

Wachstum und Grenzflächenbeschaffenheit
oxidischer Ausscheidungen
in Silber

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

vorgelegt von
Christian Kluthe
aus Büren

Göttingen 2003

D7

Referent: Prof. Dr. Kirchheim

Korreferent: PD Dr. Schneider

Tag der mündlichen Prüfung: 05.11.2003

EINLEITUNG	1
1 MATERIALPHYSIKALISCHER HINTERGRUND	4
1.1 DIE INNERE OXIDATION BINÄRER LEGIERUNGEN.....	4
1.1.1 Grundlagen der Inneren Oxidation.....	4
1.1.2 Innere Oxidation von Ag-Mg und Ag-Mn.....	6
1.2 DIE METALL/OXID (M/O)- GRENZFLÄCHE	10
1.2.1 Modell der strukturellen Leerstellen	11
2 EXPERIMENTELLE METHODEN.....	14
2.1 FELDIENENMIKROSKOP UND TOMOGRAPHISCHE ATOMSONDE.....	14
2.1.1 Das Feldionenmikroskop (FIM).....	14
2.1.2 Die tomographische Atomsonde (TAP).....	16
2.1.3 Abbildungseffekte	17
2.1.4 Auswerteverfahren der Atomsondendaten.....	18
2.2 NEUTRONENSTREUUNG	22
2.2.1 Grundlagen der Streuung mit Neutronen	22
2.2.2 Prinzip der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS).....	25
2.2.3 Streuung an kugelsymmetrischen Teilchen	27
2.2.4 Streuverhalten einer segregierten Schale H, D	29
2.3 PROBENPRÄPARATION.....	32
2.3.1 Präparation der innenoxidierten Proben für TAP- Analysen	32
2.3.2 Präparation der SANS- Proben	33
2.3.3 H,D- Beladung der Proben.....	34
3 ERGEBNISSE	36
3.1 TAP- ERGEBNISSE DES SYSTEMS AG/MGO	36
3.1.1 Innere Oxidation der AgMg- Legierung	36
3.1.2 Untersuchung der Ag/MgO- Grenzfläche.....	41
3.2 SANS- ERGEBNISSE DES SYSTEMS AG/MGO	44
3.2.1 Unbeladene Ag/MgO- Proben	44
3.2.2 H- und D- beladene Ag/MgO- Proben.....	49
3.2.3 Experimente an UHV- entgasten Ag/MgO- Proben	53
3.3 TAP- ERGEBNISSE DES SYSTEMS AG/MN ₃ O ₄	57
3.3.1 Innere Oxidation der AgMn- Legierung.....	57

3.4	SANS- ERGEBNISSE DES SYSTEMS AG/MN ₃ O ₄	60
4	DISKUSSION	64
4.1	BILDUNGSKINETIK UND REIFUNG DER OXIDTEILCHEN.....	64
4.1.1	Frühstadien.....	64
4.1.2	Spätstadien	67
4.2	BESCHAFFENHEIT DER METALL/OXID (M/O)- GRENZFLÄCHE.....	72
4.2.1	Verifizierung des Kugel- Schale- Modells.....	72
4.2.2	Segregation und Bindung von O und H an der Grenzfläche.....	74
4.2.3	Änderung der Matrixdichte infolge der Segregation	76
4.2.4	Entwicklung der Grenzflächenbeschaffenheit	80
5	ZUSAMMENFASSUNG.....	82
	LITERATURVERZEICHNIS	85
6	APPENDIX	89
6.1	STREUQUERSCHNITT EINER SEGREGIERTEN SCHALE	89
6.2	GESPUTTERTE METALL/OXID- SCHICHTEN.....	92
6.2.1	Präparation der Schichtpakete.....	92
6.2.2	TAP- Analysen der Schichtpakete	93

Einleitung

Die Materialphysik leistet mit der Entwicklung neuer und verbesserter Werkstoffe einen wichtigen Beitrag für den technologischen Fortschritt auf unterschiedlichen Bereichen. Dabei versucht sie, den Zusammenhang zwischen mikroskopischem Gefüge und makroskopischen Eigenschaften zu ergründen und auf Grundlage dieses Wissens die Materialeigenschaften gezielt zu beeinflussen. Während in früheren Jahren die Erforschung metallischer Systeme im Vordergrund stand, sind heute vor allem Verbundmaterialien interessant, da in diesen die Eigenschaften unterschiedlicher Materialklassen verknüpft werden können. Dabei werden solche Materialien entwickelt, in denen metallische Phasen gemeinsam mit Polymeren, Karbiden, Nitriden oder Oxiden auf der Nanometerskala innerhalb des Gefüges vorliegen.

Für den Einsatz dieser Werkstoffe sind die mechanischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften der zugehörigen Grenzflächen entscheidend. Diese wichtigen Eigenschaften werden wiederum durch das Segregationsverhalten von Gasen, wie Sauerstoff oder Wasserstoff, an diesen Grenzflächen entscheidend beeinflusst. Ein sehr bekanntes Beispiel hierfür ist die sog. Wasserstoffversprödung hochfester Stähle mit kleinen Karbidausscheidungen. Die Segregation von Wasserstoff an den inneren Metall/Karbid- Grenzflächen geht mit der Ausbildung von Mikrorissen einher, die dann zu einem Sprödbruch des Werkstoffs führen [HUGGIN78]. Andererseits ist ein gutes Verständnis der Segregation von O und H an inneren Grenzflächen für die erfolgreiche Entwicklung nanostrukturierter Verbundmaterialien als Speichermedien für diese Gase unerlässlich. Wasserstoff kann ebenso auch als Sonde zur Charakterisierung des Gefüges dieser Materialien eingesetzt werden. Es ist daher von großem Interesse, den atomaren Aufbau solcher Grenzflächen und das Segregationsverhalten zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird diese Fragestellung für Metall/Oxid (M/O)- Systeme behandelt. M/O- Grenzflächen treten in den Bereichen der Dispersionshärtung, der keramischen Schutzschichten, der Sensortechnik sowie in fast allen modernen Halbleiterbauelementen in Erscheinung. Da die Struktur der Grenzflächen stark von den bei der Herstellung vorhandenen Bedingungen abhängt, ist ein gutes Verständnis der ablaufenden Prozesse notwendig, um den Herstellungsprozeß gezielt zu kontrollieren.

Im allgemeinen werden M/O- Grenzflächen durch die Deposition von Metallen auf oxidische Substrate hergestellt. Diese Art der Herstellung bedingt jedoch häufig Verunreinigungen, welche oft zu einer geringen Adhäsionsenergie des Metalls zum Oxid führen. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme Ag/MgO und Ag/Mn₃O₄ wurden mit Hilfe der Methode der Inneren Oxidation (IO) hergestellt, durch welche nach kontrollierter Prozeßführung atomar scharfe M/O- Grenzflächen erzeugt werden. Ein weiterer Vorteil der IO ist, daß durch diese ein sehr hoher Anteil an M/O-Grenzflächen in einem kleinen Probenvolumen erzeugt werden kann (bis zu 100 m² in einem cm³ der Ausgangslegierung).

Die durch Innere Oxidation von binären metallischen AgMg- und AgMn- Legierungen hergestellten, nanometergroßen MgO- und Mn₃O₄- Ausscheidungen in Ag wurden mit Hilfe der tomographischen Atomsonde (TAP) und der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) untersucht. Da die makroskopischen Eigenschaften durch die Struktur der Grenzflächen bestimmt sind, ist es erforderlich, diese mit Methoden höchster räumlicher Auflösung zu charakterisieren. Das TAP ermöglicht eine solch chemisch quantitative Untersuchung auf der Subnanometerskala und ist daher prädestiniert für die Untersuchung der Bildungs- und Wachstumskinetik der Oxidausscheidungen im Zuge der IO. Außerdem wird insbesondere das Segregationsverhalten von Wasserstoff an der M/O-Grenzfläche untersucht. Ein detailliertes Verständnis dieses Segregationsverhaltens ermöglicht somit auch Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der M/O- Grenzfläche. Der Wasserstoff wurde in Vorgängerarbeiten schon erfolgreich als Sonde zur Bestimmung von Defektdichten, Ausscheidungsbildung und Korngrößen eingesetzt [MAXELON01, KIRCHHEIM88, NOH96]. Um die Segregation von Wasserstoff und Deuterium an M/O- Teilchengrenzflächen nachzuweisen, wird im Rahmen dieser Arbeit erstmals die Methode der Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) genutzt. Der Vorteil von SANS besteht insbesondere in dem großem Wirkungsquerschnitt des Wasserstoffs für Neutronen. Die unterschiedlichen Vorzeichen der kohärenten Streulängen von Wasserstoff und Deuterium für Neutronen ermöglichen es, durch Kontrastvariationsexperimente andere Streubeiträge auszuschließen und so die reine Segregation an den M/O- Grenzflächen zu untersuchen. Die optimale Untersuchung der betreffenden Systeme gelingt durch die Kombination von TAP und SANS. Mit Hilfe des TAP als Methode im Realraum können gezielt einzelne Teilchen und deren Grenzflächen analysiert werden. Untersu-

chungen mit SANS als Methode im reziproken Raum liefern hingegen über sehr viele Teilchen gemittelte Aussagen, die einer hohen Zählstatistik unterliegen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in vier Kapitel. Zunächst wird in Kapitel eins ein Überblick über die Grundlagen der Inneren Oxidation gegeben, welche dann auf die zu untersuchenden Systeme Ag-Mg und Ag-Mn angewendet werden. Des weiteren wird das Modell der strukturellen Leerstellen von Huang, Mader und Kirchheim [HUANG91] vorgestellt, welches die Struktur von $\{111\}$ - orientierten M/O- Grenzflächen beschreibt. Dieses Modell kann als Arbeitshypothese der folgenden Experimente angesehen werden. In Kapitel zwei werden die verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt. Insbesondere wird das sog. Kugel- Schale Modell eingeführt, welches das Streuverhalten einer segregierten Schale H, D oder O beschreiben soll. Des weiteren wird die Präparation der TAP- und SANS- Proben, sowie deren Beladung mit Wasserstoff beschrieben. In Kapitel drei sind die Ergebnisse an innenoxidierten Ag-Mg- und Ag-Mn- Proben aufgeführt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt hierbei auf dem System Ag/MgO. Für beide Systeme werden zunächst die TAP- Ergebnisse präsentiert, welche sich im wesentlichen auf die Bildungs- und Wachstumskinetik der oxidischen Ausscheidungen im Zuge der IO beziehen. Im Anschluß finden sich die Ergebnisse der SANS- Untersuchungen, bei denen die M/O- Grenzfläche im Vordergrund steht sowie deren Segregationsverhalten für H und D. In Kapitel vier werden zunächst die Ergebnisse zur Bildungs- und Wachstumskinetik der Oxidteilchen bewertet. Anschließend wird die Konsistenz der SANS- Ergebnisse überprüft und das Segregationsverhalten von O und H an der M/O- Grenzfläche interpretiert. Abschließend wird die Grenzflächenbeschaffenheit für verschiedene Teilchenradien diskutiert und damit der Zusammenhang zur Wachstumskinetik der Oxidausscheidungen hergestellt.

1 Materialphysikalischer Hintergrund

1.1 Die Innere Oxidation binärer Legierungen

Die Oxidation einer Legierung ist komplexer als die eines Reinmetalls, da die Legierungskomponenten aufgrund der verschiedenen chemischen Potentiale eine unterschiedliche Tendenz zur Oxidation aufweisen. Bei der Oxidation einer binären, homogenen Legierung (AB) aus einem edlen Metall A und einem unedlen Metall B wird die Komponente B bevorzugt oxidiert. Ist ferner das Produkt aus Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion sehr viel größer als das Produkt aus Konzentration und Diffusion der B- Atome in der AB- Legierung ($c_O D_O \gg c_B^0 D_B$), werden diese sogar innerhalb der Probe oxidiert. Der Sauerstoff diffundiert dann schneller in die Probe ein, als die Komponente B zum Rand. Es werden Ausscheidungen des Typs $B_m O_n$ innerhalb einer an B- Atomen verarmten Matrix gebildet. Dieser Fall wird als Innere Oxidation (IO) bezeichnet [SCHMALZRIED95]. Die Innere Oxidation kann aus thermodynamischer Sicht auch als Phasenseparation eines ternären A-B-O- Systems angesehen werden.

1.1.1 Grundlagen der Inneren Oxidation

Abb. 1.1 skizziert ein eindimensionales Modell zur Kinetik der Inneren Oxidation [WAGNER59]. Die Kurven entsprechen den Verläufen der O- und B-Konzentrationen (c_O und c_B) nahe der Reaktionsfront $\xi(t)$. Der Probenrand befindet sich im Koordinatenursprung, bei $x = 0$. Die Diffusionsströme der beiden Reaktanden werden durch j_O und j_B dargestellt. Links der Reaktionsfront $\xi(t)$ haben sich schon $B_m O_n$ - Ausscheidungen gebildet, rechts liegt die Ausgangslegierung AB vor (vgl. Abb. 1.1a).

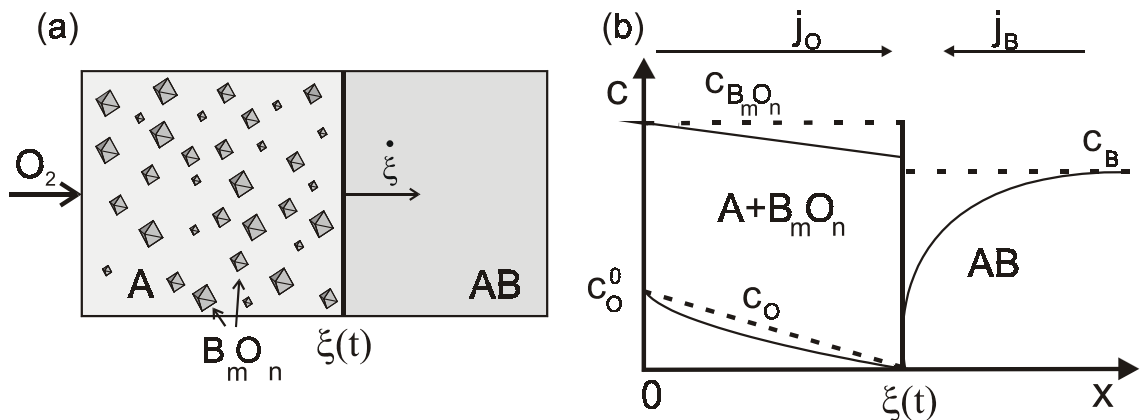


Abb. 1.1: Modell der Reaktionskinetik bei der IO einer Legierung AB (a) Skizze zur Veranschaulichung der Oxidationsfront; (b) Konzentrationsverläufe für den Fall starker (durchgezogene Linien) und zu vernachlässigender B-Gegendiffusion (gestrichelte Linien).

Der Fall schwacher B-Gegendiffusion ($c_o D_o \gg c_b^0 D_b$) ist in Abb. 1.1b durch die gestrichelten Linien dargestellt. Die Sauerstoffkonzentration wird durch ein lineares Profil und die B-Konzentration durch ein Kastenprofil angenähert. Damit keine Oxidation der Komponente A stattfindet, darf die Sauerstoffkonzentration c_o^0 am Rand der Probe maximal gleich der Sättigungslöslichkeit c_o^s sein. Außerdem muß gewährleistet sein, daß von außen genügend Sauerstoff nachgeliefert werden kann, so daß c_o^0 an der Probenoberfläche stets konstant bleibt. Unter Vernachlässigung der äußeren Oxidation wandert dann die Reaktionsfront gemäß einem parabolischen Wachstumsgesetz durch die Probe [WAGNER59]:

$$\xi(t) = \alpha \cdot \sqrt{D_o \cdot t} \quad (1.1)$$

Dabei ist D_o die Diffusionskonstante des Sauerstoffs. Der Faktor α kann unter Annahme geeigneter Randbedingungen aus den Diffusionsgleichungen für die eindimensionale Diffusion des Sauerstoffs und der Komponente B bestimmt werden, wie im Folgenden gezeigt wird. Betrachtet man nur den Fall schwacher B-Gegendiffusion, so ist der Sauerstofffluß j_o am Ort der Reaktionsfront ξ durch das erste Ficksche Gesetz gegeben

$$j_o = -D_o \cdot \frac{\partial c_o}{\partial x} = \frac{c_o^0 D_o}{\xi(t)}, \quad (1.2)$$

wobei mit $c_o = c_o^0 - \frac{c_o^0}{\xi(t)}x$ für die Sauerstoffkonzentration ein lineares Profil angenommen wird. Die B-Atome werden als unbeweglich betrachtet ($c_B = c_B^0$, für $x > \xi(t)$). Während eines Zeitintervalls dt wird eine Schicht der Dicke $d\xi$ durchwandert. Im Bezugssystem der wandernden Reaktionsfront müssen (am Ort $x = \xi(t)$) die Sauerstoffatome und die B-Atome der Stöchiometrie $\beta = m/n$ des Oxids B_nO_m entsprechen:

$$\beta \cdot c_B \cdot d\xi = c_o^0 \frac{D_o}{\xi} \cdot dt \quad (1.3)$$

Die Integration dieses Ausdrucks von $t' = 0$ bis t und $\xi' = 0$ bis ξ liefert mit Hilfe von (1.1) und (1.2) die momentane Lage der Reaktionsfront:

$$\Rightarrow \quad \xi(t) = \sqrt{\frac{2c_o^0}{\beta \cdot c_B} D_o \cdot t} \quad (1.4)$$

Gleichung (1.4) gilt für den Fall einer zu vernachlässigenden B- Gegendiffusion. Bei gegebener Probendicke läßt sich damit auch die Zeit ausrechnen, nach der die Oxidationsfront die Probe komplett durchwandert hat. Weiterführende Betrachtungen der Grundlagen der Inneren Oxidation sind in [WAGNER59, GEGNER95, SCHMALZRIED95] zu finden.

1.1.2 Innere Oxidation von Ag-Mg und Ag-Mn

In Anlehnung an Kap. 1.1.1 wird zunächst die Gültigkeit der Voraussetzungen für die Innere Oxidation der in dieser Arbeit zu untersuchenden Systeme Ag/MgO und Ag/Mn₃O₄ überprüft. Die Sauerstoffdiffusion im Grundmetall Silber ist sehr hoch, seine Löslichkeit bei niedrigen Temperaturen hingegen gering [RAMANARA72]:

$$D_{\text{O}}(\text{Ag}) = 4,9 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-48,567 \text{ kJ}}{RT}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right] \quad (T = 1023 \text{ bis } 1223 \text{ K}). \quad (1.5)$$

$$c_{\text{O}}^{\text{S}}(\text{Ag}) = 7,2 \cdot \exp\left(\frac{-48,148 \text{ kJ}}{RT}\right) [\text{At.}\%] \quad (T = 1023 \text{ bis } 1223 \text{ K}). \quad (1.6)$$

Nach Adda und Philibert [ADDA66] gilt für die Magnesiumdiffusion im Silber:

$$D_{\text{Mg}}(\text{Ag}) = 1,76 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-140,9 \text{ kJ}}{RT}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right]. \quad (1.7)$$

Die Diffusion von Mangan in Silber ist im Bereich von 500-800 °C etwa gleich der von Magnesium und beträgt [MAKUTA79]:

$$D_{\text{Mn}}(\text{Ag}) = 4,29 \cdot \exp\left(\frac{-196 \text{ kJ}}{RT}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right] \quad (T = 883 \text{ bis } 1212 \text{ K}). \quad (1.8)$$

Der Diffusionskoeffizient von Magnesium und Mangan ist somit um fünf bis sechs Größenordnungen kleiner als der des Sauerstoffs in Silber (vgl. Abb. 1.2), wodurch die Ungleichung $c_{\text{O}} \cdot D_{\text{O}} \gg c_{\text{B}} \cdot D_{\text{B}}$ für beide zu untersuchenden Systeme erfüllt ist, da die Konzentrationen sich nur um zwei Größenordnungen unterscheiden.

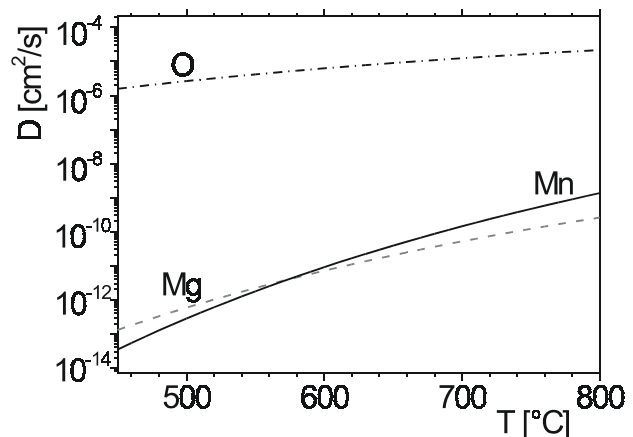


Abb. 1.2: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von O, Mn und Mg in Ag.

Nach Böhm und Kahlweit nimmt die Teilchenzahldichte im Verlauf der Inneren Oxidation mit steigender Oxidationstiefe ab [BÖHM64]. Dies liegt an einer Gegen-diffusion der unedleren Legierungskomponente, da die B- Atome mit zunehmender

Probentiefe mehr Zeit für eine gerichtete Diffusionsbewegung haben. Bei Proben von mehreren mm Dicke werden daher in der Mitte der Probe größere Ausscheidungen beobachtet, als in der Nähe der Probenoberfläche [BÖHM64]. Für die zu untersuchenden Proben von 150- 200 μm Dicke ist diesem Effekt allerdings, auch aufgrund der hohen Beweglichkeit von Sauerstoff im Grundmetall Silber, nur eine geringe Bedeutung zu zurechnen. Durch das elektrolytische Dünnen wird zudem jede FIM- Spitze immer aus der Mitte der zylinderförmigen Rohlinge präpariert (siehe Kap. 2.3.1). Diese Art der Präparation gewährleistet deshalb die systematische Untersuchung der Teilchenzahldichten sowie der Radien der gebildeten Ausscheidungen der jeweiligen Zustände.

Der ausgeschiedenen Phase kann man einen zugehörigen kritischen Keimradius

$$r_{\text{krit}} = \frac{2\gamma}{\Delta G_{\text{V}}} \quad (1.9)$$

zuordnen [SHEWMON69], wobei γ die Grenzflächenenergie und ΔG_{V} den Gewinn an freier Energie pro Volumeneinheit bezeichnet. Sowohl Mg als auch Mn weisen sehr hohe Beträge der Gibbsche Bildungsenthalpien der jeweiligen Oxide auf. Der Gewinn an freier Energie ist bei der Bildung von Mn_3O_4 etwas geringer als für MgO (siehe Abb. 1.3).

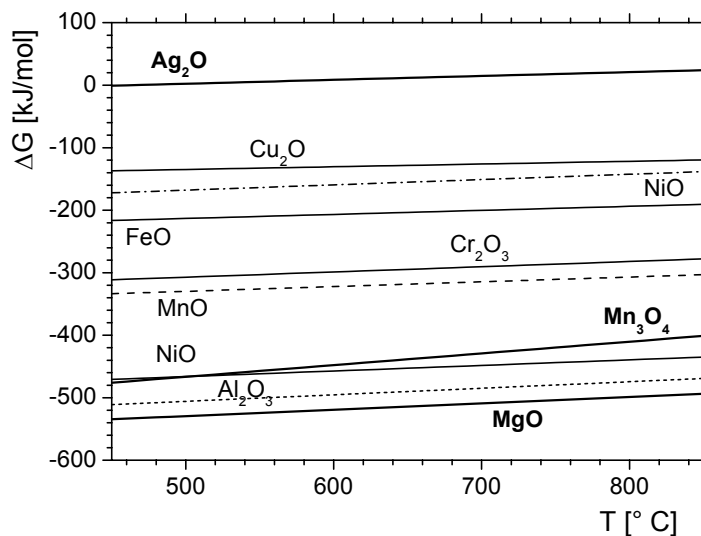


Abb. 1.3: Bildungsenthalpien verschiedener Oxide nach [FROMM76].

Für die Legierung Ag-1At.%Mg wird bei $T = 750\text{ °C}$ dieser kritische Keimradius so klein, daß jedes MgO- Molekül für sich schon einen stabilen Keim darstellt¹. Für Mn_3O_4 berechnet sich bei der gleichen Temperatur ein kritischer Keimradius² von 0,5 nm. Bei gleicher Oxidationstemperatur sollten sich daher bei der IO einer Ag-0,4At.%Mn-Legierung größere Ausscheidungen bilden, als bei IO einer Ag-0,4At.%Mg- Legierung.

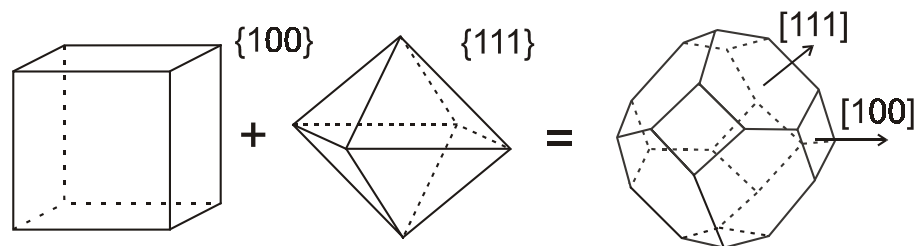


Abb. 1.4: Schematische Konstruktion der 14-Flächler als Gemisch aus $\{100\}$ - und $\{111\}$ - Ebenen [GEGNER95].

Im idealisierten Fall sind die sich bildenden Ausscheidungen kugelförmig, da die Kugelform ein Minimum der Oberfläche für ein gegebenes Volumen darstellt. Oft werden jedoch Teilchenformen abweichend von der Kugelform beobachtet, was durch eine Anisotropie von Verzerrungs- oder Grenzflächenenergie erklärt wird. Der Misfit der kohärenten Ag/MgO- Grenzfläche fällt mit 3,1 % allerdings sehr klein aus und ist isotrop in jede Richtung. Die Verzerrungsenergie ist daher nicht die bestimmende Größe für die Teilchenmorphologie dieses Systems [MADER89]. Für Ag nimmt die $\{111\}$ - orientierte Oberfläche das Minimum der Grenzflächenenergie ein [VITOS98]. Es ist daher anzunehmen, daß auch die $\{111\}$ - orientierte Ag/MgO- Grenzfläche eine geringere Energie aufweist, als die $\{100\}$ - und $\{110\}$ - Grenzfläche. Die Morphologie der MgO- Teilchen (mit NaCl- Struktur) wird also durch die Anisotropie der Grenzflächenenergie bestimmt. Dennoch bilden sich in Ag nicht perfekte Oktaeder, sondern an den $[100]$ - Richtungen abgestumpfte Oktaeder aus $\{111\}$ - und $\{100\}$ - Flächen (siehe Abb. 1.4.). Das Abstumpfen der Ausscheidungen in $[100]$ - Richtung kann dabei als Streben in Richtung der idealen Kugelform interpretiert werden.

¹ Mit $\gamma = 2 \cdot 10^{-4} \text{ J/cm}^2$, $\Delta G_{\text{MgO}} = 5,03 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$, $V_{\text{MgO}} = 11,25 \text{ cm}^3/\text{mol}$: $r_{\text{krit.}} = 0,9 \text{ \AA}$ (vgl $r_{\text{MgO}} = 1,65 \text{ \AA}$).

² Unter Annahme einer, zum System Ag/MgO ähnlichen Grenzflächenenergie u. $V_{\text{Mn}_3\text{O}_4} = 79,45 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Mn_3O_4 - Ausscheidungen besitzen eine tetragonale Spinell- Struktur und bilden eine semikohärente Grenzfläche zu Ag aus $[\text{K}00\text{I}00]$. Der Misfit beträgt im Mittel 4,6 % und ist nicht isotrop in alle Raumrichtungen. Die a- Achse des tetragonalen Oxids ist mit $a = 5,67 \text{ \AA}$ im Bereich der Gitterkonstante der meisten fcc- Metalle, die c- Achse hingegen ist wesentlich länger ($c = 9,44 \text{ \AA}$). Ein Minimum der Misfitenergie wäre für plattenförmige Ausscheidungen mit $\{100\}$ - Grenzflächen und der c- Achse als Normalen der Habitusebene der Platten gewährleistet. Bei Berücksichtigung von Misfit- und Grenzflächenenergie sind für dieses System oktaedrische Mn_3O_4 - Ausscheidungen mit $\{100\}$ - Grenzflächen zu erwarten. Tatsächlich werden nach der Inneren Oxidation nur Ausscheidungen mit $\{111\}$ - Facetten beobachtet. Interessanterweise ändert sich diese Morphologie der Ausscheidungen nach einer Hochtemperaturglühung im Vakuum. Nach Vakuumglühung der Ag/ Mn_3O_4 - Proben bei $650 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine Woche haben sich aus den $\{111\}$ - facettierten Oktaedern Kuboktaeder, also in den $\{100\}$ - Richtungen abgestumpfte Oktaeder, analog zu MgO- Ausscheidungen in Ag (siehe Abb. 1.4), umgebildet $[\text{K}00\text{I}00]$.

1.2 Die Metall/Oxid (M/O)- Grenzfläche

Es ist bemerkenswert, daß $\{111\}$ - Grenzflächen sowohl für MgO- als auch für Mn_3O_4 - Ausscheidungen in Ag stabil sind. Da die $\{111\}$ -Ebenen des Oxids abwechselnd mit Mg- und O-Ionen belegt sind, stellen diese polare Flächen dar. In der terminierenden $\{111\}$ -Ebene des Oxids zur Ag-Matrix entsteht daher ein resultierendes Dipolmoment. Eine geladene Oberfläche bedeutet jedoch eine nahezu unendliche Grenzflächenenergie. Bei einer nur halb besetzten terminierenden $\{111\}$ -Fläche aus Sauerstoffatomen (siehe Kap. 1.2.1), wie sie Huang, Mader und Kirchheim vorschlagen, verschwindet dieser divergierende Energiebeitrag [HUANG91]. Die Grenzflächenenergie dieser Ebenen wird daher so gering, daß ein Facettieren der Teilchen in dieser kristallographischen Richtung energetisch günstig erscheint [MADER89], wie im folgenden Modell erläutert.

1.2.1 Modell der strukturellen Leerstellen

An verschiedenen durch Innere Oxidation hergestellten Systemen, wie zum Beispiel Ag/CdO und Nb/Al₂O₃ [MADER89], wurden die mit hochauflösender Elektronenmikroskopie beobachteten Strukturen der Metall/Oxid (M/O)-Grenzflächen mit Bildsimulationen verglichen. Aus den zugehörigen Ergebnissen schlußfolgerten die Autoren, daß die äußere Atomlage des Oxids zum Metall ausschließlich aus O- Atomen besteht. Es wird angenommen, daß dies für alle M/O-Grenzflächen der Fall ist [MADER89].

In Wasserstoffbeladungsexperimenten [HUANG88] beobachtete man nach einer Glühung der innenoxidierten Probe bei hohen O₂-Partialdrücken reversibel sowie irreversibel haftenden Wasserstoff. Nach einer Glühung im Vakuum findet man hingegen nur reversibel haftenden Wasserstoff. Dieses Segregationsverhalten des Wasserstoffs an der Grenzfläche kann mit Hilfe des folgenden Modells erklärt werden (Abb. 1.5):

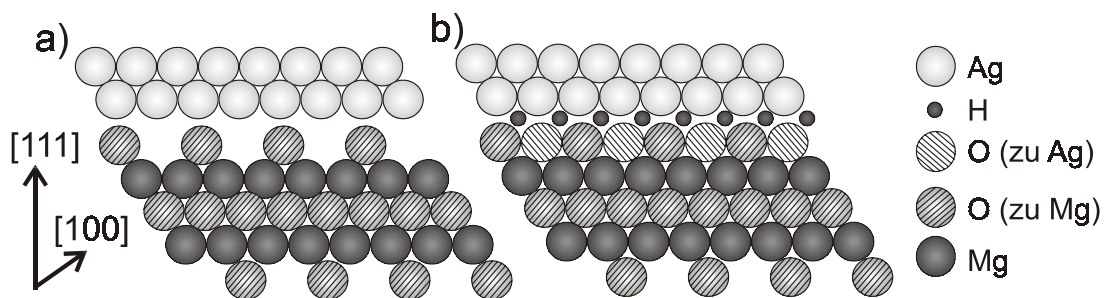


Abb. 1.5: Modell zur Segregation von Exzeß- O und Wasserstoff an {111}- M/O-Grenzflächen; Bsp. Ag/MgO a) Strukturelle Leerstellen der halb besetzten, terminierenden O-Ebene des Oxids, b) Exzeß- O in den strukturellen Leerstellen, sowie irreversibel gebundener Wasserstoff an der M/O- Grenzfläche.

Unter der Annahme, daß die MgO- Ausscheidungen eine perfekte Stöchiometrie besitzen und nach außen elektrisch neutral sind, darf eine abschließende O²⁻-Lage nur zur Hälfte besetzt sein [HUANG91]. Die andere Hälfte stellen strukturelle Leerstellen dar. Letztere werden bei ausreichend hohen O₂- Drücken (und Temperaturen) mit sogenanntem Exzeß- Sauerstoff besetzt, welcher an der Grenzfläche eine schwache Bindung zu den Matrixatomen eingeht. Bei einer H- Beladung des Systems kann dieser Exzeß- O dann Wasserstoff durch O-H- Bindungen irreversibel an sich binden. Die zum Oxid gehörenden Sauerstoffatome tragen hingegen nicht zu dieser irreversiblen

Bindung bei. Durch eine Bestimmung des in der Probe verbliebenen Wasserstoffs hat man somit eine Methode gefunden, die obige Vorstellung einer M/O- Grenzfläche zu verifizieren.

Die Verwendung der Bezeichnungen „Exzeß-O“ und „Oxid-O“ innerhalb des strukturellen Modells erweckt den Eindruck, daß es sich um unterschiedlich gebundene Sauerstoffatome an der Grenzfläche handelt. Tatsächlich geht der segregierte Sauerstoff allerdings eine Art Mischzustand mit dem zum Oxid gebundenen Sauerstoff ein und ist von diesem nicht zu unterscheiden [GEGNER95]. Ein an der M/O- Grenzfläche segregierter Wasserstoff wird von diesen ambivalenten Sauerstoff dann als O-H irreversibel gebunden. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Begriff „Exzeß- O“ allerdings dennoch verwendet, da er die quantitative Auswertung der Experimente vereinfacht. Hier ist der Exzeß-O schlicht als die Menge des Sauerstoffs anzusehen, die zusätzlich zur Stöchiometrie des Oxids an der Teilchengrenzfläche segregiert.

Aus dem strukturellen Modell von Huang, Mader und Kirchheim lassen sich die theoretischen Belegungsdichten von Exzeß- O und Wasserstoff für die zu untersuchenden Systeme abschätzen. Für eine allein aus O- Atomen terminierte {111}- Grenzfläche des Oxids berechnen sich:

$$\Theta_{\text{O}}^{\{111\}}(\text{MgO}) = 1,30 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \quad \text{und} \quad \Theta_{\text{O}}^{\{111\}}(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 1,08 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}.$$

Nach dem strukturellen Modell kann die Hälfte dieses Sauerstoffs als Exzeß- O angesehen werden:

$$\text{Für MgO:} \quad \Theta_{\text{Ex,O}}^{\{111\}} = 6,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$$

$$\text{Für Mn}_3\text{O}_4: \quad \Theta_{\text{Ex,O}}^{\{111\}} = 5,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$$

Schließlich muß noch die Teilchenmorphologie berücksichtigt werden. MgO- Teilchen in Ag haben die Form von abgestumpften Oktaedern mit {111}- und {100}- Facetten [GEGNER95]. Die {100}- Grenzflächen bestehen sowohl aus Mg, als auch aus O- Ionen. Somit ist an der terminierenden {100}- Grenzfläche kein Exzeß- O vorhanden ($\Theta_{\text{ExO}}^{\{100\}} = 0$). Mn_3O_4 scheidet sich in Ag in Form von Oktaedern aus, welche nur aus

{111}- Grenzflächen bestehen [KOO100]. Auf ein gesamtes Teilchen bezogen, betragen die theoretischen Exzeß- O Belegungsdichten demnach:

$$\text{Für MgO}^3: \quad \Theta_{\text{Ex.O}}^{\text{theor.}} = 0,5 \cdot \Theta_{\text{Ex.O}}^{\{111\}} = 3,25 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$$

$$\text{Für Mn}_3\text{O}_4: \quad \Theta_{\text{Ex.O}}^{\text{theor.}} = \Theta_{\text{Ex.O}}^{\{111\}} = 5,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}.$$

Für den Fall einer Bildung von H₂O an der Grenzfläche sind entsprechend die doppelten Mengen für die theoretischen H- Belegungsdichten zu erwarten:

$$\text{Für MgO:} \quad \Theta_{\text{H}}^{\text{theor.}} = 2 \cdot \Theta_{\text{Ex.O}}^{\text{theor.}} = 6,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$$

$$\text{Für Mn}_3\text{O}_4: \quad \Theta_{\text{H}}^{\text{theor.}} = 2 \cdot \Theta_{\text{Ex.O}}^{\text{theor.}} = 10,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}.$$

Mit Hilfe von Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) an den Systemen Ag/MgO und Cu/MgO wurde bereits der qualitative Nachweis für die Segregation von Exzeß- O an der M/O- Grenzfläche erbracht [BACKHAUS00, BACKHAUS99, PIPPEL00]. Nach Untersuchungen solcher Grenzflächen mit APFIM [JANG92, CHAN95, ORTH96] soll in dieser Arbeit die M/O- Grenzfläche sowohl mit Hilfe von TAP als auch mit SANS untersucht werden. Hierbei wird im Speziellen das Segregationsverhalten von H (und D) an den M/O- Grenzflächen studiert. Nach obiger Vorstellung ist anzunehmen, daß unter H- Angebot der schwach gebundene Exzeß- O zu H₂O reagiert. Der H kann somit als Sonde zur Charakterisierung der M/O- Grenzfläche benutzt werden, da die segregierte Menge an H direkt an die Belegungsdichte des Exzeß- O an der M/O- Grenzfläche gekoppelt ist.

³ Bei einem Flächenverhältnis $A^{\{111\}}/A^{\{100\}}$ des MgO- Teilchens von 1:1.

2 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird die Funktionsweise der tomographischen Atomsonde, eine Kombination aus Feldionenmikroskop und positionssensitivem Detektor (PSD), erklärt. Die für die Arbeit relevanten Auswerteverfahren werden geschildert. Ausführlichere Informationen über die Feldionenmikroskopie sind in [MILLER96] zu finden.

2.1 Feldionenmikroskop und tomographische Atomsonde

2.1.1 Das Feldionenmikroskop (FIM)

Als Probe für das Feldionenmikroskop (FIM) dient eine elektrolytisch gedünnte Spitze mit einem Krümmungsradius von 10 bis 50 nm. Diese wird in eine Hauptvakuumkammer mit 10^{-7} bis 10^{-8} Pa Restgasdruck geschleust und dort in einen beweglichen Kupferhalter eingebaut. In einem Abstand von $R = 50$ mm befinden sich zwei hintereinandergeschaltete Kanalplatten, die als Signalverstärker dienen (im FIM-Modus) und ein Bildschirm (siehe Abb. 2.1).

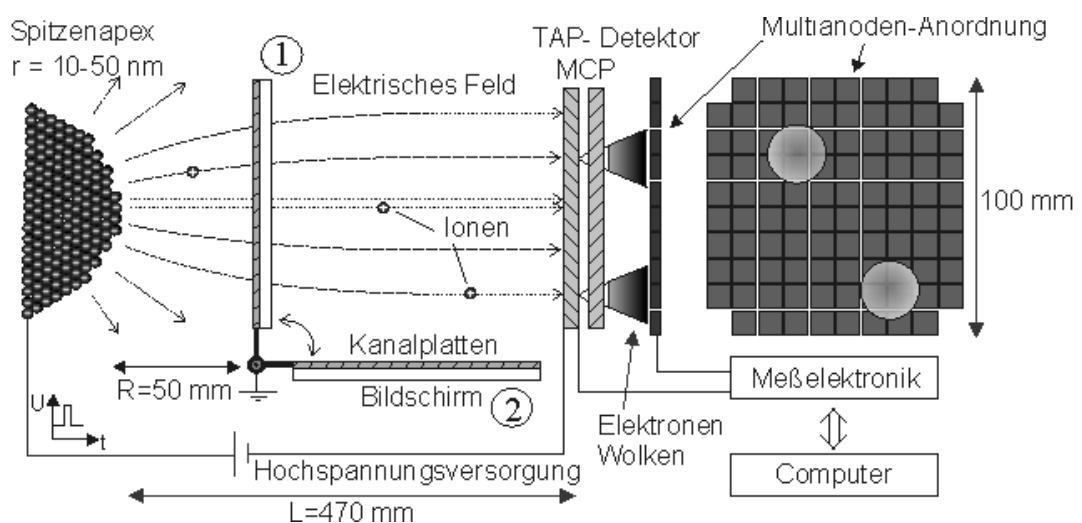


Abb. 2.1: Feldionenmikroskop mit 3-dimensionalem Detektor; (1) FIM- Modus (2) 3d-Atomsonden-Modus

In der Hauptkammer wird ein Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ Pa Bildgas (He, Ne oder H₂) eingestellt. Die Spitze wird dann auf ein positives Potential der Stärke $U=2-20$ kV DC gelegt, so daß zwischen ihr und dem geerdeten Bildschirm ein elektrisches Feld der Stärke

$$F = \frac{U}{k_f \cdot r_t} \quad (2.1)$$

(bis $50 \frac{V}{mm}$) entsteht. Der Geometriefaktor $k_f = 5$ bis 7 ist von der Spitzenform abhängig, r_t ist der mittlere Krümmungsradius der Spitze. Die Bildgasatome werden in diesem Feld polarisiert und zum Spitzenapex angezogen, wo sie thermalisiert werden, d.h. ihre kinetische Energie durch inelastische Stöße abgeben. Bei ausreichender Feldstärke erfolgt dann die Ionisation der Bildgasatome unter einem kritischen Abstand vom Apex per Tunnelprozeß [MÜLLER60]. Die Bildgasionen werden radial in Richtung der Kanalplatten beschleunigt. Beim Auftreffen der Bildgasionen auf der vorderen Seite der Kanalplatten werden Elektronenlawinen, sog. Szintillationen, ausgelöst, die auf dem Bildschirm als helle Leuchtpunkte erscheinen. Um die Beweglichkeit der Bildgasatome an der Oberfläche zu vermindern, muß die Spitze auf etwa 25 K abgekühlt werden. Die Spitzenoberfläche wird in dieser atomistischen Betrachtung aus diskreten Atomlagen verschiedener Richtungen aufgebaut, so daß die Feldstärke entlang der Oberfläche schwankt. Die Terrassenstufen ionisieren am stärksten, erscheinen somit am hellsten. Netzebenen werden deshalb als konzentrische Ringe sichtbar. Die lokal unterschiedliche Krümmung des Apex führt zu verschiedener Vergrößerung einzelner Bereiche der Spitzenoberfläche. Gebiete stärkerer Krümmung erscheinen heller als Gebiete schwächerer Krümmung. Bei weiterer Steigerung der angelegten Spannung kann das elektrische Feld so groß werden, daß Oberflächenatome abgelöst werden. Diesen Vorgang bezeichnet man als Feldverdampfung. Die Oberflächenatome werden dabei Ebene für Ebene abgetragen. Aufgrund des endlichen Schaftwinkels der Spitze nimmt der Krümmungsradius mit fortlaufender Feldverdampfung immer weiter zu. Gleichzeitig wird dann die Vergrößerung geringer.

2.1.2 Die tomographische Atomsonde (TAP)

Abb. 2.1 skizziert das FIM kombiniert mit einem ortsauflösenden Detektor. Um in den TAP-Modus zu wechseln, wird das Abbildungssystem des FIM weggeklappt. Anschließend wird die Bildgaszufuhr unterbrochen und das Bildgas entfernt. Überlagert man zur Grundspannung U_0 eine Pulspannung U_p von 15 bis 25% der Grundspannung, feldverdampfen einzelne Atome der Spitzenoberfläche. Die chemische Identifizierung der detektierten Ionen erfolgt mittels Flugzeitmassenspektrometrie. Jeder Hochspannungspuls startet eine Zeitmessung, welche beim Auftreffen eines feldverdampften Ions auf der Mikrokanalplatte wieder gestoppt wird. Unter Berücksichtigung der Energieerhaltung läßt sich dann mit der Flugzeit t die spezifische Masse m/q des detektierten Ions bestimmen:

$$\frac{m}{q} = 2e(U_0 + U_p) \frac{t^2}{L^2} \quad (2.2)$$

Mit Hilfe des positionssensitiven Detektors läßt sich zudem der Ursprungsort eines detektierten Ions in der Probe mit Hilfe einer Punktprojektion berechnen. Die laterale Atomposition wird im wesentlichen durch Berechnung des Ladungsschwerpunktes, der auf der Multianode auftreffenden Elektronenwolke, bestimmt. Die Tiefenkoordinate z wird aus der Anzahl der feldverdampften Atomlagen, d.h. aus der Anzahl der detektierten Ionen N , berechnet. Mit Kenntnis des Molvolumens v_a kann man aus dem elementaren Meßvolumen ΔV direkt auf die zugehörige Tiefe Δz schließen:

$$\Delta z = \frac{\Delta N \cdot v_a}{S_D \cdot d_a^2}, \quad (2.3)$$

$d_a = d/M$ ist die auf den Detektor projizierte Probenfläche, $S_D \approx 0,5$ die Detektoreffizienz. Aufgrund der Beschaffenheit der Mikrokanalplatten werden maximal nur 50% aller feldverdampften Ionen detektiert. Mit fortlaufender Feldverdampfung wird, wie in Kap. 2.1.1 beschrieben, die Vergrößerung geringer. Der Analysebereich wird somit im Verlauf einer Messung immer größer. Infolgedessen werden Δz und d_a sukzessiv

bestimmt. Die absolute Tiefe z erhält man durch numerische Integration über die elementare Tiefe Δz .

2.1.3 Abbildungseffekte

In phasenseparierten Proben enthält der Bereich der Spitze zwei Phasen unterschiedlicher Feldverdampfungsfieldstärken, häufig nahezu kugelförmige Ausscheidungen in einer Matrix. Bei stationärer Feldverdampfung müssen über beiden entmischten Phasen die jeweiligen Feldverdampfungsfieldstärken erreicht sein. Dies ist nach Gl. (2.1) nur durch eine sich lokal einstellende Variation des Krümmungsradius möglich. Die Feldionisationswahrscheinlichkeit eines Bildgasatoms ist in Bereichen kleinerer Krümmung mit geringer Feldstärke kleiner, als in Bereichen stärkerer Krümmung mit hoher Feldstärke. Die herausragenden Phasen höherer Feldverdampfungsfieldstärke werden deshalb mit hellem Kontrast und die zurückweichenden Phasen geringerer Feldverdampfungsfieldstärke mit dunklem Kontrast im FIM abgebildet (Abb. 2.2). Diese deutliche Variation im lokalen Krümmungsradius führt neben den Kontrastunterschieden zu erheblicher Variation in der lokalen Vergrößerung und verhindert eine genaue Bestimmung der Teilchengrößen.

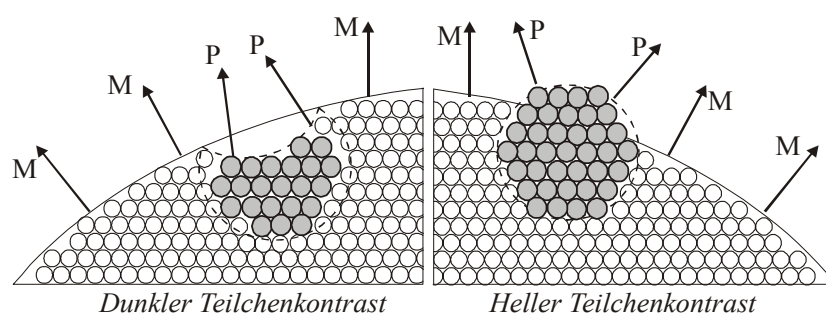


Abb. 2.2: FIM-Bild-Kontrast mit dunkel/hell abbildenden Teilchen anderer Phasen; Links: Ausscheidung hat geringere Feldverdampfungsfieldstärke als Matrix; Rechts: Ausscheidung hat höhere Feldverdampfungsfieldstärke als Matrix..

2.1.4 Auswerteverfahren der Atomsondendaten

Die Daten einer TAP-Messung werden gemäß der in Kap. 2.1.2 beschriebenen Punktprojektion zu einer Verteilung von Atomen rekonstruiert. Das Auswerteprogramm ermöglicht es, die so gewonnenen Informationen über Ort und Chemie der Atome optimal zu nutzen. In diesem Abschnitt werden die Methoden zur statistischen Auswertung des Datenmaterials vorgestellt.

Leiterdiagramm

Um Auskunft über die lokale Konzentration, z.B. an Grenzflächen, zu gewinnen, können sog. Leiterdiagramme angewandt werden. Die kumulative Anzahl der Ionen einer Komponente B wird hierbei gegen die Anzahl der Ionen aller Komponenten aufgetragen. Es entsteht ein Stufendiagramm, dessen Steigung direkt die Konzentration c_B der Komponente B angibt. Um nachzuprüfen, ob signifikante Konzentrationschwankungen um den Mittelwert auftreten, wird für Abschnitte mit unterschiedlichen Steigungen die doppelte Standardabweichung aus der Binomialstatistik als Vertrauensbereich angegeben:

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

N ist hierbei die Anzahl der Ionen des Abschnitts und c_B ist dessen Steigung. Nach der Binomialstatistik liegt die wahre Konzentration mit einer Wahrscheinlichkeit von 95,5% innerhalb der 2σ -Grenzen. Auf diese Art läßt sich feststellen, ob eine signifikante Konzentrationsabweichung vom Mittelwert vorliegt, d.h. ob das untersuchte Gefüge homogen oder entmischt ist. Unterscheiden sich die Konzentrationswerte benachbarter Abschnitte außerhalb ihrer 2σ -Grenzen, so geht man davon aus, daß es sich um eine signifikante Konzentrationsschwankung handelt.

Radiale Konzentrationsprofile

Bei der Untersuchung von kugelförmigen Ausscheidungen einer zweiten Phase in der Matrix sind radiale Konzentrationsprofile besonders nützlich. Zunächst wird der Schwerpunkt einer Ausscheidung bestimmt. Anschließend werden Kugelschalen gleicher Schalendicke um das Zentrum der Ausscheidung gelegt. In jeder Kugelschale wird die lokale Konzentration bestimmt und gegen den Radius r aufgetragen. Auf diese Art läßt sich auch ein Leiterdiagramm vom Ausscheidungszentrum bis zur Oberfläche eines Teilchens auftragen und somit direkt die lokale Konzentration an der Oberfläche der Ausscheidung ermitteln.

Identifizierung von Ausscheidungen und Keimen

Da bei konstantem Volumenbruchteil einer ausgeschiedenen Phase die Teilchenzahldichten bei kleinsten Ausscheidungen sehr hoch sind, wird es schwer, einzelne Ausscheidungen innerhalb des analysierten Volumens zu unterscheiden. Um die Frühstadien der Oxidkeimbildung zu charakterisieren, ist es außerdem wichtig, ein zuverlässiges Verfahren für die Unterscheidung von agglomerierten Atomen in signifikante sowie nicht signifikante Konzentrationsschwankungen zu finden. Die herkömmliche Auswertung über Isokonzentrationsflächen ist bei sehr kleinen Mengen an agglomerierten Atomen, im Folgenden als Cluster bezeichnet, nicht mehr anwendbar [FÄRBER00]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher in Zusammenarbeit mit D. Wolde-Giorgis [WOLDE03] und A. Heinrich [HEINRICH03] ein Algorithmus zur Identifizierung von oxidischen Clustern innerhalb der analysierten Volumina konzipiert und umgesetzt [KLUTHE03A]. Im Folgenden soll die Funktionsweise dieses Verfahrens vorgestellt werden:

Charakteristisch für einen Cluster aus B- Atomen in einer A- Matrix ist, daß der mittlere Abstand der B- Atome zueinander geringer ist, als in der homogenen Ausgangslegierung. Ziel des sog. Clustersuch- Algorithmus ist es daher, Bereiche innerhalb des Analysevolumens zu erfassen, in denen die Abstände der B- Atome untereinander kleiner sind, als ein vom Benutzer vorgegebener charakteristischer Abstand r_c . Der Algorithmus sucht dabei ausgehend von einem beliebigen B- Atom, die B- Atome, die

sich innerhalb einer Kugel mit Radius r_c um dieses Startatom befinden (Abb. 2.3, Schritt 1). Existieren solche Nachbaratome, so sucht er für diese wiederum alle Atome innerhalb r_c (Schritt 2). Auf diese Art kann der Algorithmus einen Cluster rekursiv erschließen (Schritt 3). Eine weitere Bedingung für die Identifizierung des Clusters ist, daß dieser eine Mindestanzahl der Atome der Minoritätskomponente in einem zusammenhängenden Bereich enthält. Dies erscheint physikalisch sinnvoll, da man mit einem Cluster eine gewisse Anzahl von Atomen verbindet. Der Schwellwert N_c für die Mindestanzahl der enthaltenen Atome ist somit ein weiterer Parameter, um einen statistisch signifikanten Cluster korrekt zu identifizieren.

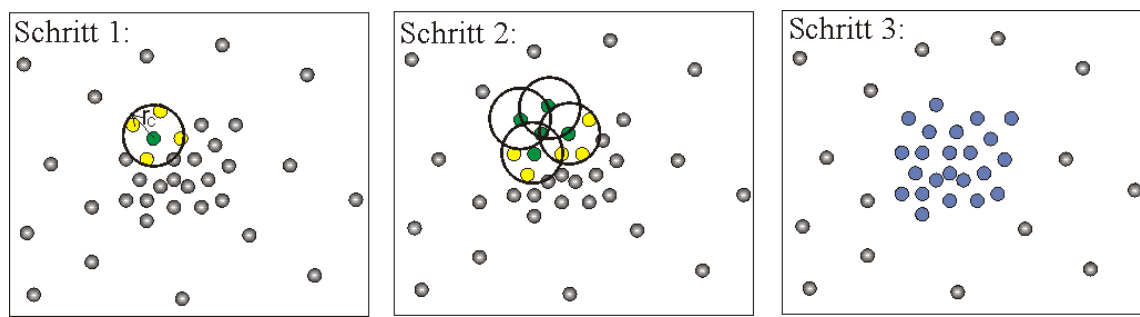


Abb. 2.3: Schematische Abbildung zur Darstellung der Funktionsweise des Clustersuch-Algorithmus; grün: beliebiges Startatom, gelb: Atom in Reichweite r_c des Startatoms, blau: identifizierte Clusteratome.

Sind die zu untersuchenden Ausscheidungen durch einen Abbildungseffekt behaftet (siehe Kap. 2.1.3) wird die Identifizierung der analysierten Cluster erschwert. Als Folge eines lokalen Vergrößerungseffektes der Ausscheidungen, überlappen sich dann benachbarte Ausscheidungen innerhalb des Analysevolumens (Abb. 3.4a). Der oben beschriebene Clustersuch-Algorithmus definiert dann zwei sich überlappende Ausscheidungen als einen gemeinsamen Cluster. Um einzelne Ausscheidungen (aus B-Atomen) dennoch korrekt zu identifizieren, besteht ein modifizierter Cluster-Suchalgorithmus aus 2 Schritten. Im ersten Schritt werden die B-Atome die sich außerhalb der A-freien Volumina befinden, aus dem Datensatz entfernt. Das sind solche B-Atome mit einer signifikant höheren Volumendichte an Matrixatomen in ihrer Umgebung im Vergleich zu denen innerhalb der A-freien Bereiche. Diese Prozedur ist notwendig um gerade diejenigen B-Atome eines Teilchens zu entfernen die mit anderen Teilchen überlappen (siehe Abb. 3.4b). Im zweiten Schritt kann dann der oben

beschriebene Clustersuch- Algorithmus angewendet, der nach charakteristischen Abständen der B- Atome sucht und so die Cluster innerhalb des extrahierten Datensatzes findet.

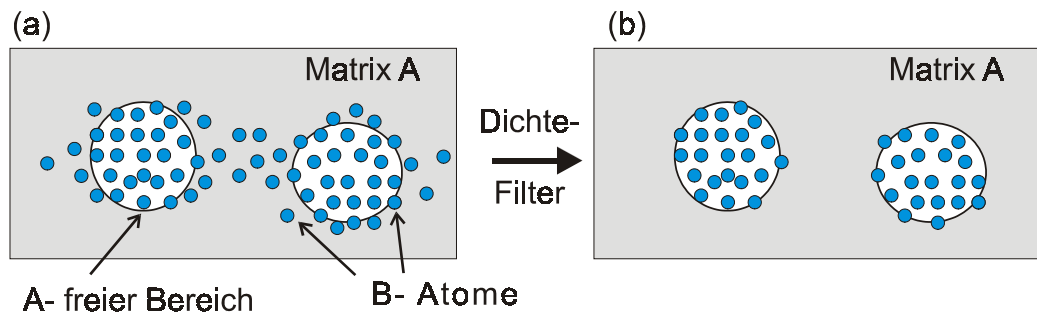


Abb. 2.4: 2D-Schematik zur Darstellung der Funktionsweise des Dichtefilter-Algorithmus; (a) Zwei überlappende Ausscheidungen aus B- Atomen innerhalb einer Matrix aus A- Atomen. (b) Nach Anwendung des Dichtefilters.

2.2 Neutronenstreuung

Zur Untersuchung des Segregationsverhaltens von Wasserstoff und Deuterium innerhalb der innenoxidierten Proben wird in der vorliegenden Arbeit die Methode der Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) angewandt. Der Vorteil von SANS liegt in der, im Vergleich zu anderen Methoden hohen Sensitivität für Wasserstoff und in dem großen, analysierten Volumen von 0,1 - 1 cm³. Bei den zu untersuchenden Ag/MgO- und Ag/Mn₃O₄- Proben wird damit typischerweise über 10¹⁶ bis 10¹⁷ Oxid- Teilchen gemittelt.

2.2.1 Grundlagen der Streuung mit Neutronen

Die Unterschiede der Neutronenstreuung zu anderen Streumethoden sind durch die Art der Wechselwirkung von Neutronen mit Materie begründet. Diese basiert auf den grundlegenden Eigenschaften des Neutrons:

Ladung	Z_n	=	0
Masse	m_n	=	$1,675 \cdot 10^{-27}$ kg
Spin	S_n	=	$\frac{1}{2} \hbar$
Elektrisches Dipolmoment	P_n	=	0
Magnetisches Dipolmoment	μ_n	=	$-1,913 \cdot \mu_{\text{Kern}}$
Halbwertszeit	$\tau_{1/2}$	=	888 s

Nach dem von der Quantenmechanik beschriebenen Welle-Teilchen-Dualismus verhalten sich Neutronen wie Materiewellen. Neutronen kann somit nach de Broglie eine Wellenlänge zugeordnet werden:

$$\lambda_n = \frac{h}{m_n v_n} = \frac{h}{\sqrt{2m_n E_n}} \quad (2.5)$$

Für kalte Neutronen, wie sie für die Neutronenstreuung verwendet werden, liegt diese im Bereich von Atomabständen in Festkörpern. Die Wechselwirkung mit Materie ist für Neutronen sehr viel geringer als für Röntgenquanten, da sie aufgrund ihrer fehlenden Ladung nur am Atomkern und nicht an dessen Hülle gestreut werden. Neutronen dringen daher sehr viel tiefer in Materie ein als Röntgenquanten.

Eine Folge der Streuung am Atomkern ist, daß verschiedene Isotope eines Elementes unterschiedlich stark streuen. Analog zum Strukturfaktor der Röntgenstreuung wird die Amplitude der Streuwelle als das Streuvermögen eines Atoms definiert. Man bezeichnet diese Größe als die Streulänge b , die vom Kernradius, der Kernstruktur, dem Kernspin und der Energie der Neutronen abhängt. Bei der Streuung an einem Kristall aus chemisch identischen Atomen sind zwei Anteile zu unterscheiden. Die kohärente Streuung wird durch eine mittlere Streulänge aller chemisch identischen Atome beschrieben:

$$b_{\text{kohärent}} = \langle b_i \rangle \quad (2.6)$$

Die kohärent gestreuten Neutronen sind interferenzfähig und damit abhängig vom Streuvektor. Dies gilt nicht für die inkohärente Streuung, deren Streulänge $b_i^{\text{inkohärent}}$ als Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung der Streulängen b_i definiert ist:

$$b_{\text{inkohärent}} = \sqrt{\langle b_i^2 \rangle - \langle b_i \rangle^2} \quad (2.7)$$

Die Streulängen beziehen sich auf das Streuverhalten einzelner Atome. Als Materialeigenschaft wird zusätzlich die sog. Streulängendichte ρ definiert, welche sich auf ein Volumen mehrerer Atome bezieht. Auf diese Art kann somit z.B. auch das Streuverhalten einer Phase aus chemisch unterschiedlichen Atomen beschrieben werden, nach:

$$\rho = \frac{\sum_i^N b_i}{V_N} \quad (2.8)$$

Die Streulängendichte ρ kann dabei über eine beliebige Menge von N Atomen mit jeweiligen Volumen V_N definiert werden. Die gewählte Menge darf allerdings innerhalb der Phase keine Inhomogenität in b zeigen, da diese Fluktuation einen zusätzlichen Streubeitrag verursachen würde. Die für diese Arbeit relevanten Streulängen sowie die Streulängendichten ρ finden sich in Tabelle 2.1. Eine wichtige Besonderheit stellen die relativ großen Streulängen von H und D dar, die sogar unterschiedliche Vorzeichen aufweisen.

Tabelle 2.1: Kohärente und inkohärente Streulängen diverser Elemente sowie Streulängendichten relevanter Phasen.

<i>Element</i>	$b_{\text{kohärent}} [\text{fm}]$	$b_{\text{inkohärent}} [\text{fm}]$	<i>Phase</i>	$\rho [10^{10} \text{ cm}^{-2}]$
<i>H</i>	- 3,74	25,27	Ag	3,47
<i>D</i>	+ 6,67	4,04	MgO	5,98
<i>O</i>	+ 5,80	0	Mn ₃ O ₄	1,52
<i>Mg</i>	+ 5,38	0,15		
<i>Mn</i>	- 3,73	1,79		
<i>Ag</i>	+ 5,92	--		

Die gestreute Intensität der Probe wird bei Streuexperimenten als Streuquerschnitt angegeben. Dabei bezeichnet der totale Streuquerschnitt σ den Anteil der gestreuten Neutronen am gesamten Fluß einfallender Neutronen. Der differentielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma$ pro Raumwinkelement $d\Omega$ und Volumen V wird dann als makroskopischer Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega$ angegeben:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{\text{Anzahl der nach } d\Omega \text{ gestreuter Neutronen pro Zeiteinheit}}{\text{gestreutes Volumen } V \times \text{Fluß einfallender Neutronen} \times d\Omega} = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (2.9)$$

Den makroskopischen Streuquerschnitt erhält man aus der Interferenz von N Kugelwellen:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{N}{V} \cdot \left| \iiint_{\text{Teilchen}} \Delta\rho \cdot e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \right|^2 + \frac{d\Sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{Inkohärent}} \quad (2.10)$$

Dabei ist $\Delta\rho = \rho_K - \rho_M$ die Streulängendichtedifferenz des Teilchens zur Matrix und $d\Sigma/d\Omega|_{\text{ink}}$ der inkohärente Streuquerschnitt, welcher analog zu (2.9) definiert wird. Der inkohärente Streuquerschnitt ist in jedem Streuexperiment ein wesentlicher Bestandteil der Untergrundintensität, da er für alle Q- Vektoren identisch ist. Durch den hohen inkohärenten Streuquerschnitt des Wasserstoffs ($\sigma_{\text{ink}}^{\text{H}} = 4\pi \cdot b_{\text{ink}}^{\text{H}^2} = 80,3$ barn) ist es möglich, aus der Zunahme der Untergrundintensität bei H- Beladung, nach Gl. (2.11) die H- Konzentration der Probe zu bestimmen:

$$c_{\text{H}} = \Delta \frac{d\Sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{H-UB}} \cdot \frac{4\pi \cdot V_{\text{Ag}}}{\sigma_{\text{inc}}^{\text{H}}} \quad (2.11)$$

Hierbei ist $\Delta d\Sigma/d\Omega|_{\text{H-UB}}$ die Zunahme der Untergrundintensität infolge der H-Beladung und V_{Ag} das Atomvolumen des Ag.

2.2.2 Prinzip der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

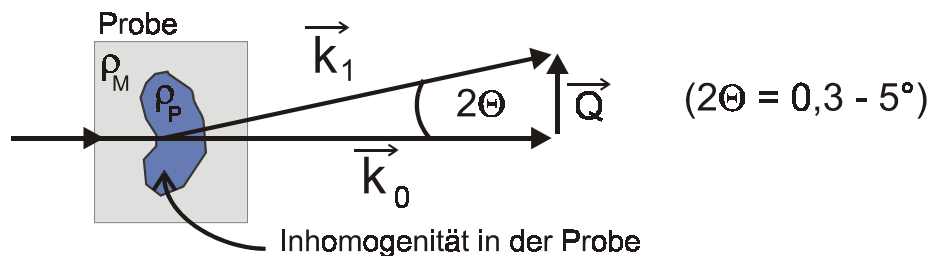


Abb. 2.5: Skizze zur Kleinwinkelstreuung. Streuung an einer Inhomogenität mit Streukontrast ρ_P innerhalb einer Matrix mit Streukontrast ρ_M .

Bei kleinen Winkeln nahe dem Nullstrahl ($2\Theta = 0,3$ bis 5°) wird das Streuverhalten durch räumliche Inhomogenitäten der Streulängendichte bestimmt. Objekte in Richtung des Streuvektors zeigen für bestimmte Q- Vektoren eine konstruktive Interferenz. Die Streuung von Objekten des Durchmessers d wird deshalb nur bei bestimmten Q- Vektoren beobachtet:

$$d = \frac{2\pi}{Q} \quad (2.12)$$

Folglich wird bei kleinen Q - Vektoren (d.h. Winkeln) nach (2.12) die Streuung größerer Inhomogenitäten und bei großen Q -Vektoren die Streuung kleinerer Inhomogenitäten beobachtet. Die gemessene Intensität hängt nicht nur von der Art der Matrix und der Teilchen ab, sondern auch von deren Volumenkonzentration, Form und Größe.

Die SANS- Untersuchungen dieser Arbeit wurden im Forschungszentrum Jülich an den Instrumenten KWS1 und KWS2 und im National Institute of Standards and Technology in Gaithersburgh M.D. (USA) am NG7-SANS- Instrument durchgeführt. Die Meßinstrumente sind im Wesentlichen, wie in Abb. 2.6 aufgebaut.

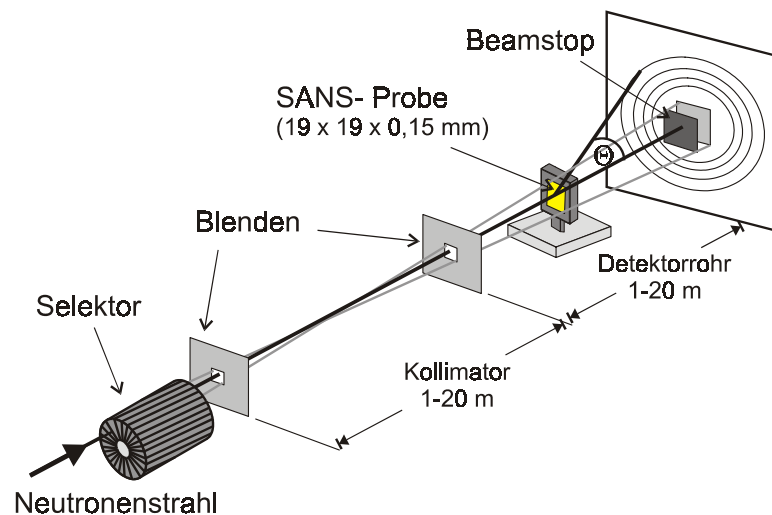


Abb. 2.6: Schematische Anordnung des SANS- Experimentes.

Thermische Neutronen werden in einem Moderator aus den heißen Neutronen des Reaktors produziert. Die Temperatur des Moderators liegt in der Größenordnung 50 bis 80°C. Kalte Neutronen werden aus den thermischen Neutronen in einer sog. Kalten Quelle erzeugt und dann über Totalreflexion an Ni-58 beschichteten Glasleitern zu einem Wellenlängen- Selektor weitergeleitet. Dieser kann nur von Neutronen einer bestimmten Geschwindigkeit und somit auch Wellenlänge passiert werden. Der Neutronenstrahl wird anschließend durch eine Reihe von Blenden kollimiert, wobei Ein- und Austrittsblenden variabel sind, und trifft dann auf die Probe. Die gestreuten Neutronen werden auf einem 2D- Detektor registriert. Das Optimum von Auflösung und Intensität wird gerade dann erreicht, wenn der Kollimatorabstand gleich dem Abstand der Probe zum Detektor ist. Der Durchmesser des Neutronenstrahls im Probenort liegt für diese Arbeit bei 2 cm. Die Dicke der durchstrahlten Proben liegt

typischerweise im Zehntel mm-Bereich. Dies führt dazu, daß Untersuchungen mit kalten Neutronen grundsätzlich über das Probenvolumen gemittelte Aussagen erbringen. Je nach Querschnitt des auf die Probe einfallenden Neutronenstrahls beträgt das erfaßte Probenvolumen ca. 0,5 - 1 cm³.

2.2.3 Streuung an kugelsymmetrischen Teilchen

Die makroskopischen Streuquerschnitte einfacher Objekte weisen typische Streukurven auf. Allgemeine Darstellungen werden von Kostorz [KOSTORZ93] und Glatter und Kratky [GLATTER83] gegeben. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Guinier- und Porod- Näherungen vorgestellt. Beide beschreiben die Streuung kugelsymmetrischer Teilchen in homogener Matrix, die Guinierstreuung bei kleinen Q-Vektoren mit exponentiellen Verhalten und das Porodverhalten bei etwas größeren Q-Vektoren mit einer Q⁻⁴-Abhängigkeit der gestreuten Intensität.

Guinierverhalten

Die Streuung von Kugeln des Radius R, mit einer Streulängendichtedifferenz $\Delta\rho_{KM} = \rho_K - \rho_M$ zur homogenen Matrix und einer Volumendichte N kann durch Ausführung des Integrals von Gl. (2.10) mit Hilfe des Kugelformfaktors (siehe Kap. 6.1) berechnet werden:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = N \cdot \left(\frac{4\pi \cdot \Delta\rho_{KM}}{Q} \right)^2 \cdot \left| \frac{\sin QR}{Q^2} - \frac{R \cdot \cos QR}{Q} \right|^2. \quad (2.13)$$

Für $QR \rightarrow 0$ entspricht das Betragsquadrat in der Guinier- Näherung [GUINIER63] einer Exponentialfunktion:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{4}{3} \pi \cdot R^3 \cdot v \cdot \Delta\rho_{KM}^2 \cdot \exp\left(-\frac{(QR)^2}{5}\right). \quad (2.14)$$

v ist dabei der Volumenbruchteil der Kugeln. Die Guinier- Näherung gilt, allgemeiner formuliert, für beliebige Teilchenformen und ist über alle Orientierungen gemittelt:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = N \cdot V^2 \cdot \Delta\rho_{KM}^2 \cdot \exp\left(-\frac{Q^2 \langle R_G^2 \rangle}{3}\right). \quad (2.15)$$

Dabei bezeichnet $\langle R_G^2 \rangle$ den Gyrationradius des Teilchens, analog dem Trägheitsmoment. Für kugelförmige Teilchen mit Radius R gilt gerade: $R^2 = 5/3 \cdot R_G^2$. Die Guinier- Gleichung (2.15) beschreibt das Streuverhalten für $Q \cdot R_G < 1$.

Porodverhalten

Betrachtet man Gleichung (2.13) für den Fall $Q \cdot R_G \gg 1$, so kann man das Betragsquadrat durch den Wert seines Maximums von eins annähern [GLATTER83]. Faßt man zusätzlich $N \cdot 4\pi R^2$ zur Gesamtoberfläche S pro Einheitsvolumen zusammen, so erhält man das Porod- Gesetz:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi \cdot S \cdot \Delta\rho_{KM}^2}{Q^4}. \quad (2.16)$$

Das Porod- Gesetz gilt allgemein für Teilchen mit scharfen Grenzflächen und homogener Dichte. Insbesondere muß Q größer als der Reziprokwert der kürzesten Teilchendimension sein, damit $Q \cdot R_G \gg 1$ erfüllt ist. Umgekehrt bedeutet dies, daß die Teilchendimension mindestens dem Reziprokwert des kleinsten Streuvektors entspricht, bei dem das Porodverhalten beobachtet wurde.

Abb. 2.7 zeigt eine Berechnung des zu erwartenden Streuverhaltens von MgO- Teilchen in Ag. Links im Graphen ist der Guinierbereich, rechts der Porodbereich zu erkennen. Die Modulationen im Porodbereich stammen aus dem Formfaktor für Streuung an kugelsymmetrischen Teilchen. Die Maxima dieser Modulationen fallen mit Q^{-4} ab und ihre Lage ist durch den Teilchenradius R bestimmt. Für das n -te Maximum Q_{Max}^n gilt:

$$R \cdot Q_{Max}^n = n \cdot \pi \quad , \text{ mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.17)$$

Die schwarze Kurve gilt nur für eine exakt monodisperse Teilchengrößen- Verteilung. Mit zunehmender Verteilungsbreite gehen die Modulationen in einer Gerade mit Q^{-4} -Verhalten über (vgl. Abb. 2.7).

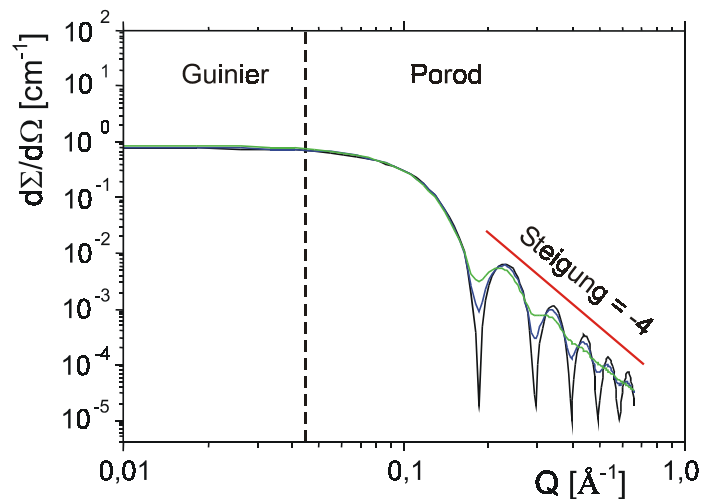


Abb. 2.7: Berechnete Streukurven für MgO- Teilchen in Ag unterschiedlicher Verteilungsbreite um einen mittleren Teilchenradius von $R = 3 \text{ nm}$; schwarz: 0 %, blau: 5 %, grün: 15 % Polydispersität.

2.2.4 Streuverhalten einer segregierten Schale H, D

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Segregation von Wasserstoff an M/O- Teilchengrenzflächen mit Hilfe von SANS untersucht. Da sowohl MgO-, als auch Mn_3O_4 - Ausscheidungen nahezu kugelförmig sind, sollte sich ein an diesen Teilchen segregierter Wasserstoff in guter Näherung als dünne Schale um ein kugelförmiges Oxidteilchen beschreiben lassen (siehe Abb. 2.8 und [KIRCHHEIM03, KLUTHE03B]). Dieser Schale kann dann eine eigene Streulängendichte ρ_s zugeordnet werden. Segregiert der Wasserstoff an den Teilchengrenzflächen, ohne daß sich die Dichte in seiner Umgebung ändert, wird der Streukontrast $\Delta\rho_s$ nach der Definition der Streulängendichte zu:

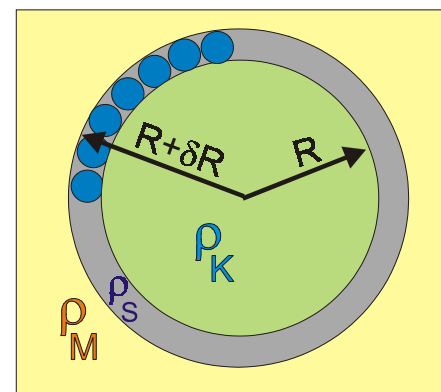


Abb. 2.8: Kugel- Schale Modell.

$$\Delta\rho_S = \frac{N_H \cdot b_H}{V} = \frac{N_H \cdot b_H}{A \cdot \delta R} = \frac{\Theta_H \cdot b_H}{\delta R}. \quad (2.18)$$

N_H ist die Anzahl segregierter H-Atome im Volumen V , mit kohärenter Streulänge b_H . Θ_H ist hierbei die Belegungsdichte der Grenzflächen mit Wasserstoff. Berücksichtigt man, daß der Wasserstoff durch seine Segregation die Matrixdichte in der Nähe der Grenzfläche verändert, muß ein weiterer Term eingeführt werden, welcher die Menge der verdrängten Ag- Atome mit einbezieht:

$$\Delta\rho_S = \frac{\Theta_H \cdot b_H - \Delta\Theta_{Ag} \cdot b_{Ag}}{\delta R}. \quad (2.19)$$

$\Delta\Theta_{Ag}$ ist hierbei die Änderung der Ag- Dichte mit b_{Ag} als kohärente Streulänge des Silbers. Findet also eine Änderung der Ag- Dichte bei H- Segregation statt, wird der Kontrast um den Betrag des zweiten Terms vermindert. Aufgrund des negativen Vorzeichens der kohärenten Streulänge von Wasserstoff ($b_H = -3,74$ fm, $b_D = +6,67$ fm) nimmt der Kontrast von Wasserstoff vom Betrag her zu, wohingegen der Kontrast des Deuteriums abnimmt. Die stärkere kohärente Streuung von Deuterium im Vergleich zu Wasserstoff wird somit bei einer Änderung der Ag- Dichte durch H/D- Segregation in einem gewissen Maße kompensiert.

Eine Herleitung aus Gl. (2.10) für den Spezialfall des makroskopischen Streuquerschnitts $d\Sigma/d\Omega|_{Schale}^0$ einer segregierten Schale um ein kugelförmiges Teilchen ist im Appendix in Kap. 6.1 angeführt. Für den Guinier- Bereich erhält man folgende Näherung für $d\Sigma/d\Omega|_{Schale}^0$:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}|_{Schale}^0 = \frac{\frac{d\Sigma}{d\Omega}|_{K+S} - \frac{d\Sigma}{d\Omega}|_K}{\frac{d\Sigma}{d\Omega}|_K} = \frac{6\Delta\rho_S\delta R}{\Delta\rho_{KM}R} \cdot \exp\left(-\frac{Q^2R^2}{15}\right). \quad (2.20)$$

Hierbei ist R der Teilchenradius und δR die Dicke der segregierten Schale. $\Delta\rho_{KM}$, $\Delta\rho_S$ sind die Differenzen der Streulängendichte von Teilchen zu Matrix und segregierter Schicht zu Matrix (siehe Abb. 2.8). In einem Streuexperiment entspricht $d\Sigma/d\Omega|_K$ der gestreuten Intensität der unbeladenen Probe und $d\Sigma/d\Omega|_{K+S}$ der gestreuten Intensität der mit H (bzw. D) beladenen Probe. $d\Sigma/d\Omega|_S^0$ wird im Folgenden als normierter Nettostreuquerschnitt der Schale bezeichnet.

Aus einer modifizierten Guinier- Auftragung $\ln d\Sigma/d\Omega|_S^0$ gegen $(QR)^2$ läßt sich nach Gleichung (2.20) das Produkt $\Delta\rho_S \cdot \delta R$ aus dem Achsenabschnitt direkt ermitteln. Dieses Produkt $\Delta\rho_S \cdot \delta R$ aus Streukontrast der Schale und Schalendicke wird im Folgenden als Schalenkontrast bezeichnet. Da man nicht von einer reinen Segregation, d.h. einer Segregation ohne Änderung der Ag- Dichte, ausgehen kann, läßt sich aus dem Schalenkontrast nicht direkt auf die H- Belegungsdichte der Schale schließen. Aus Gl. (2.19) ist erkennbar, daß die Dichteänderung $\Delta\Theta_{Ag}$ des Ag einen weiteren unbekannt Parameter darstellt. Um Θ_H dennoch exakt zu bestimmen, kann man sich der Kontrastvariation von H und D bedienen. Da Wasserstoff und Deuterium chemisch identisch sind, sollten deren Belegungsdichten ebenfalls gleich sein, also $\Theta_H = \Theta_D$. Zieht man die normierten Nettostreuquerschnitte für Wasserstoff und Deuterium unter Verwendung der Gleichungen (2.19) und (2.20) voneinander ab, erhält man:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}|_{D-H}^0 = \frac{d\Sigma}{d\Omega}|_D^0 - \frac{d\Sigma}{d\Omega}|_H^0 = \frac{6\Theta_H(b_D - b_H)}{\Delta\rho_{KM}R} \exp\left(-\frac{(QR)^2}{15}\right). \quad (2.21)$$

Da die Teilchengröße R schon aus den unbeladenen Proben bestimmt werden kann, ist in (2.21) die H- Belegungsdichte Θ_H der einzige unbekannt Parameter. Dieser läßt sich dann aus einer Auftragung von $\ln d\Sigma/d\Omega|_S^0$ gegen $(QR)^2$ aus dem Achsenabschnitt bestimmen. Mit Θ_H , sowie den mit Gleichung (2.20) bestimmten Schalenkontrasten für H oder D kann nach (2.19) schließlich auch eine etwaige Ag- Dichteänderung $\Delta\Theta_{Ag}$ berechnet werden.

2.3 Probenpräparation

2.3.1 Präparation der innenoxidierten Proben für TAP- Analysen

Um die Frühstadien der Oxidbildung mit TAP zu charakterisieren, muß die Anzahldichte der gebildeten Ausscheidungen möglichst klein sein. Nur so sind die einzelnen Teilchen soweit voneinander entfernt, daß eine eindeutige Separation und Charakterisierung der Oxidausscheidungen möglich ist. Da mit geringerer Mg- Einwaage die Anzahldichten kleiner werden, die Teilchengrößen hingegen nahezu gleich bleiben [CHARRIN00], wurden für die TAP- Analysen Ag- Legierungen mit 0,4 At.% Mg bzw. 0,4 At.% Mn im Lichtbogenofen hergestellt⁴. Die aufgeschmolzenen Kügelchen wurden dann bei 650 °C für 4 Wochen unter Argon- Schutzgas homogenisiert und daraufhin zu Drähten von 200 µm Durchmesser gezogen. Anschließend folgte eine Rekristallisationsbehandlung. Diese war notwendig, um den Einfluß der Korngrenzen bei der Inneren Oxidation der Proben zu minimieren [KLUTHE03A]. Nach einer Glühung bei 650 °C für 24 h unter Argon- Atmosphäre wurde eine mittlere Korngröße von 80 µm für die Ag-0,4At.%Mg- und 150 µm für die Ag-0,4At.%Mn- Proben erzielt. Um eine homogene O- Permeation zu gewährleisten, wurden die Proben direkt vor der Inneren Oxidation in einer Lösung aus NH₃, H₂O₂ und H₂O (Verhältnis 15:3:5) für wenige Sekunden angeätzt.

Die Ag-0,4At.%Mg- Legierung wurde bei $T_{IO} = 750$ °C für verschiedene Zeiten $t_{IO} = 10$ min bis 182 d an Luft innenoxidiert. Für die Ag-0,4At.%Mn- Legierung wurde die Innere Oxidation bei $T_{IO} = 650$ °C für $t_{IO} = 10$ min bis 21 d durchgeführt. Für die TAP- Analyse wurden dann für beide Legierungen die jeweiligen Drähte bei 8 V DC elektrolitisch zu FIM- Spitzen gedünnt. Als Elektrolyt diente eine Mischung aus Perchlorsäure und Essigsäure (1:10) und als Kathode wurde eine Platin- Elektrode benutzt. Die Qualität der hergestellten TAP- Proben konnte anschließend im Elektronenmikroskop überprüft werden (Abb. 2.9).

⁴ Reinheit der Ausgangsstoffe: Ag 99,999 %, Mg und Mn: 99,95 %.

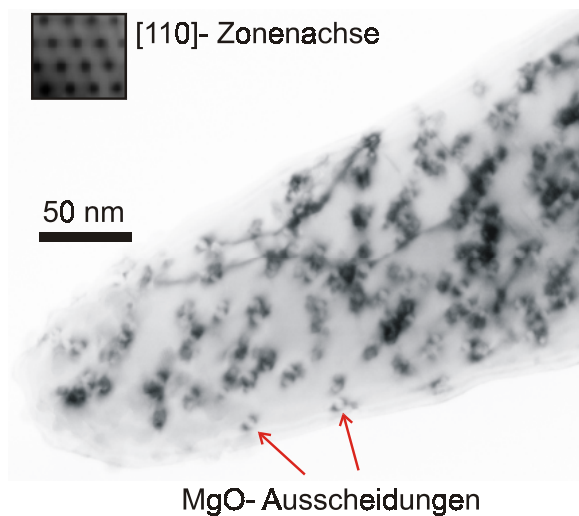


Abb. 2.9: TEM- Aufnahme einer innen-oxidierten AgMg- Spitze. Die MgO-Teilchen sind durch einen Kaffebohnenkontrast sichtbar.

2.3.2 Präparation der SANS- Proben

Die für die SANS- Analysen verwendete Ag-1At.%Mg- Legierung wurde von der Fa. Vacuumschmelze Hanau GmbH freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Die Ag-1At.%Mn- Legierung konnte im Lichtbogenofen analog zu den Proben in Kap. 2.3.1 hergestellt werden. Diese Legierungen wurden dann zu Folien von 150 μm Dicke gewalzt und bei 650 $^{\circ}\text{C}$ für 24 h im UHV rekristallisiert. Die Korngröße der Ag-1At.%Mg- Legierung betrug nach der Rekristallisationsbehandlung 100 μm , die der Ag-1At.%Mn- Legierung 200 μm . Die Innere Oxidation wurde bei Temperaturen von 650 bis 850 $^{\circ}\text{C}$ für 1 bis 27 Tage an Luft durchgeführt. Anschließend wurde die Oberfläche der SANS- Proben elektrolytisch analog zu Kap. 2.3.1 bei 2-3 V DC poliert. Eine Mikrosondenanalyse (Abb. 2.10) der so hergestellten Ag-1At.%Mg- Proben bestätigt eine homogene MgO- Konzentration von $c_{\text{Mg}} = (0,81 \pm 0,02)$ At.% innerhalb eines Ag- Korns. Die Ag-1At.%Mn- Proben wiesen eine mittlere Konzentration von $c_{\text{Mn}} = (0,98 \pm 0,02)$ At.% innerhalb der Ag- Körner⁵ auf.

⁵ Diese Konzentrationen entsprechen 0,9 Vol.% der MgO-, sowie 1,5 Vol.% der Mn_3O_4 - Phase innerhalb der Ag- Körner der jeweiligen Proben.

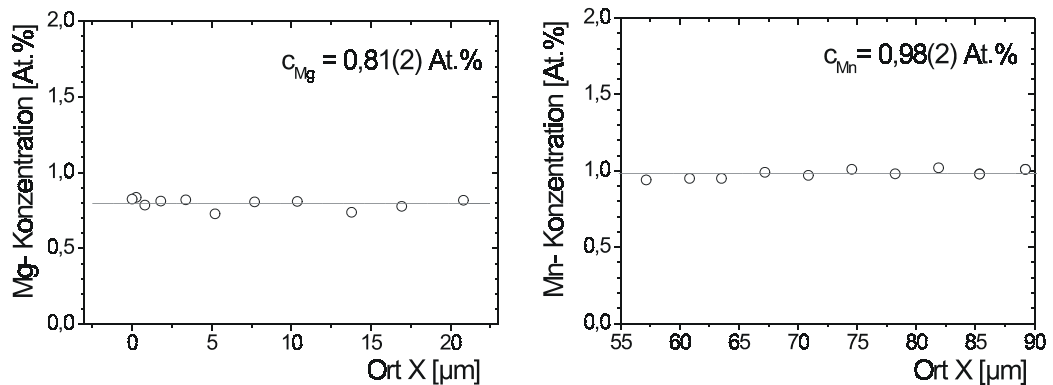


Abb. 2.10: Mikrosondenanalysen der innenoxidierten SANS- Proben.

2.3.3 H,D- Beladung der Proben

Um die Segregation des H an den M/O- Grenzfläche zu studieren, wurden die innenoxidierten Proben einer H- Beladung unterzogen (siehe Kap. 1.2.1). Damit gewährleistet ist, daß die innenoxidierten Proben vollständig beladen werden, muß die erforderliche Beladungstemperatur und –zeit abgeschätzt werden. Geht man davon aus, daß der Wasserstoff an den Teilchengrenzflächen segregiert, so gilt für dessen Eindiffusion in die Probe ein parabolisches Wachstumsgesetz (analog zur Bewegung der Oxidationsfront, siehe Kap. 1.1):

$$\xi_H(t) = \sqrt{\frac{2c_H^0 \cdot D_H \cdot t}{c_H^{M/O}}} \quad (2.22)$$

$\xi_H(t)$ ist hierbei der Ort der H- Diffusionsfront, D_H der Diffusionskoeffizient und c_H^0 die Löslichkeit von H in Ag. Nach Gegner beträgt die maximale H-Konzentration $c_H^{M/O}$ einer innenoxidierten Ag-1At.%Mg- Legierung etwa 0,1 At. % [GEGNER95]. Auf Basis der Werte H- Löslichkeit und Diffusion in Ag aus [FROMM76, OPARA97]

$$\log c_H^0 = \frac{1}{2} \log p - 1,66 - \frac{3600}{T}, \quad D_H(T) = 2 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(\frac{-7500}{RT}\right), \quad (2.23)$$

kann damit die Beladungszeit nach Gl. (2.24) für eine Diffusionsdistanz von $\xi_H^{\text{Max}} = d/2 = 75 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden.

$$t_H = \frac{c_H^{\text{M/O}} \cdot \xi_H^{\text{Max}^2}}{2c_H^0 \cdot D_H} \quad (2.24)$$

Wie in Abb. 2.11 zu erkennen, kann die H- Beladung nicht bei Raumtemperatur erfolgen, weil dies zu extrem langen Zeiten führen würde. Dies liegt an der sehr geringen Löslichkeit und Diffusion von H in Ag. Auch im Fall einer elektrolytischen Beladung wird diese Zeit nicht hinreichend verkürzt, obwohl weitaus höhere H_2 - Drücke erzielt werden

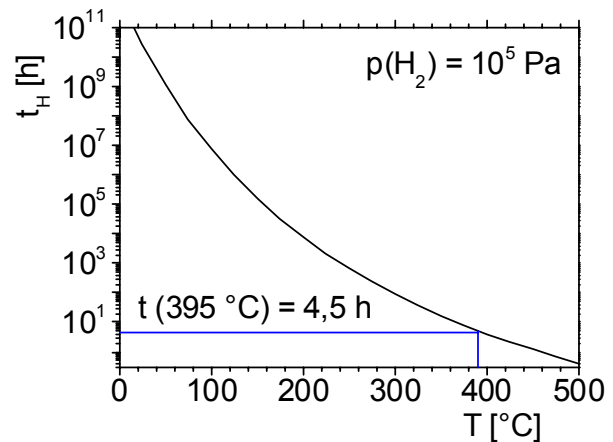


Abb. 2.11: H- Beladungsdauer nach Gl. (2.24).

können. Die H- und D- Beladung der SANS- Proben wurde deshalb, basierend auf dieser Abschätzung, bei 395 °C für 8 h bei 1 bar H_2 (bzw. D_2) aus der Gasphase durchgeführt. Bei der gewählten Temperatur findet kein weiteres Wachstum der Oxidteilchen statt, auch sind keine weiteren Kornvergrößerungsprozesse zu erwarten [SPRENGLER65], so daß zwar H (bzw. D) schneller aufgenommen wird, jedoch das Probengefüge unverändert bleibt. Die H- und D- Beladung der hergestellten Fe/MgO/Ag- und Ag/MgO/Ag- Schichten (Appendix, Kap. 6.2) sowie der innenoxidierten TAP- Proben wurde bei 200 °C für 30 min durchgeführt. Aufgrund der kleineren Dimensionen ($\sim 50 \text{ nm}$ am Apex) konnte eine geringere Beladungstemperatur gewählt werden.

3 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Bildungs- und Wachstumskinetik der Oxidationsausscheidungen sowie zu deren Grenzflächenzusammensetzung vorgestellt. Als repräsentative Modellsysteme wurden mittels Innerer Oxidation hergestellte MgO- sowie Mn_3O_4 - Ausscheidungen in Ag- Matrix untersucht. Der Schwerpunkt lag hierbei auf dem System Ag/MgO, das wesentlich umfangreicher untersucht wurde als das System Ag/ Mn_3O_4 . Da für die Untersuchung der M/O- Grenzfläche ein gutes Verständnis der Bildungs- und Wachstumskinetik der Oxidationsausscheidungen von Vorteil ist, wurde zunächst die Kinetik der Inneren Oxidation der betreffenden Systeme mit Hilfe der tomographischen Atomsonde (TAP) studiert. Durch die Kombination von 3D-Atomsondentomographie (TAP) und Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) konnte anschließend die systematische Untersuchung der M/O- Grenzfläche durchgeführt werden. Da der Wasserstoff als Sonde für die Charakterisierung der M/O- Grenzfläche benutzt werden kann (siehe Kap. 1.2), wurde im speziellen das Segregationsverhalten von Wasserstoff bzw. Deuterium untersucht.

3.1 TAP- Ergebnisse des Systems Ag/MgO

3.1.1 Innere Oxidation der AgMg- Legierung

Zur Analyse der zeitlichen Entwicklung von Morphologie und Größe der Oxidteilchen wurden Auslagerungsexperimente an zylinderförmigen Rohlingen der Zusammensetzung Ag-0,4At.%Mg durchgeführt. Die Auslagerungsdauer bzw. Oxidationszeiten lagen dabei zwischen 10 Minuten und 182 Tagen bei einer Oxidationstemperatur von 750 °C (siehe auch Tabelle 3.1). Die Abb. 3.1a zeigt eine FIM- Abbildung einer für 7 Tage oxidierten Probe. Die MgO- Teilchen sind sehr leicht durch ihren hellen Kontrast im Vergleich zur dunkel abbildenden Ag- Matrix sichtbar. Für die quantitative Analyse wurden TAP- Untersuchungen durchgeführt, in denen die Oxidteilchen mit Hilfe des in Kap. 2.1.4 beschriebenen Cluster- Suchalgorithmus identifiziert wurden. Exemplarisch ist in Abb. 3.1b,c das Ergebnis dieses Verfahrens für eine 28 Tage lang oxidierte Probe

zu sehen. Fast alle Mg- und O- Atome sind innerhalb von Ausscheidungen agglomeriert. Die Teilchen erscheinen etwas in die Breite gezogen zu sein. Dies ist eine Konsequenz eines lokalen Vergrößerungseffektes (siehe Kap. 2.1.3 und [KLUTHE02]). Bedingt durch diesen Meßeffect wird bei der Bestimmung der Teilchengröße aus der Ausdehnung der zugehörigen Mg- u. O- Atome ein zu großer Wert für die Teilchengröße ermittelt.

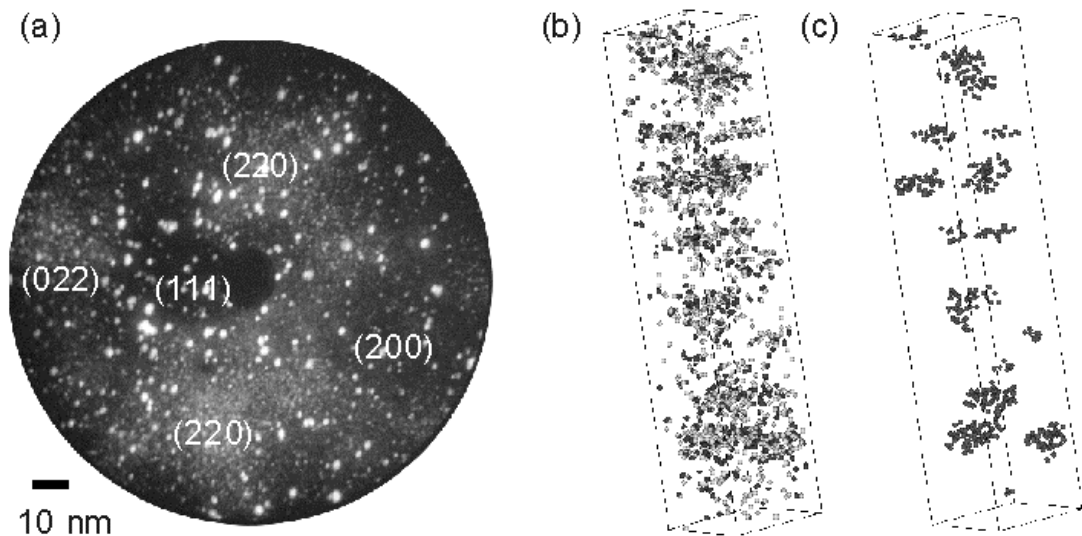


Abb. 3.1: (a) FIM- Abbildung einer für 7d innenoxidierten Probe. Die Pole niedriger Ordnung sind indiziert. Die MgO- Ausscheidungen sind durch ihren hellen Kontrast zur umgebenden Ag- Matrix sichtbar. (b) TAP- Analysevolumen einer für 28 d innenoxidierten Probe (Boxgröße $13 \times 13 \times 60$ nm); Mg (grau)- und O (schwarz)- Atome; (c) Verteilung der Oxidatome nach Verwendung des Cluster- Suchalgorithmus.

Die Feldverdampfung der Matrix- Atome wird hingegen nur unwesentlich von dem lokalen Vergrößerungseffekt der Teilchen beeinflusst [KLUTHE02]. Dies zeigt sich beispielsweise in Abb. 3.2 daran, daß bei einer Analyse nahe der (111)- Achse der Probe die Netzebenen innerhalb der Ag- Matrix aufgelöst werden. Aus diesem Grunde wurde das Ausmaß in x-, y- und z- Richtung des zugehörigen silberfreien Bereiches jeder Ausscheidung bestimmt. Anschließend wurde daraus die Teilchengröße als geometrisches Mittel dieser Werte bestimmt.

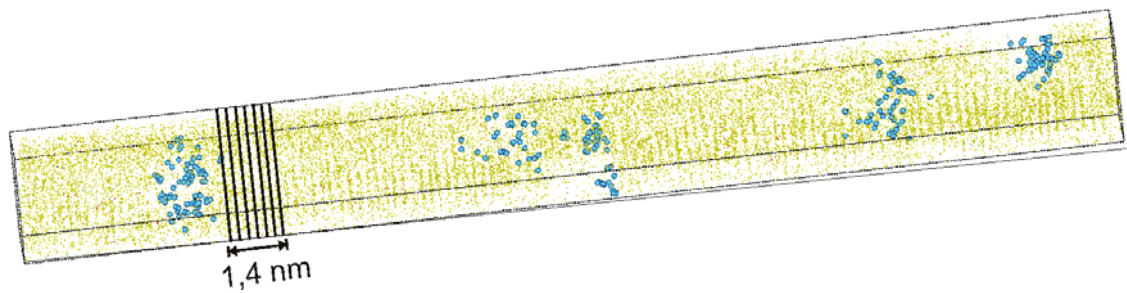


Abb. 3.2: Rekonstruiertes Messvolumen einer für $t_{10} = 21$ Tage innenoxidierten Ag-0,4At.%Mg- Probe. $\{111\}$ - Netzebenen innerhalb der Ag- Matrix (gelb) um mehrere MgO- Ausscheidungen (blau).

Abb. 3.3 zeigt die Ergebnisse der TAP- Untersuchungen der durchgeführten Auslagerungsserie. In dieser Abbildung wird eine Darstellung der Teilchen durch deren zugehörige silberfreie Bereiche bevorzugt, in der die Oxidteilchen als offensichtliche Lücken in der Matrix zu erkennen sind.

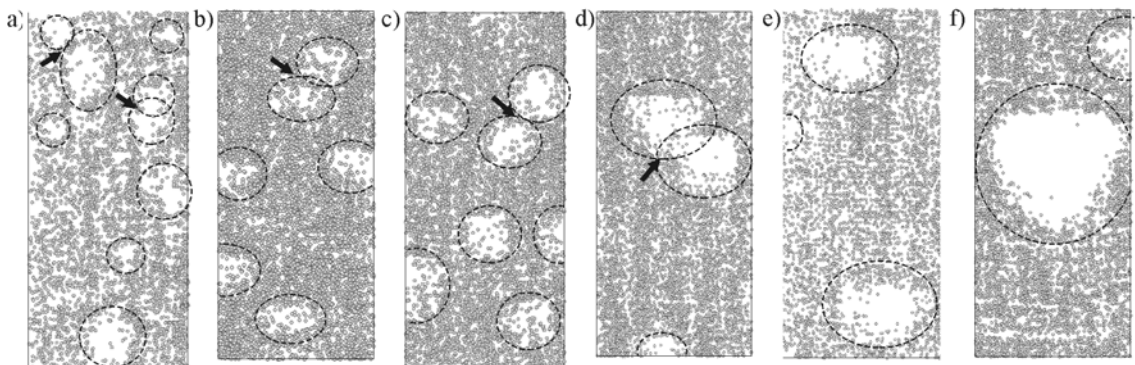


Abb. 3.3: Verteilung der Ag- Atome innerhalb rekonstruierter Analysevolumenta von bei 750 °C für verschiedene Zeiten innenoxidierten Ag-0,4At.%Mg- Proben; (a) 10 min, (b) 1 h, (c) 7 d, (d) 12 d, (e) 21 d, (f) 28 d. Die dargestellten Ausschnitte der Analysevolumenta haben die Ausmaße: $9 \times 2 \times 20\text{ nm}$.

Die mittlere Größe der gebildeten Oxidteilchen nimmt mit steigender Oxidationszeit zu, wobei immer weniger Teilchen im Analysevolumen zu finden sind, die Anzahldichte also abnimmt. Die mittleren Teilchenradien und die entsprechenden Anzahldichten, wie sie mit Hilfe des Cluster- Suchalgorithmus gefunden wurden sind für die untersuchten Oxidationszeiten in Tabelle 3.1 aufgelistet. Typischerweise wurden für jeden Zustand etwa 100 Teilchen ausgezählt, um den Mittelwert der Teilchenradien hinreichend genau zu bestimmen.

Tabelle 3.1: Aus TAP- Analysen bestimmte Werte von Radius R und Anzahldichte N_V der MgO- Ausscheidungen, sowie die jeweiligen O/Mg- Verhältnisse innerhalb der Proben für verschiedene Oxidationsdauern t_{IO} , ($T_{IO} = 750$ °C). Es sind nur die statistischen Fehler der einzelnen Werte angegeben.

t_{IO}	10 min	35 min	1 h	6 h	1 d	7 d	12 d	21 d	28 d	182 d
R [nm]	0,55 ±0,08	0,88 ±0,07	0,91 ±0,07	0,94 ±0,04	1,00 ±0,05	1,41 ±0,06	1,64 ±0,07	1,70 ±0,06	1,99 ±0,06	3,10 ±0,09
N_V [10^{24} m^{-3}]	2,00 ±1,00	1,85 ±0,37	1,80 ±0,36	1,78 ±0,36	1,40 ±0,28	0,60 ±0,12	0,32 ±0,07	0,29 ±0,06	0,25 ±0,05	0,05 ±0,01
O/Mg	0,82 ±0,06	0,83 ±0,13	0,89 ±0,05	0,85 ±0,06	0,80 ±0,09	0,73 ±0,11	0,79 ±0,06	0,80 ±0,10	0,77 ±0,05	0,82 ±0,06

Die bei 750 °C für nur 10 min oxidierte Probe weist eine sehr hohe Teilchenzahldichte auf. Der Vergleich der gemessenen Mg- und O- Verteilung mit der einer Binomialverteilung liefert einen Chi- Quadrat Wert $\chi^2_{Exp.}$, der deutlich oberhalb des Vergleichswertes $\chi^2_{Stat.}$ liegt (Tabelle 3.2). Hierbei bezieht sich der Vergleichswert auf ein Signifikanzniveau von 95 %. Folglich liegen sowohl Mg als auch O inhomogen verteilt innerhalb der Probe vor.

Tabelle 3.2: χ^2 - Test der Mg- und O- Verteilung innerhalb einer bei 750 °C für 10 min innenoxidierten Ag-0,4At.%Mg- Probe.

Element	$\chi^2_{Exp.}$	$\chi^2_{Stat.}$
Mg	445	11
O	429	11

Anhand der Ag- freien Bereiche innerhalb der Analysevolumina konnte für diesen Zustand ein mittlerer Teilchenradius von $R \approx 0,6$ nm bestimmt werden. Es ist mit den bisher entwickelten Methoden allerdings nicht möglich, Teilchen mit einem Radius von weniger als 0,4 nm innerhalb des Analysevolumens zu identifizieren. Für diesen Zustand liegt der tatsächliche Wert des mittleren Teilchenradius deshalb vermutlich

unterhalb des ermittelten. Aus dem gleichen Grund ist anzunehmen, daß für diesen Zustand die Teilchenzahldichte höher ist als die aus den TAP- Analysen bestimmte.

Bei der Entwicklung der Teilchengröße fällt auf, daß sich schon nach einer Oxidationsdauer von 1 Stunde MgO- Ausscheidungen von etwa $R = 0,9$ nm Radius gebildet haben. Bis zu einer Auslagerungszeit von $t_{10} = 24$ Stunden wird dann allerdings weder eine signifikante Größenzunahme der Ausscheidungen noch eine Abnahme in deren Anzahl- dichte N_v beobachtet. Erstaunlicherweise werden die Ausscheidungen für Zeiten länger als 24 Stunden wieder deutlich größer. Das Verhältnis aller Mg- und O- Atome der TAP- Analysen beträgt im Mittel über alle Oxidationszeiten $O/Mg \approx 0,8$ (Tabelle 3.1), abweichend von gravimetrischen Analysen mit $O/Mg > 1$ [SEMEGA92]. Es ist somit davon auszugehen, daß im TAP nur etwa 75-80 % des Probensauerstoffs detektiert werden, da ein gewisser Teil des Probensauerstoffs zwischen den Hochspannungspulsen zusammen mit Wasserstoff des Restgases als HO- Komplex von der FIM- Spitze desorbiert [KLUTHE03A]. In diesem Fall ist der Sauerstoff für die Analyse verloren, da ihm keine Flugzeit zugeordnet werden kann.

Ferner wurde das Reifungsverhalten von Proben ohne Exzeß- O untersucht. Dazu wurden zwei Proben zunächst bei 750 °C für 35 min innenoxidiert. Eine dieser beiden Proben wurde dann im UHV bei 700 °C für 2 h gegläht. Durch die Glühung im UHV kann der überwiegende Teil des Exzeß- O aus dieser Probe entfernt werden. Anschließend wurde die UHV- geglähte Probe im Quarzglas unter $5 \cdot 10^4$ Pa Argon eingeschmolzen. Die zweite Probe wurde hingegen nicht behandelt. Beide Proben wurden dann im gleichen Muffelofen bei 750 °C für 7 Tage (= 168 h) gealtert und anschließend einer TAP- Analyse unterzogen. Die aus den TAP- Analysen ermittelten Teilchenradien finden sich in Tabelle 3.3.

Tabelle 3.3: Bestimmte mittlere Teilchenradien von bei 750 °C für 7 Tage innen-oxidierten Proben; (UHV) Probe ohne Exzeß- O, (O) Probe mit Exzeß- O.

Zustand	UHV	O
R [nm]	$1,69 \pm 0,05$	$1,47 \pm 0,04$

Die UHV- geglühte Probe weist einen deutlich größeren mittleren Teilchenradius als die Vergleichsprobe mit Exzeß- O auf. Da die Zwischenglühung im UHV unterhalb der Oxidationstemperatur durchgeführt wurde und die zugehörige Glühzeit von 2h klein gegen die Endglühdauer von 168 h ist, können Unterschiede in der Teilchengrößenverteilung der Proben nur durch die Anwesenheit (bzw. Abwesenheit) des Exzeß-O bestimmt sein. Dies läßt den Schluß zu, daß Proben ohne Exzeß- O schneller vergrößern als Proben mit Exzeß- O.

Die Restlöslichkeit von Mg und O in der Ag- Matrix wurden aus einer bei 750 °C für 182 Tage innenoxidierten Probe ermittelt. Die Teilchen sind in diesem Zustand so groß, daß sie in sehr geringer Anzahldichte bzw. einem ausreichend großen Teilchenabstand von $\lambda_V \approx 20$ nm vorliegen, um die Restlöslichkeiten innerhalb einer ausscheidungsfreien Zone des rekonstruierten Volumens bestimmen zu können. Die so ermittelten Werte für die Restlöslichkeiten finden sich in Tabelle 3.4. Das Verhältnis der Mg- zu O- Restlöslichkeit beträgt $(O/Mg)_{\text{Restl.}} \approx 1,2$ und ist damit höher als das O/Mg- Verhältnis der gesamten Probe (Tabelle 3.4). Berücksichtigt man noch eine geringere Detektionswahrscheinlichkeit für O- Atome, so erhöht sich der Wert noch merklich. Es ist also davon auszugehen, daß MgO_x - Moleküle mit $x \geq 1$ innerhalb der Ag- Matrix vorliegen.

Tabelle 3.4: Restlöslichkeit von Mg und O innerhalb der Ag-Matrix. Innere Oxidation bei $T_{IO} = 750$ °C für $t = 182$ Tage.

<i>Element</i>	<i>Mg</i>	<i>O</i>
c_x^0 [At.%]	$0,028 \pm 0,005$	$0,034 \pm 0,006$

3.1.2 Untersuchung der Ag/MgO- Grenzfläche

In [KLUTHE00] konnte gezeigt werden, daß die lokale O- Konzentration der Teilchengrenzfläche höher ist als die des Mg. Aus radialen Leiterdiagrammen erkennt man einen Anstieg der relativen Sauerstoffkonzentration zur Teilchenoberfläche von ca. 40 At.% auf bis zu 70 At.% von der Gesamtzahl an detektierten Mg- und O-Atomen (Abb. 3.4). Dieser Anstieg kann nur durch die Anwesenheit von Exzeß- O erklärt werden

[KLUTHE00]. Aufgrund der auftretenden Meßeffekte⁶ konnte aus diesem Grenzflächen-Exzeß allerdings keine O- Belegungsichte berechnet werden.

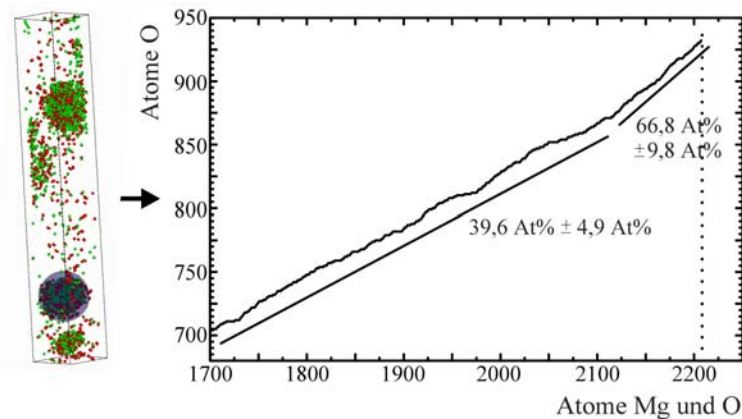


Abb. 3.4: Links: MgO-Teilchen in einer Analysesphäre. Rechts: Zugehöriges radiales Leiterdiagramm vom Zentrum dieser Ausscheidung. Es wurde nur das Verhältnis von Mg- zu O-Atomen betrachtet. Die gestrichelte Linie markiert die Kugeloberfläche [KLUTHE00].

Wie in Kap. 1.2a beschrieben, kann Wasserstoff als Sonde für die Charakterisierung der M/O- Grenzfläche benutzt werden. Die segregierte Menge an Exzeß- O läßt sich danach auch indirekt durch eine H- Beladung prüfen, da anzunehmen ist, daß unter H- Angebot der schwach gebundene Exzeß- O zu H₂O reagiert. Im TAP kann Wasserstoff erfolgreich detektiert werden, sofern die Analysen bei Meßtemperaturen tiefer als 50 K durchgeführt werden und die Feldverdampfung über den gesamten Apex homogen verläuft. Ist dies nicht gewährleistet, kann Restgas (bei Drücken von 10⁻⁸ Pa überwiegend H₂O und H₂) am Spitzenapex kondensieren und zusammen mit den Probenatomen analysiert werden. Bedauerlicherweise weisen MgO- Ausscheidungen in Ag kein homogenes Feldverdampfungsverhalten auf [KLUTHE02]. Als Folge dieser nicht homogenen Feldverdampfung tritt Wasserstoff im Massenspektrum der Analyse auf, selbst dann wenn die Probe zuvor nicht mit Wasserstoff beladen wurde [KLUTHE02]. Diese Tatsache macht es in H- beladenen Proben unmöglich, den segregierten Wasserstoff innerhalb des Analysevolumens eindeutig zu identifizieren.

⁶ Geringere Detektionswahrscheinlichkeit des O, sowie lokaler Vergrößerungseffekt der Oxidausscheidungen

Motiviert durch die Annahme, daß die Feldverdampfung bei einer geschlossenen, aber sehr dünnen Oxidschicht wesentlich homogener abläuft, wurden ebenfalls Oxidschichten hergestellt. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es dabei erstmals oxidische Schichtpakete mit Hilfe von TAP zu untersuchen (siehe Abb. 3.5). Eine detaillierte Beschreibung der TAP- Ergebnisse der unbeladenen Metall/Oxid- Schichten findet sich im Appendix in Kap. 6.2.

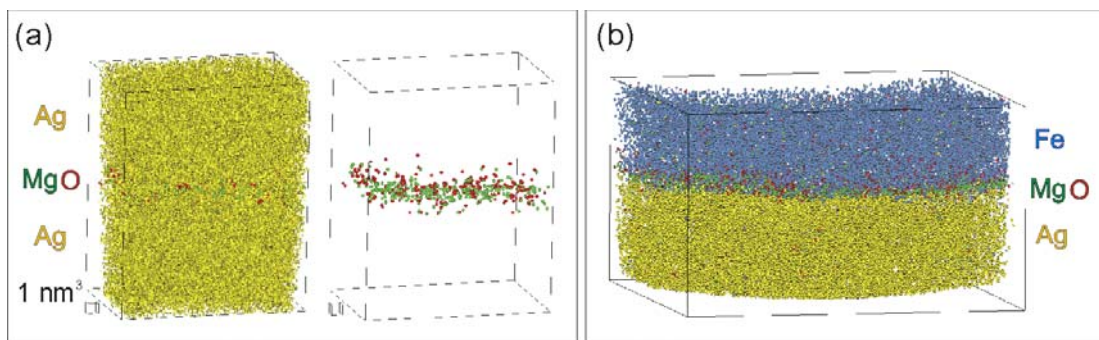


Abb. 3.5: Rekonstruierte Analysevolumina; (a) Ag/MgO/Ag- Schichtpaket, links: alle Atome, rechts: nur Mg- und O- Atome; (b) Fe/MgO/Ag- Schichtpaket. Boxgröße: $18 \times 18 \times 10,5$ nm.

Bedauerlicherweise wurde die Stabilität der Spitzen durch die Wasserstoffbeladung derart gering, daß keines der mit Deuterium beladenen Ag/MgO/Ag- Schichtpakete erfolgreich im TAP gemessen werden konnte. Alle D- beladenen Spitzen rissen immer nach einigen 10000 detektierten Ag- Ionen ab. Es muß daher festgestellt werden, daß eine Untersuchung des Segregationsverhaltens von Wasserstoff zur Charakterisierung der M/O- Grenzfläche nicht mit TAP durchgeführt werden kann. Dies gilt sowohl für MgO- Ausscheidungen in Ag als auch für MgO- Schichten.

3.2 SANS- Ergebnisse des Systems Ag/MgO

In Kap. 3.1.2 zeigte sich, daß eine Untersuchung des Segregationsverhaltens von Wasserstoff zur Charakterisierung der M/O- Grenzfläche nicht mit TAP durchgeführt werden kann. Diese Tatsache motivierte Untersuchungen der innerlich oxidierten Systeme mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS). Wie schon in Kap. 2.2.1 beschrieben besteht der große Vorteil dieser Methode in den sehr großen Wirkungsquerschnitten von H, D für Neutronen. Da zudem die kohärenten Streulängen von H und D unterschiedliche Vorzeichen aufweisen, bietet sich die Möglichkeit einer Kontrastvariation (siehe Kap. 2.2.4) an.

3.2.1 Unbeladene Ag/MgO- Proben

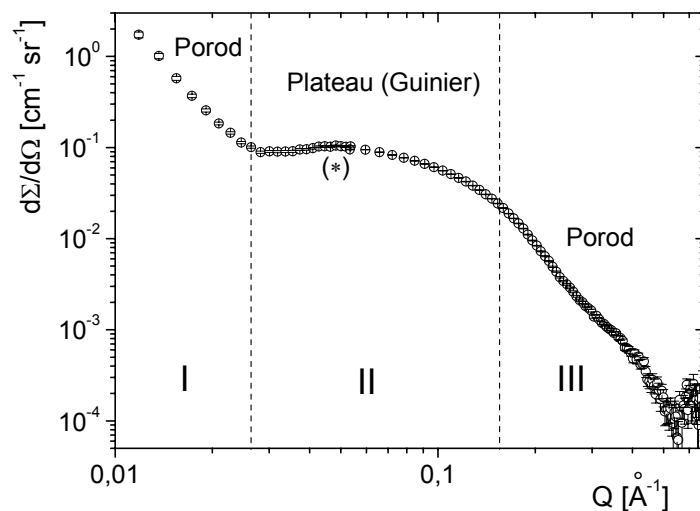


Abb. 3.6: Makroskopischer Streuquerschnitt einer bei 800 °C für 21 d innenoxidierten, unbeladenen Ag-1At.%Mg- Probe. Der mittlere Radius der innerhalb der Ag- Körner gebildeten MgO- Ausscheidungen beträgt $R_{\text{MgO}} = 1,82 \pm 0,06$ nm.

In Abb. 3.6 ist eine typische Neutronenstreu Kurve einer unbeladenen innenoxidierten Ag-1At.%Mg- Probe abgebildet, wie sie mittels kalter Neutronen am NG7-SANS- Instrument am NIST gemessen wurde. Deutlich sind die drei Bereiche I, II und III zu erkennen. Die Bereiche I und III stellen Porod- Bereiche dar, in denen das zu erwar-

tende Q^{-4} - Verhalten zu beobachten ist. Im mittleren Bereich II, dem Plateau, findet man ein Guinier- Verhalten. Da das Porod- Verhalten des Bereichs I schon bei Werten $Q > 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ einsetzt, folgt aus Gl. (2.12), daß die in diesem Bereich streuenden Teilchen einen Durchmesser von größer 60 nm besitzen. TEM- Untersuchungen zur Folge finden sich derart große MgO- Teilchen nur in den Korngrenzen des Ag wieder [GEGNER95]. Die Oxidteilchengrößen im Korn betragen nach TAP 1 bis 6 nm. Die Porodstreuung dieser wesentlich kleineren MgO- Teilchen innerhalb der Körner entspricht daher dem Bereich III (in Abb. 3.6).

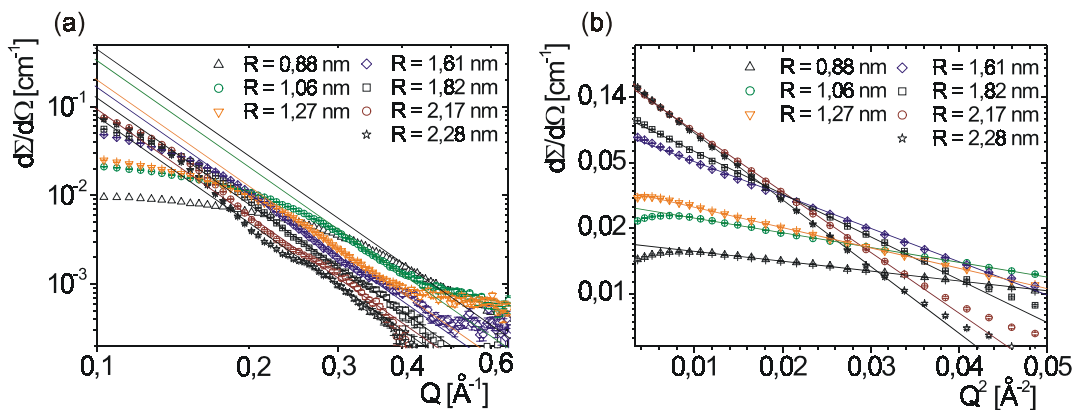


Abb. 3.7: Makroskopischer Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega$ der innenoxidierten Ag-1At.%Mg-Proben aus Tabelle 3.5: (a) In doppeltlogarithmischer Auftragung des Bereichs III., (a) In Guinier- Auftragung innerhalb des Bereich II.; Den durchgezogenen Linien entsprechen Anpassungsgeraden nach Gl. (2.14), bzw. (b) Gl. (2.16).

Mit Hilfe von Gl. (2.16) kann innerhalb der Porod- Bereiche die totale Grenzfläche S der Teilchen bestimmt werden (siehe Abb. 3.7a). Während S im Bereich I ca. $10^3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ beträgt, findet man innerhalb der Körner Werte der Größenordnung $10^5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ (siehe Tabelle 3.5). Unter Verwendung der Gl. (2.14) wurden der Volumenbruchteil v und der Teilchenradius R der MgO- Ausscheidungen aus dem Guinier-Bereich (II) bestimmt (Abb. 3.7b). Die berechneten Werte sind in Tabelle 3.5 für verschiedene Oxidationstemperaturen und Oxidationszeiten aufgelistet. Bemerkenswert ist, daß die Ausscheidungen in den Korngrenzen einen Volumenbruchteil von $\sim 20 \%$ am gesamten MgO ausmachen, jedoch kaum zur totalen M/O- Grenzfläche der Probe beitragen. Der Anteil der kleinen Teilchen an der totalen M/O- Grenzfläche beträgt dagegen über 99 % (vgl. Tabelle 3.5).

Bei all diesen Proben waren zudem die Modulationen des Kugel-Formfaktors in den Streukurven zu erkennen. Nach Abziehen der Porodstreuung bei großen Q - Vektoren ist es möglich, die Maxima und Minima dieser Modulationen zu bestimmen (Abb. 3.8a). Aus diesen konnte wiederum der Teilchenradius bestimmt (siehe Kap. 2.2.3, Gl. (2.17)) und mit dem aus dem Guinier- Bereich berechneten verglichen werden.

Außerdem fällt bei genauer Betrachtung von Abb. 3.6 ein kleines Maximum (siehe (*)) innerhalb des Guinier- Plateaus bei $Q \sim 0,045 \text{ \AA}^{-1}$ auf. Dieses Maximum rührt von dem sog. Strukturfaktor $S(Q)$ einer Teilchen- Teilchen Korrelation her. Nach Abziehen des Porod- Beitrages der Teilchen in den Korngrenzen, sowie des Guinier- Beitrages der Teilchen innerhalb der Körner, läßt sich die Lage des Maximums Q_k bestimmen (Abb. 3.8b). Aus Q_k kann dann aus dem Zusammenhang $\lambda_k = 2\pi/Q_k$ der mittlere Abstand der Teilchen berechnet werden [GLATTER83]. Zum Vergleich wird der Teilchenabstand λ_v ebenfalls aus der Anzahldicke N_v der MgO- Ausscheidungen, bzw. aus deren mittleren Radius R sowie dem Volumenbruchteil v , berechnet und in Tabelle 3.5 den Werten λ_k gegenübergestellt. λ_v folgt aus Gleichung (3.1):

$$\lambda_v = \frac{1}{\sqrt[3]{N_p}} = \frac{R}{\sqrt[3]{3v/4\pi}} \quad (3.1)$$

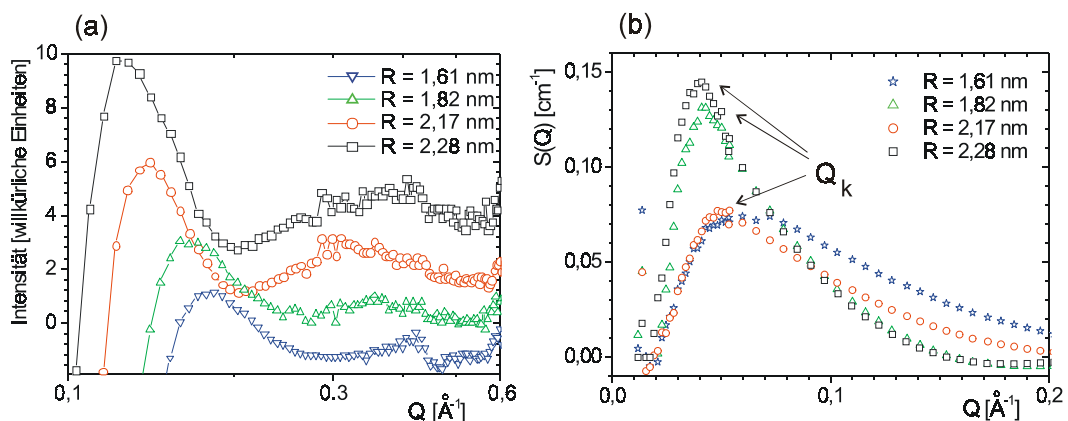


Abb. 3.8: (a) Modulationen des Kugel- Formfaktors der MgO- Teilchen im Bereich großer Q - Vektoren; (b) Verlauf des Strukturfaktors $S(Q)$ der Teilchen- Teilchen Korrelation für Proben mit unterschiedlichen Teilchenradien R .

Durch die Innere Oxidation der binären AgMg- Legierung werden MgO- Ausscheidungen von 0,88 bis 2,28 nm Teilchenradius gebildet. Die Größe der Ausscheidungen nimmt offensichtlich mit zunehmender Oxidationstemperatur T_{IO} , sowie mit steigender Glühdauer t_{IO} , zu. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die aus dem Guinier- Bereich ermittelten mittleren Teilchenradien mit den aus den Modulationen bestimmten Radien überein. Aufgrund der geringeren Fehler wurden für die weitere Auswertung die aus der Guinierstreuung bestimmten Teilchenradien verwendet.

Tabelle 3.5: Aus SANS- bestimmte Werte für MgO- Teilchen innerhalb der Ag- Körner. T_{IO} ist die Oxidationstemperatur, t_{IO} die Oxidationsdauer.

T_{IO}/t_{IO}	v [Vol.%]	$R_{Guinier}$ [nm]	$R_{Modul.}$ [nm]	S [10^3 cm ⁻¹]	λ_k [nm]	λ_v [nm]
650 °C/ 1d	0,83±0,06	0,88±0,01	0,91±0,07	7,81±0,05	6,1±0,2	7,0±0,1
750 °C/ 1d	0,85±0,06	1,06±0,01	1,09±0,06	5,66±0,05	6,5±0,2	8,4±0,1
750 °C/ 14d	0,67±0,07	1,27±0,02	1,27±0,08	4,93±0,05	7,4±0,3	11,0±0,1
750 °C/ 21d	0,76±0,07	1,61±0,02	1,59±0,14	3,74±0,04	13,2±0,4	12,6±0,5
800 °C/ 21d	0,71±0,07	1,82±0,02	1,78±0,12	3,11±0,04	15,3±0,5	14,0±0,3
850 °C/ 3d	0,76±0,07	2,17±0,02	2,15±0,19	2,82±0,04	17,8±0,7	15,0±0,4
825 °C/ 21d	0,70±0,06	2,28±0,02	2,28±0,15	2,24±0,04	19,2±0,7	16,1±0,4
835 °C/ 21d	0,71±0,07	2,38±0,02	2,35±0,16	2,15±0,04	20,6±0,7	20,7±0,4

Trägt man die aus SANS bestimmte Grenzfläche S_{MgO} der MgO- Ausscheidungen gegen deren reziproken Teilchenradius R auf, findet man generell eine gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der zugehörigen Ursprungsgerade (Abb. 3.9). Die totale Grenzfläche S_{MgO} der Teilchen wird dabei entsprechend Gleichung (3.2), die einen konstanten Volumenbruchteil der Oxidphase voraussetzt ($v = \text{konst.}$), mit kleinerem Teilchenradius R , bzw. mit abnehmender Anzahldichte N_V zunehmend größer (siehe Abb. 3.9):

$$S_{MgO} = 4\pi R^2 \cdot N_V = \frac{3v}{R}, \quad \text{da } v = \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot N_V \text{ (Massenerhaltung)} \quad (3.2)$$

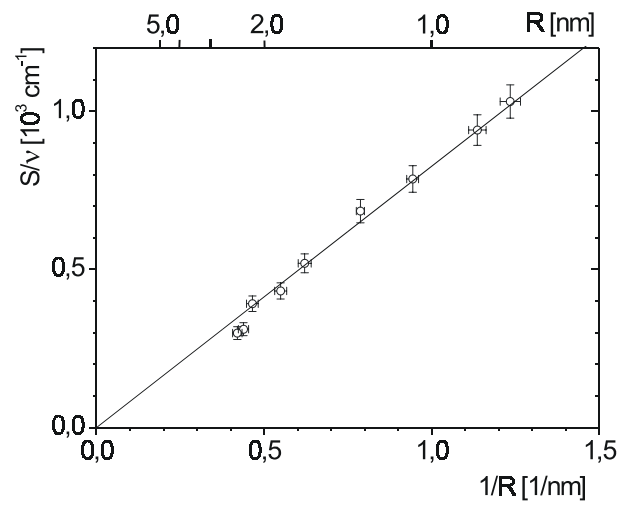


Abb. 3.9: Auftragung S_{MgO}/v_{MgO} gegen den reziproken Teilchenradius. Die Werte entsprechen dem Verlauf einer Ursprungsgerade.

3.2.2 H- und D- beladene Ag/MgO- Proben

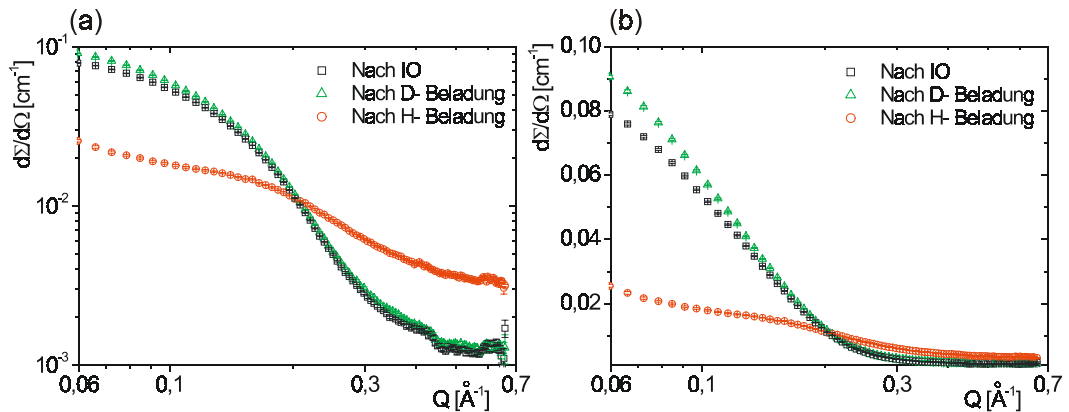


Abb. 3.10: (a) Doppeltlogarithmische Auftragung von $d\Sigma/d\Omega(Q)$ einer unbeladenen, einer mit H- und einer mit D beladenen innenoxidierten Ag-1At.%Mg- Probe. Der mittlere Teilchenradius beträgt $R_{MgO} = 1,61 \pm 0,05$ nm. (b) Halblogarithmische Auftragung von (a).

Abb. 3.10 zeigt exemplarisch die Veränderung des Streuverhaltens einer innenoxidierten Ag-1At.%Mg- Probe bei H- Beladung sowie bei D- Beladung. Die Streukurven wurden für zwei identische, innenoxidierte Proben aufgenommen, die zunächst beide im unbeladenen Zustand gemessen wurden und von denen anschließend eine Probe mit H und die andere Probe mit D beladen wurde. Hatten diese beiden Proben noch ein identisches Streuverhalten vor der Beladung, wiesen sie nach der Beladung ein stark unterschiedliches Streuverhalten auf. Die aus der negativen kohärenten Streulänge des Wasserstoff ($b_H = -3,74$ fm, siehe Tabelle 2.1) resultierende Abnahme der gestreuten Intensität ist deutlich zu erkennen. Die Abnahme entspricht ca. 70 % im Verhältnis zur unbeladenen Probe. Eine ca. 15 %ige Zunahme ist dagegen bei der deuterierten Probe ($b_D = +6,67$ fm) festzustellen. Dies ist besonders gut in einer halblogarithmischen Auftragung zu erkennen (siehe Abb. 3.10b). Selbst nach einer Glühung der beladenen Proben im Hochvakuum ($\sim 10^{-2}$ Pa) zeigte sich immer noch ein identisches Streuverhalten. Durch den im Vergleich zu D sehr viel größeren inkohärenten Streuquerschnitt des H (vgl. Tabelle 2.1) weist die H- beladenen Probe zudem eine sehr viel höhere Untergrundintensität auf. Mit Hilfe der Gl. (2.11) kann aus diesem Beitrag der inkohärenten Streuung die H- Konzentration der Proben bestimmt werden. Für Proben,

mit unterschiedlichen mittleren Teilchenradien der MgO- Ausscheidungen, sind so die H- Konzentrationen ermittelt und in Tabelle 3.6 aufgelistet worden.

Zur genaueren Charakterisierung der vermuteten H (bzw. D)- Schale wurde daher aus einer modifizierten Guinier- Auftragung (siehe Kap. 2.2.4) der Streukurven von H- bzw. D- beladenen Proben der sog. Schalenkontrast $\Delta\rho_S\delta R$ ermittelt. Der gesuchte Schalenkontrast $\Delta\rho_S\delta R$ läßt sich nach Gl. (2.20) in dieser Auftragung aus dem Schnittpunkt von y- Achse und der Anpassungsgerade des Guinier- Bereichs bestimmen (siehe Abb. 3.11). Die so berechneten Werte sind für verschiedene Proben zusammen mit den entsprechenden H- Konzentrationen gegen die aus den unbeladenen Proben ermittelten MgO- Teilchengrößen in Tabelle 3.6 aufgelistet.

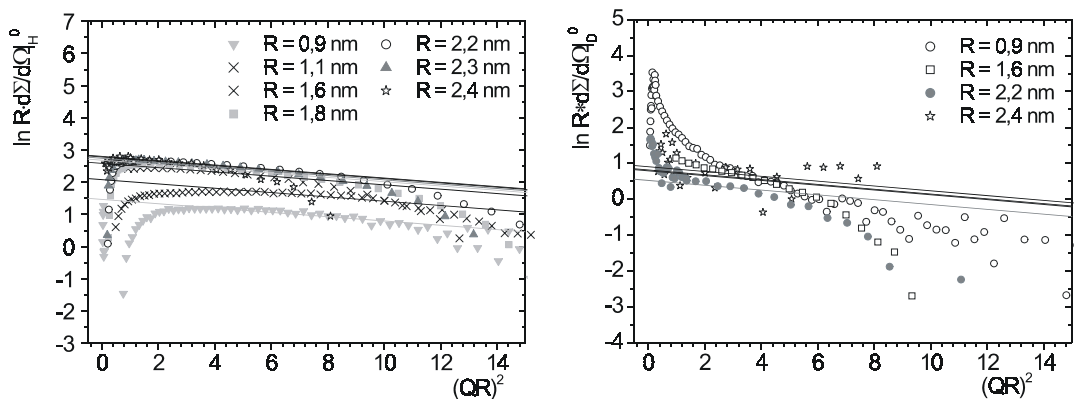


Abb. 3.11: Modifizierte Guinier- Plots von $R \cdot d\Sigma/d\Omega|_S^0$ gegen $(QR)^2$ innerlich oxidierter Ag/MgO- Proben. Links: H- beladene Proben, Rechts: D- beladene Proben. Den durchgezogenen Linien entsprechen Anpassungsgeraden für den Guinierbereich (bei $Q^2 R^2 \approx 3$) nach Gl. (2.20).

Für Teilchen $R \geq 1,6$ nm können folgende Mittelwerte für den Schalenkontrast angegeben werden:

Für H- beladene Ag/MgO- Proben: $\langle \Delta\rho_S\delta R \rangle_H = -650 \pm 83 \text{ cm}^{-1}$.

Für D- beladene Ag/MgO- Proben: $\langle \Delta\rho_S\delta R \rangle_D = +88 \pm 23 \text{ cm}^{-1}$

Der Schalenkontrast für Wasserstoff ist also wesentlich größer als für Deuterium. Dies ist erstaunlich, da die kohärente Streulänge von D vom Betrag größer ist als die von H

(vgl. Tabelle 2.1). Im Falle einer reinen Segregation (d.h. ohne Änderung der Matrixdichte) würde man den absolut größeren Kontrast für D (und nicht für H) erwarten. Da für Deuterium wie für Wasserstoff die gleiche Schalendicke δR anzunehmen ist, bedeutet dieses Ergebnis, daß der Kontrast für Deuterium um einen zusätzlichen Term vermindert, bzw. der von Wasserstoff verstärkt wird. Außerdem ist bemerkenswert, daß für Teilchen $R < 1,6$ nm der Schalenkontrast abnimmt (Tabelle 3.6). Dieses Verhalten zeigt sich besonders deutlich bei den H- beladenen Ag/MgO- Proben.

Tabelle 3.6: Schalenkontrast $\Delta\rho_S \cdot \delta R$ nach H- bzw. D- Beladung, sowie aus der inkohärenten Streuung bestimmte H- Konzentrationen der Ag/MgO- Proben.

R [nm]	$(\Delta\rho_S \cdot \delta R)_H$ [cm^{-1}]	$(\Delta\rho_S \cdot \delta R)_D$ [cm^{-1}]	c_H [At.%]
0,88±0,01	-189±15	+113±18	0,30±0,02
1,27±0,01	-356±16	k.A.	0,58±0,02
1,61±0,05	-567±18	+95±7	0,48±0,03
1,82±0,06	-618±21	k.A.	0,48±0,03
2,17±0,08	-697±26	+65±5	0,32±0,03
2,28±0,08	-678±24	k.A.	0,32±0,03
2,38±0,09	-688±31	+103±15	k.A.

Da sich Wasserstoff und Deuterium chemisch identisch verhalten, sollten auch die Belegungsdichten dieser Elemente an der Ag/MgO- Grenzfläche identisch sein, womit gilt: $\Theta_H = \Theta_D$. Über Gleichung (2.21) kann somit bei Proben gleicher MgO- Teilchengrößenverteilung mit Hilfe einer H/D- Kontrastvariation die Belegungsdichte des Wasserstoffs Θ_H an der Teilchengrenzfläche bestimmt werden (siehe Kap. 2.2.4). Abb. 3.12 zeigt modifizierte Guinier- Plots der Differenz $R \cdot d\Sigma/d\Omega|_{D-H}^0$ nach Gl. (2.21) für die Proben aus Kap. 3.2.2, aus denen die Belegungsdichte Θ_H bestimmt wurde.

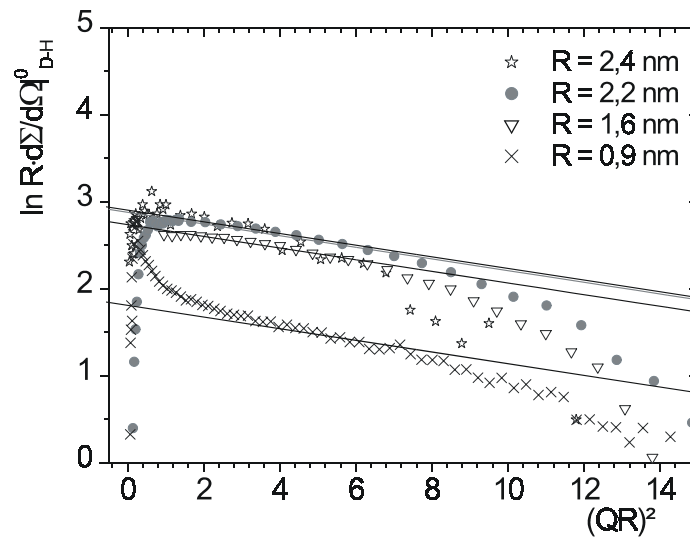


Abb. 3.12: Modifizierte Guinier- Auftragung der Differenz $R \cdot d\Sigma/d\Omega|_{D-H}^0$ der normierten Nettostreuquerschnitte für D und H nach Gl. (2.21). Die Belegungsdichte Θ_H wird aus dem Achsenabschnitt der Anpassungsgeraden bestimmt.

Für verschiedene Teilchenradien liefert diese Auswertung folgende Werte für die H-Belegungsdichte der Ag/MgO- Teilchengrenzfläche (Tabelle 3.7):

Tabelle 3.7: H- Belegungsdichten der Ag/MgO- Teilchengrenzfläche für verschiedene Teilchenradien R.

R [nm]	Θ_H [cm ⁻²]
0,88±0,01	(2,6±0,2)·10 ¹⁴
1,61±0,05	(6,5±0,2)·10 ¹⁴
2,17±0,08	(7,3±0,3)·10 ¹⁴
2,38±0,09	(7,5±0,5)·10 ¹⁴

Für Teilchen $R \geq 1,61$ nm berechnet sich eine mittlere Belegungsdichte von

$$\Theta_H = (7,1 \pm 0,4) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$$

Wie in Kap. 4 noch gezeigt wird, entspricht dieser Wert einer halben Monolage Wasserstoff (bzw. Deuterium) an der Ag/MgO- Teilchengrenzfläche. Für Teilchen mit $R = 0,88$ nm findet man ein abweichendes Verhalten. Die H- Belegungsichte beträgt bei diesen kleinsten Teilchen nur etwa ein Drittel der Belegungsichte der größeren Teilchen. Diese interessante Tatsache wird ebenfalls in Kap. 4 diskutiert.

Mit Kenntnis der H- Belegungsichten Θ_H (Tabelle 3.7), sowie des Schalenkontrastes $\langle \Delta\rho_s \delta R \rangle$ von H und D (Tabelle 3.6) kann nun die Änderung der Ag- Dichte durch Segregation mit Hilfe der Formel (2.19) berechnet werden (siehe Tabelle 3.8). Für Teilchen $R \geq 1,6$ nm entspricht die Dichteänderung etwa der Menge segregierter Wasserstoff- Atome. Bei kleinsten Teilchen mit $R = 0,88$ nm findet sich eine geringere Ag- Dichteänderung $\Delta\Theta_{Ag}$ von nur etwa 50 % der H- Belegungsichte Θ_H .

Tabelle 3.8: Änderung der Ag- Matrixdichte durch Wasserstoff- Segregation. Zum Vergleich ist die Wasserstoff- Belegungsichte mit aufgeführt.

R [nm]	$\Delta\Theta_{Ag}$ [cm^{-2}]	Θ_H [cm^{-2}]	$\Delta\Theta_{Ag}/\Theta_H$
$0,88 \pm 0,01$	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{14}$	$(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{14}$	$0,50 \pm 0,12$
$1,61 \pm 0,05$	$(5,7 \pm 0,3) \cdot 10^{14}$	$(6,5 \pm 0,2) \cdot 10^{14}$	$0,88 \pm 0,05$
$2,17 \pm 0,08$	$(7,1 \pm 0,4) \cdot 10^{14}$	$(7,3 \pm 0,3) \cdot 10^{14}$	$0,97 \pm 0,07$
$2,38 \pm 0,09$	$(6,8 \pm 0,6) \cdot 10^{14}$	$(7,5 \pm 0,5) \cdot 10^{14}$	$0,91 \pm 0,10$

3.2.3 Experimente an UHV- entgasten Ag/MgO- Proben

Um den Nachweis der strukturellen Leerstellen an der $\{111\}$ - orientierten M/O- Grenzfläche und der damit verbundenen Segregation von Exzeß- O zu führen, wurde die Änderung des Streuverhaltens von innenoxidierten Ag-1At.%Mg- Proben nach einer UHV- Entgasung bei 700 °C für 2h untersucht.

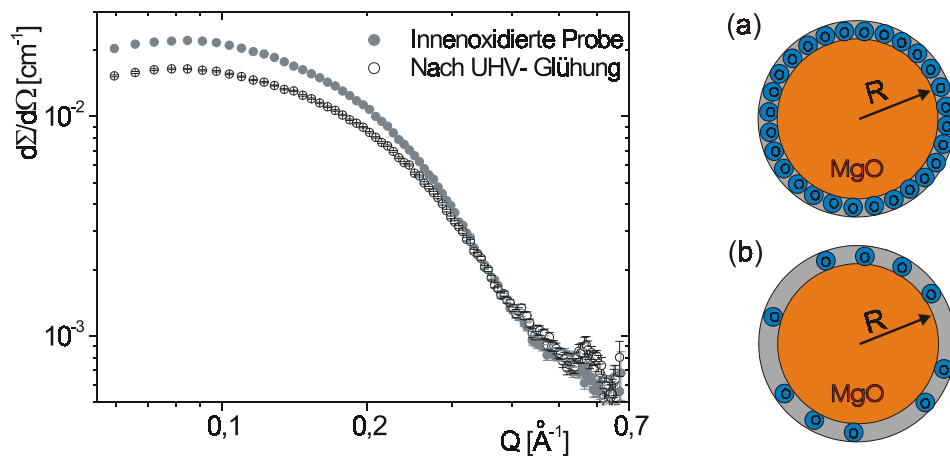


Abb. 3.13: Doppeltlogarithmische Auftragung $d\Sigma/d\Omega(Q)$ einer innenoxidierten Ag-1At.%Mg- Probe vor und nach Glühung im UHV, $R_{MgO} = 1$ nm; Rechts: Skizze zum K-S-Modell, (a) Nach IO (b) Nach UHV- Glühung.

Abb. 3.13 zeigt das Streuverhalten einer UHV- entgasten Probe im Vergleich zu dem einer innenoxidierten Probe. Man erkennt eine deutliche Abnahme der gestreuten Intensität innerhalb des Guinier- Bereichs. Unter der Annahme, daß die Abnahme der gestreuten Intensität aus einer Desorbtion von Exzeß-O resultiert, kann das Kugel-Schale Modell auch hier angewendet werden (vgl. Abb. 3.13a,b). Die UHV- entgaste Probe entspricht dabei $d\Sigma/d\Omega|_K$ und $d\Sigma/d\Omega|_{K+S}$ der frisch innenoxidierten Probe. Analog wie für den Wasserstoff in Kap. 3.2.2 läßt sich über Gleichung (2.20) das Produkt aus Kontrast $\Delta\rho_{Ex-O}$ und Dicke δR der segregierten Schale Exzeß- O bestimmen. Nach dem strukturellen Modell von Huang, Mader und Kirchheim (siehe Kap. 1.2.1) bildet sich bei der Desorbtion eines Exzeß-O eine strukturelle Leerstelle [HUANG91], d.h. die Matrixdichte an der Grenzfläche wird nicht wesentlich verändert. Entsprechend diesem Modell ist folgender Kontrast für eine Schale Exzeß-O anzunehmen:

$$(\Delta\rho_s \cdot \delta R)_{Ex.O} = \Delta\Theta_{Ex.O} \cdot b_O. \quad (3.3)$$

Als Teilchenradius wird der der UHV- entgasten Probe verwendet (siehe Abb. 3.13b).

Tabelle 3.9: Bestimmte Werte für Abnahme des Teilchenradius infolge der UHV-Entgasung: Schalenkontrast und daraus errechnete Belegungsdichte des Exzeß- O unter Annahme von Gl. (3.3).

$R_{IO} [nm]$	$R_{UHV} [nm]$	$(\Delta\rho \cdot \delta R)_{Ex-O} [cm^{-1}]$	$\Delta\Theta_{Ex-O} [cm^{-2}]$
$1,06 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,01$	150	$2,59 \cdot 10^{14}$
$1,27 \pm 0,01$	$1,24 \pm 0,01$	66	$1,14 \cdot 10^{14}$
$2,38 \pm 0,02$	$2,32 \pm 0,02$	15	$0,25 \cdot 10^{14}$

Wie in Tabelle 3.9 zu erkennen, findet man bei allen untersuchten Proben nach der Glühung im UHV einen geringeren Teilchenradius. Die durchschnittliche Abnahme des Teilchenradius R beträgt $\delta R = 0,5 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Erstaunlicherweise ist der Kontrast der Schale allerdings nicht konstant, sondern nimmt mit zunehmendem Teilchenradius ab. Eine Berechnung der Desorbtdichte $\Delta\Theta_{Ex,O}$ nach Gl. (3.3) liefert daher kleinere Belegungsdichten mit zunehmenden Teilchenradius. Möglicherweise wird der Kontrast der Schale durch einen zusätzlichen Streubeitrag, wie bei der H- Segregation, vermindert. Im Fall des Sauerstoffs ist es leider nicht möglich, analog zum Wasserstoff eine Kontrastvariation zur Identifizierung dieses Streubeitragtes durchzuführen.

Es ist allerdings möglich, allein aus der Änderung der Teilchengröße δR durch UHV-Entgasung, die Desorbtdichte $\Delta\Theta_{Ex,O}$ abzuschätzen. Mit einer Schalendicke von $\delta R = 0,5 \text{ \AA}$, sowie dem Atomvolumen des Sauerstoffs von $\Omega_O = 23,25 \text{ \AA}^3$, errechnet sich eine mittlere Desorbtdichte $\Delta\Theta_{Ex,O}$ von

$$\Delta\Theta_{Ex,O} = \delta R / \Omega_O = (2,2 \pm 0,5) \cdot 10^{14} \text{ O/cm}^2.$$

Der ermittelte Wert für $\Delta\Theta_{Ex,O}$ entspricht allerdings nur dann der Exzeß-O- Belegungsdichte $\Theta_{Ex,O}$, wenn der gesamte Exzeß-O durch die Glühung im UHV entfernt wurde (vgl. Abb. 3.13).

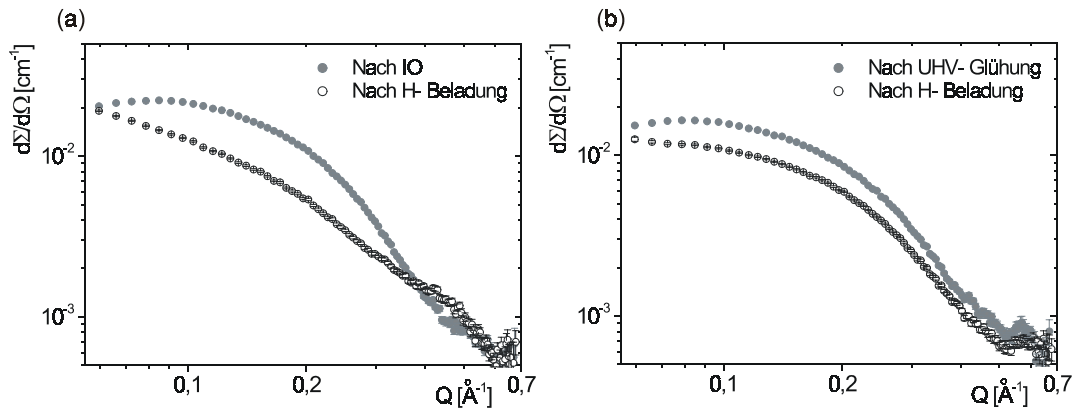


Abb. 3.14: Änderung des Streuverhaltens einer IO Ag-1At.%Mg- Probe bei H- Beladung; $R = 1$ nm (a) direkt nach der IO (b) nach UHV- Glühung. Die IO- Probe zeigt eine deutlich stärkere Abnahme in $d\Sigma/d\Omega$ nach H- Beladung.

Um den Zusammenhang von Exzeß- O und segregiertem Wasserstoff experimentell nachzuweisen, wurde das H- und D- Sorbtionsverhalten UHV- entgaster Proben untersucht. Wie in Abb. 3.14 zu erkennen, ist die Abnahme in $d\Sigma/d\Omega$ nach H- Beladung bei frisch innenoxidierten Proben größer als bei UHV- entgasten Proben. Die H- Belegungsdichte sowie die Ag- Verdrängung wurde für beide Proben mit Hilfe der H/D- Kontrastvariation analog zu Kap. 3.2.2 bestimmt (Tabelle 3.10):

Tabelle 3.10: H- Belegungsdichte Θ_H und Ag- Verdrängung $\Delta\Theta_{Ag}$ von innenoxidierten Proben und UHV- geglühten Proben; $R = 2,38$ nm.

$\Theta_H^{IO} [10^{14} \text{ cm}^{-2}]$	$\Theta_H^{UHV} [10^{14} \text{ cm}^{-2}]$	$\Delta\Theta_{Ag}^{IO} [10^{14} \text{ cm}^{-2}]$	$\Delta\Theta_{Ag}^{UHV} [10^{14} \text{ cm}^{-2}]$
$(7,5\pm 0,5)\cdot 10^{14}$	$(3,0\pm 0,3)\cdot 10^{14}$	$(6,8\pm 0,6)\cdot 10^{14}$	$(2,9\pm 0,4)\cdot 10^{14}$

Beim Vergleich der Belegungsdichten zeigt sich, daß die frisch IO Probe mehr als doppelt so viel H- sorbiert wie die UHV geglühte Probe. Die Abnahme der Belegungsdichte infolge der UHV- Glühung beträgt:

$$\Delta\Theta_H = (4,5\pm 0,6)\cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}.$$

Außerdem zeigt sich, daß die Änderung der Ag- Matrixdichte auch nach einer UHV- Glühung der Menge an segregiertem Wasserstoff entspricht, also $\Theta_H \approx \Delta\Theta_{Ag}$ gilt.

3.3 TAP- Ergebnisse des Systems Ag/Mn₃O₄

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Ag/Mn₃O₄ ein weiteres Metall/Oxid- System untersucht. Im Vergleich zu MgO- Ausscheidungen weisen Mn₃O₄- Teilchen in Silber-Matrix einige interessante Unterschiede auf. Bei der Inneren Oxidation einer Ag-Mn-Legierung bilden sich Mn₃O₄- Oktaeder, die nur {111}- orientierte Grenzflächen aufweisen. Für die Prüfung des strukturellen Modells (Kap. 1.2.1) ist dieses System daher prinzipiell noch besser geeignet als MgO, da hier die aus SANS- bestimmte Oberfläche der Teilchen direkt der Menge an {111}- Grenzflächen entspricht. Die Bildungsenthalpie von Mn₃O₄ ist zudem geringer als die des MgO. Aus diesem Grunde ist somit auch ein Vergleich der Bildungs- und Wachstumsmechanismen dieser beiden Oxide interessant.

3.3.1 Innere Oxidation der AgMn- Legierung

Im System Ag-0,4At.%Mn wurden bei gleichen Oxidationstemperaturen größere Oxidteilchen erzeugt als im System Ag-0,4At.%Mg. Dies ist begründet in der geringen Bildungsenthalpie des Mn₃O₄ und dem daraus resultierenden größeren kritischen Keimradius im Vergleich zu MgO. Bei einer Oxidationstemperatur von 750 °C bilden sich Ausscheidungen von etwa 5 nm Radius. Berücksichtigt man die geringe Detektionswahrscheinlichkeit des Sauerstoffs in TAP- Analysen, bestätigt eine Konzentrationsanalyse, daß es sich bei der ausgeschiedenen Phase um Mn₃O₄ handelt (Abb. 3.15).

Da bei einer Oxidationstemperatur von 750 °C die Teilchen so groß wurden, daß sie nur selten vollständig im Analysevolumen lagen, wurden die Proben bei einer Temperatur von 650 °C innenoxidiert. Aufgrund des kleineren kritischen Keimradius (siehe Kap. 1.1.2) und der langsameren Kinetik wurden bei dieser Temperatur wesentlich kleinere Ausscheidungen gebildet, die damit der Analyse mit TAP wieder zugänglich waren. Die zeitliche Entwicklung der gebildeten Oxidteilchen bei konstanter Oxidationstemperatur wurde dann analog zu Ag-0,4At.%Mg untersucht. Die mit Hilfe von TAP bestimmten Werte sind in Tabelle 3.11 aufgeführt.

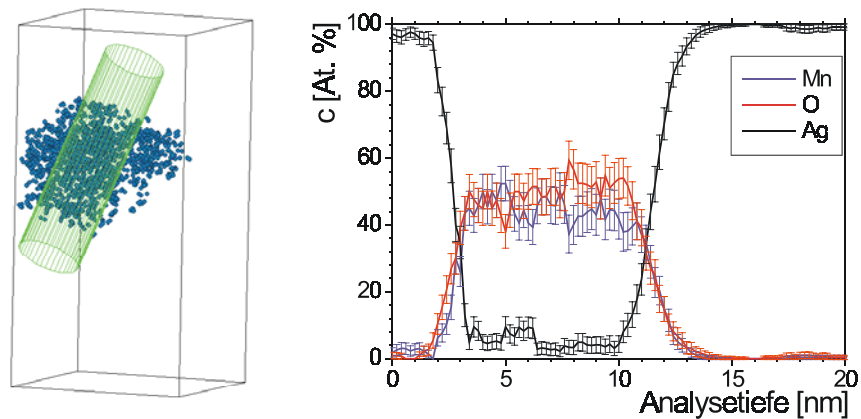


Abb. 3.15: Links: Angeschnittene Mn_3O_4 - Ausscheidung in Ag, Maße der Box: $17 \times 17 \times 24$ nm; Rechts: Konzentrationsanalyse entlang des Analysezyinders im linken Bild. Der Analysezyylinder liegt senkrecht zur vorderen und hinteren Grenzfläche.

Aus den Analysen ist es ebenfalls möglich, das Sauerstoff zu Mangan Verhältnis der für verschiedene Zeiten innenoxidierten Proben zu vergleichen. Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß nicht der gesamte Sauerstoff der Proben detektiert wird. Wie sich schon bei der Analyse der Ag/MgO- Proben zeigte, werden nur etwa 75-80 % des Probensauerstoffs detektiert, da ein gewisser Teil des Probensauerstoffs zwischen den Hochspannungspulsen zusammen mit Wasserstoff des Restgases als HO- Komplex von der FIM- Spitze desorbiert. Dennoch ist ein systematischer Vergleich des Sauerstoffgehaltes unterschiedlicher Proben zulässig, da es sich um einen statistischen Effekt handelt. Die aus den Analysen bestimmten O/Mn- Verhältnisse finden sich ebenfalls in Tabelle 3.11.

Die mittlere Größe der Mn_3O_4 - Ausscheidungen nimmt wie im System Ag/MgO mit zunehmender Oxidationszeit zu, während die Anzahldichte entsprechend abnimmt. Schon nach einer Oxidationsdauer von $t_{10} = 100$ min haben sich Teilchen von etwa 0,9 nm Radius gebildet. Bis zu einer Auslagerungsdauer von 32 Stunden wird dann allerdings weder eine signifikante Größenzunahme der Ausscheidungen noch eine Abnahme in deren Anzahldichte N_V beobachtet. Bei Oxidationszeiten länger als 32 Stunden werden dann wieder merklich größere Teilchen gebildet wobei die Anzahldichte stetig abnimmt.

Tabelle 3.11: Aus TAP- Analysen bestimmte Werte von Radius R , Anzahldichte N_V der Mn_3O_4 - Ausscheidungen, sowie die jeweiligen O/Mn- Verhältnisse innerhalb der Proben für verschiedene Oxidationsdauern t_{IO} , ($T_{IO} = 650$ °C). Es sind die statistischen Fehler angegeben.

t_{IO}	100 min	14 h	24 h	32 h	76 h	6 d	14 d	21 d
R [nm]	0,91 ±0,07	0,97 ±0,04	0,96 ±0,05	0,99 ±0,04	1,20 ±0,05	1,56 ±0,06	1,75 ±0,06	2,04 ±0,07
N_V [$10^{24} m^{-3}$]	6,91 ±0,82	7,75 ±0,92	6,36 ±1,22	6,05 ±0,78	5,40 ±0,12	3,05 ±0,46	2,68 ±0,43	1,82 ±0,30
O/Mn	1,75 ±0,04	1,74 ±0,04	1,70 ±0,04	1,64 ±0,04	1,50 ±0,05	1,44 ±0,04	1,43 ±0,04	1,37 ±0,03

Für alle Oxidationszeiten wurde, trotz der möglicherweise geringeren Detektionswahrscheinlichkeit des O, ein O/Mn- Verhältnis oberhalb der 4:3- Stöchiometrie des Mn_3O_4 bestimmt (Tabelle 3.11). Zu Beginn der Oxidation beträgt das O/Mn- Verhältnis sogar $O/Mn = 1,75 \pm 0,04$. Nach $t_{IO} = 21$ Tagen findet sich bei einer mittleren Teilchengröße von $R = 2,1$ nm immerhin noch ein O/Mn- Verhältnis von $1,37 \pm 0,03$. Eine chemische Analyse⁷ der Proben dieses Zustandes ergab ein O/Mn- Verhältnis von $1,66 \pm 0,01$. Alle Proben hatten somit eine höhere O- Konzentration als nach der Stöchiometrie des Oxids zu erwarten wäre. Die erhöhte O- Konzentration folgt aus der Anwesenheit von Exzeß- O an der M/O- Teilchengrenzfläche, welche mit zunehmendem Teilchenradius kleiner wird.

⁷ Mit Heißextraktion- Trägergas- Verfahren, G. Werner u. S. Hammoud, MPI Stuttgart.

3.4 SANS- Ergebnisse des Systems Ag/Mn₃O₄

Da die Gültigkeit des Kugel- Schale Modells in Kap. 3.2 schon für verschiedene Teilchenradien R und Kontraste $\Delta\rho_S$ gezeigt werden konnte, kann nun auch überprüft werden, ob dieses Modell im Prinzip auch auf ein weiteres System angewendet werden kann. Im System Ag/Mn₃O₄ ist im Unterschied zu Ag/MgO der Kontrast der Matrix größer als der des Oxids (siehe Kap. 2.2.1). Damit wird die Streulängendichte von Oxid zu Matrix für das System Ag/Mn₃O₄ negativ:

$$\Delta\rho_{\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{Ag}} = - 1,95 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \qquad \Delta\rho_{\text{MgO}-\text{Ag}} = + 2,51 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

Der Schalenkontrast $(\Delta\rho_S\delta R)_H$ von Wasserstoff bleibt hingegen negativ und der von Deuterium $(\Delta\rho_S\delta R)_D$ weiterhin positiv. Nach Gl. (3.4) wird somit bei negativem $\Delta\rho_{KM}$ der Nettostreuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega|_S^0$ für Wasserstoff positiv und für Deuterium negativ.

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}\Big|_{\text{Schale}}^0 = \frac{\frac{d\Sigma}{d\Omega}\Big|_{K+L} - \frac{d\Sigma}{d\Omega}\Big|_K}{\frac{d\Sigma}{d\Omega}\Big|_K} = \frac{6\Delta\rho_S\delta R}{\Delta\rho_{KM}R} \cdot \exp\left(-\frac{Q^2R^2}{15}\right). \quad (3.4)$$

Beim System Ag/MgO ist $\Delta\rho_{KM}$ positiv und daher liegt die Streukurve der H- beladenen Probe unterhalb der Streukurve der D- beladenen Probe. Für das System Ag/Mn₃O₄ ist hingegen zu erwarten, daß sich die Streukurve der H- beladenen Probe oberhalb der Streukurve der D- beladenen Kurve befindet. Nach der Variation von Teilchenradius R und Schalenkontrast $\Delta\rho_S$ kann überprüft werden, ob das Kugel- Schale Modell auch bei Variation der Streulängendichtedifferenz $\Delta\rho_{KM}$ seine Gültigkeit behält. Ein weiterer Unterschied des Systems Ag/M₃O₄ zu Ag/MgO besteht in der Morphologie der gebildeten Ausscheidungen. Für Mn₃O₄- Teilchen entspricht die aus SANS ermittelte H- Belegungsichte der H- Belegungsichte der {111}- Flächen, da die Ausscheidungen allein aus diesen Flächen bestehen (vgl. Kap. 1.2.1).

Abb. 3.16 zeigt das Streuverhalten einer H- und D- beladenen Ag/Mn₃O₄- Probe im Vergleich zu dem Streuverhalten einer unbeladenen Probe. Wie nach Gleichung (3.4) zu erwarten, liegt die Streukurve der H- beladenen Probe oberhalb der Streukurve der D- beladenen Probe. Allerdings befindet sich die Streukurve der unbeladenen Ag/Mn₃O₄- Probe ebenfalls unterhalb der D- beladenen Kurve. Da das für diese Messungen verwendete SANS- Instrument nicht die Möglichkeit bot die Proben während des Experiments zu evakuieren, weisen alle drei Streukurven, als Folge einer zusätzlichen Luftstreuung, einen sehr hohen Untergrund von $\sim 0,026 \text{ cm}^{-1}$ auf. Aufgrund der geringen Intensität der Streukurve der unbeladenen Probe, ist diese für Werte $Q > 0,08 \text{ \AA}^{-1}$ durch den hohen Untergrund bestimmt.

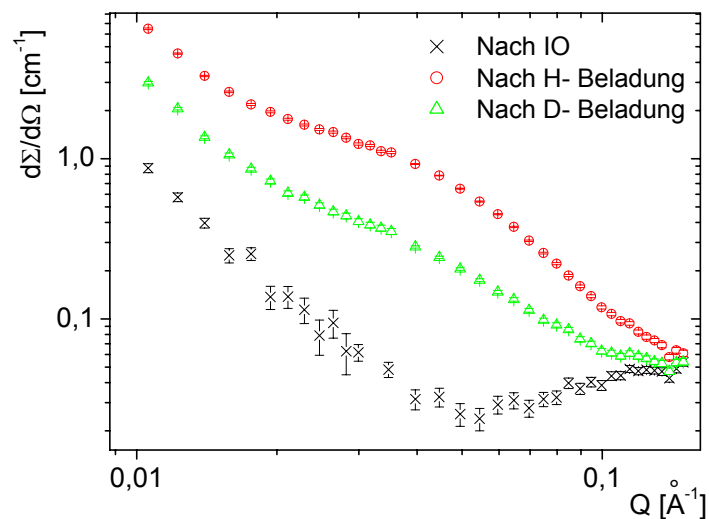


Abb. 3.16: Makroskopischer Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega$ von innenoxidierten Ag-1At.%Mn- Proben vor und nach H/D- Beladung, Teilchenradius $R = 2,9 \text{ nm}$. Der Guinier- Bereich liegt bei $Q \sim 0,4 \text{ \AA}^{-1}$.

Aufgrund der geringen, gestreuten Intensität $d\Sigma/d\Omega$ der unbeladenen Probe und der daraus resultierenden, schlechten Meßstatistik wurde die H- Belegungsdichte der Ag/Mn₃O₄- Proben aus dem unnormierten Nettostreuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega|_{\text{B-UB}}$ ermittelt (Gleichung (3.5)). Die Ableitung dieses unnormierten Nettostreuquerschnitts findet sich im Appendix in Kap. 6.1.

$$\left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{B-UB} = \left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_B - \left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{UB} \cong 8\pi \cdot v \cdot (\Delta\rho_S \delta R) \cdot \Delta\rho_{Mn_3O_4-Ag} \cdot \exp\left(-\frac{4Q^2R^2}{15}\right) \quad (3.5)$$

$d\Sigma/d\Omega|_B$ und $d\Sigma/d\Omega|_{UB}$ sind dabei die makroskopischen Streuquerschnitte einer H- (oder D-) beladenen Probe und der unbeladenen Probe. Der Teilchenradius $R = 2,9$ nm wurde aus Kleinwinkelröntgenstreuungen (SAXS)- Messungen ermittelt [KLUTHE03C]. Der in (3.5) benötigte Volumenbruchteil v des Oxids konnte mit Hilfe einer Mikrosondenanalyse bestimmt werden (siehe Kap. 2.3.3). Der Vorteil von einer Auswertung über Gl. (3.5) liegt darin, daß den Guinier- Bereich beeinflussende andere Streuungen mit abgezogen werden. Durch eine Differenzbildung der H- und D- beladenen Streukurve erhält man aus Gleichung (3.5):

$$\left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{H-D} = \left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_H - \left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_D \cong 8\pi \cdot v \cdot R^2 \cdot \Theta_H (b_H - b_D) \cdot \Delta\rho_{Mn_3O_4-Ag} \cdot \exp\left(-\frac{4Q^2R^2}{15}\right). \quad (3.6)$$

$d\Sigma/d\Omega|_{H-D}$ ist in Gl. (3.6) der Nettostreuquerschnitt der segregierten Schale und $d\Sigma/d\Omega|_H$, $d\Sigma/d\Omega|_D$ sind die makroskopischen Streuquerschnitte der H- und D- beladenen Probe. Abb. 3.17a zeigt eine Auftragung von $\ln d\Sigma/d\Omega|_{H-D}$ gegen $(QR)^2$. Die H- Belegungsdichte Ag/Mn₃O₄- Teilchengrenzfläche konnte mit diesen Werten dann aus deren Achsenabschnitt ermittelt werden:

$$\Theta_H = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}.$$

Dieser Wert Θ_H ist etwa doppelt so groß wie der für das System Ag/MgO. Der Schalenkontrast für Wasserstoff und Deuterium kann nach Formel (3.5) aus einer Auftragung von $d\Sigma/d\Omega|_{B-UB}$ gegen $(QR)^2$ aus dem Achsenabschnitt einer Anpassungsgerade im Guinier- Bereich bestimmt werden (Abb. 3.17b). Die Schalenkontraste betragen: $(\Delta\rho_S \delta R)_H = 2446 \text{ cm}^{-1}$ und $(\Delta\rho_S \delta R)_D = 673 \text{ cm}^{-1}$. Mit Kenntnis der Schalenkontraste sowie Θ_H , läßt sich nun auch die Änderung der Ag- Matrixdichte nach (2.19) bestimmen. Es berechnet sich eine Ag- Dichteänderung von

$$\Delta\Theta_{Ag} = (2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}.$$

Die Ag- Dichteänderung $\Delta\Theta_{\text{Ag}}$ ist somit etwa doppelt so groß wie die H- Belegungs-
dichte Θ_{H} . Der Wert für $\Delta\Theta_{\text{Ag}}$ hat allerdings einen recht großen Fehler, da die Streu-
kurve der unbeladenen Probe mit großen statistischen Fehlern behaftet ist.

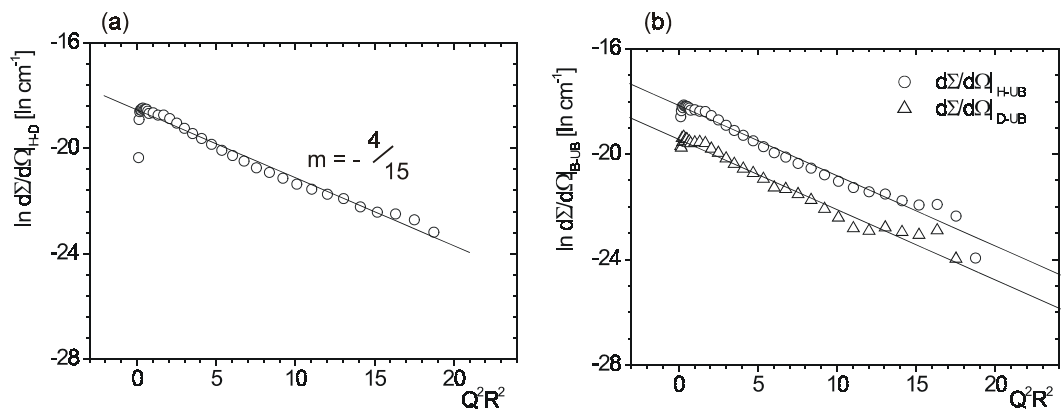


Abb. 3.17: Guinier- Auftragungen der Nettostreuquerschnitte einer innenoxidierten Ag-1At.%Mn- Probe; $R = 2,9$ nm. (a) $d\Sigma/d\Omega|_{H-D}$ gegen $Q^2 R^2$ nach Gl. (3.6); (b) $d\Sigma/d\Omega|_{B-UB}$ nach Gl. (3.5).

4 Diskussion

4.1 Bildungskinetik und Reifung der Oxidteilchen

4.1.1 Frühstadien

In Kap. 3.1.1 konnte gezeigt werden, daß die O- Konzentration schon nach einer Oxidationszeit von $t_{10} = 10$ min der Mg- Konzentration entspricht. Die Oxidationsfront (siehe Kap. 1.1.1) hat die Probe nach dieser Zeit also schon vollständig durchwandert. Alle TAP- Massenspektren weisen zudem, als Folge einer nicht homogenen Feldverdampfung des MgO, nicht nur Mg^+ - und O^+ - Ionen, sondern auch MgO^+ - Molekülionen auf. Die Detektion eines MgO^+ - Ions ist nur dann möglich, wenn zwei in der Probe direkt benachbarte Mg- und O- Atome gleichzeitig feldverdampfen (siehe Abb. 4.1).

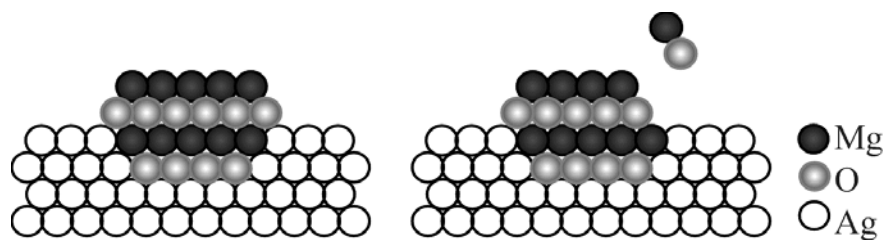


Abb. 4.1: Schematische Skizze zum Feldverdampfen eines MgO- Moleküls.

Da die als MgO^+ detektierten Mg- Atome für alle Oxidationszeiten einen Anteil von 10-15 % aller Mg- Atomen einnehmen, bedeutet dies, daß schon nach $t_{10} = 10$ min alle Mg- Atome durch O- Atome gebunden sind. Einem χ^2 - Test zufolge, liegen sowohl O, als auch Mg in inhomogener Verteilung innerhalb der Probe vor (siehe Tabelle 3.2). Nach einer Oxidationszeit von 10 min haben sich schon Oxidteilchen von $R \approx 0,6$ nm gebildet. Nach Wagner hat die Oxidationsfront die Probe allerdings schon nach $t \approx 30$ Sekunden durchlaufen (siehe Kap. 1.1.1). Für den Zustand des Systems unmittelbar nach Durchschreiten der Oxidationsfront sind zwei unterschiedliche Entwicklungen denkbar:

(i) Bei Vernachlässigung der Diffusion der Mg- Atome werden diese alle durch O gebunden, bevor sich freie Mg- Atome an ein gebildetes MgO- Molekül anlagern können. In diesem idealisierten Fall liegt damit nach dem Durchschreiten der Oxidationsfront eine homogene Verteilung von MgO- Molekülen innerhalb des übersättigten Ag- Mischkristalls vor [RIKEL99]. Das System entmischt sich dann über eine Diffusion dieser MgO- Moleküle (siehe Kap. 4.1.2) in kugelförmige Ausscheidungen, analog zur Phasenseparation metallischer Systeme.

(ii) Für den Fall einer nicht zu vernachlässigenden Diffusion der Mg- Atome ist keine homogene Verteilung an MgO- Molekülen nach Durchlaufen der Oxidationsfront zu erwarten. Angesichts der hohen Sauerstoffaffinität des Mg können sich freie Mg- Atome an ein gebildetes MgO- Molekül anlagern. In diesem Fall sind auch regellose, unsymmetrische MgO- Cluster aus mehreren Atomen denkbar [CHARRIN00], da anzunehmen ist, daß die Enthalpie der chemischen Bindung groß gegen die aufzubringende Grenzflächenenergie ist. Im Verlauf einer weiteren Glühung werden aus diesen unsymmetrischen Clustern dann kohärente Ausscheidungen. In diesem Fall sollten die in den Frühstadien gebildeten Ausscheidungen weniger kompakt sein, als zu späteren Stadien.

Allein aus den TAP- Untersuchungen läßt sich nicht ableiten, ob die Ausscheidungen früherer Stadien kompakter sind, als die späterer Stadien, da die Rekonstruktion der Ausscheidungen durch ein Abbildungsartefakt verfälscht wird. Die SANS- Ergebnisse zeigen allerdings, daß die Proben der frühen Stadien ($t_{\text{IO}} \leq 1\text{d}$) einen höheren ausgeschiedenen Volumenbruchteil von $v \approx 0,8$ Vol.% aufweisen, als länger oxidierte Proben mit $v \approx 0,7$ Vol.%. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem Reaktionsablauf (ii), da bei gleicher MgO- Konzentration regellose Ausscheidungen einen größeren Volumenbruchteil einnehmen, als kugelförmige Ausscheidungen. Es ist ebenfalls denkbar, daß dieser größere Volumenbruchteil aus höherer O- Konzentration innerhalb der Keimbildungsphase resultiert.

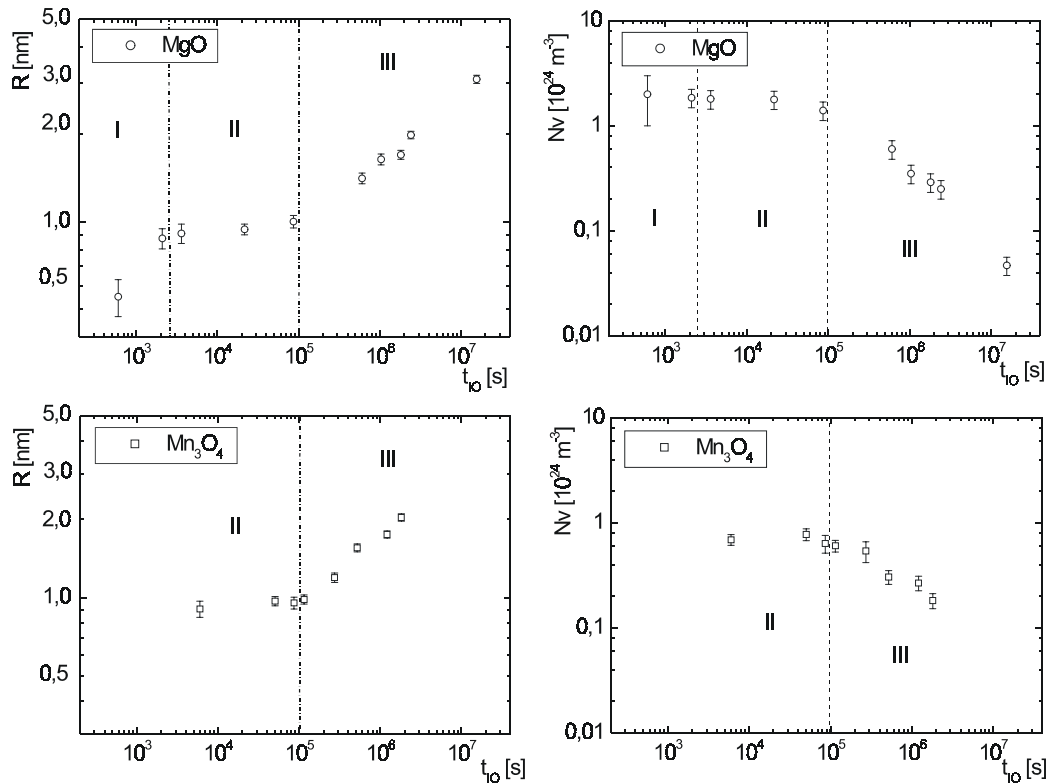


Abb. 4.2: *Doppeltlogarithmische Auftrugungen der Teilchenradien und Anzahl-dichten gegen die Oxidationsdauer für MgO und Mn₃O₄ in Ag. Bereich I: Keimbildung, Bereich II: Übergangsbereich, Bereich III: Vergrößerung.*

Für beide untersuchten Systeme weist der Verlauf der Teilchengröße mit zunehmender Oxidationsdauer ein Plateau auf (siehe Abb. 4.2, Bereich II). Die Teilchen werden nicht stetig größer, sondern besitzen bis zu einer Auslagerungsdauer von etwa 24 Stunden den gleichen mittleren Radius von $R \approx 0,9$ nm. Die Anzahl-dichte der Ausscheidungen ist innerhalb dieser Zeitspanne ebenfalls konstant. Im Rahmen der klassischen Keimbildungstheorie ist ein solches Plateau der Entwicklung von Teilchenradius und Anzahl-dichte nicht vorgesehen. Tatsächlich wird ein solches Verhalten allerdings auch bei der Phasenseparation metallischer Systeme beobachtet [WAGNER91]. Kampmann und Wagner interpretieren dieses Plateau als Übergangsbereich von Keimbildung zu Umlösung [WAGNER91]. Für innenoxidierte Ag-0,4At.%Mg- Legierung deuten die SANS-Ergebnisse dieser Arbeit auf eine Änderung der Teilchenmorphologie innerhalb dieses Bereichs II hin. Wie bereits erwähnt, nehmen die Oxidationsausscheidungen der Frühstadien einen größeren Volumenbruchteil ein, als die Ausscheidungen späterer Stadien. Diese

Beobachtung steht im Einklang mit Charrin et. al., wonach sich in den Frühstadien der Inneren Oxidation regellose, nicht notwendigerweise stöchiometrische MgO- Cluster bilden [CHARRIN00]. Für den Fall, daß diese Cluster einen Sauerstoffüberschuß aufweisen, stellen diese damit auch einen höheren Volumenbruchteil dar, als die kohärenten und stöchiometrischen Ausscheidungen späterer Stadien. Ein weiteres Indiz für eine Veränderung der Teilchenmorphologie innerhalb des Bereichs II liefern die H-Beladungsexperimente. Es konnte gezeigt werden, daß die Grenzflächen der Oxidteilchen, die zu Beginn des Plateaus mit H beladen wurden eine kleinere H-Belegungsdichte ($\Theta_H = 2,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) aufwiesen, als die länger oxidierten am Ende des Plateaus ($\Theta_H = 5,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$). Die unterschiedlichen Belegungsdichten sind ein eindeutiges Maß für die unterschiedlichen Grenzflächenbeschaffenheiten der entsprechenden Oxidteilchen, was in Kap. 4.2.4 gezeigt wird. Es ist daher denkbar, daß sich mit dem Durchschreiten der Oxidationsfront regellose MgO- Ausscheidungen bilden, welche dann im Verlauf einer weiteren Glühung zu kohärenten Ausscheidungen kompaktieren. Diese Interpretation ist physikalisch sinnvoll, da bereits Combe und Charrin zeigten, daß MgO- Oxidkeime regelloser Form eine sehr starke Verzerrung der Matrix bewirken. Um diese Verzerrungsenergie zu minimieren ist es daher notwendig, die Oberfläche durch Umlagerungsprozesse der MgO- Moleküle möglichst glatt zu gestalten. Die verbleibenden Verzerrungsfelder werden dann durch den Einbau von Versetzungen in der Matrix abgebaut [CHARRIN93, CHARRIN98]. Eine weitere treibende Kraft besteht in der Minimierung der totalen M/O- Grenzfläche durch die Kompaktierung der Oxidteilchen.

4.1.2 Spätstadien

Im Anschluß an Bereich II zeigen sowohl MgO- als auch Mn_3O_4 - Ausscheidungen mit zunehmender Oxidationsdauer ein deutliches Reifungsverhalten. Die Tatsache, daß bei oxidischen Ausscheidungen mit derart hohen Bildungsenthalpien (vgl. Kap. 1.1.2) eine Umlösung stattfindet, ist nicht selbstverständlich. Diverse Autoren gingen daher bisher von einem sehr geringen [CHARRIN98], bis zu vernachlässigenden Reifungsverhalten [GEGNER95, ORTH96] von MgO- Ausscheidungen in einer metallischen Matrix aus.

Die treibende Kraft für die Umlösung der Oxidausscheidungen ist die Minimierung der gesamten Grenzflächenenergie. Nach der bisherigen Meinung ist die Voraussetzung für eine solche Umlösung, daß die Ausscheidungen durch die Absorption (bzw. Emission) einzelner Atome wachsen (bzw. schrumpfen) [WAGNER61]. Aufgrund der hohen Sauerstoffdiffusion sollte nach dieser Vorstellung die Diffusion von Mg (bzw. Mn)- Atomen der bestimmende Faktor für eine Reifung der Oxidteilchen sein. Es sollten daher zwischen den Oxidteilchen einzelne Mg- Atome zu finden sein. Die TAP- Ergebnisse zeigen jedoch, daß auch der Anteil des Mg, der nicht in Form größerer Oxidteilchen agglomeriert ist, durch O- Atome gebunden ist. Es befinden sich also keine freien Mg-Atome in der Probe, was angesichts der großen Affinität zwischen Mg und O auch zu erwarten ist. Offensichtlich kann eine Reifung der MgO- Teilchen nicht wie die klassische Ostwaldreifung, mittels atomarer Umlösungsprozesse vonstatten gehen. Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb vorgeschlagen, daß sich die Reifung der MgO- Ausscheidungen durch eine Diffusion von $\text{MgO}_{x \geq 1}$ - Einheiten vollzieht (vgl. Abb. 4.3b).

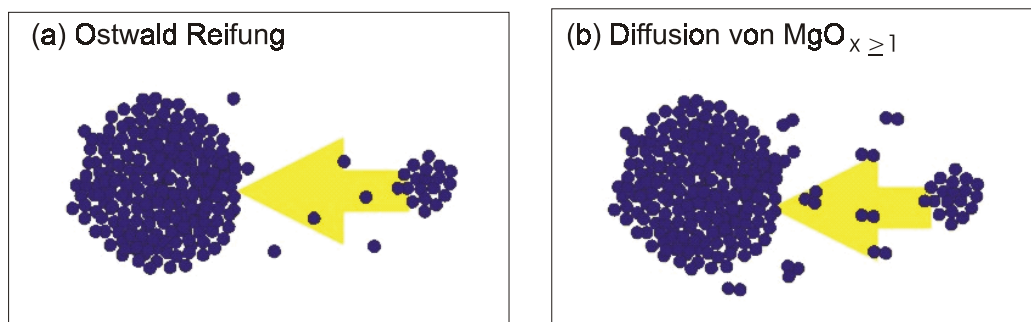


Abb. 4.3: Skizzen zur (a) Ostwaldreifung und (b) der im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagenen Reifung der Oxidteilchen über eine Diffusion von $\text{MgO}_{x \geq 1}$.

Das Atomvolumen von Silber beträgt $\Omega_{\text{Ag}} = 17,06 \text{ \AA}^3$, das Volumen eines MgO-Moleküls $\Omega_{\text{MgO}} = 18,69 \text{ \AA}^3$. Zwar dehnt aufgrund seines größeren Volumens das MgO-Molekül das Matrixgitter leicht auf, jedoch ist die Volumendifferenz zwischen MgO und Ag mit weniger als 10 % immer noch klein genug, um MgO eine nicht zu vernachlässigende Beweglichkeit in Ag zu verleihen. Der für die Umlösung notwendige Materiestrom kann also durch die Diffusion von $\text{MgO}_{x \geq 1}$ - Komplexen erbracht werden. Die Diffusionsbewegung einer solchen $\text{MgO}_{x \geq 1}$ - Spezies ist nach Charrin et. al. durch ein gegenseitiges „Hangeln“ von Mg- und O- Atomen durch das Matrixgitter sogar möglich, ohne daß die Mg-O- Bindung zerstört wird [CHARRIN92]. Dabei diffundieren

die $\text{MgO}_{x \geq 1}$ - Moleküle interstitiell - korreliert durch das Volumen, wobei ein Atom substitutionell diffundiert und das zweite Atom mit diesem im Zwischengitter mitwandert [MURCH91]

Im Falle der Mn_3O_4 - Ausscheidungen ergibt sich durch die geringere Bildungsenthalpie dieses Oxids ein größerer kritischer Keimradius als für MgO . Die Reifung dieser Teilchen könnte daher durchaus wie eine klassische Ostwaldreifung ablaufen, da eine Dissoziation des Oxids in freie Mn- und O- Atome möglich ist. In den Massenspektren der innerlich oxidierten Ag-0,4At.%Mn- Proben traten allerdings MnO^+ , MnO_2^+ , MnO_3^+ und sogar MnO_4^+ - Ionen auf. Diese $\text{MnO}_{x \geq 1}$ - Molekülonen entsprechen nicht der chemisch zu erwartenden Stöchiometrie und wurden bevorzugt im Bereich zwischen den Mn_3O_4 - Ausscheidungen detektiert. Der kritische Keimradius von MnO in Ag liegt bei 650 °C mit 1,65 Å unterhalb des Molekülradius des MnO von 1,75 Å. Es ist also auch in diesem System möglich, daß die Mn_3O_4 - Teilchen nicht in einzelne Atome dissoziieren, sondern auch in $\text{MnO}_{x \geq 1}$ - Einheiten. Dies legt den Schluß nahe, daß auch in diesem System eine Vergrößerung über die Diffusion von $\text{MnO}_{x \geq 1}$ - Spezies analog zum System Ag/MgO stattfindet.

Ratenkonstante und Zeitexponent der Umlösung

Nach der LSW- Theorie [LIFSHITZ61, WAGNER61] gilt für den Fall eines diffusionsbestimmten Wachstums ein sogenanntes $t^{1/3}$ - Gesetz für die Zunahme des mittleren Teilchenradius mit der Zeit:

$$R^3(t) - R_0^3 = \alpha_{\text{LSW}} \cdot t, \text{ wobei } \alpha_{\text{LSW}} = \frac{8 \cdot \sigma \cdot D \cdot c_e^v \cdot V_m^2}{9 \cdot R \cdot T \cdot \beta^2} \quad (4.1)$$

R_0 ist der Radius zu Beginn der Reifung, β der Stöchiometriekoeffizient des Oxids, σ die Grenzflächenenergie, D der Diffusionskoeffizient der diffundierenden Spezies und c_e^v deren Restlöslichkeit in der Matrix im thermodynamischen Gleichgewicht (in mol/cm^3). V_m ist das Molvolumen der ausgeschiedenen Phase. Die LSW- Theorie geht von einer Umlösung durch atomare Diffusion aus. Für Ag/MgO ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, weil die Reifung über eine Diffusion von $\text{MgO}_{x \geq 1}$ - Einheiten abläuft. Aller-

dings ist der Umlösungsvorgang auch für dieses System diffusionsgesteuert, womit ein $t^{1/3}$ -Gesetz nach (4.1) für die Entwicklung des Teilchenradius mit zunehmender Oxidationsdauer zu erwarten wäre. Aus einer Auftragung $\text{Log}(R^3 - R_0^3)^{1/3} = n \cdot \text{Log} t + \text{Log} \alpha_{\text{LSW}}^{1/3}$ ist es möglich (siehe Abb. 4.4), für beide Systeme die Ratenkonstante α_{LSW} sowie den Zeitexponenten der Umlösung zu bestimmen. Aus dieser kann dann nach (4.1) das Produkt $\sigma \cdot D \cdot c_e^v$ berechnet werden (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Berechnete Ratenkonstanten α_{LSW} und Produkte $\sigma \cdot D \cdot c_e^v$ der Umlösung für MgO und Mn₃O in Ag.

Oxid	n	α_{LSW} [cm ³ /s]	$\sigma \cdot D \cdot c_e^v$ [Jmol·cm ⁻³ s ⁻¹]
MgO	0,27 ± 0,01	(4,8 ± 0,2)·10 ⁻²⁶	3,63·10 ⁻²⁴
Mn ₃ O ₄	0,33 ± 0,02	(4,0 ± 0,4)·10 ⁻²⁶	2,70·10 ⁻²⁵

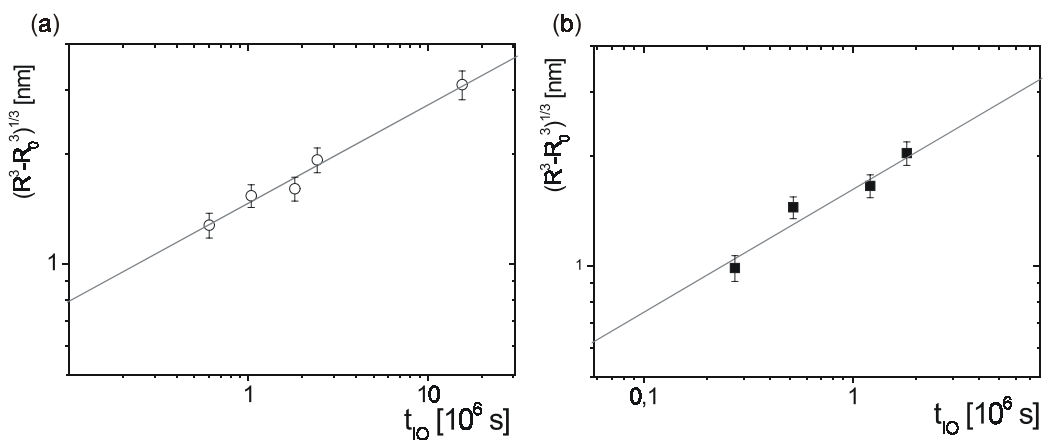


Abb. 4.4: Auftragungen $\text{Log}(R^3 - R_0^3)^{1/3}$ gegen die Oxidationsdauer t_{10} für Oxidteilchen im Bereich der Umlösung; (a) Ag/MgO und (b) Ag/Mn₃O₄.

Aus der Ratenkonstante kann mit Kenntnis der Restlöslichkeiten, sowie der Grenzflächenenergie der Diffusionskoeffizient der diffundierenden Spezies berechnet werden. Für das System MgO betrug $c_e^v = 2,8 \cdot 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³. Als Wert für die Grenzflächenenergie wurde $\sigma_{\text{Ag/MgO}} = 2 \cdot 10^{-4}$ J/cm² aus [MEIJERING71] verwendet. Damit ergibt sich bei einer Temperatur von $T = 750$ °C ein Diffusionskoeffizient der MgO_{x≥1}-Moleküle in Ag von

$$D_{\text{MgO}_{x \geq 1}}(750^\circ\text{C}) \approx 7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{s}.$$

Dieser Diffusionskoeffizient ist etwa 6 Größenordnungen kleiner als der des Mg in Ag-Matrix. Durch die sehr viel höhere Matrixkonzentration der $\text{MgO}_{x \geq 1}$ - Moleküle im Vergleich zu freien Mg- Atomen, ist diese Beweglichkeit allerdings groß genug um die beobachtete Reifung der MgO- Ausscheidungen zu erklären.

Das System Ag/MgO weist außerdem eine Abweichung vom dem zu erwartenden Reifungsexponenten von $1/3$ auf (Tabelle 4.1). Nach Gl. (4.1) kann eine solche Abweichung dadurch erklärt werden, daß die Konstante α_{LSW} eine Zeitabhängigkeit aufweist, also $\alpha_{\text{LSW}} = \alpha_{\text{LSW}}(t)$. Dies bedeutet, daß entweder die Grenzflächenenergie σ , der Diffusionskoeffizient D oder c_e^v mit zunehmender Oxidationsdauer abnehmen. Pedder et. Al. fanden bei der Untersuchung des Umlösungsverhaltens von CdO- Ausscheidungen in Ag einen Reifungsexponent der ebenfalls kleiner $1/3$ war [PEDDER78]. Die Gemeinsamkeit der Systeme Ag/CdO und Ag/MgO besteht darin, daß sowohl CdO- als auch MgO- Ausscheidungen, in Ag die Form abgestumpfter Oktaeder aus $\{100\}$ - und $\{111\}$ - Facetten aufweisen. Die SANS- Ergebnisse dieser Arbeit zeigen nun, daß der Anteil der $\{111\}$ - Grenzflächen mit zunehmender Teilchengröße auf Kosten der $\{100\}$ - Grenzflächen ansteigt (siehe Kap. 4.2.4). Da die $\{111\}$ - Grenzflächen eine geringere Grenzflächenenergie besitzen, als die $\{100\}$ - Grenzflächen, bedeutet dieses Ergebnis, daß die mittlere Grenzflächenenergie $\sigma_{\text{Ag/MgO}}$ mit zunehmender Teilchengröße abnimmt. Mit steigender Glühdauer wird daher die treibende Kraft für die Vergrößerung geringer. Die geringe Reifungsneigung des MgO ist somit auch durch eine Abnahme der Grenzflächenenergie mit zunehmender Glühdauer zu verstehen.

Des weiteren zeigte sich, daß Proben ohne Exzeß- O nach gleicher Glühdauer einen größeren, mittleren Teilchenradius aufweisen als Proben mit Exzeß- O (Tabelle 3.3). Dieser Effekt kann auf Basis des strukturellen Modells von Huang, Mader und Kirchheim verstanden werden, wonach der Exzeß Sauerstoff nur an der $\{111\}$ - Grenzfläche, aber nicht an der $\{100\}$ - Grenzfläche segregieren kann [HUANG91]. Durch eine Entfernung des Exzeß- Sauerstoffs aus der Probe wird somit die Grenzflächenenergie der

{111}- Facetten erhöht. Dies zeigt sich beispielsweise daran, daß selbst Mn_3O_4 -Ausscheidungen nach einer Hochtemperaturglühung im UHV, nicht mehr nur {111}- sondern auch {100}- Facetten aufweisen [KOO100]. Der Vorfaktor α_{LSW} der Proben ohne Exzeß- O ist damit höher als der der Proben mit Exzeß- O. Dies erklärt den höheren Teilchenradius der Proben ohne Exzeß- O nach gleicher Oxidationsdauer. Für eine genaue Überprüfung dieser Vermutung wäre allerdings eine Untersuchung des Reifungsverhaltens der Proben ohne Exzeß- O für mehrere Glühdauern notwendig.

4.2 Beschaffenheit der Metall/Oxid (M/O)- Grenzfläche

Im Verlauf der Experimente zeigte sich, daß es mittels TAP nicht möglich ist, die Grenzfläche der Oxidausscheidungen gezielt zu untersuchen, da diese während der Feldverdampfung einem lokalen Vergrößerungseffekt unterliegen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher SANS – Untersuchungen an innenoxidierten Ag-1At.%Mg- und Ag-1At.%Mn- Proben durchgeführt. Im Wesentlichen wurde dabei das Segregationsverhalten von H, als Sonde zur Charakterisierung der M/O- Grenzfläche, studiert.

4.2.1 Verifizierung des Kugel- Schale- Modells

Da die Wasserstoff- Löslichkeit von reinem Silber vernachlässigbar klein ist ($c_{\text{H}}(\text{Ag}) \sim 10^{-14} \text{ H/Ag}$ bei 296 K [FROMM76]), läßt sich eine merkliche H- Löslichkeit des Systems Ag/MgO nur mit einer Segregation von Wasserstoff an den Ag/MgO- Grenzflächen erklären. Um dies zu überprüfen, kann mit Hilfe der aus dem Kugel- Schale Modell bestimmten H- Belegungsdichte Θ_{H} die aus der Anzahl aller Wasserstoffhaftstellen der M/O- Grenzfläche resultierende H- Konzentration $c_{\text{H}}^{\text{Grenzfl.}}$ abgeschätzt werden. Diese bestimmt sich nach

$$c_{\text{H}}^{\text{Grenzfl.}} = \frac{\Theta_{\text{H}} \cdot S_{\text{MgO}}}{N_{\text{Ag}}} \quad (4.2),$$

mit $N_{\text{Ag}} = 5,86 \cdot 10^{28} \text{ Ag/m}^3$, Θ_{H} (aus Tabelle 3.7 in Kap. 3.2.2) und S_{MgO} als totale M/O-Grenzfläche der Proben (siehe Tabelle 3.5). Geht man davon aus, daß sich der gesamte Wasserstoff der Probe an den M/O- Grenzflächen befindet und die Matrix- Löslichkeit vernachlässigbar ist, muß der aus (4.2) berechnete Wert gleich der H- Gesamtkonzentration der Probe sein. Letztere wurde aus der inkohärenten Streuung H-beladener Proben bei großen Q- Werten nach Gl. (2.11) bestimmt und in Tabelle 3.6 vorgestellt. In Abb. 4.5 sind die Werte sowohl für die nach (4.2) berechneten als auch für die aus Tabelle 3.6 bestimmten H- Konzentrationen gegen den mittleren Teilchenradius aufgetragen. Die Werte unterscheiden sich innerhalb der Fehler kaum. Somit befindet sich der gesamte Wasserstoff der Proben an deren inneren Ag/MgO- Grenzflächen. Das Kugel- Schale Modell liefert damit eine sehr gute Beschreibung der Streukurven H- (und D-) beladener Ag/MgO- Proben. Nach bestem Wissen des Autors stellen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen die ersten SANS-Messungen dar, die direkte und quantitative Informationen über die Segregation von H und D an inneren Grenzflächen liefern.

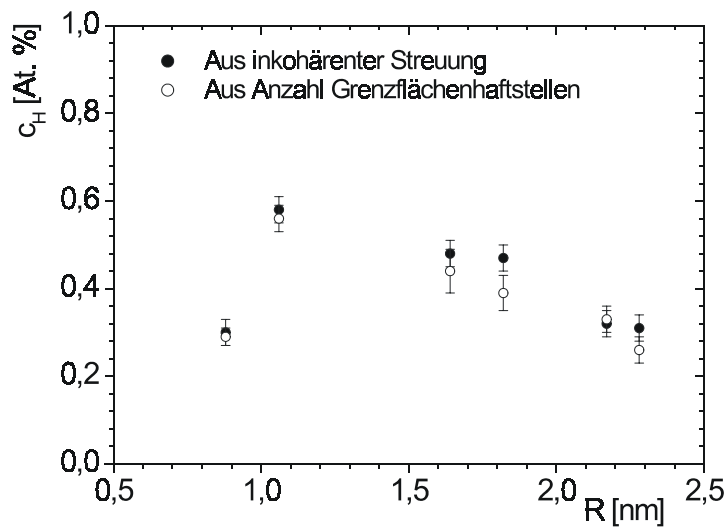


Abb. 4.5: Vergleich der aus der inkohärenten Streuung bestimmten H- Konzentration mit der Anzahl der H- Haftstellen an der Ag/MgO- Teilchengrenzfläche.

4.2.2 Segregation und Bindung von O und H an der Grenzfläche

Wie schon in Kap. 3.2.2 beschrieben, ist das Streuverhalten einer H- beladenen Probe nach einer Glühung H- beladener Proben im Hochvakuum ($\sim 10^{-2}$ Pa) unverändert. Dies weist darauf hin, daß H irreversibel in der Probe, bzw. als Ergebnis aus Kap. 4.2.1 an den Teilchengrenzflächen gebunden sein muß.

Der Vergleich der experimentell ermittelten H- Belegungsdichten mit den nach dem strukturellen Modell von Huang, Mader und Kirchheim berechneten H- Belegungsdichten (siehe Kap. 1.2.1) zeigt insbesondere für das System Ag/MgO eine sehr gute Übereinstimmung (vgl. Tabelle 4.2). Für das System Ag/Mn₃O₄ liegt die experimentell gefundene H- Belegungsdichte Θ_H^{Exp} etwas höher, als der aus der theoretischen Belegungsdichte des Exzeß- O abgeschätzte Wert $\Theta_H^{\text{Theor.}}$. Im Unterschied zur kohärenten Ag/MgO- Grenzfläche [MADER89] bilden Mn₃O₄- Ausscheidungen jedoch semikohärente Grenzflächen zum Ag aus [KOOI00]. Die Anpassungsversetzungen der semikohärenten Ag/Mn₃O₄- Grenzfläche stellen daher zusätzliche Haftstellen für den Wasserstoff dar, was die Diskrepanz zwischen $\Theta_H^{\text{Exp.}}$ und $\Theta_H^{\text{Theor.}}$ für das System Ag/Mn₃O₄ erklärt.

Tabelle 4.2: Mit SANS bestimmte H- Belegungsdichten im Vergleich zu theoretisch berechneten Werten. Der Wert $\Theta_H^{\text{Theor.}}(\text{Ag/MgO}) = 2 \Theta_{\text{Ex.O}}^{\text{Theor.}}(\text{Ag/MgO})$ basiert auf Annahme eines Flächenverhältnisses von $A^{\{111\}}/A^{\{100\}} = 1$ der MgO- Teilchen. $\Theta_H^{\text{Exp.}}(\text{Ag/MgO})$ ist der Mittelwert für $1,6 \text{ nm} \leq R \leq 2,4 \text{ nm}$.

System	$\Theta_H^{\text{Exp.}} [10^{14} \text{ cm}^{-2}]$	$\Theta_H^{\text{Theor.}} [10^{14} \text{ cm}^{-2}]$	$\Theta_{\text{Ex.O}}^{\text{Theor.}} [10^{14} \text{ cm}^{-2}]$
Ag/MgO	$7,1 \pm 0,4$	6,5	3,25
Ag/Mn ₃ O ₄	$15,0 \pm 2,0$	10,8	5,4

Die geringere H- Belegungsdichte des MgO im Vergleich zum Mn₃O₄ läßt sich dadurch erklären, daß MgO- Ausscheidungen nicht nur {111}- Grenzflächen sondern auch {100}- Grenzflächen aufweisen, an denen kein Exzeß- O und folglich auch kein

Wasserstoff segregiert (siehe Kap. 1.2.1). Es segregiert in beiden Systemen etwa doppelt so viel Wasserstoff wie Exzeß- O an der M/O- Teilchengrenzfläche, also:

$$\Theta_{\text{H}}^{\text{Exp.}} \approx 2 \cdot \Theta_{\text{Ex.O}}^{\text{Theor.}}$$

Für beide untersuchten Systeme beträgt die H- Belegung der {111}- Teilchengrenzflächen damit eine Monolage Wasserstoff. Die Belegungsdichte des Exzeß-O an der {111}- orientierten M/O- Grenzfläche entspricht damit in Übereinstimmung mit dem strukturellen Modell von Huang, Mader und Kirchheim (siehe Kap. 1.2.1) einer halben Monolage.

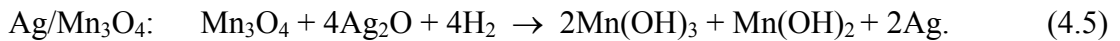
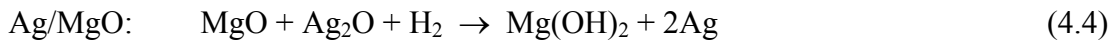
Ag/MgO- Proben die vor der H- Beladung einer UHV- Glühung unterzogen wurden, nahmen zudem sehr viel weniger Wasserstoff auf, als Vergleichsproben die keiner vorherigen Glühung im UHV unterzogen wurden. Mit Hilfe der H/D- Kontrastvariation konnte eine Abnahme der H- Belegungsdichte um $\Delta\Theta_{\text{H}} = 4,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ bestimmt werden (siehe Kap. 3.2.2). Die aus der Abnahme des Teilchenradius bestimmte Menge an desorbierten Exzeß- O betrug $\Delta\Theta_{\text{Ex.O}} = 2,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (siehe Kap. 3.2.3). Die Menge der vernichteten H- Haftstellen entsprach also der doppelten Menge des infolge der UHV- Glühung desorbierten Exzeß-O:

$$\Delta\Theta_{\text{H}} \approx 2 \cdot \Delta\Theta_{\text{Ex.O}}$$

Dieses Ergebnis zeigt den direkten Zusammenhang von Exzeß- O und segregierten Wasserstoff. Sowohl der Vergleich mit der theoretisch berechneten O- Belegungsdichte, als auch die direkte Korrelation von desorbierten Exzeß- O und vernichteten H- Haftstellen infolge der UHV- Glühung, weisen auf eine Bindung des segregierten Wasserstoffs durch den Exzeß- O hin. Dabei werden offensichtlich zwei segregierte H- Atome durch ein Exzeß- O an der M/O- Grenzfläche gebunden. Eine Reaktion an der Grenzfläche könnte somit nach folgender Gleichung ablaufen:



Aus den SANS- Messungen allein läßt sich nicht schließen, ob tatsächlich eine Wasserbildung an der M/O- Grenzfläche erfolgt ist. Eine Reaktion unter Bildung von Magnesiumhydroxid (bzw. Manganhydroxid) an der Grenzfläche wäre ebenfalls denkbar



Der zuvor als Ag_2O gebundene Exzeß- O tauscht somit bei Beladung das Silber durch den Wasserstoff als stärkeren Bindungspartner aus, wobei zwei Wasserstoff- Atome pro ein Exzeß- O an der $\{111\}$ -orientierten M/O- Grenzfläche gebunden werden.

Die Menge des infolge der UHV- Glühung desorbierten Exzeß-O $\Delta\Theta_{\text{Ex.O}}$ ist zudem kleiner als die theoretische Belegungsdichte des Exzeß- O ($\Delta\Theta_{\text{Ex.O}} < \Theta_{\text{Ex.O}}$). Durch die UHV- Glühung wurde der Exzeß- O also nicht vollständig aus der Probe entfernt. Dies erklärt, weshalb selbst UHV- geglühte Proben eine geringe, aber dennoch meßbare Anzahl irreversibler Haftzentren für den Wasserstoff aufweisen. Nach Gegner ist die Bindungsenergie der Exzeß-O- Atome in der Mitte der $\{111\}$ - Facetten höher, als an deren Kanten [GEGNER95]. Es ist daher anzunehmen, daß bei der durchgeführten UHV- Glühung diejenigen Exzeß- O Atome die sich in der Mitte der $\{111\}$ - Facetten befanden nicht desorbiert sind.

4.2.3 Änderung der Matrixdichte infolge der Segregation

Aufgrund des höheren Betrages der kohärenten Streulänge von D im Vergleich zu H ist bei Beladung der Grenzfläche die größere Intensitätsänderung für Deuterium zu erwarten und nicht für Wasserstoff. Die Experimente aus Kap. 3.2.2 zeigten jedoch für Ag/MgO eine Änderung in $d\Sigma/d\Omega$ von $\sim 70\%$ bei H- Beladung und nur von $\sim 15\%$ bei D- Beladung. Dies kann durch eine Änderung der Ag- Matrixdichte infolge der H(D)- Segregation an der Grenzfläche interpretiert werden (siehe Kap. 2.2.4). Die Ag- Verdrängung infolge der H- Segregation konnte mit Hilfe des Kugel- Schale Modells

(Kap. 2.2.4) ermittelt werden. Die berechneten Werte sind noch einmal in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Tabelle 4.3: Ag- Dichteänderung absolut und pro H, sowie notwendige Volumenzunahme $\Delta V_{Exp.}$ pro Mol segregiertem H. Der Wert für das System Ag/MgO gilt für einen Teilchenradius $R > 1,1$ nm.

System	$\Delta \Theta_{Ag} [cm^{-2}]$	$\Delta \Theta_{Ag} / \Theta_H$	$\Delta V_{Exp.} [cm^3/mol H]$
Ag/MgO	$6,5 \cdot 10^{14}$	0,9	9,3
Ag/Mn ₃ O ₄	$2,7 \cdot 10^{15}$	1,8	18,5

Für Teilchenradien $R > 1,1$ nm entspricht im System Ag/MgO die Änderung der Ag-Dichte etwa der Menge der segregierten H- Atome. Ein einzelnes segregiertes H- Atom verursacht damit eine Volumenzunahme von fast 100 % des Ag- Atomvolumens. Diese sehr hohe Ag- Verdrängung ist bemerkenswert. Für das System Ag/Mn₃O₄ ist die Ag-Verdrängung sogar doppelt so groß wie die H- Belegungsdichte. Der Wert für Ag/Mn₃O₄ ist allerdings mit einem großen statistischen Fehler behaftet (siehe Kap. 3.4).

Da die hohen Werte von $\Delta \Theta_{Ag}$ eine starke Volumenzunahme durch H- Segregation implizieren (siehe Tabelle 4.3), werden im Folgenden auf Basis der in Kap. 4.2.2 postulierten Reaktionsgleichungen die theoretischen Volumenzunahmen für das System Ag/MgO abgeschätzt. Unter der Annahme, daß die Volumenzunahme aus der Bildung von Wasser bzw. Magnesiumhydroxid an der M/O- Grenzfläche resultiert, berechnen sich folgende Volumenzunahmen der Ag- Matrix pro segregiertem H- Atom:

Tabelle 4.4: Berechnete Volumenzunahmen $\Delta V_{Theor.}$ pro mol H für das System Ag/MgO. Molvolumina der Reaktanden [cm^3/mol]: MgO 11,04; H₂O 18; Mg(OH)₂ 24,7 [LANGE99].

Bildungsprodukt	$\Delta V_{Theor.} [cm^3/mol H]$
H ₂ O	3,1
Mg(OH) ₂	1,3

Eine Wasserbildung verursacht für beide Systeme eine recht hohe Volumenänderung von $3,1 \text{ cm}^3/\text{mol H}$. Allerdings ist im Fall einer Wasserbildung die höhere Ag- Verdrängung des Mn_3O_4 nicht zu verstehen, da die Volumenzunahme für Ag/MgO und Ag/ Mn_3O_4 gleich groß ausfällt (vgl. Tabelle 4.3). Im Fall einer Hydroxidbildung fällt der Unterschied zwischen gemessener und zu erwartender Volumenänderung noch wesentlich größer aus. Somit können weder eine Wasserbildung nach Gl. (4.3) noch eine Hydroxidbildung nach Gl. (4.4) bzw. (4.5) die beobachteten Absolutwerte der Ag-Verdrängung von $\Delta\Theta_{\text{Ag}}/\Theta_{\text{H}}(\text{MgO}) \approx 1$ und $\Delta\Theta_{\text{Ag}}/\Theta_{\text{H}}(\text{Mn}_3\text{O}_4) \approx 2$ erklären. Möglicherweise spielen hier elastische Verzerrungen ebenfalls eine Rolle. Um einen tieferen Einblick in die Volumenänderungen, die mit der H- Segregation verbunden sind, zu bekommen, wären weitere Experimente, wie z. B. Kleinwinkelröntgenstreuungs (SAXS)- Untersuchungen mit Synchrotronstrahlen, erforderlich.

Des weiteren konnte der Effekt einer Änderung der Ag- Matrixdichte nicht nur bei H- Segregation, sondern auch bei einer Segregation (bzw. Desorbition) des Exzeß- O beobachtet werden. Die UHV- Entgasungsexperimente zeigten eine deutliche Abnahme des Exzeß-O-Schalenkontrastes mit zunehmenden Teilchenradius (Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: Abnahme des Exzeß-O Schalenkontrastes $(\Delta\rho \cdot \delta R)_{\text{Ex-O}}$ mit zunehmenden Teilchenradius R .

$R \text{ [nm]}$	$(\Delta\rho \cdot \delta R)_{\text{Ex-O}} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
1,1	150
1,3	66
2,4	15

Bei einem Teilchenradius von $R = 2,4 \text{ nm}$ verschwindet der Schalenkontrast fast gänzlich. Diese Abnahme kann durch eine Relaxation der Matrix- Atome bei Desorbition des Exzeß-O erklärt werden. Der Schalenkontrast muß damit nicht nach Gl. (4.6), sondern nach Gl. (4.7) definiert werden:

$$\text{Ohne Relaxationsbewegung: } (\Delta\rho_{\text{S}} \cdot \delta R)_{\text{Ex.O}} = \Delta\Theta_{\text{Ex.O}} \cdot b_{\text{O}} \quad (4.6)$$

$$\text{Mit Relaxationsbewegung: } (\Delta\rho_{\text{S}} \cdot \delta R)_{\text{Ex.O}} = \Delta\Theta_{\text{Ex.O}} \cdot b_{\text{O}} - \Delta\Theta_{\text{Ag}} \cdot b_{\text{Ag}} \quad (4.7)$$

Die kohärenten Streulängen von Ag und O sind fast identisch ($b_{\text{Ag}} = 5,92$ fm und $b_{\text{O}} = 5,8$ fm). Bei einer gewissen Relaxation von $\Delta\Theta_{\text{Ag}} < \Delta\Theta_{\text{Ex.O}}$ wird der Schalenkontrast $(\Delta\rho\delta R)_{\text{Ex.O}}$ nach Gl. (4.7) damit verschwindend klein. Eine Berechnung der Desorbtdichte $\Delta\Theta_{\text{Ex.O}}$ nach Gl. (4.6) liefert damit zu kleine Werte. Die Desorbtdichte $\Delta\Theta_{\text{Ex.O}}$ (und damit auch die Exzeß-O- Belegungsdichte) ist allerdings konstant, was auch eine Berechnung von $\Delta\Theta_{\text{Ex.O}}$ aus der Radianabnahme infolge der UHV-Glühung zeigt. Dies bedeutet, daß bei Desorbtion eines Exzeß-O eine nahezu vollständige Relaxation der Matrixatome in die entstandene Leerstelle stattfindet. Dieses Ergebnis steht nicht im Einklang mit dem Modell von Huang, Mader und Kirchheim, nach dem die Matrix- Atome keine vollständige Relaxationsbewegung durchführen [HUANG91], da sich bei Desorbtion des Exzeß-O eine strukturelle Leerstelle bildet.

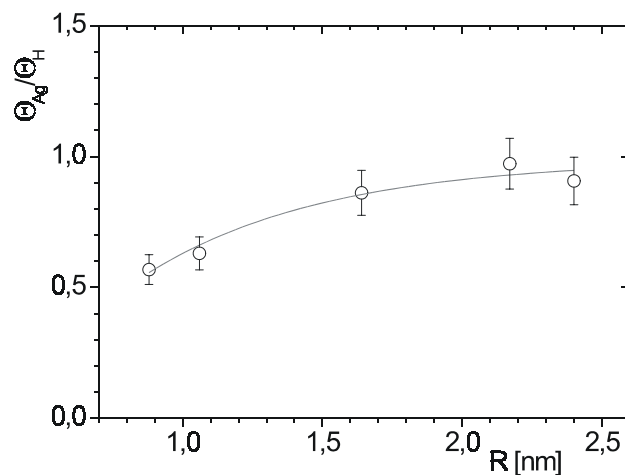


Abb. 4.6: Änderung der Matrixdichte infolge der H- Segregation in Abhängigkeit vom MgO- Teilchenradius.

Die Zunahme des Exzeß- O- Schalenkontrastes bei kleineren Teilchen (siehe Tabelle 4.5) bedeutet dann eine geringere Relaxation der Matrixatome. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen aus Kap. 3.2.2 bzw. der Abb. 4.6. Dort wurde für die Änderung der Matrixdichte durch H- Segregation eine Silberverdrängung von $\Delta\Theta_{\text{Ag}}/\Theta_{\text{H}} \approx 0,5$ für kleine Teilchen mit $R = 0,88$ nm bestimmt. Größere Teilchen ($R > 1,1$ nm) wiesen Verdrängungen um $\Delta\Theta_{\text{Ag}}/\Theta_{\text{H}} \approx 1$ auf. Das die Verdrängung für kleine Teilchen geringer ist, folgt direkt aus den in Kap. 3.2.1 gefundenen höheren Grenzflächenrauigkeiten

kleinerer Teilchen. Aufgrund des größeren freien Volumina dieser rauen Grenzflächen, können die bei H- Segregation auftretenden Spannungen leichter abgebaut werden, als bei größeren Teilchen mit scharfen Grenzflächen. Diese höhere Oberflächenrauigkeit der kleineren Teilchen wird im folgenden Abschnitt noch ausführlicher diskutiert werden.

4.2.4 Entwicklung der Grenzflächenbeschaffenheit

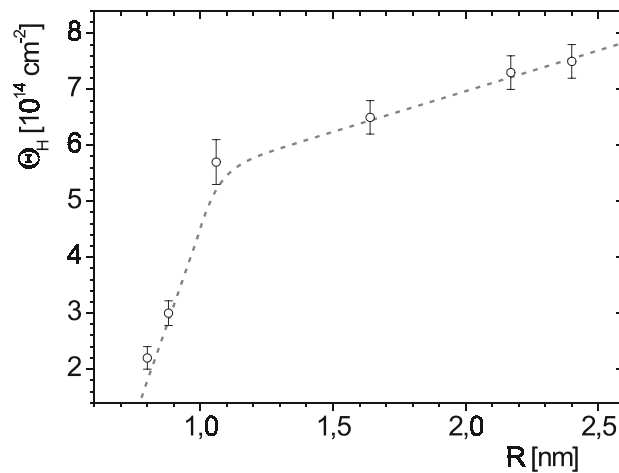


Abb. 4.7: Abhängigkeit der H- Belegungsdichte Θ_H vom Teilchenradius R_{MgO} .

Die aus SANS bestimmten H- Belegungsdichten Θ_H des Systems Ag/MgO sind in Abb. 4.7 gegen den mittleren Radius der MgO- Ausscheidungen aufgetragen. Für sehr kleine Teilchen von $R = 0,8$ nm beträgt Θ_H nur etwa ein Drittel des Wertes der größten Teilchen ($\Theta_H^{\text{Max}} = 7,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$). Die H- Belegungsdichte nimmt mit steigender Teilchengröße sehr schnell zu und beträgt bei $R = 1$ nm schon 75 % von Θ_H^{Max} . Nach dem strukturellen Modell bedeutet dies, daß diese kleinsten Teilchen einen sehr geringen Anteil an $\{111\}$ - Grenzflächen aufweisen, an denen Exzeß-O und somit H segregieren kann. Innerhalb einer geringen Radienzunahme von 0,8 auf 1 nm nimmt dann offensichtlich der Anteil der $\{111\}$ - Grenzflächen stark zu. Diesen Teilchenradien entsprechen gerade solchen Oxidationszeiten, die im Bereich des Übergangsbereichs von Keimbildung zu Vergrößerung liegen (siehe Kap. 4.1.1, Bereich II). Im Rahmen dieser Arbeit wird daher vorgeschlagen, daß in den Frühstadien der IO regellose MgO- Cluster

gebildet werden, welche dann im Verlauf einer weiteren Glühung zu kohärenten MgO-Ausscheidungen mit facettierten Grenzflächen kristallisieren. Die regellosen Cluster zeichnen sich dabei durch eine sehr geringe H-Belegungsichte aus, da diese keine definierten $\{111\}$ -Grenzflächen aufweisen. Durch das höhere freie Volumen an den Grenzflächen hat die Segregation von Exzeß- O und H an diesen Clustern zudem nur eine geringe Änderung der Ag-Matrixdichte zur Folge (siehe Kap. 4.2.3). Mit zunehmender Glühdauer formieren sich die Cluster dann zu kohärenten MgO-Ausscheidungen, welche facettierte Grenzflächen aufweisen, was die starke Zunahme der H-Belegungsichte erklärt.

Anschließend folgt für $1 \text{ nm} < R < 2,4 \text{ nm}$ eine stetige aber sehr viel geringere Zunahme von Θ_H mit steigendem Teilchenradius (vgl. Abb. 4.7). Die Teilchengrößen dieses Bereichs entsprechen Oxidationszeiten zu denen sich das System schon in der Umlösungsphase befindet (vgl. Abb. 4.2, Bereich III). Berücksichtigt man, daß nur die $\{111\}$ -Grenzflächen Wasserstoff aufnehmen, kann die langsame Zunahme von Θ_H nur durch eine Zunahme der $\{111\}$ -Facetten auf Kosten der $\{100\}$ -Facetten erklärt werden. Da die Grenzflächenenergie für $\{111\}$ -orientierte Grenzflächen geringer ist als die $\{100\}$ -orientierter Ag/MgO-Grenzflächen, bedeutet dies eine gleichzeitige Verringerung der Grenzflächenenergie $\sigma_{\text{Ag/MgO}}$ mit zunehmendem Teilchenradius. Dieses Ergebnis liefert damit auch eine mögliche Erklärung für die beobachtete Abweichung vom $t^{1/3}$ -Gesetz bei der Vergrößerung der MgO-Ausscheidungen (siehe Kap. 4.1.2).

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden MgO (bzw. Mn_3O_4)- Ausscheidungen, die sich während der Inneren Oxidation einer Ag-0,4At.%Mg- (bzw. Ag-0,4At.%Mn)- Legierung bilden, mit Hilfe der Tomographischen Atomsonde (TAP) und der Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) systematisch untersucht.

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit bestand darin, das Segregationsverhalten von Wasserstoff und Deuterium an den mittels Innerer Oxidation hergestellten Ag/MgO- und Ag/ Mn_3O_4 - Teilchengrenzflächen zu untersuchen. Da die Menge des an den Grenzflächen haftenden Wasserstoffes direkt auf die dortige Menge an Exzeß- O hindeutet, kann der Wasserstoff als Sonde zur Charakterisierung der M/O- Grenzfläche benutzt werden. Leider war es nicht möglich, das Segregationsverhalten von Wasserstoff an der M/O- Grenzfläche mit Hilfe von TAP zu untersuchen. Dies galt sowohl für mittels Innerer Oxidation hergestellte Proben als auch für Metall/Oxid- Schichtpakete die bei H- Beladung versprödeten und während der TAP- Analyse abrissen. Aus diesem Grund wurden SANS- Untersuchungen an den betreffenden Systemen durchgeführt. Das Streuverhalten von H (bzw. D)- beladenen, innerlich oxidierten Proben lies sich dabei hervorragend durch ein sog. Kugel-Schale- Modell beschreiben. Die Ergebnisse zeigten, daß sich der gesamte Wasserstoff der Probe an den M/O- Grenzflächen befindet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde damit erstmals SANS erfolgreich benutzt um eine Segregation an inneren Grenzflächen nachzuweisen. Aus UHV- Entgasungsexperimenten konnte nachgewiesen werden, daß je zwei Wasserstoff- Atome durch ein Exzeß- O gebunden werden, wobei sich entweder Wasser oder ein Magnesium (bzw. Mangan)- hydroxid bildet. Die H- Segregation verursacht außerdem eine starke Verdrängung der Matrix- Atome an der Grenzfläche. Im System Ag/MgO beträgt die Volumenzunahme an der Grenzfläche infolge der H- Segregation $9,3 \text{ cm}^3/\text{mol H}$, im System Ag/ Mn_3O_4 sogar $18,5 \text{ cm}^3/\text{mol H}$. Sowohl für Ag/MgO als auch für Ag/ Mn_3O_4 wurde die H- Belegungsdichte der $\{111\}$ - Grenzflächen zu einer Monolage bestimmt. Da zwei H- Atome durch ein Exzeß-O gebunden werden, beträgt die Belegungsdichte des Exzeß- O an der $\{111\}$ - Grenzfläche folglich eine halbe Monolage. Für beide untersuchten Systeme wurde damit die nach dem strukturellen Modell von Huang, Mader und Kirchheim vorhergesagte Exzeß-O Belegungsdichte beobachtet [HUANG91]. Des

weiteren konnte gezeigt werden, daß die Desorbition des Exzeß-O eine nahezu vollständige Relaxation der Matrixatome in die entstandene Leerstelle nach sich zieht. Diese Beobachtung steht nicht im Einklang mit der nach dem strukturellen Modell vorhergesagten Bildung einer Leerstelle bei Desorbition des Exzeß-O-Atoms [HUANG91].

Für die Untersuchung der Ausscheidungskinetik der Inneren Oxidation einer Ag-0,4At.%Mg- Legierung wurden Auslagerungsexperimente bei einer Oxidationstemperatur von 750 °C für verschiedene Oxidationszeiten durchgeführt. Die gewonnenen Ergebnisse weisen darauf hin, daß unmittelbar nachdem die Oxidationsfront die Probe durchlaufen hat, alle Mg- Atome durch O- Atome gebunden sind. Nach einer Oxidationsdauer von $t_{IO} = 10$ min haben sich durch die Diffusion dieser $MgO_{x \geq 1}$ -Moleküle, kleinste MgO- Ausscheidungen von $R \approx 0,6$ nm gebildet, welche nach $t_{IO} = 1$ h schon einen Radius von 0,9 nm aufweisen. Bis zu einer Oxidationsdauer von $t = 24$ h wird dann allerdings, sowohl für MgO- als auch für Mn_3O_4 - Teilchen, keine signifikante Größenzunahme der Ausscheidungen beobachtet. Dieses Plateau wird bei der Phasenseparation metallischer Systeme beobachtet und als Übergangsbereich von Keimbildung zu Umlösung diskutiert. Die SANS- Ergebnisse deuten darauf hin, daß sich innerhalb dieses Übergangsbereichs nicht- stöchiometrische, unsymmetrische Oxidcluster zu kohärenten Ausscheidungen kompaktieren. Die Untersuchung der späteren Stadien ($t_{IO} \geq 1$ d) zeigt für beide untersuchten Systeme eine deutliche Vergrößerung der Oxidteilchen. Es konnte gezeigt werden, daß diese Reifung nicht über eine atomare Diffusion, sondern über eine Diffusion von $MgO_{x \geq 1}$ - Molekülen vonstatten geht. Der Diffusionskoeffizient dieser $MgO_{x \geq 1}$ - Moleküle in Ag beträgt $D_{MgO}(750 \text{ °C}) \approx 7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$. Für Ag/MgO ist der Zeitexponent der Vergrößerung mit $n = 0,27$ kleiner als der einer klassischen Ostwaldreifung ($n = 0,33$). Die SANS- Ergebnisse zeigen, daß bei vergrößernden MgO- Ausscheidungen der Anteil der $\{111\}$ - Grenzflächen auf Kosten der $\{100\}$ - Grenzflächen abnimmt. Da dies eine gleichzeitige Abnahme der Grenzflächenenergie $\sigma_{Ag/MgO}$ mit zunehmendem Teilchenradius bedeutet, liefert dieses Ergebnis eine mögliche Erklärung für die beobachtete Abweichung vom $t^{1/3}$ - Gesetz bei der Vergrößerung der MgO- Ausscheidungen.

Abb. 5.1 zeigt schematisch die Veränderung der M/O- Teilchengrenzfläche mit steigendem Teilchenradius R und zunehmender Oxidationsdauer t_{10} . Die Ausscheidungen haben nach der Keimbildung zunächst eine regellose Struktur und kompaktieren sich dann mit zunehmender Glühdauer zu Teilchen mit facettierten Grenzflächen. Bei einer weiteren Glühung vergrößern diese Teilchen dann über eine Diffusion von $MgO_{x \geq 1}$ -Einheiten. Mit zunehmender Teilchengröße ändert sich dabei das Verhältnis der $\{111\}$ - zu $\{100\}$ - Grenzflächen zu Gunsten der $\{111\}$ - Grenzflächen.

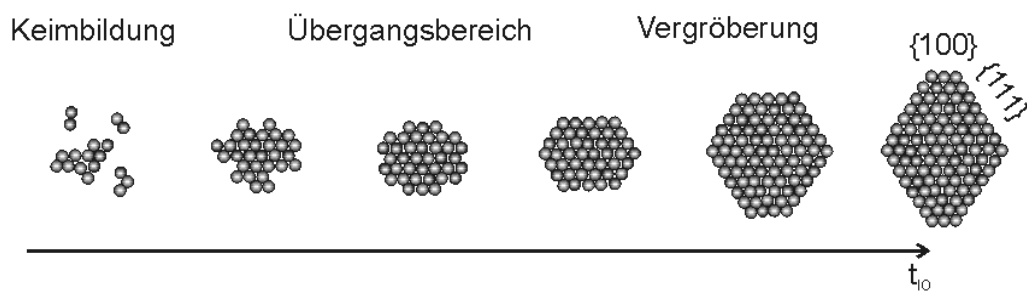


Abb. 5.1: Skizze zur Entwicklung der Teilchenform mit zunehmender Glühdauer. Der Anteil der $\{111\}$ - Grenzflächen nimmt mit längeren Oxidationszeiten zu.

Literaturverzeichnis

- [ADDA66] Y. Adda, J. Philibert. Diffusion dans les Solides, tome I et II. Presses Universitaires des France, Paris (1996).
- [BACKHAUS99] M. Backhaus- Ricoult, S. Laurent, J. Devaud; J.Phys. IV 9 (1999) 13.
- [BACKHAUS00] M. Backhaus- Ricoult, S. Laurent, J. Devaud; Acta Met. Mat. 48 (2000), 4365.
- [BESHERS58] Beshers, D. N., Acta metal. 6, (1958), 521.
- [BERTEL03] E. Bertel, C. Deisl, M. Bürgener, G. Meister u. A. Goldmann, Poster im Rahmen der DPG- Frühjahrstagung in Dresden (2003).
- [BLAVETTE93] D.Blavette, B.Deconihout, A.Bostel, J.M.Sarrau, M.Bonet, A.Menand, Rev. Sci. Instr. 64 (10) (1993), 2911-2919.
- [BLAVETTE99] Blavette, D. Cadet, E., Fraczkiewicz, A. u. Menand, A., Science, 1999, 286, 2317.
- [BÖHM64] G.Böhm und M.Kahlweit., Vol.12 (1964), S.641-648.
- [CHAN95] D.K.Chan, D.N.Seidman u. K.L.Merkle. Phy. Rev. Lett. 75/6 (1995), 1118.
- [CHARAI88] A. Charai u. G. Nihoul, Phil. Mag. A, 58, No. 4 (1988), 571-588.
- [CHARRIN92] L.Charrin, A.Combe, J.Cabané, Oxid. Met. 37 (1992), 65-80.
- [CHARRIN93] L. Charrin, A. Combe, F. Cabané, u. J. Cabane, Oxid. Met. 40 (1993), 483.
- [CHARRIN98] L. Charrin, A. Combe, J. Cabane u. A. Charai, Rev. Met. (1998), 669.
- [CHARRIN00] L. Charrin, A. Becquart-Gallissian, A. Combe u. A. Charai, Scri. Mater. 42 (2000), 701-709.
- [COMBE83] A.Combe und J.Cabané, Oxid. Met. 21, Nos.1/2 (1983), 21-37.
- [CRANK64] J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press (1964), 66-67.
- [FÄRBER00] B. Färber, Dissertation, Georg- August- Univ. Göttingen (2000).
- [FROMM76] E. Fromm und E. Gebhard, Gase u. Kohlenstoff in Metallen Springer- Verlag, Berlin (1976).
- [FUSE02] C. Fuse, Diplomarbeit, Georg- August- Univ. Göttingen (2002).
- [GEGNER95] J. Gegner, Dissertation, MPI Stuttgart (1995).

- [GEGNER97] J. Gegner, G.Hörz u. R. Kirchheim, *Interf. Science*, 5 (1997), 231.
- [GUINIER63] A. Guinier, *X-Ray Diffraction*, Freeman, San Francisco (1963).
- [HAASEN87] P.Haasen u. J.Piller. *Z.Metallkunde* Bd.78 (1987), S.757-766.
- [HEINRICH03] A. Heinrich, T. Al-Kassab u. R. Kirchheim, *Mat. Sci. Eng. A* 353, Iss. 1-2, (2003), 92-98.
- [HEUSER91] B.J Heuser, J.S King, G.S. Summerfield, F. Boué u. J.E. Epperson, *Acta Metal. Mater.* 39 (1991), 2815.
- [HUANG88] X.Y. Huang, W. Mader, J.A. Eastman u. R. Kirchheim., *Scri. Met.* 22 (1988), 1109-1114.
- [HUANG91] X.Y. Huang, W. Mader u. R. Kirchheim., *Acta Met.* 39, No. 5 (1991), 893-907.
- [HUGGIN78] R.O. u. R.A. Huggin, R. Bube u. R. Roberts, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 8 (1978), 327-357.
- [JANG92] H. Jang, D.N. Seidman u. K.L. Merkle, *Scri. Met. Mat.* 26 (1992), 1493-1498.
- [KIRCHHEIM81] R. Kirchheim, *Acta Met.* 29, (1981), 835-845.
- [KIRCHHEIM88] R. Kirchheim, *Progr. Mat. Sci.* 32 (1988), 262.
- [KIRCHHEIM03] R. Kirchheim, A. Pundt, T. Al-Kassab, F. Wang, C. Kluthe, *Z. Metallkd.* 94 (2003), 3.
- [KLUTHE00] C. Kluthe, Diplomarbeit, Georg- August- Univ. Göttingen (2000).
- [KLUTHE02] C. Kluthe, T. Al-Kassab and R. Kirchheim, *Mat. Sci. Eng. A*327 (2002), 70-75.
- [KLUTHE03A] C. Kluthe, T. Al-Kassab and R. Kirchheim, *Mat. Sci. Eng. A* 353, Issues 1-2, (2003) 112-118.
- [KLUTHE03B] C. Kluthe, T. Al-Kassab, J. Barker, W. Pyuckhout-Hintzen u. R. Kirchheim, Eingereicht bei *Acta Materialia* (2003).
- [KLUTHE03C] C. Kluthe, M. Ohnuma, T. Al-Kassab und R. Kirchheim, wird veröffentlicht (2003).
- [KOOI00] B.J. Kooi und J. Th. M De Hosson, *Acta Mater.* 48 (2000), 3687-3699.
- [KOSTORZ93] G. Kostorz, *Physica Scripta*, T49 (1993) 636.
- [LANG02] C. Lang, Dissertation, Georg- August- Univ. Göttingen (2002).

- [LANGE99] Lange's Handbook of Chemistry, 15th Edition, by J.A. Dean, McGraw Hills Handbooks, (1999), p. 6.93.
- [LIFSHITZ61] I.M. Lifshitz u. V.V. Slyozov; J. Phys. Chem. Solids 19, No. 1/2 (1961), 35.
- [MADER89] W. Mader, Z. Metallkde. 18 (1989), 139-151.
- [MADER90] W. Mader u. B. Maier, Coll. de Phys. Coll. C1, Tome 51 (1990), 867-872.
- [MAKUTA79] F. Makuta, Y. Iijima u. K. Hirano, Trans. Jap. Inst. Met. 20, No. 10 (1979), 551-559.
- [MAXELON01] M. Maxelon, A. Pundt, W. Pyckhout-Hintzen, J. Barker u. R. Kirchheim, Acta mater. 49 (2001), 2625.
- [MEIJERING71] J.L.Meijering. Internal Oxidation in Alloys. Wiley, New York (1971).
- [MILLER96] M.K.Miller, A.Cereso, M.G.Hetherington u. G.D.W.Smith. Atom Probe Field Ion Microscopy. Clarendon Press, Oxford (1969).
- [MÜLLER60] E.W.Müller. Advances in electronics and electron physics. Academic Press, New York 13 (1960), 83.
- [MURCH91] G.E. Murch; in R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (Eds.), Mat. Sci. and Techn., Vol. 5, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge (1991), 74.
- [MÜTSHELL87] T. Mütschell u. R. Kirchheim, Scri. Metal. 21 (1987), 1101-1104.
- [NOH96] H. Noh, T. Flanagan, R. Balasubramaniam u. J. Eastman, Scri. Mat. 34, (1996), 863-868.
- [OPARA97] L. Opara, B. Klein, H. Züchner, J. Al. and Comp. 253/254 (1997), 378-380.
- [ORTH96] U. Orth, Diplomarbeit, Georg- August- Univ. Göttingen (1996).
- [PIPPEL00] E. Pippel, J. Woltersdorf, J. Gegner, R. Kirchheim, Acta Mat. 48 (2000), 2571-2578.
- [PEDDER78] D.J. Pedder, Met. Trans. A, 9A (1978), 659-670.
- [GLATTER83] Porod, G., in Small-Angle X-ray Scattering, ed. O. Glatter and O. Kratky,. Academic Press, New York, (1983).
- [RAMANARA72] T.A. Ramanarayanan u. R.A. Rapp, Metal. Trans. 3 (1972), 3239-3246.

- [RIKEL99] M.O. Rikel, W. Goldacker. *J. Mater. Res.* 14, No. 6 (1999), 2436-2445.
- [ROBACH97] O. Robach, G. Renaud, A. Barbier u. P. Guénard, *Surf.Rev.Lett.* 5, No. 1 (1997),359-362.
- [RÜSING00] J. Rüsing, J.T. Sebastian, O.C. Hellman u. D.N. Seidman, *Microscopy u. Microanalysis* 6(5), (2000), 445-451.
- [SHEWMON69] P.G. Shewmon, *Transformation of Metals*, New York, McGraw-Hill (1969).
- [SCHLEIWIES01] J. Schleiwies, Dissertation, Georg- August- Univ. Göttingen (2001).
- [SCHMALZRIED95] H.Schmalzried. *Chemical Kinetics of Solids*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1995).
- [SEMEGA92] B.M. Semega, L. Charrin, A. Combe u. J. Aridl, *Phil. Mag. A.* 66, No. 6 (1992), 1139-1148.
- [SPRENGLER65] H. Sprengler, *Metallw. und Technik* 19, Heft 7 (1965), 725-728.
- [VITOS98] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollár, *Surf. Sci.* 411 (1998), 186-202.
- [VURPILLOT00] F. Vurpillot, A. Bostel und D. Blavette, *Appl. Phys. Lett.* 76, No. 21 (2000), 3127.
- [WAGNER59] C. Wagner, *Z. Elektrochem.* 63/7 (1959), 772-782.
- [WAGNER61] C. Wagner, *Z. Elektrochem.* 65, No. 7/8 (1961), 581.
- [WAGNER91] R. Wagner u. R. Kampmann; in R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (Eds.); *Mat. Sci. and Techn.* 5, VCH, Weinheim (1991), 213.
- [WEINKAMER01] R. Weinkamer u. P. Fratzl, Vortrag im Rahmen der DPG- Frühjahrstagung in Hamburg (2001).
- [WOLDE03] D. Wolde-Giorgis, T. Al-Kassab and R. Kirchheim, *Mat. Sci. Eng. A* 353, Issues 1-2, (2003), 152-157.
- [XIAO89] Xiao, S. Q. and Haasen, P., *Scripta Met.* 23, (1989), 295 u. 365.

6 Appendix

6.1 Streuquerschnitt einer segregierten Schale

Im Folgenden wird eine Herleitung des makroskopischen Streuquerschnitts für den Spezialfall einer segregierten Schale gegeben. Für gewöhnlich wird die gestreute Intensität durch folgenden Ausdruck beschrieben

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = N \left| \int \Delta\rho \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right|^2 = 16\pi^2 N |P(\mathbf{Q})|^2. \quad (6.1)$$

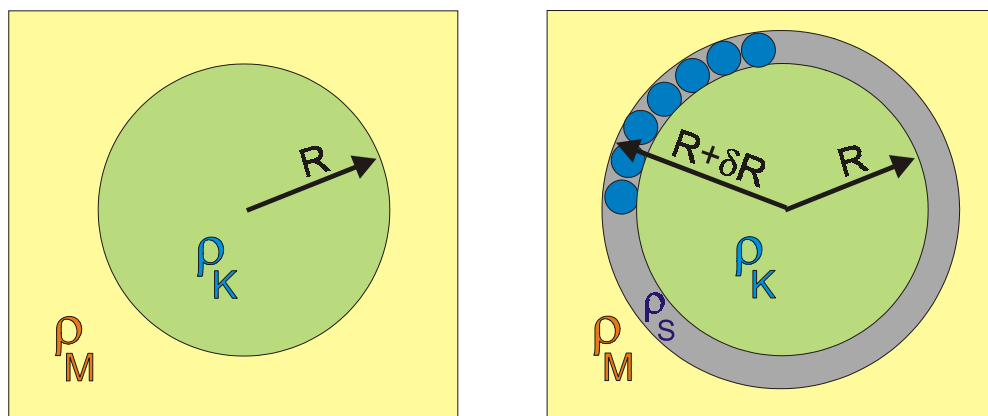


Abb. 6.1: Skizze zum Kugel- Schale Modell. Rechts ohne, links mit segregierter Schale.

N ist die Anzahl der streuenden Objekte, $\Delta\rho$ die Streulängendichtedifferenz, i.a. Anzahl der Streuer mal der kohärenten Streulänge b_n pro Einheitsvolumen, mit \mathbf{Q} als Streuvektor. Der makroskopische Streuquerschnitt kann, wie in Gl. (6.1) zu sehen, durch den Formfaktor $P(\mathbf{Q})$ der streuenden Objekte ausgedrückt werden. Im Folgenden wird der Formfaktor einer Kugel sowie einer Kugel mit einer zusätzlichen Schale präsentiert. Der Kugel- Formfaktor $P(\mathbf{Q})|_{\text{Kugel}}$ ist bekannt und entspricht

$$P(\mathbf{Q})|_{\text{Kugel}} = \Delta\rho_{KM} \cdot f(R) \quad f(R) = \frac{\sin(QR) - QR \cos(QR)}{Q^3} \quad (6.2)$$

$\Delta\rho_{KM}$ ist die Streulängendichtedifferenz von Kugel zu Matrix und R der Kugel- oder Teilchenradius. Mit Hilfe dieses Kugel- Formfaktors läßt sich nach Guinier folgende Näherung für kleine Q- Vektoren herleiten [GUINIER63]:

$$\left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{\text{Kugel}} \cong \frac{16}{9} \pi^2 N \cdot R^6 \Delta\rho_{KM}^2 \cdot \exp\left(-\frac{Q^2 R^2}{5}\right). \quad (6.3)$$

Für eine Kugel mit einer zusätzlichen äußeren Schale wird der Formfaktor zu

$$P(Q)|_{\text{Kugel+Schale}} = \Delta\rho_S \cdot f(R+\delta R) - \Delta\rho_S \cdot f(R) + \Delta\rho_{KM} \cdot f(R), \quad (6.4)$$

hierbei ist $\Delta\rho_S$ die Streulängendichtedifferenz einer Schale segregierter Atome zu Vakuum. Eine Entwicklung von $f(R+\delta R)$ unter Vernachlässigung quadratischer Anteile führt auf

$$P(Q)|_{K+S} = \Delta\rho_S \cdot \delta R \cdot df(R)/dR + \Delta\rho_{KM} \cdot f(R)$$

Der makroskopische Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega$ wird so zu

$$\left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{\text{Kugel+Schale}} = 16\pi^2 N |P(Q)|^2 = 16\pi^2 N \left| \Delta\rho_S \cdot f'(R) \cdot \delta R + \Delta\rho_{KM} \cdot f(R) \right|^2.$$

Unter Vernachlässigung quadratischer Terme in δR erhält man

$$\left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{K+S} \cong 16\pi^2 N \left[2\Delta\rho_S \Delta\rho_{KM} \delta R \cdot f' f + \Delta\rho_{KM}^2 \cdot f^2 \right] \quad (6.5)$$

$$\text{wobei } \frac{df}{dR} = \frac{Q^2 R \sin(QR)}{Q^3} \text{ und } f(R) = \frac{\sin(QR) - QR \cos(QR)}{Q^3}.$$

Aus der Differenz von Gl. (6.5) und (6.2) erhält man dann den Netto- Streuquerschnitt der segregierten Schale

$$\left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{K+S} - \left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_K = 16\pi^2 N \Delta\rho_{KM} 2\delta R \Delta\rho_S \frac{[Q^2 R \sin(QR)] [\sin(QR) - QR \cos(QR)]}{Q^6}. \quad (6.6)$$

Der erste Term im Bruch nimmt mit Q^{-4} ab und der zweite oszilliert um Null. Für den Nettostreuquerschnitt der segregierten, äußeren Schale erhält man dann folgende Näherung für den Guinier- Bereich (Entwicklung nach QR bis zu Termen zweiten Grades und Umwandlung in eine Exponentialfunktion):

$$\left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{Schale} = \left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{K+S} - \left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_K \cong \frac{32}{3} \pi^2 N \Delta\rho_{KM} R^5 \delta R \Delta\rho_S \cdot \exp\left(-\frac{4Q^2 R^2}{15}\right). \quad (6.7)$$

Außerdem kann man den normierten Nettostreuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega|_{Schale}^0$ bilden, indem man Gl. (6.7) mit dem Streuquerschnitt der reinen Kugel Gl. (6.3) normiert

$$\left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{Schale}^0 = \frac{6\Delta\rho_S \delta R}{\Delta\rho_{KM} R} \cdot \exp\left(-\frac{Q^2 R^2}{15}\right). \quad (6.8)$$

$d\Sigma/d\Omega|_{Schale}^0$ ist der normierte Nettostreuquerschnitt einer segregierten, äußeren Schale.

Gl. (6.8) stellt eine Näherung für den Guinier- Bereich dar.

6.2 Gesputterte Metall/Oxid- Schichten

6.2.1 Präparation der Schichtpakete

Als Substrat für die Beschichtung dienten W-Spitzen, die elektrolytisch aus einem W-Draht gedünnt wurden. Um eine reproduzierbare Spitzenoberfläche zu erhalten, wurden die Spitzen anschließend im FIM bis zu einer Spannung von 9 kV bei 100 K entwickelt. Die anschließende Beschichtung wurde in der in Abb. 6.2 dargestellten Kammer durchgeführt.

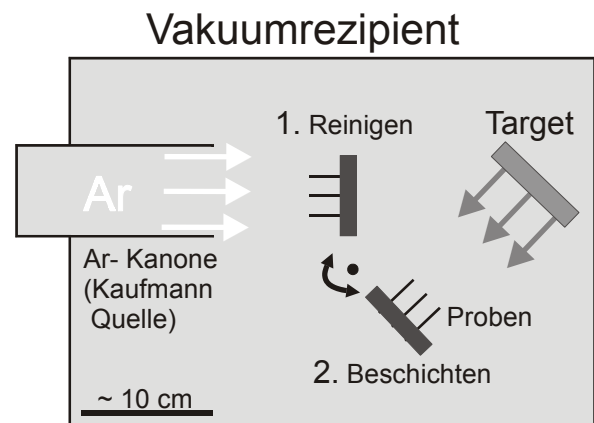


Abb. 6.2: Geometrie Beschichtungskammer.

Ein Ar-Ionenstrahl dient in dieser sowohl zur Reinigung als auch zum Abtrag (Sputtern) des Targetmaterials [SCHLEIWIES01]. Die experimentellen Parameter zur Reinigung und Beschichtung finden sich in Tabelle 6.1. Sowohl Proben als auch Targets werden auf eine Temperatur von 18°C gekühlt. Die Depositionsrate läßt sich mit einem Schwingquarz kontrollieren.

Tabelle 6.1: Beschichtungsparameter. Typische Depositionsraten lagen zwischen 0,5 und 1,5 Å/sec. Die Entladespannung U_E bestimmt die Divergenz des Ionenstrahls (55V: Strahl parallel, 45 V: leicht divergent). Der Ar- Sputterdruck betrug 10^{-2} Pa, der Restgasdruck $< 10^{-5}$ Pa.

Vorgang	$I_{Beam} [V]$	$I_{Beam} [A]$	$j_{Beam} [A/cm^2]$	$U_E [V]$	Zeit t
Targetreinigung	600	25	3,5	55	je 2 min
Substratreinigung	500	10	1,4	45	30 s
Beschichtung	600	20	0,8 - 2,1	55	10 s – 5 min

Da zu erwarten ist, daß das Segregationsverhalten von Gasen stark von der Orientierung der Grenzfläche abhängt (Kap. 1.2), wurde versucht, gezielt Schichten bestimmter Orientierung herzustellen (siehe Abb. 6.3). Die Dicke der Schichten betrug je 50 nm für Ag und Fe sowie etwa 1

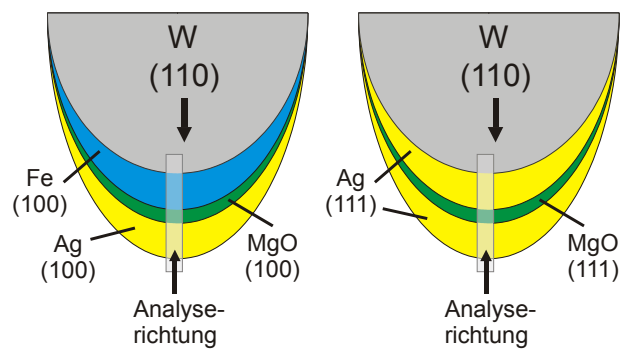


Abb. 6.3: Skizze der Schichtgeometrien.

nm für das MgO. Das MgO wurde direkt von einem MgO-Target deponiert. Aufgrund der hohen Reaktivität des Magnesiums bilden sich ohne Einstellen eines zusätzlichen O-Partialdrucks MgO-Schichten in perfekter 1:1 Stöchiometrie [FUSE02]. Wie in Abb. 6.3 angedeutet, sollte sich bei Deposition von Fe auf (110)-orientiertem W eine {100}-orientierte Fe-Schicht bilden. Nach FUSE wächst bei Laser-Deposition von MgO dieses epitaktisch auf {100}-orientiertem Eisen auf [FUSE02]. Aus Röntgenuntersuchungen ist bekannt, daß Ag auf {100}-orientiertem MgO epitaktisch aufwächst [ROBACH97]. Auf diese Art kann somit eine {100}-orientierte Ag/MgO-Grenzfläche hergestellt werden.

Für die Herstellung {111}-orientierter Ag/MgO-Grenzflächen wird ausgenutzt, daß Ag in [111]-Richtung auf (110)-orientiertem Wolfram aufwächst [BERTEL03, SCHLEIWIES01]. Es ist anzunehmen, daß ein dünner MgO-Film von etwa 1 nm Dicke ebenfalls in [111]-Richtung aufwächst. Eine weitere Ag-Schicht besitzt dann auch eine [111]-Orientierung.

6.2.2 TAP-Analysen der Schichtpakete

In Kap. 3.1.2 zeigte sich, daß bei der TAP-Analyse von oxidischen Ausscheidungen eine Identifizierung des segregierten Wasserstoffs nicht möglich ist, da deren Feldverdampfung nicht homogen verläuft. Motiviert durch die Annahme, daß die Feldverdampfung bei einer geschlossenen, aber sehr dünnen Oxidschicht wesentlich homogener abläuft, wurden ebenfalls Oxidschichten untersucht. Ein weiterer Vorteil gegenüber der Analyse oxidischer Ausscheidungen ist die Möglichkeit einer Rekonstruktion des

Analysevolumens auf Basis des Krümmungsradius und Schaftwinkels der FIM- Spitze. Diese Art der Rekonstruktion ist unempfindlich gegenüber Veränderungen der Feldverdampfungsstärke während der Analyse. Der Algorithmus ist anwendbar solange es sich um einzelne, aufeinanderfolgende Schichten handelt, die während der Analyse nacheinander feldverdampfen. Für eine ausführlichere Beschreibung sei an dieser Stelle auf [LANG02] verwiesen. Abb. 3.5a,b zeigen die rekonstruierten Analysevolumina der so hergestellten Fe/MgO/Ag- sowie Ag/MgO/Ag- Schichtpakete. Beide Messungen zeigen eine, innerhalb des Analysevolumens geschlossene, MgO- Schicht von etwa 1 nm Dicke. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen oxidischer Schichtpakete stellen die ersten erfolgreichen TAP- Messungen oxidischer Schichtpakete dar.

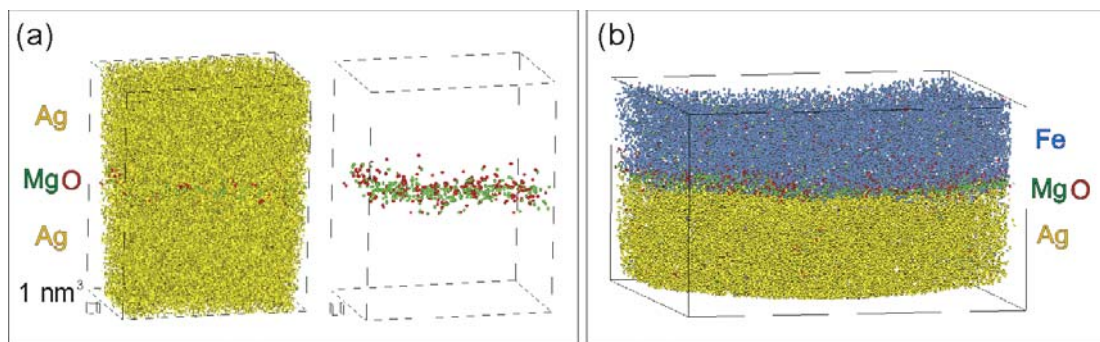


Abb. 6.4: Rekonstruierte Analysevolumina; (a) Ag/MgO/Ag- Schichtpaket, links: alle Atome, rechts: nur Mg- und O- Atome; (b) Fe/MgO/Ag- Schichtpaket. Boxgröße: $18 \times 18 \times 10,5$ nm.

Die Feldverdampfung der Schichtpakete verläuft wesentlich homogener als bei der Analyse von MgO- Ausscheidungen in Ag. Die Massenspektren der TAP- Analysen der Schichtpakete weisen einen deutlich geringeren Anteil an Restgas- Wasserstoff auf, als im Fall der Analyse oxidischer Teilchen (Abb. 6.5). Bei der Analyse oxidischer Ausscheidungen fand sich sogar H_3^+ im Spektrum wieder. Für oxidische Schichten ist eine Identifizierung des segregierten Wasserstoffs deshalb vergleichsweise einfacher als bei der Analyse oxidischer Ausscheidungen. Bedauerlicherweise wird die Stabilität der Spitzen durch die Wasserstoffbeladung derart gering, daß keines der mit Deuterium beladenen Ag/MgO/Ag- Schichtpakete erfolgreich im TAP gemessen werden konnte. Alle D- beladenen Spitzen rissen immer nach einigen 10000 detektierten Ag- Ionen ab. Es muß daher festgestellt werden, daß eine Untersuchung des Segregationsverhaltens von Wasserstoff zur Charakterisierung der M/O- Grenzfläche nicht mit TAP durch-

geführt werden kann. Dies gilt sowohl für MgO- Ausscheidungen in Ag als auch für MgO- Schichten.

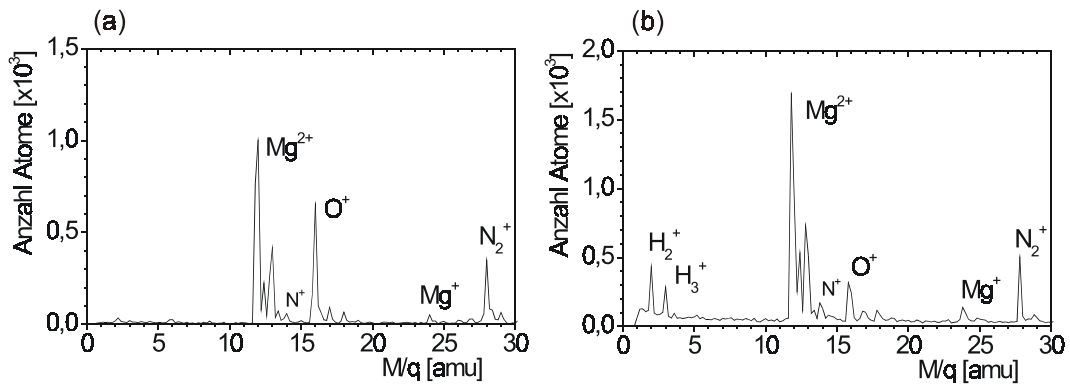


Abb. 6.5: Massenspektren im Bereich kleiner Massen; (a) Ag/MgO/Ag- Schichtpaket (b) innenoxidierte Ag-0,4At.%Mg- Legierung.

Abb. 6.6a,b zeigen die Konzentrationsanalysen der Schichtpakete aus Abb. 3.5a,b. Im Fall einer geschlossenen reinen MgO- Schicht sollte die Ag- bzw. Fe- Konzentrationen innerhalb der MgO- Schicht auf Null abfallen. Allerdings findet sich sowohl für Ag/MgO/Ag als auch für das Fe/MgO/Ag- Schichtpaket selbst innerhalb der MgO- Schicht eine gewisse Ag- bzw. Fe- Konzentration. Teilweise läßt sich dieses Ergebnis durch einen sogenannten „Sampling“- Effekt begründen. Da die Schichten sehr dünn und zudem noch leicht gekrümmt sind, die Konzentrationsanalyse jedoch in ebenen Schnitten entlang der Z- Richtung vollzogen wird, ist es nicht möglich die maximale Konzentration der Barriere zu treffen. Die sehr geringe Mg- und O- Konzentration des Ag/MgO/Ag- Schichtpaketes innerhalb der MgO- Schicht kann durch diesen Effekt allerdings nicht erklären werden. Es ist davon auszugehen, daß es sich in diesem Fall nicht um eine geschlossene Schicht aus MgO handelt.

Eine Konzentrationsanalyse des Ag/MgO/Ag- Schichtpaketes in Abb. 3.5a senkrecht zu der MgO- Schicht zeigt eine breitere Verteilung des Sauerstoffs im Vergleich zum Mg (Abb. 6.6a). Das O/Mg- Verhältnis innerhalb der MgO- Schicht beträgt $O/Mg = 1,10 \pm 0,03$. Die Halbwertsbreite der Mg- Verteilung beträgt $d_{Mg} = 0,7 \pm 0,1$ nm, die der O- Verteilung $d_O = 1,2 \pm 0,2$ nm. Da die O- Konzentration oberhalb der 1:1- Stöchiometrie des MgO liegt ist davon auszugehen, daß ein Teil des Sauerstoffs auch mit Silber-

Atomen nahe der Ag/MgO- Grenzflächen eine Bindung eingeht oder zumindest dort gelöst ist.

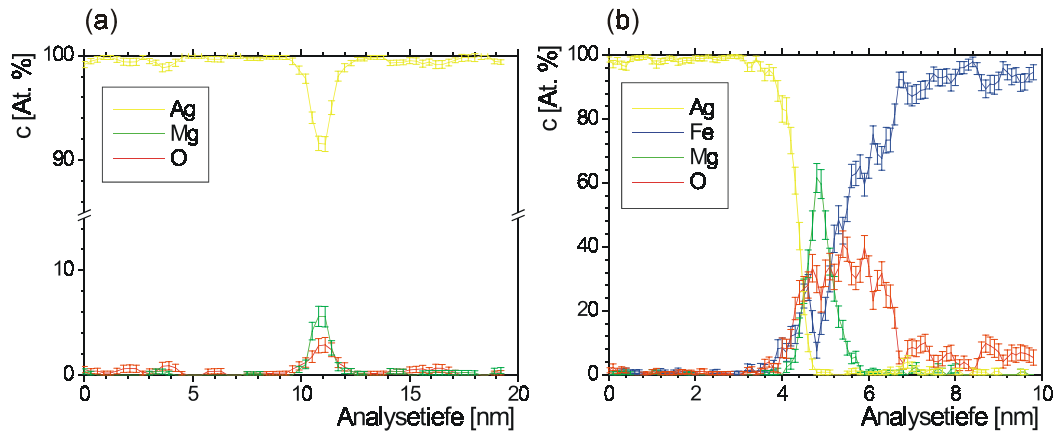


Abb. 6.6: Konzentrationsanalysen senkrecht zur MgO- Schicht; (a) Ag/MgO/Ag Schichtpaket. Die Halbwertsbreite der Mg- Verteilung beträgt $d_{Mg} = 0,7$ nm. (b) Fe/MgO/Fe- Schichtpaket, $d_{Mg} = 0,6$ nm.

Für das Ag/MgO/Fe- Schichtpaket reichert sich scheinbar Fe innerhalb der Grenzfläche Ag zu MgO an. Bei dieser scheinbaren Fe- Anreicherung handelt es sich vermutlich um Stickstoff des Restgases, da N_2^+ - Ionen und Fe^{2+} - Ionen bei 28 amu einen Massenüberlapp haben. Diese Interpretation wird gestützt von der Tatsache, daß auch im Massenspektrum des Ag/MgO/Ag- Schichtpaketes ein Peak bei $M/q = 28$ amu auftritt, welcher hier eindeutig den N_2^+ - Ionen zugeordnet werden kann (siehe Abb. 6.5). Durch den hohen Unterschied der Feldverdampfungsfieldstärken kondensiert der Stickstoff im Verlauf der TAP- Analyse am Apex der Spitze, feldverdampft dann wieder von dieser und findet sich daher im Massenspektrum der Messung wieder. Der Sauerstoff reicht in erhöhter Konzentration etwa 1,2 nm in die Fe- Schicht hinein. Dies bedeutet, daß im as sputtered- Zustand etwa 6 Monolagen des Eisens ebenfalls oxidiert wurden, obwohl das Eisen vor dem MgO deponiert wurde. Die Halbwertsbreite der Mg- Verteilung beträgt $d_{Mg} = 0,6 \pm 0,1$ nm, die der O- Verteilung $d_O = 4,1 \pm 0,2$ nm. Auch auf der Grenzfläche des MgO zum Ag fällt die Mg- Konzentration schneller ab, als die des Sauerstoffs (Abb. 6.6b).

Danksagung

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

Herrn Dr. Talaát Al-Kassab danke ich für die Betreuung, sowie die vielen Anregungen und Diskussionen zum Thema dieser Arbeit. Er stand mir während der gesamten Zeit stets hilfreich zur Seite.

Herrn Dr. Wim Pyckhout-Hintzen vom FZ Jülich, Dr. John Barker, Dr. Juscelino Leão und Dr. Terry Udovic vom NIST in Gaithersburgh M.D. (USA) möchte ich für die unkomplizierte Zusammenarbeit sowie ihr Engagement bei der Betreuung der Neutronenstreuexperimente danken.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Materialphysik: Pyuck-Pa Choi, Daniel Wolde-Giorgis und Dr. Christian Lang danke ich für alles was über den kollegialen Bereich hinausging und das Arbeiten wieder Spaß machen ließ. Für seinen, oft erbetenen, physikalischen Sachverstand sowie viele auch nichtphysikalische Diskussionen (Frauen und Katzen) gilt Dr. Joachim „Jojo“ Bankmann mein aufrichtiger Dank. Prof. Dr. Guido Schmitz, der mir in wissenschaftlichen Gesprächen und praktischen Tipps viel weitergeholfen hat, bin ich sehr dankbar. Allen „alten“ und „neuen Kollegen, die jetzt ihren Namen hier nicht lesen, gilt ebenfalls mein Dank für die angenehme und ungezwungene Atmosphäre.

Allen Helfern der Feinmechanik, E-Werkstatt und den Laboranten gilt mein Dank für die unbürokratische und zugleich schnelle Hilfe bei alltäglichen Problemen. Ein spezieller Dank gebührt Tobias Schulz, für seinen unermüdlichen Einsatz in den FIM- Laboren.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Frau Anke für ihre Unterstützung danken, auch wenn ich es ihr manchmal nicht einfach gemacht habe. Sie hat mich in Zweifelsfällen immer wieder neu motiviert. Ich danke Dir von ganzem Herzen!

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Christian Kluthe
Geburtsort: Büren
Geburtsdatum: 04. April 1975
Nationalität: deutsch

Ausbildung

Schulbildung	1994	Allgemeine Hochschulreife Mauritius Gymnasium Büren
Wehrdienst	07/94 bis 06/95	Grundwehrdienst 3. Panzergrenadierbataillon Augustdorf
Studium	10/95	Diplom- Physik Studium an der Georg- August Universität zu Göttingen
	10/97	Vordiplomprüfung Physik
	11/99 bis 05/00	Diplomarbeit am Institut für Materialphysik über „Untersuchungen zur innere Oxidation der Legierung Ag-1At.%Mg mit Hilfe der tomographischen Atomsonde“.
	05/00	Diplomprüfung im Fach Physik
	seit 06/00	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Georg- August- Universität zu Göttingen im SFB 602 am Institut für Materialphysik in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Kirchheim.