

Mikrocharakterisierung nanokristalliner Nickel-Phosphor- und Eisen-Silber-Legierungen mit der Tomographischen Atomsonde

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

vorgelegt von
Boye Färber
aus Heide

Göttingen 2000

D 7

Referent: Prof. Dr. R. Kirchheim

Korreferent: Prof. Dr. K. Samwer

Tag der mündlichen Prüfung: 27. April 2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimente	5
2.1	Herstellung der Fe-Ag-Proben.....	5
2.2	Herstellung der Ni-P-Schichten.....	7
2.3	Präparation der Ni-P-Proben	7
2.4	Konventionelle und Tomographische Atomsonde	9
2.4.1	Atomsondentechnik	9
2.4.2	Mess- und Daten-Auswertesoftware.....	11
2.4.3	Spezielle Auswerteverfahren	13
2.4.3.1	χ^2 -Anpassungstest.....	13
2.4.3.2	Konzentrationsprofile	14
2.4.4	Experimentelle Parameter.....	14
2.5	Weitere Untersuchungsmethoden.....	17
3	Untersuchungen an Fe-Ag-Legierungen	19
3.1	Schichten auf Wolfram-Spitzen.....	19
3.2	Struktur der Schichten	19
3.3	Chemische Zusammensetzung der Schichten.....	22
3.4	Sputtereffekte bei der gepulsten Laserdeposition.....	25
3.5	Diskussion der Ergebnisse.....	28
4	Untersuchungen an Ni-P-Legierungen	35
4.1	Mikrostruktur der Ni-P-Legierungen im Abscheidezustand	35
4.1.1	Mittlerer Phosphor-Gehalt	35
4.1.2	Korngrößen und Phasenzusammensetzung.....	35
4.1.3	Kristallographische Texturen.....	37
4.1.4	Chemische Zusammensetzung.....	38
4.2	Entwicklung der Mikrostruktur durch Wärmebehandlung.....	40
4.2.1	Kalorimetrische Untersuchungen.....	40
4.2.2	Entwicklung der Korngrößen und Phasenbildung	41
4.2.3	Nanostrukturelle Veränderungen	44
4.2.3.1	Untersuchungen an Nickel-3,6 At.% Phosphor.....	45
4.2.3.2	Untersuchungen an Nickel-5,9 At.% Phosphor.....	49
4.2.3.3	Untersuchungen an Nickel-11,8 At.% Phosphor.....	51
4.2.4	Bestimmung des Korngrenzen-Exzess	53

4.3	Diskussion der Ergebnisse.....	55
4.3.1	Der Abscheidezustand	55
4.3.2	Der Einfluss von Wärmebehandlungen	56
4.3.3	Thermische Stabilisierung durch Phosphor-Segregation.....	59
5	Zusammenfassung	65
	Symbolverzeichnis	67
	Literaturverzeichnis	69
Anhang A		73
	TRIM-Simulationen zu Fe-Ag-Schichten	
	Ergebnisse der TRIM-Simulationen	
Anhang B		77
	Deposition von Fe-Ag-Schichten unter Argon-Atmosphäre	
Anhang C		79
	Bestimmung von Phosphor-Konzentrationen in Korngrenzen	

1 Einleitung

Die Eigenschaften von metallischen Werkstoffen, insbesondere mechanische, chemische, elektrische und magnetische Eigenschaften, werden im wesentlichen durch ihre Mikrostruktur bestimmt. Bei der Werkstoffherstellung wird durch gezielte Anpassung der Mikrostruktur, häufig durch Wärmebehandlungen, die gewünschte Materialeigenschaft eingestellt. Dazu bedarf es entweder einer empirischen Vorgehensweise oder aber der genauen Kenntnis über das Gefüge des Materials bevor es behandelt wird, sowie darüber wie es sich während der (Wärme-)Behandlung mit der Zeit entwickelt. Von besonderem Interesse sind heutzutage solche Materialien, die sich in Zuständen weit außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts befinden. Einerseits lassen sich damit z. T. sehr ausgeprägte Materialeigenschaften einstellen, z. B. große mechanische Härte. Andererseits können an solchen Materialien auch prinzipielle grundlagenphysikalische Aspekte der Entwicklungsmechanismen studiert werden.

Materialien, die sehr kleine Korngrößen von unter 10 bis 20 nm aufweisen, werden *nanokristalline Materialien* (NKM) genannt. Ihr Zustand ist hochgradig gestört und gekennzeichnet durch eine hohe Defektdichte. Im Vergleich zu herkömmlichen Polykristallen sind für sie charakteristisch die sehr großen Korngrenzflächen pro Volumeneinheit. In einem 1 cm^3 großen Würfel befinden sich immerhin mehrere 100 m^2 Korngrenzfläche. Der Anteil der Atome, die zu den Korngrenzen zuzurechnen sind, kann dabei mehr als 50 % betragen [GLEI89] - in Abb. 1.1 ist zur Veranschaulichung der Schnitt durch eine nanokristalline Kornstruktur schematisch dargestellt. Die Eigenschaften dieser NKM sind daher stark dominiert durch die Grenzflächen. Dies macht sie interessant als Objekt für Forschung und Technik.

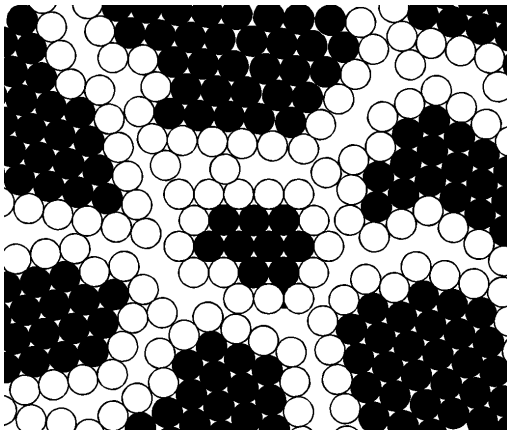


Abb. 1.1 Schematische nanokristalline Kornstruktur. Atome, die den Korngrenzen zuzurechnen sind, sind als offene Kreise dargestellt, Atome innerhalb der Körner als ausgefüllte Kreise.

Der Einfluss der Korngrenzen ist auch für nanokristalline mehrkomponentige Legierungen von großer Bedeutung. Insbesondere gilt dies bezüglich der Entwicklung der nanokristallinen Gefüge bei Wärmebehandlungen. Für das Verständnis der Zusammenhänge ist dabei die Kenntnis über die genaue Verteilung der Komponenten in den nanokristallinen Strukturen notwendig. Es liegt in der Natur der Sache, dass sich Untersuchungen diesbezüglich schwierig gestalten. Aufgrund der sehr kleinen 3-dimensionalen Strukturen sind detaillierte Analysen der NKM bisher nur eingeschränkt möglich gewesen. Die moderne 3D-Atomsondentechnik [MILL96] stellt erstmals eine höchstauflösende Analytik dar, die es ermöglichen sollte die 3-dimensionale Verteilung

der Legierungskomponenten in den Nanostrukturen zu bestimmen. Sie wurde daher für die Untersuchungen in dieser Arbeit eingesetzt.

Zwei nanokristalline binäre Legierungen wurden ausgewählt und untersucht: Eisen-Silber (Fe-Ag) und Nickel-Phosphor (Ni-P). Die beiden Legierungen repräsentieren Systeme mit stark unterschiedlichen chemischen Wechselwirkungen. Während einerseits Eisen und Silber eine große positive Mischungsenthalpie von ungefähr $\Delta H_{\text{mix}} = +28 \text{ kJ/mol}$ [BOER88] aufweisen¹, und damit stark repulsiv wechselwirken, verhält es sich im System Nickel-Phosphor genau umgekehrt. Die Mischungsenthalpie ist hier negativ und beträgt $\Delta H_{\text{mix}} = -44 \text{ kJ/mol}$ [SHIM99]². Die chemische Wechselwirkung ist also stark attraktiv.

Das Legierungs-System Eisen-Silber ist, bedingt durch die genannte repulsive chemische Wechselwirkung, durch sehr extreme Eigenschaften gekennzeichnet. Die beiden Komponenten Eisen und Silber sind im thermodynamischen Gleichgewicht selbst im flüssigen Zustand nicht mischbar. Die Randlöslichkeiten im festen Zustand sind verschwindend gering. Auf der Fe-reichen Seite beträgt sie maximal 0,022 At.% Ag (in γ -Eisen) [WRIE73, MASS90]. Umgekehrt wird für die Löslichkeit von Eisen in Silber 0,007 At.% Fe als die oberste Grenze angegeben [BERN69, MASS90]. Mit Hilfe der gepulsten Laserdeposition (PLD) lassen sich dünne Schichten nanokristalliner Fe-Ag-Legierungen herstellen [KREB93]. Für diese Herstellungsmethode sind die relativ hohen kinetischen Energien der Teilchen bei der Deposition von ungefähr 100 eV charakteristisch [FÄHL98]. Sie haben wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der resultierenden Schichten. Röntgenographische Untersuchungen an PLD-Schichten von Störmer und Krebs [STÖR95] liefern Grund zu der Annahme, dass Silber in Eisen bis zu Konzentrationen von 14 At.% übersättigt werden kann, da bis zu diesen Konzentrationen in den Diffraktogrammen ausschliesslich Legierungspeaks beobachtet wurden. Ähnliche Ergebnisse werden auch von Ni-Ag-Legierungen berichtet [INGE94, STÖR95]. Die Untersuchungen in dieser Arbeit befassen sich mit den Eisen-reichen mittels PLD hergestellten Fe-Ag-Legierungen. Diese Legierungen stellen extreme Nicht-Gleichgewichtszustände dar. Die treibenden Kräfte für die Entmischung in die Reinkomponenten sind in diesen Schichten sehr groß. Die Fe-Ag-Legierungen repräsentieren daher in besonderer Weise Materialien im Zustand weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht. Ihre Untersuchung ist daher von grundlagenphysikalischem Interesse. Der Grad der Homogenität im „wie hergestellt“-Zustand, die Mechanismen der Entmischung und die Entwicklung der Nanostruktur dieser „zwangslegierten“ NKM bei Wärmebehandlung sind bisher so gut wie unbekannt.

Ni-P-Legierungen können konventionell mittels außenstromloser chemischer Abscheidung hergestellt werden. Sie werden der Vereinfachung halber meist nur kurz „chemisch Nickel“ genannt. Ihre Strukturen sind nanokristallin bei P-Gehalten bis ca. 15 At.%. Oberhalb von 16 At.% zeigen sie amorphe Struktur [KREY86, LEE91]. In dieser Arbeit wurden daher Legierungen mit niedrigen P-Gehalten zwischen 3 und 12 At.% hergestellt und untersucht. Neben der chemischen Abscheidung besteht auch die Möglichkeit Ni-P-Legierungen mittels elektrolytischer Abscheidung herzustellen. Diese sind in gleicher Art nanokristallin mit vergleichbaren Korngrößen, wie auch die chemisch abgeschiedenen Legierungen [ALLE82]. Die Ergebnisse anderer Autoren, die auf Untersuchungen an elektrolytisch abgeschiedenen Ni-P-Legierungen beruhen,

¹ Dieser Wert gilt für eine 50 At.-%-ige Ag-Lösung in bcc-Eisen.

² Dieser Wert gilt für eine 50 At.-%-ige P-Lösung in fcc-Nickel.

wurden daher in dieser Arbeit parallel zu Untersuchungen an chemisch abgeschiedenem Nickel-Phosphor diskutiert.

Das Legierungssystem Nickel-Phosphor ist relativ komplex. In Abb. 1.2 ist das Gleichgewichts-Phasendiagramm nach [LEE91] abgebildet. Es gibt insgesamt 11 geordneten Phasen. Die bereits erwähnte große attraktive chemische Wechselwirkung erklärt die Existenz der vielen geordneten Phasen. Die erste bei niedrigen P-Gehalten ist die Ni_3P -Phase. In dem Bereich zwischen 0 und 25 At.% P befindet sich ein Eutektikum bei 19 At.% P. Die Löslichkeit von Phosphor in der fcc-Nickel-Phase ist sehr gering. Es sind maximal 0,32 At.% bei der eutektischen Temperatur von 870 °C. Die Legierungen in dem Konzentrationsbereich wie sie hier untersucht wurden (3-12 At.% P, s. o.) würden also im thermodynamischen Gleichgewicht in der fcc-Nickel- und in der Ni_3P -Phase mit dem Hebelgesetz folgenden Volumenanteilen vorliegen.

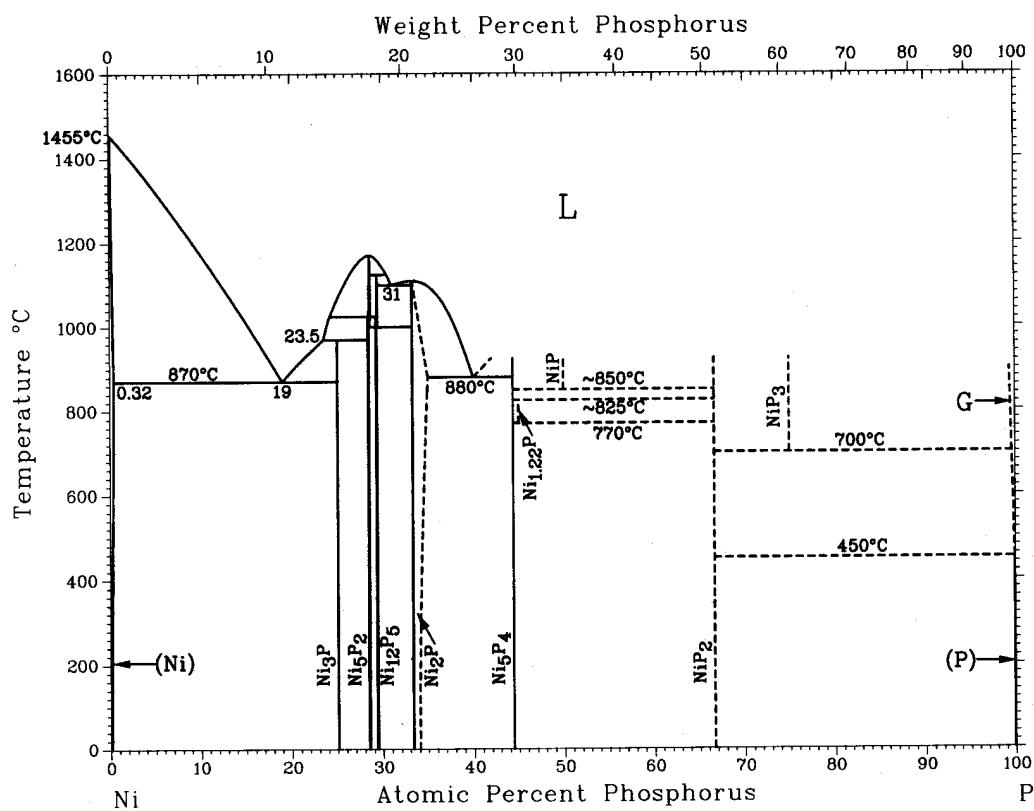


Abb. 1.2 Phasendiagramm des Systems Nickel-Phosphor nach [LEE91].

Ni-P-Legierungen sind bereits seit Jahrzehnten im technischen Einsatz zur Lösung von Korrosions- und Verschleißproblemen, zur Beschichtung von Nichtleitern, bei der Leiterplatten-Herstellung und anderen Anwendungen [RIED89]. Allein in Europa werden jährlich mehrere hundert Tonnen des Materials verbraucht [RIED91]. Trotz der langjährigen Verwendung als Werkstoff sind jedoch insbesondere bei den nanokristallinen Ni-P-Legierungen noch viele Fragen, die detaillierte Mikrostruktur betreffend, offen. Es wurden interessante Eigenschaften beobachtet, über deren Ursache noch wenig bekannt ist, und die z. T. kontrovers diskutiert werden. So wird bei Auslagerungen eine thermische Stabilität der Kornstruktur beobachtet [BOYL91, MEHT95, ZHAN98]. Das nanokristalline Gefüge bleibt nach anfänglichen geringfügigen Veränderungen bis zu Temperaturen von 320 °C und mehr stabil. In der Literatur werden sehr unterschiedliche mögliche Ursachen dafür diskutiert: Behinderung des Kornwachstums durch Ni_3P -

Ausscheidungen (Zener-Effekt) und durch Tripelpunkte, sowie ein Solute-Drag-Effekt durch homogen gelöste P-Atome. Ein großes Problem bei der bisherigen Diskussion ist aber, dass nur wenige bzw. keine Daten über die (räumliche) Verteilung des Phosphors in den Legierungen vorliegen. Die Untersuchungen in dieser Arbeit sollen auch dazu beitragen diese Lücke zu schließen.

Die vorangegangenen Ausführungen verdeutlichen, dass detaillierte Untersuchungen der Nanostrukturen von nanokristallinen Fe-Ag- und Ni-P-Legierungen notwendig sind und dazu beitragen können, die Eigenschaften der Materialien nach deren Herstellung und nach Wärmebehandlungen besser zu verstehen. Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher ausgewählte Fe-Ag- und Ni-P-Legierungen hergestellt und anschließend die Zustände der Materialien nach ihrer Herstellung und deren Entwicklung bei Wärmebehandlungen nanostrukturell charakterisiert werden. Den Schwerpunkt bildeten dabei die Untersuchungen mit der Atomsonden-Technik, insbesondere der Tomographischen Atomsonde (TAP). Diese Analyse-Methoden werden in Kap. 2.4 ausführlicher beschrieben. Dabei wird einerseits auf die Mess-Technik und andererseits auch auf die Auswerteverfahren eingegangen.

Die Herstellung der Fe-Ag-Proben ist im Kapitel 2.1 dargestellt. Es wurden Schichten auf Spitzen speziell für die Analysen mit der TAP präpariert. Die Untersuchungen an den Fe-Ag-Legierungen auf TAP-Spitzen werden in Kapitel 3 vorgestellt. Parallel dazu wurden weitere Untersuchungen an planaren Schichten in einer Arbeit von Störmer durchgeführt [STÖR98]. Es konnten so die Ergebnisse beider Untersuchungen unmittelbar gegenübergestellt werden. In Kap. 3.5 werden die Ergebnisse der Untersuchungen an Fe-Ag-Schichten auf Spitzen diskutiert.

Die Herstellung der Ni-P-Legierungen und Präparation der Proben sind in den Kapiteln 2.2 und 2.3 nachzulesen. Die Untersuchungen zu diesem System werden in Kapitel 4 dargestellt. Dabei werden zunächst die Zustände der Legierungen im Abscheidezustand nach der Herstellung behandelt. Anschließend wird genauer auf die Entwicklung der Mikro- und Nanostruktur bei Wärmebehandlungen eingegangen. In Kap. 4.3 erfolgt die Diskussion der Ergebnisse. Es werden die Strukturen und ihre Entwicklung diskutiert. Außerdem wird gesondert auf die thermische Stabilität der Ni-P-Legierungen und ihre möglichen Ursachen eingegangen.

2 Experimente

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Fe-Ag- und Ni-P-Legierungen hergestellt und untersucht. Dabei wurden unterschiedliche Analysemethoden angewendet und auch Simulationen durchgeführt. Entsprechend der vorliegenden Nanostrukturen der Materialien wurde für die Analyse mit höchster Auflösung die Atomsondentechnik mit konventionellem Detektor (AP) und mit neuen ortsauflösenden Detektoren (3DAP) eingesetzt.

Die Fe-Ag-Legierungen wurden einerseits als dünne Schichten auf FIM-Substratspitzen aufgebracht und anschließend im Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) und mit der AP oder der TAP untersucht. Andererseits wurden parallel dazu Schichten auf planaren Substraten deponiert. Die Untersuchungen an diesen planaren Proben – u. a. mit TEM, Röntgendiffraktometrie (XRD) und energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX), sowie Schichtdickenmessungen - wurden von M. Störmer und K. Sturm durchgeführt [STÖR98, STUR00].

Die Ni-P-Legierungen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit der TAP sowie mit anderen Analysemethoden charakterisiert. Es sind zu nennen die Differential-Scanning-Calorimetry (DSC), die XRD, das TEM und die Elektronenstrahlmikrosonde (EMS).

2.1 Herstellung der Fe-Ag-Proben

Für die Herstellung der Fe-Ag-Legierungen wurde die gepulste Laserdeposition (PLD) verwendet [CHRI94]. Die PLD ist mittlerweile eine verbreitete Methode zur Herstellung dünner Schichten, mit deren Hilfe sich auch unterschiedlichste metallische Schichten herstellen lassen [GAVI90, CHRI94, KREB97, FÄHL98]. Bei der PLD wird ein gepulster energiereicher Laserstrahl auf ein Target fokussiert. Dadurch wird das Targetmaterial kurzfristig stark erhitzt und in einem komplexen Prozess, der sog. Ablation, abgetragen [DYER89]. Es bildet sich ein senkrecht zur Targetoberfläche expandierendes Plasma, welches sich auf dem gegenüberliegenden Substrat niederschlägt.

Die Fe-Ag-Legierungen für diese Arbeit wurden mit Hilfe eines Krypton-Fluorid-Lasers der Firma Lambda-Physik, Excimerlaser LPX 110i, hergestellt. Dabei wurde mit 30 ns langen UV-Pulsen mit einer Wellenlänge von 248 nm und einer Repetitionsrate von 10 Hz gearbeitet. Die Laserenergie pro Puls betrug etwa 100 bis 115 mJ, was einer Energiedichte von ca. 6-8 J/cm² entsprach. Die Beschichtungen erfolgten unter Ultrahochvakuum (UHV) –Bedingungen bei einem Restgasdruck von etwa 10⁻⁸ hPa. Als Targets wurden hochreine Fe- und Ag-Bleche verwendet, die auf einem Targethalter fixiert wurden, der mit Hilfe eines Schrittmotors auf und ab bewegt werden konnte. Für die Herstellung der Legierungsschichten wurden dann die Bleche abwechselnd für die Dauer weniger Pulse in den Strahlengang gebracht. Dieses Verfahren wird auch bei planaren Schichten standardmäßig angewendet [FÄHL98, STÖR98]. Unterschiedliche Ag-Konzentrationen wurden eingestellt über das Verhältnis der Pulszahlen mit denen im Wechsel auf die beiden Targets geschossen wurde. Auf ein einzelnes Target wurde nicht mehr als 15 mal vor einem Wechsel auf das andere Target geschossen, was in etwa der Deposition einer halben Monolage (0,1 nm) entspricht. Da die Targets einer gewissen Alterung - ein bekannter Effekt bei der PLD [KREB93, FÄHL98] - unterlagen, also die Depositionsrate mit der Zeit abnahm, mussten die Pulszahlverhältnisse und die Gesamtzahl an Pulsen an jedem Versuchstag neu festgelegt werden. Dadurch konnten definierte Ag-Konzentrationen nur in gewissen Grenzen reproduziert werden.

Die PLD ist eine Dünnschichtmethode. Typische Schichtdicken betragen wenige 100 nm. Eine Präparation von Spitzen aus dem zu untersuchenden Material - wie bei den freitragenden, verhältnismäßig dicken Ni-P-Schichten - war daher nicht möglich. Für die Atomsonden-Untersuchungen wurden deshalb die Fe-Ag-Schichten direkt auf zuvor präparierte Wolfram-Spitzen aufgebracht. Diese wurden aus Wolfram-Draht hergestellt, der auf konventionelle Art mit einem Elektrolyten aus wässriger 1-molarer NaOH-Lösung bei einer Spannung von 5 V (AC) elektrolytisch gedünnt wurde [MILL96]. Die Wolfram-Spitzen wurden dann in einer Atomsonde im Feldionenmikroskop-(FIM)-Modus, s. Kap. 2.4, durch Feldverdampfung entwickelt bis sie ein vollständig ausgeprägtes FIM-Bild zeigten. D. h. die Spitzen wurden so weit abgerundet, dass ihre Oberfläche am Apex halbsphäreförmig und absolut frei von Schmutz oder Elektrolytresten war. Die so gereinigten Wolfram-Spitzen wurden daraufhin zur Kontrolle im TEM untersucht und anschließend in die Laserkammer in einen speziell konstruierten, rotierbaren Halter eingebaut. Dieser ermöglichte den Einbau von gleichzeitig bis zu 6 Spitzen, die kreisförmig in einem Durchmesser von 2 cm angeordnet waren und in deren Mitte zusätzlich ein planares Silizium-Substrat auf Höhe der Spitzenapexes fixiert werden konnte, so dass bei der Beschichtung der Spitzen gleichzeitig immer auch eine planare Referenzschicht unter denselben Bedingungen hergestellt wurde. Die Beschichtungen erfolgten in allen Fällen bei Raumtemperatur ohne separate Kühlung der Substrate. Eine schematische Skizze des Versuchsaufbaus ist in Abb. 2.1 dargestellt.

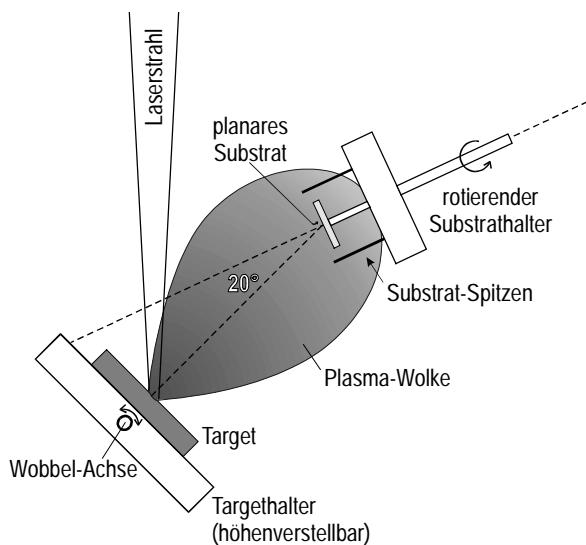
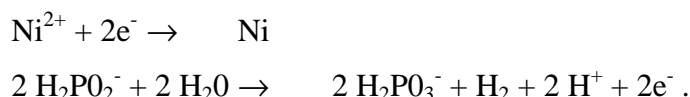


Abb. 2.1 Schematischer Aufbau der gepulsten Laserdeposition (PLD) auf AP/TAP-Spitzen. Der Abstand Target - Spitzen beträgt ca. 40 mm.

Die Spitzen zeigten nicht senkrecht auf das Target, wurden also nicht frontal beschichtet, sondern unter einem Winkel von 20 Grad. Dadurch und durch die zusätzliche Rotation des Halters während des Herstellungsprozesses war gewährleistet, dass die Spitzen von allen Seiten gleichmäßig beschichtet wurden und dass es nicht zu einer ungünstigen Pfropfenbildung kam. Der Abstand der Spitzen zum Target betrug ca. 40 mm. Nach erfolgreicher Beschichtung wurden die Spitzen ein weiteres mal im TEM untersucht bevor sie, sofern sie geeignet schienen, in eine Atomsonde eingebaut wurden. Parallel dazu wurden jeweils der Ag-Gehalt, mittels EDX, und die Schichtdicke, mittels eines Profilometers, der planaren Referenzschichten bestimmt.

2.2 Herstellung der Ni-P-Schichten

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ni-P-Legierungen wurden als Schichten durch außenstromloses chemisches Abscheiden hergestellt. Diese Art der Abscheidung ist ein weithin bekanntes und ein weit verbreitetes, industriell angewandtes Verfahren [RIED91]. Für die Herstellung der hier verwendeten Proben kamen deshalb kommerziell erhältliche Elektrolyt-Bäder zum Einsatz. Wesentlicher Bestandteil dieser Bäder sind Ni^{2+} -Ionen, als Nickelsulfat, und H_2PO_2^- -Ionen, als Natriumhypophosphit. Hinzu kommen Komplexbildner, Puffersubstanzen, Stabilisatoren und sogenannte Beschleuniger. Die genaue Zusammensetzung der Elektrolyte wird von den Herstellerfirmen aus Gründen des Wettbewerbs nicht angegeben. Die wesentliche chemische Reaktion für die Abscheidung von Nickel ist eine Redoxreaktion [RIED91]:



Der Phosphor hingegen wird als atomarer Phosphor in die Schichten eingebaut. Für seine Entstehung gibt es unterschiedliche Reaktionsmodelle [RIED91]. Der genaue Mechanismus der Entstehung ist bisher jedoch noch ungeklärt.

Schichten mit nominellen Konzentrationen von 3,6 At.% P und 11,8 At.% P wurden am Institut für Werkstofftechnik der Universität der Bundeswehr in Hamburg hergestellt, s. [KREY95, MÜLL96], und von H. Kreye freundlicherweise zur Verfügung gestellt³. Als Substrate dienten polierte Titan-Bleche, von denen sich die nicht sehr fest haftenden Schichten leicht abziehen ließen. Schichten mit 5,9 At.% P und 6,4 At.% P wurden in Zusammenarbeit mit der Firma Enthone-OMI (Deutschland) GmbH in Solingen hergestellt. Als Substrate dienten 6x10 cm² große Aluminium-Bleche, die einseitig mit Klebestreifen abgeklebt und vor der Beschichtung gereinigt und mit einer Zinkatbeize behandelt wurden, um das anfängliche Wachstum und die Haftung der Schichten zu erleichtern. Als Elektrolyt-Bad wurde der Typ ENPLATE Ni 429 E von der Firma Enthone-OMI verwendet. Die Abscheidung erfolgte in einem 5l-Becherglas auf einer Heizplatte, in dem der Elektrolyt ständig gerührt wurde. Die Temperatur betrug 87 bzw. 88 °C. Der pH-Wert wurde auf 6,9 bzw. 7,0 eingestellt, regelmäßig kontrolliert und ggf. durch Hinzufügen von Ammoniumhydroxidlösung auf dem Sollwert gehalten. Der Abscheidvorgang dauerte 2,5 bzw. 2,2 h. Die Schichten hatten am Ende eine Dicke von 58 bzw. 35 µm, was einer Abscheiderate von 23,2 bzw. 15,9 µm/h entspricht. Laut Herstellerangaben ist dieser Elektrolyttyp geeignet für die Abscheidung von Ni-P-Schichten mit P-Gehalten von 2-4 Gew.% (entsprechend 3,7-7,3 At.%). Die für diesen Badtyp gewählten relativ hohen Temperaturen und pH-Werte ließen einen eher geringeren P-Gehalt erwarten, als der hergestellte. Die Ursache hierfür ist unklar. Die fertigen Schichten wurden schließlich für die weitere Verwendung als Folien von den Substraten abgelöst, indem die Al-Bleche in verdünnter Natronlauge (100 g NaOH auf 1 Liter Wasser) aufgelöst wurden.

2.3 Präparation der Ni-P-Proben

Die Ni-P-Folien sind relativ leicht zerbrechlich. Ihre Sprödigkeit nimmt offensichtlich mit dem P-Gehalt zu. Das Abtrennen von Probenstücken erfolgte daher mit Hilfe einer

³ Die hier genannten nominellen Konzentrationen beziehen sich auf die eigenen Messungen, s. Kap. 4.1.1. Kreye et al. geben für die Proben P-Gehalte von 3,2 bzw. 10,4 At.% an.

aufschlagenden Schere, die über die gesamte Schnittkante gleichmäßig viel Kraft ausübt. Es wurde eine handelsübliche Rosenschere verwendet, deren untere Auflagefläche austauschbar und nachpolierbar war.

Für die EMS-Analysen wurden Probenstücke mit Hilfe einer Einbett-Vorrichtung (Prestopress-2 der Firma Struers) bei ca. 100 °C in graphithaltigen, und damit leitfähigen Acrylharz eingebettet und anschließend im Querschliff mechanisch poliert.

Für die TEM-Untersuchungen wurden die für die AP bzw. TAP präparierten Spitzen verwendet. AP/TAP-Spitzen haben im vorderen Bereich eine typische Dicke von 20 bis 100 nm und sind somit meistens gut durchstrahlbar. Darüberhinaus sind auch TEM-Proben auf konventionelle Art hergestellt worden. Dazu wurden aus den Folienstücken kreisrunde Scheibchen mit einem Durchmesser von 3 mm ausgestanzt und mit Hilfe einer Ionendünnungsanlage Duomill 600 der Firma Gatan gedünnt. Die Proben wurden dabei auf eine Temperatur von 77 K gekühlt und beidseitig unter einem Winkel von je 17,5 Grad mit Ar-Ionen beschossen. Die Beschleunigungsspannung betrug 5 kV und der Ionenstrom 1 mA.

Die Präparation der AP/TAP-Spitzen begann jeweils mit dem Herausschneiden kleiner ca. 4 mm langer und ca. 0,5 mm breiter Stäbchen aus den Ni-P-Folien. Diese Stäbchen wurden in Plexiglashalter eingeklemmt und zunächst einseitig mechanisch poliert. Es wurde Nassschleifpapier der Körnungen 1200, 2400 und 4000 verwendet. Danach wurden die Proben um 180 Grad gedreht, erneut eingeklemmt und mechanisch poliert bis das Stäbchen über seine Länge hinweg einen möglichst quadratischen Querschnitt von ca. 40×40 µm² aufwies. Diese Rohlinge wurden ggf. wärmebehandelt und dann in Metallröhrchen eingeklemmt, die für den späteren Einbau der Spitzen in die jeweilige TAP geeignet waren. An der Sonde in Rouen wurden Nickelröhrchen verwendet, an der Göttinger Sonde Kupferröhrchen. Die weitere Präparation bestand in einem elektrolytischen Polieren. Die verwendeten Parameter sind in Tab. 2.1 aufgeführt. Es wurde die Mikropoliertechnik [MILL96] verwendet für die eine entsprechende Halte- und Manipulervorrichtung gebaut wurde. Bei dieser Technik wird eine ringförmige Gold-Elektrode mit einem Elektrolyttropfen versehen. Die zu präparierende Spitze wird dann unter Beobachtung durch ein optisches Auflichtmikroskop mit ca. 50-facher Vergrößerung in dem Tropfen gedünnt. Der Vorteil dieser Methode ist, dass auch sehr kurze Spitzen poliert werden können, da die Form des Tropfens konvex ist und somit die Spitze an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Luft durch das Mikroskop gut beobachtet werden kann.

Elektrolyt	Perchlorsäure (60%-ig) + 2-Butoxyethanol, Verhältnis 1:9, frisch angesetzt.
Temperatur	ca. 5 °C, vor jeder Präparation wurde ein neuer Tropfen aus der Vorratsflasche im Kühlschrank entnommen
Spannung	+22 V (DC) zu Beginn, +16 V (DC) zum Schluss
Technik	Mikropoliertechnik mit Elektrolyttropfen

Tab. 2.1 Parameter für das elektrolytische Polieren der Ni-P-TAP-Spitzen.

Die Wärmebehandlungen der Ni-P-Proben wurden in einer DSC-Apparatur, einer DSC-7 der Firma Perkin-Elmer, vorgenommen. Die Proben wurden dabei kontinuierlich mit Argon-Gas umspült, um Einflüsse durch Luftsauerstoff zu minimieren. Da die

thermischen Analysen mit demselben Gerät durchgeführt wurden, war sichergestellt, dass die TEM bzw. die TAP-Proben sich in einem wohldefinierten Auslagerungszustand befanden.

2.4 Konventionelle und Tomographische Atomsonde

Für die Untersuchung der Nanostruktur der Fe-Ag- und der Ni-P-Proben auf feinsten Skala wurde die Atomsondentechnik in unterschiedlichen Ausführungen verwendet (konventionelle Atomsonde und Tomographische Atomsonde). Moderne Atomsonden ermöglichen die chemische Analyse von kleinsten Probenvolumina auf einer nm-Skala. Die Zusammensetzung in einem Volumen kann durch einfaches Zählen von Atomen einer jeden Sorte bestimmt werden. Die Atomsondentechnik bietet damit die höchste Auflösung für chemische Analysen in allen drei Raumdimensionen, die derzeit möglich ist. Die Funktionsweise von Atomsonden ist in der Literatur bereits umfangreich beschrieben worden [MÜLL69, BOWK70, MILL89, MILL96]. Im folgenden sollen daher nur die wesentlichen Grundprinzipien der Technik im allgemeinen sowie die wichtigen Besonderheiten der konkret verwendeten Apparaturen dargestellt werden.

2.4.1 Atomsondentechnik

Der Begriff Atomsonde, im heutigen Sinne, bezeichnet eine Analytik, die auf Flugzeitmassenspektrometrie einzelner Atome basiert. Atomsonden sind immer kombiniert mit einer abbildenden Methode, dem Feldionenmikroskop (FIM). Eine Atomsonde kann durch einfaches Umschalten entweder im abbildenden FIM-Modus oder im analytischen Atomsonden-Modus betrieben werden. Das Grundprinzip für die Funktion ist bestechend simpel: Das Material wird zunächst in Form einer Spitze, die einen vorderen Krümmungsradius r_t von ca. 15 bis 50 nm aufweisen muss, präpariert, s. a. Kap. 2.1 und 2.3. Nur elektrisch leitfähige Materialien lassen sich analysieren. An die Spitze wird dann, unter Ultrahochvakuumbedingungen (Restgasdruck ca. 10^{-9} hPa) und bei Kühlung auf Temperaturen von 20 bis 100 K, eine elektrische Hochspannung U_{DC} von einigen Kilovolt angelegt. Bedingt durch den kleinen Krümmungsradius r_t entstehen an der Spitze hohe elektrische Felder mit Feldstärken F von mehr als 50 V/nm. Es gilt

$$F = \frac{U_{DC}}{k \cdot r_t} \quad (2.1)$$

wobei $k = 4 - 9$ der Geometriefaktor ist [MÜLL69]. Diese hohen Feldstärken werden unterschiedlich genutzt für den Betrieb im FIM-Modus und im Atomsonden-Modus.

Bei der Feldionenmikroskopie wird der Spitze im Abstand von wenigen Zentimetern ein Bildschirm, bestehend aus einem Ionenverstärker und einem mit Phosphor beschichteten Leuchtschirm gegenübergestellt. Außerdem werden Bildgase, typischerweise Neon, Helium oder Wasserstoff, in die Vakuumkammer eingelassen mit Partialdrücken von etwa 10^{-5} hPa. Die Bildgasatome werden im hohen elektrischen Feld vor der Spitze ionisiert und zum Bildschirm hin beschleunigt, wo sie einen Leuchtpunkt erzeugen. Hervorgerufen durch die atomare Struktur der Spitzenoberfläche und die unterschiedliche chemische Natur von verschiedenen Spitzenatomen variiert die Ionisationswahrscheinlichkeit entlang der Oberfläche. Durch den kontinuierlichen Bildgasionenstrom entsteht dadurch auf dem Bildschirm ein Bild der Oberfläche mit bis zu atomarer Auflösung. Die Abbildung entspricht näherungsweise einer Zentralprojektion mit einer Vergrößerung M von

$$M = \frac{R}{b \cdot r_t}, \quad (2.2)$$

wobei b der Bildkompressionsfaktor, R der Abstand Spitze zu Bildschirm und r_t der Spitzenradius ist [MÜLL69]. Der Faktor b berücksichtigt die Abweichung von der Zentralprojektion. Er beträgt zwischen 1,5 und 1,8 [MÜLL69]. Es ergeben sich so typische Vergrößerungen von 10^5 bis 10^7 .

Im Atomsonden-Modus wird der Spitze ein Detektor in $L = 0,5$ bis 1 m Entfernung gegenübergestellt, der das Auftreffen einzelner Ionen registrieren kann. Zusätzlich zu der Grundspannung U_{DC} wird dann ein kurzer, wenige Nanosekunden dauernder, kleiner Hochspannungspuls der Höhe U_P an die Spitze angelegt, so dass die sogenannte Feldverdampfungsfeldstärke F_f überschritten wird. Dadurch werden einzelne Atome der Spitzenoberfläche feldverdampft [MÜLL89, MILL96], d. h. ionisiert und im elektrischen Feld zum Detektor hin beschleunigt. Durch Messung der Flugzeit t kann aufgrund der bekannten kinetischen Energie der Ionen die spezifische Masse bestimmt werden. Es ist

$$\frac{m}{n} = \frac{2e \cdot (U_{DC} + U_P) \cdot t^2}{L^2}, \quad (2.3)$$

wobei n der Ionisationsgrad ist. Die Atomsonde ist also, wie bereits erwähnt, im wesentlichen ein Flugzeitmassenspektrometer. Durch kontinuierliches Pulsen können die Atome von der Spitzenoberfläche und durch sukzessives Abtragen auch ins Volumen hinein analysiert werden.

Je nach Art des Detektors unterscheidet man konventionelle Atomsonden (AP), die lediglich die Flugzeit erfassen können, sowie ortsauflösende 3D-Atomsonden (3DAP), die neben der Flugzeit auch den Auftreffpunkt der einzelnen Ionen aufzeichnen. Bei konventionellen Atomsonden wird durch eine Aperturblende, die i. d. R. als Loch im FIM-Bildschirm realisiert ist, die laterale Auflösung festgelegt. Sie beträgt auf die Spitzenoberfläche projiziert ca. 2 bis 5 nm. Die Tiefenauflösung hingegen ist bestimmt durch das sukzessive Abtragen der Atomlagen von der Spitzenoberfläche. Mit konventioneller Atomsonde erhält man im Ergebnis Konzentrationsanalysen mit etwa 0,2 nm Tiefenauflösung und einer lateralen Auflösung von 2 bis 5 nm [MILL96].

Das Herzstück von 3D-Atomsonden bildet der positionsempfindliche Detektor. Die Tomographischen Atomsonden (TAP), die in dieser Arbeit verwendet wurden, besitzen einen Detektor, der im wesentlichen aus einem Elektronenvervielfacher, bestehend aus zwei hintereinandergeschalteten Mikrokanalplatten (MCP), einem Array von 96 Elektroden und einer Hochleistungs-Auswerteelektronik besteht. Der schematische Aufbau einer TAP ist in Abb. 2.2 dargestellt.

Durch das Auftreffen eines Ions auf die erste MCP wird eine Elektronen-Kaskade ausgelöst. Dieses Signal wird aufgezeichnet und für die Flugzeitmessung verwendet. Die Elektronen-Kaskade wird durch die zweite MCP weiter verstärkt. Es entsteht so hinter den MCPs eine Elektronen-Wolke, die auf dem dahinter befindlichen 10×10 cm² großen Elektrodenarray deponiert wird. Der Elektronen-Spot überstreicht i. d. R. mehrere Elektroden. Die auf jeder Elektrode deponierte Ladung wird durch schnelle AD-Wandler-Elektronik gemessen. Dadurch kann der Schwerpunkt der Elektronenladung, und damit die Position des aufgetroffenen Ions auf dem Detektor bestimmt werden [BLAV93]. Sofern die Elektronen-Spots sich nicht überlappen, können auch mehrere Ionen, die gleichzeitig auf den Detektor treffen, positioniert werden. Außerdem

verfügt der Detektor über mehrere (5 bzw. 8) schnelle AD-Wandler-Elektroniken, so dass ggf. auch mehrere Ionen mit unterschiedlichen spezifischen Massen und entsprechend unterschiedlichen Flugzeiten detektiert werden können.

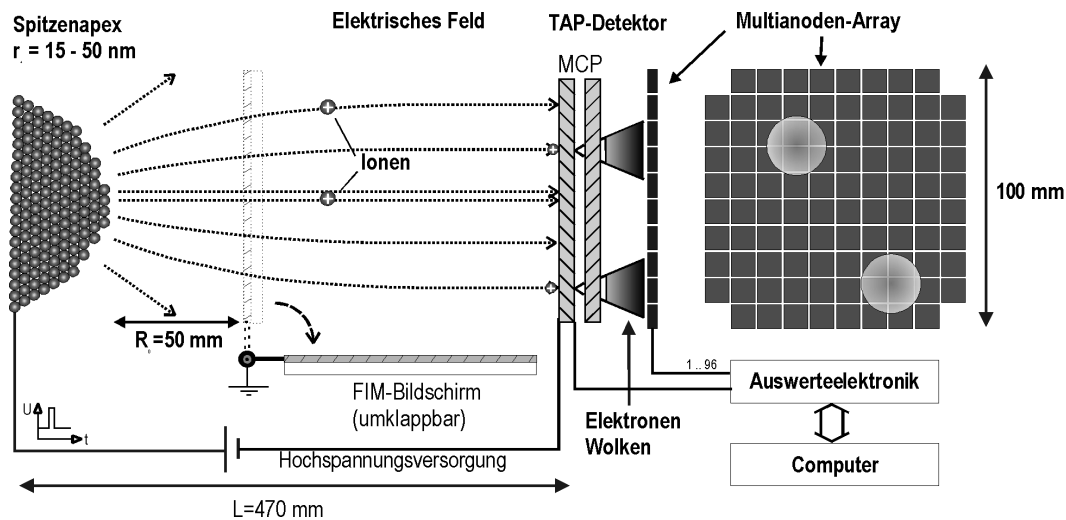


Abb. 2.2 Die Tomographische Atomsonde (TAP).

Die gewonnenen Daten (spezifische Massen und Positionen auf dem Detektor) ermöglichen schließlich die 3-dimensionale (3D) Rekonstruktion der ursprünglichen Positionen der Atome im Probenvolumen. Sie erfolgt im nachhinein mit Hilfe spezieller Auswertesoftware, s. a. Kap. 2.4.2, auf einer Workstation. Der 3D-Rekonstruktion liegen die fundamentalen Gleichungen 2.1 und 2.2 zugrunde. Die Tiefenskalierung erfolgt dabei auf Basis der Anzahl detektierter Ionen und der Atomdichte [DECO94, BAS 95, BAS-97]. Das rekonstruierte Probenvolumen steht dann für weitere Auswertungen und Analysen mit geeigneten Software-Tools zur Verfügung. Die räumliche Auflösung der TAP beträgt im Idealfall ca. $0,2 \text{ nm}$ in Messrichtung [BLAV93] und, bedingt durch den Prozess der Feldverdampfung, ca. $0,5 \text{ nm}$ lateral [MILL96]. Bei heterogenen Materialien kann sie aber auch schlechter sein, insbesondere bei unterschiedlichen lokalen Feldverdampfungsfeldstärken und den dadurch hervorgerufenen lokalen Vergrößerungseffekten [BLAV96, MILL96].

2.4.2 Mess- und Daten-Auswertesoftware

Die konventionelle Göttinger Atomsonde (AP) wie sie in [GEBE92] beschrieben wurde ermöglichte das Pulsen mit einer Frequenz von 10 Hz . Durch die Integration eines moderneren schnellen Halbleiterpulsers von der Firma Kindbrisk Ltd., Großbritannien, waren Pulsfrequenzen von bis zu 1000 Hz möglich geworden. Die vorhandene PC-unterstützte Atomsondensteuerung [GEBE94] musste daher im Rahmen dieser Arbeit neu konzipiert werden. Insbesondere wurde ein schneller Datenbus zwischen dem Computer und der als CAMAC⁴-Modul vorhandenen Uhr und dem Analog-Digital-Wandler integriert sowie eine neue Messsoftware entwickelt. Das in Turbo-Pascal geschriebene Messprogramm ermöglichte auch die automatische Steuerung von Messungen, so dass mit einer möglichst konstanten Feldverdampfungsrates gearbeitet werden konnte. Für die anschließende Datenauswertung wurde die vorhandene oder Standardsoftware verwendet.

⁴ Computer Automated Measurement and Control, IEEE-583

Bei AP-Analysen müssen die wesentlichen Parameter für eine Analyse (Ort und Größe der Apertur) bereits zum Zeitpunkt der Messung festgelegt werden. Bei der Auswertung können dann lediglich noch Blocklängen definiert werden, um Konzentrationen und Tiefenskalen zu definieren. TAP-Messungen liefern im Ergebnis die 3D-Rekonstruktion des Analysevolumens. Je nach physikalischer Problemstellung kann dann - geeignete Software-Tools vorausgesetzt - eine Analyse erfolgen, die für die vorhandene Mikrostruktur optimiert ist. Der TAP-Detektor von der Firma CAMECA, Frankreich, wurde mit Software-Modulen ausgeliefert, die die grundlegenden Möglichkeiten der Visualisierung und Analyse ermöglichten. Als Basis für die TAP-Software diente die Software AVS, Version 5.3, von der Firma Advanced Visual Systems Inc., die auf einer Digital Personal Workstation 433 betrieben wurde. Der modulare Aufbau der AVS- und TAP-Basis-Software ermöglichte die Entwicklung einer eigenen, in der Programmiersprache C geschriebenen Software-Bibliothek, die in das bestehende System integriert wurde. Mit Hilfe dieser Software-Module konnten dann gezielte Analysen der untersuchten Nanostrukturen durchgeführt werden. Einen Überblick über die wichtigsten neu in dieser Arbeit entwickelten Analyse-Tools liefert Tab. 2.2. Bei den Analyse-Verfahren selbst handelt es sich um bekannte Verfahren, die zum Teil auch bei der konventionellen AP zum Einsatz kommen [MILL96].

n-dim. FFT	Mehrdimensionale Fast-Fourier-Transformation. Ermöglicht die Suche nach Gitterebenen, 1D, 2D oder 3D Autokorrelationen im Konzentrationsraum und weiteres mehr.
Konzentrationsprofil - linear	Interaktive Generierung von Konzentrationsprofilen. Ermöglicht gezielte Konzentrationsanalysen in beliebigen Raumrichtungen.
Konzentrationsprofil - radial	Generierung von radialen Konzentrationsprofilen. Ermöglicht gezielte Konzentrationsanalysen von Grenzflächen kugelförmiger kleinster Teilchen.
Leiterdiagramm	Interaktive Generierung von Leiterdiagrammen. Vereinfacht insbesondere die Untersuchung von Grenzflächen.
Autokorrelation	1D-Autokorrelation von Konzentrationsprofilen.
χ^2 -Anpassungstest	χ^2 -Anpassungstest von Konzentrationsverteilungen. Ermöglicht u. a. die Überprüfung der Homogenität eines Materials.
3D-Konzentration	Berechnung von Konzentrationen im 3D-Raum mit Moving-Average-Funktionalität. Dient als Grundlage für die Darstellung von Konzentrationsquerschnitten und Isokonzentrationsplots.

Tab. 2.2 Neu erstellte Software-Analyse-Tools für die Auswertung der 3D-Daten.

2.4.3 Spezielle Auswerteverfahren

Die Auswertung der TAP-Messdaten erfolgt im nachhinein am Computer. Durch die große Menge an Informationen, die während einer Messung gewonnen werden können, steigt, im Vergleich zu konventionellen AP-Analysen, der Anteil der Zeit, der für die Auswertung aufgewendet werden muss. Die Auswerteverfahren sind dabei aber häufig an die konventionellen Verfahren angelehnt, wie sie in der Literatur beschrieben sind [MILL89, MILL96]. Mit Hilfe spezieller Software-Tools werden diese dann im 3D-Raum umgesetzt.

2.4.3.1 χ^2 -Anpassungstest

Bei dem χ^2 -Anpassungstest handelt es sich um einen allgemein bekannten Test der mathematischen Statistik zur Prüfung der Hypothese, ob eine Zufallsgröße einem vorgegebenen Verteilungsgesetz genügt [BRON91]. Dieser Test kann auch auf AP-Daten angewendet werden, beispielsweise zur Überprüfung der Hypothese, ob eine Komponente in einem Material homogen verteilt ist oder nicht [MILL96]. χ^2 -Anpassungstests wurden auch im Rahmen dieser Arbeit mehrfach auf TAP-Messdaten angewendet. Die Implementierung dieses Verfahrens an der Göttinger TAP soll hier im folgenden kurz beschrieben werden.

Mit Hilfe eines speziell für diesen Test entwickelten Software-Moduls, s. a. Kap. 2.4.2, werden Stichproben mit einer festen Anzahl von Atomen innerhalb des Analysevolumens genommen. Die Stichproben beinhalten typischerweise 50 bis 200 nächste Nachbaratome um definierte Punkte im Volumen. Diese Punkte sind in diskreten Abständen über das gesamte Volumen verteilt, dergestalt, dass sich die Stichprobenvolumina nicht oder nur geringfügig überlappen. Eine Kontrolle darüber erfolgt über den mittleren Maximalabstand von den nächsten Nachbaratomen zum Stichprobenzentrum. Damit ist gewährleistet, dass die Stichproben unabhängig voneinander sind. Im Ergebnis erhält man schließlich die Häufigkeitsverteilung einer (ggf. auch mehrerer) ausgewählten Atomsorte in den Stichproben, die dann als Grundlage für einen χ^2 -Anpassungstest dient.

Bei einem Test bezüglich der Homogenität einer Legierung wird geprüft, ob die gemessene Häufigkeitsverteilung einer Binomialverteilung entspricht. Für eine homogene A_c-B_(1-c)-Legierung wäre die Wahrscheinlichkeit i A-Atome in einer Stichprobe mit j Atomen zu finden:

$$p_i^{(j)} = \binom{j}{i} \cdot c^i \cdot (1-c)^{j-i}, \quad (i = 0, 1, \dots, j). \quad (2.4)$$

Bevor der χ^2 -Wert bestimmt werden kann muss zuvor noch eine geeignete Klasseneinteilung erfolgen [BRON91]. Für die Randklassen muss gelten ($N \cdot p_i \geq 1$) und für alle weiteren Klassen ($N \cdot p_i \geq 5$). Dabei ist p_i die Wahrscheinlichkeit dass das Ergebnis einer Stichprobe in der i -ten Klasse liegt und N die Gesamtzahl der erhobenen Stichproben. Der χ^2 -Wert berechnet sich dann aus

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(M_i - N \cdot p_i)^2}{N \cdot p_i}, \quad (2.5)$$

wobei k die Anzahl der Klassen und M_i ($i = 1, \dots, k$) die zu der Klasseneinteilung gehörige gemessene Häufigkeitsverteilung ist. Dieser Wert wird verglichen mit einem kritischen Wert $\chi^2(a, r)$, wobei a das Signifikanzniveau und $r = k-1$ die Zahl der

Freiheitsgrade ist. Ist der gemessene χ^2 -Wert kleiner als der kritische – d. h. die Abweichungen von der Binomialverteilung sind verhältnismäßig klein –, so wird die Hypothese als bestätigt angesehen. Die Legierung ist homogen. Als Signifikanzniveau wird üblicherweise ein Wert von $\alpha = 0,05$ angesetzt.

2.4.3.2 Konzentrationsprofile

Konzentrationsprofile sind die klassische Form der Darstellung von Atomsonden-Daten. Während bei der konventionellen Atomsonde (AP) die Richtung des Profils und die Größe des Analysebereiches durch die Messrichtung bzw. die Größe der Atomsondenapertur bereits vor der Messung festgelegt werden, bietet die 3D-Atomsondentechnik (3DAP) die Möglichkeit im nachhinein in der 3D-Rekonstruktion des Probenvolumens einen beliebigen Analysebereich und eine Richtung zu definieren. Im Unterschied zur AP, bei der die Konzentrationsermittlung durch eine Einteilung der gemessenen Atomsequenzen in Blöcke mit konstanter Zahl von Atomen erfolgt, kann bei der 3DAP ein geeignetes Test-Analysevolumen definiert werden, das Schritt für Schritt durch das (virtuelle) Probenvolumen gefahren wird und innerhalb dessen bei jedem Schritt eine lokale Konzentration bestimmt werden kann. So ist es möglich angepasst an die jeweilige Fragestellung ein optimiertes Analysevolumen zu verwenden. Bei der Ermittlung von Konzentrationen in einer 2D-Grenzfläche beispielsweise ist ein möglichst flaches, zylindrisches oder rechteckiges, Testvolumen optimal, das Schritt für Schritt senkrecht durch die Grenzfläche gefahren wird.

Üblicherweise werden bei Konzentrationsprofilen zu den Messwerten auch die 2σ -Grenzen mit angegeben, die zu einer mittleren Konzentration die – aus rein statistischen Gründen hervorgerufenen – möglichen Schwankungen des Messwertes anzeigen. Konzentrationen, die den 2σ -Bereich deutlich überschreiten, können so als signifikante Konzentrationsänderungen ausgemacht werden. Die Grenzen berechnen sich aus $2\sigma = 2 \times (c \times (1-c) / (N-1))^{0,5}$, wobei c die mittlere Konzentration und N die Anzahl Atome im Analysevolumen ist. Da die Testvolumina eine konstante Größe haben, schwankt die Anzahl der Atome, die sich innerhalb derselben befinden. Dies ist hauptsächlich dadurch bedingt, dass nur etwa 50% aller Atome detektiert werden, s. a. Kap. 2.4.4. Hinzu kommen noch lokale Variationen der Feldverdampfung auf den Spitzen. Als Folge ist deshalb auch der 2σ -Wert nicht konstant. Sofern die Konzentrationsänderungen groß sind ist es jedoch üblich dennoch einen mittleren Wert anzugeben. Sofern die Konzentrationsschwankungen weniger ausgeprägt sind, sollte jedoch zu jedem Konzentrationswert ein zugehöriger 2σ -Bereich angegeben werden. Bei den Konzentrationsprofilen in dieser Arbeit sind die 2σ -Grenzen durchweg auf diese Art bestimmt worden.

2.4.4 Experimentelle Parameter

Die hier vorgestellten Untersuchungen wurden an drei Geräten durchgeführt: 1. an der Göttinger (konventionellen) Atomsonde [GEBE92], 2. an der Tomographischen Atomsonde in Rouen, Frankreich, [BLAV93] und 3. an der neuen Göttinger Tomographischen Atomsonde. Der Detektor der Göttinger TAP ist nahezu baugleich mit dem der TAP aus Rouen und ist von der Firma CAMECA, Frankreich. Die Bedingungen unter denen im FIM-Modus und im Atomsonden-Modus gearbeitet wurde, sowie die wichtigsten Parameter für die 3D-Rekonstruktion sind in Tab. 2.3 zusammengefasst. Für die Datenauswertung wurden einerseits die mit dem TAP-Detektor gelieferte Software sowie selbst entwickelte Software verwendet, s. Kap. 2.4.2.

Modus	Parameter	Fe-Ag	Ni-P
FIM	Bildgase	Ne + H ₂ (<10 ⁻⁷ hPa)	Ne
	T _{KK}	20 K	35-50 K
AP / TAP	Pulsverhältnis U _P /U _{DC}	0,15-0,25	0,18
	Pulsfrequenz	1-2 kHz	2 kHz
	TAP-Detektionsrate [Ionen/Puls]	0,01-0,1	0,01
	Feldverdampfungsparameter k·F _f	18 V/Å	21 V/Å
	Bildkompressionsfaktor b	1,6	1,6
	Detektionseffizienz	0,5	0,5
	T _{KK, AP}	20 K	-
	T _{KK, TAP}	50 K	25-50 K

Tab. 2.3 Parameter für AP- bzw. TAP-Untersuchungen

Die in der Tab. 2.3 angegebenen Werte T_{KK} sind die Kryostattemperaturen. Bedingt durch die Verluste bei der thermischen Ankopplung an die Probenhalter liegen die Temperaturen der Proben-Spitzen in etwa 10 bis 15 K höher.

Bei den AP-Analysen der Fe-Ag-Legierungen wurden die tiefsten möglichen Temperaturen und teilweise auch relativ große Pulsverhältnisse eingestellt. Dadurch wurde versucht einen eventuellen Effekt der bevorzugten Feldverdampfung [MILL96] auszuschließen, der im allgemeinen bei anderen bekannten Legierungssystemen dann nicht mehr auftritt [MILL96]. Diesen Extrembedingungen hielten die Fe-Ag-Schichten auf den Wolfram-Spitzen jedoch nicht lange stand. Messungen unter diesen erschwerten Bedingungen konnten zwar erfolgreich durchgeführt werden, aber nur in geringer Anzahl. Die TAP-Analysen wurden aufgrund dieser Erfahrung bei höherer Temperatur mit Pulsverhältnissen von 0,15 durchgeführt. Die dadurch bedingten eventuellen Abweichungen von realen und gemessenen Legierungszusammensetzungen wird mit nicht mehr als einem Faktor 2 abgeschätzt.

Die TAP-Analysen der Ni-P-Legierungen im Zustand nach der Herstellung zeigten einen klaren Zusammenhang zwischen Proben temperatur und gemessenem mittlerem P-Gehalt. In Abb. 2.3 ist dieser am Beispiel einer Ni-5,9At.%-P-Legierung dargestellt. Phosphor wird offensichtlich bevorzugt feldverdampft. Bei Kryostat-Temperaturen von 15 bis 20 K wird jedoch die nominelle Konzentration getroffen. Wie bereits bei den Fe-Ag-Legierungen der Fall, war bei tiefen Temperaturen zu beobachten, dass die Proben mechanisch sehr instabil wurden und häufig während der Messung abrissen. Interessanterweise nahm die Stabilität merklich zu, sobald die Proben thermisch behandelt wurden. Bei den angelassenen Proben wurde i. d. R. auch bereits bei Kryostat-Temperaturen von 25 K die nominelle Konzentration als mittlere Konzentration bestimmt.

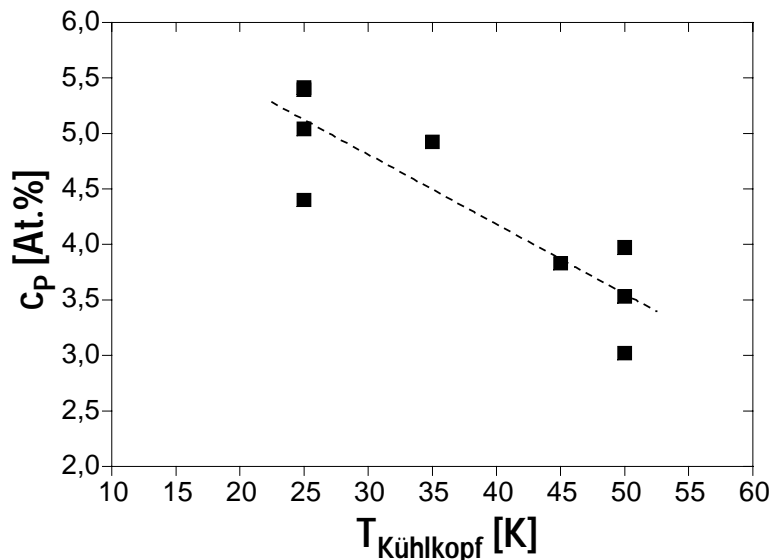


Abb. 2.3 Mittlerer gemessener P-Gehalt einer Ni-5,9At.-%-P-Legierung bei unterschiedlichen Kryostat-Temperaturen.

Die Detektions-Effizienz des TAP-Detektors wurde für die 3D-Rekonstruktion mit 0,5 veranschlagt. Der wesentliche Anteil am Verlust von Ionen ist bedingt durch den Anteil an inaktiver Fläche der MCPs. Ihre Detektionseffizienz beträgt ca. 0,55-0,60. Sie ist, weil rein geometrisch bedingt, von der auftreffenden Ionen-Spezies unabhängig. Hinzu kommt noch eine Detektor spezifische Effizienz von ca. 0,9, die auf Elektronen-Spot-Überlappungsprobleme sowie auf Ereignisse mit unbrauchbaren Elektronen-Spot-Größen zurückzuführen ist. Letztgenannter Effekt ist zwar Ionen spezifisch – er tritt im wesentlichen beim Vorhandensein von unterschiedlichen Ionisationsgraden und damit verbundenen unterschiedlichen kinetischen Energien auf – , ist aber durch geeignete Justage der Verstärkung der MCPs relativ gering zu halten. Ist ein Elektronenspot dennoch beispielsweise zu klein, so kann zwar die spezifische Masse nachwievor ermittelt werden, die Position ist jedoch auf der Länge eines Elektrodenfeldes (entspricht 1 bis 2 nm in der 3D-Rekonstruktion) unbestimmt. Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurden daher in den meisten Fällen die nicht exakt positionierbaren Atome herausgefiltert und in der 3D-Rekonstruktion nicht berücksichtigt. Ihr Anteil lag bei ca. 12%. Für die Bestimmung von mittleren Konzentrationen jedoch wurden jeweils alle Atome berücksichtigt. Beim Herausfiltern der nicht exakt positionierbaren Atome ergaben sich im Vergleich dazu bei den Ni-P-Legierungen keine relevanten Änderungen der mittleren Konzentration (2-3% vom Messwert). Bei den Fe-Ag-Legierungen war der Ionen spezifische Effekt (s.o.) jedoch relativ stark. Ergänzende Messungen allein zur systematischen Optimierung der Detektorverstärkung wurden aufgrund des hohen präparativen Aufwandes nicht durchgeführt. Nicht exakt positionierbare Ag-Atome traten deshalb im Verhältnis häufiger auf als dies bei Fe-Atomen der Fall war. Der Einfluss auf den mittleren Ag-Gehalt lag bei ca. 20 bis 25% vom jeweiligen Messwert.

Der Feldverdampfungsparameter kF_f für Fe-Ag-Legierungen wurde anhand von Literaturwerten [MILL96] für reines Eisen abgeschätzt. Als Wert für die Ni-P-Legierungen wurde der reinen Nickels verwendet. Mit Hilfe von TAP-Analysen an Ni-Spitzen wurde durch Eichung der in der 3D-Rekonstruktion sichtbaren (111)-Gitterebenenabstände der Wert für kF_f mit 20-21 V/Å bestimmt.

Die Massenspektren bei den AP- und TAP-Analysen konnten ohne Schwierigkeiten ausgewertet werden. Insbesondere gab es keine Peak-Überlappungen. Eisen- und

Nickel-Ionen wurden größtenteils als Fe^{2+} bzw. Ni^{2+} detektiert. Silber erschien ausschließlich bei den spezifischen Massen 109 und 111 als Dihydrid-Ion $(\text{AgH}_2)^+$ im Spektrum. Phosphor (Masse 31) trat zweifach und in geringerem Umfang dreifach ionisiert als P^{2+} und P^{3+} auf. Dieses Verhalten ist konsistent mit Angaben in der Literatur [MILL96-Anhang H]. Einfach ionisierter Phosphor ließe sich zwar nicht von dem zweifach ionisierten Nickel Isotop $^{62}\text{Ni}^{2+}$ unterscheiden, da aber unter geeigneten Versuchsbedingungen, s.o., die nominellen P-Gehalte mit den gemessenen mittleren P-Konzentrationen übereinstimmen kann die Bildung von P^+ -Ionen ausgeschlossen werden.

2.5 Weitere Untersuchungsmethoden

Mit der Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) kann die chemische Zusammensetzung von Legierungen präzise bestimmt werden. Das lokale Auflösungsvermögen liegt dabei bei wenigen Mikrometern. Die Ni-P-Legierungen wurden zur Bestimmung der absoluten mittleren P-Konzentration mit einer EMS der Firma CAMECA, Modell SX-50, untersucht. Die nominellen Konzentrationsangaben bei Ni-P-Legierungen in dieser Arbeit basieren auf diesen EMS-Messungen.

Zur Charakterisierung vor TAP-Analysen sowie vor und nach Beschichtungen von TAP-Spitzen wurden speziell präparierte Folien und AP/TAP-Spitzen in einem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM), EM400T, der Firma Philips untersucht. Das Gerät war mit einer LaB_6 -Kathode ausgestattet und wurde bei 120 kV betrieben. Die Untersuchungen erfolgten in konventioneller Hellfeldabbildung (CTEM) [REIM67].

Für die thermische Analyse der Ni-P-Legierungen wurde die Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) angewendet. Es wurden Thermogramme mit Hilfe einer DSC-7 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die Proben wurden dabei in Aluminium-Pfännchen mit perforiertem Deckel verpackt und von einem kontinuierlichen Argon-Gas-Strom umspült. Die Heizexperimente wurden isochron mit einer konstanten Heizrate von 5 K/min geführt. Bei diesem Verfahren wird die Differenz der Heizleistung zwischen der Probe und einer inerten Referenz als Funktion der Temperatur gemessen. Als Referenz diente ein leeres Aluminium-Pfännchen. Die Proben wurden bei der selben Heizrate in zwei aufeinander folgenden Durchläufen von Raumtemperatur auf jeweils 600 °C geheizt. Die Messkurve des zweiten Durchlaufes diente dann als Referenzkurve und wurde von der ersten subtrahiert. Auf diese Art entstanden Thermogramme der irreversiblen mikrostrukturellen Umwandlungen in den Ni-P-Legierungen. Exotherme Reaktionen wurden immer als nach unten zeigende Peaks dargestellt. Für die Auswertung der Thermogramme konnte auf die Auswertesoftware von Perkin-Elmer zurückgegriffen werden.

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist eine Standardmethode zur Untersuchung von Festkörpern [CULL67, WARR69]. Die Ni-P-Legierungen wurden mit Hilfe eines kommerziellen Vierkreis-Diffraktometers der Firma Philips, Modell X'Pert, untersucht. Die verwendete Röntgenstrahlung hatte eine Wellenlänge von $\lambda = 0,17903 \text{ nm}$ (Co-K_α). Es wurden Diffraktogramme in konventioneller Θ - 2Θ -Strahlgeometrie⁵ erstellt, mit deren Hilfe das Auftreten neuer Phasen nach Wärmebehandlungen untersucht wurde. Desweiteren wurden aus den Peakverbreiterungen der Ni(P)-(111)-Reflexe die mittleren

⁵ Θ ist der Bragg-Winkel

Korngrößen D der nanokristallinen Legierungen mit Hilfe der Scherrer-Formel [CULL67, WARR69] bestimmt:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \Theta} . \quad (2.6)$$

Der Faktor B ist die Halbwertsbreite der Peaks in der 2Θ -Auftragung in Radiant. Die apparative Peakverbreiterung wurde mit Hilfe einer reinen Nickel-Folie bestimmt. Sie betrug lediglich 0,1 Grad. Eine Entfaltung von Messpeaks und apparativem Peak wurde deshalb nicht vorgenommen. Der Fehler bei der Bestimmung der mittleren Korngrößen beträgt ohnehin ca. 10-30% [KRIL98]. Insbesondere ist der Einfluss von eventuellen Stapelfehlern und Zwillingskorn Grenzen hier nicht bestimmbar.

Das Philips Diffraktometer ermöglichte zusätzlich auch die Untersuchung von kristallographischen Texturen [CAHN96] der Ni-P-Schichten. So konnten die Orientierungsverteilungen der Ni(P)-(111)-Kristallebenen bestimmt werden. Die Ergebnisse der Texturuntersuchungen wurden mit Hilfe der Diffraktometer-eigenen Software in Form von Höhenliniendiagrammen (Polfiguren) aufbereitet.

3 Untersuchungen an Fe-Ag-Legierungen

Mit Hilfe der gepulsten Laserdeposition (PLD) wurden Fe-Ag-Legierungen auf vorbereitete Wolfram-Spitzen deponiert, wie in Kap. 2.1 beschrieben. Parallel zu den Spitzen wurden zusätzlich unter denselben Bedingungen auch planare Silizium-Substrate beschichtet. Der mittlere Ag-Gehalt in den planaren Schichten konnte mit EDX bestimmt werden und diente als Referenz. Es wurden in mehreren Versuchsreihen zunächst Schichten mit Ag-Gehalten zwischen 7 und 9 At.% und im Anschluss daran Schichten mit Konzentrationen zwischen 20 und 30 At.% Ag (jeweils gemessen auf dem planaren Substrat) hergestellt. Die Schichtdicken auf den planaren Substraten betragen zwischen 50 und 150 nm.

Auf den planaren Substraten wurden zusätzlich zu den Schichten auch Mikrometer große Fe- und Ag-Tröpfchen gefunden. Die Bildung von Tröpfchen bei der PLD ist ein bekannter, eher unerwünschter Effekt [BENN95, FÄHL97]. Bei der Deposition auf Spitzen spielten sie jedoch keine Rolle. Töpfchen, die unweigerlich die filigranen Spitzen bei einer Kollision zerstört hätten, wurden nicht beobachtet.

3.1 Schichten auf Wolfram-Spitzen

Nach der Deposition der Fe-Ag-Schichten wurden die beschichteten Spitzen im TEM untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Schichtdicken im Vergleich zu den planaren Referenz-Substraten erheblich geringer ausfielen. Am Apex betragen sie etwa die Hälfte bis ein Drittel der planaren Schichtdicken. Außerdem wiesen die Schichten in den meisten Fällen eine charakteristische Kappenform auf, die einem Kegel glich. Zwei Beispiele derartiger Spitzen sind in Abb. 3.1 dargestellt. Es sind jeweils die W-Substrat-Spitzen vor und nach der Beschichtung dargestellt. Die Spitze (A) wurde mit einem nominell 7,2 At.%igen, die Spitze (B) mit einem 21,3 At.%igen Film beschichtet. Bei Spitzen aus den ersten Versuchsreihen mit geringeren nominellen Ag-Gehalten war dieser Effekt ausgeprägter. Diese zeigten auch am Spitzenschaft ähnliche Erscheinungen. Ihre Form erinnerte ein wenig an die von Tannenzapfen, s. Abb. 3.1 (A).

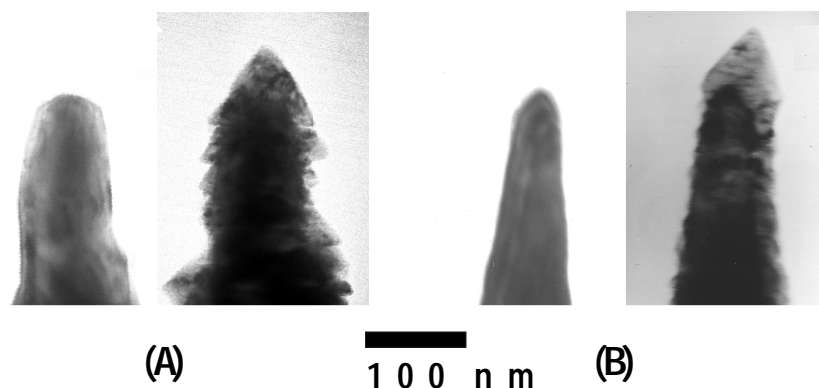


Abb. 3.1 TEM-Aufnahmen von W-Spitzen vor und nach der Deposition von Fe-Ag-Schichten mittels PLD. Der Ag-Gehalt der planaren Referenz-Proben betrug (A) 7,2 At.% und (B) 21,3 At.%.

3.2 Struktur der Schichten

Bei Schichten mit höheren Ag-Gehalten wurden im TEM kleine Kristallite von der Größenordnung 15 nm auf den Spitzenapexes beobachtet. In Abb. 3.2 ist eine Spitze

nach der Beschichtung in Dunkelfeldabbildung dargestellt. Der Ag-Gehalt der planaren Referenzschicht betrug hierbei 21,3 At.%. Deutlich zu erkennen ist die Substratspitze und die darauf befindliche Schicht, sowie die kleinen Körner in der Schicht. Bei geringerem Ag-Anteil waren diese nicht zu beobachten. Vielmehr zeigten sich größere Kornstrukturen, die nur bedingt abbildbar waren, da die Spitzen im TEM nicht gekippt werden konnten.

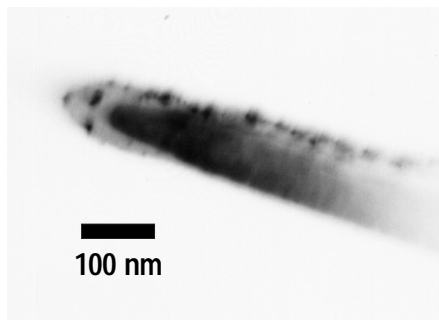


Abb. 3.2 Fe-Ag-Schicht auf einer W-Spitze (TEM-Aufnahme in Dunkelfeldabbildung). Kleine, ca. 15 nm messende Kristallite sind zu erkennen. Der Ag-Gehalt der planaren Referenzschicht beträgt 21,3 At.%.

Ein wesentlich klareres Bild lieferten dann die anschließenden FIM-Untersuchungen. Fe-Ag-Schichten mit Ag-Konzentrationen von 7 bis 9 At.% (planare Referenzschicht) zeigten überraschenderweise eine auf der FIM-Skala einkristalline Struktur. Die mit FIM abbildbaren Bereiche der Spitzenapexes wiesen eine durchgehende Polstruktur auf, die der von kubisch raumzentrierten (bcc) Einkristallen entspricht. Die Pole waren deutlich zu erkennen, so dass eine vollständige kristallographische Indizierung durchgeführt werden konnte. In Abb. 3.3 (A) ist das FIM-Bild einer solchen Spitze mit der dazugehörigen Indizierung dargestellt. Der (011)-Pol in der Mitte des Bildes ist zum Teil von der Atomsondenapertur (dunkler kreisförmiger Fleck) abgedeckt.

Durch kontinuierliches Feldverdampfen konnten dann die Fe-Ag-Schichten unter Beobachtung im FIM sukzessive abgetragen werden bis die Grenzfläche zum Wolfram-Substrat sichtbar wurde. In Abb. 3.3 (B) ist ein solcher Zustand abgebildet⁶. In einem kleinen Bereich durchstößt das W-Substrat bereits die Oberfläche. Für Wolfram ist charakteristisch, dass es mit Neon – dem für die Fe-Ag-Schicht verwendeten Bildgas – anders abbildet. Es zeigte sich deshalb in der FIM-Abbildung in diesem Bereich zunächst ein nebelartiges, milchiges Bild. Durch zusätzliches Einlassen von Helium war es jedoch möglich, auch die Polstruktur des Wolfram in diesem Bereich abzubilden.

Durch fortgesetztes Feldverdampfen wurden größere Bereiche der W-Spitze sichtbar. In vielen Fällen rissen auch die Schichten als Ganzes, unter dem Einfluss der durch das elektrische Feld hervorgerufenen mechanischen Spannungen, von den Spitzen ab, so dass am Ende die W-Spitzen zum Vorschein kamen. Diese wurden dann mit Helium als Bildgas abgebildet. Die Polstrukturen der nun sichtbaren Bereiche der W-Spitzen konnten anschließend kristallographisch eindeutig indiziert werden. In Abb. 3.3 (C) ist dieser Zustand an einem Beispiel dargestellt.

Die Auswertung einer gesamten Sequenz, wie sie beispielsweise in Abb. 3.3 dargestellt ist, gab unmittelbar Aufschluss über die Orientierungsbeziehung zwischen Schicht und Substrat. Die untersuchten Fe-Ag-Schichten mit Ag-Gehalten von 7 bis 9 At.% (planare Referenzschicht) zeigten im Ergebnis alle eine Übereinstimmung der

⁶ Im Vergleich zu Bild (A) ist die Spitze hier ein wenig nach links verkippt worden.

kristallographischen Orientierung mit der des W-Substrats - eine Abweichung von wenigen Grad kann dabei jedoch nicht ausgeschlossen werden. Das Wachstum dieser Fe-Ag-Schichten auf den W-Substratspitzen war also durch Epitaxie gekennzeichnet.

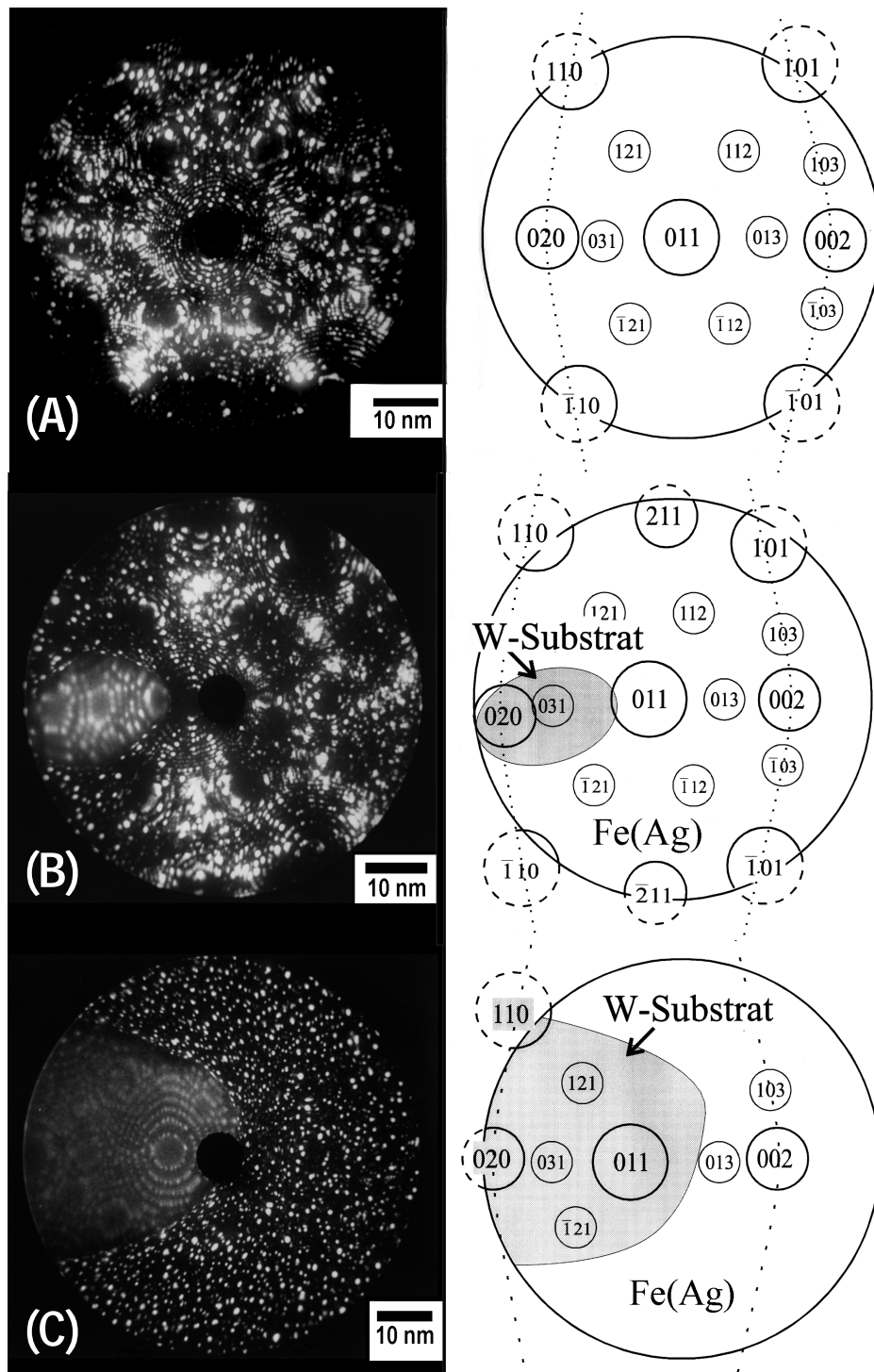


Abb. 3.3 FIM-Sequenz einer Fe-Ag-Schicht auf einer W-Substratspitze. Die nominelle Ag-Konzentration der Schicht, gemessen an der planaren Referenzschicht, betrug 7,2 At.%. Jeweils links sind die FIM-Bilder unterschiedlicher Entwicklungsstadien dargestellt: (A) Fe-Ag-Schicht mit vollständig entwickelter Polstruktur; (B) das W-Substrat tritt hervor an die Oberfläche; (C) weiterentwickeltes Stadium. Jeweils rechts sind die dazugehörigen kristallographischen Indizes skizziert. Die Sequenz demonstriert unmittelbar die Epitaxie der Fe-Ag-Schicht.

Bei den FIM-Untersuchungen wurden keine zusätzlichen Kontraste in den FIM-Bildern beobachtet, die das Vorhandensein von Ag-Ausscheidungen oder Bereichen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung hätten vermuten lassen können. Dies gilt für alle durchgeführten Untersuchungen. Auch bei Schichten mit höheren Ag-Gehalten. Letztgenannte zeigten jedoch im FIM ein deutlich anderes Bild. Einkristalline oder Grobkristalline Strukturen konnten hier nicht beobachtet werden. Es waren jedoch zum Teil vereinzelte Pole in kleinen (Größenordnung 10 nm) Bereichen sichtbar. In Abb. 3.4 ist das Beispiel einer FIM-Abbildung einer Fe-Ag-Schicht mit einer nominellen (auf dem planaren Referenzsubstrat gemessenen) Konzentration von 21,3 At.% Ag dargestellt. Die Pfeile im unteren Bildbereich deuten die Position eines Poles an. Der Pol bildet vergleichsweise dunkel ab, so dass andere Bereiche der noch nicht vollständig entwickelten Spitze hier stark überstrahlen. Kontraste, die auch im weiteren Verlauf der Spitzenentwicklung auf Ausscheidungen hingedeutet hätten wurden nicht beobachtet.

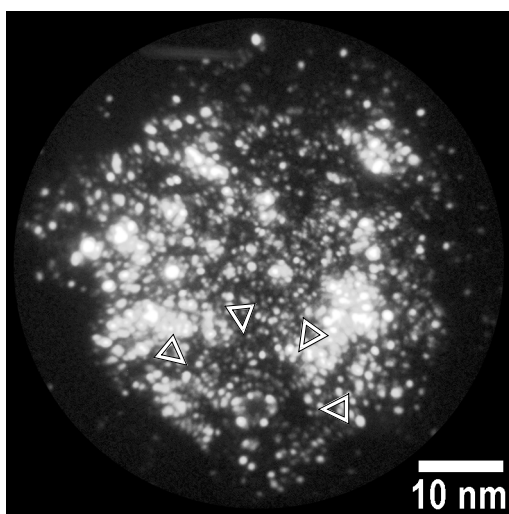


Abb. 3.4 FIM-Bild einer Fe-Ag-Schicht mit nominell 21,3 At.% Ag (gemessen an planarer Referenzschicht). Mit Pfeilen gekennzeichnet ist ein kristallographischer Pol, der in einem kleinen Bereich sichtbar ist.

3.3 Chemische Zusammensetzung der Schichten

Die planaren Fe-Ag-Referenzschichten aus den ersten Versuchsreihen wiesen einen mit EDX bestimmten Ag-Gehalt von 7 bis 9 At.% auf. Mit Hilfe konventioneller Atomsonde (AP) wurden die auf W-Spitzen aufgetragenen Schichten untersucht, um auch hier die Zusammensetzung zu bestimmen. Einerseits konnten so die mittleren Ag-Gehalte überprüft und andererseits die Verteilung des Silbers in den untersuchten Probenvolumina auf einer nm-Skala analysiert werden. Da die FIM-Untersuchungen keine Hinweise auf besondere auffällige zu analysierende Probenbereiche ergaben, wurden „Random-Area-Analysen“ durchgeführt, d. h. Analysen an verschiedenen willkürlich ausgewählten Positionen. Die mechanische Stabilität der Spitzen erwies sich bei den Messungen als merkliches Problem. Die Mehrzahl der Proben wurden durch Abriss der Schichten während der Messungen zerstört. Bei drei Schichten gelang es aber längere Analysen über eine Tiefe von jeweils ca. 10 nm durchzuführen. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abb. 3.5 als Leiterdiagramm dargestellt. Bei dieser Form der Darstellung wird die kumulierte Anzahl der detektierten Ag-Ionen, ihrer gemessenen Reihenfolge entsprechend, gegen die kumulierte Anzahl aller detektierten Ionen, d. h. Eisen und Silber, aufgetragen. Die Steigung der Kurve entspricht der lokalen Ag-Konzentration.

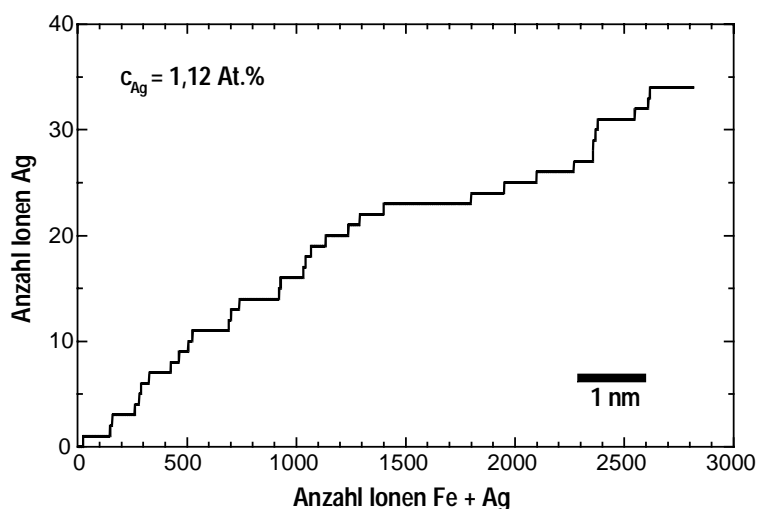


Abb. 3.5 AP-Analyse einer Fe-Ag-Schicht, dargestellt als Leiterdiagramm. Der mittlere Ag-Gehalt wurde hier mit 1,12 At.% bestimmt. Die Konzentrationsschwankungen liegen innerhalb der 2- σ -Grenzen. Die Ag-Konzentration der planaren Referenzschicht betrug in diesem Fall 7,2 At.%.

Die gemessene mittlere Ag-Konzentration dieser Analyse, sowie auch die der anderen Analysen betrug 1,1 At.%. Diesem Wert stehen die nominellen mittleren Ag-Gehalte von 7,2 und 8,0 At.% gegenüber, die mittels EDX an den planaren Referenzschichten bestimmt wurden. Die lokalen Ag-Konzentrationen in den Schichten blieben über den Verlauf der jeweiligen Messung konstant, d. h. sie lagen im Rahmen der natürlichen statistischen Schwankungen innerhalb des 2- σ -Bereiches. Die Schichten aus der ersten Versuchsreihe sind damit als homogen zu bezeichnen bei mittleren Konzentrationen von 1,1 At.% Ag.

Für die Untersuchung der Fe-Ag-Schichten der zweiten Versuchsreihe mit nominellen Ag-Konzentrationen (planare Referenzschicht) von 20 bis 30 At.% stand die Tomographische Atomsonde (TAP) zur Verfügung. Auch bei diesen Schichten war die mechanische Stabilität der Schichten gering. Es konnten aber zwei längere Messungen erfolgreich durchgeführt werden mit 100000 bzw. 70000 detektierten Ionen sowie eine kurze mit 8000 Ionen. Eine der beiden längeren Messungen durchläuft die Grenzfläche zum W-Substrat. Die 3D-Rekonstruktion des analysierten Probenvolumens von $16 \times 16 \times 7 \text{ nm}^3$ ist in Abb. 3.6 dargestellt. Gelbe Punkte entsprechen Fe-Atomen, rote Ag-Atomen und grüne W-Atomen.

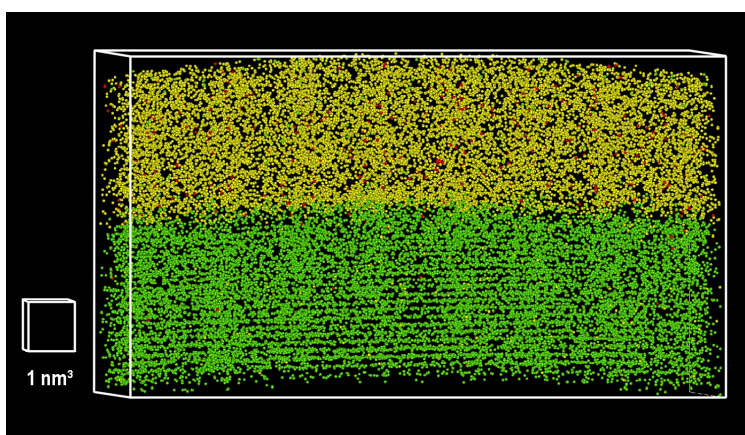


Abb. 3.6 Fe-Ag-Schicht auf einem W-Substrat in der 3D-Rekonstruktion nach einer TAP-Analyse. Das Analysevolumen beträgt $16 \times 16 \times 7 \text{ nm}^3$. Fe-Atome sind gelb, Ag-Atome rot und W-Atome grün dargestellt. Der mittlere Ag-Gehalt der Schicht beträgt 3,0 At.%.

Im oberen Teil ist die Fe-Ag-Schicht zu sehen, im unteren das W-Substrat. Das Volumen ist so orientiert, dass die Wolfram-(110)-Ebenen sichtbar sind.⁷ Der mittlere Ag-Gehalt in der Fe-Ag-Schicht betrug hier 3,0 At.%. Im Vergleich dazu wurde in der planaren Referenzschicht ein Wert von 28,5 At% Ag mittels EDX bestimmt. Die zweite erfolgreiche längere Messung ergab eine mittlerer Ag-Konzentration von 2,8 At.%, wobei dieselbe Referenzkonzentration wie bei der ersten vorlag. Wie bereits bei den Untersuchungen mit konventioneller AP musste auch in diesem Fall eine große Diskrepanz zwischen gemessenen Ag-Konzentrationen in der Schicht und nominellen Ag-Konzentrationen in den planaren Referenzschichten festgestellt werden. Die dritte nur kurze Messung war zwar für eine weitere statistische Analyse nicht umfangreich genug, sie bestätigte aber diesen Trend: Der gemessenen Ag-Konzentration von 2,7 At.% stand eine nominelle von 21,3 At.% gegenüber.

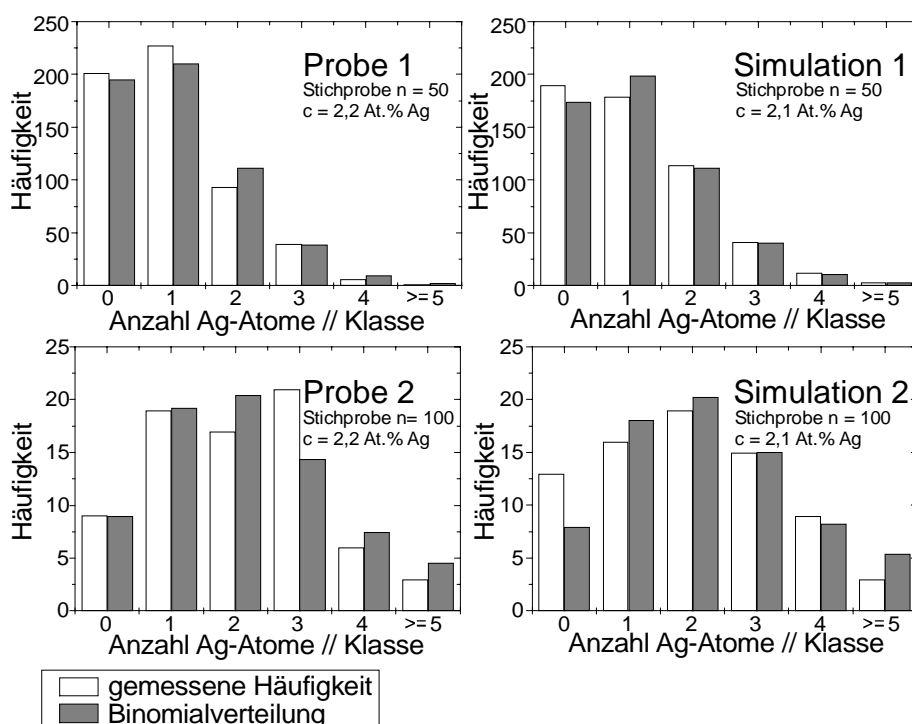


Abb. 3.7 Häufigkeitsverteilungen von Ag-Atomen in Stichproben. Weiße Balken entsprechen gemessenen Verteilungen, graue Balken entsprechen den korrespondierenden Binomialverteilungen. Den Ergebnissen von Probe 1 und Probe 2 sind jeweils Ergebnisse von simulierten homogenen Legierungen gegenübergestellt. Die Häufigkeitsverteilungen dienen als Basis für χ^2 -Anpassungstests, s. Text.

Die Verteilung des Silbers innerhalb der Analysevolumina war augenscheinlich homogen. Auch Konzentrationsprofile durch die Analysevolumina zeigten keine statistisch signifikanten Ag-Anreicherungen. Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass die Fe-Ag-Schichten insgesamt homogen seien. Um diese Homogenitäts-Hypothese mit den Mitteln der Statistik endgültig abzusichern wurden χ^2 -Anpassungstests, s. Kap. 2.4.3, durchgeführt. Es wurden an zwei verschiedenen Proben (Probe 1 und 2) Stichproben mit 50 und mit 100 Atomen genommen. Dabei wurden ausschließlich die Atome berücksichtigt, die auf dem TAP-Detektor exakt positionierbar waren (ca. 87% aller Atome), um artifizielle Einflüsse auf die Häufigkeitsverteilungen auszuschließen.

⁷ Der Abstand ist nicht ganz maßstabsgetreu, da die Abbildungsparameter an Eisen angepasst wurden und nicht an Wolfram.

Wie in Kap. 2.4.4 beschrieben, wurden dadurch präferentiell Ag-Atome herausgefiltert. Die mittlere Konzentration der Analysevolumina verringerte sich dadurch von 2,8 und 3,0 auf jeweils 2,2 At.% Ag. In Abb. 3.7 sind die resultierenden Häufigkeitsverteilungen und die korrespondierenden hypothetischen Binomialverteilungen homogener Legierungen gleicher mittlerer Konzentration (2,2 At.% Ag) dargestellt. Zum Vergleich wurden desweiteren zwei homogene Fe-2,1At.%Ag-Legierungen simuliert und unter denselben Bedingungen wie die Proben 1 und 2 analysiert. Die dazugehörigen Ergebnisse sind auch in Abb. 3.7 dargestellt.

Es zeigte sich, dass die gemessenen Häufigkeitsverteilungen und die Binomialverteilungen nahezu identisch waren. Die ermittelten χ^2 -Werte betragen lediglich 3,6 bzw. 4,7. Für die simulierten homogenen Legierungen wurden Werte von 4,5 und 6,6 ermittelt. Im Vergleich dazu lag der kritische Wert $\chi^2(a=0,05)$ bei 12,6 weit entfernt. Damit wurde die Homogenitäts-Hypothese unzweifelhaft bestätigt. Die Schichten aus der 2. Versuchsreihe sind homogene Legierungen. In Tab. 3.1 sind noch einmal alle wichtigen Parameter der durchgeführten Tests zusammengefasst.

	Probe 1	Probe 2	Simulat. 1	Simulat. 2
Ag-Gehalt [At.%]	2,8	3,0	2,1	2,1
Ag-Gehalt im Test ⁸ [At.%]	2,2	2,2	2,1	2,1
Stichprobengröße	50	100	50	100
Stichprobenanzahl	539	75	567	75
Freiheitsgrad	5	5	5	5
kritischer χ^2 -Wert ($a=0,05$) ⁹	12,6	12,6	12,6	12,6
ermittelter χ^2 -Wert	3,6	4,7	6,6	4,5
Homogenität	bestätigt	bestätigt	bestätigt	bestätigt

Tab. 3.1 Parameter und Ergebnisse der χ^2 -Anpassungstests zur Kontrolle der Homogenität der Fe-Ag-Legierungen.

3.4 Sputtereffekte bei der gepulsten Laserdeposition

Die Ergebnisse aus den vorangegangenen Teilkapiteln zeigten, dass die auf W-Substratspitzen deponierten Fe-Ag-Schichten sich hinsichtlich ihrer Struktur und Zusammensetzung gänzlich anders als die Referenzschichten auf planaren Substraten darstellten. Dadurch bedingt konnte die ursprüngliche Intention, ein Gesamtbild der weiteren nanostrukturellen Entwicklung in Verbindung mit den Untersuchungen an planaren Schichten zu zeichnen, nicht weiterverfolgt werden. Da die Herstellung der übersättigten Legierungen an die spezielle Art der Herstellung mittels PLD gekoppelt war, wurde vielmehr der Versuch unternommen, die Ursachen für die unterschiedlichen Resultate bei der Deposition besser zu verstehen. Diese mussten in den speziellen

⁸ Nur exakt positionierbare Atome wurden berücksichtigt. Dies wirkte sich präferentiell auf den Ag-Gehalt aus, s. Text und Kap. 2.4.4.

⁹ a bezeichnet das Signifikanzniveau

Bedingungen der Deposition auf Spitzen im Vergleich zu planaren Schichten begründet sein. Neuste Untersuchungen an planaren Schichten [FÄHL98] zeigten, dass präferentielle Sputtereffekte dabei eine nicht unbedeutende Rolle spielen könnten. Insbesondere wurde durch Messungen von Depositionsraten in Abhängigkeit der Depositionswinkel [STUR99] gefunden, dass unter den Bedingungen der PLD die Sputterausbeuten für die Deposition von Eisen auf Eisen $Y_{\text{Fe-Fe}} = 0,13$ und für Silber auf Silber $Y_{\text{Ag-Ag}} = 0,55$ betragen und damit nicht zu vernachlässigen waren. Außerdem zeigte sich damit, dass Silber erwartungsgemäß eine deutlich höhere Ausbeute aufwies als Eisen.¹⁰

Bei der Deposition auf TAP-Spitzen sind aufgrund der halbsphärischen Form der Spitzenapexes alle Depositionswinkel vertreten. Von besonderem Interesse war es daher, abzuschätzen, wie groß präferentielle Sputtereffekte bei der Deposition von Legierungen sein können. Es wurden deshalb TRIM-Simulationen durchgeführt und verschiedene Sputterausbeuten dabei bestimmt. Die Simulations-Software und die verwendeten Parameter der Simulation sind in Anhang A genauer dargestellt.

Die kinetischen Energien der Ionen im Experiment unterliegen einer Verteilung, die aus einer modifizierten Maxwell-Boltzmann Verteilung der Teilchendichten im PLD-Plasma abgeleitet werden kann [KOOL92, FÄHL98]. Das Maximum dieser Verteilung liegt typischerweise in der Nähe von 100 eV. Für die TRIM-Simulationen wurden diskrete Ionenenergien verwendet.¹¹ Sie wurden durch die Berechnung der gewichteten Mittelwerte der Energieverteilungen von Fe- und Ag-Ionen, die an der PLD-Anlage unter ähnlichen Bedingungen gewonnen wurden, wie sie bei der Deposition herrschten [FÄHL98, KREB99], abgeschätzt. Für Eisen wurde eine mittlere kinetische Energie von 136 eV, für Silber von 144 eV berechnet. Auf Basis dieser Werte wurden dann mittels TRIM Sputterausbeuten Y in Abhängigkeit des Depositionswinkels¹² φ für die Deposition von Eisen auf Eisen, Eisen auf Silber, Silber auf Silber und Silber auf Eisen bestimmt. Als Sputterausbeute wurde dabei das Verhältnis der Anzahlen von aus der Oberfläche gesputterten Atomen zu ankommenden Ionen definiert. Die Simulationen zeigten dabei, dass der Anteil an rückgestreuten Ionen (Y_{bs}), die demzufolge nicht auf dem Substrat deponiert wurden, zum Teil erheblich war (mehr als 50%). Um diesen Effekt zu berücksichtigen wurde zusätzlich eine effektive Sputterausbeute Y_{eff} bestimmt. Sie wurde definiert als Verhältnis der Anzahlen aus der Oberfläche gesputterter Atome zu deponierten (nicht rückgestreuten) Ionen ($Y_{\text{eff}} = Y/(1 - Y_{\text{bs}})$). In Abb. 3.8 sind die effektiven Sputterausbeuten in Abhängigkeit der Depositionswinkel graphisch dargestellt. Die Daten sind auch in tabellarischer Form in Anhang A aufgelistet.

Die berechnete effektive Sputterausbeute bei senkrechtem Ionenstrahleinfall für die Deposition von Silber auf Silber beträgt $Y_{\text{eff,Ag-Ag}} = 0,49$ und ist damit doppelt so groß, wie die von Eisen auf Eisen $Y_{\text{eff,Fe-Fe}} = 0,25$. Interessant ist auch, dass die effektive Sputterausbeute von Eisen auf Silber erheblich größer ($Y_{\text{eff,Fe-Ag}} = 0,91$) und umgekehrt die von Silber auf Eisen erheblich kleiner ($Y_{\text{eff,Ag-Fe}} = 0,07$) ist, als die jeweils zuvor genannten Größen. Jedes deponierte Fe-Ion sputtert also 0,91 Ag-Atome aus Silber wieder heraus,

¹⁰ Als Maß für die Leichtigkeit ein Atom aus einer Oberfläche herauszuschlagen kann die Sublimationsenthalpie dienen. Sie beträgt für Eisen 414 kJ/mol und für Silber 285 kJ/mol.

¹¹ TRIM-Simulationen mit variierten Ionenenergien zeigten, dass die resultierende, mit der Energieverteilung gewichtete mittlere Sputterausbeute sich kaum unterschied von der, die mit Hilfe des gewichteten Mittelwertes der kinetischen Energien bestimmt wurde.

¹² Winkel zwischen Oberflächennormale des Substrates und der Richtung des Ionenstrahls.

während ein deponiertes Ag-Ion quasi kein (0,07) Eisen zu sputtern vermag. Die kinetischen Energien von Eisen und Silber waren dabei nahezu identisch (136 eV und 144 eV). Hier kam offensichtlich ein ballistischer Effekt zum Tragen. Ein leichtes Element (Fe) kann durch einen (oder mehrere) Stoßprozess(e) mit einem schwereren Element (Ag) leicht einen rückwärtig, in Richtung Oberfläche gerichteten Impuls erhalten, der für das Sputtern des Targetelements (Ag) notwendig ist. Für den umgekehrten Fall ist dies erheblich schwieriger.

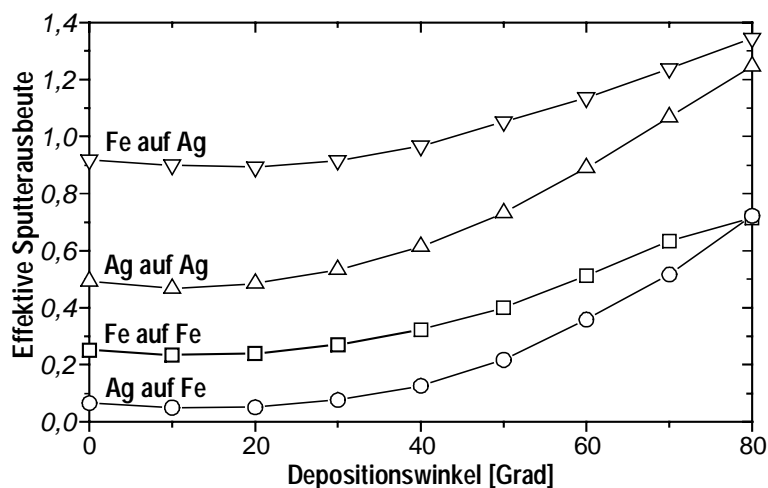


Abb. 3.8 Effektive Sputterausbeuten (s. Text) in Abhängigkeit von Depositionswinkeln, bestimmt mittels TRIM-Simulationen.

Abb. 3.8 zeigt ferner, dass die effektiven Sputterausbeuten mit zunehmendem Depositionswinkel auch deutlich ansteigen. Beispielsweise nimmt bei Silber auf Silber Y_{eff} bis $\varphi=60^\circ$ um 0,4 auf 0,89 zu. Bei Eisen auf Eisen beträgt in demselben Fall die Zunahme 0,26 auf 0,51. Die Änderungen der effektiven Sputterausbeuten haben einen erheblichen Einfluss auf die Depositionsraten. Dies umso mehr je größer die Ausbeute bereits bei $\varphi=0^\circ$ ist. Denn die Menge an deponierten Atomen ist maßgeblich bestimmt durch den Faktor $(1-Y_{\text{eff}})$ – einem deponierten Ion stehen Y_{eff} gesputterte entgegen. Berücksichtigt man noch den Anteil rückgestreuter Ionen Y_{bs} – für Eisen auf Eisen und Silber auf Silber sind die Werte nahezu identisch –, so ergibt sich für die Depositionsrate:

$$R(\varphi) = 1 - Y - Y_{\text{bs}} = (1 - Y_{\text{eff}}) \cdot (1 - Y_{\text{bs}}) . \quad (3.1)$$

Für die Deposition von Eisen auf Eisen und Silber auf Silber ergeben sich so auf Basis der TRIM-Daten und Gleichung 3.1 die Depositionsraten in Abhängigkeit vom Depositionswinkel. In Abb. 3.9 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt. $R(\varphi=0)$ ist dabei normiert auf den Wert 1. Deutlich sichtbar ist, dass die Rate für Silber schneller abnimmt als die von Eisen. Bei $\varphi=60^\circ$ ist die Silber-Rate bereits auf 0,18 abgefallen um kurz dahinter sogar negativ zu werden, während die Eisenrate bei $\varphi=60^\circ$ noch 0,54 beträgt.

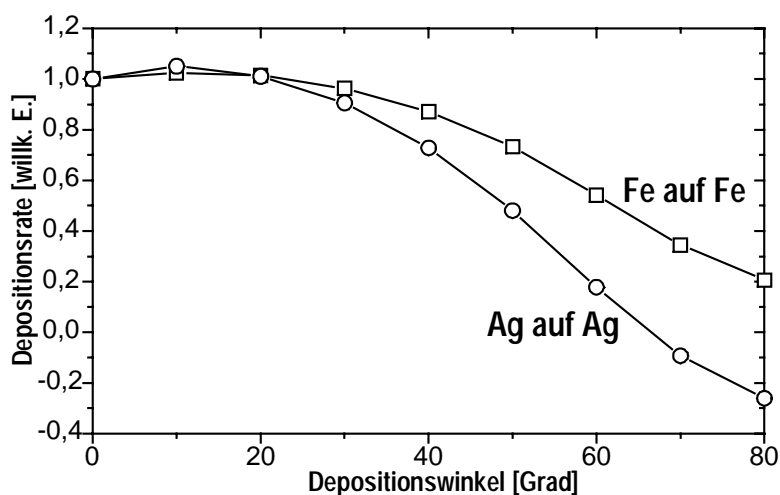


Abb. 3.9 Depositionsraten berechnet auf Basis von TRIM-Simulationen für die Deposition von 136 eV-Eisen auf Eisen und 144 eV Silber auf Silber.

Die Sputterausbeuten von Eisen und Silber sind wesentlich von den Oberflächen-Bindungsenergien E_s abhängig. Diese wurden mit $E_s(\text{Fe}) = 4,34 \text{ eV}$ und $E_s(\text{Ag}) = 2,97 \text{ eV}$ (s. Anhang A), was den Sublimationsenthalpien entspricht, angesetzt. Für Fe-Ag-Legierungen sind die entsprechenden Werte nicht bekannt. Als erste Näherung sei hier deshalb grob abgeschätzt, dass sich die Oberflächen-Bindungsenergien in einer Legierung aus den genannten Randwerten der reinen Komponenten abzüglich des jeweiligen chemischen Potentials ergeben. Auf der Eisen-reichen Seite wird für Silber nach [BOER88] eine partielle Mischungsenthalpie von 123 kJ/mol angegeben. Gemäß dem in [BOER88-Kapitel 2] beschriebenen Modell und der Annahme einer idealen Mischungsentropie kann das chemische Potential von Silber in Eisen bei Temperaturen von $T = 300 \text{ K}$ mit 80 kJ/mol abgeschätzt werden. Das entspricht ca. $0,8 \text{ eV}$ pro Atom Silber. Unter der Annahme, dass für in Eisen gelöstes Silber eine Oberflächen-Bindungsenergie von abgeschätzt $E_s = 2,97 - 0,8 = 2,17 \text{ eV}$ vorliegt und der Wert für Eisen unverändert bleibt, ergibt sich aus TRIM-Simulationen der Deposition von Eisen auf Fe-Ag-Legierungen mit 1, 5 und 10 At.% Ag eine effektive Sputterausbeute $Y_{\text{eff}}(\varphi=0^\circ)$ von 0,61 bzw. 0,67 und 0,68. Für Eisen ergeben sich Werte von 0,25 bzw. 0,27 und 0,29. Es wird deutlich, dass auch im Fall einer Eisen-reichen Legierung bei der Deposition von Eisen eine große Differenz zwischen den Sputterausbeuten von Eisen-Atomen und Silber-Atomen vorliegt.

3.5 Diskussion der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden Schichten von nanokristallinen Fe-Ag-Legierungen auf W-Substratspitzen mittels PLD hergestellt. Es sollten ihre Strukturen und chemischen Zusammensetzungen auf kleinster möglicher Längenskala mit der Atomsondentechnik untersucht werden. Dabei sollten die „wie hergestellten“ Zustände sowie Zustände nach thermischer Behandlung charakterisiert werden, um ihre Mikrostruktur und ihre Entwicklung bei der Entmischung zu verfolgen und die Ergebnisse mit den XRD und TEM-Untersuchungen an planaren Schichten, die parallel in einer Arbeit von M. Störmer durchgeführt wurden [STÖR98], in einen gemeinsamen Zusammenhang zu stellen. Die geringen möglichen Schichtdicken bei der PLD verhinderten die Präparation der Atomsonden-Spitzen direkt aus den planaren Schichten heraus. Sie wurden vielmehr separat auf Wolfram-Substratspitzen aufgebracht. Um einen unmittelbaren Vergleich zu

planaren Schichten zu ermöglichen wurden parallel jeweils planare Referenzsubstrate unter denselben Bedingungen wie die Spitzen beschichtet.

In den vorhergehenden Teilkapiteln wurden die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen an Fe-Ag-Schichten auf W-Spitzen vorgestellt. Dabei zeigen bereits die TEM-Untersuchungen, dass die auf Spitzen deponierten Schichten sich deutlich von den auf planaren Schichten unterscheiden. Die Schichtdicken fallen erheblich geringer aus, als im Vergleich zu den planaren Referenzen. Nur die Hälfte bis ein Drittel wird deponiert. Dies deutet auf einen zusätzlichen Abtrag durch Sputtern hin. Nach [NAST96-Kap. 9] können die Schwellwerte der kinetischen Energien E_{th} , bei denen Sputtern einsetzt, gemäß folgendem Ansatz berechnet werden:

$$E_{th} = \begin{cases} \left(\frac{4}{3}\right)^6 \frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1M_2} \cdot E_s & , M_1 \geq M_2 \\ \left(\frac{2M_1 + 2M_2}{M_1 + 2M_2}\right)^6 \frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1M_2} \cdot E_s & , M_1 < M_2 \end{cases} \quad (3.2)$$

Dabei ist E_s die Oberflächen-Bindungsenergie, s. Kap. 3.4, M_1 die Masse der Ionen und M_2 die Masse der Atome in der Schicht. Daraus ergeben sich Schwellwerte von 10 bis 27 eV ($E_{th, Fe \rightarrow Fe} = 27$ eV; $E_{th, Ag \rightarrow Fe} = 27$ eV; $E_{th, Ag \rightarrow Ag} = 19$ eV; $E_{th, Ag \rightarrow Fe} = 10$ eV). Die kinetischen Energien der ablatierten Ionen sind mit mehr als 100 eV also ausreichend groß, um das Sputtern von der Schicht hervorzurufen.

Ähnliche Effekte sind auch bei anderen Autoren bereits beobachtet worden, wenn auch in etwas geringerem Umfang. Von Al-Kassab et al. wird berichtet, dass auch bei der Argon-Sputter-Deposition (von Palladium und Kupfer) auf W-Spitzen weniger als 60% der Dicke der planaren Referenzschichten auf den Spitzen gefunden werden [ALKA96]. Hierbei liegen die kinetischen Energien nach Angabe der Autoren auch bei ca. 100 eV. Die Ausbildung einer charakteristischen Kappenform der Schichten, wie sie hier jedoch zusätzlich beobachtet wird, zeigt sich allerdings bei der Sputter-Deposition nicht. Bei der PLD wird sie aber auch bei anderen Materialien gefunden, beispielsweise bei der Deposition von Palladium-Niob-Schichtungen [KEST99]. Auch hier kann ein Zusammenhang mit Sputtereffekten vermutet werden. En détail verstanden ist dieser Effekt bisher jedoch nicht.

Die Korngrößen, die sich aus den TEM- und den FIM-Untersuchungen ergeben, überraschen zunächst sehr. Da sind einerseits die großen (auf der FIM-Längenskala) einkristallinen Kappen der Größenordnung 100 nm aus der ersten Versuchsreihe, andererseits Korngrößen von ca. 15 nm bei der zweiten. Die planaren Referenzschichten weisen dabei Ag-Gehalte von um 8 At.% bzw. über 20 At.% auf. Bei diesen hohen Konzentrationen werden nach [STÖR95] erheblich kleinere Korngrößen (10 bzw. 5 nm) in planaren Schichten gefunden, als auf den Spitzen beobachtet. Dieser Umstand deutet bereits darauf hin, dass die mittleren Ag-Konzentrationen der Schichten auf den Spitzen von denen auf planaren Substraten abweichen. Dennoch sind die Korngrößen in jedem Fall ungewöhnlich groß im Vergleich zu dem was allgemein bei PLD-Schichten gefunden wird. Selbst bei reinen Elementen sind diese typischerweise nicht größer als 10 bis 20 nm [KREB95].

Die im FIM beobachteten gut entwickelten und klar strukturierten Polfiguren – bei der ersten Versuchsreihe – zeigen ihrerseits, dass der Ag-Gehalt in den Schichten nicht allzu groß sein kann. Es ist allgemein bekannt, dass Legierungen mit substitutioneller Lösung bei größeren Konzentrationen der Legierung – ausgenommen sind hier Ordnungsphasen

– keine oder lediglich nur schwache Strukturen im FIM-Bild zeigen [MILL96-Kap. 3.5]. Die Ursache dafür ist darin begründet, dass die Feldverdampfung an der Spitzensoberfläche durch die unterschiedlichen Legierungskomponenten nicht mehr sehr gleichmäßig geordnet verläuft, und dadurch die ansonsten regelmäßigen Terrassenstrukturen unregelmäßiger und folglich die FIM-Abbildungen mehr und mehr unstrukturierter werden. Die FIM-Bilder aus der zweiten Versuchsreihe mit nominell höheren Ag-Gehalten, die deutlich unstrukturierter sind als letztere, deuten deshalb auch eindeutig darauf hin, dass die Ag-Gehalte in diesem Fall größer sind.

Eine geringere Ag-Konzentration als nominell angenommen erklärte auch die Epitaxie zum Wolfram-Substrat, die bei den Schichten der ersten Versuchsreihe nachgewiesen wurde. Für Schichten reiner Elemente ist das epitaktische Wachstum auf Spitzen ein bekanntes Phänomen [MILL96]. FIM-Untersuchungen an auf W-Substratspitzen thermisch aufgedampften Fe-Schichten von Morikawa et al. [MORI78] zeigten auch ein epitaktisches Wachstum von Eisen auf Wolfram. Die Substrattemperaturen¹³ lagen hierbei mit 100 °C nicht weit entfernt von Raumtemperatur. Sie sollten daher mit den Substrattemperaturen bei der PLD vergleichbar sein.

Das von den TEM- und FIM-Untersuchungen gezeichnete Bild wird klar bestätigt durch die AP- und TAP-Analysen. Für die Schichten der ersten Versuchsreihe wird eine mittlere Ag-Konzentration von 1,1 At.% gemessen. Dieser Wert steht in deutlicher Diskrepanz zu den nominellen Konzentrationen der planaren Schichten von ca. 8 At.%. Bei den Schichten der zweiten Versuchsreihe, die mit der TAP untersucht wurden, ist das Missverhältnis in etwa dasselbe. Die mittleren Ag-Konzentrationen von ca. 3 At.% liegen um einen Faktor 7 bis 9 unterhalb der nominellen Referenz. Die Fe-Ag-Schichten auf den W-Spitzen weisen deshalb, verständlicherweise, deutlich andere Strukturen und Korngrößen auf, als dies im Vergleich mit den planaren Schichten zu erwarten gewesen wäre.

Die mit AP und TAP gemessenen Ag-Konzentrationen von bis zu 3 At.% erreichen zwar nicht die Übersättigung, die bei den planaren Schichten deponiert werden konnte, liegen aber dennoch weit oberhalb der Löslichkeitsgrenze für Silber in Eisen im thermodynamischen Gleichgewicht, die selbst bei hohen Temperaturen verschwindend gering ist - 0,022 At.% bei $T = 1398 \text{ °C}$ [WRIE73, MASS90]. Die statistische Auswertung der AP- und TAP-Analysen zeigt eindeutig, dass das Silber bis zu 3 At.% homogen in der Eisen-Matrix gelöst ist. Damit ist es erstmals gelungen, unmittelbar nachzuweisen, dass mit Hilfe der PLD eine stark entmischende Legierung mit einer großen positiven Mischungsenthalpie weit über ihre Löslichkeitsgrenze hinaus übersättigt werden kann. Mit der Einschränkung auf Konzentrationen von bis zu 3 At.% Ag können die Interpretationen der XRD-Ergebnisse von Störmer und Krebs [STÖR95] hinsichtlich der homogenen Übersättigung von Fe-Ag-Legierungen damit bestätigt werden. Die Autoren konnten zeigen, dass bis zu Ag-Gehalten von 14 At.% keine Peaks der reinen Elemente, sondern ausschließlich Legierungspeaks auftreten, woraus auf die Homogenität geschlossen wurde.

Die Unterschiede in den Ag-Gehalten zwischen planaren Schichten und Schichten auf Spitzen zeigen, dass während des Depositionsprozesses bei der PLD ein erheblicher präferentieller Abtrag von Silber stattgefunden haben muss. Da die planaren Referenzproben parallel zu den Spitzen hergestellt wurden, kann dies lediglich in dem

¹³ Von Morikawa et al. wurden Untersuchungen bei Substrattemperaturen von -198 °C und zwischen 100 und 800 °C durchgeführt.

Unterschied der Substratgeometrien begründet sein. Bei der Herstellung planarer Schichten erfolgt die Deposition unter einem wohldefinierten Winkel. Bei den Spitzen hingegen überstreichen die Depositionswinkel, bedingt durch die halbsphärische Form der Spitzenapexes, große Raumwinkelbereiche. Winkelabhängige präferentielle Sputtereffekte könnten daher die Ursache für den vermehrten Abtrag von Silber sein. Neue Untersuchungen von Fähler an planaren Fe-Ag-Schichten [FÄHL98] zeigen, dass präferentielles Sputtern bei der PLD existiert. Auch die hier vorgestellten TRIM-Simulationen geben einen Hinweis darauf, wie groß diese Effekte sein können. Die aus den Simulationen bestimmten (effektiven) Sputterausbeuten bei senkrechtem Einfallswinkel sind in guter Übereinstimmung mit neuen experimentellen Ergebnissen von Sturm et al. [STUR99]. Bei Silber auf Silber wird dort eine Sputterausbeute von 0,55 bestimmt. Die TRIM-Simulationen ergeben einen Wert von 0,49. Die aus den TRIM-Daten abgeleiteten winkelabhängigen Depositionsraten zeigen ferner, dass ab Winkeln von 40° deutlich weniger Silber deponiert wird als Eisen. Desweiteren ist die effektive Sputterausbeute bei der Deposition von Eisen auf Silber noch erheblich größer (0,92) als bei Silber auf Silber, während die von Silber auf Eisen deutlich kleiner ist (0,07) als die von Eisen auf Eisen. Dieser qualitative Zusammenhang wurde auch experimentell von Sturm et al. [STUR99] an Grenzflächen zwischen Eisen und Silber bei der Deposition von Fe-Ag-Schichtungen beobachtet.¹⁴ Als Ursache dieses Zusammenhanges wird ein rein ballistischer Effekt vermutet. Bei insgesamt nur wenigen Stoßprozessen pro Ion treten rückwärtig gerichtete Impulse, die das Sputtern erst ermöglichen, abhängig von den Massenverhältnissen mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten auf.

Die TRIM-Simulationen mit reinen Elementen liefern natürlich nur Hinweise bezüglich der Größe von Sputtereffekten und deren Winkelabhängigkeiten in übersättigten Legierungen. Dennoch wird deutlich, dass die unterschiedlichen (partiellen) Sputterausbeuten eine entscheidende Rolle spielen. Sie sind wesentlich abhängig von den Oberflächen-Bindungsenergien der einzelnen Komponenten. In Kap. 3.4 wurde anhand der Freien Energien des Legierungssystems Eisen-Silber der Einfluss der Mischung von Eisen und Silber auf die Oberflächen-Bindungsenergien abgeschätzt. Die auf der Basis dieser Werte durchgeführten TRIM-Simulationen zeigen, dass auch bei übersättigten Legierungen eine große Differenz zwischen den partiellen Sputterausbeuten vorliegen kann. Ein weiterer Aspekt, der bisher nicht berücksichtigt wurde, betrifft den Einfluss von neutralen niederenergetischen Atomen. Bei der PLD besteht ein nicht genau bestimmter Anteil des deponierten Materials nicht aus hochenergetischen Ionen sondern aus neutralen Atomen, deren kinetische Energie schätzungsweise 5-10 eV beträgt. Ihr Anteil wird auf 50 bis 100% [KREB97] geschätzt. Diese Atome tragen nicht zum Sputtern bei. Sie deponieren jedoch, aufgrund der geringen kinetischen Energie, direkt auf der Oberfläche. Da die Elemente Eisen und Silber abwechselnd deponiert werden, kann dies auch einen Einfluss auf die partiellen Sputterausbeuten haben. Die gesamte Problematik kann jedoch in ihrer Komplexität hier nicht aufgelöst werden. Es bleibt festzustellen, dass die TRIM-Simulationen Hinweise dafür geben, dass vermutlich präferentielles Sputtern für den zusätzlichen Ag-Abtrag auf Spitzen im Vergleich zu planaren Schichten verantwortlich ist.

Die Untersuchungen an den Schichten auf Spitzen zeigen, dass bei der PLD ein Eins-zu-Eins-Übertrag von Target-Material auf das Substrat, wie er als allgemein charakteristisch für die Methode gilt [KREB97], in diesem Fall für Eisen-Silber keine Gültigkeit

¹⁴ Ein quantitativer Vergleich der experimentellen Daten mit den TRIM-Daten kann prinzipiell auch erfolgen, soll hier aber nicht weiter behandelt werden.

hat. Es ist anzunehmen, dass dies auch für andere Legierungssysteme, wenn diese auf gekrümmten Oberflächen deponiert werden sollen, gilt. Die deponierten Strukturen sind dann über die Oberfläche hinweg variierend und relativ undefiniert. Eine weitere Untersuchung der Mikrostruktur, sowie thermische Behandlungen der Schichten auf Spitzen wurden deshalb nicht durchgeführt.

Für weitere Untersuchungen an mit PLD deponierten Fe-Ag-Schichten könnte eventuell versucht werden, insbesondere den hochenergetischen Anteil der Ionen bei der PLD zu verringern, um die Sputtereffekte gering zu halten. Allerdings könnte dadurch auch die Homogenität der Legierungen verloren gehen, da die Ionen gerade auch für die Durchmischung sorgen. Entsprechende PLD-Experimente unter Ar-Gas-Atmosphäre [STUR99] zeigten, dass bei Ar-Partialdrücken von 4×10^{-2} hPa die Energien der deponierten Ionen reduziert werden konnten und auch die Sputtereffekte deutlich verringert waren. Allerdings zeigte sich bei der Deposition auf W-Spitzen ein neuer unerwarteter Effekt: es war ein extremes Schichtwachstum zu beobachten, dass weit über das der planaren Schichten hinausging. Die resultierenden Spitzen waren daher für weitere Untersuchungen ungeeignet. Die Ergebnisse zur Deposition unter Ar-Gas sind für den interessierten Leser in Anhang B zusammengefasst.

Die AP- und TAP-Untersuchungen zeigen evident, dass eine homogene starke Übersättigung der Legierungen möglich ist. Hinsichtlich der Entwicklung der Mikrostruktur der (nanokristallinen) übersättigten Fe-Ag-Legierungen können die Untersuchungen an planaren Schichten von Störmer [STÖR98], aufgrund der fehlenden Vergleichbarkeit, durch TAP-Analysen aber nicht erweitert werden. Die planaren Schichten zeigen eine höchst interessante thermische Stabilität. Voraussetzung dafür ist, dass im „wie hergestellten“ Zustand keine Ag-Anreicherungen vorliegen, die Proben also homogen sind. Dies ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit offensichtlich möglich. Störmer konnte zeigen, dass die Korngröße durch Auslagerung bei 400 °C über ca. 24 h von anfangs 8,5 nm auf 15 nm ansteigt und sich dann stabilisiert. Als Ursache wird eine Segregation des Silbers in den Korngrenzen der nanokristallinen Struktur vermutet. Im Einklang damit wird in XRD-Messungen von Fe-9 At.% Ag-Legierungen bei Temperung bis zu 620 °C kein Silber-Reflex beobachtet, obwohl sich die Gitterkonstante in Richtung der des reinen Eisens verschiebt. Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abb. 3.10 dargestellt. Störmer geht davon aus, dass das Silber in die Korngrenzen diffundiert ist. Bei einem Kornwachstum von 8,5 auf 15 nm kann aber auch allein durch die Bewegung der Korngrenze das Silber aus den „überlaufenen“ Körnern darin „aufgesammelt“ worden sein. Bei einem Korndurchmesser von $D = 15$ nm beträgt die Korngrenzfläche pro Mol Fe-9 At.% Ag-Legierung nach Gleichung 4.2 ca. 1500 m². Unter der Annahme, dass alles Silber in den Korngrenzen segregiert wäre, ergibt sich damit ein maximaler Korngrenzen-Exzess von $\Gamma_{\max} = 3,7 \times 10^{19}$ m⁻², was ca. 1,3 Monolagen einer (111)-fcc-Silber-Ebene entspricht. Es ist davon auszugehen, dass Ag-Atome in einer Fe-Korngrenze, aufgrund der gelockerten Struktur derselben, deutlich geringere chemische Potentiale aufweisen, als Ag-Atome innerhalb einer bcc-Fe-Matrix im Korninneren. Mit einer Segregation in der genannten Größenordnung wäre daher eine erhebliche Absenkung der Korngrenzenenergie verbunden. Da mit der berechneten Ag-Belegung der Korngrenzen diese vermutlich gesättigt sind, müsste bei weiterem Kornwachstum Silber wieder im Korn gelöst werden, was energetisch ungünstig ist. Allein aus Sicht der verringerten thermodynamisch treibenden Kraft für das Kornwachstum (s. auch Gl. 4.3) wäre so die thermische Stabilität begründbar. Da über die Beweglichkeit von Silber in Eisen nichts bekannt ist, kann über den zusätzlichen Einfluss einer eventuellen kinetischen Hemmung des Kornwachstums nichts ausgesagt

werden. Unabhängig davon kann die durch die Segregation hervorgerufene thermische Stabilität der Kornstruktur erst dadurch aufgebrochen werden, dass Silber aus den Korngrenzen entfernt wird. Dies wäre durch die Bildung von Ag-Ausscheidungen möglich. Die Experimente von Störmer [STÖR98] liefern dazu allerdings keinen Anhaltspunkt. Glühungen bei ausreichend höheren Temperaturen wurden nicht durchgeführt.

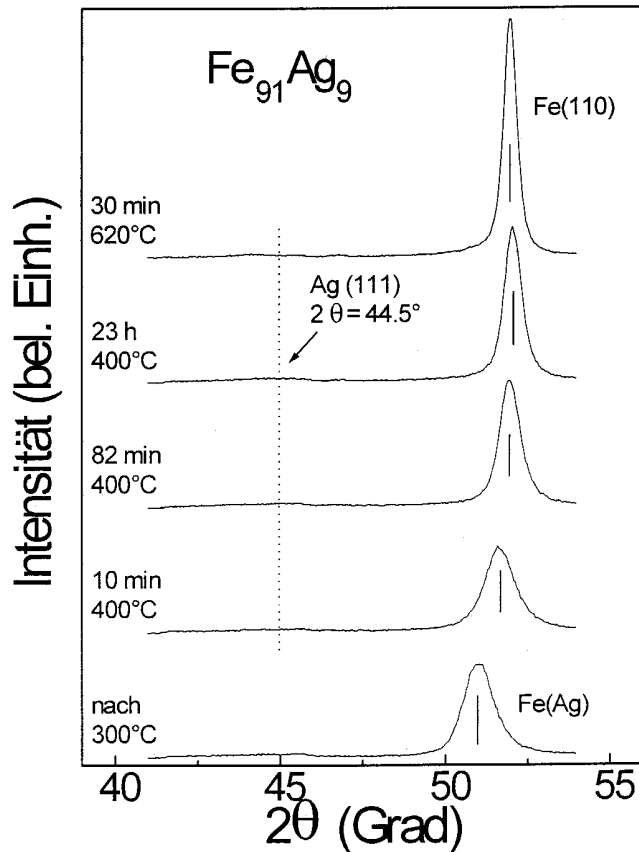


Abb. 3.10 Diffraktogramme einer als planare Schicht laserdeponierten Fe-9 At.% Ag-Legierung, nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen [STÖR98]. Bis zu 620 °C ist keine Ag-Peak zu beobachten.

Weitere Untersuchungen sind notwendig, um den genauen Mechanismus der Kornstruktur-Stabilisierung aufzuklären. 3D-Atomsonden-Analysen könnten prinzipiell wesentlich zur Auflösung der Zusammenhänge beitragen. Die Untersuchungen können jedoch nur dann erfolgreich sein, wenn die Proben unmittelbar aus den planaren Schichten heraus präpariert werden. In neuester Zeit sind Methoden entwickelt worden, die auf Elektronenstrahl-Lithographie und anschließendem Nachdünnen mit Hilfe von fokussierten Ionenstrahlen beruhen [LARS99], die es ermöglichen könnten auch planare Fe-Ag-Schichten mit 3D-Atomsonden in Zukunft zu untersuchen.

4 Untersuchungen an Ni-P-Legierungen

Das Verständnis der besonderen Eigenschaften von Ni-P-Legierungen nach der Herstellung und nach thermischer Behandlung setzt eine detaillierte Kenntnis der Mikrostrukturen und der P-Verteilungen voraus. Nach der Herstellung der Ni-P-Schichten, die - wie in Kap. 2.1 dargestellt - chemisch abgeschieden wurden, galt es daher zunächst die Mikrostruktur in diesem Abscheidezustand zu charakterisieren. Die wesentlichen Ergebnisse sind in Kap. 4.1 dargestellt. Es wurden dann gezielte Wärmebehandlungen an den Ni-P-Legierungen durchgeführt. Die verschiedenen Zustände, die sich dabei jeweils einstellten, wurden anschließend mit unterschiedlichen Methoden näher untersucht. Diese Untersuchungen werden in Kap. 4.2 vorgestellt. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt dann im Anschluss in Kap. 4.3.

4.1 Mikrostruktur der Ni-P-Legierungen im Abscheidezustand

4.1.1 Mittlerer Phosphor-Gehalt

Es wurde zunächst nach der Herstellung der Ni-P-Schichten der mittlere P-Gehalt bestimmt. Diese Analyse erfolgte mit Hilfe einer Elektronenstrahlmikrosonde (EMS). Die Schichten wurden dazu im Querschliff präpariert, s. Kap. 2.3. Dadurch war es möglich neben dem mittleren P-Gehalt auch den Verlauf der Konzentration über den Schichtquerschnitt zu kontrollieren. Bei allen Proben wurden keine nennenswerten Variationen der P-Konzentration auf der μm -Skala beobachtet. Die mit der EMS bestimmten mittleren P-Gehalte für die vier unterschiedlichen Probenmaterialien sind in Tab. 4.1 aufgeführt. Diese Werte dienten in der gesamten Arbeit als nominelle Konzentrationen und wurden zur Bezeichnung der Probenmaterialien verwendet.

Probenmaterial	Mittlere P-Konzentration [At.%]
A	3,6
B	5,9
C	6,4
D	11,8

Tab. 4.1 Mittlere Phosphor-Gehalte der Probenmaterialien aus einer Analyse mit der Elektronenstrahlmikrosonde.

4.1.2 Korngrößen und Phasenzusammensetzung

Zur Bestimmung der im Abscheidezustand in den Ni-P-Legierungen vorliegenden Phasen wurde die Röntgendiffraktometrie (XRD) eingesetzt. Die Diffraktogramme der vier Probenmaterialien sind in Abb. 4.1 zusammengefasst. Es wurden ausschließlich fcc-Nickel-Reflexe beobachtet. Peaks, die auf die Existenz einer, im thermodynamischen Gleichgewicht zu erwartenden, Ni_3P -Phase hingewiesen hätten, gab es keine. Die größte Intensität lieferten die (111)-Reflexe. Die korrespondierenden (200)-Reflexe waren dagegen relativ schwach ausgeprägt. Dies deutet darauf hin, dass eine Texturierung vorliegt.

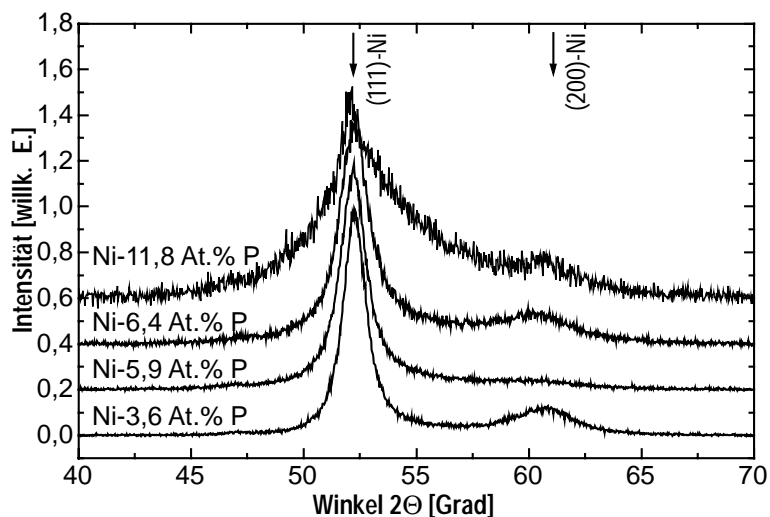


Abb. 4.1 Röntgendiffraktogramme der Ni-P-Legierungen im Abscheidezustand. Es sind ausschließlich fcc-Ni(P)-Reflexe zu beobachten.

Die Röntgenreflexe sind aufgrund der nanokristallinen Struktur der Legierungen erwartungsgemäß stark verbreitert. Anhand der Breite der (111)-Reflexe in den Diffraktogrammen wurden die mittleren Korndurchmesser mit Hilfe der Scherrer-Formel, s. Gl. 2.6, bestimmt. Dabei ist anzumerken, dass der ohnehin schwache Reflex der Probe mit 11,8 At.% P leicht asymmetrisch verläuft. Die Breite des Reflexes wurde aber auch hier anhand der Halbwertsbreite bestimmt. Die resultierenden Korngrößen in Abhängigkeit der mittleren P-Gehalte sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. Die Lage der Reflexe lag zwischen 52,21 und 52,27 Grad und war damit im Rahmen der Messgenauigkeit konstant auf der Position des reinen (111)-Nickel-Reflexes.

P-Gehalt [At.%]	Korngröße [nm]
3,6	7,0
5,9	6,1
6,4	5,1
11,8	2,9

Tab. 4.2 Mittlere Korngrößen der NiP-Schichten im Abscheidezustand.

Die nanokristalline Struktur der Proben wurde auch mittels TEM überprüft. Die relativ geringe Auflösung des verwendeten Mikroskopes erlaubte allerdings keine Hochauflösung und keine dezidierte Abbildung einzelner Körner. Die Untersuchungen beschränkten sich daher auf die Überprüfung der Nanokristallinität. Die Proben zeigten alle erwartungsgemäß die nanokristalline Struktur. In Abb. 4.2 ist beispielhaft eine TEM-Hellfeldaufnahme (A) und eine TEM-Dunkelfeldaufnahme, (111)-Reflexe, (B) einer Ni-5,9 At.% P-Legierung abgebildet. Einzelne hell abbildende Körner sind in Teil (B) sichtbar. Die Abbildung ist apparativ bedingt leicht verzerrt.

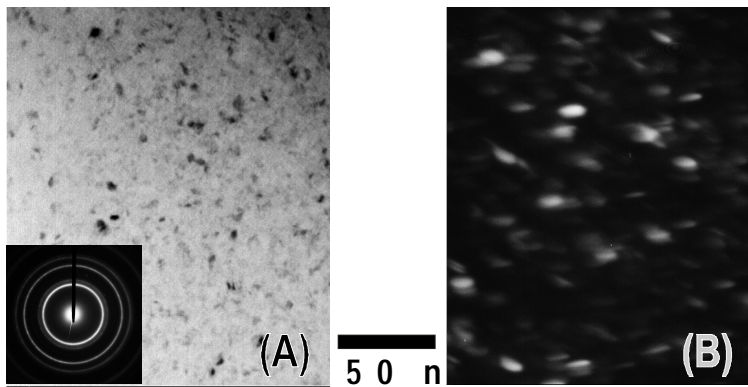


Abb. 4.2 TEM-Aufnahmen einer Ni-5,9 At.% P-Legierung im Abscheidenzustand. Im Teil (A) ist eine Hellfeldaufnahme mit Beugungsbild abgebildet. Im Teil (B) ist eine Dunkelfeldaufnahme dargestellt. Einzelne Körner sind hier sichtbar. Die Abbildung ist apparativ bedingt leicht verzerrt.

4.1.3 Kristallographische Texturen

Die in Kap. 4.1.2 vorgestellten röntgenographischen Untersuchungen zeigten, dass die kristallographischen Orientierungen der Ni(P)-Körner nicht statistisch regellos sein konnten. Es wurden deshalb die (111)-Texturen der Ni-P-Schichten mit Hilfe des Röntgendiffraktometers untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.3 in Form von Höhenliniendiagrammen (Polfiguren) dargestellt.

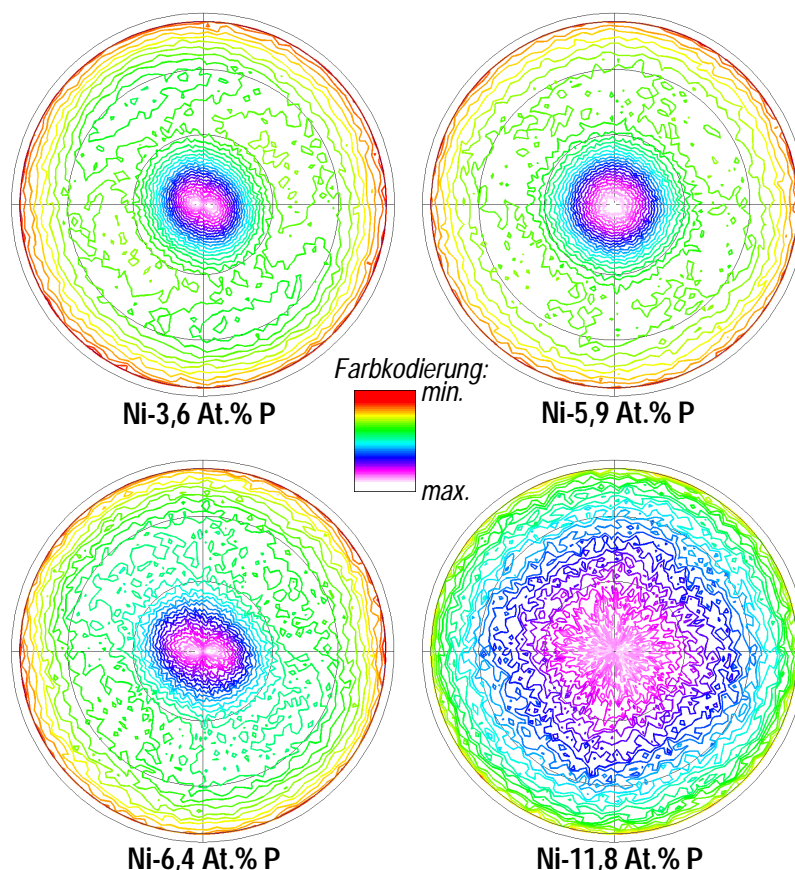


Abb. 4.3 (111)-Polfiguren der Texturanalysen der Ni-P-Legierungen im Abscheidenzustand. Alle Proben weisen deutliche (111)-Texturen in Richtung der Probenormalen auf.

Es ist die gemessene Intensität der (111)-Reflexe in Abhängigkeit der Dreh- und Kippwinkel zum Röntgenstrahl gezeigt. Kippwinkel zwischen 0 und 90 Grad entsprechen konzentrischen Kreisen um den Mittelpunkt, auf die wiederum die Drehwinkel

zwischen 0 und 360 Grad projiziert sind. Die Farbkodierung der Intensitäten ist, wie üblicherweise dargestellt, nicht linear, sondern sie verläuft zwischen Minimum und Maximum proportional mit der Wurzel der Intensität. Gut zu erkennen ist, dass alle Proben eine bevorzugte (111)-Orientierung in Richtung der Probennormalen aufweisen. Mit Ausnahme der Ni-11,8 At.% P-Probe sind die Texturen ausgesprochen ausgeprägt.

4.1.4 Chemische Zusammensetzung

Die P-Verteilungen in den nanokristallinen Strukturen der Ni-P-Legierungen im Abscheidenzustand wurden mit der Tomographischen Atomsonde (TAP) bestimmt. Es wurden die Proben mit 3,6 At.%, 5,9 At.% und 11,8 At.% Phosphor untersucht. In Abb. 4.4 sind entsprechend drei Konzentrationsprofile aus TAP-Analysen abgebildet. Die lokalen P-Konzentrationen wurden hier jeweils ermittelt mit Hilfe eines Analysezyllinders mit einem Durchmesser von 3 nm und einer Höhe von 0,4 nm. Es ist zu erkennen, dass die lokalen P-Konzentrationen über die Messtiefe hinweg um die jeweiligen Mittelwerte herum schwanken. Die Abweichungen liegen größtenteils innerhalb der 2σ -Grenzen. Einzelne Peaks ragen jedoch teilweise über das 2σ -Intervall hinaus.

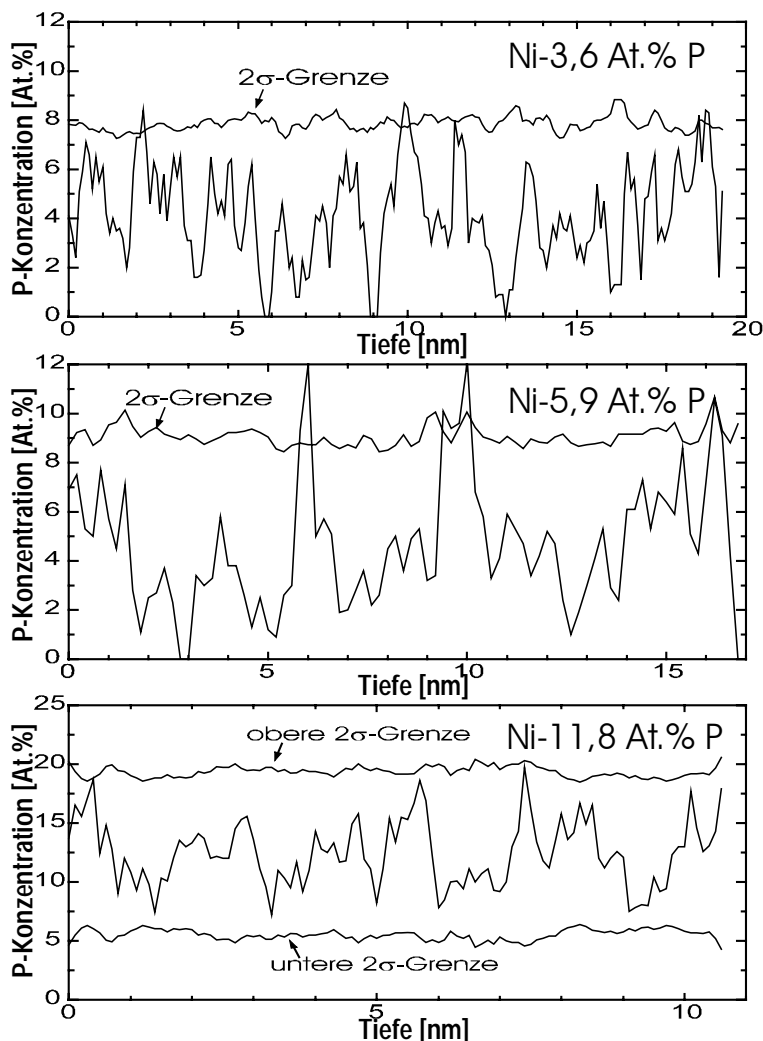


Abb. 4.4 Konzentrationsprofile aus TAP-Analysen von Ni-P-Legierungen im Abscheidenzustand.

Die TAP-Analysen wurden durchgeführt bei verhältnismäßig tiefen Proben-, respektive Kryostattemperaturen (25 bis 30 K). Dadurch war gewährleistet, dass im Mittel ungefähr die nominelle P-Konzentration als mittlerer P-Gehalt bestimmt werden konnte, s. a. Kap. 2.4.4. Die Proben wurden dadurch allerdings auch sensibler gegenüber den mechanischen Belastungen während der Messungen, so dass sie i. d. R. nach 10 bis 20 nm Messtiefe abrissen. Längere Messungen konnten nur bei höheren Temperaturen (50 K) durchgeführt werden. Bedingt durch den in Kap. 2.4.4 beschriebenen Zusammenhang zwischen Kryostattemperatur und gemessener mittlerer Konzentration wurden dabei einerseits geringere mittlere P-Gehalte bestimmt als nominell zu erwarten. Andererseits konnte damit der Verlauf der P-Gehalte über größere Messtiefen hinweg beobachtet werden. In Abb. 4.5 ist das Konzentrationsprofil aus einer solchen längeren (160 nm Messtiefe) TAP-Messung einer Ni-5,9 At.% P-Legierung abgebildet. Für die Bestimmung der lokalen P-Konzentration wurde hier, wie zuvor, ein Analysezyylinder mit einem Durchmesser von 3 nm und einer Höhe von 0,4 nm verwendet. Deutlich zu erkennen ist, dass der Konzentrationsverlauf in seiner um den Mittelwert fluktuierenden Form über den gesamten Messtiefenbereich gleich bleibt. Einzelne Peaks überragen wiederum das 2σ -Intervall.

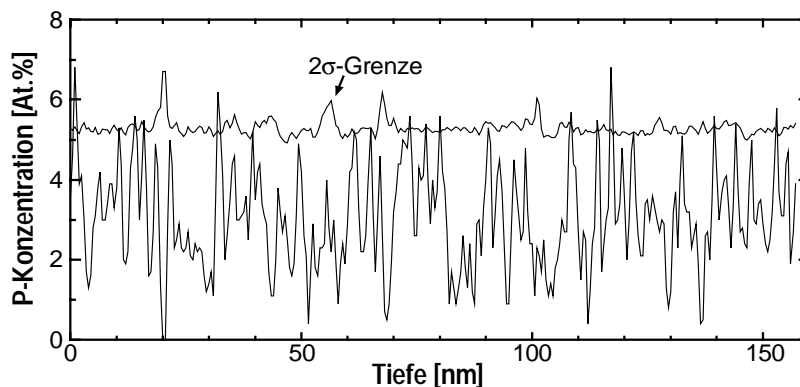


Abb. 4.5 Konzentrationsprofil aus einer längeren TAP-Analyse einer Ni-5,9 At.% P-Legierung im Abscheidezustand. Die Kryostattemperatur während der Messung betrug $T_{KK} = 50$ K, und war damit relativ hoch. Die mittlere P-Konzentration ist daher mit 3,1 At.% geringer als der nominelle P-Gehalt (s. Kap. 2.4.4).

Aus den Konzentrationsprofilen heraus, ließ sich vermuten, dass die Ni-P-Legierungen keine homogenen P-Verteilungen aufwiesen. Um diese Hypothese zu überprüfen wurden χ^2 -Anpassungstests durchgeführt, wie sie in Kap. 2.4.3 beschrieben sind. Es wurden Stichproben á 50 bzw. 100 Atomen genommen und die Häufigkeitsverteilung des Phosphors in den Stichproben bestimmt. In Abb. 4.6 sind die Ergebnisse abgebildet. Im Falle der Proben mit 3,6 At.% P und 5,9 At.% P zeigen die gemessenen Verteilungen signifikante Abweichungen von einer korrespondierenden Binomialverteilung. Die gefundenen χ^2 -Werte (121 bzw. 206) liegen deutlich oberhalb der $\chi^2(\alpha=0,05)$ -Vergleichswerte (16,9 bzw. 25). Die Legierungen sind also bereits signifikant inhomogen. Im Falle der Ni-11,8 At.% P-Probe sind die Abweichungen der χ^2 -Wert nicht so groß (26,0 zu 21,0). Zwar überschreitet der χ^2 -Wert den Vergleichswert, eine eindeutige Schlussfolgerung bezüglich der Homogenität der P-Verteilung ist aber nicht möglich.

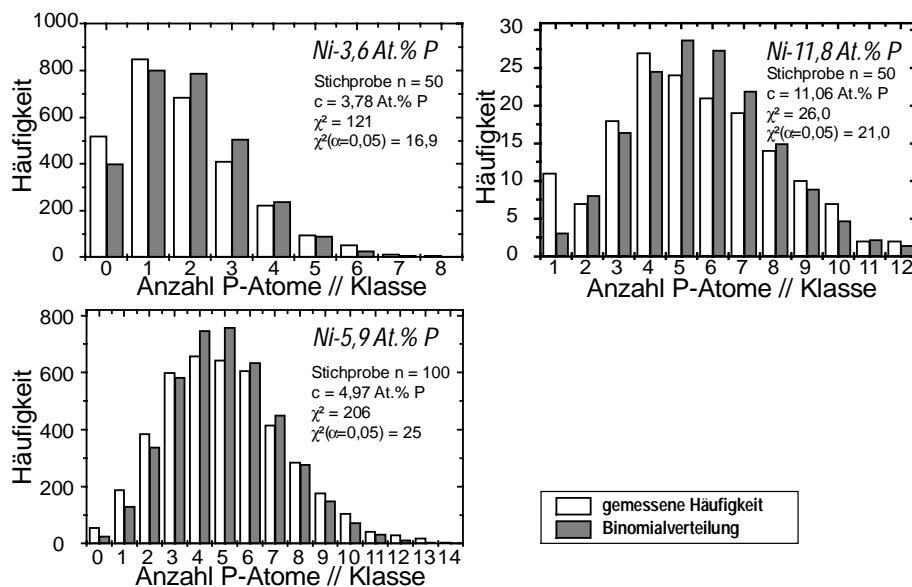


Abb. 4.6 Ergebnisse der χ^2 -Anpassungstests an Ni-P-Legierungen im Abscheidenzustand. Dargestellt sind die gemessenen Häufigkeitsverteilungen des Phosphors in den Stichproben, sowie zum Vergleich die korrespondierenden Binomialverteilungen homogener Legierungen gleicher mittlerer Zusammensetzung. Die χ^2 -Werte und die dazugehörigen Vergleichswerte, $\chi^2(\alpha=0,05)$, sind in die Graphiken eingefügt.

4.2 Entwicklung der Mikrostruktur durch Wärmebehandlung

Die Ni-P-Legierungen wurden zunächst mit Hilfe der DSC-Anlage kalorimetrisch untersucht. Die Resultate sind im anschließenden Teilkapitel dargestellt. Anhand der Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen wurden dann gezielte Auslagerungen in derselben Anlage vorgenommen. Es wurden charakteristische Zustände vor und nach den in den Thermogrammen sichtbaren Umwandlungen präpariert. Diese Zustände wurden dann mittels XRD, FIM und TAP detailliert untersucht.

4.2.1 Kalorimetrische Untersuchungen

In isochron geführten Experimenten wurden von den Ni-P-Legierungen mit Hilfe einer DSC-Anlage Thermogramme erstellt, s. auch Kap. 2.5. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 5 °C pro Minute bis auf 600 °C geheizt. Die Thermogramme zeigten alle einen ähnlichen charakteristischen Kurvenverlauf. Sie sind in Abb. 4.7 dargestellt. Bei ca. 120 °C setzt eine erste exotherme Reaktion ein, die sich über einen weiten Temperaturbereich bis ca. 300 °C erstreckt. Außerdem weisen die Thermogramme einen zweiten vergleichsweise scharfen exothermen Peak auf, der - abhängig von der Legierung - bei Temperaturen zwischen 350 bis 400 °C auftritt. Durch Auswertung der Kurven wurden die Reaktionswärmen der beiden Reaktionen sowie die Start-Temperaturen für die zweite Reaktion bestimmt. In Tab. 4.3 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Dabei ist anzumerken, dass die Unsicherheit bei der Bestimmung der Reaktionswärmen relativ groß ist. Bei den recht scharfen Peaks der 2. Umwandlung wird sie auf 20% des Messwertes geschätzt. Für die sehr breiten ersten Peaks muss eine mindestens doppelt so große Unsicherheit angenommen werden. Die Temperaturwerte für die ersten Reaktionen konnten aufgrund der flachen Kurvenverläufe lediglich auf ca. 120 °C abgeschätzt werden. Zusätzlich zu den beiden großen Peaks ist in den Thermogrammen auch noch ein kleiner Peak bei ca. 345 °C zu erkennen. Der Peak wurde bei den jeweils ersten Durchläufen nicht beobachtet. Er ist vermutlich auf die magnetische Entordnung der spontanen Magnetisierung der (ferromagnetischen) Proben beim

zweiten Referenzdurchlauf zurückzuführen (zum Vergleich: die Curie-Temperatur reinen Nickels beträgt ca. 354 °C [KIT93]). Aufgrund der Differenzbildung der Referenzkurve mit der Kurve aus dem ersten Durchlauf erscheint der Peak exotherm, obwohl die zugrundeliegende Umwandlung endotherm ist. Dieser Peak wird nicht weiter berücksichtigt.

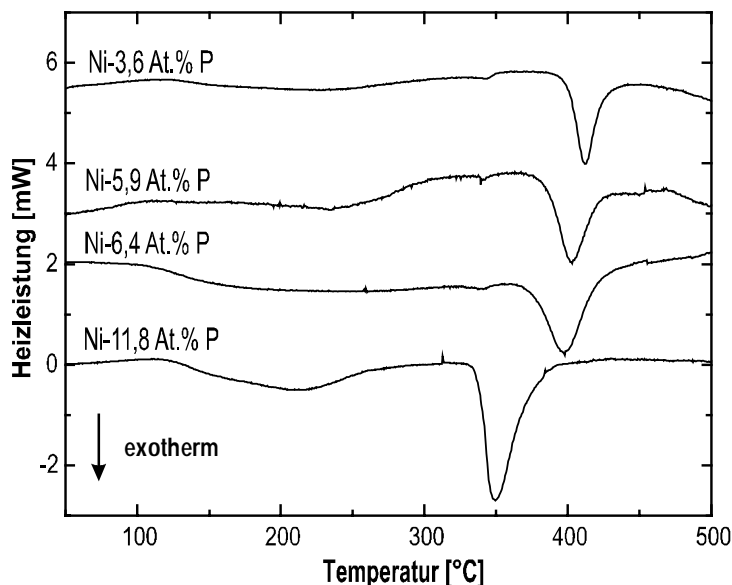


Abb. 4.7 Thermogramme der Ni-P-Legierungen. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 5 °C/min bis auf 600 °C geheizt.

Probe / P-Gehalt [At.%]	Reaktion 1		Reaktion 2	
	T ₁ [°C]	ΔH ₁ [kJ/mol]	T ₂ [°C]	ΔH ₂ [kJ/mol]
3,6	ca. 120	-1,3	400	-1,1
5,9	ca. 120	-1,5	390	-1,4
6,4	ca. 120	-1,6	381	-1,6
11,8	ca. 120	-1,9	338	-2,5

Tab. 4.3 Reaktionswärmen und Start-Temperaturen der exothermen Reaktionen in der thermischen Analyse der Ni-P-Legierungen.

4.2.2 Entwicklung der Korngrößen und Phasenbildung

Die Untersuchungen der Korngrößen und Phasenzusammensetzung im Abscheidenzustand wurden bereits im Kap. 4.1.2 beschrieben. Darüber hinaus wurden die Ni-P-Proben in der DSC-Anlage ausgelagert. Um die Entwicklung der Korngrößen und die Bildung neuer Phasen zu untersuchen wurde die XRD eingesetzt. Mit Hilfe von FIM-Untersuchungen wurde das gewonnene Bild vervollständigt. Die Auslagerungen erfolgten, wie bei der thermischen Analyse, isochron mit konstanten Heizraten von 5 °C/min. Die Proben wurden ausgelagert bis zu Temperaturen, die anhand der Thermogramme ausgewählt wurden. Dies waren die Zustände nach der ersten Umwandlung bei 320 °C, kurz vor der zweiten Umwandlung nahe der jeweiligen Start-Temperatur und nach der zweiten Umwandlung bei 450 °C. Eine 6,4 At.% P-Probe

wurde auch bis zur zweiten Peaktemperatur (397 °C) ausgelagert, um den Zustand während der zweiten Umwandlung untersuchen zu können. Außerdem wurden Proben für die Dauer einer Stunde bei 320 °C ausgelagert.

Bei den isochron ausgelagerten Proben wurden in den Röntgendiffraktogrammen bis zur Start-Temperatur der zweiten Umwandlung bei allen Proben ausschließlich verbreiterte fcc-Nickel Reflexe beobachtet. Bei 450 °C waren dann zusätzliche Peaks zu finden, die einer Ni₃P-Phase zuzuordnen sind. Diese Reflexe traten auch bereits im Falle der Ni-6,4 At.% P-Probe auf, die bis wenig oberhalb der Start-Temperatur (bis 397 °C) ausgelagert wurde. In Abb. 4.8 ist beispielhaft, die Sequenz von Diffraktogrammen einer Ni-5,9 At.% P-Legierung dargestellt. Um auch Reflexe geringer Intensität zu visualisieren wurden die Intensitäten logarithmisch aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass bei 450 °C deutlich sichtbar erste Ni₃P-Reflexe auftreten und die fcc-Nickel-Reflexe sichtbar schärfer sind als bei tieferen Auslagerungstemperaturen. Es bestätigt sich damit, dass der zweite Umwandlungspeak in den Thermogrammen der Bildung der Ni₃P-Phase entspricht. Zusätzlich nimmt offensichtlich die mittlere Korngröße zu.

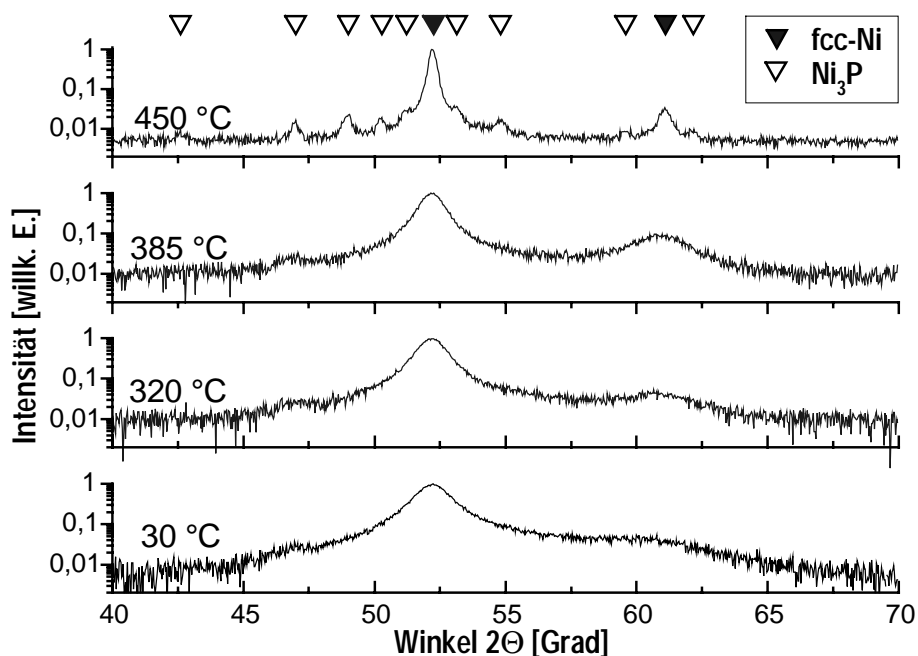


Abb. 4.8 Röntgendiffraktogramme einer Ni-5,9 At.% P-Legierung nach verschiedenen isochronen Auslagerungen. Die Positionen der fcc-Ni(P)-Reflexe sind am oberen Bildrand mit ausgefüllten Dreiecken markiert, die der Ni₃P-Reflexe mit offenen Dreiecken.

Mittels der Scherrer-Formel, Gl. 2.6, konnten die mittleren Korndurchmesser der jeweiligen Zustände aus den Röntgendiffraktogrammen genauer bestimmt werden. Sie sind in Tab. 4.4 zusammengefasst. Zur Veranschaulichung der Entwicklung der Korngrößen sind die Daten des Abscheideszustandes und der isochronen Auslagerungen auch in Abb. 4.9 noch einmal in graphischer Form visualisiert. Es wird deutlich, dass die Korngrößen nahezu stabil bleiben und nur geringfügig zunehmen bis die Ni₃P-Bildung einsetzt. Danach vergrößern sich die Strukturen erheblich, die Korngrößen nehmen zu um das drei- bis fünffache.

Auslagerung	Ni-3,6 At.% P		Ni-5,9 At.% P		Ni-6,4 At.% P		Ni-11,8 At.% P	
	D [nm]	Ni ₃ P	D [nm]	Ni ₃ P	D [nm]	Ni ₃ P	D [nm]	Ni ₃ P
<i>isochron:</i> 5 °C/min								
320 °C	9,1	nein	7,5	nein	7,2	nein	3,2	nein
<i>Start-Temper.</i> 2. Umwdlg.	12,2 (400 °C)	nein	9,2 (385 °C)	nein	8,4 (375 °C)	nein	3,9 (337 °C)	nein
<i>Peak-Temper.</i> 2. Umwdlg.	-	-	-	-	13,5 397 °C	ja	-	-
450 °C	37,3	ja	32,7	ja	29,9	ja	23,4	ja
<i>isotherm:</i> 320 °C, 1 h	11,4	nein	8,4	nein	6,5	nein	11,7	ja

Tab. 4.4 Korngrößen der Ni-P-Legierungen nach Auslagerung bei unterschiedlichen Temperaturen.

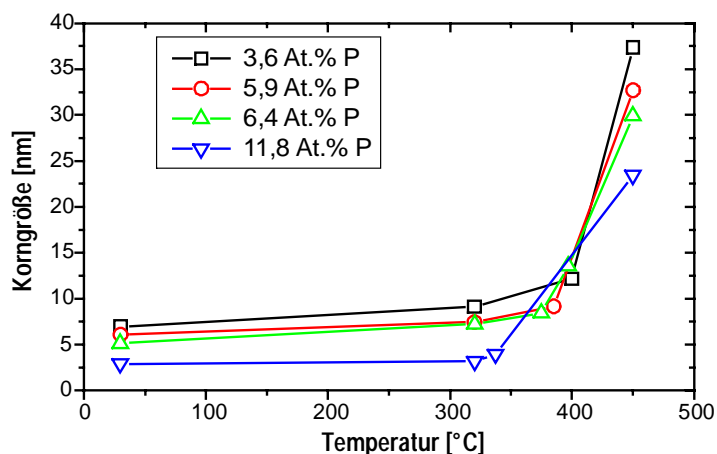


Abb. 4.9 Entwicklung der Korngrößen der Ni-P-Legierungen bei isochroner Auslagerung. Die Heizrate betrug 5 °C/min.

Die thermische Stabilität der Kornstruktur wird auch durch die Ergebnisse der isothermen Auslagerungen bei 320 °C für 1 h bestätigt, die auch in Tab. 4.4 aufgeführt sind. Die Korngrößen nehmen nicht oder nur 1 bis 2 nm zu im Vergleich zu der isochronen Auslagerung bis 320 °C. Eine Ausnahme bildet hier die Ni-11,8 At.% P-Probe, bei der bereits die Keimbildung von Ni₃P-Ausscheidungen eingesetzt hat. In den – hier nicht abgebildeten – Diffraktogrammen konnten sehr deutlich größere Ni₃P-Reflexe beobachtet werden.

Aus den XRD-Untersuchungen konnten, wie oben gezeigt, die mittleren Korngrößen ermittelt werden. Korrespondierend zu diesen Ergebnissen zeigten auch FIM-Untersuchungen Kontraste auf den gleichen Längenskalen. Sichtbar ausgeprägt waren die Kontraste jedoch nur bei ausgelagerten Zuständen. Die besten Abbildungen lieferten Spitzen unmittelbar nach Atomsonden-Messungen – sofern sie nicht abgerissen waren. Die Entwicklung durch Hochspannungs-Pulsen schien in diesem Fall vorteilhaft zu sein. In Abb. 4.10 sind FIM-Aufnahmen von drei Zuständen - (A) 3,6 At.% P, 320 °C, 1 h, (B) 5,9 At.% P, 385 °C, (C) 11,8 At.% P, 320 °C - abgebildet. In Bild (A) sind hell abbildende, ca. 10-15 nm große Bereiche – die Körner – mit den sie umgebenden dunklen Säumen zu erkennen. In Bild (B) ist eine ähnliche Struktur wie bei (A) zu erkennen auf einer Längenskala von 5-10 nm. Die Kontraste sind hier aber geringer

ausgeprägt. In Bild (C) können Strukturen wie in (A) und (B) nicht mehr oder nur sehr vage aufgelöst werden. Es kann vermutet werden, dass es sich hierbei um einen chemischen Kontrast handelt. D. h., dass helle und dunkle Bereiche unterschiedliche chemische Zusammensetzungen aufweisen.

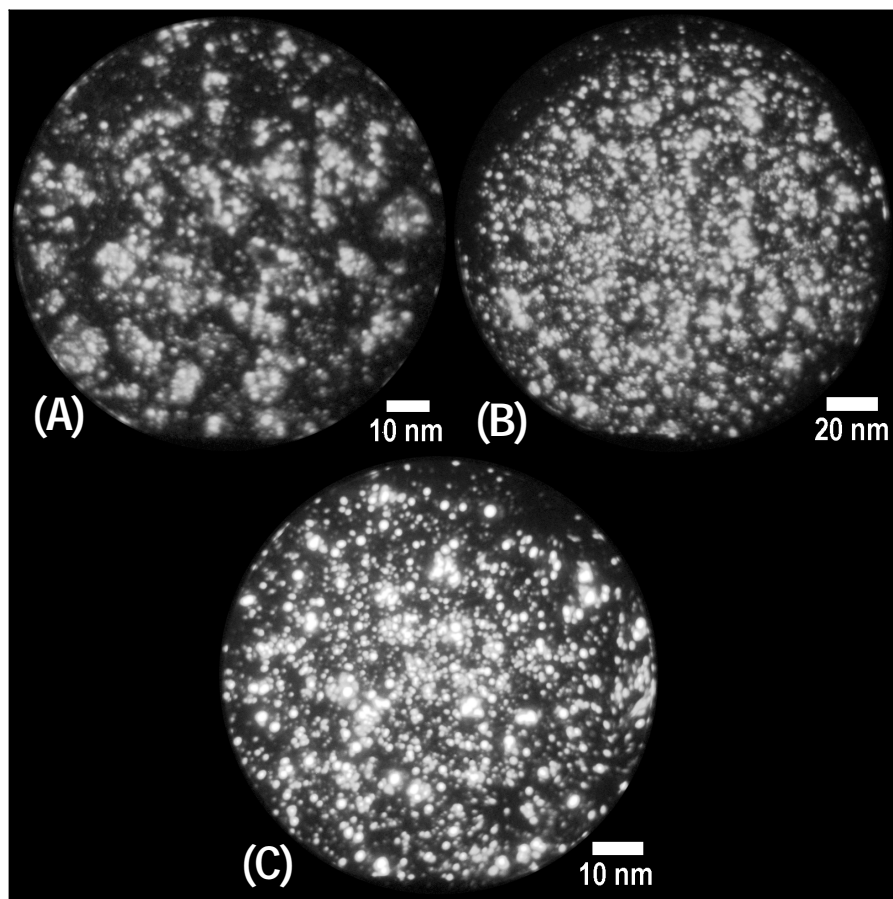


Abb. 4.10 FIM-Aufnahmen einzelner ausgelagerter Zustände von Ni-P-Legierungen: (A) 3,6 At.% P, 320 °C, 1 h, (B) 5,9 At.% P, 385 °C, (C) 11,8 At.% P, 320 °C. Hell abbildende Körner sind von dunklen Säumen umgeben. Der Kontrast deutet auf unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Bereiche hin.

4.2.3 Nanostrukturelle Veränderungen

Die in den vorhergehenden Kapiteln dargestellten XRD-Untersuchungen hatten bereits gezeigt, dass die zweite Umwandlung, die in den Thermogrammen beobachtet wurde, auf die Bildung der Ni_3P -Phase zurückzuführen ist. Bis hin zu diesem Zustand zeigten die Proben eine ausgesprochene thermische Stabilität der nanokristallinen Struktur. Von besonderem Interesse war es daher, den Zustand nach der ersten Umwandlung genauer zu untersuchen. Es wurden TAP-Untersuchungen durchgeführt an ausgelagerten Ni-P-Legierungen mit 3,6 At.%, 5,9 At.% und 11,8 At.% P-Gehalt, um die Phosphor-Verteilung in den nanokristallinen Strukturen zu analysieren. Die Ergebnisse der Untersuchungen bei den verschiedenen P-Konzentrationen sind in den folgenden Teilkapiteln im einzelnen dargelegt.

Außerdem wurden bei den TAP-Untersuchungen die analysierten Probenvolumina auch hinsichtlich der Existenz von in der 3D-Rekonstruktion nachweisbaren Gitterebenen einzelner Körner untersucht. Es wurden Teilvolumina selektiert und durch Drehen und

Kippen „per Auge“ begutachtet und es wurden 3D-Fourier-Analysen durchgeführt, um Periodizitäten im Realraum aufzuspüren. In keinem Fall konnten Gitterebenen in einer 3D-Rekonstruktion beobachtet werden. Sofern Ebenen hätten aufgelöst werden können, hätten diese eventuell mit den beobachteten P-Verteilung korreliert werden können. Die Grenzen der Auflösbarkeit waren bei den Ni-P-Legierungen aber offensichtlich überschritten.

4.2.3.1 Untersuchungen an Nickel-3,6 At.% Phosphor

Zur Charakterisierung der P-Verteilung nach Wärmebehandlung in dieser Legierung sollen hier die TAP-Untersuchungen an zwei Zuständen dienen: (1.) isotherm ausgelagert bei 320 °C für 1 h und (2.) isochron ausgelagert bis 400 °C bei einer Heizrate von 5 °C/min.

Die ausgelagerten Proben mit 3,6 At.% P erwiesen sich als verhältnismäßig stabil für TAP-Analysen. Bei dem Auslagerungszustand 320 °C, 1 h, gelang so eine Analyse mit einer Messtiefe von über 180 nm. In Abb. 4.11 ist ein Konzentrationsprofil durch das Probenvolumen dargestellt. Das Test-Analysevolumen war in diesem Fall ein Zylinder mit 3,6 nm Durchmesser und 0,4 nm Höhe. Die mittlere Konzentration in dieser Messung wurde mit 3,51 At.% P bestimmt und entsprach somit (nahezu) der nominellen Konzentration. Auffällig ist hier, dass eine Reihe von Peaks auftreten, die jeweils signifikante, die 2σ -Grenze deutlich überschreitende P-Anreicherungen repräsentieren. In der Graphik sind die Positionen dieser Peaks mit ausgefüllten Dreiecken gekennzeichnet. Die mittlere P-Konzentration an diesen Stellen beträgt ca. 10-11 At.%. Auf einer Länge von 180 nm können 16 signifikante Peaks gezählt werden. Ihr mittlerer Abstand beträgt somit ca. 11 nm.

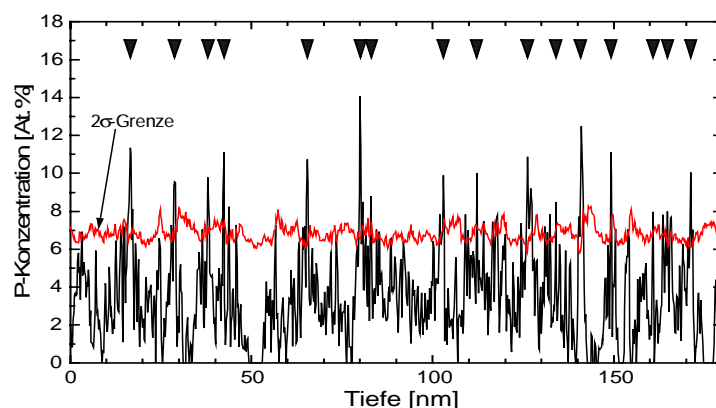


Abb. 4.11 Konzentrationsprofil aus der TAP-Analyse einer Ni-3,6 At.% P-Legierung, ausgelagert bei 320 °C für 1 h. Die ausgefüllten Dreiecke markieren signifikante P-Anreicherungen.

Diese Abstandsgröße steht in guter Übereinstimmung zu der mittleren Korngröße der Proben. Es ist daher naheliegend, dass die Phosphor-Anreicherungen entlang der Korngrenzen lokalisiert sind. Eine weitergehende Untersuchung der Morphologie der Anreicherungsgebiete zeigte unmittelbar deren 3-dimensionale umhüllende Gestalt. Dazu wurden in diskreten Abständen (0,4 nm) Konzentrationen innerhalb des gesamten Probenvolumens bestimmt. An jedem dieser Punkte wurde als Test-Analysevolumen eine würfelförmige Box der Größe $1,6 \times 1,6 \times 1,6 \text{ nm}^3$ definiert, um die lokale Konzentration an dieser Stelle zu bestimmen. Zur Visualisierung der Konzentrationen im 3D-Raum wurden dann 2D-Querschnitte angefertigt auf denen die lokalen Konzentrationen als Farbpixel kodiert dargestellt sind.

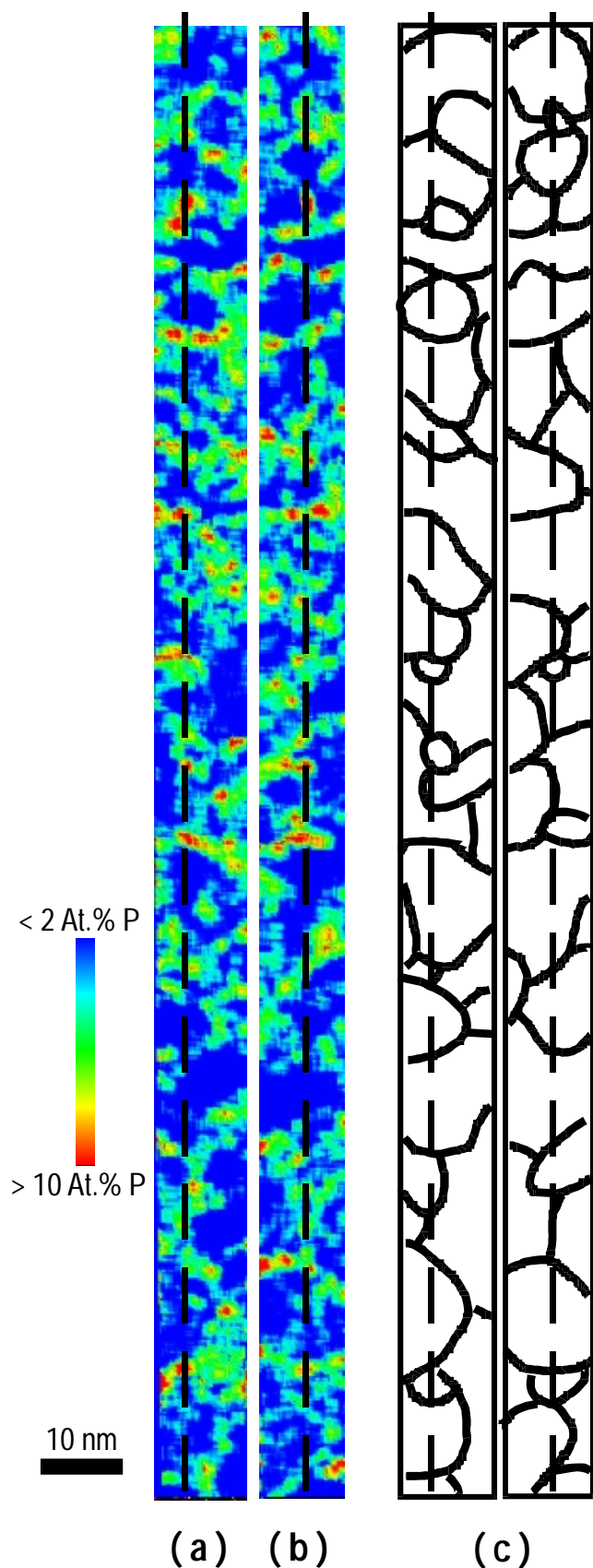


Abb. 4.12 Konzentrationsquerschnitte durch das Probevolumen einer mit TAP analysierten Ni-3,6 At.% P-Legierung, die bei 320 °C für 1 h angelassen wurde. Auf der linken Seite sind zwei senkrecht zueinander stehende Querschnitte, deren gemeinsame Schnittlinie gestrichelt eingezeichnet ist, dargestellt. Auf der rechten Seite ist die Morphologie der mit Phosphor angereicherten Bereiche skizziert. Es ist naheliegend, dass diese mit der Korngrenzen-Morphologie identisch ist.

Diese Konzentrationsquerschnitte zeigen unmittelbar die Morphologie der mit Phosphor angereicherten Zonen. In Abb. 4.12 sind zwei solche, $11 \times 180 \text{ nm}^2$ große Konzen-

trationsquerschnitte dargestellt. Blaue Punkte repräsentieren niedrige Konzentrationen (geringer als 2 At.% P) und rote hohe (größer als 10 At.% P). Entsprechend der abgebildeten Farbskala sind dazwischenliegende Konzentrationen kodiert. Auf der rechten Seite der Abbildung wurde versucht, die Anordnung der Bereiche erhöhter P-Konzentration nachzuzeichnen. Die skizzierte Morphologie entspricht offensichtlich der einer Korngrenzen-Morphologie. Die Dreidimensionalität der P-Verteilungen wird dadurch erkennbar, dass die beiden gezeigten Konzentrationsquerschnitte senkrecht zueinander stehen. Ihre gemeinsame Schnittlinie ist sowohl in den Querschnitten als auch in den korrespondierenden Skizzen als gestrichelte Linie eingezeichnet. Deutlich zu erkennen ist, dass die von erhöhten P-Konzentrationen umhüllten Bereiche sich in der dritten Dimension fortsetzen.

Zusammenfassend kann für die bei 320 °C \ 1 h angelassene Ni-3,6 At.% P-Legierung festgestellt werden, dass der Phosphor sich im Bereich der Korngrenzen der nanokristallinen Struktur gleichförmig verteilt angereichert hat. Die lokalen Konzentrationen in diesen Bereichen liegen bei ca. 10 bis 11 At.% P.

Bei höheren Temperaturen von 400 °C – gemäß der DSC- und XRD-Untersuchungen also kurz vor Beginn der Ni₃P-Ausscheidung – konnte eine ähnliche Struktur beobachtet werden. Für die Visualisierung der P-Verteilung in einer isochron bis zu 400 °C ausgelagerten Ni-3,6 At.% P-Legierungen ist in Abb. 4.13 Teil (A) die 3D-Rekonstruktion des Probenvolumens einer TAP-Analyse gezeigt. Lediglich die P-Atome sind dargestellt. Ni-Atome wurden hingegen ausgeblendet, um die P-Verteilung sichtbar zu machen. Das Messvolumen beinhaltet zwei Bereiche – offensichtlich Körner -, die von einer P-angereicherten flächenhaften Zone umhüllt sind. Die Körner sind nicht vollständig innerhalb des analysierten Probenvolumens situiert, so dass man durch die angeschnittenen Seitenflächen hindurchschauen kann. Die Dreidimensionalität der P-Verteilung ist in Teil (B) der Abbildung veranschaulicht. Auch hier wurden die lokalen P-Konzentrationen innerhalb des gesamten Probenvolumens ermittelt, wie bereits weiter oben im Text erläutert. In dieses Volumen wurden dann blau/gelb gestaltete Isokonzentrationsflächen, d. h. Flächen gleicher Konzentration (hier 2,5 At.% P), eingezeichnet. Die gelbe Seite zeigt dabei in die Richtung höherer Konzentrationen und die blaue entgegengesetzt.

Zusätzlich konnte bei dieser Messung eine außergewöhnlich hohe P-Anreicherung beobachtet werden. Diese ist durch eine rote Isokonzentrationsfläche veranschaulicht, die eine Konzentration von 15 At.% P repräsentiert. Bei der implizierten Kornstruktur liegt die markierte hohe Anreicherung in dem Teil der Korngrenze, der einem Tripelpunkt entspräche.

Die genauen P-Konzentrationen in der auffälligen P-Anreicherung, sowie innerhalb der Körner und in den Korngrenzen lassen sich aus den gezeigten Darstellungen nicht ablesen. Erst mit Hilfe gezielter Konzentrationsprofile konnten diese bestimmt werden. In Abb. 4.14 Teil (A) ist der Konzentrationsverlauf entlang der Volumenlängsachse dargestellt. Als Test-Analysevolumen wurde hier ein Quader der Länge und Breite 2×2 nm² und einer Höhe von 0,4 nm verwendet. Deutlich zu erkennen sind die drei Korngrenzen mit P-Anreicherungen von im Mittel 14 At.%. Zwischen diesen Peaks, im Korninneren, geht der P-Gehalt nahezu auf Null zurück. Nach außen, in Richtung Korngrenzen steigt er etwas an. Im Mittel beträgt der P-Gehalt innerhalb des Kornes etwa 1 At.%. Im zweiten Teil (B) der Abb. 4.14 ist eine Konzentrationsanalyse durch die genannte auffällige P-Anreicherung gezeigt. Die P-Konzentration erreicht Werte von 25

At.%. Dies ist insofern interessant, da diese Konzentration der einer Ni₃P-Phase entspricht.

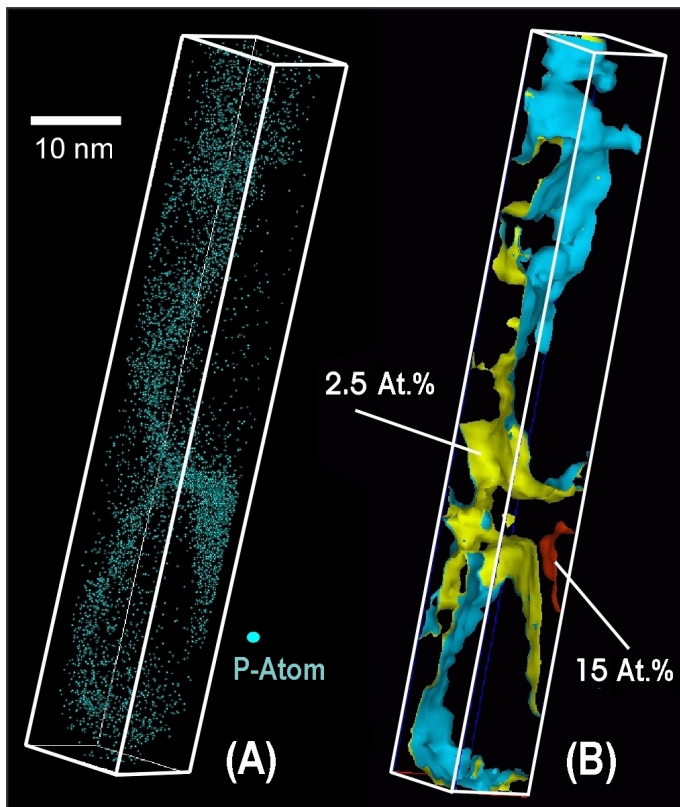


Abb. 4.13 (A) Rekonstruiertes, 10×10×60 nm³ großes Probenvolumen der TAP-Analyse einer Ni-3,6 At.% P-Legierung, die isochron bis 400 °C ausgelagert wurde. Jeder (hellblaue) Punkt repräsentiert ein P-Atom. (B) Korrespondierende Iso-konzentrationsflächen der P-Verteilung innerhalb desselben 3D-Volumens. Die blau/gelbe Fläche repräsentiert eine lokale Konzentration von 2,5 At.% P. Die gelbe Seite zeigt in Richtung höherer, die blaue in Richtung geringerer Konzentrationen. Die rote Fläche repräsentiert 15 At.% P. Sie markiert eine auffällig hohe P-Anreicherung.

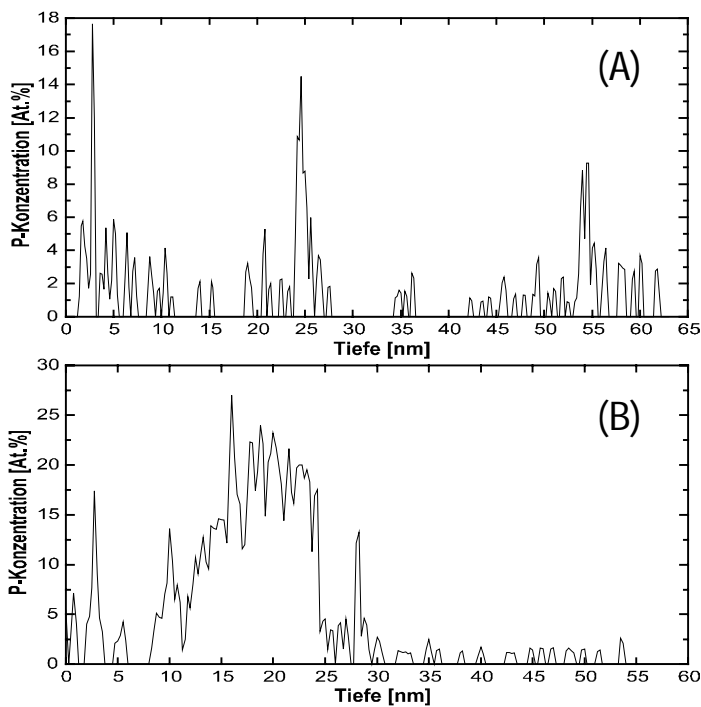


Abb. 4.14 Konzentrationsprofile aus der TAP-Analyse einer Ni-3,6 At.% P-Legierung, isochron ausgelagert bis 400 °C: (A) Konzentrationsverlauf durch zwei Körner und die umgebenden drei Korngrenzen mit P-Anreicherungen von ca. 14 At.%. (B) Profil durch eine auffällige P-Anreicherung, s. Abb. 4.13. Der P-Gehalt beträgt bis zu 25 At.%.

4.2.3.2 Untersuchungen an Nickel-5,9 At.% Phosphor

Die Entwicklung der P-Verteilung in den 5,9 At.% P Proben bei Wärmebehandlung kann anhand von TAP-Untersuchungen an zwei Zuständen demonstriert werden: Ni-5,9 At.% P, isochron ausgelagert bis (1.) 320 °C und bis (2.) 385 °C bei Heizraten von 5 °C pro Minute. Auch diese Proben verhielten sich in den TAP-Messungen relativ stabil, so dass bezogen auf die Größe der Kornstruktur ausreichend große Volumina analysiert werden konnten. Allerdings wurden bei den bis 320 °C angelassenen Proben die Messungen bei Kühkopftemperaturen von 40 K durchgeführt, so dass die gemessenen mittleren P-Gehalte mit ca. 4 bis 4,5 At.% etwas niedriger bestimmt wurden als das nominell zu erwarten war, s. a. Kap. 2.4.4.

Die Ergebnisse von TAP-Analysen an einer bis 320 C geheizten Ni-5,9 At.% P-Legierung sind in Abb. 4.15 und Abb. 4.16 dargestellt. Erstere Abbildung zeigt ein Konzentrationsprofil durch das analysierte Volumen. Das Test-Analysevolumen hatte hier die Form eines Zylinders mit einem Durchmesser von 3 nm und einer Höhe von 0,4 nm. Über die Messtiefe von 45 nm hinweg sind 11 Peaks zu erkennen, die über den 2σ -Bereich - zum Teil nur geringfügig - hinausragen. Jedoch nur 5 bis 6 P-Anreicherungen übertreffen die Grenze deutlich, wenn man als Kriterium eine ein-prozentige Überhöhung annimmt. Ihre P-Konzentration liegt im Mittel bei ca. 11 At.% und ihre mittlere Breite beträgt ca. 1 nm. In der Abbildung sind ihre Positionen durch ausgefüllte Dreiecke markiert. Diese hier gefundenen P-Anreicherungen verteilten sich im Volumen ein wenig ähnlich, wie es bei den Proben mit 3,6 At.% P im vorigen Kapitel dargestellt wurde. Es sind Merkmale zu erkennen, wie abgereicherte Zonen und linienartig angeordnete Anreicherungen, die eine Korngrenzen-Morphologie andeuten. In Abb. 4.16 sind zwei $20 \times 45 \text{ nm}^2$ große Konzentrationsquerschnitte durch das analysierte Volumen dargestellt, die wiederum senkrecht zueinander stehen. Die gemeinsame Schnittlinie ist durch eine gestrichelte Linie kenntlich gemacht. Jeder Punkt repräsentiert eine lokale Konzentration innerhalb eines würfelförmigen Testvolumens von $(1,6 \text{ nm})^3$. Blaue Bereiche zeigen eine P-Armut und rote Konzentrationen über 10 At.%.

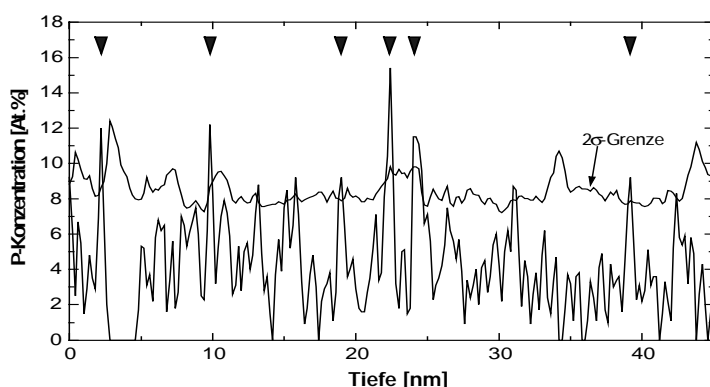


Abb. 4.15 Konzentrationsprofil aus der TAP-Analyse einer Ni-5,9 At.% P-Legierung, die bis 320 °C angelassen wurde. Die Positionen von deutlich die 2σ -Grenze überragenden P-Anreicherungen sind mit schwarzen Dreiecken markiert.

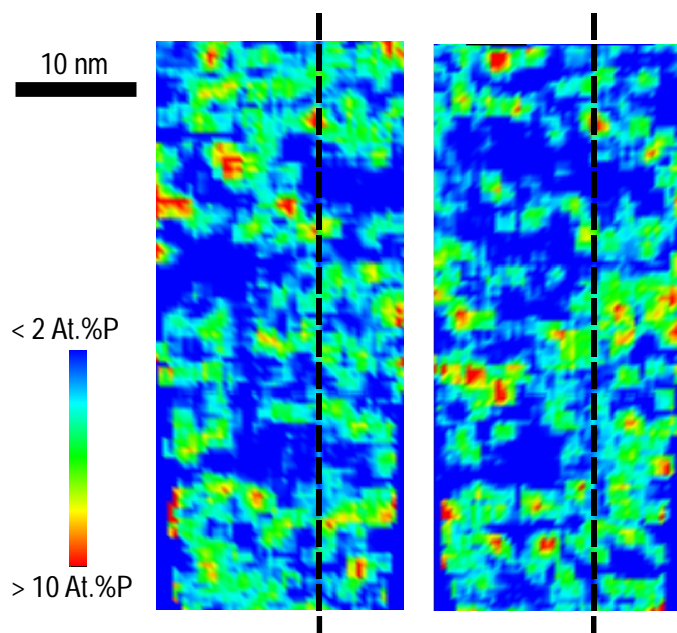


Abb. 4.16 Konzentrationsquerschnitte durch das Probenvolumen einer mit TAP analysierten Ni-5,9 At.% P-Legierung, die isochron bis 320 °C ausgelagert wurde. Die gemeinsame Schnittlinie der senkrecht zueinander stehenden Querschnitte ist gestrichelt eingezeichnet. Eine Korngrenzen ähnliche Morphologie der P-Anreicherungen, wie sie Abb. 4.12 zu erkennen ist, kann bei diesem Auslagerungszustand nur erahnt werden.

Bei höheren Temperaturen, nach isochroner Auslagerung bis 385 °C, also bis kurz unterhalb der kritischen Temperatur, bei der – gemäß der XRD-Untersuchungen – die Ni_3P -Phase sich ausscheidet, sind die Strukturen deutlich ausgeprägter. In Abb. 4.17 ist ein Konzentrationsprofil gezeigt, dass diesen Zustand repräsentiert. Das Test-Analysevolumen ist hier dasselbe wie im letzten Beispiel. Die P-Anreicherungen, deren Konzentrationen den 2σ -Bereich überschreiten, sind hier deutlich erkennbar. Sie haben einen mittleren Abstand von 8,5 nm und eine Breite von ca. 1 nm. Die mittlere P-Konzentration dieser Peaks liegt etwas höher als im vorherigen Fall. Sie beträgt ca. 14 At.% P. Zwischen den Peaks ist eine Abreicherung des Phosphors auf Werte von ca. 1 At.% zu beobachten.

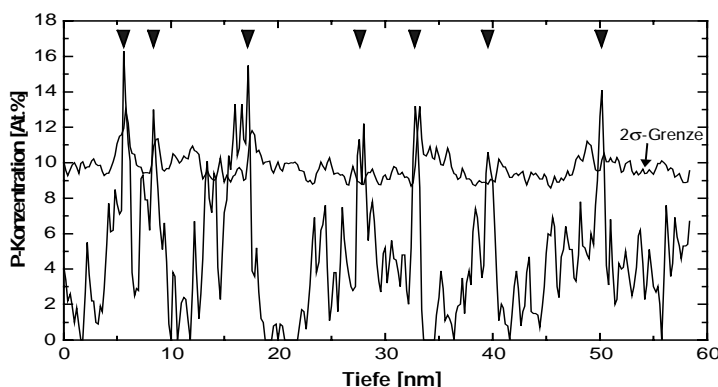


Abb. 4.17 Konzentrationsprofil durch das Probenvolumen einer mit TAP analysierten, bis 385 °C angelassenen Ni-5,9 At.% P-Legierung. Sieben Peaks überragen deutlich die 2σ -Grenze. Die P-Konzentration zwischen den Peaks fällt auf Werte zwischen 0 und 2 At.% ab.

Die zu dieser Messung korrespondierenden Konzentrationsquerschnitte zeigen ein klares Bild der Morphologie der P-Anreicherungen. In Abb. 4.18 Teile (A) und (B) sind zwei zueinander senkrecht stehende Querschnitte abgebildet. Wiederum ist die gemeinsame Schnittlinie gestrichelt eingezeichnet. Das Test-Analysevolumen zur Bestimmung der lokalen Konzentrationen war hier, analog zu den vorherigen Beispielen, ein würfelförmiges Volumen der Größe $(1,6 \text{ nm})^3$. Konzentrationen unterhalb von 3 At.% sind durch die Farbe Blau repräsentiert. Größere lokale P-Gehalte

von über 12 At.% sind rot dargestellt. Dazwischenliegende Konzentrationen sind wiederum entsprechend der abgebildeten Farbskala zuzuordnen. Unschwer zu erkennen ist die Morphologie der mit Phosphor angereicherten Bereiche. Analog zu den Beobachtungen bei den Ni-3,6 At.% P-Legierungen, die bei 320 °C für eine Stunde ausgelagert wurden, zeichnen auch hier die P-angereicherten Bereiche die charakteristische dreidimensionale umhüllende Morphologie der Korngrenzen eines nanokristallinen Gefüges nach. Die Dreidimensionalität des Gefüges wird anhand der senkrecht zueinander angeordneten Querschnitte sichtbar. In Teil (C) der Graphik sind die Verläufe der P-reichen Bereiche in den Querschnitten zur besseren Veranschaulichung der Struktur noch einmal als Linien skizziert. Der mittlere Durchmesser der implizierten Kornstruktur beträgt hier abgeschätzt ca. 10 nm. Der Zusammenhang zwischen dem Konzentrationsprofil in Abb. 4.17 und den Konzentrationsquerschnitten wird anhand der gestrichelten Schnittlinie und der Dreiecksmarkierungen am rechten Rand der Graphiken deutlich. Der Konzentrationsverlauf wurde entlang der Schnittlinie der beiden Querschnitte ermittelt. Die Markierungen am Rand korrespondieren unmittelbar mit denen in Abb. 4.17. Es kann unmittelbar nachvollzogen werden, dass die signifikanten Konzentrationspeaks an den Positionen der designierten Korngrenzen lokalisiert sind.

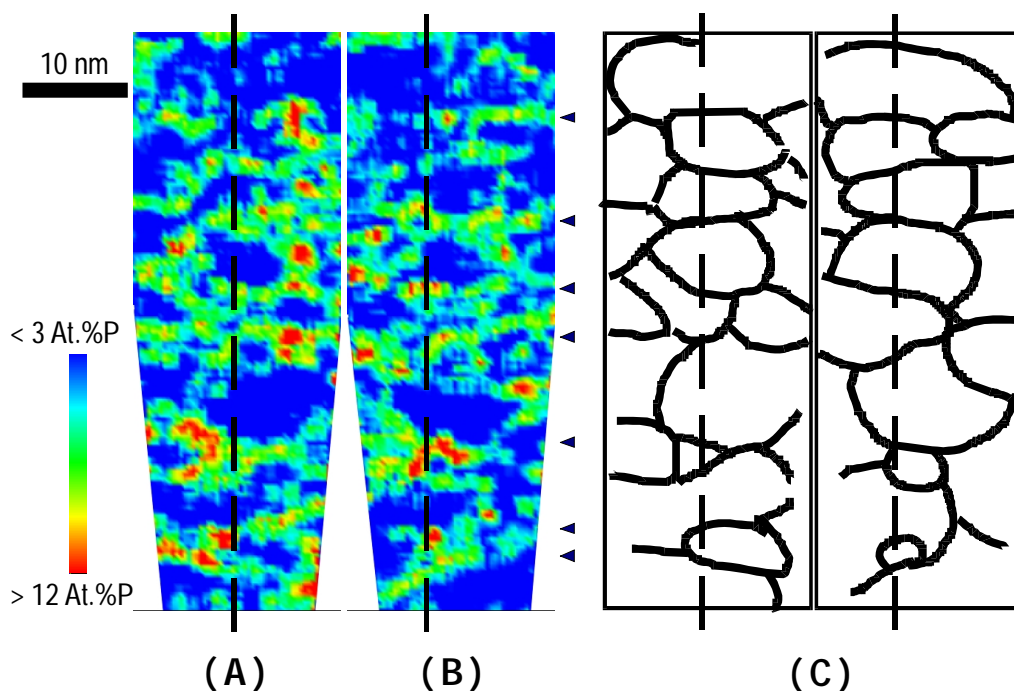


Abb. 4.18 Konzentrationsquerschnitte durch das Probenvolumen einer mittels TAP analysierten, isochron bis 385 °C ausgelagerten Ni-5,9 At.% P-Legierung. Teil (A) und (B) zeigen zwei senkrecht zueinander stehende Querschnitte, deren gemeinsame Schnittlinie gestrichelt eingezeichnet ist. Die Farbkodierung der lokalen Konzentrationen ist am linken Bildrand wiedergegeben. Die dreieckigen Markierungen am rechten Rand sind die korrespondierende Positionen von P-Anreicherungen des Konzentrationsprofils aus Abb. 4.17. In Teil (C) ist die designierte Kornstruktur skizziert, entlang derer Phosphor angereichert ist.

4.2.3.3 Untersuchungen an Nickel-11,8 At.% Phosphor

Die Untersuchungen an der Ni-11,8 At.% P-Legierung gestalteten sich schwieriger als die zuvor beschriebenen. Auch im angelassenen Zustand waren die Proben in der TAP noch verhältnismäßig instabil, so dass die Messungen nach einigen Nanometern Tiefe

durch Abriss der Spitzen terminiert waren. TAP-Analysen dieser Art wurden bei folgendem Auslagerungszustand durchgeführt: isochron geheizt bis 320 °C mit einer Heizrate von 5 °C pro Minute.

In Abb. 4.19 ist ein Konzentrationsprofil durch ein analysiertes Volumen dargestellt. Aufgrund der äußerst kleinen Kornstruktur der Legierung wurde, im Unterschied zu vorhergehenden Profilen, hier das Test-Analysevolumen schmäler gewählt. Es wurde ein Zylinder mit Durchmesser 1,4 nm und einer Höhe von 1 nm verwendet. Das Profil zeigt größere Konzentrationsschwankungen. An drei Stellen wird das 2σ -Intervall leicht über- bzw. unterschritten. Der erste sichtbare Peak zeigt eine lokale Konzentration von mehr als 25 At.% P.

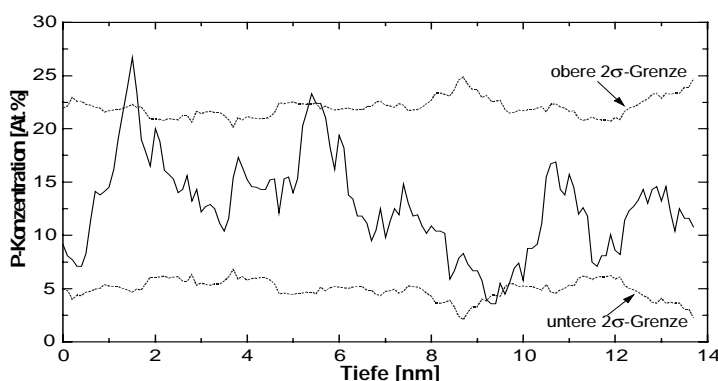


Abb. 4.19 Konzentrationsprofil aus einer TAP-Analyse einer isochron bis 320 °C getemperten Ni-11,8 At.% P-Legierung.

Das Konzentrationsprofil deutet darauf hin, dass die P-Verteilung heterogen ist. Es werden bereits Konzentrationen über 20 At.% beobachtet. Um zu kontrollieren, dass dies nicht nur auf die ohnehin hohe nominelle P-Konzentration mit den zu erwartenden relativ großen statistischen Schwankungen zurückzuführen ist wurde ein χ^2 -Anpassungstest, s. Kap. 2.4.3.1, durchgeführt. In Abb. 4.20 ist die Häufigkeitsverteilung von Phosphoratomen in Stichproben á 100 Atomen in einer TAP-Messung mit einem mittleren P-Gehalt von 11,7 At.% dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die Verteilung stark von der korrespondierenden Binomialverteilung abweicht. Eine merkliche Anzahl an Stichproben weist bereits mehr als 20 P-Atome, d. h. mehr als 20 At.% P-Gehalt auf. Der χ^2 -Wert ist entsprechend sehr groß und dokumentiert die Abweichungen von der Binomialverteilung.

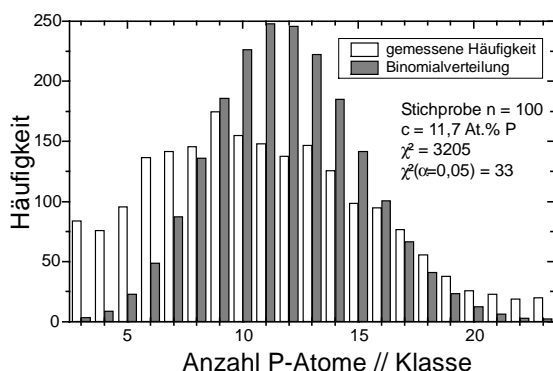


Abb. 4.20 Häufigkeitsverteilung des Phosphors in Stichproben á 100 Atomen in einer isochron bis 320 °C ausgelagerten Ni-11,8 At.% P-Legierung. Zum Vergleich ist die korrespondierende Binomialverteilung einer (hypothetischen) homogenen Legierung eingezeichnet. Hohe Konzentrationen von 20 und mehr in den 100er Stichproben sind in merklicher Zahl vorhanden.

Ein Konzentrationsquerschnitt durch das analysierte Volumen zeigt Abb. 4.21. Das Test-Analysevolumen für die Ermittlung der lokalen Konzentration hatte eine Größe

von $(1,4 \text{ nm})^3$. Blau symbolisiert erneut eine niedrige P-Konzentration unterhalb 6 At.% und Rot eine hohe von über 20 At.%. Eine vergleichbar charakteristische Morphologie, wie sie in den vorangegangenen Untersuchungen bei niedrigeren P-Gehalten aufgezeigt wurde, ließ sich hier nicht erkennen. Zu erkennen ist aber, dass bereits eine Reihe von Bereichen existieren mit P-Anreicherungen von mehr als 20 At.%.

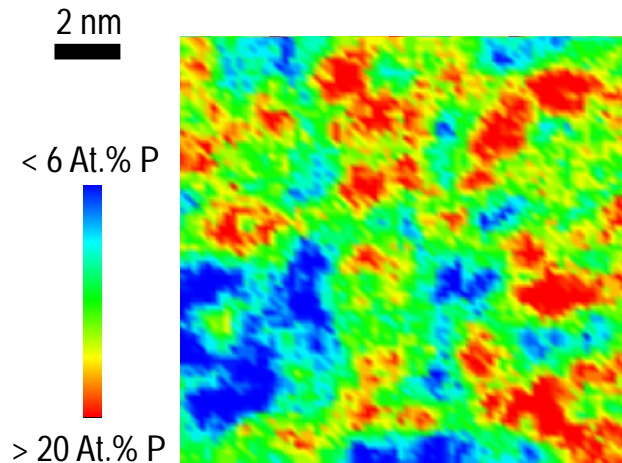


Abb. 4.21 Konzentrationsquerschnitt durch das Probenvolumen einer mittels TAP analysierten, isochron bis 320 °C ausgelagerten Ni-11,8 At.% P-Legierung. Die Farbkodierung der Konzentration ist in der Farbskala auf der linken Seite wiedergegeben. Auffällig ist, dass mehrfach Konzentrationen über 20 At.% P vorkommen.

4.2.4 Bestimmung des Korngrenzen-Exzess

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Untersuchungen haben gezeigt, dass Phosphor sich in den Korngrenzen anreichert, dort segregiert. Für die Beschreibung von Segregationsprozessen ist von besonderem Interesse die absolute Menge an Phosphor, die sich in oder in der Umgebung der Korngrenze anreichert. Die Anzahl der Phosphor-Atome in der Grenzfläche bzw. der angereicherten Zone, N_{seg}^P , bezogen auf die Größe der Korngrenzfläche, A , definiert den Korngrenzen-Exzess Γ_0 . Es ist

$$\Gamma_0 = \frac{N_{seg}^P}{A} . \quad (4.1)$$

Die TAP-Untersuchungen ermöglichten es die Anzahl der segregierten P-Atome in den Korngrenzen unmittelbar auszuzählen und so den Korngrenzen-Exzess zu bestimmen. Es wurden die Zustände bei höheren Temperaturen und längeren Auslagerungszeiten gezielt untersucht, bei denen noch keine Ni_3P -Bildung zu beobachten war und bei denen die Segregation weit fortgeschritten und in ihrer Morphologie deutlich erkennbar war. Dies waren die beiden Legierungen mit 3,6 und 5,9 At.% P bei den Auslagerungszuständen 320 °C, 1h (isotherm getempert) bzw. 385 °C (isochron geheizt mit 5 °C/min). Für die Untersuchungen wurden anhand der Konzentrationsquerschnitte gezielt geeignete Grenzflächen ausgewählt. Zylinderförmige Test-Analysevolumina, die den Bereich der Korngrenze überstreichen, wurden dann senkrecht zu den Grenzflächen orientiert. Die Zylinder hatten einen Radius von 2,0 nm. In Abb. 4.22 ist das Beispiel einer solchen Anordnung abgebildet. Dargestellt ist ein Ausschnitt aus einem Konzentrationsquerschnitt durch das analysierte Volumen einer getemperten Ni-3,6 At.% P-Legierung. In der Mitte des Bildes ist ein rechteckiger Bereich gestrichelt markiert, der die Position des zylinderförmigen Test-Analysevolumens wiedergibt. Auf halber Länge des Zylinders verläuft quer dazu die zu untersuchende mit Phosphor angereicherte Korngrenze. Die Lage des Zylinders senkrecht zur Bildebene wurde in

gleicher Weise ausgerichtet anhand des senkrecht zum ersten angeordneten Konzentrationsquerschnittes.

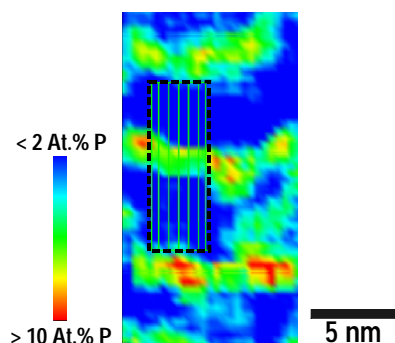


Abb. 4.22 Beispiel für die Anordnung des Test-Analysezylinders bei der Bestimmung des Korngrenzen-Exzesses. Dargestellt ist ein Konzentrationsquerschnitt durch das analysierte Volumen einer bei 320 °C ausgelagerten Ni-3,6 At.% P-Legierung sowie, gestrichelt markiert, die Position des Zylinders.

Die Atome innerhalb des Test-Analysezylinders wurden dann bezüglich der Richtung der Zylinderachse in ihrer Reihenfolge des Erscheinens aufgelistet. Das Ergebnis wurde dann als Leiterdiagramm graphisch umgesetzt. Bei dieser Art der Darstellung wird – ihrer Reihenfolge entsprechend – die kumulierte Anzahl der Phosphor-Atome als Funktion der kumulierten Anzahl der Nickel- und Phosphor-Atome dargestellt. Die lokale Steigung der resultierenden Kurve entspricht dann der lokalen Konzentration an dieser Stelle. In Abb. 4.23 sind beispielhaft für die beiden Legierungen zwei Leiterdiagramme dargestellt.

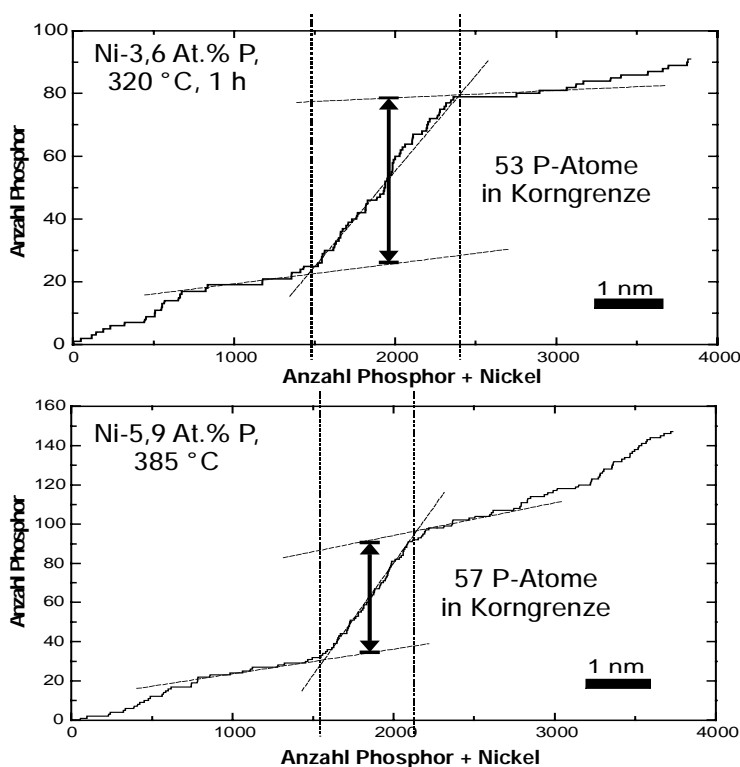


Abb. 4.23 Leiterdiagramme zur Ermittlung des Korngrenzen-Exzesses in getemperten Ni-P-Legierungen mit 3,6 At.% und 5,9 At.% P. Die Grenzen der mit Phosphor angereicherten Zone sind durch gestrichelte Linien markiert. Die Zahl der P-Atome in der (Korngrenzen)-Zone entspricht der Länge des Doppelpfeils.

Es wurden dann in den Leiterdiagrammen die Konzentrationen links und rechts von, sowie in der Grenzfläche durch Einzeichnen der lokalen Tangenten graphisch ermittelt. Die Schnittpunkte definieren den Bereich der Segregationszone. In der Mitte dieser Zone liefert dann die Differenz zwischen der linken und rechten Tangente die Anzahl P-

Atome, die sich zusätzlich in der Grenzfläche befinden. In Abb. 4.23 sind diese Größen als Doppelpfeile eingezeichnet. Daraus ließ sich unmittelbar der Korngrenzen-Exzess bestimmen. Die Fläche des Analysezyinders betrug $A = \pi \cdot (2 \text{ nm})^2$. Zusätzlich musste außerdem noch die Detektoreffizienz bei den TAP-Analysen berücksichtigt werden. Sie betrug 0,5. Die reale Zahl von Atomen in der Grenzfläche ist also doppelt so groß anzusetzen wie die gemessene. In Tab. 4.5 sind die Ergebnisse von je vier Untersuchungen zusammengefasst. Es wurden mittlere Korngrenzen-Exzesse der P-Atome von $9,2 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ und $8,5 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ für die Ni-3,6 At.% P- bzw. Ni-5,9 At.% P-Legierung bestimmt. Im Rahmen der Schwankungsbreite der Messergebnisse sind die Exzess-Größen in beiden Legierungen offensichtlich gleich groß.

Nr.	Ni-3,6 At.% P 320 °C \ 1h	Ni-5,9 At.% P 385 °C
1	42	50
2	60	54
3	75	53
4	53	57
Mittelwert	57,5	53,5
P-Exzess Γ_0 [Atome/m²]	$9,2 \times 10^{18}$	$8,5 \times 10^{18}$

Tab. 4.5 Ergebnisse aus der Ermittlung der Korngrenzen-Exzesse für getemperte Ni-3,6 At.% P- und Ni-5,9 At.% P-Legierungen. Gemessen wurde die Anzahl P-Atome in einer Korngrenzenfläche, die sich aus dem Querschnitt eines Test-Analysezyinders mit Radius $r = 2 \text{ nm}$ ergibt, s. Text. Bei der Berechnung des Exzesses wurde eine TAP-Detektoreffizienz von 0,5 berücksichtigt.

4.3 Diskussion der Ergebnisse

4.3.1 Der Abscheidezustand

Die in Kap. 4.1 dargelegten Untersuchungen zeigen, dass die chemisch abgeschiedenen Ni-P-Legierungen im Zustand nach der Herstellung nanokristalline Struktur aufweisen. Die mittels XRD bestimmten mittleren Korngrößen betragen zwischen 3 und 7 nm, wobei mit zunehmendem P-Gehalt die Körner kleiner sind. Der gleiche Zusammenhang wird auch von anderen Autoren berichtet [ALLE82, KREY95]. Dabei ist dies sogar unabhängig von der Art der Herstellung. Auch die elektrolytisch abgeschiedenen Ni-P-Legierungen verhalten sich ähnlich [VAFA78, BOYL91].

Alle untersuchten Ni-P-Schichten zeigen ferner deutliche bis starke kristallographische Texturen. Die (111)-Ebenen liegen bevorzugt parallel zur Schichtebene. Ihre Ebenennormalen zeigen in die Wachstumsrichtung der Schicht. Die Ausbildung dieser Art von Textur ist ein bekanntes Phänomen [GRAH65]. Auch bei elektrolytisch abgeschiedenem Nickel-Phosphor wird es beobachtet [MAED70], teilweise nur schwach ausgeprägt [OSMO92]. Die Textur erklärt auch, dass in den Diffraktogrammen die (200)-Reflexe stark bis vollständig unterdrückt sind. Und für die aus den Schichten präparierten TAP-Spitzen bedeutet dies, dass es kaum Körner gibt, deren [111]-Richtung in etwa parallel zur Spitzenachse orientiert ist. Bei TAP-Analysen sind aber gerade die dichtest-

gepackten Ebenen mit größten Abständen diejenigen, die in der 3D-Rekonstruktion noch am besten aufgelöst werden können. Dies könnte eine Ursache dafür sein, dass in den TAP-Analysen keine Ebenen in den 3D-Rekonstruktionen beobachtet wurden. Es ist allerdings auch möglich, dass allein durch den hohen Phosphor-Anteil in der Legierung die Auflösung reduziert ist.¹⁵

Als Phase wird mittels der XRD bei allen P-Gehalten im Abscheidezustand ausschließlich eine fcc-Nickel-Phase beobachtet. Die bei den hohen P-Gehalten im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegende Ni₃P-Phase ist nicht vorhanden. Weder in den XRD-Untersuchungen gibt es Hinweise darauf, noch wurden in den TAP-Analysen entsprechend hohe P-Konzentrationen gefunden. Die Abwesenheit von Ni₃P im Abscheidezustand wurde bisher auch von anderen Autoren mit XRD und TEM bestätigt. Sowohl in chemisch abgeschiedenen [KREY95, MÜLL96, ZHAN98], als auch in elektrolytisch abgeschiedenen Ni-P-Schichten [MAED70, VAFA78, MEHT95].

Über die Verteilung des Phosphors im Abscheidezustand ist bisher nur wenig bekannt. In fast allen Veröffentlichungen wird eine übersättigte Lösung des Phosphors in den Nickel-Körnern angenommen [MAED70, VAFA78, BOYL91, OSMO92, ZHAN98]. Allen und VanderSande sowie Mehta et al. [ALLE82, MEHT95] halten daneben auch eine Segregation des Phosphors in den Korngrenzen für möglich. Erstere vermuten, dass die Segregation des Phosphors bei der Herstellung der bestimmende Faktor für die resultierenden Korngrößen ist. Die Atomsonden-Analysen von Kreye et al. und Hentschel et al. [KREY95, HENT00] an einer chemisch abgeschiedenen Ni-3,6 At.% P-Legierung dokumentierten erstmals unmittelbar deren P-Verteilung im Abscheidezustand. Der Phosphor ist größtenteils in übersättigter Form in den Nickel-Körnern gelöst. Die Legierungen sind aber nicht homogen. Es werden einzelne P-Anreicherungen bis zu 10 At.% beobachtet, die an den Korngrenzen vermutet werden. Die Ergebnisse in dieser Arbeit bestätigen dies. Darüberhinaus zeigen die TAP-Analysen, dass die Übersättigung der fcc-Ni-Phase mit Phosphor auch bei höheren Konzentrationen vorliegt. Die Proben mit 11,8 At.% P sind dabei fast homogen, was die χ^2 -Anpassungstests dokumentieren. Die Legierung mit 5,9 At.% P ist auch stark übersättigt, weist aber zusätzlich signifikante Anreicherungen an Phosphor auf. Dass diese an den Korngrenzen lokalisiert sind, ist anzunehmen. Der Abscheidezustand ist also sowohl durch eine starke Übersättigung als auch eine schwache Korngrenzensegregation charakterisiert mit einer Kornstruktur, deren Größe mit zunehmendem P-Gehalt abnimmt. Dabei deutet alles darauf hin, dass diese Eigenschaften unabhängig von der Herstellungsmethode (chemische oder elektrolytische Abscheidung) sind. Der Ausgangszustand für folgende Wärmebehandlungen ist in etwa derselbe.

4.3.2 Der Einfluss von Wärmebehandlungen

Durch Wärmebehandlungen, d. h. Glühungen mit Temperaturen bis zu 320 °C verändern sich die mittleren Korngrößen der Legierungen nur geringfügig und stabilisieren sich.¹⁶ Bei höheren, charakteristischen Temperaturen beginnt ein rasches Kornwachstum. Mit dieser Entwicklung verbunden sind deutliche Veränderungen in den Mikrostrukturen der Legierungen. Die in Kap. 4.2 vorgestellten Ergebnisse zeichnen ein klares Bild dieser Veränderungen. Zwei Prozesse dominieren dabei die Umwandlungen:

¹⁵ Die Ursache liegt in den (geringfügigen) Unterschieden in der lokalen Feldverdampfung begründet, die je nach Phosphor-Anteil etwas variieren.

¹⁶ Ausgenommen die 11,8 At.%-ige Legierung bei der bereits nach 1h Ni₃P-Bildung einsetzte.

die Segregation des Phosphors in den Korngrenzen des nanokristallinen Gefüges und die Ausscheidung der Ni₃P-Phase. In den Thermogrammen werden entsprechend zwei exotherme Wärmetönungen gefunden.

Die zweite Umwandlung tritt bei (Start)-Temperaturen zwischen 337 und 400 °C auf¹⁷, wobei diese höher sind bei geringeren P-Gehalten. Die Umwandlung ist eindeutig der Ausscheidung der Ni₃P-Phase zuzuordnen. Die Röntgendiffraktogramme zeigen bis zu den Starttemperaturen keine Ni₃P-Reflexe. Erst bei der Peak-Temperatur bzw. oberhalb davon treten diese hervor. Die gefundenen Werte sind in guter Übereinstimmung mit Daten, die von anderen Autoren berichtet wurden [ALLE82, MEHT95, KREY95, ZHAN98, HENT00]. Eine Ausnahme bilden Daten, die von Boylan et al. und Osmola et al. veröffentlicht wurden [BOYL91, OSMO92]. Die Autoren wollen bei einer Ni-2,2 At.% P-Legierung Ni₃P-Ausscheidungen bereits nach Glühung bei 300 °C für 10 min beobachtet haben. Widersprüchlich ist auch, dass einer derselben Autoren in [MEHT95] 360 °C als Starttemperatur bei derselben Legierung angibt – bei deutlich längeren Auslagerungszeiten. Selbst dann, wenn im TEM und mit XRD kleinste Keime nicht detektierbar wären, so zeigen die TAP-Analysen eindeutig, dass es bei den niedrig P-haltigen Legierungen (3,6 und 5,9 At.%) bis zu den Starttemperaturen der Umwandlung keine ausreichend hohen P-Anreicherungen vorliegen, die als Ni₃P-Keime gelten könnten. Die Keimbildung setzt erst ab der Starttemperatur, und zwar bevorzugt in den Korngrenzen und Tripelpunkten, ein. Bei der 3,6 At.% P-Legierung liegt diese bei 400 °C. In diesem Zustand wurde eine 25 At.%-ige P-Anreicherung beobachtet, die in einem Tripelpunkt der designierten Kornstruktur lokalisiert war. Es ist anzunehmen, dass es sich hierbei um einen Ni₃P-Keim handelt. Diese Beobachtung wird bestärkt durch die Untersuchungen von Osmola et al. an weiter fortgeschrittenen Stadien der Entmischung, bei denen Ni₃P-Teilchen bevorzugt in Korngrenzen und Tripelpunkten gefunden wurden [OSMO92].

Die Untersuchungen an den hoch P-haltigen 11,8 At.% P-Proben zeigen auch, dass Phosphor sich anreichert. Die Proben sind deutlich heterogen. Bei isochroner Temperung bis 320 °C sind bereits Konzentrationen über 20 At.% zu beobachten. Dies könnten bereits Vorläufer von Keimen sein. Die Untersuchungen nach längerer (isothermer) Glühung bei 320 °C, bei denen die Ni₃P-Bildung nachgewiesen wurde, verdeutlichen dies. Unabhängig davon ist bei dieser Legierung die Untersuchung einer Morphologie der Anreicherungen prinzipiell sehr schwierig. Die mittlere Korngröße beträgt lediglich 3 nm. Ein Analysenvolumen mit 100 detektierten Atomen, welches sinnvoll für eine Konzentrationsermittlung herangezogen werden kann, hat immerhin eine Größe von 2,2 nm³. Das entspricht einer Kugel mit einem Durchmesser von 1,6 nm. Korngrößen und sinnvoll zu definierende Analysevolumina sind also ähnlich groß. Die Auflösung einer Morphologie auf dieser Längenskala ist daher sehr schwierig, zumal auch der zu erwartende Konzentrationshub relativ gering ist.

Die bei der Ni₃P-Bildung freigesetzten Wärmemengen, die mit der DSC bestimmt wurden, stimmen gut mit Angaben von Müller überein [MÜLL96], der bei 3,2 bzw. 10,4 At.% P-Gehalt Reaktionswärmen von 1,0 bzw. 2,3 kJ/mol angibt.¹⁸ Die Unsicherheit der Messwerte ist dabei relativ groß (20%). Außerdem muss berücksichtigt werden, dass

¹⁷ Die Angaben gelten für die verwendete Heizrate von 5 °C/min.

¹⁸ Müller gibt in seiner Arbeit für die Reaktionswärmen 17,4 bzw. 40,4 J/g an. Die Angaben im Text wurden auf die entsprechenden Molmengen umgerechnet.

der Reaktion auch das parallel einsetzende Kornwachstum überlagert ist. Dessen Anteil an der Reaktionswärme ist jedoch unbestimmt.

Die erste, wiederum exotherme Umwandlung, die in den Thermogrammen zu beobachten ist, weist eine vergleichsweise ähnliche Reaktionswärme auf, wie die der Ni_3P -Bildung. Die Starttemperatur beträgt bei allen Legierungen ca. $120\text{ }^\circ\text{C}$, wobei die Peaks sehr breit sind und sich bis ca. $300\text{ }^\circ\text{C}$ erstrecken. Auch hier gilt, dass die Messwerte relativ unsicher sind (40%) und in gewissem Umfang Prozesse wie Relaxationen, z. B. Relaxationen in den Korngrenzen und die Ausheilung von Defekten, sowie ein geringfügiges Kornwachstum die Umwandlung überlagern. Die Untersuchung der Nanostruktur der angelassenen Proben zeigen allerdings, dass ein Umstand wesentlich für die Entwicklung des Gefüges ist: die Veränderung der Verteilung des Phosphors.

Die TAP-Untersuchungen an den beiden Legierungen Ni-3,6 At.% P und Ni-5,9 At.% P verdeutlichen unmittelbar die Entwicklungen der P-Verteilung. Die im Abscheidenzustand beobachtete Übersättigung verringert sich mit steigender Temperatur und mit der Länge der Auslagerung, in dem der Phosphor sich an exponierten Stellen des Gefüges (den Korngrenzen) anreichert. Die in den Teilkapiteln 4.2.3.1 und 4.2.3.2 vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen dies. Die Bereiche in denen sich der Phosphor anreichert sind schmale 2-dimensionale Zonen, die eine Dicke von ca. 1 nm aufweisen. Sie weisen die charakteristische 3-dimensionale Morphologie der Korngrenzen eines nanokristallinen Gefüges auf. Die mittleren Korngrößen stehen in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Morphologien. Für die bei $320\text{ }^\circ\text{C}$ getemperten Ni-3,6 At.% P-Legierung beispielsweise wurde mit XRD ein mittlerer Korndurchmesser von 11,4 nm bestimmt. Die in Abb. 4.12 gezeigte designierte Kornstruktur korrespondiert offensichtlich sehr gut mit dieser Größe. Gleiches gilt auch für die Ni-5,9 At.% P-Legierung - mit noch kleinerer Korngröße von 9,2 nm -, die bis $385\text{ }^\circ\text{C}$ ausgelagert wurde, s. Abb. 4.18. Es gibt keinen ersichtlichen Grund, dass die P-Anreicherungen nicht an den Korngrenzen lokalisiert sein sollten. Die TAP-Analysen zeigen daher eindeutig, dass der Phosphor durch Temperung - bis zu den kritischen Temperaturen der Ni_3P -Bildung - in den Korngrenzen segregiert. Damit konnte erstmals die Segregation in einem nanokristallinen Gefüge mit Hilfe von 3D-Atomsondentechnik unmittelbar nachgewiesen werden. Die von Hentschel et al. auf Basis von konventionellen AP-Untersuchungen abgeleitete Schlussfolgerung hinsichtlich einer P-Segregation in einer Ni-3,6 At.% P-Legierung [HENT00] kann bestätigt werden. Auch bei dem höheren P-Gehalt von 5,9 At.% ist die Segregation evident. Für die Ni-11,8 At.% P-Legierung kann ein vergleichbarer Separationsmechanismus vermutet werden. Die zu erwartenden Strukturen bei Temperaturen von $300\text{ }^\circ\text{C}$ oder weniger sind jedoch bei 3 nm Korngröße bereits am Rande der Auflösbarkeit.

Die Konzentrationsprofile durch die mit TAP analysierten Proben zeigen, dass sich die P-Konzentrationen in den angereicherten Korngrenzen und in den abgereicherten Körnern bei längerer Auslagerung und höheren Temperaturen - unterhalb der kritischen Temperaturen der Ni_3P -Bildung - auf näherungsweise konstante Werte einstellen: 14-15 At.% P bzw. ca. 1 At.% P. Und zwar unabhängig von der mittleren P-Konzentration. Die Breite der Segregationszonen beträgt ca. 1 nm. Gleiche Werte wurden auch mit konventioneller AP für eine Ni-3,6 At.% P-Legierung gefunden [HENT00]. Diese Beobachtung impliziert, aufgrund der notwendigen Massenerhaltung, einen direkten Zusammenhang zwischen der Korngrenzfläche und der mittleren P-Konzentration. Weiter unten im Text wird diese Frage noch einmal aufgegriffen werden.

Bei der Ermittlung der lokalen P-Konzentration in den Korngrenzen und der Breite der Segregationszonen muss allerdings beachtet werden, dass die gemessenen Werte auch abhängig sind von der Größe und Form des Testanalysevolumens (bzw. der Apertur bei der AP) und der Orientierung der Korngrenzen zur Analyserichtung. Eine ausführlichere Darlegung dieser Zusammenhänge ist in Anhang C nachzulesen. Unter optimierten Bedingungen, das heißt, mit kleinem Testanalysevolumen und bei Korngrenzen, die möglichst senkrecht zur Richtung der TAP-Analyse orientiert sind, kann die Breite der Segregationszone auf ca. 0,5 bis 1 nm abgeschätzt werden. Ein mittlerer Wert von 0,8 nm wurde in [FÄRB00] verwendet, um die Menge an Phosphor zu bestimmen, die in den Korngrenzen segregiert ist. Unter der vereinfachenden Annahme, dass die Dichte in der Korngrenze der von reinem Nickel entspricht, kann die Anzahl segregierter P-Atome pro Korngrenzenfläche, der Korngrenzen-Exzess Γ , bestimmt werden. Es ist $\Gamma = c_{gb} \cdot \rho \cdot \Delta$, wobei ρ die Dichte, c_{gb} die Konzentration und Δ die Breite der Korngrenze ist. Bei einer Korngrenzenkonzentration von 15 At.% P ergibt sich so ein Exzess in Höhe von $1,1 \times 10^{19}$ Atome/m².

Aufgrund der oben genannten Sachverhalte sind die Angaben über Breite und Höhe der Konzentrationspeaks verhältnismäßig unsicher. Der Korngrenzen-Exzess ist aber von seiner Definition her nicht an eine Dicke gekoppelt. In Kap. 4.2.4 wurde gezeigt wie die Exzesse präziser bestimmt werden können. An ausgewählten, gut rekonstruierbaren Korngrenzen wurden Analysen durchgeführt über größere Korngrenzenflächen (Durchmesser des Analysezyinders: 4 nm), als dies im oben genannten Verfahren der Fall war. Mit Hilfe von Leiterdiagrammen konnte dann die Anzahl Atome in den Grenzflächen einfach ausgezählt werden. Die ermittelten Exzess-Größen für die beiden untersuchten Zustände der 3,6 At.-%-igen bzw. 5,9 At.-%-igen Legierung sind bei einem Wert von $\Gamma = 9 \times 10^{18}$ Atome/m² identisch. In Bezug auf eine dichtestgepackte Lage von P-Atomen entspricht der Exzess 0,38 Monolagen Phosphor. Dabei wurde ein Atomradius von 0,1105 nm angenommen. Es ist bemerkenswert, dass die Korngrenzen-Exzesse identisch sind, obwohl die mittleren P-Konzentrationen unterschiedlich groß sind. Es wird daher vermutet, dass die Segregation hier einen Sättigungswert erreicht hat. D. h., dass alle energetisch günstigen oder alle zur Verfügung stehenden Plätze in den Korngrenzen besetzt sind. Für Ni-P-Legierungen sind keine Daten bekannt, die zu einem Vergleich herangezogen werden könnten. Bei Fe-P-Legierungen sind vergleichbar große Exzesse von Phosphor bekannt [HOND65, CAHN96-Kap.13.2]. Der Sättigungswert für die Segregation von Phosphor in δ -Eisen im thermodynamischen Gleichgewicht wird mit $6,5 \times 10^{18}$ Atome/m² angegeben.

4.3.3 Thermische Stabilisierung durch Phosphor-Segregation

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.2 zeigen, dass sich die Korngrößen in den Ni-P-Legierungen durch Wärmebehandlungen kaum ändern. Bei längerer Auslagerung für 1 h bei 320 °C bleiben die Korngrößen nahezu stabil (ausgenommen ist hier die Ni-11,8 At.% P-Legierung, bei der bereits die Ni₃P-Bildung eingesetzt hat). Eine solche thermische Stabilität von Ni-P-Legierungen wird auch von anderen Autoren berichtet. Zhang et al. zeigen beispielsweise, dass sich die mittlere Korngröße einer Ni-2,8 At.% P-Legierung bei der Glühung mit 300 °C nach ca. 30 min bei ca. 15 nm stabilisiert [ZHAN98]. Auch in [BOYL91] wird berichtet, dass die Korngröße einer Ni-2,3 At.% P-Legierung bei der Auslagerung mit 300 °C zunächst von 5 auf 14 nm zunahm und sich anschließend über den Beobachtungszeitraum von mehr als 6 h stabilisierte. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen ferner, dass die thermische Stabilität nur so lange vorhanden ist bis die Bildung der Ni₃P-Phase einsetzt.

Danach beginnt ein rasches Kornwachstum. Es stellt sich die Frage, was die Ursache für die thermische Stabilität der Legierungen ist.

Bedingt durch die kleinen Korngrößen sind die Korngrenzflächen in den nanokristallinen Legierungen sehr groß. Unter der Annahme, dass die Körner kugelförmige Gestalt haben mit einem mittleren Durchmesser D , beträgt das Verhältnis von Korngrenzfläche¹⁹ zu Kornvolumen:

$$\frac{A_{gb}}{V} = \frac{3}{D} . \quad (4.2)$$

Die Bedeutung der Grenzfläche kann an einem Beispiel verdeutlicht werden: Das Molvolumen von Nickel beträgt $6,59 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Bei einer mittleren Korngröße von beispielsweise 6 nm ergibt sich daraus eine Korngrenzfläche von ca $3300 \text{ m}^2/\text{mol}$. Setzt man die spezifische (freie) Korngrenzenergie für Nickel mit ca. $\gamma_0 = 500 \text{ mJ/m}^2$ an²⁰, so resultiert daraus in diesem Beispiel eine molare Korngrenzenergie von immerhin $\gamma = 1650 \text{ J/mol}$. Die treibende Kraft für das Kornwachstum P ist daher groß. Nach [ATKI88] ist

$$P \approx \frac{4\gamma}{D} . \quad (4.3)$$

Für das Kornwachstum wird im allgemeinen folgender grundsätzlicher Ansatz gewählt [ATKI88]:

$$\frac{dD}{dt} \propto \mu^* \cdot \frac{\gamma}{D} , \quad (4.4)$$

wobei μ^* die Mobilität ist. Die Stabilisierung von Korngrößen kann also nur erfolgen, wenn entweder die Mobilität stark eingeschränkt oder die thermodynamisch treibende Kraft stark abgesenkt wird.

Die nanostrukturellen Untersuchungen, die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellt wurden, zeigen, dass die thermische Stabilität mit der Sättigungs-Segregation des Phosphors in den Korngrenzen gekoppelt sein muss. Der gefundene Sättigungs-Korngrenzen-Exzess ermöglicht es, mit Hilfe eines einfachen geometrischen Modells den Zusammenhang zwischen der Korngröße in (getemperten) Ni-P-Legierungen und der mittleren P-Konzentration der Legierungen vorherzusagen. Auf Basis der Ergebnisse in Kap. 4.2.4 sei angenommen, dass pro Korngrenzfläche ein konstante Menge Phosphor, entsprechend einem Exzess von $\Gamma_0 = 9 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$, segregiert. Die Anzahl der P-Atome in der gesamten (molaren) Korngrenzfläche A_{gb} beträgt dann

$$N_{gb}^P = \Gamma_0 \cdot A_{gb} . \quad (4.5)$$

Der verbleibende P-Gehalt in den Körnern sei als konstant angenommen. Mit Bezug auf die TAP-Messungen sei dieser mit $c_g = 1 \text{ At.}\%$ angesetzt. Die Anzahl der P-Atome in den Körnern pro Mol Legierung ergibt sich dann mittels

$$N_g^P = c_g (N_A - N_{gb}^P) , \quad (4.6)$$

¹⁹ Man beachte, dass die Korngrenze zu gleichen Teilen zwei Körnern zuzurechnen ist.

²⁰ Dieser Wert wurde anhand der DSC-Daten zum Kornwachstum von nanokristallinem reinem Nickel von U. Klement et al. [KLEM95] und Gl. 4.2 bestimmt.

wobei N_A die Avogadro-Konstante ist. Für die mittlere P-Konzentration in einem Mol Legierung folgt daher

$$c_0 = \frac{N_g^P + N_{gb}^P}{N_A}. \quad (4.7)$$

Die Avogadro-Konstante lässt sich auch über das Molvolumen V_M und die Atomdichte ρ ausdrücken. Es ist $N_A = V_M \cdot \rho$. Dabei sei die Atomdichte als konstant, mit dem Wert reinen Nickels ($\rho = 9,14 \times 10^{28}$ Atome/m³) angenommen. Daraus folgt aus den Gleichungen 4.5, 4.6 und 4.7:

$$\begin{aligned} c_0 &= \frac{c_g (V_M \rho - \Gamma_0 A_{gb}) + \Gamma_0 A_{gb}}{V_M \rho} \\ &= c_g + (1 - c_g) \cdot \frac{\Gamma_0 A_{gb}}{V_M \rho} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 4.2 ergibt sich dann für die mittlere Korngröße:

$$D = \frac{3 \cdot \Gamma_0}{\rho} \cdot \frac{1 - c_g}{c_0 - c_g}. \quad (4.9)$$

Für $c_g \ll 1$ lässt sich die Gleichung noch weiter vereinfachen zu

$$D \approx \frac{3 \cdot \Gamma_0}{\rho} \cdot \frac{1}{c_0 - c_g}. \quad (4.10)$$

Gleichung 4.10 zeigt den zu erwartenden Zusammenhang zwischen mittlerem P-Gehalt c_0 und der mittleren Korngröße D unter der Annahme, dass die Kornstruktur sich bei einer definierten Sättigungs-Segregation, die durch den konstanten Exzess Γ_0 repräsentiert ist, und bei einem konstanten verbleibenden P-Gehalt in den Körnern c_g stabilisiert. Es sei bemerkt, dass diese Formel ausschließlich messbare physikalische Größen beinhaltet, also keine Fitparameter. In Abb. 4.24 ist der Verlauf der Kurve gemäß Gl. 4.10 zusammen mit den in dieser Arbeit ermittelten Korngrößen der Ni-P-Legierungen im Abscheidenzustand und im angelassenen Zustand nach Auslagerung bei 320 °C \1h dargestellt. Außerdem sind die Daten aus der Literatur mit eingezeichnet.

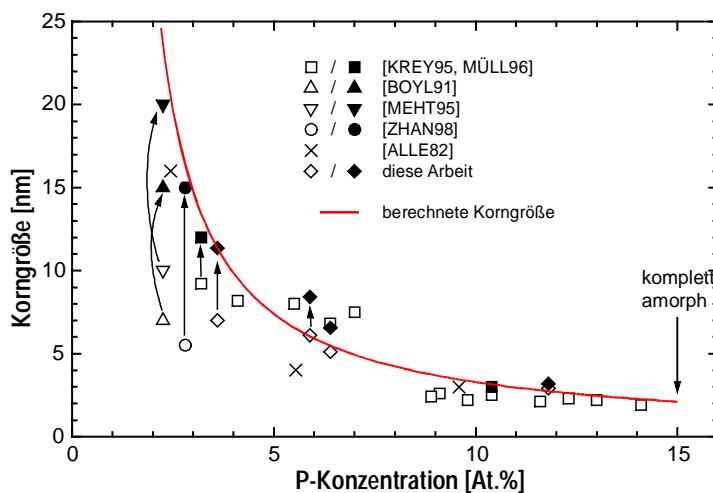


Abb. 4.24 Die Korngröße von Ni-P-Legierungen als Funktion des P-Gehalts. Offene Symbole repräsentieren den Abscheidenzustand, ausgefüllte den Zustand nach Temperung bei 300 oder 320 °C. Die eingezeichnete Kurve beschreibt die zu erwartenden Korngrößen bei einer Stabilisierung durch eine konstante Sättigungs-Segregation $\Gamma_0 = 9 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$, s. Text und Gleichung 4.10.

Die gezeigte Kurve gibt recht gut die experimentell gefundenen Korngrößen wieder. Gut zu erkennen ist, dass für niedrige P-Gehalte die kleineren Korngrößen im Abscheidendzustand nach Temperung bei 300 bis 320 °C in etwa auf die postulierte Größe anwachsen. Bei größeren P-Gehalten sind die Korngrößen von Anfang an klein und das anschließende Wachstum fällt auch entsprechend gering aus. In [FÄRB00] wurde anhand von konstanten Korngrenzenbreiten und Korngrenzenkonzentrationen eine in ihrem Verlauf ähnliche Kurve abgeleitet, die den Zusammenhang $D(c_0)$ auch gut beschreiben kann. Der Vorteil von Gl. 4.10 ist jedoch, dass die verwendeten Größen genauer bestimmt werden können. Insbesondere der Exzess, der von der Korngrenzenbreite unabhängig ist. Unabhängig davon bleibt festzuhalten, dass die Stabilisierung der Kornstrukturen unmittelbar mit der Sättigungs-Segregation verbunden ist.

Das Kornwachstum könnte, wie aus Gl. 4.4 abzulesen ist, durch starke Einschränkung der Kinetik verlangsamt und behindert werden. In der Literatur werden die Ursachen für die thermische Stabilität von Ni-P-Legierungen teilweise kontrovers diskutiert und mehrere Mechanismen der Hemmung genannt. Boylan et al. [BOYL91] und Zhang et al. [ZHAN98] vermuten, dass im wesentlichen Ni_3P -Ausscheidungen die Korngrenzenbewegung durch den Zener-Effekt behindern, wobei die Korngrenzenfläche, und die damit verbundene Korngrenzenenergie, durch eine darin liegende Ausscheidung einer zweiten Phase verringert wird. Die Stabilisierung der Korngrößen wird jedoch bereits bei Temperaturen beobachtet, bei denen die Autoren konkret keine Ni_3P -Ausscheidungen nachweisen. Wie bereits in Kap. 4.3 diskutiert, zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit keine Hinweise auf Ni_3P -Ausscheidungen in den Stadien der thermischen Stabilisierung. Im Gegenteil, die Stabilität verschwindet mit Bildung der Ni_3P -Phase. Ein Zener-Effekt als Ursache für die Stabilität kann also ausgeschlossen werden.

Ein weiterer Aspekt wird von mehreren Autoren [OSMO92, ZHAN98] angeführt: der Einfluss von Tripelpunkten. In [PALU90] wird eine einfache Abschätzung über den Volumenbruchteil von Tripelpunkten in nanokristallinen Strukturen vorgenommen. Dieser steigt merklich im Vergleich zum restlichen Korngrenzenvolumen bei Korngrößen kleiner 10 nm. Der erwogene Einfluss von Tripelpunkten auf die Stabilität der Kornstruktur, Osmola et al. sprechen von einem „triple junction drag“-Effekt [OSMO92], ist jedoch unbekannt und nicht näher spezifiziert.

Als mögliches kinetisches Hemmnis des Kornwachstums wird außerdem der Solute-Drag-Effekt, d. h. das Bremsen der Korngrenzbewegung durch eine gelöste Komponente (Phosphor) und ihre Wechselwirkung mit der Korngrenze, genannt [MEHT95]. Mehta et al. machen eine grobe Abschätzung der rüctreibenden Kraft nach [HAES78], $P = 4c_0\gamma/r_{\text{Atom}}^{21}$, in dem das einzelne P-Atom quasi als Ausscheidung (mit Radius gleich Atomradius r_{Atom}) behandelt wird. Das Ergebnis dieser Überlegung ist, dass bereits Phosphor in homogen übersättigter Lösung (hier mit 2,3 At.%) eine genügend große rüctreibende Kraft ausüben würde, die ausreichte, die Kornstruktur bei weniger als 10 nm Korngröße stabil zu halten. Daraus wird gefolgert, dass Phosphor vermutlich in homogen übersättigter Lösung vorläge. Die von Mehta et al. vorgenommenen quantitativen Abschätzungen sind jedoch nach Angabe des Autors, auf den Bezug genommen wird, explizit nicht zulässig, da die P-Atome im Unterschied zu Teilchen beweglich sind [HAES78-Kap. 2.3.2]. Der propagierte Solute-Drag-Effekt von homogen gelöstem Phosphor ist daher nicht nachvollziehbar. Dies gilt insbesondere auch aufgrund der

²¹ Von Haessner [HAES78] wird im Original ein um den Faktor 2 kleinerer Wert für P angegeben.

Ergebnisse dieser Arbeit, die eindeutig zeigen, dass Phosphor in den Korngrenzen segregiert.

Nichtsdestotrotz ist es denkbar, dass in einem gewissen Umfang durch einen Solute-Drag-Effekt das Kornwachstum behindert wird. Die theoretischen Grundlagen für die Beschreibung des Effektes wurden von Cahn gegeben [CAHN62]. Bei kleinen Geschwindigkeiten (V) der Korngrenzenbewegung gilt für die rücktreibende Kraft P_i :

$$P_i = 4\rho \cdot c_0 V k T \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sinh^2(E(x)/2kT)}{D^*(x)} dx, \quad (4.11)$$

wobei ρ die Atomdichte, c_0 die P-Konzentration, T die Temperatur, $E(x)$ die Wechselwirkung des Phosphors mit der Korngrenze und $D^*(x)$ der Diffusionskoeffizient des Phosphors ist. Die Koordinate x beschreibt den Abstand von der Grenzfläche. Bei starker Tendenz zu Segregation an der Grenzfläche, d. h. $E(x)$ ist negativ und groß, und bei als konstant angenommenem Diffusionskoeffizienten kann Gl. 4.11 für den stationären Fall, in dem treibende Kraft gleich rücktreibender Kraft ist, reduziert werden auf

$$V = \frac{PD^*}{kT\Gamma} \quad (4.12)$$

wobei P die treibende Kraft, D^* der Bulk-Diffusionskoeffizient und Γ der Phosphor-Korngrenzen-Exzess ist. Aus Gl. 4.12 werden die grundlegenden Zusammenhänge ersichtlich. Bei geringer treibender Kraft und geringer Beweglichkeit des Phosphors, sowie bei großem Exzess wäre das Kornwachstum stark gehemmt. Die treibenden Kräfte sind nach Gl. 4.3 groß. Über den Diffusionskoeffizienten von Phosphor in Nickel ist nichts bekannt. Allerdings kann aus den Experimenten geschlossen werden, dass Phosphor bei Temperaturen von 320 °C innerhalb der Zeitgrößenordnung 1 h auf einer 5-10 nm Längenskala bereits beweglich ist. Bei der Legierung mit 5,9 At.% P änderte sich die mittlere Korngröße nach Auslagerung für 1 h bei 320 °C von 6,1 auf 8,4 nm. Der in den Korngrenzen segregierte Phosphor kann also nicht durch die fortschreitenden Korngrenzen „aufgesammelt“ worden sein, sondern muss größtenteils durch die eigene Beweglichkeit dahin gelangt sein.²² Daraus lässt sich grob ein Diffusionskoeffizient von $D^* \approx 1 \times 10^{-20}$ m²/s abschätzen. Bei einer Korngröße von 10 nm, einer Korngrenzenenergie von 500 mJ/m² und einem Korngrenzen-Exzess von 9×10^{18} m⁻² ergäbe sich also nach Gl. 4.3 und 4.12 eine Korngrenzengeschwindigkeit von ca. $V \approx 100$ nm/h. Das beobachtete Kornwachstum ist im Vergleich dazu allerdings zwei Größenordnungen kleiner. Die Berechnungen deuten also darauf hin, dass der Solute-Drag-Effekt alleine nicht für die thermische Stabilität der Ni-P-Legierungen verantwortlich sein kann. Eine rein kinetisch bedingte Hemmung des Kornwachstums scheint bei Ni-P-Legierungen nicht vorzuliegen.

Aus Gl. 4.4 war abzulesen, dass neben der Kinetik des Kornwachstums auch die thermodynamisch treibende Kraft von entscheidender Bedeutung ist. Durch die Absenkung der spezifischen Korngrenzenenergie würde die treibende Kraft verringert

²² Michels et al. [MICH99] stellen in einer neuen Veröffentlichung fest, dass in nanokristallinen Materialien das „Aufsammeln“ der gelösten Spezies durch die fortschreitenden Korngrenzen der Regelfall ist. Daraus wird dann ein Zusammenhang zwischen Korngröße und Segregation abgeleitet und für weitere Modellierungen verwendet. Die hier gemachte Beobachtung zeigt, dass diese Annahme für Ni-P-Legierungen zumindest nicht gültig ist.

und das Kornwachstum verlangsamt. Die Segregation des Phosphors in den Korngrenzen kann zu dieser Absenkung führen. In der grundlegenden Theorie der Segregation wird für die Beschreibung des Sachverhaltes von der Gibbs'schen Adsorbtiionsisotherme ausgegangen. Sie besagt, dass jede gelöste Komponente in einer Flüssigkeit oder einem Festkörper, die die Oberflächenspannung absenkt, einen positiven Exzess, also eine höhere Konzentration an der Oberfläche, hat [CAHN96-Kap. 5.9.1]. Es gilt:

$$\Gamma_B = -\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \sigma^*}{\partial \ln a_B} \right)_T, \quad (4.13)$$

wobei Γ_B der Exzess der Komponente B an der Oberfläche, T die Temperatur, σ^* die Oberflächenspannung und a_B die Aktivität der Komponente B ist. Dieses Konzept wird auf innere Grenzflächen übertragen, indem die Oberflächenspannung durch die Grenzflächenenergie ausgetauscht wird. Außerdem wird angenommen, dass die Aktivität proportional zur Konzentration x_B ist ($a_B \propto x_B$, Henry's Gesetz). Dies ist erfüllt für kleine Konzentrationen ($x_B \ll 1$). Es folgt daraus das Gibbs'sche Adsorbtiionstheorem [SUTT95, CAHN96-Kap. 13.2]:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln x_B} \right)_T = -kT \cdot \Gamma_B \quad (4.14)$$

Die Gleichung zeigt, dass mit einem positiven Exzess eine Absenkung der Korngrenzenenergie bei zunehmenden mittleren Konzentrationen verbunden ist. Von Hondros et al. [HOND65] wurden beispielsweise im System Eisen-Phosphor durch Messung von Grenzflächenenergien Absenkungen von 800 auf 400 mJ/m² innerhalb eines Konzentrationsintervalls von 0,1 bis 1,0 At.% P und bei Temperaturen von 1450 °C bestimmt. Über Gl. 4.14 ist damit ein Exzess von $6,5 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ verbunden.

Bezogen auf die Ni-P-Legierungen heißt dies, dass die Korngrenzenenergie bei einer Sättigungssegregation $\Gamma_0 = 9 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$, wie sie in dieser Arbeit gefunden wurde, und bei Temperaturen von 320 °C über eine Zehnerpotenz in der Konzentration um ca. 170 mJ/m² abgesenkt wird. Wie beim Eisen-Phosphor kann also auch hier die Korngrenzenenergie deutlich abgesenkt werden. Wie groß dieser Effekt letztendlich ist bleibt noch unklar. Es ist jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen, dass ein Großteil der Korngrenzenenergie durch die Segregation abgebaut wird.

Zusammenfassend ergibt sich also folgendes Bild bezüglich der thermischen Stabilität der Ni-P-Legierungen: Die Stabilität ist verbunden mit der P-Segregation in den Korngrenzen. Die Ni₃P-Phasenbildung spielt dabei nur insofern eine Rolle, dass die Stabilität zusammenbricht, sobald sie einsetzt. Die Segregation stellt einen Sättigungswert dar, d. h. alle energetisch günstigen oder zur Verfügung stehenden Plätze in den Korngrenzen sind belegt. Durch die Segregation ist einerseits eine Einschränkung der Kinetik des Kornwachstums und andererseits eine deutliche Absenkung der treibenden Kraft, sprich der Korngrenzenenergie, verbunden. Die Stabilisierung von unterschiedlichen Korngrößen bei unterschiedlichen P-Gehalten und dennoch gleichem Exzess deutet darauf hin, dass die treibenden Kräfte, sprich die Korngrenzenenergien, in diesen Zuständen sehr klein, wenn nicht gar verschwindend sind. In diesem Fall wäre die Stabilisierung das Ergebnis der Einstellung eines metastabilen Gleichgewichts.

5 Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung der nanostrukturellen Entwicklung von nanokristallinen (mittlere Korngrößen kleiner 10 nm), binären Fe-Ag- und Ni-P-Legierungen nach Wärmebehandlungen. Beide Materialien zeigen eine ungewöhnliche thermische Stabilität der nanokristallinen Kornstruktur. Bei Temperung stagniert das Kornwachstum nach einer anfänglichen geringfügigen Kornvergrößerung. Die Verteilung der Legierungselemente in den Nanostrukturen der Materialien hat dabei einen wesentlichen Einfluss. Es wurden daher Untersuchungen zur Charakterisierung der Mikro- und Nanostrukturen vorgenommen. Entsprechend der feinen Struktur der Materialien wurde die höchstauflösende Analyse mit einer modernen 3D-Atomsonde, der Tomographische Atomsonde (TAP), durchgeführt.

Die Fe-Ag-Legierungen wurden mit Hilfe der gepulsten Laserdeposition (PLD) als dünne Schichten deponiert. Für die Untersuchung mit der TAP wurden diese auf speziell präparierte Wolfram-Substratspitzen aufgebracht. Die TAP-Analysen zeigten, dass die Fe-Ag-Legierungen auf der Fe-reichen Seite weit über ihre Löslichkeitsgrenze (0,022 At.% Ag) hinaus übersättigt werden können. Es wurde der unmittelbare Nachweis erbracht, dass die Legierungen im „wie hergestellt“ Zustand bis zu Ag-Gehalten von 3 At.% homogen sind. Im Vergleich zu Schichten, die parallel auf planaren Substraten deponiert wurden, wurden dabei große Diskrepanzen hinsichtlich der mittleren Ag-Gehalte gefunden. Während planar bis zu 28 At.% Ag deponiert wurde, betrug der Ag-Gehalt der Schichten auf den Spitzen lediglich bis zu 3 At.%. Auch die Kornstrukturen der Schichten wiesen z. T. drastische Unterschiede auf. Während die planaren Schichten nanokristallin sind (Korngrößen kleiner 10 nm), wurden auf den Spitzen z. T. einkristalline, auf dem W-Substrat epitaktisch gewachsene Schichten beobachtet. Die wesentliche Ursache für die differierenden Schichteigenschaften ist ein winkelabhängiges präferentielles Sputtern des Silbers bei der PLD, wie es sich durch selbst durchgeführte TRIM-Simulationen nachweisen lässt. Die mit PLD hergestellten Fe-Ag-Schichten auf Spitzen sind also mit denen auf planaren Substraten nicht vergleichbar. Eine gezielte Untersuchung der nanostrukturellen Entwicklung der Legierungen (auf Spitzen) parallel zu planaren Schichten ist daher nicht sinnvoll. Wärmebehandlungen und röntgenographische Untersuchungen an planaren Schichten [STÖR98] deuten darauf hin, dass ein Großteil des Silbers in den Korngrenzen segregiert und damit die thermische Stabilität verursacht. Rein rechnerisch wurde daraus ein maximal möglicher Ag-Korngrenzen-Exzess von $3,7 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ ermittelt.

Die Ni-P-Legierungen wurden chemisch abgeschieden. In diesem Fall konnten alle Proben direkt aus den (dickeren) Schichten heraus präpariert werden. Es wurden Schichten mit P-Gehalten von 3,6, 5,9, 6,4 und 11,8 At.% hergestellt, die Korngrößen zwischen 7 und 3 nm aufwiesen. Im Abscheidenzustand wurde eine starke Übersättigung der Nickel-Körner mit Phosphor beobachtet. Wärmebehandlungen bis zu 320 °C führen zu einer leichten Vergrößerung der Kornstrukturen, die sich anschließend bei längerer Auslagerungsdauer stabilisiert. Bei höheren Temperaturen bis zu 400 °C setzt die Bildung der Ni₃P-Phase ein. Dies geschieht bevorzugt an Korngrenzen und in Tripelpunkten. Damit verbunden ist dann der Beginn eines rapiden Kornwachstums. Es wurde gezeigt, dass die Ursache für die thermische Stabilisierung in der Segregation des Phosphors in den Korngrenzen besteht. Die Segregation in der nanokristallinen Struktur konnte unmittelbar nachgewiesen und genauer bei 3,6 und 5,9 At.-%-igen Legierungen untersucht werden. Es zeigt sich, dass der P-Gehalt in den Korngrenzen unabhängig von

der mittleren Konzentration einen Sättigungswert anstrebt. Der Korngrenzen-Exzess konnte direkt durch das Auszählen der P-Atome in den Grenzflächen aus den Analysen bestimmt werden. Er beträgt $\Gamma_0 = 9 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$. Auf Basis des konstanten Exzesses wurde ein parameterfreier Zusammenhang zwischen den mittleren P-Konzentrationen und den stabilisierten Korngrößen, der sehr gut mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmt, abgeleitet. Als Ursachen für die thermische Stabilität werden kinetische und thermodynamische Hemmung diskutiert. Vermutungen anderer Autoren hinsichtlich eines möglichen Zener-Effektes durch Ni_3P -Ausscheidungen oder eines Solute-Drag-Effektes (verursacht durch homogen gelöste P-Atome) können eindeutig widerlegt werden. Die kinetische Hemmung der Korngrenzenbewegung liefert dennoch einen Beitrag zur Stabilisierung. Allerdings scheint der thermodynamische Einfluss, d. h. die deutliche Absenkung der Korngrenzenenergie durch die Segregation und damit verbunden die Absenkung der treibenden Kraft für das Kornwachstum, zu überwiegen. Die thermische Stabilisierung der Körner kann daher auch als Einstellung eines metastabilen Gleichgewichtes aufgefasst werden, sofern die treibende Kraft des Kornwachstums auf Null abgesenkt würde.

Nanokristalline Materialien allgemein sind durch den sehr großen Anteil an Korngrenzenfläche pro Volumeneinheit geprägt. Ihr Einfluß auf makroskopische Eigenschaften und physikalische Prozesse ist daher wesentlich. Bei nanokristallinen binären Legierungen wie Eisen-Silber und Nickel-Phosphor, die in ihren Ausgangszuständen stark übersättigt sind, spielt die Segregation in den Korngrenzen die dominierende Rolle bei der Entwicklung der Nanostrukturen unter Wärmeeinfluss. Erst die moderne hochauflösende Analytik erlaubt diese Vorgänge besser zu verstehen.

Symbolverzeichnis

Abkürzungen:

3DAP	3D-Atomsonde
AP	Atomsonde
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
EMS	Elektronenstrahlmikrosonde
FIM	Feldionenmikroskop
MCP	Mikrokanalplatte
PLD	gepulste Laserdeposition
TAP	Tomographische Atomsonde
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TRIM	Transport of Ions in Matter, Software
UHV	Ultrahochvakuum
XRD	Röntgendiffraktometrie

Mathematische Symbole, latein:

a	Signifikanzniveau beim χ^2 -Anpassungstest
A_{gb}	Korngrenzenfläche
b	Bildkompressionsfaktor
c_0	mittlere Konzentration
c_g	Konzentration in einem Korn
D	Korndurchmesser
D^*	Diffusionskoeffizient
E_d	Kritische Verrückungsenergie (Displacement-Energy)
E_l	Gitterplatz-Bindungsenergie (Lattice-Binding-Energy)
E_s	Oberflächen-Bindungsenergie (Surface-Binding-Energy)
F	elektrische Feldstärke
F_f	Feldverdampfungsfeldstärke
k	Geometriefaktor
L	Fluglänge
P	thermodynamisch treibende Kraft
r_t	Spitzenradius
U_{DC}	Gleichspannung, Grundspannung
U_P	Pulsspannung

V	Korngrenzengeschwindigkeit
V_M	Molvolumen
Y	Sputterausbeute
Y_{bs}	Rückstreuanteil
Y_{eff}	effektive Sputterausbeute

Mathematische Symbole, griechisch:

α	Pulsverhältnis
γ	Korngrenzenenergie
Γ_0	Korngrenzen-Exzess
λ	Wellenlänge
μ	chemisches Potential
μ^*	Mobilität
σ	Standardabweichung
Θ	Bragg-Winkel

Literaturverzeichnis

- [ALKA96] Al-Kassab, T., Macht, M.-P., Naundorf, V., Wollenberger, H., Chambreland, S., Danoix, F. und Blavette, D., *Appl. Surf. Sci.*, **94 / 95**, 306-312, 1996.
- [ALLE82] Allen, R. M. und VanderSande, J. B., *Scripta metall.*, **16**, 1161-1164, 1982.
- [ATKI88] Atkinson, H. V., *Acta metall.*, **36** (3), 469-491, 1988.
- [BAS 95] Bas, P., Bostel, A., Deconihout, B. und Blavette, D., *Appl. Surf. Sci.*, **87/88**, 298-304, 1995.
- [BAS-97] Bas-Chambreland, P., *Reconstruction tridimensionnelle des images de Tomographie Atomique*, Dissertation, Universität Rouen, Frankreich, 1997.
- [BENN95] Bennett, T. D., Grigoropoulos, C. P. und Krajnovich, D. J., *J. Appl. Phys.* **77** (2), 849-864, 1995.
- [BERN69] Bernardini, J., Combe-Brun und A., Cabane, J., *Comptes rendus des seances de l'Academie des Sciences Paris, Serie C*, **269**, 287-289, 1969.
- [BIER80] Biersack, J. P. und Haggmark, L., *Nucl. Instr. and Meth.*, **174**, 257, 1980.
- [BLAV93] Blavette, D., Deconihout, B., Bostel, A., Sarrau, J. M., Bouet, M. und Menand, A., *Rev. Sci. Instrum.*, **64** (10), 2911-2919, 1993.
- [BLAV96] Blavette, D., Duval, P., Letellier, L. und Guttmann, M., *Acta mater.*, **44** (12), 4995-5005, 1996.
- [BOER88] Boer, F. R. de, Boom, R., Mattens, W. C. M., Miedema, A. R. und Niessen A. K., *Cohesion in Metals – Transition Metal Alloys*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1988.
- [BOWK70] Bowkett, K. M. und Smith, D. A., *Field-Ion Microscopy*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1970.
- [BOYL91] Boylan, K., Ostrander, D., Erb, U., Palumbo, G. und Aust, K. T., *Scri. Metall. et Mater.*, **25**, 2711-2716, 1991.
- [BRON91] Bronstein, I. N. und Semendjajew, K. A., *Taschenbuch der Mathematik*, 25. Aufl., B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1991.
- [CAHN62] Cahn, J. W., *Acta Metall.*, **10**, 789-798, 1962.
- [CAHN96] Cahn, R. W. und Haasen, P., Ed., *Physical Metallurgy*, Elsevier Science B.V., North-Holland, 1996.
- [CHRI94] Chrisey, D. B. und Hubler, G. H., Ed., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Wiley, New York, 1994.
- [CULL67] Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, 1967.

- [CULL67] Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, 1967.
- [DECO94] Deconihout, B., Bostel, A., Bas, P., Chambreland, S., Letellier, L., Danoix, F. und Blavette, D., *Appl. Surf. Sci.*, **76/77**, 145-154, 1994.
- [DYER89] Dyer, P. E., *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1630-1632, 1989.
- [FÄHL97] Fähler, S., Störmer, M. und Krebs, H.-U., *Appl. Surf. Sci.*, **109-110**, 433, 1997.
- [FÄHL98] Fähler, S., *Der Einfluss der kinetischen Energie der Ionen auf das Wachstum laserdeponierter metallischer Schichten und Schichtpakete*, Dissertation, Universität Göttingen und Shaker-Verlag, Aachen, 1998.
- [FÄRB00] Färber, B., Cadel, E., Menand, A., Schmitz, G. und Kirchheim, R., *Acta Mater.*, **48** (3), 789-796, 2000.
- [GAVI91] Gavigan, J. P., Hadjipanayis, G. C. und Prinz, G. A., Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials. Proceedings of a NATO Advanced Study Institute., 81-89, New York, 1991.
- [GEBE92] Geber, G. P., Al-Kassab, T., Isheim, D., Busch, R. und Haasen, P., *Z. Metallkd.*, **83**, 449-456, 1992.
- [GLEI89] Gleiter, H., *Progress in Mater. Sci.*, **33**, 223-315, 1989.
- [GRAH65] Graham, A. H., Lindsay, R. W. und Read, H. J., *J. Electrochem. Soc.*, **112** (4), 401-413, 1965.
- [HAES78] Haessner, F. (Ed.), *Recrystallization of Metallic Materials*, Dr. Riederer Verlag, Stuttgart, 1978.
- [HENT00] Hentschel, T., Isheim, D., Kirchheim, R., Müller, F. und Kreye, H., *Acta Mater.*, **48** (4), 933-941, 2000.
- [HOND65] Hondros, E. D., *Proc. Roy. Soc. A*, **286**, 479-498, 1965.
- [IBM 96] IBM Corp., <http://www.research.ibm.com/ionbeams/SRIM/SRIMA.HTM>, 1996.
- [INGE94] Ingen, R. P. van, Fastenau, R. H. J. und Mittemeijer, E. J., *Phys. Rev. Lett.* **72** (19), 3116-3119, 1994.
- [KIT93] Kittel, C., *Einführung in die Festkörperphysik*, 10. Aufl., R. Oldenbourg Verlag, München, 1993.
- [KEST99] Kesten, P., persönliche Mitteilungen, 1999.
- [KLEM95] Klement, U., Erb, U., El-Sherik, A. M. und Aust, K. T., *Mater. Sci. Engin. A*, **203**, 177-186, 1995.

-
- [KOOL92] Kools, J. C. S., Baller, T. S., De Zwart, S. T. und Dieleman, J., *J. Appl. Phys.*, **71** (9), 4547-4556, 1992.
- [KREB93] Krebs, H.-U. und Bremert, O., *Appl. Phys. Lett.*, **62** (19), 2341-2343, 1993.
- [KREB95] Krebs, H.-U., Bremert, O., Störmer, M. und Luo, Y., *Appl. Surf. Sci.*, **86**, 90-94, 1995.
- [KREB97] Krebs, H.-U., *Intern. J. Non-Equilibrium Processing*, **10**, 3-24, 1997.
- [KREB99] Krebs, H.-U., *private Mitteilungen*, 1999.
- [KREY86] Kreye, H., Müller, H.-H. und Petzel, T., *Galvanotechnik*, **77**, 561-567, 1986.
- [KREY95] Kreye, H., Müller, F., Lang, K., Isheim, D. und Hentschel, T., *Z. Metallkd.*, **86**, 184-189, 1995.
- [KRIL98] Krill, C. E. und Birringer, R., *Phil. Mag. A*, **77** (3), 621-640, 1998.
- [LARS99] Larson, D. J., Foord, D. T., Petford-Long, A. K., Cerezo, A. und Smith, G. D. W., *Nanotechnology*, <http://www.iop.org/Journals/na>, **10**, 45-50, 1999.
- [LEE 91] Lee, K. K. und Nash, P., in *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, P. Nash (Ed.), ASM International, Materials Park, Ohio, 1991.
- [MAED70] Maeda, H., *Trans. Nat. Res. Inst. Met.*, **12** (6), 211-221, 1970.
- [MASS90] Massalsky, T. B. (Hrsg.), *Binary Alloys Phase Diagrams*, ASM International, Metals Park, Ohio, 1990.
- [MEHT95] Mehta, S. C., Smith, D. A. und Erb, U., *Mater. Sci. Engin. A*, **204**, 227-232, 1995.
- [MICH99] Michels, A., Krill, C. E., Ehrhardt, H., Birringer, R. und Wu, D. T., *Acta mater.*, **47** (7), 2143-2152, 1999.
- [MILL89] Miller, M. K. und Smith, G. D. W., *Atomprobe Microanalysis: Principles and Applications to Materials Problems*, Materials Research Society, Pittsburgh, 1989.
- [MILL96] Miller, M. K., Cerezo, A., Hetherington, M. G. und Smith, G. D. W., *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Clarendon Press, Oxford, 1996.
- [MÖLL88] Möller, W., Eckstein, W. und Biersack, J. P., *Computer Physics Communications*, **51**, 355-368, 1988.
- [MORI78] Morikawa, H., Suzuki, T., Terao, T. und Yashiro, Y., *Surf. Sci.*, **75**, 538-548, 1978.
- [MÜLL69] Müller, E. W. und Tsong, T. T., *Field Ion Microscopy*, Elsevier Publishing Company, New York, 1969.

- [MÜLL96] Müller, F., in *Fortschritt-Berichte VDI*, Reihe 5 Nr. **427**, VDI, Düsseldorf, 1996.
- [NAST96] Nastasi, M., Mayer, J. W. und Hirvonen, J. K., *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
- [OSMO92] Osmola, D., Nolan, P., Erb, U., Palumbo, G. und Aust, K. T., *phys. stat. sol. (a)*, **131**, 569-575, 1992.
- [PALU90] Palumbo, G., Thorpe, S. J. und Aust, K. T., *Scri. Metall. et Mater.*, **24**, 1347-1350, 1990.
- [REIM67] Reimer, L., *Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden*, Springer-Verlag, Berlin, 1967.
- [RIED89] Riedel, W., *Funktionelle Chemische Vernicklung*, Eugen Leuze Verlag, Saulgau/Württemberg, 1989.
- [RIED91] Riedel, W., *Electroless Nickel Plating*, ASM International, Metals Park, OH, 1991.
- [SHIM99] Shim, J.-H., Chung, H.-J. und Lee, D. N., *J. Alloys and Compounds*, **282**, 175-181, 1999.
- [STÖR95] Störmer, M. und Krebs, H.-U., *J. Appl. Phys.*, **78** (12), 7080-7087, 1995.
- [STÖR98] Störmer, M., *Struktur, Mikrostruktur und innere Spannungen laserdeponierter metallischer Legierungen*, Dissertation, Universität Göttingen, 1998.
- [STUR99] Sturm, K., Fähler, S. und Krebs, H.-U., *Pulsed Laser Deposition of Metals in Low Pressure Inert Gas*, eingereicht bei *Appl. Surf. Sci.*, 1999.
- [STUR00] Sturm, K., wird veröffentlicht, Dissertation, Universität Göttingen, 2000.
- [SUTT95] Sutton, A. P. und Balluffi, R. W., *Interfaces in Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1995.
- [VAFA78] Vafaei-Makhssoos, E., Thomas, E. L. und Toth, L. E., *Metall. Trans.*, **9A**, 1449-1460, 1978.
- [WARR69] Warren, B. E., *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, 1969.
- [WRIE73] Wriedt, H. A., Morrison, W. B. und Cole, W. E., *Metall. Trans.*, **4**, 1453-1456, 1973.
- [ZHAN98] Zhang, Y. Z., Wu, Y. Y. und Yao, M., *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 37-40, 1998.
- [ZIEG85] Ziegler, J. F., Biersack, J. P. und Littmark, U., *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, 1985.

Anhang A

TRIM-Simulationen zu Fe-Ag-Schichten

Um die Größen von Sputterausbeuten, die bei der gepulsten Laserdeposition von Fe-Ag-Legierungen auf W-Spitzen eine Rolle spielten, abzuschätzen, wurden Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt. Der Beschuss von Fe- und Ag-Schichten mit Fe- und Ag-Ionen wurde mit Hilfe des Programms SRIM-2000, Version 10, auf konventionellen PCs simuliert. Eine vollständige Beschreibung des Programms ist in [ZIEG85, IBM96] nachzulesen. Der Kern der Software ist das weithin bekannte Programm TRIM (Transport of Ions in Matter) [BIER80, ZIEG85, NAST96]. Das Programm simuliert die Wechselwirkung von Ionen mit amorphen Festkörpern. Das heißt, es werden einzelne Stöße zwischen Ionen und Atomen im Festkörper bei zufälliger Wahl der Stoßwinkel simuliert. Bei einem Stoß wird ein Teil der kinetische Energie des Ions an das Atom übertragen. Je nach Größe der verbleibenden Energien – einem herausgeschlagenen Atom wird noch eine Bindungsenergie E_1 (Lattice Binding Energy) abgezogen - können beide Teilchen dann weitere Stoßprozesse durchlaufen. Dadurch entstehen ganze Stoßkaskaden. Bei Unterschreitung einer zu definierenden Energie E_d (Displacement Energy) werden Stoßkaskaden beendet. Gelangt ein Teilchen an die Oberfläche des Festkörpers, so wird anhand einer Schwellenergie E_s (Surface Binding Energy) festgelegt, ob ein Teilchen den Festkörper verlässt oder nicht. Als Schwellwerte dienen üblicherweise die Sublimationsenthalpien des Festkörpers. Durch Mittelung über eine Vielzahl von simulierten Einzelbeschüssen werden dann Größen wie Eindringtiefen, der Anteil rückgestreuter Ionen und herausgeschlagener Atome aus dem Festkörper (Sputterausbeute) bestimmt.

Die Autoren des Programms nennen im Handbuch als untere Grenze für Ionenenergien 10 eV/amu. Die hier verwendeten Energien von ca. 140 eV pro Ion liegen damit außerhalb dieses Bereiches. Allerdings sind die angegebenen Grenzen nicht scharf. Andere Autoren, und auch einer der Programmautoren selbst, geben als kritische untere Grenze einen Wert von 1 eV/amu an [MÖLL88]. Einer Anwendung des Programms scheint deshalb prinzipiell nichts im Wege zu stehen. Die Interpretation der Ergebnisse sollte dabei aber vielleicht eher einen qualitativen als quantitativen Charakter haben.

Die wesentlichen Parameter, die für die Simulationen verwendet wurden, sind in Tab. A.1 aufgelistet. Es wurden jeweils 50000 Durchläufe pro Simulation berechnet. Als Schichtdicken wurden 100 nm angesetzt.

	Fe	Ag
Masse [amu]	55,84	107,87
Dichte [g/cm³]	7,866	10,473
E_d (Displacement Energy) [eV]	25	25
E_1 (Lattice Binding Energy) [eV]	3	3
E_s (Surface Binding Energy) [eV]	4,34	2,97

Tab. A.1 Parameter für TRIM-Simulationen.

Ergebnisse der TRIM-Simulationen

Die Ergebnisse der Simulationen sind hier in tabellarischer Form zusammengefasst. Neben dem Depositionswinkel φ sind aufgeführt die Sputterausbeute $Y(\varphi)$, der Anteil rückgestreuter Ionen $Y_{bs}(\varphi)$, die effektive Sputterausbeute $Y_{eff}(\varphi) = Y(\varphi)/Y_{bs}(\varphi)$ und die auf 1 normierte Depositionsrate $R(\varphi) = (1 - Y(\varphi) - Y_{bs}(\varphi)) / (1 - Y(0) - Y_{bs}(0))$.

φ	$Y(\varphi)$	$Y_{bs}(\varphi)$	$Y_{eff}(\varphi)$	$R(\varphi)$
0	0,2523	0,0001	0,2523	1
10	0,2339	0,0003	0,2340	1,0243
20	0,2391	0,0028	0,2398	1,0140
30	0,2666	0,0137	0,2703	0,9627
40	0,3097	0,0387	0,3222	0,8715
50	0,3673	0,0844	0,4012	0,7334
60	0,4242	0,1713	0,5119	0,5410
70	0,4470	0,2948	0,6339	0,3453
80	0,3870	0,4587	0,7150	0,2063

Tab. A.2 Ergebnisse für Deposition 136 eV-Fe auf Fe.

φ	$Y(\varphi)$	$Y_{bs}(\varphi)$	$Y_{eff}(\varphi)$	$R(\varphi)$
0	0,4937	0,0002	0,4938	1
10	0,4670	0,0009	0,4674	1,0513
20	0,4836	0,0045	0,4858	1,0114
30	0,5245	0,0168	0,5335	0,9062
40	0,5865	0,0449	0,6141	0,7282
50	0,6639	0,0932	0,7321	0,4800
60	0,7293	0,1807	0,8902	0,1777
70	0,7441	0,3031	1,0677	-0,0932
80	0,6677	0,4643	1,2464	-0,2608

Tab. A.3 Ergebnisse für Deposition 144 eV-Ag auf Ag.

φ	$Y(\varphi)$	$Y_{bs}(\varphi)$	$Y_{eff}(\varphi)$	
0	0,8484	0,0748	0,9170	
10	0,8267	0,0812	0,8998	
20	0,8078	0,0953	0,8929	
30	0,8032	0,1226	0,9154	
40	0,8029	0,1693	0,9665	
50	0,8010	0,2383	1,0517	
60	0,7748	0,3177	1,1356	
70	0,7097	0,4264	1,2372	
80	0,5958	0,5568	1,3442	

Tab. A.4 Ergebnisse für Deposition 136 eV-Fe auf Ag.

φ	$Y(\varphi)$	$Y_{bs}(\varphi)$	$Y_{eff}(\varphi)$	
0	0,0661	0	0,0661	
10	0,0509	0	0,0509	
20	0,0518	0	0,0518	
30	0,0768	0	0,0768	
40	0,1272	0,0006	0,1273	
50	0,2161	0,0089	0,2180	
60	0,3409	0,0491	0,3585	
70	0,4365	0,1550	0,5166	
80	0,4620	0,3602	0,7221	

Tab. A.5 Ergebnisse für Deposition 144 eV-Ag auf Fe.

Anhang B

Deposition von Fe-Ag-Schichten auf W-Spitzen unter Ar-Atmosphäre

Mit Hilfe von Ar-Gas wurde versucht, insbesondere den hochenergetischen Anteil der Ionen bei der PLD zu verringern. PLD-Experimente unter Ar-Gas-Atmosphäre [STUR99] zeigten, dass bei Ar-Partialdrücken von 4×10^{-2} hPa die Energien der deponierten Ionen reduziert werden konnten und auch die Sputtereffekte deutlich verringert waren.

Es wurden Fe-Ag-Schichten mit Hilfe der PLD unter Ar-Atmosphäre auf Wolfram-Spitzen aufgebracht. Die Präparation der W-Spitzen, die Versuchsanordnung und die Versuchsbedingungen – mit Ausnahme des Ar-Partialdruckes – waren mit denen bei der Deposition unter UHV-Bedingungen, wie sie in Kap. 2.1 beschrieben sind, identisch. Die Versuche ergaben ein überraschendes Bild: Es wurden Schichtdicken auf den Spitzen gefunden, die erheblich größer waren als die der planaren Referenzschichten. Auffällig war ferner, dass die geometrische Form der Schichten sehr symmetrisch und die Kappen teilweise ideal halbsphärenförmig waren. In Abb. B.1 sind TEM-Aufnahmen von zwei Spitzen vor und nach der Deposition dargestellt. Die Schichtdicken der planaren Referenzschichten betragen in diesen Fällen 47 nm und 1 nm. Auf den Spitzen wurden die Schichtdicken aus den TEM-Aufnahmen auf ca. 120 nm, und 25 nm abgeschätzt.

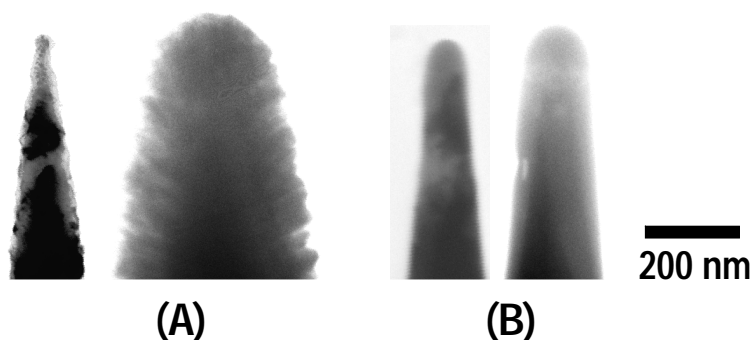


Abb. B.1 Fe-Ag-Schichten deponiert unter Ar-Atmosphäre (4×10^{-2} hPa) auf TAP-Spitzen. Es sind jeweils die Spitzen vor und nach der Beschichtung dargestellt. Die Schichtdicken der planaren Referenzschichten betragen (A) 47 nm; (B) 1 nm. Die Schichten auf den Spitzen sind erheblich dicker als die planaren Referenzschichten.

Die FIM-Abbildung einer Spitze zeigte keine besonderen Kontraste oder Strukturen. Es konnte aber ein stark gestörter Pol beobachtet werden. Feldverdampfende Ebenen waren sichtbar. Ein FIM-Bild dieser Spitze ist in Abb. B.2 zu sehen. Der genannte Pol ist durch Pfeile im Bild markiert. Der Ag-Gehalt der planaren Referenzschicht betrug in diesem Fall ca. 10 At.%.

Der Versuch einer TAP-Analyse lieferte lediglich wenige Ionen bevor die Spitze abbrach. Es konnten 2600 Fe-Ionen detektiert werden. Hinweise auf Ag-Ionen gab es keine. Das Ergebnis dokumentiert jedoch, dass Eisen auf den Spitzen deponiert wurde.

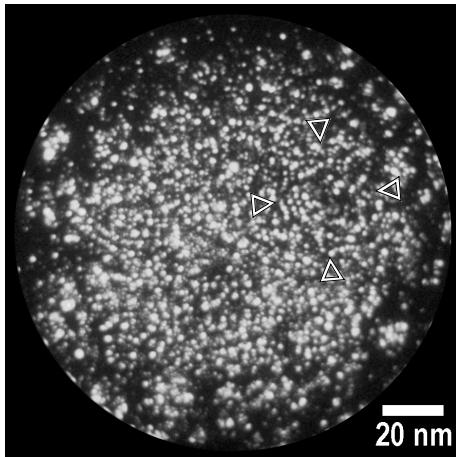


Abb. B.2 FIM-Aufnahme einer Fe-Ag-Schicht, die unter Ar-Atmosphäre auf einer W-Spitze deponiert wurde. Nur schemenhaft zu erkennen ist ein Pol, der durch Pfeile markiert ist.

Eine Ursache für das abnormale Schichtwachstum kann nur vermutet werden. Es könnte beispielsweise sein, dass durch die Gas-Atmosphäre die Zahl der ionisierten Teilchen so groß ist, dass durch die Ladungstrennung im Plasma-Strahl [KREB97] hohe elektrische Felder entstehen, so dass Ionen auf die geradete Spitze hin beschleunigt werden.

Anhang C

Bestimmung von Phosphor-Konzentrationen in Korngrenzen

Bei der Ermittlung der P-Konzentrationen in den Korngrenzen der Ni-P-Legierungen gilt es folgendes zu berücksichtigen: Die zu untersuchenden Strukturen sind so klein, dass eine gewisse Unschärfe zwischen Konzentration und räumlicher Auflösung ins Spiel kommt. Die hier gezeigten Konzentrationsprofile wurden i. d. R. mit zylinderförmigen Testvolumina erstellt, die sehr flach (0,4 nm) ausfielen, um die Konzentrationsverläufe durch die Korngrenzen möglichst gut wiederzugeben. Dennoch sind die Korngrenzen der kleinen Körner auch auf der Breite der Testvolumina nicht planar. Relativ breite Zylinder mit Durchmessern von 4 nm liefern daher zwar Profile mit geringem Rauschen, dafür aber auch scheinbar geringere Konzentrationen und breitere Segregationszonen. Um die Breite der Segregationszonen zu bestimmen wurden daher möglichst kleine Volumina (mit 2-3 nm Durchmesser) gewählt. In Abb. C.1 sind zwei Konzentrationsprofile mit unterschiedlichen Analysezyklindern durch dieselbe Korngrenze gezeigt. Aus dem oberen Profil resultiert bei einem Analysezyylinder mit 4 nm Durchmesser eine 2 nm breite Korngrenze mit einer Konzentration von ca. 9 At.% P. Mit Hilfe des kleineren Analysezyklinders ergeben sich eine (realistischere) Breite von ca. 0,5 nm und ein P-Gehalt von 15 At.%.

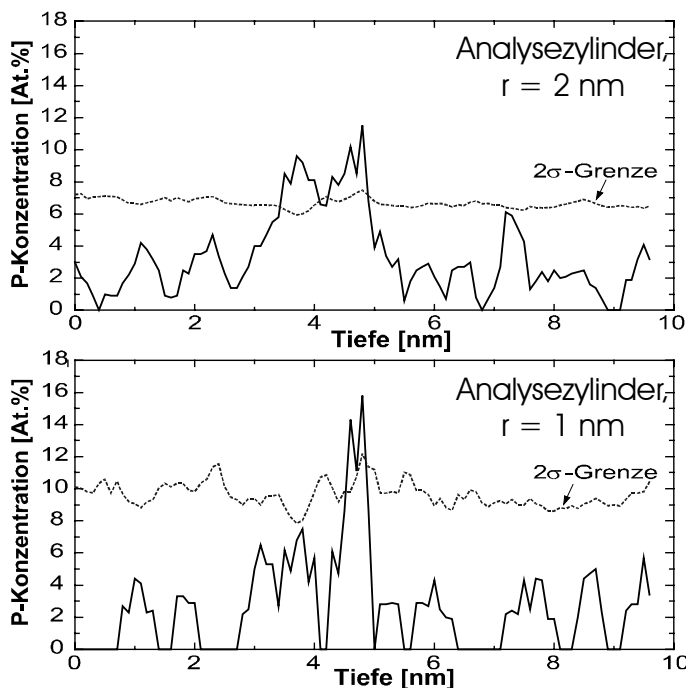


Abb. C.1 Konzentrationsprofile durch die Korngrenze einer Ni-3,6 At.% P-Legierung (getempert bei 320°C \ 1h). Beide Profile wurden an derselben Position ermittelt, aber mit unterschiedlich großen Test-Analysezyklindern.

Außerdem muss berücksichtigt werden, dass die räumliche Auflösung der TAP am besten in Richtung der Analyse ist. Bei der Auswahl von Korngrenzen für präzise Konzentrationsanalysen wurden daher solche ausgewählt, die möglichst senkrecht zur Analyserichtung der TAP lagen. Eine Abweichung von dieser Orientierung führt ansonsten auch zu scheinbar breiteren Peaks aufgrund von lokalen Vergrößerungseffekten bei der TAP-Analyse [BLAV96].

Für die Bestimmung des Korngrenzen-Exzesses hingegen spielen die genannten Einschränkungen nur eine untergeordnete Rolle, da er von der Breite der Korngrenzen unabhängig ist.

Worte des Dankes

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Materialphysik an der Universität Göttingen. Viele nette Menschen, Kollegen und Freunde haben mit zu ihrem Gelingen und dazu beigetragen, dass ich diese Zeit in guter Erinnerung behalten werde.

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Reiner Kirchheim für sein in mich gesetztes Vertrauen, für die große Freiheit, die er mir bei meiner Forschungstätigkeit gelassen hat, für seine Ratschläge und für die Unterstützung in vielen Dingen. So war etwa die Möglichkeit für mich im Rahmen meiner Arbeit einen Frankreich-Aufenthalt realisieren zu können sehr motivierend.

Gedankt sei auch allen Mitgliedern der Groupe de Métallurgie Physique von Prof. Didier Blavette an der Université de Rouen in Frankreich für die fruchtbare Zusammenarbeit und die Einweisung in die Geheimnisse der Tomographischen Atomsonde.

Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich Dr. Guido Schmitz für seine offene und motivierende Art, für zahlreiche kritische und fruchtbare Diskussionen und eine sehr produktive Zusammenarbeit, die stets viel Freude gemacht hat.

Dank sage ich auch Dr. Tala'at Al-Kassab für interessante Diskussionen seine stete Hilfsbereitschaft und eine schöne Zeit im gemeinsamen Büro.

Den weiteren Mitgliedern der FIM-Gruppe, Tobias Jeske, Christian Lang, Jörg Schleiweis, Philipp Kesten, Christian Kluthe und Pyuck-Pa Choi danke ich für die gute Zusammenarbeit und die gute Arbeitsatmosphäre. Die „Teerunde“, die wohl immer mehr zur Kaffeerunde wird, lieferte auch immer wieder anregende Diskussionen.

Allen Mitarbeitern, die am Teilprojekt A20 im Sonderforschungsbereich 345 mitgewirkt haben, insbesondere Dr. Michael Störmer, danke ich für die Zusammenarbeit.

Danken möchte ich auch allen Angehörigen des Instituts für Materialphysik, die dafür gesorgt haben, dass das produktive Arbeiten und Experimentieren möglich war und die durch ihren Einsatz, ihre Hilfsbereitschaft und den unkomplizierten Umgang das Arbeiten angenehm gemacht haben.

Besonders danken möchte ich auch meinen Freunden und Freundinnen, die mich insbesondere in schwierigen Phasen unterstützt und mir geholfen haben.

Meiner Familie und besonders meiner Lebensgefährtin Kristina Köhler danke ich von ganzem Herzen für ihre Geduld und ihr großes Verständnis, dass sie mir entgegengebracht haben, und für die Liebe, das Vertrauen und die Geborgenheit, die eine gute Basis bilden nicht nur für eine erfolgreiche Arbeit :-))

Lebenslauf

Ich wurde am 09.02.1968 in Heide in Holstein als Sohn meiner Eltern Sigrid Färber, geborene Tegge, und Klaus Färber geboren.

Ich wuchs auf in der Gemeinde Lohe-Rickelshof, wo ich auch von 1972 bis 1976 die Grundschule besuchte. Danach wechselte ich auf das Werner-Heisenberg-Gymnasium in Heide. Im Juni 1987 erlangte ich die Allgemeine Hochschulreife.

Von 1987 bis 1989 war ich Soldat bei der Bundeswehr in der Topographie Batterie 600 in Rendsburg. Im Rahmen einer Reserveoffizierslaufbahn wurde ich zum Vermessungsoffizier ausgebildet. Zeitgleich studierte ich im Teilzeitstudium Betriebsinformatik an der Fern-Universität in Hagen.

Zum Wintersemester 1989 nahm ich das Studium der Physik an der Universität Göttingen auf. Dort legte ich 1991 die Diplomvorprüfung ab. Am Institut für Metallphysik der Universität Göttingen fertigte ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Reiner Kirchheim meine Diplomarbeit zum Thema „Mikrocharakterisierung stark übersättigter und rasch abgeschreckter CuCo-Legierungen“ an. Im Februar 1996 legte ich dann die Diplomprüfung ab.

Seit April 1996 arbeite ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Göttingen im Sonderforschungsbereich 345 bei Herrn Prof. Dr. Reiner Kirchheim am (heutigen) Institut für Materialphysik.

Boye Färber

E-Mail: boye@dr-faerber.de