

Untersuchung der phys. Eigenschaften einer Ni-Al Dünnschicht Materialbibliothek

1. Kurzbeschreibung

1.1 Kombinatorische Materialforschung

Die kombinatorische Materialforschung bedient sich moderner Herstellungs- und Analysemethoden zur zeit- und kosteneffizienten Untersuchung von Materialsystemen. Abb. 1.1 zeigt schematisch die unterschiedlichen Teilbereiche der kombinatorischen Materialentwicklung. Bei den kombinatorisch hergestellten Proben handelt es sich um sogenannte Materialbibliotheken, die meist mittels PVD-Abscheidungsverfahren auf einem Substrat hergestellt werden. Bei einer Materialbibliothek variieren örtlich aufgelöst bestimmte Parameter des abgeschiedenen Materials wie z.B. chemische Zusammensetzung, Schichtdicke oder Abscheidungstemperatur. Die hergestellten Materialbibliotheken werden mit Hochdurchsatz-Analyseverfahren untersucht. Hochdurchsatz-Analyseverfahren zeichnen sich durch einen hohen Grad an Automatisierung und eine hohe Messgeschwindigkeit aus. Auf diese Weise können große Mengen an Proben in relativ kurzer Zeit untersucht werden. Die so gewonnenen Daten können anschließend computergestützt ausgewertet und visualisiert werden.



Abb. 1.1: Schematische Darstellung der Prozessschritte in der kombinatorischen Materialforschung [1].

Die kombinatorische Materialforschung lässt sich effektiv einsetzen, um die Zusammenhänge zwischen Herstellungsparametern und Eigenschaften eines Materialsystems zu untersuchen. Zudem dient die kombinatorische Materialforschung dazu, Zusammensetzungsbereiche eines Materialsystems zu finden, die ein Optimum der gewünschten Materialeigenschaft zeigen. Der Erfolg des Konzeptes der kombinatorischen Materialforschung spiegelt sich auch in der

seit Jahren steigenden Anzahl von jährlichen Veröffentlichungen auf diesem Gebiet wieder (siehe Abb. 1.2).

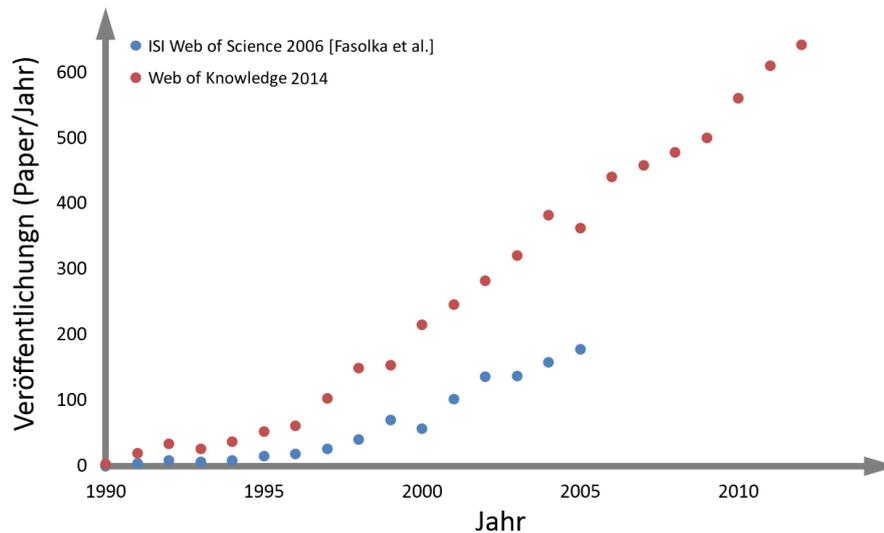


Abb. 1.2: Verlauf der Veröffentlichungen pro Jahr im Bereich Kombinatorische Materialforschung [2,3]. Die Veröffentlichungszahlen basieren auf Artikelsuchen auf den Portalen „Web of Science“ und „Web of Knowledge“. Der Suchbegriff lautete in beiden Fällen: „(combinatorial OR high throughput) AND materials“.

1.2 Hochtemperaturlegierungen

Als Hochtemperaturlegierung (HT-Legierung) werden nach R. Bügel et al. Materialien bezeichnet, die „*oberhalb von rund 500°C dauerhaft für Bauteile eingesetzt werden können und damit langfristig ausreichende mechanische Eigenschaften und Hochtemperatur-Korrosionsbeständigkeit aufweisen müssen.*“ Superlegierungen, welche eine Untergruppe der Hochtemperaturlegierungen bilden, werden als „*Werkstoffe komplexer Zusammensetzung (Eisen-, Nickel-, Platin-, Chrom- oder Kobalt-Basis) mit Zusätzen der Elemente Kobalt, Nickel, Eisen, Chrom, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Tantal, Niob, Aluminium, Titan, Mangan, Zirkonium, Kohlenstoff und Bor für Hochtemperaturanwendungen*“ definiert [4,5]. Das Einsatzgebiet von Superlegierungen ist äußerst vielfältig und verteilt sich unter anderem auf die Bereiche Energietechnik, Antriebstechnik, Chemieindustrie sowie Hüttentechnik. Ein Anwendungsbereich, in dem größtenteils feste und hochfeste Ni-Basis- und Co-Basissuperlegierungen verwendet werden, ist der Gasturbinenbau. Im Zuge der Entwicklung von stationären Gasturbinen spielt die Steigerung der Leistungsfähigkeit der Turbinenbeschaukelung eine zentrale Rolle. Der Carnot-Wirkungsgrad η_c einer Gasturbine, welcher den theoretisch höchst möglichen Wirkungsgrad bei der Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische Energie beschreibt, hängt neben dem Druckverhältnis in der Turbine u.a. von der Differenz der Turbineneintrittstemperatur der Brenngase T_h und der Umgebungstemperatur T_n wie folgt ab:

$$\eta_c = 1 - \frac{T_n}{T_h} \quad \text{Gl. 1.1}$$

Da die Umgebungstemperatur nicht verändert werden kann, muss die Turbineneintrittstemperatur erhöht werden, um die maximal zulässige Temperatur in der Hochdruckturbinen- und

damit den Wirkungsgrad der Hochdruckturbinen steigern zu können. Hierzu werden leistungsfähige Superlegierungen eingesetzt. Je nach Mikrostruktur werden dabei zwei verschiedene Arten von Superlegierungen unterschieden. Superlegierungen, die ein durchgehend einheitliches Kristallgitter aufweisen und somit frei von Korngrenzen sind, werden als einkristalline Superlegierungen bezeichnet. Superlegierungen, die aus vielen kleinen Einzelkristallen bestehen welche durch Korngrenzen voneinander getrennt sind werden als polykristalline Superlegierung bezeichnet. Das Vorhandensein von Korngrenzen ist bei Superlegierungen von Nachteil, da Kriechvorgänge bei hohen Temperaturen durch Korngrenzgleiten begünstigt werden. In der Industrie verwendete polykristalline Superlegierungen können bis zu Temperaturen von 80 % ihrer Schmelztemperatur eingesetzt werden, einkristalline Superlegierungen erreichen Einsatztemperaturen von bis zu 90 % ihres Schmelzpunktes. Zurzeit wird mit Verbrennungstemperaturen von bis zu 1500 °C gearbeitet.

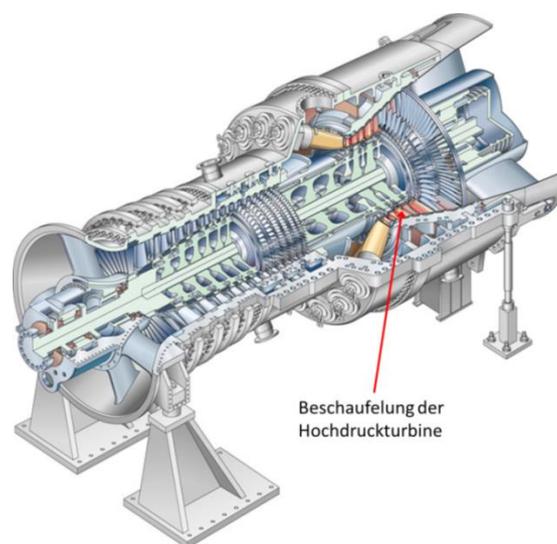


Abb. 1.3: Schnittzeichnung einer Siemens SGT5-8000H Gasturbine. Mit dem roten Pfeil ist die Hochdruckturbinenbeschaukelung markiert, ein typischer Einsatzbereich von Superlegierungen [6].

Die Beschaukelung von Turbinen besteht aus den Leit- und Laufschaufeln. Das in die Turbinen eingebrachte Arbeitsmittel wird von den Leitschaufeln, welche fest im Gehäuse der Turbinen montiert sind, in einem optimalen Winkel auf die Laufschaufeln geleitet. Durch die Laufschaufeln wird die mechanisch nutzbare Leistung auf die Welle übertragen. Die Anforderungen an den Werkstoff einer solchen Superlegierung sind vielfältig. Wichtige Eigenschaften sind unter anderem eine hohe thermische Langzeitgefügestabilität, eine ausreichende Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit sowie hohe Kriech- und Zeitstandfestigkeiten.

2. Grundlagen und Hintergrundinformation

2.1 Sputtern

Sputtern (auch Kathodenzerstäuben genannt) ist ein physikalisches Verfahren bei dem einzelne Atome durch Ionenbeschuss aus einem festen Material (Target) herausgelöst werden. Das Sputter-Verfahren kann neben dem reinen Materialabtrag (subtraktiv) auch zur Materialaufbringung (additiv) genutzt werden. Die additive Variante wird als Sputter-Deposition bezeichnet und zählt zu den PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition). Mit diesem Verfahren

ist es möglich dünne Schichten auf einem Trägermaterial (Substrat) abzuscheiden. Das Substrat wird hierbei in der Nähe des Targets positioniert, sodass das gesputterte Material auf der Substratoberfläche kondensiert. Zwischen Target und Substrat wird i.d.R. ein Argon-Plasma gezündet, welches die für den Targetbeschuss nötigen Ionen zur Verfügung stellt. Der gesamte Prozess muss in einer Vakuumkammer stattfinden, um chemische Reaktionen des gesputterten Materials mit Atmosphärgasen zu verhindern und den für die Plasmagenerierung nötigen Druck zu gewährleisten. Je nach Targetmaterial kann das Plasma mittels Gleichspannung (DC-Sputtern) oder hochfrequenter Wechselspannung (HF-Sputtern) angeregt werden. DC-Sputtern ist nur bei leitenden Materialien möglich, da an einem Isolator die Ladungsträger nicht abfließen können und es so zu statischer Aufladung des Targets kommen würde. In diesem Fall wäre es nicht möglich eine konstante Plasmaentladung aufrechtzuerhalten. Dieser Effekt kann auch bei leitenden Materialien, die isolierende Reaktionsschichten bilden, auftreten. HF-Sputtern hingegen ist auch bei nicht leitenden Materialien möglich. Im hochfrequenten Feld bewegen sich die Elektronen zu den Elektroden, wohingegen die Ionen aufgrund ihrer Massenträgheit weitestgehend unbewegt bleiben. Dies führt zu einer Aufladung der Elektroden für die Dauer einer Halbwelle der Anregungsfrequenz. Abb. 2.1 zeigt den Potentialverlauf an beiden Elektroden. Bedingt durch die Geometrie des Aufbaus entstehen am Target höhere Potentialspitzen als am Substrat. Dies wiederum führt zu einer Beschleunigung der Ionen auf das Target.

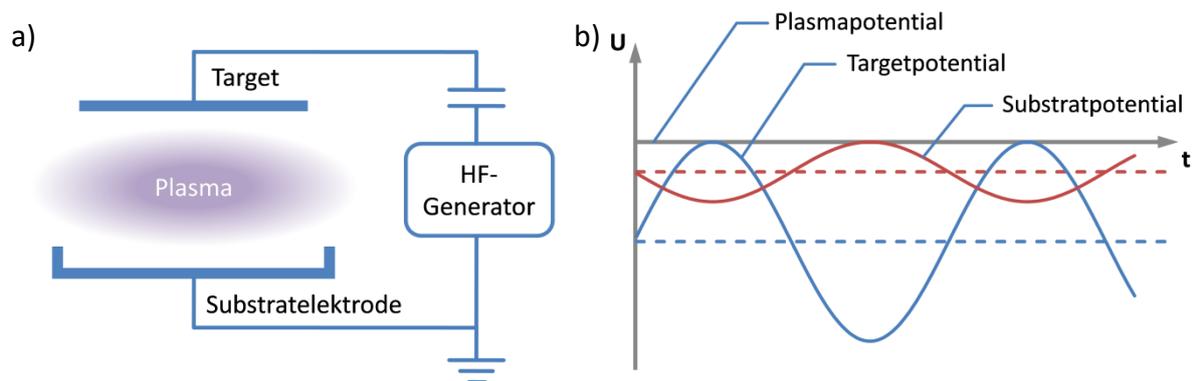


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des HF-Sputterns. a) Elektrische Beschaltung des Substrats und des Targets, b) Potentialverlauf des Substrats und des Targets. [7]

Das Magnetron-Sputtern ist eine Variante des klassischen Sputterprozesses. Hierbei werden hinter dem Target Permanentmagnete positioniert, die ein magnetisches Feld über der Targetoberfläche erzeugen. Abb. 2.2 zeigt schematisch das Prinzip des Magnetron-Sputterns. Aufgrund der Lorentzkraft zwingt das Magnetfeld die Elektronen auf Zykloidenbahnen, was zu einer höheren Aufenthaltsdauer der Elektronen im Bereich des Targets und somit zu einer höheren Ionisierungsrate führt. Dadurch erhöht sich die Sputterrate um einen Faktor von ~ 100 . Außerdem verringert sich der für eine Entladung nötige Gasdruck um einen Faktor von ~ 100 (siehe Abb. 2.3).

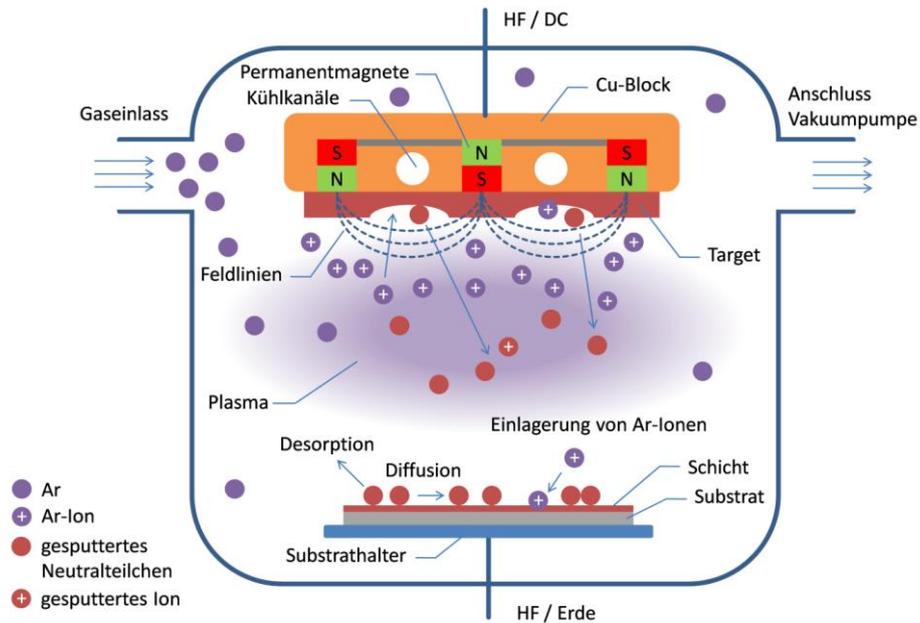


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Magnetronspüterns. Target und Substrat liegen einander gegenüber. Aus dem Target werden Neutralteilchen herausgeschlagen und kondensieren auf der Substratoberfläche. Ein geringer Teil der gesputterten Neutralteilchen wird hingegen zuvor im Plasma ionisiert.

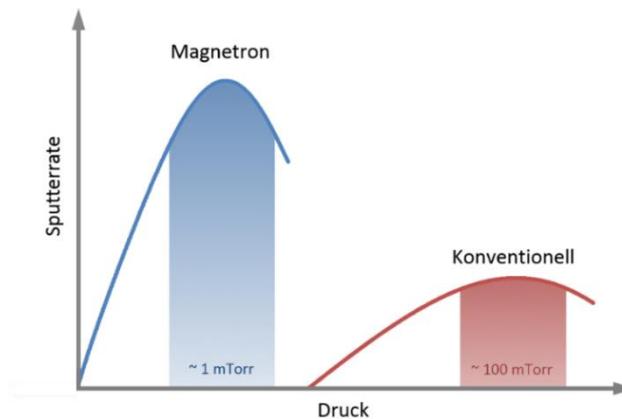


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der möglichen Sputterraten von konventionellem Sputtern und Magnetronspütern in Abhängigkeit vom Gasdruck. [8]

Beim Multilayerdepositionsverfahren werden wiederholt elementare Einzellen auf dem Substrat abgeschieden. Die Kathode ist dabei senkrecht über dem Substrat positioniert (siehe Abb. 2.4). Hinzu kommt in dieser Anordnung eine Blende (Shutter), die zwischen Substrat und Target gebracht werden kann. Wird diese Blende während des Beschichtungsvorgangs mit definierter Geschwindigkeit herausgezogen, bildet sich eine keilförmige Schicht aus. Abb. 2.5 zeigt schematisch die Abscheidung einer keilförmigen Ni-Schicht.

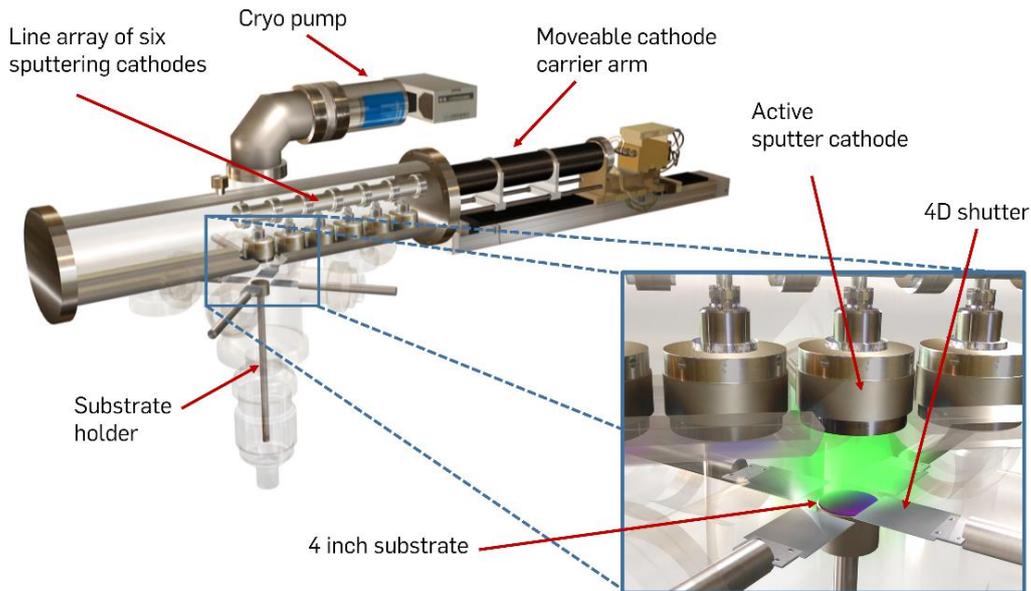


Abb. 2.4: 3D Modell der Sputterkammer K1 das für Multilayerdepositionsverfahren

Nach der Abscheidung der Ni-Schicht wird der Wafer um 180° gedreht und nach demselben Prinzip eine komplementäre Al-Schicht abgeschieden. Diese Prozessfolge wird mehrere Male wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Um eine Ni-reiche Dünnschicht herzustellen, wurde alternativ dazu mit einer Kombination von keilförmigen Schichten und Schichten einheitlicher Dicke (uniform) gearbeitet.

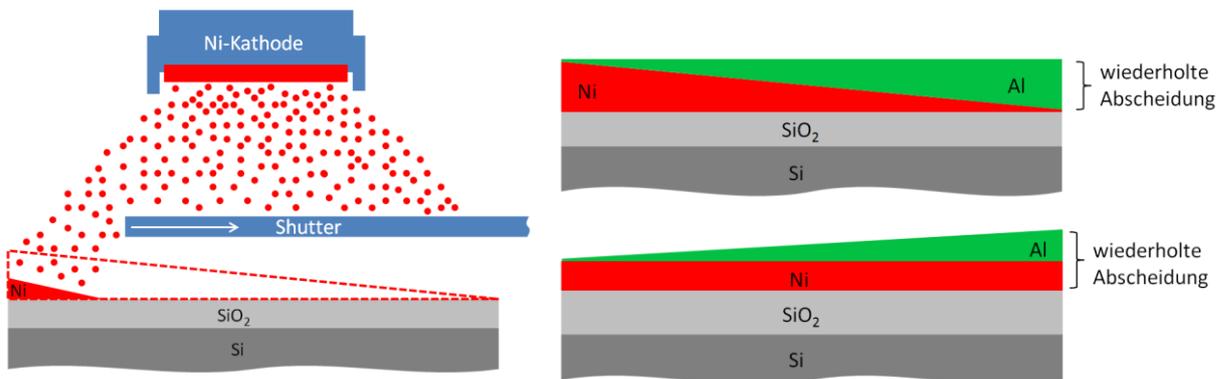


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Abscheidung einer keilförmigen Schicht. Multilayer-Dünnschichten. Die Legierungselemente werden nacheinander in komplementärer Keilform abgeschieden (wedge/wedge). Um eine Ni-reiche Dünnschicht herzustellen, werden Ni-Lagen einheitlicher Dicke und Al-„Keile“ abgeschieden (uniform/wedge).

Bei den auf diese Weise hergestellten Dünnschichten handelt es sich um so genannte Multilayer-Precursor-Strukturen (engl. *precursor* „Vorläufer“). Um eine mit der Ko-Deposition vergleichbare Durchmischung der Legierungselemente zu erreichen, muss eine Wärmebehandlung zur Ermöglichung von Diffusionsprozessen erfolgen.

2.2 EDX

Wird ein Material mit einem Elektronenstrahl angeregt, kommt es zu einer Vielzahl von Wechselwirkungen mit diesem Material. Einige dieser Effekte können zur Materialanalyse genutzt werden. In Abb. 2.6 sind einige wichtige für die Materialanalyse relevanten Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Material dargestellt sowie die darauf basierenden Charakterisierungsverfahren genannt. Bei den Rückstreuerelektronen handelt es sich um Elektronen aus dem Elektronenstrahl, welche beim Auftreffen auf das Material zurückgestreut werden. Die Sekundärelektronen hingegen werden bei Anregung durch den Elektronenstrahl vom Probenmaterial selbst emittiert. Es werden sowohl Rückstreuerelektronen, als auch Sekundärelektronen in der Rasterelektronenmikroskopie (REM) zur Bildgebung genutzt. Weiterhin kommt es bei Anregung des Materials durch energiereiche Elektronen auch zur Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung. Dieser Effekt wird bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) ausgenutzt. Im Fall einer sehr dünnen Probe können die Elektronen die Probe auch transmittieren. Diese transmittierten Elektronen werden bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur Bildgebung und Analyse verwendet. Die ebenfalls entstehenden Augerelektronen können mittels Augerelektronenspektroskopie (AES) untersucht werden.

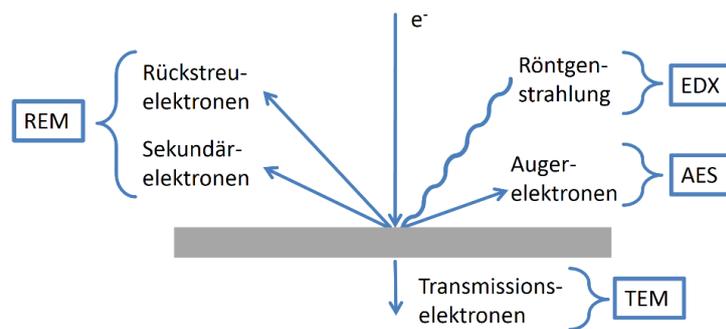


Abb. 2.6: Mögliche Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Probenmaterial und die dazugehörigen Analyseverfahren [9].

Die Eindringtiefe der Elektronen hängt von der verwendeten Beschleunigungsspannung und dem untersuchten Material ab. Bei Elementen höherer Ordnungszahl ist die Eindringtiefe geringer als bei Elementen niedriger Ordnungszahl. Weiterhin variiert die Messtiefe der einzelnen Verfahren in Abhängigkeit des genutzten Effektes. Abb. 2.7 zeigt schematisch das Messvolumen bei unterschiedlichen Messverfahren. Während Augerelektronen vornehmlich von der Materialoberfläche stammen, kommen Sekundärelektronen aus einem kleinen Volumen direkt unter der Probenoberfläche. Rückstreuerelektronen entstehen in einem etwas tiefer reichenden Volumen. Charakteristische Röntgenstrahlung, Bremsstrahlung und Kathodolumineszenz werden aus noch tiefer reichenden Volumina emittiert.

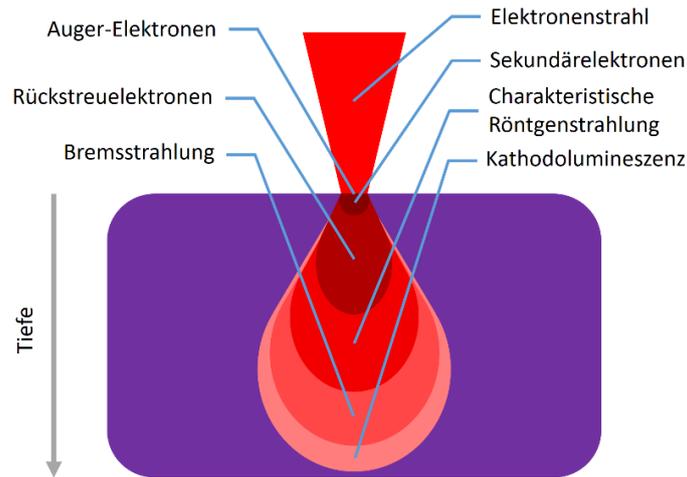


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der tiefenabhängigen Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Probenmaterial [10].

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: *EDX - Energydispersive X-rayspectroscopy*) wird zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzungen eines Materials verwendet und gehört zur Gruppe der elektronenstrahlbasierten Analysemethoden. Das zu untersuchende Material wird durch einen Elektronenstrahl angeregt, wodurch in den einzelnen Atomen, Elektronen aus der Atomschale herausgelöst werden. Die bei diesem Prozess entstehenden unterbesetzten Orbitale werden jedoch sofort wieder durch andere Elektronen aus energetisch höher liegenden Orbitalen aufgefüllt, wobei die Energiedifferenz in Form von Röntgenstrahlung emittiert wird. Die Energie der entstehenden Röntgenstrahlung ($h\nu$) hängt von der Energiedifferenz des Übergangs ab und ist charakteristisch für das jeweilige Element. Anhand dieser Strahlung können unter Betrachtung der Intensitäten auch quantitative Aussagen zur chemischen Zusammensetzung gemacht werden. Abb. 2.8 zeigt das Atomschalenmodell und die der Röntgenemission zugrunde liegenden Übergänge.

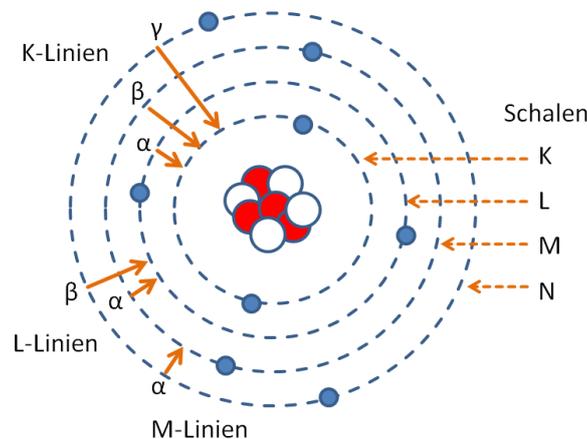


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der möglichen Röntgenübergänge. Die entstehenden Röntgenquanten werden nach dem ihnen zugrundeliegenden Übergang benannt. Bei einem Übergang von der L- in die K-Schale spricht man von γ -Strahlung, bei einem Übergang von der M- in die K-Schale von K_{β} -Strahlung. Die Bezeichnung aller weiteren Übergänge erfolgt ebenfalls nach diesem Schema.

2.3 XRD

Die Röntgendiffraktometrie (engl.: XRD - X-ray-diffraction) ist ein Verfahren zur Strukturbestimmung. Das zu untersuchende Material wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung (meist Cu-K α -Strahlung, Wellenlänge $\lambda \approx 1,541$ nm) bestrahlt. Bei kristallinen Proben wird die einfallende Röntgenstrahlung gebeugt und die Intensität der reflektierten Strahlung detektiert [11]. Nur bei einem bestimmten Winkel zwischen einfallendem Strahl und der reflektierenden Netzebenenchar im Kristallgitter, kommt es zu Gangunterschieden von einem Vielfachen der Wellenlänge und somit zur konstruktiven Interferenz der einfallenden Wellen. Dieser Winkel wird als Glanzwinkel oder Braggwinkel θ bezeichnet. Abb. 2.9 zeigt schematisch die Beugung an einer Netzebenenchar im Kristallgitter.

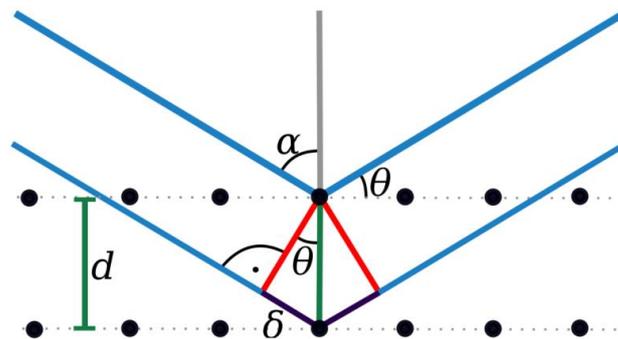


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der Beugungsgeometrie [34] mit Lauflängendifferenz δ , Netzebenenabstand d , Einstrahlwinkel α und Braggwinkel θ .

Der geometrische Zusammenhang zwischen der Lauflängendifferenz δ , dem Netzebenenabstand d und Einstrahlwinkeln α lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$\theta = 90^\circ - \alpha \quad \text{Gl. 2.1}$$

$$\delta = d \cdot \sin(\theta) \quad \text{Gl. 2.2}$$

Die Bedingung für konstruktive Interferenz lautet:

$$2\delta = n \cdot \lambda \quad \text{Gl. 2.3}$$

Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich die Bragg-Gleichung zu:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad \text{Gl. 2.4}$$

Die gebeugten Röntgenstrahlen können mit Hilfe unterschiedlicher Detektoren detektiert werden: Übliche Detektoren sind Punkt-, Linien und Flächendetektoren, die jeweils unter-

schiedlich viele Beugungsinformationen erfassen. Mit den aufgezeichneten Informationen aller Detektoren können Röntgendiffraktogramme erzeugt und Informationen über die Kristallstruktur des untersuchten Stoffes gewonnen werden.

Die Kristallstruktur und die Kristallinität eines Stoffes bestimmen wie die einfallende Röntgenstrahlung gebeugt wird. Einkristalline, polykristalline und texturierte Proben erzeugen alle jeweils unterschiedliche Beugungserscheinungen. Polykristalline Proben erzeugen aufgrund ihrer vielen feinen Kristallite, die in alle möglichen Richtungen orientiert sind, durchgehende Beugungsringe (Abbildung 2.10 a)). Bei einkristallinen Proben treten nur einzelne, diskrete scharfe Punkte mit hoher Intensität im Beugungsmuster auf (Abbildung 2.10 b)). Bei texturierten Proben sind die erzeugten Beugungsringe nicht durchgängig, sondern unterbrochen bzw. sichelförmig (Abbildung 2.10 c)). Dies liegt an der Vorzugsorientierung, die die Kristallite bei Textur haben. Bei großkörnigen polykristallinen Proben besitzen die Ringe keine homogene Intensitätsverteilung, sondern haben einzelne scharfe Punkte mit höherer Intensität auf den erzeugten Beugungsmustern (Abbildung 2.10 d)). [Moderne Röntgenbeugung, S. 195 - 220]

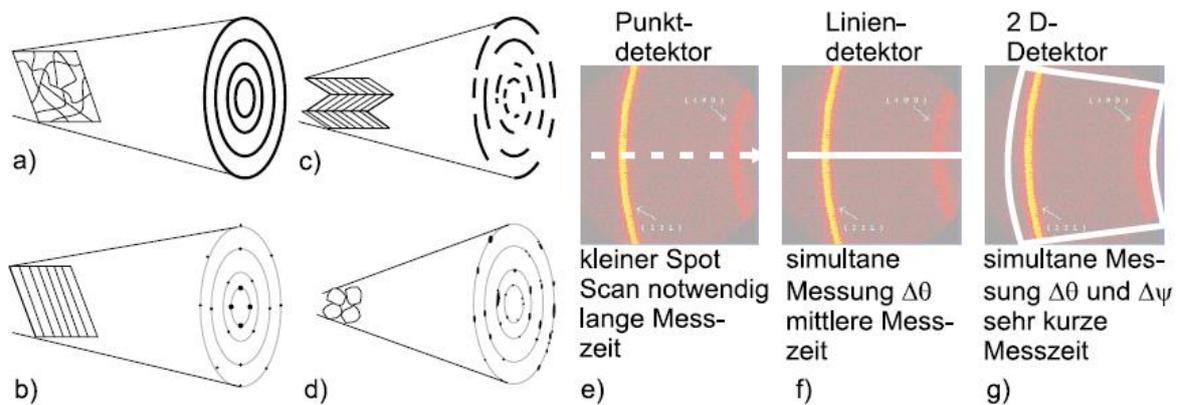


Abb. 2.10: Darstellung des Beugungskegels für a) polykristalline, b) einkristalline, c) texturierte, d) polykristalline, großkörnige Proben sowie Ausschnitte aus dem Beugungskegel bei Bragg-Brentano Anordnung von W-Pulver ((220) und (400) Interferenzen) mit Kennzeichnung des Informationsbereiches mit e) Punktdetektor, f) Liniendetektor und g) 2D-Detektor. [Moderne Röntgenbeugung, S. 217]

Vorteil eines Flächendetektors (2D-Detektor) ist, dass sich mit diesem ganze Ausschnitte aus dem Beugungskegel einer bestrahlten Probe erfassen lassen. Diese Ausschnitte (auch Frames genannt) liefern Beugungsinformationen sowohl in 2θ - als auch in ψ -Richtung (Abbildung 2.11). Da der Flächendetektor größere Winkelbereiche um den eigentlichen Messpunkt im Zentrum des Detektors herum abdecken kann, sind Messungen mit diesem Detektortyp schneller als mit Punkt- oder Liniendetektoren und liefern zudem mehr Informationen über die kristalline Struktur der Probe, wie bspw. Textur. Abbildung 2.10 e) - g) zeigt die unterschiedlichen Informationsbereiche, die Punkt- Linien und Flächendetektoren erfassen. [Moderne Röntgenbeugung, S. 217-220]

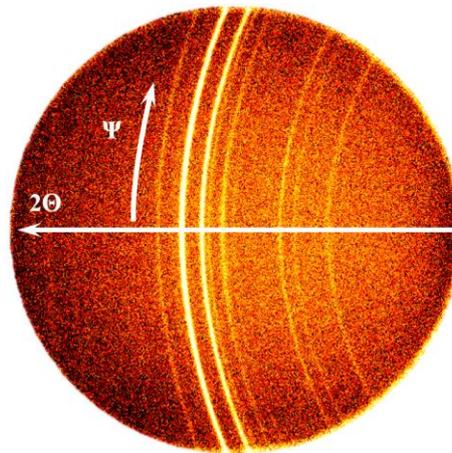


Abb. 2.11: Ausschnitt aus dem Beugungskegel (2D-Detektor Frame) einer Co-Mn-Ge Materialbibliothek, bei einem $\Theta/2\Theta$ Verhältnis von $20^\circ/40^\circ$ in Bragg-Brentano Anordnung. Aufgenommen mit einem *Vantec-500* 2D-Detektor am Lehrstuhl für Materials Discovery and Interfaces

Wenn größere Winkelbereiche mit einem Flächendetektor kristallographisch untersucht werden sollen, werden mehrere Frames an unterschiedlichen Winkelpositionen aufgenommen. Wenn diese Frames dann mittels einer Software überlappend aneinandergesetzt werden, erhält man in 2Θ -Richtung einen großen Ausschnitt aus dem Beugungskegel der Probe (Abbildung 2.12). Durch Integration über die Intensitätsverteilung kann aus den Frames schließlich ein auswertbares Diffraktogramm erzeugt werden.

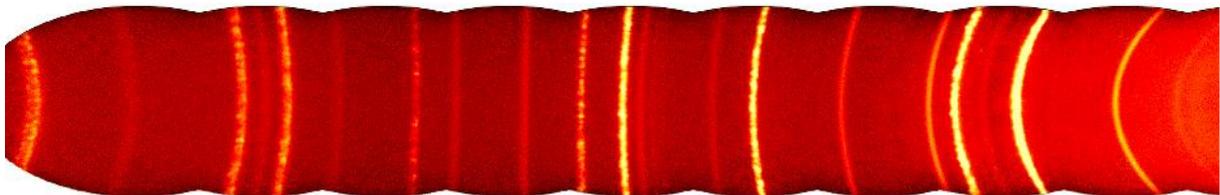


Abb. 2.12: Zusammengefügte Framedarstellung des Beugungsmusters einer Al-Si Recyclinglegierung im Winkelbereich von etwa 15° bis 140° 2Θ . [Moderne Röntgenbeugung, S. 222]

In einem Röntgendiffraktogramm wird die Intensität über dem doppelten Braggwinkel (2Θ) aufgetragen. Die Intensitätsmaxima (Peaks) lassen sich bestimmten Gitterebenscharen einzelner kristalliner Phasen im Material zuordnen. Wenn die Elemente im untersuchten Probenmaterial bekannt sind, können mit Hilfe kristallographischer Datenbanken (wie *Pearsons Crystal Database*) die vorliegenden Phasen anhand ihrer Peaks identifiziert werden. Beispielfhaft sind in Abb. 2.13 die simulierten XRD Reflexe für Al dargestellt.

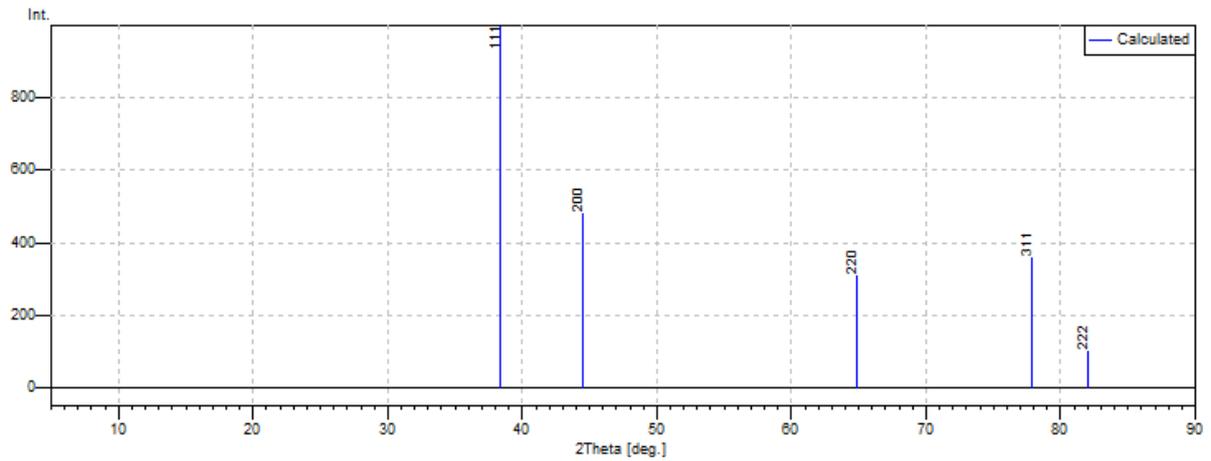


Abb. 2.13: Simulierte XRD Reflexe für Al (Anregung mit Cu-K-alpha Strahlung) [12].

Phasen und Kristallstrukturen im binären System Ni-Al

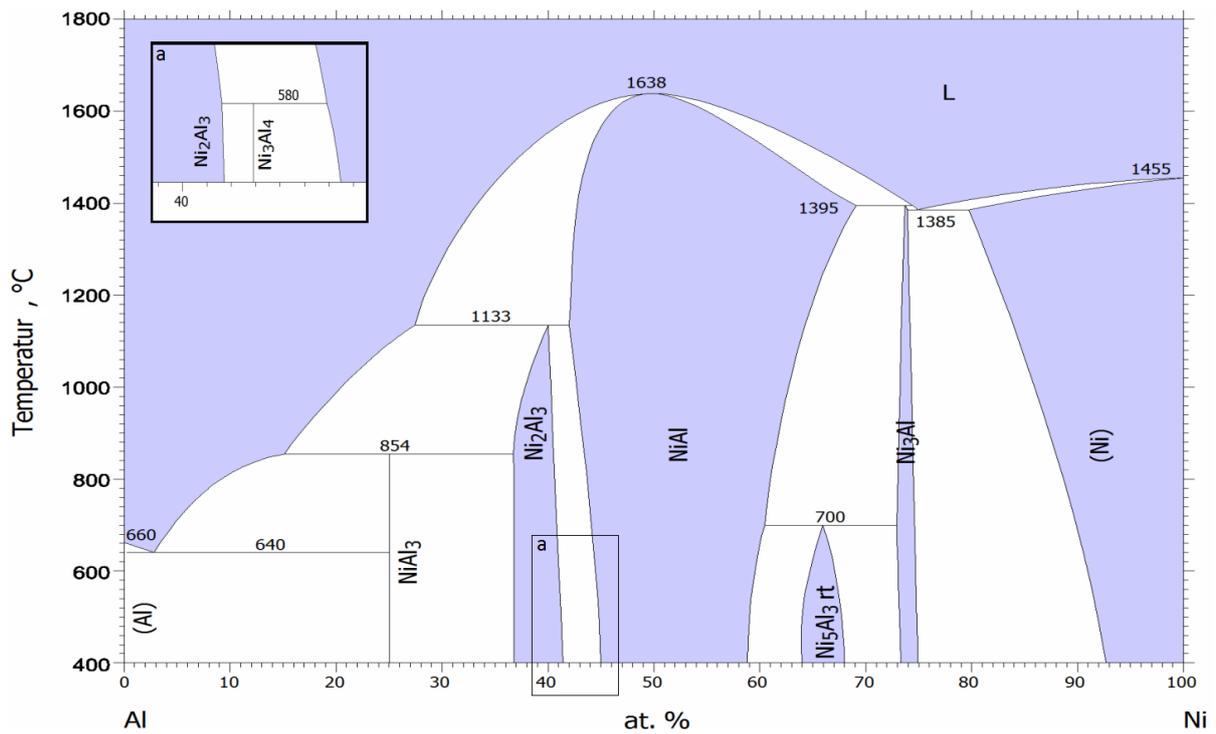


Abb. 2.14: Phasendiagramm des binären Systems Ni-Al [12].

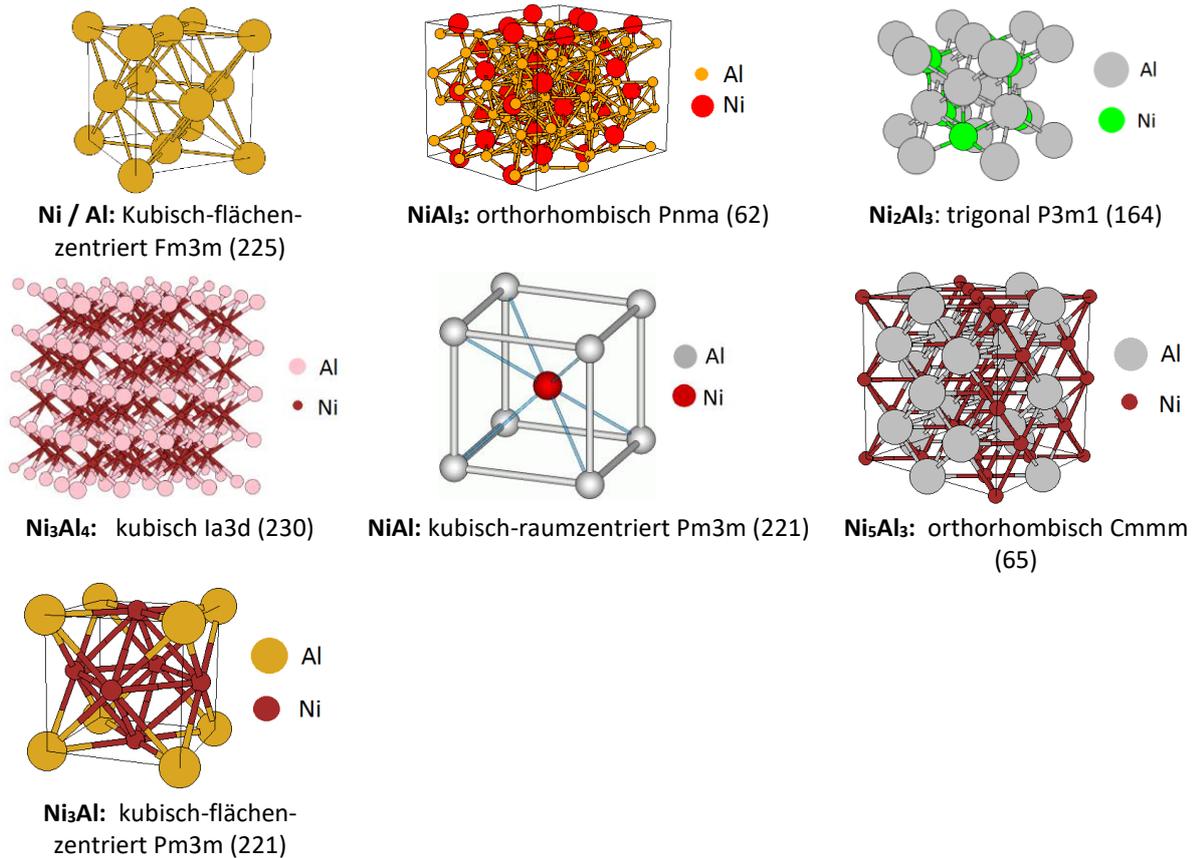


Abb. 2.15: Kristallstrukturen der Phasen im System Ni-Al [13].

Tab. 2.1: Strukturdaten der Phasen des Systems Ni-Al [12]

Phase	Kristallsystem	Prototypstruktur	Pearsonsymbol	Strukturbericht	Raumgruppe	Gitterparameter
Al	kubisch	Cu	cF4	A1	Fm3m (225)	$a = 0.4049 \text{ nm}$
NiAl ₃	orthorhombisch	Fe ₃ C	oP16	D0 ₁₁	Pnma (62)	$a = 0.6618 \text{ nm}, b = 0.7368 \text{ nm}, c = 0.4814 \text{ nm}, a/b = 0.898, b/c = 1.531, c/a = 0.727$
Ni ₂ Al ₃	trigonal	Ni ₂ Al ₃	hP5	D5 ₁₉	P3m1 (164)	$a = 0.4036 \text{ nm}, c = 0.4897 \text{ nm}, c/a = 1.213$
Ni ₃ Al ₄	kubisch	Ni ₃ Ga ₄	cI112	-	Ia3d (230)	$a = 1.1408 \text{ nm}$
NiAl	kubisch	CsCl	cP2	B2	Pm3m (221)	$a = 0.2880 \text{ nm}$
Ni ₅ Al ₃	orthorhombisch	Ga ₃ Pt ₅	oC16	-	Cmmm (65)	$a = 0.7475 \text{ nm}, b = 0.6727 \text{ nm}, c = 0.3732 \text{ nm}, a/b = 1.111, b/c = 1.803, c/a = 0.499$
Ni ₃ Al	kubisch	AuCu ₃	cP4	L1 ₂	Pm3m (221)	$a = 0.3571 \text{ nm}$
Ni	kubisch	Cu	cF4	A1	Fm3m (225)	$a = 0.3552 \text{ nm}$

2.4 Widerstandsmessung

Der elektrische Widerstand R ist eine Proportionalitätskonstante für das Verhältnis zwischen der an einen Leiter angelegten Spannung U und des Stroms I , der durch diesen Leiter fließt. Diesen Zusammenhang beschreibt das Ohm'sche Gesetz:

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{Gl. 2.5}$$

Der Widerstand eines Leiters ergibt sich aus dem spezifischen Widerstand des Materials sowie der Leitergeometrie (bei einem Leiter konstanten Querschnitts das Verhältnis von Länge l zu Querschnittsfläche A). Der spezifische Widerstand ist eine Materialkonstante und unabhängig von der Leitergeometrie:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad \Rightarrow \quad \rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad \text{Gl. 2.6}$$

Zum genaueren Verständnis dieser Materialkonstante ist es notwendig, den Ursprung des Widerstands von elektrisch leitenden Materialien zu betrachten. Diese Betrachtung erfolgt hierzu begrenzt auf metallische Leiter. Nach der Drude-Theorie [14] sind in einem metallischen Festkörper die Valenzelektronen nicht an ihre Atomrümpfe gebunden, sondern im gesamten Festkörper weitestgehend frei beweglich. In diesem Zustand bilden die Valenzelektronen das sogenannte Elektronengas. Ohne ein äußeres Feld bewegen sich die Elektronen willkürlich in alle Richtungen. Im Mittel findet also kein Ladungsfluss statt. Liegt ein elektrisches Feld aufgrund eines angelegten Potentials an, so werden die Elektronen in diesem Feld beschleunigt. In der Summe ergibt sich also eine bevorzugte Bewegungsrichtung der Elektronen. Es findet ein Ladungsfluss statt, der als elektrischer Strom bezeichnet wird. Während sich die Elektronen durch den Festkörper bewegen, kommt es jedoch zur Streuung der Elektronen an den Atomrümpfen, woraus der elektrische Widerstand resultiert.

Die Drude-Theorie stellt die Realität stark vereinfacht dar. Der elektrische Widerstand lässt sich zwar tatsächlich auf Basis von Streuprozessen beschreiben, es hat sich jedoch herausgestellt, dass es sich um mehrere unterschiedliche Streuprozesse handelt. Hierbei besagt die Matthiessen'sche Regel, dass der spezifische Widerstand ρ eines Festkörpers der Summe der durch die einzelnen, voneinander unabhängigen Streuprozesse verursachten spezifischen Widerstände ρ_1, ρ_2 entspricht:

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 \quad \text{Gl. 2.7}$$

Nach heutigen Erkenntnissen setzt sich der spezifische Widerstand eines Metalls größtenteils aus der Streuung der Elektronen an den Gitterschwingungen (Phononen) und Gitterfehlern

zusammen [14]. Der Anteil der Gitterschwingungen ρ_{Phononen} ist temperaturabhängig, wohingegen der durch Defekte verursachte Anteil ρ_{Defekte} in den meisten Fällen temperaturunabhängig ist. Eine Ausnahme stellt hierbei das thermisch aktivierte Ausheilen von Defekten dar. Bei dem auch als Erholung bezeichneten Vorgang werden Gitterbaufehler, welche durch thermische, mechanische oder thermomechanische Behandlungen entstanden sind, abgebaut. Gitterfehler, verursacht durch Verunreinigungen oder nicht stöchiometrische Zusammensetzung, können hingegen nicht ausheilen. Abb. 2.16 zeigt schematisch die zwei Arten von Unregelmäßigkeiten im Kristallgitter, welche einen Anstieg des spezifischen Widerstands verursachen.

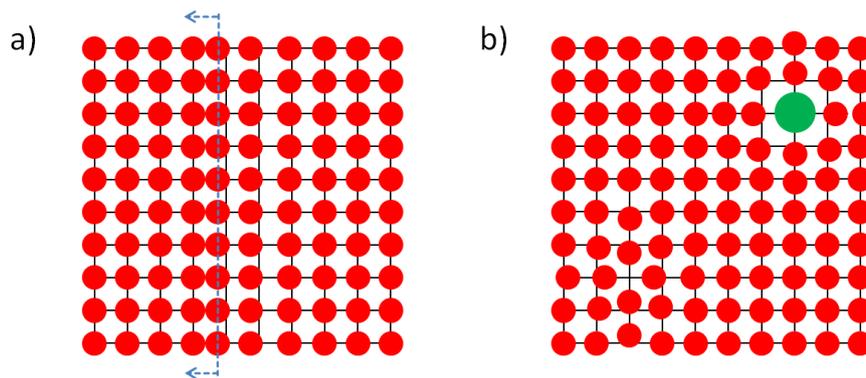


Abb. 2.16: Schematische Darstellung von Phononen und Punktdefekten. Der elektrische Widerstand von Metallen beruht auf Stößen der Elektronen an Unregelmäßigkeiten des Gitters, wie a) den Gitterschwingungen oder b) Verunreinigungen oder Fehlstellen [15].

Neben den bereits genannten Beiträgen zum spezifischen Widerstand, kann es zu weiteren Effekten kommen, die den spezifischen Widerstand beeinflussen. Von Mayadas et al. wurde eine Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Schichtdicke beschrieben, welche ebenfalls auf Streuung an Defekten beruht. Da die Korngröße bei Verringerung der Schichtdicke häufig geringer wird, steigt auch der Anteil an Grenzflächen in Materialvolumen. Hierbei stellt die Korngrenze einen Defekt dar, der eine Erhöhung des spezifischen Widerstands verursacht. Bei sehr dünnen Schichten (im Bereich weniger Atomlagen) erreicht die Streuung an der Oberfläche $\rho_{\text{Oberfläche}}$ der Dünnschicht ebenfalls eine für den Gesamtwiderstand relevante Größenordnung. Dieser Effekt wurde u.a. von Fuchs et al. beschrieben. Kommt es weder zu Gitterschwingungen (bei theoretisch 0 K) noch zur Generierung von Gitterdefekten, so ist der verbleibende Widerstand dennoch eine endliche Größe. Dieser für jedes Element unterschiedliche Widerstand wird Grundwiderstand ρ_0 genannt.

Unter Beachtung der genannten Einflüsse ergibt sich für den spezifischen Widerstand von Metallen also folgender Zusammenhang:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{\text{Phononen}}(T) + \rho_{\text{Defekte}} + \rho_{\text{Oberfläche}} \quad \text{Gl. 2.8}$$

Für $T = 0 \text{ K}$ beruht der spezifische Widerstand allein auf dem Grundwiderstand und der Streuung an Defekten und Oberflächen.

Abb. 2.17 zeigt exemplarisch den Verlauf des relativen Widerstands zweier Kalium-Proben als Funktion der Temperatur. Der unterschiedliche relative Widerstand extrapoliert für 0 K lässt sich auf eine unterschiedliche Defektdichte im Material zurückführen. In diesem Fall handelt es sich um Verunreinigungen und statistische Gitterfehler.

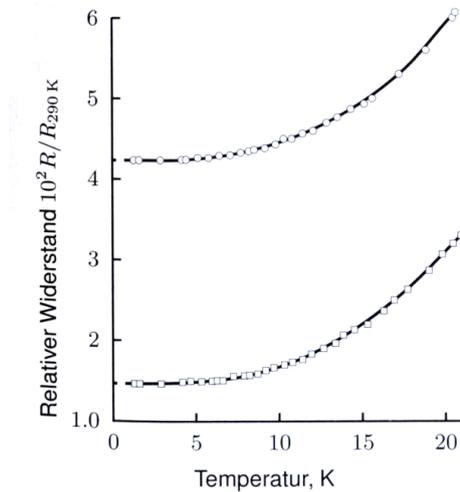


Abb. 2.17: Relativer Widerstand von Kalium über der Temperatur aufgetragen. Der spezifische Widerstand wurde für 0 K aus den gegebenen Daten extrapoliert. Bei 0 K ergeben sich unterschiedliche Achsenabschnitte für die beiden Kalium-Proben [15].

In Legierungen mit geringer gegenseitiger Löslichkeit der Legierungselemente kommt es zur Ausbildung von intermetallischen Phasen, die in der Regel eine geordnete Kristallstruktur aufweisen. Der spezifische Widerstand dieser Phasen bei stöchiometrischer Zusammensetzung ist meist deutlich geringer, als der spezifische Widerstand (bei ähnlicher Zusammensetzung) in ungeordneten Legierungen bzw. abgeschreckten Schmelzen geordneter Legierungen. Abb. 2.18 zeigt diesen Sachverhalt exemplarisch für die Legierung Cu-Au. Abgebildet ist der Verlauf des spezifischen Widerstands in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

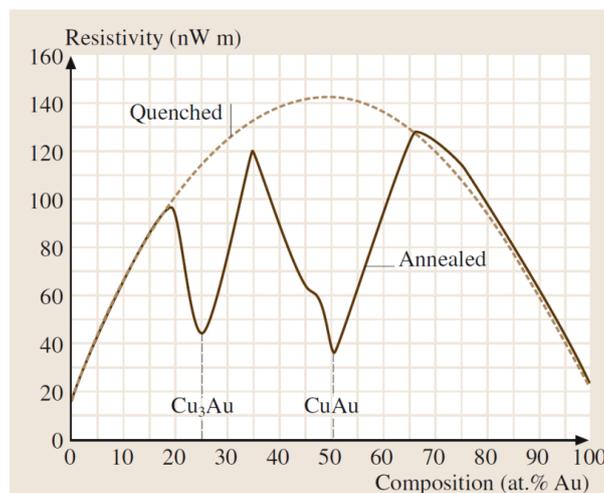


Abb. 2.18: Verlauf des spezifischen Widerstands des Legierungssystems Cu-Au über der Zusammensetzung [16].

Der Verlauf des spezifischen Widerstands der Legierung Cu-Au im geglähten Zustand ist durch einen durchgezogenen Graph dargestellt, während der gestrichelte Graph den Verlauf für den abgeschreckten Zustand abbildet. An den Stellen der Minima liegen intermetallischen Phase in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung vor (z.B. Cu_3Au bei 25 at. % Au). Für die meisten Legierungen verhält sich der spezifische Widerstand $\Delta\rho$ und der Temperaturkoeffizienten α_A des elektrischen Widerstands wie in Abb. 2.19 dargestellt ist. Handelt es sich um nicht ineinander lösliche Phasen bzw. Komponenten, weisen sowohl $\Delta\rho$ als auch α_A einen linearen Verlauf in Abhängigkeit von der Zusammensetzung auf (siehe Abb. 2.19 b)). Liegt hingegen eine vollständige Löslichkeit vor, zeigen $\Delta\rho$ und α_A einen parabolischen Verlauf in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (siehe Abb. 2.19 c)). In Fällen von teilweiser Löslichkeit tritt eine Kombination der zuvor beschriebenen Verläufe auf (siehe Abb. 2.19. a)). In Einphasenbereichen verhalten sich $\Delta\rho$ und α_A parabolisch, im Mehrphasenbereichen wiederum linear.

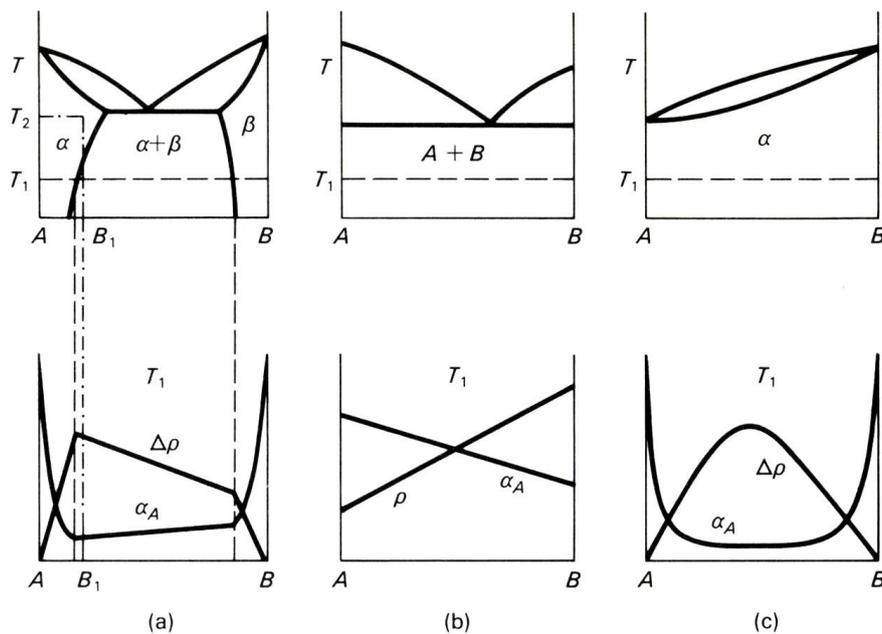


Abb. 2.19: Schematische Darstellung der Beziehung zwischen dem spezifischen Widerstand $\Delta\rho$ und dem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands α_A als isotherme Funktionen der Zusammensetzung für verschiedene Arten von Phasengleichgewichten. [17]

Zur Bestimmung des spezifischen Widerstands wurde ein vollautomatisierter Teststand verwendet. Dieser besitzt einen in x- und y-Richtung verfahrbaren Probenstisch und eine in z-Richtung verfahrbare Testkopfaufnahme. Der Testkopf ist mit vier federgelagerten Messspitzen ausgestattet. Abb. 4.20 zeigt eine schematische Darstellung der Vier-Punkt-Messmethode, sowie den verwendeten Messkopf. Der Abstand zwischen allen Messspitzen beträgt 0,5 mm. Zwischen den äußeren Spitzen wird ein konstanter Strom angelegt, während zwischen den inneren Spitzen die abfallende Spannung gemessen wird.

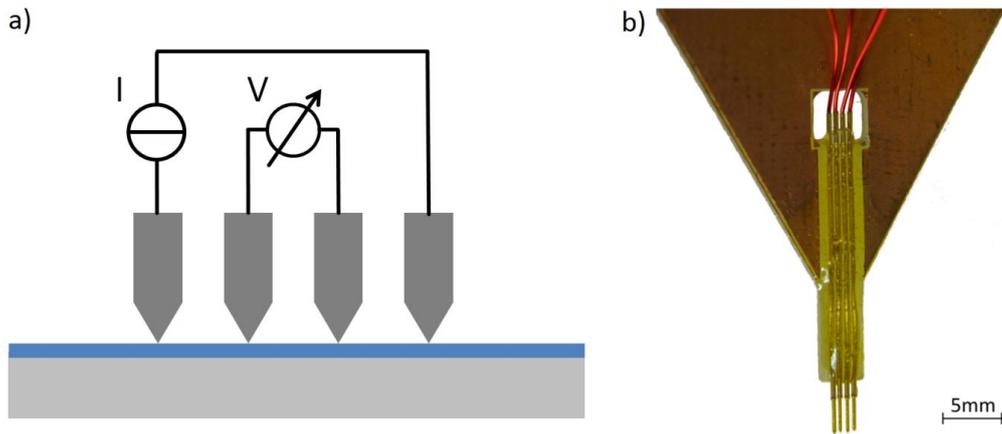


Abb. 4.20: a) Schematische Darstellung der Messgeometrie sowie der elektrischen Beschaltung der Messspitzen. b) Photographie des Messkopfs.

Die Vier-Punkt-Methode basiert auf der Vier-Leiter-Messung und ist ein Messverfahren, mit welchem u.a. der Flächenwiderstand dünner Schichten bestimmt werden kann. Im Folgenden wird zuerst die Vier-Leiter-Messung dargestellt und danach auf die Besonderheiten der Vier-Punkt-Methode eingegangen. Das Prinzip der Vier-Leiter-Messung dient der Vermeidung von Messungenauigkeiten aufgrund von Leiter- und Kontaktwiderständen und wird anhand des Ersatzschaltbildes des Messaufbaus verdeutlicht. Abb. 4.21 zeigt das Ersatzschaltbild des Messaufbaus unter Beachtung aller Widerstände.

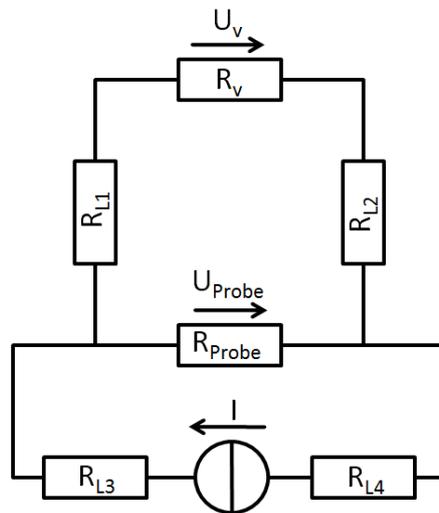


Abb. 4.21: Ersatzschaltbild der Vier-Leiter-Messung mit Konstantstromquelle, Strom I , Leiter-/Kontaktwiderständen $R_{L1}, R_{L2}, R_{L3}, R_{L4}$, Innenwiderstand des Voltmeters R_V und Probenwiderstand R_{Probe} .

Aus dem Ersatzschaltbild ergibt sich unter Verwendung der Kirchhoff'schen Knoten- und Maschenregeln für die am Voltmeter abfallende Spannung folgende Beziehung:

$$U_V = \frac{I \cdot R_{Probe} \cdot R_V}{R_V + R_{L1} + R_{L2} + R_{Probe}}$$

Gl. 2.9

Durch Umformen erhält man:

$$U_V = I \cdot R_{Probe} \cdot \frac{R_V}{R_V + R_{L1} + R_{L2} + R_{Probe}} \quad \text{Gl. 2.10}$$

Da der Widerstand des Voltmeters deutlich größer ist als der Proben- und der Leiterwiderstand gilt weiterhin:

$$R_V \gg R_{L1} + R_{L2} + R_{Probe} \Rightarrow \frac{R_V}{R_V + R_{L1} + R_{L2} + R_{Probe}} \approx 1 \quad \text{Gl. 2.11}$$

Daraus folgt in guter Näherung:

$$U_V = I \cdot R_{Probe} \quad \text{bzw.} \quad R_{Probe} = \frac{U_V}{I} \quad \text{Gl. 2.12}$$

Die Vier-Leiter-Messung ist somit weitgehend unabhängig von Leiter- und Kontaktwiderständen. Die Vier-Punkt-Methode nutzt das gleiche Prinzip wie die Vier-Leiter-Messung, besitzt jedoch eine definierte Geometrie. Die Messspitzen müssen, wie in Abb. 4.20 dargestellt, in einer Linie mit äquidistantem Abstand angeordnet sein. Dies ermöglicht mit dieser Methode den Flächenwiderstand $R_{Fläche}$ zu bestimmen. Für $R_{Fläche}$ ergibt sich unter der Annahme einer unendlich ausgedehnten Schicht folgender Zusammenhang:

$$R_{Fläche} = \left(\frac{\pi}{\ln(2)} \right) \cdot \left(\frac{U_V}{I} \right) \quad \text{Gl. 2.13}$$

Ist weiterhin die Schichtdicke d bekannt, kann der auch spezifische Widerstand ρ wie folgt bestimmt werden:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln(2)} \right) \cdot \left(\frac{U_V}{I} \right) \cdot d \quad \text{Gl. 2.14}$$

3. Versuchsbeschreibung

Ablaufplan:

Die Corona Richtlinien wurden etwas gelockert, dennoch ist es nicht möglich das Praktikum in den Laboren stattfinden zu lassen. Wir werden euch Aufgenommen Präsentation und Videos zusätzlich zu den PDFs hier in Moodle zur Verfügung stellen mit denen Ihr euch bitte vorbereitet. Wenn ihr Fragen zu den Versuchen habt, kontaktiert bitte den jeweiligen Betreuer.

Betreuer für Physikalische Eigenschaften in Dünnschichten und röntgenographische Untersuchungen: **dennis.naujoks@rub.de**

Ihr wurdet in 2 Gruppen eingeteilt und jedem von euch einen Versuch zugewiesen. Zu diesem Versuch muss eine Präsentation über Zoom gehalten werden, die benotet wird. Die ganze Gruppe soll in dem Zoom-Meeting zur Präsentation anwesend sein. Im Anschluss zur Präsentation kann die ganze Gruppe Fragen an den Betreuer stellen. Ende Juli/Anfang August wird ein Test in einem Hörsaal über alle 6 Versuche geschrieben. Näheres wird noch bekannt gegeben.

Hinweise zu der Präsentation: Die Präsentation soll alle im Versuch besprochenen Inhalte rekapituliert werden.

Das bedeutet im Detail:

- Superlegierungen
- Kombinatorische Materialforschung
- Herstellung von Dünnschichten mittels Sputterns
- Analyse Methoden
- Messergebnisse
- Auswertung der Messergebnisse

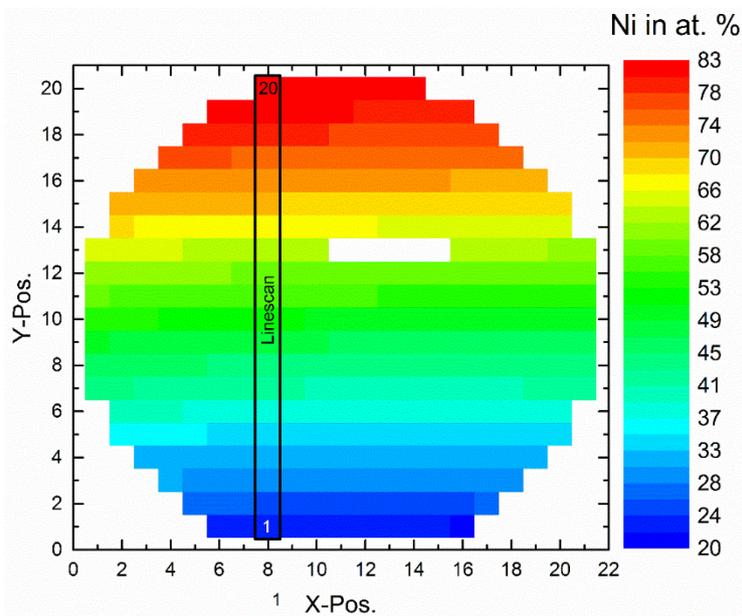
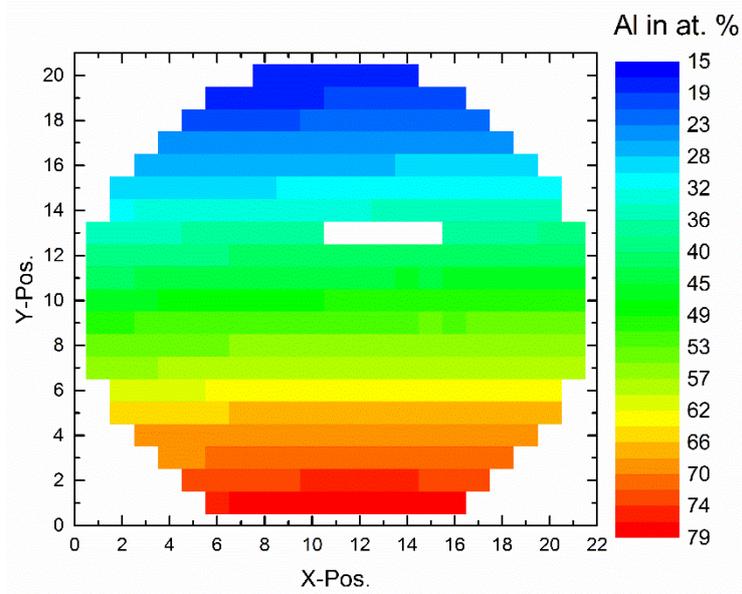
4. Quellen:

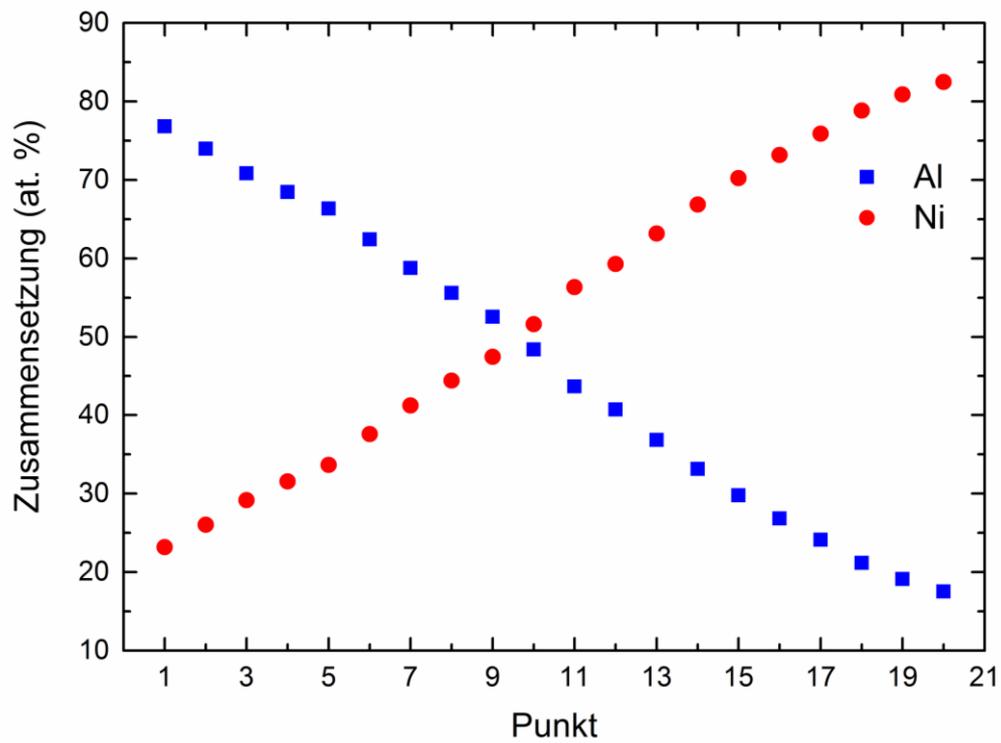
- [1] D. König, *Diplomarbeit: Untersuchung von martensitischen Umwandlungen in den Dünnschichtsystemen Ti-Ni-Hf und Ti-Ni-Zr*, Ruhr-Universität Bochum, 2008
- [2] M. J. Fasolka und E. J. Amis, *Combinatorial Materials Science: Measures of Success*, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006
- [3] „<http://apps.webofknowledge.com>,“ [Online]. [Zugriff am 13.05.2014]
- [4] R. Bügel, H.J. Maier, T. Niendorf: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik 4. Auflage*, Vieweg+Teubner Verlag, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH (2011)
- [5] R.C. Reed: *The Superalloys, Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press (2006)
- [6] C. Lechner, J. Seume: *Stationäre Gasturbinen, 2. Auflage*, Heidelberg: Springer (2010)
- [7] R. Zengerle, *Skript: Mikrosystemtechnik: Technologien & Prozesse*, Universität Freiburg, 2008.
- [8] E. Chen, „Skript: Applied Physics,“ Harvard University, Boston, 2004.
- [9] D. Naujoks, *Semesterarbeit: Phasenbildung und Mikrostruktur im Dünnschicht-Materialsystem Ni-Al*, Ruhr Universität Bochum, 2011.
- [10] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Heidelberg: Springer, 1998.
- [11] W. H. Bragg, „The Reflection of X-rays by Crystals,“ *Proceedings of the Royal Society of London*, Bd. 88, 1913.
- [12] Pauling Database
- [13] NIST Database
- [14] Neil W. Ashcroft: *Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag (2001)
- [15] Charles Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag (2005)
- [16] C. Koughia, S. Kasap, P. Capper: *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer US (2007)
- [17] D.D. Pollock: *Electrical Conduction In Solids: An Introduction*, American Society for Metals, Metals-Park, OH (1985)

5. Material

EDX

EDX Messung 160418_K2_1

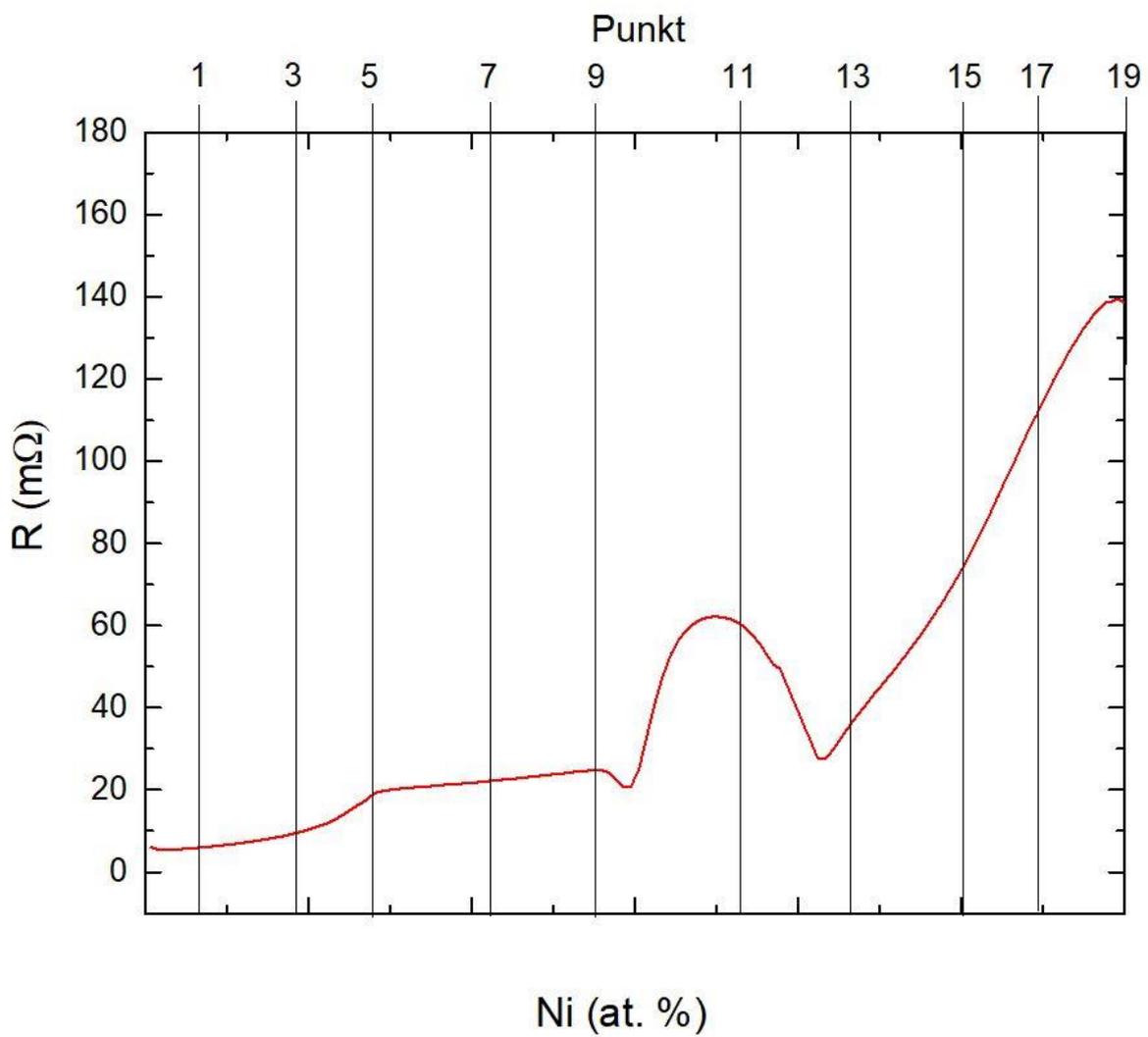




Punkt	Ni (at. %)	Al (at. %)
1	23,2	76,8
2	26,0	74,0
3	29,2	70,8
4	31,6	68,4
5	33,7	66,3
6	37,6	62,4
7	41,2	58,8
8	44,4	55,6
9	47,5	52,5
10	51,6	48,4
11	56,3	43,7
12	59,3	40,7
13	63,2	36,8
14	66,9	33,1
15	70,2	29,8
16	73,2	26,8
17	75,9	24,1
18	78,8	21,2
19	80,9	19,1
20	82,5	17,5

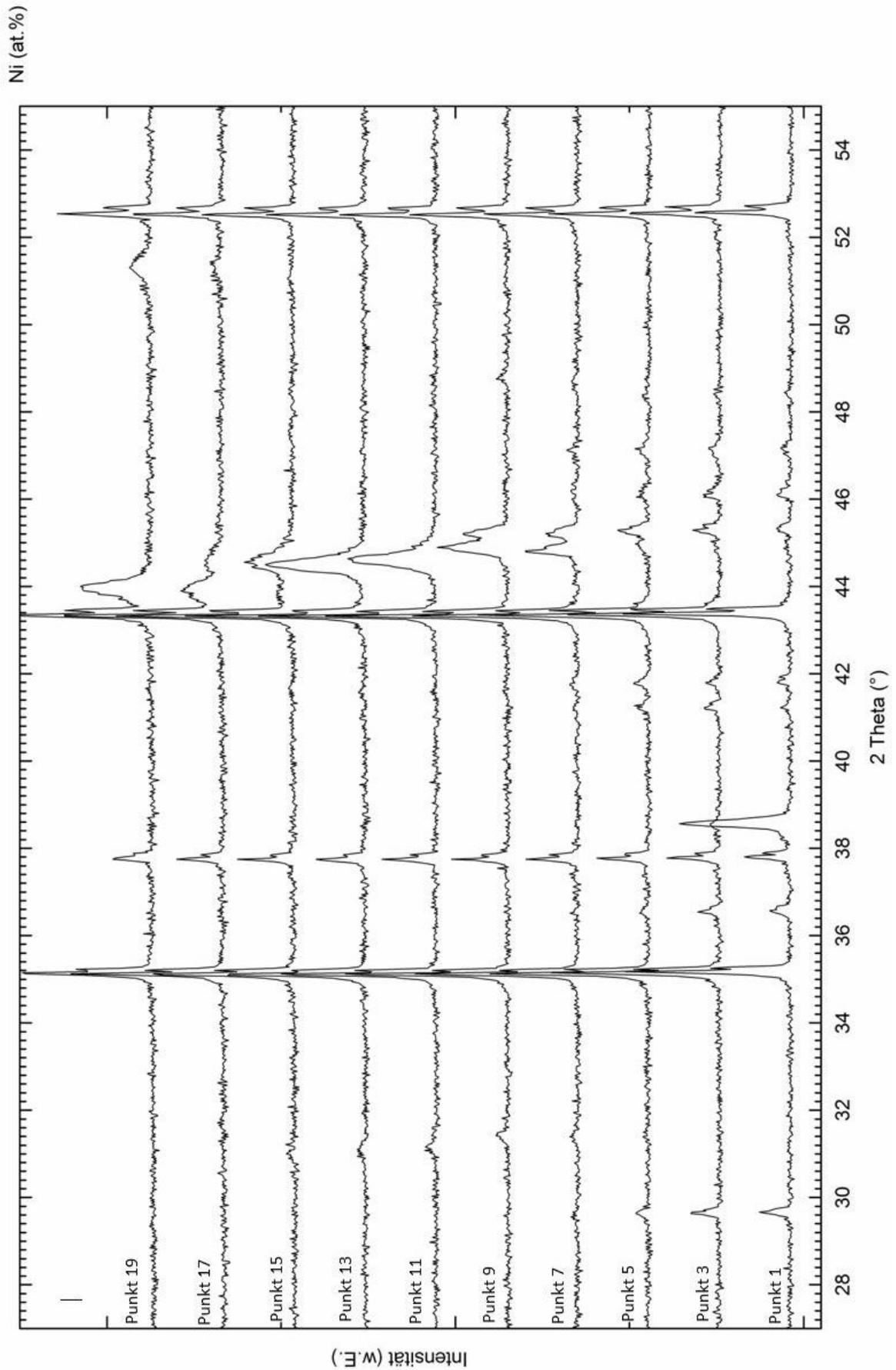
HTTS

HTTS Messung 160418_K2_1

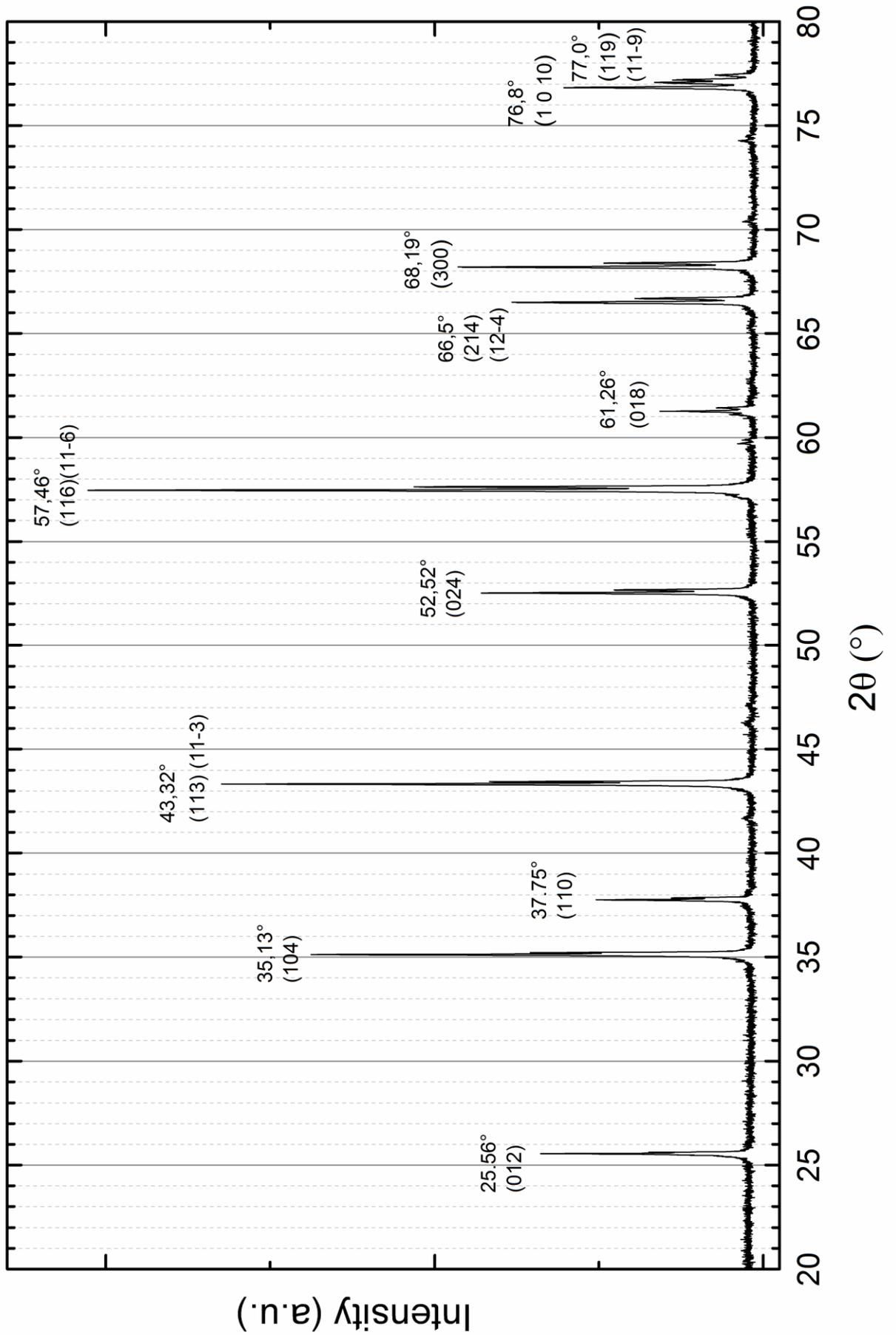


XRD

XRD Messung 160418_K2_1



Al_2O_3 Poly Substrate XRD Reference $\text{Cu-K}\alpha 1$



**Hinweis: Die Powder Pattern finden sie in
im Zip Ordner „Powder Pattern.zip“**