eine kontinuierliche Feldverdampfung der Oberflächenatome und ein sukzessiver Abtrag von Atomlagen erreicht. Eine Zunahme der Korndurchmesser über 10 nm konnte dabei nicht beobachtet werden.

Nach einer isothermen Wärmebehandlung für 1h bei 400°C sind einige Körner geringfügig gewachsen und weisen Durchmesser bis zu 15 nm auf (vgl. Abb. 5.8 (b)). Das Gefüge bleibt jedoch defektreich und weitgehend nanokristallin.

Etwas größere Körner mit bis zu 20 nm Durchmessern werden in einer Probe, die bei 460°C ausgelagert wurde, beobachtet (siehe Abb. 5.9 (a)). Allerdings läßt sich wegen des limitierten Sichtbereichs (etwa 30-100 nm laterale Ausdehnung je nach Krümmung der Spitze) nicht beurteilen, ob es sich um abnormal gewachsene Co-Körner handelt.

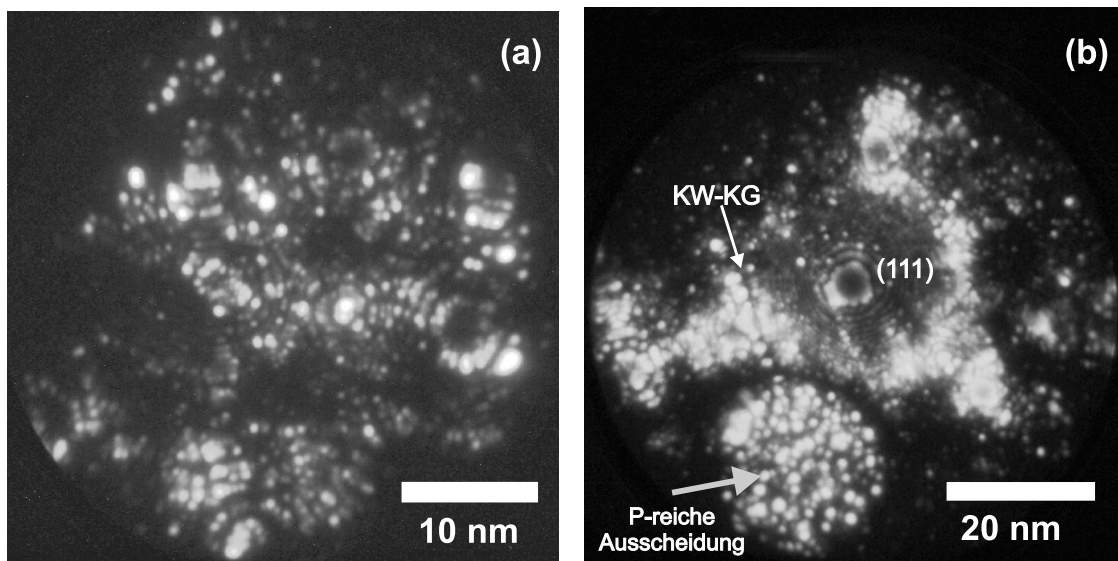


Abbildung 5.9: FIM-Aufnahmen isotherm für 1h wärmebehandelter Co-1,2 at.-%-Proben (a) 460°C, (b) 480°C

Wie mit TEM und XRD wird auch mit FIM eine verstärkte Kornvergrößerung nach Auslagerung bei 480°C beobachtet. Im Zentrum der FIM-Aufnahme in Abb. 5.9 (b) ist ein ausgeprägter Pol abgebildet, der von drei kleineren Polen in einer charakteristischen dreizähligen Symmetrie umgeben ist. Anhand dieser Symmetrie

läßt sich der zentrale Pol als (111)-Pol eines fcc-Co-Kristalliten identifizieren. Der Korndurchmesser beträgt mindestens 50 nm. Zudem ist eine dunkel abbildende Linie zu erkennen, die als Kleinwinkel-Korngrenze zu identifizieren ist. Ihr angrenzend ist ein etwa 20 nm ausgedehnter, hell abbildender Bereich (gekennzeichnet mit einem grauen Pfeil in Abb. 5.9 (b)), der durch Umschalten in den TAP-Modus und Starten einer TAP-Analyse als eine P-reiche Ausscheidung identifiziert werden konnte.

5.3 Charakterisierung der P-Verteilung mit Hilfe von TAP

Neben den Gefügeuntersuchungen galt es, die P-Verteilung innerhalb der Mikrostruktur und ihren Einfluß auf die thermische Stabilität des nanokristallinen Gefüges zu bestimmen. Dazu wurden mittels TAP sowohl as prepared- als auch ausgelagerte Proben charakterisiert. Den FIM-, XRD- und TEM-Untersuchungen entsprechend fanden die Wärmebehandlungen der Proben bei Temperaturen von 400°C, 460°C und 480°C statt.

5.3.1 Mittlere P-Konzentration

Im Massenspektrum einer Co-1,2 at.% P-Probe (siehe Abb. 5.10) tritt neben den deutlich erkennbaren Co- und P-Signalen ein H_2^+ - und ein Phosphor-Hydrid-Peak auf. Es wird also Wasserstoff mit einer Konzentration von etwa 0,002 at.% detektiert, wobei dieser mit großer Wahrscheinlichkeit auf den Restgasdruck im TAP-Rezipienten zurückzuführen ist.

P wird zweifach und dreifach geladen mit Massen von 10 und 15,5 amu, Co zweifach geladen mit 29,5 amu detektiert. Aus TAP-Untersuchungen an Ni-P ist bekannt, daß der Anteil an einfach geladenem P vernachlässigbar gering ist [Frb00]. Daher kann von einem Massenüberlapp von einfach geladenem P und zweifach geladenem Co abgesehen werden. Ferner wird P mit einer erhöhten Konzentration detektiert. Im Falle eines signifikanten Massenüberlapps würden P-Signale der Majoritätskomponente Co zugeordnet werden. Dies würde zu einer Verringerung und nicht zu einer Erhöhung der gemessenen P-Konzentration führen. Die mittlere detektierte P-Konzentration aus TAP-Analysen beträgt $(1,5 \pm 0,2)$ at.%. Dieser im Vergleich zur Nominalkonzentration etwas höhere Wert ist aufgrund der in Abschnitt 3.1.3

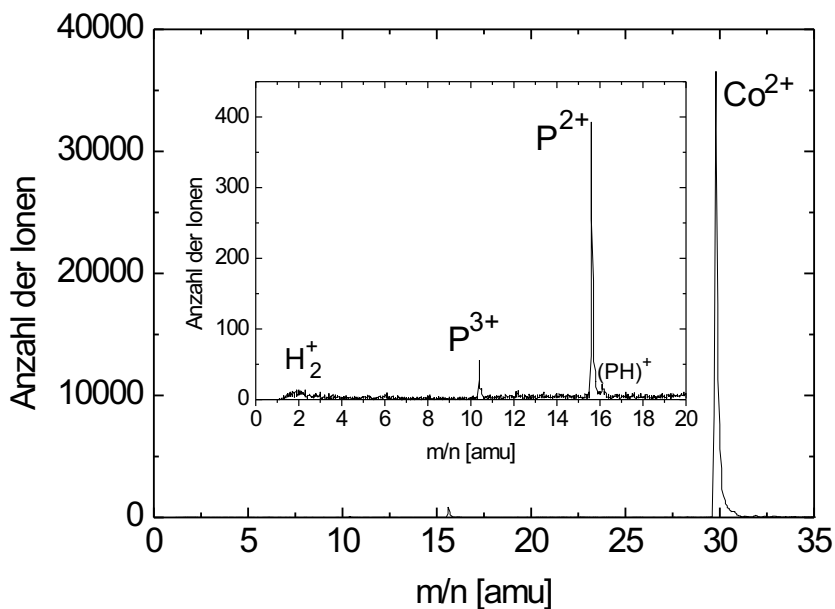


Abbildung 5.10: Massenspektrum einer Co-1,2 at.%P- as prepared-Probe

angesprochenen bevorzugten Feldverdampfung einer Komponente, in diesem Fall Phosphor, zu erklären.

5.3.2 As prepared-Zustand der Co-1,2 at.% P-Legierung

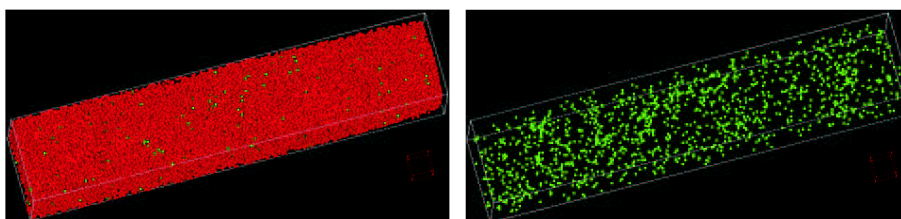


Abbildung 5.11: Atomverteilung in einer Co-1,2 at.%P- as prepared-Probe. Co-Atome: rot, P-Atome: grün. Im rechten Bild sind die Co-Atome ausgeblendet. Die Kantenlänge des roten Würfels beträgt 2nm.

Abb. 5.11 zeigt die Atomverteilungen einer Co-1,2 at.% P-Probe. Es läßt sich erahnen, daß die P-Verteilung inhomogen ist. Diese Hypothese läßt sich anhand

eines χ^2 -Tests bestätigen. Es zeigt sich eine relativ große Abweichung der gemessenen Konzentrationsverteilung von der zugehörigen Binomialverteilung (Abb. 5.12). Klassen mit 0 at.% P und ≥ 4 at.% P treten verstärkt in der gemessenen Verteilung auf. Der aus Gl. 3.6 berechnete χ^2 -Wert beträgt 60,3 und liegt deutlich über dem Vergleichswert von 14,1, der einem Signifikanzniveau von 95% entspricht. Folglich ist die gemessene P-Verteilung als inhomogen zu betrachten.

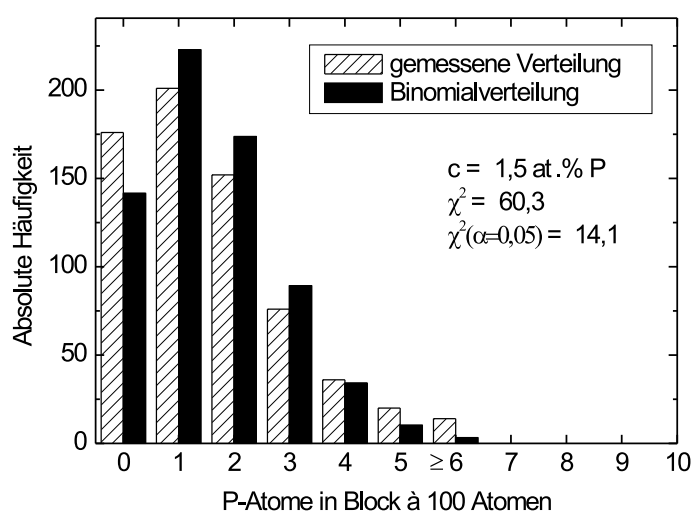


Abbildung 5.12: Konzentrationsverteilung in einer as prepared-Probe

Konzentrationsvariationen sind in Abb. 5.3.2 auf einer Querschnittsebene visualisiert, wie in Kap. 3.3.3 beschrieben. Die Bereiche unterschiedlicher Konzentration sind durch eine Farbskala kodiert. Es sind P-arme Bereiche mit Durchmessern von etwa 5 nm zu erkennen, die von P-reichen netzartigen Strukturen umgeben sind. Aufgrund ihrer Morphologie können die an P verarmten Bereiche als Co-Kristallite, die P-reichen Bereiche als KG identifiziert werden. Bestärkt wird diese Annahme dadurch, daß sich die gemessenen Konzentrationsfluktuationen auf den Längenskalen der mit FIM beobachteten Korngrößen abspielen. P ist also bereits im as prepared-Zustand in den Korngrenzen segregiert.

Anhand von 1d-Konzentrationsprofilen entlang von Analysezyllindern läßt sich die statistische Signifikanz der P-Anreicherungen zeigen. In den Abb. 5.14 (a) und (b) sind zahlreiche P-Peaks erkennbar, die deutlich oberhalb der 2σ -Grenze liegen.

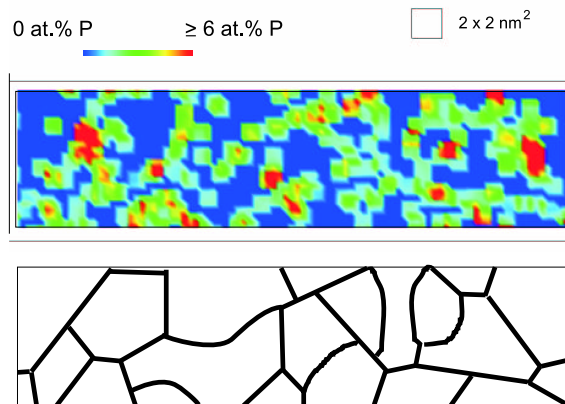


Abbildung 5.13: Querschnittsebene durchs Analysevolumen einer as prepared-Probe und Skizze der möglichen Kornstruktur

Die Peakhöhen variieren zwischen 4,5 at.% und 8 at.%. Dies hängt einerseits damit zusammen, daß P mit unterschiedlichen Konzentrationen in den Korngrenzen angereichert ist. Andererseits sind Höhe und Breite eines Konzentrationspeaks davon abhängig, wie eine Anreicherung und der Analysezyylinder relativ zueinander orientiert sind.

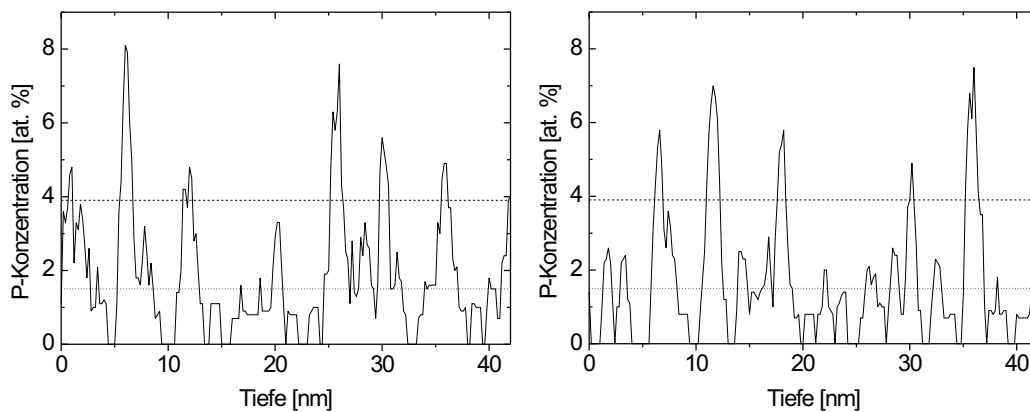


Abbildung 5.14: P-Konzentrationsprofile einer as prepared-Probe. Die gepunktete Linie gibt die mittlere detektierte P-Konzentration an, die gestrichelte Linie die obere 2σ -Grenze.

Zwischen den P-Anreicherungen in den Korngrenzen, d. h. innerhalb der Co-Körner werden P-Konzentrationen unterhalb der mittleren Konzentration gemessen. Die P-Konzentration in den Co-Kristalliten wurde, wie in Abb. 5.3.2 gezeigt, anhand von Leiterdiagrammen überprüft. Aus vier gemessenen Konzentrationen ergibt sich

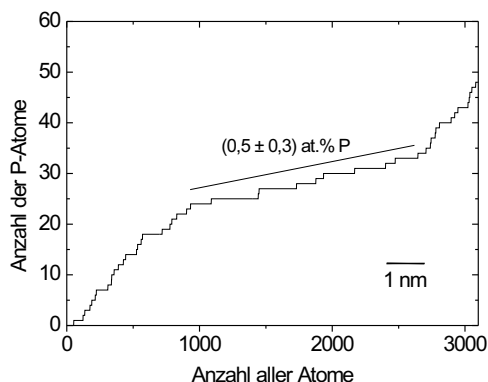


Abbildung 5.15: Leiterdiagramm durch einen mit P übersättigten hcp Co-Kristalliten

ein Mittelwert von $(0,5 \pm 0,2)$ at.% P in den Co-Körnern.

5.3.3 Wärmebehandelte Proben

Isotherme Auslagerung bei 400°C für 1h

Typische P-Konzentrationsprofile einer bei 400°C für 1h isotherm ausgelagerten Probe ist in Abb. 5.16 gezeigt. Wie bereits für den as prepared-Zustand zu beobachten war, ist eine inhomogene P-Verteilung zu beobachten, die sich in zahlreichen Konzentrationspeaks oberhalb der 2σ -Grenze ausdrückt. Die Peakhöhen betragen in der Regel zwischen etwa 5,0 at.% und 7,0 at.% P, wobei an vereinzelt Stellen die P-Konzentration bis zu 10,0 at.% P beträgt. Angesichts der Tatsache, daß die charakteristischen Peakabstände mit den beobachteten Korngrößen korrelieren und bereits für den as prepared-Zustand die P-Anreicherungen in den Korngrenzen lokalisiert wurden, sind die Peaks in Abb. 5.16 als Korngrenzsegregation der P-Atome zu interpretieren. Verglichen zum as prepared-Zustand ist eine geringe Erhöhung der Konzentrationspeaks erkennbar. Es kann also eine geringe Zunahme der P-Segregation festgestellt werden.

Von besonders großem Interesse für die Beschreibung von Segregationsprozessen ist die absolute Menge an segregierten Atomen in bzw. in der Umgebung der Grenzfläche. Mit N_P als die Anzahl der segregierten P-Atome in der Korngrenze definiert sich der Korngrenzenexzeß Γ_P bezogen auf die Korngrenzfläche A als

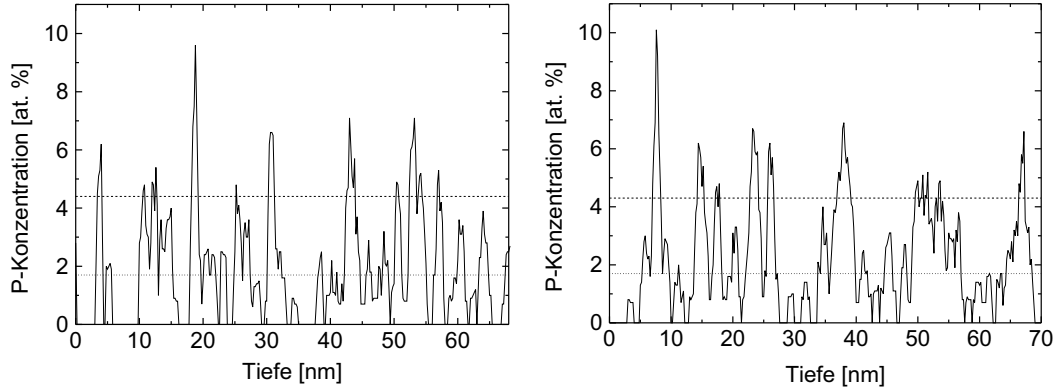


Abbildung 5.16: P-Konzentrationsprofile einer bei 400°C für 1h ausgelagerten Probe. Die gepunktete Linie gibt die mittlere detektierte P-Konzentration an, die gestrichelte Linie die obere 2σ -Grenze.

$$\Gamma_P = \frac{N_P}{A}. \quad (5.4)$$

Diese von der Korngrenzbreite unabhängige, anschauliche Größe läßt sich mit Hilfe von Leiterdiagrammen bestimmen, wie es in Abb. 5.17 (a) demonstriert ist.

Zu erkennen ist ein Leiterdiagramm entlang eines Analysezyinders, der durch eine mit P angereicherte Korngrenze gelegt wurde. Mit Hilfe der angelegten Tangenten läßt sich die Anzahl der überschüssigen P-Atome in der Korngrenze auszählen. Bezogen auf die Grundfläche $A = \pi r^2$ des Analysezyinders bestimmt sich dann der Korngrenzenexzeß zu $\Gamma = 2N/(\pi r^2)$. Der Faktor 2 berücksichtigt die Detektionseffizienz von 50%, d. h. für die Anzahl der in den Korngrenzen segregierten P-Atome wird das Doppelte der gemessenen Anzahl P-Atome angenommen. Aus vier gemessenen Maximalwerten von Γ_P (siehe Tab. 5.3) ergibt sich für $r = 1,5$ nm ein mittlerer Korngrenzenexzeß von $\Gamma_P = 6,4 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$. Dieser Wert entspricht etwa einer halben Monolage P auf einer dichtest gepackten fcc (111)- oder hcp (0002)-Co-Ebene. In den Konzentrationsprofilen in Abb. 5.16 sind zwischen den Peaks Bereiche erkennbar, die an P verarmt und als Co-Kristallite zu interpretieren sind. Die P-Restkonzentration in diesen hcp-Körnern¹ läßt sich, wie in Abb. 5.17 (b) exemplarisch verdeutlicht, ebenfalls aus Leiterdiagrammen bestimmen. Der aus vier gemess-

¹Die Struktur ist bekannt aus XRD- und TEM-Analysen (siehe Abschnitt 5.2).

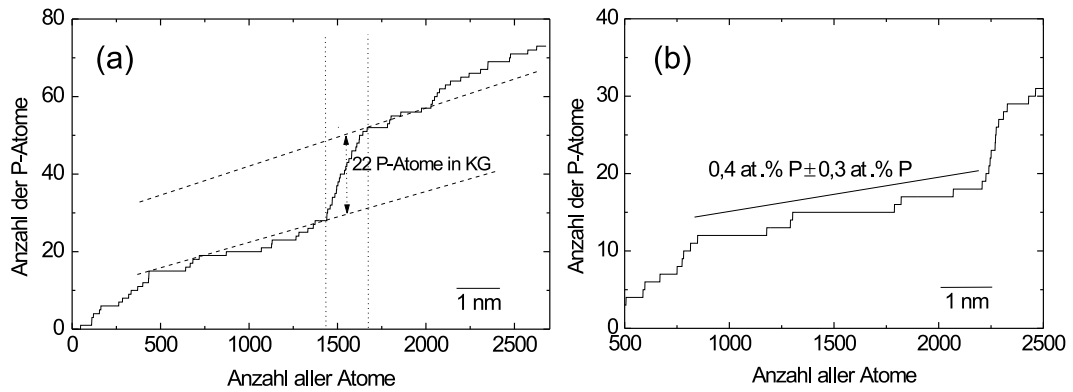


Abbildung 5.17: Leiterdiagramm durch (a) eine mit P angereicherte Korngrenze, (b) einen hcp Co-Kristalliten. Probe ausgelagert für 1h bei 400°C.

senen Werten gebildete Mittelwert beträgt $(0,4 \pm 0,1)$ at.%. Legt man das in Abb. 2.3 dargestellte Phasendiagramm für Co-P zugrunde, bleibt die Co-Matrix weiterhin mit P übersättigt.

Tabelle 5.3: Korngrenzenexzeß-Werte für Proben isotherm für 1h ausgelagert bei 400°C.

N	21	21	27	22	
Γ_P [$1/m^2$]	$5,9 \cdot 10^{18}$	$5,9 \cdot 10^{18}$	$7,6 \cdot 10^{18}$	$6,2 \cdot 10^{18}$	$\bar{\Gamma}_P = 6,4 \cdot 10^{18}$

Isotherme Auslagerung bei 460°C für 1h

Aufgrund des begrenzten Sichtbereichs konnten in diesem Zustand mittels FIM keine ausgeprägt abnormal gewachsenen Körner identifiziert werden (vgl. Kap. 5.2.3). TAP-Analysen wurden in Probenbereichen gestartet, die ähnlich feinkristalline Strukturen wie in Abb. 5.9 (a) aufwiesen. Wie nach Auslagerung bei 400°C ist in den Konzentrationsprofilen in Abb. 5.18 eine erhöhte P-Konzentration in den KG zu registrieren. Die maximal gemessene P-Konzentration beträgt hier etwa 10 at.% P.

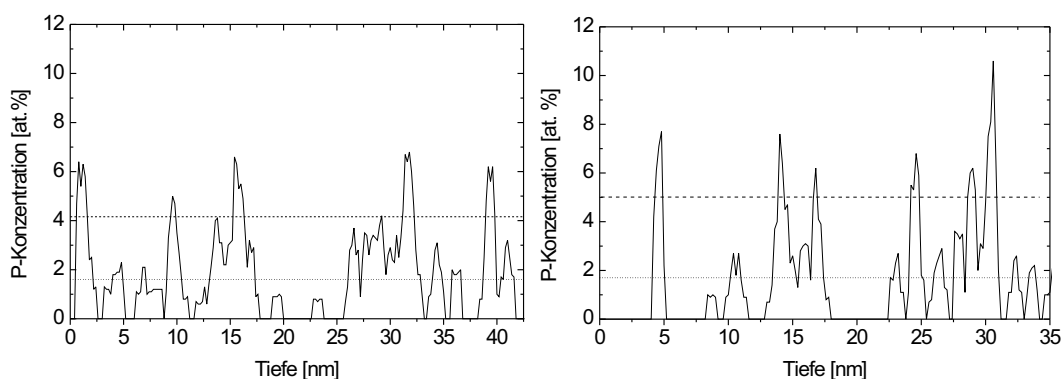


Abbildung 5.18: P-Konzentrationsprofile in einer für 1h bei 460°C ausgelagerten Probe. Gepunktete Linie: mittlere detektierte P-Konzentration, gestrichelte Linie: obere 2σ -Grenze.

Der Korngrenzenexzeß der P-Atome wurde analog zum vorherigen Abschnitt bestimmt (siehe Abb. 5.19 (a)), wobei der Mittelwert aus vier verschiedenen Messungen $\Gamma_P = 7,3 \cdot 10^{18}/\text{m}^2$ beträgt (siehe Tab. 5.4).

Tabelle 5.4: Korngrenzenexzeß-Werte für Proben isotherm wärmebehandelt bei 460°C für 1h.

N	29	22	24	27	
Γ_P [$1/\text{m}^2$]	$8,2 \cdot 10^{18}$	$6,2 \cdot 10^{18}$	$6,8 \cdot 10^{18}$	$7,6 \cdot 10^{18}$	$\bar{\Gamma}_P = 7,3 \cdot 10^{18}$

Dieser Wert entspricht innerhalb der Meßgenauigkeit dem Wert der bei 400°C wärmebehandelten Proben. Ferner wurde die P-Restkonzentration in Co-Kristalliten bestimmt (Abb. 5.19 (b)). Durch die Analyse von vier als Co-Kristallite identifizierten P-Verarmungszonen ergab sich ein Mittelwert von $(0,4 \pm 0,2)$ at.% P.

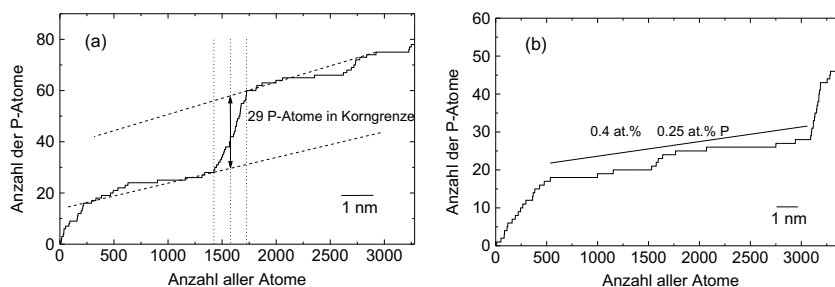


Abbildung 5.19: Leiterdiagramm durch (a) eine mit P-angereicherte Korngrenze, (b) ein Co-Korn. Probe ausgelagert bei 460°C für 1h.

Aufheizen bis 480°C mit 10 K/min

Proben wurden im DSC bis 480°C isochron geheizt und anschließend im TAP analysiert, um den exothermen Reaktionspeak im Thermogramm mit der P-Verteilung zu korrelieren.

Abb. 5.20 zeigt die P-Verteilung einer Probe, die einer solchen Wärmebehandlung unterzogen wurde. P ist offensichtlich heterogen verteilt. Im Analysevolumen ist eine P-reiche Ausscheidung teilweise enthalten mit einer Konzentration bis zu 33 at.% P (vgl. Konzentrationsprofil in Abb.5.20). Damit läßt sie sich der Co₂P-Phase zuordnen. Desweiteren ist eine flächenhafte P-Anreicherung erkennbar, die eindeutig als eine Korngrenze (in Abb. 5.20 mit KG 1 beschriftet) zu identifizieren ist. Denkt man sich sowohl Korngrenze als auch Ausscheidung lateral über das Analysevolumen hinaus fortgesetzt, liegt die Vermutung nahe, daß diese sich schneiden. In der Co-Matrix ist die gemessene P-Konzentration gleich Null. Somit läßt sich der Korngrenzenexzeß Γ durch direktes Abzählen der P-Atome (53 P-Atome) und Ausmessen der KG-Fläche $A \approx 6 \text{ nm} \cdot 6,5 \text{ nm} = 39 \text{ nm}^2$ ohne die Anwendung von Leiterdiagrammen zu $2,7 \cdot 10^{18} \text{ 1/m}^2$ bestimmen. Verglichen mit den bei 400°C und 460°C ausgelagerten Proben ist Γ um etwa einem Faktor 3 geringer. Es ist evident, daß ein großer Teil der vorher in den Korngrenzen segregierten P-Atome sich in der Co₂P-Ausscheidung angereichert haben.

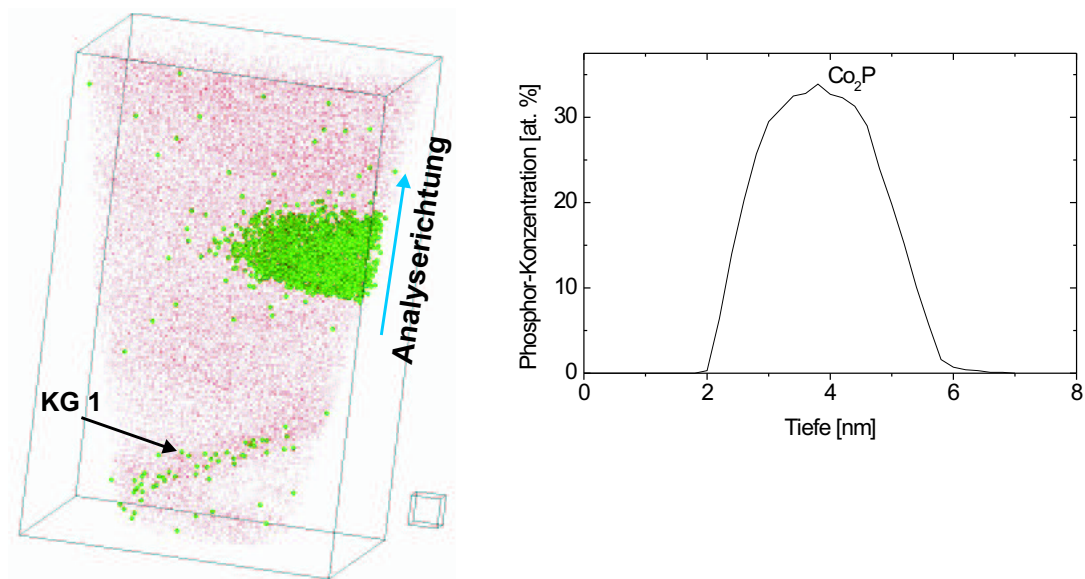


Abbildung 5.20: Analysevolumen einer Probe, die im DSC bis 480°C mit einer Heizrate von 10 K/min geheizt wurde. Co-Atome in rot, P-Atome in grün. Kantenlänge des kleinen Würfels: 2 nm. Rechts: P-Konzentrationsprofil durch die Ausscheidung in Analyserichtung.

Isotherme Auslagerung bei 480°C für 1h

In Abb. 5.21 ist die P-Verteilung einer bei 480°C isotherm wärmebehandelten Probe zu erkennen. Zur Verdeutlichung der dreidimensionalen Atomverteilung ist das Analysevolumen in unterschiedlich stark rotierten und verkippten Positionen dargestellt. Wie in der isochron geheizten Probe sind die P-Atome entmischt. Neben P-freien Gebieten sind zwei plattenförmige P-reiche Ausscheidungen mit einer lateralen Ausdehnung von etwa 20 nm zu erkennen. Die obere Ausscheidung konnte nicht vollständig analysiert werden, da ein vorzeitiger Abriß der Spitze erfolgte. Zwischen den zwei Ausscheidungen verläuft eine flächenhafte Anreicherung (in Abb. 5.21 mit KG 2 beschriftet) von P-Atomen, die als eine Korngrenze zu identifizieren ist. Auffällig ist die, verglichen mit Abb. 5.20, ungewöhnlich große Korngrenzbreite von etwa 2,5 nm. Wahrscheinlich ist diese auf einen lokalen Vergrößerungseffekt zurückzuführen. Demnach werden Bereiche, die lokal eine höhere Feldverdampfungsstärke als die Matrix besitzen, mit einer lateralen Verschmierung und geringeren Dichte rekonstruiert [Klu02]. Dieser Effekt ist bei Korngrenzen, die parallel zur Analyserichtung liegen (wie in Abb. 5.21), besonders groß. Ferner zeigen die Kon-

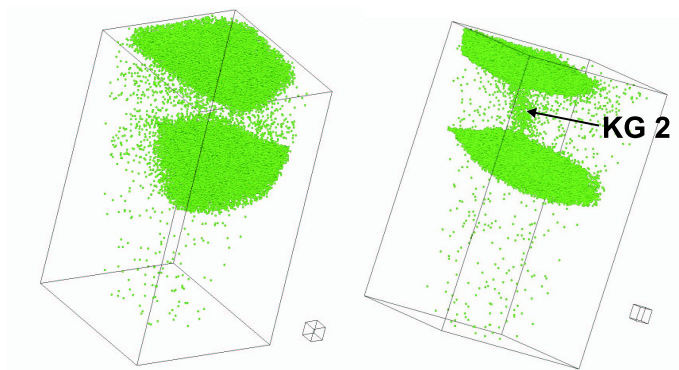


Abbildung 5.21: P-Verteilung in einer bei 480°C für 1h ausgelagerten Probe. In den zwei Darstellungen ist das Analysevolumen zur Visualisierung der Ausscheidungsmorphologie unterschiedlich verkippt und rotiert. Kantenlänge des kleinen Würfels: 2 nm.

zentrationenprofile durch die Ausscheidungen (siehe Abb. 5.22), daß sich neben der Co_2P -Gleichgewichtsphase auch die CoP -Phase gebildet hat.

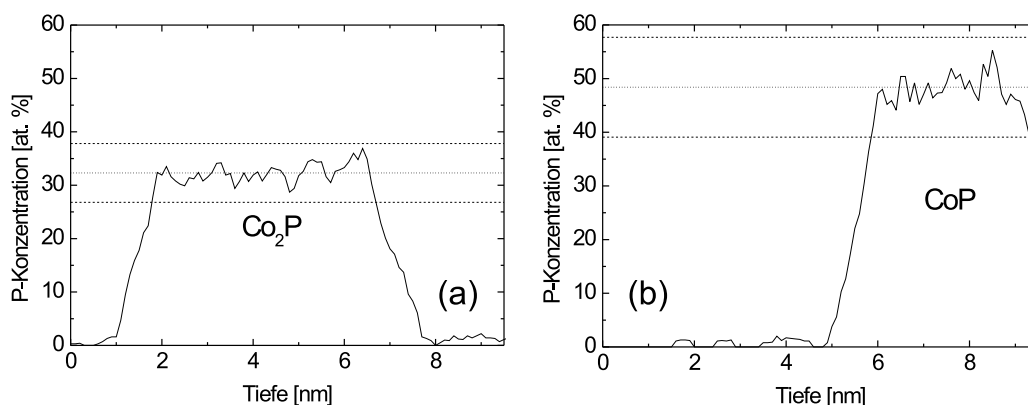


Abbildung 5.22: P-Konzentrationsprofile durch (a) die untere, (b) die obere Ausscheidung in Abb. 5.21. Zusätzlich eingezeichnet sind die gemessenen, mittleren P-Konzentrationen mit den zugehörigen 2σ -Intervallen.

Eine stark heterogene P-Verteilung über eine Tiefe von etwa 100 nm konnte durch eine weitere Analyse einer für 1h bei 480°C ausgelagerten Probe gezeigt werden (siehe Abb. 5.23). Die P-Verteilung ist in Front- und Seitenperspektive zu erkennen. Zu Beginn der Analyse wurde eine plattenförmige Ausscheidung der CoP -Phase detektiert, deren Zusammensetzung anhand eines Konzentrationsprofils nachgewiesen wurde. Die Ausscheidung hat eine Ausdehnung von 7 nm in Analyserichtung und eine laterale Ausdehnung, die die Dimensionen des Analysevolumen übertrifft.

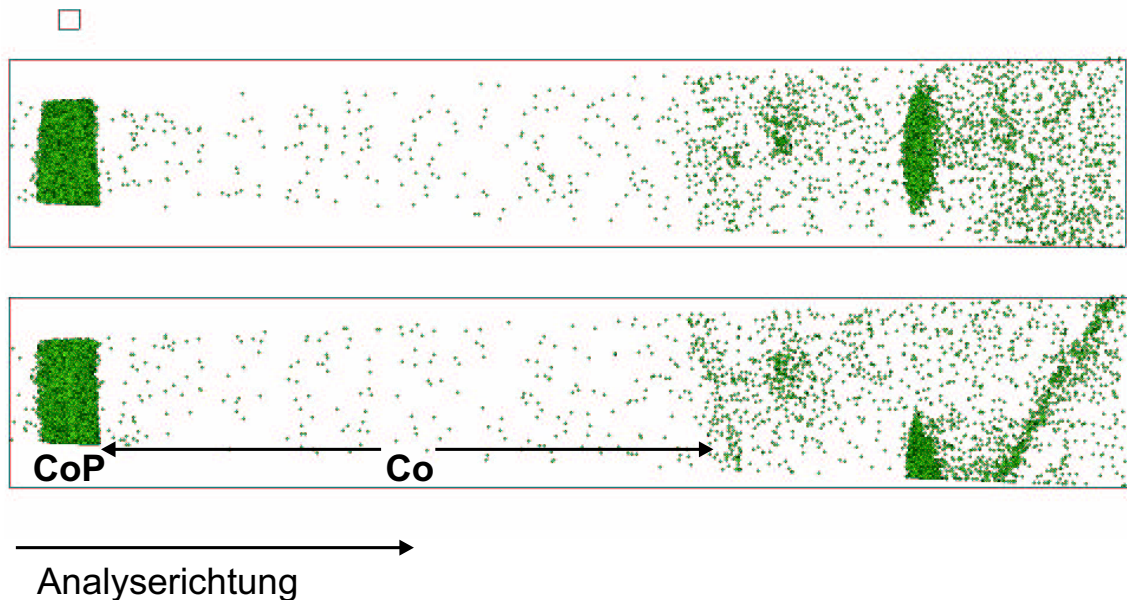


Abbildung 5.23: P-Verteilung in einer bei 480°C für 1h ausgelagerten Probe in Front- und Seitenansicht. Kantenlänge des kleinen Würfels: 2 nm.

Der CoP-Ausscheidung folgt in Analyserichtung ein etwa 50 nm ausgedehnter Bereich, in dem kein P gelöst ist.² Aufgrund der P-Verarmung liegt es nahe, diesen Bereich als ein Co-Korn zu interpretieren, das teilweise vom Analysevolumen erfaßt ist. Der bezüglich der P-Verteilung interessante rechte Teil des Analysevolumens ist in Abb. 5.24 (a) in einer vergrößerten Darstellung wiedergegeben. Es sind eine Reihe von Korngrenzen (beschriftet mit KG 3, KG 4, KG 5 und KG 6) zu erkennen. Zudem wurden zwei P-Anreicherungen detektiert, deren Konzentrationen mit Hilfe der Querschnittsebenendarstellung in Abb. 5.24 (b) zu etwa 15 at.% P und etwas über 30 at.% P bestimmt werden kann. Letztere läßt sich mit Sicherheit als eine Co₂P-Ausscheidung identifizieren und in der Korngrenze KG 4 lokalisieren. Wie sich zuvor in Abb. 5.20 andeutete, jedoch aufgrund der begrenzten Ausdehnung des Analysevolumens nicht eindeutig nachweisen ließ, findet die Keimbildung der Co₂P-Phase in der Korngrenze statt. Ein weiterer Nachweis für eine Keimbildung in der Korngrenze findet sich in der in Korngrenze KG 5 lokalisierten Clusterung von P-Atomen. Bei dieser könnte es sich um einen Keim handeln, der beginnt, zu einer Ausscheidung

²Die vereinzelt scheinbar als P-Atome erscheinende Punkte in der Co-Matrix in Abb. 5.23 konnten dem Grundrauschen des Massenspektrums zugeordnet werden.

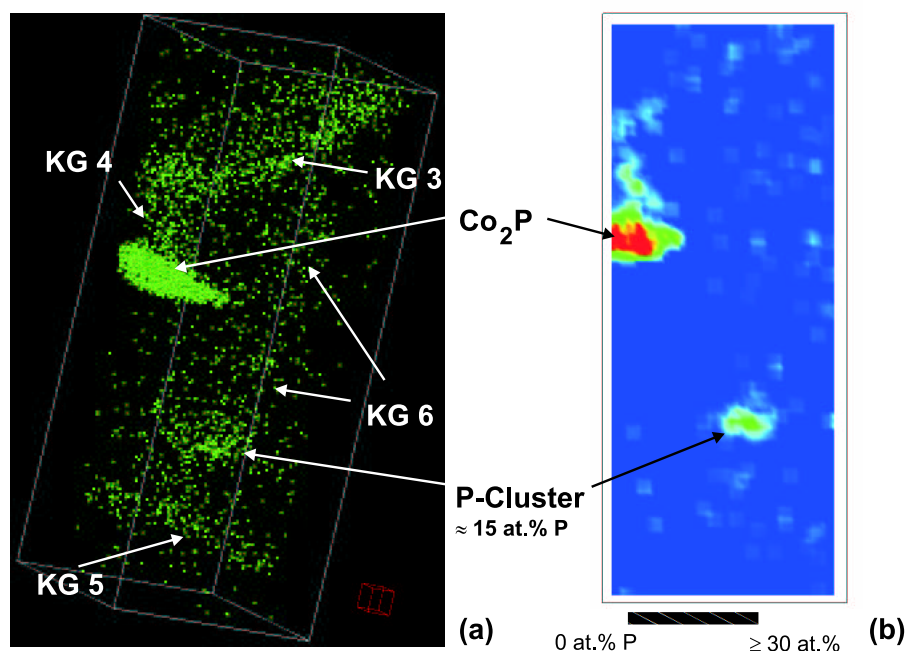


Abbildung 5.24: Ausschnitt des in 5.23 abgebildeten Rekonstruktionsvolumens. (a) P-Verteilung, (b) Darstellung der P-Konzentration auf einer farbkodierten Querschnittsebene, Kantenlänge des kleinen Würfels: 2 nm.

zu wachsen. Allerdings könnte es sich auch um eine Ausscheidung handeln, die sich aufgrund eines unterkritischen Keimradius wieder auflöst. Dies läßt sich nicht eindeutig bestimmen, da eine TAP-Analyse eine Momentaufnahme der Mikrostruktur darstellt.

Der Korngrenzenexzeß Γ_P von P läßt sich bis auf KG 6 gut bestimmen, da die Korngrenzen relativ eben sind und ihre Flächen sich gut ausmessen lassen. In Tab. 5.5 sind die Werte von Γ_P für die detektierten Korngrenzen aufgelistet.³ Die Werte für Γ_P variieren bis zu einem Faktor 3,5, was unter anderem darauf zurückzuführen, daß Γ_P von der Struktur der Korngrenze abhängig ist. Ferner spielt es eine Rolle, wie weit das Wachstum von Ausscheidungen in den Korngrenzen vorangeschritten ist und sich die jeweiligen Korngrenzen entleert haben. Bedingt durch das eingeschränkte Analysevolumen und der begrenzten Anzahl detektierter Ausscheidungen kann bezüglich der analysierten Korngrenzen keine eindeutige Tendenz festgestellt werden. Ein Vergleich mit den Zuständen, as prepared, 400°C / 1h und 460°C / 1h,

³Zur Bestimmung von Γ_P wurde die Anzahl N der in den KG lokalisierten P-Atome unter Berücksichtigung der Detektionseffizienz von 50 % mit zwei multipliziert. Dabei wurden die jeweils maximal erfaßten Korngrenzflächen herangezogen.

zeigt jedoch, daß ein erheblicher Anteil des P sich in den Ausscheidungen wiederfindet.

Tabelle 5.5: P-Exzeß Γ_P in den detektierten Korngrenzen von Proben, die bei 480°C ausgelagert wurden.

Korngrenze	Anzahl N der P-Atome in KG	KG-Fläche A [nm ²]	KG-Exzeß Γ_P [1/m ²]
KG 1	53	39	$2,7 \cdot 10^{18}$
KG 2	217	120	$3,6 \cdot 10^{18}$
KG 3	589	528	$2,2 \cdot 10^{18}$
KG 4	73	61	$2,4 \cdot 10^{18}$
KG 5	163	324	$1,0 \cdot 10^{18}$

5.4 Diskussion der Ergebnisse

5.4.1 As prepared-Zustand

Die in Kap. 5.2 dargelegten Ergebnisse der XRD, TEM und FIM-Untersuchungen zeigen, daß die Co-P-Schichten nach ihrer Herstellung durch elektrochemische Abscheidung eine nanokristalline Struktur aufweisen. Die experimentell ermittelten Korngrößen betragen 7,2 nm aus XRD, 13 ± 3 nm aus TEM und ≤ 10 nm aus FIM. Die Abweichung zwischen den mit XRD und TEM ermittelten Korngrößenwerten ist unter anderem darauf zurückzuführen, daß streng genommen die Korngrößenbestimmung aus den XRD-Peaks mittels Gl. 5.2 eine Abschätzung ist. Neben Korngrenzen tragen alle weiteren denkbaren Kristallbaufehler wie Gitterverzerrungen im Zusammenhang mit inneren Spannungen, Versetzungen, Zwillingskorngrenzen und Stapelfehler etc. zu einer Peakverbreiterung bei [Bar67]. Insbesondere letztere sind in den Co-P-Schichten, wie in TEM-Untersuchungen zu beobachten ist, in einer hohen Anzahldichte vorhanden. Ihr Anteil an der Peakverbreiterung läßt sich nicht von den Peakverbreiterungen separieren, die durch endliche Korndurchmesser und innere Spannungen verursacht werden. Er ist jedoch als nicht unerheblich anzusehen. Aufgrund der Tatsache, daß die gemessene Peakverbreiterung nicht ausschließlich auf die endliche Korngröße zurückgeführt werden kann, ist anzunehmen, daß der mit XRD ermittelte Wert unterschätzt ist.

Mit Hilfe von TEM läßt sich bei einer ausreichenden Anzahl von abgebildeten Körnern eine Korngrößenverteilung angeben, die mit einem geringen statistischen Fehler behaftet ist. Es ist jedoch aufgrund der lamellenartigen Strukturen schwierig, vor allem kleinere Körner in den TEM-Aufnahmen (siehe Abb. 5.6) zu identifizieren. Daher ist nicht auszuschließen, daß diese in der Korngrößenverteilung nicht berücksichtigt wurden und der mittlere Korndurchmesser überschätzt wurde.

Wegen der begrenzten Anzahl von abgebildeten Körnern ist es mit Hilfe von FIM nicht möglich, eine auf einer ausreichend hohen Statistik basierende mittlere Korngröße anzugeben. Jedoch belegen FIM-Aufnahmen, daß die Korngrößen im Bereich zwischen den Werten aus XRD- und TEM-Untersuchungen liegen. Es sei hier erwähnt, daß die in den FIM-Aufnahmen angegebenen Maßstäbe aus einem mittleren Spitzenradius berechnet werden. Dieser kann aufgrund von unterschiedlich stark feldverdampfenden Bereichen lokal variieren, womit Unterschiede in der lokalen Vergrößerung verbunden sind [Mil96].

Wie oben diskutiert, sind die Korngrößenbestimmungen mit XRD, TEM und FIM mit Fehlern behaftet. Daher ist die genaue Angabe eines Absolutwertes für die mittlere Korngröße nicht möglich. Die Ergebnisse aller drei Methoden geben jedoch einen sehr guten Hinweis, daß die Korngröße nach der elektrolytischen Abscheidung im Bereich von 10 nm liegt.

Mittels XRD und TEM wurde im as prepared-Zustand ausschließlich die hcp Co-Phase beobachtet. Die Beugungsdiagramme geben keinerlei Hinweise auf das Vorhandensein der fcc Co-Phase oder der intermetallischen Co_2P - und CoP -Phasen. Ferner kann eine Fasertexturierung der Schichten, in der die c -Achse von hcp-Kristalliten bevorzugt senkrecht zur Probenoberfläche liegen, festgestellt werden. Eine solche Textur wurde ebenfalls für elektrolytisch abgeschiedene Co-Schichten gefunden [Hib01]. Desweiteren wurde in chemisch abgeschiedenen polykristallinen Co-P-Schichten mit niedrigem P-Gehalt die gleiche Texturierung beobachtet [Cor84], wohingegen für höhere Konzentrationen eine statistische Verteilung der Körner gefunden wurde.⁴

Mittels TAP wurde ein inhomogene P-Verteilung auf Nanometer-Skala gemessen, die durch Konzentrationsanalysen auf eine Segregation der P-Atome zurückgeführt werden konnte. Hono et al. untersuchten eine chemisch abgeschiedene Co-7,5 at.% P-Legierung mittels EDX und detektierten P-Anreicherungen in der Umgebung von

⁴Genauere Angaben bezüglich des P-Gehalts der Schichten werden vom Autor jedoch nicht gemacht.

Tripelpunkten [Hon89]. Aus der Beobachtung, daß kein P-Signal innerhalb der Co-Körner gemessen wurde, schlossen sie, daß sämtlicher P in den Korngrenzen segregiert ist. Jedoch konnte aufgrund des ausgedehnten Elektronenstrahldurchmessers und einer daraus resultierenden ungenügenden Zählrate keine genaue Angabe bezüglich der P-Konzentration in den Korngrenzen gemacht werden. Die von Hono et al. qualitativ beobachtete P-segregation in den Korngrenzen konnte in dieser Arbeit durch TAP-Analysen bestätigt und erstmals quantitativ erfaßt werden. Die gemessene mittlere Konzentration in den Korngrenzen beträgt für die Co-1,2 at.% P-Legierung etwa 6 at.% P im as prepared-Zustand. Desweiteren wird in den Co-Körnern ein P-Gehalt von ca. 0,5 at.% P gemessen. Bei einer Randlöslichkeit von ≈ 0 at.% P in Co nach dem in Abb. 2.3 gezeigten Phasendiagramm bedeutet dies, daß die Co-Körner mit P übersättigt sind. Bedingt durch den Abscheideprozeß ist die Konzentrationsverteilung von P weit entfernt von den Gleichgewichtsphasen Co und Co₂P.

5.4.2 Mikrostrukturelle Entwicklung bei Wärmebehandlung

XRD-, TEM- und FIM-Untersuchungen zeigen, daß das nanokristalline Gefüge der Co-P-Schichten bei Wärmebehandlung über einen weiten Temperaturbereich erhalten bleibt. Bis zu einer Temperatur von 400°C ändern sich die Korngrößen selbst bei einer Auslagerungsdauer von 1h nur geringfügig, und es wird ausschließlich die hcp-Struktur nachgewiesen. Die Co-Kristallite liegen mit etwa 0,4 at.% P in übersättigter Form vor. Ferner wird eine geringfügig erhöhte P-Segregation in den Korngrenzen gemessen mit einem mittleren Korngrenzenexzeß von $\Gamma_P = 6,4 \cdot 10^{18}$ Atomen/m². Dieser Wert entspricht einem Bedeckungsgrad von $\Theta_{0002}^{hcp} = 0,35$ Monolagen P auf einer dichtest gepackten (0002)-Ebene von hcp-Co. Gleiche Γ_P -Werte im Rahmen der Fehler ergeben sich im feinkristallinen Bereich von Proben, die bei 460°C ausgelagert wurden und in denen in exponierten Bereichen des Gefüges bereits ein abnormales Kornwachstum einsetzt. Daher ist anzunehmen, daß nach Auslagerung bei 400°C ein Sättigungswert für Γ_P erreicht ist, gleichbedeutend mit der Besetzung sämtlicher engergetisch günstiger Plätze in den Korngrenzen durch die P-Atome.

Mittels TAP konnte für chemisch abgeschiedene Ni-P-Legierungen ebenfalls ein metastabiles Gleichgewicht zwischen übersättigten Ni(P)-Mischkristallen und mit P-angereicherten Korngrenzen nachgewiesen werden [Frb00] [Frb00a]. Dieses bleibt bis zu einer kritischen Temperatur, bei der die Bildung der Gleichgewichtsphasen

einsetzt, aufrechterhalten. Die Konzentrationen c_K und c_{KG} , die in den Körnern und Korngrenzen gemessen werden, bleiben unabhängig von der P-Einwaage konstant. Aufgrund dieser Beobachtung konnte auf einfache Weise aus dem Hebelgesetz eine Beziehung zwischen der Gleichgewichtskorngröße und P-Einwaage hergeleitet werden. Unter den vereinfachten Annahmen kugelförmiger Körner mit einem einheitlichen Radius r und gleicher Dichte in Korn und Korngrenze gilt für die mittlere P-Konzentration \bar{c}_p :

$$\bar{c}_p = \left(\frac{r}{r + \frac{\Delta}{2}} \right)^3 \cdot c_K + \left[1 - \left(\frac{r}{r + \frac{\Delta}{2}} \right)^3 \right] \cdot c_{KG}, \quad (5.5)$$

wobei Δ die Korngrenzbreite ist. Aus der Umformung von Gl. 5.5 nach dem Korndurchmesser $g = 2r$ ergibt sich der Ausdruck

$$g = \frac{\Delta}{\left(\frac{c_K - c_{KG}}{\bar{c}_p - c_{KG}} \right)^{\frac{1}{3}} - 1}. \quad (5.6)$$

Trotz der stark vereinfachten Annahme kugelförmiger Körner konnte für das System Ni-P eine gute Übereinstimmung der aus TAP-Daten und Gl. 5.6 berechneten Kurve und experimentell ermittelten Werten anderer Arbeiten gefunden werden.

Für das System Co-P bleibt ein solcher Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskorngröße und P-Gehalt aufgrund fehlender Daten noch nachzuweisen. Für die in dieser Arbeit untersuchte Co-P-Legierung ergibt sich durch das Einsetzen der Meßwerte aus TAP-Analysen $\Delta = 0,8$ nm, $c_g = 0,004$, $c_{KG} = 0,08$ und $\bar{c}_p = 0,017$ ein Korndurchmesser von 12,4 nm für den Zustand nach 1h Wärmebehandlung bei 400°C. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den aus FIM und XRD-Untersuchungen gewonnenen Werten entspricht im wesentlichen dem Wert der für die as prepared-Proben mittels TEM gefunden wurde.

Mit Hilfe von TEM wurde in Proben, die bei 460°C für Zeiten ≥ 10 min. ausgelagert wurden, ein abnormales Kornwachstum beobachtet. Dem entspricht in der DSC-Kurve der flache exotherme Peak, dem die Wärmetönung des normalen Kornwachstums und der allotropen Transformation von hcp- in fcc-Co überlagert ist. Wie an den Röntgendiffraktogrammen in Abb. 5.3 und 5.5 zu erkennen ist, beginnt die allotrope Transformation bei etwa 460°C und läuft selbst bei 1h Auslagerung

bei 480°C nicht vollständig ab.⁵ Diese Beobachtung ist ein für die martensitische Umwandlung von hcp in fcc-Co allgemein bekanntes Phänomen [Hou60] [Car93], das jedoch noch nicht im Detail verstanden ist.

Ebenso ist bislang wenig über die Ursache und den Ablauf des abnormalen Kornwachstums bekannt. Diesbezüglich schlugen Klement et al. anhand von Untersuchungen an nanokristallinem Ni ein “subgrain coalescence”-Modell vor [Kle95]. Demnach rotieren bei Wärmebehandlung, bedingt durch einen Relaxationsprozeß, ähnlich orientierte benachbarte Körner zueinander und bilden die ersten abnormal gewachsenen Körner. Da Silva und Klement überprüfen momentan mit Hilfe von in-situ Heizexperimenten im TEM, ob ein solches Kornwachstumsverhalten auch in den Co-P-Legierungen zu beobachten ist. Vermutlich spielt der in den Korngrenzen segregierte P eine zentrale Rolle für das abnormale Kornwachstum. Gertsman et al. nehmen an, daß eine nicht einheitliche Segregation von Sauerstoff-Atomen in den Korngrenzen unter anderem für das abnormale Kornwachstum von Cu verantwortlich ist [Ger94]. Die hier beschriebenen TAP-Ergebnisse zeigen Variationen in den Konzentrations- bzw. Exzeßwerten der in den Korngrenzen segregierten P-Atome. Korngrenzen, in denen verhältnismäßig wenig P segregiert ist, könnten bevorzugte Orte für abnormales Kornwachstum sein.

Nach einer Wärmebehandlung bei 480°C wird mittels TAP sowohl die Gleichgewichtsphase, Co₂P, als auch die CoP-Phase detektiert.⁶ Desweiteren ist die P-Übersättigung in den Co-Körnern vollständig abgebaut. Die Entstehung der CoP-Phase ist wahrscheinlich auf eine begünstigte Kinetik zurückzuführen, auf die anhand der im Vergleich zur Co₂P-Phase kleineren Einheitszelle und niedrigeren Schmelztemperatur geschlossen werden kann. Wie die TAP-Ergebnisse zeigen, findet die Bildung der P-reichen Ausscheidungen bevorzugt in Korngrenzen statt. Ferner ist anzunehmen, daß insbesondere Tripellinien bevorzugte Segregations- und Keimbildungsbereiche sind. Mit der Bildung der P-reichen Phasen wird eine signifikante Abnahme des P-Exzesses in den Korngrenzen gemessen. Gleichzeitig wird ein verstärktes einheitliches Kornwachstum beobachtet, das zusammen mit der Bildung der P-reichen Phasen eine deutliche Wärmetönung in der DSC-Kurve erzeugt. Folglich muß die Stabilisierung des Korngefüges unmittelbar mit der P-Segregation in den Korngrenzen im Zusammenhang stehen. Darauf wird im folgenden näher eingegangen.

⁵Die Proben wurden nach isothermer Auslagerung abgeschreckt, so daß eine Rücktransformation von fcc- in hcp-Struktur ausgeschlossen werden kann.

⁶Diese beiden Phasen wurden aufgrund ihres geringen Volumenanteils mittels XRD und TEM nicht detektiert.

5.4.3 Thermische Stabilität

Bedingt durch die kleinen Korngrößen ist in reinkomponentigen nanokristallinen Materialien der Anteil der in den Korngrenzen gespeicherten freien Energie hoch. Dies führt häufig dazu, daß Kornvergrößerung in nanokristallinen Proben bei sehr viel niedrigeren Temperaturen stattfindet als in ihren polykristallinen Pendanten. So wird z. B. für nanokristallines Cu eine bereits bei Raumtemperatur einsetzende Kornvergrößerung beobachtet [Ger94].

Aus zahlreichen Untersuchungen ist bekannt, daß in der Regel die thermische Stabilität von reinkomponentigen NKM durch Zulegieren von Fremdatomen erhöht wird. So führen z. B. Zusätze von P- bzw. W-Atomen in nanokristallinem Nickel zu einer deutlichen Erhöhung der Kornwachstumstemperatur von etwa 290°C [Kle95] auf über 400°C [Hen00] bzw. 600°C [Cho02]. Hierbei sind die Mechanismen der Korngrößenstabilisierung in den Systemen Ni-P und Ni-W von ganz unterschiedlicher Art. Während die thermische Stabilität von Ni-P auf die Segregation von P-Atomen in den Korngrenzen zurückzuführen ist [Hen00] [Frb00], rührt sie für Ni-W von der geringen Mobilität der W-Atome her [Cho02]. Im folgenden wird diskutiert, welcher Mechanismus für die thermische Stabilität der Co-P-Schichten, die gegenüber den Co-Schichten deutlich erhöht ist, verantwortlich ist.

Der Einfluß der Grenzfläche kann am Beispiel für reines Co verdeutlicht werden. Unter der Annahme kugelförmiger Körner mit einem Durchmesser g beträgt das Verhältnis von Korngrenzfläche zu Kornvolumen

$$\frac{A}{V} = \frac{3}{g}. \quad (5.7)$$

Daraus ergibt sich eine molare Korngrenzenergie

$$\gamma_{mol} = \frac{\gamma A}{V} \cdot V_{mol} = \frac{3\gamma}{g} \cdot V_{mol}. \quad (5.8)$$

Setzt man in Gl. 5.8 das Molvolumen von Cobalt (6,61 g/cm³) und eine spezifische Korngrenzenergie von $\gamma = 1010$ mJ/m² ein [Rot75]⁷, ergibt sich für eine Korngröße von 10 nm eine molare Korngrenzenergie von $\gamma_{mol} \approx 2$ kJ/mol. Die treibende Kraft für das Kornwachstum, die zu

⁷Der Wert für γ wurde bei 1455°C mittels Zero-Creep-Methode bestimmt.

$$P \approx \frac{4\gamma}{g} \quad (5.9)$$

abgeschätzt werden kann [Atk88], ist somit sehr hoch.

So wurde für elektrolytisch abgeschiedenes Co mit einer Korngröße von etwa 20 nm ein abnormales Kornwachstum bereits bei etwa 300°C [Hib02] und ein einheitliches Kornwachstum bei etwa 350°C [Hib01] [Hib02] nachgewiesen. Hierbei wurde beobachtet, daß bereits geringste Schwefel-Verunreinigungen im Bereich von 10^{-4} at.% S die thermische Stabilität der Co-Schichten signifikant erhöhen.

Die Untersuchungen an den Co-1,2 at.% P-Schichten in dieser Arbeit zeigen, daß das Hinzulegieren von P-Atomen zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität bis zu 400°C führt. Wie bereits erwähnt, ist die Stabilisierung der Korngrößen direkt mit der P-Segregation in den Korngrenzen gekoppelt. Es bleibt im folgenden zu prüfen, welcher Zusammenhang zwischen den P-Atomen und der Stabilisierung der Korngrenzen besteht.

Für das Kornwachstum, d. h. die zeitliche Änderung des Korndurchmessers g gilt grundsätzlich folgender Ansatz [Atk88]:

$$\frac{dg}{dt} \sim M \cdot P \quad (5.10)$$

Eine Stabilisierung von Korngrößen kann also entweder durch eine stark eingeschränkte Mobilität M der Korngrenze oder durch Absenkung der treibenden Kraft P zur Kornvergrößerung, d. h. der Korngrenzenergie γ erfolgen.

Der gängigste Ansatz einer eingeschränkten Kinetik ist die Vorstellung einer gebremsten Korngrenzbewegung durch die attraktive Wechselwirkung zwischen Korngrenze und gelösten Fremdatomen. Eine ausführliche theoretische Behandlung dieses als Solute-Drag bezeichneten Effektes ist in [Cah62] gegeben. Für den Fall, daß die Korngrenzwanderungsgeschwindigkeit v klein ist, gilt für die rücktreibende Kraft

$$P_i = 4\rho c_0 v k T \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sinh^2(E(x)/2kT)}{D(x)} dx. \quad (5.11)$$

Hierbei ist ρ die Atomdichte, c_0 die Fremdatomkonzentration, k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, $E(x)$ die Wechselwirkungsenergie zwischen einem gelösten Fremdatom und der Korngrenze und $D(x)$ der Volumendiffusionskoeffizient

des Fremdatoms. Für negative und große $E(x)$, gleichbedeutend mit einer starken Tendenz zur Segregation, und unter Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten läßt sich für den stationären Fall, daß treibende und rücktreibende Kraft gleich groß sind, Gl. 5.11 zu

$$v = \frac{PD}{kT\Gamma} \quad (5.12)$$

reduzieren. Hierbei ist P die treibende Kraft und Γ der Korngrenzenexzeß der Fremdatome. Die Volumendiffusionsdaten von P in Co sind in der Literatur zu $D_0 = 7 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ und $Q = 1,43 \text{ eV}$ angegeben [Kau89]. Mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten für $\Gamma_P = 6,4 \cdot 10^{18} \text{ 1/m}^2$ und $g \approx 10 \text{ nm}$ für $T = 400^\circ\text{C}$ und den aus der Literatur bekannten Werten für D und γ berechnet sich aus Gl. 5.9 und Gl. 5.12 die Korngrenzwanderungsgeschwindigkeit zu $v \approx 45 \text{ nm/s}$. Der in 1h zurückgelegte Weg der Korngrenze übersteigt somit die gemessene Korngröße um vier Größenordnungen. Folglich kann der Solute-Drag-Effekt als Ursache für das gehemmte Kornwachstum in den untersuchten Co-1,2 at.%P-Schichten ausgeschlossen werden.

Gottstein et al. berichten in [Got00] von einem sogenannten triple junction drag-Effekt, bei dem Tripellinien mit einer endlichen Mobilität eine rücktreibende Kraft auf die Korngrenzbewegung ausüben. Anhand von Molekulardynamikmodellen und experimentellen Beobachtungen von Korngrenzen- und Tripellinien-Mobilität in einem Zink-Trikristall wurden analytische Ausdrücke für das Kornwachstum in einem zweidimensionalen Modellkristall unter Berücksichtigung des triple junction-Effektes errechnet. Ein nicht zu vernachlässigender Einfluß von Tripellinien auf die Korngrenzbewegung ist angesichts ihrer hohen Dichte im nanokristallinen Gefüge denkbar. Eine quantitative Erfassung dieses Einflusses ist jedoch nicht möglich, da Anzahl und Struktur der Tripellinien nicht explizit bestimmt werden können.

Eine theoretische Behandlung einer auf thermodynamischen Ursachen basierenden Stabilisierung von Korngrenzen wurde erstmals von Weissmüller durchgeführt [Wei93] und vor kurzem von Kirchheim [Kir02] erweitert.

Dieses Konzept ist durch die Beobachtung motiviert, daß sich die Änderung der freien Grenzflächenenergie γ mit der Fremdatomkonzentration x_A durch das Gibbsche Adsorptionstheorem

$$\left. \frac{\partial \gamma}{\partial \ln x_A} \right|_T = -\Gamma_A RT, \quad (5.13)$$

beschreiben läßt. Hierbei ist T die Temperatur, R die allgemeine Gaskonstante und Γ_A der Grenzflächenexzeß von A. In einem System mit $\Gamma_A > 0$, in dem also Segregation beobachtet wird, nimmt die Korngrenzenergie mit zunehmender Fremdatom-Konzentration ab. Solch ein Verhalten wurde von Hondros für eine Reihe von binären Legierungen beobachtet, unter anderem Fe-P [Hon83]. Für dieses System wurde bei einer Temperatur von 1450°C im Konzentrationsbereich zwischen 0,08 at.% und 0,8 at.% eine Absenkung der Korngrenzenergie von etwa 750 mJ/m² auf 400 mJ/m² gemessen. Die Extrapolation der Kurve zu höheren x_A Werten läßt die Vermutung zu, daß es möglich wäre γ und somit die treibende Kraft P verschwinden zu lassen. Aus der Absenkung von γ wurde über Gl. 5.13 ein Sättigungswert von $6,5 \cdot 10^{18}$ 1/m² für Γ_P bestimmt. Dieser stimmt mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert von $\Gamma_P = 6,4 \cdot 10^{18}$ 1/m² bei $T = 400^\circ\text{C}$ für das chemisch ähnliche System Co-P überein. Unter der Annahme, daß die Korngrenzen mit P gesättigt sind, ergibt sich für die Korngrenzenergie folgende Energiebilanz:

$$\gamma = \gamma_0 - \Gamma_P \cdot (RT \ln x_{gP} - \Delta H_{seg}), \quad (5.14)$$

wobei γ_0 die Korngrenzenergie von reinem Co ist. Die Segregationsenthalpie ΔH_{seg} gibt den Enthalpiebetrag an, der für die Umlösung eines in die Korngrenze segregierten P-Atoms ins Korninnere aufgewendet werden muß. Desweiteren ist mit der Umlösung von P-Atomen in die Co-Körner eine Erhöhung der Konfigurationsentropie verbunden, die durch den Term $\Gamma_P \cdot RT \ln x_{gP}$ angegeben wird. Bis auf ΔH_{seg} sind alle Größen in Gl. 5.14 experimentell bestimmt und hinreichend bekannt. Unter der Annahme von $\Delta G_{seg} \approx \Delta H_{seg}$ läßt sich ΔH_{seg} für die chemisch ähnlichen Systeme Fe-P und Ni-P über die Randlöslichkeit von P (0,56 at.% P in α -Fe [Oka90] und 0,32 at.% P in Ni [Lee91]) und Gl. 2.8 (vgl. Kap. 2.3) zu -45 kJ/mol bzw. -65 kJ/mol abschätzen. Setzt man als Näherung den Mittelwert dieser Werte, d. h. -55 kJ/mol als ΔH_{seg} für Co-P ein, erhält man für die Korngrenzenenergie im Zustand mit P gesättigter Co-Korngrenzen:

$$\gamma = 1010 \text{ mJ/m}^2 + 340 \text{ mJ/m}^2 - 605 \text{ mJ/m}^2 = 705 \text{ mJ/m}^2$$

Angesichts der Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Größen in 5.14, insbesondere für ΔH_{seg} , ist die Berechnung des absoluten γ -Wertes mit einem großen Fehler behaftet. Dennoch ist zu erkennen, daß ein wesentlicher Anteil der Korngrenzenergie, d. h. die treibende Kraft zur Kornvergrößerung, durch die P-Segregation in den Korngrenzen abgesenkt wird. Diese Absenkung fällt wesentlich geringer aus, wenn durch Ausscheidungen der P-Exzeß in den Korngrenzen (siehe Tab. 5.5) und die P-Konzentration in den Co-Körnern reduziert wird. Dadurch wird die treibende Kraft für das Kornwachstum wieder erhöht, und es wird verständlich, warum mit der Bildung der Phosphidphasen eine starke Kornvergrößerung einsetzt. Es bleibt festzuhalten, daß die Stabilisierung des Korngefüges nicht vom Solute-Drag-Effekt herrührt. Jedoch ist eine eingeschränkte Korngrenzbeweglichkeit, bedingt durch eine endliche Triplelinienmobilität, nicht auszuschließen. Die thermische Stabilität der nanokristallinen Co-1,2 at.% P-Legierung ist zu einem wesentlichen Teil auf die Absenkung der Korngrenzenergie γ , der treibenden Kraft für das Kornwachstum, zurückzuführen.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Gefüge nanokristalliner Al-Cu- und Co-P-Legierungen charakterisiert und die mikrostrukturelle Entwicklung bei thermischer Behandlung untersucht. Dabei konnte in beiden Systemen erstmals mit Hilfe der 3d-Atomsondentomographie eine Segregation der gelösten Komponente in den Korngrenzen nachgewiesen werden. Auf diese wird eine Reihe günstiger physikalischer Eigenschaften der untersuchten Legierungen zurückgeführt.

Die Al-Cu-Legierungen wurden mittels Ar-Ionen-Sputtern als dünne Schichten auf eigens für TAP-Analysen präparierte W-Substratspitzen deponiert. Dabei zeigt sich, daß die Al-Cu-Schichten zwar nanokristallin sind, die Korngrößen jedoch aufgrund des kolumnaren Wachstums der Al-Körner die typischen Dimensionen eines TAP-Analysevolumens überschreiten. Daher ist die Möglichkeit zur Analyse von Korngrenzen stark eingeschränkt.

In den Al-2 at.%Cu-Schichten findet bereits bei einer Wärmebehandlungstemperatur von 150°C eine Umverteilung der Cu-Atome statt. Innerhalb der Al-Matrix wird eine niedrigere Cu-Konzentration als im as sputtered-Zustand gemessen, die mit zunehmender Temperatur kontinuierlich abnimmt. Dabei werden keinerlei Hinweise auf eine Phasenseparation im Volumen gefunden. Zudem werden weder an der Probenoberfläche noch an der Grenzfläche zum Substrat Cu-Anreicherungen detektiert. Daher ist von einer Segregation von Cu-Atomen oder einer Bildung von Cu-reichen Ausscheidungen in Al-Korngrenzen außerhalb des TAP-Analysevolumens auszugehen. Ein direkter Nachweis der Korngrenzensegregation von Cu in Al wurde in einer für 5 min bei 350°C ausgelagerten Probe erbracht. Hierbei beträgt die Cu-Konzentration in der detektierten Korngrenze ca. 3 at.%. Bezüglich der Sättigung

der Korngrenze läßt sich aufgrund des fehlenden Vergleiches zu den Cu-Belegungen anderer Korngrenzen keine Aussage treffen.

Die thermische Behandlung von Al-Cu-Schichtpaketen führt bereits bei Temperaturen von 150°C bzw. 250°C zu einer Interreaktion der Schichten. Zwar ist wegen des kolumnaren Wachstums von Al auch für die Multischichten keine Cu-Segregation in den Al-Korngrenzen detekierbar, dennoch werden bemerkenswerte Änderungen in der Mikrostruktur beobachtet. So kommt es unter anderem zu einem Zerfall der zwischen die zwei Al-Schichten deponierten Cu-Schicht in zwei durch eine Al-reiche Zone getrennte lagenförmige Cu-Anreicherungen. Diese weisen nach thermischer Behandlung bei 150°C unterschiedlich hohe Konzentrationsmaxima mit ca. 30 at.% bzw. 20 at.% Cu auf. Die Asymmetrie in den Cu-Konzentrationen verschwindet bei einer Auslagerungstemperatur von 250°C, wobei die Konzentration der Cu-Anreicherungen etwa 20 at.% Cu beträgt. Für die zum W-Substrat angrenzenden Cu-Schicht findet hingegen ein solcher Zerfall nicht statt. Aus dieser bildet sich durch Interdiffusion von Cu und Al lediglich eine verbreiterte 20 at.% Cu-Anreicherung. Eine eindeutige Zuordnung der Konzentrationswerte zu den Θ -, Θ' - oder Θ'' -Phasen ist aufgrund der fehlenden Information über die kristallographische Struktur der Cu-Anreicherungen nicht möglich. Es liegt jedoch die Vermutung nahe, daß insbesondere Spannungen und die unterschiedliche Diffusivität von Al und Cu eine wichtige Rolle bei der Entwicklung der Mikrostruktur spielen. So kann die Al-Anreicherung zwischen den Cu-reichen Lagen qualitativ durch einen Kirkendall-Effekt erklärt werden. Aufgrund der höheren Diffusivität von Cu zu Al ergibt sich ein Leerstellenüberschuß in der Cu-Schicht, der durch Klettern von Versetzungen abgebaut wird. Dadurch wird ein Zugspannungsgradient erzeugt, dessen Maximum sich etwa im Zentrum der Cu-Schicht befindet. Es findet somit ein Fluß der größeren Al-Atome in Richtung wachsender Zugspannung statt.

Die Interreaktionsvorgänge in den Al-Cu-Schichtpaketen können mit den bisherigen Ergebnissen dieser Arbeit nicht vollständig beschrieben werden. Dazu bedarf es einer weiteren Arbeit, die sich als zentrale Frage der Interreaktion in Al/Cu-Schichten widmet. Hierzu wären TAP-Untersuchungen ergänzt durch andere Methoden wie z. B. HREM geeignet.

Die Co-P-Legierungen wurden durch elektrolytische Abscheidung hergestellt. Anschließend konnten TAP-Proben aus den abgeschiedenen Schichten direkt herauspräpariert und untersucht werden. Zusätzlich wurde das Gefüge mit Hilfe von XRD, FIM und TEM im Abscheidezustand und nach unterschiedlicher Wärme-

handlung charakterisiert. Dabei wurde nachgewiesen, daß das nanokristalline Gefüge selbst nach 1h thermischer Behandlung bei 400°C erhalten bleibt. Erst bei 460°C wird ein abnormales Kornwachstum und bei 480°C ein einheitliches Kornwachstum beobachtet. Diese verursachen in den DSC-Kurven Wärmetönungen, wobei die gesamte freigesetzte Enthalpie ca. -1,1 kJ/mol beträgt. Desweiteren wurde mittels DSC eine Aktivierungsenergie von 1,89 eV für das Kornwachstum gemessen. Mittels TAP wurde die P-Verteilung innerhalb des Gefüges bestimmt. Dabei konnte bereits im Abscheidzustand eine P-Segregation in den Korngrenzen nachgewiesen werden. Diese nimmt bis 400°C zu und erreicht einen Sättigungsexzeßwert, der einem Bedeckungsgrad von ca. 0,35 Monolagen P auf einer dichtest gepackten Co-Ebene entspricht. Nach einer Wärmebehandlung bei 480°C werden Co₂P- und CoP-Ausscheidungen in bzw. in der Nähe von Korngrenzen detektiert. Mit der Bildung der Ausscheidungen ist eine Abnahme des P-Exzeßes in den Korngrenzen verbunden. Gleichzeitig wird ein verstärktes einheitliches Kornwachstum beobachtet. Die thermische Stabilität des nanokristallinen Gefüges ist also auf die P-Segregation in den Korngrenzen zurückzuführen. Mit dieser ist eine Absenkung der Korngrenzenenergie verbunden, die sich aus der Bilanz der Freien Energie abschätzen läßt. Es zeigt sich, daß die Absenkung der Korngrenzenenergie, d. h. der treibenden Kraft, einen wesentlichen Beitrag zur Stabilität des nanokristallinen Gefüges leistet.

Literaturverzeichnis

- [Alk95] T. Al-Kassab, M. P. Macht, H. Wollenberger, *Appl. Surf. Sci.* **87/88** (1995), 329-336
- [Asm92] *ASM Handbook, Vol. 3, 10th edn.*, ASM International, Materials Park (1992)
- [Atk88] H. V. Atkinson, *Acta Met.* **36** (3) (1988), 469-491
- [Bar67] S. F. Bartram, *Handbook of X-Rays*, Mc Graw - Hill Book Company, New York (1967), **17-1 - 17-18**
- [Bil39] W. Biltz, M. Heimbrecht, *Z. anorg. Chem.*, **241** (1939), 349-360
- [Bla93] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J. Sarrau, M. Bouet, A. Menand, *Rev. Sci. Instrm.* **64** (1993), 2911
- [Ble69] I. A. Blech, E. S. Meieran, *J. Appl. Phys.* **40** (1969), 485-491
- [Bro95] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt am Main (1995)
- [Bru40] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940), 1723
- [Bru90] C. Bruff, G. Murch, *Landoldt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series Group 3: Condensed Matter, Vol. 26*, Springer-Verlag, Berlin (1990), 286
- [Cah62] J. W. Cahn, *Acta metall.*, **10** (1962), 789-798
- [Car93] F. Cardellini, G. Mazzone, *Phil. Mag. A* **67** (6) (1993), 1289-1300

- [Che78] T. Chen, D. A. Rogowski, R. M. White *J. Appl. Phys.* **49** (3), 1816-1818
- [Che90] L. C. Chen, F. Spaepen, *J. Appl. Phys.* **69** (2) (1990), 679-688
- [Che96] C. Cheung, D. Wood, U. Erb, *Processing and Properties of Nanocrystalline Materials* (1996), 479-489
- [Cho02] P. Choi, T. Al-Kassab, F. Gärtner, H. Kreye, R. Kirchheim, *Mat. Sci. Eng. A* **353** (2002), 74-79
- [Cor84] R. O. Cortijo, M. Schlesinger, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984), 2800-2803
- [Cul67] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading (1967)
- [Fis62] R. D. Fisher, W. H. Chilton, *J. Electrochem. Soc.* **106** (1962), 486
- [Fow39] R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press (1939)
- [Frb00] B. Färber, E. Cadel, A. Menand, G. Schmitz, R. Kirchheim *Acta Mat.* **48** (3) (2000), 789-796
- [Frb00a] B. Färber, Dissertation, Göttingen (2000)
- [Fre90] D. R. Frear, J. E. Sanchez, A. D. Romig, J. W. Morris, *Met. Trans. A* **21A** (1990), 2449-2458
- [Ger94] V. Y. Gertsman, R. Birringer, *Scripta Mat.* **30** (1994), 577-581
- [Gle89] H. Gleiter, *Progress in Mat. Sci.* **33** (1989), 223-315
- [Got00] G. Gottstein, A. H. King, L. S. Shvindlerman, *Acta Mat.* **48** (2000), 397-403
- [Haa94] P. Haasen, *Physikalische Metallkunde*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1994), 195-198
- [Han58] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company Inc., New York (1958), 85-87
- [Hen00] T. Hentschel, D. Isheim, R. Kirchheim, F. Müller, H. Kreye *Acta Mat.* **48** (4) (2000), 933-941

- [Heu71] F. M. D'Heurle, *Met. Trans.* **2** (1971), 683-689
- [Hib01] G. Hibbard, K. T. Aust, G. Palumbo, U. Erb, *Scripta Mat.* **44** (2001), 513-518
- [Hib02] G. Hibbard, Dissertation, Toronto (2002)
- [Hon77] E. D. Hondros, M. P. Seah, *Met. Trans. A* **8** (1977), 1363
- [Hon83] E. D. Hondros, M. P. Seah, *Physical Metallurgy*, Part I, 3rd ed., edited by R. W. Cahn and P. Haasen, North-Holland, Amsterdam (1983), 835-931
- [Hon89] K. Hono, D. E. Laughlin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **80** (1989), 137-141
- [Hou60] C. R. Houska, B. L. Averbach, M. Cohen, *Acta Met.* **8** (1960), 81-87
- [Hun61] H. B. Huntington, A. R. Grone, *J. Phys. Chem. Solids* **20** (1961), 76
- [Jes01] T. Jeske, Dissertation, Göttingen (2001)
- [Kau89] I. Kaur, W. Gust, L. Kozma, *Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data*, Stuttgart (1989)
- [Kel96] T. F. Kelly, P. P. Camus, D. H. Larson, L. M. Holzman, S. S. Bajikar, *Ultramicroscopy* **62** (1996), 29-42
- [Kir02] R. Kirchheim *Acta Mat.* **50** (2002), 413-419
- [Kle95] U. Klement, A.M. El-Sherik, K.T. Aust, *Mat. Sci. Eng. A* **203** (1995), 177-186
- [Klu02] C. Kluthe, T. Al-Kassab, R. Kirchheim, *Mat. Sci. Eng. A* **327** (2002), 70-75
- [Kre00] U. Krengel, *Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie und Statistik*, Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden (2000)
- [Lan18] I. J. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **40** (1918), 1361
- [Lan90] L. Lanotte, *Materials Science and Technology* **60** (1990), 146-150
- [Lan01] C. Lang, Dissertation, Göttingen (2001)

- [Lee91] K. K. Lee, P. Nash, *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, ASM International, Materials Park (1991)
- [Lok00] J. P. Lokker, A. J. Böttger, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar, G. C. A. M. Janssen, S. Radelaar, *Acta Mat.* **49** (2001), 1339-1349
- [Mar96] C. Marte, Dissertation, Stuttgart (1996)
- [Mas90] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed.*, ASM International, Materials Park (1990)
- [McI57] D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, Oxford Univ. Press (1957)
- [Mil96] M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington, G. D. W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Clarendon Press, Oxford (1996)
- [Mur61] J. B. Murphy, *Acta Met.* **61** (1961), 563-569
- [Mur75] L. E. Murr, *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, Addison Wesley, Reading, MA (1975)
- [Mur85] J. L. Murray, *Int. Met. Rev.* **30** (5) (1985)
- [Now47] H. Nowotny, *Z. anorg. Chem.* **254** (1947), 31-36
- [Oka90] H. Okamoto, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **11** (4) (1990)
- [Pea67] W. B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, London (1967)
- [Rot75] T. A. Roth, *Material Science and Engineering* **18** (1975), Switzerland, 183-192
- [Sch01] J. Schleiwies, Dissertation, Göttingen 2001
- [Sea73] M. P. Seah, E. D. Hondros, *Proc. Roy. Soc.* **A335** (1973), 191
- [Sma94] M. B. Small, D. A. Smith, A. J. Garratt-Reed, *Scripta Mat.* **30** (1994), 1531-1534
- [Vur99] F. Vurpillot, A. Bostel, E. Cadel, D. Blavette, *Ultramicroscopy* **0** (2000), 1-12
- [Wei93] J. Weissmüller, *Nanostructured Materials* **3** (1993), 261-272

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank an Herrn Prof. Dr. Reiner Kirchheim für die Ermöglichung einer Dissertation am Institut für Materialphysik, die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit und seine stets vorhandene Hilfsbereitschaft.

Herrn Dr. Tala'at Al-Kassab danke ich für die Betreuung, die vielen Anregungen und Diskussionen und den Freiraum bei der Ausgestaltung dieser Arbeit.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Guido Schmitz für die wertvollen Diskussionen und seine Ratschläge hinsichtlich der Al-Cu-Untersuchungen.

Ein besonderer Dank gilt an Frau Prof. Dr. Uta Klement und Melina da Silva für eine ausgesprochen gute Zusammenarbeit bei den Untersuchungen an den Co-P-Proben. Insbesondere möchte ich mich bei Uta für die herzliche Einladung zum Besuch der Chalmers University in Göteborg und ihre Gastfreundschaft bedanken.

Vor allem sei den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der TAP-Gruppe, Christian Kluthe, Daniel Wolde-Giorgis, Christian Lang, Tobias Jeske, Boye Färber, Jens Görlich, Vitaliy Vovk, Carsten Nowak, Constantin Ene, Alexander Heinrich und Mario Kuduz gedankt. Sie alle haben durch ihre Hilfsbereitschaft und Kollegialität zu einer tollen Arbeitsatmosphäre und einem Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ich danke den technischen Mitarbeitern des Hauses für ihre unbürokratische Hilfe bei allen technischen Problemen. Insbesondere gebührt Tobias Schulz ein großer Dank für seinen unermüdlichen Einsatz in der TAP-Gruppe. Herrn Hans-Jürgen Walter danke ich für das Schneiden der Proben mit der Funkenerosion.

Bei Herrn Dr. Andreas Kronz vom Geochemischen Institut der Universität Göttingen bedanke ich mich für die Mikrosondenmessungen an den Co-P-Proben.

Danken möchte ich all meinen Freunden, die mir gezeigt haben, daß es ein Leben außerhalb des Instituts gibt.

Meinen Eltern danke ich von ganzem Herzen für die moralische Unterstützung.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Pyuck-Pa Choi
Geburtsort: Seoul / Südkorea
Geburtsdatum: 11. 11. 1975
Nationalität: südkoreanisch

Ausbildung

Schulbildung	1995	Allgemeine Hochschulreife am Theodor-Heuss-Gymnasium Göttingen
Studium	10/95	Beginn des Studiengangs Diplom-Physik an der Georg-August-Universität zu Göttingen
	07/97	Vordiplomprüfung Physik
	11/98 - 03/00	Diplomarbeit am Institut für Materialphysik über "Thermische Stabilität von nanokristallinen Ni- 18 at.% W-Schichten untersucht mit der Tomographischen Atomsonde (TAP)"
	05/00	Diplomprüfung im Fach Physik
	seit 06/00	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Materialphysik der Georg-August-Universität zu Göttingen