

Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Segregation von Ga an Al-Korngrenzen

Steffen Schmidt

Dissertation an der **Universität Stuttgart**

Bericht Nr. 144 November 2003

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Segregation von Ga an Al-Korngrenzen

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

> vorgelegt von STEFFEN SCHMIDT aus Altenburg

Hauptberichter:	Prof. Dr. M. Rühle
Mitberichter:	Prof. Dr. F. Aldinger
Tag der Einreichung:	17. September 2003
Tag der mündlichen Prüfung:	14. November 2003

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR METALLFORSCHUNG

Stuttgart 2003

Inhaltsverzeichnis

Al	Abkürzungsverzeichnis 3			
A	Abstract 7			
Zι	ısamı	menfas	sung	11
1	\mathbf{Einl}	leitung		15
	1.1	Aufba	u dieser Arbeit	17
2	Gru	ndlage	en	21
	2.1	Segreg	ation	21
		2.1.1	Gleichgewichtssegregation	21
		2.1.2	Langmuir-McLean-Modell	24
		2.1.3	Fowler-Guggenheim-Modell	24
		2.1.4	Experimentelle Segregationsanalyse	25
2.2 Benetzung		26		
		mentale Eigenschaften von Al und Ga	31	
		2.3.1	Aluminium	31
		2.3.2	Gallium	31
		2.3.3	Phasendiagramm von Al(Ga)	32
		2.3.4	Volumendiffusion von Ga in Al	33

3	Lite	eraturi	ibersicht zur Versprödung von Al(Ga)	35
	3.1	Exper	imentelle Arbeiten	35
	3.2	Theor	etische Arbeiten	39
	3.3	Ziel de	er Arbeit	40
4 Eingesetzte Untersuchungsmethoden			e Untersuchungsmethoden	43
	4.1	Abbilo	lende TEM	43
		4.1.1	Beugungskontrast	44
		4.1.2	Phasenkontrast	46
		4.1.3	Massenkontrast	47
	4.2	TEM-	Geräte	47
		4.2.1	Konventionelles TEM	48
		4.2.2	Hochauflösende TEM	49
		4.2.3	Raster-TEM	50
	4.3	Elektr	onenenergieverlustspektroskopie	53
4.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie		iedispersive Röntgenspektroskopie	55	
		4.4.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung	55
		4.4.2	Qualitative/Quantitative XEDS-Analyse	56
		4.4.3	Bestimmung des Cliff-Lorimer-Faktors	59
		4.4.4	Ga-Flächenbelegung	61
		4.4.5	Ga-Filmdicke	65
	4.5	Absch	ätzung des Fehlers	69
5	Pro	benprå	aparation	73
	5.1	Al(Ga)-Legierungen	73
		5.1.1	Herstellung/Anlassbehandlung	73
		5.1.2	TEM-Probenpräparation	74

INHALTSVERZEICHNIS

	5.2	HRTE	M an einer $\Sigma 11{113} < 110 > Kipp-KG \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	78
6	Unt	ersuch	ungen zur Gleichgewichtssegregation	81
	6.1	Besch	reibung der Ergebnisse	81
		6.1.1	Al-0,4at.%Ga	81
		6.1.2	Al-2at.%Ga	84
		6.1.3	Al-7,8at.%Ga-Legierung	89
		6.1.4	Schnell abgeschreckte Al-7,8at.%Ga-Legierung	90
	6.2	Interp	retation und Diskussion	92
		6.2.1	Bestimmung der Gibbsschen Segregationsenthalpie	92
		6.2.2	Materialversprödung über Gleichgewichtssegregation?	94
		6.2.3	Ga-Korngrenzenfilm im Fall der Versprödung	97
7	HRTEM an einer mit Ga dotierten Σ 11 Al-Kipp-KG			99
	7.1	Lokale	e Ga-Anreicherung an der KG	99
	7.2	Auswe	ertung der HRTEM-Bilder	102
	7.3 Ergebnisse		104	
		7.3.1	Reine $\Sigma 11(113)[\overline{1}10]$ Al-Kipp-KG	104
		7.3.2	Al-KG in grösseren Abstand vom Ga-Reservoir	107
		7.3.3	Struktur der Al-KGn in der Nähe des Ga-Reservoir	109
	7.4	Diskus	ssion	116
		7.4.1	Mechanismus der Versprödung auf atomarer Längenskala	116
		7.4.2	KGn-Beweglichkeit	121
8	Aus	blick		123
\mathbf{A}	Mes	sung o	der KGn-Belegung	127
				100

iii

iv	INHALTSVERZEICHNIS
Tabellenverzeichnis	135
Literaturverzeichnis	145
Danksagung	147

Abkürzungsverzeichnis

Δ	Defokuswert
ρ	Dichte
σ	Wechselwirkungsquerschnitt
A	Atomgewicht
ATEM	$\label{eq:analytische} Analytische(s) \ Transmissionselektronenmikroskop(ie)$
ΔG	freie Gibbssche Segregationsenthalpie
$\Gamma_{\mathrm{Ga}}^{max}$	maximale Ga-Flächenbelegung
C_S	Konstante der sphärischen Aberration
$C_{\mathrm{Ga}}^{\mathrm{Volumen}}$	Ga-Volumenkonzentration
CTEM	konventionelle(s) Transmissionselektronenmikroskop(ie) (con
	ventional transmission electron microscopy)
E_0	Elektronenengie
XEDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (x-ray energy disper-
	sive spectroscopy)
EEL(S)	${\it Elektronenenergieverlust(spektroskopie)}~(electron~energy~loss$
	(spectroscopy))
EFTEM	Energiefilternde Transmissionselektronenmikroskopie
FA	Fremdatome
FWHM	Halbwertsbreite
GF	Grenzfläche

(HA)ADF	Ringförmiger (Großwinkel) Dunkelfelddetektor ((high angle)
	annular dark field)
HRTEM	hochauflösende(s) Transmissionselektronenmikroskop(ie)
	(high resolution electron microscopy)
k	Boltzmannkonstante
KG	Korngrenze
LME	Flüssig-Metall-Versprödung (liquid metal embrittlement)
ML	Monolage
N_0	Avogadrokonstante
NED	normalisierte euklidische Länge
OF	Oberfläche
PEELS	Paralleles Elektronenenergieverlustspektroskop
SAD	Feinbereichsbeugung (selected area diffraction)
T	Anlasstemperatur
t	Probendicke
$t_{ m Ga}$	Ga-Filmdicke
(S)TEM	(Raster)Transmissionselektronenmikroskop (ie)
w	(effektive) Rasterbreite
Z	Ordnungszahl
n_{Al}	Al-Atomdichte
XCF	Kreuzkorrelationskoeffizient

Abstract

It is well-known that a material's environment can drastically affect its properties, specifically the resistance to fracture. This feature has important technological implications, e.g. for example in stress corrosion cracking or liquid metal embrittlement. The latter occurs for Ga in Al, where the embrittlement effect is so severe that it is forbidden to carry Ga on airplanes. The Al(Ga) system is also interesting scientifically owing experimental due to the fact that both elements have the same valence electron configuration and should have similar chemical properties.

In this work, the Gibbs segregation enthalpy of Ga was determined for abitrarily chosen grain boundaries in polycrystalline Al(Ga) alloys by analytical transmission electron microscopy (ATEM). Three different Al(Ga) alloys with Ga contents of 0.4, 2.0, and 7.8at.%Ga were annealed at temperatures from 383-773K.

For Al-0.4at.%Ga alloy, Ga could not detected by the used grain boundaries. From an estimation of the minimum detectable X-ray intensity, an upper limit of the Gibbs segregation enthalpy of 107meV was deduced, assuming Langmuir-McLean behaviour. This value is similar to a value of 98meV calculated by Thomson et al. [THFM97, THPM00] for a symmetrical $\Sigma 11(113)[\bar{1}10]$ Al tilt grain boundary by *ab initio*-methods, although the compared grain boundary geometries (segregation affinity) were different. In the case of the Al-2at.%Ga alloy, the Gibbs segregation enthalpy was determined to be (190 ± 70) meV, assuming a Langmuir-McLean behaviour. This value is slightly higher than the upper limit of 107meV for the Al-0.4at.%Ga alloy. The dependency of the Gibbs segregation enthalpy on the impurity concentration at the grain boundary indicates an attractive interaction exists between the Ga atoms at the grain boundary plane. In the case of the Al-7.8at.%Ga alloy, the Gibbs segregation enthalpy could not be measured because of the extreme brittleness of the specimens. It was not possible to prepare specimens suitable for TEM investigations.

The measured low Gibbs segregation enthalpy corresponds to a Ga coverage of less than 1 monolayer at room temperature. In addition, the annealing time to reach thermodynamical equilibrium is very long at room temperature. Therefore, we conclude that the embrittlement Al(Ga) system [LB00, Kam83] can not proceed in thermodynamical equilibrium. The low segregation enthalpy can even lead to a depletion of Ga atoms from the grain boundaries upon annealing and thus, to an increase in ductility. A pre-wetting phase transition could not be confirmed as a mechanism of embrittlement [RCAL73] as for the Cu(Bi) system [SCG02, CRS⁺97].

Changes of the atomic structure of a symmetrical $\Sigma 11(113)[\bar{1}10]$ Al tilt grain boundary by Ga were analyzed by quantitative high-resolution electron microscopy (HRTEM) after implantating Ga atoms using a focused ion-beam microscope. Analysis of the HRTEM images in a [$\bar{1}10$] projection strongly support the results of *ab initio*-calculations by Thomson et al. [THFM97, THPM00], which showed a preferable exchange of Al by Ga atoms at tight sites in the grain boundary. Based on this observation, it is proposed that the material embrittles in a two-step process: (I) first Ga atoms fill the tight sites at the grain boundary, and (II) subsequent massive penetration of Ga at the grain boundary leads to a separation at the grain boundary. In the case of an energetically favourable coverage of 3ML Ga at the $\Sigma 11$ grain boundary, expansion of the supercell by 0.014nm perpendicular to the grain boundary plane was experimentally confirmed.

Compared to pure Al, a higher mobility of steps at the grain boundary was observed

at the Ga doped $\Sigma 11(113)[\bar{1}10]$ Al tilt grain boundary by *in situ* HRTEM observations. This phenomenom can explain a higher mobility of the grain boundary. In contrast to the impurity-drag theory [Cah62], Molodov et al. [MCG⁺95] observed the same phenomenom at two symmetrical <111> Al tilt grain boundaries with tilt angles of 38.2 ° and 40.5 °, by small additions of 10at.-ppm Ga in the temperature range of 673-833K.

Zusammenfassung

Es ist ein bekanntes Phänomen, das vielkristallines Al in Kontakt mit dem flüssigen Metall Ga sehr stark versprödet. Das Interesse an dem Materialsystem Al(Ga) ist auf Grund des Versprödungseffekts sehr hoch, allerdings sind viele thermodynamische Kenngrössen, wie z.B. die Gibbssche Segregationsenthalpie, noch nicht gemessen. Weiterhin ist bisher der während der Versprödung ablaufende Mechanismus vollständig ungeklärt.

Mit Methoden der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie (ATEM) wurde die Gibbssche Segregationsenthalpie aus der Ga-Flächenbelegung willkürlich gewählter Korngrenzen (KGn) in vielkristallinen Al(Ga)-Legierungen bestimmt. Die untersuchten Al(Ga) Legierungen besassen Konzentrationen von 0,4; 2,0 und 7,8at.%Ga. Die Gleichgewichtsglühungen erfolgten bei den verschiedenen Temperaturen (0,4at.%Ga - 383; 623; 653K)(2at.%Ga - 573; 623; 653; 773K)(7,8at.%Ga - 473; 573K).

Im Falle der Al-0,4at.%Ga Legierung konnte eine Belegung mit Ga an keiner der untersuchten KGn nachgewiesen werden. Aus der minimal nachweisbaren Röntgenintensität an der KG lies sich eine obere Grenze der Gibbsschen Segregationsenthalpie von 107meV abgeschätzen. Dieser Wert stimmt mit einer von Thomson et al. [THFM97, THPM00] für die symmetrische $\Sigma 11$ (113)[$\overline{1}10$] Al-Kipp-KG durch *ab initio*-Methoden berechneten Gibbsschen Segregationsenthalpie von 78meV gut überein, obwohl die verglichenen KGn-Geometrien (Segregationsneigungen) unterschiedlich sind. Die Gibbssche Segregationsenthalpie wurde über unterschiedliche KGn-Geometrien der Al-2at.%Ga Legierung unter der Annahme des Langmuir-McLeanschen Segregationsmodells zu (190±70)meV bestimmt. Dieser Wert ist höher als der obere Grenzwert für Al-0,4at.%Ga von 107meV. Die Gibbssche Segregationsenthalpie scheint also mit der Fremdatom (FA)-Konzentration an der KG anzusteigen, was einer anziehenden Wechselwirkung der an der KG angereicherten Ga-Atome entspricht. Wegen der starken Sprödigkeit konnten im Fall der Al-7,8at.%Ga Legierung keine für die TEM Untersuchung erforderlichen Proben hergestellt werden. Deshalb liessen sich die Segregationsenthalpie bei dieser Legierung nicht ermitteln.

Die niedrige Segregationsenthalpie entspricht bei Raumtemperatur einer Belegung von weniger als 1ML Ga, wobei die Glühzeit zum Einstellen des Gleichgewichtszustands sehr hoch ist. Die Versprödung des Materialsystems Al(Ga) [LB00, Kam83] kann somit nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stattfinden. Die niedrige Segregationsenthalpie hat auch zur Folge, dass bei einer sehr hohen Ga-Konzentration an der KG, was letzlich einer Benetzung entspricht, durch eine Glühbehandlung Ga-Atome von der KG abreichern [RCAL73]. Hierfür ist sicherzustellen, dass das Material während des Glühens nicht zerbricht. Eine Materialversprödung infolge eines Vorbenetzungsphasenübergangs im Einphasengebiet des Al(Ga)-Mischkristalls, wie es z.B. am Materialsystem Cu(Bi) beobachtet wurde [SCG02, CRS⁺97], konnte nicht bestätigt werden.

Die Veränderung der atomaren Struktur einer symmetrischen $\Sigma 11(113)[\bar{1}10]$ Al-Kipp-KG nach der Anreicherung von Ga-Atomen wurde durch die quantitative hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) bestimmt. Die Auswertung der HRTEM-Bilder in $[\bar{1}10]$ -Projektion der Al-Kipp-KG zeigte mit den Ergebnissen der *ab initio*-Rechnungen von Thomson et al. [THFM97, THPM00], das Al bevorzugt an den engen Plätzen der KG durch Ga-Atome ersetzt wird. Die Materialversprödung scheint in zwei zeitlich folgenden Schritten stattzufinden: Die Ga-Atome besetzen zuerst die energetisch bevorzugten engen Plätze an der KG. Anschließend wird die KG massiv mit Ga benetzt. Das Material versagt hierdurch aufgrund der Rissausbreitung in den quasiflüssigen Ga-Film an der KG. Im Fall der energetisch günstigsten Belegung von 3ML Ga konnte die aus den *ab initio*-Rechnungen folgende Expansion der Superzelle um 0,014nm senkrecht zur KG signifikant nachgewiesen werden.

In-situ HRTEM-Untersuchungen an der mit Ga dotierten $\Sigma 11(113)[\bar{1}10]$ Al-Kipp-KG zeigten eine höhere Beweglichkeit von Stufen an der KGn-Ebene im Vergleich zum reinen Al. Dieser Sachverhalt führt zu einer höheren Geschwindigkeit der KGn-Wanderung. Das zur "impurity-drag"-Theorie [Cah62] widersprüchliche Verhalten beobachten ebenfalls Molodov et al. [MCG⁺95] an zwei symmetrischen <111> Al-Kipp-KGn mit den Kippwinkel von 38,2° und 40,5° bei einen geringen Zusatz von 10at.-ppm Ga im Temperaturbereich von 673-833K.

Kapitel 1

Einleitung

Das Gefüge der meisten technologisch eingesetzten Materialien, wie z.B. von Metallen oder Keramiken, ist vielkristallin. Die die einkristallinen Bereiche (Körner) trennenden Korngrenzen (KGn) beeinflussen wesentlich die Materialeigenschaften, wie z.B. die mechanische Stabilität oder die elektronischen Eigenschaften. Weiterhin neigen in den Körner bzw. auf der Oberfläche des Werkstoffs immer vorhandenen Verunreinigungen häufig dazu an die KG zu segregieren oder diese zu benetzen. Infolgedessen kann die KGn-Adhäsion sich verringern, was die Materialversprödung verursacht. Beispiele sind die Segregation von Phosphor oder Schwefel an KG in Stahl, was z.B. den technischen Einsatz bestimmter Stähle zum Walzen unmöglich macht. Die katastrophale Versprödung von vielkristalline Al durch den Kontakt mit Ga oder Hg [Kam83] hat sogar ein Transportverbot von Ga in Flugzeugen zur Folge.

Der Effekt der Flüssig-Metall-Versprödung (LME=*liquid metal embrittlement*) ist bereits seit 1874 [Joh74] bekannt und seit diesem Zeitpunkt der Inhalt von vielzähligen Untersuchungen. Im Fall des Kontakts zwischen einem flüssigen Metall und einem strukturellen Material ist regelmässig LME zu beobachten, wie z.B. beim Verbinden von Materialien durch Löten oder Schweissen bzw. in der Atomkraftindustrie. Zur Thematik der LME sind bisher verschiedenen Übersichtsartikel publiziert [Kam83, NO79].

Die LME von vielkristallinen Al in einer Ga-Umgebung ist besonders interessant, da für beide Elemente, zugehörig zur dritten Hauptgruppe, ähnliche chemische Eigenschaften zu [SF96]. Die LME von Al(Ga) macht die Anwendung vieler erwarten sind Untersuchungsmethoden (Spannungs-Dehnungsmessungen, Bruchversuche, usw.) sehr kompliziert, da das Material während der Probenpräparation oftmals zerbricht. Viele Materialeigenschaften, wie z.B. die Gibbssche Segregationsenthalpie, sind deshalb noch nicht umfassend untersucht. Die bisher untersuchten Materialeigenschaften des Systems Al(Ga) zeigten teilweise verblüffende physikalische Eigenschaften. So beobachteten Molodov et al. [MCG⁺95] an zwei <111> Al-Kipp-KGn mit den Kippwinkeln 38,2° und 40,5° eine Erhöhung der KGn-Beweglichkeit bei einem geringen Volumenzusatz von 10at.-ppm Ga im Temperaturbereich von 673-833K. Eine geringe FA-Konzentration sollte nach der "impurity-drag"-Theorie [Cah62] die KGn-Beweglichkeit aber immer behindern. Weiterhin sind die bisher bestimmten Materialeigenschaften in Abhängigkeit der Untersuchungstechnik teilweise wiedersprüchlich: Hugo und Hoagland [HH98, HH99] bestimmten z.B. mit in situ-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) die Filmdicke einer mit Ga benetzten Al-KG zu einigen nm. Ludwig und Bellet [LB00] beobachteten an dem mit Synchrotronstrahlungstomographie nochmals untersuchten Phänomen eine Dicke des Ga-Films an der KG von einigen μ m.

In dieser Arbeit wurde mit analytischer Transmissionselektronenmikroskopie (ATEM) die Gibbssche Segregationsenthalpie an Al-KGn unterschiedlicher KGn-Geometrien aus der Ga-Belegung gemessen. Vielkristalline Al(Ga)-Legierungen mit unterschiedlichen Ga-Gehalten werden hierzu an verschiedenen Temperaturen in das thermodynamische Gleichgewicht gebracht. Die in Abhängigkeit der Glühtemperatur und des Ga-Gehalts bestimmte Gibbssche Segregationsenthalpie erlaubt die Überprüfung von Segregationsmodellen, wie z.B. dem Modell von Langmuir-McLean [McL57], bei dem die Wechselwirkung zwischen den an der KG angereicherten FA vernachlässigt wird. Der Wert der Gibbsschen Segregationsenthalpie verändert sich auch bei der Bildung eines Vorbenetzungsphasenübergangs im Einphasengebiet des Al(Ga)-Mischkristalls, wie es z.B. Chang et al. [CRS⁺97] für das Materialsystem Cu(Bi) mittels Augerelektronenspektroskopie beobachteten.

Die Quantifizierung der Ga-Belegung an der Al-KG mit einer XEDS-Analyse muss die Strahlaufweitung im Fall für in eine leichte Matrix (Al) eingebettete schwere FA (Ga) berücksichtigen, wofür die von Alber et al. [AMR97] eingeführte Methode zur Berechnung der effektiven Rasterfensterbreite an das Materialsystem Al(Ga) angepasst wird.

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie liefert in Verbindung mit parameterfreien und selbstkonsistenten *ab initio*-Rechnungen eine genaue Analyse der atomaren Struktur einer KG [Fin96]. Das Materialsystem Al(Ga) ist aufgrund des bei Raumtemperatur niedrigen Dampfdrucks von Ga ($\sim 10^{-42}$ mbar) für die Untersuchung in Hochvakuum-Anlagen (TEM) besonders geeignet, da eine Veränderung der atomaren KGn-Struktur nicht zu erwarten ist. Die Versprödung der TEM-Probe kann durch eine lokale Anreicherung der FA an den Plätzen der KG vermieden werden. Die gewählte symmetrische $\Sigma 11(113)$ [$\overline{1}10$] Al-Kipp-KG hat eine typische KGn-Energie (Segregationsneigung) für Al und eine einfache atomare KGn-Struktur. Weiterhin existieren für diese KG von Thomson et al. [THFM97, THPM00] durchgeführte *ab initio*-Rechnungen für unterschiedliche Austauschkonfigurationen der Al-Atome an den KGn-Plätzen durch Ga.

1.1 Aufbau dieser Arbeit

Im Anschluss an diese Einleitung erfolgt in Kapitel 2 eine Beschreibung der zum Verständnis dieser Arbeit wichtigen fundamentalen Aspekte zur Gleichgewichtssegregation. Weiterhin werden die wichtigsten Materialeigenschaften von Al und Ga zusammengefasst.

Kapitel 3 enthält eine Literaturübersicht der bekannten Arbeiten zur quantitativen

Erläuterung der Flüssig-Metall-Versprödung von vielkristallinem Al mit Ga. Zwei mittels der *ab initio*-Methode durchgeführte elektronische Bandstrukturberechnungen zur Erläuterung der Materialversprödung im System Al(Ga) sind hierbei gesondert aufgeführt.

Ein Überblick der in dieser Arbeit verwendeten aktuellen Standardmethoden der Transmissionselektronenmikroskopie mit den dazugehörigen Geräteaufbau wird im Kapitel 4 gegeben. Insbesondere die mit hoher Ortsauflösung durchgeführte XEDS-Analyse zur Berechnung der Gibbsschen Segregationsenthalpie aus der an den Korngrenzen gemessenen FA-Flächenbelegung wird detailliert beschrieben. Für die Auswertung erfolgt die Aufstellung eines Modells zur Strahlaufweitung der in einer leichten Matrix (Al) eingebetteten schweren Ga-Atome. Damit lässt sich die Dicke des Ga-Films an der Al-Korngrenze mit einer Genauigkeit von $\pm 0,4$ nm bestimmen.

Die Herstellung der bei verschiedenen Glühtemperaturen in das thermodynamische Gleichgewicht gebrachten Al(Ga)-Legierungen mit den Gehalten 0,4; 2 und 7,8at.% Ga und die TEM-Probenpräparationstechnik wird im Kapitel 5 beschrieben.

Kapitel 6 beschreibt die experimentellen Untersuchungen zur Bestimmung der Gibbsschen Segregationsenthalpie aus der Ga-Belegung willkürlich gewählter Al-KGn bei verschiedenen Ga-Gehalten. Die Charakterisierung der KGn erfolgte mit konventioneller Transmissionselektronenmikroskopie (CTEM). Die Gibbssche Segregationsenthalpie wurde als mittlerer Wert unterschiedlicher KGn-Energien unter der Annahme des Modells von Langmuir-McLean für die einzelnen Ga-Gehalte berechnet.

Die experimentellen Untersuchungen an der symmetrischen $\Sigma 11(113)[\bar{1}10]$ Al-Kipp-KG beschreibt Kapitel 7. An der KG erfolgt eine Anreicherung von Ga an den Plätzen der KG mittels Ionenimplantation (*focus ion beam* (FIB)-Gerät). Die Veränderung der atomistischen Struktur der KG wurde durch *in situ*-HRTEM am JEM-ARM 1250 untersucht. Die Ergebnisse der ausgewerteten HRTEM-Bilder in [$\bar{1}10$]-Projektion wurden an von Thomson et al. [THFM97, THPM00] durchgeführten *ab initio*-Rechnungen der $\Sigma 11(113)[1\bar{1}0]$ Al-Kipp-KG studiert. Am Ende der Kapitel 6 und 7 erfolgt jeweils die Diskussion der Ergebnisse.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Segregation

Unter Segregation versteht man die Anreicherung von FAn aus dem Kornmaterial an KGn bzw. Oberflächen (OFn). Gleichzeitig können KGn aber auch von der Oberfläche (OF) benetzt werden, wobei sich auch dort ein Gleichgewichtszustand einstellt (s. Abschn. 2.2). In den folgenden Abschnitten wird die Segregation an KGn näher beschrieben. Eine Unterscheidung der verschiedenen Arten der Segregation erfolgt in Abhängigkeit der niedrigsten Gesamtenergie in einen zeitunabhängigen Prozess, der Gleichgewichtssegregation (s. Abschn. 2.1.1), und einen zeitabhängigen Prozess, der Nichtgleichgewichtssegregation.

2.1.1 Gleichgewichtssegregation

In der einfachsten Vorstellung besetzen im Gleichgewicht die Fremdatome (FAe) substitutionelle oder interstitielle Plätze an der KG. Diese Plätze sind häufig aus der KGn-Geometrie bestimmt. Zur Modellentwicklung unterscheidet man den KGn-Bereich und die angrenzenden Volumenbereiche. Ist die Gesamtanzahl der Atome konstant (großkanonisches Ensemble) und sind die FAe ideal mischbar mit den Volumenatomen, so folgt für die



Bild 2.1: KG-Segregation von Fremdatomen (FAn) aus der Matrix (FA-Platzanzahl N) an die KG (FA-Konzentration p; FA-Platzanzahl n)

totale freie Enthalpie ΔG^{tot} des Systems [SB95]:

$$\Delta G^{tot} = pe + Pe_V - RT ln \ n! \ N! - ln(n-p)! \ p! \ (N-P)! \ P!.$$
(2.1)

Die FA-Konzentration an der KG (im Volumen) ist p(bzw. P), die Anzahl der freien KGn-Plätze(Volumenplätze) für die FA ist n(bzw. N) und $e(\text{bzw. }e_V)$ sind die chemischen Potentiale der freien KGn-Plätze(Volumenplätze). Für das thermodynamische Gleichgewicht, d.h. dem Minimum von $\Delta G^{tot}(p,T)$ für eine konstante Temperatur T, folgt:

$$\frac{p}{n-p} = \frac{P}{N-P} exp\left[\frac{e_V - e}{kT}\right],\tag{2.2}$$

wobe
ikdie Boltzmannkonstante ist.

Gl. 2.1 ist gleichbedeutend mit einem konstanten chemischen Potential im KGn-Bereich und im Volumenbereich. Die gebräuchlichere Form der Gl. 2.2 folgt unter Verwendung der Volumenfremdatomkonzentration $C^{\text{Volumen}} = P/N$ und der normierten Grenzflächenfremdatomkonzentration $\Gamma/\Gamma^{max} = p/n$ zu:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma^{max} - \Gamma} = \frac{C^{\text{Volumen}}}{1 - C^{\text{Volumen}}} exp\left[\frac{e_V - e}{kT}\right].$$
(2.3)

Gl. 2.3 beschreibt damit in der allgemeinsten Form die Gleichgewichtssegregation. Es ist bei der experimentellen Bestimmung von der FA-Belegung an der KG Γ zu beachten, dass Γ sich additiv aus den zur KG segregierten FAn und der infolge der Volumenkonzentration sowieso an der KG vorhandenen FAn zusammensetzt (s. Abschn. 4.4.4). Aus der Projektion des KGn-Bereichs auf die KGn-Ebene folgt die Einheit von Γ zu [Atomen/nm²]. Die gezeigte Herleitung gilt für ein Zweistoffsystem, kann aber beliebig auf mehrere FA-Arten erweitert werden. Dazu muss ein gekoppeltes Gleichungssystem der FA-spezifischen Gl. 2.3 gelöst werden, was infolge der Exponentialfunktion oft schwierig ist.

Die maximalen FA-Flächendichte der untersuchten KG ist Γ^{max} und ist durch die KGn-Geometrie festgelegt. In vielkristallinen Materialien lässt sich die KGn-Ebene oft nicht eindeutig bestimmen. In solchen Fällen wird für Γ^{max} oft eine "Referenzebene" gewählt. Wählt man die Ebene mit dem größten Γ^{max} aus, so folgt daraus eine untere Grenze für die freie Gibbssche Segregationsanthalpie $\Delta G=e_V-e=\Delta H-T\Delta S$. Dies wäre bei der dichtest gepackten Ebene ({111}) der Al-fcc-Kristallstruktur 13,4Atome/nm². Ein für unterschiedliche KGn-Geometrien mittleres Γ^{max} ist durch $n_{Al}^{2/3}$ zu 15,5Atome/nm² bestimmt, wobei n_{Al} die Atomdichte der Al-Matrix ist. Das willkürlich zu wählende Γ^{max} bezieht sich in dieser Arbeit auf die dichtest gepackte Ebene, womit 13,4 Atome/nm² einer Monolage (ML) entsprechen.

Für den Fall einer FA-Anreicherung hat ΔG ein positives Vorzeichen. Hierbei ist ΔH die Segregationsenthalpie und ΔS die Segregationsentropie. In ΔS wurde einzig die Konfigurationsentropie für die sich im Kristallgitter befindlichen Atome berücksichtigt. Aus Gl. 2.3 folgt allgemein, dass sich die Segregationsneigung bei zunehmendem C^{Volumen} und abnehmender Temperatur erhöht. Weiterhin erhöht sich die Segregationsneigung bei einer geringeren FA-Volumenlöslichkeit. ΔG ist auch von der KnG-Energie und damit von der KGn-Geometrie abhängig. Lejček et al. [LH95] bestimmten z. B. am Materialsystem α -Fe(P) ΔH in Abhängigkeit des Kippwinkels für [110]-Kipp-KGn. Die Autoren fanden mit der KGn-Energie korrespondierende Minima für ΔH . In diesen Minima ist die Segregationsneigung verringert. Ähnliche Abhängigkeiten wurden in einer Vielzahl von Materialsystemen beobachtet.

2.1.2 Langmuir-McLean-Modell

Eines der einfachsten Segregationsmodelle ist das aus der statistischen Thermodynamik abgeleitete Segregationsmodell von McLean [McL57]. In diesem Modell wird die Wechselwirkung der FAe im KGn-Bereich vernachlässigt, wodurch e_V/e und daraus folgend ΔG Konstanten sind. Diese Modellvoraussetzung ist für eine Belegung von weniger als 0,5 Monolagen (ML) gut erfüllt. McLean setzte in seiner Herleitung voraus, dass e für jeden KGn-Platz identisch ist. Experimentell ist diese Bedingung nicht überprüfbar. Es wird vielmehr ein Mittelwert über verschiedene KGn-Plätze gemessen, da auch hierfür e_V -eeine Konstante ist. Bei einer Überprüfung von ΔG durch Theoriemodelle, wie z.B. der Berechnung mit dem "ball-in-a-hole"-Modell [Chr75], ist das aber nicht zu vernachlässigen.

2.1.3 Fowler-Guggenheim-Modell

Bei zunehmender Segregationsneigung kann eine Wechselwirkung der FAe im KGn-Bereich nicht mehr ausgeschlossen werden. Die nächste einschränkende Annahme ist das Zulassen nächster Nachbarwechselwirkung zwischen diesen FAn, was dem Modell der regulären Lösung entspricht [Haa74]. Die freie Gibbssche Segregationsanthalpie $\Delta G = e_V - e$ der Gl. 2.2 enthält dann für das Modell von Fowler-Guggenheim [Fow39] einen zusätzlichen Wechselwirkungsterm:

$$\Delta G = G^0 + 2Z\Theta C^{\text{Volumen}}.$$
(2.4)

Im Wechselwirkungsterm $2Z\Theta C^{\text{Volumen}}$ ist Z die Koordinationszahl. Z kann durch eine

mittlere Koordinationszahl, die die übernächste Nachbarwechselwirkung mit einbezieht, ersetzt werden. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei FAn im KGn-Bereich ist durch Θ gegeben. Für $\Theta > 0$ ziehen sich die FA an, für $\Theta < 0$ stoßen sie sich ab. Die Konstante G^0 in Gl. 2.4 beschreibt die Gibbssche Segregationsenthalpie bei verschwindendem Θ , vergleichbar mit der Gibbsschen Segregationsenthalpie des Langmuir-McLeanschen Segregationsmodells (s. Abschn. 2.1.2).

Es existiert eine Vielzahl weiterer Segregationsmodelle [LH95] in denen zusätzliche FAoder KGn-Eigenschaften mit berücksichtigt werden. So können z.B. elektrisch geladene KGn, wie z.B. bei Ionenkristallen, die Anlagerung der in diesen Fall elektrisch geladenen FAe durch Coloumbkräfte behindern bzw. begünstigen. Es ist aber z.B. auch denkbar, dass interstitiell gelöste FAe das Matrixatomgitter verzerren, wodurch sich ΔG um die Verzerrungsenergie verändert.

2.1.4 Experimentelle Segregationsanalyse

Die unterschiedlichen Segregationsmodelle können anhand des gemessenen Γ als Funktion von C^{Volumen} unter Zuhilfenahme der Gl. 2.3

$$\ln \frac{\Gamma}{\Gamma^{max} - \Gamma} = \ln \frac{C^{\text{Volumen}}}{1 - C^{\text{Volumen}}} + \frac{\Delta G}{kT}$$
(2.5)

überprüft werden. Trägt man einen Arrheniusplot $\ln(\Gamma/(\Gamma^{max}-\Gamma))$ über 1/T auf, so gibt der Verlauf der Steigung $\Delta G/k$ Auskunft über das anzuwendende Segregationsmodell, wobei der Arrheniusplot als Funktion von C^{Volumen} erfolgt. Für das Langmuir-McLeansche Segregationsmodell ist z.B. der Anstieg eine konzentrationsunabhängige Konstante, womit ΔG experimentell bestimmt ist. Im Fall des Fowler-Guggenheimschen Segregationsmodells wäre der Anstieg konzentrationsabhängig, der bei einer Auftragung des Anstiegs gegenüber C^{Volumen} einen linearen Zusammenhang ergeben sollte. Das Absolutglied dieser Auftragung



Bild 2.2: Kurve von T über $\ln(\Gamma/(\Gamma^{max} - \Gamma))$ zur ΔG -Bestimmung. Segregation in Fe(Sn) wird durch BET-Theorie bestätigt [HS77].

entspricht G^0 und der Anstieg $2Z\Theta$ (s. Gl. 2.4). Für andere Segregationsmodelle ergeben sich oft kompliziertere Auftragungsvorschriften. Als Beispiel sei hier angeführt, dass die Gleichgewichtssegregation in Fe(Sn) durch die BET-Theorie bestätigt werden konnte (s. Bild 2.2). Die aus der Gas-Adsorptionstheorie abgeleitete BET (nach Brunauer, Emmett und Teller) beschreibt mehrlagige FA-KGn-Segregation. Hierbei werden in der BET die Bindungsenergien zur KGn-Anlagerung der einzelnen FA-Schichten aus dem Volumen addiert [HS77].

2.2 Benetzung

Im Gegensatz zu der im Fall der Gleichgewichtssegregation beschriebenen FA-Anreicherung aus dem Volumen an den KGn-Plätzen ist eine FA-Anreicherung an der KG auch durch



Bild 2.3: Gleichgewichtsspannungszustand der Benetzung einer KG mit einer flüssigen Phase (L) und Temperaturabhängigkeit von τ_{SL} , τ_{KG} . Die KG wird für $2 \tau_{SL} \leq \tau_{KG}$ benetzt, wobei die Benetzungstemperatur T_W sich für steigendes τ_{KG} verringert $(T_{W2} \rightarrow T_{W1})$

Benetzung möglich [How97]. Das Konzept des Kontaktwinkels, wie es für eine Festkörperoberfläche in engen Kontakt mit einer Flüssigkeit oder einem festen Stoff entwickelt ist [JD93], ist ebenfalls für die Bildung einer festen oder flüssigen KGn-Phase anwendbar. Die aus der KGn-Energie folgenden Gesetzmässigkeiten des Kontaktwinkels werden jetzt hergeleitet.

Ist eine feste Phase mit einer KG in Kontakt mit einer flüssigen Phase, so stellt sich im thermodynamischen Gleichgewicht ein Gleichgewichtsspannungszustand ein. Die KGn-Energie verursacht tangential zur KG einen Druck, so dass im Gleichgewicht für die KGn-Energien aus der Vektoraddition der Spannungen (s. Bild 2.3)

$$\tau_{\rm KG} = 2 \, \tau_{SL} \cos(\omega). \tag{2.6}$$

folgt. Die KG-Energie ist τ_{KG} , die Wechselwirkungsenergie an der KG zwischen flüssiger und fester Phase ist τ_{SL} und der Kontaktwinkel ist ω . Für eine Benetzung der KG mit einer flüssigen Phase muss $\omega=0^{\circ}$ sein. Aus der Gl. 2.6 folgt damit die Benetzungsbedingung zu $2 \tau_{SL} \leq \tau_{\text{KG}}$.

Um die Temperaturabhängigkeit der Benetzungsbedingung (s. Gl. 2.6) zu betrach-



Bild 2.4: Vorschmelzphasenübergang an einer mit einer flüssigen Phase L benetzten KG (a) bzw. Vorbenetzungsphasenübergang für Benetzung mit fester Phase β (b)

ten, zeigt Bild 2.3 schematisch den Temperaturverlauf von τ_{KG} und τ_{SL} . Mit ansteigender Temperatur nimmt τ_{SL} sehr viel stärker als τ_{KG} ab. Es existiert damit eine Benetzungstemperatur T_W , oberhalb derer die KG benetzt wird. Mit ansteigendem τ_{KG} verschiebt sich T_W zu niedrigeren Temperaturen $(T_{W2} \to T_{W1})$, wobei dieses Verhalten reversibel ist.

Die Benetzung von KGn ist auch mit einer festen Phase möglich. Hierbei kann sich die Schicht einer im Volumen noch nicht stabilen Phase an der KG eines Festkörpers ausbilden. Um im thermodynamischen Gleichgewicht eine stabile Phase an der KG auszubilden, muss die Energie der Phasenschicht Ω geringer als $\tau_{\rm KG}$ sein. Analog zur Herleitung der Gl. 2.6 folgt die Gleichgewichtsbedingung für diesen Gleichgewichtsspannungszustand zu:

$$\tau_{\rm KG} = \Omega = 2 \,\tau_{SU} + \Delta H_U(l) + \Delta \tau_{SS}. \tag{2.7}$$

Hierbei ist τ_{SU} die KGn-Energie zwischen der festen Volumenphase und der KGn-Phase, ΔH_U die freie Wechselwirkungsenthalpie der Atome in der KGn-Phase, l die Breite der KGn-Phase und $\Delta \tau_{SS}$ die Wechselwirkungsenergie zwischen der Volumen- und KGn-Phase mit der jeweils anderen KG. Für $\Omega = \tau_{KG}$ bildet sich ein Film an der KG bzw. für $\Omega < \tau_{KG}$ wird die KG mit der festen Phase benetzt. Die vorher vorhandene KGn-Struktur verschwindet vollständig in der neugebildeten Phasenschicht (s. Bild 2.4). Dieser Vorbenetzungsphasenübergang wird im Phasendiagramm als eigener Bereich gekennzeichnet, bestehend



Bild 2.5: Gleichgewichtsdicke der amorphen KGn-Phase gegenüber der Ga-Konzentration für Raumtemperatur [Des97, Des96]

aus der festen Phase und der Phasenschicht. Im Materialsystem Cu(Bi) konnte ein solcher Vorbenetzungsphasenübergang im Einphasengebiet des Cu(Bi)-Mischkristalls mittels Augerelektronenspektroskopie beobachtet werden [CRS⁺97].

Die Enthalpie ΔH_U kann bei bekannter Ga-Konzentration im KGn-Film (experimentell bestimmt) als Differenz der freien Gibbsschen Enthalpie zwischen einem Al(Ga)-Mischkristall als feste Phase (α) und einer amorphen Ga-Schicht als flüssige KGn-Phase (L) mit Hilfe von Software (CALPHAD) berechnet werden. Für das Materialsystem Al(Ga) berechneten Desré et al. [Des97, Des96] unter Zuhilfenahme der Gl. 2.7 die Breite der KGn-Phase l aus der Minimierung von τ_{KG} [Cla87] zu:


Bild 2.6: Kristallstruktur von α -Ga bei Raumtemperatur. Die auf den beiden Stirnflächen eingezeichneten Linien stellen den kürzesten Nächstennachbarabstand der Ga-Atome dar. Die Grösse der Kugeln ist nicht mit dem Atomradius korreliert.

$$l \approx \xi \ln \frac{S}{\xi \Delta H_U},\tag{2.8}$$

wobei ξ die Korrelationslänge zwischen KGn-Phase und fester Phase ist. Der Vorfaktor Sentspricht der Wechselwirkungsenergie $\Delta \tau_{SS}$ zwischen der Volumen- und der KGn-Phase mit der jeweils anderen KG.

Für Raumtemperatur (RT) zeigt Bild 2.5 die Breite der KGn-Phase l in Abhängigkeit der Ga-Konzentration in der KGn-Phase [Des97, Des96]. Für das Benetzungsverhalten existieren zwei Extremwerte der Ga-Konzentration: ist die Ga-Konzentration kleiner als 36,7at.%, so bildet sich kein amorpher KGn-Film, da die Gibbssche Energie der amorphen KGn-Phase $l * \Delta G$ kleiner als $2\tau_{SU} + \Delta \tau_{SS}$ ist. Erhöht sich die Ga-Konzentration auf über 42at.%, so ist die Anziehung der beiden Al-Ga-GF $2\tau_{SU} + \Delta \tau_{SS}$ geringer als die Gibbsche Energie der amorphen KGn-Phase $l * \Delta G$. Das führt zum Verschwinden der Bindung zwischen beiden Körnern.

Raumgruppe	Gitterkonstanten $(a_0; b_0; c_0)$ [nm]	Bemerkungen
Cmcm	(1,0593;1,3523;0,5203)	
Cmcm	(0,290;0,813;0,317)	s/l bei 257 K
$R\overline{3}m$	0,7729	s/l bei 191 K
C2/c	(0,2766;0,8053;0,3332)	s/l bei 4,2K
$I\overline{4}3d$	0,5951	s/l bei 2,6Pa/313K
I4/mmm	(0,2813;0,4452)	s/l bei 2,8GPa/298K

Tab. 2.1: Kristallstrukturen metastabiler Ga-Phasen

2.3 Fundamentale Eigenschaften von Al und Ga

2.3.1 Aluminium

Aluminium (Al, $Z_{Al}=13$) hat als Element der dritten Hauptgruppe im Periodensystem eine Valenzelektronenkonfiguration von [Ne]3s²3p¹. Es kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierten (kfz) Kristallstruktur (Raumgruppe: Fm3m). Die Gitterkonstante ist bei RT $a_0=0,405$ nm. Al hat ein Atomgewicht von A=27,0u und bei RT eine Dichte ρ von 2,7g/cm³. Der Durchmesser des Al-Atoms beträgt 286pm. Die Schmelztemperatur ist 933,602K und die Siedetemperatur ~2793K. Der Dampfdruck ist bei der Schmelztemperatur ~10⁻⁸-10⁻⁹mbar. Wie viele Metalle mit einer kfz-Kristallstruktur ist Al weich und lässt sich hiermit gut kalt- und warmumformen. Al hat einen Elastizitätsmodul von 66kN/mm² und einen Schubmodul von 25kN/mm². Die Poissonzahl ist 0,35 und die Kompressibilität 13,3mm²/MN [Kam95].

2.3.2 Gallium

Gallium (Ga, $Z_{Ga}=31$) findet in Halbleiterlasern in den Verbindungen GaAs und GaP eine wichtige Verwendung. Ga kristallisiert in einer orthorhombischen Kristallstruktur (Raumgruppe: Cmca). Die orthorhombische Kristallstruktur (s. Bild 2.6) ist dabei fast einer tetragonalen gleichzusetzen, wie die Gitterkonstanten der drei verschiedenen Raumrichtungen $a_0=0,45258$ nm; $b_0=0,45186$ nm; $c_0=0,7657$ nm für RT zeigen [BS65]. Zusätzlich existieren weitere metastabile Ga-Phasen (s. Tab. 2.1), wobei zwei davon auch eine orthorhombischen Kristallstruktur haben (Raumgruppe: Cmcm). Bei einem hohen Druck von 2,8 GPa (298K) bildet sich eine weitere metastabile Phase mit einer tetragonalen Kristallstruktur (Raumgruppe: I4/mmm; $a_0=0,2813$ nm; $b_0=0,4452$ nm). Ga hat ein Atomgewicht von A=69,7u und bei RT eine Dichte von $\rho=5,91$ g/cm³. Der Durchmesser des Ga-Atoms beträgt 244pm.

Ga hat als Element der dritten Hauptgruppe eine Valenzelektronenkonfiguration von $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$, wodurch ähnliche chemische Eigenschaften für Al und Ga erwartet werden. Beide Metalle haben aber sehr unterschiedliche Materialeigenschaften, z.B. ist die Schmelztemperatur von Ga mit 302,924K eine der niedrigsten für Metalle. Die Siedetemperatur beträgt ~2674K. Der Dampfdruck von Ga beträgt bei RT ~10⁻⁴²mbar, womit im Gegensatz zum Cu(Bi)-Materialsystem eine Veränderung der KG in Hochvakuum(HV)-Anlagen (TEM) nicht erwartet wird. Hiermit sollten speziell *in situ*-Untersuchungen im Hochauflösungstransmissionselektronenmikroskop (HRTEM) möglich sein.

2.3.3 Phasendiagramm von Al(Ga)

Das Phasendiagramm des Materialsystems Al-Ga (s. Bild 2.7) zeigt ein niedrig schmelzendes Eutektikum mit dem eutektischen Punkt bei 26,6°C(299,75K) und 97,9at.%Ga. Die Liquiduslinie verläuft von der Al-Schmelztemperatur (933,602K) in den eutektischen Punkt und endet in der Ga-Schmelztemperatur (302,924K). Auf der Al-Seite des Phasendiagramms bildet sich ein primärer Al(Ga)-Mischkristall, wobei die Ga-Atome substitutionell in der Al-kfz-Kristallstruktur gelöst sind. Die maximale Ga-Löslichkeit im Mischkristalls ist 9at.%Ga auf der Konode des eutektischen Punkts. Die mittels Thermodynamikprogrammen berechnete Soliduslinie verläuft von der Al-Schmelztemperatur zur maximalen Ga-Löslichkeit.



Bild 2.7: Al(Ga)-Phasendiagramm

2.3.4 Volumendiffusion von Ga in Al

In dieser Arbeit wurde die Gleichgewichtssegregation unterschiedlicher Al(Ga)-Legierungen untersucht. Hierfür muss die gewählte Anlasszeit sicherstellen, dass bei der gegebenen Anlasstemperatur T die mittlere Volumendiffusionslänge $l_{Diff}^{Volumen}$ von Ga-Atomen in der Al-Matrix mindestens der Hälfte des mittleren Korndurchmesser entspricht. Vladimir et al. [PR70] bestimmten die Volumendiffusionskonstante $D=D_0exp[-Q/(k*T)]=(l_{Diff}^{Volumen})^2/t$ mittels der Radiotracermethode (Ga-Isotop: ⁶⁷Ga) im Temperaturbereich von 373-572K (D_0 ist der Vorfaktor von D). Hierbei ist Q die Aktivierungsenergie, k die Boltzmannkonstante und t die Zeit, nach der die mittlere Diffusionslänge einen Wert von $l_{Diff}^{Volumen}$ erreicht hat. Das berechnete Q war 1,27eV bzw. $D_0=4,90*10^{-5}m^2/s$. Die Temperaturabhängigkeit von t für verschiedene mittlere Längen der Volumendiffusion zeigt Bild 2.8



Bild 2.8: Temperaturabhängigkeit der Glühzeit t für unterschiedliche mittlere Volumendiffusionslängen $l_{Diff}^{Volumen}$ in Al(Ga). Die Volumendiffusionskonstante D wurde mittels Radiotracerdiffusion zu $D[m^2/s]=4,90*10^{-5*}exp [-1,268eV/(kT)]$ bestimmt [PR70].

(für $l_{Diff}^{\text{Volumen}}$ =10nm; 500nm; 1µm und 6µm). Erwartungsgemäß sinkt t um mehrere Zehnerpotenzen bei einer Verringerung von $l_{Diff}^{\text{Volumen}}$. Die Anlasszeit der Al(Ga)-Legierungen wurde in dieser Arbeit so gewählt, dass $l_{Diff}^{\text{Volumen}}$ mindestens 6µm betrug.

Kapitel 3

Literaturübersicht zur Versprödung von Al(Ga)

Das Materialsystem Al(Ga) ist eines der bemerkenswertesten Beispiele für die Versprödung eines Metalls (Al) durch ein zweites flüssiges Metall (Ga) [Kam83]. Auf Grund der starken Versprödung ist zwar das Interesse an dem System sehr groß, allerdings sind genau aus diesem Grund bislang wenig systematische und zuverlässige Experimente erfolgt. Die Literaturübersicht ist nach den untersuchten Materialeigenschaften geordnet.

3.1 Experimentelle Arbeiten

• Bruchverhalten

Benson und Hoagland [BH89] untersuchten das Bruchverhalten an mit Ga benetzten vielkristallinen Al-Proben mit Hilfe von Risswachstumsuntersuchungen. Die Autoren beobachteten eine Unabhängigkeit der Bruchausbreitungsgeschwindigkeit ab einer maximal anliegenden Spannung an den Proben. Daraus folgerten sie, dass die Bruchausbreitungsgeschwindigkeit wesentlich mit der Ga-Eindringgeschwindigkeit an die Rissspitze korreliert ist. Aus einer Abschätzung der mittleren Volumendiffusionslänge folgerten die Autoren, dass für den Ga-Transport von der Aluminiumoberfläche (Al-OF) zur Rissspitze KGn-Diffusion verantwortlich ist. Die untersuchten Proben zeigten in Walzrichtung einen intergranularen Bruch, während in der zur gewalzten OF parallelen Orientierung eine Mischung aus intergranularen Bruch und Spaltbruch zu beobachten war.

Roques-Carmes et al. [RCAL73] konnten den zeitlichen Ablauf der Al(Ga)-Versprödung in einen Zwei-Stufen-Prozess unterteilen. Die Eindringtiefenmessung des Ga-Isotops ⁷²Ga (Radiotracermethode) zeigte für geringe Ga-Oberflächenkonzentrationen eine hohe Benetzungsgeschwindigkeit der Al-KGn mit Ga, wobei die vielkristalline Al-Probe nicht versprödete. Hieraus schlossen die Autoren auf eine hohe Bindungsenergie zwischen Al- und Ga-Atomen, was auch die hohe Triebkraft der KGn-Diffusion erklärt. Die Spannungs-Dehnungsmessungen an vielkristallinen Al-Proben, die für unterschiedliche Zeiten (1-30min.) und Temperaturen (318-523K) mit Ga benetzt sind, zeigten mit steigender Glühzeit und steigender Temperatur eine Zunahme der Streckgrenze. Nach einer Wärmebehandlung sinkt die Sprödigkeit der Proben, wobei dieses Verhalten mit der Glühzeit und der Glühtemperatur ansteigt. Die Autoren folgerten hieraus, dass durch die Ga-Volumendiffusion aus dem KGn-Bereich in die Körner vereinzelte Al-KGn von Ga entnetzt werden. Aufgrund des geringeren Bruchteils benetzter Al-KGn und aufgrund einer entlang der mit Ga benetzten KGn stattfindenden Rissausbreitung, versagt das Material erst beim Anlegen höherer Spannungen. Die Rissausbreitung soll hierbei an der mit Ga vollständig benetzten Al-KG eventuell in einen flüssigen Ga-KGn-Film erfolgen.

• KGn-Beweglichkeit

Molodov et al. [MCG⁺95] untersuchten die KGn-Beweglichkeit von zwei symmetrischen <111>-Al-Kipp-KGn mit den Kippwinkeln 38,2° und 40,5° im Temperaturbereich von 673K bis 833K bei einer Ga-Volumendotierung von 10at.-ppm. Dieser geringe Ga-Zusatz erhöhte die KGn-Beweglichkeit um einen Faktor von ca. 10² im Vergleich zur undotierten

Al-Kipp-KG, wobei sich die Aktivierungsenthalpie wenig veränderte. Das ist ein Widerspruch zur "impurity-drag"-Theorie [Cah62]. Es sei hier angemerkt, dass diese KGn deshalb gewählt wurden, da sie die höchsten KGn-Beweglichkeiten in Al haben und damit wesentlich das Texturverhalten während des Rekristallisationsprozesses bestimmen.

Straumal et al. [SSR⁺96] beobachteten anomales Kornwachstum in vielkristallinen Al-Proben die mit 10, 50 und 1000wt.-ppm Ga dotiert wurden bei Rekristallisationstemperaturen oberhalb 653K. Vor den Untersuchungen zur Rekristallisation erfolgte die Homogenisierung des Probenmaterials bei 843K über 30h und das Material wurde mit einem Reduktionsgrad von 60% über 20 Walzzyklen kaltgewalzt. Ein Abschrecken der Proben zwischen den Walzzyklen in flüssigem N₂ vermeidet eine vorzeitige Rekristallisation des Materials. Die Autoren fanden mit zunehmender Rekristallisationszeit ein verringertes Kornwachstum. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die KGn-Beweglichkeit bei geringen Ga-Zusätzen sinkt. Die "impurity-drag"-Theorie wäre damit bestätigt. Im Gegensatz zu Molodov et al. [MCG⁺95] wurde die KG-Beweglichkeit einzelner Al-KG aber nicht explizit vermessen.

• Benetzungsverhalten

Hugo und Hoagland [HH98, HH99, HH00] untersuchten an einem Al-Bikristall, der aus einer grobkörnigen polykristallinen Al-Probe geschnitten wurde, *in situ* das Ga-Benetzungsverhalten an der KG mittels konventioneller TEM (CTEM). Nach der Entfernung des natürlichen Oxids des Al erfolgte das Aufbringen eines Tropfen aus Ga auf die Probenoberfläche. Die Charakterisierung der KGn-Geometrie geschah für die untersuchte KG. Die Ga-Eindringgeschwindigkeit an der Al-KG wurde mittels Filmaufnahmen zu $0,01-12,7\mu$ m/s bestimmt. Infolge einer für HRTEM ungeeigneten TEM-Probe wurde aus der Analyse des durch das eindringende Ga sich verändernden Spannungszustands an der KG die Dicke des Ga-Films indirekt zu 0,15-1,5nm bestimmt. Unter der Annahme einer flüssigen bzw. amorphen Ga-Schicht an der KG entspräche dies einer Ga-Flächenbelegung von 0,6-ca.6ML.

38 KAPITEL 3. LITERATURÜBERSICHT ZUR VERSPRÖDUNG VON AL(GA)

Ludwig und Bellet [LB00] untersuchten mit Synchrotronstrahlungstomographie des Benetzungsvehalten einer vielkristallienen Al-Probe mit Ga. Nachdem ein flüssiger Tropfen Ga auf eine zuvor geätzte Al-OF gebracht wurde, erfolgte eine Glühung der Probe bei 323K über 4h und anschliessend bei 573K über 2h. Zwischen den beiden Glühungen und am Ende der Wärmebehandlung erfolgte eine Untersuchung der Probe. Diese beiden Experimente sind vergleichbar mit den TEM-Untersuchungen von Hugo und Hoagland [HH98, HH99, HH00]. Aus den beiden Streuexperimenten schlossen die Autoren auf eine Ga-Schichtdicke von etwa $1-2\mu m$, was einer Schichtdicke entsprach, die um den Faktor 10³ größer im Vergleich zu den von Hugo und Hoagland [HH98, HH99, HH00] beobachteten Ga-Schichtdicken ist. Diese Diskrepanz ist wahrscheinlich durch das Punktauflösungsvermögen der eingesetzten Röntgentechnik von ca. $1,7\mu$ m bedingt, womit die sich zu Beginn der Benetzung an den Al-KGn bildenden dünnen Ga-Schichten nicht mehr aufgelöst werden können. Die gemessenen Ga-Schichtdicken sind wahrscheinlich aus dem Nichtgleichgewichtszustand der Al-Probe infolge äußerer Spannungen (Probenhalter) bedingt. Die Autoren konnten zeigen, dass sich die Körner durch die Ga-Benetzung voneinander entfernen, d.h. das eindiffundierende Ga ersetzt nicht Al-Atome entlang der KGn, sondern zwängt sich in die KGn wie ein Keil ein. Dementsprechend ist der Beitrag der relativen Verschiebung zweier Körner proportional zur Anzahl der KGn, die sich zwischen ihnen befinden.

• HRTEM

Hu et al. [HMS⁺00] verglichen mittels HRTEM die Atomsäulenpositionen einer symmetrischen $\Sigma7$ {213} <111>-Kipp-KG in $[1\bar{1}\bar{1}]$ -Projektion für Al und einen mit 10at.-ppm Ga dotierten Al-Bikristall. Die Autoren beobachteten für die mit 10at.-ppm Ga dotierte KG eine Verschiebung der Atomsäulenpositionen um 0,02-0,04nm in <121>-Richtung für die zur KG-Ebene benachbarten, parallelen {213}-Gitterebenen. Hierzu wurde ein Bildkontrastprofil entlang der { $\bar{2}\bar{2}0$ }-Ebene verwendet, wobei der Netzebenenabstand von 0,14nm nahe am Punktauflösungsvermögen des TEM von 0,12nm liegt. Die von Molodov et al. [MCG⁺95] beobachtete erhöhte KGn-Beweglichkeit würde aus den größeren freien KGn-Plätzen folgen, was zu einen leichteren Austausch der Al-Atome über die KG führt. Die Argumentation ist fraglich, da Thomson et al. [THFM97, THPM00] im Fall der Σ 11 Al-KG eine Kontraktion der Superzelle infolge der Belegung mit Ga mittels *ab initio*-Methoden berechneten (s. Abschn. 3.2). Die berechneten Ergebnisse von Thomson et al. [THFM97, THPM00] wurden zusätzlich in dieser Arbeit experimentell bestätigt.

3.2 Theoretische Arbeiten

Mittels *ab initio*-Methoden berechneten Thomson et al. [THFM97, THPM00] für eine symmetrische $\Sigma 11$ {113}<110> Al-Kipp-KG (mit einem geringen Ga-Zusatz) Gesamtenergien, wobei sie Ga-Atome systematisch an verschiedenen KGn-Plätzen einbauten. Die maximale Belegung entsprach 3ML. Im Falle der energetisch günstigsten Konfiguration ergab sich eine Kontraktion senkrecht zur KG um etwa 0,022nm im Vergleich zum reinen Al. Ga substituiert Al-Atome insbesonders an den "engen" Plätzen (tight sites), wo der interatomare Abstand gering ist. Zur Erklärung der Ergebnisse wurde ein 2-Radien-Modell für Ga vorgeschlagen [HW70]. Dieses basiert darauf, dass der Atomradius von α -Ga (0,32nm) um 23% größer ist als der halbe Abstand (0,26nm) nächster Nachbaratome. Übertragen auf die KG in Al führt diese kurze Bindungslänge dazu, dass durch die Substitution von Al-Atomen, die für Al "zu dicht" ist, ein Energiegewinn durch Einbau von Ga resultiert. ΔG wurde zu 78 meV berechnet. Der kleine Wert zeigt, dass die Segregationsneigung von Ga in Al gering ist, was wiederum einen einfachen Zusammenhang zwischen Versprödung und Segregation als fraglich erscheinen lässt.

Stumpf und Feibelmann [SF96] setzten wie Thomson et al. [THFM97, THPM00] *ab initio*-Methoden zur Berechnung der Adsorptionsenergie verschiedener Ga-Bedeckungen auf Al(100)-, Al(110)- und Al(111)-Oberflächen ein. Auf allen drei Aluminiumoberflächen werden die Ga-Atome adsorbiert. Es ist bemerkenswert, dass Ga nicht bevorzugt an die offenere Al(110)-OF adsorbiert, sondern an die stabilere Al(100)-Oberfläche. Auf allen untersuchten Oberflächen tratt Inselwachstum auf. Die Belegung mit einer weiteren Lage Ga-Atome zeigte, dass die Ga-Atome der zweiten Schicht schwach adsorbiert werden. Für eine zweite Ga-Schicht in 1x1 Rekonstruktion beträgt z.B. die Energie zur Abscherrung zwischen erster und zweiter Ga-Lage nur 10meV/Ga-Atom. Die geringe Adsorption der Ga-Atome zeigt sich auch in einem 13% grösseren Lagenabstand zwischen erster und zweiter Ga-Lage im Vergleich zum Lagenabstand zwischen der Al-OF und erster Ga-Lage. Die geringe Ga-Ga-Bindungsenergie führt weiterhin zu einer quasi-hexagonalen Ga-Schichtfolge mit einer 8x1 Rekonstruktion auf der Aluminiumoberfläche. Weiterhin konnten die Autoren zeigen, dass Al wesentlich kohäsiver als Ga ist. Dieser Sachverhalt resultiert aus dem Elektronenenergieunterschied für den Transfer eines Elektrons aus dem s-Zustand in den p-Zustand von 3,60eV für $3s^23p \rightarrow 3s3p^2$ (Al) und von 4,71eV für $4s^24p \rightarrow 4s4p^2$ (Ga).

3.3 Ziel der Arbeit

Die Literaturübersicht zeigt, dass für das Verständnis der Versprödung von Al(Ga) nur wenige quantitative experimentelle Daten existieren. Das Ziel dieser Arbeit ist die detaillierte Untersuchung des Versprödungseffekts von Al(Ga). Insbesondere soll durch die Messung der Gibbsschen Segregationsenthalpie in Abhängigkeit der Konzentration der Fremdatome und der Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht geklärt werden, ob ein Vorbenetzungsphasenübergang die Versprödung begünstigt (s. Abschn. 2.2), wie es bereits Sigle et al. [SCG02] für das Materialsystem Cu(Bi) beobachteten. Mit analytischer Transmissionselektronenmikroskopie lässt sich hierzu die Ga-Belegung an KGn der vielkristallinen Al(Ga)-Legierungen Al-0,4at.%Ga; Al-2at.%Ga und Al-7,8at.%Ga bestimmen. Mit konventioneller Transmissionselektronenmikroskopie erfolgt die Charakterisierung der untersuchten KGn. Die verwendeten transmissionselektronischen Methoden zur Bestimmung der Ga-Belegung sollen durch ein Strahlaufweitungsmodell für ein in einer leichten Matrix (Al) eingebettetes schweres Element (Ga) ergänzt werden. Hierdurch erhöht sich die Genauigkeit zur Messung der Dicke des Ga-Films an der KG.

Die oftmals widersprüchlichen Aussagen zum Versprödungsmechanismus (s. Abschn. 3.1,3.2), wie z.B. einer von Thomson et al. [THFM97, THPM00] berechneten niedrigen Gibbsschen Segregationsenthalpie und einem beobachteten starken Versprödungseffekt (hohe Ga-Belegung?), sollen am Bsp der symmetrischen $\Sigma 11$ {113}<110> Al-Kipp-KG studiert werden. Die *in-situ* hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie liefert hierfür in Verbindung mit parameterfreien und selbstkonsistenten *ab initio* Rechnungen eine zeitlich aufgelöste Analyse der atomistischen KGn-Struktur. Hierdurch kann z.B. die von Thomson et al. [THFM97, THPM00] berechnete, energetisch bevorzugte Substitution der Al-Atome durch Ga auf den engen KGn-Plätzen überprüft werden. Um eine Versprödung der TEM-Probe zu vermeiden, sollen die Ga-Atome mit der zu entwickelnden Technik der Ionenimplantation lokal an der Plätzen der KG angereichert werden.

Kapitel 4

Eingesetzte Untersuchungsmethoden

Die KGn-Struktur und Zusammensetzung wurde in dieser Arbeit mit verschiedenen Methoden der TEM untersucht (CTEM, HRTEM). Die Berechnung der Gibbsschen Segregationsenthalpie erfolgt aus Messungen der Ga-Flächenbelegung (EELS, XEDS) an willkürlich gewählten Al-KGn verschiedener Vielkristalle (s. Abschn. 4.4.4). Hierzu wurde die Dicke des Ga-Films an der KG mit bester Genauigkeit unter Berücksichtigung der Strahlaufweitung ermittelt (s. Abschn. 4.4.5). Abschn. 4.2 fast zum Einsatz kommende TEM-Methoden zusammen.

4.1 Abbildende TEM

Die abbildende TEM liefert geometrische und strukturelle Informationen über die Probe. Hierfür wird die elastische Streuung der Elektronen an den Atomkernen des untersuchten Festkörpers genutzt. Das Unterscheidungsmerkmal der drei Kontrastmechanismen in der abbildenden TEM ist die Anzahl der zur Abbildung beitragenden gebeugten Elektronenstrahlen. Der Beugungkontrast entsteht durch die Auswahl gestreuter Elektronen eines Beugungsreflexes mit Hilfe der Objektivblende (Abschn. 4.1.1). Der Phasenkontrast



Bild 4.1: Die Hellfeldabbildung (a) erfolgt mit Hilfe ungebeugter Elektronen, die Dunkelfeldabbildung (b) mit gebeugten Elektronen [WC96].

beruht auf der Vielstrahlinterferenz der durch die Probe hindurchgehenden und darin abgebeugten Strahlen (Abschn. 4.1.2). Der Massenkontrast, ein Abbildungskontrast hervorgerufen durch inkohärente Rutherfordstreuung, ist im Abschn. 4.1.3 erklärt. Eine ausführliche Gesamteinführung und Darstellung der TEM-Methoden kann den Textbüchern entnommen werden [Rei89, WC96, Ale97].

4.1.1 Beugungskontrast

Eine ebene Elektronenwelle wird beim Durchdringen einer kristallinen Probe an deren Netzebenen gebeugt, wobei die Raumrichtungen konstruktiver Interferenz durch die Braggsche Reflexionsbedingung [Kit99] festgelegt sind. Durch gezielte Kippung der TEM-Probe und Positionierung der in der Brennebene der Objektivlinse angeordneten Objektivblende werden in der konventionellen TEM (CTEM) Beugungreflexe zur Abbildung ausgewählt. Für die Abbildung verwendet man in der Hellfeldabbildung die ungebeugten Elektronen, wogegen in der Dunkelfeldabbildung die an einer ausgewählten Netzebenenschar gebeugten Elektronen benutzt werden (s. Bild 4.1). Ein Beugungskontrast kann durch verzerrte

4.1. ABBILDENDE TEM



Bild 4.2: Das Beugungsbild bzw. das Abbild (Bildmodus) wird durch unterschiedliche Brennweiten der Zwischenlinsen auf den Leuchtschirm projiziert. Es können durch die SAD-Blende Bereiche im Realraum und durch die Objektivblende Bereiche im reziproken Raum ausgewählt werden.

Netzebenen, z.B. durch Versetzungen oder Ausscheidungen, entstehen. An den gekrümmten Netzebenen einer verbogenen kristallinen Probe gebeugte Elektronen führen z.B. zu einem dunklen Kontrast im Hellfeldbild, was als Biegekonturen bezeichnet wird. Aber auch planare Defekte, wie Stapelfehler, führen wegen der gestörten Translationssymmetrie zu Kontrastvariationen. Weiterhin entstehen Abbildungskontraste durch Vielfachstreuung (dynamische Beugung). Dies zeigt sich beispielsweise bei Dickenkonturen.

Am TEM werden das Beugungsbild bzw. das Bild durch verschiedene Brennweiten der Zwischenlinsen auf dem Leuchtschirm dargestellt (s. Bild 4.2). Die Feinbereichsbeugungs (SAD=*selected area diffraction*)-Blende wählt im Ortsraum den Probenbereich aus und die Objektivblende wählt im reziproken Raum den Beugungsreflex aus.

4.1.2 Phasenkontrast

Beim Durchgang einer ebenen Elektronenwelle durch den Kristall verändert sich für geringe Foliendicken und leichte Atome vorrangig die Phase der Elektronenwelle durch das ortsabhängige Potential V(x, y, z) der Atomkerne [Rei89]. Die Dickenabhängigkeit von V(x, y, z) wird durch ein über die Probendicke t projiziertes Kristallpotential

$$V_z(x,y) = \int_0^t V(x,y,z) \, dz,$$
(4.1)

ersetzt, wobei V_Z zur Berechnung der Phasenänderung für die aus der Folie austretende Elektronenwelle dient. Die Interferenz der ungebeugten mit den gebeugten Elektronenwellen lässt in der Bildebene eine zweidimensionale Projektion des Kristallgitters entstehen. Dieses Abbild wird durch elektronenoptische Linsenfehler insbesondere der sphärischen Aberration beeinflusst.

Die Phasenkontrasttransferfunktion sin $\chi(\mathbf{u})$, mit

$$\chi(u) = \pi \Delta \ \lambda u^2 + 1/2\pi C_S \lambda^3 u^4, \tag{4.2}$$

beschreibt die Ubertragung der Raumfrequenzen u. λ ist die Elektronenwellenlänge, Δ der Defokus der Objektivlinse und C_S die Konstante der sphärischen Aberration. Der Kontrast der Abbildung verändert sich damit in Abhängigkeit der Probendicke, dem Defokus, der geräteabhängigen sphärischen Aberration und der geräteabhängigen Elektronenwellenlänge (s. Gl. 4.1,4.2). Eine Zuordnung der Atomsäulenpositionen zu den Maxima bzw. Minima der Elektronenintensität erfordert deshalb häufig einen Vergleich mit Bildsimulationen. Das Punktauflösungsvermögen eines TEMs ist durch den ersten Nulldurchgang von $\sin\chi(u)$ beim Scherzerdefokus Δ =-54nm definiert.

4.1.3 Massenkontrast

Im Streuwinkelbereich des am STEM verwendeten Großwinkeldetektors (*high angle annular dark field*-HAADF-Detektor) liegt vorrangig inkohärente, thermisch diffuse Streuung und Rutherfordstreuung vor [PJ90, LSX92, HRD96]. Ist der Primärelektronenstrahl kleiner als der projizierte Atomsäulenabstand in einer Zonenachse, so wird im STEM-Bild das zweidimensional projizierte Kristallgitter aufgezeichnet. Unter Vernachlässigung von mechanischen und elektrischen Instabilitäten des STEMs ist das HAADF-Bild eine Faltung des Kristallpotentials mit dem Intensitätsprofil des rasternden Primärelektronenstrahls. Die Auflösung wird im Gegensatz zu dem beim Phasenkontrast anzuwendenden Abbekriterium [Nie93] durch das Rayleighkriterium bestimmt. In diesem Massenkontrastbild (Z-Kontrastbild) ist unabhängig von den Mikroskopeinstellungen der Bereich hoher Elektronenintensität die Atomsäulenposition. Im Gegensatz zum Phasenkontrastbild kann die Atomsäulenposition damit direkt aus dem STEM-Bild vermessen werden.

Die vom HAADF-Detektor gemessene Elektronenintensität ist proportional zu Z^r [Ege96], wobei r in Abhängigkeit vom Akzeptanzwinkel des HAADF-Detektors zwischen 1,6-1,9 variiert. Z ist die Ordnungszahl des streuenden Elements, womit Atomsäulen schwerer Atome heller als diejenigen leichter sind. Durch Führung der Elektronenwelle am Potential der Atomsäulen wird der Bildkontrast verstärkt ("channeling"-Effekt).

4.2 TEM-Geräte

Die CTEM-Untersuchungen wurden am JEOL JEM2000FX (200kV Beschleunigungsspanung; Punktauflösung 0,28nm; Informationslimit ~0,14nm) und ZEISS EM912 OMEGA (120kV Beschleunigungsspannung; Punktauflösung 0,37nm; Informationslimit ~0,2nm) durchgeführt. Für die HRTEM-Untersuchungen wurde das JEOL ARM1250 (s. Abschn. 4.2.2) und für die analytischen Untersuchungen das VG HB501UX STEM (s. Abschn. 4.2.3) verwendet.

4.2.1 Konventionelles TEM

Die Untersuchung der TEM-Proben erfolgte mit Methoden der CTEM, wobei die oftmals durchgeführte Bestimmung der Misorientierung einer KG mittels konvergenter Elektronenstrahlbeugung ausführlicher beschrieben wird. Das hier zum Einsatz kommende ZEISS EM912 OMEGA hat zur Bildaufnahme eine peltiergekühlte CCD-Kamera (MegaviewII, 1280Pixel x 1024Pixel, 12bit Bandbreite), gesteuert durch ein "analysis"-Bildanalysesystem (Mega Visio Pro 3.1; SIS). Eine logarithmischen Abbildungsfunktion für die Grauwertverteilung erhöht den Kontrast im Beugungsbild.

Zur Beschreibung der KGn-Geometrie benötigt man zwingend fünf Freiheitsgrade in der Basis des Kristallkoordinatensystems eines Al-Korns: zwei Eulerwinkel zur Festlegung des Einheitsvektors der Rotationsachse und dem Drehwinkel zwischen beiden Körnern, sowie zwei Eulerwinkeln zur Festlegung des Normalenvektors der KGn-Ebene. Die vier mikroskopischen Parameter zur Beschreibung der atomaren Relaxation zwischen beiden Körnern sind hierbei nicht berücksichtigt.

Die Lage des Kristallkoordinatensystems in der festen Basis des TEMs wird durch die Orientierung der Kikuchilinien zum Nullstrahl aus den Beugungsbildern rechts und links der KG mit einer Genauigkeit von einigen Zehntel Grad bestimmt [BD75]. Der Drehwinkel folgt aus der Spur und die Drehachse durch den Eigenvektor der mit orthogonaler Koordinatentransformation bestimmten Drehmatrix. Die Software TOCA [Zä00] wurde zur Auswertung der Beugungsbilder und der Berechnung der Drehmatrix verwendet.

Durch eine Minimierung des im Hellfeldbild an der KG sichtbaren streifenförmigen Hell/Dunkelkontrasts wurde die KGn-Ebene parallel zum Elektronenstrahl gekippt. Der Normalenvektor der KGn-Ebene ist zum im Hellfeldbild zu sehenden Streifen der senkrechte reziproke Gittervektor, wobei die magnetische Rotation des TEM's zwischen Abbildungs-

4.2. TEM-GERÄTE



Bild 4.3: Querschnitt des JEM-ARM1250 (Aus dem Benutzerhandbuch des TEM's) und Beugungsmodus zu beachten ist.

4.2.2 Hochauflösende TEM

Die HRTEM-Untersuchungen erfolgt in dieser Arbeit am Hochspannungsmikroskop JEOL ARM1250 [PHO⁺94] durchgeführt (s. Bild 4.3). Das Gerät arbeitet bei einer Beschleunigungsspannung von 1250keV, was einer deBroglie-Wellenlänge von 0,736pm entspricht. Die Elektronenquelle ist ein bei einer Arbeitstemperatur von 1800K geheizter LaB₆-Einkristall. Die LaB₆-Kathode ist für HRTEM durch ihre hohe Helligkeit (ca. 5*10⁶ A/(cm² sr) und die hohe Emissionsstromdichte (ca. 1*10⁶ A/cm²) besonders geeignet. Die HRTEM-Untersuchungen in dieser Arbeit wurden mit der *side entry*-Objektivlinse durchgeführt. Das C_S der Objektivlinse beträgt 2,8mm, was in einen Punktauflösungsvermögen von 0,12nm resultiert.

Zur Bildaufnahme am TEM wird ergänzend zum photographischen Film eine CCD-Kamera (TV-kompatible) mit einem Bildverstärker (Gatan 676) und Bildprozessor (Gatan 663, 8bit Amplitudenauflösung) verwendet. Mit der "analysis"-Bildanalysesoftware (Version DocuFFT 3.00, SIS) kann eine schnelle Fouriertransformation des von der CCD-Kamera aufgenommenen HRTEM-Bilds zur Elektronenstrahljustierung (z.B. Astigmatismus) durchgeführt werden. Für EELS-Untersuchungen und energiefilternde Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM) hat das TEM einen Elektronenenergiefilter (GATAN) mit einer Energieauflösung von ca. 1eV. Die Aufnahme der energiedispersiven Bildebene erfolgt für EELS- und EFTEM-Untersuchungen mit einer peltiergekühlten multi scan-Kamera (1024x1024 Pixel, GATAN).

4.2.3 Raster-TEM

Die ATEM-Untersuchungen wurden mit hoher Ortsauflösung am dezidierten Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM=scanning transmission electron microscope) VG HB501UX der Firma Vacuum Generators durchgeführt (s. Bild 4.4). Der durch eine kalte Feldemissionsquelle (Ultrahochvakuum) erzeugte Elektronenstrahl (Energieauflösung $\approx 0,3eV$) wird nach der Beschleunigung auf 100keV durch zwei Kondensorlinsen (C1 und C2) und die Objektivlinse auf die Probenoberfläche fokussiert. Im Gegensatz zu einem konventionellen TEM ist die Objektivlinse damit vor der TEM-Probe angeordnet. Dabei nimmt bei einer Verkleinerung des Primärelektronenstrahlsdurchmessers der Strahlstrom infolge der Konstanz des Richtstrahlwerts (Strahlstrom/(Fläche·Raumwinkel)) der Elektronenquelle ab. In dieser Arbeit betrug für alle Untersuchungen der Primärelektronenstrahldurchmesser 1nm und der Strahlstrom 1,45nA [Tho03].



Bild 4.4: Schematische Darstellung des für ATEM verwendeten dezidierten STEMs VG HB501UX

Die Bildaufnahme geschieht durch zeilenweises führen des Primärelektronenstrahls über die Probenoberfläche mittels Rasterspulen und die gleichzeitige Detektion der Elektronenintensität verschiedener Streuwinkelbereiche. Das Gerät hat einen Hellfelddetektor für den Streuwinkelbereich 0-19mrad und zwei Dunkelfeldringdetektoren (*annular dark field* (ADF)-Detektoren) mit den Streuwinkelbereichen 12-38mrad und 19-38mrad. Zum Einstellen verschiedener Intensitäten, Orts- und Energieauflösungen am PEELS werden die beiden ADF-Detektoren als Eingangsblende von 2mm bzw. 4mm verwendet. Das Gerät hat zusätzlich einen Dunkelfeldringdetektor (*high angle annular dark field*(HAADF)-Detektor) für einen hohen Streuwinkelbereich von 53-173mrad. Für die vom HAADF-Detektor detektierten Elektronen können kohärente Streueffekte vernachlässigt werden, so dass die hier vorrangig vorliegende Rutherfordstreuung der Elektronen an den Atomkernen ein Massenkontrastbild verursacht (s. Abschn. 4.1.3).

Das verwendete STEM hat für energiedispersive Röntgenspektroskopie (XEDS-*x-ray* energy dispersive spectroscopy)-Untersuchungen einen Si(Li)-Detektor (Noran) mit einem ultradünnen Polymerfolienfenster. Der Abschn. 4.4 beschreibt detailliert die XEDS. Die auf dem Halbleiterdetektor auftreffenden Röntgenquanten erzeugen Elektron-Loch-Paare, deren Anzahl zur Röntgenenergie proportional ist. Die Elektron-Loch-Paare werden in einen Strompuls umgewandelt und die Röntgenquantenanzahl energiedispersiv durch wiederholtes Auslesen des Strompulses bestimmt. Der XEDS-Detektor hat einen Aufnahmewinkel von 16°. Die Energieauflösung des XEDS-Detektors beträgt für die Cu-K α -Linie (8,03keV) 158eV. Für leichte Elemente steigt die Absorption der charakteristischen Röntgenstrahlung im ultradünnen Polymerfolienfenster des XEDS-Detektors drastisch an, so dass Elemente mit einer Ordnungszahl kleiner sechs (C) vom XEDS-Detektor nicht mehr nachgewiesen werden.

Für Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS-*electron energy loss spectroscopy*) -Untersuchungen (s. Abschn. 4.3) befindet sich ein paralleles Elektronenenergieverlustspektrometer (PEELS) Gatan DigiPEELS766 am oberen Ende der Mikroskopsäule (s. Bild 4.4). Das PEELS besteht aus einem magnetischen Prisma und vier Quadropollinsen. Die durch das Probenvolumen transmittierten Elektronen werden energiedispersiv in der Bildebene des magnetischen Prismas durch die elektronenenergieabhängig wirkende Radialkraft und dem sich damit verändernden Flugbahnradius dargestellt. Die energiedispersive Bildebene wird durch das Quadrupollinsensystem vergrößert auf einem YAG-Szintillatorkristall abgebildet und mittels einer Glasfaseroptik auf einer CCD-Kamera dargestellt (100x1370 Pixel; Gatan UHV Enfina system). In den EEL-Spektren wurde das Signal-Rausch-Verhältnis durch kanalweises Aufsummieren (100 Pixel) der energiedispersiven Achse (1370 Pixel) erhöht. Die Dispersion des PEELS kann durch verschiedene Vergrößerungen des Quadrupollinsensystems von 0,001-4eV/Kanal variiert werden. Die Konversionsrate des PEELS von 4Zählereignissen/(einfallenden Elektron) ist infolge der verwendeten CCD-Kamera hoch, womit auch höherenergetische Absorptionskanten (Ga- $L_{2,3}$) eine zur Quantifizierung ausreichende Intensität aufweisen. Die aus der Energie-auflösung des EEL-Spektrometers, Hochspannungsinstabilitäten und der Energiebreite der kalten Feldemissionsquelle bestimmten Energieauflösung des STEMs folgt aus der Halbwertsbreite des zero-loss-Peaks zu 0,8eV (Dispersion 0,2eV/Kanal).

4.3 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Aus dem Energieverlust ΔE der an kernnahen Elektronen und Valenzelektronen inelastisch gestreuten Primärelektronen wird in der Elektronenergieverlustspektroskopie (EELSelectron energy loss spectroscopy) die chemische Zusammensetzung der Probe untersucht. Die EELS ist besonders für den Nachweis leichter Elemente (Ordnungszahl < 30) geeignet [Ege96]. Durch die Anregung der Festkörperelektronen in Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus und der im EELS erreichten hohen Energieauflösung kann die elektronische Struktur des Festkörpers untersucht werden. Die Feinstruktur der Absorptionskanten gibt Auskunft über die lokale Koordination und den Bindungszustand. In einem EEL-Spektrum werden drei Energieverlustbereiche unterschieden [Ege96] (s. Bild 4.5):

 im zero loss-Peak (ΔE=0) werden ungestreute Elektronen und im Raumwinkel der Eingangsblende des PEELS elastisch gestreute Elektronen detektiert. In dünnen TEM-Proben hat der zero loss-Peak die weitaus höchste Intensität. Weiterhin fallen durch die begrenzte Energieauflösung des PEELS Elektronen mit einem Energieverlust kleiner als 0,5eV in diesen Bereich (Intrabandübergänge und Phononenanregung).



Bild 4.5: EEL-Spektrum einer Al-2at.%Ga-Legierung mit zero loss-Peak (ungestreute Elektronen), valence loss-Bereich (Plasmonen, Valenzanregung) und core loss-Bereich (elementspezifische Absorptionskanten)

- Der valence loss-Bereich ($\Delta E < 50 eV$) wird durch die Anregung von Plasmonen (kollektive Elektronenschwingungen) und Valenzelektronen verursacht.
- Die elementspezifischen Absorptionskanten werden durch den core loss-Bereich (Δ E>50eV) gekennzeichnet. Hierbei streuen die Primärelektronen kernnahe Festkörperelektronen inelastisch in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus. Die Notation der Absorptionskanten folgt aus der Hauptquantenzahl des Anfangszustands zu einer K-,L-,M-, ...Absorptionskante. Der Index bezeichnet die Drehimpulsquantenzahl des elektrischen Anfangszustands [WC96].



Bild 4.6: Ein einfallendes Elektron ionisiert ein Elektron der K-Schale (a). Aus einer energetisch höher liegenden Schale relaxiert ein Elektron in den freien Platz. Die Energiedifferenz wird als Röntgenquant (b) emittiert oder ionisiert eine äußere Schale (Augerelektron (c)).

Mit zunehmender Probendicke t erhöht sich die Anzahl der inelastischen Streuprozesse in der TEM-Probe, womit die Intensität des zero loss-Peaks I_0

$$I_0 = I_t exp[-t/\lambda] \tag{4.3}$$

zur Gesamtintensität des EEL-Spektrums I_t abnimmt. λ ist die mittlere freie Weglänge zwischen zwei inelastischen Streuereignissen und für Al bei einer Beschleunigungsspannung von 100keV 110nm [MCE88](EELS-Spektrometerapertur 19mrad).

4.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

4.4.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Die Röntgenstrahlung kann als Bremsstrahlung durch die Abbremsung bzw. Ablenkung der Primärelektronen im Feld der Atomkerne entstehen oder als charakteristische Röntgenstrahlung emittiert werden. Die Röntgenquanten der charakteristischen Strahlung entstehen durch die Ionisation eines Atoms durch das Primärelektron, wodurch ein Elektron aus



Bild 4.7: Emissionswahrscheinlichkeit ω eines Röntgenquants aus der K-(a_K); L-(a_L) und der M-Schale (a_M) über der Ordnungszahl [FJMS66a]. Die Emissionswahrscheinlichkeit eines Augerelektrons ist 1- ω .

einer energetisch höherliegenden Schale auf diesen freien Platz relaxieren kann (s. Bild 4.6). Die Energiedifferenz kann als Röntgenquant abgestrahlt werden oder zur Emission eines Elektrons der äußeren Schale führen (Augerelektron). Beide Prozesse sind konkurrierend, d.h. wenn die Wahrscheinlichkeit zur Erzeugung eines Röntgenquants ω ist, folgt die Wahrscheinlichkeit zur Erzeugung eines Augerelektrons zu 1- ω . Aufgrund der geringeren Ionisierungsarbeit für K-Elektronenschalen werden Augerelektronen bevorzugt von leichten Elementen (Ordnungszahl kleiner als acht) emittiert(s. Bild 4.7)[FJMS66b]. Die ATEM wurde aufgrund der hohen Ordnungszahl von Ga(31) fast ausschließlich mit XEDS durchgeführt.

4.4.2 Qualitative/Quantitative XEDS-Analyse

Die Lage der charakteristischen Röntgenlinien im XEDS-Spektrum weist durch den Vergleich mit Referenzenergien die Atome des durchstrahlten Probenvolumens nach. Der Si(Li)-Halbleiterdetektor kann zusätzliche Röntgenlinien im XEDS-Spektrum vortäuschen, wobei nach Newbury et al. [New95] mögliche Artefakte sind:

- Durch ein einfallendes hochenergetisches Röntgenquant wird ein Atom des Si(Li)-XEDS-Detektors ionisiert. Dadurch verliert das Röntgenquant den Betrag des Si-Atoms (z.B. Si-K_α 1,7keV). Es entsteht eine weitere, zu niedrigeren Energien verschobene Röntgenlinie (*escape*-Peak), nachdem das erzeugte Si-Röntgenquant vom XEDS-Detektor emittiert wurde. Das tritt vorrangig bei Röntgenlinien mit hoher Intensität auf.
- Nach der Ionisierung eines Atoms des Si(Li)-XEDS-Detektors (*escape*-Peak) relaxiert es wieder, womit eine charakteristische Röntgenlinien des Detektormaterials im XEDS-Spektrum zu beobachten ist (innere Floureszenz).
- Aufgrund einer auf den XEDS-Detektor auftreffenden, zu hohen Röntgenquantenanzahl (hohe Totzeit) kann die Messelektronik zwei aufeinander folgende Röntgenquanten zeitlich nicht mehr auflösen. Es ist eine weitere Röntgenlinie bei der Summenenergie beider Röntgenquanten zu beobachten (*Summen*-Peak).
- Es wird zusätzlich an Teilen des Mikroskops (Polschuh,..) angeregte Röntgenstrahlung detektiert (Mo, Fe, Ni, Ti, Sn, Cu). Die Streustrahlung kann durch einen Kollimator minimiert werden [KTMR96].

Zur quantitativen Röntgenanalyse wird die Intensität der Röntgenlinie aus der Anpassung des Röntgenpeaks mit Referenzspektren bestimmt. Zuvor wird der durch die Kramers-Beziehung berechnete Bremsstrahlungsuntergrund subtrahiert (s. Bild 4.8).

Unter der Annahme vernachlässigbarer Röntgenfloureszenz, Röntgenabsorption und einer Nichtabhängigkeit des Wechselwirkungsquerschnitts σ von der Probendicke t (gilt für dünne TEM-Proben) folgt für die Intensität eines charakteristischen Röntgenpeaks



Bild 4.8: XEDS-Spektrum einer willkürlich gewählten KG (Al-2at.%Ga-Legierung). Zur Elementquantifizierung muss der Bremsstrahlungsuntergrund der Röntgenpeaks subtrahiert werden.

[Rei89]:

$$I = K \sigma \omega p_{\alpha,\beta} C \frac{N_0}{A} \rho t.$$
(4.4)

Das Verhältnis der Röntgenintensität zweier Elemente A und B ist somit proportional zum Konzentrationsverhältnis C_A, C_B [CL75]:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{s_A^{eff} \sigma_A \omega_A p_A N_0 / A_A \rho t}{s_B^{eff} \sigma_B \omega_B p_B N_0 / A_B \rho t} \frac{I_A}{I_B} = k_{A,B} \frac{I_A}{I_B}$$
(4.5)

Die Elementkonzentration $(C_A, C_B, ...)$ wird mit der Bedingung, dass die Gesamtsumme 100at.% ergeben muss, bestimmt. $k_{A,B}$ ist der Cliff-Lorimer-Faktor in der Cliff-LorimerGleichung (Gl. 4.5). In $k_{A,B}$ sind folgende innerhalb des Röntgenemissionsvolumens konstanten Parameter enthalten:

- der Wechselwirkungsquerschnitt σ zur Anregung der Elektronen mittels der Primärelektronen,
- die Emissionswahrscheinlichkeit eines Röntgenquants ω ,
- die (röntgenenergieabhängige) Sensitivität des XEDS-Detektors K,
- die Anregungswahrscheinlichkeit $p_{\alpha,\beta}$ für α oder β -Röntgenstrahlung,
- sowie die Avogadrokonstante N_0 , das Atomgewicht A und die Dichte ρ .

Die während der Propagation durch die TEM-Probe auftretende elementspezifische Röntgenabsorption und -floureszenz wird durch den dickenabhängigen Faktor CF in

$$k_{A,B} = k_{A,B}^0 * CF (4.6)$$

berücksichtigt. Im Al(Ga)-System kann der Einfluss der Röntgenfloureszenz wegen der großen Energiedifferenz zwischen Al-K_{α} und Ga-K_{α,β}-Röntgenlinie vernachlässigt werden [ABC95]. *CF* ist damit durch die Röntgenabsorption, d.h. der Probendicke und dem Weg der Röntgenquanten durch die TEM-Probe bestimmt. *CF* ist durch eine Exponentialfunktion beschrieben.

4.4.3 Bestimmung des Cliff-Lorimer-Faktors

Die Berechnung des Cliff-Lorimer-Faktors $k_{A,B}$ ist oft durch die Unkenntnis der XEDS-Detektorkenngrößen schwierig. Eine experimentelle Bestimmung des Faktors ist stets vorzuziehen und erfolgte in dieser Arbeit. Dazu verwendet man ein Referenzmaterial mit definierter Stöchiometrie der Elemente Al und Ga, welches außerdem zur TEM-Probenpräpa-



Bild 4.9: Der röntgenabsorptionsunabhängige Cliff-Lorimer-Faktor $k_{Al,Ga}^0 = k_{Al,Sb}^0 / k_{Ga,Sb}^0$ ist durch eine linearer Regression aus der logarithmischen Auftragung des Cliff-Lorimer-Faktors $k_{A,B}$ über der Probendicke bestimmt [HSN86, HSN87, WMN92].

ration geeignet ist. In dieser Arbeit kommen die Legierungen Al-Sb und Ga-Sb zum Einsatz. Für beide Legierungen entsteht im Gleichgewichtszustand eine Phase mit der definierten Stöchiometrie 50at.%Sb / 50 at.%(Al,Ga), die mittels einer Anlassbehandlung der Al-Sb-Legierung bei T=903K und der Ga-Sb-Legierung bei T=853K hergestellt wurde.

Die Bestimmung des Cliff-Lorimer-Faktors $k_{Al,Ga}$ geschieht in dieser Arbeit nach dem von Horita et al. [HSN86, HSN87] und Westwood et al. [WMN92] vorgeschlagenen Extrapolationsverfahren durch die logarithmische Auftragung von $k_{Al,Ga}$ (s. Gl. 4.5) für verschiedene Probendicken. Die Ermittlung der Probendicken im STEM erfolgte mit lowloss-EELS-Spektren. Der (dickenunabhängige) Term $k_{Al,Ga}^0 = k_{Al,Sb}^0/k_{Ga,Sb}^0$ bestimmt sich aus der in Bild 4.9 gezeigten linearen Extrapolation auf die Probendicke Onm zu (0,67±0,11). Der relative Fehler von $k_{Al,Ga}^0$ ist damit 16% (Standardabweichung lineare Regression). Die Röntgenabsorption der Al-Sb- und Ga-Sb-Legierung ist vollständig verschieden zu mit Ga angereicherten Al-KGn, womit das dickenabhängige CF (s. Gl. 4.6) nicht aus den Kurven von Bild 4.9 bestimmt werden kann. CF wurde aus den von Heinrich et al. [Hei66] bestimmten Röntgenmassenabsorptionskoeffizienten für die Al(Ga)-Legierungen berechnet.

Das nach der Methode von Goldstein et al. (Kap. V, Seite 155 ff. in [JRG86]) berechnete $k_{Al,Ga}^0$ von 0,59 ist in den Fehlergrenzen des experimentell bestimmten Werts von (0,67±0,11). Es wurde ausschließlich das experimentell bestimmte $k_{Al,Ga}^0$ verwendet.

4.4.4 Ga-Flächenbelegung

• Messung

Die Messung der Ga-Flächenbelegung geschieht am STEM nachdem die KGn-Ebene parallel zum Primärelektronenstrahl gekippt ist. Die KGn-Breite ist hierfür minimal im Massenkontrastbild. Der Elektronenstrahl wird anschliessend zeilenweise in einem $(1x10)nm^2$, $(2x20)nm^2$ oder $(3x4)nm^2$ großen Bereich über die TEM-Probenoberfläche gerastert (Rasterzyklus) und währenddessen das Röntgenspektrum aufgezeichnet. Das zu wählende Rasterfenster soll zur Erfassung des größtmöglichen KGn-spezifischen Röntgensignals mit der senkrecht zur KG liegenden Rasterfensterbreite w die KGn-Breite t_{Ga} im Massenkontrastbild gerade vollständig erfassen. Zur Vermeidung von Strahlenschädigung der TEM-Probe sollte gleichzeitig die zur KG parallel liegende Rasterfensterlänge l groß sein (s. Bild 4.10). Die (Volumen)-Messung wird 30-40nm von der KGn-Ebene entfernt wiederholt. Die Bestimmung der Probendicke t erfolgte durch ein *low-loss* EEL-Spektrum.

In vielkristallinen Materialien ist das Messen der FA-Flächenbelegung schwierig, da für die notwendige hohe Ortsauflösung die KGn-Ebene parallel zum Elektronenstrahl gekippt sein muss. Die im STEM maximal mögliche Probenkippung von $\pm 10^{\circ}$ begrenzt die Anzahl der untersuchbaren KGn.



Bild 4.10: Die Ga-Flächenbelegung Γ_{Ga} wird durch Rastern des Elektronenstrahls und gleichzeitiges Aufnehmen eines Röntgenspektrums bestimmt. Die Strahlaufweitung wird durch eine effektive Rasterfensterbreite w_{nom} berücksichtigt [AMR97].

• Berechnung

Die Ga-Flächenbelegung berechnet sich aus den Intensitäten der Al- K_{α} - und der Ga- K_{α} -Röntgenlinie $I_{Al,Ga}^{KG,Volumen}$ für den Austausch von Ga-Atomen an den Al-KGn-Plätze zu (s. Anhang A):

$$\Gamma_{\rm Ga} = \kappa_{\rm Ga}^{\rm KG} \cdot t_{\rm Ga} = w n_{\rm Al} k_{\rm Al, Ga} \frac{I_{\rm Ga}^{\rm KG} - I_{\rm Ga}^{\rm Volumen}}{I_{\rm Al}^{\rm Volumen}} + t_{\rm Ga} n_{\rm Al} k_{\rm Al, Ga} \frac{I_{\rm Ga}^{\rm Volumen}}{I_{\rm Al}^{\rm Volumen}},$$
(4.7)

mit der Al-Atomdichte $n_{\rm Al}$. Die Grösse $\Gamma_{\rm Ga}$ setzt sich additiv aus den zur KG segregierten Fremdatomen (1. Summand der Gl. 4.7) und den infolge der Volumenkonzentration immer an der KG vorhandenen Fremdatomen zusammen (2.Summand der Gl. 4.7).

Für eine geringe FA-Volumenkonzentration $(I_{Ga}^{Volumen} \approx 0)$ und eine hohe Segregationsneigung $(I_{Ga}^{KG} - I_{Ga}^{Volumen} \approx I_{Ga}^{KG})$, wie es am Materialsystem Cu(Bi) von Alber et al. [Alb98] beobachtet wurde, vereinfacht sich Γ_{Ga} zu (s. Gl. 4.7):

$$\Gamma_{\rm Ga} = w n_{\rm Al} k_{\rm Al, Ga} \frac{I_{\rm Ga}^{\rm KG}}{I_{\rm Al}^{\rm Volumen}}.$$
(4.8)

Beide Bedingungen treffen nicht auf die untersuchten Al(Ga)-Legierungen zu, so dass Gl. 4.8 nicht zur Auswertung verwendet wurde. Für den Fall, dass wenige FA zur KG segregieren ($t_{Ga} \approx 0$) ist

$$\Gamma_{Ga} = w n_{\rm Al} k_{\rm Al,Ga} \frac{I_{\rm Ga}^{\rm KG} - I_{\rm Ga}^{\rm Volumen}}{I_{\rm Al}^{\rm Volumen}}.$$
(4.9)

• Strahlaufweitung

Die bei Probendicken von 100-200nm nicht zu vernachlässigende Strahlaufweitung wird nach Alber et al. [AMR97] durch eine effektive Rasterfensterbreite w_{nom} berücksichtigt. Für das einmalige Führen des Primärelektronenstrahls im Rasterfenster des STEMs ist die Elektronendosis I(x, z) in Abhängigkeit der lateralen Koordinate x und der Probentiefe z

$$I(x,z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-w/2}^{w/2} d^{\text{Elektron}}(x-x_i,z) \, dx_i.$$
(4.10)

Die eingesetzte Intensitätsverteilung $d^{\text{Elektron}}(x, y, z)$ entspricht der von Doig et al. [DLF80, DF82] für im Material einfach elastisch gestreute Elektronen angegebenen (s. Abschn. 4.4.5). Die Intensitätsverteilung der Röntgenquanten ist das Produkt der FA-Konzentration $C_{\text{Ga}}(x, z)$ mit I(x, z). Hiermit ist die Röntgenintensität für eine konstante Ga-Konzentration proportional zur Elektronendosis. Die Röntgenabsorption wird durch die Exponentialfunktion

$$K_{abs}(z,\alpha) = exp\{-(\mu/\rho)\rho \ z \ csc(\alpha)\}$$

$$(4.11)$$

berücksichtigt. α ist der Winkel zwischen Probennormale und dem XEDS-Detektor (90°-Aufnahmewinkel=74°), ρ die Dichte des Röntgenemissionsvolumens und μ/ρ die bei Heinrich [Hei66] entnommenen (Röntgen)-Massenabsorptionskoeffizienten.

Die effektive Rasterfensterbreite



Bild 4.11: Für am STEM übliche Rasterfensterbreiten von 1, 2 und 3nm berechnete effektive Rasterfensterbreiten w_{nom} über der Probendicke [AMR97].

$$w_{nom} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} I^{\text{Röntgen}}(x) \, dx}{I^{\text{Röntgen}}(x=0)} \tag{4.12}$$

berechnet sich als mittlere Ausdehnung des Röntgenemissionsvolumens. $I^{Röntgen}$ ist die bis zur Probendicke t integrierte Röntgenintensität (s. Gl. 4.10).

In Bild 4.11 ist die Abhängigkeit der Grösse w_{nom} von t für die verwendete Rasterfensterbreiten 1, 2 und 3nm dargestellt. Für eine übliche Probendicke von 150nm und einer Rasterfensterbreite von 1nm variieren w und w_{nom} um den Faktor 3,1, womit Γ_{Ga} nahezu denselben relativen Fehler hat. Zur Berechnung von Γ_{Ga} wurde w_{nom} verwendet.

4.4.5 Ga-Filmdicke

Für die Berechnung der Ga-Flächenbelegung und für die Überprüfung bereits entwickelter Theoriemodelle zur Al(Ga)-Benetzung (Desré et al. [Des97, Des96]) muss die Ga-Filmdicke an der KG exakt bekannt sein. Hierzu wurde ein Linienprofil durch punktweises Rastern des Elektronenstrahls in KGn-Normalenrichtung (Schrittweite nahe der KG 1nm) und gleichzeitig gemessene Röntgenspektren aufgenommen. Die Aufnahmezeit des XEDS-Detektors war durch Drift der TEM-Probe auf maximal 15s begrenzt.

Das Intensitätsprofil der Ga-K_{α}-Röntgenlinie (Linienprofil) ist die Faltung der Ga-Konzentration mit den Elektronenintensitätsverteilungen der Messpunkte. Durch die hohe Ordnungszahldifferenz zwischen leichter Matrix (Z_{Al} =13) und schweren FAn (Z_{Ga} =31) ist die Strahlaufweitung nicht vernachlässigbar. Die zur Entfaltung notwendige Fouriertransformation (Faltungssatz, [BS91]) des Linienprofils liefert durch die geringe Messpunktanzahl im KGn-Bereich ein verrauschtes Frequenzspektrum, weswegen das Linienprofil für verschiedene Ga-Konzentrationen und Elektronenintensitätsverteilungen simuliert wurde.

Nach Doig et al.[DLF80, DF82, DLF81] ist die Elektronendosis für den Fall von im Material einfach gestreute Elektronen und eines auf die Probenoberfläche auftreffenden Elektronenstrahls mit einer gaußförmigen Intensitätsverteilung

$$d_{\text{Gauss}}^{\text{Elektron}}(r,z) = \frac{I_0}{\pi (2(0,423D)^2 + \beta z^3)} exp \frac{-r^2}{2(0,423D)^2 + \beta z^3}.$$
(4.13)

 I_0 ist die Primärelektronenstrahlintensität, r der radiale Abstand vom Primärelektronenstrahl, z die Probentiefe und D der Primärelektronenstrahldurchmesser. β ist $500(4Z/E_0)^2 \cdot \rho/A$ mit der Elektronenenergie E_0 , der Ordnungszahl Z, der Dichte ρ und dem Atomgewicht A. Michael et al. [MWKA90] bestätigten $d_{\text{Gauss}}^{\text{Elektron}}$ an MgO. Titchmarsh et al. [TKB84] konnten die Aufweitung des Röntgenemissionsvolumens durch mehrfach elastisch gestreute Elektronen in Al für Probendicken bis 200nm und $E_0=100$ keV aus den mit der
Monte-Carlo-Methode berechneten Elektronentrajektorien ausschließen.

Für den Ga-Konzentrationsverlauf in KGn-Normalenrichtung wurden folgende Funktionen ausgewählt:

- eine nach Doig et al. [DLF80] willkürlich vorgeschlagene Exponentialfunktion,
- eine Stufenfunktion für den Austausch der FA mit den Matrixatomen der KGn-Plätze
- eine *erfc*-Funktion, als Quellenlösung des 2. Fickschen Gesetzes für die Randbedingung eines halbunendlichen Volumens (große Korndurchmesser) und einer konstanten Ga-Konzentration an der KGn-Ebene.
- eine Gaußfunktion, für endliche Randbedingungen des mit dem Produktansatz gelösten
 1. Fickschen Gesetzes.

Die Ga-Filmdicke ist durch die Halbwertsbreite (FWHM) der Funktion gegeben. Die konstante FA-Volumenkonzentration ist als Summand berücksichtigt.

Die Berechnung der Intensität der Ga- K_{α} -Röntgenlinie

$$I = K \int_{Volumen} C_{\text{Ga}}(x, y, z) \ d_{\text{Gauss}}^{\text{Elektron}}(x, y, z) CF(\alpha, z) \ dV$$
(4.14)

erfolgte unter Berücksichtigung der Röntgenabsorption. Die Abhängigkeit der FWHM des simulierten Linienprofils von der Ga-Filmdicke t_{Ga} bestimmt t_{Ga} direkt aus dem Vergleich mit der FWHM des experimentellen Linienprofils. Bild 4.12 zeigt dies für eine KG in der Al-2at.%Ga-Legierung. Die Berechnung geschah für unterschiedliche Proben-(Dicke, ..) und Mikroskopparametern ($E_0=100$ keV, D=1nm). Simulierte und experimentelles Linienprofil(e) stimmen für die vier bestimmten t_{Ga} von 0,4-0,9nm überein (s. Bild 4.12). Eine Differenzierung zwischen den Ga-Konzentrationsverlaufsformen ist nicht möglich.

Bild 4.13 zeigt die Abhängigkeit der FWHM des berechneten Linienprofils ($FWHM^{sim}$) von der Ga-Filmdicke t_{Ga} für verschiedene Probendicken (10, 30, 70 und 145nm). Die



Bild 4.12: Die Halbwertsbreite (FWHM) des berechneten Linienprofils über der Ga-Filmdicke bestimmt die Ga-Filmdicke aus der FWHM des gemessenen Linienprofils (a) (KG in Al-2at.%Ga). Eine Differenzierung der Ga-Konzentrationsverlaufsformen ist nicht möglich (b).

Berechnung erfolgte mit den Standardeinstellungen des STEMs und einem Ga-Konzentrationsverlauf nach der Fehlerfunktion ($C_{\text{Ga}}^{\text{Volumen}}=2$ at.%). Aufgrund der bei größeren Probendicken zunehmenden Strahlaufweitung steigt die $FWHM^{sim}$ bei konstanten t_{Ga} an. Überraschenderweise weicht die $FWHM^{sim}$ auch für eine geringe Probendicke von 10nm aufgrund der Strahlaufweitung erheblich von t_{Ga} ab. Das Bild 4.13 lässt eine lineare Abhängigkeit zwischen $FWHM^{sim}$ und t_{Ga} erkennen.

Bild 4.13 zeigt für die Primärelektronenstrahldurchmesser 0,2; 0,5; 1 und 2nm die Strahlaufweitung $FWHM^{sim}$ über t_{Ga} bei einer für XEDS typischen Probendicke von 145nm. Es wurde der Ga-Konzentrationsverlauf nach der Fehlerfunktion und die Standardeinstellungen des STEMs verwendet. Eine Verringerung des Primärelektronenstrahldurchmessers führt nicht zu einer besseren Ortsauflösung für die Messung von t_{Ga} , was z.B. die $FWHM^{sim}$ von 1nm für $t_{Ga}=0,22$ nm bei einem Primärelektronenstrahldurchmesser von 0,2nm zeigt. Für kleinere Primärelektronenstrahldurchmesser nähert sich der Anstieg der Kurven in Bild 4.13 eins an, was gleichbedeutend mit einer höheren Messempfindlichkeit für die Messung der Ga-Filmdicke t_{Ga} ist. Hiermit ist eine geringe Probendicke und ein



Bild 4.13: Halbwertsbreite (FWHM) des berechneten Linienprofils (Al-2at.%Ga; Ga-Konzentrationsverlauf ist Fehlerfunktion) über der Ga-Filmdicke für (a) unterschiedliche Probendicken (10, 30, 70 und 145nm) und (b) verschiedene Primärelektronenstrahldurchmesser (0,2; 0,5; 1 und 2nm).

kleiner Primärelektronenstrahldurchmesser für die Vermessung von Ga-Filmdicken kleiner als 0,5nm notwendig. Dies resultiert aber in einem geringen Signal-Rausch-Verhältnis in den Röntgenintensitäten.

Das Elektronenstreumodell von Goldstein et al. [GC77, GW77] bietet eine einfache Möglichkeit zur Berechnung der Elektronendosis. In diesem Modell erfolgt die im Material einfach elastische Streuung der Elektronen an einem in der Probenmitte als Punkt definierten Streuzentrum. Hierfür zeigt Bild 4.14 die Abhängigkeit von $FWHM^{sim}$ von t_{Ga} für die Probendicken 10, 30, 70 und 145nm. Die Berechnung erfolgte mit den Standardeinstellungen des STEMs und des Ga-Konzentrationsverlaufs nach einer Fehlerfunktion. Überraschenderweise ist die $FWHM^{sim}$ konstant für $t_{Ga}=0,24$ -2nm, womit die Berechnung der Strahlaufweitung mit diesen Elektronenstreumodell keine sinnvollen Ergebnisse lieferte.



Bild 4.14: Auftragung wie Bild 4.13a für die nach Doig et al. [GC77, GW77] berechnete Elektronendosis. Das Modell ist ungeeignet, da eine Strahlaufweitung nicht mehr beobachtet wurde.

4.5 Abschätzung des Fehlers

• Röntgenintensität

Für eine Röntgenlinie wird die Intensität I_I (nach Abzug des Bremsstrahlungsuntergrunds BG_I) gemessen. Unter der Annahme einer Poissonstatistik für die Energieverteilung der Absorptionslinie folgt der statistische Fehler als Standardabweichung σ_I aus I_I zu:

$$\sigma_I = \sqrt{I_I + BG_I}.\tag{4.15}$$

Der statistische Fehler ist in dieser Arbeit durch 2 σ_I angegeben. Die Nachweisgrenze NWG_I eines Elements I (in Einheiten der Peakfläche) in einem gemessenen Röntgenspektrum ist durch die dreifache Standardabweichung des Bremsstrahlungsuntergrunds definiert:



Bild 4.15: Die Nachweisempfindlichkeit einer FA-Anreicherung an der KG ist durch die unterscheidbare Röntgenintensität zwischen KGn- und Volumenmessung bestimmt. Der minimale Unterschied soll gleich dem zweifachen statistische Fehler sein.

$$NWG_I = 3\sqrt{BG_I}.\tag{4.16}$$

• *Γ*-Bestimmung

Zur Abschätzung der Nachweisempfindlichkeit für die FA-Anreicherung an einer KG frägt man sich, bei welcher Intensität der Ga- K_{α} -Röntgenlinie KGn- und Volumenmessung unterscheidbar sind (s. Abschn. 4.4.4). Unter der Annahme einer Poissonstatistik für die Energieverteilung des Ga- K_{α} -Röntgenpeaks ist die minimale, an der KG detektierbare Intensität:

$$I_{Min}^{\rm KG} = \left(1 + \sqrt{\left(I_{\rm Ga}^{\rm Volumen} + 2\sqrt{I_{\rm Ga}^{\rm Volumen}} + 1\right)}\right)^2 \stackrel{I_{\rm Ga}^{\rm Volumen} \gg 1}{\approx} I_{\rm Ga}^{\rm Volumen} + 2\sqrt{I_{\rm Ga}^{\rm Volumen}}.$$
 (4.17)

Hierbei ist $I_{\text{Ga}}^{\text{Volumen}}$ die Intensität der Ga-K_{\alpha}-Röntgenlinie für die Volumenmessung. Der Intensitätsunterschied zwischen KGn- und Volumenmessung ist in der Gl. 4.17 die Summe der FWHM beider Röntgenlinien. Die analytische Empfindlichkeit $2\sqrt{I_{\text{Ga}}^{\text{Volumen}}}$ ist der noch nachweisbare Intensitätszuwachs einer Röntgenlinie.

• ΔG -Bestimmung

Der Gesamtfehler der freien Gibbsschen Segregationsenthalpie $\Delta(\Delta G)$ folgt aus der Fehlerfortpflanzung der in Gl. 2.2 gemessenen, mit Fehlern behafteten Grössen zu:

4.5. ABSCHÄTZUNG DES FEHLERS

$$\Delta(\Delta G) = \Delta \Gamma \left. \frac{\partial(\Delta G)}{\partial \Gamma} \right|_{T, C_{\text{Ga}}^{\text{Volumen}}} + \Delta T \left. \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right|_{C_{\text{Ga}}^{\text{Volumen}}, \Gamma} + \Delta C_{\text{Ga}}^{\text{Volumen}} \left. \frac{\partial(\Delta G)}{\partial C_{\text{Ga}}^{\text{Volumen}}} \right|_{T, \Gamma}$$

Hierbei sind $\Delta\Gamma$, ΔT und $\Delta C_{\text{Ga}}^{\text{Volumen}}$ die Fehler der zugehörigen Messgrößen. Die Grösse ΔT wurde für alle Glühungen auf maximal ±10K durch die Überprüfung mit einem Thermoelement (K-Type) bestimmt. $\Delta C_{\text{Ga}}^{\text{Volumen}}$ wurde durch den statistischen Fehler der Ga-K_{α}-Röntgenlinie aller Volumenmessungen zu maximal 9% bestimmt.

Der Wert des Fehlers $\Delta\Gamma$ berechnet sich aus der Fehlerfortpflanzung der Grössen in Gl. 4.7. Der statistische Fehler der Intensität für die Ga-K_{α}-Röntgenlinie war 5% und für die Al-K_{α}-Röntgenlinie 1%. Die Strahlaufweitung wurde in w_{nom} berücksichtigt. Der Fehler von $k_{Al,Ga}$ wurde dem Fehler von $k_{Al,Ga}^0$ gleichgesetzt. Der Fehler von n_{Al} wurde vernachlässigt.

Kapitel 5

Probenpräparation

5.1 Al(Ga)-Legierungen

5.1.1 Herstellung/Anlassbehandlung

Die Untersuchungen der Gleichgewichtssegregation erfolgten an vielkristallinen Al(Ga)-Legierungen mit den Ga-Gehalten von 0,4; 2,0 und 7,8at.% Ga. Die Herstellung der Proben geschah durch das Erschmelzen von Al und Ga in den entsprechenden Verhältnissen bei einer minimalen Einwaage von 0,1kg. Hierfür kam ein Induktionsofen (VSG002; Graphittiegel) zum Einsatz. Nach dem Abgießen in eine Kupferkokille erstarrt die Schmelze als Steigguss (Stablänge 100mm; Stabdurchmesser 10mm). Um den gegenüber der Raumtemperatur höheren Dampfdruck der Schmelze auszugleichen, erfolgt der Gießprozess unter einer Ar-Atmosphäre (500mbar). Die meist im Seigerkopf angereicherten Verunreinigungen der Schmelze wurden hier abgesägt. Die Reinigung der Materialoberfläche geschah mechanisch (Schleifpapier) und chemisch (Ätzung in 20ml H_2O_{dest} , 20ml HCl, 20ml HNO_3 , 5ml HF, Ätzzeit 1-2 min.).

Nach einer Homogenisierung befinden sich die für unterschiedliche Temperaturen geglühten Proben im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Tab. 5.1 zeigt die gewählten

Tab. 5.1: Anlasszeiten t und Anlasstemperaturen T der Al-0,4at.%Ga;
Al-2at.%Ga und Al-7,8at.%Ga Legierungen

Al- 0,4at.% Ga, homogenisiert bei $T=843$ K für 30h T/t=383K/408h; 623K/1h; 653K/24h
Al- 2at.% Ga, Wärmebehandlung wie folgend T/t=573K/30h; 623K/4h; 653K/1,6h; 773K/24h
Al-7,8at.%Ga, homogenisiert bei $T=373$ K für 168h T/t=473K/1152h; 573K/168h

Auslagerungszeiten t und Auslagerungstemperaturen T. Die Temperaturen lassen sich mit einer Genauigkeit von ± 10 K einstellen. Die gewählten Auslagerungszeiten sichern eine minimale Volumendiffusionslänge von 6μ m (s. Abschn. 2.3.4). Bereits in einem Abstand von 100nm von der KGn-Ebene liess sich kein Gradient in der Ga-Konzentration beobachten. Dies deutet darauf, dass sich die Legierungen im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die KGn-Anreicherung leichter Elemente (C, H, ..) wurde durch das Glühen in einer Ar-Atmosphäre verhindert. Nach dem Anlassen wurde das Material in Luft auf Raumtemperatur abgekühlt.

5.1.2 TEM-Probenpräparation

Für die TEM-Untersuchung von KGn muss das Material Bereiche haben die transparent für den Elektronenstrahl im TEM sind. Zur Vermeidung einer zu starker Strahlaufweitung (s. Abschn. 4.4.4) sollte die Probendicke maximal ca. 150nm betragen. Eine hochqualitative TEM-Probe zeichnet sich durch ausgedehnte, elektronentransparente Bereiche bis zu dieser Maximaldicke aus, wobei sich die KGn-Eigenschaften bzw. die Kristallstruktur des Werkstoffs durch die Bearbeitung nicht verändern dürfen. Es existieren verschiedene TEM-Präparationstechniken, die immer ein Kompromiss zwischen diesen beiden Forderungen sind: das elektrolytische Dünnen, das Tripod-Schleifen, das chemische Ätzen, das

5.1. AL(GA)-LEGIERUNGEN



Bild 5.1: Herstellung der TEM-Proben für die Al(Ga)-Legierungen. Die einzelnen Arbeitsschritte sind im Text beschrieben.

mechanische Spalten, das Ionendünnen, das Ionenstrahlschneiden sowie das Mikrotomschneiden.

Aus der Al-0,4at.%Ga und der Al-2at.%Ga-Legierung konnte mit einer Diamantdrahtsäge (Drahtdurchmesser: 170 μ m) ca. 2mm dicke Scheiben aus dem abgegossenen Stab geschnitten werden (s. Bild 5.1). Die Scheiben wurden in kleinere Stücke zersägt und anschließend kreisrund auf einen Durchmesser von 3mm geschliffen bzw. mit einem Ultraschallbohrer (Borkarbid, 200 μ m Körnung) aus dem Material gebohrt. Das kreisrunde Schleifen erfolgte durch Aufkleben (Kleber: Crystalbond) der Probe auf einem Rundstab und anschließendes Trockenschleifen der Probe auf rotierenden SiC-Schleifpapier. Die 3mm-Scheiben wurden planparallel auf eine Dicke von ca. 100 μ m geschliffen (SiC-Schleifpapier; Körnung: 2400, 4000). Die Schnittlinie der KGn-Ebene mit der Probenoberfläche liess sich unter streifendem Lichteinfall durch eine Makroätzung in 20ml H_2O_{dest} , 20ml HCl, 20ml HNO_3 , 5ml HF (Ätzzeit 1-2 min.) sichtbar machen. Die Weiterbearbeitung des Material bis zu einer Restdicke von 25-30 μ m geschah mit einem Kuhlenschleifgerät ("Dimpler"). Die weitere Dünnung des Materials bis zur Perforation erfolgte mittels Ionenätzen. Durch die ionenstrahlgeschädigte Oberflächenschicht (z.B. Armorphisierung des Kristallgitters) verschlechtert sich die TEM-Probenqualität etwas im Vergleich zum elektrolytischen Dünnen. Die gut entwickelte Technik des Ionenätzens ermöglicht aber eine bessere Zielpräparation.

Die Ionenstrahlenergie, der Bestrahlungswinkel und die Einfallsrichtung des Ionenstrahls bestimmen wesentlich die TEM-Probenqualität beim Ionenätzen. Am verwendeten Ionenätzgerät [GATAN Precision Ion Polishing System (PIPS) Modell 691] erfolgte eine Auswahl der Energie der Ar⁺Ionen von 4keV mit einem Bestrahlungswinkel von 6° zur Probenoberfläche. Beide Parameter sind ein Kompromiss zwischen der Materialabtragsrate und der Eindringtiefe der Ar⁺-Ionen, d.h. der Dicke der (strahl)geschädigten Oberflächenschicht. Es ist notwendig beide Probenoberflächen ionenzuätzen (beidseitiges Dünnen), um durch Verbiegungen des gedünnten Probenbereichs entstehende Eigenspannungen im Material zu vermeiden [Gem98]. Die TEM-Probenoberfläche wurde in einen festen Winkelbereich des Ionenstrahls zerstäubt, wobei durch eine mehrmalige 180°-Drehung der TEM-Probe die Ionendünnung aus zwei, parallelen Richtungen erfolgte (Doppelsektor). Eine Kühlung des Materials mit flüssigem Stickstoff während des Ionenätzens, womit mögliche chemische Reaktionen vermieden werden, zeigte keinen Einfluss auf die TEM-Probenqualität.

Die Al-7,8at.%Ga-Legierung war sehr spröde. Aus diesem Grund erfolgte zur mechanischen Stabilisierung ein Einkleben des Materials in ein Al₂O₃-Röhrchen mit einem hochdispersiven 2-Komponenten-Kleber (M-Bond 610) [SSM93]. Dieses Röhrchen liess sich mit einer Diamantdrahtsäge in Scheiben zerschneiden und wie die beiden anderen Legierungen schleifen, "dimpeln" und ionenätzen. Die TEM-Probenpräparation gelang bei der Al-7,8at.%Ga-Legierung nur mit einer hohen Fehlerquote von ca. 80%.

Einzelne TEM-Proben der Al-2at.%Ga-Legierung wurden zur Beseitigung der bei längerer Aufbewahrung im Exsikkator entstehenden armorphen Al₂O₃-Oberflächenschicht in der



Bild 5.2: HFB einer Al-2at.%Ga-Legierung nach (a) 15min. und (b) 30min. ionenätzen. Die Beschleunigungsenergie der Ar⁺ ist 300eV. Die Breite der armorphen Al₂O₃-Schicht am TEM-Lochrand verringert sich von (170±35)nm auf (72±26)nm.

Niederenergieionenätzanlage TECNOORG LINDA IV/3 für weitere 20min ionengedünnt. Die Beschleunigungsenergie der Ar⁺-Ionen betrug 300eV und der Einfallswinkel des Ionenstrahls zur Probenoberfläche 6°. Bild 5.2 zeigt die Abnahme der Breite der amorphen Al_2O_3 -Schicht am TEM-Lochrand um ca. (56±36)% an zwei nach 15min. bzw. 30min. aufgenommenen Hellfeldbildern einer Al-2at.%Ga-Legierung.

Vor einer Untersuchung mit analytischer TEM wurde die Anzahl der auf der TEM-Probenoberfläche befindlichen Kohlenwasserstoffverbindungen durch eine 20-minütigen Plasmabehandlung (Plasmagerät Fishion Instruments; Mod. 1400) der TEM-Probe verringert. Hierbei reagieren die sich durch das Plasma bildenden reaktiven Gaskomponenten (Gaszusammensetzung: 25%O₂, 75%Ar) mit den auf der Materaloberfläche befindlichen Kohlenwasserstoffverbindungen.

5.2 HRTEM an einer $\Sigma 11{113} < 110 > \text{Kipp-KG}$

HRTEM-Untersuchungen erfordern eine definierte KGn-Geometrie. Die hier durchgeführten HRTEM-Untersuchungen erfolgten an einem in der Arbeitsgruppe von M. Biscondi (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 42023 Saint-Etienne Cedex 02, France) mit dem Bridgman-Verfahren [Bri23] hergestellten Bikristall. Ein zylindrischer Gold-Kupfer-Tiegel wird oberhalb eines Impfkristalls der gewünschten KGn-Orientierung mit vielkristallinem 5N Al befüllt. Ein Ofen verflüssigt das gesamte Material. Durch eine langsame Abwärtsbewegung des Tiegels aus dem geheizten Bereich erstarrt das flüssige Al in der durch den Impfkristall vorgegebenen Kristallorientierung. Die Geschwindigkeit der Abwärtsbewegung des Tiegels variiert zwischen einigen mm/h und einigen mm/min. Zuvor wird die Orientierungsbeziehung der beiden Körner des Impfkristalls mit dem Laue-Verfahren auf eine Genauigkeit von $\pm 1^{\circ}$ ausgerichtet. Im Abschnitt 7.3.1 wird die KGn-Geometrie der hergestellten $\Sigma 11$ {113}<110> Al-Kipp-KG mittels CTEM und HRTEM charakterisiert.

Die Abmessungen des zur Verfügung stehenden Bikristalls waren mit 2,5mm x 2,5mm x 2mm klein, so dass nur zwei Einzelproben nach Zersägen des Materials (Diamantdrahtsäge) existierten. Die TEM-Probenpräparation erfolgte mittels elektrolytischem Dünnen, was die beim Ionenätzen für HRTEM störende, strahlgeschädigte Oberflächenschicht vermeidet. Das Material wird wie die Al(Ga)-Legierungen (s. Abschn. 5.1.2) kreisrund (\oslash 3mm) abgeschliffen und dann planparallel auf eine Dicke von ca. 100 μ m geschliffen. Das elektrolytischen Dünnen erfolgte am verwendeten Tenupol-3 Gerät (Fa. Struers) mit dem Doppelstrahl-Jetpolier-Verfahren [Hei70]. Die Parameter des elektrolytischen Dünnens sind im Hinblick auf die TEM-Probenqualität an vielkristallinem Al optimiert. Hierzu wird die Elektrolytzusammensetzung und -temperatur, die Spannung, die Abschaltung bei definierter TEM-Lochgröße (Photodiodenempfindlichkeit) und die Strahlgeschwindigkeit (Durch-

fluss) varriert. Für die beste TEM-Probenqualität betrug die Elektrolytzusammensetzung 1125ml CH_3OH , 60ml H_2SO_4 , 15ml HF und die Elektrolyttemperatur wurde mittels eines Kryostaten auf (285±5)K konstant gehalten. Am Tenupol-3 Gerät war hierfür die Spannung 43V, die Photodiodenempfindlichkeit 7 und der Durchfluss 7. Die Reinigung der perforierten TEM-Probe von Elektrolytbestandteilen geschah durch ca. 10-maliges Eintauchen in Äthanol (99,999%) und vorsichtigem trocknen in einem Luftstrom (Fön). Damit der elektronentransparente Probenbereich die KG enthält, ist es notwendig, dass die KGn-Ebene mittels eines Lichtmikroskops mittig im Dünnhalter justiert ist und die Probe zwischen zwei Pt-Ringe liegt.

Die nach längerer Aufbewahrung entstehende amorphe Al_2O_3 -Oberflächenschicht liess sich wie bei den Al(Ga)-Legierungen mittels Ionenätzen entfernen. Vor einer Untersuchung mit analytischer TEM wurde die TEM-Probe in einem Plasma gereinigt (s. Abschn. 5.1.2).

Kapitel 6

Untersuchungen zur Gleichgewichtssegregation

6.1 Beschreibung der Ergebnisse

6.1.1 Al-0,4at.%Ga

Die Morphologie der geglühten Al(Ga)-Legierungen (Abschn. 5.1) liess sich mit den metallographischen Untersuchungsverfahren der Lichtmikroskopie und der Orientation Imaging Microscopy [WS01] untersuchen. Der mittlere Korndurchmesser des vielkristallinen Gefüges der Al-0,4at.%Ga-Legierung variierte für die verschiedenen Glühbedingungen zwischen 160 μ m und 320 μ m. Weiterhin liess sich das Material bei der TEM-Probenpräparation mechanisch wie reines Al bearbeiten. Eine Materialversprödung war nicht bemerkbar.

Die Messung der Ga-Flächenbelegung erfolgte an willkürlich gewählten Al-KGn mit der in Abschn. 4.4.4 beschriebenen XEDS-Analyse im STEM. Bei der Messung der KGn-Belegung betrug der Durchmesser der virtuellen Objektivblende 50μ m. Hierdurch wird eine Primärelektronenstrahlstromdichte für eine ausreichend hohe Zählstatistik bei dem hierfür kleinstmöglichen Primärelektronenstrahldurchmesser erreicht. Es wurde die SAD-Blende

	- V. I	~ Kornaren ze	
Probe/KG	$C_{\mathrm{Ga}}^{Volumen}$	$C_{\rm Ga}^{\rm Roingrenze}$	Rasterfläche/Messzeit
	[at.%]	[at.%]	$[nm^2]/[s]$
P1/KG1	$0,27{\pm}0,09$	$0,24{\pm}0,09$	(3x4)/100
·	$0,25{\pm}0,09$	$0,32{\pm}0,10$	(3x4)/100
	$0,23{\pm}0,06$	$0,\!23{\pm}0,\!07$	(3x4)/100
P1/KG2	$0,15{\pm}0,05$	$0,20{\pm}0,05$	(3x4)/100
	$0,\!17{\pm}0,\!05$	$0,\!17{\pm}0,\!05$	(3x4)/100
	$0,\!08{\pm}0,\!05$	$0,\!15{\pm}0,\!05$	(3x4)/100
	$0,\!17{\pm}0,\!05$	$0,12{\pm}0,05$	(3x4)/100
P1/KG3	$0,\!15{\pm}0,\!04$	$0,14{\pm}0,04$	(3x4)/100
	$0,\!17{\pm}0,\!04$	$0,\!17{\pm}0,\!04$	(3x4)/100
	$0,\!12{\pm}0,\!04$	$0,\!13{\pm}0,\!04$	(3x4)/100
P2/KG1	$0,\!17{\pm}0,\!03$	$0,\!18{\pm}0,\!03$	(3x4)/100
P2/KG2	$0,28{\pm}0,03$	$0,26{\pm}0,03$	(3x4)/100
	$0,\!28{\pm}0,\!05$	$0,\!27{\pm}0,\!05$	(3x4)/100

Tab. 6.1: Die an fünf willkürlich gewählten KGn und im Volumen gemessenen Ga-Konzentrationen der bei T=653K geglühten Al-0,4at.%Ga-Legierung. Im Rahmen der statistischen Genauigkeit ist keine Ga-Anreicherung detektierbar.

mit einem Durchmesser von 50μ m verwendet. Soweit keine anderen Angaben erfolgen, war die Aufnahmezeit des XEDS-Detektors 100s. Die zur Messung der KGn-Belegung gewählten Einstellungen des STEM's werden bei den Ergebnissen zu den einzelnen Glühtemperaturen angegeben.

• T=653K

Tabelle 6.1 zeigt die an der KG und im Volumen (30nm von der KGn-Ebene entfernt) gemessenen Ga-Konzentrationen für fünf KGn. Der angegebene Fehler entspricht der doppelten Standardabweichung (2 σ_I) des Ga-K_{α}-Röntgenpeaks. Eine Ga-Anreicherung konnte für keine der untersuchten KGn signifikant nachgewiesen werden. Zur Messung der KGn-Belegung betrug die Rasterfläche (3x4)nm² am STEM.

Durch eine stärkere Begrenzung des Röntgenemissionsvolumens erhöht sich die Nachweisgrenze der messbaren Ga-Anreicherung an der KG. Hierfür wurde am STEM die

6.1. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

Tab. 6.2: Die an T=653K einer KG minimal messbare Ga-Anreicherung wurde gegenüber den in Tabelle 6.1 aufgeführten Messungen durch eine stärkere Begrenzung des Röntgenemissionsvolumens und eine längere Messzeit des XEDS-Detektors erhöht. Eine Ga-Anreicherung konnte auch hier nicht beobachtet werden.

$C_{\text{Ga}}^{Volumen}$ [at.%]	$\begin{array}{c} C_{\text{Ga}}^{Korngrenze} \\ [at.\%] \end{array}$	$\frac{\text{Rasterfläche}/\text{Messzeit}}{[\text{nm}^2]/[\text{s}]}$
$0,53{\pm}0,09$	$0,\!47{\pm}0,\!09$	$(2x20)/\approx 300$
$0,\!45{\pm}0,\!08$	$0,39{\pm}0,08$	$(2x20)/\approx 300$
$0,\!40{\pm}0,\!07$	$0,35{\pm}0,08$	$(2x20)/\approx 300$
$0,\!47{\pm}0,\!09$	$0,\!47{\pm}0,\!09$	$(2x20)/\approx 300$
$0,\!24{\pm}0,\!04$	$0,23{\pm}0,03$	$(1x10) \approx 600$
$0,16{\pm}0,02$	$0,\!13{\pm}0,\!02$	$(1x10)/{\approx}1200$

Rasterfläche auf bis zu (1x10)nm² verkleinert und die Messzeit bis zu ≈ 1200 s verlängert. Tabelle 6.2 fasst die an der KG und im Volumen gemessenen Ga-Konzentrationen zusammen. Eine Ga-Anreicherung an der KG liess sich wiederum nicht nachweisen.

Die mit XEDS gemessenen Ga-Volumenkonzentrationen weichen überraschenderweise mit 0,1-0,2at.%Ga an drei der fünf untersuchten KGn erheblich von den eingewogenen 0,4at.% Ga ab. Der beobachtete Verlust an Ga konnte nicht geklärt werden.

• T=623K

Tabelle 6.3 zeigt die für die Anlasstemperatur von 623K (Glühzeit 24h) an der KG und im Volumen gemessenen Ga-Konzentration für zwei KGn. Die Fehlergrenzen sind angegeben (doppelte Standardabweichung $(2\sigma_I)$ des Ga-K_{α}-Röntgenpeak). Eine Ga-Anreicherung konnte auch hier an keiner der untersuchten KGn gemessen werden. Zum Nachweis der Ga-Anreicherung an der KG wurde eine Rasterfläche von $(3x4)nm^2$ am STEM gewählt.

Eine der untersuchten KGn zeigte eine ausgeprägte facettierte KGn-Ebene, wobei aber eine Ga-Anreicherung auch auf keiner der KGn-Facetten gemessen wurde. Die verwendete Rasterfläche betrug (3x4)nm².

• T=383K

Die Segregationsneigung des bei T=623K geglühten Materials läßt sich durch Anlassen

Tab. 6.3: Die Segregationsneigung der Al-0,4at.%Ga-Legierung wurde durch die niedrigeren Glühtemperaturen 623K und 383K erhöht. Es zeigte sich keine Ga-Anreicherung an den beiden untersuchten KGn.

Т [К]	$C_{\mathrm{Ga}}^{Volumen} \ [\mathrm{at.\%}]$	$\begin{array}{c} C_{\text{Ga}}^{Korngrenze} \\ [at.\%] \end{array}$	$\begin{array}{c} {\rm Rasterfläche/Messzeit} \\ {\rm [nm^2]/[s]} \end{array}$
623	$0,15\pm0,02$ $0,15\pm0,02$	$0,11\pm0,02$ $0,11\pm0,02$	$(3x4)/\approx 100 (3x4)/\approx 100$
383	$0,15\pm 0,04 \\ 0,60\pm 0,14$	$_{0,31\pm0,15}^{0,31\pm0,15}_{0,30\pm0,16}$	$(3x4) \approx 100 (3x4) \approx 100$

der TEM-Probe bei T=383K über 408h nochmals erhöhen. An den zuvor untersuchten KGn wurde wiederum die Ga-Konzentration an der KG und im Volumen gemessen (s. Tabelle 6.3). Eine Ga-Anreicherung an einer der untersuchten KG konnte auch hier nicht nachgewiesen werden. Die zuvor beobachtete facettierte KG blieb erhalten.

6.1.2 Al-2at.%Ga

Aus Hellfeldbildern der Al-2at.%Ga-Legierung erfolgte die Bestimmung des mittleren Korndurchmessers. Der Wert liegt für die unterschiedlichen Anlassbehandlungen zwischen 60μ m und 100μ m. Die Al(Ga)-Legierung zeigte bei der TEM-Probenpräparation eine geringfügig höhere Sprödigkeit als reines Al. Es liess sich aber weiterhin gut mechanisch bearbeiten. Eine Ga-Anreicherung wurde an jeder untersuchten KG für alle Gleichgewichtszustände gefunden. Bild 6.1a zeigt das *HAADF*-Bild einer KG in einer bei T=573K geglühten Probe. Der an der KG sichtbare helle Bildkontrast wird durch Ga-Atome (Z=31) verursacht, da der Bildkontrast im *HAADF*-Bild proportional zur Atommasse ist (s. Abschn. 4.1.3).

Die Anreicherung von Ga-Atomen an der in Bild 6.1a gezeigten Al-KG bestätigte sich durch eine EELS-Untersuchung. Hierzu wurde am STEM der Elektronenstrahl in einem $(4,2x6)nm^2$ großen, die KG umfassenden Gebiet auf der Probenoberfläche gerastert (Schrittweite: 0,6nm) und währenddessen ein EEL-Spektrum der Ga-L_{2,3}- und Al-K_{α}-

6.1. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE



Bild 6.1: *HAADF*-Bild einer willkürlich gewählten KG in Al-2at.%Ga. Der helle Bildkontrast an der KG weist auf eine Ga-Anreicherung hin. Die mit EELS gemessene Ga-Konzentrationsverteilung bestätigt dies.

Absorptionskanten (930-1868eV) aufgenommen. Die Aufnahmezeit für jedes EEL-Spektrum betrug 5s. Die am PEELS verwendete Eingangsblende des Spektrometers von 19mrad schließt große Elektronenstreuwinkel aus. Für eine Probendicke von 100nm ist nach Egerton et al. [Ege96] die Ortsauflösung 0,95nm. Die Ga-Konzentrationsverteilung an der KG berechnet sich mit der Cliff-Lorimer-Gleichung (Gl. 4.5 für EELS angewendet) aus den Intensitäten unter den Absorptionskanten. Der Bestimmung des Cliff-Lorimer-Faktors erfolgt aus den nach der Hartree-Slater-Methode berechneten partiellen Ionisationsstreuquerschnitten von 26barns für Al (Energiefenster: 1560-1750eV) und 242barns für Ga (Energiefenster: 1155-1305eV). Bild 6.1b zeigt die Ga-Konzentrationsverteilung.

Die Dicke des Ga-Films an der KG wurde aus der in Bild 6.1b gezeigten Ga-Konzentrationsverteilung bestimmt und mit dem durch eine XEDS-Untersuchung gemessenen Wert verglichen. Der zur KG senkrechte, gaußförmige Ga-Konzentrationsverlauf läßt sich hierfür aus einem XEDS-Linienprofil mit der in Abschnitt 4.4.5 beschriebenen Analyse berechnen. In dem mit der EELS-Methode gemessenen Ga-Konzentrationsverlauf wurde das Signal-Rausch-Verhältnis durch Addition der Spaltenwerte der in Bild 6.1a gezeigten Ga-Konzentrationsverteilung erhöht. Bild 6.2 zeigt die mit beiden Untersuchungsmethoden



Bild 6.2: Aus einer XEDS- bzw-EELS-Untersuchung bestimmte Ga-Konzentrationsverläufe an der in Bild 6.1 gezeigten KG. Die Dicke des Ga-Films an der KG wurde mit beiden Verfahren gleich bestimmt (XEDS: $(0,6\pm0,2)$ nm; EELS: $(0,7\pm0,4)$ nm)

bestimmte Ga-Konzentrationverteilung über dem Abstand von der KG. Die Dicke des Ga-Films ist für beide Verfahren mit $(0,7\pm0,4)$ nm bei der EELS-Methode und $(0,6\pm0,2)$ nm bei der XEDS-Methode innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die Dicke des Ga-KGn-Films wurde als die Halbwertsbreite des Ga-Konzentrationsverlaufs definiert.

Die Bestimmung der KGn-Belegung erfolgte am STEM durch eine XEDS-Analyse mit derselben virtuellen 50 μ m-Objektivblende und 50 μ m-SAD-Blende, wie bei der Untersuchung der Al-0,4at.%Ga-Legierung. Zur höchstmöglichen Begrenzung des Röntgenemissionsvolumens auf die KG wurde eine Rasterfläche von (1x10)nm² oder (2x20)nm² am STEM gewählt. Die Aufnahmezeit des XEDS-Detektors betrug 100s.

Tab. 6.4 fasst die an willkürlich ausgewählten KGn gemessenen Ga-Flächenbelegungen Γ_{Ga} für die Glühtemperaturen T=573, 623, 653 und 773K zusammen. Falls die Ga-Volumen-

Tab. 6.4: Ga-Flächenbelegung Γ_{Ga} , Ga-Anreicherung Γ_{Ga}^{exc} und Rotationsbeziehung zwischen den Körnern für die Al-2at.%Ga-Legierung. Im Fall von unterschiedlichen Ga-Konzentrationen $C_{\text{Ga}}^{\text{Volumen}}$ auf den beiden Seiten der KG sind beide Werte gezeigt.

Т	$C_{\rm Ca}^{\rm Volumen}$	$\Gamma_{\rm Ga}$	Γ_{C2}^{exc}	Rotationsbeziehung
[K]	[at.%]	$[Atome/nm^2]/[ML]$	$[Atome/nm^2]/[ML]$	Ū.
573	2,0	$3/0,4\pm0,2/0,01$	$2,2/0,4\pm0,2/0,01$	$42,77^{\circ}/[0\ 1\ 4]$
	3,0	$4/0,3{\pm}0,1/0,01$	$3/0,2{\pm}0,1/0,01$	$48,33^{\circ}/[9\ 2\ 11]$
	1,9	$4,8/0,4\pm0,2/0,02$	$4,2/0,3\pm0,2/0,02$	-
623	2,0	$4,1/0,3\pm0,1/0,01$	$3,2/0,2{\pm}0,1/0,01$	$52,22^{\circ}/[6\ 1\ 2]$
653	2,5	$3,9/0,3{\pm}0,2/0,01$	$3,5/0,3{\pm}0,2/0,01$	$41,88^{\circ}/[2\ 3\ 16]$
773	2,2	-	$2,4/0,2\pm0,2/0,01$	$41,37^{\circ}/[1\ 4\ 5]$
	2,2(links)	-	$2,7/0,2{\pm}0,1/0,01$	$42,77^{\circ}/[0\ 1\ 4]$
	0.8(rechts)	-	$4,7/0,4\pm0,2/0,02$	
	4,2(links)	-	$8,2/0,6\pm0,3/0,02$	$48,33^{\circ}/[9\ 2\ 11]$
	2,3(rechts)	-	$8,7/0,6\pm0,4/0,03$	
	0.8(links)	-	$5,0/0,4\pm0,2/0,02$	$49,68^{\circ}/[0\ 1\ 1]$
	2,1(rechts)	-	$3,0/0,2\pm0,2/0,02$	

konzentration auf den beiden Seiten der KG verschieden ist, sind beide Γ_{Ga} -Werte angegeben. Der bestimmte Γ_{Ga} -Wert setzt sich additiv aus den zur KG segregierten Ga-Atomen Γ_{Ga}^{exc} und der infolge der Volumenkonzentration an der KG vorhanden Ga-Atomen zusammen. Γ_{Ga}^{exc} berechnet sich hiermit als Spezialfall einer vernachlässigten Ga-Volumenkonzentration für die Ga-Flächenbelegung. Die Tab. 6.4 zeigt die mit CBED bestimmten Misorientierungen der KGn.

• T=573K

Die Ga-Flächenbelegung liegt an den untersuchten KGn zwischen $3Atome/nm^2$ und $4,8Atome/nm^2$ (Glühtemperatur von 573K). Γ_{Ga}^{exc} ist mit 2,2-4,2Atome/nm² ca. 12-26% niedriger als Γ_{Ga} . Für eine KG weicht die Volumenkonzentration mit 3at.% Ga von der Einwaage ab, wobei für diesen Fall die Gibbssche Segregationsenthalpie nicht berechnet wurde.



Bild 6.3: An einer Al-2at.%Ga-Legierung an verschiedenen Stellen der Körner gemessene Ga-Konzentrationen. Durch KGn-Wanderung werden Ga-Atome von der KG abgereichert und im Al-Kristallgitter angereichert.

• *T*=623K und 653K

Die Ga-Flächenbelegung der jeweils untersuchten KG ist für die Glühtemperatur T=623K 4,1Atome/nm² und für T=653K 3,9Atome/nm². Γ_{Ga} sinkt hiermit nicht signifikant bei diesen beiden höheren Glühtemperaturen, wie es aus der Segregationstheorie erwartet würde. Eine Erklärung dieses Sachverhalts könnte die aufgrund der verschiedenen KGn-Geometrien unterschiedlichen Gibbsschen Segregationsenthalpien der verglichenen KGn sein. Γ_{Ga}^{exc} ist ca. 11-22% niedriger als Γ_{Ga} , womit die Dicke des Ga-Films für T=573K, 623K und 653K mit (0,5-0,7nm)±0,3nm an allen KGn nicht sehr unterschiedlich ist.

An einer bei T=653K geglühten KG mit einer [233]-Rotationsachse und einem Drehwinkel von 61° wurde eine facettierte KGn-Ebene beobachtet. Diese Misorientierung entspricht annähernd der $\Sigma 57$ d-KG. Die Ga-Flächenbelegung ist auf der kurzen ($0\overline{2}\overline{2}$) KGn-Facette mit 8,2Atome/nm² höher als auf der langen ($\overline{2}2\overline{6}$) KGn-Facette mit 5,7Atome/nm².

• *T*=773K

Die Ga-Flächenbelegung ist für die bei T=773K in Tab. 6.4 zuerst aufgeführte KG 2,4 Atome/nm². Wie es aus der Segregationstheorie erwartet wird, nimmt die KGn-Belegung für diese sehr hohe Anlasstemperatur ab. Für die übrigen KGn ergaben sich auf den beiden Seiten der KGn-Ebene verschiedene Ga-Volumenkonzentration. Diese KGn befinden sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Aus diesem Grund erfolgte keine Ermittlung der Gibbsschen Segregationsenthalpie.

Bild 6.3 zeigt für eine der KGn die an verschiedenen Stellen der Körner gemessenen Ga-Konzentrationen (XEDS-Analyse, JEOL JEM2000FX). Die Konzentration ist auf einer Seite der KGn-Ebene mit ca. 5,7at.%Ga signifikant gegenüber den eingewogenen 2at.%Ga erhöht.

6.1.3 Al-7,8at.%Ga-Legierung

Der mittlere Korndurchmesser variierte im Fall der Al-7,8at.%Ga-Legierung zwischen 200 μ m und 1125 μ m für die verschiedenen Glühungen. Das Material musste aufgrund seiner Sprödigkeit in ein Al₂O₃-Röhrchen für eine weitere mechanischen Bearbeitung eingeklebt werden. Trotzdem zerbrachen die TEM-Proben nach einmaliger Verwendung. Deshalb liess sich lediglich die Flächenbelegungen der an der KG angereicherten Ga-Atome Γ_{Ga}^{exc} ermitteln.

Zur Messung von Γ_{Ga}^{exc} wurde für die XEDS-Analyse am STEM wiederum die virtuelle 50 μ m Objektivblende und die 50 μ m SAD-Blende gewählt. Die Rasterfläche am STEM war (1x10)nm² oder (2x20)nm². Die Aufnahmezeit am XEDS-Detektors betrug 100s.

Tab. 6.5 zeigt das an den KGn gemessene Γ_{Ga}^{exc} für die unterschiedlichen Glühtemperaturen. Γ_{Ga}^{exc} ist 4,9-25,1Atome/nm² für T=623K, 8,9-13,1Atome/nm² für T=573K und 8,0-19,9 Atome/nm² für T=473K. Wie es aus der Segregationstheorie erwartet wird, ist die Ga-Anreicherung höher als im Fall der Al-2at.%Ga-Legierung.

Für T=623K und 473K ist für alle untersuchten KGn die Ga-Volumenkonzentration auf beiden KGn-Seiten verschieden, womit keine der KGn im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Die Gibbssche Segregationsenthalpie wurde hierfür nicht berechnet. Für die bei T=573K geglühte Legierung ist die gemessene mittlere Volumenkonzentration von 5,75at.%Ga auf den beiden Seiten der zwei untersuchten KGn konstant. Es wurde

Т	$C_{\mathrm{Ga}}^{\mathrm{Volumen}}$	$\Gamma_{\mathrm{Ga}}^{exc}$
[K]	[at.%]	$[Atome/nm^2]/[ML]$
473	3,2(links)	19,9/1,5
	2,9(rechts)	18,3/1,4
	3,7(links)	9,1/0,7
	5,1(rechts)	8,0/0,6
573	$5,\!8$	12,5/0,9
	5,7	$9,\!6/0,\!7$
623	4,0(links)	14,7/1,1
	8,3(rechts)	12,7/0,9
	2,6(links)	8,2/0,6
	7,5(rechts)	4,9/0,4
	7,0(links)	25,1/1,9
	4,1(rechts)	16,0/1,2

Tab. 6.5: Ga-Anreicherung Γ_{Ga}^{exc} für die Al-7,8at.%Ga Legierung. Im Fall unterschiedlicher Ga-Volumenkonzentration $C_{\text{Ga}}^{\text{Volumen}}$ auf den beiden Seiten der KGn-Ebene sind beide Werte gezeigt.

angenommen, dass sich die Legierung für diese von den eingewogenen 7,8at.%Ga abweichende Volumenkonzentration von 5,75at.%Ga im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Ga-Flächenbelegung variierte zwischen 9,6Atome/nm² und 12,5Atome/nm².

Für diese hochkonzentrierte Legierung ist die gemessene Volumenkonzentration immer geringer als die eingewogenen 7,8at.%Ga. Dieser Sachverhalt konnte in dieser Arbeit nicht geklärt werden.

6.1.4 Schnell abgeschreckte Al-7,8at.%Ga-Legierung

Die Segregation zu KGn des Werkstoffs kann durch Glühen bei einer geringeren Temperatur erhöht werden. In grobkörnigen Materialien ist dies aber nicht möglich, da die Glühzeit zum Einstellen des Gleichgewichtszustands sehr hoch wäre. Deswegen wurde in der Al-7,8at.%Ga-Legierung durch schnelles Abschrecken ein feinkörniges Gefüge erzeugt.

Die Al-7,8at.%Ga-Legierung wurde hierfür erschmolzen und unter Druck auf ein sich

6.1. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE





Position	$C_{Al}[at.\%]$	$C_{Ga}[at.\%]$
1	92,4±2,2	7,6±0,6
2	9,7±2,5	90,3±3,3
3	10,2±5,7	89,9±7,6
4	8,7±2,4	91,3±3,2

Bild 6.4: Hellfeldbilder der schnell abgeschreckten Al-7,8at.%Ga-Legierung. Die Ga-Konzentration wurde an den eingezeichneten Stellen mit einer XEDS-Analyse gemessen.

rotierendes Kupferrad (Radgeschwindigkeit: 25m/s; RT) gespritzt. Das Material erstarrt durch die sehr hohe Abkühlgeschwindigkeit oftmals im amorphen Zustand oder es besass ein feinkörniges Gefüge. Die hergestellte Probe (Band) war sehr spröde und zerfiel in kleinere Stücke (ca. 2mm x 2mm). Eine TEM-Probe wurde durch Aufkleben eines Bandstücks auf einem Al₂O₃-Ring und anschließendes Ionenätzen (Ar⁺, 4keV, N₂ gekühlt) hergestellt.

Bild 6.4 zeigt Hellfeldbilder des feinkörnigen Materialgefüges. Der Korndurchmesser variiert zwischen 250nm und 1500nm. Zum Einfrieren des amorphen Zustands war die Erstarrungsgeschwindigkeit zu gering. In der schwarzen Umrandung der Körner ist die mit einer XEDS-Analyse (JEOL JEM2000EX) gemessene Konzentration ($90\pm6,8$)at.%Ga, wobei infolge von Strahlaufweitung dies die minimale Ga-Konzentration bestimmt. Die Zwischenschicht ist amorph, wie es der ringförmige Kontrast in einem Beugungsbild zeigte. Die Dicke des Ga-Films wurde an 6 Stellen des Hellfeldbilds zu (76 ± 26)nm bestimmt. Die Ga-Konzentration im Korn entsprach den eingewogenen 7,8at.%Ga, womit ein Fehler beim

6.2 Interpretation und Diskussion

6.2.1 Bestimmung der Gibbsschen Segregationsenthalpie

• Al-0,4at.%Ga

Die Segregationsneigung von Ga an KGn in Al scheint gering zu sein, da an den untersuchten KGn der Al-0,4at.%Ga-Legierung für keinen der Gleichgewichtszustände eine Ga-Anreicherung gemessen wurde. Die minimal messbare Flächenbelegung der an den KGn-Plätzen angereicherten Ga-Atome berechnet sich für die Volumenmessung mit der höchsten Zählstatistik zu 0,008Atome/nm² (Zählrate Ga-K_{α}-Absorptionslinie: 1600; s. Abschn. 4.5). Daraus berechnet sich eine obere Grenze der Gibbsschen Segregationsenthalpie von 107meV für eine Dicke des Ga-Films von 0,2-0,7nm. Dieser Grenzwert stimmt mit den von Thomson et al. [THFM97, THPM00] für eine $\Sigma11\{113\}<110>$ Al-Kipp-KG mit der *ab-initio*-Methode berechneten Wert von 78meV überein, obwohl Werte unterschiedlicher KGn-Geometrie verglichen werden. Die Wanderung der TEM-Probe im STEM und die Kohlenstoffkontamination der Probenoberfläche (erhöhte Strahlaufweitung) verhindert eine weitere Erhöhung der Nachweisgrenze für die an der KG messbare Ga-Flächenbelegung.

• Al-2at.%Ga

Die Gibbssche Segregationsenthalpie wird für ein vorgegebenes Segregationsmodell aus der Anwendung der allgemeinen Segregationsgleichung

$$\ln \frac{\Gamma_{\rm Ga}}{\Gamma_{\rm Ga}^{max} - \Gamma_{\rm Ga}} = \ln \frac{C_{\rm Ga}^{\rm Volumen}}{1 - C_{\rm Ga}^{\rm Volumen}} + \frac{\Delta G}{kT}$$
(6.1)

experimentell bestimmt (s. Abschn. 2.1.4). Hierzu werden die Messwerte in einem Arrheniusplot von $\ln(\Gamma_{\text{Ga}}/(\Gamma_{\text{Ga}}^{max}-\Gamma^{\text{Ga}})$ über 1/T aufgetragen, wobei der Verlauf des Anstiegs $\Delta G/k$



Bild 6.5: Arrheniusplot von $\ln(\Gamma_{\text{Ga}}/(\Gamma_{\text{Ga}}^{max} - \Gamma_{\text{Ga}}))$ über 1/T für **Al-2at.%Ga**. Die Gibbssche Segregationsenthalpie wurde aus dem Anstieg $\Delta G/k$ zu (190±70)meV (lineare Regression) bestimmt.

durch das verwendete Segregationsmodell festgelegt ist. Für das Langmuir-McLeansche Segregationsmodell ist z.B. der Anstieg eine konzentrationsabhängige Konstante. Im Fall des Fowler-Guggenheimschen Segregationsmodells wäre der Anstieg konzentrationsabhängig, wobei die Auftragung des Anstiegs über $C_{\text{Ga}}^{\text{Volumen}}$ einen linearen Zusammenhang ergibt.

Die Gibbssche Segregationsenthalpie lässt sich für die Al-2at.%Ga-Legierung aus dem Anstieg $\Delta G/k$ des im Bild 6.5 gezeigten Arrheniusplots von $\ln(\Gamma_{\text{Ga}}/(\Gamma_{\text{Ga}}^{max} - \Gamma_{\text{Ga}}))$ über 1/T ermitteln. Der Ordinatenwert für $T \to \infty$ im Arrheniusplot berechnet sich aus der allgemeinen Segregationsgleichung (s. Gl. 6.1) zu $C_{\text{Ga}}^{\text{Volumen}}/(1 - C_{\text{Ga}}^{\text{Volumen}})=0,02$. Im Fall einer konstanten Gibbsschen Segregationsenthalpie bei gegebener Fremdatomkonzentration (Langmuir-McLeansches oder Fowler-Guggenheimsches Segregationsmodell) berechnet sich ΔG aus einer linearen Regression zu (190±)70meV. Diese Analyse konnte trotz der unterschiedlichen KGn-Geometrien und somit auch unterschiedlichen Segregationsneigungen angewendet werden, da die Γ_{Ga} -Werte für die verschiedenen Glühtemperaturen nur wenig streuten.

• anzuwendendes Segregationsmodell

Die Gibbssche Segregationsenthalpie für Al-2at.%Ga ist höher als die abgeschätzte Nachweisgrenze von 107meV für Al-0,4at.%Ga, was einen Hinweis auf eine Ga-konzentrationsabhängige Gibbssche Segregationsenthalpie ist. Dies ist gleichbedeutend mit einer Wechselwirkung der Ga-Atome. Die für die Konzentration 5,75at.%Ga (Al-7,8at.%Ga-Legierung) berechneten Gibbsschen Segregationsenthalpien von 190meV bzw. 385meV der bei T=573K geglühten KGn bestätigt dies.

Das Fowler-Guggenheimsche Segregationsmodell (s. Abschn. 2.1.3) berücksichtigt die Wechselwirkung benachbarter Ga-Atome im KGn-Bereich. Für dieses Segregationsmodell ist die Gibbssche Segregationsenthalpie die Summe eines für eine geringe FA-Konzentration gegebenen Grenzwerts und einer der FA-Konzentration proportionalen Wechselwirkungsenergie. Mit dem von Thomson et al. [THFM97, THPM00] für kleine FA-Konzentrationen berechneten ΔG von 78meV ist die Wechselwirkungsenergie für Al-2at.%Ga 112meV und für Al-5,75at.%Ga 112-307meV. Der positive Wert entspricht einer Anziehung. Die hier durchgeführte Analyse nimmt eine geringe Abhängigkeit der Gibbsschen Segregationsenthalpie von der KGn-Energie an, da der für eine geringe FA-Konzentration verwendete ΔG -Wert (78meV) von Thomson et al. [THFM97, THPM00] für eine andere KGn-Geometrie berechnet wurde.

6.2.2 Materialversprödung über Gleichgewichtssegregation?

Die katastrophale Materialversprödung von polykristallinem Al erfolgt durch direkten Kontakt mit Ga. Hugo und Hoagland [HH98, HH99, HH00] und Ludwig et al. [LB00] beobachteten an mit Ga benetzten Al-KGn innerhalb weniger Minuten eine Anreicherung von mehreren ML Ga. Nach Stumpf und Feibelman [SF96] ist für eine Ga-Belegung von \approx 2ML und mehr eine im Vergleich zu reinem Al geringere KGn-Adhäsion zu erwarten.

6.2. INTERPRETATION UND DISKUSSION

Zur Rissausbreitung entlang der KG genügt hiermit eine geringe auf die Probe wirkende Spannung, was eine mögliche Erklärung des Versprödungseffekts in diesen Materialsystem ist. Damit *Gleichgewichtssegregation* zur Materialversprödung führt, muss (für geringe FA-Konzentrationen) eine hohe Ga-Anreicherung in einigen Minuten bei ca. Raumtemperatur möglich sein. Die Temperaturabhängigkeit der Ga-Flächenbelegung wurde nach dem Langmuir-McLeanschen Segregationsmodell für Al-0,4at.%Ga und Al-2at.%Ga und die Gibbsschen Segregationsenthalpien 78, 107 und 190meV berechnet. Bild 6.6 fast die Ergebnisse zusammen, wobei zusätzlich Kurven der Anlasszeit über T für die mittleren Volumendiffusionslängen 10, 100 und 1000nm eingezeichnet sind.

Die oft beobachtete Materialversprödung scheint nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stattzufinden. So ist die berechnete Ga-Flächenbelegung im Fall von Al-0,4at.%Ga für die niedrigste Glühtemperatur von 383K mit 0,04ML Ga (ΔG =107meV) gering, wobei die Anlasszeit 2700h für eine mittlere Volumendiffusionslänge von 100nm beträgt. Die Ga-Flächenbelegung liegt für die Al-2at.%Ga-Legierung mit 0,56-0,24ML (ΔG =107meV) bzw. 0,97-0,73ML (ΔG =190meV) für Glühtemperaturen von 300-450K immer noch unter 1ML. Die Anlasszeit variiert zwischen 1,09*10⁸h (300K) und 8,8h (450K) für die mittlere Volumendiffusionslänge 100nm. Die geringen Flächenbelegungen, verbunden mit den hohen Anlasszeiten lassen darauf schließen, dass die Materialversprödung ein Nichtgleichgewichtsprozess ist. Im Umkehrschluss bedeutet dies, das bei einer sehr hohen Ga-Konzentration an der KG, wie es z.B. bei einer Benetzung beobachtet wird, durch eine Glühbehandlung die Ga-Atome von der KG abgereichert werden. Das Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichts führt damit zum Entspröden des Materials, sofern die Probe nicht vorher zerbricht [RCAL73].

Die Materialversprödung kann durch facettierte KGn begünstigt werden, wie es auch im Materialsystem Cu(Bi) beobachtet wurde [SCG02, CRS⁺97]. Die Gibbssche Segregationsenthalpie erhöhte sich z.B. an einer KG der Al-2at.%Ga-Legierung (T=653K) von 190meV



Bild 6.6: Temperaturverlauf der Flächenbelegung für Al-0,4at.%Ga (a) und Al-2at.%Ga (b) für die Gibbsschen Segregationsenthalpien 78, 107 und 190meV. Die Berechnung erfolgte mit dem Langmuir-McLeanschen Segregationsmodell. Gleichzeitig wurde der Zeit-Temperaturverlauf für drei mittlere Volumendiffusionslängen eingezeichnet.

für die lange $(\bar{2}2\bar{6})$ -Faceette auf 225meV für die kurze $(0\bar{2}\bar{2})$ -Facette. Inwieweit eine Facettierung der KG durch die Ga-Anreicherung verursacht wird, wurde in dieser Arbeit nicht untersucht.

Die untersuchten KGn der Al-7,8at.%Ga-Legierung hatten eine Ga-Flächenbelegung von teilweise bis zu 2ML, was die Sprödigkeit dieses Materials erklärt. Nach Stumpf und Feibelman [SF96] ist der Ga-Transport entlang der KGn-Ebene zwischen zwei Ga-Schichten einfacher als bei einer geringeren Ga-Flächenbelegung. Die Ga-Atome können hiermit schneller zur Oberfläche diffundieren, was eine mögliche Erklärung für den gefundenen Verlust an Ga in der Al-7,8at.%Ga-Legierung ist.

Einige KGn der Al-2at.%Ga- und der Al-7,8at.%Ga-Legierung waren vermutlich infolge von KGn-Wanderung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Eine beim Glühen stattfindende KGn-Wanderung würde durch das Klettern von sekundären Versetzungen erfolgen. Dadurch werden die an der KG angereicherten Ga-Atome mit den beim Klettern in die Extrahalbebene der Versetzung eingebauten Leerstelle ausgetauscht, womit Ga substitutionell im Al-Kristallgitter gelöst wird. Hinter der gewanderten KG erhöht sich hiermit die Ga-Konzentration.

6.2.3 Ga-Korngrenzenfilm im Fall der Versprödung

Desré et al. [Des97, Des96] berechneten im Gleichgewichtszustand die Dicke eines amorphen Al(Ga)-Films an der KG über der Al(Ga)-Stöchiometrie (s. Abschn. 2.2). Der KGn-Film ist für höhere Konzentrationen als 42at.%Ga thermodynamisch nicht stabil.

Nach Desré et al. [Des97, Des96] ist für die Al-2at.%Ga-Legierung mit einer an den KGn gemessenen Ga-Filmdicke von 0,5-0,8nm die FA-Konzentration im KGn-Film 37-39at.%Ga. Hiermit wäre ca. jeder dritte KGn-Platz mit einem Ga-Atom besetzt, was mit den gemessenen 0,2-0,4ML gut übereinstimmt. Die kaum zu beobachtende Sprödigkeit des Materials bestätigt die nicht erreichte Grenzkonzentration von 42at.%Ga im KGn-Film.

98 KAPITEL 6. UNTERSUCHUNGEN ZUR GLEICHGEWICHTSSEGREGATION

Für die schnell abgeschreckte Al-7,8at.%Ga-Legierung ist nach Desré et al. [Des97, Des96] der ca. 76nm dicke, amorphe KGn-Film thermodynamisch nicht mehr stabil. Die Dicke des Ga-Films verringerte sich auf einige nm an den geglühten Al-7,8at.%Ga-Legierungen, was ein weiterer Hinweis für eine im Nichtgleichgewicht stattfindende Materialsversprödung ist.

Kapitel 7

HRTEM an einer mit Ga dotierten Σ 11 Al-Kipp-KG

An einer symmetrischen $\Sigma 11\{113\}<110>$ Al-Kipp-KG erfolgte eine lokale Anreicherung von Ga-Atomen an den Plätzen der Al-KG mittels Ionenimplantation. Der Einfluss von Ga auf die KGn-Struktur liess sich mit HRTEM ergänzt durch selbstkonsistente, parameterfreie *ab initio*-Rechnungen [THFM97, THPM00] studieren. Es zeigte sich, das Al bevorzugt an den engen Plätzen der KG durch Ga-Atome ersetzt wird. Ein neu entwickeltes Modell der Materialversprödung beschreibt den zeitlichen Verlauf der Verringerung der KGn-Adhäsion zwischen den beiden Al-Körnern.

7.1 Lokale Ga-Anreicherung an der KG

Die lokale Anreicherung von Ga-Atomen an den Plätzen der KG erfolgt durch die Bestrahlung der Al-Probe mit Ga-Ionen. Im Bereich der KG lassen sich die Ga-Ionen mit einem focus-ion-beam (FIB)-Gerät in eine oberflächennahe Schicht einer TEM-Probe aus reinem Al implantieren. Zur Vermeidung von Strahlenschädigung des zu untersuchenden elektro-



Bild 7.1: Ga-Ionen werden lokal an der Al-KG implantiert und reichern sich durch Diffusion an den Plätzen der KG an (a). Das TEM-Loch ist eine Diffusionssperre. Am FIB-Gerät wurde zur Vermeidung von Strahlenschädigung 10-20μm vom TEM-Loch entfernt implantiert (b).

nentransparenten Bereichs geschah die Anreicherung von Ga ca. $10-20\mu$ m vom Loch in der TEM-Probe entfernt. Bild 7.1 zeigt die Anordnung des Implantationsgebiets der Ga-Ionen an der KG anhand des Sekundärelektronenbilds des FIB-Geräts. Der helle Bereich an der KG entspricht dem mit Ga-Ionen implantierten Bereich.

Die Parameter des FIB-Geräts zur Implantation der Ga-Ionen wurden an unterschiedlichen KGn einer TEM-Probe aus vielkristallinem Al optimiert. Die Beschleunigungsspannung der Ga-Ionen betrug 30keV. Der eingesetzte Ga-Strom von 10pA implantiert in dem bestrahlten Gebiet mit einer Fläche von $(10x10)\mu$ m² während einer Zeitdauer von 9 Minuten, 3,7*10¹⁰ Ga-Ionen. Die mittlere Tiefe der mit Ga angereicherten oberflächennahen Schicht wurde aus einer Monte-Carlo-Simulation mit der Software TRIM [ZB03] zu 20nm berechnet. Die angereicherte Konzentration im bestrahlten Probenvolumen ist 30at.% Ga. Aufgrund der bei Raumtemperatur geringen mittleren Volumendiffusionslänge von 0,1nm (Aufbewahrungszeit 5d) diffundieren die Ga-Atome offenbar in einer sehr dünnen oberflächennahen Schicht über die TEM-Probenoberfläche zur Al-KG und benetzen diese. Die Bestimmung der Belegung der KG mit Ga erfolgt durch energiefilternde Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM). Bild 7.2 zeigt das Hellfeldbild und die Elementverteilungs-



Bild 7.2: Hellfeldbild, Al- und Ga-Elementverteilungsbilder der Al-TEM-Probe vor der Bestrahlung im FIB-Gerät (a) und nach der Bestrahlung im FIB-Gerät(b).

bilder von Al (Al- K_{α} -Absorptionskante: ca. 1500eV) und Ga (Ga- $L_{2,3}$ -Absorptionskante: ca. 1200eV) an einer der KGn. Nach der Implantation ist eine Ga-Anreicherung an der untersuchten KG sichtbar.

Nachdem Ga über die Probenoberfläche die KG benetzt hat, diffundieren die Ga-Atome mit einer hohen Geschwindigkeit [PR70] bis zur Diffusionsbarriere des TEM-Lochs und besetzen die Plätze an der Al-KG. Die Diffusionssperre desjenigen TEM-Lochs mit dem kleinsten Lochumfang von ca. 27μ m (TEM-Lochdurchmesser: $8,8\mu$ m) kann aufgrund der bei Raumtemperatur zur Volumendiffusion notwendigen Zeit von $9*10^{10}$ d durch die Ga-Atome nicht überwunden werden. Die Zeit für die gleichzeitig stattfindende Diffusion der Ga-Atome über die Probenoberfläche konnte aufgrund der fehlenden Diffusionskonstante nicht berechnet werden.
7.2 Auswertung der HRTEM-Bilder

Für eine quantitative Interpretation der HRTEM-Bilder sind Bildsimulationen erforderlich. Die Berechnung der HRTEM-Bilder erfolgte unter Verwendung des EMS Codes [Sta87] und der quantitative Bildvergleich geschah mit der Software IDIM [MSG⁺98]. Die zu analysierende atomistische Struktur erfordert ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis im experimentellen Bild. Hierzu werden zehn, aus dem experimentellen Bild ausgeschnittene Teilbilder aus dem Bereich der KG aufsummiert (s.Bild 7.3). Die einzelnen Teilbilder sind durch den Abstand zweier Struktureinheiten der KG getrennt. Das aufsummierte experimentelle Bild wird als translationsgemitteltes HRTEM-Bild bezeichnet. Iterative Bildanalyse wurde für den gemittelten Bereich durchgeführt. Die Startstruktur wird jeweils zu den Ergebnissen mit angegeben.

Die Analyse des translationsgemittelten HRTEM-Bilds erfolgte in zwei Schritten. Zuerst wurden die Abbildungsparameter (z.B. Defokus, Probendicke, Linsenaberration, Übertragungsfunktion des Aufnahmemediums) ermittelt, so dass der experimentelle Bildkontrast an einer perfekten Al-kfz-Kristallstruktur reproduziert wurde. Die Berechnung erfolgte unter Verwendung einer Vielfachparameteranpassung [MSG⁺98]. Der quantitative Vergleich zweier Bilder A und B geschah durch den Kreuzkorrelationskoeffizienten

$$XCF(A,B) = \frac{\sum A_{ij} \cdot B_{ij}}{\sqrt[2]{\sum (A_{ij})^2 \cdot (B_{ij})^2}}.$$
(7.1)

Beide Bilder sind für XCF=1 identisch. XCF erlaubt in automatischen Optimierungsroutinen das Auffinden der maximalen Übereinstimmung zwischen experimentell beobachtetem und berechnetem Bildkontrast.

Aus den zuvor bestimmten Abbildungsparametern berechnen sich in einem zweiten Schritt HRTEM-Bilder von einem Strukturelement, welches die KG enthält. Die Modellstruktur wird bis zum Erreichen eines maximalen XCF's durch eine zweidimensionale



Bild 7.3: Das Signal-Rausch-Verhältnis im experimentellen Bild lässt sich durch die Addition von zehn Teilbildern aus dem Bereich der KG zu einem translationsgemittelten Bild erhöhen.

Verschiebung der Atomsäulenposition relaxiert. Die Wiederholung jeder Optimierung mit unterschiedlichen Startparametern bis zum Erreichen des gleichen XCF gibt eine statistische Sicherheit für das Auffinden eines globalen Maximums. Die Struktur des Superzellen-Abbildungsparameterpaares mit dem höchsten XCF entspricht der KGn-Struktur des Bikristalls.

Der Fehler für die Ermittlung der Abbildungsparametern (Instabilitäten des HRTEMs, Verkippung der Körner aus der CSL-Orientierung, Probendicke, Vernachlässigung inelastische Elektronenstreuung bei der Bildsimulation, usw.) bestimmt die Genauigkeit der aus dem experimentellen HRTEM-Bild berechneten Atomsäulenpositionen in der Superzelle. Zur Analyse der Genauigkeit der Atomsäulenposition im Strukturmodell wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Verteilung der Atome um die Atomsäulenposition eingeführt. Die halbe Halbwertsbreite der verwendeten Gaußschen Wahrscheinlichkeitsverteilung gibt die maximale Abweichung der Atomposition zum festen Wert der Superzelle an. Die quantitative Bestimmung der Abweichung des Bildkontrastes zweier Bilder A und B erfolgt durch die normalisierte euklidische Länge [EHN⁺96]



Bild 7.4: KGn-Geometrie der nach dem CSL-Modell konstruierten symmetrischen $\Sigma 11(113)[\bar{1}10]$ Al-Kipp-KG in $[\bar{1}10]$ -Projektion. Der Kippwinkel ist 50,48°.

$$NED(A,B) = \frac{\sqrt[2]{\sum(A_{i,j} - B_{i,j})^2}}{\sqrt[2]{\sqrt[2]{\sum(A_{i,j})^2} \cdot \sqrt[2]{(B_{i,j})^2}}}.$$
(7.2)

Für verschiedene Halbwertsbreiten der Gaußschen Wahrscheinlichkeitsverteilung wurde der Kontrast des berechneten mit dem des translationsgemittelten experimentellen Bilds verglichen. Diejenige Bildsimulation mit gleicher euklidischer Länge zwischen experimentellem und berechnetem Bild bestimmt die maximale Abweichung der Atome aus der Atomsäulenposition der Superzelle. Der Kontrast im HRTEM-Bild ist hierfür gerade noch unverändert.

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Reine $\Sigma 11(113)[\bar{1}10]$ Al-Kipp-KG

Bild 7.4 zeigt das CSL-Modell der symmetrischen $\Sigma 11(113)[\bar{1}10]$ Al-Kipp-KG in $[\bar{1}10]$ -Projektion. Der Kippwinkel ist für diese KG 50,48° und die Kippachse weist in $[\bar{1}10]$ -Richtung. Die Atomflächendichte beträgt für die (113)-KGn-Ebene 7,4 Atome/nm².

7.3. ERGEBNISSE



Bild 7.5: HRTEM-Bild der symmetrischen $\Sigma 11(113)[\bar{1}10]$ Al-Kipp-KG in $[\bar{1}10]$ -Projektion. Die KG ist über weite Bereiche atomar abrupt.

Die Ermittlung der Rotationsbeziehung beider Körner des Bikristalls erfolgte experimentell mit Feinbereichsbeugung an der TEM-Probe. Hierzu wurde ein Korn in die $\langle 110 \rangle$ -Zonenachse gekippt und die Kristallorientierung des zweiten Korns anhand eines Beugungsbilds aus dem KGn-Bereich überprüft. In der $\langle 110 \rangle$ -Zonenachse unterscheidet sich die Kristallorientierung beider Körner um den reziproken Gittervektor $[0\bar{1}\bar{1}]$. Die beiden Körner des hergestellten Bikristalls sind um 0,3° um die [113]-Richtung gedreht und um 1,7° um die [$\bar{1}10$]-Richtung zusätzlich gekippt. Obwohl der Bikristall keine exakt symmetrische Kipp-KG ist, waren HRTEM-Untersuchungen möglich. Die Verkippung der beiden Körner aus der exakten CSL-Orientierung wurde bei der Bildsimulation nicht berücksichtigt.

Die vollständige Charakterisierung der KG erfordert eine Abbildung der KG in zwei linear unabhängige Kristallorientierungen. In der $[\bar{1}10]$ -Zonenachse ist der kleinste

106

Abstand zwischen zwei Atomsäulen der Al-kfz-Kristallstruktur 0,28nm, was größer als das Punktauflösungsvermögen des JEOL-ARM 1250 von 0,12nm ist. Für die zweite linear unabhängige Kristallorientierung müsste eine andere Zonenachse parallel zur (113)-KGn-Ebene gewählt werden. Der Abstand zwischen den Atomsäulen entlang der nächst höher indizierten <114>-Zonenachse ist 0,09nm. Die Abbildung der Al-Atomsäulen im HRTEM-Bild ist damit nur schwer möglich, da dieser Wert unter dem Punktauflösungsvermögen des JEOL-ARM 1250 von 0,12nm und der Informationsübertragungsgrenze von $\leq 0,11$ nm ist. Wir beschränken uns deshalb auf die Abbildung der [$\overline{1}10$]-Zonenachse.

Das HRTEM-Bild in $[\bar{1}10]$ -Projektion im Bild 7.5 zeigt, dass die KG über weite Bereiche atomar abrupt ist. Entlang der KG wurden Facetten ohne eine ausgezeichnete Kristallographie zu den Körnern beobachtet. Der teilweise streifenförmige Bildkontrast der $(11\bar{1})$ -Netzebenen wird durch die geringe Verkippung beider Körner aus der exakten CSL-Orientierung hervorgerufen. Der an der KG zu sehende helle Bildkontrast von 2-3ML könnte ein Hinweis für einen höheren Materialabtrag der Al-Atome von der KG bei der TEM-Probenherstellung (preferentielles Dünnen) sein. Eine Anreicherung von FAn (z.B. Ga) an der KGn-Ebene ist unwahrscheinlich, da die Kontrastvariation nicht symmetrisch zur KGn-Ebene verläuft.

Aus einem Teilbereich der KG wurde ein translationsgemitteltes HRTEM-Bild erstellt und mit Bildsimulationen über mehrerer Struktureinheiten der nach dem CSL-Modell konstruierten KG verglichen. Die aus Bereichen abseits der KG bestimmten Abbildungsparameter sind: Defokuswert von 30nm, und eine Probendicke von 9,9nm (weiterhin sind für alle HRTEM-Untersuchungen die Mikroskopparameter $C_S=2,6$ mm; Konvergenzwinkel=0,3mrad; Strahlausbreitung=10nm konstant). Bild 7.6 zeigt das experimentelle HRTEM-Bild, das mit den optimalen Abbildungsparametern berechnete Bild der KG und die Differenz beider Bilder. Der Kreuzkorrelationskoeffizient von 0,91 zwischen dem simulierten und dem aufgenommenen HRTEM-Bild bestätigt die sichtbare Übereinstimmung im Differenz-



Bild 7.6: Vergleich des experimentellen HRTEM-Bilds der Al-KG in [110]-Projektion mit den nach dem CSL-Modell konstruierten Strukturmodell aus der Abb. 7.4 und den optimalen Abbildungsparametern berechneten Bild. Es ist kein Unterschied zwischen experimentellen und berechneten Bild sichtbar.

bild. Die Genauigkeit der Atomsäulenposition in der Superzelle wurde aus der normalisierten euklidischen Länge des aufgenommen HRTEM-Bilds von 0,143 zu 0,022nm bestimmt.

7.3.2 Al-KG in grösseren Abstand vom Ga-Reservoir

Nach der Implantation von Ga-Ionen in der Al-TEM-Probe wurden je nach Entfernung zum Implantationsgebiet unterschiedliche KGn-Strukturen beobachtet. Bild 7.7 zeigt die mit HRTEM untersuchten KGn-Bereiche der TEM-Probe am Sekundärelektronenbild des FIB-Geräts. Die Ergebnisse für eine größere Entfernung zum Ga-Reservoir (Stelle 1 im Bild 7.7) sind in diesem Abschnitt beschrieben, diejenigen näher beim Ga-Reservoir (Stelle 2 und 3 im Bild 7.7) in Abschn. 7.3.3.

Bild 7.8 zeigt in $[\bar{1}10]$ -Projektion das experimentelle HRTEM-Bild. Es wurde wiederum aus einem Teilbereich der KG ein translationsgemitteltes HRTEM-Bild erzeugt und die atomare KGn-Struktur durch eine Bildsimulation bestimmt. Das berechnete Bild der KG und die Differenz beider Bilder zeigt Bild 7.8. Die Berechnung erfolgt für die Superzelle einer nach dem CSL-Modell konstruierten symmetrischen $\Sigma 11(113)[\bar{1}10]$ Al-Kipp-KG. Die



Bild 7.7: Nach der Ga-Implantation erfolgte in einem grösseren (1), mittleren (2) und geringeren (3) Abstand vom Ga-Reservoir die Bestimmung der KGn-Struktur mittels HRTEM.

ermittelten optimalen Abbildungsparameter waren ein Defokuswert von 39 nm und eine Probendicke von 8,2 nm. Der Kreuzkorrelationskoeffizient zwischen experimentellem und berechnetem Bild ist 0,94. Die atomare KGn-Struktur ist damit identisch mit der reinen Al-KG im Rahmen einer Genauigkeit von $\pm 0,015$ nm.

In der HRTEM Aufnahme (Bild 7.9a) ist ein Defekt der KG zu beobachten. Der Charakter des Defekts ist eine Stufe mit der Höhe des vierfachen Netzebenenabstands der (113)-KGn-Ebene von 0,48nm. Eine weitere Analyse des HRTEM-Bildes zeigt zwei eingeschobene Netzebenen ((111) und (11 $\overline{1}$)) an dieser Stufe. Der Burgersvektor wurde im unteren Korn aus dem Burgersumlauf zu $3/5 \cdot a_0$ [122] bestimmt.

Überraschenderweise wanderten die Defekte während der Beobachtung im TEM entlang der KGn-Ebene. Bild 7.9a,b zeigt zwei im Zeitabstand von 30s aufgenommene HRTEM-Bilder eines Defekts der KG. Die Geschwindigkeit mit der die Defekte entlang der KG wanderten wurde aus einer Filmaufnahme zu 0,19nm/s bestimmt. Im Gegensatz dazu ist die Wanderung einer Stufe in reinen Al während der ca. 3-stündigen TEM-Untersuchung nicht zu beobachten. Dies zeigt deutlich, dass die Anwesenheit von Ga zu einer erhöhten



Bild 7.8: Vergleich des experimentellen HRTEM-Bilds der Al-KG in [110]-Projektion mit den nach dem CSL-Modell konstruierten Strukturmodell aus der Abb. 7.4 und den optimalen Abbildungsparametern berechneten Bild.

Beweglichkeit der Stufen führt.

7.3.3 Struktur der Al-KGn in der Nähe des Ga-Reservoir

Bild 7.10 zeigt ein HRTEM-Bild der KG in [110]-Projektion in geringen Abstand vom Ga-Reservoir. An der Al-KG sind je nach Entfernung vom Ga-Reservoir unterschiedliche KGn-Strukturen zu sehen. Die Auswertung der atomaren Strukturen der Al-KG für eine mittlere [Bereich (b) im Bild 7.10 \cong Stelle 2 im Bild 7.7]) bzw. in geringer Entfernung [Bereich (a) im Bild 7.10 \cong Stelle 3 im Bild 7.7] zum Ga-Reservoir werden getrennt beschrieben. Es zeigte sich zusätzlich, dass die Struktur aus dem mittleren KGn-Bereich (Bereich (b) im Bild 7.10) sich während der TEM-Untersuchung in wenigen Minuten veränderte. Die entstandene KGn-Struktur entsprach der Struktur der Al-KG nahe am Ga-Reservoir.

• KGn-Struktur für mittlere Entfernung zum Ga-Reservoir

Bild 7.11 zeigt ein vergößertes HRTEM-Bild der KG in $[\bar{1}10]$ -Projektion für eine mittlere Entfernung zum Ga-Reservoir (Bereich (b) im Bild 7.10 \cong Stelle 2 im Bild 7.7). An der KG ist ein rautenförmiger Bildkontrast zu sehen, der als eine geordnete KGn-Phase interpretiert werden kann. Die mittlere Länge der Diagonalen in der Raute ist 0,48±0,04nm/0,23±0,01nm



Bild 7.9: HRTEM-Bild eines wandernden Defekts an der (113)-KGn-Ebene in $[\bar{1}10]$ -Projektion. Die Bilder zeigen dieselbe Probenstelle für die Zeiten 0s (a) und 30s (b). Der Defekt besteht aus einer Stufe in [113]-Richtung und einer sekundären Stufenversetzungen. Die Burgersvektor wurde aus dem Burgersumlauf zu $3/5 \cdot a_0$ [122].

7.3. ERGEBNISSE

TEM-Loch



Ga-Reservoir

Bild 7.10: HRTEM-Bild der KG in [110]-Projektion zu Beginn der TEM-Untersuchung. Die nahe am TEM-Loch beobachtete atomare KGn-Struktur entspricht der von der reinen Al-KG(c). Näher zum Ga-Reservoir ist eine geordnete KGn-Phase zu beobachten (b). Dieser Bildkontrast verschwindet für noch geringere Entfernungen zum Ga-Reservoir wieder (a).



Bild 7.11: HRTEM-Bild der KG in [110]-Projektion aus dem Zwischenbereich des Ga-Reservoirs und dem TEM-Loch. Der rautenförmige Bildkontrast an der KG kann als geordnete KGn-Phase interpretiert werden.

und der Winkel zwischen den Diagonalen 63° bzw. 117°. Die Breite der KGn-Phase wurde mit der Scheimpflugtechnik [BWM88] zu 0,53±0,08nm im HRTEM-Bild bestimmt. Die {111}-Gitterebenen beider Körner sind um 0,09nm parallel zur KGn-Ebene versetzt. Zur Interpretation des an der KG zu sehenden Kontrasts im HRTEM-Bild wurde empirisch ein Strukturmodell des KGn-Bereichs aus einer orthorhombischen flächenzentrierten Kristallstruktur (Cmca) mit den Gitterkonstanten einer um 17% gedehnten α -Ga-Kristallstruktur (a_0 =0,52952nm; b_0 =0,52868nm; c_0 =0,89587nm) entwickelt. Die Abb. 7.12 zeigt die Superzelle in [$\bar{1}10$]-Projektion im Al mit 4ML Ga im KGn-Bereich. Die gewählte Belegung von 4ML Ga sättigt jede Atomsäule der Al-Atome auf der (113) KGn-Ebene mit einer Atomsäule aus Ga ab. Der rautenförmige Bildkontrast der KGn-Phase entspricht einer [$\bar{1}1\bar{1}$]-Projektion. Die (113)-Gitterebenen des Aluminiums sind parallel zur (121)-Gitterebene der orthorhombischen Kristallstruktur. Die möglicherweise durch einen an der



Bild 7.12: Empirisch entwickeltes Strukturmodell in [110]-Projektion für die im Bild 7.11 beobachtete geordnete KGn-Phase (a). Für diese Superzelle erfolgte eine Bildsimulation (b). Experimentellen und simuliertes Bild stimmen gut überein.

KG wandernden Defekt verursachte Translation der Al-{111}-Gitterebenen beider Körner um 0,09nm wurde im Strukturmodell berücksichtigt.

Aus dem Bereich der geordneten KGn-Phase wurde ein translationsgemitteltes HRTEM-Bild erzeugt und mit den in Bild 7.12 gezeigten Strukturmodell eine Bildsimulation durchgeführt. Bild 7.12 zeigt in der $[\bar{1}10]$ -Projektion das experimentelle HRTEM-Bild, das berechnete Bild der KG und die Differenz beider Bilder. Die bestimmten optimalen Abbildungsparameter sind: Defokuswert von 37nm und eine Probendicke von 6,7nm. Der Kreuzkorrelationskoeffizient zwischen experimentellem und berechnetem Bild ist 0,90. Die atomare Struktur der geordneten KGn-Phase wird in der $[\bar{1}10]$ -Projektion der KG durch das Strukturmodell von Bild 7.12 gut beschrieben, ist aber nur eine mögliche Interpretation. So zeigt z.B. der Kreuzkorrelationskoeffizient der Bildsimulation für den Austausch von 2ML Ga des in Bild 7.12 gezeigten Strukturmodells von 0,84 ebenfalls eine hohe Über-



Bild 7.13: HRTEM-Bild der KG in [110]-Projektion für eine geringe Entfernung zum Ga-Reservoir. Der hellere Bildkontrast entspricht einer Atomsäule aus Ga-Atomen. Die Belegung ist 3ML Ga.

einstimmung zwischen experimentellem und berechnetem Bild.

• KGn-Struktur für geringe Abstand vom Ga-Reservoir

Bild 7.13 zeigt in $[\bar{1}10]$ -Projektion ein HRTEM-Bild der KG, aufgezeichnet aus einem Bereich der Al-KG, der gering vom Ga-Reservoir entfernt ist (Bereich a im Bild 7.10 \cong Stelle 3 im Bild 7.7). Ein translationsgemitteltes HRTEM-Bild der KG wurde erstellt und eine quantitative Bildanalyse durchgeführt. Zur Bildsimulation wurde die von Thomson et al. [THFM97, THPM00] mit der *ab initio*-Methode berechnete Superzelle mit der geringsten Gesamtenergie verwendet. Die Belegung der KG beträgt 3ML Ga (s. Abschn. 3.2). Zur Aufnahme des HRTEM-Bildes in Bild 7.13 wurde stärker defokussiert als für die Bilder 7.10-7.12. Der hellere Kontrast an der KG entspricht unter diesen Abbildungsbedingungen reinen Ga-Atomsäulen. Die Kontrastvariation an der KG wird hiermit durch den Austausch von Al durch Ga-Atome verursacht. Die KG ist mit 3ML Ga belegt. Die Analyse eines zwei-



Bild 7.14: HRTEM-Bild der KG in [Ī10]-Projektion für eine geringe Entfernung zum Ga-Reservoir. Das aus Abb. 7.13 berechnete Strukturmodell wird durch die Analyse mittels eines anderen Defokuswertes gestützt.

ten Bilds dieser Probenstelle mit einem anderen Defokuswert (s. Abb. 7.14) stimmt mit den von Thomson et al. [THFM97, THPM00] mit der niedrigsten Gesamtenergie berechneten Strukturmodell überein.

An den beiden gegenüberliegenden Seiten eines Lochs der TEM-Probe liess sich die Flächenbelegung der an der KG angereicherten Ga-Atome mit XEDS ermitteln. Es ist aber hierbei nicht sichergestellt, dass die bei der XEDS-Analyse gewählte Probenstelle identisch mit der für die HRTEM-Untersuchungen ist. An der KG ist die gemessene Ga-Flächenbelegung $0,4\pm0,2$ Atome/nm² ($\cong 0,05$ ML) und $1,8\pm0,4$ Atome/nm² ($\cong 0,2$ ML). Die maximale FA-Flächendichte der (113) KGn-Ebene von 7,4 Atomen/nm² ist hierbei 1ML gleichgesetzt. Aus den XEDS-Messungen konnte die Konzentration im Volumen 30nm von der KG entfernt zu 0,16±0,01at.%Ga und 1,72±0,06at.%Ga bestimmt werden. Auf den beiden Seiten der KG wurden gleiche Ga-Konzentrationen gemessen. Die TEM-Probe lagerte zwischen der ATEM-Untersuchung und der Implantation der Ga-Ionen ca. 40 Tage bei Raumtemperatur in einem Exsikkator. Die Dicke des Ga-Films wurde aus einem XEDS-Linienprofil der in Abschnitt 4.4.5 beschriebenen Technik zu 0,7±0,3nm bestimmt. Am STEM hatte die zur Messung der Belegung verwendete SAD-Blende einen Durchmesser von 50 μ m, die virtuelle Objektivblende einen Durchmesser von 50 μ m, die Rasterfläche war (1x10)nm² und die Aufnahmezeit des XEDS-Detektors betrug 100s.

7.4 Diskussion

7.4.1 Mechanismus der Versprödung auf atomarer Längenskala

Die Ergebnisse von Kapitel 6 zur Segregation im thermodynamischen Gleichgewicht zeigten eine geringe Segregationsneigung an KGn im Materialsystem Al(Ga) für die untersuchten Gehalte von 0,4; 2 und 7,8at.%Ga bei unterschiedlichen Glühtemperaturen. Die Ga-Belegung an willkürlich gewählten Al-KGn variierte z.B. im Fall der ausführlich untersuchten Al-2at.%Ga-Legierung zwischen 0,2 und 0,4ML Ga bei Glühtemperaturen von 573-773K. Die geringe Segregationsneigung dokumentiert sich auch durch einen niedrigen Wert der Gibbsschen Segregationsenthalpie von 190 ± 70 meV für Al-2at.%Ga. Die für die Flüssig-Metall-Versprödung des Materialsystems Al(Ga) erforderliche Belegung der KGn mit mehreren ML Ga bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten ist somit im Gleichgewicht nicht möglich. Deswegen wurde die Veränderung der atomaren Struktur einer Al-KG nach der Anreicherung von Ga-Atomen an den KGn-Plätzen mit HRTEM in Verbindung mit von Thomson et al. [THFM97, THPM00] durchgeführten *ab initio*-Rechnungen an einer symmetrischen $\Sigma11(113)$ [$\overline{1}10$] Al-Kipp-KG studiert. Die Wahl dieser KG ist durch eine typische KGn-Energie von 0,388J/m² [HG71, Bal82] für Al und eine einfache KGn-Geometrie motiviert.

Thomson et al. [THFM97, THPM00] berechneten für die symmetrische $\Sigma 11(113)$ [110] Al(Ga)-Kipp-KG mit der ab initio-Methode Gesamtenergien für unterschiedliche Konfigurationen der Ga-Atome an den KGn-Plätzen. Die Superzelle des reinen Al expandierte im Vergleich zum CSL um 0,036nm senkrecht zur KG, da der interatomare Abstand der engen KGn-Plätze von 0,265nm geringer als der nächste Nachbarabstand im reinen Al (0,280nm) ist. Nach dem Einbringen von Ga entspricht die maximale Belegung 3ML Ga. Für diese energetisch günstigste Konfiguration kontrahiert im Vergleich zum reinen Al die Superzelle um etwa 0,015nm senkrecht zur KG. Die Al-Atome werden insbesondere an den engen Plätzen durch Ga ersetzt. Hier ist der interatomare Abstand gering. Thomson et al. [THFM97, THPM00] erklärten diesen Sachverhalt durch ein 2-Radien-Modell für das Ga-Atom. Dies basiert darauf, dass die Ga-Atome in α -Ga ein Volumen einnehmen vergleichbar mit demjenigen von Al-Atomen in kfz-Al. Der nächste Nachbarabstand in Ga ist aber um 7,1% kleiner als in kfz-Al. Dieser Umstand begünstigt die Belegung der "dichten" KGn-Plätze durch Ga. Der Abstand zwischen diesen engen KGn-Plätzen ist im Fall der $\Sigma 11(113)[\bar{1}10]$ Al-Kipp-KG 0,265nm, was 94,6% des nächsten Nachbarabstands in Al entspricht. Die aus der α -Ga-Kristallstruktur gebildeten "Dimer" (2 Ga-Atome im nächsten Nachbarabstand) mit einem Atomabstand der Ga-Atome von 0,245nm können diese dichten KGn-Plätze (0,265nm) leicht besetzen. Für diese KG wurde die Gibbssche Segregationsenthalpie zu 78meV berechnet.

Die hier experimentell bestimmte atomare Struktur der reinen Al-KG entsprach im Rahmen einer Genauigkeit von $\pm 0,022$ nm der mit der *ab initio*-Methode von Thomson et al. [THFM97, THPM00] berechneten. Die experimentell bestimmte atomare KGn-Struktur ist hiermit identisch mit der CSL-Orientierung der $\Sigma 11$ Al-Kipp-KG.

Die mit Ga dotierte $\Sigma 11$ Al-Kipp-KG zeigte in kleinem Abstand zum Ga-Implantationsgebiet eine Belegung von 3ML nachdem die TEM-Probe ca. 10min. von den hoch-



Bild 7.15: Der Vergleich des HRTEM-Bildes aus Abb. 7.13 (a) mit *ab initio*-Rechnungen (b) zeigt eine Belegung von 3ML Ga an der KG. Der Einbau von Ga-Atomen an den engen KGn-Plätzen (rot) verringert die Gesamtenergie der Superzelle, wobei eine zusätzliche Ga-Belegung der KGn-Ebene (grün) die Gesamtenergie nicht verändert.

energetischen Elektronen durchstrahlt wurde. Der Vergleich mit Bildsimulationen ergab eine atomare Struktur der KG, die der von Thomson et al. [THFM97, THPM00] berechneten Superzelle mit der geringsten Gesamtenergie entspricht. Die Ga-Atome ersetzen hiermit das Al auf den engen KGn-Plätzen, wie es die roten Markierungen der Abb. 7.15 an dem experimentellen HRTEM-Bild der KG zeigen. Da laut Theorie eine über 3ML Ga hinausgehende Substitution des Al an der KG die Gesamtenergie wieder erhöht, deutet die beobachtete Belegung von 3ML auf einen Gleichgewichtszustand der mit Ga benetzten KG hin. Die im Vergleich zum reinen Al mit der *ab initio*-Methode berechneten Kontraktion der Superzelle von 0,022nm senkrecht zur KG wurde experimentell mit der Auswertungsmethode nach Schweinfest [Sch98] mit einer Genauigkeit von 0,003nm nachgewiesen.

Die mit der XEDS-Analyse gemessene Belegung der $\Sigma 11$ Al-KG von 0,05 bzw. 0,2ML Ga weicht deutlich vom Ergebnis der HRTEM-Untersuchung einer Belegung von 3ML Ga ab. Für beide Methoden ist 1ML Ga durch die Atomflächendichte der (113) KGn-Ebene von 7,4

7.4. DISKUSSION

Atomen/nm² definiert. Ein möglicher Grund für die unterschiedlichen Werte der Belegung könnte die lange Lagerung der TEM-Probe von ca. 37d zwischen der HRTEM- und der ATEM-Untersuchung sein. Die Ga-Atome könnten z.B. im Aufbewahrungszeitraum von der KG an die Al-OF diffundieren. Es ist auch nicht sichergestellt, dass exakt diesselbe Probenstelle bei beiden Messmethoden verwendet wurde.

Nach Thomson et al. [THFM97, THPM00] führt der Austausch der auf den engen KGn-Plätzen vorhandenen Al-Atome mit Ga zu einer Verringerung der elastischen Verzerrung der atomaren KGn-Struktur. Für den Fall das Al in Kontakt mit Ga ist, kann diese Verringerung der Gesamtenergie der Probe eine Benetzung der Al-KG mit Ga hervorrufen (mögliche Triebkraft). Für eine Σ 3 Al-KG, die keine engen KGn-Plätze enthält, sollte eine Benetzung mit Ga aber nicht zu beobachten sein, da die treibende Kraft hierfür fehlt. Die Ga-Atome diffundieren sehr schnell entlang der KG [PR70] und besetzen die engen KGn-Plätze. Das müsste zu einer Belegung der KG mit mindestens 2ML Ga führen, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der HRTEM-Untersuchung ist. Die KGn-Diffusion würde die Geschwindigkeit mit der die Al-KG durch Ga benetzt wird bestimmen. Bild 7.16a,b zeigen schematisch diesen Vorgang der Benetzung.

Ludwig und Bellet [LB00] beobachteten an mit Ga benetzten Al-KGn eine Dicke des Ga-Films von einigen nm an der Benetzungsfront. Die geringe Dicke des Ga-Films deutet auch auf eine Belegung der Al-KGn von wenigen ML Ga hin, was ein weiteres Indiz für eine energetisch bevorzugte Belegung der engen KGn-Plätze mit Ga-Atomen ist.

Nachdem in einem ersten Schritt die KG mit 2ML Ga belegt ist, muss für die Flüssig-Metall-Versprödung ein Transport von Ga-Atomen zwischen diesen beiden Schichten mit einem niedrigen Energieaufwand möglich sein und eine treibende Kraft vorherrschen. Die niedrige Schmelztemperatur des Galliums von 303K zeigt, dass eine Umordnung der Ga-Atome in einem Atomverband sicherlich einen geringen Energieaufwand benötigt. Auf diesen Sachverhalt weisen *ab initio*-Rechnungen von Stumpf und Feibelmann [SF96] hin. Sie



Bild 7.16: Ein Mechanismus der Flüssig-Metall-Versprödung von Al(Ga) könnte das Auffüllen (KGn-Diffusion) der engen KGn-Plätze durch Ga-Atome sein (b). Das Ga-Reservoir ist die benetzte Al-OF (a). Die Belegung von einigen ML Ga erhöht die Rate der KGn-Diffusion, so dass sich in den breiten Ga-Film an der KG ein Riss ausbreiten kann (c).

120

7.4. DISKUSSION

berechneten die notwendige Arbeit, um 2 Ga-Lagen auf einer (001)-Al-OF gegeneinander zu verschieben und fanden den sehr geringen Wert von nur 10meV. Diese Tatsache dürfte auch den Transport der Ga-Atome aus einem Reservoir an der Al-OF zur Benetzungsfront erleichtern und zur Benetzung weiterer KGn einer vielkristallinen Al-Probe führen.

Der vorgeschlagene Mechanismus der Flüssig-Metall-Versprödung stimmt mit den Ergebnissen von Ludwig und Bellet [LB00] überein. Die Autoren beobachteten mit Synchrotronstrahlungstomographie an mit Ga benetzten KGn einer vielkristallinen Al-Probe $1-2\mu$ m dicke Ga-Schichten. Das würde einem massiven Eindringen von Ga an die Al-KG entsprechen. Weiterhin entfernten sich die Körner voneinander durch die Ga-Benetzung, d.h. das Ga ersetzt nicht Al-Atome entlang der KG, sondern zwängt sich in die KG hinein.

7.4.2 KGn-Beweglichkeit

Durch die Dotierung mit Ga erhöhte sich bei der Bestrahlung der Al-TEM-Probe mit Elektronen die Beweglichkeit der an der symmetrischen $\Sigma 11 (113)[1\overline{10}]$ Al-Kipp-KG vorhandenen Defekte. Die höhere Beweglichkeit der Defekte mit Stufencharakter ist gleichbedeutend mit einer höheren Geschwindigkeit der KGn-Wanderung. Ein vergleichbares Verhalten beobachteten Molodov et al. [MCG⁺95] an zwei symmetrischen <111> Al-Kipp-KGn mit den Kippwinkeln 38,2° und 40,5° im Temperaturbereich von 673-833K bei einer geringen Dotierung von 10at.-ppm Ga. Die Zunahme der KGn-Beweglichkeit bei einer FA-Dotierung des Materials wiederspricht der "impurity-drag"-Theorie [Cah62], wonach die an der KG angelagerten FA die KGn-Beweglichkeit im Fall von Metallen immer verringern. Die Geschwindigkeit der KGn-Wanderung soll nun quantifiziert werden.

Die Geschwindigkeit der KGn-Wanderung wurde für Raumtemperatur aus der Beweglichkeit des Defekts von 0,19nm/s berechnet. Zur Überwindung der Stufenhöhe von 0,48nm in [113]-Richtung muss der Defekt die mittlere Länge zwischen zwei Stufen von 11,5±2,1nm gewandert sein. Die Geschwindigkeit der KGn-Wanderung in [113]-Richtung folgt aus der hierfür notwendigen Zeit von 60,5s zu $7.9*10^{-3}$ nm/s.

Die Aktivierungsenthalpie der KGn-Wanderung wurde von Molodov et al. [MCG⁺95] an zwei symmetrischen <111> Al-Kipp-KGn mit den Kippwinkel 38,2° und 40,5° bei einer geringen Ga-Dotierung im Temperaturbereich von 673-833K gemessen. Für eine übliche treibende Kraft von 6,24*10⁻⁶eV/nm³ wäre in diesem Fall die Geschwindigkeit der KGn-Wanderung bei Raumtemperatur ca. 4*10⁻¹⁵nm/s. Der für die Σ 11 Al-Kipp-KG bestimmte Wert der KGn-Beweglichkeit von 7,9*10⁻³nm/s ist hiermit um den Faktor 10¹² grösser gegenüber des von Molodov et al. [MCG⁺95] bestimmten Werts. Inwieweit sich durch die Wechselwirkung der hochenergetischen Elektronen die Probentemperatur verändert, die verschiedenen KGn-Geometrien die Aktivierungsenthalpie beeinflussen oder der Mechanismus der KGn-Beweglichkeit sich bei Raumtemperatur verändert, konnte in dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Kapitel 8

Ausblick

In diesem Kapitel sollen sich aus dieser Arbeit ergebende Fragestellungen zu den Untersuchungen für die Gleichgewichtssegregation und für die quantitative HRTEM erläutert werden.

\bullet Gleichgewichtssegregation

Die im Kapitel 6 diskutierten Ergebnisse haben gezeigt, dass die beobachtete Flüssig-Metall-Versprödung des Materialsystems Al(Ga) [Kam83, LB00] nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet. So entspricht z.B. im Fall von Al-2at.%Ga die über unterschiedliche KGn gemittelte Gibbssche Segregationsenthalpie von (190 ± 70) meV einer Belegung von 0,97ML bei Raumtemperatur. Die geringe Belegung verbunden mit einer Glühzeit von 1,09*10⁸h für eine mittlere Volumendiffusionslänge von 100nm (RT) widerspricht der innerhalb einiger Minuten stattfindenden Flüssig-Metall-Versprödung.

Die Abhängigkeit der Gibbsschen Segregationsenthalpie ΔG von der FA-Konzentration an der KG sollte durch die weitere Bestimmung der FA-Belegung an definierten KGn-Geometrien für weitere Ga-Gehalte (z.B. 1; 4at.%Ga) in Abhängigkeit der Glühtemperatur vertieft untersucht werden (s. Kapitel 6). Hierbei muss sichergestellt sein, dass z.B. durch KGn-Diffusion eine Abreicherung von Ga-Atomen aus den KGn-Plätzen nicht stattfindet. Ein Sprung des Werts von ΔG im Temperatur- und Ga-Gehaltsbereich des Al(Ga)-Mischkristalls (Einphasengebiet: $\Delta T = 173-934$ K; $\Delta C_{Ga}^{Volumen} = 0-\sim9$ at.%Ga), was auf eine Materialversprödung infolge eines Vorbenetzungsphasenübergangs hinweist, wurde an keiner KG der untersuchten Al(Ga)-Legierungen (Ga-Gehalte: 0,4; 2 und 7,8at.% Ga) nachgewiesen. Die Dicke des Ga-Films an der KG sollte im Fall eines Vorbenetzungsphasenübergangs stark variieren, was die Ergebnisse zur Gleichgewichtssegregation nicht zeigten. Die Bestimmung der Ga-Belegung an KGn weiterer Al(Ga)-Legierungen würde die Nichtexistenz eines Vorbenetzungsphasenübergangs absichern, wobei KGn-Geometrien mit hoher KGn-Energie (hohe Segregationsneigung), besonders interessant sind.

•Quantitative HRTEM

Die Ergebnisse des Kapitels 7 zeigen, dass an der symmetrischen $\Sigma 11(113)[\bar{1}10]$ Al-Kipp-KG sich nach einer Ga-Anreicherung die atomistische KGn-Struktur verändert. Der Vergleich mit einer parameterfreien und selbstkonsistenten *ab initio*-Rechnung von Thomson et al. [THFM97, THPM00] bewies, dass die beobachtete Belegung von 3ML Ga durch die energetisch bevorzugte Ersetzung des Al's auf den engen KGn-Plätzen durch Ga-Atome verursacht wird.

Aus diesem Grund ist es besonders interessant, KGn-Geometrien mit einer **unter**schiedlichen Anzahl von engen KGn-Plätzen nach einer Ga-Implantation mit quantitativer HRTEM, unterstützt durch selbstkonsistente und parameterfreie *ab initio*-Rechnungen, nochmals zu untersuchen. Der Spezialfall der Σ 3 Al-Kipp-KG enthält z.B. keine engen KGn-Plätze. Bei diesem KGn-Typ sollte deshalb nach dem entwickelten Modell der Flüssig-Metallversprödung (Abschn. 7.4.1) die Anreicherung von Ga an den engen Plätzen der Al-KG entfallen, womit eine Materialversprödung verhindert wäre.

Um das Verständnis für die Entstehung der kristallinen Ga-Schicht an der KG zu erweitern, muss durch Potentialmodelle die Wechselwirkung der geordneten Al-Atome des fcc-Kristalls (Körner) auf die Ordnung des KGn-Bereichs berücksichtigt werden. Die *in situ* HRTEM-Untersuchung an einer mit Ga-angereicherten symmetrischen $\Sigma 11 \ (113)[\bar{1}10]$ Al-Kipp-KG bei gleichzeitigen Aufheizen der TEM-Probe könnte zeigen, bei welcher Temperatur eine Amorphisierung der KGn-Struktur durch die erhöhte Entropie des Gesamtsystems zu beobachten ist. Die Ergebnisse des Kapitels 7 zeigten, das infolge der langreichweitigen Wechselwirkung des Al-fcc-Gitters auf die Ga-Atome bei einer höheren Temperatur als der Ga-Schmelztemperatur von 303K der KGn-Bereich amorphisieren wird.

Anhang A

Messung der KGn-Belegung

Die Messung der FA-Flächenbelegung der Al-KGn erfolgt mit hoher Ortsauflösung am STEM mittels einer XEDS-Analyse gemessen. Die KGn-Ebene wird hierzu parallel zum Elektronenstrahl gekippt, so dass die GFn-Breite im Massenkontrastbild minimal ist. Gleichzeitig darf der Elektronenstrahl nicht in eine Zonenachse der TEM-Probe einfallen, da sich sonst die Intensität der charakteristischen Röntgenlinien infolge von Gitterführung der Elektronen verändert. Der Elektronenstrahl wird über einen die KG enthaltenen Bereich der TEM-Probenoberfläche gerastert und währenddessen das Röntgenspektrum aufgezeichnet. Das zu wählende Rasterfenster soll zur Erfassung des größtmöglichen KGn-spezifischen Röntgensignals mit der senkrecht zur GF liegenden Rasterfensterbreite w die KGn-Breite t_{Ga} im Massenkontrastbild gerade vollständig erfassen, wobei gleichzeitig die zur KG parallel liegende Rasterfensterlänge l groß sein sollte. Bild A.1 zeigt schematisch die Messung der Ga-Flächenbelegung an der KG (Γ_{Ga}) durch Rastern des Elektronenstrahls am STEM. Die Probendicke t wurde durch eine EELS-Messung bestimmt.

Die vom XEDS-Detektor gemessene Intensität der charakteristischen Al- K_{α} - und Ga- K_{α} -Röntgenlinie ist unter der Annahme vernachlässigbarer Röntgenfloureszenz, Röntgenabsorption und einer Nichtabhängigkeit des Wechselwirkungsquerschnitts σ von der



Bild A.1: Die Ga-Flächenbelegung der KG Γ_{Ga} wird am STEM durch Rastern des Elektronenstrahls und gleichzeitiges Aufnehmen eines Röntgenspektrums bestimmt. Das Al ist auf den Plätzen der KG vollständig mit Ga-Atomen ausgetauscht (100at.%Ga im GFn-Bereich).

Probendicke (gilt für dünne TEM-Proben) nach Reimer et al. [Rei89]:

$$I_{\rm Al}^{\rm KG} = \kappa_{\rm Al}^{\rm Volumen}(w - t_{\rm Ga}) \, lt \sigma_{\rm Al} \chi_{\rm Al} + \kappa_{\rm Al}^{\rm KG} \, t_{\rm Ga} \, l \, t \, \sigma_{\rm Al} \chi_{\rm Al} \tag{A.1}$$

$$I_{\rm Ga}^{\rm KG} = \kappa_{\rm Ga}^{\rm Volumen}(w - t_{\rm Ga}) \, lt \sigma_{\rm Ga} \chi_{\rm Ga} + \kappa_{\rm Ga}^{\rm KG} \, t_{\rm Ga} \, l \, t \, \sigma_{\rm Ga} \chi_{\rm Ga}. \tag{A.2}$$

Hierbei ist das Al auf den Plätzen der KG vollständig mit Ga-Atomen ausgetauscht. Die (Volumen)-Messung wurde 30-40nm von der KG entfernt wiederholt. Entsprechend sind die Intensitäten der charakteristischen Röntgenlinien für die Volumenmessung:

$$I_{\rm Al}^{\rm Volumen} = \kappa_{\rm Al}^{\rm Volumen} \ w \ l \ t \sigma_{\rm Al} \chi_{\rm Al} \tag{A.3}$$

$$I_{\rm Ga}^{\rm Volumen} = \kappa_{\rm Ga}^{\rm Volumen} \ w \ l \ t \sigma_{\rm Ga} \chi_{\rm Ga}. \tag{A.4}$$

In den Gl. A.1-A.4 ist κ die Atom
dichte, σ der Wechselwirkungsquerschnitt und χ die

Konversionsrate des XEDS-Systems. Im Gleichungssystem A.1-A.4 ist enthalten:

- eine konstante, totzeitkorrigierte Aufnahmezeit des XEDS-Detektors,
- eine konstante Elektronendichte des Primärelektronenstrahls,
- ein konzentrationsunabhängiges σ zur Anregung der inneren Elektronen durch die Primärelektronen,
- ein konstantes Röntgenemissionsvolumen,
- eine konstante Probendicke.

Die Atomdichte der im GFn-Bereich vorhandenen Ga-Atome berechnet sich aus Gl. A.2 zu:

$$\kappa_{\rm Ga}^{\rm KG} = \frac{I_{\rm Ga}^{\rm KG} - \kappa_{\rm Ga}^{\rm Volumen}(w - t_{\rm Ga}) \, lt \sigma_{\rm Ga} \chi_{\rm Ga}}{t_{\rm Ga} \, l \, t \, \sigma_{\rm Ga} \chi_{\rm Ga}}$$
$$= \frac{I_{\rm Ga}^{\rm KG}}{t_{\rm Ga} \, l \, t \, \sigma_{\rm Ga} \chi_{\rm Ga}} - \kappa_{\rm Ga}^{\rm Volumen} \frac{w - t_{\rm Ga}}{t_{\rm Ga}}$$
$$\stackrel{(Gl.A.4)}{=} \frac{I_{\rm Ga}^{\rm KG} \, \kappa_{\rm Ga}^{\rm Volumen} \, w}{I_{\rm Ga}^{\rm Volumen} \, t_{\rm Ga}} - \kappa_{\rm Ga}^{\rm Volumen} \frac{w - t_{\rm Ga}}{t_{\rm Ga}}$$

Die Flächenbelegung der an der KG angereicherten Ga-Atome entspricht der auf die möglichen Plätze der KGn-Ebene projizierten Anzahl der FA aus dem GFn-Bereich. $\Gamma_{\text{Ga}} = \kappa_{\text{Ga}}^{\text{KG}} \cdot t_{\text{Ga}}$ berechnet sich aus der Atomdichte der Ga-Atome im GFn-Bereich zu:

$$\Gamma_{\rm Ga} = \kappa_{\rm Ga}^{\rm KG} \cdot t_{\rm Ga} = \kappa_{\rm Ga}^{\rm Volumen} ((t_{\rm Ga} - w) + \frac{I_{\rm Ga}^{\rm KG}}{I_{\rm Ga}^{\rm Volumen}} \cdot w)$$

 Γ_{Ga} ist hiermit unter Verwendung der Messgrößen $I_{Ga,Al}^{KG,Volumen}$ und $\kappa_{Al}^{Volumen}$:

$$\Gamma_{\rm Ga} = \kappa_{\rm Al}^{\rm Volumen} k_{\rm Al,Ga} \left(w \; \frac{I_{\rm Ga}^{\rm GF} - I_{\rm Ga}^{\rm Volumen}}{I_{\rm Al}^{\rm Volumen}} + t_{\rm Ga} \frac{I_{\rm Ga}^{\rm Volumen}}{I_{\rm Al}^{\rm Volumen}} \right). \tag{A.5}$$

Das mit der Gl. A.5 berechnete Γ_{Ga} setzt sich additiv aus den zur KG segregierten FAn (erster Summand) und den infolge der Volumenkonzentration immer an der KG vorhandenen FAn (zweiter Summand) zusammen.

•Spezialfälle

Für verschiedene Materialsysteme können Spezialfälle der Gl. A.5 zur Berechnung der Belegung der KG verwendet werden. So ist für eine geringe FA-Volumenkonzentration $(I_{\text{Ga}}^{\text{Volumen}} \approx 0)$ und eine hohe Segregationsneigung $(I_{\text{Ga}}^{\text{GF}} - I_{\text{Ga}}^{\text{Volumen}} \approx I_{\text{Ga}}^{\text{GF}})$, was z.B. für das Materialsystem Cu(Bi) von Alber et al. [AMR97] beobachtet wurde,

$$\Gamma_{\rm Ga} = w \kappa_{\rm Al}^{\rm Volumen} k_{\rm Al, Ga} \frac{I_{\rm Ga}^{\rm KG}}{I_{\rm Al}^{\rm Volumen}}.$$

Für eine geringe Segregationsneigung des Materialsystems, wofür nur wenige FA in den KGn-Plätzen angereichert sind, gilt:

$$\Gamma_{\rm Ga} = w \kappa_{\rm Al}^{\rm Volumen} k_{\rm Al,Ga} \frac{I_{\rm Ga}^{\rm KG} - I_{\rm Ga}^{\rm Volumen}}{I_{\rm Al}^{\rm Volumen}}$$

Abbildungsverzeichnis

2.1	KG-Segregation von FAn an eine KG	22
2.2	Experimentelle Bestimmung der Gibbsschen Segregationsenthalpie $\ .\ .\ .$	26
2.3	Gleichgewichtsspannungszustand an einer benetzten KG $\ldots\ldots\ldots\ldots$	27
2.4	Vorbenetzungsphasenübergang mit einer festen Phase an einer KG	28
2.5	Gleichgewichtsdicke eines amorphen Ga-Films an der KG für RT	29
2.6	Kristallstruktur α -Ga	30
2.7	Al(Ga)-Phasendiagramm	33
2.8	Temperaturabhängigkeit der Glühzeit für unterschiedliche mittlere Volu-	
	mendiffusionslängen	34
4.1	Bildentstehung im TEM	44
4.2	Abbildungsmoden des TEM	45
4.3	Querschnitt des JEM-ARM1250	49
4.4	Das dezidierte STEM VG HB501UX	51
4.5	Energiebereiche in einem EEL-Spektrum	54
4.6	Erzeugung eines Röntgenquants	55
4.7	Emissionswahrscheinlichkeit eines Röntgenquants	56
4.8	XEDS-Spektrum an einer KG der Al-2at.%Ga-Legierung	58
4.9	Experimentelle Bestimmung des Cliff-Lorimer-Faktors	60

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

4.10	Methodik zur Messung der Ga-Flächenbelegung	62
4.11	Abhängigkeit der Strahlaufweitung des Rasterfensters von der Materialdicke	64
4.12	Vergleich eines gemessenen und berechneten Linienprofils	67
4.13	FWHM des berechneten Linienprofils über der Ga-Filmdicke	68
4.14	Strahlaufweitung unter der Annahme des Elektronenstreumodells von Doig	
	et al. [GC77, GW77]	69
4.15	Minimal messbare FA-Belegung einer KG	70
5.1	TEM-Probenpräparation	75
5.2	Beseitigung amorpher Oberflächenschichten mittels Ionendünnen	77
6.1	Massenkontrastbild einer KG für Al-2at.%Ga	85
6.2	Ga-Konzentrationsverlauf an einer KG für Al-2at.%Ga	86
6.3	Nichtgleichgewichtszustand einer KG infolge von KGn-Wanderung \hdots	88
6.4	Morphologie der schnell abgeschreckten Al-7,8at.% Ga-Legierung $\hfill .$	91
6.5	Mittelwert der Gibbsschen Segregationsenthalpiefür KGn in Al-2at. % Ga $.$.	93
6.6	Temperaturabhängigkeit der Ga-Belegung (Langmuir-McLeanschen Segre-	
	gationsmodells)	96
7.1	Lokale Anreicherung von Ga an einer KG	100
7.2	Al,Ga-Elementverteilung an einer mit Ga dotierten KG	101
7.3	Ermittlung des translationsgemittelten HRTEM-Bilds	103
7.4	CSL-Orientierung der symmetrischen $\Sigma11(113)[\bar{1}10]$ Al-Kipp-KG	104
7.5	HRTEM-Bild der reinen Al-KG in $[\bar{1}10]$ -Projektion	105
7.6	Bildsimulation der reinen Al-KG	107
7.7	mittels HRTEM untersuchte Probenstellen nach erfolgter Ga-Dotierung $\ .$.	108
7.8	Bildsimulation der dotierten KG (entfernt vom Ga-Reservoir)	109
7.9	HRTEM-Bild eines KGn-Defekts in $[\overline{1}10]$ -Projektion	110

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

7.10	HRTEM-Übersichtsbild der mit Ga dotierten Al-KG	111
7.11	HRTEM-Bild einer geordneten KGn-Phase in $[\bar{1}10]$ -Projektion $\ .$	112
7.12	Bildsimulation zu Abb. 7.11	113
7.13	HRTEM-Bild der dotierten KG (geringe Entfernung zum Ga-Reservoir) $\ .$	114
7.14	HRTEM-Bild der Abb. 7.13 mit veränderten Defokuswert	115
7.15	Vergleich der atomaren Struktur einer mit Ga benetzten Al-KG anhand von	
	ab initio-Rechnungen	118
7.16	Möglicher Mechanismus der Flüssig-Metall-Versprödung	120
Δ 1	Mathadik zur Massung dar Ca Flächanhologung	198
п.1	Memourk zur Messung der Ga-Frachenberegung	120

Tabellenverzeichnis

2.1	Kristallstrukturen metastabiler Ga-Phasen	31
5.1	Anlasszeiten und -temperaturen der Al(Ga)-Legierungen $\ldots \ldots \ldots \ldots$	74
6.1	Ga-Belegungen für Al-0,4at.% Ga $(T{=}653{\rm K})$	82
6.2	Höhere Genauigkeit der Ga-Belegung gegenüber den in Tabelle 6.1 auf-	
	geführten Messungen	83
6.3	Ga-Belegungen für Al-0,4at.% Ga $(T{=}623{\rm K} \text{ und } 383{\rm K})$	84
6.4	Ga-Belegungen der KGn für Al-2at.%Ga	87
6.5	Ga-Anreicherungen der KGn für Al-7,8at.%Ga	90

Literaturverzeichnis

- [ABC95] I.M. Anderson, J. Bentley, and C.B. Carter. The secondary fluorescence correction for X-ray microanalysis in the analytical electron microscope. J. Microsc., 178(3):226, 1995.
- [Alb98] U. Alber. Ursachen der mechanischen Eigenschaften von Cu-Korngrenzen und Cu/α-Al₂O₃-Grenzflächen. PhD thesis, Universität Stuttgart, 1998.
- [Ale97] H. Alexander. Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie. Teubner Studienbücher. B.G. Teubner, Stuttgart, 1997.
- [AMR97] U. Alber, H. Müllejans, and M. Rühle. Improved quantification of grain boundary segregation by EDS in a dedicated STEM. Ultramicroscopy, 69(2):105, 1997.
- [Bal82] R.W. Balluffi. Grain boundary diffusion mechanisms in metals. *Metall. Trans.*, 13A:2069, 1982.
- [BD75] R. Bonnet and F. Durand. Precise determination of the relative orientation of two crystals from the analysis of two kikuchi patterns. *phys. stat. sol. (a)*, 27:543, 1975.
- [BH89] B.A. Benson and R.G. Hoagland. Crack growth behaviour of a high strength aluminium alloy during LME by gallium. *Scrip. Metal.*, 23:1943, 1989.
- [Bri23] P.W. Bridgeman. The compressibility of thirty metals as a function of pressure and temperature. Proc. Am. Acad. Arts. Sci., 58(5):163, 1923.
- [BS65] C.S. Barrett and F.J. Spooner. Lattice constants of Ga at 297K. Nature, 207:1382, 1965.
- [BS91] I.N. Bronstein and K.A. Semendjajew. Taschenbuch der Mathematik. B.G.Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart Leipzig, 1991.
- [BWM88] L. Bitzek, W. E. Wunderlich, and W. Mader. Reproduction of electron microscope lattice images to the scheimpflug principle. *Prakt. Metall.*, 25:384, 1988.
- [Cah62] R.W. Cahn. The impurity-drag effect in grain boundary motion. Acta Metal., 10:789, 1962.
- [Chr75] J.W. Christian. The theory of transformations in metals and alloys. Pergamon Press, Oxford, 1975.
- [CL75] G. Cliff and G.W. Lorimer. The quantitative analysis of thin specimens. J. Microsc., 103(2):203, 1975.
- [Cla87] D.R. Clarke. On the equilibrium thickness of intergranular glass phases in ceramic materials. J. Am. Ceram. Soc., 70[1]:15, 1987.
- [CRS⁺97] L.-S. Chang, E. Rabkin, B. Straumal, P. Lejček, S. Hofmann, and W. Gust. Temperature dependence of the grain boundary segregation of Bi in Cu polycrystals. *Scripta Mater.*, 37:729, 1997.
- [Des96] P.J. Desré. A thermodynamic model for the nanocrystalline-to-glass transition in mechanically driven binary alloys. *Phil. Mag. A*, 74:103, 1996.

- [Des97] P.J. Desré. A mechanism for the stress independent grain boundary penetration of a metal by a liquid metal. application to the metallic couple Al-Ga. *Scripta Mater.*, 37:875, 1997.
- [DF82] P. Doig and P.E.J. Flewitt. The detection of monolayer grain boundary segregations in steels using STEM-EDS X-Ray microanalysis. *Metall. Trans.* A, 13A:1397, 1982.
- [DLF80] P. Doig, D. Lonsdale, and P.E.J. Flewitt. The spatial resolution of X-ray microanalysis in the scanning transmission electron microscope. *Philos. Mag.* A, 41:761, 1980.
- [DLF81] P. Doig, D. Lonsdale, and P.E.J. Flewitt. X-ray microanalysis of grain boundary segregations in steels using the scanning transmission electron microscope. *Metall. Trans. A*, 12A:1277, 1981.
- [Ege96] R.F. Egerton. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope.Plenum Press, New York, 1996.
- [EHN⁺96] F. Ernst, D. Hofmann, K. Nadarzinski, C. Schmidt, S. Stemmer, and S. K. Streiffer. Quantitative High-Resolution Electron Microscopy of Interfaces. *Mater. Sci. For.*, 207-209:23, 1996.
- [Fin96] M.W. Finnis. The theory of metal-ceramic interfaces. J. Phys.: Condens. Matter, 8:5811, 1996.
- [FJMS66a] R. W. Fink, R. C. Jopson, H. Mark, and C. D. Swift. Atomic flourescence yields. *Rev. Mod. Phys.*, 38:513, 1966.
- [FJMS66b] R.W. Fink, R.C. Jopson, H. Mark, and C.D. Swift. Atomic flourescence yields. *Rev. mod. phys.*, 38:513, 1966.

- [GC77] J.I. Goldstein and J.L. Costley. Quantitative X-Ray analysis in the electron microscope. Scanning Electron Microscopy, 1:315, 1977.
- [Gem98] T. Gemming. Quantitative Untersuchung von Werkstoffstrukturen bei atomarer Ortsauflösung. PhD thesis, Universität Stuttgart, 1998.
- [GW77] J.I. Goldstein and D.B. Williams. X-ray analysis in the TEM/STEM. Scanning Electron Microscopy, 1:651, 1977.
- [Haa74] P. Haasen. Physikalische Metallkunde. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg NewYork, 1974.
- [Hei66] K.F.J. Heinrich. The Electron Microprobe. McKinley, T.D. and Heinrich,K.F.J and Wittry, D.B. (eds.). John Wiley & Sons, New York, 1966.
- [Hei70] M. von Heimendahl. Einführung in die Elektronenmikroskopie. Vieweg-Verlag Braunschweig, 1970.
- [HG71] G.C. Hasson and C. Goux. Interfacial energies of tilt boundaries in aluminium.
 Experimental and teoretical determination. *Scripta Metallurgica*, 5:889, 1971.
- [HH98] R.C. Hugo and R.G. Hoagland. In-situ TEM observation of aluminium embrittlement by liquid gallium. Scripta Mater., 38:523, 1998.
- [HH99] R.C. Hugo and R.G. Hoagland. Gallium penetration of aluminium: In-situ TEM observations at the penetration front. *Scripta Mater.*, 41:1341, 1999.
- [HH00] R.C. Hugo and R.G. Hoagland. The kinetics of gallium penetration into aluminium grain boundaries-*in-situ* TEM observations and atomistic models. Acta Mater., 48:1949, 2000.

- [HMS⁺00] W. Hu, D.A. Molodov, B. Schönfelder, L.S. Shvindlerman, and G. Gottstein. HRTEM study on Σ7 grain boundary in aluminium bicrystals with and without Ga doping. *Interf. Science*, 8:335, 2000.
- [How97] J.M. Howe. Interfaces in Materials. John Wiley & Sons, Inc., NewYork Chichester Weinheim Brisbane Singapore Toronto, 1997.
- [HRD96] P. Hertel, H. Rose, and C. Dinges. Conditions and reasons for incoherent imaging in STEM. Ultramicroscopy, 63:93, 1996.
- [HS77] E.D. Hondros and M.P. Seah. The theory of grain boundary segregation in terms of surface adsorption analogues. *Metall. Trans. A*, 8A:1363, 1977.
- [HSN86] Z. Horita, T. Sano, and M. Nemoto. An extrapolation method for the determination of Cliff-Lorimer k_{AB} factors at zero foil thickness. J. Microsc., 143(3):215, 1986.
- [HSN87] Z. Horita, T. Sano, and M. Nemoto. Simplification of X-Ray absorption correction in thin-sample quantitative microanalysis. *Ultramicroscopy*, 21:271, 1987.
- [HW70] V. Heine and D. Weaire. Pseudopotential theory of cohesion and structure. Solid State Physics, 24:259, 1970.
- [JD93] R. E. Johnson and R.H. Dettre. Wettability. Berg, J.C. (ed.). Marcel Dekker, Inc., NewYork Basel HongKong, 1993.
- [Joh74] W.H. Johnson. Proc. R. Soc. Lond., 23:168, 1874.
- [JRG86] D.C. Joy, A.D.J. Romig, and J.I. Goldstein. Principles of analytical electron microscopy. New York Plenum Press, 1986.

- [Kam83] M.H. Kamdar. Treatice on materials science and technology. Bulath, MN, Academic Press, 1983.
- [Kam95] C. Kammer. Aluminium-Taschenbuch. Aluminium-Zentrale Düsseldorf, 1995.
- [Kit99] C. Kittel. Einführung in die Festkörperphysik. R. Oldenbourg Verlag München Wien, 1999.
- [KTMR96] O. Kienzle, J. Thomas, H. Müllejans, and M. Rühle. Modification of the EDS-Detector collimator for the VG HB-501 UX STEM to decrease the artefacts of iron, nickel and copper in compositional analysis. Belfield, U.C.D. (ed.). 11th Europan Congress on Electron Microscopy (EUREM '96), 1996.
- [LB00] W. Ludwig and D. Bellet. Penetration of liquid gallium into the grain boundaries of aluminium: a synchrotron radiation microtomographic investigation. *Mater. Science and Eng. A*, 281:198, 2000.
- [LH95] P. Lejček and S. Hofmann. Thermodynamics and structural aspects of grain boundary segregation. Crit. Rev. in Solid State and Mater. Sciences, 20(1):1, 1995.
- [LSX92] R.F. Loane, J. Silcox, and P. Xu. Incoherent imaging of zone axis crystals with ADF-STEM. Ultramicroscopy, 40:121, 1992.
- [MCE88] T. Malis, S.C. Cheng, and R.F. Egerton. EELS log-ratio technique for specimen-thickness measurement in the TEM. J. Electr. Microsc. Techn., 8:193, 1988.
- [MCG⁺95] D.A. Molodov, U. Czubayko, G. Gottstein, B. Shvindlerman, L.S.and Straumal, and W. Gust. Acceleration of grain boundary motion in Al by small additions of Ga. *Phil. Mag. Lett.*, 72:361, 1995.

- [MSG⁺98] G. Möbus, R. Schweinfest, T. Gemming, T. Wagner, and M. Rühle. Iterative structure retrieval techniques in HREM: a comparative study and a modular package. J. of Microscopy, 190:109, 1998.
- [MWKA90] J.R. Michael, D.B. Williams, C.F. Klein, and R. Ayer. The measurement and calculation of the X-ray spatial resolution obtained in the analytical electron microscope. J. Microsc., 160:41, 1990.
- [New95] D.E. Newbury. X-ray Spectrometry in Electron Beam Instruments. D.B. Williams and J.I. Goldstein and D.E. Newbury (eds.). New York Plenum Press, 1995.
- [Nie93] H. Niedrig. Bergmann Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Optik.Walter de Gryter, Berlin New York, 1993.
- [NO79] M.G. Nicholas and C.F. Old. Review. liquid metal embrittlement. J. Mater. Sci., 14:1, 1979.
- [PHO+94] F. Phillipp, R. Höschen, M. Osaki, G. Möbus, and M. Rühle. New highvoltage atomic resolution microscope approaching 1 Ångström point resolution installed in Stuttgart. Ultramicroscopy, 56:1, 1994.
- [PJ90] S.J. Pennycook and D.E. Jesson. High-resolution incoherent imaging of crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 64:938, 1990.
- [PR70] N.L. Peterson and S.J. Rothman. Impurity diffusion in aluminium. Phys. Rev. B, 1(8):3264, 1970.

- [RCAL73] C. Roques-Carmes, M. Aucouturier, and P. Lacombe. The influence of testing temperature and thermal history on the intergranular embrittlement and penetration of aluminium by liquid gallium. *Metal Science J.*, 7:128, 1973.
- [Rei89] L. Reimer. Transmission Electron Microscopy. Springer Series in Optical Science. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1989.
- [SB95] A.P Sutton and R.W. Balluffi. Interfaces in Crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford, 1995.
- [SCG02] W. Sigle, L.-S. Chang, and W. Gust. On the correlation between grainboundary segregation, faceting and embrittlement in Bi-doped Cu. *Phil. Mag.* A, 82:1595, 2002.
- [Sch98] R. Schweinfest. Bestimmung der atomistischen Struktur von Al/MgAl₂O₄- und Ag/MgAl₂O₄-Grenzflächen durch quantitative hochauflösende Trasnmissionselektronenmikroskopie. PhD thesis, Universität Stuttgart, 1998.
- [SF96] R. Stumpf and P.J. Feibelman. Towards an understanding of liquid-metal embrittlement: Energetics of Ga on Al surfaces. *Phys. Rev. B*, 54:5145, 1996.
- [SSM93] A. Strecker, U. Salzberger, and J. Mayer. Specimen preparation for transmission electron microscopy: reliable method for cross-sections and brittle materials. *Prakt. Metallogr.*, 30:482, 1993.
- [SSR+96] B. Straumal, V. Sursaeva, S. Risser, B. Chenal, and W. Gust. The onset of abnormal grain growth in Al-Ga polycrystals. *Mat. Science Forum*, 207:557, 1996.
- [Sta87] P.A. Stadelman. EMS-a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. *Ultramicroscopy*, 21:131, 1987.

- [THFM97] D.I. Thomson, V. Heine, M.W. Finnis, and N. Marazi. Ab initio computational study of Ga in an Al grain boundary. Phil. Mag. Lett., 76:281, 1997.
- [Tho03] J. Thomas. Persönliche Mitteilung, 2003.
- [THPM00] D.I. Thomson, V. Heine, M.C. Payne, and N. Marzari. Insight on gallium behavior in Al grain boundaries from calculation on Σ11 (113) boundary. Acta Mater., 48:3623, 2000.
- [TKB84] J.M. Titchmarsh, R.T. Kerr, and E.D. Boyes. Analytical Electron Microscopy.Williams, D.B. and Joy, D.C. (eds.). San Francisco Press, 1984.
- [WC96] D.B. Williams and C.B. Carter. Transmission Electron Microscopy. Plenum Press, New York and London, 1996.
- [WMN92] A.D. Westwood, J.R. Michael, and M.R. Notis. Experimental determination of light-element k-factors using the extrapolation technique: oxygen segregation in aluminium nitride. J. Microsc., 167(3):287, 1992.
- [WS01] A. W. Wilson and G. Spanos. Application of orientation imaging microscopy to study phase transformation in steels. *Materials Characterization*, 46:407, 2001.
- [Zä00] S. Zäfferer. TOCA Software, 2000. Version 1.0.
- [ZB03] J.F. Ziegler and J.P. Biersack. *SRIM Software*, 2003. Version 2003.20.

Danksagung

Herrn Prof. M. Rühle möchte ich für die Aufnahme in das Max-Planck-Institut für Metallforschung, für sein fortwährendes Interesse an dieser Arbeit sowie für die Übernahme des Hauptberichts danken. Herrn Prof. F. Aldinger danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts.

Diese Arbeit entstand unter der Betreuung von Herrn Dr. W. Sigle und wäre ohne die stete Diskussionsbereitschaft von ihm zu allen Fragestellungen nicht möglich gewesen. Ihm sei insbesondere für die Einweisung in die TEM, der Diskussion der experimentellen Fragestellungen und Ergebnisse und die Korrektur dieses Manuskripts gedankt.

Herr Prof. W. Gust leistete wertvolle Hilfestellung in allen Fragen zur Materialkunde, insbesondere dem Werkstoffverhalten der Metalle. Herrn Dipl.-Ing. G. Lopez, Herrn Meisner und Herrn J. Bahle möchte ich für die Herstellung der Al(Ga)-Legierung zur Untersuchung der Gleichgewichtssegregation danken.

Frau U. Salzberger, Frau U. Bäder, Frau M. Sycha und A. Strecker haben mich in die TEM- Probenpräparation eingewiesen und halfen mir mit vielen Ideen bei der oftmals sehr schwierigen Bearbeitung des Materials.

Die HRTEM-Untersuchungen mit der zugehörigen Simulation der HRTEM-Bilder geschah durch Herrn Dr. G. Richter, wofür ich mich für die fruchtbare Zusammenarbeit sehr herzlich bedanken möchte. Die lokale Anreicherung von Ga an der untersuchten symmetrischen $\Sigma 11(113)[1\overline{10}]$ Al-Kipp-KG mit dem FIB-Gerät wäre ohne die freundliche Mitarbeit von Fr. Dr. S. Volkert (FZ Karlsruhe) nicht möglich gewesen. Der für die HRTEM-Untersuchungen notwendige Bikristall mit einer sehr hohen Genauigkeit der Kornorientierung wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. M. Biscondi (École des Mines Saint-Étienne) hergestellt. Herrn Dr. W. Ludwig (INSA de Lyon) sei sehr herzlich für das Überlassen eines Teils der Probe gedankt.

Herrn P. Kopold, Herrn J. Thomas und Herrn K. Hahn möchte ich für das Einlernen in die Bedienung der verschiedenen TEMs und dem Lösen vielen kleiner Fragestellungen des Arbeitsalltages herzlich danken.

Allen Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Metallforschung sei für die gute Zusammenarbeit in den kleinen und großen Problemen des Forscheralltages und der angenehmen Arbeitsatmosphäre gedankt.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Proj.-Nr. Si 363/2-1; Ba 1768/1-2) und der Max-Planck-Gesellschaft finanziell unterstützt.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Zu- und Vorname	Schmidt, Steffen
Geburtsdatum	3.12.1974
Geburtsort	Altenburg
Familienstand	ledig

Schulbildung

1981-1990	POS "DrSalvador-Allende" in Halle-Neustadt
1990-1991	"Albert-Schweitzer-Gymnasium" in Halle-Neustadt
1991-1993	"Gymnasium im Bildungszentrum" in Halle(Saale)

Zivildienst

1993-1994	Zivildienst Jugendherberge Fi	revburg (Unstrut)
	0 0	

Hochschulstudium

1994-2000	Physikstudium an der "Martin-Luther-Universität" Halle(Saale)
10/98-1/00	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Dr. G. Berg
	zur Thematik "Untersuchungen zur Erzeugung von photochromen
	Mikrostrukturen in Gläsern durch CO ₂ -Laserbestrahlung"

2000-2003 Promotion am Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Rühle zur Thematik "Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Segregation von Ga an Al-Korngrenzen"