

Diffusion im unterkühlten flüssigen und amorphen Zustand von $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$

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

vorgelegt von

Petra Schaaff

geboren in Erlangen

Hauptberichter: Prof. Dr. W. Frank

Mitberichter: Prof. Dr. W. Bolse

Tag der mündlichen Prüfung:

09.04.2001

Max-Planck-Institut für Metallforschung
Stuttgart 2001

Diffusion im unterkühlten flüssigen und amorphen Zustand von $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$

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

vorgelegt von

Petra Schaaff

geboren in Erlangen

Hauptberichter: Prof. Dr. W. Frank

Mitberichter: Prof. Dr. W. Bolse

Tag der mündlichen Prüfung:

09.04.2001

Max-Planck-Institut für Metallforschung
Stuttgart 2001

Kurzfassung:

Petra Schaaff: Diffusion im unterkühlten flüssigen und amorphen Zustand von $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$

Ihm Rahmen dieser Arbeit wurden mittels des Radiotracer-Verfahrens Untersuchungen zur Fremd- und Selbstdiffusion im amorphen und im unterkühlten flüssigen Zustand der Legierung $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ durchgeführt. Zur Bestimmung der Konzentrations–Tiefen-Profile wurde die Methode der Argonionenstrahlzerstäubung eingesetzt.

Als Sonden für die Selbstdiffusion dienten ^{95}Zr -Tracer-Atome, die mit einer Energie von 60 keV implantiert wurden. Als Sonde für die Fremddiffusion wurde ^{59}Fe verwendet, das die „kleinere“ Legierungskomponente Ni substituiert. Die ^{59}Fe -Tracer-Atome wurden durch thermisches Aufdampfen auf die Probenoberfläche aufgebracht bzw. mit einer Energie von 60 keV implantiert.

Ihm Rahmen dieser ersten Experimente konnte keine ungestörte, „normale“ Diffusion beobachtet werden, d.h., eine Auswertung der Konzentrations–Tiefen-Profile durch Anpassen einer einfachen Lösung der Diffusionsgleichung war nicht möglich. Die Ergebnisse lassen sich jedoch verstehen, wenn man annimmt, dass die Tracer-Atome durch Verunreinigungen an der Oberfläche festgehalten werden. Insbesondere erfolgt die Implantation der ^{59}Fe -Tracer-Atome mit einer Energie von 60 keV nicht tief genug, um deren Einfang durch Oberflächenverunreinigungen zu vermeiden. Durch Auger-Elektronen-Spektroskopie und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie konnte an nichtvorbehandeltem Ausgangsmaterial eine Oberflächenoxidschicht mit einer Dicke von ca. 8 nm nachgewiesen werden. Im Bereich dieser oberflächenschicht überwiegt das oxidisch gebundene Zirkonium, und die Legierungsbestandteile Nickel, Aluminium und Kupfer liegen in stark verminderter Konzentration vor. Diese oberflächensensitiven Untersuchungen bestätigten somit die vorangegangene Interpretation der ersten Diffusionsexperimente.

In weiterführenden Experimenten wurden ^{59}Fe -Atome mit einer Energie von 140 keV implantiert, um diese weiter entfernt von der störenden Oxidschicht zu deponieren. Die Konzentrations–Tiefen-Profile dieser Experimente hatten die für Diffusionsprofile erwartete Gestalt. Dennoch wurden in einigen Fällen auch ungewöhnliche, gestörte Profile gefunden, die in der vorliegenden Arbeit qualitativ durch Einflüsse der durch die Implantation erzeugten Strahlenschäden auf die Diffusion der Tracer-Atome erklärt werden.

Die Diffusion von ^{59}Fe wurde im Temperaturbereich zwischen $283^{\circ}C$ und $405^{\circ}C$ untersucht. Dabei wurden oberhalb und unterhalb von $(320 \pm 25)^{\circ}C$ verschiedene Arrhenius-Gesetze für die Abhängigkeit des ^{59}Fe -Diffusionskoeffizienten D von der Temperatur T gefunden:

(i) Bereich von $405^{\circ}C - (320 \pm 25)^{\circ}C$:

$$D = (3,0_{-2,5}^{+10,2}) \cdot 10^5 \frac{m^2}{s} \cdot \exp\left(-\frac{(3 \pm 0,1) \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (A)$$

(ii) Bereich von $(320 \pm 25)^{\circ}C - 283^{\circ}C$:

$$D = (3,6_{-3,52}^{+6,35}) \cdot 10^{-10} \frac{m^2}{s} \cdot \exp\left(-\frac{(1,25 \pm 0,25) \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (B)$$

(k_B = Boltzmann-Konstante). Diese Ergebnisse stimmen gut mit jenen von Knorr und Mitarbeitern zur ^{63}Ni -Diffusion in $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ überein.

Inhalt

1	Einleitung	13
2	Metallische Massivgläser	15
2.1	Thermodynamisch stabile und metastabile Gleichgewichtszustände	15
2.1.1	Der Glasübergang	16
2.1.2	Der amorphe Zustand	17
2.2	Typische metallische Massivgläser	18
2.2.1	Herstellung und Zusammensetzung	18
2.2.2	Fragile und starke Gläser	19
2.2.3	Physikalische Eigenschaften	20
2.3	Stabilitätskriterien	21
3	Grundlagen der Diffusion	24
3.1	Die Diffusionsgleichung und ihre Lösungen	24
3.2	Atomistische Beschreibung der Diffusion in kristallinen Metallen.....	27
3.3	Experimentelle Unterscheidung zwischen Diffusionsmechanismen..	29
3.4	Diffusion in amorphen metallischen Legierungen.....	31
3.4.1	Diffusion im unrelaxierten Zustand	31
3.4.2	Diffusion im relaxierten Zustand	31
4	Experimentelle Grundlagen der Diffusionsuntersuchungen	36
4.1	Radiotracer-Verfahren	36
4.2	Ionenstrahlzerstäubung	37
4.3	Bestimmung der Schichtdicken	38
5	Stand der Forschung zur Diffusion in metallischen Massivgläsern	41
5.1	Diffusionsexperimente an $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$	41
5.1.1	Temperaturabhängigkeit der Ni-Diffusion	42
5.1.2	Zeit- und Massenabhängigkeit der Co-Diffusion	43
5.2	Diffusionsexperimente an $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$	45
5.2.1	Temperaturabhängigkeit der Diffusion	45
5.2.2	Druck- und Massenabhängigkeit der Diffusion.....	47
6	Untersuchungen zur Probencharakterisierung	48
6.1	Ausgangsmaterial	48
6.2	Kalorimetische Messungen.....	50
6.2.1	Bestimmung von Glasübergangs- und Kristallisationstemperatur.....	51
6.2.2	Abhängigkeit des Glasübergangs von der Aufheizgeschwindigkeit ..	54
6.3	Kristallisationsverhalten	55
6.3.1	Temperreihe bei 390°C.....	55
6.3.2	Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm	59
6.3.3	Relaxationsrampe A	60
6.3.4	Relaxationsrampe B	63
6.3.5	Kristallisiertes $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$	64
6.4	Schlussfolgerungen	67

7	⁹⁵Zr-Implantation mit 60 keV	69
7.1	Probenpräparation	70
7.2	Diffusionstemperaturen	70
7.3	Ergebnisse	72
7.3.1	Implantationsprofil.....	72
7.3.2	Temperaturabhängigkeit zwischen 300 °C und 408 °C	72
7.3.3	Zeitabhängigkeit bei 390°C.....	77
7.4	Schlussfolgerungen	78
8	⁵⁹Fe-Aufdampfexperimente.....	79
8.1	Probenpräparation	79
8.2	Ergebnisse	80
8.3	Schlussfolgerungen	83
9	⁵⁹Fe-Implantation mit 60 keV	84
9.1	Probenpräparation	84
9.2	Diffusionstemperaturen.....	85
9.3	Ergebnisse	86
9.3.1	Implantationsprofile.....	87
9.3.2	Temperaturabhängigkeit zwischen 320°C und 390°C	87
9.4	Schlussfolgerungen	92
10	Untersuchungen zur Oberflächenverunreinigung	95
10.1	Experimentelle Methoden	95
10.2	Absolute Tiefenbestimmung	96
10.3	Untersuchungen am Ausgangsmaterial	97
10.3.1	Auger-Elektronen-Spektroskopie.....	97
10.3.2	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie.....	99
10.3.3	Interpretation der Messungen am Ausgangsmaterial.....	103
10.4	Untersuchungen an getemperten Proben	104
10.4.1	Auger-Elektronen-Spektroskopie.....	104
10.4.2	Interpretation der Messungen an getemperten Proben.....	105
11	Zwischenbilanz	107
12	⁵⁹Fe-Implantation mit 140 keV	108
12.1	Probenpräparation und Relaxation	108
12.2	Diffusionstemperaturen	109
12.3	Ergebnisse	111
12.3.1	Ungestörtes Implantationsprofil	112
12.3.2	Ungestörte Diffusionsprofile.....	112
12.3.3	Auswertung der ungestörten Profile	117
12.3.4	Gestörtes Implantationsprofil	118
12.3.5	Gestörte Diffusionsprofile	119
12.3.6	Auswertung der gestörten Profile	123
12.3.7	Arrhenius-Diagramm.....	124
12.4	Interpretation der beobachteten Profile	126

13	Diskussion.....	130
13.1	Vergleich von Fe-, Ni- und Co-Experimenten.....	130
13.1.1	Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten	130
13.1.2	Zeitabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten	132
13.2	Diffusionsmechanismen im relaxierten amorphen und im unterkühlten flüssigen Zustand.....	132
13.2.1	Konkurrierende Modellvorstellungen	143
13.2.2	Ausblick	146
14	Experimente unter Teilchenbestrahlung.....	147
14.1	Vorangegangene Experimente	147
14.2	Bestrahlungsexperimente	148
14.3	Temperungen im Lampenofen.....	151
14.4	Diffusionstemperungen.....	154
14.5	Ergebnisse.....	155
14.5.1	Amorphe Probe.....	156
14.5.2	Kristallisierte Proben.....	158
14.6	Diskussion der Bestrahlungsexperimente	161
15	Zusammenfassung	164
16	Summary	168
Anhang		171
I.	Fehlerbetrachtung.....	171
I.a	Fehlerabschätzung für ungestörte Profile.....	172
I.b	Fehlerabschätzung für gestörte Profile.....	174
II.	Beispiele nicht auswertbarer, gestörter ⁵⁹ Fe-Profile	178
III.	Verschleppung der Radioaktivität beim Schichtteilen.....	179
IV.	Fallenverzögerte Diffusion	181
IV.a	Motivation	181
IV.b	Numerische Lösung der Diffusionsgleichung	182
IV.c	Ergebnisse.....	182
IV.d	Diskussion	188
IV.e	Programm DIFFGEN.c	189
Literatur		193
Abkürzungen und Symbole		199
Danksagung		201
Lebenslauf.....		203

1 Einleitung

Die erste wissenschaftliche Abhandlung über die Diffusion in Festkörpern geht auf das Jahr 1684 zurück, als Robert Boyle in seinem Buch "Experiments and Considerations about the Porosity of Bodies"¹ darlegte, dass die „Porosität“ des Festkörpers für die beobachteten Diffusionsphänomene verantwortlich sei. Es dauerte noch über 200 Jahre, bis man begriff, dass diese Porosität auf atomarem Maßstab zu betrachten ist und dass es sich dabei um Leerstellen in kristalliner Materie handelt.

Durch den Einsatz von Radiotracern konnte die Präzision von Diffusionsmessungen seit den 40er-Jahren des 20. Jahrhunderts immer weiter gesteigert werden. Somit wurde es möglich, die Diffusionsmechanismen in vielen Metallen und Legierungen aufzuklären. Damit war z.B. auch ein wichtiger Grundstein zur Halbleitertechnologie gelegt, die ohne genaues Wissen um die Diffusionseigenschaften absichtlich eingebrachter Dotierungen oder zu vermeinder Verunreinigungselemente nicht denkbar wäre. Die theoretische Beschreibung elementarer Diffusionsvorgänge in kristallinen Festkörpern hat in der Zwischenzeit Eingang in nahezu alle Lehrbücher der Festkörperphysik gefunden.

Die Struktur kristalliner Festkörper lässt sich durch eine dreidimensionale periodische Anordnung kleinster Bausteine, den sogenannten Einheitszellen, beschreiben, und weist somit eine weitreichende Translationssymmetrie auf. Im Gegensatz dazu bilden die Gläser eine andere Klasse von Festkörpern, deren Struktur nicht ferngeordnet und nicht translationssymmetrisch ist. Diese als amorph bezeichnete Struktur ähnelt jener von Flüssigkeiten, sie ist jedoch thermodynamisch metastabil. Wird einem amorphen Festkörper hinreichend viel thermische Energie zugeführt, geht er in den thermodynamisch stabilen, kristallinen Zustand über.

Mit der Möglichkeit aus metallischen Schmelzen durch rasches Abkühlen bzw. Abschrecken amorphe Legierungen herzustellen, die technologisch interessante Materialeigenschaften aufweisen können, ist auch das Interesse an Diffusionsprozessen in amorphen Materialien gestiegen, da bei den zur Kristallisation führenden Umordnungsprozessen der diffusive Materietransport eine entscheidende Rolle spielt. So sind die in amorphen Festkörpern ablaufenden Diffusionsmechanismen derzeit Gegenstand intensiver Forschung. Ihr Verständnis kann dazu beitragen, amorphe Materialien zu entwickeln, die einfacher herstellbar und gegen Kristallisation stabiler sind als die bisher bekannten. Gläser unterscheiden sich von kristallinen Festkörpern jedoch auch durch den „Glasübergang“. Beim Erwärmen nimmt ihre Zähigkeit vor Erreichen des Schmelzpunktes, nämlich bei der „Glasübergangstemperatur“, drastisch ab, und sie gehen in den sogenannten unterkühlten flüssigen Zustand über. Untersuchungen in diesem Temperaturbereich erlauben daher auch einen Einblick in das Diffusionsverhalten von Flüssigkeiten.

¹ Boyle, R., Saint Paul's Churchyard, London 1684

Eine experimentelle Schwierigkeit von Diffusionsexperimenten an metallischen Gläsern besteht zum einen darin, dass die Diffusionskoeffizienten bei tiefen Temperaturen sehr klein und somit sehr schwer messbar sind. Dies erfordert den Einsatz von Radiotracer, deren Eindringen in den Festkörper durch schichtweises Abtragen mittels Ionenstrahlzerstäubung untersucht wird. Dieses hoch-präzise Verfahren erlaubt die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von 10^{-24} m²/s. Dies erweist sich als ausreichend, um die Diffusion in metallischen Gläsern zu untersuchen.

Ein weiteres Problem bei Diffusionsstudien an metallischen Gläsern ist deren thermische Metastabilität. Sie setzt Temperatur und Dauer von Diffusionsexperimenten enge Grenzen. Metallische Gläser lassen sich anhand ihrer Stabilität gegenüber Kristallisation in zwei Gruppen einteilen. Legierungen der ersten Gruppe – oft ebenfalls als metallische Gläser bezeichnet – lassen sich zwar durch schnelles Abschrecken aus der Schmelze im amorphen Zustand herstellen, kristallisieren jedoch beim Anlassen, bevor der Glasübergang beobachtet werden kann. Beispiele für solche metallischen Gläser sind Fe–Zr- oder Co–Fe-Legierungen, die sich in einen großen Zusammensetzungsbereich herstellen lassen, oder auch vielkomponentige Legierungen wie $\text{Co}_{76,7}\text{Fe}_2\text{Nb}_{14,3}\text{B}_7$ und $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$. Die Legierungen der zweiten Gruppe werden metallische Massivgläser genannt. Sie sind während des Anlassens so stabil, dass das Material vom amorphen in den unterkühlten flüssigen Zustand überführt werden kann, ohne vorher zu kristallisieren. Beispiele für metallische Massivgläser sind, neben dem in dieser Arbeit untersuchten $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$, $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ oder $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Pd}_{20}$. Metallische Massivgläser ermöglichen somit Diffusionsuntersuchungen im amorphen und im unterkühlten flüssigen Zustand. Von solchen Diffusionsexperimenten erhofft man sich daher Erkenntnisse über die Änderung der Diffusionsmechanismen beim Übergang vom amorphen Festkörper zur Flüssigkeit.

Die vorliegende Arbeit befasst sich ausschließlich mit der zweiten Gruppe, den metallischen Massivgläsern. Das Ziel war es, die Temperaturabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ im amorphen und im unterkühlten flüssigen Zustand zu untersuchen. Vorarbeiten wurden hierzu am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart geleistet, vor allem von Scharwaechter et al. [Sch96c] und Matics [Ma97].

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in einen einführenden Abschnitt 2, in dem die Grundlagen thermodynamisch metastabiler Systeme, der Glasübergang und die Charakteristika metallischer Massivgläser beschrieben werden. Darauf folgt in Abschnitt 3 eine atomistische und phänomenologische Beschreibung der Diffusion. In Abschnitt 4 werden die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten experimentellen Methoden der Diffusionsuntersuchungen vorgestellt. Abschnitt 5 gibt eine Übersicht über die wichtigsten bisherigen experimentellen Ergebnisse zur Diffusion in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ sowie in $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$. Die Abschnitte 6 bis 14 widmen sich den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten und ihren Ergebnissen.

2 Metallische Massivgläser

In diesem Abschnitt sollen die Besonderheiten von $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ als ein Vertreter metallischer Massivgläser dargestellt werden. Dazu werden die Unterschiede zwischen thermodynamisch metastabilen und stabilen Gleichgewichtszuständen beschrieben (Abschnitt 2.1), der Begriff des Glasübergangs behandelt (Abschnitt 2.1.1) und die Besonderheiten des amorphen Zustands erörtert (Abschnitt 2.1.2). Sodann soll anhand einiger typischer Legierungen der Ursprung der Bezeichnung „metallisches Massivglas“ erläutert werden (Abschnitt 2.2). Dem folgt die Beschreibung einiger wichtiger Materialeigenschaften, die das technische Interesse an diesen Legierungen begründen. Abschließend werden die im Laufe der Forschung an diesen Materialien gefundenen Bedingungen zusammengestellt, die Legierungssysteme erfüllen müssen, um als gute „Glasbildner“ zu gelten (Abschnitt 2.3).

Dieser Abschnitt konzentriert sich auf die für das Verständnis der Diffusionsexperimente relevanten Aspekte metallischer Massivgläser. Auf eine Darstellung der Modelle zur Beschreibung der Dynamik von Gläsern, wie die unter dem Begriff „liquid landscape“ bekannten Modelle (z.B. [Ang98]) oder die Moden-Koppelungs-Theorie (z.B. [Göt95]), wird dabei verzichtet. Eine detaillierte Übersicht über die verschiedenen Modelle findet man z.B. bei Lunkenheimer et al. [Lun00], Cummis et al. [Cum97] und Ediger et al. [Edi96].

2.1 Thermodynamisch stabile und metastabile Gleichgewichtszustände

Abbildung 2.1 zeigt schematisch die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie von Massivgläsern. Um den Unterschied zwischen thermodynamisch stabilen und metastabilen Gleichgewichtszuständen zu erläutern, wird eine lineare Abhängigkeit der freien Enthalpie von der Temperatur angenommen. Oberhalb der Schmelztemperatur T_m ist die freie Enthalpie der **Schmelze**, d.h. des flüssigen Zustands, niedriger als die freie Enthalpie des Kristalls. Der flüssige Zustand ist der thermodynamisch stabile Gleichgewichtszustand. Unterhalb T_m ist **der kristalline Zustand** der thermodynamisch stabile Gleichgewichtszustand. Bei moderaten Abkühlraten wird das System bei T_m in einen neuen Gleichgewichtszustand übergehen, d.h. kristallisieren. Wird ein System aus dem flüssigen Zustand schnell auf Temperaturen T unterhalb von T_m abgekühlt, so wird die Kristallisation unterdrückt, und das System liegt im **unterkühlten flüssigen Zustand** vor. Dies ist ein thermodynamisch metastabiler Gleichgewichtszustand, d.h., das System wird auf Störungen reagieren, indem es in den energetisch günstigeren, kristallinen Zustand übergeht. Allerdings werden mit abnehmender Temperatur die Relaxationszeiten, in denen strukturelle Änderungen ablaufen, so langsam, dass schließlich die atomare Struktur der Flüssigkeit einfriert und die freie Enthalpie unterhalb von T_g der punktierten Kurve folgt. Das System ist dann im **amorphen Zustand**. Der zunächst erreichte unrelaxierte amorphe Zustand

ist ein störanfälliger metastabiler Zustand, welcher durch geeignete thermische Behandlungen in einen weniger störanfälligen metastabilen Zustand überführt werden kann. Der Übergang vom unterkühlten flüssigen in den amorphen Zustand wird als **Glasübergang** bezeichnet.

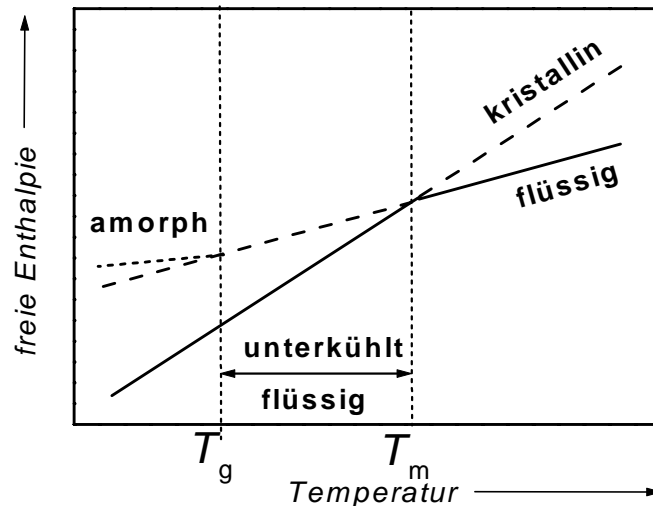


Abbildung 2.1: Schema der Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie eines Massivglases (T_m : Schmelztemperatur; T_g : Glasübergangstemperatur; durchgezogene Geraden: thermodynamische stabile Gleichgewichtszustände; gestrichelte Geraden: thermodynamisch metastabile Gleichgewichtszustände; gepunktete Gerade: amorpher Zustand; $T > T_m$: Flüssigkeit [nahgeordnete Struktur]; $T < T_m$: kristalliner Zustand [ferngeordnete Struktur]; bei schneller Unterkühlung: $T_g < T < T_m$: unterkühlter flüssiger Zustand [Struktur der Flüssigkeit]; $T < T_g$: amorpher Zustand [Festkörper mit der eingefrorenen Struktur der Flüssigkeit]).

Die Besonderheit der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Legierung $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ besteht darin, dass sie auch im unterkühlten flüssigen Zustand hinreichend stabil gegenüber Kristallisation ist, so dass dieser Bereich experimentell untersucht werden kann. Dies ist auch der Hauptunterschied zu beispielsweise zweikomponentigen, amorphen metallischen Legierungen. Diese sind wesentlich weniger stabil gegenüber Kristallisation.

2.1.1 Der Glasübergang

Durch Abschrecken einer Schmelze mit hinreichend hoher Abkühlrate kann es gelingen, die atomare Struktur der Flüssigkeit einzufrieren. Man erhält dann einen amorphen Festkörper, dessen Struktur der des flüssigen Zustands (Nahordnung) ähnelt. Im amorphen Zustand werden mit zunehmender Temperatur die typischen Zeiten τ für die strukturelle Relaxation kürzer. Den Übergangsbereich, in dem die Relaxationszeiten so kurz werden, dass man nicht mehr von einem Festkörper, sondern eher von einer Flüssigkeit sprechen muss ($\tau \approx 100$ s), nennt man den Glasübergang [Lun00].

Der Glasübergang wird im allgemeinen als der Bereich definiert, in dem die Viskosität den Wert von ca. 10^{13} Poise erreicht. Dies ist eine willkürliche Festlegung, die zur obigen Definition über die Relaxationszeiten äquivalent ist. Diese Definition mag daher kommen, dass dieser Wert noch bequem messbar ist, während Experimente bei größeren Werten langwierig werden [Lun00].

Der Glasübergang äußert sich durch Veränderung verschiedener physikalischer Größen (Viskosität, spezifische Wärme und Volumen). Diese Änderungen sind kontinuierlich und von völlig anderer Natur als die sprunghaften Änderungen bei der Kristallisation. Während es sich bei der Kristallisation um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt, ist es fraglich, inwieweit dem Glasübergang überhaupt ein thermodynamischer Phasenübergang zugrunde liegt [Edi96]. Im Gegensatz zum Schmelzen eines Festkörpers bei wohldefinierter Schmelztemperatur hängt der Glasübergang entscheidend von der Heiz- bzw. Kühlrate ab. Je höher die Heizrate ist, desto weniger ist das System im Stande, sich strukturell auf die Temperaturerhöhung einzustellen, und bei um so höheren Temperaturen wird der Glasübergang beobachtet (Abbildung 2.2). Dies kann man sich leicht verdeutlichen, wenn man das Aufheizen des Systems mit einer Heizrate dT/dt als eine Folge von Temperatursprüngen ΔT mit anschließender isothermer Temperung für ein Zeitintervall Δt auffasst. Solange die Relaxationszeiten länger sind als Δt , ist das System zu langsam, um dem Verlauf der Kurve der freien Enthalpie des flüssigen Gleichgewichtszustand zu folgen. Dies ist erst dann möglich, wenn die Relaxationszeiten in der Größenordnung von Δt liegen (Abbildung 2.2).

Die Bereiche (i) amorph, (ii) Glasübergang, (iii) unterkühlt flüssig lassen sich also wie folgt charakterisieren:

(i)	amorpher Zustand:	$T < T_g,$	$\tau \gg \Delta t,$
(ii)	Glasübergang:	$T \approx T_g,$	$\tau \approx \Delta t,$
(iii)	unterkühlter flüssiger Zustand:	$T_m > T > T_g,$	$\tau \ll \Delta t.$

2.1.2 Der amorphe Zustand

Ebenso wie der Glasübergang ein dynamisches Phänomen ist und von der Abkühlrate abhängt, ist auch der amorphe Zustand von der Herstellungsgeschichte abhängig. Je höher die Abkühlrate ist, desto höher ist die Konzentration des eingeschreckten freien Volumens. Dies ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Da der amorphe Zustand kein thermodynamischer stabiler Gleichgewichtszustand ist, führen Anlassbehandlungen bei Temperaturen T_{anlass} unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g dazu, dass sich das System auf den Gleichgewichtszustand hinbewegt. Dieses als Relaxation oder Altern bezeichnete Phänomen ist durch den Pfeil bei T_{anlass} in Abbildung 2.2 angedeutet. Nach ausreichend langem Anlassen unterhalb von T_g geht das System in einen kompakteren amorphen, wohldefinierten metastabilen und somit reproduzierbaren Zustand über ([Ran92], [Hor87]).

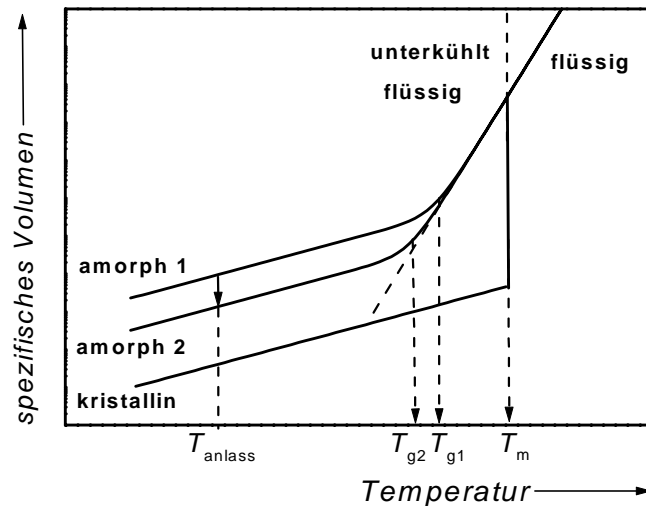


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des spezifischen Volumens eines Massivglases in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Abbildung verdeutlicht die Heizratenabhängigkeit des Glasübergangs und illustriert die Abhängigkeit des amorphen Zustands von der Herstellungsgeschichte (T_{anlass} : Anlasstemperatur). Die amorphen Zustände 1 und 2 unterscheiden sich durch die Abkühlrate (amorph 1 ist mit höherer Abkühlrate als amorph 2 hergestellt).

2.2 Typische metallische Massivgläser

2.2.1 Herstellung und Zusammensetzung

Die Kristallisation kann vermieden werden, wenn das Abschrecken aus der Schmelze mit einer hinreichend hohen Abkühlrate gelingt. Das System befindet sich dann in einem thermodynamischen Nicht-Gleichgewichtszustand. Durch äußere Eingriffe, z.B. Tempern, kann es in den relaxierten amorphen, metastabilen oder gar in den kristallinen, stabilen Gleichgewichtszustand überführt werden. Wie hoch die Abkühlraten sein müssen, um die Kristallisation zu unterdrücken, hängt u.a. vom Material ab. So wären hierzu bei Edelmetallen Abkühlraten von mehr als 10^{10} K/s notwendig, während einige Polymere immer Glasbildung zeigen, also gar nicht langsam genug abgekühlt werden können, um zu kristallisieren [Fau92].

Die zur Herstellung von Gläsern nötigen Abkühlraten erlauben eine grobe Abschätzung der thermischen Stabilität (Abschnitt 2.3). Während die ersten amorphen Legierungen aus AuSi Abschreckraten von 10^5 bis 10^6 K/s erforderten [Kle60], lässt sich die in dieser Arbeit untersuchte Legierung $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ schon mittels Abschreckraten von ca. 100 K/s amorph herstellen. $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ gehört zu den Anfang der 1990er Jahren in Japan in der Arbeitsgruppe von Inoue [Zha91] entwickelten Legierungen, die unterkühlte flüssige Bereiche ΔT von ca. 100 K zeigen. Darauf aufbauende Arbeiten in den USA von Johnson [Pek93] führten zur Entwicklung der Behaltigen Gläsern $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$ (auch als Vitreloy 1 bekannt) und

Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni₁₀Be_{27,5} (Vitreloy 4), die ähnlich große unterkühlte flüssige Bereiche zeigen. Die Abkühlraten, die zur Erzeugung dieser Materialien nötig sind, betragen nur noch einige 1 K/s [Joh99]. Nach den Arbeitsgruppen, in denen diese Legierungen entwickelt wurden, werden Zr₆₅Cu_{17,5}Ni₁₀Al_{7,5} auch als „Inoue-Glas“ und die Be-haltigen Legierungen als „Johnson-Gläser“ bezeichnet. Aus beiden Gruppen stammen Übersichtsartikel, die nicht nur über Geschichte, Eigenschaften und thermische Stabilität, sondern auch über technologische Anwendungen berichten [Ino99], [Joh99]. Dort findet man auch Genaueres zu der Vielzahl von Legierungen, die ebenfalls beachtliche unterkühlte flüssige Bereiche zeigen, so dass die hier genannten ZrCuNiAl- und ZrTiCuNiBe- Legierungen nur als Beispiele aus einer großen Materialgruppe anzusehen sind.

Die zur Herstellung metallischer Gläser notwendigen hohen Abkühlraten werden beispielsweise mittels des Schmelz-Spinn-Verfahrens erreicht. Mit diesem Verfahren erhält man Abkühlraten im Bereich von 10⁶ K/s; es liefert aber nur dünne Bänder (ca. 20 bis 50 µm). Reichen niedrigere Abkühlraten aus, um den amorphen Zustand zu erhalten, kann das Material auch durch Gießen der Legierungsschmelze in wassergekühlte Kupferkokillen hergestellt werden. Das Gießen erlaubt die Herstellung von Proben mit Abmessungen von mehreren cm (z.B. [Ino95], [Pek93]). Die Größe der Proben erklärt die für solche Legierungen gebräuchliche Bezeichnung „metallische Massivgläser“, die als Abgrenzung zu jenen Legierungen gedacht ist, die nur mit sehr hohen Abkühlraten hergestellt werden können und folglich nur in Form dünner Bänder oder Plättchen verfügbar sind.

Die hier untersuchte Legierung Zr₆₅Cu_{17,5}Ni₁₀Al_{7,5} lässt sich nach beiden Verfahren herstellen ([Zha91], [Ino95]). Der Glasübergang vom amorphen in den unterkühlten flüssigen Zustand, der diese Materialien für Diffusionsexperimente interessant macht, wird vom Herstellungsverfahren nicht beeinflusst.

2.2.2 Fragile und starke Gläser

Die in der Literatur häufig verwendete Einteilung in fragile und starke Gläser geht auf Angell zurück [Ang85]. Dieser Einteilung liegt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität η im unterkühlten flüssigen Zustand zugrunde. Für fragile Gläser wird diese durch die sogenannte Vogel–Fulcher–Tamman-Gleichung (VFT),

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{AT_0^*}{T^* - T_0^*}\right), \quad (2.1)$$

beschrieben. Hierbei sind A bzw. T_0^* der sogenannte Fragilitätsindex bzw. die sogenannte (auf T_g normierte) VFT-Temperatur, $T^* = T / T_g$. Gläser heißen „stark“, falls T_0^* nahe bei 1 liegt und somit Gleichung (2.1) nahezu ein Arrhenius-Gesetz darstellt, was für SiO₂ der Fall ist. O-Therpenyl ist dagegen ein typischer Vertreter der fragilen Gläser. Starke Gläser haben typischerweise

eine dreidimensionale Netzwerkstruktur mit kovalenten Bindungen, während fragile Gläser aus relativ schwach wechselwirkenden Molekülen ohne gerichtete, kovalente, intramolekulare Bindungen bestehen. Im sogenannten Angell-Diagramm (Abbildung 2.3) erkennt man, dass die metallischen Massivgläser zwischen den starken und fragilen Gläsern einzuordnen sind.

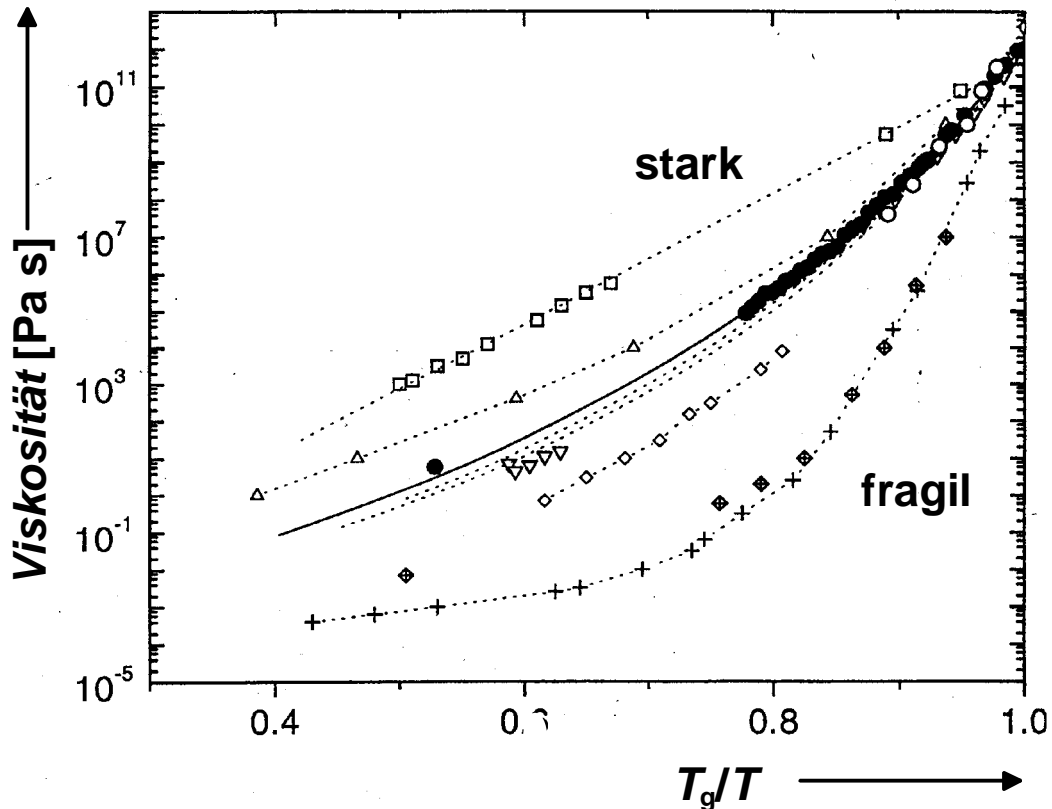


Abbildung 2.3: Angell-Diagramm der Viskosität metallischer Massivgläser im Vergleich zu anderen Glasbildnern [Bus97] (\square : SiO_2 , \triangle : $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, \bullet : $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$, \circ : $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$, ∇ : $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,8}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$, \diamond : Glycerin, \diamond : $\text{K}^+\text{Ca}^{2+}\text{NO}_3^-$, $+$: O-Terphenyl). Fragile Gläser zeigen Vogel-Fulcher-Tamman-Verhalten, während starke Gläser eine nahezu Arrhenius-förmige Temperaturabhängigkeit der Viskosität zeigen.

2.2.3 Physikalische Eigenschaften

Metallische Massivgläser zeichnen sich durch eine Reihe interessanter Eigenschaften aus. Die Zirkonlegierungen besitzen eine außergewöhnlich hohe Härte bei gleichzeitig fast idealem elastischen Verhalten, hohe Bruchzähigkeit und eine gute Korrosionsbeständigkeit. Eisenhaltige Legierungen haben zudem ein für technische Anwendungen interessantes weichmagnetisches Verhalten. Deutlich werden diese im Vergleich zu gängigen kristallinen Werkstoffen hervorstechenden Materialeigenschaften in der in Abbildung 2.4 gezeigten Auftragung von Zugfestigkeit und Vickers-Härte gegen den Elastizitätsmodul. Diese Materialeigenschaften und die einfache Herstellbarkeit (niedrige Abkühlrate) metallischer Massivgläser haben in Kombination mit der Möglichkeit, übliche Formgebungsverfahren anzuwenden, zu ersten

technologischen Anwendungen von $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ [Ino99] und $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ [Joh99] geführt.

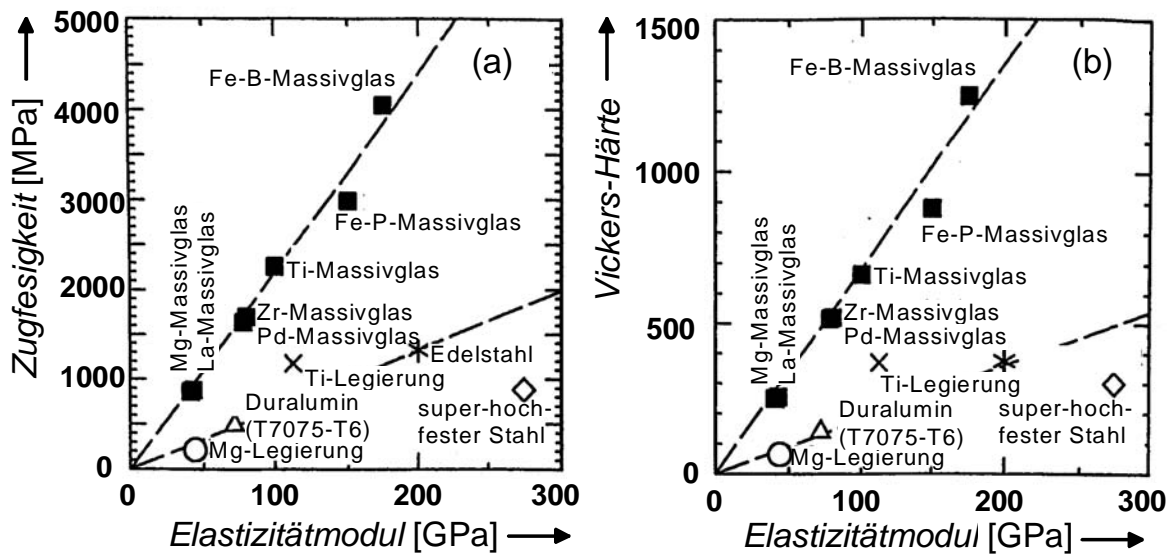


Abbildung 2.4: Zusammenhang von Zugfestigkeit (a) bzw. Vickers Härte (b) und Elastizitätsmodul für verschiedene metallische Massivgläser (■: in aufsteigender Reihenfolge La, Mg, Pd, Zr, Ti, Fe-P, Fe-B als Hauptkomponente) und einige gängige kristalline Materialien (○: Mg-Legierung, △: Duralumin, ◇: super-hochfester-Stahl, *: Edelstahl, ×: Ti-Legierung) [Ino99].

Ausschlaggebend für die Auswahl von $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ in dieser Arbeit sind nicht die besonderen mechanischen Eigenschaften, sondern die Tatsache, dass diese Legierung einen großen unterkühlten flüssigen Bereich von ca. 100 K besitzt. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Diffusion in $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ ermöglicht Rückschlüsse auf die in dieser Legierung ablaufenden Diffusionsmechanismen.

2.3 Stabilitätskriterien

Dass sich bei hinreichend hoher Abkühlrate die Kristallisation einer Schmelze unterdrücken lässt und die flüssige Struktur eingefroren werden kann, wurde bereits dargestellt. Es ist jedoch schwierig vorherzusagen, welche Materialien im amorphen Zustand hergestellt werden können und wie stabil dieser Zustand gegenüber Kristallisation sein wird.

Als einfache und gute Abschätzung für die Wahrscheinlichkeit, dass Glasbildung auftritt, wurde von Turnbull et al. [Tur69] das sogenannte **Turnbull-Kriterium**,

$$T_{rg} = \frac{T_{rg}}{T_l} > \frac{2}{3}, \quad (2.2)$$

angegeben. In Gleichung (2.2) steht T_{rg} für die sogenannte reduzierte Glasübergangstemperatur, welche die auf die Liquidustemperatur T_l bezogene Glasübergangstemperatur T_g ist [Tur69].

Von Inoue et al. [Ino99] wurden im Verlauf der Entwicklung neuer Legierungen mit einem möglichst großen unterkühlten flüssigen Bereich drei **empirische Kriterien** formuliert, deren gemeinsames Auftreten die Stabilität des unterkühlten flüssigen Zustands begünstigt:

- (i) vielkomponentige Legierungen, bestehend aus mehr als drei Elementen,
- (ii) Unterschied der Atomradien von mehr als 12 %,
- (iii) negative Mischungsenthalpie der drei Hauptkomponenten.

In Legierungen, die diese empirischen Kriterien erfüllen, verläuft die freie Enthalpie des flüssigen Zustands unterhalb von T_m nur wenig über der des kristallinen Zustands. Dadurch ist die treibende Kraft zur Kristallisation gering [Fec95], und es kommt zu den an metallischen Massivgläsern beobachteten weiten Temperaturbereichen, in denen der unterkühlte flüssige Zustand existiert. Im Allgemeinen wird der unterkühlte flüssige Zustand stabilisiert: (i) wenn mit zunehmender Komplexität der Legierungen der kristalline Zustand aus entropischen Gründen immer unwahrscheinlicher wird (z.B. besteht die Einheitszelle einer fünfkomponentigen, kristallinen Legierung aus ca. 200 Atomen [Joh99]); (ii) wenn die zur Kristallisation notwendigen Transportvorgänge auch nahe am Schmelzpunkt so langsam sind, dass eine Kristallisation aus kinetischen Gründen ausbleibt.

Für die Planung der Relaxations- und Diffusionstemperaturen in der vorliegenden Arbeit war es besonders wichtig, die Stabilität des amorphen Zustands während des Anlassens vorherzusagen, um die Kristallisation der Proben während der Experimente zu vermeiden. Das auf Uhlmann [Uhl72] zurückgehende **Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm (ZTU-Diagramm)** eignet sich zur Beschreibung der Kristallisationskinetik amorpher Legierungen und hat sich für die Versuchsplanung als äußerst nützlich erwiesen.

In einem ZTU-Diagramm (Abbildung 2.5) wird die Temperatur gegen eine logarithmische Zeitachse aufgetragen. Für jede Temperatur wird die Zeit eingetragen, bis zu der sich ein bestimmter, festgelegter Volumenanteil der kristallinen Phase gebildet hat. In dieser Auftragung ergibt sich eine charakteristische „Kristallisations-Nase“, deren Verlauf vom festgesetzten Volumenanteil der kristallinen Phase abhängt. Uhlmann wählte einen Volumenanteil von 10^{-6} . Die Kurvenform resultiert aus zwei konkurrierenden Prozessen, die im unterkühlten flüssigen Bereich bestimmend sind. Mit zunehmender Unterkühlung, d.h. mit abnehmender Temperatur, steigt die treibende Kraft zur Kristallisation. Gleichzeitig nimmt die Beweglichkeit der Atome im immer noch flüssigen unterkühlten Zustand mit abnehmender Temperatur so stark ab, dass die Kristallisation verhindert wird. Um Glasbildung zu erreichen, muss die Abkühlung so erfolgen, dass die Abkühlkurve die Nase nicht schneidet. Die kritische Kühlrate R_c kann dann aus der Steigung jener Geraden abgeschätzt werden, die gerade noch an der Nase vorbeiführt [Sche91]. Abbildung 2.5 zeigt einen von Johnson [Joh99] stammenden Vergleich der ZTU-Diagramme eines langsam abgeschreckten ($\Delta T/\Delta t \sim 10^2$ K/s) glasbildenden Systems mit einem schnell abgeschreckten ($\Delta T/\Delta t \sim 10^6$ K/s) System und einem System, das ein metallisches Massivglas bildet.

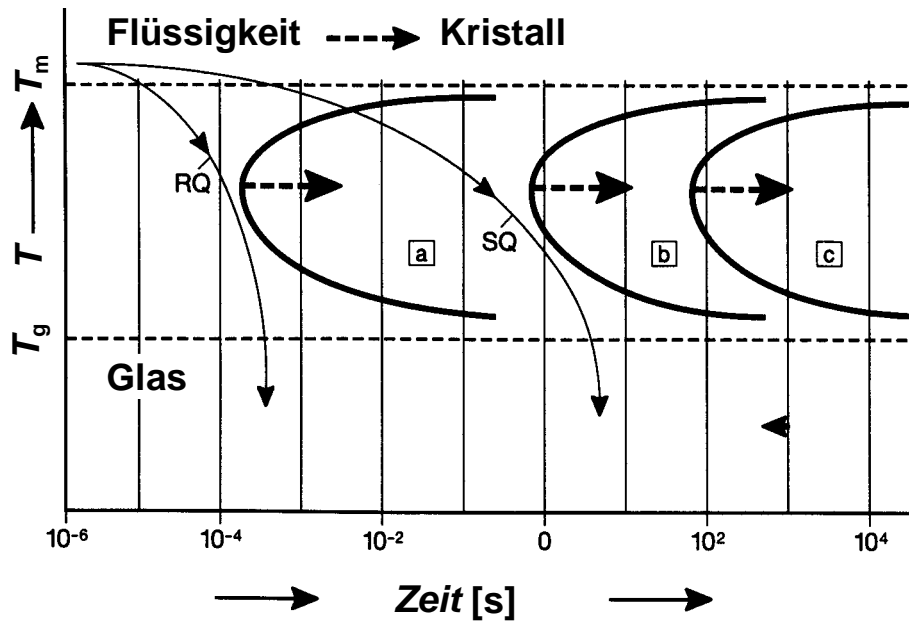


Abbildung 2.5: Schematisches ZTU-Diagramm. Vergleich der Kristallisationskinetik von (a) schnell abgeschreckten Gläsern, (b) langsam abgeschreckten Gläsern und (c) Massivglasbildnern. Aufgetragen ist die Temperatur gegen die logarithmische Zeitachse. Die beiden gebogenen Pfeile zeigen das schnelle Abschrecken aus der Schmelze (RQ) mit $\sim 10^6$ K/s und das langsame Abkühlen (SQ) mit $\sim 10^2$ K/s [Joh99].

3 Grundlagen der Diffusion

Dieser Abschnitt bietet eine knappe Darstellung der Grundlagen der Diffusion. Ausführliche und umfassende Beschreibungen der Grundlagen der Diffusion finden sich in Lehrbüchern und Übersichtsartikeln, z.B. von Murch und Nowick [MN84], Kärger, Heitjans und Haberland [KHH98], Faupel [Fau92] und Frank [Fra91].

Der Abschnitt beginnt mit der phänomenologischen Beschreibung der Diffusion, wobei die im Rahmen dieser Arbeit auftretenden Lösungen der Diffusionsgleichung eingeführt werden (Abschnitt 3.1). Daran schließt sich die atomistische Beschreibung der Diffusion in kristallinen Metallen an, wobei insbesondere der Unterschied zwischen direkten und indirekten Diffusionsmechanismen herausgestellt wird (Abschnitte 3.2 und 3.3). Es folgt ein Abriss des bisherigen Bildes von der Diffusion in amorphen, metallischen Legierungen. Der Übergang vom indirekten Diffusionsmechanismus im unrelaxierten amorphen Zustand zum direkten Mechanismus im relaxierten amorphen Zustand ist dabei von besonderer Bedeutung (Abschnitt 3.4).

3.1 Die Diffusionsgleichung und ihre Lösungen

Liegt in einem Medium ein Konzentrationsgradient vor, so ruft dieser einen Teilchenstrom hervor, der dem Konzentrationsgradienten entgegengerichtet ist. Das 1. Ficksche Gesetz beschreibt die Proportionalität zwischen dem Teilchenfluss $j(\mathbf{r},t)$ und dem Gradienten der Konzentration $C(\mathbf{r},t)$:

$$j(\mathbf{r},t) = -D\nabla C(\mathbf{r},t). \quad (3.1)$$

Die Proportionalitätskonstante, der Diffusionskoeffizient D , ist dabei im allgemeinsten Fall ein Tensor zweiter Stufe. Für isotrope Medien – insbesondere also auch für amorphe Festkörper – ist D eine skalare Größe.

Bei Erhaltung der Teilchenzahl gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial C(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\nabla j(\mathbf{r},t). \quad (3.2)$$

Durch Einsetzen von (3.1) in (3.2) erhält man die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial C(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \nabla(D\nabla C(\mathbf{r},t)). \quad (3.3)$$

Diese vereinfacht sich zu

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x,t), \quad (3.4)$$

wenn der Diffusionskoeffizient D ortsunabhängig ist. Diese auch als 2. Ficksches Gesetz bezeichnete Gleichung ist eine partielle, lineare, homogene Differentialgleichung. Ihre Lösungen hängen von Anfangs- und Randbedingungen ab. Die mathematischen Methoden zur Lösung von Gleichungen der Form der Diffusionsgleichung werden ausführlich bei Crank [Cra56]

dargestellt. Dort finden sich auch Lösungen für viele Anfangs- und Randbedingungen.

Im Folgenden sollen drei typische Szenarien beschrieben werden, die in Diffusionsexperimenten häufig auftreten.

(i) Dünnschichtlösung

Anfangsbedingung: δ -förmige Konzentrationsverteilung am Ort $x = 0$ zur Zeit $t = 0$:

$$C(x, t = 0) = M_0 \delta(x) \quad (3.5)$$

(M_0 : Zahl der Teilchen pro Flächeneinheit auf der Ebene $x = 0$ zur Zeit $t = 0$)

Randbedingung: Diffusion in einen unendlichen Halbraum $x \geq 0$:

$$C(x < 0, t) = 0 \quad (3.6)$$

Lösung:
$$C(x, t) = \frac{M_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3.7)$$

Wählt man bei einem experimentell bestimmten Konzentrations–Tiefen-Profilen eine Auftragung von $\ln[C(x, t)]$ gegen x^2 , so ergibt sich nach (3.7) eine Gerade, aus deren Steigung sich der Diffusionskoeffizient bestimmen lässt. Bei der hier als Diffusionsverbreiterung definierten Größe

$$x_D = \sqrt{4Dt} \quad (3.8)$$

handelt es sich um die Tiefe, bei der die Konzentration auf den e-ten Teil der Oberflächenkonzentration abgefallen ist.

(ii) Gauß-Verteilung im unendlichen Medium

Anfangsbedingung: Gauß-Verteilung:

$$C(x, t = 0) = C_0 \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.9)$$

(C_0 : Konzentration im Schwerpunkt, x_0 : Lage des Schwerpunkts, σ : Streuung)

Randbedingung: unendliches Medium: $-\infty \leq x \leq +\infty$ (3.10)

Lösung:
$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{1 + 2Dt/\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt + 2\sigma^2}\right) \quad (3.11)$$

Sowohl die Anfangsverteilung als auch das Diffusionsprofil haben einen Gaußförmigen Verlauf. Der Diffusionskoeffizient wird aus der Diffusionsverbreiterung der Gauß-Verteilung ermittelt. Gleichung (3.11) kann bei einem endlichen Medium nur angewandt werden, wenn der Schwerpunkt der Anfangsverteilung x_0 weit genug von der Oberfläche entfernt ist. Wenn die Oberfläche bei $x = 0$ liegt, muss

$$|x_0| \gg \sqrt{4Dt + 2\sigma^2} \quad (3.12)$$

erfüllt sein.

(iii) Halbraum $x > 0$ mit Teilchenreflexion an der Oberfläche bei $x = 0$

Anfangsbedingung: Gauß-Verteilung, siehe (3.9)

Randbedingung: Reflexion der diffundierenden Atome an der Oberfläche:

$$\left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (3.13)$$

Lösung:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2Dt}{\sigma^2}}} \left[\operatorname{erfc} \left(-\frac{\frac{x_0}{2\sigma^2} + \frac{x}{4Dt}}{\sqrt{\frac{1}{2\sigma^2} + \frac{1}{4Dt}}} \right) \exp \left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2 + 4Dt} \right) + \operatorname{erfc} \left(-\frac{\frac{x_0}{2\sigma^2} - \frac{x}{4Dt}}{\sqrt{\frac{1}{2\sigma^2} + \frac{1}{4Dt}}} \right) \exp \left(-\frac{(x+x_0)^2}{2\sigma^2 + 4Dt} \right) \right] \quad (3.14)$$

Durch Anpassen von (3.14) an ein experimentell bestimmtes Konzentrations-Tiefen-Profil nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wird die Diffusionsverbreiterung

$$x_D = \sqrt{4Dt} \quad (3.15)$$

bestimmt und daraus der Diffusionskoeffizient berechnet.

Abbildung 3.1 zeigt die Veränderung der Konzentrations-Tiefen-Profile mit zunehmender Diffusionsdauer. Die Anfangsbedingung wird experimentell dadurch verwirklicht, dass die Teilchen, deren Diffusion untersucht werden soll, knapp unter die Oberfläche implantiert werden.

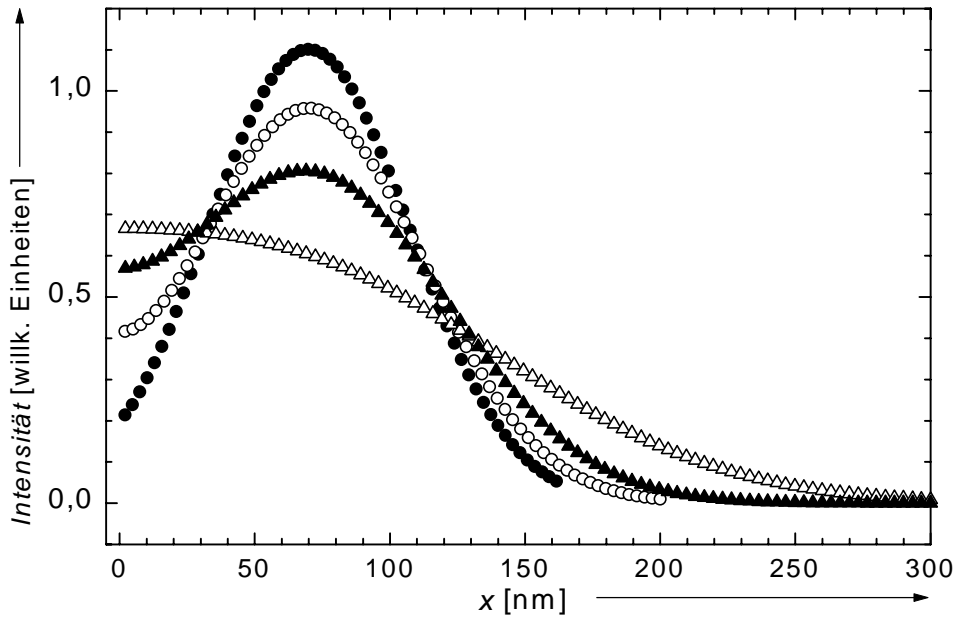


Abbildung 3.1: Zeitliche Entwicklung der Gleichung (3.14). Die Anfangsverteilung (●) ist eine Gauß-Verteilung mit dem Schwerpunkt bei $x_0 = 70 \text{ nm}$ und einer Breite von $\sigma = 37 \text{ nm}$. Die übrigen Kurven entsprechen einer Diffusionsverbreiterung x_D von 30 nm (○), 50 nm (▲) und 100 nm (△).

Abschließend sei auf eine weitere mögliche Randbedingung hingewiesen. Fungiert die Oberfläche als absolute Senke,

$$C(x=0, t) = 0, \quad (3.16)$$

so gilt Gleichung (3.14) weiterhin, wenn das Pluszeichen vor der zweiten erf-Funktion durch ein Minuszeichen ersetzt wird.

3.2 Atomistische Beschreibung der Diffusion in kristallinen Metallen

Unter Diffusion in kondensierter Materie versteht man den Materietransport über makroskopische (oder zumindest mesoskopische) Distanzen, der durch Massefluktuationen auf atomarer Skala verursacht wird. Bei der in dieser Arbeit untersuchten Festkörperdiffusion – im Gegensatz zur Diffusion in Flüssigkeiten – sind die diffundierenden „Partikel“ (Atome, Moleküle, Leerstellen etc.) vor einem Diffusionssprung im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht. Sieht man von der Diffusion leichter Teilchen wie Wasserstoff oder Positronen ab und beschränkt sich damit auf den klassischen Bereich, so vollzieht sich die Diffusion durch thermisch aktivierte Sprünge über Barrieren der freien Enthalpie. Die Diffusionssprünge erstrecken sich über Abstände in der Größenordnung der Nächst-Nachbar-Atom-Abstände der Matrixatome.

Im einfachsten Fall finden alle Sprünge über dieselbe Distanz und über Enthalpie-Barrieren derselben Höhe ΔH statt. Diese Situation liegt

beispielsweise in kristallinen Medien vor. In diesem Fall zeigen Diffusionskoeffizienten eine Arrhenius-artige Temperaturabhängigkeit,

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right), \quad (3.17)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur bezeichnen. In (3.17) ist der präexponentiellen Faktor durch

$$D_0 = K a_0^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \quad (3.18)$$

definiert, wobei a_0 die Gitterkonstante, ν_0 die Anlauffrequenz des diffundierenden Teilchens gegen die Enthalpie-Barrieren und K einen Diffusionsmechanismus-spezifischen Faktor bezeichnen. In (3.18) hängt D_0 weiterhin von der Diffusionsentropie ΔS ab, die mit der freien Enthalpie ΔG über $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ verknüpft ist.

Diffusionsmechanismen in Kristallen lassen sich in zwei Kategorien unterteilen: **direkte Mechanismen**, die ohne Beteiligung von Eigenfehlstellen ablaufen, und **indirekte Mechanismen**, bei denen Eigenfehlstellen im thermodynamischen Gleichgewicht (z.B. Leerstellen [V] oder Eigen-Zwischengitteratome [I]) als Diffusionsvehikel (ν) fungieren. Bei indirekten Diffusionsmechanismen findet ein Platztausch zwischen Eigenfehlstelle und Eigenatom statt, so beim Leerstellenmechanismus [$\nu=V$] in Metallen oder beim indirekten Zwischengitteratommechanismus [$\nu=I$] in Silizium oberhalb 1000°C. Beim direkten Zwischengitteratommechanismus springt ein Fremd-Zwischengitteratom von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz (z.B. Kohlenstoff in α -Eisen). Direkte und indirekte Mechanismen lassen sich beide durch Gleichung (3.17) beschreiben.

Beim direkten Diffusionsmechanismus beziehen sich die in den Gleichungen (3.17) und (3.18) enthaltenen Größen ΔH , ΔS und ν_0 auf die diffundierenden Atome. In diesem Fall entspricht $\Delta H \equiv H^M$ der Wanderungsenthalpie und $\Delta S \equiv S^M$ der Wanderungsentropie der diffundierenden Atome. K ist mit einem Geometriefaktor g von der Größenordnung 1 gleichzusetzen.

Für indirekte Diffusionsmechanismen wird der Diffusionskoeffizient durch

$$D = f_\nu D_\nu C_\nu^{\text{eq}} \quad (3.19)$$

beschrieben. Darin bezeichnen D_ν den Diffusionskoeffizient der Vehikel, C_ν^{eq} deren Gleichgewichtskonzentration und f_ν ($0 \leq f_\nu \leq 1$) den sogenannten Korrelationsfaktor. Der Korrelationsfaktor berücksichtigt, dass ein Platzwechsel zwischen diffundierendem Atom und Vehikel mit einer Wahrscheinlichkeit von $1 - f_\nu$ wieder in umgekehrter Richtung abläuft und damit nicht zu einem Massetransport beiträgt. Man kann zeigen, dass Gleichung (3.19) ebenfalls der in (3.17) gegebenen Form genügt. Im Gegensatz zur direkten Diffusion, beziehen sich dann die in den Gleichungen (3.17) und (3.18) enthaltenen Größen ΔH , ΔS und ν_0 auf die Eigenschaften der

Diffusionsvehikel. $\Delta H \equiv H_v^M + H_v^F$ ist in diesem Fall die Summe aus Bildungs- und Wanderungsenthalpie und $\Delta S \equiv S_v^M + S_v^F$ die Summe aus Bildungs- und Wanderungsentropie der Vehikel. K ist mit $g f_v$ gleichzusetzen.

3.3 Experimentelle Unterscheidung zwischen Diffusionsmechanismen

Eine der Hauptschwierigkeiten bei Diffusionsuntersuchungen besteht in der experimentellen Identifizierung des in einem konkreten Fall vorliegenden Diffusionsmechanismus. In einfachen Fällen liefert bereits ein Vergleich von temperaturabhängigen Messungen der Fremddiffusion eines ausgewählten Elements mit Selbstdiffusionsmessungen im selben Material erste Hinweise. Vergleicht man die D_0 - und ΔH -Werte der Fremd- und der Selbstdiffusion im selben Material und findet man dabei eine gute Übereinstimmung, so ist es wahrscheinlich, dass die Fremddiffusion über denselben Mechanismus abläuft wie die Selbstdiffusion. In der Praxis hat man es selten mit so einfachen Fällen zu tun, und es ist daher wichtig, weitere Daten zur Interpretation der Ergebnisse zur Verfügung zu haben. Messungen der Temperaturabhängigkeit der Fremd- und Selbstdiffusion müssen i.a. durch Messungen der Druck- und Massenabhängigkeit der Diffusion ergänzt werden, um den vorliegenden Diffusionsmechanismus identifizieren zu können.

Die **Druckabhängigkeit der Diffusion** beruht vorwiegend auf der Druckabhängigkeit der freien Enthalpie, welche den Diffusionsprozess kontrolliert. Die Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird näherungsweise durch

$$D(p) = D(0) \exp\left(-\frac{p\Delta V}{k_B T}\right) \quad (3.20)$$

beschrieben, wobei p den Druck und ΔV das Aktivierungsvolumen bezeichnen. Aus Messungen der Druckabhängigkeit der Diffusion wird das Aktivierungsvolumen ΔV bestimmt, das der mit einem Diffusionssprung verknüpften isothermen Volumenänderung des Festkörpers entspricht [Meh95]. Aktivierungsvolumina der Diffusion können aus isothermen Diffusionstemperaturen unter hydrostatischem Druck bestimmt werden und werden in Vielfachen des Atomvolumens Ω angegeben. Bei einem indirekten Diffusionsmechanismus setzt sich das Aktivierungsvolumen ΔV additiv aus dem Bildungsvolumen V_v^F und dem Wanderungsvolumen V_v^M des Diffusionsvehikels v zusammen. Im Gegensatz hierzu besteht bei einem direkten Diffusionsmechanismus das Aktivierungsvolumen allein aus dem Wanderungsvolumen des diffundierenden Teilchens. Da die Wanderungsvolumina von Eigenfehlstellen und von über direkte Mechanismen diffundierenden Teilchen $\leq 0,1 \Omega$ sind, erhält man lediglich im Falle indirekter Diffusionsmechanismen deutlich von null verschiedene Aktivierungsvolumina, die durch das Bildungsvolumen des beteiligten Diffusionsvehikels bestimmt werden. Somit lassen sich mit druckabhängigen

Diffusionsexperimenten direkte und indirekte Mechanismen unterscheiden. Eine Entscheidung zwischen direkten und indirekten Diffusionsmechanismen kann auch durch Diffusionsexperimente unter Teilchenbestrahlung erfolgen. Details zu derartigen Experimenten finden sich in Abschnitt 14.

Auch aus der Massenabhängigkeit der Diffusion gewinnt man Information über den vorliegenden Diffusionsmechanismus. Im Experiment verwendet man ein Isotopenpaar α , β desselben Elements mit den Atommassen m_α und m_β . Der Isotopieeffekt wird als

$$E = \frac{\partial \ln D}{\partial \ln(1/\sqrt{m})} \quad (3.21)$$

definiert. Betrachtet man das diffundierende Atom als harmonischen Oszillator, der mit der Frequenz $\nu_0 \propto m^{-1/2}$ um eine lokale Gleichgewichtslage schwingt, und betrachtet man diese Frequenz als die in D_0 eingehende Anlauffrequenz des diffundierenden Atoms gegen die Barriere der freien Enthalpie, so folgt anschaulich $D \propto m^{-1/2}$ und somit ergibt Gleichung (3.21) $E \approx 1$. Anhand Gleichung (3.21) wird deutlich, dass E im Grenzfall verschwindender Massenabhängigkeit gegen null geht. Sind an einem elementaren Diffusionssprung mehrere Atome beteiligt, d.h., liegt ein kollektiver Mechanismus vor, so erwartet man durch eine Mittelung über die beteiligten Atommassen bzw. Schwingungsfrequenzen, dass der Einfluss der Masse des diffundierenden Atoms kaum eingeht und der Isotopieeffekt verschwindet [Meh90].

Eine wichtige Ergänzung dieser Experimente stellen **molekulardynamische Simulationen** zur „Identifizierung“ und „Visualisierung“ der Diffusionssprünge auf atomarer Ebene dar. Molekulardynamische Simulationen modellieren einen Festkörper auf atomarer Ebene durch ein klassisches Viel-Teilchen-System. Dabei wird die zeitliche Entwicklung eines Systems bestehend aus 10^6 bis 10^7 Atomen durch numerische Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen über 10 ns bis 100 ns berechnet. Entscheidend für die Aussagekraft molekulardynamischer Simulationen ist die Vorgabe möglichst realistischer Potentiale. Da zur Simulation von Transportgrößen im Festkörper relativ lange Simulationsdauern erforderlich sind und die Rechenzeit wesentlich vom Aufwand zur Berechnung der interatomaren Kräfte abhängt, sind neben physikalischen Gesichtspunkten auch Aspekte der Rechenzeitoptimierung bei der Auswahl der verwendeten Potentiale von Bedeutung. Man findet daher molekulardynamische Simulationen an amorphen Materialien von Schober et al. ([Sch96], [Gau98], [Oli99]), Teichler et al. [Röß00] und Frank et al. ([Ham96], [Hör93], [Fra94]), die unterschiedliche Potentiale einsetzen (z.B. Lennard-Jones-Potential (z.B. [Joh98]) oder Hausleitner–Hafner-Potential ([Röß00] und [Ham96]), aber auch „soft-sphere“-Potentiale [Scho96]).

3.4 Diffusion in amorphen metallischen Legierungen

Unterzieht man eine amorphe, metallische Legierung im Herstellungszustand einer vorsichtigen, isothermen Temperung, bei der Kristallisation vermieden wird, so geht das Material in einen wohldefinierten, thermodynamisch metastabilen Gleichgewichtszustand über, den relaxierten amorphen Zustand. Diese strukturelle, irreversible Relaxation wird von einer Dichtezunahme begleitet, die auf das Ausheilen von Quasi-Leerstellen² zurückzuführen ist. Die Quasi-Leerstellen werden bei der Herstellung amorpher metallischer Legierungen durch rasches Abkühlen in Übersättigung eingeschreckt. Ein wichtiger Unterschied zwischen kristallinen und amorphen Festkörpern ist dabei, dass Quasi-Leerstellen in amorphen Festkörpern nicht bis zur Oberfläche wandern müssen, um ausheilen zu können; vielmehr können sie dies in Bereichen lokal erhöhter Dichte (im Vergleich zur mittleren Dichte) tun.

Die Unterschiede, die sich aus den herstellungsbedingt eingeschreckten Quasi-Leerstellen für das Diffusionsverhalten in unrelaxierten und relaxierten Legierungen ergeben, sollen im Folgenden besprochen werden. Eine ausführliche Darstellung findet man bei Frank et al. [Fra88], [Fra96] und [Fra99].

3.4.1 Diffusion im unrelaxierten Zustand

Während der Diffusionstemperung einer unrelaxierten amorphen, metallischen Legierung sind die eingeschreckten Quasi-Leerstellen mobil und fungieren durch Platztausch mit benachbarten Atomen als Diffusionsvehikel. Dieser Mechanismus ähnelt dem Leerstellenmechanismus in kristallinen Metallen, unterscheidet sich aber dadurch, dass die Quasi-Leerstellen in amorphen Legierungen zunächst in Übersättigung vorliegen und deshalb im Verlauf der Temperung ausheilen. Dies führt dazu, dass man bei isothermen Diffusionsuntersuchungen an Material im unrelaxierten Zustand eine starke Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten beobachtet. Der Diffusionskoeffizient nimmt mit zunehmender Temperdauer bis auf einen Plateauwert D_R ab, der typisch für den vollständig relaxierten amorphen Zustand bei der betreffenden Anlasstemperatur ist [Hor87].

3.4.2 Diffusion im relaxierten Zustand

Der Plateauwert des Diffusionskoeffizienten D_R für den relaxierten amorphen Zustand gehorcht einem Arrhenius-Gesetz, obwohl die bei dessen Ableitung gemachte Annahme (einheitliche Barrierenhöhe ΔH , gleiche Sprungweite) im amorphen Festkörper nicht erfüllt zu sein scheint [Kro91]. Noch auffälliger ist

² Die Bezeichnung Quasi-Leerstellen dient der begrifflichen Abgrenzung gegenüber Leerstellen in einem kristallinen Festkörper

die Variation der D_0 -Werte, wenn man Legierungen verschiedener Zusammensetzung vergleicht. Für relaxierte amorphe Legierungen findet man Werte in einem großen Bereich zwischen 10^{-9} m²/s und 10^6 m²/s (Tabelle 3.2). Die für verschiedene kristalline Materialien gefundenen Werte liegen dagegen in einem sehr schmalen Bereich zwischen 10^{-4} m²/s und 10^{-5} m²/s. Dies verdeutlicht, dass der von kristallinen Metallen her bekannte Leerstellenmechanismus nicht auf den relaxierten amorphen Zustand übertragen werden darf. Bei der Diffusion im relaxierten amorphen Zustand handelt es sich vielmehr um einen direkten, kollektiven Mechanismus.

Die **direkte Natur** des in relaxierten amorphen metallischen Legierungen auftretenden Diffusionsmechanismus wird durch die folgenden experimentellen Befunde nahegelegt:

- (i) Im vollständig relaxierten Zustand hängt der sich einstellende Plateauwert D_R nur von der Relaxationstemperatur T_1 ab. In einer nachfolgenden Diffusionstemperatur bei der Temperatur T_2 wird keine Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten mehr festgestellt, gleichgültig ob $T_2 > T_1$ oder $T_2 < T_1$ ist ([Pfa87b], [Ran92]). Es lassen sich keine Verzögerungen bei der Einstellung des Plateauwerts $D_R(T_2)$ beobachten, wie sie bei einem indirekten Mechanismus durch die Einstellung einer neuen, zu T_2 gehörenden Gleichgewichtskonzentration der Diffusionsvehikel zu erwarten wären. Es muss sich somit um einen direkten Diffusionsmechanismus handeln (Tabelle 3.1).
- (ii) Die Enthalpie-Werte der Selbstdiffusion von Übergangsmetallen in amorphen metallischen Legierungen sind 0,5 eV bis 1 eV kleiner als die in kristallinen Materialien der Fe-Gruppe gemessenen. Da die Bildungsenthalpie eines Defekts nicht negativ sein kann, ist es unwahrscheinlich, dass die Enthalpie der Selbstdiffusion eine Summe aus der Wanderungs- und Bildungsenthalpie eines Defektes darstellt.
- (iii) Für die ⁵⁹Fe-Diffusion in $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ wurde von Scharwaechter et al. [Sch96a] gezeigt, dass die aus Diffusionsstudien im unrelaxierten amorphen Zustand bestimmte Leerstellen-Wanderungsenthalpie H_v^M ($\approx 3,4$ eV) die im relaxierten amorphen Zustand gemessene Selbstdiffusionenthalpie ΔH ($\approx 2,2$ eV) überschreitet. Es kann also ausgeschlossen werden, dass im relaxierten Zustand $\Delta H \equiv H_v^M + H_v^F$ ist.
- (iv) Für die Selbstdiffusion in relaxierten amorphen Legierungen findet man Aktivierungsvolumina, die nahezu null sind (Tabelle 3.1.11, [Klu98a]).
- (v) Molekulardynamik-Simulationen an amorphen Fe–Zr-Legierungen zeigen direkte Mechanismen auf (Tabelle 3.1.18+19, [Hör93] [Fra94] [Fra96] [Ham96]), die es in kristallinen Metallen nicht gibt.
- (vi) Experimente zur Diffusion unter Teilchenbestrahlung lassen sich nur mittels direkter Mechanismen deuten (Tabelle 3.1.17, [Sch96b]).

Für die **kollektive Natur** des in relaxierten amorphen metallischen Legierungen auftretenden Diffusionsmechanismus sprechen folgende Argumente:

- (vii) In vollständig relaxierten amorphen Legierungen lässt sich die Diffusion über weite Temperaturbereiche durch ein Arrhenius-Gesetz beschreiben (Tabelle 3.1.9, [Pfa87b], [Ran92]), obwohl die Verteilung der Höhen der Diffusionsbarrieren im amorphen Medium dies auszuschließen scheint.
- (viii) An unrelaxiertem amorphem Material wird ein deutlicher Isotopieeffekt E gefunden, während dies für relaxiertes amorphes Material nicht der Fall ist (Tabelle 3.1.8, [Rät92]).

Die Punkte (vii) und (viii) sprechen für einen kollektiven Mechanismus, da die Beteiligung mehrerer Atome zu einer Mittelung über Barrieren verschiedener Höhe und Atome verschiedener Masse führt.

Die in den Punkten (i) bis (viii) genannten experimentellen Ergebnisse sind für verschiedene amorphe Legierungen gefunden worden. Tabelle 3.1 enthält eine Auswahl von Veröffentlichungen und gibt einen Überblick über die untersuchten Materialien, die experimentellen Methoden sowie die wichtigsten Resultate. Die Diffusionsmechanismen in relaxierten amorphen Legierungen werden im Rahmen einer ausführlichen Diskussion der Diffusionsexperimente an metallischen Massivgläsern in Abschnitt 13 vorgestellt.

Nr.	Tracer und Legierung	Ergebnisse	Zitat
1	^{59}Fe in $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$	Zeitabhängigkeit von D bei 360°C $D_0 = 3,1 \cdot 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$, $\Delta H = 1,4 \text{ eV}$	[Hor87]: Horváth, J., Pfahler, K., Ulfert, W., Frank, W., Kronmüller, H., <i>Mater. Sci. Forum.</i> 15–18 (1987) 523
2	^{59}Fe in $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$	Zeitabhängigkeit von D bei 400°C $D_0 = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$, $\Delta H = 2,0 \text{ eV}$	
3	^{59}Fe in $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$	Zeitabhängigkeit von D bei 340°C $D_0 = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$, $\Delta H = 2,3 \text{ eV}$	
4	^{59}Fe in $\text{Fe}_{24}\text{Zr}_{76}$	Zeitabhängigkeit von D bei 290°C $D_0 = 6,0 \cdot 10^{-1} \text{m}^2/\text{s}$, $\Delta H = 2,3 \text{ eV}$	
5	^{95}Zr in $\text{Fe}_{24}\text{Zr}_{76}$	$D_0 = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$, $\Delta H = 3,2 \text{ eV}$	
6	^{95}Zr in $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$	$D_0 = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$, $\Delta H = 2,5 \text{ eV}$	
7	^{95}Zr in $\text{Fe}_{28}\text{Zr}_{72}$, 563 K	Zeitabhängigkeit von D bei 290°C	
8	Co in $\text{Co}_{76,7}\text{Fe}_2\text{Nb}_{14,3}\text{B}_7$	Zeitabhängigkeit von D bei 403°C Isotopieeffekt: $E > 0,5$ im Herstellungszustand, $E = 0,1$ im relaxierten Zustand	[Rät92]: Rätzke, K., Hüppe, P. W., Faupel, F., <i>Phys. Rev. Lett.</i> 68 (1992) 2347
9	^{59}Fe in $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$	$D_0 = 1,06 \cdot 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$, $\Delta H = 1,43 \text{ eV}$ $200^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ (großes Temperaturintervall)	[Ran92]: Rank, C. J., Dissertation, Universität Stuttgart 1992
10	^{59}Fe in $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$	plötzliche Temperaturwechsel	[Pfa87b]: Pfahler, K., Dissertation, Universität Stuttgart 1987
11	^{57}Co in $\text{Co}_{81}\text{Zr}_{19}$, relaxiert	Druckabhängigkeit bei 290°C $\Delta V = (0,08 \pm 0,1) \Omega$ $D_0 = 8,4 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$, $\Delta H = 1,4 \text{ eV}$	[Klu98a]: Klugkist, P., Rätzke, K., Rehders, S., Troche, P., Faupel, F., <i>Phys. Rev. Lett.</i> 80 (1998) 3288

Nr.	Tracer und Legierung	Ergebnisse	Zitat
12	⁹⁵ Zr in Co ₉₂ Zr ₈	Druckabhängigkeit von <i>D</i> bei 425°C $\Delta V=(0,9\pm 0,1)\ \Omega$	[Klu98b]: Klugkist, P., Rätzke, K., Faupel, F., <i>Phys. Rev. Lett.</i> 81 (1998) 614
13	¹⁸² Ta in Co ₅₈ Fe ₅ Ni ₁₀ Si ₁₁ B ₁₆ , relaxiert	$D_0 = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $\Delta H = 2,37 \text{ eV}$	[Sch96a]: Scharwaechter, P., Frank, W. und Kronmüller, H., <i>Zeitschrift für Metallkunde</i> 87 (1996) 885
14	⁶³ Ni in Co ₅₈ Fe ₅ Ni ₁₀ Si ₁₁ B ₁₆ , relaxiert	$D_0 = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $\Delta H = 2,11 \text{ eV}$	
15	⁵⁸ Co in Co ₅₈ Fe ₅ Ni ₁₀ Si ₁₁ B ₁₆ , relaxiert	$D_0 = 9,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $\Delta H = 2,19 \text{ eV}$	
16	⁵⁹ Fe in Co ₅₈ Fe ₅ Ni ₁₀ Si ₁₁ B ₁₆ ,	$D_0 = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, $\Delta H = 2,24 \text{ eV}$ Zeitabhängigkeit von <i>D</i> bei 420°C und 460°C	
17	⁵⁹ Fe in Co ₅₈ Fe ₅ Ni ₁₀ Si ₁₁ B ₁₆ , relaxiert, unter Protonenbestrahlung	$D_0 = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, $\Delta H = 2,24 \text{ eV}$	[Sch96b]: Scharwaechter, P., Frank, W. und Kronmüller, H., <i>Zeitschrift für Metallkunde</i> 87 (1996) 892
18	Molekulardynamik-Simulationen Fe ₉₀ Zr ₁₀	direkter Mechanismus, Verlagerungsketten	[Hör93]: Hörner, A., Dissertation Hörner, A., Universität Stuttgart 1993 [Fra94]: Frank, W., Hörner, A., Scharwaechter, P. und Kronmüller, H., <i>Mater. Sci. Engng.</i> A179/A180 (1994) 36
19	Molekulardynamik-Simulationen Fe ₉₀ Zr ₁₀	Einfluss von Strahlenschädigung	[Ham96]: Hamlescher, U., Dissertation, Universität Stuttgart 1996 [Fra96]: Frank, W., Hamlescher, U., Kronmüller, H., Scharwaechter, P., Schuler, T., <i>Phys. Scrp.</i> T66 (1996) 201

Table 3.1: Auswahl von Diffusionsdaten und molekulardynamischen Simulationen an amorphen Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung.

4 Experimentelle Grundlagen der Diffusionsuntersuchungen

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Diffusionsexperimente wurde das Radiotracer-Verfahren zusammen mit der Schichtenteilung durch Argonionenstrahlzerstäubung eingesetzt. Die Kombination beider Verfahren ist eine sehr empfindliche Methode, mit der sich noch Diffusionskoeffizienten von wenigen $10^{-24} \text{m}^2/\text{s}$ [Meh90] messen lassen. Die hohe Empfindlichkeit des Verfahrens basiert auf einer Unterteilung in Schichten mit einer Dicke von ca. 2 nm und der hohen Empfindlichkeit des Nachweises radioaktiver Strahlung, die die Bestimmung geringster Tracer-Konzentrationen erlaubt. Im Folgenden werden die experimentellen Grundlagen der Methode dargestellt.

4.1 Radiotracer-Verfahren

Der erste Schritt beim Radiotracer-Verfahren ist die Präparation von Proben mit radioaktiven Sondenatomen. Die traditionelle Methode besteht darin, die Tracer-Atome in einer dünnen Schicht auf eine ebene – im Falle metallischer Proben meist optisch spiegelnde – Oberfläche aufzubringen. Die Tracer-Atome können auf den Proben durch thermisches Aufdampfen, elektrolytisches Abscheiden oder durch Aufbringung mittels Ionenstrahlzerstäubung deponiert werden. Die in Abschnitt 8 aufgeführten Ergebnisse wurden mittels thermisch aufgedampften ^{59}Fe -Tracer-Atomen gewonnen. Eine genaue Beschreibung des Vorgehens findet man bei Scharwaechter [Sch89].

In einem modifizierten Radiotracer-Verfahren werden die Tracer-Atome in die Probe implantiert. Dies lässt sich beispielsweise am Massenseparator für radioaktive Isotope des Instituts für Strahlen- und Kernphysik in Bonn durchführen [ISKP]. Bei der Implantation ergibt sich eine annähernd Gauß-förmige Anfangsverteilung der Tracer-Atome für das Diffusionsexperiment. Diese Methode ist inzwischen ein etabliertes Verfahren, das es ermöglicht, Oberflächenverunreinigungen zu umgehen. Die in den Abschnitten 7, 9 und 12 vorgestellten Ergebnisse wurden an Proben mit implantiertem Tracer gewonnen.

An die Präparation der Probe mit den Tracer-Atomen schließt sich die Diffusionstemperung an, die unter Vakuum bei einer wohldefinierten Temperatur T für eine Zeitspanne t vorgenommen wird. Die Probe wird danach durch das im Abschnitt 4.2 beschriebene Ionenstrahlzerstäubungsverfahren in Schichten unterteilt. Die Radioaktivität der einzelnen Schichten ist proportional zur Tracer-Konzentration. Nach Bestimmung der Schichtdicke (Abschnitt 4.3) und Messung der Radioaktivität der einzelnen Schichten erhält man das Konzentrations–Tiefen-Profil. An dieses Profil wird eine Lösung der Diffusionsgleichung angepasst und so der Diffusionskoeffizient bei der Temperatur T ermittelt. Durch Temperungen mehrerer Proben bei verschiedenen Temperaturen erhält man die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten.

4.2 Ionenstrahlzerstäubung

Die hier verwendete Apparatur zur Schichtenteilung mittels Ionenstrahlzerstäubung geht auf eine von Maier und Schüle [Mai74] entwickelte Anlage zurück. Das Prinzip ist in Abbildung 4.1 skizziert.

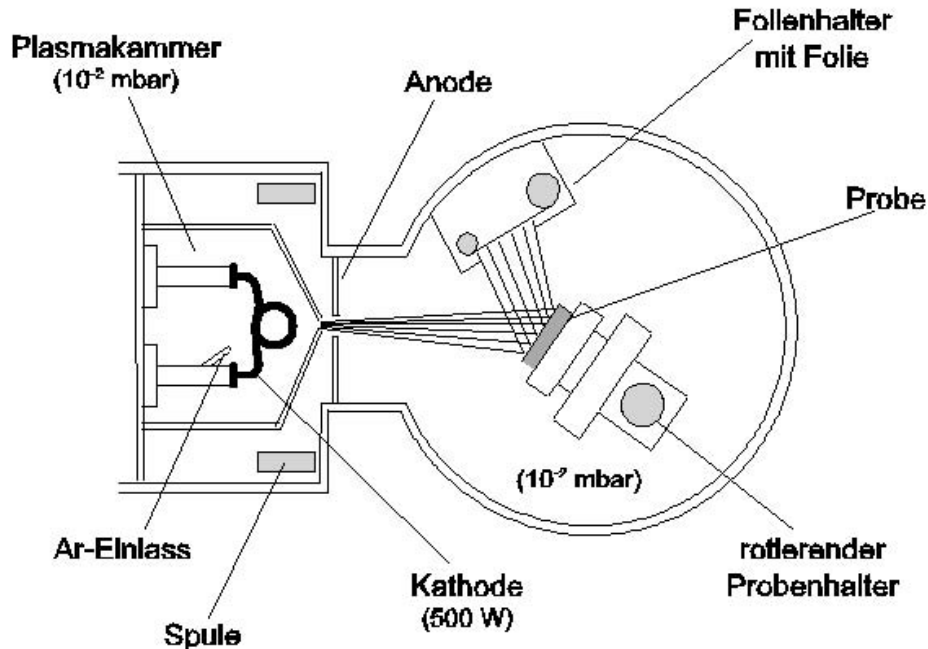


Abbildung 4.1: Aufbau der Ionenstrahlzerstäubungsanlage nach Maier und Schüle [Mai74]. Im Plasmatron werden Ar^+ -Ionen erzeugt, die durch ein Loch in der Anode in den Rezipienten gelangen und dort zur Probe hin beschleunigt werden. Das abgetragene Material wird auf einer Folie aufgesammelt, die nach gleichen Zeitintervallen weitergedreht wird, ähnlich einem Film in einer Kamera.

Die im Plasmatron erzeugten Ar^+ -Ionen gelangen durch ein Loch in der Anode in den Proben-Rezipienten und werden zur Probe hin beschleunigt. Dies geschieht durch eine zwischen Plasmatron und Probe angelegte Beschleunigungsspannung, die bei den in dieser Arbeit gezeigten Konzentrations-Tiefen-Profilen immer -600 V betrug. Das durch den Ionenbeschuss abgetragene Probenmaterial wird auf einer Folie aufgefangen, die in gleichen Zeitintervallen weitertransportiert wird. Der Ar-Druck im Plasmatron wird durch einen PID-Regelkreis auf $2 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ geregelt. Der Druck im Proben-Rezipienten beträgt ca. $2 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$.

Die Anlage ermöglicht die Messung und Aufzeichnung des Ionenstroms, dessen konstanter Verlauf eine zeitlich konstante Abtragerate anzeigt. Die Probendrehung sorgt in Kombination mit einem auf den dreifachen Proben-durchmesser aufgeweiteten Ar-Strahl für eine über die gesamten Probenfläche homogene Materialabtragung. Die Wasserkühlung des Probenhalters verhindert eine zu starke Erwärmung der Probe während der Materialabtragung.

Der Probenhalter besteht aus Kupfer wegen dessen guter Wärmeleitfähigkeit. Auf ihm wird die Probe zentrisch mit Leitsilber³ befestigt.

4.3 Bestimmung der Schichtdicken

Die Bestimmung der Schichtdicken erfolgt aus der Abtragerate und den Sammelzeiten des abgetragenen Materials unter der Annahme einer zeitlich konstanten Materialabtragung. Die Abtragerate berechnet sich aus der insgesamt abgetragenen Materialhöhe und der Gesamtabstäubezeit. Die Abtragehöhe kann bei wohldefinierter Geometrie der Proben auch gravimetrisch aufgrund des Massenverlust der Probe bestimmt werden. Diese Methode wurde bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten nicht angewendet, da es aufgrund der Probenbefestigung mit Leitsilber zu Materialübertragung vom Probenhalter auf die Probe kommen kann, was in Extremfällen sogar zu einem Massenzuwachs der Probe führen kann.

Bei der hier angewandten Methode werden auf die Probe mittels eines Zahnstochers mehrere kleine Blendenflecken aus Leit-C⁽⁴⁾ gesetzt. In diesem Bereich erfolgt während der Abstäubung kein Abtrag der Probe. Das Leit-C wird anschließend entfernt und die zurückbleibende Stufe dient zur Bestimmung der insgesamt abgetragenen Höhe. Die Abtragehöhe wird interferometrisch mit einem optischen Oberflächenmessgerät⁵ mit digitaler Bildverarbeitung bestimmt. Abbildung 4.2 zeigt eine Probenoberfläche nach der Abstäubung. Man erkennt die runden Blendenflecken und die herstellungsbedingte Welligkeit der Oberfläche auf einer Skala von einigen 100 nm. Diese Welligkeit hat keine verfälschenden Einflüsse auf das Konzentrations–Tiefen-Profil, da langwellige Unebenheiten der Oberfläche parallel abgetragen werden ([Sch97], [Kno99b]).

³ Leitsilber 200, DEMETRON GmbH, D-63450 Hanau

⁴ Leit-C, Conductive Carbon Cement, Neubauer Chemikalien, D-48153 Münster

⁵ „Micromap“, ATOS GmbH, D-64319 Pfungstadt

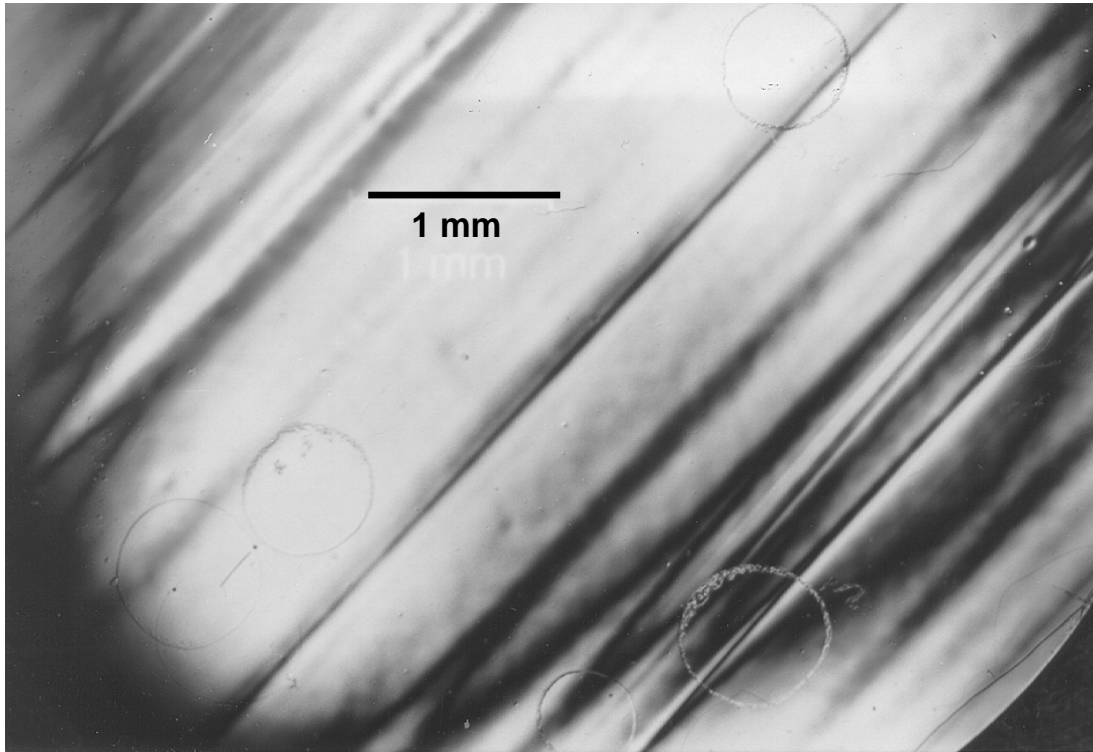


Abbildung 4.2: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Probe mit den Blendenflecken, mit deren Hilfe die insgesamt abgetragene Höhe interferometrisch gemessen wird. Man erkennt deutlich die herstellungsbedingte Welligkeit der Probenoberfläche.

Abbildung 4.3 zeigt eine Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 4.2. Man erkennt, dass die durch die Leit-C-Abdeckung entstandenen Blendenflecken z.T. einen unregelmäßigen Rand aufweisen. Dieser kann bei der interferometrischen Höhenbestimmung zu Problemen führen. Durch das Setzen mehrerer Blendenflecken steigt die Wahrscheinlichkeit, Blendenflecken mit glattem Rand zu erhalten, wodurch eine exakte Höhenbestimmung möglich wird. Die Messung erfolgt mit Licht einer Wellenlänge von 633 nm. Wenn die Abtragehöhe im Bereich von Vielfachen der halben Wellenlänge liegt, kommt es zu Fehlmessungen. Diese lassen sich im Allgemeinen aufgrund der Erfahrungswerte, die man aus vorangegangenen Abstübingen besitzt, plausibel erklären.

In der Praxis erfolgt eine mehrfache Messung der Abtragehöhe h_i an jedem Blendenfleck. Aus den so bestimmten 20 bis 50 Werten wird der Mittelwert h_{mittel} und der statistische Fehler Δh_{mittel} berechnet. Der relative Fehler liegt erfahrungsgemäß bei $\Delta h_{\text{mittel}}/h_{\text{mittel}} = 10\%$.

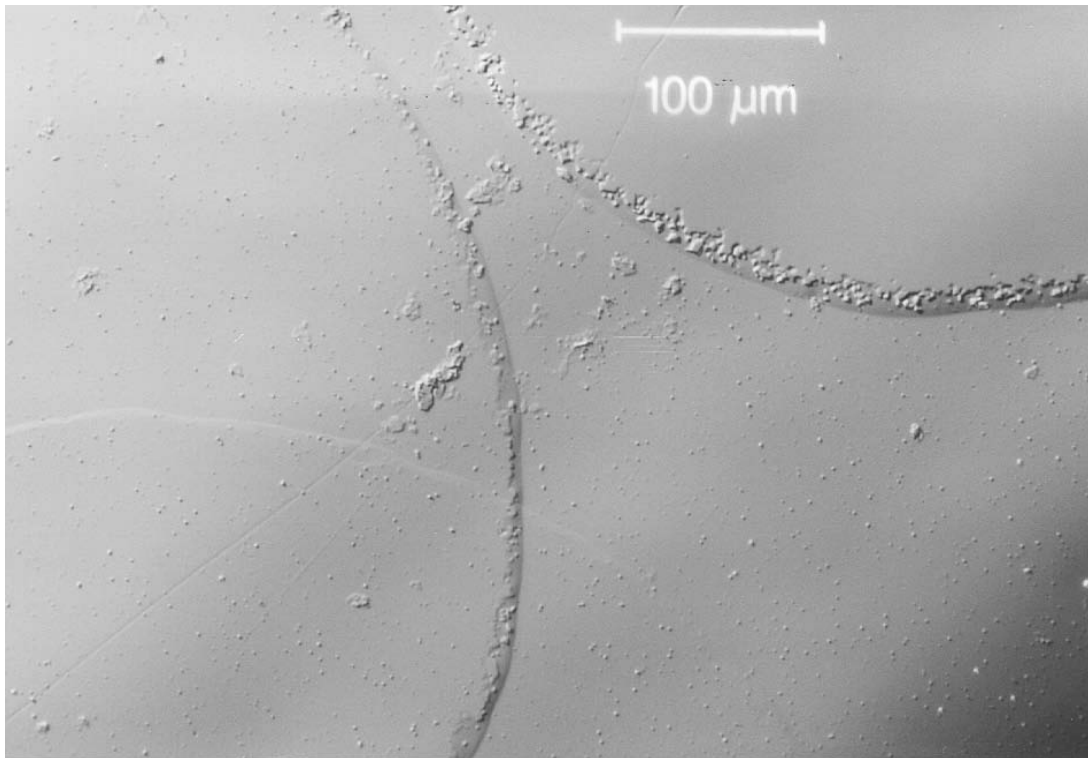


Abbildung 4.3: Ausschnittsvergrößerung der in Abbildung 4.2 gezeigten lichtmikroskopischen Aufnahme. Man erkennt die Ränder der Blendenflecken, die unterschiedlich stark ausgefranst sind.

5 Stand der Forschung zur Diffusion in metallischen Massivgläsern

In diesem Abschnitt werden die von anderen Autoren an $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ (Abschnitt 5.1) und an $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ (Abschnitt 5.2) durchgeführten Diffusionsexperimente kurz wiedergegeben. Dabei soll auch auf Unterschiede in der Probenpräparation und der Durchführung der Experimente hingewiesen werden, soweit dies für einen Vergleich mit der vorliegenden Arbeit notwendig ist. Experimentelle Einzelheiten der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente zur Zr-Diffusion finden sich in Abschnitt 7, jene zur Fe-Diffusion in den Abschnitten 8, 9 und 12. Eine vergleichende Diskussion aller Experimente erfolgt in Abschnitt 13.1.

5.1 Diffusionsexperimente an $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$

Die Experimente von Knorr et al. [Kno99a bis c] zur Temperatur- und Druckabhängigkeit der Ni-Diffusion (Abschnitte 5.1.1 und 5.1.2) und die von Ehmler et al. [Ehm99a+b] untersuchte Zeitabhängigkeit der Co-Diffusion (Abschnitt 5.1.2) wurden ebenso wie die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente zur Zr- und Fe-Diffusion an $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ -Bänder durchgeführt, die am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, hergestellt wurden. Diese Experimente zur Ni-, Co-, Zr- und Fe-Diffusion wurden alle mittels des Radiotracer-Verfahrens durchgeführt. Gleiche Verfahren bei der Herstellung des Materials und der Durchführung der Experimente erleichtern den Vergleich der Ergebnisse erheblich.

Im Folgenden werden die wichtigsten experimentellen Details der Experimente zur Ni-Diffusion von Knorr et al. [Kno99a bis c] und zur Co-Diffusion von Ehmler et al. [Ehm99a+b] kurz beschreiben.

Die Experimente zur ^{63}Ni -Diffusion von Knorr et al. [Kno99a bis c] wurden an Proben mit einer „vergrabenen Tracer-Schicht“ durchgeführt. Die Proben wurden für 6 h bei $205^{\circ}C$ vorrelaxiert. Zur Herstellung der vergrabenen Tracer-Schicht wurden sie dann in Berlin am Hahn-Meitner-Institut in einer UHV-Kammer durch Beschuss mit Argonionen von Oberflächenverunreinigungen gereinigt. Anschließend erfolgte die Deponierung des Tracers und die Abdeckung der Tracer-Schicht mittels Ionenstrahlzerstäubung. Erst danach wurden die Proben wieder atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt. Die Diffusionstemperaturen wurden je nach Temperdauer und Temperatur in konventionellen Rohröfen oder in einer „Rapid-Thermal-Annealing“-Einheit (RTA) [Kno99b] vorgenommen. Die RTA-Einheit wurde bei Diffusionszeiten $t < 0,25$ h und Temperaturen $T > 397^{\circ}C$ eingesetzt. Die Diffusionstemperaturen erfolgten unter Vakuum, im Falle der Temperungen in Rohröfen bei einem Druck von ca. 10^{-7} mbar und in der RTA-Einheit bei ca. 10^{-4} mbar.

Die Experimente zur Co-Diffusion von Ehmler et al. [Ehm99a+b] wurden mit einem thermisch aufgedampften Tracer-Atomen durchgeführt. Hierzu wurde

eine spezielle Apparatur konstruiert, die das Relaxieren, Aufdampfen und anschließende Anlassen der Proben ohne Vakuumunterbrechung bei einem Druck von ca. 10^{-8} mbar ermöglichte ([Hee97], [Ehm99b]). Die zur Untersuchung der Co-Diffusion verwendeten Proben wurden für fünf Minuten knapp oberhalb von T_g relaxiert [Ehm99b].

An einer Legierung der Zusammensetzungen $Zr_{55}Cu_{25}Ni_{10}Al_{25}$ wurde – ebenfalls mittels des Radiotracer-Verfahrens – von Nonaka et al. [Non97] die Ni-Diffusion untersucht. Aus den Untersuchungen zur Bildung einer quasikristallinen Phase in Legierungen der Zusammensetzungen $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$, $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ und $Zr_{65}Cu_{27,5}Al_{7,5}$ bestimmte Meinhard [Mei97] einen effektiven Diffusionskoeffizienten. Jedoch sind diese Experimente nur eingeschränkt auf die in dieser Arbeit vorliegenden Bedingungen übertragbar, so dass auf deren ausführliche Erörterung verzichtet wird.

5.1.1 Temperaturabhängigkeit der Ni-Diffusion

Aufgrund der großen chemischen Ähnlichkeit und der Ähnlichkeit der Atomradien von Fe und Ni kann ^{59}Fe in $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ als Ni-Substituent angesehen werden. Man erwartet daher auch ein ähnliches Diffusionsverhalten beider Elemente. Die Messungen zur ^{63}Ni -Diffusion in $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ von Knorr et al. [Kno99a bis c] sind daher von besonderem Interesse für die Diskussion der ^{59}Fe -Diffusionsexperimente in der vorliegenden Arbeit. Abbildung 5.1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der ^{63}Ni -Diffusion in einem Arrhenius-Diagramm. Aufgetragen ist der Logarithmus des Diffusionskoeffizienten gegen die reziproke absolute Temperatur. Man erkennt, dass sich die Diffusionskoeffizienten am besten durch zwei Arrhenius-Geraden beschreiben lassen:

(i) Bereich von $431^\circ C$ bis $341^\circ C$:

$$D = (1,85^{+26,86}_{-1,74}) \cdot 10^5 \frac{m^2}{s} \exp\left(-\frac{(3 \pm 0,15) \text{ eV}}{k_B T}\right), \quad (5.1)$$

(ii) Bereich von $341^\circ C$ bis $271^\circ C$:

$$D = (2,32^{+22,74}_{-2,11}) \cdot 10^{-4} \frac{m^2}{s} \exp\left(-\frac{(1,9 \pm 0,11) \text{ eV}}{k_B T}\right). \quad (5.2)$$

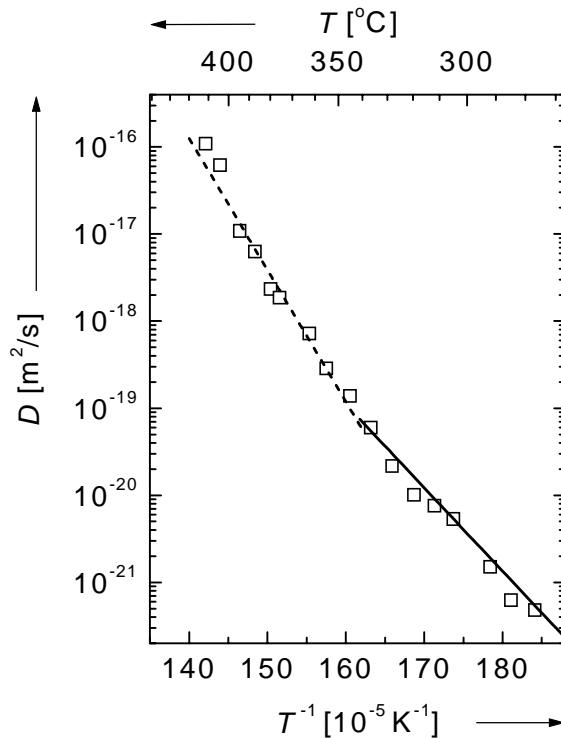


Abbildung 5.1: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{63}Ni in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ [Kno99a+b] (\square). Die Geraden stellen die Anpassungen von Arrhenius-Gesetzen in den jeweiligen Temperaturbereichen an die Messwerte dar. Die gestrichelte Gerade entspricht einer Aktivierungsenthalpie von 3 eV und einem präexponentiellen Faktor von $1,85 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{s}$; die durchgezogene Gerade entspricht einer Aktivierungsenthalpie von 1,9 eV und einem präexponentiellen Faktor von $2,32 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$.

5.1.2 Zeit- und Massenabhängigkeit der Co-Diffusion

Von Ehmler [Ehm99a+b] wurde die Zeitabhängigkeit der Diffusion (120 s bis 1800 s) exemplarisch bei 400°C ($>T_g$) untersucht. Für jede Temperatur wurde die Probe mit einem Tracer-Gemisch aus ^{57}Co und ^{60}Co präpariert, wodurch auch der Isotopieeffekt E bestimmt wurde. Der Isotopieeffekt stimmte für alle Temperdauern im Rahmen der Fehler überein ($E = 0,11 \pm 0,03$).

Abbildung 5.2 gibt die Zeitabhängigkeit der Co-Diffusion bei 400°C in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ wieder. Man erkennt eine leicht abfallende Tendenz der Diffusionskoeffizienten. Im Rahmen der Fehler stimmen die Diffusionskoeffizienten allerdings überein und ergeben einen Mittelwert von:

$$D(400^\circ\text{C}) = (6,8 \pm 1,7) \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}.$$

Dieser Wert stimmt im Rahmen der Fehler mit dem Diffusionskoeffizienten von Ni bei 400°C überein [Kno99b].

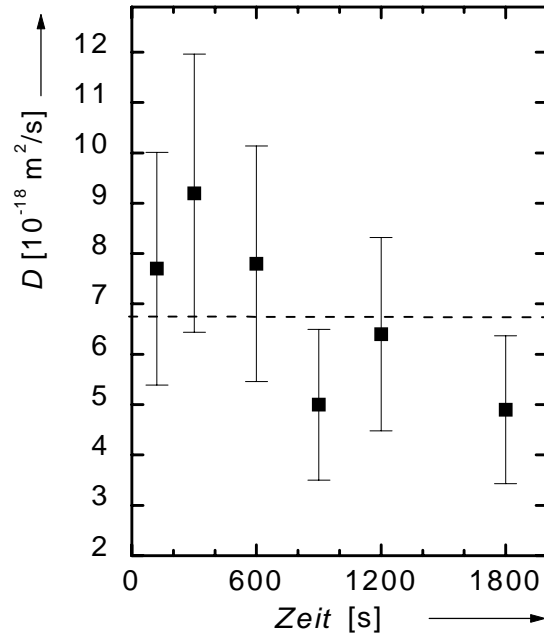


Abbildung 5.2: Zeitabhängigkeit der Co-Diffusion bei 400°C in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$ [Ehm99a]. Man erkennt eine leicht abfallende Tendenz der Diffusionskoeffizienten im Laufe des Temperns. Die Diffusionskoeffizienten stimmen jedoch im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Ihr Mittelwert beträgt $D = (6,8 \pm 1,7) \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ (gestrichelte Gerade).

5.2 Diffusionsexperimente an $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$

5.2.1 Temperaturabhängigkeit der Diffusion

Wie bereits in Abschnitt 2 erwähnt, ist die fünfkomponentige Legierung $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ ein weiteres Beispiel für ein metallisches Massivglas, das einen ausgedehnten unterkühlten flüssigen Bereich aufweist. In ihm wurde die Diffusion einer ganzen Reihe von Elementen untersucht. Die Selbstdiffusion von Nickel [Kno99b+c] und die Diffusion von Kobalt ([Ehm99a], [Ehm98]) wurden mittels des Radiotracer-Verfahrens bestimmt. Die Fremddiffusion von B, Co, Fe, Al und Hf wurde mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie untersucht (SIMS) ([Fie99], [Zum00], [Bud97]). Bei den Untersuchungen zur Be-Diffusion von Geyer et al. [Gey96a] handelt es sich um Interdiffusionsexperimente mittels elastischer Helium-Rückstreuung [Qui96]; daher nehmen diese Daten eine Sonderstellung ein. Die Ergebnisse der oben genannten Diffusionsexperimente sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt und in Abbildung 5.3 dargestellt.

	T-Bereich [°C]	T_i [°C]	D_0^{HT} [m ² /s]	ΔH^{HT} [eV]	D_0^{LT} [m ² /s]	ΔH^{LT} [eV]	Literatur
B	240–399	312	$2,84 \cdot 10^2$	2,59	$1,89 \cdot 10^{-4}$	1,87	[Fie99]
Be	257–437	352	$1,70 \cdot 10^{-3}$	1,90	$8,10 \cdot 10^{-10}$	1,10	[Gey96]
Ni	271–408	307	$5,07 \cdot 10^3$	2,77	$5,33 \cdot 10^{-4}$	1,95	[Kno99b]
Co	240–400	302	$3,05 \cdot 10^5$	3,00	$7,30 \cdot 10^{-4}$	2,01	[Fie99]
Co	300–440		$2,30 \cdot 10^5$	2,99			[Ehm98]
Fe	240–399	302	$2,76 \cdot 10^6$	3,16	$1,98 \cdot 10^{-3}$	2,11	[Fie99]
Al	327–397		$2,20 \cdot 10^{12}$	4,10			[Bud97]
Zr	648 670		$D < 6 \cdot 10^{-21}$ $D < 4 \cdot 10^{-20}$				[Kno99b]
Hf	315–394		$3,76 \cdot 10^{10}$	3,85			[Fie99]

Tabelle 5.1: Übersicht über die Diffusionsdaten verschiedener Elemente in $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ (nach [Kno99b]). Die Angaben sind nach ansteigenden Atomradien der diffundierenden Atome geordnet (T_i : Übergangstemperatur zwischen Hoch- und Tieftemperaturbereich, ΔH : Diffusionsenthalpie, D_0 : präexponentieller Faktor, HT: Hochtemperaturbereich, LT: Tieftemperaturbereich).

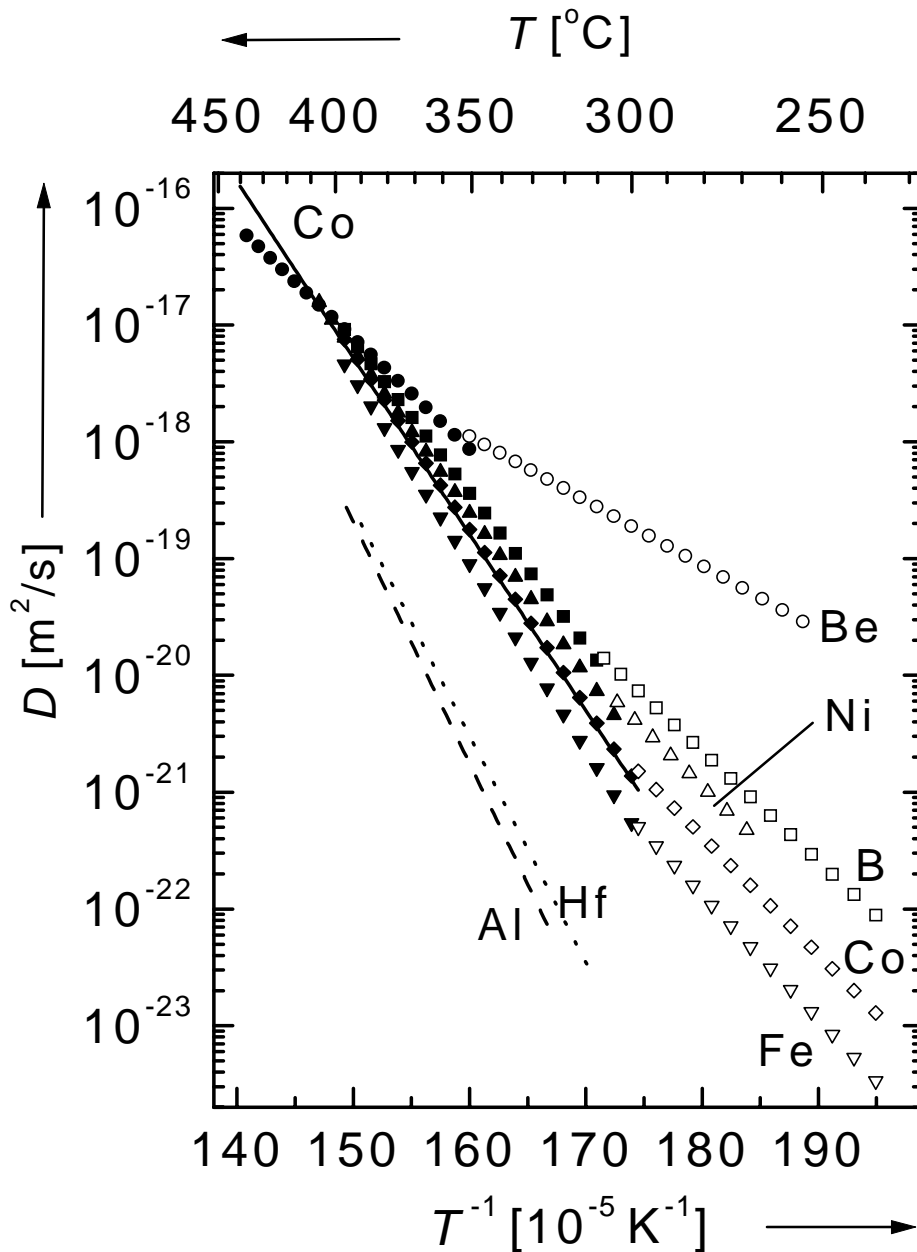


Abbildung 5.3: Arrhenius-Darstellung der in Tabelle 5.1 zusammengestellten Diffusionsdaten in $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$. Elemente, deren Diffusionskoeffizienten einem einheitlichen Arrhenius-Gesetz gehorchen sind als gerade Linien eingezeichnet (durchgezogene Gerade: Co [Ehm98], gestrichelte Gerade: Al [Bud97], punktierte Gerade: Hf [Fie99]). Die übrigen Daten sind im Hochtemperaturbereich als geschlossene und im Tieftemperaturbereich als offene Symbole wiedergegeben (●○: Be [Gey96b], ■□: B [Fie99], ▲△: Ni [Kno99b], ◆◇: Co [Fie99], ▼▽: Fe [Fie99]). Die Symbole stehen nicht für Messpunkte, sondern dienen zur Unterscheidung der verschiedenen Elemente.

Die Tatsache, dass die Diffusionskoeffizienten von Co [Ehm98] einem einheitlichen Arrhenius-Gesetz gehorchen, liegt am begrenzten Temperaturbereich, in dem die Messungen vorgenommen wurden. Dies wird deutlich, wenn man die Messungen von Ehmler et al. [Ehm98], bei denen sich ein einheitliches

Arrhenius-Gesetz für die Co-Diffusion ergibt, mit den SIMS-Messungen von Fielitz et al. [Fie99] vergleicht, bei denen sich zwei Temperaturbereiche ergeben (Abbildung 5.3). Für Hf [Fie99] und Al [Bud97] liegen keine Diffusionsuntersuchungen bei niedrigeren Temperaturen vor. Es kann daher keine Aussage darüber gemacht werden, ob auch für diese beiden Elemente ein Abweichen vom Hochtemperatur-Arrhenius-Verhalten vorliegt.

Die Temperaturabhängigkeit des Be-Diffusionskoeffizienten in $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ zeigt einen ähnlichen Verlauf wie der von Be in $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ (Abbildung 5.3) [Gey95]. Im Gegensatz zu $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ entmischt sich $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ in zwei amorphe Phasen, was von Schneider et al. mittels Kleinwinkel-Neutronenstreuexperimenten (SANS) [Schn98] nachgewiesen wurde (siehe z.B. auch [Bus95], [Her97], [Liu97] und [Wan98]). Eine derartige Entmischung erschwert die Deutung der Diffusionsexperimente, weshalb im Rahmen dieser Arbeit auf eine Darstellung der Messungen an $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ verzichtet wird.

5.2.2 Druck- und Massenabhängigkeit der Diffusion

Für den unterkühlten flüssigen Bereich wurde von Knorr et al. [Kno99a+b] die Druckabhängigkeit der Ni-Diffusion in $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ von Normaldruck bis ca. 0,6 GPa bei drei Temperaturen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Man erkennt eine Abnahme des Aktivierungsvolumens ΔV mit zunehmender Temperatur.

Temperatur [°C]	ΔV
431	0,35 Ω
382	0,56 Ω
331	0,64 Ω

Tabelle 5.2: Aktivierungsvolumina in $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ [Kno99a+b].

Ehmler untersuchte den Isotopieeffekt E für die Co-Diffusion in $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ zwischen 320°C und 440°C [Ehm99a+b]. Die Werte stimmen im gesamten untersuchten Temperaturintervall im Rahmen der Fehlergrenzen überein und ergeben einen Mittelwert von $E = 0,10 \pm 0,02$. Dieser Wert stimmt mit dem in $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ bestimmten Wert von $E = 0,11 \pm 0,03$ überein (Abschnitt 5.1.2).

6 Untersuchungen zur Probencharakterisierung

Wichtig für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente war es sicherzustellen, dass die Diffusion im amorphen sowie im unterkühlten flüssigen Zustand untersucht werden konnte. Das bedeutet, dass sowohl während der Vorbehandlungen des Materials als auch während der späteren Diffusionstemperaturen die Kristallisation auf jeden Fall vermieden werden musste. In diesem Abschnitt werden die Experimente zur Kristallisationskinetik der Legierung $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ vorgestellt. Geeignete Methoden zur Überprüfung der Amorphizität sind Röntgen-Beugung (XRD), ein zerstörungsfreies Verfahren, und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM), die aber eine aufwendige Probenpräparation erfordert, so dass die Proben für weitere Untersuchungen nicht mehr zur Verfügung stehen.

Zur Materialcharakterisierung und für die spätere Durchführung der Experimente war es wichtig, die Glasübergangstemperatur zu bestimmen. Mit der differenziellen Scanning-Kalorimetrie (DSC) stand hierfür eine geeignete Methode zur Verfügung.

Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen mittels XRD, DSC, TEM und auch EDX (energiedispersive Röntgen-Spektroskopie) werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt. Soweit dies für das Verständnis notwendig ist, werden die Methoden in den einzelnen Abschnitten kurz erläutert; für weitergehende Erklärungen sei auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen.

6.1 Ausgangsmaterial

In dieser Arbeit wurden mit dem Schmelz-Spinn-Verfahren hergestellte Bänder aus verschiedenen Herstellungs-Chargen verwendet. In Tabelle 6.1 sind die wichtigsten Herstellungsparameter zusammengestellt.

Band	Datum	Kessel		Breite [mm]	Dicke [μ m]
		Druck [mbar]	Gas		
678 II	09.95	$5 \cdot 10^{-6}$	-	10,1	48
920 II	07.97	3	He4.6	5,5 – 9,5	40 – 50
926 II	07.97	11	He4.6	10,2	35 – 40

Tabelle 6.1: Herstellungsparameter der mit dem Schmelz-Spinn-Verfahren am MPI für Metallforschung in Stuttgart hergestellten $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ -Bänder (He4.6 \equiv 99,996% Reinheit).

Die im Juli 1997 hergestellten Bänder unterscheiden sich von den später hergestellten Bändern vor allem in der Reinheit der Ausgangselemente. Um die Verunreinigung, vor allem des Zirkoniums, möglichst gering zu halten, wurde an die Reinheit der Ausgangselemente höchste Anforderungen gestellt.

So lag beispielsweise die Sauerstoff-Verunreinigung des für die Bänder der 900er-Serie verwendeten Zirkoniums⁶ unter 40 ppm (Gew.%).

Außerdem unterscheiden sich die Bänder bezüglich der Bedingungen im Kessel während des Spritzens: Das Band 678 II wurde unter Vakuum gespritzt, wogegen die Bänder 920 II und 926 II zur Steigerung der Abkühlraten in einer Atmosphäre aus hochreinem Heliumgas hergestellt wurden.

Die XRD-Untersuchungen wurden mit einem Siemens-D5000-Diffraktometer durchgeführt, das mit einer Anordnung nach Bragg und Brentano ausgestattet ist [Sny92]. Für die Aufnahmen wurde die $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung benutzt. Die Messungen wurden in einem Winkelbereich von 20° bis 80° durchgeführt, der in $0,02^\circ$ -Schritten durchfahren wurde. Die Grundlagen der XRD-Experimente sind beispielsweise bei Snyder [Sny92] nachzulesen.

Die Bänder wurden routinemäßig mittels Röntgenbeugung auf ihre Amorphizität hin untersucht. In Abbildung 6.1 ist exemplarisch das Ergebnis der XRD-Untersuchung an dem Band 920 II wiedergegeben. Deutlich erkennt man die für amorphe Phasen charakteristischen diffusen, breiten Maxima. Während das erste Maximum noch relativ hoch ist und auf die vorhandene Nahordnung zurückzuführen ist, ist das zweite Maximum sehr schwach ausgeprägt und ein Zeichen für fehlende Fernordnung.

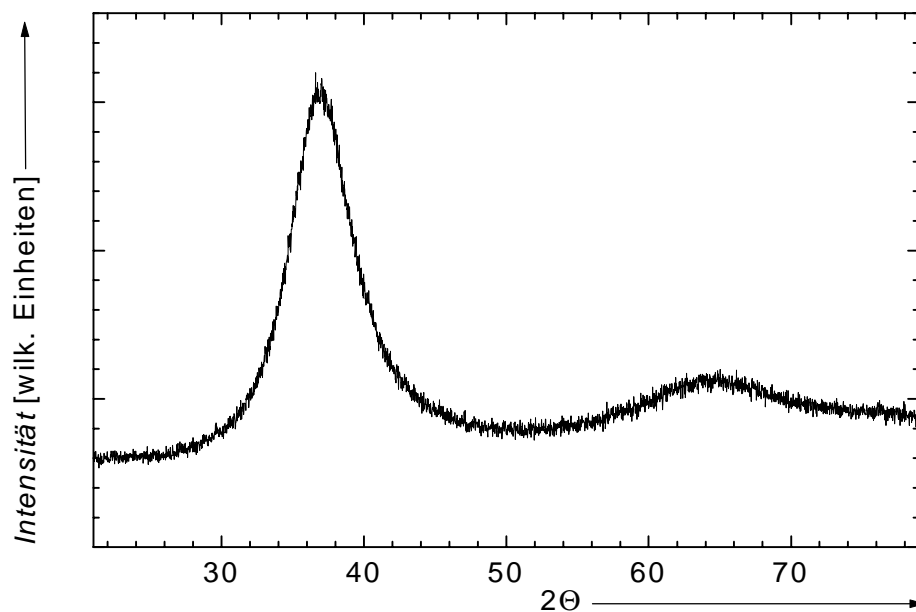


Abbildung 6.1: Röntgen-Beugungsaufnahme der amorphen Legierung $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ im Herstellungszustand. Man erkennt die für die amorphe Phase charakteristischen diffusen, breiten Maxima.

Alle oben genannten Bänder waren „röntgenamorph“. Die Bezeichnung „röntgenamorph“ trägt der Tatsache Rechnung, dass kleine, in geringer Anzahl vorhandene Kristallite mit dieser Technik nicht erfasst werden können. Der

⁶ Zirkonium, Produktnr. Zr-1080, ABCR GmbH + Co KG, 76189 Karlsruhe

noch mittels Röntgen-Beugung nachweisbare Volumenanteil solcher eventuell vorhandener Kristallite liegt unter 1% und spielt für die Diffusionsexperimente keine Rolle [Pfa87a].

Kleinste Volumenanteile einer möglicherweise doch vorhandenen kristallinen Phase sind mittels TEM-Untersuchungen nachweisbar. Abbildung 6.2 zeigt das Elektronen-Beugungsbild des ungetemperten Ausgangsmaterials. Man erkennt deutlich die für den amorphen Zustand typischen Beugungsringe.

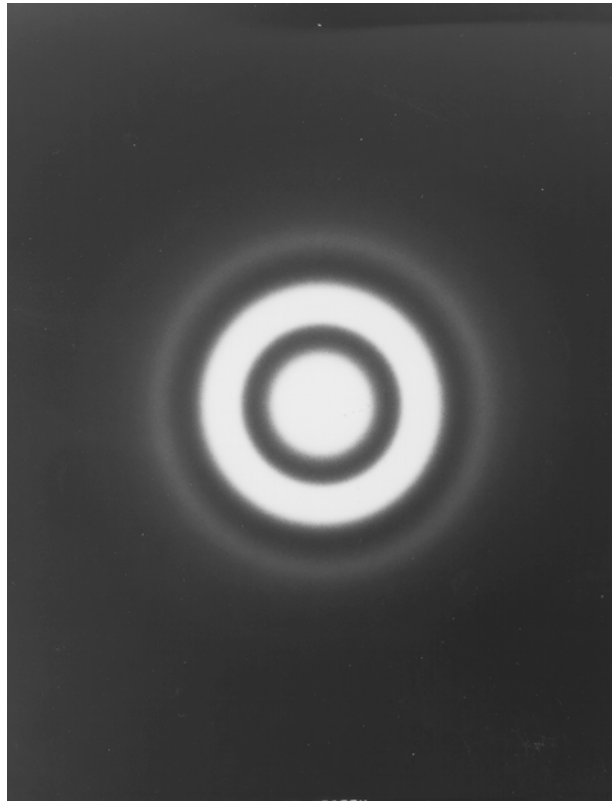


Abbildung 6.2: Elektronen-Beugungsbild einer ungetemperten $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ -Probe. Man erkennt die für den amorphen Zustand charakteristischen Beugungsringe.

6.2 Kalorimetische Messungen

Die differenzielle Scanning-Kalorimetrie (DSC) ist eine experimentelle Methode, um die Kristallisation, Phasenübergänge und insbesondere den Glasübergang zu beobachten. Die Methode basiert auf einem Vergleich zwischen der zu untersuchenden Probe und einer Referenzprobe. Umwandlungen des Materials durch endotherme oder exotherme Reaktionen in einem in der Regel dynamischen Tempervorgang führen zu Unterschieden zwischen Probe und Referenzprobe.

Das Probenmaterial wird dabei in einen Aluminium-Tiegel eingeschlossen. Die Referenzprobe besteht aus einem leeren, ansonsten identischen Tiegel. Probe und Referenzprobe werden mit derselben Heizrate aufgeheizt und ständig auf

derselben Temperatur gehalten. Die Unterschiede in der hierzu erforderlichen Heizleistung werden gemessen.

Details zu der Methode und der genauen Auswertung der Messkurven sind in [HHF96] zu finden. Im Folgenden soll anhand einer an der Material-Charge 920 II gemessenen Kurve der für metallische Massivgläser typische Verlauf einer DSC-Kurve erläutert werden.

6.2.1 Bestimmung von Glasübergangs- und Kristallisationstemperatur

Abbildung 6.3 zeigt die mit einer Heizrate von 20 K/min unter Argonatmosphäre in einem Leistungs-Differenzkalorimeter der Firma Perkin-Elmer (Typ DSC 7) gemessenen Kurve. Um die Drift des Kalorimeters zu korrigieren, wurden zwei Messläufe hintereinander durchgeführt. Beim zweiten Lauf befand sich die Probe im stabilen, d.h. kristallinen Zustand. Die in Abbildung 6.3 gezeigte Kurve stellt die Differenz zwischen den beiden Messläufen dar. Bei tiefen Temperaturen ist keine Reaktion zu beobachten. Im Bereich zwischen ca. 100°C und 200°C folgt die Relaxation, die normalerweise am leicht wannenförmigen Verlauf der Kurve erkennbar ist. Bei der im gezeigten Beispiel gewählten Auflösung ist sie nicht erkennbar. Beobachtet wird die Relaxation aber durch Positronen-Zerstrahlungs-Messungen von Nagel et al. an $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ [Nag99]. Es folgt der Glasübergangsbereich zwischen ca. 360°C und 400°C, in dem sich der Übergang vom amorphen in den unterkühlten flüssigen Zustand an der endothermen Schulter der Kurve zeigt. Abbildung 6.4 zeigt diesen Bereich als Ausschnittsvergrößerung und skizziert das Vorgehen bei der Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g . Die Basislinien vor und nach dem Übergang werden linear extrapoliert. Aus dem Schnittpunkt einer genau in der Mitte zwischen den extrapolierten Linien verlaufenden Geraden mit der Messkurve wird jene Temperatur bestimmt, bei der die Hälfte der gesamten Änderung erreicht wird. Diese Temperatur wird mit T_g gleichgesetzt. Der deutlich ausgeprägte, exotherme Kurvenverlauf bei 466°C wird durch die Kristallisation des Materials verursacht. Man erkennt also die drei Bereiche des amorphen, unterkühlten flüssigen und kristallinen Zustandes. Bei weiterem Aufheizen käme es zum Schmelzen der Legierung, die sich in der DSC-Kurve durch einen endothermen Kurvenverlauf zeigen würde.

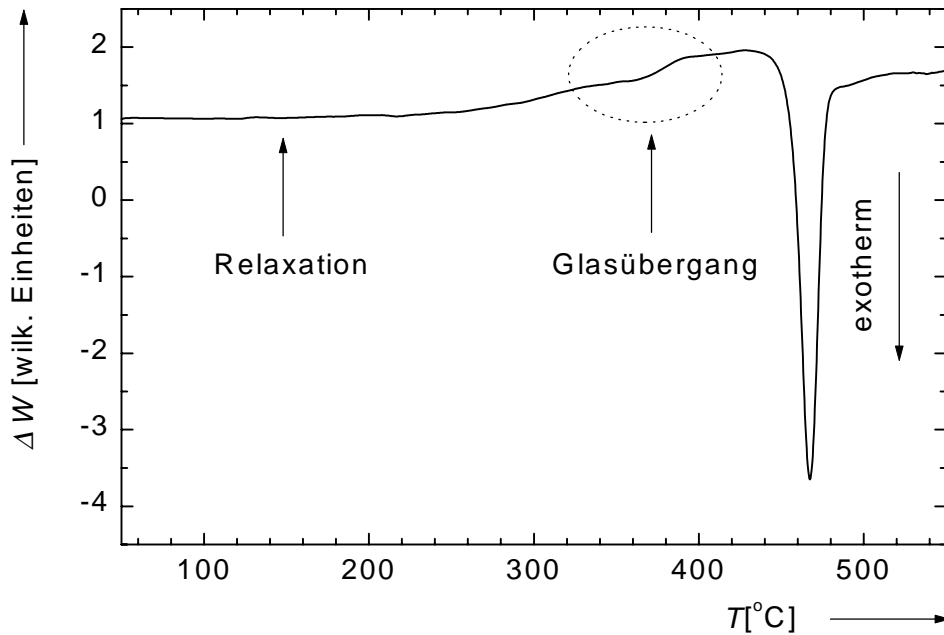


Abbildung 6.3: DSC-Kurve des Bandes 920 II der Legierung $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$. Gemessen wurde unter Argonatmosphäre bei einer Heizrate von 20 K/min. Der deutlich erkennbare exotherme Kurvenverlauf bei $466^{\circ}C$ zeigt die Kristallisation an.

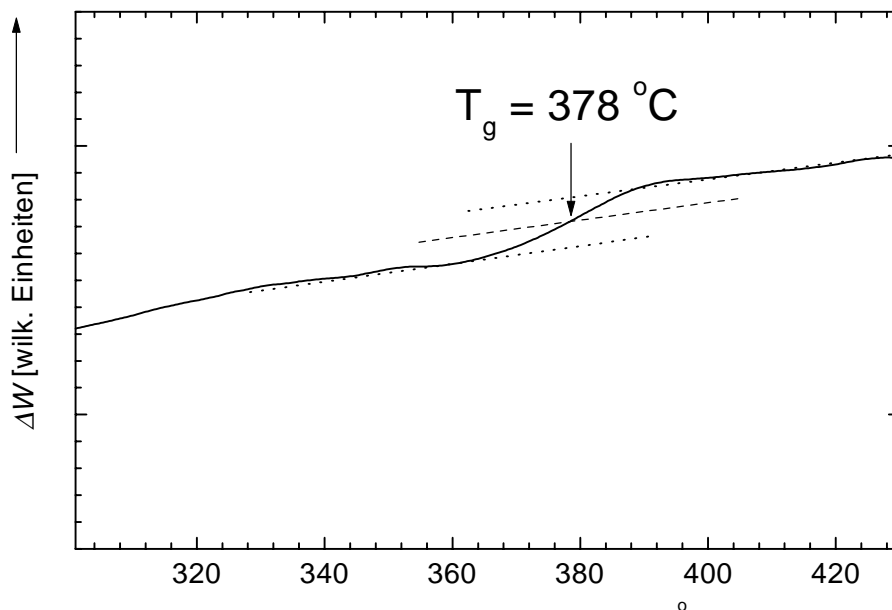


Abbildung 6.4: Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 6.3. Dargestellt ist der Temperaturbereich der endothermen Schulter, in dem der Glasübergang stattfindet. Aus dem Schnittpunkt der Kurve mit einer in der Mitte der punktierten Linien verlaufenden (gestrichelten) Geraden wird T_g bestimmt.

Anhand der in Abbildung 6.3 gezeigten Messung wurde eine Glasübergangstemperatur von $378^{\circ}C$ ermittelt. Die Kristallisation setzte bei $456^{\circ}C$ ein und erreichte ein Minimum bei $466^{\circ}C$. In Tabelle 6.2 werden die im Rahmen dieser

Arbeit bei Heizraten von 20 K/min und 40 K/min mittels DSC bestimmten Werte mit Literaturdaten verglichen. Aufgrund der in Abschnitt 2.1 erwähnten Heizratenabhängigkeit des Glasübergangs sind nur Werte unmittelbar vergleichbar, die bei derselben Heizrate bestimmt wurden.

Heizrate K/min	T_g [°C]	T_x [°C]	ΔT	Literatur
20	378,0	466,0	88,0	diese Arbeit
20	377,5	469,8	92,3	[Zap95]
20	370,0	466,0	96,0	[Mey96]
40	383,0	483,0	100,0	diese Arbeit
40	384,0	481,0	97,0	[Zap95]
40	370,0	484,0	114,0	[Mey96]
40	349,0	467,0	118,0	[Zha91]

Table 6.2: Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit mittels DSC bestimmten Glasübergangstemperaturen T_g und Kristallisationstemperaturen T_x mit Literaturdaten. $\Delta T = T_x - T_g$ bezeichnet den Temperaturbereich des unterkühlten flüssigen Zustands.

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Werte stimmen mit früheren Messungen von Zappel [Zap95] im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen gut überein. DSC-Messungen von Meyer et al. [Mey96] und Zhang et al. [Zha91] ergaben dagegen größere Temperaturbereiche $\Delta T = T_x - T_g$ des unterkühlten flüssigen Zustands. Die unterschiedlichen Ergebnisse lassen sich auf den Sauerstoffgehalt der Legierungen zurückführen. Diese Interpretation wird durch DSC-Messungen von Eckert et al. ([Eck98], [Geb98a+b]) an $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ mit Sauerstoffverunreinigungen von 0,28 At.%, 0,35 At.%, 0,48 At.%, 0,58 At.% gestützt. Eckert et al. ([Eck98], [Geb98a+b]) fanden, dass sich der Glasübergang mit zunehmender Sauerstoffkonzentration zu höheren Temperaturen und die Kristallisation zu niedrigeren Temperaturen verschiebt, wodurch der Existenzbereich des unterkühlten flüssigen Zustands kleiner wird. Die gute Übereinstimmung der vorliegenden Messungen mit jenen von Zappel [Zap95] ist somit nicht verwunderlich, da die in beiden Untersuchungen verwendeten Legierungen am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart⁷ hergestellt wurden.

Die Glasübergangs- und die Kristallisationstemperaturen des in dieser Arbeit verwendeten Materials stimmen somit mit den Literaturdaten gut überein. Der Existenzbereich des unterkühlten flüssigen Zustands ist mit 90 K bis 100 K hinreichend groß, um die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im unterkühlten flüssigen Zustand messen zu können.

⁷ hergestellt von F. Mehner und Dr. W. Ulfert

6.2.2 Abhängigkeit des Glasübergangs von der Aufheizgeschwindigkeit

Die mittels DSC experimentell bestimmte Glasübergangstemperatur ist von der Dynamik des Systems abhängig, d.h., je größer die Heizrate, desto größer T_g . Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Aufheizgeschwindigkeit wurde für $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ von Zappel et al. [Zap95] untersucht. Wie in Abschnitt 6.2.1 gezeigt wurde, kann man davon ausgehen, dass diese Ergebnisse auf die in dieser Arbeit verwendeten Bänder übertragbar sind. Der Zusammenhang zwischen Heizrate und Glasübergangstemperatur ist in Tabelle 6.3 zusammengefasst und in Abbildung 6.5 dargestellt.

Heizrate [K/min]	T_g [°C]	Heizrate [K/min]	T_g [°C]
2,5	361,2	40	384,0
5	367,5	80	389,6
10	373,0	160	395,3
20	377,5	---	----

Tabelle 6.3: Heizratenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur [Zap95].

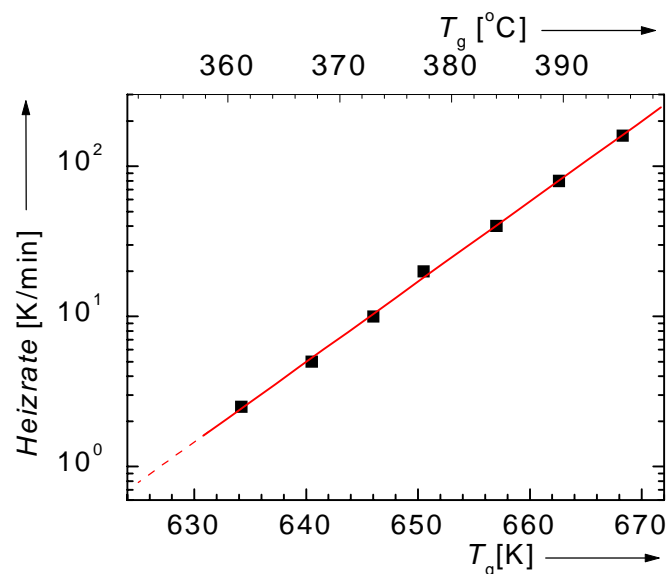


Abbildung 6.5: Heizratenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g für $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ nach Zappel [Zap95]. Mit zunehmender Heizrate verschiebt sich die Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen.

6.3 Kristallisationsverhalten

Wie bereits betont wurde, müssen Vorbehandlung und Diffusionstemperung der Proben so erfolgen, dass die Kristallisation des Materials vermieden wird. Insbesondere könnte die Bildung von Kristallisationskeimen während der Vorbehandlung zur Kristallisation während der nachfolgenden Diffusionstemperung führen. Das Ziel, Untersuchungen der Diffusion im amorphen und unterkühlten flüssigen Zustand durchzuführen, wäre somit nicht erreichbar.

Anhand dreier Temperreihen bei 350°C, 370°C und 390°C wurde das Kristallisationsverhalten des in dieser Arbeit verwendeten Materials untersucht. Dazu wurden ca. 2 cm lange Streifen der Bänder bei einem Druck von 10^{-5} mbar in Quarzampullen eingeschmolzen und in einem konventionellen Rohrofen getempert. Diese Bedingungen waren so gewählt, dass sie den Bedingungen während der Diffusionstemperungen entsprachen. Die Proben wurden anschließend mittels Röntgen-Beugung und im Fall der 390°C-Reihe auch mittels TEM auf ihre Amorphizität hin untersucht. Exemplarisch werden die Ergebnisse der 390°C-Reihe in Abschnitt 6.3.1 vorgestellt.

In Abschnitt 6.3.2 werden die Ergebnisse der Kristallisationsuntersuchungen in das ZTU-Diagramm von $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ übertragen. Der Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit gezeigten, sehr einfachen Kristallisationsexperimente mit Literaturdaten ermöglicht eine präzise Planung der Diffusionsexperimente. In den Abschnitten 6.3.3 und 6.3.4 werden die Röntgen-Beugungsaufnahmen und TEM-Bilder zweier Proben vorgestellt, die leicht unterschiedlichen Relaxationstemperaturen unterzogen worden waren.

6.3.1 Temperreihe bei 390°C

In Abbildung 6.6 sind die Röntgen-Beugungsaufnahmen für drei bei 390°C für 1,5 h, 2 h, 2,5 h und 3,5 h getemperten Proben wiedergegeben. Die unterste Kurve entspricht weitgehend dem für einen amorphen Festkörper typischen Verlauf (Abbildung 6.1). Die mit zunehmender Temperdauer bei 35°, 37° und 39° erkennbaren Reflexe lassen die einsetzende Kristallisation erkennen. Mit zunehmender Temperdauer nimmt die Intensität der scharfen Reflexe bedingt durch den steigenden Volumenanteil der kristallinen Phase zu. Im Anschluss an die Untersuchung mittels Röntgen-Beugung wurden die Proben mittels TEM untersucht. In den Abbildungen 6.7 bis 6.10 sind die Ergebnisse der 390°C-Temperreihe dargestellt.

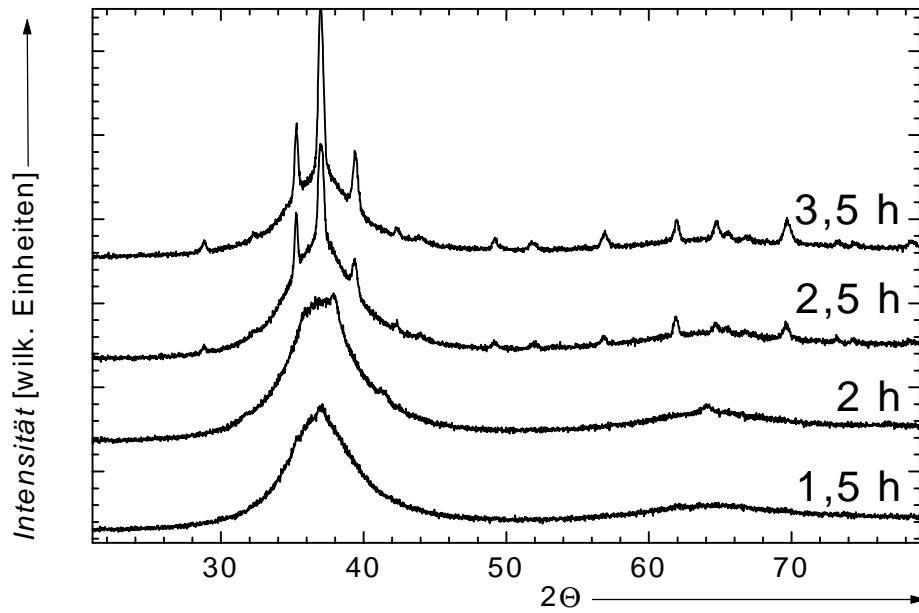


Abbildung 6.6: Röntgen-Beugungsaufnahmen der bei 390°C für 1,5 h, 2 h, 2,5 h und 3,5 h getemperten Proben. Mit zunehmender Temperdauer werden zusätzlich zu den diffusen, breiten Maxima der amorphen Matrix scharfe Reflexe der kristallinen Phase erkennbar.

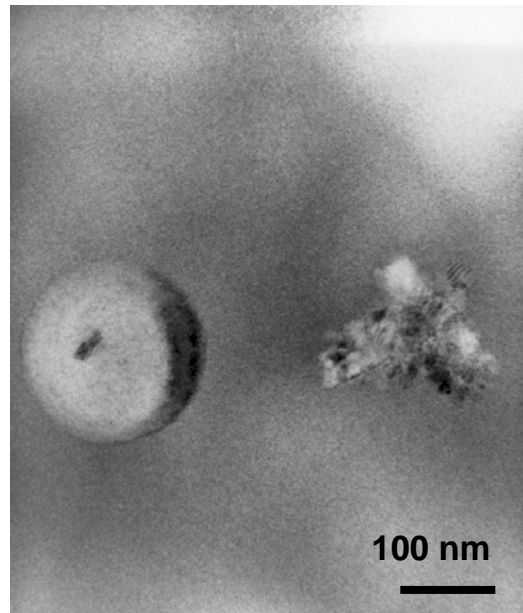


Abbildung 6.7: TEM-Hellfeldaufnahme der für 1,5 h bei 390°C getemperten Probe. In der noch amorphen Matrix sind runde (links) und dendritische Kristallite (rechts) zu sehen.

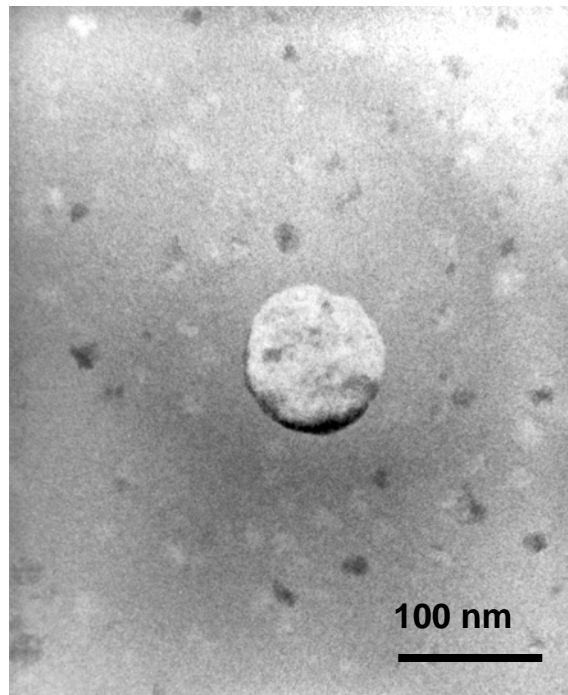


Abbildung 6.8: TEM-Hellfeldaufnahme der für 2 h bei 390°C getemperten Probe. In der noch amorphen Matrix sind neben großen runden Kristalliten auch kleinere Kristallite erkennbar.

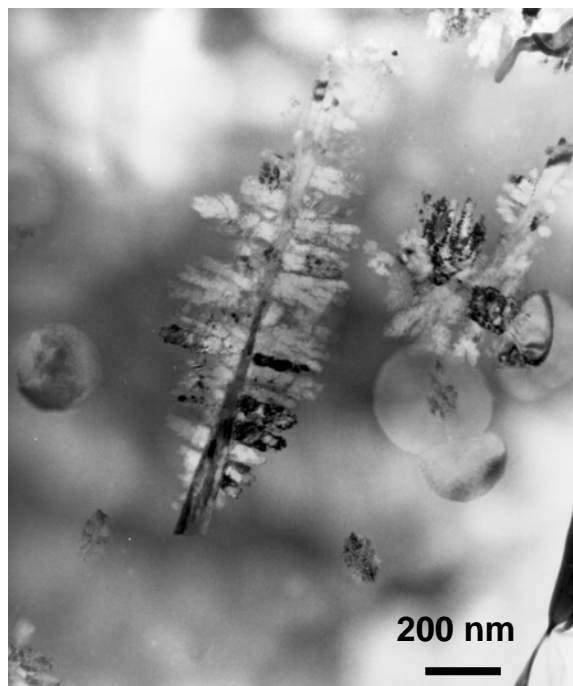


Abbildung 6.9: TEM-Hellfeldaufnahme der für 2,5 h bei 390°C getemperten Probe. Im Vergleich mit den Abbildungen 6.7 und 6.8 ist deutlich zu sehen, dass der Volumenanteil der kristallinen Phasen mit zunehmender Temperdauer steigt.

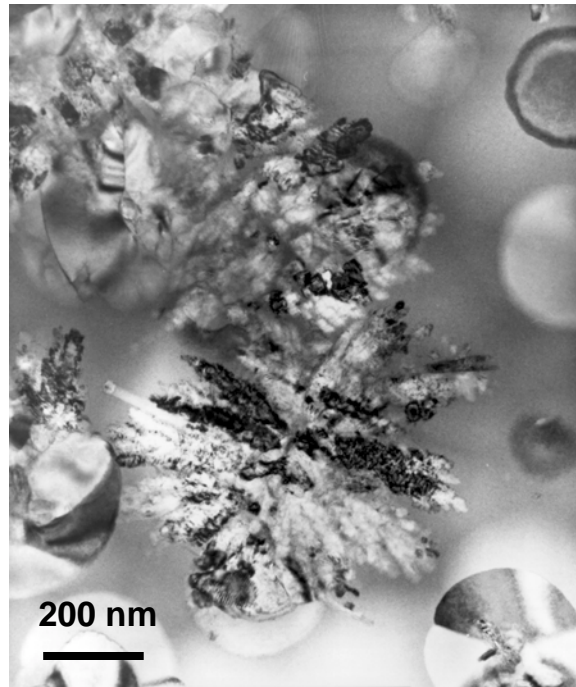


Abbildung 6.10: TEM-Hellfeldaufnahme der für 3,5 h bei 390°C getemperten Probe. Im Vergleich zu Abbildung 6.9 ist der gestiegene Volumenanteil dendritischer und runder Kristallite zu erkennen.

Die in den Abbildungen 6.7, 6.9 und 6.10 gezeigten TEM-Bilder zeigen zwei verschiedene kristalline Phasen:

- (i) runde Kristallite mit einem Durchmesser von ca. 100 nm,
- (ii) dendritische Kristallite.

Der Volumenanteil der kristallinen Phase nimmt mit zunehmender Temperaturdauer zu, wobei der Anteil der dendritischen Kristallite am kristallinen Volumen auf Kosten des Anteils der runden Kristallite steigt. Die einsetzende Kristallisation ist mittels TEM wesentlich früher zu erkennen als mit Röntgen-Beugung.

Die in Abbildung 6.8 gezeigte für 2 h getemperte Probe unterscheidet sich deutlich von den drei übrigen Proben. Die dendritische, kristalline Phase ist nicht beobachtbar; statt dessen liegen neben den runden Kristalliten auch kleinere Kristallite von ca. 10 nm Durchmesser und unregelmäßiger Form vor. Bei der Handhabung dieser Probe fiel eine im Vergleich zu den übrigen Proben der Temperreihe größere Sprödigkeit auf. Eine große Sprödigkeit wäre eher für lange getemperte Proben mit einem hohem Anteil kristalliner Phase zu erwarten, als für die lediglich für 2h getemperte Probe mit einem niedrigen Volumenanteil kristalliner Phasen (Abbildungen 6.6 und 6.8).

Der Unterschied zwischen der für 2 h getemperten und den übrigen Proben war, dass erstere aus dem Band 678 II präpariert war, während die restlichen Proben der Charge 920 II entstammten. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Material-Chargen bestand in den Bedingungen beim Spritzen der Bänder (Tabelle 6.1). Bei der Herstellung des Bandes 678 II war der Kessel evakuiert ($5 \cdot 10^{-6}$ mbar), während bei der Herstellung des Bandes 920 II ein

He-Druck von 3 mbar eingestellt war. Man muss also davon ausgehen, dass die unterschiedlichen Vakuumbedingungen während des Abschreckens der Bänder zu mehr oder weniger starken Verunreinigungen und als Folge davon zu den beobachteten Unterschieden im Kristallisationsverhalten führten.

Der Einfluss von Sauerstoff-Verunreinigungen auf die Kristallisation von $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ wurde von Zander et al. [Zan99] und Eckert et al. [Eck98] untersucht. Insbesondere werden runde Kristallite, wie sie in den TEM-Bildern erkennbar sind, in der Literatur der quasikristallinen Phase der Zusammensetzung $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$ [Kös96a] zugeordnet. Die in [Kös96b] gezeigten Aufnahmen der Mikrostruktur von angelassenem $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ gleichen den in den Abbildungen 6.7, 6.9 und 6.10 gezeigten Bildern.

6.3.2 Zeit–Temperatur-Umwandlungs-Diagramm

Die Empfindlichkeit des metastabilen Gleichgewichtszustands der amorphen Legierung $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ wird anhand ihres ZTU-Diagramms deutlich (Abschnitt 2.3). Bei einer isothermen Temperung wird das Material mit fortschreitender Temperdauer vom amorphen in den unterkühlten flüssigen und schließlich in den kristallinen Zustand übergehen. Je nach Temperatur unterscheiden sich die Zeitskalen für diese Umwandlungen jedoch erheblich.

Abbildung 6.11 zeigt das ZTU-Diagramm von $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$. Die Grundlage dieses Diagramms bilden Messungen von Busch [Bus98b], die als geschlossene und offene Quadrate eingezeichnet sind. Die durchgezogenen Geraden sind eine lineare Anpassungen an die Messpunkte, während der tatsächliche Verlauf durch einen komplizierteren Zusammenhang beschrieben wird [Sche91]. Die punktierte Gerade ist die Extrapolation der linearen Anpassung an die Messpunkte (■) zu niedrigeren Temperaturen. Diese Messungen basieren auf Relaxationsmessungen der Viskosität sowie kalorimetrischen Untersuchungen. Durch die Kombination der beiden Methoden wird es möglich, nicht nur die Kristallisation, sondern auch den Glasübergang zu bestimmen. Das Prinzip dieser Methode ist bei Busch [Bus98a] nachzulesen. Bei den als Rauten eingezeichneten Werten von Mattern et al. [Mat97] handelt es sich um die Ergebnisse von XRD- und DSC-Untersuchungen an schmelzgesponnenen Bändern der Legierung $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$. Die als Dreiecke eingetragene Ergebnisse von Kawamura et al. [Kaw95] wurden an einer Legierung mit leicht verschiedener Zusammensetzung ($Zr_{65}Cu_{15}Ni_{10}Al_{10}$) ebenfalls mittels DSC bestimmt. Kawamura et al. verwendeten jedoch Proben, die aus Pulvern der genannten Zusammensetzung durch Tempern oberhalb der Glasübergangstemperatur gepresst wurden. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Temperreihen (siehe auch Abschnitt 6.3 und 6.3.1) sind als Kreise wiedergegeben. Röntgenamorphe Proben sind als offene Kreise eingezeichnet, Proben, die teilweise oder ganz kristallisiert waren, als geschlossene Kreise.

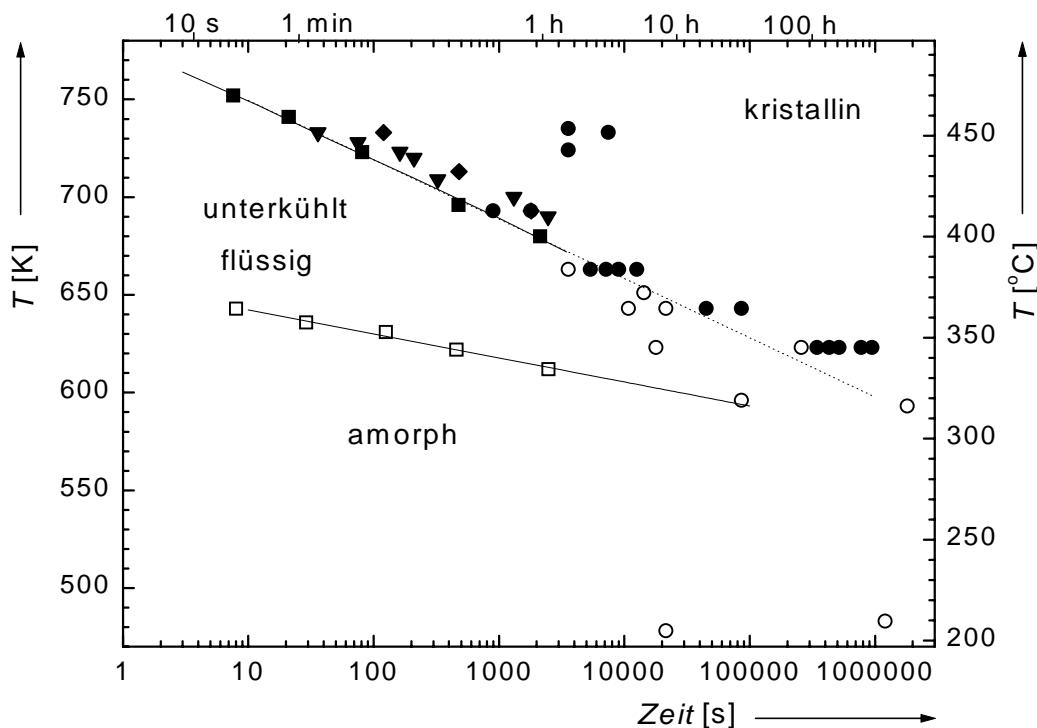


Abbildung 6.11: Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm (ZTU) von $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$. Röntgenamorphe Proben werden durch offene Symbole, kristalline Proben durch geschlossene Symbole wiedergegeben (■ [Bus98b], ◆ [Mat97], ▼ [Kaw95], ● diese Arbeit). Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen an die Daten von Busch [Bus98b] dar. Die gepunktete Gerade ist eine Extrapolation der oberen, durchgezogenen Linie zu niedrigeren Temperaturen.

Die in Abbildung 6.11 eingetragenen Werte zeigen trotz der verschiedenen experimentellen Verfahren, mit denen sie ermittelt wurden, ein einheitliches Verhalten. Insbesondere liegen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kristallisationsuntersuchungen für tiefere Temperaturen gut in dem von Busch bestimmten Übergangsbereich vom unterkühlten flüssigen zum kristallinen Zustand. Die ungefähre Kenntnis des Verlaufs des Übergangsbereichs reicht zur Planung der Diffusionstemperaturen aus.

6.3.3 Relaxationsrampe A

Die Vorbehandlung des Probenmaterials zur Ausheilung des überschüssigen freien Volumens (Abschnitt 2.1.2) wurde in Vorversuchen erprobt. Dazu wurden ca. 2,5 cm lange Streifen unter einem Druck von 10^{-5} mbar eingearbeitet, getempert und anschließend mittels Röntgen-Beugung und TEM untersucht.

Bei den in diesem und im folgenden Abschnitt vorgestellten Relaxationsrampen wurden die Proben mit definierter Heizrate über die bekannte Glasübergangstemperatur erwärmt und langsam wieder abgekühlt. Durch das lang-

same Abkühlen sollte das Einschrecken neuen überschüssigen Volumens vermieden werden [Ulf97], [Nag99]. In Abbildung 6.12 ist der Temperaturverlauf während der Temperung „Rampe A“ dargestellt. Die Temperung der eingequarzten Testproben begann bei ca. 100°C. Nach einer Aufwärmphase von 5 min wurde die Temperatur mit 1°C/min erhöht. Nach Erreichen einer Maximaltemperatur von 362°C wurden der Ofen mit derselben Rate langsam bis auf 37°C abgekühlt. Die tatsächliche Abkühlung der Proben erfolgte langsamer, da der Ofen über keine Kühlmöglichkeit verfügte.

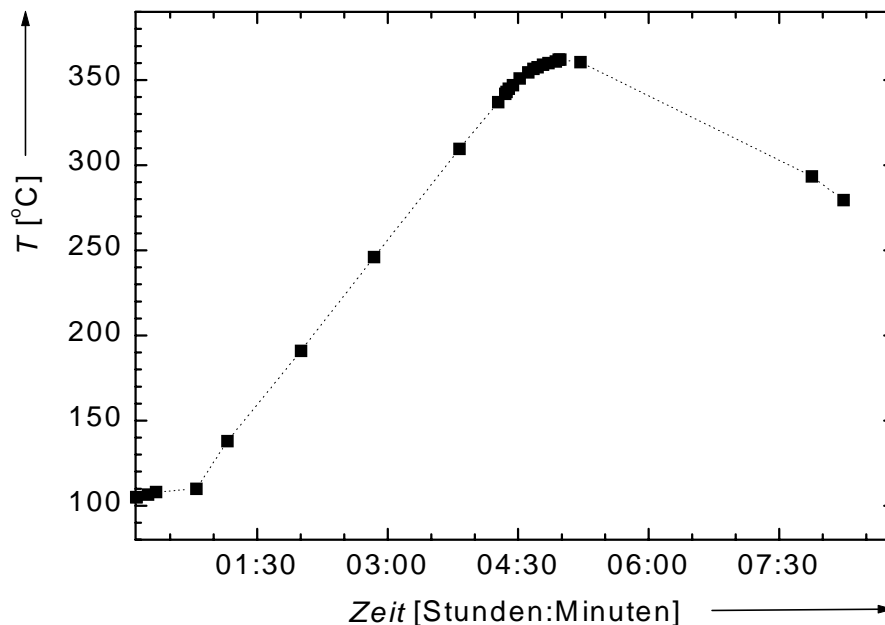


Abbildung 6.12: Temperaturverlauf während der Temperung „Rampe A“. Die Proben wurden in Quarzampullen bei einem Druck von 10^{-5} mbar eingequarzt. Die Temperung fand in einem konventionellen Rohrofen statt und begann bei ca. 100°C. Nach einer Aufwärmphase von 5 min wurde die Temperatur mit 1°C/min erhöht, bis die Maximaltemperatur von 362°C erreicht war. Anschließend erfolgte ein langsames Abkühlen (ca. 1°C/min) bis auf 37°C.

Die Testprobe war nach der Temperung noch röntgenamorph, das Beugungsbild entsprach jenem des amorphen Ausgangsmaterials (Abschnitt 6.1).

In den Abbildungen 6.13 bis 6.15 sind die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen an den mit der „Rampe A“ getemperten Proben gezeigt. Aus dem ca. 2,5 cm langen Band wurden drei TEM-Proben in Abständen von 5 bis 8 mm herauspräpariert. Die Ergebnisse sind uneinheitlich. Zwei Proben waren noch amorph, eine zeigte unterschiedliche kristalline Bereiche:

- (i) kleine Kristallite in amorpher Matrix (Abbildung 6.13);
- (ii) runde Kristallite von ca. 80 nm Durchmesser in amorpher Matrix (Abbildung 6.14). Diese werden in der Literatur als quasikristalline Phase der Zusammensetzung $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$ identifiziert [Kös98a], [Kös98b];
- (iii) polykristalline Bereiche (Abbildung 6.15).

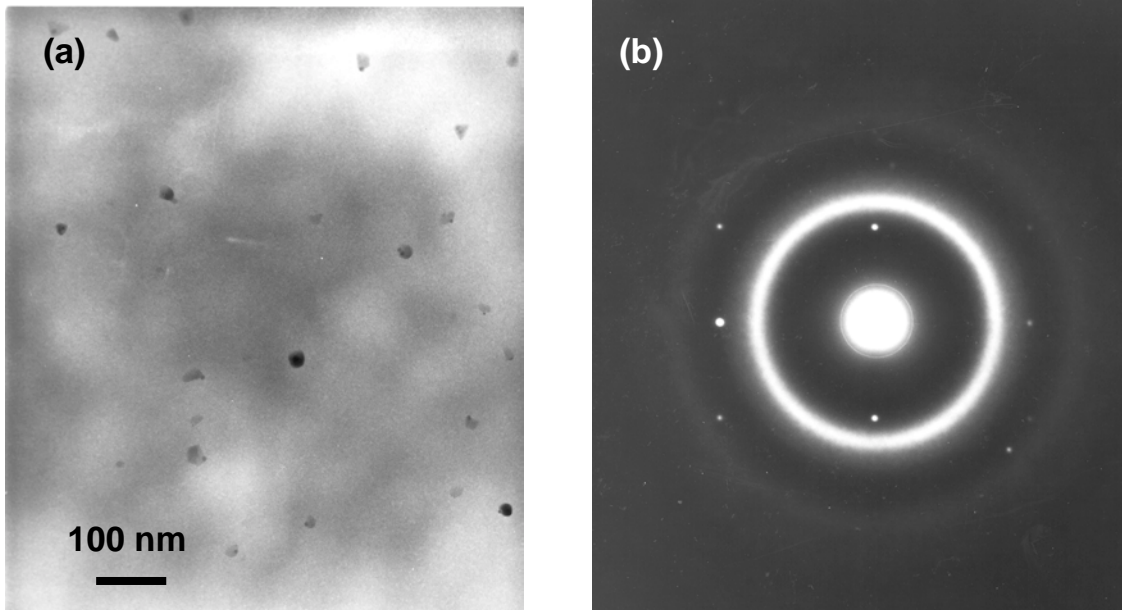


Abbildung 6.13: TEM-Bilder der Testprobe, die nach dem Temperprogramm „Rampe A“ getempert wurde: Beispiel für den Bereich (i) (siehe Text). In der Hellfeldaufnahme (a) erkennt man kleine Kristallite in amorpher Matrix. Das zugehörige Beugungsbild (b) zeigt die für die amorphe Matrix charakteristischen diffusen Ringe und die punktförmigen Reflexe der kristallinen Phase.

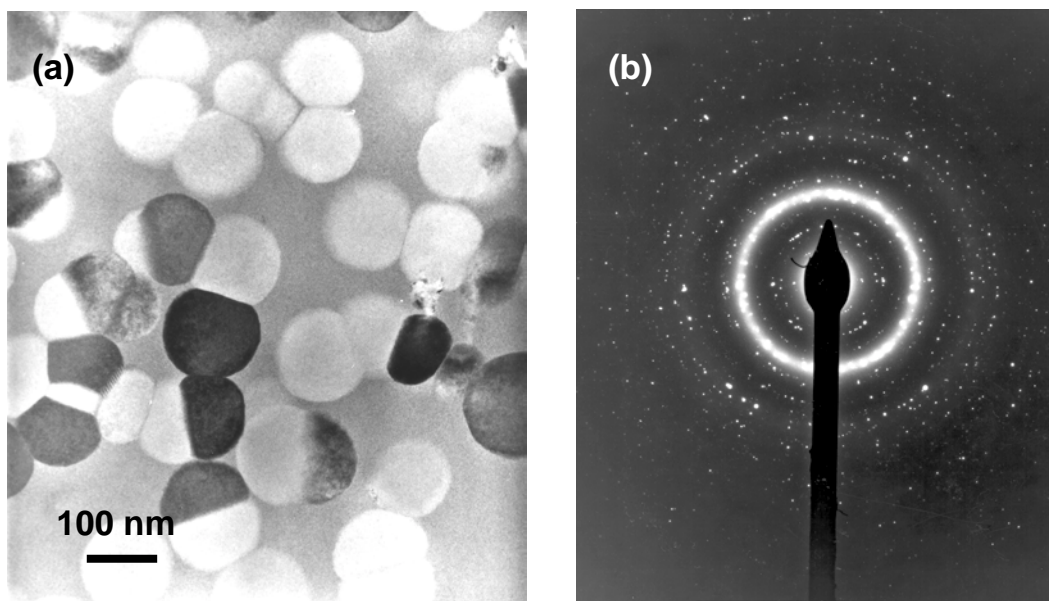


Abbildung 6.14: TEM-Bilder der Testprobe, die nach dem Temperprogramm „Rampe A“ getempert wurde: Beispiel für den Bereich (ii) (siehe Text). In der Hellfeldaufnahme (a) erkennt man runde Kristallite mit einem Durchmesser von ca. 80 nm, die in einer amorphen Matrix eingebettet sind. Das dazugehörige Beugungsbild (b) zeigt einerseits noch diffuse Ringe der amorphen Matrix und andererseits die punktförmigen Reflexe der kristallinen Phase.

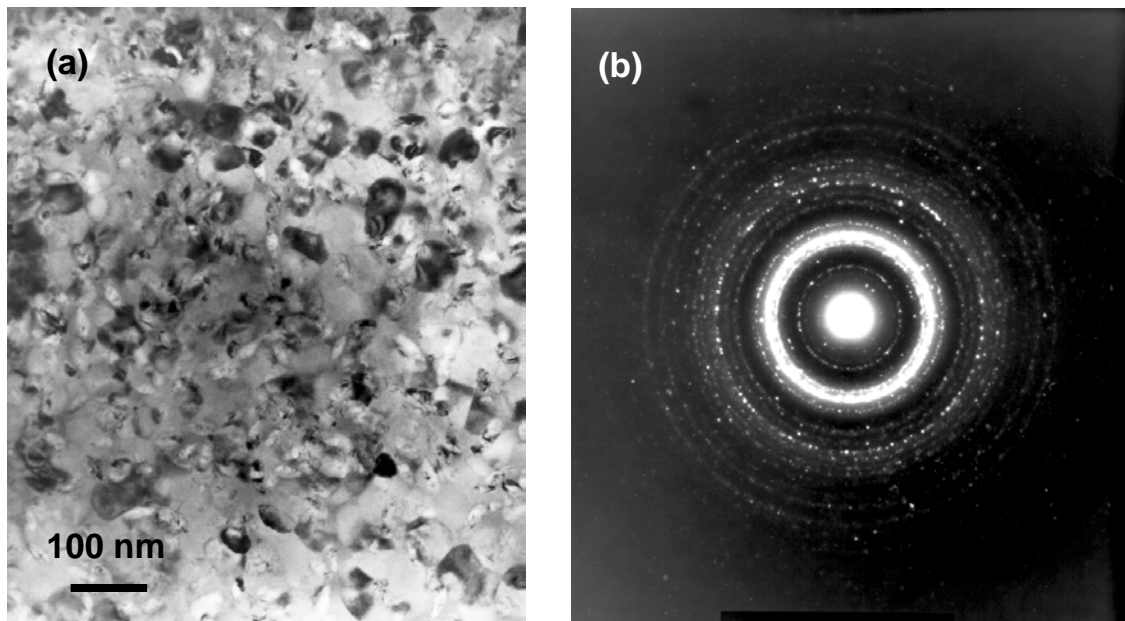


Abbildung 6.15: TEM-Bilder der Testprobe, die nach dem Temperprogramm „Rampe A“ getempert wurde: Beispiel für den Bereich (iii) (siehe Text). Auf der Dunkelfeldaufnahme (a) erkennt man einen fast völlig polykristallinen Bereich. Im Beugungsbild (b) sind die diffusen Ringe der amorphen Matrix fast ganz verschwunden. Dafür sind scharfe Ringe erkennbar, die dem polykristallinen Zustand des Materials entsprechen.

6.3.4 Relaxationsrampe B

Da die im Abschnitt 6.3.3 vorgestellte Relaxationstemperung zu einer teilweisen Kristallisation der Probe führte, schied sie für eine Vorbehandlung der Proben aus. Die in diesem Abschnitt vorgestellte Relaxationsrampe „Rampe B“ unterscheidet sich von „Rampe A“ vor allem durch eine kürzere Gesamtdauer der Temperung. Dies wird durch eine Erhöhung von Anfangs- und Endtemperatur der Rampe erreicht. Statt bei 100°C beginnt „Rampe B“ bei ca. 200°C, es folgt eine Erwärmung mit 1°C/min bis zur Maximaltemperatur von 367°C. Die Endtemperatur nach Abkühlung mit ebenfalls 1°C/min beträgt 200°C statt Raumtemperatur. Man kann davon ausgehen, dass die Relaxationsprozesse bei Temperaturen unterhalb von 200°C schon so langsam sind, dass die Gesamtdauer der Relaxationstemperung von ca. 7 h, keinesfalls ausreichen, um diese langsamen Relaxationsprozesse zu beenden. Die wichtigste Bedingung, das Überschreiten der Glasübergangstemperatur und die damit verbundene schnellere Relaxation von herstellungsbedingt eingeschreckten Defekten, wird durch die Temperung „Rampe B“ erreicht. In Abbildung 6.16 ist der Temperaturverlauf während der Temperung „Rampe B“ wiedergegeben.

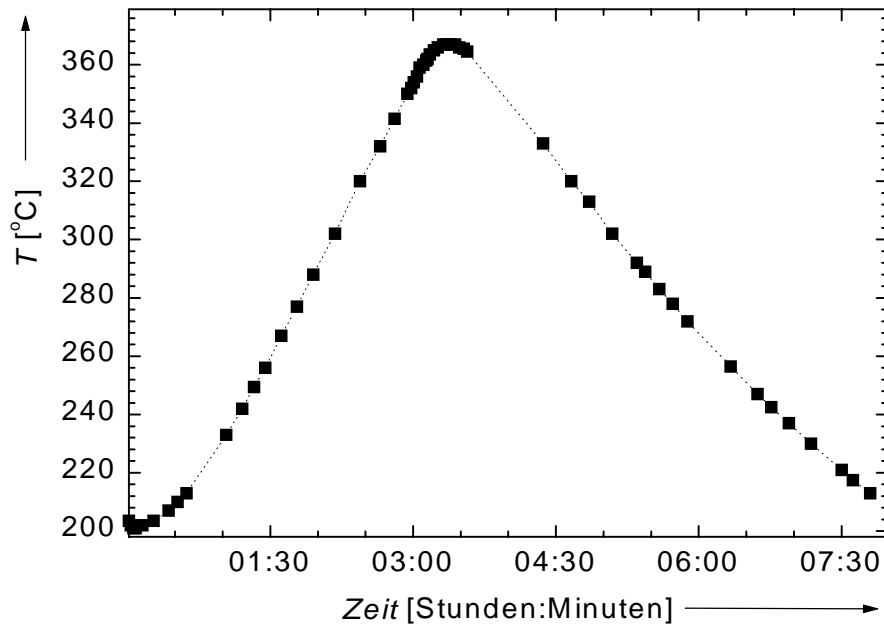


Abbildung 6.16: Temperaturverlauf während der Temperung „Rampe B“. Die Proben wurden bei einem Druck von 10^{-5} mbar eingearzt. Die Temperung fand in einem konventionellen Rohrofen statt und begann bei ca. 200°C . Nach einer Aufwärmphase von 5 min wurde die Temperatur mit $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ erhöht, bis die Maximaltemperatur von 367°C erreicht war. Anschließend erfolgte ein langsames Abkühlen (ca. $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) bis auf ca. 200°C . Die Temperung wurde beendet, indem die Proben aus dem Ofen genommen wurden.

Die Probe wurde auch im Fall der Relaxationsrampe „Rampe B“ mittels Röntgen-Beugung und TEM auf ihre Amorphizität hin untersucht. Die Röntgen-Beugungskurve entsprach der in Abbildung 6.1 gezeigten Kurve des amorphen Ausgangsmaterials. Es konnten insbesondere keine Mikrokristallite gefunden werden. Die Röntgen-Beugungsaufnahme bestätigte den amorphen Zustand der Probe nach der Temperung und entsprach der in Abbildung 6.2 gezeigten Röntgen-Beugungsaufnahme. Somit ist die hier als „Rampe B“ bezeichnete Relaxationsrampe eine geeignete Probenvorbehandlung.

6.3.5 Kristallisiertes $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$

In Abbildung 6.17 ist die Röntgen-Beugungsaufnahme einer vollständig kristallisierten Probe wiedergegeben. Die beobachteten Reflexe lassen sich im Wesentlichen durch das Auftreten von CuZr_2 und NiZr_2 erklären; einige Linien bleiben jedoch unerklärt.

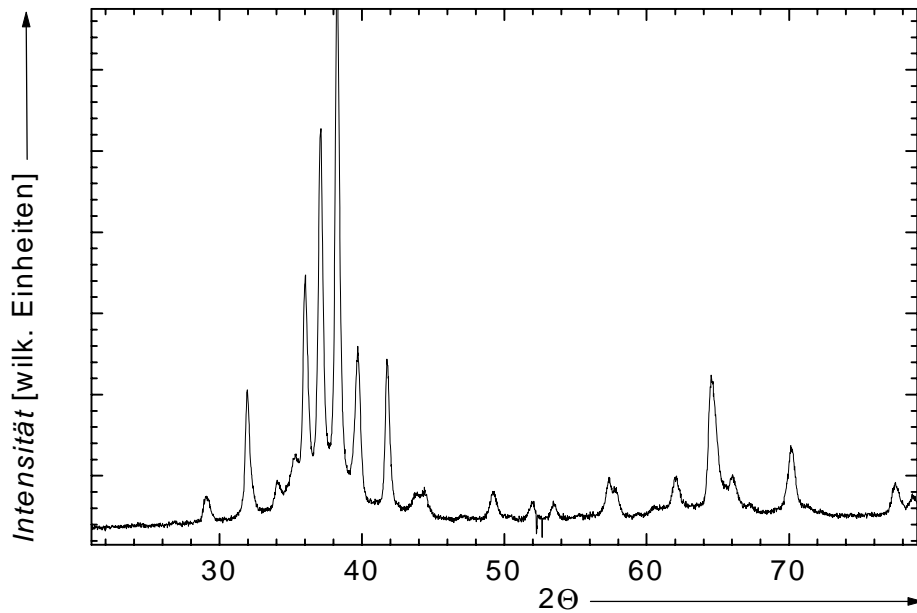


Abbildung 6.17: Röntgen-Beugungsaufnahmen einer vollständig kristallisierten Probe. Die beobachteten Reflexe lassen sich im Wesentlichen durch das Auftreten von CuZr_2 und NiZr_2 erklären.

Abbildung 6.18 zeigt das Ergebnis der TEM-Untersuchung einer vollständig kristallisierten Probe. Die Hellfeldaufnahme zeigt eine nanokristalline Mikrostruktur. Das dazugehörige Beugungsbild zeigt außer den scharfen Reflexen der kristallinen Phase noch schwach ausgeprägte diffuse Ringe der amorphen Matrix.

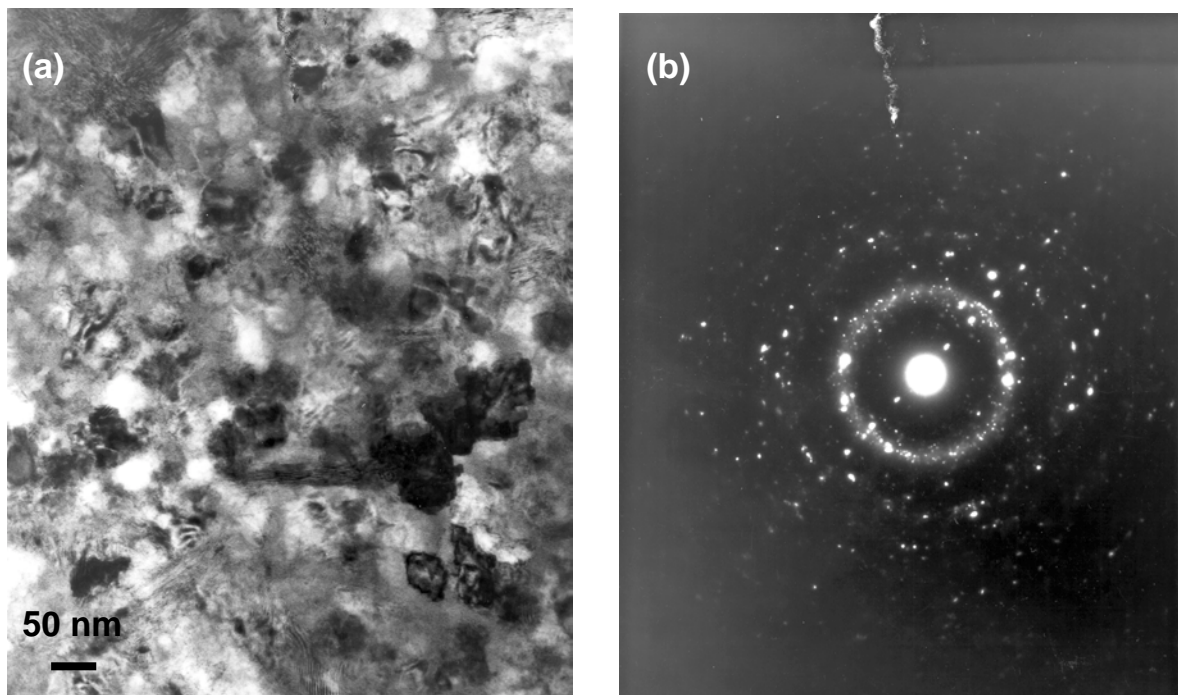


Abbildung 6.18: TEM-Bild einer vollständig kristallisierten Probe: (a) Hellfeldaufnahme, (b) Beugungsbild.

Bei den TEM-Untersuchungen der kristallisierten Probe wurden mehrfach Ausscheidungen beobachtet, die in der Hellfeldaufnahme dunkel erscheinen. Abbildung 6.19 zeigt ein Beispiel für eine solche Ausscheidung. Die zugehörigen Beugungsbilder sind in Abbildung 6.20 dargestellt. Die aus den Beugungsbildern bestimmten Gitterkonstanten für die Ausscheidung betragen $(3,23 \pm 0,01) \text{ \AA}$ und $(5,67 \pm 0,10) \text{ \AA}$ (Abbildung 6.20 (a)). Die polykristalline Matrix im Bereich um die Ausscheidung weist eine Gitterkonstante von $(2,39 \pm 0,02) \text{ \AA}$ auf (Abbildung 6.20 (b)). In der Literatur findet man für CuZr_2 ($T \geq 927^\circ\text{C}$) Gitterkonstanten von $a = 3,22 \text{ \AA}$ und $c = 11,21 \text{ \AA}$ [Ram64]. Als Werte für $\alpha\text{-Zr}$ werden $a = 3,2312 \text{ \AA}$ und $c = 5,1477 \text{ \AA}$ genannt [Pea67]. Die in dieser Arbeit bestimmten Gitterkonstanten der Ausscheidungen stimmen besser mit den Literaturwerten für $\alpha\text{-Zr}$ als den für CuZr_2 überein. Jedoch ergab energie-dispersive Röntgenspektroskopie eine erhöhte Kupfer- und Zirkonium-Konzentration im Bereich der Ausscheidungen. Auch Eckert et al. [Eck98] finden bei Kristallisationsstudien von $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ eine Phase, deren Gitterkonstanten mit den Literaturdaten von CuZr_2 übereinstimmen. Diese Phase wird von Eckert et al. [Eck98] als $\text{Cu}(\text{Al},\text{Ni})\text{Zr}_2$ bezeichnet und als CuZr_2 mit geringer Konzentration gelösten Aluminiums oder Nickels beschrieben. Sie ist aufgrund der angegebenen Werte für die Gitterkonstanten wahrscheinlich identisch mit den hier gefundenen Ausscheidungen.

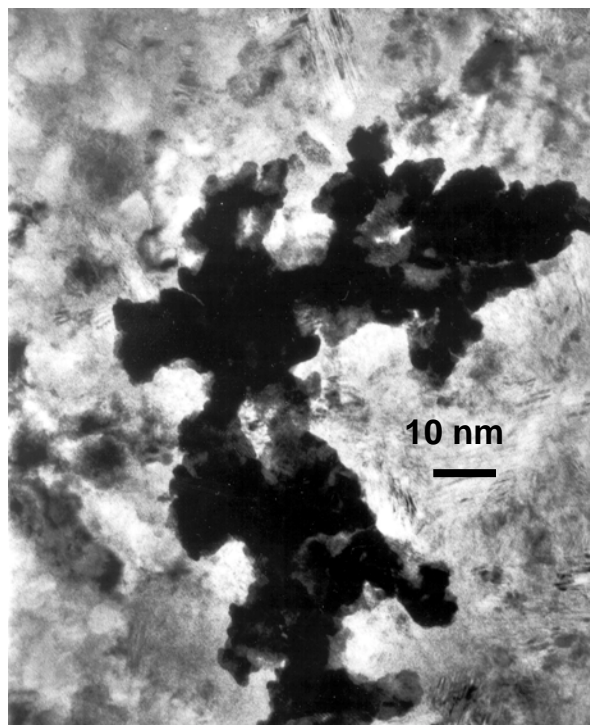


Abbildung 6.19: Hellfeldaufnahme einer vollständig kristallisierten Probe. Man erkennt dunkle Ausscheidungen, die sich von der polykristallinen Matrix abheben.

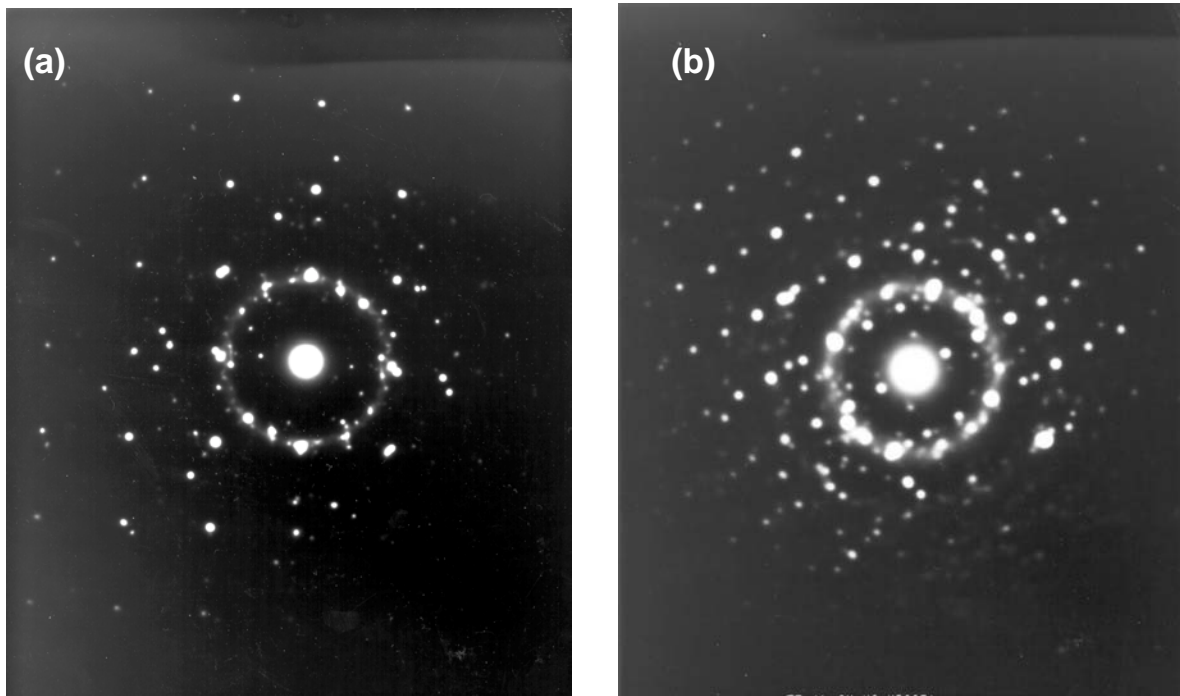


Abbildung 6.20: Beugungsbilder zu der in Abbildung 1.19 gezeigten Hellfeldaufnahme: (a) im Bereich der Matrix, (b) im Bereich der Ausscheidung.

Untersuchungen zur thermischen Stabilität und der Phasenbildung während des Anlassens von $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ sind beispielsweise von Eckert et al. [Eck98] veröffentlicht worden. Dort wird insbesondere der Einfluss von Sauerstoff-Verunreinigungen auf das Kristallisationsverhalten der Legierung untersucht. Die Röntgen-Beugungsbilder werden durch das Auftreten einer CuZr_2 -Phase und einer Zr_6NiAl_2 -Phase interpretiert. Insbesondere wird betont, dass mit diesen beiden Phasen alle beobachteten Reflexe zu erklären seien. Dies könnte der Grund dafür sein, dass sich mit der Analysesoftware⁸ einige Linien in Abbildung 6.17 nicht zuordnen lassen. Insgesamt wird dort [Eck98] das Auftreten vier verschiedener Phasen beobachtet: einer metastabilen, quasi-kristallinen Phase, die sich in $\text{Cu}(\text{Al},\text{Ni})\text{Zr}_2$ umwandelt, und einer metastabilen, kubisch-flächenzentrierten NiZr_2 -artigen Phase, die in hexagonales Zr_6NiAl_2 übergeht. Die Existenz- und Stabilitätsbereiche dieser Phasen hängen dabei empfindlich vom Sauerstoffgehalt der Legierung ab.

6.4 Schlussfolgerungen

Die in Abschnitt 6.2 vorgestellten Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen in Verbindung mit den an den getemperten Bändern beobachteten Mikrostrukturen und ihr Vergleich mit Literaturdaten lassen den Schluss zu, dass Sauerstoff-Verunreinigungen eine entscheidende Rolle in dieser Legierung spielen. Die DSC-Kurve (Abbildung 6.3) zeigt jedoch nicht die von Eckert et al. ([Eck98], [Ma97]) berichtete Kristallisation in zwei Stufen. Die zweistufige

⁸ Analysesoftware: DIFFRAC/AT (Siemens)

Kristallisation wird im Allgemeinen als eine durch Sauerstoff-Verunreinigungen ausgelöste Verminderung der thermischen Stabilität von $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ erklärt, die zu einer Verkleinerung des Temperaturbereichs führt, in dem der unterkühlte flüssige Zustand stabil ist. In der Literatur finden sich auch Berichte zur Rolle von Wasserstoff- und Silizium-Verunreinigungen auf die Mikrostruktur der kristallisierten Legierung [Zan99]. An den hier verwendeten Bändern ist bei Untersuchungen mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie und bei den in Abschnitt 10 vorgestellten Untersuchungen zur Oberflächenoxidschicht Kohlenstoff als Verunreinigung gefunden worden, dessen Ursprung allerdings nicht aufgeklärt werden konnte.

Neben Sauerstoff spielen wahrscheinlich auch andere Verunreinigungen eine Rolle. Die in Abschnitt 6.3.1 gezeigten unterschiedlichen Mikrostrukturen der 390°C-Temperreihe machen deutlich, dass die Verunreinigungen von den Abschreckbedingungen während der Herstellung beeinflusst werden. Die Proben für die Diffusionsexperimente wurden daher immer aus einer Material-Charge präpariert, so dass eine einheitliche Probenqualität weitmöglichst gewährleistet war. Die in Abschnitt 6.3.3 berichteten Hinweise auf Unterschiede innerhalb eines Bandes können bei den Experimenten nicht berücksichtigt werden.

Mit Hilfe der in diesem Abschnitt dargestellten Erkenntnisse konnte die Kristallisation der Proben bei der Durchführung der Diffusionstemperaturen vermieden werden. Eine noch detailliertere Kenntnis des Verlaufs des Übergangs unterkühlt flüssig–amorph im ZTU-Diagramm (Abschnitt 6.3.2) war somit für die Temperaturen im Rahmen der Diffusionsexperimente nicht notwendig. Die Probencharakterisierung kann somit als ausreichend angesehen werden.

7 ^{95}Zr -Implantation mit 60 keV

Zr ist der Hauptbestandteil von $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$. Mit dem radioaktiven Isotop ^{95}Zr verfügt man über eine geeignete Sonde zur Untersuchung der Zr-Selbstdiffusion in dieser Legierung. ^{95}Zr zerfällt mit einer Halbwertszeit von 64,02 d unter β^- -Emission in einen angeregten Zustand des ^{95}Nb . Der Übergang in den Grundzustand erfolgt, je nach Zerfallskanal, über die Emission von γ -Quanten einer Energie von 756,729 keV bzw. 724,199 keV (Abbildung 7.1) [Fir96]. Aufgrund der Halbwertszeit und der Tatsache, dass der Kern β^- - und γ -Strahlung emittiert, eignet sich ^{95}Zr sehr gut für Radiotracer-Diffusionsexperimente und kann sowohl mit Halbleiterdetektoren (Ge(Li)) als auch in Flüssigszintillationszählern (LSC) nachgewiesen werden.

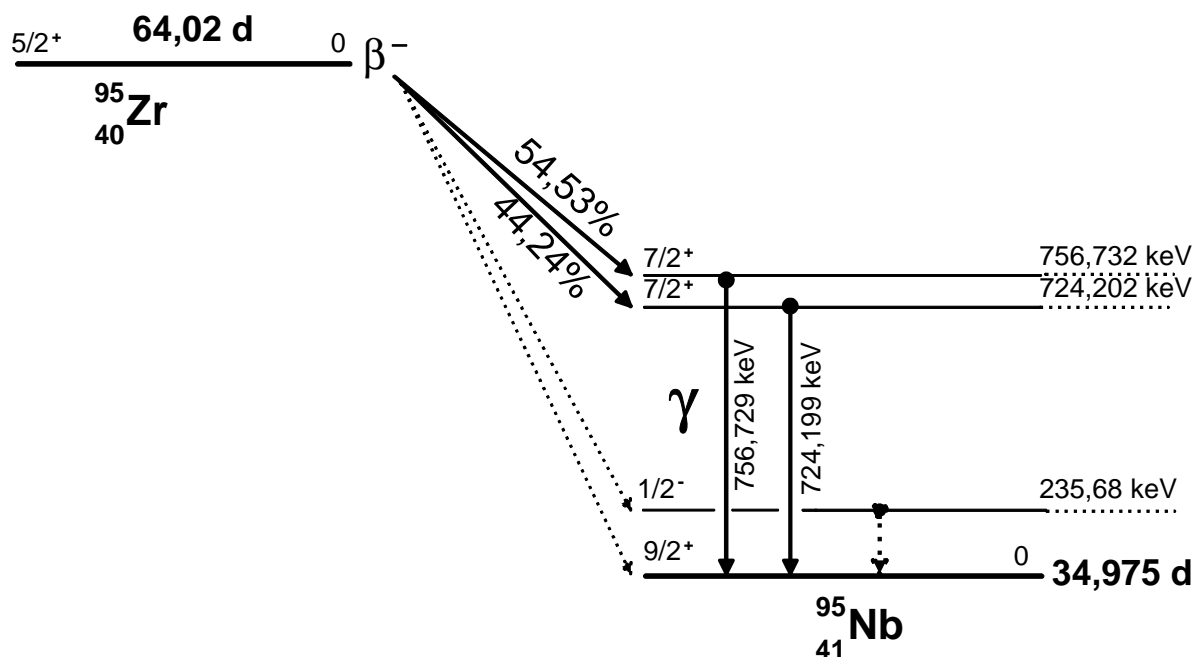


Abbildung 7.1: Zerfallsschema von ^{95}Zr . ^{95}Zr geht durch β^- -Zerfall in einen angeregten Zustand des ^{95}Nb über. Dieser geht durch γ -Emission in den Grundzustand über. Die für den Nachweis der Radioaktivität der einzelnen Schichten verwendeten Übergänge sind hervorgehoben, alle anderen sind gestrichelt eingezeichnet [Fir96].

^{95}Zr wurde durch Neutronenaktivierung von $\text{ZrO}_2^{(9)}$ am Forschungsreaktor Jülich hergestellt. Aufgrund des geringen Einfangsquerschnitts für thermische Neutronen von ^{94}Zr ($0,1 \cdot 10^{-24}$ barn [Bau67]) und dem geringen Anteil von ^{94}Zr im natürlichen Isotopengemisch ist es besser, ^{94}Zr -angereichertes Material zu verwenden und ausreichend lange mit möglichst hohem thermischen Neutronenfluss zu aktivieren. Diese Voraussetzungen konnten durch die Verwendung von auf 98,58 % ^{94}Zr angereichertem Material und einem Neutronenfluss von $2 \cdot 10^{-10}$ n/m²s am Reaktor des Forschungszentrums Jülich erfüllt werden.

⁹ Zr-94-Oxid, der Firma Chemotrade GmbH, Düsseldorf; Anreicherung: 98,58 %

7.1 Probenpräparation

Die $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ -Proben wurden aus den schmelzgesponnenen Bändern der Herstellungs-Charge 678 II herausgeätzt¹⁰. Nach dem Entgraten hatten sie einen Durchmesser von ca. 9 mm. Vor der Implantation wurde die Oberfläche durch Beschuss mit Argonionen mit einer Spannung von -600 V gesäubert. Dabei wurden $80\pm 10\text{ nm}$ abgetragen. Die Proben wurden nicht vorrelaxiert. Die Implantation des ^{95}Zr -Tracers erfolgte mit einer Energie von 60 keV und einer Dosis von ca. 10^{18} Ionen/m^2 am Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn. Die Proben wurden dann bei einem Druck von 10^{-5} mbar in Quarzglasampullen eingeschmolzen. Die Diffusionstemperaturen aller Proben (bis auf die Probe AZr11.1) wurden in einem konventionellen Rohrofen durchgeführt. Die Probe AZr11.1 wurde in einem Spiegelofen getempert, der Temperungen unter Vakuum mit extrem hohen Aufheizraten und kurzen Temperzeiten ermöglicht [Ran92],[Ma97].

7.2 Diffusionstemperaturen

Die Diffusionstemperaturen wurden in einem Temperaturintervall von 303°C bis 408°C und Temperdauern zwischen 24 h und 4 min durchgeführt. Bei 390°C wurde die Dauer der Temperung zwischen 4 min und 1 h variiert. Die Parameter der Diffusionstemperaturen sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt. Die Proben waren auch nach der Temperung noch amorph. Dies sei anhand des ZTU-Diagramms (Abbildung 7.2) illustriert, in dem die Temperparameter der mit Zr implantierten Proben eingetragen sind. Lediglich die bei 408°C für 30 min getemperte Probe liegt sehr nahe an der Gerade, welche die einsetzende Kristallisation markiert. Mittels Röntgen-Beugung wurde in diesem Fall die Amorphizität bestätigt.

¹⁰ Das Zr-reiche Material wurde mit einer Ätzlösung aus HF, HNO_3 und H_2O im Verhältnis 1:1:3 geätzt.

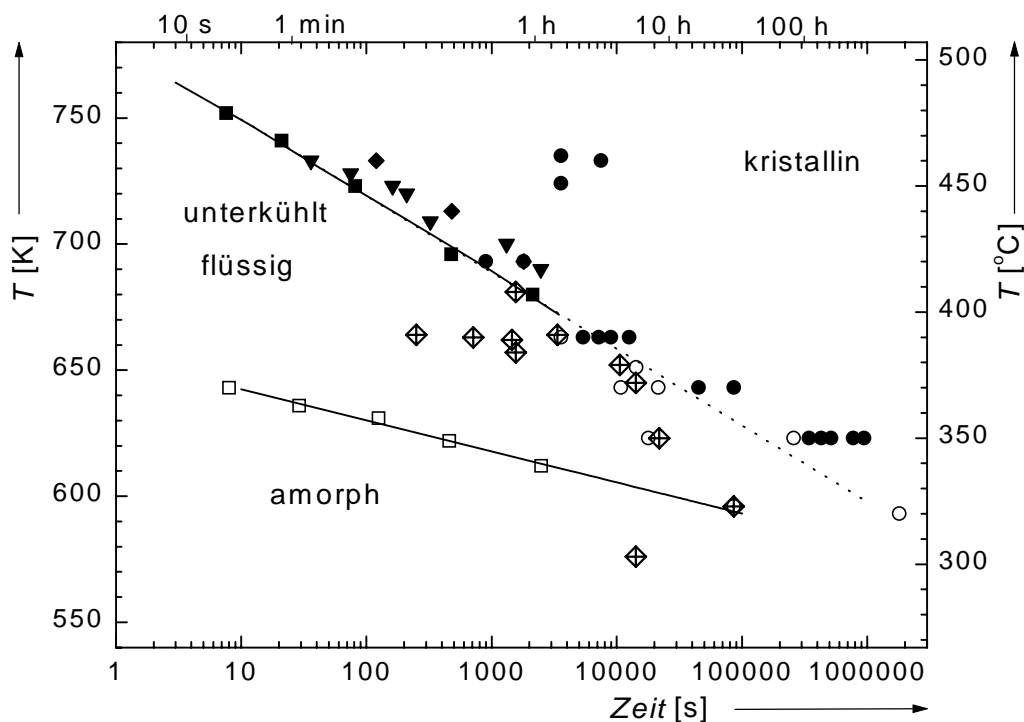


Abbildung 7.2: ZTU-Diagramm von $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$. (Abschnitt 6.3.2). Rauten mit Kreuz bezeichnen die Diffusionstemperaturen der mit ^{95}Zr implantierten Proben

Temperaturbereich von 300°C bis 408°C			
Probe	Diffusionstemperatur		Profil
	Temperatur [°C]	Dauer	
AZr15.1	303	4 h	Abbildung 7.4
AZr24.1	323	24 h	Abbildung 7.5
AZr23.1	350	6 h	Abbildung 7.6
AZr22.1	372	4 h	Abbildung 7.7
AZr9.1	379	3 h	Abbildung 7.8
AZr20.1	384	0,5 h	Abbildung 7.9
AZr21.1	391	1 h	Abbildung 7.10
AZr3.1	408	0,5 h	Abbildung 7.11
Zeitabhängigkeit bei 390°C			
Probe	Diffusionstemperatur		Profil
	Temperatur [°C]	Dauer	
AZr11.1	391	4min10sec	Abbildung 7.12
AZr7.1	390	16 min	Abbildung 7.13
AZr21.1	391	1 h	Abbildung 7.10

Tabelle 7.1: Zusammenstellung der Parameter der Diffusionstemperaturen an den mit ^{95}Zr implantierten Proben.

7.3 Ergebnisse

In den folgenden Abschnitten sind die mittels Ionenstrahlzerstäubung bestimmten ^{95}Zr -Konzentrations-Tiefen-Profile der 60 keV-implantierten Proben abgebildet (im Folgenden kurz als „ ^{95}Zr -Profil“ bezeichnet). Die Ergebnisse sind in der in Tabelle 7.1 gewählten Reihenfolge wiedergegeben. Mit Abbildung 7.3 ist das Profil einer ungetemperten Probe vorangestellt. Die Abbildungen 7.4 bis 7.13 zeigen Profile getemperten Proben (●), die Anpassungen von Gauß-Kurven an die Messpunkte und das Profil der unbehandelten Probe aus Abbildung 7.3 (▽).

7.3.1 Implantationsprofil

Abbildung 7.3 zeigt das Konzentrations-Tiefen-Profil nach der Implantation von ^{95}Zr mit einer Energie von 60 keV. An die Messpunkte wurde eine Gauß-Kurve angepasst mit dem Schwerpunkt x_0 bei 15,5 nm und einer Breite σ_0 von 10 nm.

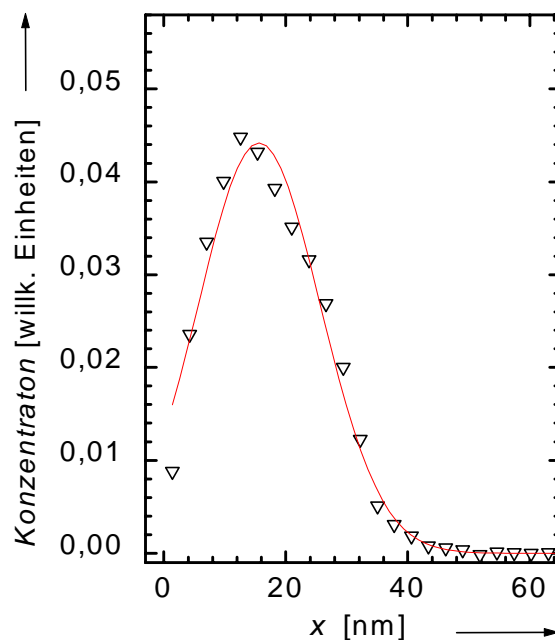


Abbildung 7.3: ^{95}Zr -Profil einer nichtgetemperten Probe (▽). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Verteilung.

7.3.2 Temperaturabhängigkeit zwischen 300 °C und 408 °C

Die folgenden Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit der ^{95}Zr -Selbstdiffusion sind nach aufsteigender Temperatur geordnet. Die Reihenfolge entspricht Tabelle 7.1.

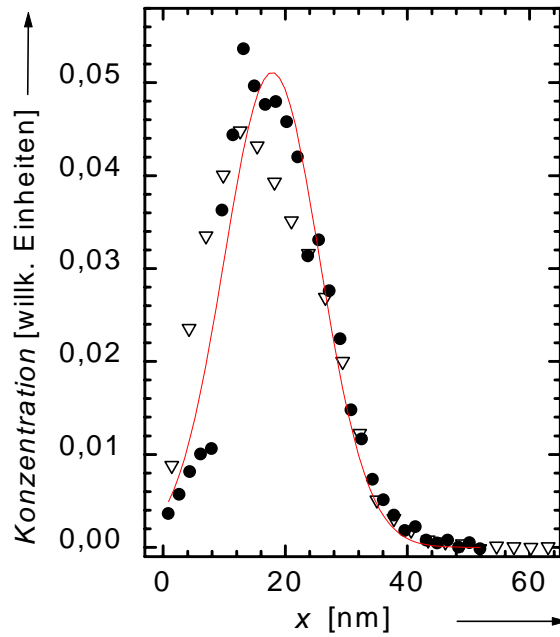


Abbildung 7.4: ^{95}Zr -Profil einer bei 303°C für 4 h getemperten Probe (●). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Verteilung. Zum Vergleich ist das Implantationsprofil (▽) wiedergegeben.

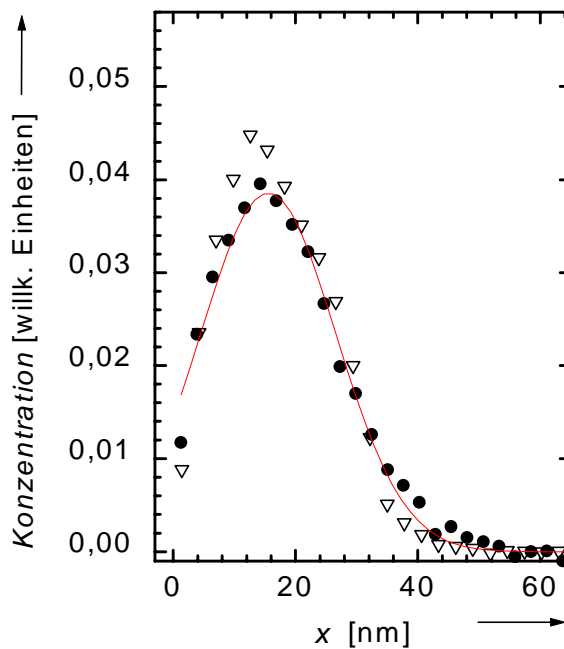


Abbildung 7.5: ^{95}Zr -Profil einer bei 323°C für 24 h getemperten Probe (●). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Verteilung. Zum Vergleich ist das Implantationsprofil (▽) wiedergegeben.

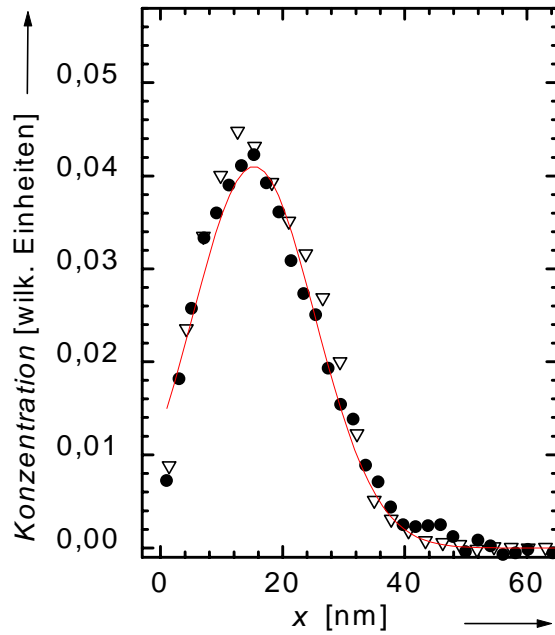


Abbildung 7.6: ^{95}Zr -Profil einer bei 350°C für 6 h getemperten Probe (●). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Verteilung. Zum Vergleich ist das Implantationsprofil (▽) wiedergegeben.

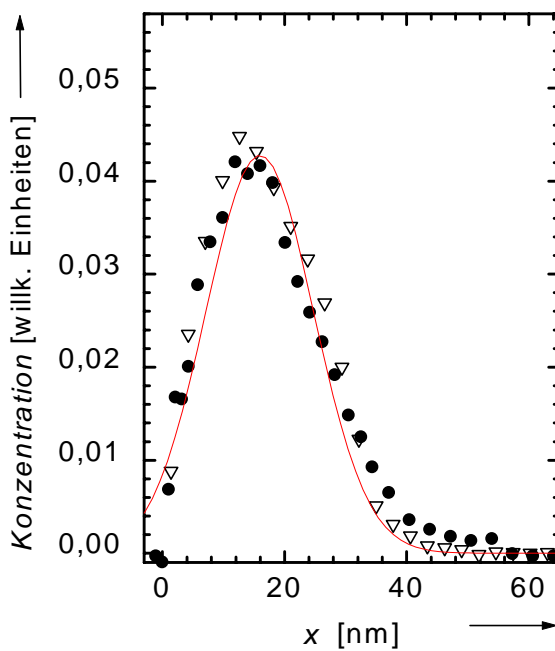


Abbildung 7.7: ^{95}Zr -Profil einer bei 372°C für 4 h getemperten Probe (●). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Verteilung. Zum Vergleich ist das Implantationsprofil (▽) wiedergegeben.

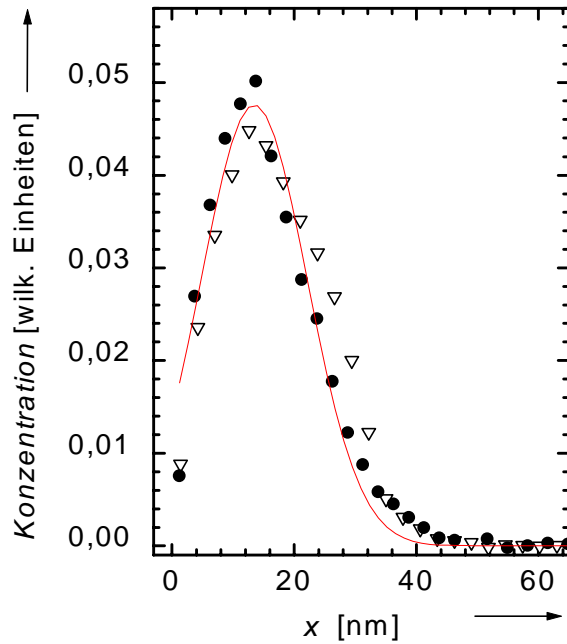


Abbildung 7.8: ^{95}Zr -Profil einer bei 379°C für 3 h getemperten Probe (●). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Verteilung. Zum Vergleich ist das Implantationsprofil (▽) wiedergegeben.

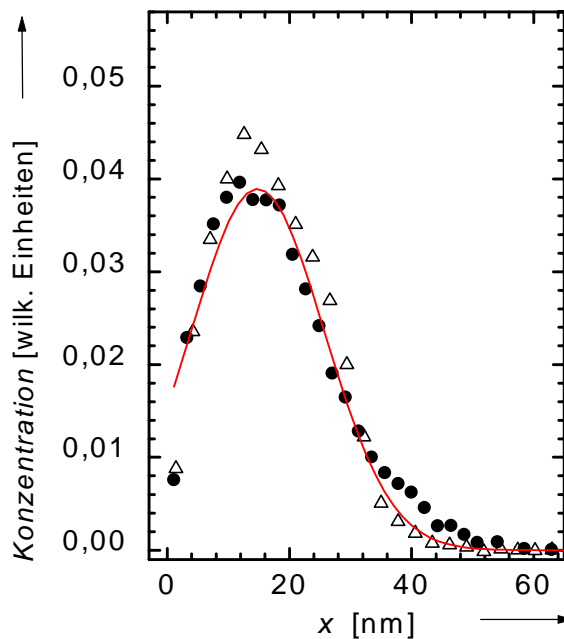


Abbildung 7.9: ^{95}Zr -Profil einer bei 384°C für 0,5 h getemperten Probe (●). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Verteilung. Zum Vergleich ist das Implantationsprofil (△) wiedergegeben.

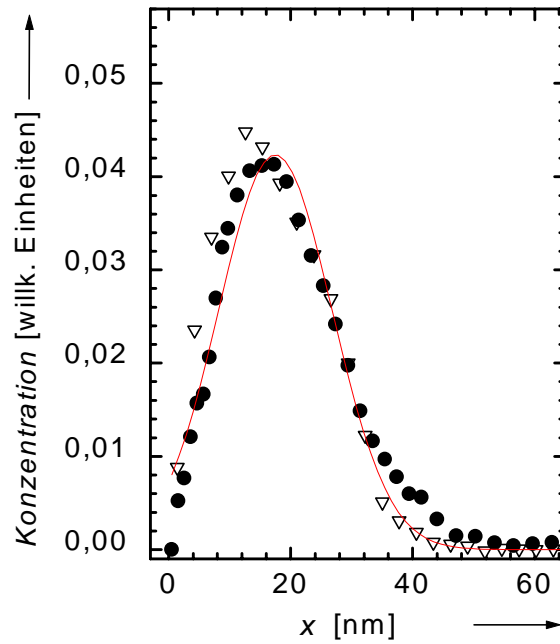


Abbildung 7.10: ^{95}Zr -Profil einer bei 391°C für 1 h getemperten Probe (●). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Verteilung. Zum Vergleich ist das Implantationsprofil (▽) wiedergegeben.

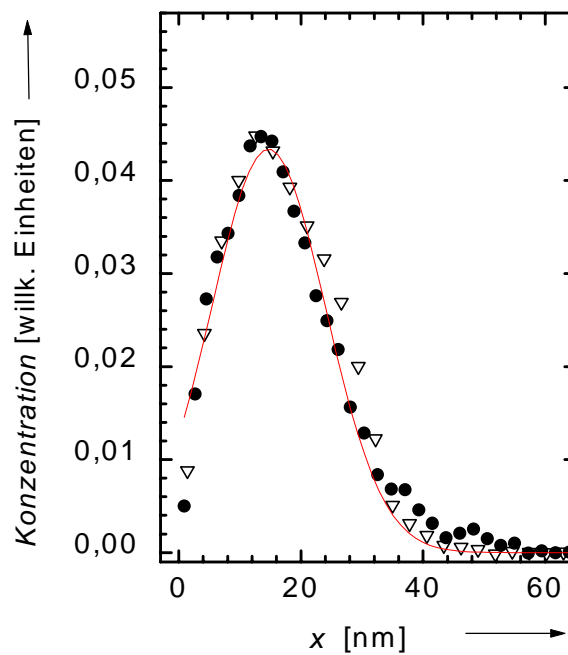


Abbildung 7.11: ^{95}Zr -Profil einer bei 408°C für 0,5 h getemperten Probe (●). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Verteilung. Zum Vergleich ist das Implantationsprofil (▽) wiedergegeben.

7.3.3 Zeitabhängigkeit bei 390°C

Die folgenden Ergebnisse zur Zeitabhängigkeit bei 390°C werden durch das Profil aus Abbildung 7.10 vervollständigt. Die Kurzzeit-Temperatur für 4 min 10 s wurde als einzige im Spiegelofen durchgeführt ([Ma97], [Ran92]).

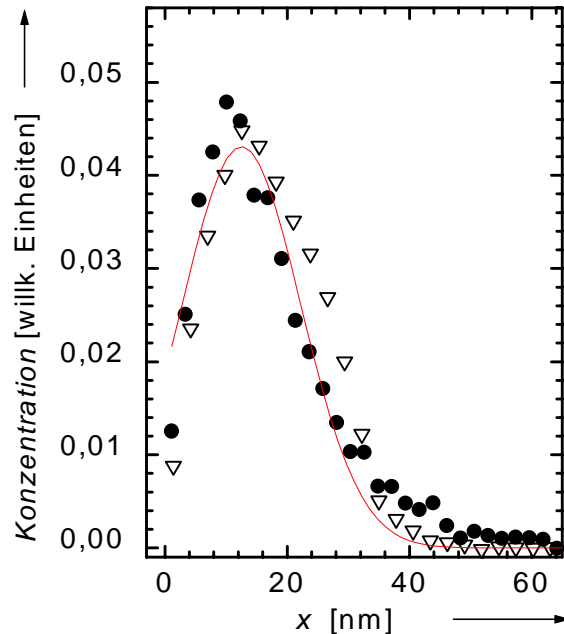


Abbildung 7.12: ^{95}Zr -Profil einer bei 390°C für 4 min 10 s im Spiegelofen getemperten Probe (●). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Verteilung. Zum Vergleich ist das Implantationsprofil (▽) wiedergegeben.

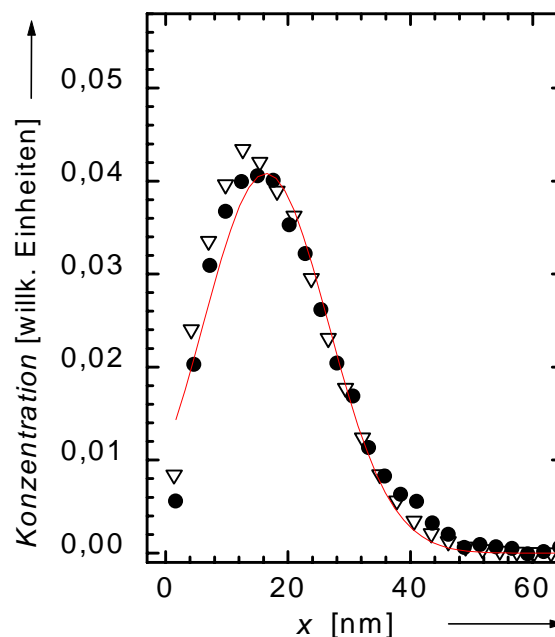


Abbildung 7.13: ^{95}Zr -Profil einer bei 390°C für 16 min getemperten Probe (●). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Verteilung. Zum Vergleich ist das Implantationsprofil (▽) wiedergegeben.

7.4 Schlussfolgerungen

Alle in den Abschnitten 7.3.2 und 7.3.3 dargestellten ^{95}Zr -Diffusionsprofile können näherungsweise mit einer Gauß-Kurve angepasst werden. Tabelle 7.2 gibt eine Übersicht über die Anpassungsparameter. Die Ergebnisse stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem Profil der ungetemperten Probe überein. Der Mittelwert aller durch die Anpassungen bestimmten Schwerpunkte liegt bei $(15,4 \pm 1,6)\text{nm}$, die Streuung σ_0 bei $(9,6 \pm 1)\text{nm}$. Die Fehler sind statistische Fehler. Es konnte also keine weitreichende Diffusion von ^{95}Zr beobachtet werden.

Dafür kann es folgende Ursachen geben:

- (i) Die Tracer-Atome bleiben in einer möglicherweise an der Oberfläche vorhandenen Oxidschicht stecken.
- (ii) Der Diffusionskoeffizient ist bei den Anlasstemperaturen so klein, dass die Dauer der Diffusionsglühung nicht ausreicht, um eine messbare Verbreiterung des Implantationsprofils von zu erreichen.

Anhand der hier vorgestellten Untersuchungen kann nicht entschieden werden, welche Ursache tatsächlich vorliegt. Nimmt man an, dass der Fall (ii) vorliegt, so kommt man zu folgender Abschätzung des Diffusionskoeffizienten. Vorausgesetzt, dass man eine Verdoppelung der Breite σ_0 des Implantationsprofile auf ca. 20 nm noch auflösen kann, kann man aus der Breite des Implantationsprofils σ und der Dauer der Diffusionstemperatur t gemäß

$$D < (\sigma^2 - \sigma_0^2) / 2t \quad (7.1)$$

z.B. die ^{95}Zr -Diffusionskoeffizienten D für 391°C und 323°C abschätzen. Man erhält $D_{\text{Zr}}(391^\circ\text{C}) < 4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ und $D_{\text{Zr}}(323^\circ\text{C}) < 2 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$.

Profil	x_0 [nm]	σ [nm]	Profil	x_0 [nm]	σ [nm]
AZr18.1	15,6	10,0	AZr20.1	14,8	11,0
AZr15.1	17,8	7,8	AZr21.1	17,5	9,3
AZr24.1	15,5	11,1	AZr3.1	14,7	9,3
AZr23.1	15,3	10,0	AZr11.1	12,5	9,7
AZr22.1	15,9	8,8	AZr7.1	16,4	10,2
AZr9.1	13,4	8,6	Mittelwert	$15,4 \pm 1,6$	$9,6 \pm 1$

Tabelle 7.2: Zusammenfassung aller Parameter der Gauß-Kurven, die an die ^{95}Zr -Profile angepasst wurden.

Knorr [Kno99b] konnte bei Experimenten zur ^{95}Zr -Diffusion in $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ ebenfalls keine Diffusion beobachten. Aufgrund der sich abzeichnenden „langsamen“ Diffusion des Zr-Tracers in beiden metallischen Massivgläsern wurde in den folgenden Experimenten die Diffusion von ^{59}Fe -Atomen untersucht.

8 ^{59}Fe -Aufdampfexperimente

Aus Voruntersuchungen von Scharwaechter et al. [Sch96c] an $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ war bekannt, dass ^{59}Fe schon bei den beim Aufdampfen auftretenden Temperaturen von maximal 280°C [Rei95] diffundiert. Dies erklärt auch, weshalb die durch Aufdampfen deponierten Tracer-Atome nicht wieder abgewischt werden konnten, was bei früheren Untersuchungen mit anderen amorphen Metallen möglich war [Sch93]. ^{59}Fe gilt aufgrund seiner Ähnlichkeit zu Ni als Substituent für die Ni-Diffusion und ist daher eine für unsere Untersuchungen an $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ interessante Sonde.

^{59}Fe geht mit einer Halbwertszeit von 44,503 d unter Emission von β^- -Teilchen [Fir96] in einen angeregten ^{59}Co -Zustand. Dieser geht durch Emission von γ -Quanten mit Energien von 1291,566 keV und 1099,251 keV in den Grundzustand über. ^{59}Fe ist als Chloridlösung kommerziell erhältlich und ist gut als Radiotracer für Diffusionsexperimente geeignet. Das Zerfallsschema von ^{59}Fe ist in Abbildung 8.1 dargestellt.

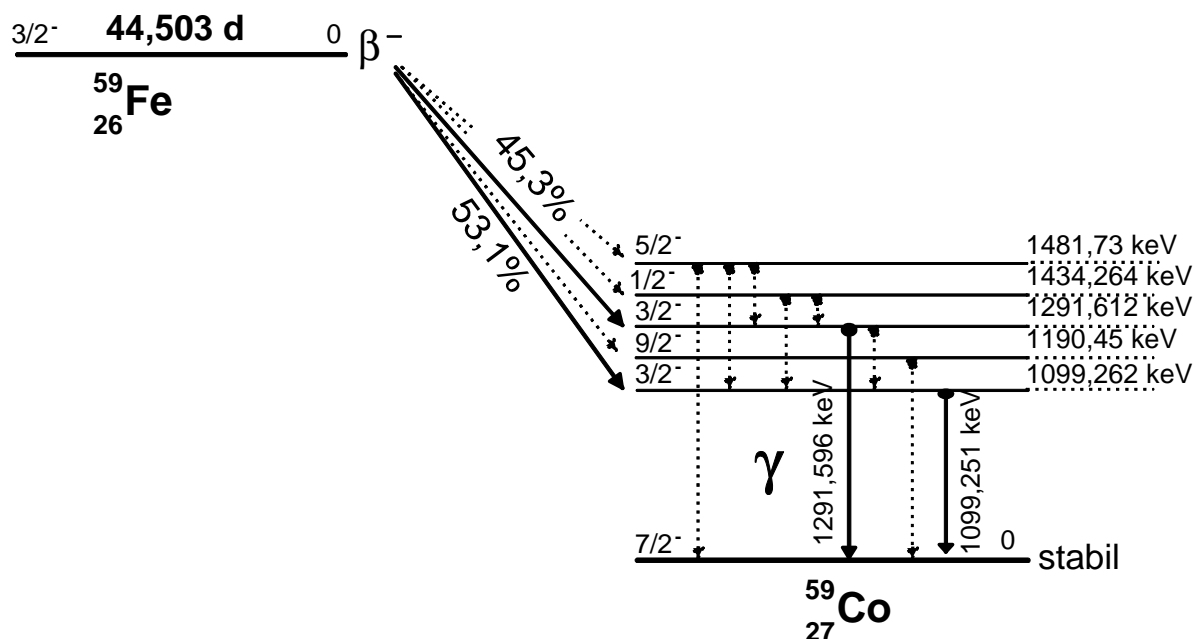


Abbildung 8.1: Zerfallsschema von ^{59}Fe . ^{59}Fe zerfällt unter β^- -Emission in einen angeregten Zustand von ^{59}Co . Dieser geht unter γ -Emission in den Grundzustand über. Die für die Diffusionsexperimente relevanten Übergänge sind hervorgehoben [Fir96].

8.1 Probenpräparation

Die Experimente mit aufgedampften ^{59}Fe -Radiotracer-Atomen bauen unmittelbar auf den Experimenten mit implantierten ^{95}Zr -Radiotracer-Atomen auf. Die

Probenpräparation ist mit dem in Abschnitt 7.1 beschriebenen Vorgehen identisch.

Es wurden drei Arten von Proben für die Aufdampfexperimente verwendet:

- (i) Proben im Herstellungszustand, d.h. nichtvorrelaxierte Proben; diese werden mit „Feu_Nr“ bezeichnet.
- (ii) Proben, in die zuerst mit einer Energie von 60 keV mit ^{95}Zr -Atomen implantiert wurden und auf die nachfolgend ^{59}Fe -Tracer aufgedampft wurde. Diese Proben waren ebenfalls nicht vorrelaxiert und werden mit „FeZru_Nr“ bezeichnet.
- (iii) Proben, die nach Abschluss der Diffusionstemperung und der Schichtenteilung zur Untersuchung der ^{95}Zr -Diffusion in einem zweiten Schritt mit ^{59}Fe bedampft wurden. Diese Proben sind aufgrund der vorrangegangenen Diffusionstemperung vorrelaxiert und werden mit „Fer_Nr“ bezeichnet.

Zur Überprüfung der Verlässlichkeit der Experimente wurden jeweils mehrere, im Rahmen der experimentellen Reproduzierbarkeit identische Proben präpariert und mittels Ionenstrahlzerstäubung die Konzentrations–Tiefen-Profile bestimmt. Für die Proben, die sowohl ^{59}Fe - als auch ^{95}Zr -Tracer enthielten, wurde die Radioaktivität der einzelnen Schichten mit einem Ge(Li)-Detektor vorgenommen. Dadurch konnten isotopenspezifische Tiefenprofile gewonnen werden.

Neben den Proben, die ohne vorherige Diffusionstemperungen analysiert wurden, wurden fünf Proben für 30 min bei 320°C getempert. Diese Temperungen sollten die beim Aufdampfen auftretenden Temperaturen simulieren. Tabelle 8.1 gibt einen Überblick über die ausgewerteten Proben.

8.2 Ergebnisse

Die Tiefenprofile der in Tabelle 8.1 aufgeführten nichtgetemperten Proben sind in Abbildung 8.2 dargestellt. In Abbildung 8.3 sind die Tiefenprofile der getemperten Proben wiedergegeben. Die ^{59}Fe -Konzentration ist logarithmisch gegen das Quadrat der Eindringtiefe aufgetragen. Die offenen Symbole repräsentieren Messpunkte, die an vorrelaxierten Proben bestimmt wurden. Die geschlossenen Symbole repräsentieren Daten von Proben, die im Herstellungszustand untersucht wurden. Die genaue Zuordnung der Symbole zu den Proben kann der Tabelle 8.1 entnommen werden.

(i) Proben im Herstellungszustand		
Probe	Symbol / Profil	Behandlung
Feu1	● Abbildung 8.3	getempert
Feu2	▼ Abbildung 8.2	nichtgetempert
Feu3	■ Abbildung 8.2	nichtgetempert
Feu4	▼ Abbildung 8.3	getempert
(ii) Proben mit ⁹⁵ Zr- und ⁵⁹ Fe-Tracer-Atomen		
Probe	Symbol	Behandlung
FeZru1	◆ Abbildung 8.3	getempert
FeZru2	■ Abbildung 8.3	getempert
FeZru3	● Abbildung 8.2	nichtgetempert
FeZru4	× Abbildung 8.2	nichtgetempert
FeZru5	▲ Abbildung 8.2	nichtgetempert
FeZru6	◆ Abbildung 8.2	nichtgetempert

(iii) vorrelaxierte Proben			
Probe	Symbol	Behandlung	Relaxation
Fer1	□ Abbildung 8.2	nichtgetempert	372°C, 4 h
Fer2	○ Abbildung 8.3	getempert	370°C, 3 h
Fer3	○ Abbildung 8.2	nichtgetempert	370°C, 3 h
Fer4	◇ Abbildung 8.2	nichtgetempert	320°C, 0,5 h

Tabelle 8.1: Übersicht über die mit ⁵⁹Fe-Tracern bedampften Proben.

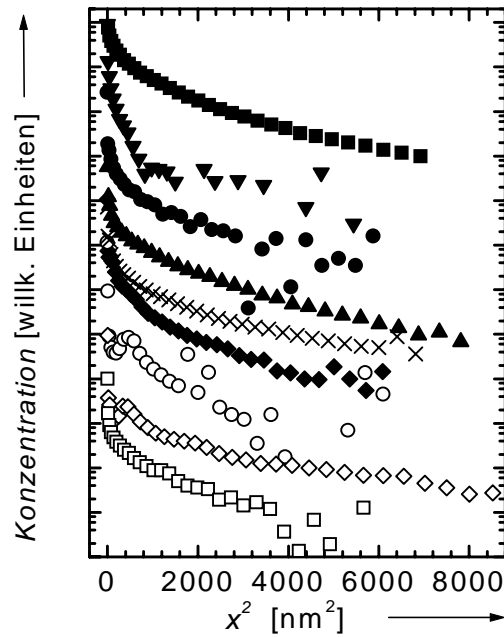


Abbildung 8.2: ^{59}Fe -Profile der nichtgetemperten Proben. Aufgetragen ist der Logarithmus der ^{59}Fe -Konzentration gegen das Quadrat der Eindringtiefe. Symbole und genaue Bezeichnungen sind Tabelle 8.1 zu entnehmen.

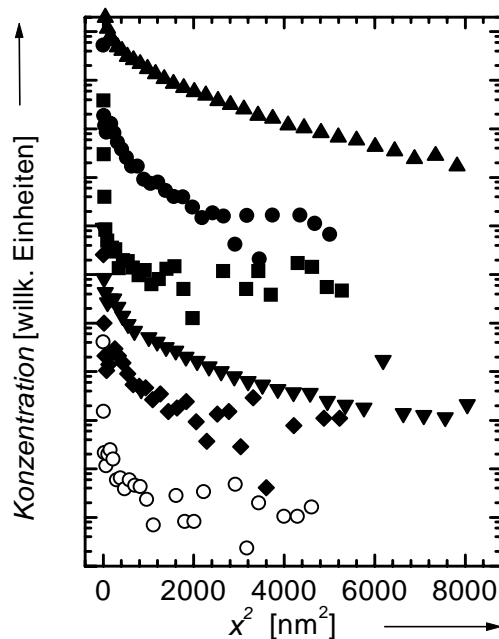


Abbildung 8.3: ^{59}Fe -Profile der bei 320°C für 30 min getemperten Proben. Aufgetragen ist der Logarithmus der ^{59}Fe -Konzentration gegen das Quadrat der Eindringtiefe. Das mit \blacktriangle dargestellte Profil stammt von einer nichtgetemperten Probe (FeZru5) und ist zum Vergleich mit eingezeichnet. Symbole und genaue Bezeichnungen sind Tabelle 8.1 zu entnehmen.

8.3 Schlussfolgerungen

Alle Profile (Abbildungen 8.2 und 8.3) zeigen qualitativ den gleichen, mit zunehmender Probentiefe abfallenden Konzentrationsverlauf. Die bei größeren Tiefen auftretende starke Streuung der gemessenen Zählraten ist auf eine nicht ausreichende Statistik bei der Bestimmung der Radioaktivität der Schichten zurückzuführen. Dies tritt vor allem bei den mit einem Ge(Li)-Detektor ausgezählten Profilen auf, da in diesem Fall der im Vergleich zum β -Zähler erhöhte, schlecht abgeschirmte Untergrund die Messung geringer Konzentrationen erschwert.

Im Verlauf der ^{59}Fe -Profile ist kein Unterschied zwischen vorrelaxierten und nichtvorrelaxierten Proben zu erkennen. Auch zwischen den getemperten und den nichtgetemperten Proben können keine signifikanten Unterschiede im Profilverlauf festgestellt werden. Es wurde also keine weitreichende ^{59}Fe -Diffusion beobachtet.

Nimmt man an, dass ^{59}Fe ähnlich wie ^{63}Ni diffundiert, so ergibt sich aus dem Arrhenius-Gesetz für ^{63}Ni von Knorr et al. (Abschnitt 5.1.1) für den ^{59}Fe -Diffusionskoeffizienten bei 320°C ein Wert von $D(320^\circ\text{C}) = 1,65 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$. Bestimmt man daraus über den in (3.8) gegebenen Zusammenhang zwischen Diffusionsverbreiterung und Diffusionskoeffizient die Diffusionsverbreiterung, so erhält man für eine Temperung bei 320°C für 30 min eine Diffusionsverbreiterung von 5 nm, was unterhalb der Nachweisgenauigkeit bei Schichten-tellung mittels Ionenstrahlzerstäubung liegt. Es ist also nicht erstaunlich, dass man keine weitreichende Diffusion des Tracers in den getemperten Proben beobachten kann. Nimmt man an, dass das Aufbringen des Tracers mittels Aufdampfen unter den hier vorliegenden Bedingungen maximal einer Temperung bei 280°C für 10 s entspricht und verfährt man in analoger Weise, so ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $D(280^\circ\text{C}) = 1,11 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ und eine Diffusionsverbreiterung von $x_D < 1 \text{ nm}$. Das bedeutet, dass man unter diesen Aufdampfbedingungen keine Eindiffundieren des Tracers in Tiefen von bis zu 90 nm erwarten würde, wie es bei Scharwaechter et al. [Sch96c] tatsächlich beobachtet wurde (siehe \blacktriangle in den Abbildungen 8.2 und 8.3).

Aus diesem Widerspruch – Eindiffusion schon bei geringen Zeiten und relativ niederen Temperaturen, aber keine weitere Diffusion bei höheren Temperaturen und größeren Zeiten – könnte man folgern, dass die tatsächlich beim Aufdampfen auf der Probenoberfläche auftretenden Temperaturen für $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ wesentlich größer sind als bei den bisher behandelten Materialien. Dies könnte mit der relativ schlechten Wärmeleitfähigkeit dieser Legierung im Zusammenhang stehen. Diese Hypothese konnte im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht überprüft werden.

Die Unterschiede der ^{59}Fe -Profile innerhalb eines Bereichs zwischen Oberfläche und ca. 30 nm Tiefe stehen in keinem systematischen Zusammenhang mit der Probenpräparation. Dies kann mit einer an der Oberfläche vorhandenen Oxidschicht zusammenhängen. Eine ausgeprägte Oxidschicht, d.h. eine deutliche Änderung der Materialzusammensetzung in diesem Bereich, könnte erklären, weshalb die Tracer-Atome bereits während des Aufdampfens diffundiert und dass die Diffusion des ^{59}Fe -Tracers im Bereich einer Oberflächen-oxidschicht erhöht sein könnte.

9 ⁵⁹Fe-Implantation mit 60 keV

Die in Abschnitt 7 vorgestellten ⁹⁵Zr-Profile zeigen keinerlei weitreichende Diffusion. Im Gegensatz dazu diffundieren die ⁵⁹Fe-Tracer-Atome bereits während der Tracer-Aufbringung durch Aufdampfen. Dieses Phänomen wurde bereits von Scharwaechter bei der Präparation von Proben für ⁵⁹Fe-Diffusionsuntersuchungen in $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ beobachtet [Sch96c]. Für die Diffusion der Elemente Zr und Fe in $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ sind zwar verschiedene Diffusivitäten zu erwarten, da sich Fe und Zr im Atomradius unterscheiden und ⁹⁵Zr der Tracer für die Majoritätskomponente ist, wogegen ⁵⁹Fe als Tracer für die Minoritätskomponente Ni in $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ verwendet wird. Dennoch stellt sich die Frage, inwieweit die unterschiedliche Tracer-Aufbringung – Implantieren des ⁹⁵Zr und Aufdampfen des ⁹⁵Fe – zu unterschiedlichen Ergebnissen führen kann. Daher ist es naheliegend ⁵⁹Fe ebenfalls zu implantieren, um vergleichbare Ausgangsbedingungen einzustellen.

Aus früheren Untersuchungen an amorphen Metallen ist bekannt, dass die Diffusionskoeffizienten in schmelzgesponnenen, unrelaxierten Bändern eine starke Zeitabhängigkeit zeigen [Sch96a]. Mit zunehmender Dauer der Diffusionstemperatur nehmen die Diffusionskoeffizienten ab, bis sie einen konstanten Wert erreichen. Dies kann durch das Ausheilen des freien Volumens während der Diffusionstemperatur erklärt werden. Bei der Herstellung der Bänder wird überschüssiges freies Volumen eingeschreckt, welches als Diffusionsvehikel fungiert. Während des Anlassens heilt das überschüssige freie Volumen aus.

Auch bei der Herstellung des metallischen Massivglases $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ ist, bedingt durch das schnelle Abschrecken, damit zu rechnen, dass freies Volumen eingefroren worden ist. Um einen direkten Vergleich zwischen vorrelaxierten Proben und Proben im Herstellungszustand zu ermöglichen, wurde ein Satz unrelaxierter Proben und ein Satz vorrelaxierten Proben untersucht.

Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit mit Literaturdaten wurden die Proben bei 205°C für 6 h vorrelaxiert wie jene von Wenwer et al. zur Messungen der ⁶³Ni-Diffusion in $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ [Wen97].

9.1 Probenpräparation

$Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ -Proben mit einem Durchmesser von ca. 9 mm wurden aus den schmelzgesponnenen Bändern 926 II herausgeätzt und dann entgratet. Zur Vorrelaxation wurden die Proben in Quarzampullen unter Vakuum (ca. 10^{-5} mbar) eingequarzt und dann in einem konventionellen Rohrofen getempert. Ein Satz Proben wurde bei 205°C für 6 h vorrelaxiert. Die Amorphizität der so behandelten Proben wurde mittels Röntgen-Beugung und TEM überprüft. Der zweite Satz Proben wurde nicht vorrelaxiert, d.h., diese Proben verblieben im Herstellungszustand. Vor der Implantation der Proben wurde die Oberflächen durch Beschuss mit Argonionen mit –600 V gesäubert. Dabei wurden (80 ± 10) nm abgetragen. Anschließend wurden die Proben unter Vakuum in Quarzampullen eingeschmolzen und bis zur Implantation aufbe-

wahrt. Die Implantation des ^{59}Fe -Tracers erfolgte am Massenseparator des Instituts für Strahlen und Kernphysik der Universität Bonn mit einer Energie von 60 keV und in einer Dosis von ca. 10^{18} Ionen/m 2 .

Die implantierten Proben wurden erneut bei einem Druck von 10^{-5} mbar in Quarzglasampullen luftdicht eingeschlossen. Die Diffusionstemperatur der Proben wurde in einem konventionellen Rohröfen durchgeführt.

9.2 Diffusionstemperaturen

Die Diffusionstemperaturen wurden bei 210°C, 321°C und 390°C für Zeiten zwischen 14 d und 15 min durchgeführt. Die Parameter der Diffusionstemperaturen sind in Tabelle 9.1 zusammengestellt. Die Proben waren nach der Temperung amorph. Dies sei anhand des ZTU-Diagramms Abbildung 9.1 illustriert, in dem die Temperparameter der Fe-Proben eingetragen sind.

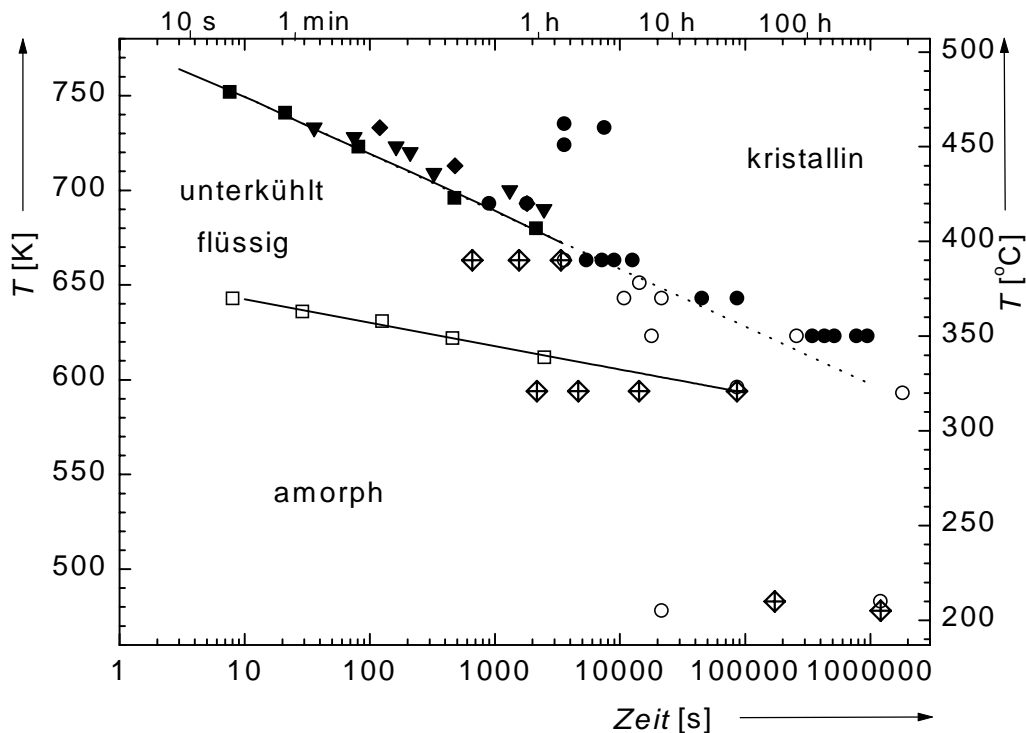


Abbildung 9.1: ZTU-Diagramm von $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$. (Abschnitt 6.3.2). Rauten mit Kreuz bezeichnen die Diffusionstemperaturen der ^{59}Fe -Proben.

Probe	Temperung	Probe	Temperung	Profil
Implantationsprofil				
-	-	AFeu2 ○	-	Abbildung 9.2
-	-	AFeu11 ●	-	Abbildung 9.2
210°C				
AFer10 ▽	209°C, 2 d	AFeu8 ●	210°C, 2 d	Abbildung 9.3
AFer1 ▽	211 °C, 14 d	AFeu6 ●	205°C, 14 d	Abbildung 9.4
321°C				
AFer9 ▽	321°C, 40 min	AFeu10 ●	321 °C, 40 min	Abbildung 9.5
AFer8 ▽	321 °C, 81 min	-	-	Abbildung 9.6
AFer7 ▽	323 °C, 4 h	AFeu9 ●	321 °C, 4h	Abbildung 9.7
-	-	AFeu5 ●	321 °C, 1 d	Abbildung 9.8
390°C				
AFer3 ▽	390 °C, 15 min	AFeu4 ●	390 °C, 15 min	Abbildung 9.9
AFer4 ▽	390 °C, 30 min	AFeu7 ●	390 °C, 30 min	Abbildung 9.10
-	-	AFeu3 ●	390 °C, 1 h	Abbildung 9.11

Tabelle 9.1: Übersicht über die mit 60 keV-⁵⁹Fe implantierten Proben.

9.3 Ergebnisse

In den folgenden Abschnitten sind die mittels Ionenstrahlzerstreuung bestimmten ⁵⁹Fe-Profile der mit 60 keV implantierten Proben abgebildet. Die Profile werden in der in Tabelle 9.1 aufgeführten Reihenfolge wiedergegeben.

Abbildung 9.2 zeigt die Profile zweier nichtgetemperter Proben. Die beiden Profile stimmen sehr gut überein; eine Gauß-Kurve kann näherungsweise an sie angepasst werden. Der Schwerpunkt x_0 der Gauß-Kurve liegt bei 35,3 nm, ihre Breite σ beträgt etwa 21 nm.

Die an den getemperten Proben gemessenen Profile sind in den Abbildungen 9.3 bis 9.11 dargestellt. In jeder Abbildung werden die Eindringprofile der vorrelaxierten (▽) und der nichtvorrelaxierten (●) Proben verglichen. Die durchgezogene Linie gibt die an das Implantationsprofil aus Abbildung 9.2 angepasste Gauß-Kurve wieder.

9.3.1 Implantationsprofile

Abbildung 9.2 zeigt zwei Implantationsprofile, d.h. die Anfangsverteilung der mit 60 keV implantierten ^{59}Fe -Tracer-Atome vor der Diffusionstemperatur. Die gute Übereinstimmung der beiden Messungen illustriert die Reproduzierbarkeit der mittels Ionenstrahlzerstäubung bestimmten Profile.

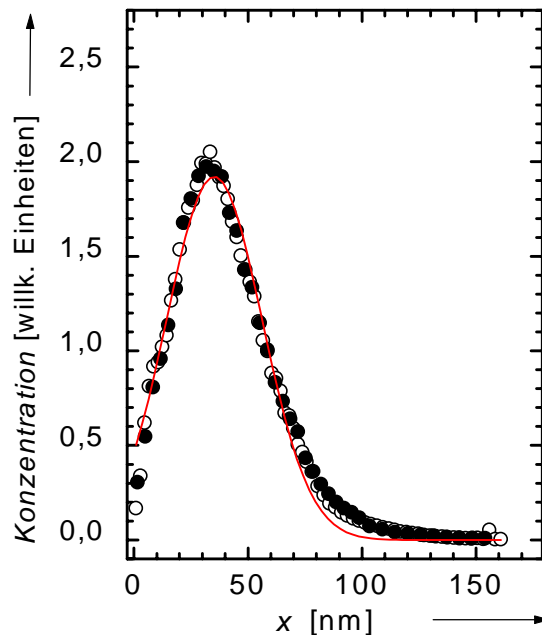


Abbildung 9.2: ^{59}Fe -Implantationsprofile zweier nichtgetemperter Proben (○, ●). Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung einer Gauß-Kurve an die Messpunkte dar ($x_0 = 35,2 \text{ nm}$, $\sigma = 21 \text{ nm}$).

9.3.2 Temperaturabhängigkeit zwischen 320°C und 390°C

In den Abbildungen 9.3 bis 9.11 werden die Konzentrations–Tiefen-Profile für ^{59}Fe von je einer vorrelaxierten und nichtvorrelaxierten Probe verglichen, deren Diffusionstemperatur bei derselben Temperatur stattfand.

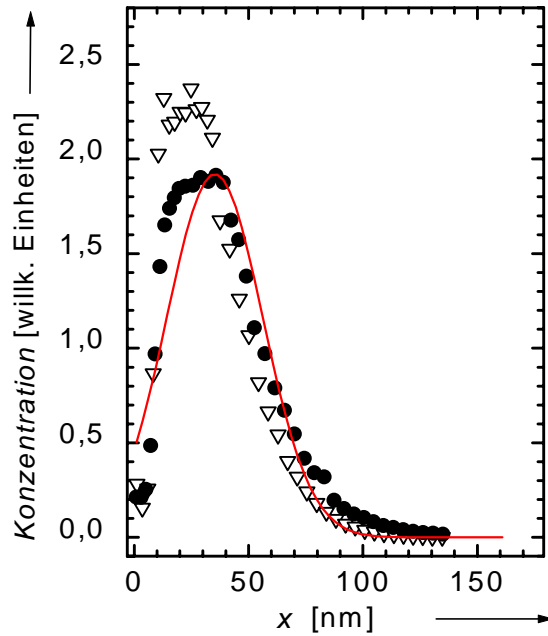


Abbildung 9.3: ^{59}Fe -Diffusions-Profile bei vorrelaxierten (∇) und nichtvorrelaxierten (\bullet) Proben nach Temperung bei 210°C für 2 d. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Gauß-Anpassung an das Implantationsprofil aus Abbildung 9.2.

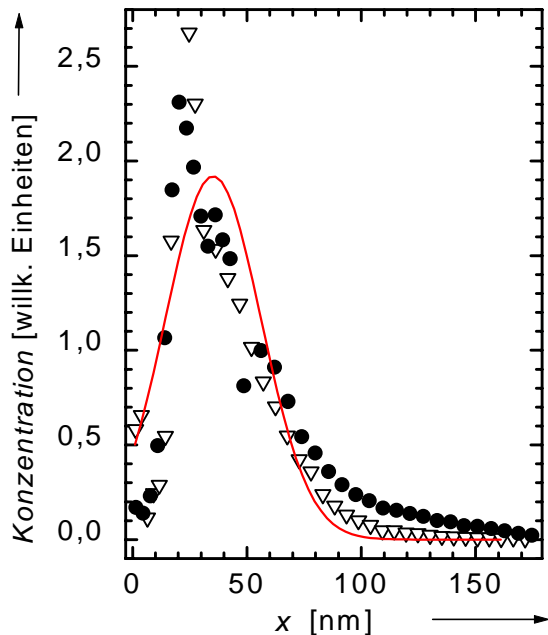


Abbildung 9.4: ^{59}Fe -Diffusions-Profile bei vorrelaxierten (∇) und nichtvorrelaxierten (\bullet) Proben nach Temperung bei 210°C für 14 d. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Gauß-Anpassung an das Implantationsprofil aus Abbildung 9.2.

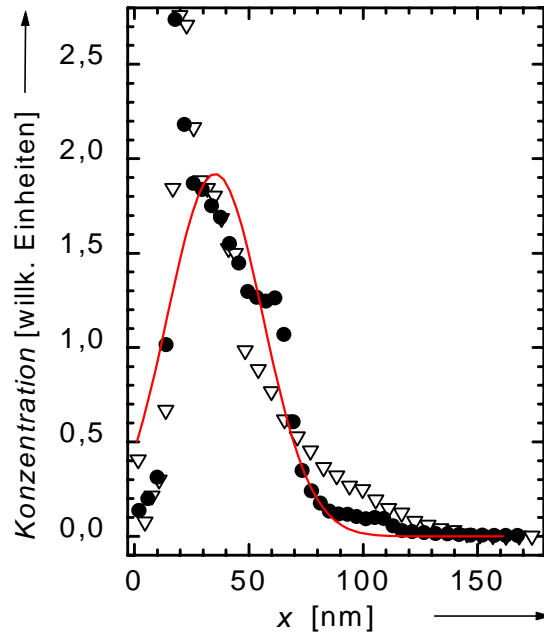


Abbildung 9.5: ^{59}Fe -Diffusions-Profile bei vorrelaxierten (∇) und nichtvorrelaxierten (\bullet) Proben nach Temperung bei 321°C für 40 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Gauß-Anpassung an das Implantationsprofil aus Abbildung 9.2.

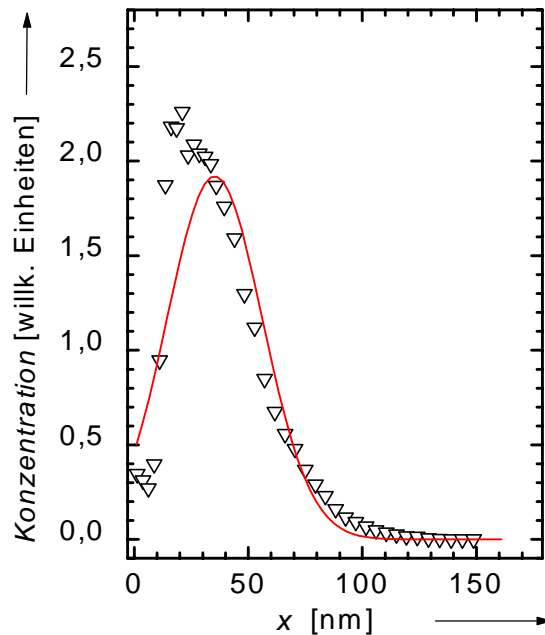


Abbildung 9.6: ^{59}Fe -Diffusions-Profil einer vorrelaxierten (∇) Probe nach Temperung bei 321°C für 81 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Gauß-Anpassung an das Implantationsprofil aus Abbildung 9.2.

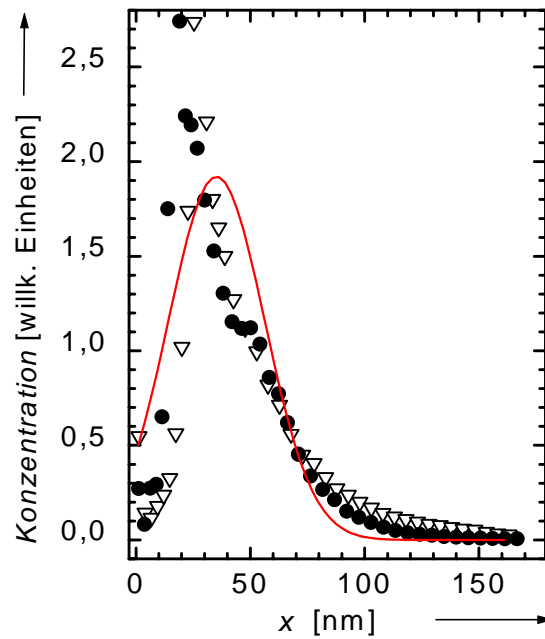


Abbildung 9.7: ^{59}Fe -Diffusions-Profil bei vorrelaxierten (∇) und nichtvorrelaxierten (\bullet) Proben nach Temperung bei 321°C für 4 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Gauß-Anpassung an das Implantationsprofil aus Abbildung 9.2.

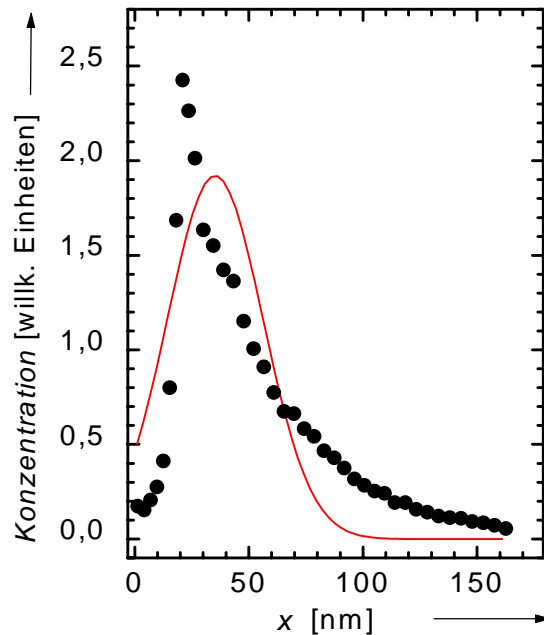


Abbildung 9.8: ^{59}Fe -Diffusions-Profil einer nichtvorrelaxierten (\bullet) Probe nach Temperung bei 321°C für 1 d. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Gauß-Anpassung an das Implantationsprofil aus Abbildung 9.2.

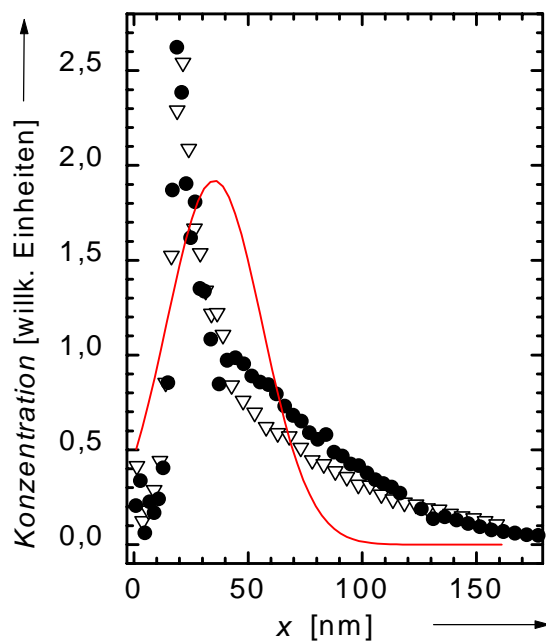


Abbildung 9.9: ^{59}Fe -Diffusions-Profil bei vorrelaxierten (∇) und nichtvorrelaxierten (\bullet) Proben nach Temperung bei 390°C für 15 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Gauß-Anpassung an das Implantationsprofil aus Abbildung 9.2.

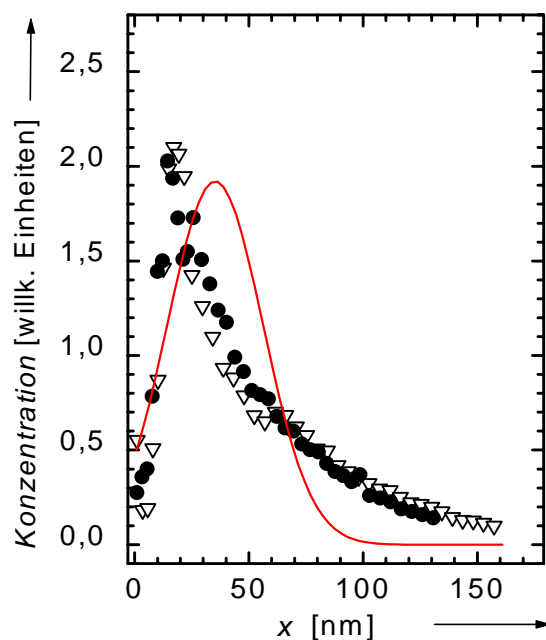


Abbildung 9.10: ^{59}Fe -Diffusions-Profil bei vorrelaxierten (∇) und nichtvorrelaxierten (\bullet) Proben nach Temperung bei 390°C für 30 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Gauß-Anpassung an das Implantationsprofil aus Abbildung 9.2.

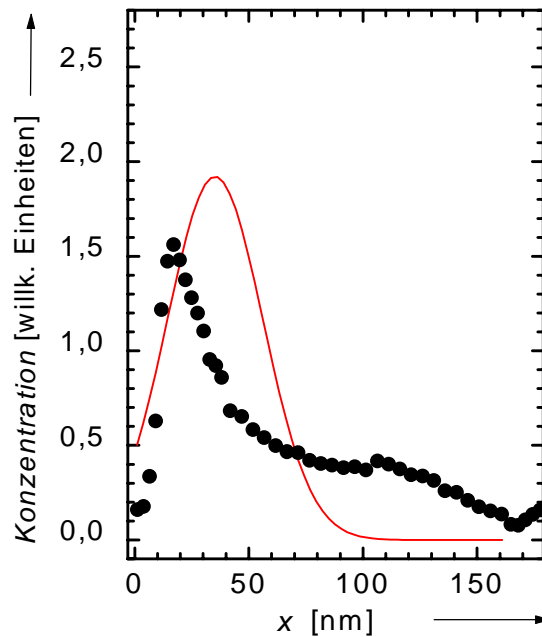


Abbildung 9.11: ^{59}Fe -Diffusions-Profil einer nichtvorrelaxierten (●) Probe nach Temperung bei 390°C für 60 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Gauß-Anpassung an das Implantationsprofil aus Abbildung 9.2.

9.4 Schlussfolgerungen

Die Diffusions-Profile für ^{59}Fe (Abschnitt 9) und ^{95}Zr (Abschnitt 7) unterscheiden sich grundlegend von einander. Während die ^{95}Zr -Atome in dem untersuchten Temperaturbereich nicht diffundieren, kann eine weitreichende Diffusion der ^{59}Fe -Atome beobachtet werden. Mit zunehmender Temperdauer vergrößert sich die mittlere Diffusionsweite der ^{59}Fe -Atome. Dies wird in Abbildung 9.12 anhand der Zeitabhängigkeit der Diffusion bei 320°C am Beispiel nichtvorrelaxierter Proben illustriert. In dieser Abbildung wird auch deutlich, dass die Profile eine für Diffusions-Profile atypische Gestalt besitzen, die sich durch eine ausgeprägte „Schulter“ auf der oberflächenfernen Flanke des Profils auszeichnet. Ein Vergleich zwischen vorrelaxierten und nichtvorbehandelten Proben lässt keinen systematischen Unterschied erkennen. Aufgrund der guten Reproduzierbarkeit dieser mittels Ionenstrahlzerstäubung bestimmten Profile (Abbildung 9.2) können Artefakte als Ursache für die ungewöhnlichen Profilgestalten ausgeschlossen werden. Im Rahmen der hier vorgestellten Experimente konnte allerdings nicht geklärt werden, wodurch die unterschiedlichen Profilgestalten zustande kamen. Eine Auswertung dieser Diffusions-Profile durch Anpassen einer Lösung der Diffusionsgleichung war daher nicht möglich.

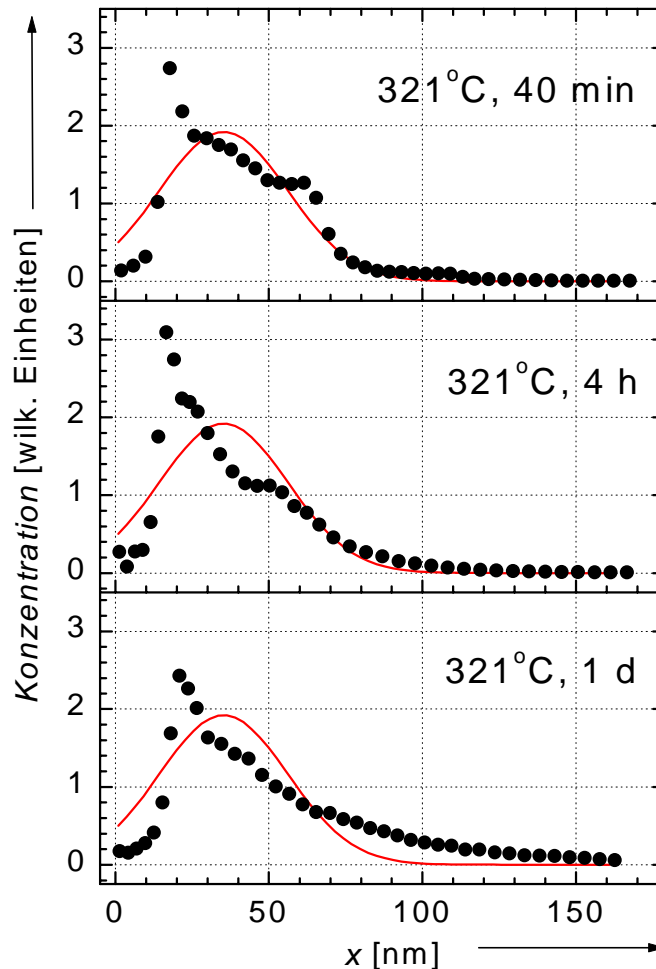


Abbildung 9.12: Vergleich der ^{59}Fe -Diffusions-Profile aus den Abbildungen 9.5, 9.7 und 9.8. Man erkennt, dass die Tracer-Konzentration mit zunehmender Temperaturdauer in größeren Tiefen zunimmt. Es findet also Diffusion statt.

Die in diesem Abschnitt gezeigten ^{59}Fe -Diffusions-Profile wiesen allesamt eine ungewöhnlich steile Flanke nahe der Probenoberfläche auf. Dies könnte durch eine Oberflächenoxidschicht, welche die aus der Probentiefe zurückdiffundierenden Tracer-Atome zum überwiegenden Teil reflektiert, erklärt werden. Aber auch der Profilverlauf auf der der Oberfläche abgewandten Flanke ist ungewöhnlich. Die ausgeprägte Schulter in den Profilen lässt vermuten, dass die Diffusion selbst in größeren Tiefen von Oberflächenverunreinigungen beeinflusst wird.

Mit Hilfe des folgenden Modells kann der Profilverlauf der in diesem Abschnitt gezeigten ^{59}Fe -Diffusions-Profile qualitativ erklärt werden:

- (i) Das Diffusionsverhalten der ^{59}Fe -Atome wird durch starke Oberflächenverunreinigungen modifiziert.
- (ii) Die im Bereich der Probenoberfläche sehr hohe Verunreinigungskonzentration fällt zum Probeninneren hin ab.
- (iii) Die Verunreinigungen wirken als Fallen für die ^{59}Fe -Atome, wodurch diese vorübergehend immobilisiert werden.

Demnach nimmt die Konzentration der Fallen (ii) zum Probeninneren hin ab, und die Diffusion der ^{59}Fe -Atome wird in großen Tiefen weniger verlangsamt als im oberflächennahen Bereich. Die durch die Verunreinigungen modifizierte Diffusion der ^{59}Fe -Atome erfüllt nicht die in der Herleitung der Diffusionsgleichung (3.4) eingehende Annahme eines ortsunabhängigen Diffusionskoeffizienten und kann somit auch nicht durch entsprechende Lösungen der Diffusionsgleichung (Abschnitt 3.1) beschrieben werden. Im Anhang IV wird ein Computerprogramm zur numerischen Lösung einer allgemeineren Diffusionsgleichung mit ortsabhängigen Diffusionskoeffizienten vorgestellt, das die fallenverzögerte Diffusion beschreiben kann.

10 Untersuchungen zur Oberflächenverunreinigung

Die in Abschnitt 7 vorgestellten Diffusionsuntersuchungen mit ^{95}Zr -Atomen und die in den Abschnitten 8 und 9 vorgestellten Diffusionsuntersuchungen mit ^{59}Fe -Atomen machen den großen Einfluss von Oberflächenverunreinigungen auf die Diffusion in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ deutlich. Selbst bei den mit ^{59}Fe implantierten Proben beeinflussen Verunreinigungen das Diffusionsverhalten in beträchtlichem Maße. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine genauere Kenntnis der Oberflächenverunreinigungen angestrebt. Oberflächensensitive Methoden, wie die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), die am Max-Planck-Institut für Metallforschung in der Servicegruppe Oberflächenanalytik routinemäßig eingesetzt werden, erwiesen sich dabei als besonders geeignet.

Insbesondere wurden mit diesen Verfahren die Dicke und chemische Zusammensetzung der verunreinigten Oberflächenschicht bestimmt. Hierzu wurden Bänder verschiedener Produktions-Chargen untersucht, um festzustellen, ob die Sauerstoff-Konzentrationen in merklichem Maß variieren. Nach der Charakterisierung des Ausgangsmaterials wurden zusätzlich die Veränderung der Dicke und der chemischen Zusammensetzung der verunreinigten Oberflächenschicht durch das Tempern der Proben untersucht.

In den Abschnitten 10.1 bis 10.4 werden die experimentellen Verfahren der AES und der XPS erläutert und die Ergebnisse vorgestellt.

10.1 Experimentelle Methoden

AES und XPS sind spektroskopische Analyseverfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Festkörper-Oberflächen. Die Spektren geben die Anzahl der detektierten Elektronen in einem Energieintervall als Funktion ihrer kinetischen Energie wieder. Die Spektren sind elementspezifisch, und die Intensität lässt Rückschlüsse auf die Konzentration des gesuchten Elements zu. Beide Methoden werden in der Praxis mit Argonionenstrahlzerstäubung kombiniert und erlauben so die Messung von Konzentrations–Tiefen-Profilen der zu analysierenden Elemente.

Im Fall der **AES** erfolgt die Anregung der Oberflächenatome durch Elektronen. Durch Ionisation entstehende Löcher in kernnahen Schalen werden durch Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie führt zur Emission sogenannter Auger-Elektronen. Ein zur Emission von Auger-Elektronen konkurrierender Prozess ist die Röntgen-Fluoreszenz [CCL95].

Im Fall der **XPS** erfolgte die Anregung mittels charakteristischer Röntgenstrahlungen: $\text{Mg K}\alpha$ (1253,6 eV) oder $\text{Al K}\alpha$ (1486,6 eV). Die Wechselwirkung mit den Röntgen-Photonen führt zur Ionisation kernnaher Schalen. In der

Folge kommt es auch hier zur Emission von Auger-Elektronen und zur Röntgen-Fluoreszenz [MSS92].

In dieser Arbeit wurde die AES zur (routinemäßigen) Erstellung von element-spezifischen Konzentrations-Tiefen-Profilen verwendet. Eine Probe wurde herangezogen, um mittels XPS die chemische Umgebung der Materialkomponenten zu ermitteln. Auf diese Weise konnte beispielsweise zwischen metallisch und oxidisch gebundenen Elementen unterschieden werden.

In allen Fällen wurde nach den Legierungselementen Zirkonium, Kupfer, Nickel und Aluminium sowie den Verunreinigungen Sauerstoff und Kohlenstoff gesucht. Kohlenstoff wurde mituntersucht, da dieser in früheren Sekundärionen-Massenspektroskopie-Messungen gefunden worden war. Die Messungen wurden in der zentralen wissenschaftlichen Einrichtung „Oberflächenanalytik“ am Max-Planck-Institut für Metallforschung durchgeführt. Die AES-Messungen wurden an einem Gerät vom Typ PHI 600¹¹ SAM durchgeführt. Die Materialabtragung durch Zerstäubung wurde mit Argonionen mit einer Energie von 3 keV und einem Einfallswinkel von 56,2° gegen die Probennormale vorgenommen. Die Abtragerate wurde dabei in situ an einer Ta₂O₅-Referenzprobe bestimmt. Die XPS-Messungen wurden an einem Gerät vom Typ PHI 5400 ESCA¹² durchgeführt. Die Materialabtragung erfolgte mittels Argonionenstrahlzerstäubung unter einem Winkel von 45° und einer Argonionen-Energie von 3 keV.

10.2 Absolute Tiefenbestimmung

Die Materialabtragung zwischen den einzelnen AES-Messungen erfolgte mittels Argonionenstrahlzerstäubung. Die Dauer der Materialabtragung und die Dicke der abgetragenen Schicht sind über die Abtragerate miteinander verknüpft. Die Abtragerate wurde an einer (7x9) mm² großen Zr₆₅Cu_{17,5}Ni₁₀Al_{7,5}-Testprobe bestimmt, die zur Hälfte mit einer 1 µm dicken Fe-Schicht abgedeckt war. Die so präparierte Testprobe wurde unter UHV in die AES-Kammer eingebaut, ebenso wie die übrigen zu analysierenden Proben positioniert und mit Argonionen von 3 keV Energie beschossen. Der Bereich von ca. (7x9) mm², in dem dabei Material abgetragen wurde, war so gewählt, dass er teils auf der Fe-Blende und teils auf der Zr₆₅Cu_{17,5}Ni₁₀Al_{7,5}-Probe lag. An der Testprobe wurde für 6 h eine Materialabtragung vorgenommen. Während dessen wurde das Fe-Signal beobachtet, um sicherzustellen, dass die Fe-Blende nicht vollständig abgetragen wurde. Nach Ende der Materialabtragung wurde die Fe-Blende in Salzsäure aufgelöst. Die freigelegte Stufe zwischen dem von der Fe-Blende geschützten Bereich und dem dem Argonionen-Beschuss ausgesetzten Bereich ist ein Maß für die Materialabtra-

¹¹ Anregungsenergie: 10 keV, Strahlstrom: 1 µA, Strahldurchmesser: ~1 µm, Winkel zwischen Elektronenstrahl und Probennormale: 60°, analysierte Fläche: ~(20 x 20) µm².

¹² Anregungsenergie: Mg Kα, Detektionswinkel der Elektronen: 45°, analysierte Fläche: ~(1,3 x 1,3) mm².

gung des $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ durch die Argonionen. Die Stufenhöhe wurde interferometrisch zu (222 ± 25) nm bestimmt, womit sich eine Abtragerate von $(0,62 \pm 0,07)$ nm/min ergab¹³.

10.3 Untersuchungen am Ausgangsmaterial

Neben der genauen chemischen Natur der Oberflächenschicht sollte anhand von Messungen an verschiedenen Herstellungs-Chargen geklärt werden, ob diese einen signifikanten Unterschied in der Sauerstoff-Verunreinigung aufweisen. Wie in Abschnitt 6.1 erläutert, wurde bei der Herstellung der 900er-Bänder auf eine möglichst geringe Sauerstoff-Verunreinigung der Ausgangselemente geachtet. Daher wurden die ersten AES-Messungen an je einer Probe des Bandes 678 II und 920 II vorgenommen. Die Konzentrations-Tiefen-Profile dieser Reihe sind in Abschnitt 10.3.1 wiedergegeben. Anschließend wurde an einer Probe des Bandes 920 II mittels XPS die Tiefenabhängigkeit der Zirkonium-, Kupfer-, Nickel-, Aluminium-, Sauerstoff- und Kohlenstoff-Konzentrationen bestimmt. Über diese Ergebnisse wird in Abschnitt 10.3.2 berichtet.

10.3.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie

In Abbildung 10.1 sind die Ergebnisse der AES-Untersuchungen am Band 678 II, in Abbildung 10.2 jene am Band 920 II wiedergegeben. Es handelt sich in beiden Fällen um Material, das unter Atmosphärenbedingungen gelagert worden war.

Die in den Abbildungen 10.1 und 10.2 aufgetragenen Konzentrationen in At.% gelten nur näherungsweise, da die Messungen ohne Verwendung eines Kalibrationsstandarts durchgeführt wurden. Es werden daher nur die relativen Konzentrationsverläufe der einzelnen Elemente wiedergegeben. Man erkennt, dass im Volumen der Probe (ca. 30 nm Tiefe) die Konzentrationen der Komponentenelemente nur näherungsweise mit der Zusammensetzung der Legierung übereinstimmt.

¹³ Dieser Wert stimmt im Rahmen der Fehler mit der an der Tantaloxidschicht bestimmten Abtragerate überein. Da die Dicke der Oberflächenschicht auch anhand der AES-Tiefenprofile nur grob bestimmt werden kann, wurden im Folgenden zur Darstellung der Konzentrations-Tiefen-Profile immer die am Tantaloxid bestimmte Abtragerate herangezogen.

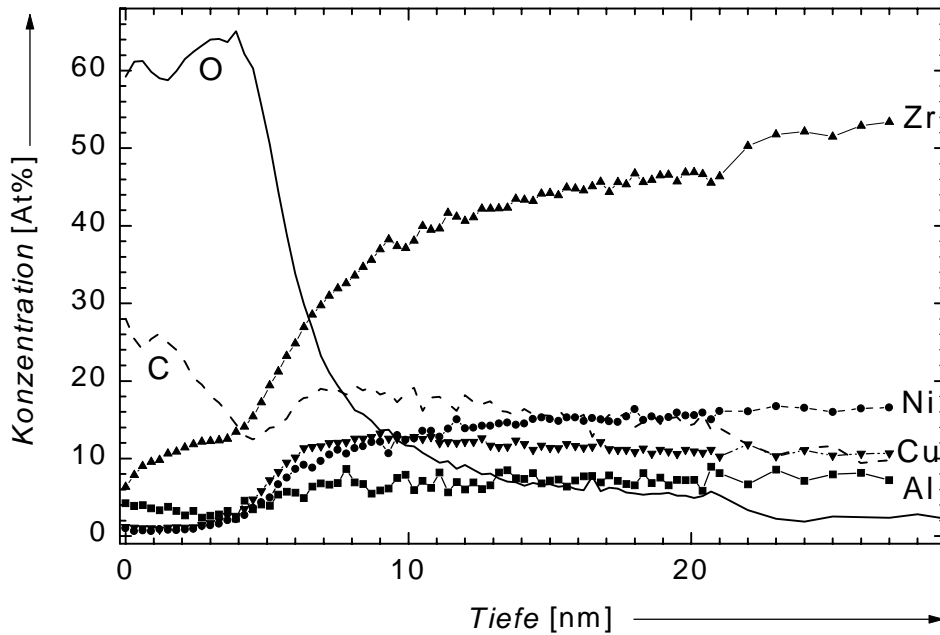


Abbildung 10.1: Ergebnisse von AES-Untersuchungen an $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ des Bandes 678 II. Aufgetragen sind die O-, C-, Zr-, Cu-, Ni- und Al-Konzentrationen gegen die Tiefe. Die Verunreinigungselemente Sauerstoff und Kohlenstoff sind als Linien, die Legierungskomponenten als Polygonenzüge mit verschiedenen Symbolen dargestellt.

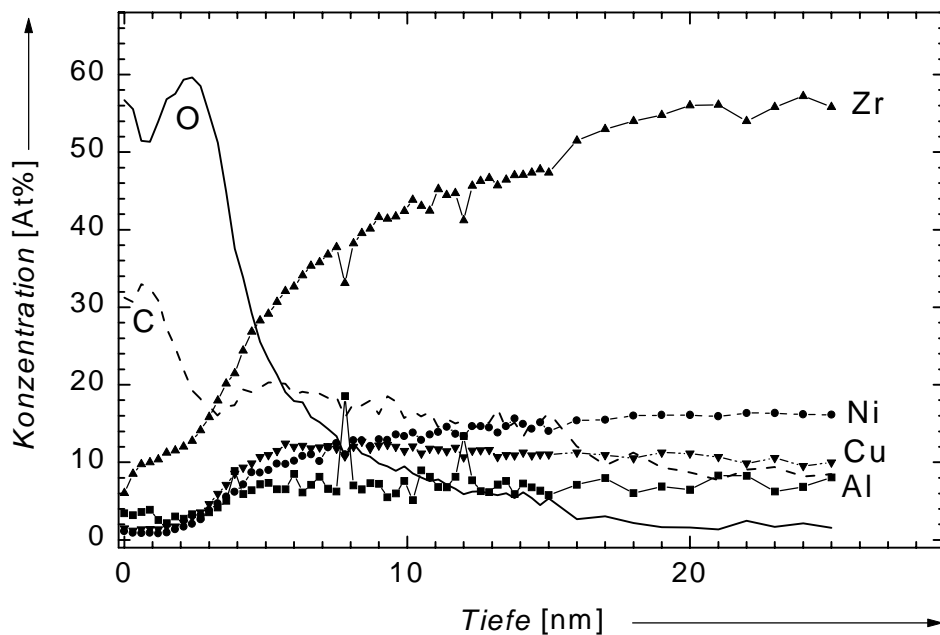


Abbildung 10.2: Ergebnisse von AES-Untersuchungen an $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ des Bandes 920 II. Aufgetragen sind die O-, C-, Zr-, Cu-, Ni- und Al-Konzentrationen gegen die Tiefe. Die Verunreinigungselemente Sauerstoff und Kohlenstoff sind als Linien, die Legierungskomponenten als Polygonenzüge mit verschiedenen Symbolen dargestellt.

In beiden Fällen findet man eine ca. 8 nm dicke Oberflächenschicht mit einem sehr hohen Anteil von Sauerstoff. Ebenso ist die Kohlenstoffkonzentration im oberflächennahen Bereich erhöht. Die Legierungselemente dagegen sind in einer Schicht von ca. 5 nm deutlich verarmt. Die Endniveaus, die die Werte für die Legierungselemente in größerer Tiefe erreichen, stimmen für beide Bänder im Rahmen der experimentellen Schwankungen überein. Es ergibt sich kein signifikanter Unterschied in der Sauerstoffverunreinigung zwischen den beiden untersuchten Bändern.

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei den Konzentrationsangaben nicht um Absolutwerte. Nur der relative Konzentrationsverlauf für jedes Element ist verlässlich. Die in ca. 30 nm Tiefe bestimmten Konzentrationen von Kupfer und Nickel verhalten sich gerade umgekehrt, wie es der Materialzusammensetzung entspricht. Für eine Kalibrierung der Absolutwerte der Zusammensetzung des $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ -Systems müssten mehrere Standards mit variabler Konzentration der nachzuweisenden Elemente verwendet werden.

10.3.2 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

In Abbildung 10.3 bis 10.8 sind die Ergebnisse der XPS-Messungen an einer Probe aus dem Band 920 II dargestellt. Sie zeigen für die Verunreinigungen Sauerstoff und Kohlenstoff die 1s-Linien und für die Materialkomponenten Zirkonium, Kupfer, Nickel und Aluminium respektive die $3d_{5/2}$, $2p_{3/2}$, $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ -Linien. Dargestellt sind die zeitlichen Veränderungen der element-spezifischen Linien, die man erhält, wenn man XPS bzw. AES mit Argon-Ionenstrahlerstäubung abwechselt.

In Abbildung 10.3 erkennt man an der hohen Intensität der 1s-Sauerstoff-Linie des obersten Spektrums die hohe Sauerstoff-Verunreinigung im oberflächennahen Bereich. Auch nach einer Abtragedauer von 35 min, die einer ungefähren Tiefe von 30 nm entspricht, ist noch deutlich Sauerstoff nachweisbar. Im Vergleich dazu nimmt die Konzentration des Kohlenstoffs schneller ab (Abbildung 10.4).

Am deutlichsten ist die Tiefenabhängigkeit der Sauerstoffkonzentration im Zr-Spektrum. In Abbildung 10.5 ist die Linie bei ca. 182,3 eV charakteristisch für ZrO_2 , während die Linien der später gemessenen Spektren bei ca. 178,9 eV für metallisches Zirkonium typisch sind. Die Aufspaltung der $3d_{5/2}$ -Linie beträgt 2,43 eV [MSS92]. Insbesondere in der obersten Schicht ist kein Signal des metallischen Zirkoniums zu erkennen. Das bedeutet, dass die mittlere Reichweite der in tieferen Schichten erzeugten Photoelektronen nicht ausreicht, um die Oberflächenschicht aus Zirkonoxid zu durchdringen. Aus diesem Befund lässt sich die Dicke der Zirkonoxidschicht grob zu 5 bis 10 nm abschätzen. Die Antisymmetrie des Sauerstoffsignals der tieferen Schichten deutet auf einen zusätzlichen Untergrund durch Zirkonoxid hin, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass auch in Tiefen bis zu 30 nm Zirkonoxid als Verunreinigung vorhanden ist.

Die in den Abbildungen 10.6 und 10.7 wiedergegebenen Messungen für die Elemente Kupfer und Nickel zeigen kein Signal in den obersten Schichten. Kupfer bzw. Nickel sind erst nach kurzer Abtragedauer nachweisbar. Die Oberflächenschicht zeigt also auch hier eine Verarmung von Kupfer und Nickel.

Die XPS-Untersuchungen zur Aluminium-Komponente der Legierung sind in Abbildung 10.8 dargestellt. Aufgrund der geringen Intensität der Linie sind die Messungen schwierig zu interpretieren. Man kann jedoch auch hier eine Verarmung der Komponente im oberflächennahen Bereich erkennen.

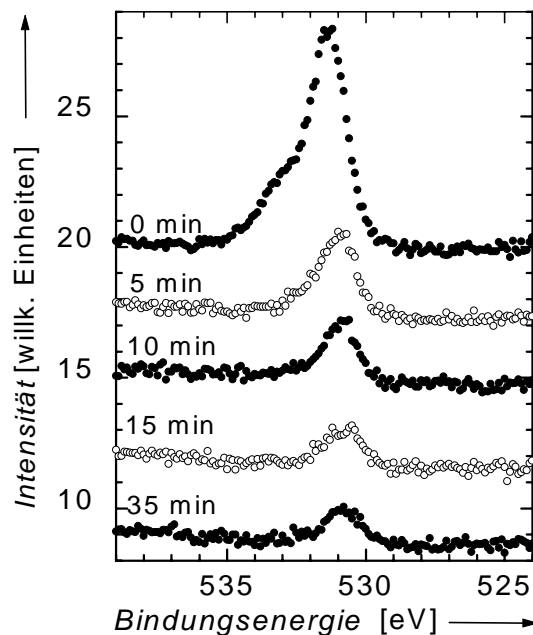


Abbildung 10.3: XPS-Spektren für verschiedene Abtragedauern, d.h. aus verschiedenen Probertiefen, der 1s-Sauerstoff-Linie (531,0 eV [MSS92]). Man erkennt, wie die Intensität mit zunehmender Probertiefe deutlich abnimmt.

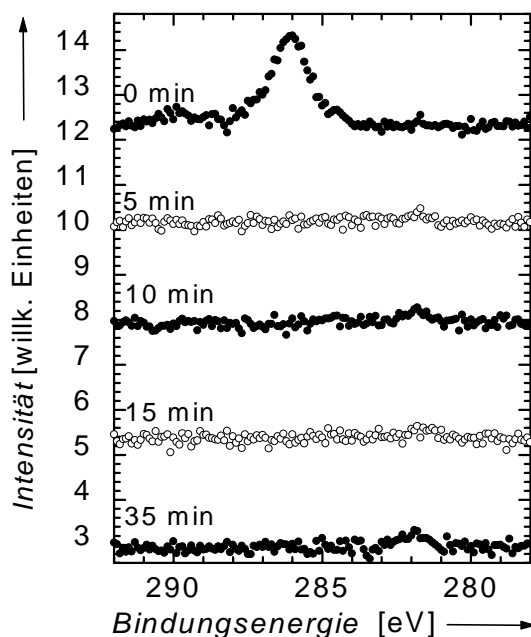


Abbildung 10.4: XPS- Spektren für verschiedene Abtragedauern, d.h. aus verschiedenen Probertiefen, der 1s-Kohlenstoff-Linie (284,5 eV [MSS92]). Die Verschiebung in Richtung 286 eV deutet auf eine CO-Verbindung hin. Die Kohlenstoff-Linie ist schon nach dem ersten Abtrageschritt im Untergrund verschwunden.

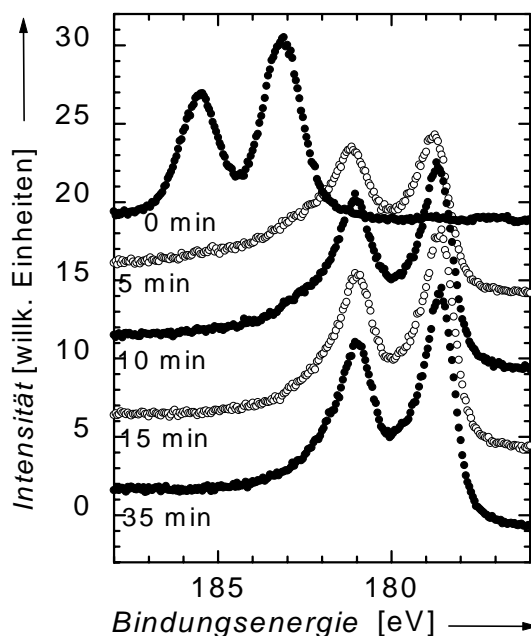


Abbildung 10.5: XPS- Spektren für verschiedene Abtragedauern, d.h. aus verschiedenen Probertiefen, der 3d_{5/2}-Zirkonium-Linie. Die Linie liegt bei ca. 182,3 eV für ZrO₂ (0 min) und bei 178,9 eV für metallisches Zirkonium (ab 5 min). Die Aufspaltung der 3d_{5/2}-Linie beträgt 2,43 eV [MSS92]. Die für größere Probertiefen zu niedrigeren Bindungsenergien hin immer noch ausgeprägte, langsam abfallende Schulter deutet darauf hin, dass auch dort noch oxidisch gebundenes Zirkonium vorhanden ist.

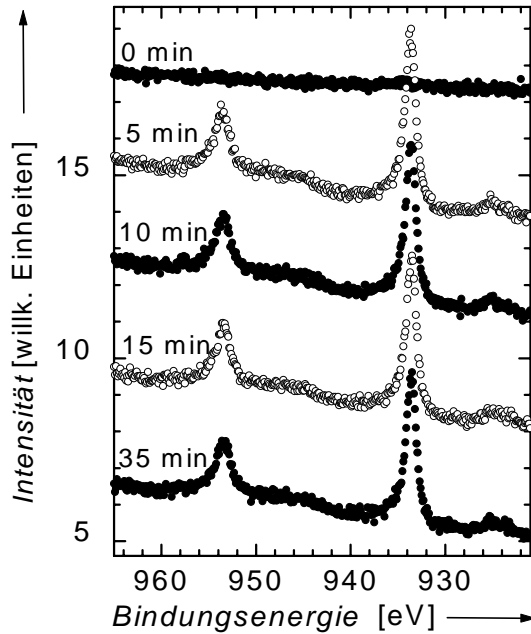


Abbildung 10.6: Spektren für verschiedene Abtragedauern, d.h. aus verschiedenen Probentiefen, der $2p_{3/2}$ -Kupfer-Linie (933,6 eV, $\Delta=29,9$ eV[MSS92]). Auffällig ist, dass im ersten Spektrum kein Kupfer-Signal auftritt.

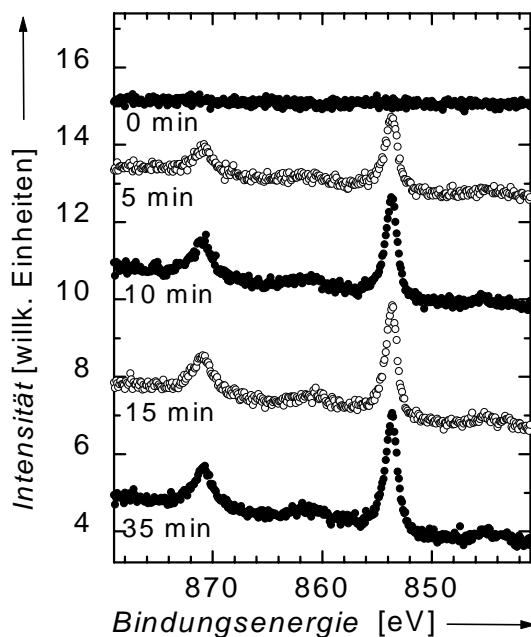


Abbildung 10.7: Spektren für verschiedene Abtragedauern, d.h. aus verschiedenen Probentiefen, der $2p_{3/2}$ -Nickel-Linie bei 853,8 eV und einer Aufspaltung von 17,49 eV [MSS92]). Auffällig ist, dass im ersten Spektrum kein Nickel-Signal auftritt.

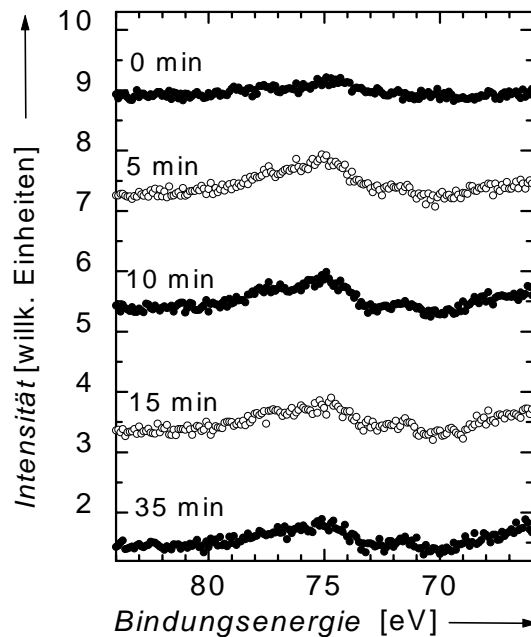


Abbildung 10.8: Spektren für verschiedene Abtragedauern, d.h. aus verschiedenen Probtiefen, der $2p_{1/2}$ -Aluminium-Linie bei $74,4 \text{ eV}$ [MSS92]. Das Signal ist aufgrund der geringen Konzentration von Aluminium in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ nur schwach ausgeprägt.

10.3.3 Interpretation der Messungen am Ausgangsmaterial

Die Ergebnisse sind für eine Legierung mit Zirkonium als Hauptbestandteil nicht überraschend. Anhand der AES- und XPS-Untersuchungen an den beiden unter Atmosphärenbedingungen gelagerten Proben ergibt sich folgendes Bild: Sauerstoff ist die häufigste Verunreinigung; die Proben sind unabhängig von der Material-Charge von einer ca. 8 nm dicken Oxidschicht bedeckt. Oxidisch gebundenes Zirkonium konnte mittels XPS deutlich von metallischem Zirkonium unterschieden werden. Die Verarmung der Legierungsbestandteile Kupfer, Nickel und Aluminium, die in den AES-Konzentrations-Tiefen-Profilen in der Nähe der Oberfläche zu erkennen ist, konnte mittels XPS bestätigt werden.

Der Verlauf der abfallenden Flanke der Sauerstoffverunreinigung (z.B. Abbildung 10.2) gleicht dem Verlauf der in Abschnitt 8 und 9 gefundenen ^{59}Fe -Profile. Die Hypothese, dass die Einflüsse einer oberflächenschicht den Profilverlauf dominieren, wird somit durch die AES- und XPS-Messungen gestützt.

Diese Ergebnisse stimmen gut mit den XPS-Untersuchungen an $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ von Kiene et al [Kie99] überein, der je nach Probenpräparation eine zwischen 4 nm und 30 nm dicke Oberflächenoxidschicht beobachtete.

10.4 Untersuchungen an getemperten Proben

Die Untersuchungen an den Bändern im Herstellungszustand haben gezeigt, dass Sauerstoff und Kohlenstoff als Verunreinigungen in z.T. erheblichen Konzentrationen vorliegen. Anhand einer getemperten Probe sollte untersucht werden, wie sich dieser Zustand durch Anlassen verändert. Dazu wurden zwei Proben analog zu den Diffusionsproben relaxiert (Abschnitte 6.3.4 und 12.1). Eine Probe wurde ohne Vorbehandlung mittels AES untersucht, die andere wurde 2 h mittels Ionenstrahlzerstäubung gesäubert und anschließend untersucht. Die Abschnitten 10.4.1 und 10.4.2 werden die Ergebnisse dieser Experimente wiedergegeben.

10.4.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie

In Abbildung 10.9 ist das Ergebnis der AES-Untersuchungen an getempertem $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ des Bandes 920 II wiedergegeben. Die Temperbehandlung entsprach der in Abschnitt 6.3.4 beschriebenen Relaxationsrampe B. Im Vergleich zu den in den Abbildungen 10.1 und 10.2 gezeigten Profilen ist die Sauerstoff-Oberflächenschicht durch das Tempern deutlich angewachsen. Die Verarmungszone der Legierungselemente an der Oberfläche ist verbreitert. Man erkennt außerdem eine deutliche Zunahme der Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigung in größeren Tiefen.

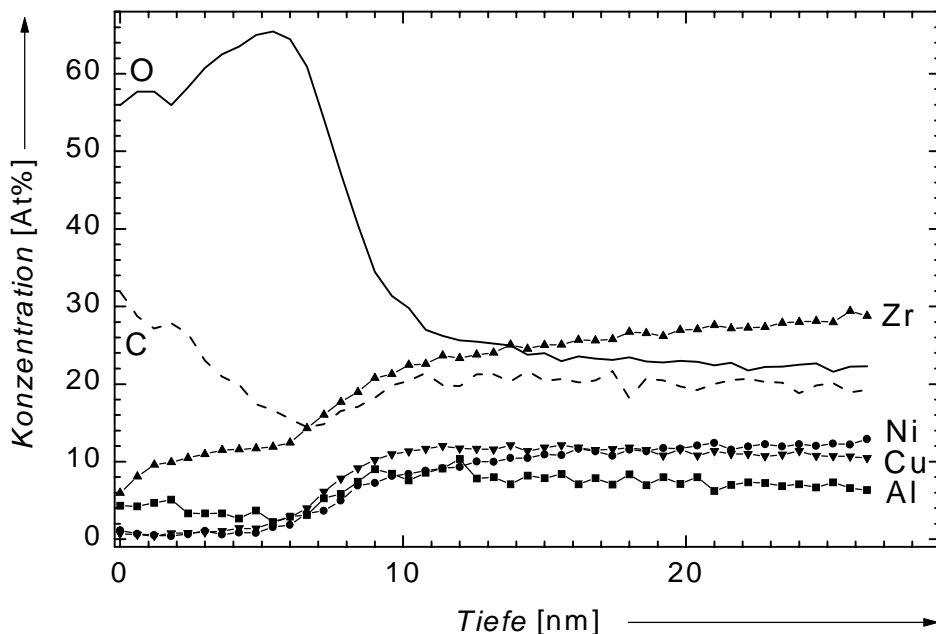


Abbildung 10.9: Ergebnisse von AES-Untersuchungen an getempertem $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ des Bandes 920 II. Aufgetragen sind die O-, C-, Zr-, Cu-, Ni- und Al-Konzentrationen gegen die Tiefe. Die Verunreinigungselemente Sauerstoff und Kohlenstoff sind als Linien, die Legierungskomponenten als Polygonzüge mit verschiedenen Symbolen dargestellt.

In Abbildung 10.10 ist das Ergebnis einer identisch getemperten und anschließend mittels Argonionenstrahlzerstäubung gesäuberten Probe dargestellt. Die Säuberungsprozedur entsprach der routinemäßig nach der Relaxationstemperung vorgenommenen Behandlung der Proben (Abschnitt 7). Die Dicke der Oxidschicht beträgt deutlich weniger als 10 nm. Es wird somit deutlich, dass die während der Relaxationstemperung wachsende Oxidschicht mittels der anschließenden Säuberung durch Ionenstrahlzerstäubung auf ihre ursprüngliche Dicke reduziert werden kann.

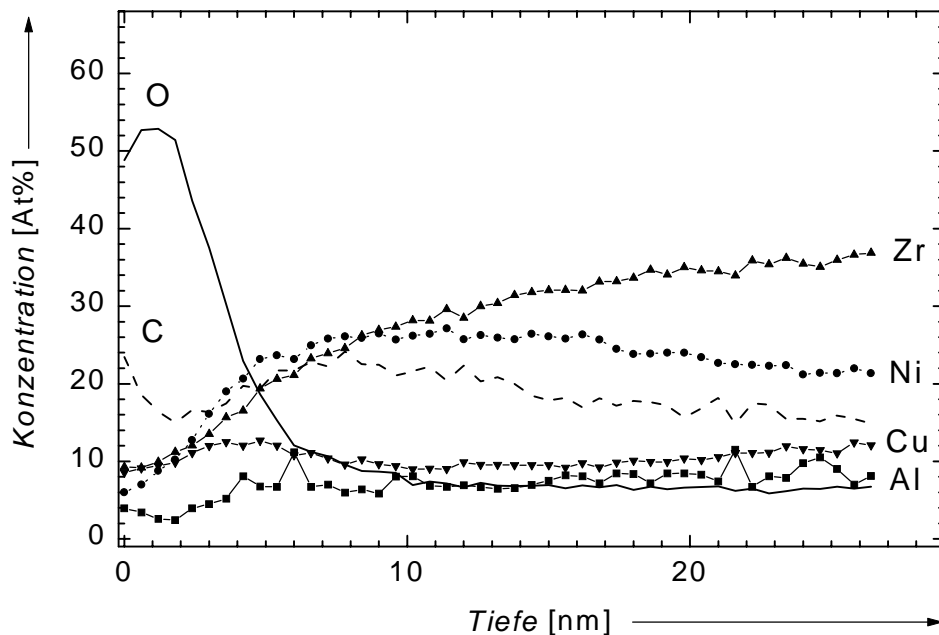


Abbildung 10.10: Ergebnisse von AES-Untersuchungen an getempertem und anschließend mittels Argonionenstrahlzerstäubung gesäubertem $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ (920 II). Aufgetragen sind die O-, C-, Zr-, Cu-, Ni- und Al-Konzentrationen gegen die Tiefe. Die Verunreinigungselemente Sauerstoff und Kohlenstoff sind als Linien, die Legierungskomponenten als Polygonenzüge mit verschiedenen Symbolen dargestellt.

10.4.2 Interpretation der Messungen an getemperten Proben

Der Vergleich zwischen einer Probe im Herstellungszustand (Abbildung 10.2) und der getemperten Probe (Abbildung 10.9) macht besonders deutlich, wie wichtig ein möglichst gutes Vakuum während der Temperung ist. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit verstärkt darauf geachtet, die Vakuumbedingungen zu verbessern. Während die Diffusionstemperungen bei den Experimenten mit ^{95}Zr (Abschnitt 7) und mit ^{59}Fe (Abschnitte 8 und 9) in Quarzampullen bei einem Druck von ca. 10^{-5} mbar durchgeführt wurden, wurde bei den späteren ^{59}Fe -Experimenten ein Turbopumpstand eingesetzt, der einen Druck von 10^{-8} mbar ermöglichte.

Beim Einschmelzen der Proben in Quarzampullen konnte mit dem zur Verfügung stehenden Pumpstand lediglich ein Druck von ca. 10^{-5} mbar erreicht werden. Bei diesem Druck sind Verunreinigungen durch Sauerstoff nicht vermeidbar. Die in Abschnitt 10.4.1 vorgestellten AES-Messungen zeigen aber, dass die während der Relaxationstemperung wachsende Oxidschicht mittels der anschließenden Säuberung durch Ionenstrahlzerstäubung auf ihre ursprüngliche Dicke reduziert werden kann.

11 Zwischenbilanz

Dieser Abschnitt stellt die wichtigsten Befunde aus den vorangegangenen Experimenten zusammen, um das weitere Vorgehen zu motivieren.

Anhand der in Abschnitt 6 vorgestellten Untersuchungen wurde deutlich, dass die am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart hergestellten $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ -Bänder aufgrund der verschiedenen Abschreckbedingungen Unterschiede im Kristallisationsverhalten des Materials zeigen. Für die Durchführung der Diffusionsexperimente wurden alle Proben einer Versuchsreihe aus demselben Band präpariert, um Einflüsse durch herstellungsbedingte Unterschiede zwischen verschiedenen Legierungs-Chargen auszuschalten. Eine unvermeidliche experimentelle Unsicherheit ergibt sich aus den ebenfalls beobachteten Unterschieden innerhalb eines Bandes (Abschnitt 6.3.3). Das durch eine Erweiterung der Daten von Busch erhaltene ZTU-Diagramm von $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ (Abbildung 6.11) ermöglichte es, die Diffusionstemperaturen so zu führen, dass eine Kristallisation der Proben vermieden werden konnte.

Die in Abschnitt 7 vorgestellten Experimente mit implantierten ^{95}Zr -Tracer-Atomen zeigten keine weitreichende Diffusion. Dagegen führte bereits das Aufdampfen von ^{59}Fe zur Eindiffusion des Tracers. Eine nachfolgende Diffusionstemperung führte aber zu keiner weiteren Bewegung des Tracers (Abschnitt 8). Werden die ^{59}Fe -Tracer-Atome dagegen mit einer Energie von 60 keV unter die Oxidschicht implantiert, so führte eine nachfolgende Temperung zur Diffusion von ^{59}Fe . Die in Abschnitt 9 vorgestellten Profilverläufe wurden durch Einflüsse einer Oberflächenschicht auf die Tracer-Atome bestimmt.

Das Vorhandensein einer starken Oberflächenverunreinigung wurde mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (Abschnitt 10.3) experimentell bestätigt. Die Proben sind von einer ca. 8 nm dicken Zirkonoxidschicht bedeckt. Das Material kann als Zirkonoxid-bedecktes $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ beschrieben werden. Die in Abschnitt 9 vorgeschlagenen Erklärung der ungewöhnlichen Diffusionsprofile wurde durch die Ergebnisse der oberflächensensitiven Verfahren AES und XPS bestätigt.

Die starken Einflüsse der Oberflächenschicht auf die Diffusion der Tracer-Atome können nur vermieden werden, wenn man die Tracer-Atome tiefer ins ungestörte Probenmaterial implantierte. Da auch bei den mit 60 keV implantierten Tracer-Atomen Einflüsse der Oberflächenschicht festgestellt wurden, wurde in den folgenden Experimenten die Implantationsenergie erhöht.

12 ⁵⁹Fe-Implantation mit 140 keV

12.1 Probenpräparation und Relaxation

Die Proben wurden in der in Abschnitt 9.1 beschriebenen Weise behandelt. Eine dem Diffusionsexperiment vorausgehende Relaxationstemperung sollte dazu dienen, herstellungsbedingtes, überschüssiges freies Volumen auszuheilen. Dazu wurden jeweils vier Proben in einem Glas-Probenhalter in Quarzampullen unter einem Vakuum von ca. 10^{-5} mbar eingeschmolzen und in einem konventionellen Rohröfen relaxiert. Die Relaxationstemperung begann bei einer Temperatur von 200°C, gefolgt von einem langsamen Aufheizen des Ofens mit 1 °C/min bis zu einer Temperatur von 367°C (Rampe B in Abschnitt 6.3.4). Diese Temperatur liegt oberhalb des Glasübergangs für diese Heizrate (Abschnitt 6.2.2). Die Relaxation wurde im unterkühlten flüssigen Zustand durchgeführt, um die im Vergleich zum amorphen Zustand schnelleren Relaxationszeiten auszunutzen. Unmittelbar nach Erreichen der maximalen Temperatur von 367°C wurden die Proben mit 1°C/min langsam auf 200°C abgekühlt, um das Einschrecken neuer Defekte zu vermeiden. In Abbildung 12.1 ist die Relaxationstemperung in das ZTU-Diagramm eingetragen. Man erkennt, dass das Material aus dem amorphen in den unterkühlten flüssigen Bereich erwärmt wird. An einer Testprobe wurde die Amorphizität des Materials nach dieser Relaxationstemperung durch Röntgen-Beugung und TEM überprüft (Abschnitt 6.3.4).

Nach der Relaxation wurden die Proben mittels Ionenstrahlzerstäubung gesäubert. Die ⁵⁹Fe-Tracer-Atome wurden am Massenseparator des Instituts für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn mit einer Dosis zwischen $1 \cdot 10^{19}$ Ionen/m² und $9 \cdot 10^{18}$ Ionen/m² implantiert. Die Implantationsenergie wurde auf 140 keV erhöht, um die Tracer-Atome tief genug, d.h. weit genug entfernt von Oberflächenverunreinigungen, zu deponieren.

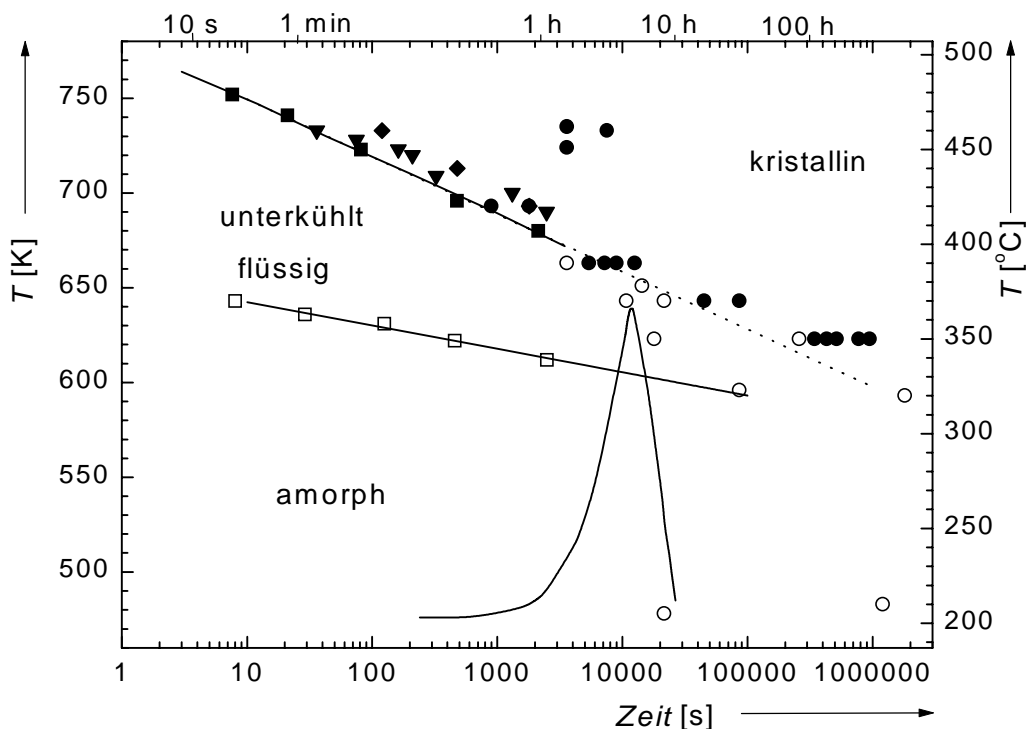


Abbildung 12.1: Die Relaxationstemperatur ist in das ZTU-Diagramm (Abschnitt 6.3.2) eingetragen. Die Proben wurden während der Relaxation bis knapp oberhalb der Glasübergangstemperatur erwärmt.

12.2 Diffusionstemperaturen

Die in den Abschnitten 7, 8 und 9 vorgestellten Diffusionsexperimente und die Untersuchungen zur Oberflächenoxidschicht (Abschnitt 10) haben die Empfindlichkeit von Diffusionsvorgängen in diesem Material gegenüber Verunreinigungen gezeigt.

Um die Oxidation des Materials während der Diffusionstemperaturen möglichst gering zu halten, wurden die Vakuumbedingungen während der Temperung durch den Einsatz eines Turbopumpstands auf einem Druck von 10^{-8} mbar verbessert. Die Temperungen bei niedrigeren Temperaturen fanden in einem konventionellen Rohrofen statt, während die Temperungen bei höheren Temperaturen in einem Lampenofen vorgenommen wurden, der im Abschnitt 14.3 genauer beschrieben werden wird. Dieser Lampenofen ermöglicht – aufgrund der kürzeren Aufheizzeiten – Temperdauern unter 30 min. Die Temperungen im Lampenofen wurden bei einem Druck von 10^{-6} mbar durchgeführt. Die schlechteren Vakuumbedingungen wurden jedoch durch kurze Glühzeiten aufgewogen.

In Tabelle 12.1 sind die Parameter der Diffusionstemperaturen zusammengestellt. Die Temperungen dauerte zwischen 28 d und 5 min und wurden in einem Temperaturbereich zwischen 283°C und 400°C durchgeführt. Bei einer Temperatur von 371°C wurde exemplarisch untersucht, ob der Diffusionskoeff-

fiziert eine Zeitabhängigkeit zeigt. In Tabelle 12.1 ist die Gesamtzeit im Ofen angegeben. Erfahrungsgemäß erhält man Aufwärmphasen von ca. 4 min. Anhand des ZTU-Diagramms (Abbildung 12.2) erwartete man, dass die Proben nach der Temperung noch amorph sind. Die Amorphizität der Proben nach der Diffusionstemperung wurde stichprobenartig mittels Röntgen-Beugung überprüft.

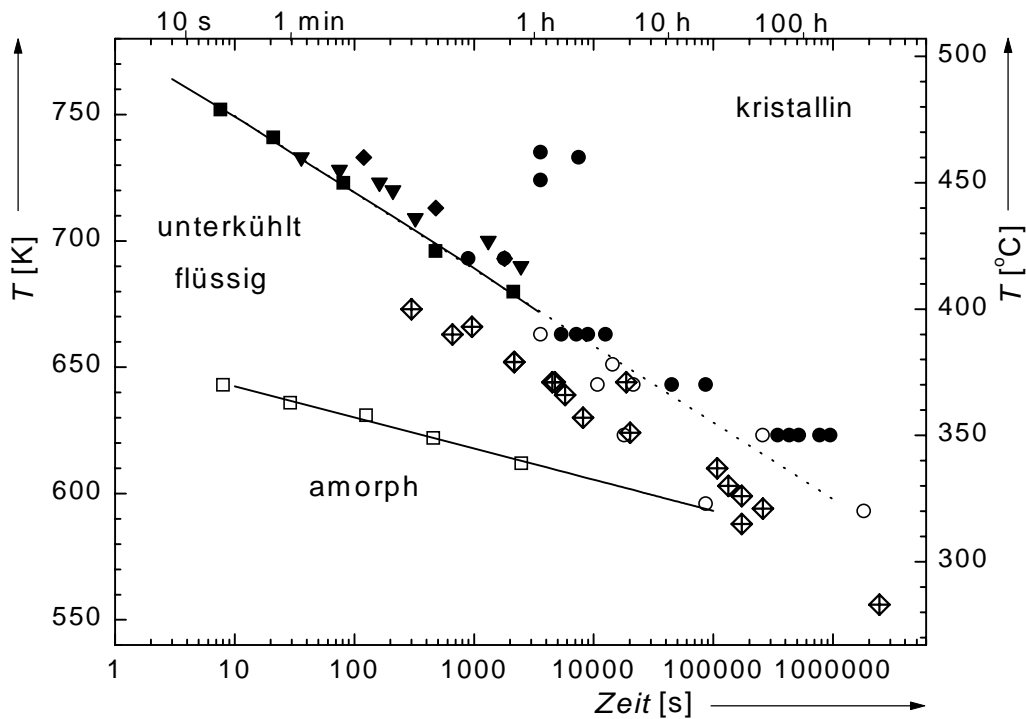


Abbildung 12.2: ZTU-Diagramm von $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ (Abschnitt 6.3.2). Die Rauten mit Kreuzen markieren die Parameter der Diffusionstemperaturen.

Probe	Diffusionstemperaturung		Profil
	Temperatur [°C]	Dauer	
DFer6_16	283	28d 6h	Abbildung 12.4
BFer1_2	315	2 d	Abbildung 12.5
BFer2_14	321	3d	Abbildung 12.6
DFer4_18	326	2d	Abbildung 12.7
CFer4_3	330	37 h	Abbildung 12.14
DFer4_17	337	30 h	Abbildung 12.15
BFer1_10	351	5h 20min	Abbildung 12.8
BFer1_3	357	2h 24min	Abbildung 12.9
DFer6_24	366	1h 40min	Abbildung 12.16
DFer6_21	371	5h 15min	Abbildung 12.17
DFer2_9	371	2 h	Abbildung 12.10
DFer7_11	390	15 min ^L	Abbildung 12.18
BFer2_11	393	20 min	Abbildung 12.11
DFer4_20	400	5 min ^L	Abbildung 12.19

Table 12.1: Zusammenstellung der an den mit 140 keV-⁵⁹Fe-Atomen implantierten Proben vorgenommen Diffusionstemperaturen. Die Probenbezeichnung setzt sich aus einem Kürzel für das Implantationsexperiment (B bis D), dem Tracer, einem Kürzel für die Relaxationsrampe (r2 bis r7) und einer fortlaufenden Probennummer zusammen. Ein hochgestelltes L bezeichnet Kurzzeit-Temperaturen im Lampenofen (Abschnitt 14.3).

12.3 Ergebnisse

In den Abschnitten 12.3.1, 12.3.2, 12.3.4 und 12.3.5 sind die ⁵⁹Fe-Profile der mit 140 keV implantierten Proben abgebildet. Die Profile können in zwei Gruppen eingeteilt werden: Die Profile der ersten Gruppe lassen sich durch die Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung beschreiben. Diese Profile werden als „ungestörte Profile“ bezeichnet. Die Profile der zweiten Gruppe besitzen eine für Diffusionsprozesse atypische Gestalt und werden als „gestörte Profile“ bezeichnet.

12.3.1 Ungestörtes Implantationsprofil

Abbildung 12.3 zeigt das mittels Ionenstrahlzerstäubung bestimmte ^{59}Fe -Profil in einer nichtgetemperten Probe. An die Messpunkte wurde eine Gauß-Kurve angepasst, deren Schwerpunkt bei 70 nm liegt und die eine Breite von 37 nm hat. Ein qualitativ gleicher Profilverlauf wurde bei weiteren Proben beobachtet.

Das in Abbildung 12.3 gezeigte Implantationsprofil liegt deutlich tiefer und ist breiter als die Implantationsprofile in den mit 60 keV implantierten Proben (Abschnitt 7.3.1). Die Radiotracer-Atome sind somit weiter von den störenden Oberflächenverunreinigungen entfernt.

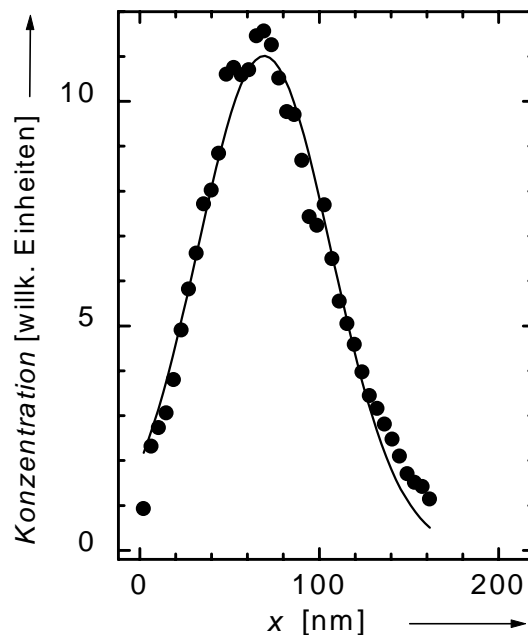


Abbildung 12.3: ^{59}Fe -Profil in einer nichtgetemperten Probe (●). Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung einer Gauß-Kurve an die Messpunkte dar ($x_0 = 70 \text{ nm}$, $\sigma = 37 \text{ nm}$).

12.3.2 Ungestörte Diffusionsprofile

Die Abbildungen 12.4 bis 12.11 zeigen ungestörte ^{59}Fe -Profile in getemperten Proben, an welche die Lösung der Diffusionsgleichung (3.14) angepasst wurde. Außerdem ist jeweils die das Implantationsprofil repräsentierende Gauß-Kurve eingezeichnet. Die Profile wurden auf ihre Gesamtradioaktivität normiert; die Flächen verschiedener Profile lassen sich also unmittelbar vergleichen.

Die Profile setzen sich aus zwei Bereichen zusammen. Der erste wird durch Oberflächenverunreinigungen dominiert. In ihm stimmen das Profil der getemperten Probe und des Implantationsprofils weitgehend überein. Im zweiten Bereich liegt die durch Diffusion verbreiterte abfallende Flanke des Profils.

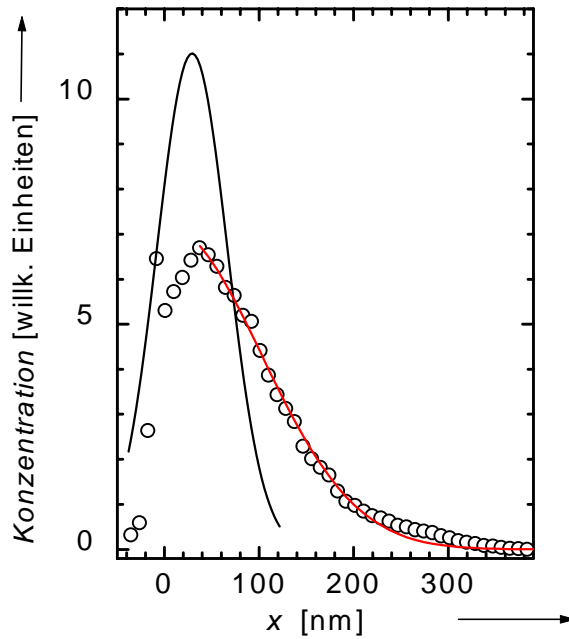


Abbildung 12.4: ^{59}Fe -Profil einer bei 283°C für 28,25 d getemperten Probe (○). Die an die Messpunkte angepasste Kurve repräsentiert die Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung. Zum Vergleich ist die an das Implantationsprofil angepasste Gauß-Kurve aus Abbildung 12.3 wiedergegeben.

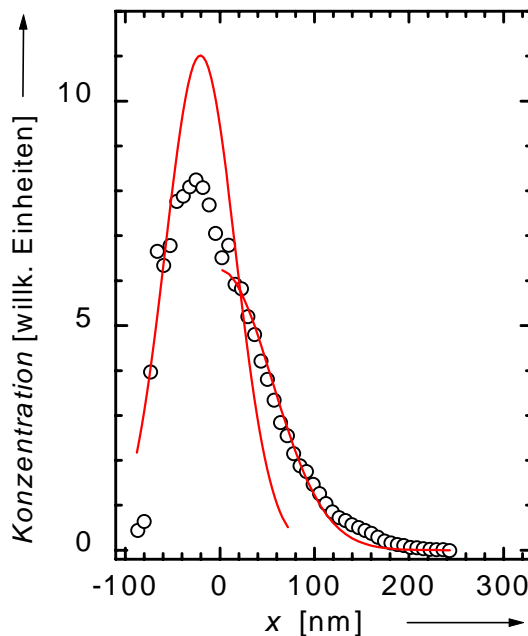


Abbildung 12.5: ^{59}Fe -Profil einer bei 315°C für 2 d getemperten Probe (○). Die an die Messpunkte angepasste Kurve repräsentiert die Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung. Zum Vergleich ist die an das Implantationsprofil angepasste Gauß-Kurve aus Abbildung 12.3 wiedergegeben.

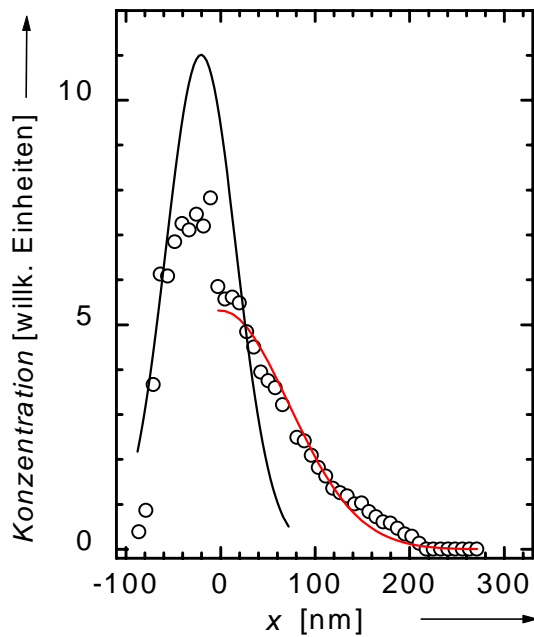


Abbildung 12.6: ^{59}Fe -Profil einer bei 321°C für 3 d getemperten Probe (○). Die an die Messpunkte angepasste Kurve repräsentiert die Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung. Zum Vergleich ist die an das Implantationsprofil angepasste Gauß-Kurve aus Abbildung 12.3 wiedergegeben.

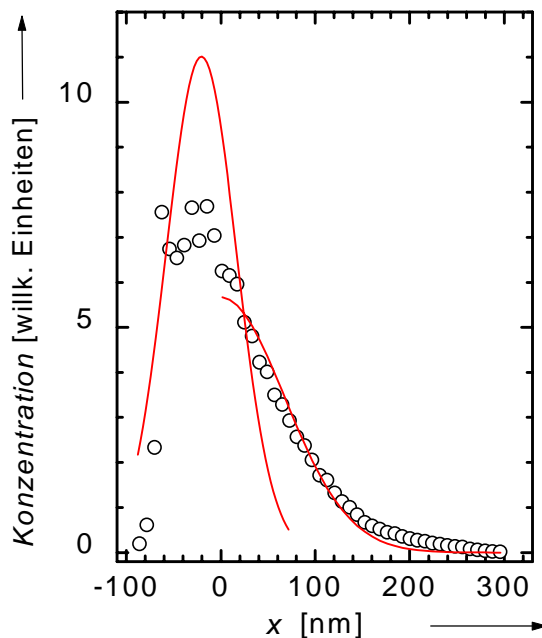


Abbildung 12.7: ^{59}Fe -Profil einer bei 326°C für 2 d getemperten Probe (○). Die an die Messpunkte angepasste Kurve repräsentiert die Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung. Zum Vergleich ist die an das Implantationsprofil angepasste Gauß-Kurve aus Abbildung 12.3 wiedergegeben.

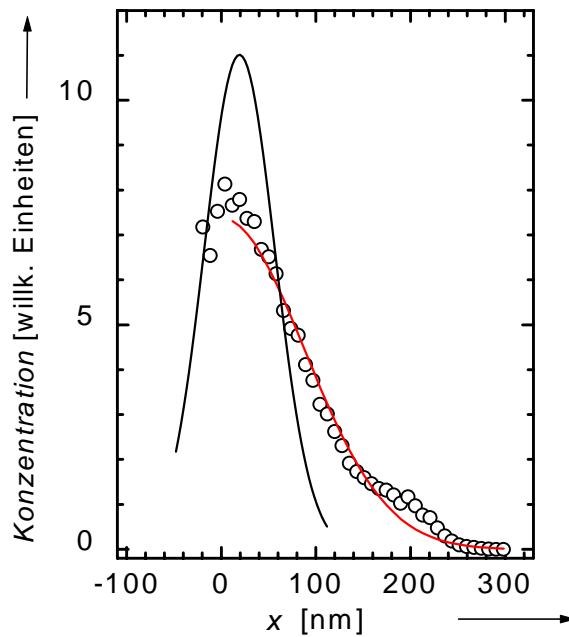


Abbildung 12.8: ^{59}Fe -Profil einer bei 351°C für 5,33 h getemperten Probe (○). Die an die Messpunkte angepasste Kurve repräsentiert die Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung. Zum Vergleich ist die an das Implantationsprofil angepasste Gauß-Kurve aus Abbildung 12.3 wiedergegeben.

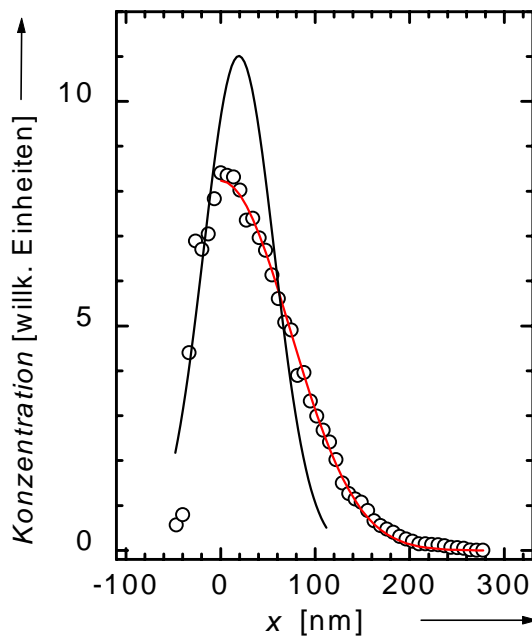


Abbildung 12.9: ^{59}Fe -Profil einer bei 357°C für 2,4 h getemperten Probe (○). Die an die Messpunkte angepasste Kurve repräsentiert die Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung. Zum Vergleich ist die an das Implantationsprofil angepasste Gauß-Kurve aus Abbildung 12.3 wiedergegeben.

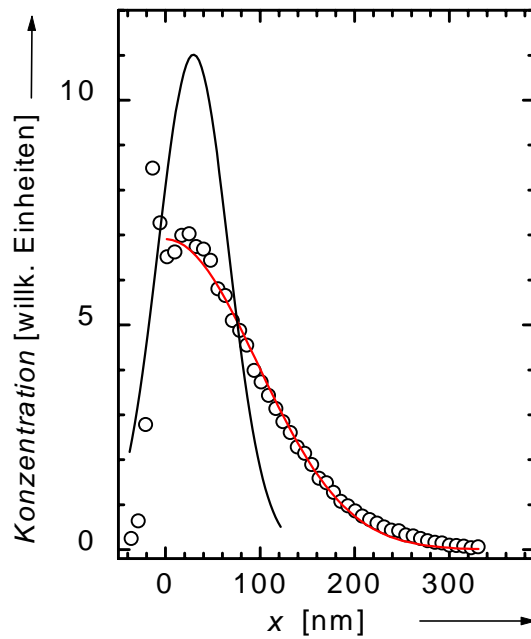


Abbildung 12.10: ^{59}Fe -Profil einer bei 371°C für 2 h getemperten Probe (\circ). Die an die Messpunkte angepasste Kurve repräsentiert die Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung. Zum Vergleich ist die an das Implantationsprofil angepasste Gauß-Kurve aus Abbildung 12.3 wiedergegeben.

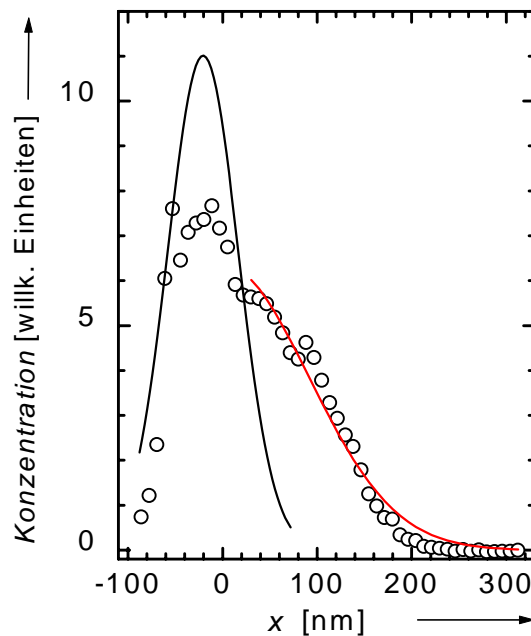


Abbildung 12.11: ^{59}Fe -Profil einer bei 393°C für 20 min getemperten Probe (\circ). Die an die Messpunkte angepasste Kurve repräsentiert die Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung. Zum Vergleich ist die an das Implantationsprofil angepasste Gauß-Kurve aus Abbildung 12.3 wiedergegeben.

12.3.3 Auswertung der ungestörten Profile

Den starken Einfluss der Oberflächenverunreinigungen auf die Diffusion erkennt man an den in diesem Abschnitt gezeigten Diffusionsprofilen daran, dass in der ansteigenden, oberflächennahen Flanke des Implantationsprofils keine Diffusion stattgefunden hat. Dies wurde bei der Auswertung der Profile berücksichtigt. Hierzu wurden die Profile um den gestörten Bereich nach links verschoben und die Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung nur an die abfallende, durch Diffusion verbreiterte Flanke angepasst. Als Randbedingung wurde bei $x=0$ totale Reflexion vorausgesetzt. Dies ist gerechtfertigt, weil bei den Proben vor und nach der Diffusionstemperatur kein Unterschied der Radioaktivität beobachtet wurde, also während der Diffusionstemperatur keine Tracer-Atome ausdiffundiert sind. Die Ausdehnung des Bereiches, der als oberflächengestört zu betrachten ist, ist von Profil zu Profil verschieden. Er wurde anhand des Profilverlaufes für jede Probe festgelegt. Aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen, der verschiedenen Temperdauern und der besonderen Empfindlichkeit des Materials gegenüber Verunreinigungen ist es aber durchaus plausibel, wenn man von unterschiedlich dicken gestörten Oberflächenbereichen ausgeht.

Die durch die Anpassung der Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung bestimmten Diffusionsverbreiterungen x_D und die Diffusionskoeffizienten D sind in Tabelle 12.2 zusammengestellt und in Abbildung 12.12 in einer Arrhenius-Darstellung aufgetragen.

Probe	Diffusionstemperatur		x_D [nm]	Δx_D	D [m ² /s]	ΔD [m ² /s]
	Temperatur [°C]	Dauer				
Dfer6_16	283	28 d 6h	121,6	18,6	$1,5 \cdot 10^{-21}$	$4,6 \cdot 10^{-22}$
BFer1_2	315	2 d	63,3	17,7	$5,8 \cdot 10^{-21}$	$3,2 \cdot 10^{-21}$
BFer2_14	321	3 d	83,7	22,3	$6,8 \cdot 10^{-21}$	$3,6 \cdot 10^{-21}$
BFer4_18	326	2 d	88,3	21,0	$1,1 \cdot 10^{-20}$	$5,6 \cdot 10^{-21}$
BFer1_10	351	5h 20min	97,5	22,1	$1,2 \cdot 10^{-19}$	$5,0 \cdot 10^{-20}$
BFer1_3	357	2h 24min	74,3	19,9	$1,7 \cdot 10^{-19}$	$9,0 \cdot 10^{-20}$
DFer2_9	371	2h	110,8	22,3	$4,4 \cdot 10^{-19}$	$1,8 \cdot 10^{-19}$
BFer2_11	393	20 min	121,4	17,4	$3,8 \cdot 10^{-18}$	$1,1 \cdot 10^{-18}$

Tabelle 12.2: Diffusionsdaten für die ungestörten ⁵⁹Fe-Profile. (x_D = Diffusionsverbreiterung, Δx_D = Fehler der Diffusionsverbreiterung [bestimmt anhand der Fehler bei der Bestimmung der Abtragerate], D = Diffusionskoeffizient, ΔD = Fehler des Diffusionskoeffizienten [ergibt sich nach Fehlerfortpflanzung aus Δx_D ; vergleiche Anhang I]).

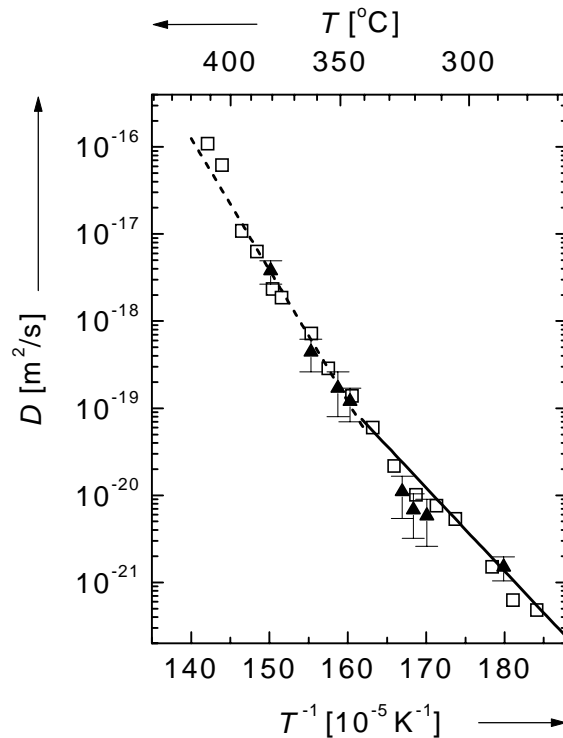


Abbildung 12.12: Arrhenius-Darstellung der aus den ungestörten Profilen bestimmten Diffusionskoeffizienten von ^{59}Fe in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ (\blacktriangle). Die Fehler ergeben sich aus dem Fehler bei der Bestimmung der Abtragerate. Zum Vergleich sind die Ergebnisse zur ^{63}Ni -Diffusion in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ [Kno99a+b] eingezeichnet (\square). Die Geraden stellen die Anpassung eines Arrhenius-Gesetzes in den jeweiligen Temperaturbereichen an die offenen Quadrate dar (Abschnitt 5.1.1). Im Hochtemperaturbereich stimmen die Ni- und die Fe-Diffusion gut überein, während sich im Tieftemperaturbereich für die ^{59}Fe -Diffusion eine geringfügig niedrigere Aktivierungsenthalpie andeutet (Abschnitt 12.3.7).

12.3.4 Gestörtes Implantationsprofil

Neben dem in Abschnitt 12.3.1 gezeigten ungestörten Implantationsprofil wurde an mehreren nichtgetemperten Proben der in Abbildung 12.13 exemplarisch gezeigt Verlauf gefunden. Im Bereich der abfallenden Flanke ist in einer Tiefe von ca. 130 nm eine deutlich ausgeprägte Schulter erkennbar. An zwei weiteren (hier nicht abgebildeten) Profilen wurde derselbe Verlauf gefunden. Für diesen experimentellen Befund konnte keine einleuchtende physikalische Erklärung gefunden werden. Näherungsweise wurde auch in diesem Fall versucht, eine Gauß-Kurve anzupassen. Sie hat ihr Maximum in einer Tiefe von 85 nm und eine Breite von 48 nm.

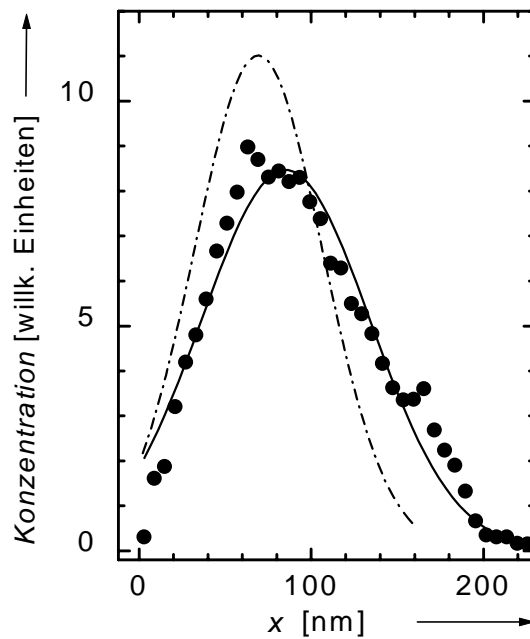


Abbildung 12.13: ^{59}Fe -Profil einer nichtgetemperten Probe (●) mit gestörtem Implantationsprofil. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung einer Gauß-Kurve an die Messpunkte dar ($x_0 = 85 \text{ nm}$, $\sigma = 48 \text{ nm}$). Man erkennt eine Schulter in einer Tiefe von ca. 130 nm. Die strich-punktierte Kurve repräsentiert das ungestörte Implantationsprofil aus Abbildung 12.3.

12.3.5 Gestörte Diffusionsprofile

Die Abbildungen 12.14 bis 12.19 zeigen einen weiteren Satz Diffusionsprofile, der an mit 140 keV- ^{59}Fe -Atomen implantierten Proben gefunden wurde. Auch diese Profile zeigen zwei Bereiche: die durch Oberflächenverunreinigungen bestimmte aufsteigenden Flanke und die durch Diffusion verbreiterte abfallende Flanke. Im Bereich der abfallenden Flanke sind deutlich ausgeprägte Schultern erkennbar, die durch einfache Diffusionsprozesse nicht hervorgerufen werden können.

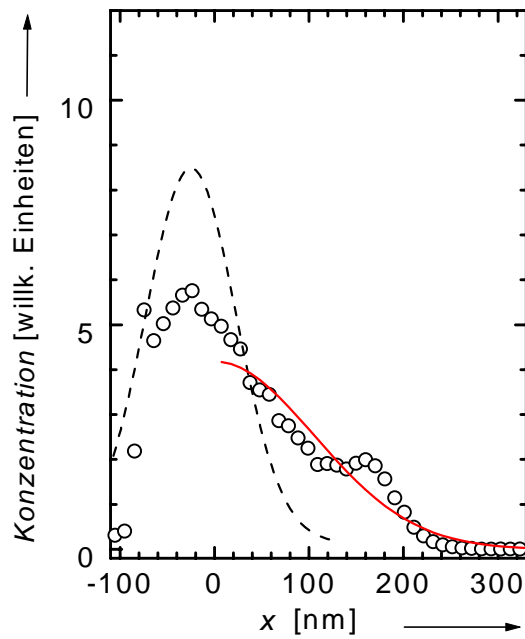


Abbildung 12.14: ^{59}Fe -Profil in einer bei 330°C für 37 h getemperten Probe (\circ). Die durchgezogene Linie repräsentiert die an die Messpunkte angepasste Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung, die gestrichelte Linie das gestörte Implantationsprofil aus Abbildung 12.13.

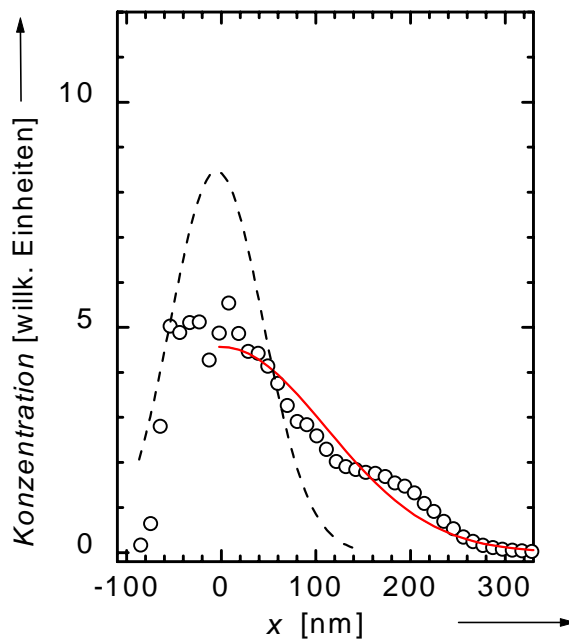


Abbildung 12.15: ^{59}Fe -Profil in einer bei 337°C für 30 h getemperten Probe (\circ). Die durchgezogene Linie repräsentiert die an die Messpunkte angepasste Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung, die gestrichelte Linie das gestörte Implantationsprofil aus Abbildung 12.13.

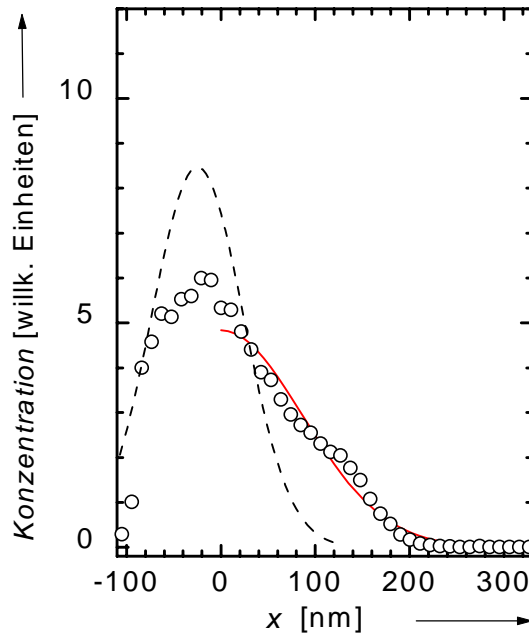


Abbildung 12.16: ^{59}Fe -Profil in einer bei 366°C für 1 h 40 min getemperten Probe (○). Die durchgezogene Linie repräsentiert die an die Messpunkte angepasste Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung, die gestrichelte Linie das gestörte Implantationsprofil aus Abbildung 12.13.

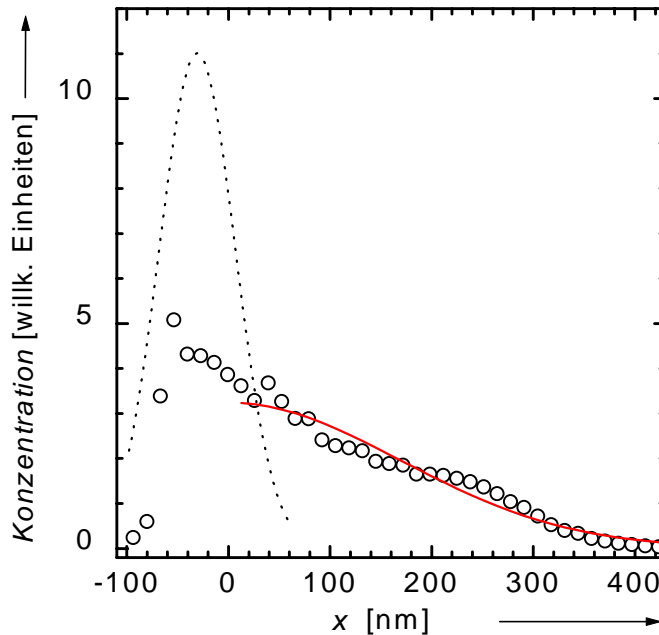


Abbildung 12.17: ^{59}Fe -Profil in einer bei 371°C für 5 h 15 min getemperte Probe (○). Die durchgezogene Linie repräsentiert die an die Messpunkte angepasste Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung, die punktierte Linie das ungestörte Implantationsprofil aus Abbildung 12.3. Die Diffusionsverbreiterung x_D ist hier wesentlich größer als in dem in Abbildung 12.10 gezeigten Profil. Die dort gezeigte Probe wurde bei 371°C für nur 2 h getempert.

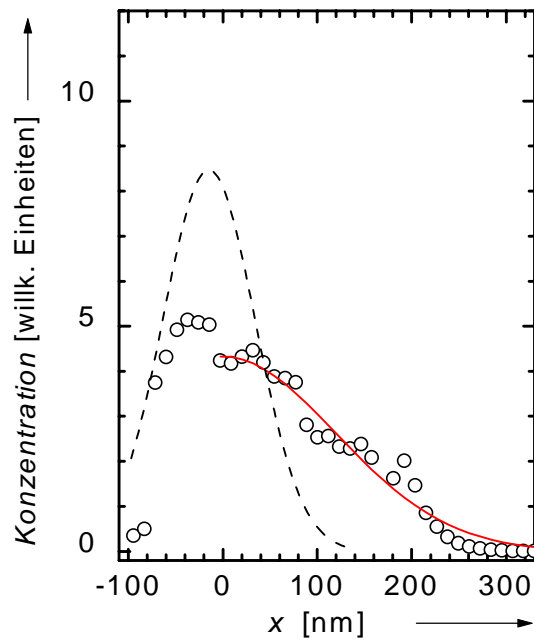


Abbildung 12.18: ^{59}Fe -Profil in einer bei 390°C für 15 min im Lampenofen getemperten Probe (\circ). Die durchgezogene Linie repräsentiert die an die Messpunkte angepasste Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung, die gestrichelte Linie das gestörte Implantationsprofil aus Abbildung 12.13.

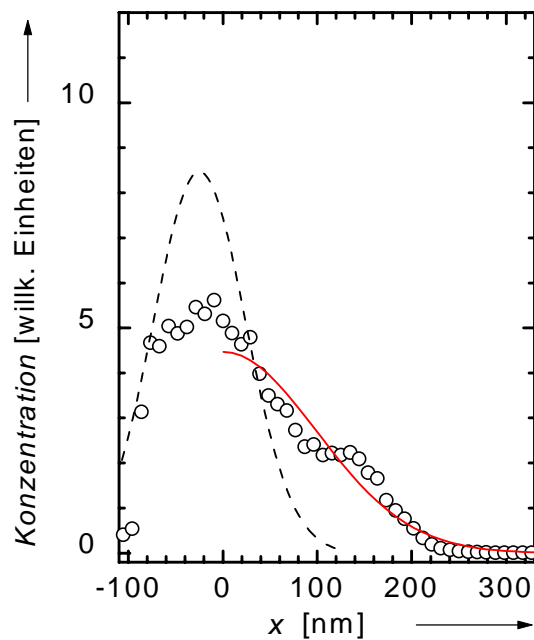


Abbildung 12.19: ^{59}Fe -Profil in einer bei 400°C für 5 min im Lampenofen getemperten Probe (\circ). Die durchgezogene Linie repräsentiert die an die Messpunkte angepasste Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung, die gestrichelte Linie das gestörte Implantationsprofil aus Abbildung 12.13.

12.3.6 Auswertung der gestörten Profile

Die Schultern, welche die gestörten Profile typischerweise im Bereich der abfallenden Flanke zeigen, lassen sich nicht durch die Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung beschreiben. Es zeigt sich jedoch, dass die Profile ausgewertet werden können, indem (3.14) im Bereich der abfallenden Schulter so an die Messpunkte anpasst wird, dass über die Schulter „hinweggemittelt“ wird. Erschwert wird diese Auswertung noch durch die Unsicherheiten im Implantationsprofil, welches als Anfangsbedingung für (3.14) in die Anpassung eingeht. Ein weiteres Problem ist die Unterteilung der Profile in oberflächengestörte und durch Diffusion verbreiterte Bereiche, wodurch die Festlegung der fiktiven Reflexionsebene bei $x=0$ erschwert wird. Bei der Auswertung der gestörten Profile wurde versucht, all diese Einflüsse zu berücksichtigen, was zu einer relativ großen Unsicherheit bei den aus diesen Profilen bestimmten Diffusionskoeffizienten führt. Jedes Profil wurde mehrfach ausgewertet, mit verschiedenen Anfangsbedingungen und verschiedenen Reflexionsebenen. Dies wird im Anhang I.b erläutert.

Die durch die Anpassung der Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung bestimmten Diffusionsverbreiterung x_D und die Diffusionskoeffizienten D sind in Tabelle 12.3 zusammengestellt. Die Diffusionskoeffizienten sind außerdem in Abbildung 12.20 in einer Arrhenius-Darstellung wiedergegeben. In Tabelle 12.3 ist jeweils nur der mittels der „besten“ Anpassung bestimmte Wert angegeben. Die übrigen Werte findet man in Tabelle I.2 im Anhang.

Probe	Diffusionstemperatur		x_D [nm]	D [m ² /s]	ΔD [m ² /s]
	Temperatur [°C]	Dauer			
CFer4_3	330	37 h	138,5	$3,6 \cdot 10^{-20}$	$1,8 \cdot 10^{-20}$
DFer4_17	337	1d 6h	142,4	$4,7 \cdot 10^{-20}$	$2,3 \cdot 10^{-20}$
DFer6_24	366	1h 40min	109,7	$5,2 \cdot 10^{-19}$	$2,6 \cdot 10^{-19}$
DFer6_21	371	5h 15min	235,0	$7,4 \cdot 10^{-19}$	$3,8 \cdot 10^{-19}$
DFer7_11	390	15 min	158,9	$7,0 \cdot 10^{-18}$	$3,5 \cdot 10^{-18}$
DFer4_20	400	5 min	135,0	$1,5 \cdot 10^{-17}$	$7,5 \cdot 10^{-18}$

Tabelle 12.3: Diffusionsdaten für die gestörten ⁵⁹Fe-Profile (x_D = Diffusionsverbreiterung, D = Diffusionskoeffizient, ΔD = Fehler des Diffusionskoeffizienten (abgeschätzt anhand der Fehler der ungestörten Profile) [Anhang I]).

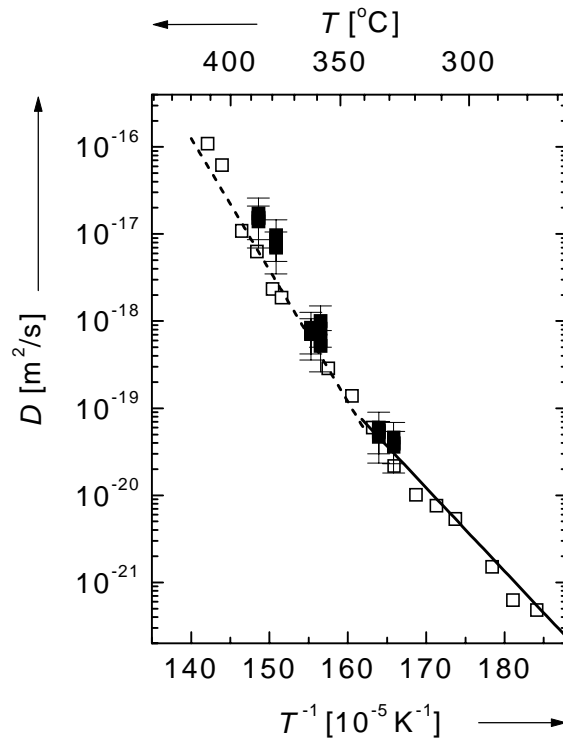


Abbildung 12.20: Arrhenius-Darstellung der aus gestörten Diffusionsprofilen bestimmten Diffusionskoeffizienten von ^{59}Fe in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ (■). Die Schwankung ist aufgrund der experimentellen Ungenauigkeiten bei der Auswertung der gestörten Profile größer als im Falle der ungestörten Profile. Die Fehlerbalken ergeben sich aus dem Fehler bei der Bestimmung der Abtragegerate. Zum Vergleich sind die Ergebnisse zur ^{63}Ni -Diffusion in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ [Kno99a+b] (□) eingezeichnet. Die Geraden stellen Anpassungen von Arrhenius-Gesetzen dar. In dem Temperaturbereich, in dem sowohl Ni- als auch Fe-Diffusionsdaten vorliegen, stimmen diese gut miteinander überein (Abschnitt 5.1.1).

12.3.7 Arrhenius-Diagramm

In Abbildung 12.21 sind die in den Abschnitten 12.3.3 und 12.3.6 einzeln aufgeführten ^{59}Fe -Diffusionskoeffizienten in einem Arrhenius-Diagramm vereinigt. Es ergibt sich kein einheitliches Arrhenius-Gesetz, vielmehr findet man einen Wechsel von größeren Diffusionsenthalpien ΔH und größeren präexponentiellen Faktoren D_0 im Hochtemperaturbereich zu niedrigeren ΔH -Werten und niedrigeren D_0 -Werten im Tieftemperaturbereich:

- (i) Bereich von $405^\circ\text{C} - (320 \pm 25)^\circ\text{C}$:

$$D = (3,0_{-2,5}^{+10,2}) \cdot 10^5 \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp\left(-\frac{(3 \pm 0,1) \text{ eV}}{k_B T}\right), \quad (12.1)$$

(ii) Bereich von $(320 \pm 25)^\circ\text{C} - 283^\circ\text{C}$:

$$D = (3,6^{+6,35}_{-3,52}) \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp\left(-\frac{(1,25 \pm 0,25) \text{ eV}}{k_B T}\right). \quad (12.2)$$

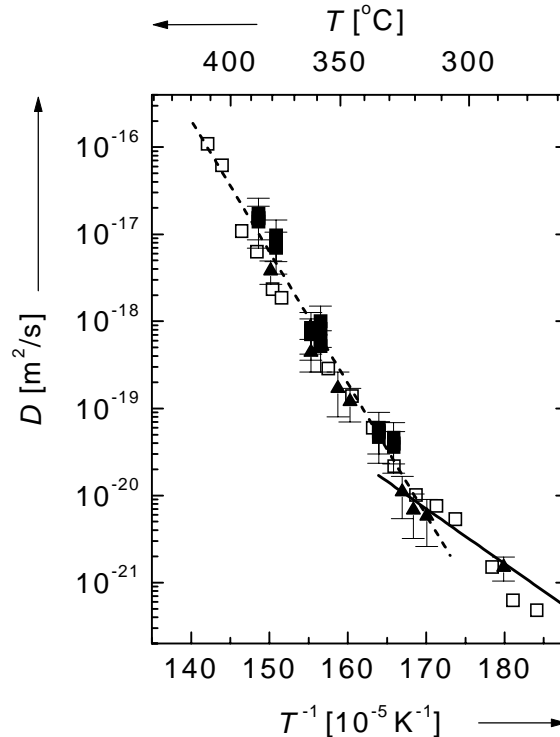


Abbildung 12.21: Arrhenius-Darstellung der aus den ungestörten (▲) und den gestörten (■) Profilen bestimmten Diffusionskoeffizienten von ^{59}Fe in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$. Die Fehlerbalken ergeben sich aus dem Fehler bei der Bestimmung der Abtragerate (Anhang I). Zum Vergleich sind die Ergebnisse über die ^{63}Ni -Diffusion in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ (□) eingezeichnet [Kno99a+b]. Die Geraden stellen Anpassungen von Arrhenius-Gesetzen in dem jeweiligen Temperaturbereichen an die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Daten dar.

Im Hochtemperaturbereich stimmt die ^{59}Fe -Diffusion mit der ^{63}Ni -Diffusion nach Knorr et al. [Kno99a+b] (Abschnitt 5.1.1) im Rahmen der Fehlergrenzen gut überein, während sich im Tieftemperaturbereich eine geringfügig niedrigere Aktivierungsenthalpie für die ^{59}Fe -Diffusion andeutet. Dem bei der niedrigsten Temperatur von 283°C bestimmten ^{59}Fe -Diffusionskoeffizienten kommt dabei eine besondere Bedeutung zu. Dieser Wert ist besonders verlässlich da, das zugehörige Diffusionsprofil „ungestört“ ist (Abbildung 12.4). Außerdem liegt die in diesem Fall bestimmte Diffusionsverbreiterung von $121,6 \text{ nm}$ (Tabelle 12.2) deutlich über dem Wert von 43 nm , den man erhält, wenn man das im Hochtemperaturbereich gültige Arrhenius-Gesetz auf 283°C extrapoliert. Die Differenz von knapp 80 nm in der Diffusionsverbreiterung liegt deutlich über der Nachweisgenauigkeit des Ionenstrahlzerstäubungsverfahrens.

Trotz der guten Verlässlichkeit des bei 283°C bestimmten ^{59}Fe -Diffusionskoeffizienten ist nicht auszuschließen, dass zusätzliche Diffusionsexperimente bei

niedrigeren Temperaturen diese geringfügige Abweichung zu den Daten der Ni-Diffusion wieder relativierten. In der vorliegenden Arbeit konnten keine weiteren Diffusionskoeffizienten bei tieferen Temperaturen bestimmt werden, da sich eine Reihe gestörter Profile als nicht auswertbar erwiesen. Beispiele für diese Fälle finden sich im Anhang II.

12.4 Interpretation der beobachteten Profile

Die ungestörten Profile lassen sich auswerten, indem man sie in zwei Bereiche einteilt: einen gestörten Oberflächenbereich, in dem die Diffusion durch die hohe Verunreinigungs-Konzentration behindert ist, und einen Bereich zum Probeninneren hin (abfallende Flanke), in dem sich das Profil durch weitreichende, ungestörte Diffusion verbreitert hat. Zur Auswertung wurde als Randbedingung Reflexion der Tracer-Atome an der inneren Grenzfläche zwischen Oxidschicht und ungestörtem Material angenommen, also nicht Reflexion an der tatsächlichen Probenoberfläche. Dies ist aufgrund der starken Oberflächenoxidschicht (Abschnitt 7 bis 10) des Materials gerechtfertigt. Die Gestalt der Profile lässt sich somit mit plausiblen Annahmen verstehen.

Die gestörten Profile (Abschnitt 12.3.5) lassen sich im Vergleich zu den ungestörten Profilen nicht durch einfache Diffusionsprozesse erklären. Dies gilt insbesondere auch für das gestörte Implantationsprofil aus Abbildung 12.13; da die Schulter bei ca. 130 nm von der erwarteten Gauß-förmigen Verteilung deutlich abweicht. Das Zustandekommen dieser Profile lässt sich nur erklären, wenn man die bei der Implantation zwangsläufig erzeugten Strahlenschäden – im Folgenden Implantationsschäden genannt – in Betracht zieht.

Abbildung 12.22 zeigt die qualitativen Verteilungen der durch die ^{59}Fe -Implantation erzeugten Schäden. Die Implantationsschäden haben die dort erkennbare, sehr inhomogene Verteilung. Auf der oberflächennahen Seite der implantierten ^{59}Fe -Atome befindet sich ein leerstellenreiches Gebiet, während sich auf ihrer oberflächenfernen Seite ein Gebiet mit erhöhter Eigen-Zwischengitteratom-Konzentration befindet. Die Begriffe Leerstelle (LS) und Zwischengitteratom (ZGA) sind streng genommen nur in kristallinen Festkörpern definiert. In amorphen Materialien kann man sie sich jedoch als lokale Zentren niedrigerer bzw. höherer Dichte – im Vergleich zur mittleren Dichte – vorstellen. Die Verteilung der Eigen-Fehlstellen nach der Implantation (Abbildung 12.22) lässt sich beispielsweise mittels Monte-Carlo-Simulationen ermitteln. Eine solche Simulation wurde mit dem Programm TRIM für die Implantation von ^{59}Fe mit 140 keV durchgeführt. Sie ergab einen Abstand des Tracer-Maximums vom Maximum der Eigen-Zwischengitteratom-Verteilung von etwa 0,2 nm.

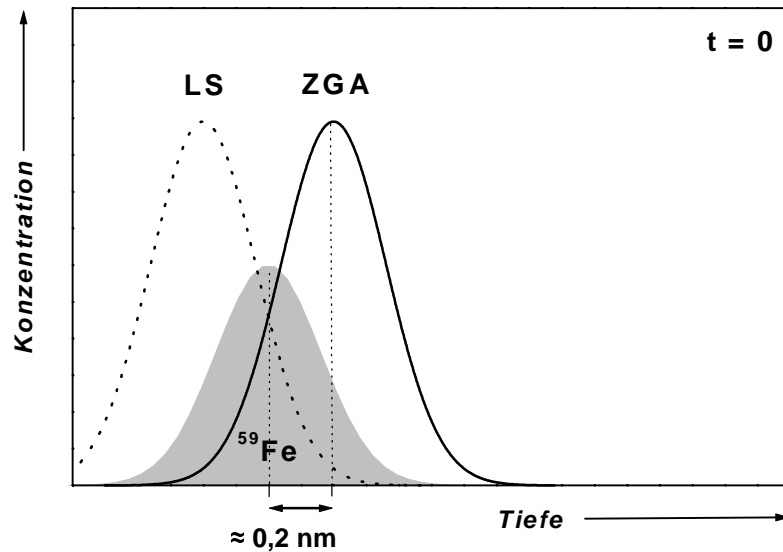


Abbildung 12.22: Schematische Darstellung der Verteilungen der durch die Implantation von ^{59}Fe -Atomen (graues Maximum) erzeugten Implantationsschäden. Das Maximum der Leerstellen (LS, punktierte Linie) befindet sich auf der der Oberfläche zugewandten Seite der ^{59}Fe -Verteilung, jenes des Konzentrations-Verlaufs der Eigen-Zwischengitteratome (ZGA, durchgezogene Linie) auf der dem Probeninneren zugewandten Seite. Der Abstand zwischen dem ^{59}Fe -Maximum und dem Maximum der Zwischengitteratom-Verteilung beträgt lediglich etwa 0,2 nm.

Bedenkt man, dass die Schulter des gestörten Implantationsprofils in einer Tiefe von ca. 130 nm auftrat (Abbildung 12.13), wird klar, dass es sich bei der Schulter nicht um eine „Dekoration“ der primär erzeugten Implantationsschäden mit ^{59}Fe -Tracer-Atomen handeln kann, da sich das Maximum der Zwischengitteratom-Verteilung lediglich Bruchteile eines nm vom Maximum der Tracer-Verteilung entfernt befindet. Die Schulter des Implantationsprofils kann vielmehr nur dadurch zustande kommen, dass die Eigen-Zwischengitteratome schon bei der Implantationstemperatur, d.h. Raumtemperatur, diffundieren. Dann können sich aus den in Abbildung 12.22 gezeigten Verteilungen, die in Abbildung 12.23 schematisch dargestellten Verteilungen entwickeln, wie im Folgenden ausgeführt wird.

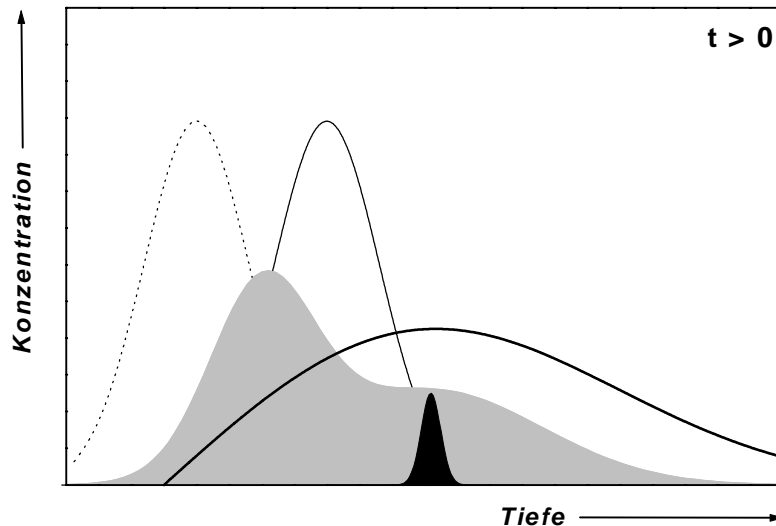


Abbildung 12.23: Schematische Darstellung der Verteilungen der Implantationsschäden nach Diffusion der Eigen-Zwischengitteratome. Die dünneren Linien stellen die Ausgangssituation aus Abbildung 12.22 dar. Die durchgezogene Linie ist die Verteilung der Eigen-Zwischengitteratome, die sich nach deren Diffusion bei Raumtemperatur unter Berücksichtigung einer erhöhten Rekombinationswahrscheinlichkeit mit Leerstellen im oberflächennahen Gebiet ergibt.

Nimmt man an, dass die Tracer-Atome bei Raumtemperatur infolge indirekter Diffusion mittels Eigen-Zwischengitteratomen beweglich sind (solange letztere noch nicht ausgeheilt sind), so kann man die Entstehung der Schulter (graue Fläche) verstehen, indem man annimmt dass ein Teil der Eigen-Zwischengitteratome Agglomerate bilden (schwarzes Maximum), welche die Tracer-Atome einfangen können.

Die Schulter bildet sich also dort aus, wo Eigen-Zwischengitteratome agglomerieren. Hierbei können Verunreinigungen, die herstellungsbedingt im Material enthalten sind, als Nukleationszentren für die Zwischengitteratom-Agglomerate dienen. Hierfür spricht, dass nur die sogenannten gestörten Profile eine Schulter aufweisen und dass es auch gestörte Profile gibt, bei denen – anders als bei den in Abschnitt 12.3.5 gezeigten Fällen – die Schulter höher ist als das eigentliche Implantationsmaximum. Beispiele dazu werden im Anhang II gezeigt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es gelungen ist, die Diffusion von implantiertem ^{59}Fe -Atomen zu messen. Bedingt durch die Oberflächenoxidschicht des Materials musste die Implantation mit hohen Energien (140 keV) erfolgen. Dadurch kam es zwangsläufig zu einer stärkeren Schädigung des Materials als bei der zuerst gewählten Implantationsenergie von 60 keV. Die Implantationsschäden führten zu Effekten, die die Untersuchung der Diffusion erschwerten. Hinzu kommt, dass das Auftreten der gestörten Profile nicht vorhergesagt werden konnte und zu einer erheblichen Unsicherheit bei der Auswertung der Experimente führte.

Schließlich bleibt die Frage zu klären, ob die gestörten Profile unter Umständen nicht durch ein experimentelles Artefakt zustande gekommen sein könnten, z.B. durch ungleichmäßige Materialabtragung bei der Schichtenteilung mittels Argonionen. Nach Untersuchungen von Ehmler et al. könnte eine solche Ungleichmäßigkeit z.B. durch Druckschwankungen im Rezipienten während der Schichtenteilung zustande kommen [Ehm99b]. Alle Parameter wie Ionenstrom und Druck waren während der Schichtenteilung der Proben im Rahmen der experimentellen Schwankungen identisch. Insbesondere konnte kein systematischer Unterschied zwischen den Schichtenteilungen gefunden werden, die zu ungestörten und denen, die zu gestörten Profilen führten. Man darf daher davon ausgehen, dass es sich bei den Beobachtungen um einen physikalischen Effekt handelt und nicht um ein Artefakt. Dafür spricht auch, dass Voss [Vos98] bei der Untersuchung der Gold-Diffusion in amorphem Silizium ähnliche Effekte beobachtet hat. Wohl bekannt ist auch die „transient enhanced diffusion“ von implantiertem Bohr in kristallinem Silizium ([Eag94], [Jar95], [Raf96], [Sto97] und [Uem99]), die ebenfalls auf der räumlichen Separation von Leerstellen und Eigen-Zwischengitteratomen bei der Implantation beruht.

13 Diskussion

Die vorliegenden Untersuchungen zur Diffusion von ^{59}Fe in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ zeigen, dass sich die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im untersuchten Temperaturintervall nicht durch einheitliche Arrhenius-Parameter beschreiben lässt. Wird eine Temperatur von $(320\pm 25)^\circ\text{C}$ unterschritten, tritt ein Übergang von höheren zu niedrigeren Aktivierungsenthalpien auf, der mit einer starken Abnahme der präexponentiellen Faktoren verbunden ist. Einen solchen Übergang von einem Hoch- in einen Tieftemperaturbereich berichten sowohl Knorr et al. [Kno99b] als auch eine Reihe weiterer Autoren für die Diffusion verschiedener Elemente in $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ (Abschnitt 5.2.1) ([Kno99c], [Gey96], [Fie99]). Anhand von Tabelle 5.1 erkennt man, dass die Temperatur, bei denen dieser Übergang stattfindet, für die verschiedenen Diffusoren verschieden ist.

Die nachfolgende Diskussion gliedert sich folglich in zwei Teile. In einem ersten Teil werden die Experimente zur Fe-, Ni- und Co-Diffusion diskutiert (Abschnitt 13.1). In einem zweiten Teil wird ein Modell zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten vorgeschlagen, welches zwischen den Diffusionsmechanismen im amorphen und denen im unterkühlten flüssigen Zustand unterscheidet (Abschnitt 13.2). Der zweite Teil schließt mit einem Vergleich dieses Modells mit den Vorstellungen anderer Autoren.

13.1 Vergleich von Fe-, Ni- und Co-Experimenten

13.1.1 Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten

In Tabelle 13.1 sind die Arrhenius-Parameter der in dieser Arbeit untersuchten ^{59}Fe -Diffusion und der von Knorr [Kno99b] gemessenen ^{63}Ni -Diffusion zusammengestellt.

	T -Bereich [$^\circ\text{C}$]	T_t [$^\circ\text{C}$]	D_0^{HT} [m^2/s]	ΔH^{HT} [eV]	D_0^{LT} [m^2/s]	ΔH^{LT} [eV]
Fe	283–405	320 ± 25	$(3,0^{+10,2}_{-2,5}) \cdot 10^5$	$3\pm 0,1$	$(3,6^{+6,35}_{-3,52}) \cdot 10^{-10}$	$1,25\pm 0,25$
Ni	271–431	341	$(1,85^{+26,86}_{-1,74}) \cdot 10^5$	$3\pm 0,15$	$(2,32^{+22,74}_{-2,11}) \cdot 10^{-4}$	$1,9\pm 0,11$

Tabelle 13.1: Vergleich der Arrhenius-Parameter der Diffusion von ^{59}Fe [diese Arbeit] und ^{63}Ni [Kno99b] in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ (T_t : Übergangstemperatur, ΔH : Aktivierungsenthalpie, D_0 : präexponentieller Faktor, HT: Hochtemperaturbereich, LT: Tieftemperaturbereich).

Die Parameter für die ^{59}Fe - und die ^{63}Ni -Diffusion stimmen im Hochtemperaturbereich im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Im Tieftemperaturbereich ist die Aktivierungsenthalpie der Fe-Diffusion geringfügig höher als die der Ni-

Diffusion. Die Differenz der für Fe im Hochtemperatur- und im Tieftemperaturbereich bestimmten Aktivierungsenthalpien ist größer als die der entsprechenden Differenz für Ni. Aufgrund der wenigen Messpunkte, die für Fe im Tieftemperaturbereich verfügbar sind, kann aber nicht auf Unterschiede in den Diffusionsmechanismen beider Elemente geschlossen werden. Vielmehr erwartet man aufgrund der ähnlichen Atomradien und der ähnlichen chemischen Eigenschaften dieser Elemente ein ähnliches Diffusionsverhalten.

Die wenigen Daten, vor allem im Tieftemperaturbereich, erfordern es, dass bei der Bestimmung der Arrhenius-Parameter die Fehler der einzelnen Diffusionskoeffizienten sorgfältig berücksichtigt werden. Im Gegensatz dazu werden in der Literatur meist nur die statistischen Fehler bei der Bestimmung der Ausgleichs-Arrhenius-Gerade angegeben, obwohl die Diffusionskoeffizienten eine Ungenauigkeit von $\pm 20\%$ [Kno99b] bzw. $\pm 30\%$ [Ehm99b] aufweisen. In der vorliegenden Arbeit betragen die Fehler einzelner Diffusionskoeffizienten bis zu $\pm 50\%$ (Anhang I), trotzdem können die Aktivierungsenthalpien bis auf ca. $\pm 0,2$ eV genau bestimmt werden. Anders ist dies bei den präexponentiellen Faktoren D_0 , die aus dem Achsenabschnitt der Arrhenius-Geraden ermittelt werden. Kleinste Unsicherheiten in den Geradensteigungen führen zu großen Änderungen von D_0 . Die Unterschiede in den D_0 -Werten im Tieftemperaturbereich zwischen Ni und Fe sind daher nicht signifikant.

Die Unterschiede zwischen den Experimenten zur Ni-Diffusion von Knorr et al. und den hier vorgestellten Experimenten zur Fe-Diffusion liegen vor allem in der Art der Tracer-Aufbringung. Wie in Abschnitt 5.1 erläutert, arbeiteten Knorr et al. mit einer vergrabenen Tracer-Schicht, um Oxidationsprobleme zu vermeiden. Die vergrabenen Tracer-Schichten wurde am Hahn-Meitner-Institut in Berlin hergestellt, da hierzu ein erheblicher apparativer Aufwand notwendig ist. In der Berliner Anlage können nicht ohne weiteres andere Tracer verwendet werden, da die niederenergetischen β^- -Teilchen des ^{63}Ni leicht abgeschirmt werden können. γ -Strahler wie ^{59}Fe sind dagegen in der Berliner Anlage nicht handhabbar¹⁴.

Wie in dieser Arbeit gezeigt, können bei der Implantation mit 140 keV Probleme mit oxidischen Oberflächenverunreinigungen umgangen werden, da man tief genug ins (ungestörte) Material hineinimplantiert. Allerdings erkaufte man sich die einfachere Handhabung durch etwas größere Fehler, die sich aufgrund des Einflusses der bei der Implantation erzeugten Strahlenschäden ergeben (Abschnitt 12.4).

¹⁴ Das Arbeiten mit ^{63}Ni kann aufgrund der hohen Halbwertszeit von 100 a aus Strahlenschutzgesichtspunkten zu Entsorgungsproblemen führen. ^{59}Fe , mit einer Halbwertszeit von ca. 45 d, führt nicht zu solchen Problemen und bietet trotzdem einen bequemen Arbeitszeitraum. Die Methode der Fe-Implantation bot den Vorteil, dass sie persönlich in Bonn am Institut für Strahlen- und Kernphysik vorgenommen werden konnte. Bei 2 bis 3 Implantationsterminen im Jahr und einem kommerziell erhältlichen Isotop ergaben sich kaum Wartezeiten, so dass diese Methode Vorteile in der Durchführung bietet.

13.1.2 Zeitabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten

Wie in Abschnitt 5.1.2 berichtet, wurde die Zeitabhängigkeit der Co-Diffusion von Ehmler et al. bei 400°C untersucht. Die Diffusionskoeffizienten für verschiedene Temperdauern stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein; der Mittelwert beträgt $(6,8 \pm 1,7) \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$. Für Ni ergibt sich der Diffusionskoeffizient bei 400°C nach Gleichung (5.1) zu $(6,3 \pm 1,2) \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$. Der Diffusionskoeffizient von ^{59}Fe bei 400°C, $(1,5 \pm 0,75) \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ weicht vom Diffusionskoeffizienten von Co bei 400°C zwar ab; jedoch kann man wegen der ausgeprägten Schulter in der abfallenden Flanke des Konzentrations–Tiefen-Profiles (Abbildung 12.19) davon ausgehen, dass der Fehler in diesem Fall zu niedrig abgeschätzt wurde. Die Abweichung darf daher nicht überbewertet werden. Die bei 400°C bestimmten Diffusionskoeffizienten von Fe-, Co- und Ni-Atomen stimmen somit erwartungsgemäß überein.

Die Zeitabhängigkeit der Co-Diffusion bei konstanter Temperatur wurde von Ehmler et al. systematisch untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurde die Zeitabhängigkeit der Fe-Diffusion exemplarisch bei 370°C untersucht. Aus dem Verlauf des Konzentrations–Tiefen-Profiles der bei 371°C für 5 h 15 min getemperten Probe wurde ein Diffusionskoeffizient von $(7,4 \pm 3,8) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ bestimmt. Aus dem Konzentrations–Tiefen-Profil der für nur 2 h getemperten Probe ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $(4,4 \pm 1,8) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$. Diese beiden Werte stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein; es kann somit auch im Rahmen dieser Arbeit keine signifikante Zeitabhängigkeit beobachtet werden.

Unterschiede zwischen den Co- und Fe-Diffusionsexperimenten bestanden jedoch in der Relaxation der Proben vor der Diffusionstemperatur. Die Proben von Ehmler wurden bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g für 5 min relaxiert und anschließend relativ schnell abgekühlt, während die Fe-Proben dieser Arbeit ebenfalls oberhalb T_g relaxiert, aber langsamer abgekühlt wurden (Abschnitt 12.1), um das Einschrecken neuer Defekte zu vermeiden.

13.2 Diffusionsmechanismen im relaxierten amorphen und im unterkühlten flüssigen Zustand

Im Folgenden soll zunächst ein Bild der Diffusion im relaxierten amorphen Zustand entwickelt werden. Daher sei an die in Abschnitt 3.4.2 präsentierten experimentellen Ergebnisse erinnert, die für einen direkten kollektiven Mechanismus sprechen.

Abbildung 13.1 zeigt eine Auftragung des präexponentiellen Faktors D_0 gegen die Aktivierungsenthalpie ΔH für verschiedene vollständig relaxierte amorphe Legierungen. Zu großen präexponentiellen Faktoren D_0 gehören auch größere Aktivierungsenthalpien ΔH .

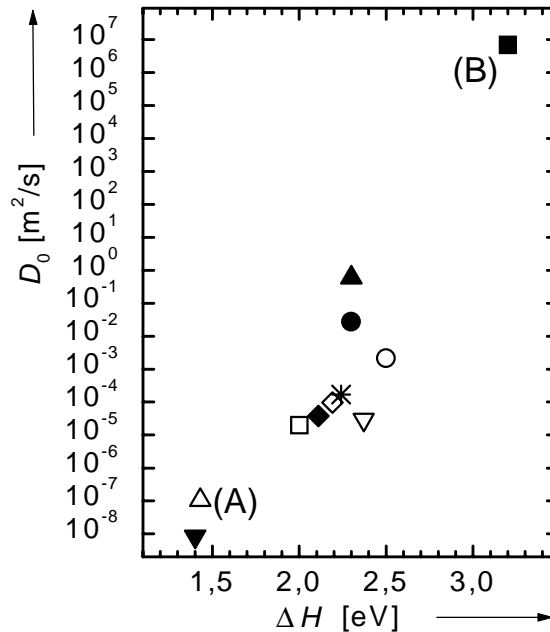


Abbildung 13.1: Arrhenius-Parameter verschiedener relaxierter amorpher Legierungen {Tabelle 3.1} (■: ^{95}Zr in $Fe_{24}Zr_{76}$ (B) [Hor87]; ▲: ^{59}Fe in $Fe_{24}Zr_{76}$ [Hor87]; ●: ^{59}Fe in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ [Hor87]; ○: ^{95}Zr in $Fe_{91}Zr_9$ [Hor87]; *: ^{59}Fe in $Co_{58}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{16}$ [Sch96a]; ◇: ^{58}Co in $Co_{58}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{16}$ [Sch96a]; ◆: ^{63}Ni in $Co_{58}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{16}$ [Sch96a]; ▽: ^{182}Ta in $Co_{58}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{16}$ [Sch96a]; □: ^{59}Fe in $Fe_{78}Si_9B_{13}$ [Hor87]; △: ^{59}Fe in $Fe_{91}Zr_9$ (A) [Ran92]; ▼: ^{57}Co in $Co_{81}Zr_{19}$ [Klu98a]).

Anhand von Abbildung 13.1 lassen sich zwei Extremfälle (A) und (B) unterscheiden, die im Folgenden erläutert werden.

(A) Kleines D_0 und kleine Aktivierungsenthalpie, fluktuationsbegünstigte Sprünge einzelner Atome, z.B. ^{59}Fe in $Fe_{91}Zr_9$ [Ran92]

Die Diffusion erfolgt durch Sprünge einzelner Atome in benachbarte, hinreichend große freie Volumina. Solche Sprünge werden durch thermische Fluktuationen des dem amorphen relaxierten Zustands eigenen freien Volumens ermöglicht, wodurch sich zeitweilig lokal eine für einen Einzelsprung ausreichende große Lücke ergeben kann. Dies erfordert die korrelierte Bewegung mehrerer Atome und stellt eine temporäre Abnahme der Entropie dar, d.h. $\Delta S < 0$. Die negative Diffusionsentropie spiegelt die geringe Wahrscheinlichkeit dafür wieder, dass durch derartige thermische Fluktuationen genügend Platz in der Nachbarschaft des Fe-Tracer-Atoms entsteht, und erklärt die kleinen D_0 -Werte. Die Aktivierungsenthalpie ΔH für diesen Prozess ist relativ gering, beispielsweise ca. 1,4 eV für ^{59}Fe in $Fe_{91}Zr_9$ [Ran92].

Der sich zeitweilig durch kollektive Prozesse bildende freie Platz für einen Einzelsprung unterscheidet sich grundlegend von einer im unrelaxierten Zustand eingeschreckten, überschüssigen „Quasi-Leerstelle“. Der Platz für den Diffusionssprung entsteht durch eine kurzlebige Fluktuation des freien Volumens in der amorphen Matrix und kann nicht als Einheit wandern. Er kann somit auch nicht als Diffusionsvehikel dienen.

(B) Großes D_0 und große Aktivierungsenthalpie, thermisch aktivierte Verlagerungskette, z.B. ^{95}Zr in $\text{Fe}_{24}\text{Zr}_{76}$ [Hor87]

Im Falle der relativ großen Zr-Atome in einer dicht gepackten amorphen Matrix wurden in Molekulardynamik-Simulationen Verlagerungen von Zr-Tracer-Atomen durch räumlich und zeitlich korrelierte Bewegungen benachbarter Atome entlang (dreidimensional gekrümmter) Linien beobachtet ([Hör93], [Fra94]). Solche thermisch aktivierten Verlagerungsketten umfassen ca. 10 Atome. Bei diesen wird der für eine diffusive Verlagerung nötige Platz durch Zusammenschieben der Zwischenräume zwischen den Atomen entlang der Verlagerungskette geschaffen, d.h., jedes der 10 Atome der Kette rückt nur 1/10 näher an den Nachbar heran. Die großen Werte für D_0 sind durch die Vielzahl solcher Verlagerungsketten erklärbar, die durch ein vorgegebenes Zr-Tracer-Atom führen.

Der Bereich zwischen den beiden Extremfällen (A) und (B) lässt sich anhand der ΔH - und D_0 -Werte charakterisieren (Abbildung 13.1). So können Atome, die kleiner sind als Zr, in der dichten amorphen Matrix über kürzere Ketten diffundieren. Je größer das diffundierende Atom, um so länger sind die zu seiner Wanderung notwendigen Verlagerungsketten und um so höher ist die Aktivierungsenthalpie.

Die wichtigste Erkenntnis aus den Molekulardynamik-Simulationen von Hamlescher [Ham96] zur Diffusion unter Teilchenbestrahlung ist, dass die diffusive atomare Verschiebung ausschließlich in geschädigten Gebieten erfolgt. Dies führt zu einer zwanglosen Erklärung der von Scharwaechter et al. [Sch93] und Schuler et al. [Schu97] bei der Diffusion unter Teilchenbestrahlung beobachteten Effekte im Rahmen der beiden oben diskutierten Diffusionsmechanismen [(A) fluktuationsbegünstigte Sprünge einzelner Atome und (B) Verlagerungsketten]. Dies wird ausführlich in [Sch96a+b] diskutiert. Eine Verallgemeinerung der Ergebnisse der Molekulardynamik-Simulationen von Hamlescher führt zu der Idee, dass die Diffusion im relaxierten amorphen Zustand auf „unrelaxierte Gebiete“ begrenzt ist, die von einer relaxierten amorphen Matrix umgeben sind. Analog zu den beiden Extremfällen (A) und (B) kann man daher zwei verschiedene Arten „unrelaxierter Gebiete“ definieren:

- (a) aufgelockerte Gebiete von der räumlichen Ausdehnung weniger Atome (sogenannte „unrelaxed spots“),
- (b) ausgedehnte „defekte“ Bereiche.

Bei beiden Fällen (a) und (b) handelt es sich um immobile, strukturelle Defekte der amorphen „Mikrostruktur“, die in eine „perfekte“ amorphe Matrix eingebettet sind. Die Diffusion über fluktuationsbegünstigte Sprünge einzelner Atome ist dabei an das Auftreten kleiner aufgelockerter Gebiete (a) geknüpft, die Diffusion über Verlagerungsketten an ausgedehnte defekte Bereiche (b).

Die beiden Arten von unrelaxierten Gebieten sollen im Folgenden näher erläutert werden, um so ein Bild von der Mikrostruktur relaxierter amorpher Festkörper zu bekommen. Die Temperaturabhängigkeit dieser Mikrostruktur

wird später eine anschauliche Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Diffusion in metallischen Massivgläsern liefern.

(a) Aufgelockerte Gebiete von der räumlichen Ausdehnung nur weniger Atome

Man kann sich die aufgelockerten Gebiete als eine kleine Ansammlung von Quasi-Frenkel-Paaren vorstellen, deren räumliche Ausdehnung nur wenige Atome beträgt und deren spontane Rekombination durch die atomare Unordnung verhindert wird, d.h., sie werden durch eine Entropie-Barriere stabilisiert. Die Bildungsenthalpie dieser aufgelockerten Gebiete muss sehr klein sein (≈ 0) [Sch96b]. Im relaxierten amorphen Materialien liegen die aufgelockerten Gebiete in Gleichgewichtskonzentration vor. Sie können aber nicht nur durch thermische Aktivierung entstehen, sondern auch durch Teilchenbestrahlung in Übersättigung erzeugt werden [Sch96b]. Hierzu reichen übertragenen Energien aus, welche unterhalb der Schwellenenergie für die Erzeugung von Quasi-Frenkel-Paaren liegen, deren Partner weit voneinander getrennt sind.

(b) Ausgedehnte defekte Bereiche

Die ausgedehnten defekten Bereiche lassen sich am ehesten anhand der Entstehung der amorphen Phase durch schnelles Abkühlen aus der Schmelze veranschaulichen. Für Temperaturen oberhalb T_g entsteht die amorphe Phase aus der Flüssigkeit durch Keimbildung, d.h., es befinden sich zunächst amorphe Inseln in der flüssigen Phase. Bei weiterer Abkühlung überwiegt dann schlagartig der Volumenanteil der amorphen Phase. Diese amorphen Zellen „verkeilen“ sich, und bei weiterer rascher Abkühlung bleiben ausgedehnte defekte Bereiche in der idealen amorphen Struktur zurück. Im hier vorliegenden Falle erfolgt dies unter Wahrung einer vollständig homogenen chemischen Zusammensetzung. Auf diese Art entsteht eine Mikrostruktur mit ausgeprägten Dichtefluktuationen und einem Überschuss an freiem Volumen. Durch eine Relaxationstemperatur kann dieses freie Überschussvolumen entfernt werden. Die vollständig relaxierte amorphe Mikrostruktur zeichnet sich durch ein Minimum an freiem Volumen aus und ist unter diesem Gesichtspunkt wohldefiniert und reproduzierbar einstellbar. Eine weitere Temperung zur Entfernung weiteren freien Volumens würde zur Kristallisation führen.

Da die ausgedehnten defekten Bereiche bei Temperaturen unter T_g eingefroren werden, sind sie im relaxierten amorphen Zustand statisch. Ihre Rolle bei der Diffusion über Verlagerungsketten kann man sich so vorstellen, dass die Verlagerungsketten innerhalb der ausgedehnten defekten Bereiche ihre Anfangs- oder Endpunkte finden.

Da die Temperaturabhängigkeit der Diffusion in relaxierten amorphen Legierungen einem Arrhenius-Gesetz folgt, muss der Volumenanteil der unrelaxierten Gebiete (a) und (b) für Temperaturen unterhalb T_g nahezu temperaturunabhängig sein. In Diffusionsexperimenten an relaxierten amorphen Legierungen kann man somit auch keinen Einfluss der amorphen Mikrostruktur beobachten. Die Existenz unrelaxierter Gebiete in der „perfekten“ amorphen Matrix ist die Voraussetzung dafür, dass die Diffusionsmechanismen (A) und (B) überhaupt ablaufen können.

Abbildung 13.2 zeigt zusätzlich zu den in Abbildung 13.1 eingetragenen D_0 - und ΔH -Werten relaxierter amorpher Legierungen einige weitere an metallischen Massivgläsern bestimmte Daten. Man erkennt, dass die an metallischen Massivgläsern bestimmten Werte denselben Verlauf zeigen, wie die Werte in relaxierten amorphen Legierungen. Es soll daher im Folgenden versucht werden, die Diffusion in metallischen Massivgläsern im Rahmen der zuvor anhand relaxierter amorpher Legierungen diskutierten Diffusionsmechanismen zu erklären. Dazu soll zunächst beschrieben werden, wie sich die Mikrostruktur mit zunehmender Temperatur ändert, wenn ein metallisches Massivglas vom amorphen Zustand über den Glasübergang in den unterkühlten flüssigen Zustand überführt wird. Unterhalb von T_g wird das gesamte Probenvolumen von der amorphen Phase eingenommen. Die (relaxierte) amorphe Phase enthält (dynamische) defekte Bereiche des Typs (a) und (statische) des Typs (b). Bei Temperaturen in der Nähe von T_g kommt es dann zu einem schlagartigen Anwachsen des Volumenanteils der ausgedehnten Bereiche (b). Diesen Vorgang kann man sich am ehesten mit dem „Aufschmelzen“¹⁵ der amorphen Phase veranschaulichen. Bei Temperaturen oberhalb T_g ($T_g < T < T_m$) geht die amorphe Nicht-Gleichgewichtsphase in den thermodynamisch metastabilen flüssigen Zustand über, d.h., der Volumenanteil der flüssigen Phase wächst auf Kosten der amorphen Phase an. Im unterkühlten flüssigen Zustand überwiegt der Volumenanteil der flüssigen Phase und mit ihm dominieren die für den flüssigen Zustand typischen Diffusionsmechanismen.

¹⁵ Diese Bezeichnung darf allerdings nicht so verstanden werden, als ob der Glasübergang, wie der Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand am Schmelzpunkt, ein Phasenübergang erster Ordnung sei.

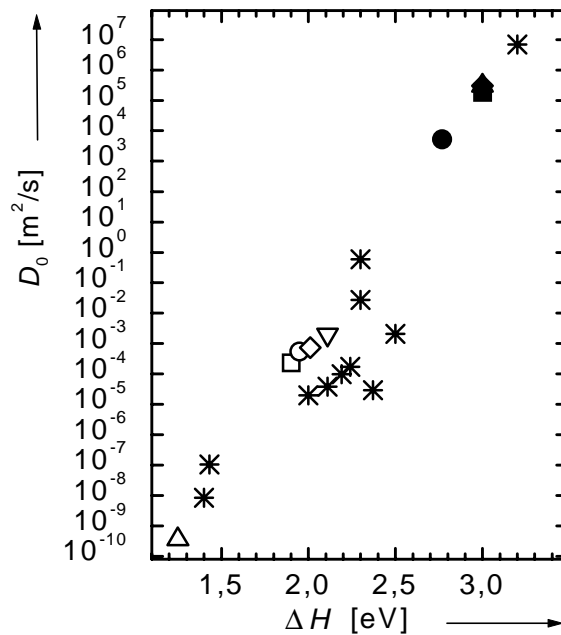


Abbildung 13.2: Arrhenius-Parameter verschiedener Legierungen. Die als Sterne eingezeichneten Daten von relaxierten amorphen Legierungen sind mit den Daten aus Abbildung 13.1 identisch und sind dort aufgeschlüsselt. Die übrigen Symbole beziehen sich auf Diffusionsdaten von metallischen Massivgläsern (▲△: ^{59}Fe in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ [diese Arbeit]; ■□: ^{63}Ni in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ [Kno99b]; ●○: ^{63}Ni in $v4$ [Kno99b]; ▲△: Fe in $v4$ [Fie99]; ◇◆: Co in $v4$ [Kno99b] { $v4$: $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ }). Die offenen Symbole repräsentieren den Tieftemperatur-, die geschlossenen den Hochtemperaturbereich hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten.

Beim Übergang vom Tieftemperatur- zum Hochtemperatur-Arrhenius-Gesetz (Abschnitt 12.3.7, Abschnitt 5) vollzieht sich ein Wechsel von kleinen zu großen D_0 -Werten. Das Anwachsen der D_0 -Werte wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch die schlagartige Zunahme des Volumenanteils f der ausgedehnten defekten Bereiche erklärt. Dies sei anhand der Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors D_0 von f

$$D_0 = f N \langle x^2 \rangle v_0 \exp\left(\frac{S^M}{k_B}\right), \quad (13.1)$$

im Falle der Diffusion in amorphen metallischen Legierungen über den Mechanismus (A) [$N = 1$] bzw. (B) [$N > 1$] erläutert [Sch96b]. Hier ist N die Anzahl der an den Verlagerungsketten beteiligten Atome, $\langle x^2 \rangle$ das mittlere Verschiebungsquadrat der Atome einer Verlagerungskette, v_0 die Anlauffrequenz und S^M die „Wanderungsentropie“ der Kette. Aufgrund des Anwachsens der ausgedehnten defekten Bereiche überwiegt oberhalb T_g im Hochtemperaturbereich die Diffusion über Verlagerungsketten. Der im Tieftemperaturbereich überwiegende Diffusionsmechanismus trägt nicht mehr wesentlich zum Materietransport bei.

In Abbildung 13.3 sind die bereits aus Abbildung 5.3 bekannten Arrhenius-Gesetze in $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ wiedergegeben (durchgezogene Geraden). Die Extrapolationen der Hochtemperatur-Arrhenius-Geraden scheinen alle in einem sehr engen Bereich der $\log D$ -Achse zusammenzulaufen.

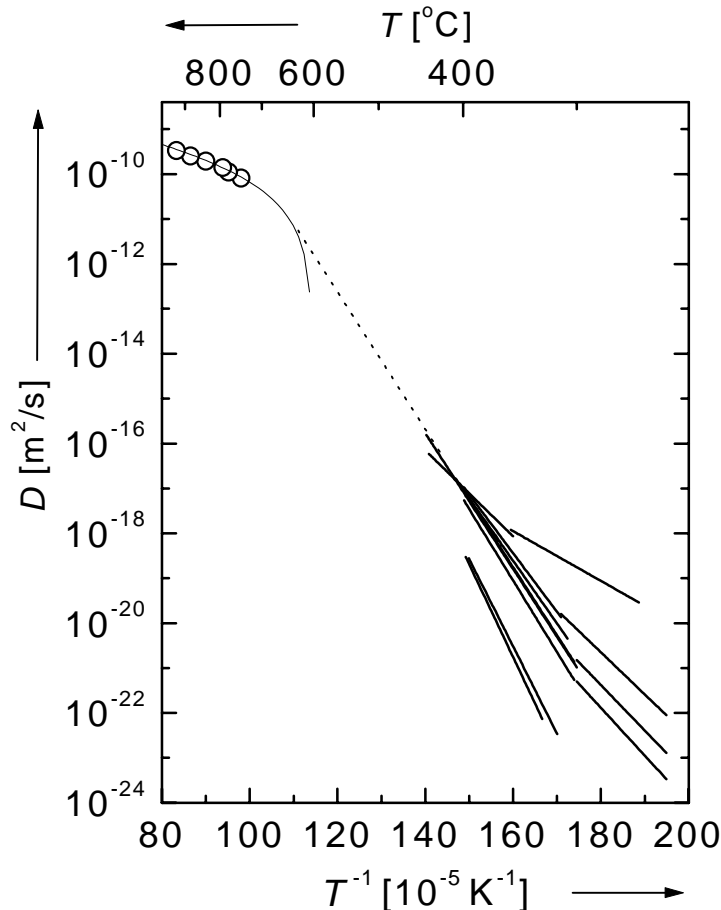


Abbildung 13.3: Arrhenius-Darstellung verschiedener Diffusionsdaten in $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$. Die dicken Geraden sind durch Messdaten belegt, die in Abbildung 5.3 aufgeschlüsselt sind. Die offenen Kreise sind Messpunkte von Meyer et al., welche mittels quasielastischer Neutronenstreuung erhalten wurden und die über alle Legierungskomponenten gemittelte Diffusionskoeffizienten darstellen [Mey99]. Die an die Messdaten von Meyer et al. angepasste Kurve hat die Form $D \sim (T_0/(T-T_0))^{-1}$, die von der Modenkoppelungs-Theorie [Göt95] vorhergesagt wird. T_0 ist eine feste, für das System charakteristische Größe, die in der Regel 20–50% oberhalb T_g liegt. Die punktierte Gerade ist lediglich als Leitlinie gedacht.

Dieses scheinbare Zusammenlaufen der Hochtemperatur-Arrhenius-Geraden kann auch anhand von Gleichung (13.1) erklärt werden. Die D_0 -Werte verschiedener diffundierender Elemente unterscheiden sich oberhalb T_g nur durch die Anzahl N , der zur Diffusion dieser Elemente hauptsächlich beitragenden Ketten, also höchstens um einen Faktor 10. Die übrigen in D_0 eingehenden Größen sind dagegen kaum vom diffundierenden Element abhängig.

Wie bereits zuvor erläutert, kommt es im unterkühlten flüssigen Zustand zu einer Zunahme des Volumenanteils der flüssigen Phase und damit zu einer zunehmenden Dominanz der für den flüssigen Zustand charakteristischen Diffusionsmechanismen. Die in Abbildung 13.3 als offene Kreise eingezeichneten Daten wurden von Meyer et al. [Mey99] mittels quasielastischer Neutronenstreuung an flüssigem und unterkühltem flüssigem $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ gemessen¹⁶. Erwartungsgemäß liegen diese Diffusionsdaten für den flüssigen Zustand *nicht* auf den zu hohen Temperaturen extrapolierten Arrhenius-Geraden für die „Kettendiffusion“ in der amorphen Phase (Abbildung 13.3).

Zwischen den Neutronenstreuungs-Daten und den Diffusionsdaten bei tieferen Temperaturen klafft ein weiter Bereich, in dem auch $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ so schnell kristallisiert, dass experimentell keine sinnvollen Diffusionstemperaturen durchgeführt werden können. In den Neutronenstreuungs-Experimenten ist eine nennenswerte Unterkühlung der Schmelze unter den Schmelzpunkt nicht möglich.

Im Folgenden sollen die verschiedenen experimentellen Befunde im Lichte der vorgestellten Diffusionsmechanismen interpretiert werden. Um dies übersichtlicher zu gestalten, wird jedem Abschnitt eine Frage vorangestellt.

- 1. Warum diffundieren einige Elemente über den fluktuationsbegünstigten Einzelsprung-Mechanismus und andere über den Verlagerungsketten-Mechanismus?** – Bei der Diffusion über den fluktuationsbegünstigten Einzelsprung-Mechanismus kann sich höchstens das im Bereich der aufgelockerten Gebiete dispers verteilte freie Volumen kurzzeitig zu einer Lücke zusammenziehen, in die das diffundierende Atom springen kann. Durch Fluktuationen vorübergehend gebildetes freies Volumen entsteht um so seltener, je größer dieses Volumen ist. Daher ist der fluktuationsbegünstigte Einzelsprung-Mechanismus für große Atome in einer dichten Matrix unwahrscheinlich. Andererseits kann für (kleine) Elemente, die bei niedrigeren Temperaturen über den fluktuationsbegünstigten Einzelsprung-Mechanismus diffundieren, bei höheren Temperaturen der Verlagerungsketten-Mechanismus effektiver werden, wenn beim „Auftauen“ der amorphen Matrix oberhalb T_g mehr ausgedehnte defekte Bereiche entstehen und somit f in Gleichung (13.1) anwächst.
- 2. Wenn sowohl der Einzelsprung- als auch der Verlagerungsketten-Mechanismus an Defekte der amorphen Matrix geknüpft sind, wieso handelt es sich trotzdem um direkte Mechanismen?** – Für direkte Diffusionsmechanismen sprechen eine Reihe experimenteller Ergebnisse (Abschnitt 3.4.2). In kristallinen Metallen erfolgt der einzelne Einzelsprung im Leerstellen-Mechanismus durch einen Platzwechsel zwischen Leerstelle und diffundierendem Atom. Die Diffusions-Vehikel (Leerstellen)

¹⁶ Mit diesem Verfahren wird ein über alle Legierungskomponenten gemittelter, effektiver Diffusionskoeffizient bestimmt.

vollführen eine zufällige, thermisch aktivierte Wanderung („random walk“). Die Defekte, von denen im Rahmen der Diffusion im amorphen und im unterkühlten flüssigen Zustand die Rede ist, sind keine Defekte, die als „Einheit“ wandern können (Abschnitt 3.4.2).

3. **Welche Auswirkungen haben Anlassbehandlungen auf die Diffusion?** – Anlassbehandlungen, die der eigentlichen Diffusionstemperatur vorangehen, verändern die amorphe Mikrostruktur des Materials und beeinflussen deshalb das Diffusionsverhalten. Auch hinreichend lange Temperungen bei Temperaturen unter T_g führen zu Veränderungen der amorphen Mikrostruktur.
4. **Welche Auswirkungen auf den Isotopieeffekt und das Aktivierungsvolumen erwartet man, falls der bei metallischen Massivgläsern beobachtete Übergang vom Tieftemperatur-Arrhenius-Verhalten (kleine D_0 - und ΔH -Werte) zum Hochtemperatur-Arrhenius-Verhalten (große D_0 - und ΔH -Werte) auf einen Wechsel vom fluktuationsbegünstigten Einzelsprung-Mechanismus zum Verlagerungsketten-Mechanismus zurückzuführen ist?** – Da beide Mechanismen kollektive Diffusionsmechanismen sind, erwartet man keinen Isotopieeffekt. Der von Ehmler et al. an $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ gefundene niedrige Isotopieeffekt von $E = 0,10 \pm 0,02$ bestätigt dies (Abschnitt 5.2.2). Die kollektive Natur des Verlagerungsketten-Mechanismus ist selbsterklärend. Der fluktuationsbegünstigte Einzelsprung-Mechanismus ist ebenfalls kollektiv, da das benötigte freie Volumen in den aufgelockerten Gebieten erst konzentriert werden muss, um genügend Platz für einen Sprung zu schaffen. Dies erfordert die kollektive Bewegung mehrerer Atome.

Für das Aktivierungsvolumen, das ein Maß für die Druckabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten darstellt, wird beim Übergang vom Einzelsprung- zum Verlagerungsketten-Mechanismus eine Änderung erwartet.

Zunächst sei betont, dass Aktivierungsvolumina von ca. 1Ω (z.B. ^{95}Zr in $Co_{92}Zr_8$, $\Delta V = (0,9 \pm 0,1) \Omega$ [Klu98b]) in amorphen Legierungen im Rahmen des (direkten) Verlagerungsketten-Mechanismus erklärt werden können und daraus nicht – wie beispielsweise in [Rät99] – auf einen indirekten Mechanismus geschlossen werden muss. Betrachtet man eines der Atome der Verlagerungskette, so wird dieses beim Verlagerungsketten-Mechanismus um eine Distanz von ca. $1/10$ des Nächst-Nachbar-Abstandes verschoben. Dazu müssen die die Kette umgebenden Atome „ausweichen“, und es ergibt sich eine momentane Aufweitung der amorphen Matrix von ca. $1/10 \Omega$. Da in der Verlagerungskette aber gleichzeitig mehrerer Atome verschoben werden, addiert sich die Gesamtaufweitung, und man erhält Aktivierungsvolumina von ca. 1Ω .

Auch ohne Beteiligung von Diffusionsvehikeln führt die Diffusion über Verlagerungsketten in amorphen Strukturen zum Transport von freiem Volumen in die dem Materietransport entgegengesetzte Richtung. Daher ist der in Interdiffusionsexperimenten von Tu et al. [Tu88] an amorphem NiZr-Schichten beobachtete umgekehrte Kirkendall-Effekt nicht im Wider-

spruch zu dem hier beschriebenen Diffusionsmechanismus über Verlagerungsketten. Diese Argumentation gilt nicht nur für die Diffusion in relaxierten amorphen Legierungen, sondern auch für die Diffusion im unterkühlten flüssigen Zustand knapp oberhalb T_g , da sie nur auf die Eigenheiten des Verlagerungsketten-Mechanismus zurückgreift. Die Messungen von Knorr et al. zur Druckabhängigkeit der Ni-Diffusion in $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ (z.B. $0,56 \Omega$ bei $382^\circ C$, Abschnitt 5.2.2) sind demnach in Einklang mit der Diffusion über den Verlagerungsketten-Mechanismus im Hochtemperaturbereich.

Für die Diffusion über den fluktuationsbegünstigten Einzelsprung-Mechanismus im Tieftemperaturbereich erwartet man dagegen ein Aktivierungsvolumen ΔV nahe null. Leider sind die Messungen zur Druckabhängigkeit der Ni-Diffusion in $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ von Knorr et al. alle im unterkühlten flüssigen Zustand durchgeführt worden. Ein direkter Vergleich der Aktivierungsvolumina im unterkühlten flüssigen und im amorphen Zustand einer Legierung ist daher hier nicht möglich, und man muss auf Messungen des Aktivierungsvolumens in relaxierten amorphen Legierungen zurückgreifen. Ein Beispiel dafür sind Messungen von Klugkist et al. [Klu98a] zur Druckabhängigkeit der Co-Diffusion in relaxierten amorphem $Co_{81}Zr_9$, die ein Aktivierungsvolumen von $(0,08 \pm 0,1) \Omega$ ergaben. Dieser Wert ist mit dem für dieses System erwarteten fluktuationsbegünstigten Einzelsprung-Mechanismus verträglich.

5. **Steht die Änderung im Diffusionsmechanismus beim Übergang vom Tieftemperatur- zum Hochtemperaturbereich im Einklang mit der Tatsache, dass für verschiedene Elemente auch verschiedene Übergangstemperaturen auftreten?** – Am auffälligsten ist das Verhalten von Be. Bei der Diffusion der Be-Atome – den „kleinsten“ untersuchten diffundierenden Atomen (siehe Tabelle 5.1) – tritt der Wechsel der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei höheren Temperaturen auf als bei allen anderen (größeren) Atomen. Für die kleinen Be-Atome ist der fluktuationsbegünstigte Einzelsprung-Mechanismus so schnell, dass der Verlagerungsketten-Mechanismus auch bei hohen Temperaturen noch nicht nennenswert zu ihrem Transport beiträgt. Für die Be-Atome überwiegt also der fluktuationsbegünstigte Einzelsprung-Mechanismus trotz des hohen Volumenanteils der ausgedehnten defekten Bereiche oberhalb T_g , die den Verlagerungsketten-Mechanismus begünstigen. Es sei allerdings betont, dass dieser Deutungsversuch der Sonderrolle, die Be zu spielen scheint (siehe z.B. Abbildung 5.3), nicht ausschließt, dass diese auf experimentelle Unterschiede zurückzuführen ist, da die Be-Diffusion in (weniger aussagekräftigen) Interdiffusionsexperimenten mittels elastischer He-Rückstreuung untersucht wurde.
6. **Sind die hier vorgestellten Diffusionsmechanismen mit den Ergebnissen molekulardynamischer Simulationen (MDS) verträglich?** – Die Beobachtung zweier verschiedener Mechanismen, d.h. Sprünge einzelner Atome (fluktuationsbegünstigter Einzelsprung-Mechanismus) einerseits und zeitlich und räumlich korrelierte Verlagerungen mehrerer, benachbarter

Atome um Bruchteile von Nächst-Nachbar-Abständen (Verlagerungsketten-Mechanismus) andererseits wurden von mehreren Gruppen gefunden ([Fra96], [Schu97], [Oli99], [Gau98]). Gaukel et al. [Gau98] berichten über MDS an $Zr_{67}Cu_{33}$, in denen sich für beide Komponenten zwei verschiedene Prozesse im unterkühlten flüssigen Zustand beobachten lassen. Diese Prozesse bestehen einerseits aus einem „fließenden“ (flow-like) Vorgang, der den kollektiven Sprüngen einer Gruppe von ca. 20 Atomen ähnelt, wie er im amorphen Zustand beobachtet wird, und andererseits – vor allem für die kleinere Komponente – aus Sprüngen von der Distanz der Nächst-Nachbar-Abstände [Gau98]. Ähnliche Mechanismen werden von Oligschleger et al. [Oli99] auch an sogenannten soft-sphere-Gläsern berichtet. Dort wird, ebenso wie in älteren Veröffentlichungen von Schober et al. [Scho96], von niederfrequenten Schwingungen berichtet, die in Bereichen der amorphen Matrix „quasi-lokalisiert“ sind und die sich deutlich von der „perfekten“ amorphen Matrix abheben. Diese Gebiete entsprechen den in dieser Arbeit vorgestellten ausgedehnten defekten Bereichen. In diesen „weicheren“ Bereichen der amorphen Matrix sind kollektive Schwingungen von größeren Atomgruppen (ca. 20) möglich. Führen diese Schwingungen zu größeren, irreversiblen Verlagerung der Atomgruppen, so entspricht dies einer Verlagerungskette. Dabei können im Anfangs- und Endbereich der Ketten neue Störungen der amorphen Matrix zurückbleiben, die wiederum Ausgangspunkte für neue Ketten sein können, was sich in [Scho96] anhand der Korrelation zwischen aufeinanderfolgenden Verlagerungsereignissen abzeichnet.

Bereiche, in denen Diffusion über den fluktuationsbegünstigten Einzelsprung-Mechanismus möglich ist, sind in der hier erläuterten Vorstellung auf wesentlich engere Gebiete begrenzt als die zuvor beschriebenen Verlagerungsketten. Die Quasi-Frenkel-Paare in den aufgelockerten Gebieten können entweder thermisch aktiviert entstehen oder aber durch Teilchenbestrahlung mit niedrigem Energieübertrag [Sch96b] erzeugt werden. Im Gegensatz zu dem von Schober et al. [Oli99] geprägten Begriff der „zwischengitteratomartigen“ Defekte wird hier der Begriff der „Quasi-Frenkel-Paare“ bevorzugt, da Dilatations- und Kompressionszentrum eine Einheit bilden und nicht wie beispielsweise Leerstellen oder Zwischengitteratome (im kristallinen Medium) zu einer makroskopischen Volumenänderung führen.

13.2.1 Konkurrierende Modellvorstellungen

In der vorliegenden Arbeit wird der Knick in der Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit des ^{59}Fe -Diffusionskoeffizienten (Abbildung 12.21) bei $(320 \pm 25)^\circ\text{C}$ auf einen Wechsel im Diffusionsmechanismus zurückgeführt. Ein solcher kommt in der Nähe des Glasübergangs dadurch zustande, dass der Volumenanteil ausgedehnter defekter Bereiche, welche die Ausbildung thermisch aktivierter Verlagerungsketten ermöglichen, in diesem Temperaturbereich plötzlich ansteigt.

In [Fie99] und [Mas99] wird diese Änderung der Arrhenius-Parameter durch einen Übergang von der Diffusion zum viskoelastischen Fließen erklärt. Dabei erwartet man falls die viskoelastischen Fließzeiten τ_{vis} sehr klein sind gegenüber den Sprungzeiten τ_{Diff} der diffundierenden Atome ($\tau_{\text{Diff}} \ll \tau_{\text{vis}}$), keinen Einfluss der Viskosität auf die Diffusion, da sich im amorphen Zustand keine Veränderungen in der Umgebung der diffundierenden Atome ergeben. In diesem Falle der „starrten Umgebung“ diffundiert ein Atom über einen Einzelsprung-Mechanismus. Im anderen Fall, wenn $\tau_{\text{Diff}} \geq \tau_{\text{vis}}$ gilt, verändert sich die Umgebung eines diffundierenden Teilchens während dessen Wartezeit zwischen zwei Sprüngen durch viskoses Fließen. Dadurch wird die Bewegung des Tracer-Atoms durch eine kooperative, viskose Veränderung der Matrix beeinflusst oder gar bestimmt. Ein derartiger Übergang ist jedoch aufgrund der Viskositätsmessungen von Masuhr et al. [Mas99] an $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$ frühestens zwischen ca. 430°C und 530°C zu erwarten. Dieser Übergang zum viskosen Fließen liegt somit in einen Temperaturbereich, der den hier vorgestellten Diffusionsexperimenten nicht zugänglich ist.

In Untersuchungen von Geyer et al. ([Gey95], [Gey96]) zur Be-Diffusion mittels elastischer He-Rückstreuung wird ebenfalls ein Wechsel der Arrhenius-Parameter gefunden. Die Daten werden für den gesamten untersuchten Temperaturbereich, der den unterkühlten flüssigen und amorphen Zustand abdeckt, mit einem einheitlichen Einzelsprung-Mechanismus erklärt. Die Diffusion im unterkühlten flüssigen Zustand wird dabei durch ein modifiziertes Arrhenius-Gesetz beschrieben, das die Veränderungen der Diffusionsmechanismen aufgrund des Einsetzens des viskosen Fließens oberhalb von T_g widerspiegeln soll und von der Zunahme der Konfigurationsentropie beim Übergang in den flüssigen Zustand Gebrauch macht ([Gey95], [Gey96]). In neueren Untersuchungen von Tan et al. ([Tan98], [Tan99]) zur Be-Diffusion mittels Kernspinresonanz (NMR) wird kein Wechsel der Arrhenius-Parameter gefunden, obwohl ein hinreichend großer Temperaturbereich abgedeckt wurde. Die Bewegung der Be-Atome im amorphen Zustand wird durch Einzelsprünge in durch Fluktuationen zeitweilig geschaffenes freies Volumen beschrieben. Mit der NMR-Methode wurde kein Anwachsen der Sprungrate im Bereich des Glasübergangs gefunden, was bei der Interpretation der Daten von Geyer et al. ([Gey95], [Gey96]) angenommen wurde. Statt dessen sprechen Tan et al. von einem zweiten, kollektiven Mechanismus, um die Ergebnisse der früheren Diffusionsexperimente im Hochtemperaturbereich zu erklären. Dieser

kollektive Mechanismus kann gemäß Tan et al. [Tan99] mittels NMR jedoch nicht nachgewiesen werden. Diese Methode sei gemäß Tan et al. [Tan99] lediglich zum Nachweis jener fluktuationsunterstützten Sprünge geeignet, die im amorphen und im unterkühlten flüssigen Zustand gleichermaßen auftreten. Somit passen die NMR-Daten von Tan et al. eher zu der im Rahmen dieser Arbeit gegebenen Interpretation (Abschnitt 13.2).

Im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit interpretiert Knorr [Kno99b] den Diffusionsmechanismus im unterkühlten flüssigen Zustand als kollektiv und *indirekt*. Dabei sollen sich etwa 10 Atome um den Bruchteil eines Atomabstandes über delokalisierte Defekte als Diffusionsträger bewegen. Auf einen kollektiven Diffusionsmechanismus wird von Knorr aufgrund des von Ehmler [Ehm98] an $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ im unterkühlten flüssigen Zustand gefundenen geringen Isotopieeffekts geschlossen (Abschnitt 5.2.2). Die Argumente für einen indirekten Diffusionsmechanismus basieren vor allem auf den von Knorr an $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ im unterkühlten flüssigen Zustand gefundenen Aktivierungsvolumina von $\Delta V > 1\Omega$ (z.B. $0,56\Omega$ bei $382^\circ C$, Abschnitt 5.2.2). Aufgrund eines Vergleichs des Isotopieeffekts von $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ im unterkühlten flüssigen Zustand [Ehm98] mit den Werten, die man bei der Untersuchung vergleichbarer metallischer Gläser [Höf92] erhält, geht Knorr [Kno99b] davon aus, dass der beobachtete Wechsel der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nicht von einem Wechsel des Diffusionsmechanismus begleitet wird. In dem von Knorr beschriebenen Modell werden die gegenüber der Extrapolation der Hochtemperaturdaten zu tieferen Temperaturen erhöhten Diffusionskoeffizienten im unteren Temperaturintervall darauf zurückgeführt, dass der amorphe Zustand bei gleicher Temperatur ein größeres freies Volumen besitzt als die unterkühlte Schmelze, wodurch die Diffusion begünstigt wird.

Die in der vorliegenden Arbeit präsentierte Interpretation der Diffusionsexperimente erlaubt eine wesentlich deutlichere Zuordnung der Diffusionsmechanismen. Im Hochtemperaturbereich (großes D_0 und großes ΔH) überwiegt die Diffusion über den Verlagerungsketten-Mechanismus, im Tieftemperaturbereich (niedriges D_0 und niedriges ΔH) die Diffusion über den fluktuationsbegünstigten Einzelsprung-Mechanismus. Beide Diffusionsmechanismen sind direkte, kollektive Mechanismen. Diese Aussage basiert auf Diffusionsuntersuchungen in relaxierten amorphen Legierungen. Der Wechsel in der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird auf die Zunahme des Volumenanteils der ausgedehnten defekten Bereiche zurückgeführt, wodurch der Verlagerungskettenmechanismus wahrscheinlicher wird als der fluktuationsbegünstigte Einzelsprung-Mechanismus. Wie in Abschnitt 13.2 erläutert, lassen sich die Messungen zur Massen- und Druckabhängigkeit der Diffusion im Rahmen dieser Diffusionsmechanismen erklären.

Wie beispielsweise bei Knorr [Kno99b] für $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ und $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ ausgeführt, ergibt ein Vergleich zwischen den Parametern der Diffusionstemperaturen und dem ZTU-Diagramm folgende Zuordnung der Diffusionskoeffizienten. Alle zu den Diffusionskoeffizienten des Tieftemperatur-Arrhenius-Gesetzes gehörenden Temperparameter liegen unterhalb der

Gerade, die im ZTU-Diagramm den Glasübergang markiert. Demnach verbleibt das Material während dieser Temperungen im amorphen Zustand. Dagegen liegen alle zu den Diffusionskoeffizienten im Hochtemperaturbereich gehörenden Temperparameter oberhalb der Linie im ZTU-Diagramm, die den Glasübergang markiert. Die Temperdauern reichten in diesem Fall aus, um den Übergang des Materials in den unterkühlten flüssigen Zustand zu vollziehen. Daraus wird von Knorr gefolgert, dass die Übergangstemperatur, bei welcher der Knick auftritt, mit T_g übereinstimmt und dass die Temperungen im Tieftemperaturbereich nicht zur vollständigen Relaxation des Materials ausreichen. Demnach verbleibt überschüssiges freies Volumen im Material, und man erwartet für Diffusionstemperungen unterhalb T_g eine Zeitabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten des Tieftemperatur-Arrhenius-Bereichs ([Kno99b], [Zum00]). Für Temperungen unterhalb T_g , die ebenfalls ausreichen, um den Übergang des Materials in den unterkühlten flüssigen Zustand zu vollziehen, erwartet man, dass sich daraus Diffusionskoeffizienten bestimmen lassen, die auf der Tieftemperatur-Extrapolation der Hochtemperatur-Arrhenius-Geraden liegen, was sich in ersten Experimenten andeutet [Mac98]. Eine Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten unterhalb T_g lässt sich, wie in Abschnitt 13.2 ausgeführt, auch im Rahmen der vorgestellten Interpretation erklären.

Von Zumkley et al. [Zum00] wird darauf hingewiesen, dass sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen den Atomgrößen verschiedener Diffusoren und den zugehörigen Aktivierungsenthalpien ergibt, wenn man die Diffusionsdaten im Hochtemperaturbereich für verschiedene Diffusoren in $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ vergleicht (Abschnitt 5.2.1). Auch die Beschreibung der Diffusion im Hochtemperaturbereich über den Verlagerungsketten-Mechanismus kann einen solchen Zusammenhang erklären. Wie in Abbildung 13.2 ersichtlich, passen die D_0 und ΔH -Werte gut in die Tendenz, welche sich anhand der Diffusionsdaten der relaxierten amorphen Legierungen abzeichnet. Die Diffusion von großen Atomen erfordert die Diffusion über längere Verlagerungsketten, was eine hohe Aktivierungsenthalpie erklärt. Andererseits folgt daraus auch, dass sich keine beliebig langen Verlagerungsketten ausbilden werden, da Prozesse mit zu hohen Aktivierungsenthalpien sehr unwahrscheinlich sind. Die Anzahl der an einer Verlagerungskette beteiligten Atome kann auf ca. 10 abgeschätzt werden [Sch96b]. Die Diffusion kleinerer Atome über kürzere Ketten ist mit einer entsprechend niedrigeren Aktivierungsenthalpie verbunden.

Die Diffusion in metallischen Massivgläsern und in amorphen Legierungen wird in [Kno99abis c], [Ehm99a+b], [Tan99], [Zum00] übereinstimmend durch einen kollektiven Mechanismus erklärt. Übereinstimmung besteht auch darin, dass der Wechsel vom Hochtemperatur- zum Tieftemperatur-Arrhenius-Verhalten mit dem Glasübergang gleichzusetzen ist. Uneinigkeit herrscht jedoch bei der Interpretation der Daten darüber, ob es sich um einen indirekten oder einen direkten Mechanismus handelt. Die in dieser Arbeit postulierten Diffusionsmechanismen sind direkte Diffusionsmechanismen. Sie sind zwar an defekte Bereiche der amorphen Matrix geknüpft, diese können

jedoch nicht – im Sinne eines Diffusionsvehikels – als Einheit wandern. Die im Rahmen dieser Arbeit gegebene Interpretation der Diffusion in metallischen Massivgläsern fügt sich nahtlos in das Bild der Diffusion in relaxierten amorphen Legierungen ein. Sie stützt sich auf die Besonderheiten der amorphen Mikrostruktur und deren Änderung in Abhängigkeit von der Temperatur.

13.2.2 Ausblick

Die Diskussion um die Diffusion im amorphen und im unterkühlten flüssigen Zustand wird erschwert durch die Tatsache, dass die Messungen der Druckabhängigkeit der Ni-Diffusion von Knorr et al. [Kno99b+c] und die Messungen zur Massenabhängigkeit der Co-Diffusion von Ehmler et al. [Ehm99a+b] lediglich im unterkühlten flüssigen Zustand durchgeführt wurden. Ein direkter Vergleich des Isotopieeffekts und des Aktivierungsvolumens im amorphen und im unterkühlten flüssigen Zustand an einer Legierung ist demnach nicht möglich. Statt dessen muss auf Messungen an amorphen Legierungen zurückgegriffen werden, um diese Ergebnisse mit den Messungen an metallischen Massivgläsern zu vergleichen. Die Untersuchungen an $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ am Institut für Metallforschung der Universität Münster und an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel sind in diesem Zusammenhang besonders vielversprechend. Aufgrund der noch höheren thermischen Stabilität dieser Legierung sollte es möglich sein, den für Diffusionsexperimente zugänglichen Temperaturbereich zu höheren Temperaturen hin auszudehnen. Parallel dazu wird der Schwerpunkt der Experimente auf Untersuchungen der Diffusion im amorphen Bereich liegen.

Zur Unterscheidung zwischen direkten und indirekten Diffusionsmechanismen können Diffusionsexperimente unter Teilchenbestrahlung beitragen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche unter Protonenbestrahlung werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

14 Experimente unter Teilchenbestrahlung

Untersuchungen zu Diffusion unter Teilchenbestrahlung haben entscheidend zur Aufklärung atomarer Transportvorgänge in kristallinen Materialien beigetragen [Siz78], da sie in günstigen Fällen eine Unterscheidung zwischen direkten und indirekten Diffusionsmechanismen ermöglichen. Auch in amorphen Materialien wurde der Einfluss von Teilchenbestrahlung auf die Diffusion untersucht, um so genauere Erkenntnisse über den zugrundeliegenden Diffusionsmechanismus zu bekommen (z.B. [Bøt87], [Ave89], [Tya91], [Sch96b] und [Schu97]). Die Untersuchung der Diffusion unter Teilchenbestrahlung an der Legierung $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ im amorphen und im unterkühlten flüssigen Zustand stellt eine interessante Ergänzung zu den in Abschnitt 5.1 vorgestellten Messungen des Isotopieeffekts [Ehm99a] und der Aktivierungsvolumina [Kno99b] in $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ dar. In der Literatur wurden noch keine Experimente zur Diffusion unter Teilchenbestrahlung an metallischen Massivgläsern berichtet.

Die Experimente zur Diffusion unter Teilchenbestrahlung kann man anhand der verwendeten Teilchen grob in zwei Kategorien unterteilen: Bestrahlung mit leichten Ionen (z.B. Protonen) einerseits und Bestrahlung mit schwereren Ionen (z.B. Stickstoff-Ionen) andererseits. Die Bestrahlung mit schweren Ionen ergibt inhomogene Schädigungsverteilungen (Abschnitt 12.4). Dagegen konnte für Protonenbestrahlung gezeigt werden, dass mit sinkender Energie der primären Rückstoskerne die Effektivität für die Produktion von unkorrelierten Fehlstellen zunimmt ([Reh84], [Jun86]). Das bedeutet, dass hierdurch die Zahl der Leerstellen und Zwischengitteratome zunimmt, welche der durch die Bestrahlung erzeugten Verlagerungskaskade entkommen und welche sich frei im Festkörper bewegen können. Daher entsteht bei Protonenbestrahlung eine weitgehend homogene Schädigungsverteilung, welche die Interpretation von Diffusionsexperimenten unter Teilchenbestrahlung erleichtert. Daher wurden die Experimente zur Diffusion unter Teilchenbestrahlung in $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ mit Protonen durchgeführt.

14.1 Vorangegangene Experimente

Den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten gehen eine Reihe von Untersuchungen zur Diffusion unter Teilchenbestrahlung in der Diffusionsgruppe am Max-Planck-Institut für Metallforschung voraus:

Experimente der ersten Generation:

- Scharwaechter et al. untersuchten die Selbstdiffusion in amorphem $Co_{58}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{16}$ unter Protonenbestrahlung ([Sch93], [Sch96a], [Sch96b]).

Experimente der zweiten Generation:

- Schuler et al. untersuchten die Selbstdiffusion in amorphen Bändern der Zusammensetzung $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ und $\text{Fe}_{24}\text{Zr}_{76}$ unter Protonen-, Helium- und Stickstoffbestrahlung ([Schu01], [Schu97]).
- Voss et al. untersuchten die Fremddiffusion in amorphem Silizium unter Protonen- und Stickstoffbestrahlung [Vos98].
- Blüher et al. untersuchten die Selbst- und Fremddiffusion in quasikristallinem $\text{Al}_{70,4}\text{Pd}_{20,8}\text{Mn}_{8,8}$ unter Protonen- und Stickstoff-Bestrahlung [Blü00].

Die Experimente der ersten und der zweiten Generation unterscheiden sich im wesentlichen in der Probenheizung und Probenhalterung. In den Experimenten der ersten Generation wurden die Proben auf einem Cu-Probenhalter mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 5 mm befestigt, um eine gleichmäßige Erwärmung der Probe zu gewährleisten. Die Heizung erfolgte mittels Miniatur-Mantel-Heizleitern. Diese massereiche Probenhalterung erforderte zur schnellen, genau definierten Beendigung der Diffusionstemperaturen eine Probenkühlung mit Wasser oder flüssigem Stickstoff. In den Experimenten der zweiten Generation wurde Licht einer handelsüblichen Halogenlampe über einen Lichtleiter in die Vakuumkammer eingekoppelt und zum Heizen der Proben verwendet. Diese Anordnung ermöglichte das genaue und schnelle Beenden der Diffusionstemperaturen durch einfaches Ausschalten der Halogenlampe. In Kombination mit viel leichteren Probenhaltern aus Kupfer oder Tantal, die thermisch gut isoliert durch drei Keramikstäbchen gehalten wurden ([Schu01], [Vos98]), ergaben sich auch ohne aktive Probenkühlung ausreichend hohe Abkühlraten.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen bauen auf den in den Vorgängereperimenten gemachten Erfahrungen und verbesserten Versuchsaufbauten auf. Der genaue apparative Aufbau und die Durchführung der Experimente können bei Scharwaechter ([Sch93], [Sch96a], [Sch96b]), Schuler ([Schu01], [Schu97]) und Voss [Vos98] nachgelesen werden. Im folgenden Abschnitt sollen nur die wichtigsten Punkte erläutert werden.

14.2 Bestrahlungsexperimente

Die Experimente wurden unter 500 keV-Protonenbestrahlung am 6 MV-Pelletron-Beschleuniger des Max-Planck-Instituts für Metallforschung [Car93] durchgeführt. Die Diffusionstemperatur fand gleichzeitig mit der Teilchenbestrahlung in einer bereits in vorangegangenen Bestrahlungsexperimenten eingesetzten Versuchsanordnung statt. Dazu wurde die Apparatur an den Beschleuniger angeflanscht, justiert und evakuiert, so dass die Temperatur bei einem Druck von 10^{-6} mbar durchgeführt werden konnte. Die Kammer ermöglichte den gleichzeitigen Einbau von fünf Proben, die unabhängig voneinander hintereinander getempert werden konnten. Dies ersparte ein häufiges Belüften der Kammer, was die Experimentierzeiten verkürzte und ein besseres Vakuum

ermöglichte. Eine homogene Bestrahlung der Probe über die gesamte Probenfläche konnte gewährleistet werden, da die Kammer spezielle Vorkehrungen zur Überprüfung der Strahlgeometrie enthielt. Für jede Probe wurde einzeln die Temperatur mittels eines Ni-CrNi(Typ K)-Thermoelements gemessen, das zentrisch zwischen Probe und Probenhalter (Abschnitt 14.3) positioniert war. Die so gemessene Temperatur wurde als „Ist-Wert“ für einen computergesteuerten PID-Regelkreis verwendet. Die Probenheizung erfolgte mittels einer handelsüblichen Halogenlampe, deren emittierte Strahlung über einen Glasstab in die Vakuumkammer eingekoppelt wurde. Der Glasstab reichte bis ca. 1 mm an den Probenhalter heran. Aufgrund der Probenheizung wird die Kammer im Rahmen dieser Arbeit als Lampenofen bezeichnet. Mit diesem Lampenofen waren die hier benötigten Temperaturen von maximal 395°C leicht erreichbar. Regelparameter des PID-Regelkreises war die Ausgangsleistung eines Netzgerätes, das die Lampe mit Spannung versorgte. Die Parameter des Regelkreises waren so eingestellt, dass sich beim Erwärmen der Probe keine Temperaturspitzen ergaben, welche die gewünschte Temperatur um mehr als 1°C überschritten. Der Regelkreis konnte Schwankungen der Temperatur aufgrund von Schwankungen des Protonenstrahls schnell genug kompensieren. Die Temperatur konnte so auf $\pm 0,5^\circ\text{C}$ genau geregelt werden. Der Gesamtfehler wurde unter Berücksichtigung unterschiedlicher thermischer Kontakte zwischen Probe und Probenhalter zu $\pm 2^\circ\text{C}$ abgeschätzt. Zusätzlich bot die Kammer die Möglichkeit, den Strahlstrom während der Bestrahlung zu messen und mittels entsprechender Nachweiselektronik, die während der Diffusionstemperatur eingestrahelte Dosis zu bestimmen. Abbildung 14.1 zeigt den schematischen Aufbau des Experiments.

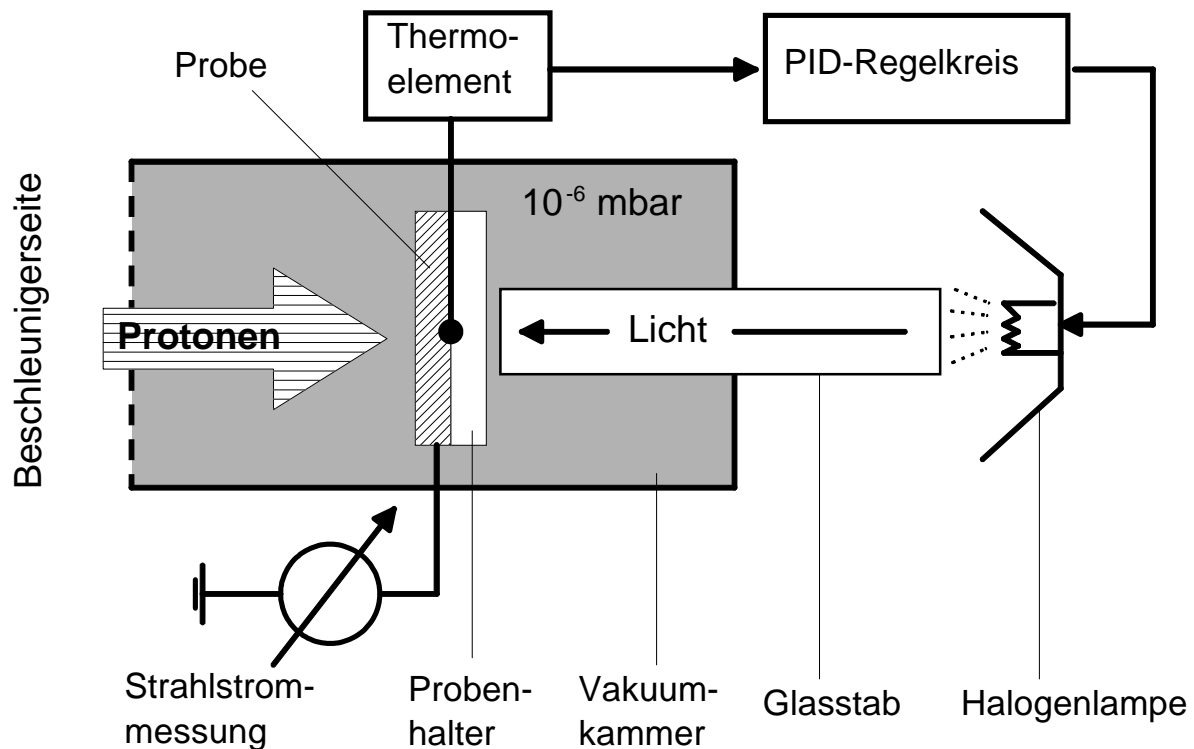


Abbildung 14.1: Schematischer Aufbau des Experiments zur Diffusionstemperatur unter Protonenbestrahlung. Die Probenheizung erfolgt über die von einer handelsüblichen Halogenlampe (min. 250 Watt) emittierte Strahlung, die über einen Glasstab in die Vakuummkammer eingekoppelt wird. Die Vakuummkammer wird an das Strahlrohr des 6 MV-Pelletron-Beschleuniger am Max-Planck-Instituts für Metallforschung (Stuttgart) angeflanscht.

Bei den Experimenten zur Diffusion unter Teilchenbestrahlung sind die folgenden beiden Punkte besonders wichtig:

- (i) Eine auf das Material abgestimmte Probenhalterung, die gewährleistet, dass die gemessene Temperatur mit der tatsächlichen Probentemperatur übereinstimmt und sich nur geringe bekannte Temperaturunterschiede ausbilden.
- (ii) Aufgrund des zu erwartenden geringen Unterschiedes zwischen der Diffusivität unter Teilchenbestrahlung und ohne Teilchenbestrahlung ist es notwendig, an einer Probe zwei Konzentrations-Tiefen-Profile zu bestimmen: eines unter Bestrahlung und – als Referenz – eines ohne Bestrahlung.

Um Punkt (i) zu gewährleisten, wurden im Rahmen dieser Arbeit umfangreiche Vorexperimente durchgeführt und eine spezielle Probenhalterung für die $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ -Proben entwickelt, die in Abschnitt 14.3 beschrieben wird.

Punkt (ii) erreicht man im Allgemeinen dadurch, dass man die Probe während der Bestrahlung zur Hälfte mit einer Blende abdeckt und die nachfolgende Ionenstrahlzerstäubung nacheinander auf der bestrahlten und unbestrahlten

Hälfte ausführt, wobei die jeweils andere Hälfte abgedeckt wird. Die Halbierung der Probe und das Abdecken der unbestrahlten Randbereiche verringern die Fläche, die abgetragen werden kann. Zusätzlich wird die nutzbare Probenfläche durch die Blendenflecken verringert, die zur Bestimmung der Abtragerate notwendig sind (Abschnitt 4.3). Die Gesamtradioaktivität der Probe muss somit hoch genug sei, um trotz des geringen nutzbaren Probenbereiches bei der gewünschten Anzahl von Schichten eine ausreichende Radioaktivität pro Schicht zu erhalten, um verlässliche Konzentrations–Tiefen-Profile ermitteln zu können¹⁷.

14.3 Temperungen im Lampenofen

Ziel war es, die Temperungen in der vorhandenen Apparatur durchzuführen, die in den beiden vorangegangenen Abschnitten kurz beschrieben wurde. Diese Apparatur ermöglichte die Temperung unter Teilchenbestrahlung, konnte aber auch separat vom Beschleuniger als Ofen zur Diffusionstemperung verwendet werden. Es war also nötig, eine relativ kompakte Probengeometrie zu entwickeln, welche den Einbau der Proben in die vorhandene Probenwechsellvorrichtung des Lampenofens ermöglichte und welche eine verlässliche Temperaturmessung gewährleistete.

Zur Vorbereitung wurde mit Dummy-Proben gearbeitet, an deren Oberfläche mittels Punktschweißens ein zusätzliches Thermoelement befestigt wurde. Diese Dummy-Proben wurden in den Probenhalter eingebaut, an dem die Thermoelemente für die Temperaturmessung während des Versuchs befestigt sind. Der Wert der Thermoelemente am Probenhalter wird als Istwert für den PID-Regelkreis verwendet. Diese Testproben (bestehend aus in die Probenhalterungen eingebaute Dummy-Proben) wurden in mehreren Testtemperungen bei unterschiedlichen Temperaturen geprüft. Dabei wurden jeweils die zu Regelung verwendete Temperatur am Probenhalter und die Probentemperatur gemessen und so der Temperaturunterschied bestimmt. Zusätzlich dienten diese Testläufe dazu, die Regelparameter des PID-Regelkreises zu optimieren.

Die Probenhalterung, mit der die besten Ergebnisse erzielt wurden und die in den späteren Experimenten zum Einsatz kam, ist in Abbildung 14.2 skizziert. Aus 25 µm dicker Tantal-Folie wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt und diese mittels eines Rundschleifgerätes entgratet. Mittels eines Skalpell wurden zwei keilförmige Schlitz für die Thermoelementdrähte eingeschnitten und zusätzlich der Rand ca. 1 mm weit sternförmig eingeschnitten. Die Probe wurde mit einem Keramikkleber¹⁸ auf dem

¹⁷ Bei der Schichtenteilung mittels Ionenstrahlerstäubung führen längere Sammelzeiten pro Folienabschnitt zu einer Erhöhung der Schichtdicke, wodurch sich zwar die Aktivität einer Schicht erhöht, die Tiefenauflösung des Konzentrations–Tiefen-Profil sich jedoch verschlechtert.

¹⁸ Spezial-Kleber 9060 B der Firma KAGER, Wärmeleitfähigkeit = 5,7 Watt/(°Cm), Wärmeausdehnung = $12,6 \cdot 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$

Probenhalter befestigt und zusätzlich mechanisch durch Umbiegen der Tantal-Folie befestigt. Der Keramikkleber stellt durch seine gute Wärmeleitfähigkeit zusätzlich den thermischen Kontakt zwischen Probenhalter und Probe her¹⁹.

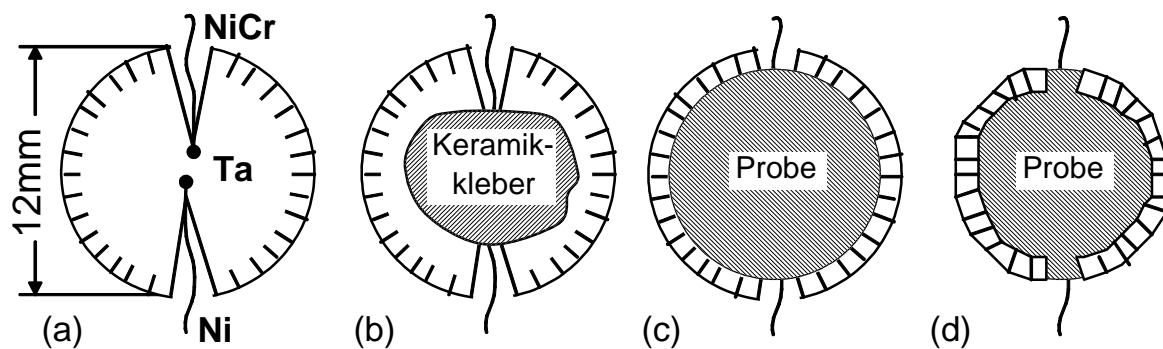


Abbildung 14.2: Prinzip der Probenhalterung und der Temperaturmessung für die Temperungen im Lampenofen. Aus 25 μm dicker Tantal-Folie wird eine Tantal-Scheibe mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt und zugeschnitten. Die NiCr–Ni-Typ K-Thermodrähte werden mit einem Punktschweißgerät festgepunktet (a). Auf dieser Tantal-Scheibe wird die Probe mit einem gut wärmeleitenden Keramikkleber und mechanisch durch Umbiegen der Tantal-Folie befestigt [(b) bis (d)].

Abbildung 14.3 zeigt eine Auftragung der Temperatur dreier Testproben gegen die am Probenhalter jeweils gemessene und zur Regelung verwendete Temperatur. Die Messungen ließen sich sehr gut reproduzieren. Aus der Steigung der angepassten Geraden von $0,98 \pm 0,01$ konnte der Temperaturunterschied zwischen Probenoberfläche und -rückseite auf ca. 5°C bestimmt werden. Dies ist ein im Vergleich zu anderen getesteten Probenhalterungen sehr niedriger Wert, was auch durch Erfahrungen an metallischen Gläsern ([Sch93], [Schu97]), $\alpha\text{-Si}$ [Vos98] und Quasikristallen [Bl00] bestätigt wird. In Abbildung 14.4 ist der typische Temperaturverlauf einer Temperung im Lampenofen wiedergegeben.

¹⁹ Für $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ ist es nicht möglich, die Thermoelementdrähte zur Temperaturmessung direkt an die Proben festzupunkten, denn dadurch bilden sich um die Punktstellen Kristallite, die in der späteren Diffusionstemperung als Kristallisationskeime wirken.

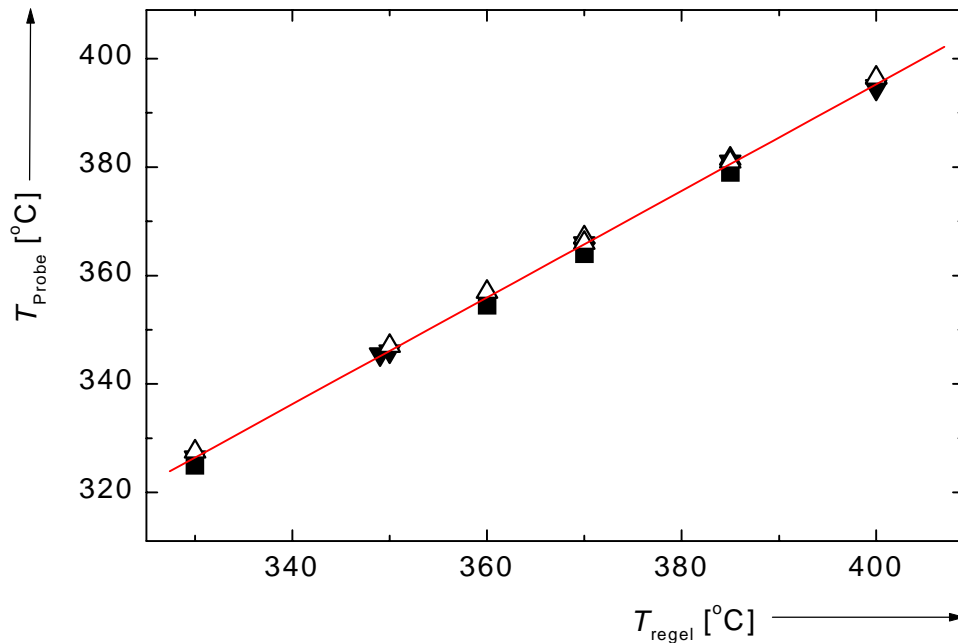


Abbildung 14.3: Kalibrierung der Proben­temperatur T_{Probe} mittels dreier Test­proben (verschiedene Symbole). T_{Probe} ist gegen die im Experiment allein maßgebende Temperatur des Probenhalters T_{regel} aufgetragen. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung einer Gerade an die Messpunkte dar. Die Steigung beträgt $0,98 \pm 0,01$, was einem Unterschied zwischen Regel- und Proben­temperatur von ca. 5°C entspricht.

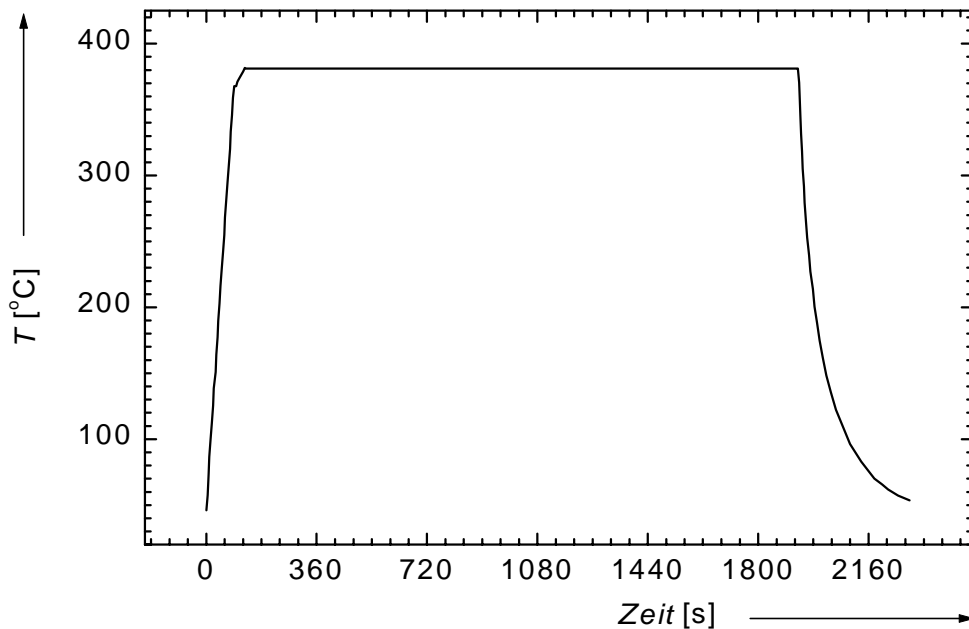


Abbildung 14.4: Typischer Temperaturverlauf bei einer Diffusionstemperatur im Lampenofen. Die Aufheizrampe benötigt 2 min, die Temperatur bei 381°C erfolgte für 30 min.

Zur Abdeckung einer Probenhälfte wurde eine halbkreisförmige Tantal-Blende auf die Probe gelegt und durch Umbiegen der Tantal-Folie befestigt. Das Vakuum im Lampenofen betrug ca. 10^{-6} mbar und war damit ca. 2 Größenordnungen schlechter als bei den Temperungen im Rohrofen. Zusätzlich wurde der Keramikkleber nicht, wie vom Hersteller empfohlen, vor dem Einsatz angelassen, da dies zu einer unerwünschten Temperung der Probe geführt hätte. Dadurch kam es aber beim Erwärmen der Probe zu einer kurzzeitigen Verschlechterung des Vakuums um ca. einen Faktor 10.

14.4 Diffusionstemperungen

Die Proben, die in den Bestrahlungsexperimenten verwendet wurden, waren aus schmelzgesponnenem Band der Herstellungs-Charge 926 II geätzt und rundgeschliffen. Die Proben wurden relaxiert, oberflächengesäubert und dann mit ^{59}Fe -Atomen mit einer Energie von 140 keV implantiert (Abschnitt 12.1). Die radioaktiven Proben wurden dann präpariert wie in Abschnitt 14.3 beschrieben. Dabei war es in einigen Fällen aufgrund der geringen Gesamtradioaktivität nicht möglich, die Oberfläche teilweise abzudecken, um somit später ein unbestrahltes und ein bestrahltes Profil zu bestimmen.

In Tabelle 14.1 sind die Parameter der unter 500 keV-Protonenbestrahlung getemperten Proben zusammengestellt. Die Diffusionstemperungen erfolgten im Temperaturbereich von 350°C (7 h) bis 395°C (9 min). Die Temperdauern waren so gewählt, dass die Proben während der Temperungen in den unterkühlten flüssigen Zustand überführt wurden. Eine Kristallisation der Proben bei diesen Temperungen wurde auf Grund der bisherigen Erfahrungen nicht erwartet, wie man anhand des ZTU-Diagramms aus Abbildung 14.5 sieht.

Temperaturbereich von 350°C bis 395°C					
Probe	Diffusionstemperung		Bestrahlung		
	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Dauer	Strom [nA]	Dosis [Ionen/ m^2]	[10^{-3}dpa]
DFer2_5 ^t	350	7 h	400	$2,0 \cdot 10^{21}$	26,1
DFer4_19 ^t	360	3 h	600	$1,3 \cdot 10^{21}$	16,8
DFer2_4 ^k	370	1h 15min	840	$7,7 \cdot 10^{20}$	10,1
DFer2_3 ^k	380	30 min	760	$3,0 \cdot 10^{20}$	4,0
DFer7_13 ^k	380	30 min	350	$1,4 \cdot 10^{20}$	1,8
DFer7_12 ^a	380	30 min	370	$1,4 \cdot 10^{20}$	1,9
DFer2_7 ^t	395	9 min	780	$1,0 \cdot 10^{20}$	1,4

Tabelle 14.1: Zusammenstellung der Temper- und Bestrahlungsparameter der unter Protonenbestrahlung getemperten ^{59}Fe -Proben (dpa: displacements per atom; die hochgestellten Buchstaben a: amorph, t: teilweise kristallisiert, k: kristallisiert).

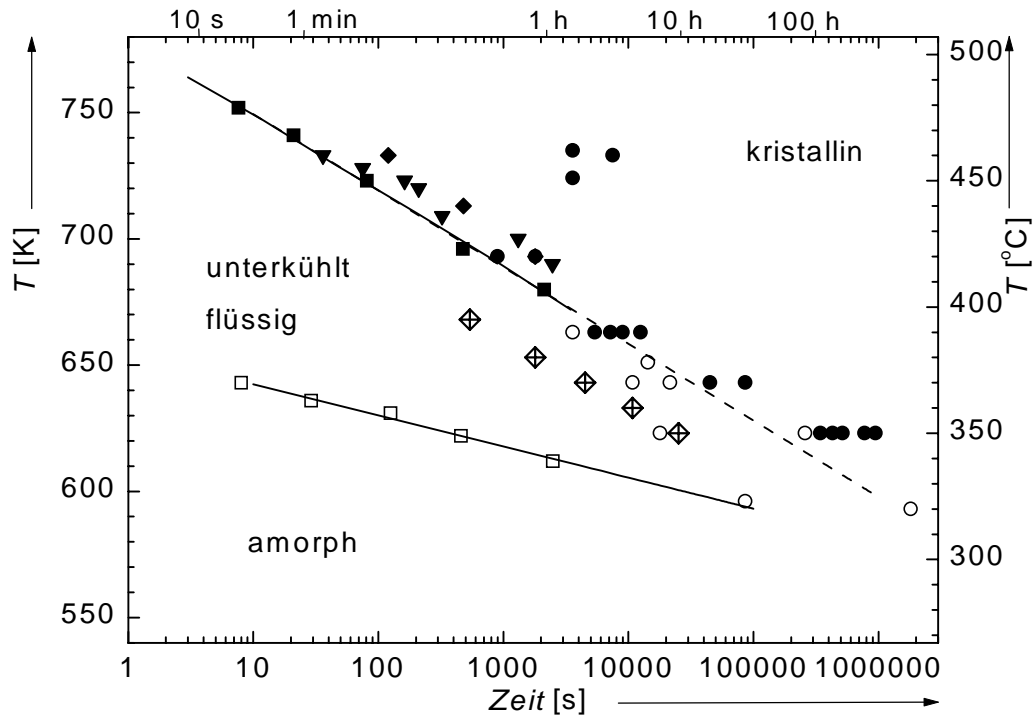


Abbildung 14.5: ZTU-Diagramm von $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ (Abschnitt 6.3.2). Die Rauten mit Kreuz bezeichnen die Diffusionstemperaturen der unter Protonenbestrahlung getemperten Fe-Proben.

14.5 Ergebnisse

Im den folgenden beiden Abschnitten sind die ^{59}Fe -Profile der unter Protonenbestrahlung getemperten Proben wiedergegeben. Wiedergegeben werden nur die Profile von Proben, bei denen Temperung und Bestrahlung den gewünschten Bedingungen entsprachen, es also zu keinen Temperaturüberschwingern oder andern experimentellen Problemen kam. Zur Bestimmung der Konzentrations-Tiefen-Profile mittels Ionenstrahlzerstäubung wurden die Proben aus den Tantal-Probenhalterungen gelöst und die nichtbestrahlten Randbereiche mit Leit-Silber abgedeckt.

Das auffälligste Ergebnis der Experimente war, dass lediglich eine der sieben Proben nach der Temperung unter Bestrahlung noch röntgenamorph war. Die Ergebnisse dieser Probe sind in Abschnitt 14.5.1 wiedergegeben. Drei weitere Proben konnten zwar ausgewertet werden, eine Überprüfung mittels Röntgenbeugung ergab aber, dass sie teilweise kristallisiert waren. Die Ergebnisse dieser Proben sind in Abschnitt 14.5.2 dargestellt. Vier von insgesamt sieben Proben zerbrachen beim Ausbau aus den Tantal-Probenhalterungen. Aufgrund der Sprödigkeit von kristallinem $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ wurde dies als Beleg dafür gewertet, dass diese Proben vollständig kristallisiert waren. Mit diesem Problem konnte aufgrund der Erfahrungen aus Abschnitt 12 und

anhand der zuvor im Lampenofen ohne Teilchenbestrahlung getemperten Proben nicht gerechnet werden.

14.5.1 Amorphe Probe

Abbildung 14.6 zeigt das Röntgen-Beugungsbild einer bei 380°C für 30 min unter 500 keV-Protonenbestrahlung getemperten Probe. Man erkennt die typischen diffusen, breiten Maxima einer amorphen Probe. Abbildung 14.7 zeigt das Konzentrations–Tiefen-Profil für ^{59}Fe dieser Probe. Die Tiefenskala wurde mittels einer Abtragerate bestimmt, die aus allen vorangegangenen Versuchen gemittelt worden war²⁰. Da es sich um eine nach der Temperung noch amorphe Probe handelt, kann man davon ausgehen, dass der Mittelwert eine gute Näherung darstellt, während man für kristallisierte Proben von einer anderen Abtragerate ausgehen muss. Aus der Anpassung der Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung an die Messpunkte wurde der Diffusionskoeffizient zu $(1,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ bestimmt. In Abbildung 14.8 ist dieser Wert in das Arrhenius-Diagramm der unbestrahlten Proben aus Abschnitt 12 als offener Kreis eingetragen. Der Wert liegt im Rahmen der Fehler auf der Arrhenius-Gerade der unbestrahlten Proben.

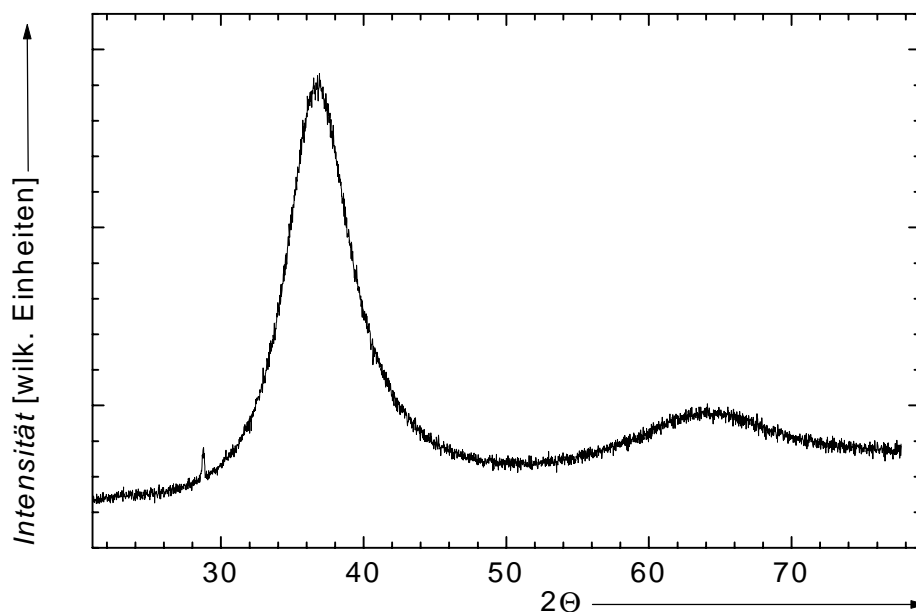


Abbildung 14.6: Röntgen-Beugungsbild der bei 380°C für 30 min geglihten Probe mit der Bezeichnung DFe7_12. Man erkennt die für die amorphe Phase charakteristischen diffusen, breiten Maxima (Abschnitt 6.1).

²⁰ Die Verwendung der mittleren Abtragerate war nötig, da eine direkte Messung der Abtragerate an dieser Probe nicht möglich war. Es handelte sich um eine mittels einer Halbkreisblende in zwei Teilproben unterteilte Probe, so dass die Teilflächen entsprechend klein waren und nur wenige Blendenflecken (Abschnitt 4.2) gesetzt werden konnten. Diese waren zudem von sehr schlechter Qualität, so dass eine interferometrische Messung der abgetragenen Höhe nicht möglich war. Das Tiefenprofil der unbestrahlten Probenhälfte ist nicht dargestellt, da es Unregelmäßigkeiten aufzeigte, die auf Probleme bei der Schichtenteilung zurückzuführen sind.

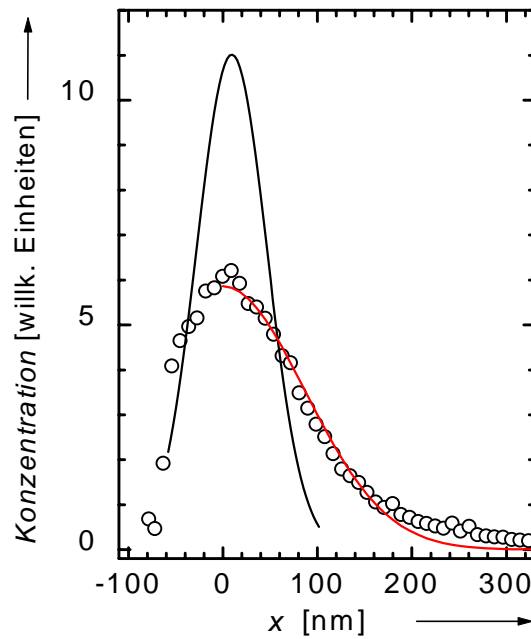


Abbildung 14.7: ^{59}Fe -Profil einer bei 380°C für 30 min unter 500 keV Protonenbestrahlung getemperten Probe (●). Die an die Messpunkte angepasste Kurve repräsentiert die Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung. Für die Auswertung wurde eine mittlere Abtragerate verwendet. Zum Vergleich ist die an das Implantationsprofil angepasste Gauß-Kurve aus Abbildung 12.3 wiedergegeben.

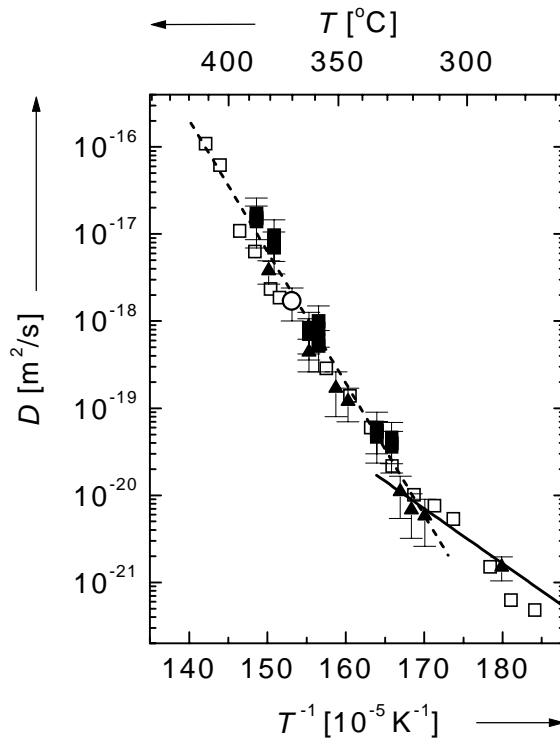


Abbildung 14.8: Arrhenius-Darstellung der aus den ungestörten (▲) und den gestörten (■) Profilen bestimmten Diffusionskoeffizienten von ^{59}Fe in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ (Abbildung 12.21). Der aus dem in Abbildung 14.7 gezeigten Profil bestimmte Diffusionskoeffizient bei 380°C unter Protonenbestrahlung ist als offener Kreis eingezeichnet (○) und beträgt $(1,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$. Dieser Wert liegt im Rahmen der experimentellen Genauigkeit auf der Arrhenius-Geraden der unbestrahlten Proben. Zum Vergleich sind die Ergebnisse über die ^{63}Ni -Diffusion in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ [Kno99a+b] (□) eingezeichnet.

14.5.2 Kristallisierte Proben

Abbildung 14.9 zeigt die Röntgen-Beugungskurven der unter Protonenbestrahlung bei 360°C für 3 h (a) und der bei 350°C für 7h (b) getemperten Proben. Zum Vergleich ist die Röntgen-Beugungskurve einer bei 390°C für 3,5 h ohne Bestrahlung getemperten Probe aus Abbildung 6.6 eingezeichnet. Der Kristallisationsgrad der beiden unter Protonenbestrahlung getemperten Proben entspricht jenem der bei 390°C für 3,5 h ohne Bestrahlung getemperten Probe. Der Kristallisationsgrad der bestrahlten Proben ist somit deutlich weiter fortgeschritten, als man es allein aufgrund der Temperatur und der Dauer der Temperung erwarten würde.

Eine dritte der teilweise kristallisierten Proben (395°C , 9 min) konnte zwar analysiert werden, zerbrach allerdings beim Ausbau. Die ist wiederum ein Hinweis darauf, dass die Probe kristallisiert war.

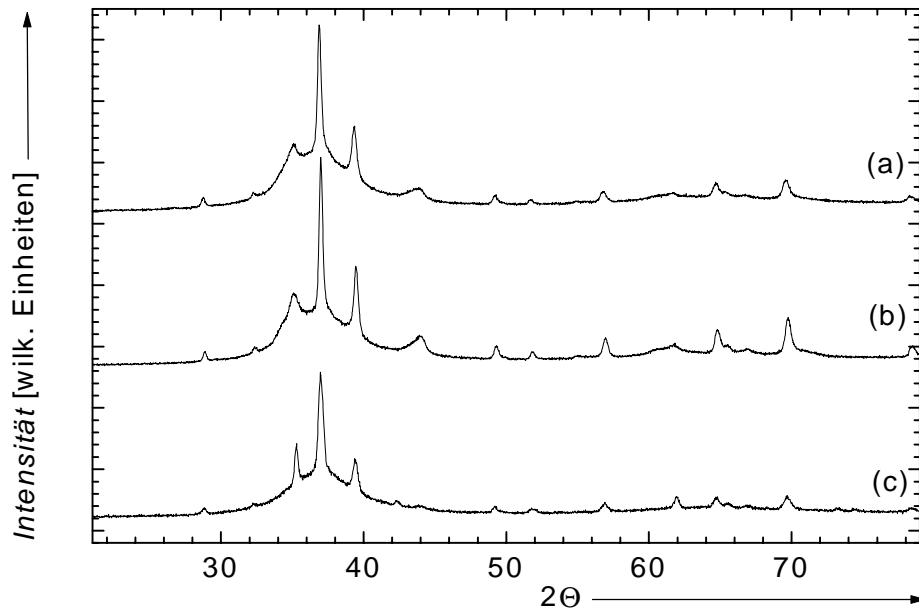


Abbildung 14.9: Röntgen-Beugungsbild dreier teilweise kristallisierter Proben: Temperungen (a) bei 360°C für 3 h unter 500 keV-Protonenbestrahlung, (b) bei 350°C für 7h unter 500 keV-Protonenbestrahlung, (c) bei 390°C für 3,5 h ohne Bestrahlung (Abbildung 6.6).

Die Abbildungen 14.10 bis 14.12 zeigen die Konzentrations–Tiefen-Profile der drei unter Protonenbestrahlung getemperten und kristallisierten Proben. In allen drei Fällen war es nicht möglich, die Abtragerate direkt an den Proben zu bestimmen. Für die Abbildungen 14.10 bis 14.12 wurde daher eine mittlere Abtragerate zugrundegelegt (Abschnitt 14.5.1). Aufgrund der unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften von amorphem und kristallinem Material kann nicht davon ausgegangen werden, dass dieser aus den Ionenstrahlzerstäubungen der amorphen Proben gewonnene Mittelwert auf die kristallisierten Proben übertragbar ist. Auf eine weitere Auswertung der Profile wurde daher verzichtet. Gegen eine Anpassung einer Lösung der Diffusionsgleichung spricht auch der Profilverlauf, der sich vor allem bei dem in Abbildung 14.12 gezeigten Profil, sowohl von gestörten, als auch von ungestörten Profilen (Abschnitt 12) sehr unterscheidet.

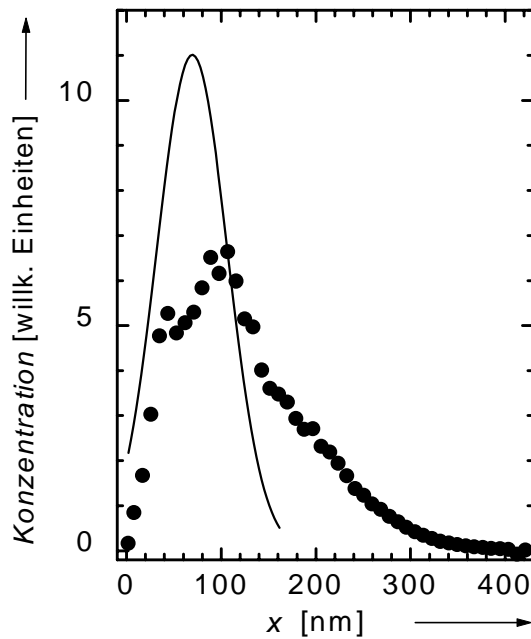


Abbildung 14.10: ^{59}Fe -Profil einer bei 360°C für 3 h unter 500 keV-Protonenbestrahlung getemperten Probe (●). Zum Vergleich ist die an das Implantationsprofil angepasste Gauß-Kurve dargestellt. Die Probe war nach der Temperung teilweise kristallisiert.

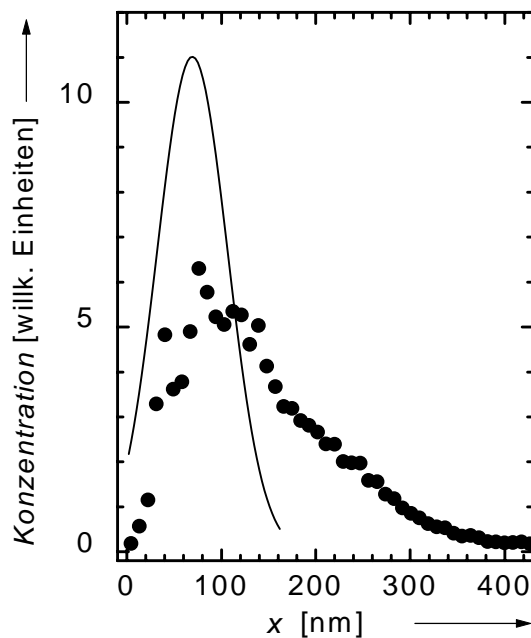


Abbildung 14.11: ^{59}Fe -Profil einer bei 395°C für 9 min unter 500 keV-Protonenbestrahlung getemperten Probe (●). Zum Vergleich ist die an das Implantationsprofil angepasste Gauß-Kurve dargestellt. Die Probe war nach der Temperung teilweise kristallisiert.

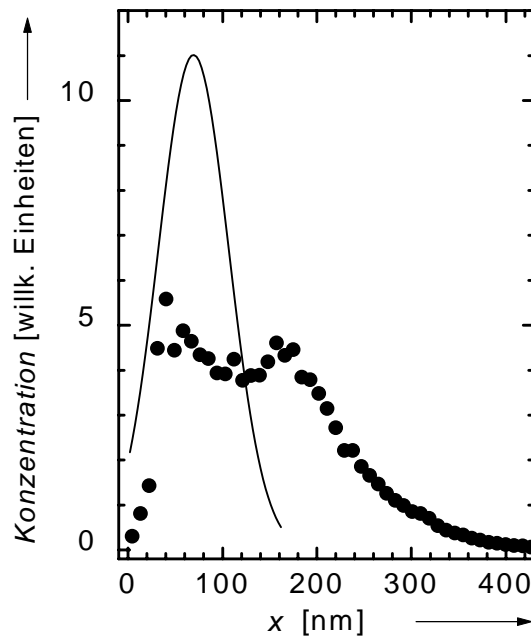


Abbildung 14.12: ^{59}Fe -Profil einer bei 350°C für 7 h unter 500 keV-Protonenbestrahlung getemperten Probe (●). Zum Vergleich ist die an das Implantationsprofil angepasste Gauß-Kurve dargestellt. Die Probe war nach der Temperung teilweise kristallisiert.

14.6 Diskussion der Bestrahlungsexperimente

Auffällig ist die Tatsache, dass die Proben bei der Temperung unter Protonenbestrahlung bis auf eine Ausnahme kristallisiert waren, obwohl dies aufgrund der bis dahin gemachten Erfahrungen nicht zu erwarten war. Schließt man experimentelle Probleme bei der Temperaturmessung aus, wovon man aufgrund der umfangreichen Vorexperimente ausgehen kann, so gibt es zwei mögliche Erklärungen für die „verfrüht“ einsetzende Kristallisation:

- (i) Während der Bestrahlung kommt es durch die Protonenbestrahlung zu lokalen Temperaturspitzen. Bei einer räumlich eng begrenzten Erwärmung von über 500°C im unterkühlten flüssigen Zustand genügt weniger als eine Sekunde zum Übergang des Materials in den kristallinen Gleichgewichtszustand. So entstehen Kristallite, die im Verlauf der weiteren Temperung als Kristallisationskeime dienen.
- (ii) Durch die Wechselwirkung der Protonen mit dem Material erfolgt eine „Energiedeposition“ im gesamten bestrahlten Probenvolumen, und das System wird in einem thermodynamischen Nicht-Gleichgewichtszustand überführt. Nach Beendigung der Protonenbestrahlung, geht das System in einen „neuen“ thermodynamischen Gleichgewichtszustand über, den stabilen kristallinen Zustand. Die Bestrahlung ermöglicht es dem System die „Barriere“ zwischen dem metastabilen, amorphen Zustand und dem kristallinen Zustand zu überwinden. Es kommt zur sogenannten bestrahlungsinduzierten Kristallisation.

Eine Unterscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten (i) und (ii) ist anhand der vorliegenden Diffusionsexperimente nicht möglich. Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten amorpher Legierungen (Mo–Ni und Fe–Cr–Ni–W) unter Teilchenbestrahlung ergaben allerdings eine Herabsetzung der Kristallisationstemperaturen um 100 bis 150 K im Vergleich zu den Kristallisationstemperaturen ohne Teilchenbestrahlung [Bri84]. Diese Ergebnisse und die Erfahrungen im Rahmen der hier vorgestellten Experimente legen den Schluss nahe, dass es notwendig ist, das Kristallisationsverhalten von $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ unter Teilchenbestrahlung genauer zu untersuchen, bevor es möglich sein wird, Diffusionsexperimente unter Teilchenbestrahlung durchzuführen, ohne dass die Legierung kristallisiert. Die sich andeutende Herabsetzung der Kristallisationstemperatur von $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ unter Teilchenbestrahlung lässt es aber wahrscheinlich erscheinen, dass die Temperdauern so kurz werden, dass der in dieser Zeit ablaufende Materietransport nicht mehr mittels Ionenstrahlzerstäubung nachgewiesen werden kann.

Welche Aussagen lassen sich trotzdem aufgrund dieses Experiments zur Diffusion unter Teilchenbestrahlung machen? In Fall der nichtkristallisierten Probe kann im Rahmen der Fehlergrenzen keine Bestrahlungsverstärkung der Diffusion beobachtet werden. Allerdings war es auch in diesem Fall nicht möglich, ein Referenzprofil an einer unbestrahlten Probe auszuwerten. Aus früheren Experimenten ist aber bekannt, dass die Diffusionskoeffizienten unter Bestrahlung nur etwa einen Faktor 2 größer sind als die ohne Bestrahlung. Dieser kleine Effekt lässt sich – sofern vorhanden – nur dann nachweisen, wenn es gelingt, ein bestrahltes und ein unbestrahltes Profil im direkten Vergleich an einer Probe zu bestimmen. Es ist also leicht möglich, dass der Fehler des unter Bestrahlung bestimmten Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung des gesuchten Effekts liegt.

Die bei den übrigen Proben beobachtete „verfrühte“ Kristallisation deutet durchaus auf eine bestrahlungsverstärkte Diffusion hin, da weitreichender Materietransport mittels Diffusion ausschlaggebend für die Bildung neuer, kristalliner Phasen ist. Andererseits ist die Diffusion in amorphen Legierungen fast immer schneller als in ihrem kristallisierten Zustand. Wenn also, wie hier, die Diffusion einerseits durch Bestrahlung verstärkt wird, andererseits aber durch das Einsetzen der Kristallisation vermindert wird, bleibt eine Deutung der Ergebnisse spekulativ.

Weiterhin beträgt das Temperaturintervall, das im Falle von $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ unter Teilchenbestrahlung experimentell zugänglich ist, nur 45°C. Dieses Intervall wird nach oben vor allem durch die mit dem Lampenofen erreichbaren Aufheizraten und den daraus resultierenden realisierbaren Temperdauern begrenzt. Die Temperdauer sollte deutlich länger sein als die Aufheizphase, sofern man keine Glühzeitkorrektur durchführt. Zum einen will man zu kurze Temperungen vermeiden, da sich sonst während der Bestrahlung kein stationärer Zustand hinsichtlich der Konzentrationen atomarer Fehlstellen einstellt. Nach unten wird das Temperaturintervall zum einen durch die Langzeitkonstanz des vom Beschleuniger gelieferten Protonenstrahls beschränkt. Zum anderen hat sich bei der Durchführung der Experimente gezeigt, dass eine

Protonenbestrahlung von 700 nA die Probe auf ca. 350°C erwärmt. Die Temperaturkontrolle kann aber nur dann funktionieren, wenn die Temperatur deutlich über der durch die Bestrahlung erzeugten Probentemperatur stattfindet. Daher war es während der hier präsentierten Experimente notwendig, den Strahlstrom zu reduzieren, um die Temperungen bei den niedrigeren Temperaturen durchführen zu können. Die in dieser Arbeit vorgestellten Temperungen unter Protonenbestrahlung konnten daher alle nur im unterkühlten flüssigen, nicht aber im amorphen Zustand, durchgeführt werden.

15 Zusammenfassung

Dank einer Vielzahl experimenteller Untersuchungen zur Diffusion in amorphen Legierungen konnten die Diffusionsmechanismen im unrelaxierten und im relaxierten amorphen Zustand weitgehend beschrieben werden ([Fra88], [Fra96], [Fra99]). Die Diffusion im unterkühlten flüssigen Zustand ist dagegen noch nicht im selben Maße verstanden. Metallische Massivgläser weisen einen Temperaturbereich von ca. 100 K auf, in dem der unterkühlte flüssige Zustand metastabil und somit für Diffusionsexperimente zugänglich ist. Mit metallischen Massivgläsern ist es also möglich, die Untersuchung der Diffusionsseigenschaften vom amorphen in den unterkühlten flüssigen Zustand auszudehnen und eventuelle Unterschiede aufzuspüren. Dabei ist die gesamte Palette von Diffusionsuntersuchungen (Messungen der Abhängigkeiten von Temperatur, Druck, der Masse der diffundierenden Atome; Experimente unter Teilchenbestrahlung; molekulardynamische Simulationen) einsetzbar.

In der vorliegenden Arbeit wurden Diffusionsuntersuchungen am metallischen Massivglas $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ durchgeführt, das in Form schmelzgesponnener Bänder vorlag. Mittels des Radiotracer-Verfahrens konnte die Fremd- und Selbstdiffusion im amorphen und im unterkühlten flüssigen Zustand untersucht werden. Die Konzentrations-Tiefen-Profile wurden mittels der Methode der Argonionenstrahlzerstäubung bestimmt.

Als Sonden für die Selbstdiffusion dienten ^{95}Zr -Tracer-Atome, die mit einer Energie von 60 keV implantiert wurden. Als Sonde für die Fremddiffusion wurde ^{59}Fe verwendet, da zu erwarten war, dass es ähnlich wie die „kleinere“ Legierungskomponente Ni diffundiert. In einer Serie von Experimenten wurden die ^{59}Fe -Tracer-Atome durch thermisches Aufdampfen auf die Probenoberfläche aufgebracht, in einer zweiten Serie wurden sie mit einer Energie von 60 keV implantiert.

Im Rahmen dieser ersten Experimente konnte keine ungestörte, „normale“ Diffusion beobachtet werden, d.h., eine Auswertung der Konzentrations-Tiefen-Profile durch Anpassen einer einfachen Lösung der Diffusionsgleichung war nicht möglich. Die Ergebnisse ließen sich aber unter der Annahme verstehen, dass die Tracer-Atome durch Verunreinigungen an der Oberfläche festgehalten wurden. Die bekannte hohe Affinität zu Sauerstoff, insbesondere der Legierungsbestandteile Zirkonium und Aluminium legten diese Vermutung nahe. Außerdem konnte durch Auger-Elektronen-Spektroskopie und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie an nichtvorbehandeltem Ausgangsmaterial eine Oberflächenoxidschicht mit einer Dicke von ca. 8 nm nachgewiesen werden. Im Bereich dieser Oberflächenschicht überwiegt das oxidisch gebundene Zirkonium, und die Legierungsbestandteile Nickel, Aluminium und Kupfer liegen in stark verminderter Konzentration vor. Diese oberflächensensitiven Untersuchungen bestätigten die Vermutung, dass unsere ersten Diffusionsexperimente durch Oberflächenverunreinigungen beeinflusst wurden. Insbesondere wurde klar, dass eine Implantation der ^{59}Fe -Tracer-Atome mit einer Energie von 60 keV nicht ausreichte, um diese tief genug in die Probe zu

implantieren, um eine Störung der ^{59}Fe -Diffusion durch Oberflächenverunreinigungen zu vermeiden.

In weiterführenden Experimenten wurden ^{59}Fe -Atome mit einer Energie von 140 keV implantiert, um diese tief genug unter der störenden Oxidschicht zu deponieren. Diffusionsexperimente mit den so präparierten Proben ergaben Konzentrations–Tiefen–Profile, die sich im Allgemeinen durch Anpassen einer einfachen Lösung der Diffusionsgleichung auswerten ließen. In einigen Fällen wurden jedoch „gestörte“ Profile gefunden, bei denen die durch die Implantation erzeugten Strahlenschäden die Diffusion der Tracer-Atome behinderten.

Anhand der mit 140 keV- ^{59}Fe -Atome implantierten Proben konnte die Temperaturabhängigkeit der ^{59}Fe -Diffusion zwischen 283°C und 400°C untersucht werden. Abbildung 15.1 zeigt die Arrhenius-Darstellung der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Diffusionskoeffizienten.

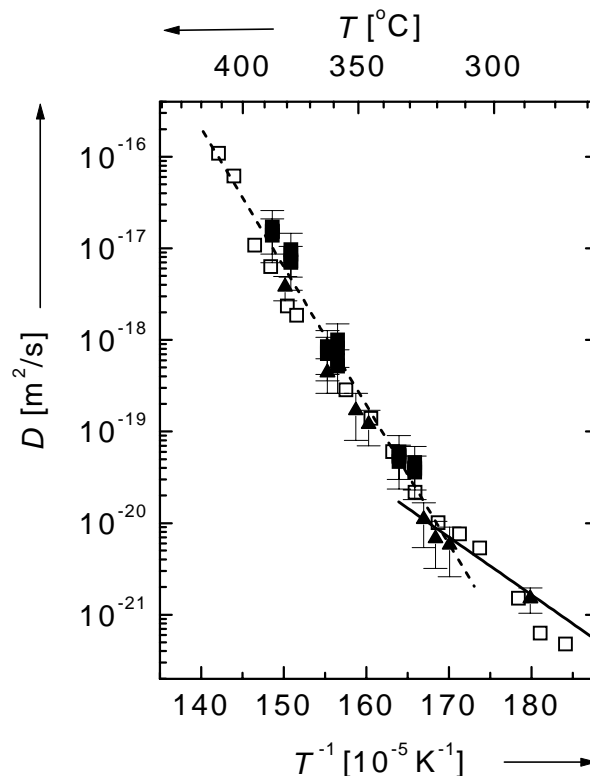


Abbildung 15.1: Arrhenius-Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit an den ungestörten (\blacktriangle) und den gestörten (\blacksquare) Profilen bestimmten Diffusionskoeffizienten von ^{59}Fe in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$. Die Fehlerbalken ergeben sich aus dem Fehler bei der Bestimmung der Abtragerate. Zum Vergleich sind die Ergebnisse über die ^{63}Ni -Diffusion in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ [Kno99a+b] (\square) eingezeichnet. Die Geraden stellen Anpassungen von Arrhenius-Gesetzen in dem jeweiligen Temperaturbereich an die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Werte dar.

Anhand von Abbildung 15.1 erkennt man, dass sich im untersuchten Temperaturbereich kein einheitliches Arrhenius-Gesetz ergibt, vielmehr findet man bei $(320\pm 25)^\circ\text{C}$ einen Übergang von niedrigeren Werten der Aktivierung-

enthalpie ΔH und des präexponentiellen Faktors D_0 im Tieftemperaturbereich zu großen Werten für ΔH und D_0 im Hochtemperaturbereich:

(i) Bereich von $(320 \pm 25)^\circ\text{C} - 283^\circ\text{C}$:

$$D = (3,6^{+6,35}_{-3,52}) \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp\left(-\frac{(1,25 \pm 0,25) \text{ eV}}{k_B T}\right), \quad (15.1)$$

(ii) Bereich von $405^\circ\text{C} - (320 \pm 25)^\circ\text{C}$:

$$D = (3,0^{+10,2}_{-2,5}) \cdot 10^5 \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp\left(-\frac{(3 \pm 0,1) \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (15.2)$$

Dieses Ergebnis stimmt erwartungsgemäß mit den Daten über die ^{63}Ni -Diffusion in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ von Knorr et al. [Kno99a+b] überein. Insbesondere tritt auch dort ein Wechsel in der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten auf. Eine derartige Änderung in der Temperaturabhängigkeit der Diffusion, bei der sich im Tieftemperaturbereich eine schnellere Diffusion ergibt, als man sie aufgrund der Extrapolation des Hochtemperatur-Arrhenius-Gesetzes zu tieferen Temperaturen hin erwarten würde, wurde auch für $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ von verschiedenen Autoren berichtet (z.B. [Fie99], [Gey96], [Kno99c], [Zum00]).

In der vorliegenden Arbeit wird der Knick in der Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit des ^{59}Fe -Diffusionskoeffizienten bei $(320 \pm 25)^\circ\text{C}$ auf einen Wechsel im Diffusionsmechanismus zurückgeführt. Unterhalb der Übergangstemperatur wird die Diffusion der ^{59}Fe -Atome durch fluktuationsbegünstigte Sprünge einzelner Atome beschrieben. Solche Sprünge werden durch thermische Fluktuationen des dem relaxierten amorphen Zustand eigenen freien Volumens ermöglicht, durch die sich lokal zeitweilig eine für einen Einzelsprung ausreichend große Lücke ergeben kann. Dieser fluktuationsbegünstigte Einzelsprung-Mechanismus ist an die Existenz „aufgelockerter Gebiete“ geknüpft, die man sich als eine Ansammlung von Quasi-Frenkel-Paaren vorstellen kann, deren räumliche Ausdehnung nur wenige Atome umfasst und deren spontane Rekombination durch atomare Unordnung verhindert wird, d.h., sie werden durch eine Entropie-Barriere stabilisiert. Oberhalb der Übergangstemperatur erfolgt die Diffusion durch eine Verlagerung der ^{59}Fe -Atome über eine räumlich und zeitlich korrelierte Bewegung benachbarter Atome entlang (dreidimensional gekrümmten) Linien. Dieser Verlagerungsketten-Mechanismus ist an ausgedehnte defekte Bereiche der amorphen Mikrostruktur geknüpft. Die Übergangstemperatur zwischen den beiden Diffusionsmechanismen wird in der vorliegenden Arbeit mit der Glasübergangstemperatur identifiziert. Am Glasübergang kommt es zu einer schlagartigen Zunahme des Volumenanteils der ausgedehnten defekten Bereiche, wodurch der Verlagerungsketten-Mechanismus begünstigt wird. Die Zunahme des Volumenanteils der ausgedehnten defekten Bereiche erklärt somit die starke Zunahme der D_0 -Werte beim Wechsel vom Tief- in den Hochtemperaturbereich (Gleichungen (15.1) und (15.2)).

Beide Diffusionsmechanismen sind in der hier gegebenen Interpretation an das Auftreten (verschiedener) defekter Bereiche der amorphen Matrix geknüpft. Die aufgelockerten Gebiete – im Falle des fluktuationsbegünstigte Einzelsprung-Mechanismus – und die ausgedehnten defekten Bereiche – im Falle des Verlagerungsketten-Mechanismus – können beide nicht im Sinne eines Diffusionsvehikels „frei“ wandern. Es handelt sich somit um direkte Diffusionsmechanismen. Beide Mechanismen erfordern die gleichzeitige Verlagerung mehrerer Atome der amorphen Matrix, damit genug Raum für die Verlagerung eines Atoms entsteht. Somit wird die ^{59}Fe -Diffusion in der vorliegenden Arbeit durch kollektive, direkte Diffusionsmechanismen erklärt. Da beide Mechanismen, der fluktuationsbegünstigte Einzelsprung-Mechanismus und der Verlagerungsketten-Mechanismus, aus der Beschreibung der Diffusion in relaxierten amorphen Legierungen bekannt sind, braucht zur Beschreibung der Diffusion im unterkühlten flüssigen Zustand kein neuer Mechanismus eingeführt zu werden.

Die in der Literatur zum Teil kontrovers diskutierte Frage, ob die Diffusion in amorphen Legierungen und in metallischen Massivgläsern durch direkte oder indirekte Mechanismen zustande kommt ([Fie00], [Kno99c], [Rät99], [Sch96a+b]), sollte anhand von Experimenten zur ^{59}Fe -Diffusion unter Protonenbestrahlung weiter untersucht werden. Die Bestrahlung wurde mittels 500 keV-Protonen durchgeführt, da diese vorwiegend zur Erzeugung von Frenkel-Paaren aus Quasi-Leerstellen und Quasi-Zwischengitteratomen führen. Stoskaskaden, die stark gestörte Bereiche zur Folge haben, treten bei Protonenbestrahlungen kaum auf. Die Diffusionstemperaturen der mit 140 keV- ^{59}Fe -Atomen implantierten Proben erfolgten im Temperaturbereich von 350°C bis 395°C. Da die Protonenbestrahlung jedoch bei 6 von 7 Proben zur Kristallisation führte, konnten in der vorliegenden Arbeit keine Aussagen zur Diffusion unter Bestrahlung getroffen werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mit implantierten Tracer-Atomen die Diffusion im amorphen und unterkühlten flüssigen Zustand von $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ zu untersuchen. Um Einflüsse der Oxidschicht auf die Diffusion der Tracer-Atome zu vermeiden, musste mit einer im Vergleich zu üblichen Tracer-Implantationen (30 keV bis 60 keV) hohen Energie von 140 keV implantiert werden. Die durch die Implantation erzeugten Strahlenschäden führten zu Effekten, die das Diffusionsverhalten der Tracer-Atome zwar beeinflussten, die Auswertung der Konzentrations-Tiefen-Profile aber zuließen. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der ^{59}Fe -Diffusion stellen einen Beitrag zur Diskussion über Diffusion im amorphen und im unterkühlten flüssigen Zustand dar.

16 Summary

Due to the great variety of experimental results on diffusion in amorphous alloys, it has been possible to develop a detailed picture of the diffusion mechanisms operating in unrelaxed and relaxed amorphous alloys ([Fra88], [Fra96], [Fra99]). Diffusion in the supercooled liquid state is not yet understood in detail. Bulk metallic alloys show an extended region of about 100 K in which the supercooled liquid state is sufficiently stable against crystallization for doing diffusion experiments. Bulk metallic alloys offer the possibility to extend the diffusion experiments from the amorphous to the supercooled liquid state by applying the whole variety of experimental tools, e.g., measurements of the temperature, mass, and pressure dependences of the diffusion coefficients, diffusion experiments under particle irradiation.

The diffusion experiments presented in this work were performed on melt-spun ribbons of the bulk metallic glass $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$. The self- and ^{59}Fe -diffusion have been investigated in the amorphous and supercooled liquid state by means of the radiotracer technique. The diffusion profiles were determined by microsectioning the samples by means of ion-beam sputtering.

Self-diffusion was studied using ^{95}Zr -tracer atoms implanted into the samples with an energy of 60 keV. The ^{59}Fe -atoms have been used to simulate the self-diffusion of the “small” Ni-atoms. In a first set of experiments the ^{59}Fe -atoms were deposited on the specimen surface by evaporation, while in a second set of experiments the ^{59}Fe -atoms were implanted with 60 keV.

During these first experiments with ^{95}Zr - and ^{59}Fe -tracer atoms “normal”, “undisturbed” diffusion was not observed, i.e., in the sense that the obtained diffusion profiles had shapes which could not be analysed by fitting a simple solution of the diffusion equation (Sec.s 7, 8, and 9). However, these profiles can be explained in terms of trapping of ^{59}Fe -atoms by impurities in the vicinity of the specimen surface. This assumption is reasonable since the high affinity of Zr and Al to oxygen is commonly known. Investigations of as-spun ribbons by means of Auger electron spectroscopy and X-ray photo-electron spectroscopy have shown that the $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ samples were covered by an about 8 nm thick Zr-oxide layer. In this surface layer, Zr-oxide is the major component, while Ni, Al, or Cu can be found only in very reduced concentrations compared to the nominal composition (Sec. 10). These results of surface-sensitive measurements obviously confirm the interpretation of the “anomalous” diffusion profiles given above. Obviously the implantation energy of 60 keV was not high enough to avoid the trapping of the radiotracer atoms in the surface oxide layers.

As a consequence, in subsequent experiments the ^{59}Fe -atoms were implanted with 140 keV to achieve a tracer deposition in greater depths of the specimens. The diffusion profiles produced in these experiments could, in general, be well described by solutions of the diffusion equation (Equation (3.14); see Sec. 3, Sec. 12.3.2). However, some diffusion profiles showed unusual features (Sec. 12.3.5). These “disturbed” diffusion profiles may be

rationalized by taking into account the influence on the ^{59}Fe diffusion of the heavy damage produced by 140 keV- ^{59}Fe -implantation.

By analysing the profiles of the 140 keV-implanted specimens, the temperature dependence of the diffusion coefficient between 283°C and 400°C was determined. Figure 15.1 shows the corresponding Arrhenius diagram. The diffusion coefficients obtained by analysing “normal” diffusion profiles are represented by filled triangles, those obtained by analysing “disturbed” diffusion profiles by filled squares. The ^{59}Fe -diffusion coefficients in Figure 15.1 are compared to the ^{63}Ni -diffusion data measured by Knorr et al. [Kno99a+b]. From Figure 15.1 it is seen that the temperature dependence of the ^{59}Fe -diffusion coefficient in the temperature region investigated cannot be described by a unique Arrhenius law. At $(320\pm 25)^\circ\text{C}$ a transition from a low-temperature region with a low activation enthalpy and a low pre-exponential factor to a high-temperature region with a significantly higher activation enthalpy and a higher pre-exponential factor takes place. The parameters of the Arrhenius lines in Figure 15.1 are given by Equation (15.1) for the low-temperature region and by Equation (15.2) for the high-temperature region. These results are in good agreement with the diffusion behaviour of ^{63}Ni in $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$ investigated by Knorr et. al [Kno99a+b], who also found a change in the temperature dependence of the diffusion coefficient. Similar changes are reported for the diffusion in $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ by several authors (e.g., [Fie99], [Gey96], [Kno99c], [Zum00]).

In the present work the change of the temperature dependence of the ^{59}Fe -diffusion at $(320\pm 25)^\circ\text{C}$ is interpreted as a change in the diffusion mechanisms. Below the transition temperature, the ^{59}Fe -atoms diffuse by jumps of single atoms into neighbouring vacant sites. These are produced by thermally activated fluctuations of spread-out free volume. The formation of such vacant sites is restricted to “unrelaxed spots” in the otherwise relaxed amorphous matrix. These unrelaxed spots comprise a few atoms only and may be imagined as small clusters of close Frenkel pairs whose recombination is impeded by atomic disorder, i.e., they are stabilized by an entropy barrier. Above the transition temperature the diffusion takes place via thermally activated displacement chains. These can be initiated or end at “extended unrelaxed regions”. The transition temperature between these two diffusion mechanisms is close to the glass transition temperature. At the glass transition temperature the volume fraction of the extended unrelaxed regions suddenly increases drastically and thus enhances the probability for the occurrence of thermally activated displacement chains.

Both diffusion mechanisms – the fluctuation-assisted single-jump mechanism and the diffusion via displacement chains – are related to “imperfect regions” in the otherwise perfectly relaxed amorphous material. It should be emphasized that neither the unrelaxed spots nor the extended unrelaxed regions serve as diffusion vehicles. Both diffusion mechanisms are therefore direct mechanisms. Since in both mechanisms collective rearrangements of atoms are necessary, these mechanisms are direct and collective as well. The fluctuation-assisted single-jump mechanism and the diffusion via displacement

chains have already been proposed as diffusion mechanisms in relaxed amorphous alloys. Therefore, the diffusion in the supercooled liquid state can be described completely within the picture developed for diffusion in amorphous alloys.

The discussion on whether the diffusion mechanisms in relaxed amorphous alloys and in bulk metallic glasses are direct or indirect is controversial ([Fie00], [Kno99c], [Rät99], [Sch96a+b]). Diffusion experiments under particle irradiation are an important tool for investigating the nature of diffusion mechanisms, since, by irradiation, defects which may act as diffusion vehicles are produced in supersaturation. Therefore, experiments on the ^{59}Fe -diffusion were conducted, using 140 keV- ^{59}Fe -implanted specimens which were otherwise identically prepared and treated as in the experiments reported above. The specimens were annealed under simultaneous 500 keV-proton irradiation (Sec. 14). Protons were chosen since the irradiation damage introduced by them is homogeneously distributed over the sample volume, whereas heavy-ion irradiation creates very inhomogeneous damage. Effects due to ion-beam mixing do not occur in the case of proton irradiation. The ^{59}Fe -diffusion was investigated in a temperature region between 350°C and 395°C. Since the proton irradiation resulted in the crystallization of 6 out of 7 samples, no conclusions can be drawn concerning diffusion under proton irradiation.

The present work has demonstrated that it is possible to use implanted tracer atoms in order to investigate the diffusion in bulk metallic alloys in both the amorphous and the supercooled liquid state. To avoid the influence of the surface impurities, the tracer atoms were implanted with an energy of 140 keV, which is higher than the energy usually used for implantation in diffusion experiments (about 30 to 60 keV). The irradiation damage introduced by this implantation may interact with the tracer atoms and thus influences the tracer diffusion. Nevertheless the diffusion profiles obtained could be analysed by fitting a solution of the diffusion equation. The investigation of the temperature dependence of the ^{59}Fe -diffusion contributes to the current discussion on diffusion mechanisms in the amorphous and the supercooled liquid state.

Anhang

I. Fehlerbetrachtung

Temperaturmessung

Während der Temperungen im Rohrofen konnte die Temperatur auf $\pm 1^\circ\text{C}$ genau geregelt werden. Im Lampenofen und im Spiegelofen konnte die Temperatur auf $\pm 0,5^\circ\text{C}$ genau geregelt werden. Berücksichtigt man zusätzlich Einflüsse durch den Einsatz verschiedener Thermoelemente und durch einen Wechsel des Messbereichs beim Aufzeichnen des Temperaturverlaufs während der Temperung, so kann man den Fehler in der Temperaturmessung auf $\pm 3^\circ\text{C}$ abschätzen.

Radioaktivitätsbestimmung

Der Fehler bei der Bestimmung der Radioaktivität einer Schicht ergibt sich nach der Poisson-Statistik zu \sqrt{N} , wobei N die Anzahl der registrierten Zerfälle ist. Der relative Fehler ergibt sich folglich zu $\sqrt{N}/N = 1/\sqrt{N}$. Durch ausreichende Messzeit kann der statistische Fehler bei der Schichtenzählung klein gehalten werden. Im Allgemeinen lag der relative Fehler bei 1%. Für Schichten mit sehr geringer Radioaktivität konnten weniger Zerfälle registriert werden. In diesen Fällen lag der relative Fehler unter 5%.

Diffusionskoeffizient

Der Fehler bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ΔD berechnet sich nach dem Gaußschen-Fehlerfortpflanzungsgesetz anhand von Gleichung (3.15) aus dem Fehler der Diffusionsverbreiterung Δx_D und dem Fehler der Temperdauer Δt :

$$\Delta D = \sqrt{\left(\frac{2x_D \Delta x_D}{4t}\right)^2 + \underbrace{\left(\frac{x_D^2 \Delta t}{4t^2}\right)^2}_{\approx 0}}. \quad (\text{A.1})$$

Der Fehler der Diffusionsverbreiterung ergibt sich aus der Anpassung der Lösung (3.14) an das Konzentrations–Tiefen-Profil. In ihn geht im Wesentlichen der Fehler bei der Bestimmung der insgesamt abgetragenen Materialhöhe ein (Abschnitt 4.3). In Anhang I.a und I.b wird ausführlich beschrieben, wie Δx_D und ΔD abgeschätzt wurden.

Der Fehler, den man bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten aufgrund des Fehlers der Dauer der Diffusionstemperung macht, ist vernachlässigbar klein. Nimmt man an, dass die Messung der Temperdauer auf ± 10 s genau erfolgte, so ist dieser Einfluss bei langen Temperungen (z.T. mehreren Tagen) ohnehin zu vernachlässigen. Auch bei kürzern Temperungen (ca. 30 min) ist er vernachlässigbar kein, da die Temperdauer quadratisch in den Diffusionskoeffizienten eingeht.

I.a Fehlerabschätzung für ungestörte Profile

Die in Abschnitt 12.3.2 vorgestellten Profile wurden analysiert, indem jedes Profil zwei Mal ausgewertet wurde, ein Mal unter Verwendung der minimalen Abtragerate und ein weiteres Mal mit der maximalen Abtragerate. An beide Profile wurden die Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst und so die Diffusionsverbreiterungen x_D bestimmt. Aus den so erhaltenen Werte $x_{D,\min}$ und $x_{D,\max}$ wurden der Mittelwert \bar{x}_D bestimmt. Δx_D ergibt sich aus der Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert. Der Diffusionskoeffizient wurde aus dem in (3.15) gegebenen Zusammenhang zwischen Diffusionsverbreiterung und Diffusionskoeffizient bestimmt. Dabei wurde im Falle der Temperungen im Rohrofen eine Aufwärmephase von 4 min von der Gesamtzeit abgezogen. Die Fehler des Diffusionskoeffizienten ΔD wurden nach Gleichung (A.1) berechnet. In Tabelle A.1 sind die Fehler für die ungestörten Profile zusammengefasst. Der relative Fehler des Diffusionskoeffizienten lässt sich zu $\pm 50\%$ abschätzen.

Probe	Diffusionstemperatur	SR [nm/min]	ΔSR [nm/min]	x_D [nm]	Δx_D	$\Delta x_D/x_D$ [%]	D [m ² /s]	ΔD [m ² /s]	$\Delta D/D$ [%]
DFer6_16	283°C, 28 d 6h	0,88	0,08	121,6	18,6	15	$1,5 \cdot 10^{-21}$	$4,6 \cdot 10^{-22}$	31
BFer1_2	315°C, 2 d	0,69	0,07	63,3	17,7	28	$5,8 \cdot 10^{-21}$	$3,2 \cdot 10^{-21}$	55
BFer2_14	321°C, 3d	0,76	0,09	83,7	22,3	25	$6,8 \cdot 10^{-21}$	$3,6 \cdot 10^{-21}$	53
DFer4_18	326°C, 2d	0,77	0,1	88,3	21,0	24	$1,1 \cdot 10^{-20}$	$5,6 \cdot 10^{-21}$	51
BFer1_10	351°C, 5h 20min	0,78	0,11	97,5	22,1	23	$1,2 \cdot 10^{-19}$	$5 \cdot 10^{-20}$	42
BFer1_3	357°C, 2h 24min	0,68	0,07	74,3	19,9	27	$1,7 \cdot 10^{-19}$	$9 \cdot 10^{-20}$	53
DFer2_9	371°C, 2h	0,74	0,08	110,8	22,3	20	$4,4 \cdot 10^{-19}$	$1,8 \cdot 10^{-19}$	41
BFer2_11	393°C, 20 min	0,83	0,08	121,4	17,4	14	$3,8 \cdot 10^{-18}$	$1,1 \cdot 10^{-18}$	29
DFer7_12	390°C, 30 min	0,87	0,13	111,6	23,5	21	$1,7 \cdot 10^{-18}$	$7,3 \cdot 10^{-19}$	43

Tabelle A.1: Diffusionsdaten für die ungestörten ⁵⁹Fe-Profile. (SR = Abtragerate, ΔSR = Fehler der Abtragerate, x_D = Diffusionsverbreiterung, Δx_D = Fehler der Diffusionsverbreiterung, $\Delta x_D/x_D$ = relativer Fehler von x_D , D = Diffusionskoeffizient, ΔD = Fehler des Diffusionskoeffizienten, $\Delta D/D$ = relativer Fehler von D). In der untersten Zeile sind die Werte der unter Protonenbestrahlung getemperten Probe aus Abschnitt 14 angegeben. Für diese wurde eine über alle bestimmten Abtrageraten gemittelte Abtragerate verwendet.

I.b Fehlerabschätzung für gestörte Profile

Bei der Auswertung der gestörten Profile wurde analog zu Abschnitt I.a verfahren, d.h., an die Profile wurden die Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst, um die Diffusionsverbreiterung zu bestimmen. Die Anpassung wurde durchgeführt, auch wenn der Profilverlauf durch (3.14) nicht vollständig wiedergegeben werden konnte. Zusätzlich wurden die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der internen Reflexionsebene und bei den Parametern des Implantationsprofils berücksichtigt.

Das Vorgehen soll exemplarisch anhand der Probe Cfer4_3 erläutert werden. Das Profil wurde ausgewertet, indem es einmal um 70 nm und ein weiteres Mal um 110 nm verschoben wurde. In beiden Fällen wurde einmal das ungestörte Implantationsprofil und einmal das gestörte Implantationsprofil als Anfangsbedingung angesetzt. Die Ergebnisse dieser Anpassungen sind in den Abbildungen A.1 und A.2 dargestellt.

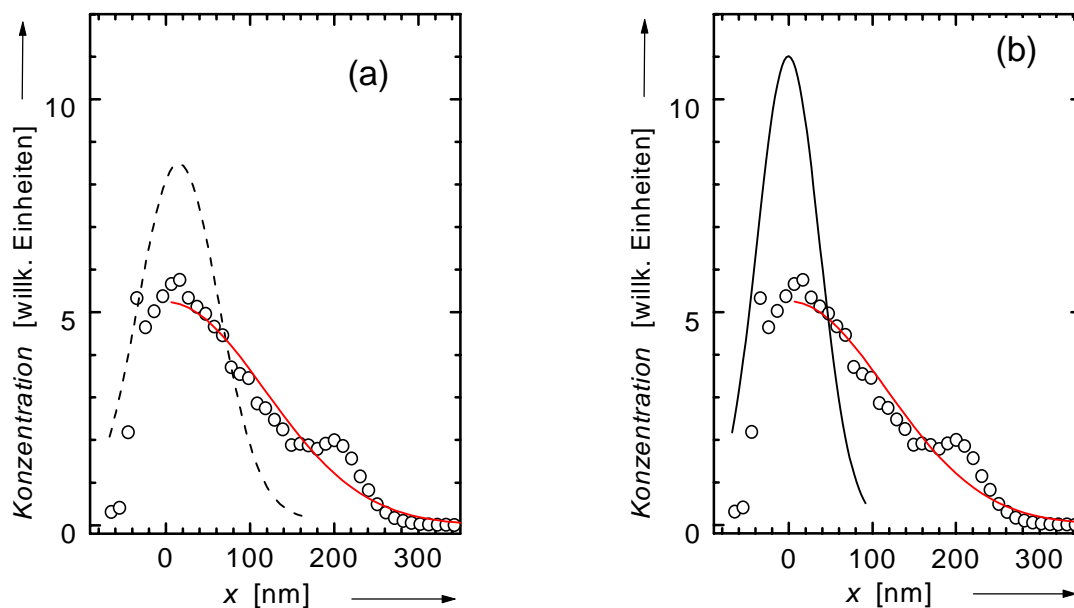


Abbildung A.1: ^{59}Fe -Profil der Probe Cfer4_3. Das Profil wurde um 70 nm verschoben. Angepasst wurde die Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung, welche die Reflexion des Tracers an einer inneren Oberfläche berücksichtigt. In (a) wurde das gestörte Implantationsprofil als Anfangsverteilung angenommen (gestrichelte Linie). Die Diffusionsverbreiterung x_D beträgt 146,3 nm. In (b) wurde das ungestörte Implantationsprofil als Anfangsverteilung angenommen (durchgezogene Linie). Die Diffusionsverbreiterung x_D beträgt 156,5 nm.

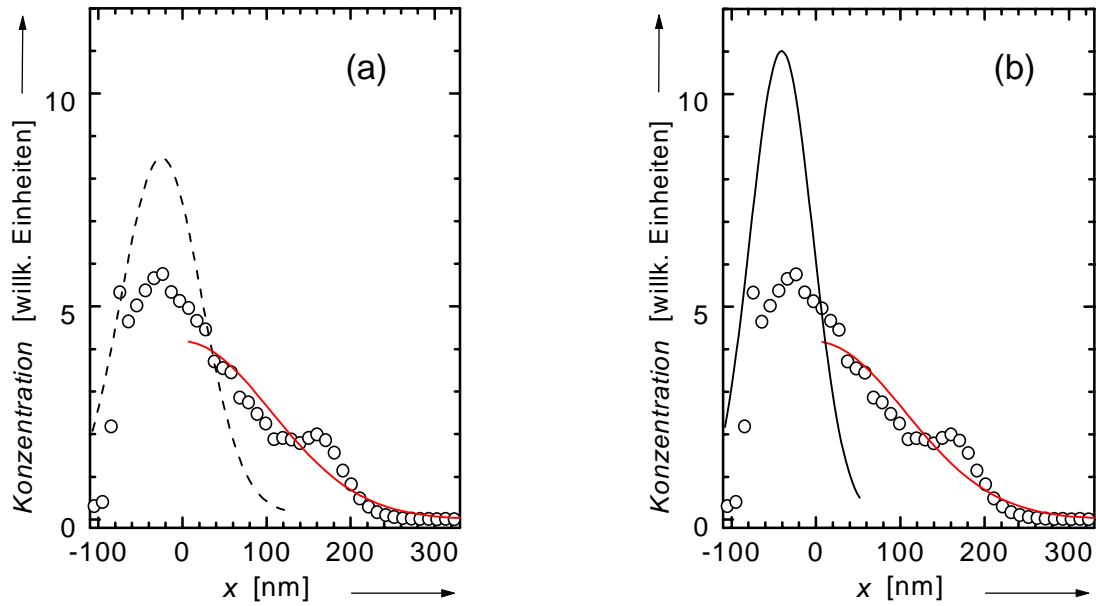


Abbildung A.2: ^{59}Fe -Profil der Probe Cfer4_3. Das Profil wurde um 110 nm verschoben. Angepasst wurde die in (3.14) angegebene Lösung der Diffusionsgleichung, welche die Reflexion des Tracers einer neuen, inneren Oberfläche berücksichtigt. In (a) wurde das gestörte Implantationsprofil als Anfangsverteilung angenommen (gestrichelte Linie). Die Diffusionsverbreiterung x_D beträgt 138,5 nm. In (b) wurde das ungestörte Implantationsprofil als Anfangsverteilung angenommen (durchgezogene Linie). Die Diffusionsverbreiterung x_D beträgt 145,0 nm.

Die aus den gestörten Profilen so bestimmten Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle A.2 zusammengestellt. Der Fehler dieser Diffusionskoeffizienten wurde dabei zu $\pm 50\%$ abgeschätzt (Anhang 1.a).

Probe	Diffusionstemperatur	SR [nm/min]	ΔSR [nm/min]	Kommentar	x_D [nm]	D [m ² /s]	ΔD [m ² /s]
CFer4_3	330°C, 37 h	1,02	0,04	Fit 1: 70 nm, ungestörtes Implantationsprofil	156,5	$4,6 \cdot 10^{-20}$	$2,3 \cdot 10^{-20}$
				Fit 2: 70 nm, gestörtes Implantationsprofil	146,3	$4,0 \cdot 10^{-20}$	$2,0 \cdot 10^{-20}$
				Fit 3: 110 nm, gestörtes Implantationsprofil	138,5	$3,6 \cdot 10^{-20}$	$1,8 \cdot 10^{-20}$
				Fit 4: 110 nm, ungestörtes Implantationsprofil	145,0	$3,9 \cdot 10^{-20}$	$1,9 \cdot 10^{-20}$
DFer4_17	337°C, 1d 6h	1,0	0,06	Fit 1: 90 nm, ab Pkt. 12, ungestörtes Implantationsprofil	161,5	$6,0 \cdot 10^{-20}$	$3,0 \cdot 10^{-20}$
				Fit 2: 90 nm ab Pkt. 12, gestörtes Implantationsprofil	153,9	$5,5 \cdot 10^{-20}$	$2,5 \cdot 10^{-20}$
				Fit 3: 90 nm, ab Pkt. 9, gestörtes Implantationsprofil	142,4	$4,7 \cdot 10^{-20}$	$2,3 \cdot 10^{-20}$
				Fit 4: 90 nm, ab Pkt. 9, ungestörtes Implantationsprofil	150,6	$5,3 \cdot 10^{-20}$	$2,6 \cdot 10^{-20}$
DFer6_24	366°C, 1h 40min	1,02	0,1	Fit 1: 110 nm, gestörtes Implantationsprofil	109,7	$5,2 \cdot 10^{-19}$	$2,6 \cdot 10^{-19}$
				Fit 2: 47 nm, ungestörtes Implantationsprofil	154,2	$1,0 \cdot 10^{-18}$	$5,0 \cdot 10^{-19}$
				Fit 3: 47 nm, gestörtes Implantationsprofil	137,7	$8,2 \cdot 10^{-19}$	$4,1 \cdot 10^{-19}$
				Fit 2: 110 nm, ungestörtes Implantationsprofil	117,5	$6,0 \cdot 10^{-19}$	$3,0 \cdot 10^{-19}$

Probe	Diffusionstemperatur	SR [nm/min]	ΔSR [nm/min]	Kommentar	x_D [nm]	D [m ² /s]	ΔD [m ² /s]
DFer6_21	371°C, 5h 15min	1,04	0,08	Fit 1: 50 nm, gestörtes Implantationsprofil	241,9	$7,8 \cdot 10^{-19}$	$3,9 \cdot 10^{-19}$
				Fit 2: 50 nm, ungestörtes Implantationsprofil	250,5	$8,4 \cdot 10^{-19}$	$4,2 \cdot 10^{-19}$
				Fit 3: 100 nm, ungestörtes Implantationsprofil	235,0	$7,4 \cdot 10^{-19}$	$3,8 \cdot 10^{-19}$
				Fit 4: 100 nm, gestörtes Implantationsprofil	230,5	$7,1 \cdot 10^{-19}$	$3,5 \cdot 10^{-19}$
DFer7_11	390°C, 15 min	1,11	0,06	Fit 1: 100 nm, gestörtes Implantationsprofil	158,9	$7,0 \cdot 10^{-18}$	$3,5 \cdot 10^{-18}$
				Fit 2: 100 nm, ungestörtes Implantationsprofil	162,7	$7,3 \cdot 10^{-18}$	$3,6 \cdot 10^{-18}$
				Fit 3: 60 nm , ungestörtes Implantationsprofil	186,8	$9,7 \cdot 10^{-18}$	$4,8 \cdot 10^{-18}$
				Fit 4: 60 nm, gestörtes Implantationsprofil	176,4	$8,6 \cdot 10^{-18}$	$4,3 \cdot 10^{-18}$
DFer4_20	400°C, 5 min	0,93	0,08	Fit 1: 90 nm, gestörtes Implantationsprofil	135,0	$1,5 \cdot 10^{-17}$	$7,5 \cdot 10^{-18}$
				Fit 2: 90 nm, ungestörtes Implantationsprofil	143,7	$1,7 \cdot 10^{-17}$	$8,5 \cdot 10^{-18}$
				Fit 3: 110 nm, gestörtes Implantationsprofil	129,0	$1,4 \cdot 10^{-17}$	$7,0 \cdot 10^{-18}$
				Fit 4: 110 nm, ungestörtes Implantationsprofil	135,9	$1,5 \cdot 10^{-17}$	$7,5 \cdot 10^{-18}$

Tabelle A.2: Aus den gestörten ⁵⁹Fe-Profilen ermittelte Diffusionsdaten. (SR = Abtragerate, ΔSR = Fehler der Abtragerate, x_D = Diffusionsverbreiterung, D = Diffusionskoeffizient, ΔD = Fehler des Diffusionskoeffizienten)

II. Beispiele nicht auswertbarer, gestörter ^{59}Fe -Profile

Die in Abschnitt 12.3.4 gezeigten gestörten Profile weisen alle eine ausgeprägte Schulter im Bereich ihrer abfallenden Flanke auf. Trotzdem konnten diese Profile, wie in Abschnitt 12.3.6 und im Anhang I.b näher erläutert, mit der Lösung (3.14) der Diffusionsgleichung ausgewertet werden. Für die mit 140 keV implantierten ^{59}Fe -Proben wurden allerdings auch Profile gefunden, die nicht so auswertbar waren. Abbildung A.3 zeigt zwei Beispiele dafür. Beide Proben waren nach der Diffusionstemperung noch amorph.

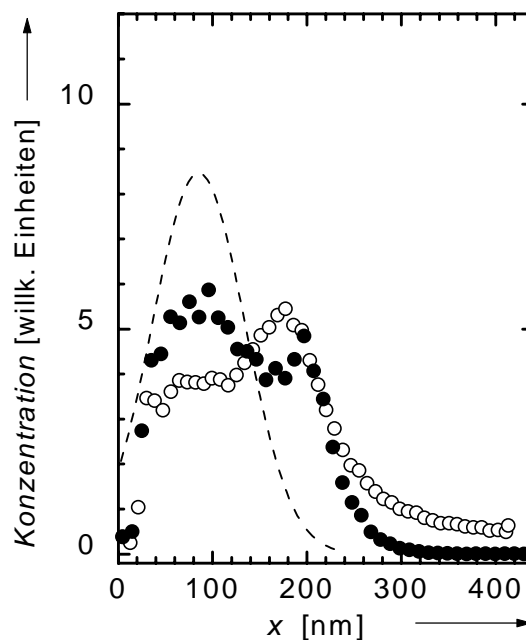


Abbildung A.3: ^{59}Fe -Profile einer bei 375°C für 40 min (●) und einer bei 373°C für 60 min (○) getemperten Probe. Die beiden Profile stellen Beispiele für gestörte Profile dar, die nicht ausgewertet wurden. Die gestrichelte Linie repräsentiert das gestörte Implantationsprofil aus Abbildung 12.13.

In Abbildung A.3 fällt auf, dass die ^{59}Fe -Konzentration im Bereich der Schulter, wesentlich höher ist als bei den in Abschnitt 12.3.5 gezeigten gestörten Profilen. Das mit geschlossenen Kreisen dargestellte Profil besitzt, ein noch im Bereich des Implantationsprofils liegendes, erstes Maximum, das nur wenig höher ist als das zweite Maximum. Das mit offenen Kreisen dargestellte Profil zeigt im Bereich des zweiten Maximums sogar eine höhere Konzentration als im Bereich des ersten. Die erhöhte ^{59}Fe -Konzentration in einer Tiefe von 400 nm belegt, trotz der Anhäufung des Tracers im Bereich des zweiten Maximums in ca. 200 nm Tiefe, eine weitreichende Diffusion der ^{59}Fe -Atome. Diese extremen Profilverläufe lassen sich qualitativ verstehen, wenn man annimmt, dass die bei der Tracer-Implantation erzeugten Eigen-Fehlstellen an Verunreinigungen in der Legierung agglomerieren. Die Tracer-Atome werden bevorzugt an den Fehlstellen-Agglomeraten festgesetzt. Die erhöhte

Konzentration in größeren Tiefen zeigt, dass offenbar nicht der gesamte Tracer im Bereich des zweiten Maximums festgesetzt wird.

III. Verschleppung der Radioaktivität beim Schichtenteilen

Bei Schichtenteilung mittels Ionenstrahlzerstäubung wurde gelegentlich eine Verschleppung der Radioaktivität, entweder von einer Schicht zur nächsten oder zwischen hintereinander gemessenen Proben, beobachtet. Dies ist vor allem für die Schichten mit niedriger Tracer-Konzentration, also im Bereich der abfallenden Flanke, ein Problem. Dabei muss man zwei Arten der Verschleppung unterscheiden:

- (i) Findet die Schichtenteilung, wie im Rahmen dieser Arbeit, mit geladenen Ionen statt, die auf die Probe beschleunigt werden, kann es bei höheren Spannungen zu einem „Vorantreiben“ des Tracers in größere Tiefen kommen. Dies kann man sich „ballistischen Effekt“ veranschaulichen. Die Argonionen treffen auf die obersten Atomlagen der Probe auf und werden abgebremst. Bei diesen Stoßvorgängen kann es geschehen, dass einzelne Atome – auch Tracer-Atome – einen Netto-Impulsübertrag erfahren, der ins Probeninnere gerichtet ist. Im Rahmen der Diplomarbeit von S. Matics [Ma97] wurden an $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ Implantationsprofile mit verschiedenen Beschleunigungsspannungen ausgewertet. Dabei ergab sich, dass eine Beschleunigungsspannung von -600 V kein Vorantreiben des Tracers verursacht. Daher wurden in dieser Arbeit alle Ionenstrahlzerstäubungen einheitlich mit dieser Spannung vorgenommen.
- (ii) Je nach Probenbefestigung kann es zu einer Verschleppung der Radioaktivität von einer Probe zur nächsten Probe kommen ([Wen94], [Kno99b]). Die hier eingesetzte, sehr einfache Probenbefestigung, bei der die Probe mit Leitsilber auf den Kupfer-Probenhalter „geklebt“ wird, hat zwar den Nachteil, das Vakuum vorübergehend zu verschlechtern, schließt jedoch eine Radioaktivitätsverschleppung aus. Der Nachweis wurde durch folgende Vorgehensweise erbracht. Zuerst wurde an einer radioaktiven Probe die Schichtenteilung vorgenommen, diese aber abgebrochen, solange noch Radioaktivität vorhanden war. Unmittelbar anschließend und unter Verwendung desselben „Films“ wurde an einer anderen Probe, ohne implantierte Radiotracer-Atome, die Schichtenteilung durchgeführt. Auf diese Weise wurde ein „Film“ mit Schichten erzeugt, von denen die vorderen von der radioaktiven, die hinteren von der nichtradioaktiven Probe stammten. Die Schichten wurden im LSC-Zähler ausgewertet. In Abbildung A.4 erkennt man einen deutlichen Wechsel in der Zählrate beim Übergang von den Schichten der radioaktiven Probe auf die nichtradioaktive Probe. Die Zählrate der letzten Schicht der radioaktiven Probe betrug 247 cpm (counts per minute), die Zählraten an allen Schichten der nichtradioaktiven Probe entsprechen der Nullrate. Daher kann auch diese zweite Ursache für Aktivitätsverschleppung ausgeschlossen werden.

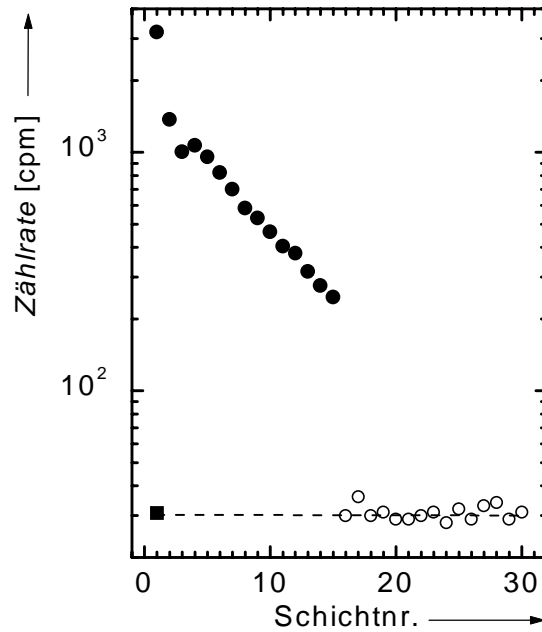


Abbildung A.4: Aufeinanderfolgende Abstäubung einer radioaktiven (●) und einer nichtradioaktiven (○) Probe. Die Sammelzeit für die Folienabschnitte wurde beim Wechsel der Proben nicht verändert. Man erkennt, dass mit dem Probenwechsel auch keine Aktivität mehr nachweisbar ist, d.h., es findet keine Verschleppung von Radioaktivität statt, wenn man verschiedene Proben hintereinander analysiert. Die Zählrate bei der nichtradioaktiven Probe (gestrichelte Linie) stimmt mit der Nullrate (■) überein.

IV. Fallenverzögerte Diffusion

IV.a Motivation

Wie in Abschnitt 9.4 erörtert, lassen die Ergebnisse der Abschnitte 7, 8 und 9 auf starke Oberflächenverunreinigungen der Proben schließen, die als Fallen für die diffundierenden Radiotracer-Atome fungieren. Mit der ortsabhängigen Fallenkonzentration wird auch der Diffusionskoeffizient ortsabhängig, und die in Abschnitt 3 gemachte Annahme eines ortsunabhängigen Diffusionskoeffizienten, die zur Herleitung der Diffusionsgleichung (3.4) führte, ist nicht mehr erfüllt. Im Falle eines ortsabhängigen Diffusionskoeffizienten gilt in einer Raum-Dimension die zu (3.3) äquivalente Form

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D^* [c(x)] \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right\}, \quad (\text{A.2})$$

wobei $c(x)$ die ortsabhängige Fallenverteilung, $D^*(c(x))$ den indirekt über die Fallenverteilung ortsabhängigen Diffusionskoeffizienten, $C(x,t)$ die Radiotracer-Konzentrations-Verteilung, t die Zeit und x den Ort bezeichnen. Dabei wird $C(x,t)$ in [Länge^{-3}] angegeben, während $c(x)$ dimensionslos ist. Für den Diffusionskoeffizienten gilt dabei

$$D^* = \frac{D}{1 + \exp\left(\frac{H^B}{k_B T}\right) c(x)}. \quad (\text{A.3})$$

Dabei bezeichnen D den ortsunabhängigen Diffusionskoeffizient bei Abwesenheit von Fallen, H^B die Bindungsenthalpie der Radiotracer-Atome an die Fallen (im Folgenden Fallentiefe genannt), k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Gibt man die Anfangsverteilung $C(x,0)$, die Randbedingungen und die Fallenverteilung $c(x)$ vor, so erhält man, wenn man (A.3) in (A.2) einsetzt, eine partielle, lineare, homogene Differentialgleichung, die im Allgemeinen nicht analytisch lösbar ist. In Zusammenarbeit mit M. Brunelli am Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart wurde ein Programm zur numerischen Lösung der fallenverzögerten Diffusion entwickelt. Ziel war es dabei, bei vorgegebener Fallenverteilungen die zeitliche Entwicklung der Anfangsverteilung der Radiotracer-Atome infolge ihrer Diffusion zu analysieren. Durch einen Vergleich mit den in Abschnitt 9 vorgestellten Profilen sollte versucht werden, eine genauere Vorstellung vom Einfluss der Oberflächenverunreinigungen auf die Tracer-Diffusion zu erhalten. Das Programm und die dadurch gewonnenen Ergebnisse sollen in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

IV.b Numerische Lösung der Diffusionsgleichung

Das Programm zur numerischen Lösung von (A.2) liest drei Eingabedateien ein. Die erste (init.dat) enthält in tabellarischer Form die Anfangsverteilung des Tracers, $C(x,0)$. Die zweite Datei (trap.dat) enthält ebenfalls tabellarisch die Fallenverteilung $c(x)$. Dabei ist zu beachten, dass beide Dateien die Funktionen $C(x,0)$ und $c(x)$ an denselben Punkten x_j vorgeben und die Gesamtzahl der Stützstellen N übereinstimmen muss. Über die dritte Datei (param.dat) werden die Parameter zur Beschreibung des „Diffusionsexperiments“ eingelesen. Sie enthält den Wert des Diffusionskoeffizienten D , die Fallentiefe H^B , die Temperatur T und die Gesamtzeit t_{ges} , d.h. die Diffusionsdauer, über die das Programm läuft. Das Programm erlaubt somit eine einfache Variation von Anfangs- und Fallenverteilung sowie der Diffusionsparameter durch eine Veränderung der Eingabedateien.

Da es sich bei der Diffusionsgleichung um einen wohlbekannten Gleichungstyp handelt, finden sich Lösungsansätze für das hier behandelte Problem des ortsabhängigen Diffusionskoeffizienten in der Literatur. Bei der Programmierung des in Abschnitt IV.c angegebene Programms wurde daher auf bewährte numerische Rezepte aus [Pre92] zurückgegriffen. Aus der Definition des Differenzenquotienten folgt, dass sich (A.2) durch

$$\frac{C_j^{n+1} - C_j^n}{\Delta t} = \frac{D_{j+1/2}^* (C_{j+1}^n - C_j^n) - D_{j-1/2}^* (C_j^n - C_{j-1}^n)}{(\Delta x)^2} \quad (\text{A.4})$$

annähern lässt. Insbesondere wurde das in [Pre92] angegebenen Stabilitätskriterium

$$\Delta t \leq \min_j \left[\frac{(\Delta x)^2}{2D_{j+1/2}^*} \right] \quad (\text{A.5})$$

verwendet. In (A.5) und (A.6) ist j der laufende Index der Ortskoordinate x , n der laufende Index, der die Zeitschritte zählt. Des weiteren gilt

$$D_{j+1/2}^* \equiv D^*(x_{j+1/2}), \quad (\text{A.6})$$

$$\Delta x \equiv x_j - x_{j-1} \quad (\text{A.7})$$

$$\Delta t \equiv t_n - t_{n-1}. \quad (\text{A.8})$$

IV.c Ergebnisse

Die in den Abbildungen A.4 bis A.8 gezeigten Ergebnisse sind mit einer Gaußförmigen Anfangsverteilung ($x_0 = 70 \text{ nm}$, $\sigma = 37 \text{ nm}$) für 650 K und einem Diffusionskoeffizienten von $10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ berechnet. Dabei wurde eine vollständige Reflexion der Radiotracer-Atome an der Oberfläche $x = 0$ als Randbedingung angenommen:

$$\left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0. \quad (\text{A.9})$$

Es wurde mit Gauß-förmigen, stufenförmigen und exponentiell abfallenden Fallenverteilungen gearbeitet. Außerdem wurde die Fallentiefe H^B und die Gesamtfallenkonzentration variiert. In den Abbildungen sind die Fallenverteilungen einheitlich als dicke Linien und die Anfangsverteilung der Radiotracer-Atome als durchgezogene, dünne Linien eingezeichnet.

Ortsunabhängiger Diffusionskoeffizient

Abbildung A.5 zeigt die Situation ohne Fallen, d.h. für einen ortsunabhängigen Diffusionskoeffizient. Anhand dieser Kurven wurde das Programm getestet, indem an die berechneten Kurvenverläufe die Lösung (3.13.) der Diffusionsgleichung angepasst wurde. Der so bestimmte Diffusionskoeffizient stimmte mit dem Wert von $10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ überein, der dem Programm vorgegebenen wurde.

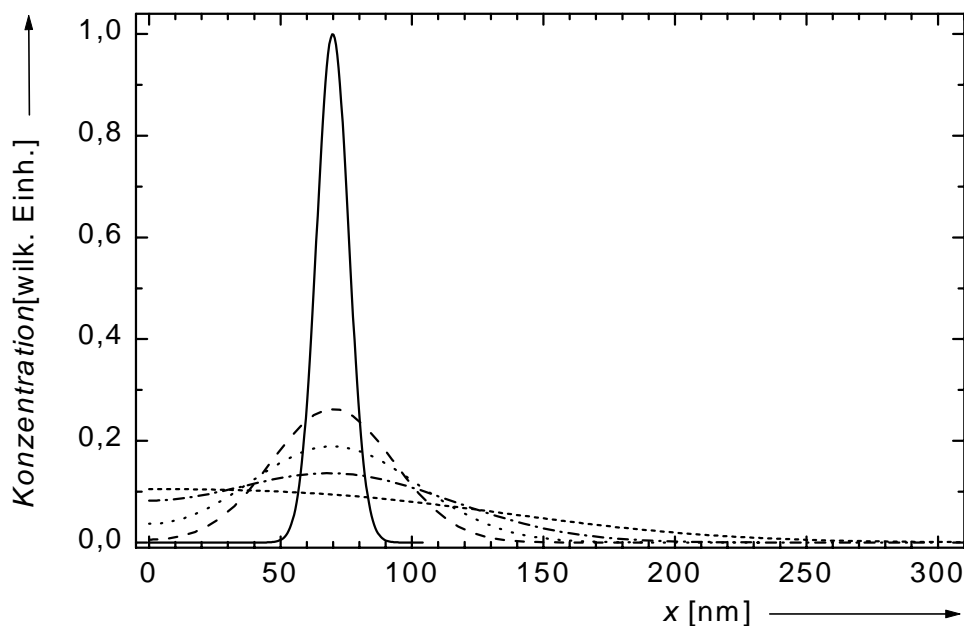


Abbildung A.5: Diffusion ohne Fallen, d.h. ortsunabhängiger Diffusionskoeffizient. Anfangsverteilung (durchgezogene, dünne Linie, $x_0 = 70 \text{ nm}$, $\sigma = 37 \text{ nm}$). Außerdem ist $T = 650\text{K}$ und $D = 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$. Die übrigen Linien in der Reihenfolge abnehmender Maxima gehören zu den Diffusionszeiten 250 s, 500 s, 1000 s und 3000 s.

Exponentiell abfallende Fallenverteilung

Abbildung A.6 zeigt die Ergebnisse bei Vorgabe einer von der Oberfläche her exponentiell abfallenden Fallenverteilung (dicke Linie) mit Fallen einer Tiefe von 0,3 eV. Man erkennt, dass die Kurven mit zunehmender Zeit immer asymmetrischer werden. Die kleinere Abbildung im rechten oberen Eck von Abbildung A.6 zeigt das Ergebnis der Simulation bei einer geringeren Fallentiefe von 0,1 eV. Die übrigen Parameter sind identisch. Für die niedrigere Fallentiefe von 0,1 eV sind die Profile erwartungsgemäß auch für lange Zeiten noch symmetrischer als bei gleicher Diffusionsdauer und einer Fallentiefe von 0,3 eV.

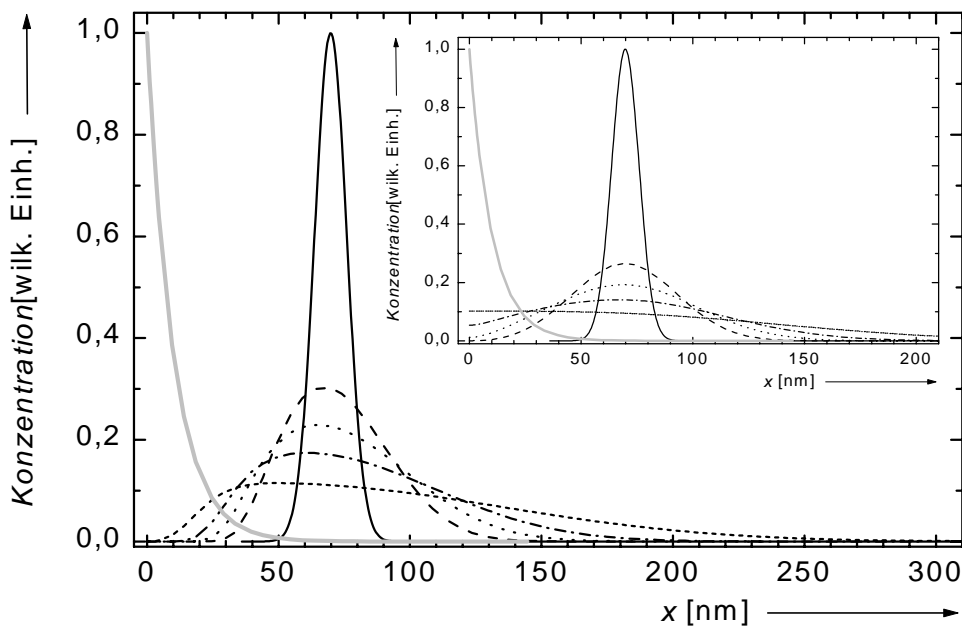


Abbildung A.6: Gauß-förmige Anfangsverteilung der Radiotracer-Atome (durchgezogene, dünne Linie, $x_0 = 70 \text{ nm}$, $\sigma = 37 \text{ nm}$) und von der Oberfläche her exponentiell abnehmende Fallenverteilung (dicke Linie) $c(x) = c_0 \exp(-lx)$ mit $c_0 = 1$, $l = 10 \text{ nm}^{-1}$. Außerdem sind $H^B = 0,3 \text{ eV}$, $T = 650 \text{ K}$, $D = 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$. Die übrigen Kurven gehören in der Reihenfolge abnehmender Höhe der Maxima zu Simulationsdauern von 250 s, 500 s, 1000 s und 3000 s. Die Abbildung im rechten oberen Eck zeigt – bei sonst identischen Parametern – das Ergebnis der Simulation für flachere Fallen mit $H^B = 0,1 \text{ eV}$.

Abbildung A.7 zeigt ebenfalls die zeitliche Entwicklung bei exponentiell abfallender Fallenverteilung (dicke Linie), aber mit einer wesentlich größeren Eindringtiefe als im Beispiel aus Abbildung A.6.

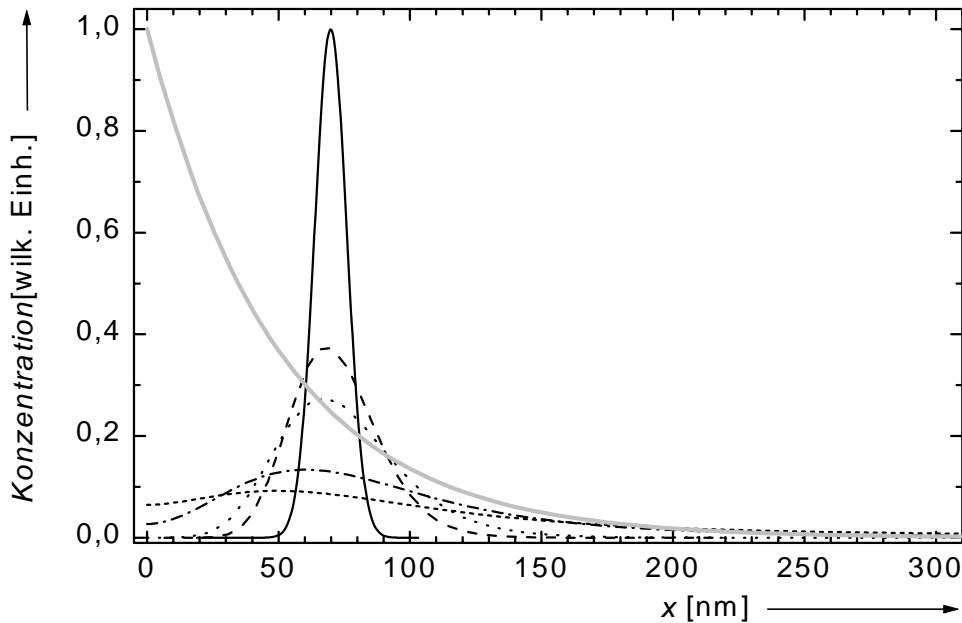


Abbildung A.7: Gauß-förmige Anfangsverteilung der Radiotracer-Atome (durchgezogene, dünne Linie, $x_0 = 70 \text{ nm}$, $\sigma = 37 \text{ nm}$) und von der Oberfläche exponentiell abnehmende Fallenverteilung (dicke Linie) $c(x) = c_0 \exp(-lx)$ mit $c_0 = 1$, $l = 50 \text{ nm}^{-1}$. Außerdem sind $H^B = 0,3 \text{ eV}$, $T = 650 \text{ K}$, $D = 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$. Die übrigen Kurven gehören in der Reihenfolge abnehmender Höhe der Maxima zu Simulationsdauern von 6000 s , 12000 s , 50000 s und 100000 s . Aufgrund der höheren Fallenkonzentration müssen wesentlich längere Diffusionszeiten t als bei dem Beispiel in Abbildung A.6 simuliert werden, um in beiden Fällen eine ähnliche Verbreiterung zu erhalten.

Stufenförmige Fallenverteilung

Abbildung A.8 zeigt die zeitliche Entwicklung unter Annahme einer stufenförmigen Fallenverteilung. Diese Fallenverteilung soll eine abgeschlossene Oxidschicht auf dem eigentlich zu untersuchenden Material simulieren.

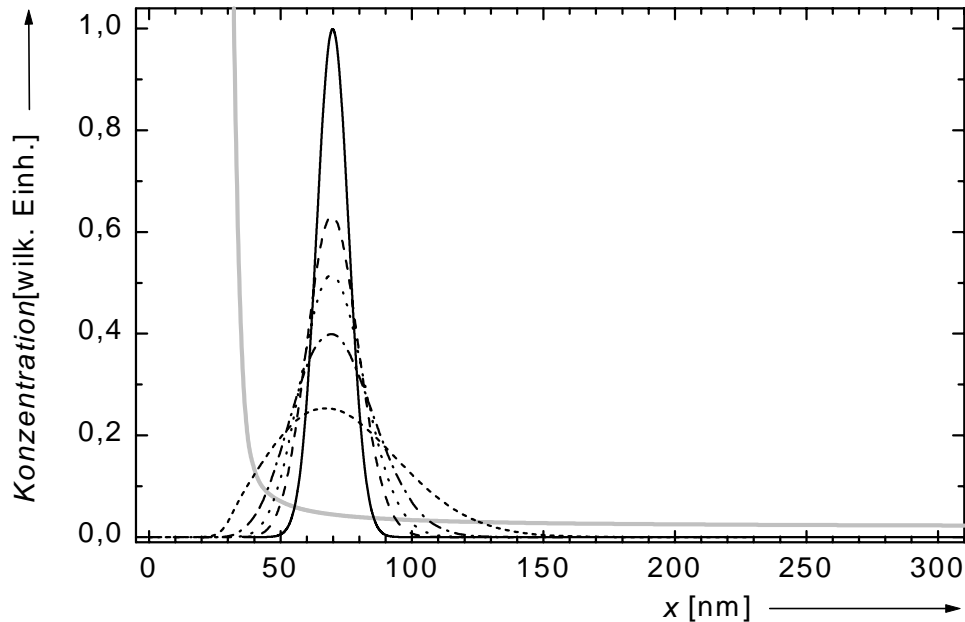


Abbildung A.8: Gauß-förmige Anfangsverteilung der Radiotracer-Atome (durchgezogene, dünne Linie, $x_0 = 70 \text{ nm}$, $\sigma = 37 \text{ nm}$) und von der Oberfläche stufenförmig abnehmende Fallenverteilung (dicke Linie). Außerdem sind $H^B = 0,3 \text{ eV}$, $T = 650 \text{ K}$, $D = 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$. Die übrigen Kurven gehören in der Reihenfolge abnehmender Höhe der Maxima zu Simulationsdauern von 250 s, 500 s, 1000 s und 3000 s.

Gauß-förmige Fallenverteilung

Abbildung A.9 zeigt die zeitliche Entwicklung der Anfangsverteilung der Radiotracer-Atome unter der Annahme, einer Gauß-förmigen Fallenverteilung mit dem Maximum zwischen der Oberfläche und dem Maximum der Verteilung der Tracer-Atome. Diese Situation kann sich z.B. dann ergeben, wenn das leerstellenreiche Gebiet der Implantationsschädigung als Falle für die diffundierenden Atome fungiert. Der Profilverlauf, mit einem Bereich, in dem die Radiotracer-Atome scheinbar „stehen bleiben“, und einem Bereich mit abfallender, „normal“ verbreiteter Flanke, scheint am ehesten den in Abschnitt 9 gezeigten Profilen zu entsprechen. Das Maximum, das sich in dem Überlappungsbereich zwischen Fallen- und Anfangsverteilung ergibt, wird mit zunehmender Fallenkonzentration c_0 ausgeprägter. Dies ist in der Abbildung im rechten oberen Eck der Abbildung A.9 ($t = 3000$ s) zu erkennen, wobei die punktierten Kurven in den beiden Teilen der Abbildung identisch sind.

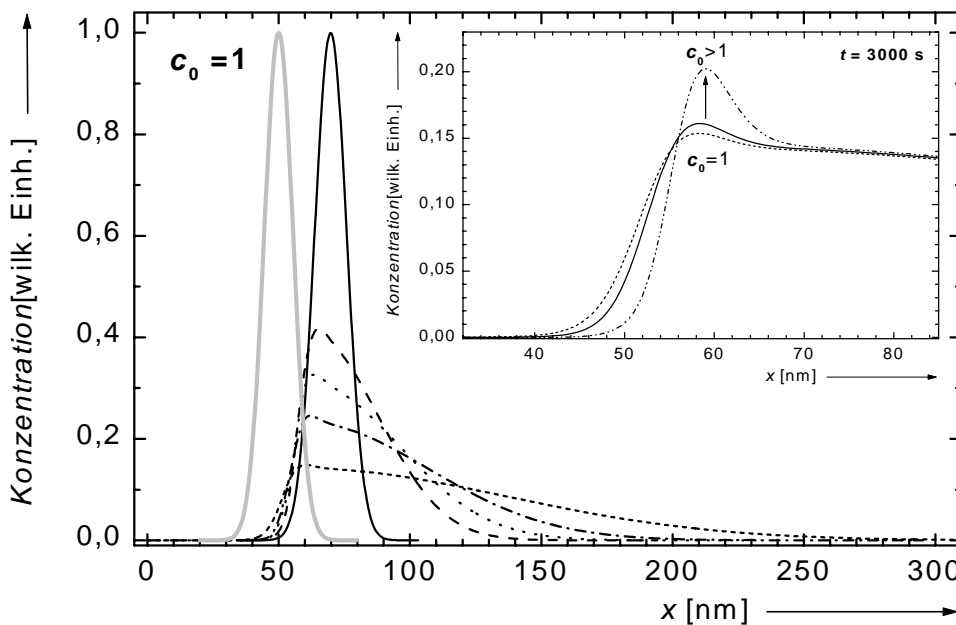


Abbildung A.9 Gauß-förmige Anfangsverteilung der Radiotracer-Atome (durchgezogene, dünne Linie, $x_0 = 70$ nm, $\sigma = 37$ nm) und Gauß-förmige Fallenverteilung (dicke Linie, $x_0 = 50$ nm, $\sigma = 30$ nm). Außerdem sind $H^B = 0,3$ eV, $T = 650$ K, $D = 10^{-18}$ m²/s. Die übrigen Kurven gehören in der Reihenfolge abnehmender Höhe der Maxima zu Simulationsdauern von 250 s, 500 s, 1000 s und 3000 s. Die Abbildung in der rechten oberen Ecke zeigt, wie bei sonst identischen Parametern und $t = 3000$ s bei zunehmender Fallenkonzentration ein zunehmend deutlicheres Maximum „stehen bleibt“. Der Pfeil zeigt in Richtung zunehmender Fallenkonzentration. Die punktierten Linien in beiden Abbildungen sind identisch.

IV.d Diskussion

Am Beispiel exponentiell abfallender (Abbildungen A.6 und A.7) und stufenförmig abfallender (Abbildung A.8) Oberflächenverunreinigungs-konzentrationen sollte untersucht werden, inwieweit das einfache Modell der fallenverzögerten Diffusion, die in Abschnitt 9 gefundenen Profile qualitativ erklären kann. Das in Abbildung A.9 gezeigte Beispiel der Gauß-förmigen Fallenverteilung soll dagegen die mögliche Rolle des durch die Implantation eingebrachten Strahlenschadens als Fallen für den Tracer simulieren.

Es ist jedoch zu erwarten, dass sich die Oberflächenschicht während der Diffusionstemperatur verändert. Dies wurde in Abschnitt 10 anhand der Untersuchungen mittels XPS an getemperten und ungetemperten Proben bestätigt. So ist zu erwarten, dass sich die Fallenverteilung während der Diffusionstemperatur ändert. Auch die durch die Implantation erzeugten Strahlenschäden stellen keine statische Fallenverteilung dar, da auch von ihnen anzunehmen ist, dass sie thermisch aktiviert wandern und ausheilen können. Dazu kommt, dass die einfache Annahme eines Gauß-förmigen Strahlenschadens nicht der tatsächlichen, bei der Implantation erzeugten Schädigung des Materials entspricht. Der durch die Implantation der Radiotracer-Atome erzeugte Strahlenschaden besteht vielmehr aus einem dem Tracer vorgelagerten leerstellenreichen Gebiet und einem dem Tracer nachgelagerten zwischengitteratomreichen Gebiet (Abschnitt 12.4). Während der Diffusionstemperatur diffundieren beide Defekttypen (Leerstellen und Zwischengitteratome), werden teilweise rekombinieren oder auch agglomerieren. Die Diffusion der Zwischengitteratome kann zur Erhöhung der Diffusivität der Tracer-Atome führen. An Agglomeraten aus Zwischengitteratomen werden die Tracer-Atome dagegen festgehalten.

Diese zeitlich veränderliche Einflüsse auf die Fallenverteilung werden von dem Programm in der vorliegenden Version nicht berücksichtigt. Es ist daher nicht davon auszugehen, dass die Komplexität der hier vorliegenden Situation von dem Programm richtig beschrieben wird. Die Simulationen von Uematsu [Uem99] zu der bei der Implantation von B in Si beobachteten „Transient Enhanced Diffusion“ berücksichtigen zeitlich veränderliche Einflüsse wie die Bildung von B-Agglomeraeren und deren Wiederauflösung und den daraus resultierenden Einfluss auf die Diffusion der B-Atome. Diese Modelle erlauben eine genauere Simulation der bei der Diffusion von implantierten Atomen auftretenden Effekte [Eag94], [Jar95], [Raf96], [Sto97].

Trotzdem erfüllt das hier vorgestellte Programm seinen Zweck, dem Experimentator durch die Variationsmöglichkeit von Fallenverteilung, Fallentiefe H^B und Fallenkonzentration, ein besseres Gefühl für die Randbedingungen der experimentell bestimmten Profile zu vermitteln, wenn diese nicht einer Form entsprechen, die sich durch eine der einfachen Lösungen der Diffusionsgleichung aus Abschnitt 3.1 beschreiben lässt.

IV.e Programm DIFFGEN.c

```
#include <stdio.h>
#include <malloc.h>
#include <math.h>

double *STY,*STX,*xlast;
double *TTY,*TTX;
double kb=8.617e-5,T=0.0,E=0.0,TIME=0.0,D=0.0,TP=0.0,DE=0.0;
int DIM;

main()
{
    int i;
    i = 0;
    TP = 0.0;
    readinit();          /* Initial distribution. */
    readtrap();          /* Initial trap distribution. */
    readparameter();     /* Initial parameter. */
    writeinit();
    while(TP<TIME ) {
        step();
    }
    write();
}

write()
{
    FILE *fp;
    int i;
    fp = fopen("res.dat","w");
    fprintf(fp,"#Temperature [K] = %f\n",T);
    fprintf(fp,"#Energy [eV] = %f\n",E);
    fprintf(fp,"#Puntual time [sec] = %f\n",TP);
    fprintf(fp,"#Diffusion coefficient [nm^2/sec] = %f\n",D);
    fprintf(fp,"#Trap constant [1/nm] = %f\n",TP);
    fprintf(fp,"#Value of exp(E/kT) = %f\n",DE);
    fprintf(fp,"#Value of maximal time = %f\n",TIME);
    for(i=0;i<=DIM-1;i++) {
        fprintf(fp,"%f %f\n",STX[i],STY[i]);
    }
}

writeinit()
{
    FILE *fp;
    int i;
    fp = fopen("initial.dat","w");
    fprintf(fp,"#Temperature [K] = %f\n",T);
    fprintf(fp,"#Energy [eV] = %f\n",E);
    fprintf(fp,"#Puntual time [sec] = %f\n",TP);
```

```

    fprintf(fp, "#Diffusion coefficient [nm^2/sec] = %f\n", D);
    fprintf(fp, "#Trap constant [1/nm] = %f\n", TP);
    fprintf(fp, "#Value of exp(E/kT) = %f\n", DE);
    for(i=0; i<=DIM-1; i++) {
        fprintf(fp, "%f %f\n", STX[i], xlast[i]);
    }
}

readparameter()
{
FILE *fp;
char s[100], s1[100], s2[100], s3[100];
float a;
fp = fopen("param.dat", "r");
fscanf(fp, "%s %s %s %f", s, s1, s2, &a);
    T = (double)a;
fscanf(fp, "%s %s %s %f", s, s1, s2, &a);
    E = (double)a;
fscanf(fp, "%s %s %s %s %f", s, s1, s2, s3, &a);
    TIME = (double)a;
fscanf(fp, "%s %s %s %s %f", s, s1, s2, s3, &a);
    D = (double)a;
    DE = exp(E/(kb*T));
}

readinit()
{
FILE *fp;
int N;
double a, b;
float k, l;
fp = fopen("init.dat", "r");
if(fp==NULL)
{
printf("I cannot open initial file.\n");
exit(-1);
}
N = 0;
while(!feof(fp))
{
fscanf(fp, "%f %f", &k, &l);
N++;
}
rewind(fp);
STX = (double *)calloc(N, sizeof(double));
    STY = (double *)calloc(N, sizeof(double));
    xlast = (double *)calloc(N, sizeof(double));
    N = 0;
    while(!feof(fp))
        {
            fscanf(fp, "%f %f", &k, &l);

```

```

        *(STX+N)=(double)k;
        *(xlast+N)=(double)l;
        N++;
    }
    fclose(fp);
    DIM = N-1;
    return;
}

readtrap()
{
    FILE *fp;
    int N;
    double a,b;
    float k,l;
    fp = fopen("trap.dat","r");
    if(fp==NULL)
    {
        printf("I cannot open initial file.\n");
        exit(-1);
    }
    N = 0;
    while(!feof(fp))
    {
        fscanf(fp,"%f %f",&k,&l);
        N++;
    }
    rewind(fp);
    TTX = (double *)calloc(N,sizeof(double));
    TTY = (double *)calloc(N,sizeof(double));
    N = 0;
    while(!feof(fp))
    {
        fscanf(fp,"%f %f",&k,&l);
        *(TTX+N)=(double)k;
        *(TTY+N)=(double)l;
        N++;
    }
    fclose(fp);

    return;
    if( (N-1)!=DIM || TTX[DIM-1] != STX[DIM-1] ) {
        printf("The initial distribution and the trap distribution are unequal.\n");
        exit(-1);
    }
}

double DD(double x,double C)
{
    double out;
    out = D/(1.0+DE*C);
}

```

```

    return(out);
}

step()
{
    double dx,dt,dm,CP,CM;
    int i;
    dx = STX[1]-STX[0];

    dt = 1000000.0;
    for(i=0;i<=DIM-2;i++){
        dm = dx*dx/(2.0*DD(STX[i]+dx/2.0,(TTY[i+1]+TTY[i])/2.0));
        if(dm < dt) dt = dm;
    }
    for(i=1;i<=DIM-2;i++) {
        CP = (TTY[i+1]+TTY[i])/2.0;
        CM = (TTY[i]+TTY[i-1])/2.0;
        STY[i] = xlast[i] + dt*(DD(STX[i]+dx/2.0,CP)*(xlast[i+1]-xlast[i])
            - DD(STX[i]-dx/2.0,CM)*
            (-xlast[i-1]+xlast[i]) )/(dx*dx);
    }

    STY[0] = STY[1];
    STY[DIM-1] = 0.0;
    for( i=0;i<=DIM-1;i++) {
        xlast[i] = STY[i];
    }

    TP = TP + dt;
}

```


Literatur

- [Ang85] Angell, C.A., in: *Relaxation in Complex Systems*, Hrsg.: K. Ngai, G.B. Wright, National Technical Information Series, U.S. Department of Commerce, Springfield 1985: *Strong and Fragile Liquids*
- [Ang98] Angell, A., *Nature* **393** (1998) 521-524: *Liquid landscape*
- [Ave89] Averback, R.S., Hahn, H., *Mater. Sci. Forum* **37** (1989) 245–252: *Defects and Diffusion in Amorphous NiZr*
- [Bau67] Baumgärtner, F., *Tabellen zur Neutronenaktivierung*, Karl Thiemig, München 1967
- [Blü00] Blüher, R., Frank, W., Grushko, B., *Mater. Sci. Engng* **294–296** (2000) 689–692: *Diffusion of ^{103}Pd and ^{195}Au in Icosahedral $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$ under Proton Irradiation*
- [Bøt87] Bøttiger, J., Pampus, K., Torp, B., *Europhys. Lett.* **4** (1987) 915–919: *Diffusion during Ion Irradiation in Amorphous PdCuSi*
- [Bri84] Brimhall, J. L., *J. Mater. Sci.* **19** (1984) 1818–1826: *Effect of Irradiation Particle Mass on Crystallization of Amorphous Alloys*
- [Bud97] Budke, E., Fielitz, P., Macht, M.-P., Naundorf, V., Froberg, G., *Def. Diff. Forum* **143–147** (1997) 825–830: *Impurity Diffusion in Zr-Ti-Cu-Ni-Be Bulk Glasses*
- [Bus95] Busch, R., Schneider, S., Peker, A., Johnson, W.L., *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 1544–1546: *Decomposition and Primary Crystallization in Undercooled $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ Melts*
- [Bus97] Busch, R., Bakke, E. und Johnson, W.L., *Mater. Sci. Forum* **235–238** (1997) 327–336: *On the Glass Forming Ability of Bulk Metallic Glasses*
- [Bus98a] Busch, R., Johnson, W.L., *Mater. Sci. Forum* **269–272** (1998) 577–582: *The Supercooled Liquid of the Bulk Metallic Glass Forming $\text{Zr}_{46.25}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ Alloy on Long Time Scales*
- [Bus98b] Busch, R., private Mitteilung
- [Car93] Carstanjen, H.D., Decker, W., Stoll, H., *Z. f. Metallkde* **84** (1993) 368–380: *The 6 MV Pelletron at Stuttgart – an Accelerator for Ions, Positrons and Electrons.*
- [CCL95] Childs, K. D., Carlson, B. A., LaVanier, L. A., Moulder, J. F., Paul, D. F., Stickle, W. F., Watson, G. D. *Handbook of Auger- Electron-Spectroscopy*, 3. Auflage, Hrsg.: C.L. Hedberg, Physical Electronics Inc., Minnesota 1995
- [Cra56] Crank, J., *Mathematics of Diffusion*, 2. Auflage, Clarendon Press, Oxford 1956
- [Cum97] Cummins, H.Z., Gen Li, Hwang, Y.H., Shen, G.Q., Du, W.M., Hernandez, J. Tao, N.J., *Z. f. Phys. B* **103** (1997) 501–519: *Dynamics of Supercooled Liquids and Glasses: Comparison of Experiments with Theoretical Predictions*
- [Eag94] Eaglesham, D.J., Stolk, P.A., Gossmann, H.-J. und Poate, J.M., *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 2305–2307: *Implantation and Transient B Diffusion in Si: The Source of the Interstitials*
- [Eck98] Eckert, J., Mattern, N., Zinkevitch, M., Seidel, M., *Mater. Trans. JIM* **39** (1998) 623–632: *Crystallization Behaviour and Phase Formation in Zr-Al-Cu-Ni Metallic Glass Containing Oxygen*
- [Edi96] Ediger, M. D., Angell, C. A., Nagel, S. R., *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 13200–13212: *Supercooled Liquids and Glasses*
- [Ehm98] Ehmler, H., Heesemann, A., Rätzke, K., Faupel, F., Geyer, U., *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 4919–4922: *Mass Dependence of Diffusion in a Supercooled Metallic Glass*
- [Ehm99a] Ehmler, H., Rätzke, K., Faupel, F., *J. Non-Cryst. Solids* **250–252** (1999) 684–688: *Isotope Effect in the Supercooled Liquid State of Bulk Metallic Glasses*
- [Ehm99b] Ehmler, H., Dissertation, Universität Kiel 1999: *Isotopieeffekt der Diffusion in der unterkühlten Schmelze metallischer Massivgläser*

- [Fau92] Faupel, F., Phys. Stat. Sol. (a) **134** (1992) 9–59: *Diffusion in Non-Crystalline Metallic and Organic Media – Review Article*
- [Fec95] Fecht, H. J., Mater. Trans. JIM **36** (1995) 777–793: *Thermodynamic Properties of Amorphous Solids – Glass Formation and Glass Transition – Overview*
- [Fie99] Fielitz, P., Macht, M.-P., Naundorf, V., Froberg, G., J. Non-Cryst. Solids **250–252** (1999) 674–678: *Diffusion in ZrTiCuNiBe Bulk Glasses at Temperatures around the Glass Transition*
- [Fir96] Firestone, R. B., *Table of Isotopes, 8. Auflage*, John Wiley & Sons, Chichester 1996
- [Fra88] Frank, W., Horváth, J. und Kronmüller, H., Mater. Sci. Engng **97** (1988) 415–418: *Diffusion Mechanisms in Amorphous Alloys*
- [Fra91] Frank, W., Def. Diff. Forum **75** (1991) 121–147: *The Interplay of Solute- and Self- Diffusion – A Key for Revealing Diffusion Mechanisms in Silicon and Germanium*
- [Fra94] Frank, W., Hörner, A., Scharwaechter, P., Kronmüller, H., Mater. Sci. Engng **A179/A180** (1994) 36–40: *Diffusion in Amorphous Metallic Alloys*
- [Fra96] Frank, W., Hamlescher, U., Kronmüller, H., Scharwaechter, P., Schuler, T., Phys. Scripta **T66** (1996) 201–206: *Diffusion in Amorphous Metallic Alloys – Experiments, Molecular-Dynamics Simulation, Interpretation*
- [Fra99] Frank, W., Scharwaechter, P., Blüher, R., in: *Continuum Models and Discrete Systems*, Hrsg: E. Inan and K. Z. Markov, World Scientific Publishing, Singapore 1998, p.562–569: *Diffusion in Non-Crystalline Solids, Particularly Metallic Glasses and Quasicrystals*
- [Gau98] Gaukel, C., Schober, H. R., Sol. Stat. Com. **107** (1998) 1–5: *Diffusion Mechanisms in Under-Cooled Binary Metal Liquids of $Zr_{67}Cu_{33}$*
- [Geb98a] Gebert, A., Eckert, J., Schultz, L., Acta mater. **46** (1998) 5475–5482, *Effect of Oxygen on Phase Formation and Thermal Stability of Slowly Cooled $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$ Metallic Glass*
- [Geb98b] Gebert, A., Eckert, J., Bauer, H.-D., Schultz, L., Mater. Sci. Forum **269–272** (1998) 797–802: *Characteristics of Slowly Cooled Z-Al-Cu-Ni Bulk Samples with Different Oxygen Content*
- [Gey95] Geyer, U., Schneider, S., Johnson, W.L., Qiu, Y., Tombrello, T.A., Macht, M.-P., Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 2364–2367: *Atomic Diffusion in the Supercooled Liquid and Glassy State of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ Alloy*
- [Gey96] Geyer, U. und Johnson, W. L., Schneider, S., Qiu, Y. und Tombrello, T.A., Macht, M.-P., Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 2492–2494: *Small Atom Diffusion and Breakdown of the Stokes-Einstein Relation in the Supercooled Liquid State of the $Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ Alloy*
- [Göt95] Götze, W., Ljörngen, L., Transport Theory and Statistical Physics **24** (1995) 801–853: *The Mode Coupling Theory of Structural Relaxations*
- [Ham96] Hamlescher, U., Dissertation, Universität Stuttgart 1996: *Molekular-dynamische Simulationen zur Anisotropie und Temperaturabhängigkeit der Schwellenenergie für Strahlenschäden in Kupfer*
- [Hee97] Heesemann, A., Dissertation, Univerität Kiel 1997: *Konzentrations- und Massenabhängigkeit der Diffusion in Kobalt-Zirkon Gläsern.*
- [Her97] Hermann, H., Wiedemann, A., Uebele, P., J. Phys.: Condens. Mater. **9** (1997) L509–L516: *A Model for the Decomposition Kinetics of the Bulk Amorphous $Zr_{41}Be_{22.5}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}$ Alloy*
- [HHF96] Höhne, G. W. H., Hemminger, W., Flammersheim, H.-J., *Differential Scanning Calorimetry, An Introduction for Practitioners*, Springer Verlag, Berlin 1996
- [Höf92] Höfler, H. J., Averbach, R. S., Rummel, G., Mehrer, H., Phil. Mag. Lett. **66** (1992) 301–306: *Activation Volume of Diffusion in Amorphous Ni_xZr_{1-x} Alloys*
- [Hör93] Hörner, A., Dissertation, Universität Stuttgart 1993: *Selbstdiffusion in metallischen Gläsern: Näherung des effektiven Mediums und molekulardynamische Simulationen*
- [Hor87] Horváth, J., Pfahler, K., Ulfert, W., Frank, W., Kronmüller, H., Mater. Sci. Forum **15–18** (1987), 523–528: *Diffusion in Amorphous Metallic Alloys*

- [Ino95] Inoue, A., Mater. Sci. Forum **179–181** (1995) 691–700: *Slowly-Cooled Bulk Amorphous Alloys*
- [Ino99] Inoue, A., Mater. Sci. Engng **A267** (1999) 171–183: *Stabilization and High Strain-Rate Superplasticity of Metallic Supercooled Liquid*
- [ISKP] <http://www.iskp.uni-bonn.de/isosep/>
- [Jar95] Jaraiz, M., Gilmer, G.H. und Poate, J.M., de la Rubia, T.D., Appl. Phys. Lett. **68** (1995) 409–411: *Atomistic Calculations of Ion Implantation in Si: Point Defect and Transient Enhanced Diffusion Phenomena*
- [Joh98] Johnson, G., Mel'cuk, A. I., Gould, H., Klein, W., Mountain, D., Phys. Rev. E **57** (1998) 5707–5718: *Molecular-Dynamics Study of Long-Lived Structures in a Fragile Glass-Forming Liquid*
- [Joh99] Johnson, W.L., MRS Bulletin **24** (1999) 42–56: *Bulk Glass-Forming Metallic Alloys: Science and Technology*.
- [Jun86] Jung, P., Ansari, M. I., Klein, H., Meertens, D., J. Nucl. Mater. **148** (1986) 148–156: *Diffusion and γ -Precipitation in Ni(Al) Alloys under Proton Irradiation*
- [Kaw95] Kawamura, Y., Kato, H., Inoue, A., Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 2008–2010: *Full Strength Compacts by Extrusion of Glassy Metal Powder at the Supercooled Liquid State*
- [KHH98] Kärger, J., Heitjans, P., Haberland, R., (Hrsg.), *Diffusion in Condensed Matter*, Vieweg, Braunschweig 1998
- [Kie99] Kiene, M., Strunskus, T., Hasse, G., Faupel, F., in: *Bulk Metallic Glasses*, Hrsg.: W. L. Johnson, C. T. Liu, A. Inoue, *Proceedings of the MRS Symposium Proc. 554*, Boston, 1999, p167–172: *Oxide Formation on the Bulk Metallic Glass $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$* ,
- [Kle60] Klement, W., Willens, R.H., Duwez, P., Nature **187** (1960) 869–870: *Non-Crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys*
- [Klu98a] Klugkist, P., Rätzke, K., Rehders, S., Troche, P., Faupel, F., Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 3288–3291: *Activation Volume of ^{57}Co Diffusion in Amorphous $Co_{81}Zr_{19}$*
- [Klu98b] Klugkist, P., Rätzke, K., Faupel, F., Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 614–617, *Evidence of Defect-Mediated Zirconium Self-Diffusion in Amorphous $Co_{92}Zr_8$*
- [Kno99a] Knorr, K., Mehrer, H., M.-P. Macht, *Selbstdiffusion in metallischen Massivgläsern* Verhandl. DPG(VI) 34,856 (1999)
- [Kno99b] Knorr, K., Dissertation, Universität Münster 1999: *Selbstdiffusion in metallischen Massivgläsern*
- [Kno99c] Knorr, K., Macht, M.-P., Freitag, K., Mehrer, H., J. Non-Cryst. Solids **250–252** (1999) 669–673: *Self-Diffusion in the Amorphous and Supercooled Liquid State of the Bulk Metallic Glass $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{26.5}$*
- [Kös96a] Köster, U., Meinhardt, J., Roos, S. und Liebertz, H., Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 179–181: *Formation of Quasicrystals in Bulk Glass Forming Zr-Cu-Ni-Al Alloys*
- [Kös96b] Köster, U., Meinhardt, J., Roos, S. und Rüdiger, A., Mater. Sci. Forum. **225–227** (1996) 311–316: *Influence of Oxygen Contents on Nanocrystallization of $Co_{33}Zr_{67}$ and $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ Alloys*
- [Kro91] Kronmüller, H., Frank, W., Hörner, A., Mater. Sci. Engng **A133** (1991) 410–414: *Diffusion and Structural-Relaxation Mechanisms in Metallic Glasses*
- [Liu97] Liu, Jun-Ming, Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 1968–1970: *Decomposition of Amorphous $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ Alloys: As Investigated by Small Angle Neutron Scattering*
- [Lun00] Lunkenheimer, P., Schneider, U., Brand, R., Loidl, A., Phys. Blätter **6** (2000) 35–41: *Relaxationsdynamik in Gläsern*
- [Ma97] Matics, S., Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1997: *Experimentelle Untersuchungen der Diffusion implantierter Tracer-Atome in amorphen Festkörpern*
- [Mac98] Macht, M.-P., private Mitteilung

- [Mai74] Maier, K., Schüle, W., Euratom-Report **EUR 3234d**, Ispra 1974: *Niederenergetische Ionenstrahl-Kathodenzerstäubung als allgemein anwendbares Abtrageverfahren zur Messung von Festkörperdiffusion*
- [Mas99] Masuhr, A., Waniuk, T.A., Busch, R., Johnson, W.L., Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 2290–2293: *Time Scales for Viscous Flow, Atomic Transport and Crystallization in the Liquid and Supercooled Liquid States of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$*
- [Mat97] Mattern, N., Eckert, J., Seidel, M., Kühn, U., Doyle, S., Bächer, I., Mater. Sci. Engng **A226–A228** (1997) 468–473: *Relaxation and Crystallization of Amorphous $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$*
- [Meh90] Mehrer, H. in: *Landolt-Börnstein III 26 New Series*, Hrsg.: Mehrer, H., Springer Verlag, Berlin 1990, p1–31: *Diffusion in Solid Metals and Alloys*
- [Meh95] Mehrer, H., in: *Diffusion and Stresses*, Hrsg. D. L. Beke, I. A. Szabó, Scitec Publications, Zürich 1996, p57–71: *The Effekt of Pressure on Diffusion*
- [Mei97] Meinhardt, J., *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 Nr. 475*, VDI-Verlag, Düsseldorf 1997: *Entmischung, Nanokristallisation und Quasikristallbildung in Zr-Basis-Gläsern*
- [Mey96] Meyer, A., Wuttke, J., Petry, W., Peker, A., Bormann, R., Coddens, G., Kranich, L., Randl, O. G., Schober, H., Phys. Rev. B **53** (1996) 12107–12111: *Harmonic Behavior of Metallic Glasses up to the Metastable Melt.*
- [Mey99] Meyer, A., Wuttke, J., Petry, W., J. Non-Cryst. Solids **250–252** (1999) 116–119: *Two-Step Relaxaton in a Viscous Metallic Liquid*
- [MN84] Murch, G. E., Nowick, A. S., *Diffusion in Crystalline Solids*, Academic Press Inc., Orlando 1984
- [MSS92] Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, O. E., Bomben, K. D., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Hrsg. J., Chastain, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota 1992
- [Nag99] Nagel, C., Rätzke, K., Schmidtke, E., Faupel, F., Phys. Rev B **60** (1999) 9212–9215: *Positron-Annihilation Studies of Free-Volume Changes in the Bulk Metallic Glass $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ During Astructural Relaxation and at the Glass Transition*
- [Non97] Nonaka, K., Kimura, Y., Yamauchi, K., Nakajima, H., Zhang, T., Inoue, A., Masumoto, T., Def. Diff. Forum **143–147** (1997) 837–842: *Diffusion in $Zr_{55}Al_{10}Ni_{10}Cu_{25}$ Amorphous Alloy with a Wide Supercooled Liquid Region*
- [Oli99] Oligschleger, C., Schober, H. R., Phys. Rev. B **59** (1999) 811–821: *Collective Jumps in a Soft-Sphere Glass*
- [Pea67] Pearson, W. B., *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, Pergamon Press, Oxford 1967
- [Pek93] Peker, A., Johnson, W. L., Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 2342–2344: *A Highly Processable Metallic Glass: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$*
- [Pfa87a] Pfahler, K., Horváth, J., Frank, W., Crystal Lattice Defect & Amorphous Materials **17** (1987) 249–264: *^{59}Fe -Tracer-Diffuison and Coercive-Field Investigations on Amorphous Fe-Ni-B Alloys*
- [Pfa87b] Pfahler, K., Dissertation, Universität Stuttgart 1987: *Selbstdiffusion in amorphen FeZr-Legierungen*
- [Pre92] Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., Flannery, B. P., *Numerical Recepies in Fortran, The Art of Science Computing*, Cambridge University Press, Cambridge 1992
- [Qui96] Qui, Y., Geyer, U., Schneider, S., Macht, M.-P., Johnson, W. L. und Tombrello, T. A., Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. B **117** (1996) 151–155: *Investigation of Beryllium Diffusion in the Supercooled Liquid and Glassy States of the Amorphous Alloys $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Bi_{10}Be_{22.5}$ by High Energy Helium Elastic Backscattering*
- [Raf96] Rafferty, C.S., Gilmer, G.H., Jaraiz, M., Eaglesham, D. und Gossmann, H.-J., Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 2395–2397: *Simulation of Cluster Evaporation and Transient Enhanced Diffusion in Silicon*

- [Ram64] Raman, A., Schubert K., Z. Metallkde **55** (1964) 798–804: *Über die Verbreitung des Zr₂Cu-Typs und Cr₂Al-Typs*
- [Ran92] Rank, C. J., Dissertation, Universität Stuttgart 1992: *Untersuchungen von Diffusions- und Relaxationsvorgängen in metallischen Gläsern durch Kurzzeit-Temperungen in einem Spiegelofen*
- [Reh84] Rehn, L. E., Okamoto, P. R., Averback, R. S., Phys. Rev. B **30** (1984) 3073–3080: *Relative Efficiencies of Different Ions for Producing Freely Migrating Defects*
- [Rät92] Rätzke, K., Hüppe, P. W., Faupel, F., Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2347–2349: *Transition from Single-Jump Type to Highly Cooperative Diffusion During Structural Relaxation of a Metallic Glass*
- [Rät99] Rätzke, K., Klugkist, P., Faupel, F., Def. Diff. Forum **165–166** (1999) 43–52: *On The Role of Thermal Defects in Diffusion in Metallic Glasses*
- [Rei95] Reiman, K., Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1995: *Diffusionsuntersuchungen in nanokristallinen Festkörpern*
- [Röß00] Rößler, U.K., Teichler, H., Phys. Rev. E **61** (2000) 394–402: *Molecular Dynamics Simulations of Supercooled and Amorphous Co_{100-x}Zr_x: Atomic Mobilities and Structural Properties*
- [Sch89] Scharwaechter, P., Diplomarbeit Universität Stuttgart 1989: *Selbst- und Fremddiffusion in einem mehrkomponentigen metallischen Glas*
- [Sch93] Scharwaechter, P., Dissertation Universität Stuttgart 1993: *Selbstdiffusion in amorphem Co₅₈Fe₅Ni₁₀Si₁₁B₁₆ unter dem Einfluss von Protonenbestrahlung*
- [Sch96a] Scharwaechter, P. Frank, W. und Kronmüller, H., Z. f. Metallkde **87** (1996) 885–891: *Diffusion in Amorphous Metallic Alloys, Particularly Co₅₉Fe₅Ni₁₀Si₁₁B₁₆, Part I: Self- and ¹⁸²Ta Diffusion – a Contribution to Establishing the Diffusion Mechanisms in Metallic Glasses*
- [Sch96b] Scharwaechter, P. Frank, W. und Kronmüller, H., Z. f. Metallkde **87** (1996) 892–897: *Diffusion in Amorphous Metallic Alloys, Particularly Co₅₉Fe₅Ni₁₀Si₁₁B₁₆ Part II: Proton-Irradiation-Enhanced ⁵⁹Fe Diffusion – a Key Experiment in Understanding Metallic Glass Diffusion*
- [Sch96c] Scharwaechter, P., private Mitteilung
- [Sch97] Scharwaechter, P., private Mitteilung
- [Sche91] Scherer, G. W., in: *Materials Science and Technology. Glasses and Amorphous Materials Vol. 9*, Hrsg.: Cahn, R.W., Haasen, P., Kramer, E.J., VCH, Weinheim 1991 p119–173: *Glass Formation and Relaxation*
- [Schn98] Schneider, S., Thiyagarajan, P., Geyer, W., Johnson W. L., Phys. B **241–243** (1998) 918–920: *SANS of bulk metallic ZrTiCuNiBe glasses*
- [Scho96] Schober, H.R., Oligschleger, C., Phys. Rev. B **53** (1996) 11469–11480: *Low-Frequency Vibrations in a Model Glass*
- [Schu97] Schuler, T., Hamlescher, A., Scharwaechter, P., Def. Diff. Forum **143–147** (1997) 753– 758: *Irradiation-Enhanced Self-Diffusion in Amorphous Metallic Alloys – Experiments, Molecular-Dynamics Simulations, Interpretation*
- [Schu01] Schuler, T., Dissertation, Universität Stuttgart 2001: *Einfluß von Teilchenbestrahlung auf die Selbst-und Interdiffusion in amorphen Fe-Zr-Legierungen*
- [Siz78] Sizmann, R., J. Nuc. Mater. **69–70** (1978) 386–412: *The Effect of Radiation upon Diffusion in Metals*
- [Sny92] Snyder, R. L., in: *Materials Science and Technology, Characterisation of Materials Part I, Vol. 2A*, Hrsg.: Cahn, R.W., Haasen, P., Kramer, E.J., VCH, Weinheim 1992, p251–355: *X-Ray Diffraction*
- [Sto97] Stok, P.A., Gossmann, H.-J., Eaglesham, D.J., Jacobson, D.C., Rafferty, C.S., Gilmer, G.H., Jaraiz, M., Poate, J.M., Luftman, H.S., Haynes, T.E., J. Appl. Phys. **81** (1997) 6031–6050: *Physical Mechanisms of Transient Enhanced Dopant Diffusion in Ion-Implanted Silicon*

- [Tan98] Tang, X.-P., Busch, R., Johnson, W. L., Wu, Y., Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 5358–5361: *Slow Atomic Motion in Zr-Ti-Cu-Ni-Be Metallic Glasses Studied by NMR*
- [Tan99] Tang, X.P., Geyer, U., Busch, R., Johnson, W. L., Wu, Y., Nature **402** (1999) 160–162: *Diffusion Mechanisms in Metallic Supercooled Liquids and Glasses*
- [Tu88] Tu, K. N., Chou, T. C., Phys. Rev. Lett. **61**, 16 (1988) 1863–1866: *Submicron Void Formation in Amorphous NiZr Alloys*
- [Tur69] Turnbull, D., Cohen, M. H., Contemp. Phys. **10** (1969) 473–488: *Under What Conditions can a Glass be Formed?*
- [Tya91] Tyagi, A. K., Macht, M.-P., Naundorf, V., J. Nucl. Mater. **179–181** (1991) 1026–1029: *Enhanced Diffusion of Nickel in Ion-Irradiated FeNiB Metallic Glass*
- [Uem99] Uematsu, M., Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 3433–3439: *Simulation of High-Concentration Boron Diffusion in Silicon during Post-Implantation Annealing*
- [Uhl72] Uhlmann, D. R., J. Non-Cryst. Solids **7** (1972) 337–348: *A Kinetic Treatment of Glass Formation*
- [Ulf97] Ulfert, W., *private Mitteilung*
- [Vos98] Voss, T., Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1998: *Diffusion von Übergangsmetallen in amorphen Elementhalbleitern unter Teilchenbestrahlung*
- [Wan98] Waniuk, T. A., Busch, R., Masuhr, A., Johnson, W. L., Acta. Mater. **46** (1998) 5229–5236, *Equilibrium Viscosity of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ Bulk Metallic Glass-forming Liquid and Viscous Flow during Relaxation, Phase Separation, and Primary Crystallization*
- [Wen94] Wenwer, F., Dissertation, Universität Münster 1994: *Weiterentwicklung und Automatisierung der Ionenstrahlerstäubungstechnik für Diffusionsexperimente und Untersuchung zum Mechanismus der Kobaltdiffusion in Niob*
- [Wen97] Wenwer, F., Knorr, K., Macht, M.-P., Mehrer, H., Def. Diff. Forum **143–147** (1997) 831–836: *Ni Tracer Diffusion in the Bulk Metallic Glasses $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ and $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$*
- [Zan99] Zander, D., Janlewig, R., Rüdiger, A., Köster, U., Mater. Sci. Forum **307** (1999) 25–30: *Nucleation of Quasicrystals in Bulk Glass Forming Zr-Cu-Ni-Al Alloys*
- [Zap95] Zappel, B. J., Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 Nr. **407**, VDI-Verlag, Düsseldorf 1995: *Untersuchung unterkühlter Legierungsschmelzen im Glasübergangsbereich*
- [Zha91] Zhang, T., Inoue, A. und Masumoto, T., Mater. Trans. JIM **32** (1991) 1005–1010: *Amorphous Zr-Al-TM (TM=Co, Ni, Cu) Alloys with Significant Supercooled Liquid Region of Over 100 K*
- [Zum00] Zumkley, T., Naundorf, V., Macht, M.-P., Z. f. Metallkde. **91** (2000) 901–908: *Diffusion in the $Zr_{46.25}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ Bulk Glass: on the Diffusion Mechanism in supercooled liquids*

Abkürzungen und Symbole

A	Fragilitätsindex in VFT-Gleichung
a_0	Gitterkonstante
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
$c(x)$	ortsabhängige Fallenverteilung
$C(x,t)$	Tracer-Konzentrations-Verteilung
$D^*(c(x))$	ortsabhängiger Diffusionskoeffizient
D	Diffusionskoeffizient
D_0	präexponentieller Faktor
D_R	Plateauwert des Diffusionskoeffizienten beim Übergang vom amorphen zum vollständig relaxierten amorphen Material
DSC	Differenzielle-Scanning-Kalorimetrie
E	Isotopieeffekt
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
f_v	Korrelationsfaktor
g	Geometriefaktor
ΔG	Enthalpie
h_i	Bei der Schichtenteilung insgesamt abgetragenen Materialhöhe, interferrometrisch bestimmter Einzellwert
h_{mittel}	Mittelwert der h_i
ΔH	Diffusionsenthalpie
H^B	Falltiefe, Bindungsenthalpie des Tracers an die Falle
H^M	Wanderungsenthalpie
H_v^F	Bildungsenthalpie der Diffusionsvehikel v
HT	Hochtemperatur(-Bereich)
η	Viskosität
l	interstitialcy, Eigen-Zwischengitteratom
k_B	Boltzmann-Konstante
LS	Leerstellen
LSC	Liquid Szintillation Counter, Flüssigszintillations-Zähler
LT	Tieftemperatur(-Bereich)
m	Masse
MBS	Mösbauerspektroskopie
MDS	molekulardynamische Simulationen, Molekulardynamik-Simulationen
MPI	Max-Planck-Institut
M_0	Zahl der Teilchen pro Flächeneinheit auf der Ebenen $x = 0$ und $t = 0$
N	Anzahl der an den Verlagerungsketten beteiligten Atome
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, magnetische Kernresonanz
Ω	Atomvolumen
p	Druck

R_c	kritische Kühlrate
RTA	Rapid Thermal Annealing
SANS	Small Angle Neutron Scattering
SIMS	Sekundärionen-Massenspektroskopie
S_v^F	Bildungsentropie der Diffusionsvehikel v
S^M	Wanderungsentropie
SR	Abtragerate (Sputterrate)
σ	Breite der Gauß-Verteilung
τ	Relaxationszeiten
t	Dauer einer Diffusionstemperung
Δt	Fehler der Dauer der Diffusionstemperung
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T_{anlass}	Anlasstemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelzpunkt
T_t	Übergangstemperatur zwischen dem Hochtemperatur- und dem Tieftemperatur-Arrhenius-Verhalten
T_{rg}	reduzierte Glasübergangstemperatur
T_x	Kristallisationstemperatur
T^*	T/T_g
T_0	VFT-Temperatur
UHV	Ultrahochvakuum
V	vacancie, Leerstelle
ΔV	Aktivierungsvolumen
V_v^F	Bildungsvolumen des Diffusionsvehikels v
V_v^M	Wanderungsvolumen des Diffusionsvehikels v
ν_0	Anlauffrequenz
VFT	Vogel–Fulcher–Tamman
x_D	Diffusionsverbreiterung
x_0	Lage des Schwerpunkts der Gauß-Verteilung
$\langle x^2 \rangle$	mittleres Verschiebungsquadrat der Atome einer Verlagerungskette
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
XRD	X-ray diffraction, Röntgenbeugung
ZGA	Zwischengitteratome
ZTU	Zeit–Temperatur-Umwandlungs(-Diagramm)

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. W. Frank für die interessante Themenstellung und die jederzeit vorhandene Gesprächs- und Diskussionsbereitschaft,
- Prof. Dr. W. Bolse für die Übernahme des Mitberichts,
- Prof. Dr. Dr. h.c. A. Seeger und Prof. Dr. H.-R. Trebin für die Aufnahme am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, und am Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart;

am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart:

- M. Kelsch für die Durchführung der TEM-Untersuchungen und das große Interesse an den immer neuen „Problemfällen“,
- E. Lutkat für die zahlreichen Photoarbeiten, die nach den TEM-Sitzungen anfielen,
- A. Weisshardt für die Durchführung der EDX-Messungen,
- F. Mehner und Dr. W. Ulfert für die Herstellung der $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ -Bänder,
- R. Hehnes und P. Keppler für zahlreiche praktische Tipps und „materielle Hilfestellungen“ in Form von Ta-Folie und Vakuumbauteilen,
- M. Bechtel und der gesamten Pelltron-Mannschaft sowie Prof. H. D. Carstanjen für die Hilfe und ihren Einsatz bei der Durchführung der Experimente unter Teilchenbestrahlung,
- Dr. P. Graat und B. Siegle der zentralen Servicegruppe Oberflächenanalytik für ihren Einsatz bei der Durchführung der AES- und XPS-Untersuchungen,
- D. Kohl für die Durchführung der DSC-Referenzmessungen und die Hilfe aufgrund ihrer langjährigen Erfahrungen auf diesem Gebiet;

am Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart:

- den Glasbläsern J. Quack, R. August und J. Hienz für das Ausheizen und Abschmelzen der Quarzampullen und ihre Hilfsbereitschaft in allen übrigen Fragestellungen,
- G. Wiederoder und A. Schäfer aus der feinmechanischen Werkstatt, ohne die vieles einfach unmöglich gewesen wäre,
- Marco Brunelli für sein Know-how bei der Programmierung zur numerischen Lösung der fallverzögerten Diffusionsgleichung,
- Falko Baier für die Hinweise zur XPS- und AES-Messungen und zahlreiche „Feuerwehreinsätze“ in Sachen Computer;

an der Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel:

- Prof. Dr. F. Faupel, Dr. K. Rätzke, A. Rehmert, V. Zöllmer und Dr. H. Ehmler für die Möglichkeit, die dortige Ausrüstung zu erproben und kennen zu lernen sowie anregende Diskussionen;

am Institut für Metallforschung der Universität Münster:

- Dr. K. Knorr für die gute Zusammenarbeit und die Vermittlung des ZTU-Diagramms von Dr. R. Busch;

am Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn:

- Dr. K. Freitag, J. Bartels und der gesamten Betriebsmannschaft des Massenseparators für Ihren Einsatz und die Hilfe bei der Durchführung der Implantationen;

Und, nicht zu vergessen, jenen, die als berufliches und privates Umfeld oft am wichtigsten waren:

- meine Kolleginnen und Kollegen der Diffusionsgruppe und zwar sowohl den „Ehemaligen“: Dr. P. Scharwaechter, Dr. M. Horz, Dr. H. Neuendorf, Dr. R. Fischer, T. Schuler, I. Schmich, S. Matics, als auch den „Aktiven“: R. Blüher, A. Strohm und T. Voss.
- meinen Eltern, Marcus und natürlich dem fünften „Schaaff“ Unix.
- Uwe, ganz besonders!
- Margarete und Werner für die Unterstützung vor Ort.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name : Petra Schaaff
Geburtsdatum : 27. 09. 1970
Geburtsort : Erlangen

Schulbildung

04/76 - 04/77 Besuch der amerikanischen Vorschule Alexandria (Virginia, USA)
09/77 - 06/78 Grundschule Koblenz-Pfaffendorf
06/78 - 08/81 Hans-Thoma-Grundschule, Heddesheim
08/81 - 07/85 Albertus-Magnus-Schule, Viernheim
07/85 - 09/87 Deutsche Schule Den Haag, Niederlande
09/87 - 05/90 Clara-Schumann-Gymnasium, Bonn
05/90 Abitur

Universitätsausbildung

10/90 - 12/95 Physikstudium an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn
12/94 - 12/95 Diplomarbeit am Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn bei Prof. Dr. K. Maier.
02/96 - 08/96 Forschungsaufenthalt am Schonland Research Centre for Nuclear Sciences bei Dr. S.H. Connell, University of Witwatersrand (Johannesburg, Süd-Afrika)
01/97 - heute Doktorandin am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart bei Prof. Dr. W. Frank

Praktika und Fortbildungen

08/93 Praktikum am Deutschen Textilforschungszentrum Nord-West e.V.: Durchführung von photoakustischen Messungen an gefärbten Textilien. Untersuchung spezifischer Eigenschaften von synthetischen Fasern.
05/95 - 11/95 studentische Hilfskraft: Betreuung von Praktika für das Nebenfach Physik für Pharmazie-, Medizin- und Biologiestudenten.
08/96 - 12/96 Praktikantin bei Pabst Science Publishers, Lengerich
09/98 Grundkurs im Strahlenschutz am WIT, Universität Tübingen

