

Saskia Klein

**Festkörperreaktionen an diffusionsverschweißten
Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen**



Cuvillier Verlag Göttingen

Festkörperreaktionen an diffusionsverschweißten Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen

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

vorgelegt von

Saskia Klein

aus Recklinghausen

Hauptberichter: Prof. Dr. M. Rühle
Mitberichter: Prof. Dr. S. Schmauder
Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.2001

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR METALLFORSCHUNG
INSTITUT FÜR MATERIALWISSENSCHAFTEN
STUTTGART 2001

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Klein, Saskia:

Festkörperreaktionen an diffusionsverhindernden Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen /
vorgelegt von Saskia Klein. -

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2001

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2001

ISBN 3-89873-375-0

D 93

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2002

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2001

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-375-0

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole	5
Abstract	9
Zusammenfassung	15
1. Einleitung und Gliederung der Arbeit	19
2. Theorie und Literaturübersicht: Metall / Keramik-Grenzflächen	23
2.1 Herstellung von Metall / Keramik-Grenzflächen durch Diffusionsverschweißen	23
2.2 Grenzflächen-Energien und Adhäsionsarbeit	26
2.3 Experimentelle Untersuchungen der Cu / α -Al ₂ O ₃ -Grenzflächen ohne Reaktionsphasen	31
2.4 Nicht-ideale Metall / Keramik-Grenzflächen	32
2.4.1 Porenentstehung und Porenwachstum durch mechanische Beanspruchung	33
2.4.2 Porenentstehung und Porenwachstum durch nicht-benetzendes Verhalten von Metallen auf Keramiksubstraten, eingeschlossene Gase in Poren und Leerstellenübersättigung	36
2.5 Das ternäre System Cu / Al / O	39
2.5.1 Allgemeine Übersicht	39
2.5.2 Untersuchungen über Reaktionen an Cu / α -Al ₂ O ₃ -Grenzflächen	41
2.5.3 Struktur von CuAlO ₂	43
3. Probenmaterial und Probenpräparation	47
3.1 Präparation der Kupfer-Einkristalle mit der Orientierung (111) [$1\bar{1}0$]	47
3.2 Präparation der α -Al ₂ O ₃ -Einkristalle mit der Orientierung (0001) [$11\bar{2}0$]	50
3.3 UHV-Diffusionsverschweißanlage und Verschweißprozess	51
3.3.1 UHV-Verschweißanlage	51

3.3.2 Probenreinigung und Verschweißparameter	54
3.4 Auslagerung der Cu / α -Al ₂ O ₃ -Proben unter wohldefinierten O ₂ -Partialdrücken	56
3.4.1 Beschreibung des Auslagerungssofens	56
3.4.2 Die im Auslagerungssofen verwendeten Gase	59
3.4.3 Kalibrierung der Versuchsparameter	61
3.4.4 Untersuchte Cu / α -Al ₂ O ₃ -Proben	62
3.5 TEM-Probenpräparation	63
4. Eingesetzte Untersuchungsmethoden	65
4.1 Optische Mikroskopie und quantitative Bildanalyse	65
4.2 Oberflächenanalyse an geteilten Grenzflächen	66
4.2.1 Analyse der Reaktionsphase mittels Röntgendiffraktometrie	66
4.2.2 Topographische Analyse stark strukturierter Oberflächen durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	67
4.2.3 Topographische Analyse von schwach strukturierten Oberflächen durch Rasterkraftmikroskopie (AFM)	68
4.3 Grenzflächencharakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	69
4.3.1 Wechselwirkung zwischen beschleunigten Elektronen und Materie	70
4.3.2 Anwendung der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) im Abbildungs- und Beugungsmodus	71
4.3.3 Analytische Elektronenmikroskopie	75
5. Charakterisierung der Cu / α-Al₂O₃-Grenzfläche nach Auslagerung in verschiedenen O₂-Partialdrücken (p_{O₂)}	79
Ergebnisse und Auswertung	
5.1 Auslagerung der Cu / α -Al ₂ O ₃ -Verbunde bei einem Sauerstoffpartialdruck von p _{O₂} = 0,02 Pa (Bereich 1)	81

5.1.1 Untersuchungen an Bruchflächen der ausgelagerten Cu / α -Al ₂ O ₃ -Bikristalle	81
5.1.2 Charakterisierung von Cu / α -Al ₂ O ₃ -Querschnittsproben mit Hilfe der CTEM	87
5.1.3 Analytische und hochauflösende TEM an Cu / α -Al ₂ O ₃ -Grenzflächen	93
5.2 Auslagerung der Cu / α -Al ₂ O ₃ -Verbunde bei einem Sauerstoffpartialdruck von p _{O₂} = 32 Pa (Bereich 2)	101
5.2.1 Untersuchungen an ausgelagerten α -Al ₂ O ₃ -Bruchflächen	101
5.2.2 Charakterisierung von Cu / α -Al ₂ O ₃ -Querschnittsproben mit Hilfe der CTEM	105
5.2.3 Hochauflösende TEM an CuAlO ₂ -Nadeln	113
6. Entstehung und Wachstum von Poren an der Cu / α-Al₂O₃-Grenzfläche	117
Ergebnisse und Auswertung	
6.1 Quantitative Ermittlung des ungebundenen Grenzflächenanteils von Cu / α -Al ₂ O ₃ -Verbunden	117
6.1.1 Quantitative Bildanalyse der Grenzfläche nach dem Verschweißprozess	118
6.1.2 Quantitative Bildanalyse der Grenzfläche nach dem Auslagerungsprozess	122
6.2 Einfluss der Auslagerungsparameter auf den Anteil der gebundenen Grenzfläche	125
6.2.1 Einfluss von Druck, O ₂ -Partialdruck und der Anlassdauer	125
6.2.2 Einfluss von Aufheizrate	129
6.3 Berechnung der Adhäsionsarbeit durch Kontaktwinkelmessungen	133
6.4 Interpretation der Ergebnisse	139
7. Diskussion der Ergebnisse	143
7.1 Diskussion der Porenbildung und des Porenwachstums	143
7.2 Diskussion der Bildung von CuAlO ₂	154

7.2.1 Vergleich der Auslagerung bei den O ₂ -Partialdrücken $p_{\text{O}_2} = 0,02 \text{ Pa}$ und $p_{\text{O}_2} = 32 \text{ Pa}$	154
7.2.2 Ursachen der Bildung von zwei unterschiedlichen Modifikationen des CuAlO ₂	161
7.3 Diskussion des Herstellungsprozesses und Ausblick	166
Anhang	169
A1 Kalibrierung des Sauerstoffpartialdrucks	169
A2 Auslagerung von 2,2 μm -dicken Cu-Filmen auf basalorientierten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - Substraten in $p_{\text{O}_2} = 32 \text{ Pa}$	170
A3 Gemessene Porendurchmesser und Auswertung	173
Literaturverzeichnis	175
Danksagung	
Lebenslauf	

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

AFM	Rasterkraftmikroskopie
CTEM	Konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Energieverlustspektroskopie
ESI	Elektronenspektroskopische Abbildung
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
SAD	Feinbereichsbeugung
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
Thermo	Thermoelement
UHV	Ultrahochvakuum
XPS	Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
a	Achse im Kristallgitter
α	Kontaktwinkel; Ausdehnungskoeffizient
$\bar{\alpha}$	Mittelwert von Kontaktwinkeln
A	Fläche; Flächenanteil; Oberfläche
A_{ges}	Gesamtfläche
A_{u}	Ungebundene Fläche
c	Achse im Kristallgitter
χ	Phasenverschiebung
C_s	Koeffizient der sphärischen Aberration
d	Durchmesser; Ebenenabstand im Kristallgitter
δ	Dicke eines Phasenübergangs
D	Diffusionskoeffizient
Δ	Differenz; Defokus der Objektivlinse
E	Energie

F	Spannung; Faraday-Konstante
F_n	Normalspannung
F_S	Scherspannung
F_t	Schubspannung
$F_B(\alpha)$	Flächenfunktion
$F_V(\alpha)$	Volumenfunktion
G	Frei Energie
G_c	Energiefreisetzungsrate
γ	Grenzflächenenergie
h	Stunde
H	Höhe
l	Länge
λ	Wellenlänge
L	Kameraabstand
Me	Metall
p	Druck
• p	Keimbildungsrate
p_A	Anpressdruck
p_{mech}	Mechanischer Druck
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
q	Raumfrequenz
θ	Einfallswinkel
r	Aufheiz- und Abkühlrate
ρ	Dichte; Porenanzahl pro Flächeneinheit
R	Ideale Gaskonstante; Abstand zwischen Reflex und Nulldurchgang
R_a	Rauhtiefe
s	fest
S	Entropie
σ	Oberflächenenergie
t	Zeit

T	Temperatur
T_{\max}	Maximaltemperatur
T_M	Schmelztemperatur
T_{Rkt}	Reaktionstemperatur
$T_{\text{Schweiß}}$	Verschweißtemperatur
U	Potential; Porengehalt
\bar{U}	Mittelwert des Porengehalts
V	Volumen
V_{Diff}	Verhältnis der Diffusiongeschwindigkeit
W_{ad}	Adhäsionsarbeit
Ω	Atomvolumen
Z	Anzahl der Formeleinheiten pro Einheitszelle

Abstract

The unique properties offered by metal/ceramic composite materials have generated a great deal of interest for several decades. These materials combine typical metallic properties such as ductility or large heat and electron conductivities with ceramic properties such as a high degree of hardness, good corrosion resistance, and refractoriness. The properties of metal/ceramic composites are strongly dependent on the characteristics of their metal/ceramic interfaces. These interfaces often play a key role in determining the lifetime of the composite material.

More and more applications are requiring metal/ceramic bonding. For example, ceramic coatings are being increasingly used to protect metals in corrosive atmospheres or high-temperature environments such as in turbines or engine production [KK94]. The importance of metal/ceramic composites combined with this increase in the number of applications requiring metal/ceramic bonding are what underlie the need to understand the strong link between bond reliability and interfacial properties in metal/ceramic joints.

In the present study the Cu / α -Al₂O₃ interface serves as a model system for bonding experiments. Copper / alumina composites are primarily used for power semiconductor applications in the electronic industry [Sch84, YOS92] and for dental implants [BSP88, GEBP89, KEPS92]. A challenging production problem is to improve the weak adhesion between copper and alumina. Fracture experiments were conducted by various researchers on pure copper/alumina interfaces without additional interfacial reaction products. They reported fracture energies ranging between 120 – 200 J / m² [Gib91, RDT93, Lie97].

Oxygen content plays an important role in the wetting behaviour of copper on α -Al₂O₃. Pure copper with a low oxygen content does not wet an alumina surface. So-called sessile drop experiments, consisting of contact angle measurements of liquid copper droplets on alumina, have been conducted by many investigators under various conditions to calculate the work of adhesion, which is a measure of chemical bonding across interfaces [GL81, MC85, OL88, BCEJT89, WW95, STC98]. Generally, it was found that there exists a broad range of oxygen partial pressures ($p_{\text{O}_2} = 10^{-30} - 10^{-10}$ bar), where the contact angle reaches a plateau value. Because of the strong dependency of the contact angle on temperature and levels of impurities, the reported plateau values of contact angles for the copper/alumina system vary

between 113° and 160°C. At higher oxygen partial pressures ($p_{O_2} > 10^{-6}$ bar), the contact angle decreases to below 90°.

The aim of the present work is to investigate the controlled formation of interfacial reaction products by annealing Cu / α -Al₂O₃ joints in various oxygen partial pressures. For the annealing experiments, pressure values of $p_{O_2} = 32$ Pa and $p_{O_2} = 0.02$ Pa were chosen.

At the low oxygen partial pressure value, only CuAlO₂ exists as a thermodynamically stable reaction phase, as determined from the phase stability diagram calculated by Rogers et al. [RTDR94] for the ternary system Cu/Al/O. Annealing of Cu / α -Al₂O₃ joints at the higher p_{O_2} values can additionally lead to the formation of the binary compound Cu₂O. A change of adhesion between Cu and alumina was also investigated by contact angle measurement of Cu on alumina in solid state. Furthermore, a complete characterization of the formed reaction products was performed.

Many researchers [BCEJT89, MC91, SC91, GT96, Die98] studied the formation of reaction phases at Cu / α -Al₂O₃ interfaces. Those investigations were mainly done on eutectic bonded metal/ceramic joints contacting a liquid Cu₂O layer of a preoxidized copper sample bonded to the alumina substrate. Because of the high oxygen concentration in the molten Cu₂O phase, reaction products easily formed during the bonding procedure.

In the present study, Cu / α -Al₂O₃ bonded specimens were produced by diffusion bonding under ultra-high-vacuum conditions. The advantages of this solid-state bonding technique are the production of an interface free of reaction products and the presence of a well-defined interface state before further annealing. However, as-bonded interfaces that have been produced using solid-state bonding techniques always show a minimum of 5% unbonded areas (pores) at the interface [Lie97, RTRG97]. This is in contrast to completely bonded interfaces obtained with liquid-solid bonding methods.

For this study, it was also necessary to prepare bicrystals composed of single crystal Cu and α -Al₂O₃ bonded by a solid-state diffusion process with a given orientation relationship of (0001) [11 $\bar{2}$ 0]_{alumina} || (111) [1 $\bar{1}$ 0]_{Cu}. For this, the temperature in the diffusion-bonding chamber was raised to 1000°C (83°C below the melting point of Cu) at 15°C / min under ultra-high vacuum (10⁻⁷ Pa). Once at temperature, the specimen was loaded to a compressive

stress of 4.8 MPa perpendicular to the interface for 4 h. The system was then cooled at 8°C / min without load.

The annealing of diffusion-bonded samples was conducted in a horizontal tube furnace with an ultra-pure alumina tube. A technically demanding problem was the precise control of the oxygen content of the annealing atmosphere. To create the necessary oxygen partial pressures, argon with 32 Pa and 0.02 Pa oxygen partial pressures and a gas mixture of 5% H₂ in argon ($19^{-19} - 10^{-18}$ ppm O₂) were used. Annealing experiments in various oxygen partial pressures were carried out for 10 h 1000°C and up to 96 h at 1000°C.

Interfaces of the as-bonded and subsequently annealed specimens were optically characterized by viewing through the transparent alumina single crystal. The interfaces were fractured, and scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) investigations were conducted. These investigations revealed the interface phases and their topography and orientation on the fractured surfaces. These fractured surfaces were also investigated by x-ray diffraction for identification of the interfacial reaction products formed during the annealing process. Cross-section specimens of as-bonded and annealed bonds were prepared for transmission electron microscopy (TEM). TEM studies were conducted using bright field imaging and selected area diffraction in a JEOL 2000 FX operated at 200 kV, JEOL 4000 EX operated at 400 kV, HRTEM in a JEOL ARM 1250 operated at 1250 kV and in a JEOL ARM¹ operated at 800 kV, and AEM in a CM 200 FEG² operated at 200 kV.

X-ray diffraction analysis and SEM investigations of the fractured ceramic surfaces showed that during the temperature treatment at both oxygen partial pressures, an interfacial CuAlO₂ layer with a crystallographic R-structure had formed. This CuAlO₂ layer was not continuous across the whole interface and was separated by many pores. The pores and the surrounding areas close to them exhibited spherical and finger-like shapes. AFM micrographs revealed a CuAlO₂ ridge, up to 50 nm in height, at the junction between the CuAlO₂ reaction layer and the bonded-free zones. SEM investigations of the Cu side of the fractured interface showed pores that in dimension and shape corresponded to nonreacted areas of the interfaces. At interfaces annealed in $p_{O_2} = 32$ Pa, an additional reaction phase with a needle structure was detected. This structure had the same chemical composition as the thin reaction layer.

¹ NCEM Berkeley, California, USA

² NCEM Berkeley, California, USA

TEM investigations of cross-section samples revealed the following orientation relationship between the 20 - 35 nm thick CuAlO_2 layer and the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrate.

$$(0001)[11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \parallel (0001)[10\bar{1}0]_{\text{CuAlO}_2}.$$

The CuAlO_2 edges that formed during annealing in $p_{\text{O}_2} = 0.02$ Pa had the same crystallographic R-structure and orientation relationship to the ceramic substrate as the thin reaction layer.

TEM also was used to study the microstructure of the CuAlO_2 needles in cross-section. These single crystals contain a high amount of dark contrast lines along the $\{0001\}$ planes of the CuAlO_2 . Furthermore, they show a wide range of orientation relationships (mostly high indexed) to the substrate. The microstructural examination at high resolution revealed twin defects in the ternary oxide CuAlO_2 . The twin planes are located on CuAlO_2 basal planes. These lattice defects result in a mixed crystal structure of R- and 2H- CuAlO_2 . The growth of the CuAlO_2 needles was more rapid than the reaction layer. This was caused by the faster diffusion of material along CuAlO_2 grain boundaries and the (0001) lattice planes, as compared to the diffusion perpendicular to the close packed (0001) planes of the CuAlO_2 layer growth.

Contact angle measurements of copper on the alumina were carried out using cross-sectional analysis of the interfacial pores. For solid-state diffusion bonded samples without an interfacial reaction layer, a contact angle of 141° was measured. For annealed samples where copper is in contact with CuAlO_2 , a contact angle of 110° was determined. With these values it was possible to deduce the work of adhesion in both cases. The resulting values are 385.9 mJ/m^2 for copper on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and 727.9 mJ/m^2 for copper on CuAlO_2 . A comparison of these two quantities clearly demonstrates the enhancement of bond strength of copper and alumina through the forming of a thin CuAlO_2 reaction layer at the interface.

Measurements of the unbonded interface area were conducted by optical microscopy and subsequent quantitative analysis of these images after bonding and annealing of the $\text{Cu} / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ joints. The unbonded area was found to increase from $< 5\%$ after the bonding to up to $\approx 50\%$ after annealing under various conditions (t, p_{O_2}). The maximum value was already

reached after a 10 h heat treatment, and longer annealing durations did not result in a further increase of the unbonded area at the interface. The explanation for this observed phenomenon is an agglomeration of vacancies in the copper single crystal that is supported by diffusion of H₂ and O₂ through the copper at 1000 °C. The driving force for this directed vacancy flux toward the interface is the nonwetting behaviour of copper on α -Al₂O₃.

These results clearly point out that the use of the lower oxygen partial pressure ($p_{\text{O}_2} = 0.02$ Pa) leads to a CuAlO₂ reaction phase with fewer defects in the crystal structure. Pores at the interface prohibit the growth of a continuous reaction layer. During annealing of the Cu / α -Al₂O₃ samples, higher concentrations of H₂ and O₂ in the reaction atmosphere should be avoided because the presence of diffusible gases such as hydrogen or oxygen in the copper supports cavitation, pore formation by agglomeration of vacancies, or cracking.

The present study serves as a basis for an optimized bonding process of Cu / α -Al₂O₃ joints that contain a homogeneous CuAlO₂ interface layer with a high symmetry orientation relationship to the α -Al₂O₃ substrate.

Zusammenfassung

Verbundwerkstoffe aus Metall und Keramik besitzen eine große technologische Bedeutung. Ihre Materialeigenschaften, die eine Kombination aus den oftmals komplementären Eigenschaften von Metallen und Keramiken darstellen, werden maßgeblich von den Bindungsverhältnissen an der Grenzfläche beeinflusst. Aus einer schwachen Wechselwirkung zwischen den Atomen des Metalls und der Keramik an der Verbundgrenzfläche resultiert eine dementsprechend geringe Haftfestigkeit und ein Versagen des Verbundstoffs bei mechanischer Belastung. Technische Einsatzgebiete, in denen die elektrische und thermische Leitfähigkeit, die Duktilität und Zähigkeit des Metalls sowie die Hochtemperatur- und Korrosionsbeständigkeit von Keramiken benötigt werden, sind beispielsweise der Motoren- und Turbinenbau.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Grenzfläche zwischen Cu und α -Al₂O₃ spielt in der Mikroelektronik eine wichtige Rolle. Als problematisch für die Herstellung und den Einsatz dieser Grenzflächen erweist sich bisher jedoch die schlechte Haftung, da hochreines Kupfer α -Al₂O₃ nicht benetzt. Ziel dieser Arbeit ist, durch Auslagerung von Cu / α -Al₂O₃-Verbunden in verschiedenen O₂-Partialdrücken Festkörperreaktionen am Phasenübergang zu erzeugen. Die dadurch erzielten Veränderungen der Grenzflächeneigenschaften sollen durch Kontaktwinkelmessungen von Cu auf dem Substrat vor und nach dem Auslagerungsprozess und eine Charakterisierung der entstandenen Reaktionsprodukte ermittelt werden.

Die zu untersuchenden Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen wurden im Rahmen dieser Untersuchungen mit dem Verfahren der Ultrahochvakuum-Diffusionsverschweißung hergestellt. Ein Merkmal dieser Methode gegenüber anderen Herstellungsverfahren ist die Möglichkeit, jede geforderte Orientierungsbeziehung zwischen zwei Verschweißkomponenten durch die Verwendung von beliebig orientierten Einkristallen erzeugen zu können. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen beschränken sich auf Cu / α -Al₂O₃-Verbunde mit der Orientierungsbeziehung $(0001) [1\bar{1}\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \parallel (111) [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Cu}}$. Die für eine erfolgreich durchgeführte Verschweißung verwendeten Parameter bestanden aus dem mechanischen Anpressdruck $p_{\text{mech}} = 4,8 \text{ MPa}$, der Verschweißtemperatur $T = 1000 \text{ °C}$ und Verschweißdauer $t = 4 \text{ h}$ bei einer Aufheiz- und Abkühlrate von $r = 17$ bzw. 8 °C / min .

An den erzeugten Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen entstehen in Abhängigkeit von den drei verwendeten Versuchsparametern (Temperatur, O₂-Partialdruck (p_{O_2}) und Auslagerungsdauer) Reaktionsprodukte. Der Sauerstoff wurde durch Auslagerungen zwischen 10 h und 96 h bei 1000 °C in definierten O₂-Partialdrücken in den Cu-Einkristall eingebracht. Für $p_{O_2} = 0,02$ Pa ist ausschließlich CuAlO₂ thermodynamisch stabil, während für $p_{O_2} = 32$ Pa neben CuAlO₂ auch eine Cu₂O-Phase gebildet wird.

Die Charakterisierung der abgelaufenen Festkörperreaktionen, die einen weitgefassten Größenbereich (mm- bis nm-Maßstab) umschließt, erfolgte mit Röntgendiffraktometrie (XRD) und Oberflächenuntersuchungsmethoden wie optische Mikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM). Dazu mussten die Verbunde nach dem Auslagerungsprozess an der Grenzfläche voneinander getrennt werden. Für die Mikrostrukturanalyse wurden konventionelle, hochauflösende und analytische Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) und Elektronenbeugung (SAD) eingesetzt.

Röntgendiffraktometrische Analysen und SEM-Untersuchungen der Keramik-Oberflächen zeigten, dass sich in beiden Auslagerungsdrücken eine CuAlO₂-Schicht der R-Kristallstruktur gebildet hat. Die Reaktionsschicht besitzt einige runde oder fingerförmige Bereiche ohne Reaktionsprodukt. AFM-Aufnahmen machten an den Übergängen zwischen der CuAlO₂-Schicht und den produktfreien Bereichen bis zu 50 nm-hohe CuAlO₂-Wulste sichtbar. Mit Hilfe von SEM-Untersuchungen der abgelösten Cu-Einkristalle konnten Poren im Metall nachgewiesen werden, deren Größe und Form mit den CuAlO₂-freien Bereichen auf dem α -Al₂O₃ übereinstimmen. Bei Verbunden, die in $p_{O_2} = 32$ Pa angelassen wurden, zeigte sich auf der α -Al₂O₃-Oberfläche zusätzlich eine nadelförmige, einige μ m-hohe Reaktionsphase, die laut Röntgendiffraktogramm die gleiche chemische Zusammensetzung wie die Reaktionsschicht besitzt.

TEM-Querschnittsuntersuchungen der ausgelagerten Cu / α -Al₂O₃-Verbunde ergaben die folgende Orientierungsbeziehung zwischen dem 20 – 35 μ m-dicken CuAlO₂-Schicht und dem α -Al₂O₃-Substrat:

$$(0001) [11\bar{2}0]_{Al_2O_3} \parallel (0001) [10\bar{1}0]_{CuAlO_2} .$$

Die bei der Auslagerung in $p_{O_2} = 0,02$ Pa entstandenen $CuAlO_2$ -Wulste am Übergang einer Pore zum Reaktionsprodukt weisen dieselbe Orientierungsbeziehung zum $\alpha-Al_2O_3$ auf und besitzen eine R-Kristallstruktur wie die $CuAlO_2$ -Schichten. Mit Hilfe der TEM wurden ebenfalls Querschnitte der in $p_{O_2} = 32$ Pa gebildeten nadelförmigen $CuAlO_2$ -Phase durchgeführt. Sichtbar in deren TEM-Abbildung sind zahlreiche linienförmige, dunkle Kontraste, die sich mit hochauflösender TEM und Beugungsanalysen als Basalzwillinge auf den (0001)-Ebenen identifizieren ließen. Diese Gitterfehler führen zu $CuAlO_2$ in einer Mischkristallstruktur der 2H- und R-Struktur. Alle untersuchten Nadelquerschnitte weisen unterschiedliche, häufig hochindizierte Orientierungsbeziehungen zum $\alpha-Al_2O_3$ -Substrat auf. Das schnellere Wachstum der $CuAlO_2$ -Nadeln im Vergleich zu den dünnen $CuAlO_2$ -Schichten ist durch die schnellere Diffusion von Material entlang von $CuAlO_2$ -Korngrenzen sowie der (0001)-Ebenen anstatt der Diffusion senkrecht zu den dichtgepacktesten Atomschichten im $CuAlO_2$ zu erklären. Aus den Ergebnissen ist abzuleiten, dass nur Auslagerungen in $p_{O_2} = 0,02$ Pa zu homogenen R- $CuAlO_2$ -Schichten ohne Basalzwillingen an der Cu / $\alpha-Al_2O_3$ -Grenzfläche führen.

Aus Querschnittsaufnahmen der konventionellen TEM wurden Kontaktwinkel von Cu auf $\alpha-Al_2O_3$ gemessen. Es ergab sich für diffusionsverschweißte Proben ohne $CuAlO_2$ -Zwischenschicht ein Winkel von $\alpha = 141^\circ$ und für ausgelagerte Cu / $\alpha-Al_2O_3$ -Verbunde, d. h. Cu auf $CuAlO_2$, ein Winkel von $\alpha = 110^\circ$. Aus diesen ermittelten Werten konnte für beide Fälle die Adhäsionsarbeit berechnet werden. Die Werte betragen $385,9 \text{ mJ/m}^2$ für reine Cu / $\alpha-Al_2O_3$ -Grenzflächen und $727,9 \text{ mJ/m}^2$ für Cu auf $CuAlO_2$. Aus dem Vergleich der ermittelten Adhäsionsarbeiten ist abzuleiten, dass ein verbessertes Haftungsverhalten von Cu auf der $CuAlO_2$ -Zwischenschicht als auf dem Keramiksubstrat vorliegt.

Eine Bestimmung des ungebundenen Flächenanteils an der Grenzfläche erfolgte mittels optischer Mikroskopie mit anschließender quantitativer Bildanalyse nach dem Verschweiß- und dem Auslagerungsprozess. Dabei ergab sich bei Auslagerungen unter verschiedenen Bedingungen (T, t, p_{O_2}) ein Anstieg des ungebundenen Flächenanteils von $< 5\%$ nach dem Verschweißen auf über 50% . Dieser Wert wurde schon nach Auslagerungszeiten von 10 h erreicht und blieb bei längeren Auslagerungszeiten konstant. Dieser Anstieg des ungebundenen Flächenanteils beruht auf einer Agglomeration von Leerstellen des Cu-

Kristalls bei 1000 °C, die durch die im Cu diffundierenden Gase H₂ und O₂ gefördert wird. Die treibende Kraft für den gerichteten Leerstellenstrom an die Grenzfläche ist das nicht-benetzende Verhalten von Cu auf α -Al₂O₃.

Die dargestellten Ergebnisse belegen, dass der Einsatz von niedrigen O₂-Partialdrücken zu einer defektfreieren CuAlO₂-Reaktionsphase führt. Poren an der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche verhindern ein durchgehendes Wachstum der CuAlO₂-Schichten und erlauben außerdem verschiedenartige Keimbildungsmechanismen. Diese verursachen die zusätzliche Bildung der nadelartigen CuAlO₂-Phase. In der Reaktionsatmosphäre sollten größere Konzentrationen von O₂ und H₂ vermieden werden, um eine Agglomeration der Leerstellen im Cu zu verhindern. Die erzielten Ergebnisse bilden eine Grundlage für einen optimierten Herstellungsprozess von Cu / α -Al₂O₃-Verbunden mit orientierten, homogenen CuAlO₂-Zwischenschichten.

1. Einleitung und Gliederung der Arbeit

Die Entwicklung von modernen Werkstoffen mit spezifischen Materialeigenschaften passt sich durch jahrzehntelange Forschungsarbeit und durch den Einsatz moderner Untersuchungsmethoden immer erfolgreicher an die technischen Ansprüche der Industrie an. Eine wichtige Gruppe dieser modernen Werkstoffe sind Metall / Keramik-Verbunde.

Metalle zeichnen sich beispielsweise durch hohe Duktilität, hohe elektrische Leitfähigkeit sowie gute Wärmeleitfähigkeit aus. Keramiken hingegen sind hochtemperatur- und korrosionsbeständig und werden wegen ihrer geringen elektrischen und Wärmeleitfähigkeit als Isolatoren eingesetzt. Durch die Kombination der beiden sehr unterschiedlichen Werkstoffe lassen sich Eigenschaften einstellen, die eine Phase allein nicht aufweist. Keramische Beschichtungen von Metallen spielen beispielsweise eine wichtige Rolle im Motoren- und Turbinenbau, da sie als Wärmeisolierung für das Metall wirken und somit Bauteile bei höheren Temperaturen betrieben werden können [KK94]. Anwendung finden Metall / Keramik-Grenzflächen auch in der Mikroelektronik. Der Keramikanteil dient zur elektrischen Isolierung zwischen elektronischen Bauelementen [Sch84, YOS92]. In der Medizintechnik werden Metall / Keramik-Verbunde für Dentalimplantate genutzt, wobei man u. a. Titan als duktilen und Al_2O_3 als Plaque-resistenten Bestandteil eingesetzt [BSP88, GEBP89, KEPS92].

Ein Materialversagen von solchen mehrphasigen Bauteilen tritt in der Regel an der Grenzfläche zwischen der Keramik und dem Metall auf. Gründe dafür können z. B. mechanische Spannungen bei Temperaturwechseln sein, die durch zumeist verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten der Metall- und Keramikkomponente verursacht werden. Schlechtes Benetzungsverhalten des Metalls auf der Keramik hat unter Umständen beim Einsatz in hohen Temperaturen eine Materialablösung durch Entnetzung an der Grenzfläche zur Folge. Weiterhin stellen diese Grenzflächen Senken für Verunreinigungen und Fremdatome dar. Die Fremdatome können dort unerwünschte Festkörperreaktionen auslösen oder zu geringerer Haftung führen. Daher ist eine umfassende Charakterisierung der Verbund-Grenzflächen sowie das Verständnis möglicher Reaktionen unter bestimmten Einsatzbedingungen von elementarer Bedeutung für eine technische Nutzung.

Als Modellsystem wurde für die vorliegende Arbeit die Grenzfläche zwischen Cu und α -Al₂O₃ ausgewählt. Hochreines Cu zeigt eine sehr schlechte Haftung auf α -Al₂O₃. Die ermittelte Bruchenergie einer solchen Grenzfläche ist sehr klein und beträgt nach Liedtke [Lie97] 110 J / m². Aus der Literatur ist bekannt, dass die Zugabe von Sauerstoff zu diesem System zu einem wesentlich verbesserten Haftungsverhalten führt [Kat76, DSKS91, KK92, YS92, RTRD97]. Aus dem ternären Phasendiagramm für Cu / Al / O ist zu entnehmen, dass sich in Abhängigkeit von den gewählten Versuchsbedingungen unterschiedliche Reaktionsprodukte bilden können [Tru92, RTDR94, YTG99].

Bei der Herstellung von Metall / Keramik-Verbunden kann das Metall sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand mit der Keramik verbunden werden. In der Industrie finden insbesondere unkomplizierte und billige Fügeverfahren wie Löten und Aktivlöten häufigen Einsatz. Die Verbindung erfolgt dabei in beiden Fällen mit einer flüssigen Phase. Diese und weitere Methoden sind bei Elssner et al. [EP90] ausführlich erklärt.

Herstellungsmethoden von Metall / Keramik-Verbunden, bei denen der gesamte Bindungsprozess ausschließlich im festen Zustand abläuft, erprobt und untersucht man bis heute hauptsächlich in der Grundlagenforschung. Eine Herstellungsmethode ist das Diffusionsverschweißen im Ultrahochvakuum (UHV), welches für die Herstellung der für diese Arbeit verwendeten Verbundproben eingesetzt wurde. Zwei Materialien werden bei hoher Temperatur unter hohem mechanischen Druck aufeinandergepresst, bis sich eine Bindung zwischen dem Metall und der Keramik ausgebildet hat. Die UHV-Atmosphäre beim Herstellungsprozess ermöglicht die Verwendung von hohen Verschweißtemperaturen ohne eine Oxidation des Kupfers und unerwünschte Reaktionen an der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche hervorzurufen [GDP91, GM91].

Bisher durchgeführte Untersuchungen erfolgten hauptsächlich an eutektisch gebundenen Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen [BCEJT89, MC91, SC91, GT96, Die98]. Als Ausgangsmaterial werden poly- oder einkristalline α -Al₂O₃-Proben und vielkristalline Cu-Folien, die vor dem Verschweißprozess oxidiert werden, verwendet. Beim Überschreiten der eutektischen Temperatur 1065 °C schmilzt der zuvor gebildete Cu₂O-Film und verbindet Metall und Keramik im flüssigen Zustand, während das Cu im festen Zustand vorliegt. Durch den hohen

Sauerstoffanteil im Cu bilden sich verschiedene Reaktionsprodukte an der Grenzfläche schon beim Herstellungsprozess. Wenige Autoren berichten über Auslagerungen von diffusionsverschweißten Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen [CHTC92, Lie97, RTRD97]. Verwendet wurden dabei mit O₂ beladene oder voroxidierte Cu-Proben, die wie bei den Flüssig-Phasen-Verschweißungen bereits beim Herstellungsprozess mit dem α -Al₂O₃ reagieren. Die Festkörperverschweißungen besitzen alle herstellungsbedingte Restporen an der Grenzfläche, wobei deren Flächenanteil von den verwendeten Verschweißbedingungen abhängt und zwischen 2 % und 50 % liegt. Über die Entwicklung der Poren bei hohen Temperaturen sowie deren Einfluss auf Art und Struktur der erzielten Grenzflächenprodukte wurden keine Angaben gemacht. Nicht untersucht wurden bisher einkristalline Cu / α -Al₂O₃-Verbunde, deren Grenzflächen durch den Einsatz von O₂-armen Cu-Proben und nichtoxidierenden Atmosphären beim Herstellungsprozess keine Reaktionsprodukte aufweisen und die mit diesem definierten Ausgangszustand in verschiedenen O₂-Partialdrücken ausgelagert werden. Die Veränderung des Benetzungsverhaltens von Cu auf α -Al₂O₃ durch die Zugabe von O₂ wurde von vielen Forschergruppen durch Kontaktwinkelmessungen an flüssigem Cu auf α -Al₂O₃ bestimmt [GL81, MC85, OL88, BCEJT89, WW95, STC98]. Von Cu / α -Al₂O₃-Verbunden im festen Zustand existieren hingegen keine Untersuchungsergebnisse.

In der vorliegenden Arbeit werden Cu- und α -Al₂O₃-Einkristalle mit einer Orientierungsbeziehung (111)[$\bar{1}\bar{1}0$] || (0001)[$\bar{1}\bar{1}\bar{2}0$] miteinander verschweißt. Die erzeugte Grenzfläche ist niederenergetisch [LO88, SSC88, Deh95]. Gegenstand dieser Arbeit ist es, die durch UHV-Diffusionsverschweißen erzeugten Cu / α -Al₂O₃-Verbunde unter zwei verschiedenen O₂-Partialdrücken auszulagern. Der erste O₂-Partialdruck wird dabei so eingestellt, dass nur CuAlO₂ als stabiles Reaktionsprodukt existiert, während der zweite O₂-Partialdruck höher ist und sowohl CuAlO₂ als auch Cu₂O als stabile Festkörperphase auftreten können. Die an der Grenzfläche abgelaufenen Festkörperreaktionen, entstandene Reaktionsprodukte und die Qualität der Grenzfläche werden im Anschluss mit unterschiedlichsten Untersuchungsmethoden charakterisiert. Zusätzlich stellt sich die Frage, ob sich die Benetzung des Cu auf dem Substrat durch die Bildung eines Grenzflächenreaktionsprodukts verändert.

Mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD) und Oberflächenanalysemethoden wie optischer Mikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) werden Untersuchungen von größeren Oberflächenausschnitten (einige μm^2 bis zu mm^2) durchgeführt. Dazu müssen das Metall und die Keramik nach dem Auslagerungsschritt an der Grenzfläche voneinander getrennt werden. Ein weiterer Schwerpunkt sind Kontaktwinkelmessungen von festem Cu auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dafür werden Querschnitte von Poren an der Metall / Keramik-Grenzfläche präpariert und die Kontaktwinkel vor und nach dem Anlassen an den Porenquerschnitten gemessen. Kenntnisse über die Struktur der entstandenen Reaktionsphasen und im nm-Maßstab liefert die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Verlaufen niedrig indizierte Zonenachsen vom Metall und der Keramik parallel zueinander, so lässt sich mit hochauflösender TEM die atomare Struktur der Grenzfläche abbilden

Im Anschluss an die Literaturübersicht und Grundlagen (Kapitel 2) werden die in dieser Arbeit verwendeten Probenmaterialien, die Herstellung und der Auslagerungsprozess der Verbundproben sowie deren TEM-Probenpräparation (Kapitel 3) erläutert. Kapitel 4 beschreibt alle für die vorliegende Arbeit relevanten Untersuchungsmethoden. Die Studien der erzeugten und ausgelagerten Cu / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Grenzflächen werden in den Kapiteln 5 und 6 dargestellt und ausgewertet. Dabei befasst sich ersteres mit der Charakterisierung der entstandenen Grenzflächenprodukte und letzteres mit der Studie der Cu / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Grenzflächenqualität. Die Diskussion der Ergebnisse und ein Ausblick beschließen diese Arbeit mit dem Kapitel 7.

2. Theorie und Literaturübersicht: Metall / Keramik-Grenzflächen

In diesem Kapitel sind die wichtigsten theoretischen Grundlagen sowie Arbeiten aus der Literatur zusammengefasst. In Abschnitt 2.1 erfolgt zunächst eine Beschreibung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Herstellungsmethode von Cu / α -Al₂O₃-Verbunden, dem Diffusionsverschweißen. Abschnitt 2.2 beinhaltet grundlegende Begriffe der Berechnung von Grenzflächen-Energien und Adhäsionsarbeiten sowie experimentelle Ergebnisse für Cu / α -Al₂O₃. Im Anschluss werden experimentelle Untersuchungen an Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen ohne Reaktionsphasen vorgestellt (Abschnitt 2.3). Es folgt in Abschnitt 2.4 eine ausführliche Beschreibung von nicht-idealen Metall / Keramik-Grenzflächen. Als Schwerpunkt behandelt dieser Abschnitt die Bildung und das Wachstum von Grenzflächenporen. Abschließend werden in Abschnitt 2.5 Publikationen über das System Cu / Al / O und die Verbindung CuAlO₂ zusammengefasst.

2.1 Herstellung von Metall / Keramik-Grenzflächen durch Diffusionsverschweißen

Bei der Diffusionsverschweißung werden Metall und Keramik im festen Zustand miteinander verbunden. Die Verschweißparameter, die für unterschiedliche Materialkombinationen verschieden sind, bestehen aus dem mechanischen Anpressdruck, der Verschweißtemperatur und -dauer sowie den Aufheiz- und Abkühlraten. Daneben beeinflussen die Geometrie und die Oberflächenrauigkeit der verwendeten Proben den Verschweißprozess [How93].

Mulder et al. [MK85] nennen den mechanischen Anpressdruck als grundlegenden Parameter für eine gute Verschweißung von Keramik und Metall. Sie fanden, dass Anpressdrücke < 5 MPa bei 1000 °C und < 8,6 MPa bei 900 °C zu einer schlechten Verschweißung von polykristallinem Cu und α -Al₂O₃ führen. Für Diffusionsverschweißungen von polykristallinen, 200 μ m-dicken Cu-Folien auf α -Al₂O₃ benötigten Beraud et al. [BCEJT89] Anpressdrücke von 6 MPa und 8 MPa bei 1000 °C. Hierbei lag der ungebundene Anteil der Grenzfläche bei < 5 %. Kenefick et al. [KR92] verwendeten für die Festkörperverschweißung von 1 mm-dicken Cu-Proben mit (111)-Oberflächen mit α -Al₂O₃

einen Anpressdruck von 8 MPa bei 1000 °C für 40 min. Generell gilt, dass bei Anpressdrücken unterhalb der Fließgrenze eine hohe Anzahl an Restporosität an der Grenzfläche verbleibt [Klo80, GE92].

Liedtke [Lie97] untersuchte den Einfluss der Verschweißdauer auf die Restporosität an der Grenzfläche von diffusionsverschweißten Cu / α -Al₂O₃-Verbunden. Als Proben dienten 2 mm dicke Cu- sowie α -Al₂O₃-Einkristalle der Orientierungen (111)[1 $\bar{1}$ 0] und (0001)[11 $\bar{2}$ 0], die bei 900 °C und einem Anpressdruck von 8 MPa verschweißt wurden. Die Auswertung erfolgte durch optische Auflichtmikroskopie mit anschließender quantitativer Bildanalyse nach dem Verschweißen bei Raumtemperatur. Bild 2.1 zeigt die Ergebnisse aus der Dissertation von Liedtke [Lie97].

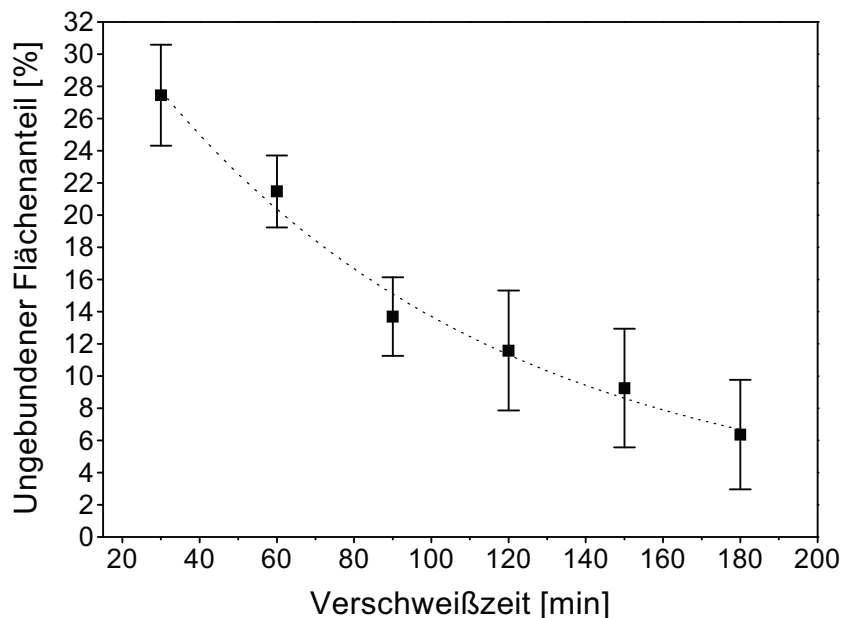


Bild 2.1: Ungebundener Flächenanteil an der Cu(111)[1 $\bar{1}$ 0] / α -Al₂O₃(0001)[11 $\bar{2}$ 0]-Grenzfläche bei verschiedenen Verschweißdauern, einer Verschweißtemperatur von 900 °C und einem Anpressdruck von 8 MPa [Lie97].

Aus Bild 2.1 ist zu entnehmen, dass die Restporosität an der Grenzfläche mit zunehmender Verschweißdauer abnimmt. Eine Restporosität von $\leq 5\%$ (s. Reimanis et al. [RTDG97] und Kenefick [KR92]) wird mit den von Liedtke verwendeten Verschweißparametern nicht erreicht.

Um eine nahezu vollständige Verschweißung zwischen dem Metall und Al_2O_3 zu erzielen muss eine bestimmte Mindesttemperatur $T_{\text{Schweiß}}$ überschritten werden, die in der Regel $T_{\text{Schweiß}} \geq 0,9 T_M$ beträgt (Schmelztemperatur T_M von Cu: $T_{M,\text{Cu}} = 1083\text{ °C}$) [How93]. Fischmeister et al. [FEGM89] ermittelten die Abhängigkeit der Grenzflächenhaftung von diffusionsverschweißten $\text{Cu}(\text{poly}) / \text{Al}_2\text{O}_3(\text{poly})$ -Verbunden von der Verschweißtemperatur. Die Verschweißdauer betrug eine Stunde bei einem Anpressdruck von 8 MPa und verschiedenen Verschweißtemperaturen zwischen 830 °C und 1010 °C. Die Bruchenergie G_c wurde durch Vierpunktbiegeexperimente bei Raumtemperatur gemessen. Das Ergebnis zeigt Bild 2.2.

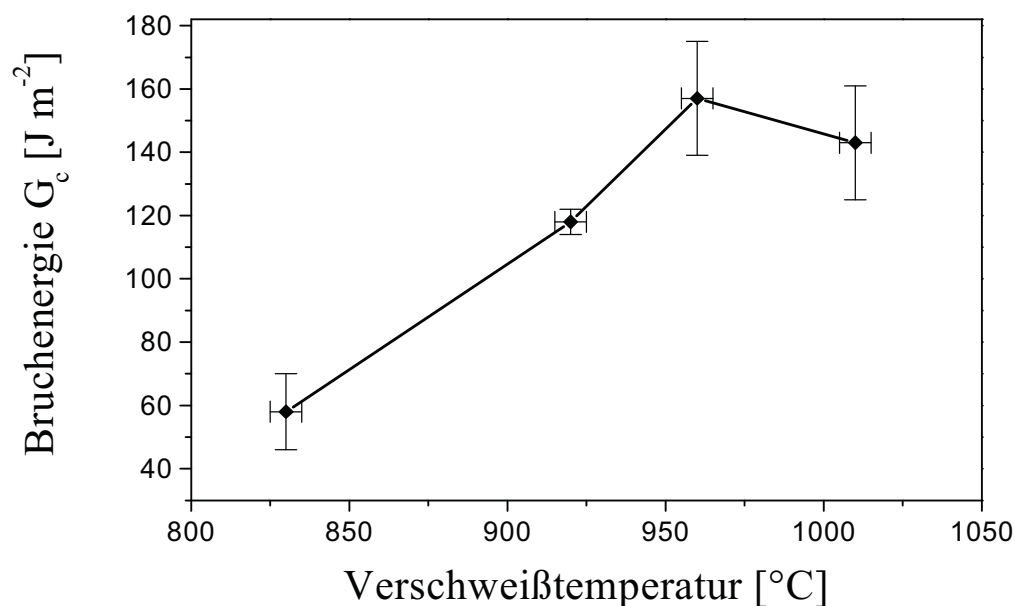


Bild 2.2: Durch Vierpunkt-Biegeexperimente ermittelte Bruchenergie G_c für polykristalline $\text{Cu} / \text{Al}_2\text{O}_3$ -Verbunde, die im Ultrahochvakuum und einem Anpressdruck von 8 MPa hergestellt wurden, in Abhängigkeit von der Verschweißtemperatur [FEGM89].

Die Bruchenergie G_c zeigt eine starke Abhängigkeit von der Verschweißtemperatur $T_{\text{Schweiß}}$. Es konnte bei Verschweißtemperaturen von 830 °C und 965 °C ein linearer Anstieg der Bruchenergie festgestellt werden. Die gemessene Bruchenergie von bei 1010 °C verschweißten Verbundproben stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit denen bei 965 °C hergestellten überein [Gib91].

Bei einer konstanten Probengeometrie (Breite / Höhe-Verhältnis des Metalls) benötigt man bei der Verwendung von hohen Anpressdrücken und hohen Verschweißtemperaturen eine geringe Verschweißdauer. Ist jedoch die Wahl dieser Parameter z. B. technisch eingeschränkt, so muss die Prozessdauer dementsprechend verlängert werden.

Howe [How93] gibt als vierte wichtige Versuchsgröße beim Verschweißen von Metall- und Keramik-Proben die Oberflächenrauigkeit und -balligkeit der verwendeten Keramik an. Er gibt an, dass eine raue Keramikoberfläche das Metall auf andere Weise als eine glatte Oberfläche deformiert. Unebenheiten sollen großflächige plastische Deformationen an der Metalloberfläche durch Verankerung des Metalls zwischen den rauhen Stellen verhindern. Das Auffüllen von Hohlräumen an der Grenzfläche durch das Metall wird im Vergleich zu Festkörperverschweißungen mit glatten Keramikoberflächen erschwert [How93].

2.2 Grenzflächen-Energien und Adhäsionsarbeit

Die Erzeugung einer Oberfläche von flüssigem oder festem Material erfordert Energie, da Atome und Moleküle an der Oberfläche nur einseitige Bindungskräfte erfahren und somit energiereicher sind als Atome und Moleküle innerhalb des Körpers. Die Beschreibung einer solchen Zustandsänderung eines Körpers erfolgt mit Hilfe der Freien Enthalpie (Gibbs-Energie) G , die durch die Zustandsvariablen Temperatur T , Druck p und die Oberfläche A definiert ist (s. Gl. 2.1, [Atk96]):

$$\partial G(p, T, A) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, A} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, A} \cdot dp + \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T} \cdot dA. \quad (2.1)$$

Die Differentiale können durch thermodynamische Größen ersetzt werden, wodurch sich die Gleichung 2.2 [Atk96] ergibt:

$$\partial G(p, T, A) = -S \cdot dT + V \cdot dp + \sigma \cdot dA . \quad (2.2)$$

Dabei steht S für die Entropie, V für das Volumen und σ für die Oberflächenenergie des betrachteten Systems. Aus den Gleichungen 2.1 und 2.2 ist für konstanten Druck und Temperatur die folgende Definition der Oberflächenenergie abzuleiten:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} . \quad (2.3)$$

Die Oberflächenenergie eines Körpers ist also die geleistete Arbeit, um Teilchen aus dem Inneren eines Materials an die Oberfläche zu bringen [Atk96]. Aus Werten für Oberflächenenergien σ und Grenzflächenenergien γ berechnet man Adhäsionsarbeiten W_{ad} von Metall / Keramik-Grenzflächen. W_{ad} ist die reversible Arbeit, die bei einer Trennung der Grenzfläche ohne plastische Verformung aufgewendet werden muss und entspricht somit $-\Delta G$ der Bildung einer Grenzfläche aus den einzelnen Metall- und Keramikoberflächen. Die Energieänderung pro Flächeneinheit erzeugter Grenzfläche wird durch die Dupré-Gleichung (Gl. 2.4) beschrieben. Im einfachsten Fall, in dem ausschließlich eine physikalische Bindung zwischen Metall und der Keramik an der Grenzfläche auftritt, entspricht die Energieänderung der Adhäsionsarbeit W_{ad} :

$$\Delta G = \Delta W_{ad} = \sigma_{Metall} + \sigma_{Oxid} - \gamma_{Metall / Oxid} . \quad (2.4)$$

Zwischen den Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien und dem Benetzungswinkel eines Metalls (Me) auf dem Keramik-Substrat (hier: Oxid) existiert ein Zusammenhang, der schematisch in Bild 2.3 dargestellt ist. Gezeigt werden zwei experimentelle Methoden, mit denen man den Benetzungswinkel von Metallen auf Keramiksubstraten ermitteln kann. Die

Messungen werden in der Regel an flüssig-fest-Systemen durchgeführt. Ein Metallstück wird auf das gewünschte Substrat gebracht und unter kontrollierter Atmosphäre über den Schmelzpunkt des Metalls erhitzt. Innerhalb von sehr kurzen Zeiten stellt sich der Gleichgewichtskontaktwinkel ein (Sessile-drop Methode) [GL81, MC85, OL88, BCEJT89, WW95, STC98]. Bild 2.3 a zeigt den Querschnitt eines solchen flüssigen Metalltropfens auf einer Keramik. Gemessen wird der Kontaktwinkel von flüssigem Metall auf dem Oxid. Durch schnelles Abkühlen der Probe kann die Form des Metalltropfens eingefroren werden und im festen Zustand der Benetzungswinkel von flüssigem Metall auf dem Oxid bestimmt werden. Die Probe befindet sich nach dem Abkühlen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Bild 2.3 b zeigt eine Methode, um den Kontaktwinkel von festem Metall auf einer Keramik (hier Oxid) zu messen. Zu sehen ist ein Querschnitt durch eine Pore an einer Metall / Keramik-Grenzfläche. Das Kräftegleichgewicht wird mathematisch für beide Fälle durch Gleichung 2.5 (Young-Gleichung) beschrieben:

$$\sigma_{\text{Metall(flüssig/fest)}} \cos \alpha = \sigma_{\text{Oxid}} - \gamma_{\text{Oxid/Metall(flüssig/fest)}} \quad (2.5)$$

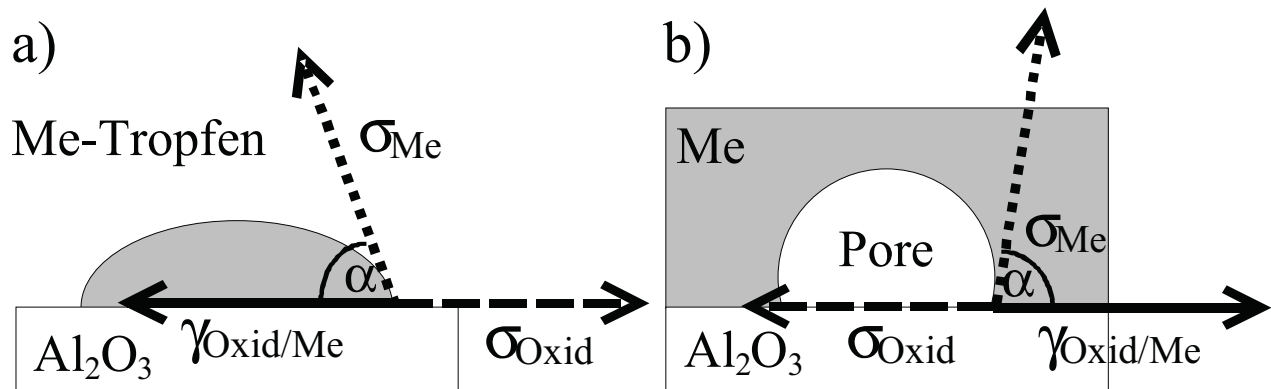


Bild 2.3: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Oberflächen- und Grenzflächenenergien und dem Kontaktwinkel.

a) Metalltropfen auf einem Oxid-Substrat und b) Pore an einer Metall/Keramik-Grenzfläche.

Durch Einsetzen der Gl. 2.5 in Gl. 2.4 ergibt sich folgende Abhängigkeit (Gl. 2.6) zwischen der Adhäsionsarbeit von der Oberflächenenergie des Metalls und dem gemessenen Kontaktwinkel:

$$W_{\text{ad}} = \sigma_{\text{Metall(flüssig/fest)}}(1 + \cos\alpha) . \quad (2.6)$$

Das Benetzungsverhalten wird in zwei Fälle unterteilt. Liegt der Wert des Kontaktwinkels zwischen $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 90^\circ$, so wird von Benetzung des Substrats durch das Metall gesprochen. Kontaktwinkel zwischen $\alpha = 90^\circ$ und $\alpha = 180^\circ$ entsprechen einem nicht-betzenden Verhalten.

Die gemessenen Kontaktwinkel für das System Cu (flüssig) / α -Al₂O₃ variieren zwischen 80° und 160° . Saiz et al. [STC98] veröffentlichten eine Zusammenfassung von Kontaktwinkelmessungen verschiedener Autoren für das System Cu (flüssig) / Al₂O₃ bei Auslagerungen in O₂-Partialdrücken zwischen 10^{-35} atm ($1 \cdot 10^{-30}$ Pa) und 1 atm ($1,013 \cdot 10^5$ Pa) und verschiedenen Temperaturen, die Bild 2.4 zeigt.

Die veröffentlichten Ergebnisse streuen stark, da der Kontaktwinkel abgesehen vom O₂-Partialdruck der Umgebung zusätzlich von der gewählten Temperatur abhängig ist. Mit steigender Temperatur nimmt der Kontaktwinkel ab (s. Bild 2.3). In Tabelle 2.1 sind die für die vorliegende Arbeit relevanten Oberflächenenergien für das System Cu / α -Al₂O₃ aufgelistet.

Tab. 2.1: Oberflächenenergie für Cu

Material	σ [J m ⁻²]	Temperatur [°C]	d σ / dT [J m ⁻² K ⁻¹]
Cu (s) [Mur72]	1,78	925	-0.5
Cu (p _{O₂} = 32 Pa, s) [STC98]	1,12	1000	-

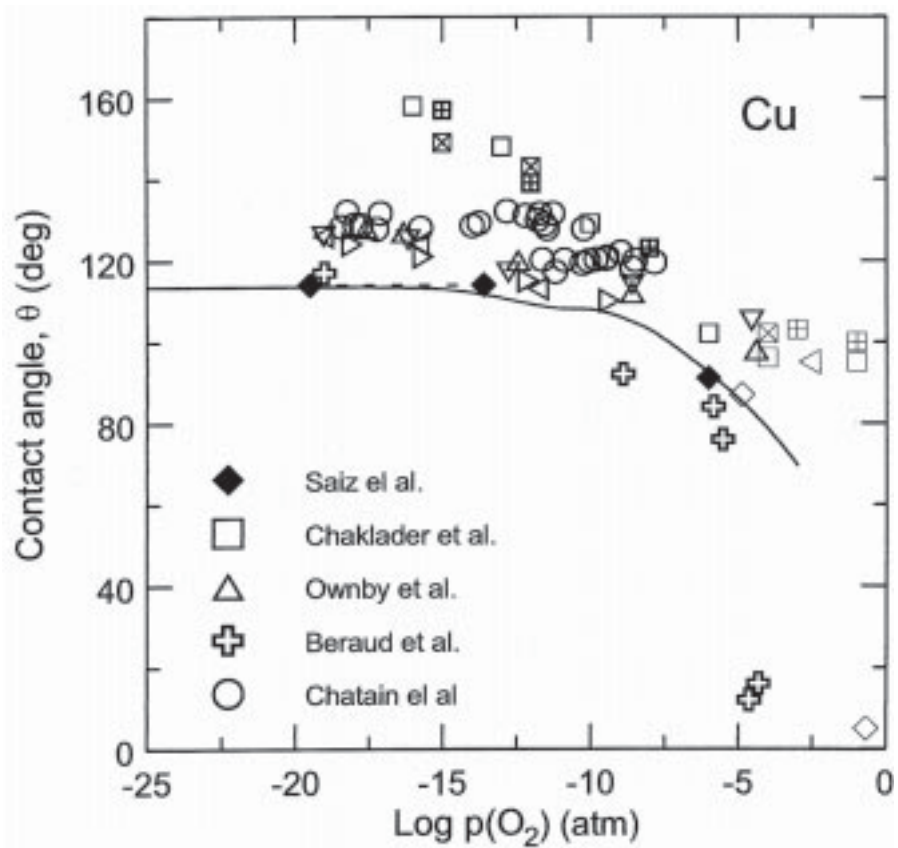


Bild 2.4: Zusammenfassung von Kontaktwinkelmessungen verschiedener Autoren für das System Cu (flüssig)/ Al_2O_3 (fest) bei Auslagerungen in O_2 -Partialdrücken zwischen 10^{-35} atm ($1 \cdot 10^{-30}$ Pa) und 1 atm ($1,1013 \cdot 10^5$ Pa) und verschiedenen Temperaturen. Die schwarze durchgezogene Linie gibt von Saiz et al. berechnete Werte für den Kontaktwinkel wieder [STC98].

2.3 Experimentelle Untersuchungen der Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen ohne Reaktionsphasen

Viele Studien mit unterschiedlichen Zielsetzungen sind bisher an Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen durchgeführt worden. Die im folgenden vorgestellten Arbeiten behandeln zunächst Untersuchungen an vollständig gebundenen Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen ohne Reaktionsprodukte am Phasenübergang. Die Herstellung der Proben musste dafür in nicht-oxidierenden Atmosphären bezüglich des Kupfers (z. B. UHV-Bedingungen) stattfinden.

In Arbeiten von Lin et al. [LO88], Susnitzky et al. [SSC88] und Dehm [Deh95, DRDR95, DSRR98] werden Strukturuntersuchungen von dünnen, epitaktisch aufgewachsenen Cu-Filmen auf α -Al₂O₃-Substraten (Oberflächen parallel zur (0001) Ebene) beschrieben. Zur Probenherstellung wurde auf die optisch polierten α -Al₂O₃-Oberflächen (mittlere Rauhtiefe \approx 10 nm, mittlere Balligkeit $\approx 1 \cdot 10^{-3}$, vgl. Kap. 3.1) Schicht für Schicht das Metall aufgedampft. Falls die Substrattemperatur bei der Deposition bei ca. 200 °C lag, stellte sich für Kupfer die bevorzugte Orientierung $(111)[1\bar{1}0]_{\text{Cu}} \parallel (0001)[10\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ auf dem α -Al₂O₃-Substrat ein.

Die Charakterisierung und Messung der elektronischen Struktur an den durch Molekularstrahlepitaxie hergestellten Cu / α -Al₂O₃-Proben erfolgte durch Scheu et al. [DRDR95, Sch96, DSRR98, SDR98] mittels analytischer TEM. Die Autoren führten die Grenzflächenhaftung auf Cu-O-Bindungen zurück. Das (0001)-orientierte α -Al₂O₃-Substrat endet mit einer O-Lage an der Grenzfläche und die Cu-Atome liegen dort mit dem nominellen Oxidationszustand Cu⁺ vor. Der Ladungstransfer von Cu zu O wird mit 0,5 Elektronen pro Cu-Grenzflächenatom angegeben. Stein [Ste01] zeigte, dass sich bei der Abscheidung von Cu auf einer $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche des α -Al₂O₃ intermetallische Cu-Al-Bindungen an der Grenzfläche entstehen.

Gibbesch [Gib91, GEBP89], Reimanis et al. [RDT93] und Liedtke [Lie97] führten Bruchexperimente zur Bestimmung der Haftfestigkeit von sauerstofffreien, diffusionsverschweißten Cu / α -Al₂O₃-Proben bei Raumtemperatur durch. Gibbesch [Gib91] ermittelte eine Bruchenergie von $120 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$ für Verbundproben, die bei 920 °C hergestellt

worden waren (s. Abschnitt 2.1). Reimanis et al. [RDT93] verwendeten als Proben α -Al₂O₃-Einkristalle mit (0001)-Oberfläche, die mit polykristallinen Cu-Folien bei 1040 °C diffusionsverschweißt wurden. Die Autoren ermittelten eine Bruchenergie dieser Grenzflächen von $\sim 125 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$. Liedtke [Lie97] setzte für die Experimente Cu / α -Al₂O₃-Verbunde der Orientierung (0001)[11 $\bar{2}$ 0]_{Al₂O₃} || (100)[1 $\bar{1}$ 0]_{Cu} ein (T_{Schweiß} = 900 °C). Die ermittelten Bruchenergien liegen zwischen $130 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$ und $200 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$. Die niedrigen Bruchenergien lassen den Schluss zu, dass für den Fall von Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen ohne zusätzliche Reaktionsprodukte nur eine schwache Bindung zwischen dem Metall und der Keramik vorliegt.

2.4 Nicht-ideale Metall / Keramik-Grenzflächen

Hohlräume (Poren) am Übergang vom Metall zur Keramik stellen Fehlerbereiche an Grenzflächen dar. Einerseits können Restporen bedingt durch die Herstellungsmethode der Verbundprobe an der Grenzfläche zurückbleiben. Dies gilt insbesondere für Verschweißverfahren von Metall- und Keramikkomponenten im festen Zustand. Die Wahl des mechanischen Anpressdrucks, der die treibende Kraft zum Materialtransport in die Hohlräume beim Diffusionsverschweißen darstellt, ist zumeist eingeschränkt, so dass kleinere Poren aus thermodynamischen Gründen an der Grenzfläche erhalten bleiben (s. Abschnitt 2.1).

Poren können weiterhin an vollständig gebundenen Grenzflächen entstehen. Eine vielfältige Anzahl an theoretischen und experimentellen Arbeiten liegen über Untersuchungen von Poren an Phasengrenzen vor [DKS68, HM68, Ant70, RA75, RSJ77, Raj78, BCEJT89, SdO89, Yos89, WD90, RBR91, GPLT92, KR92, Rei93, SG95, BSHL96, LCE98]. Die Veröffentlichungen behandeln die Porenerzeugung bzw. das Porenwachstum an Grenzflächen durch mechanische Beanspruchung, nicht-benetzendes Verhalten von Metallen auf Keramiksubstraten, eingeschlossene Gase in Poren und Leerstellenübersättigung. Diese verschiedenen Aspekte werden in den anschließenden Abschnitten 2.4.1 und 2.4.2 beschrieben.

2.4.1 Porenentstehung und Porenwachstum durch mechanische Beanspruchung

Schwachstellen an Phasenübergängen in festen Materialien (wie z. B. Metall / Keramik-Grenzflächen) können bei hoher Temperatur und gleichzeitiger mechanischer Belastung durch die Ausbildung und das Wachstum von Hohlräumen im Metall entstehen. Obwohl in vielen Veröffentlichungen diese Phänomene angesprochen werden, sind in der Literatur nur wenige systematische Studien an Modellsystemen vorhanden.

Raj et al. [RA75, RSJ77, Raj78, KR92] berechneten und untersuchten die spannungsinduzierte Bildung und anschließendes Wachstum von Poren an Phasengrenzen bei hohen Temperaturen. Als Modellsystem für die experimentellen Untersuchungen verwendeten sie diffusionsverschweißte Cu(111) / α -Al₂O₃(0001)-Verbunde [KR92]. Diese Verbunde wurden bei Temperaturen zwischen 500 °C und 800 °C Zugbelastungen zwischen 1,0 und 6,4 MPa senkrecht zur Grenzfläche ausgesetzt. Als Versuchsatmosphären wurden sowohl hochreines Argon als auch ein Gasgemisch von 15 % H₂ in Argon eingesetzt.

Für sämtliche Versuchstemperaturen ergab sich ein Schwellenwert der Normalspannung σ_n , oberhalb dessen die verwendeten Proben entlang der Grenzfläche brachen. Unterhalb von σ_n konnte die Zugbelastung bis zu 200 h gehalten werden ohne zu einem Versagen der Grenzfläche zu führen. Das Ablösen der Cu-Seite ermöglichte eine Oberflächenanalyse. Beobachtet wurde die Bildung von sowohl schlauchförmigen (5 - 20 μ m) als auch kleineren, facettierten Poren (0,5 - 1 μ m). Der relative ungebundene Flächenanteil betrug schon nach einer Belastungsdauer von 5 Minuten 0,3. Bei einem relativen Porenflächenanteil an der Grenzfläche von 0,5 wird ein Plateau erreicht; bei längeren Belastungszyklen kein nachweisbarer Anstieg des Porenanteils beobachtet. Eine ausführliche Beschreibung und Diskussion dieser Arbeit erfolgt in Kapitel 7.

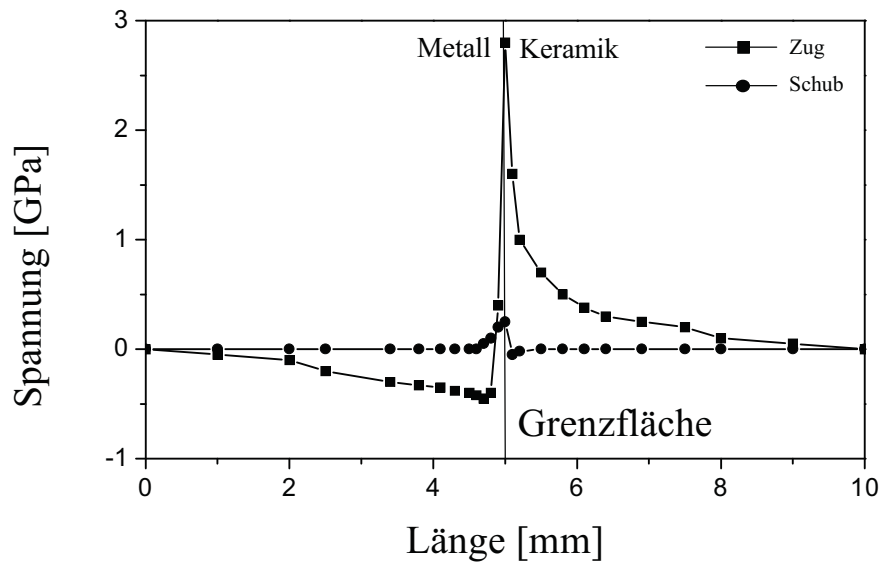
Zug- bzw. Schub- und Scherspannungen können ohne äußere Einwirkung durch Temperaturänderungen an Metall / Keramik-Verbindungen auftreten. Das unterschiedliche Ausdehnungsverhalten, das durch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten beschrieben wird, bewirkt eine starke Belastung des Verbunds an der Grenzfläche. Stoop et al. [SdO89] berechneten mit Hilfe von elastisch-plastischen Finite-Elemente-Methoden thermische Spannungen, die an einer Metall(Stahl) / Keramik(Si₃N₄,SiC)-Grenzfläche bei 1000 °C

auftreten. Die Berechnungen schließen die folgenden Näherungen ein: Um die metallische Plastizität exakt zu modellieren wurde die thermische Spannung in Temperaturstufen von 20 °C in die Probe eingebracht. Die physikalischen Eigenschaften des Metalls sind temperaturabhängig, während die der Keramik als konstant betrachtet werden. Die Metallplastizität wird einbezogen durch die Annahme von Spannungen nach dem von-Mises-Kriterium. Während des Abkühlens liegt im Verbund eine homogene Temperaturverteilung vor. Die von Stoop et al. [SdO89] berechneten Spannungsprofile sind in Bild 2.5 dargestellt. Aus Bild 2.5 a lässt sich ablesen, dass maximale Zugspannungen in den Bereichen an der Oberfläche nahe der Grenzfläche auftreten. Scherkräfte wirken maximal an der Verbundgrenzfläche (Bild 2.5 b).

Auch Batfalsky [Bat89] behandelt das Problem von thermischen Spannungsentwicklungen in Metall / Keramik-Verbunden. Nach seinen Berechnungen verursachen Temperaturveränderungen Scher- und Schubspannungen an der Grenzfläche zweier Materialien mit unterschiedlichem thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Durch das Einfügen einer aktiven Zwischenschicht, die mit der Keramik und dem Metall chemisch reagiert, können die an den Phasenübergängen auftretenden Spannungszustände vermindert werden.

Die Materialien Cu und α -Al₂O₃, die im Verbund als Modellsystem für die vorliegende Arbeit verwendet werden, besitzen stark voneinander abweichende thermische Ausdehnungskoeffizienten α , die der Tab 2.2 zu entnehmen sind. Ebenfalls aufgeführt ist dieser Wert für CuAlO₂. Da dessen Größe zwischen denen von Cu und α -Al₂O₃ liegt, sollte eine vorhandene CuAlO₂-Reaktionsschicht an der Grenzfläche dort zu verminderten thermischen Spannungen führen.

a)



b)

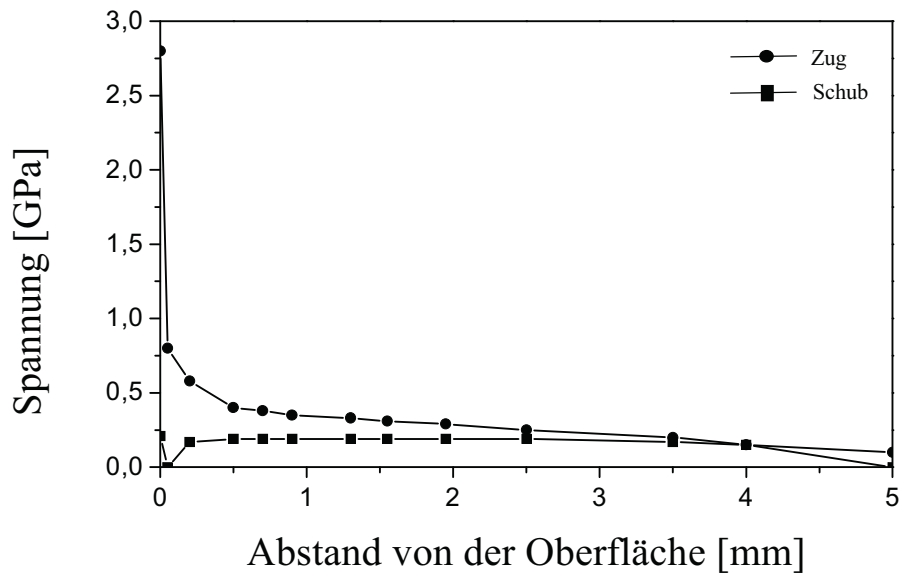


Bild 2.5: Thermische Spannungszustände in Metall / Keramik-Verbunden nach Stoop et al. [SdO89]. a) An der Oberfläche des Verbunds senkrecht zur Grenzfläche und b) entlang der Grenzfläche in die Probe hinein.

Tab. 2.2: Thermische Ausdehnungskoeffizienten der Verbindungen Cu, α -Al₂O₃ und CuAlO₂

Material	Temperaturintervall [°C]	$\alpha / 10^{-6} [^{\circ}\text{C}^{-1}]$
α -Al ₂ O ₃ , (Mittelwert)	300 - 1427	8,38 [WSC62, RG80, AT84]
CuAlO ₂ , (a-Achse)	25 - 1227	11,0 [KK92]
Cu, (Polykristall)	25 - 927	16,4 [LB67, Nic88]

2.4.2 Porenentstehung und Porenwachstum durch nicht-benetzendes Verhalten von Metallen auf Keramiks substraten, eingeschlossene Gase in Poren und Leerstellenübersättigung

Neben mechanischen Belastungen werden in anderen Arbeiten noch weitere Mechanismen beschrieben, die einen Anstieg der Porosität am Übergang vom Metall in die Keramik verursachen können. Sämtliche im folgenden Abschnitt eingeführten Mechanismen sind nur bei hohen Temperaturen von Bedeutung.

Eine geschlossene Metallschicht auf einem Keramiks substrat entspricht bei zwei einander nicht benetzenden Materialien (Kontaktwinkel $\alpha > 90^{\circ}$) nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht. Der Gleichgewichtszustand wäre erreicht, wenn sich eine einzige Ansammlung des Metalls, die den materialspezifischen und umgebungsabhängigen Kontaktwinkel gegenüber dem Substrat aufweist, auf der Keramikoberfläche gebildet hat. Für den Materialtransport, der durch Diffusion erfolgt, werden hohe Temperaturen benötigt, da der Diffusionskoeffizient temperaturabhängig ist. Untersucht wurde das Entnetzungsverhalten hauptsächlich an dünnen, metastabilen Filmen [WD90, RBR91, GPLT92, Rei93, SG95, BSHL96].

Für dünne Metallfilme auf oxidischen Substraten gilt, dass das Aufreißen einer geschlossenen Schicht bei Erwärmung der Probe nicht nur oberhalb des Schmelzpunkts des Metalls sondern ebenso im festen Zustand erfolgen kann. Bischof et al. [BSHL96] verwendeten für ihre Studien dünne, aufgedampfte Au-, Cu- und Ni-Filme auf einem Siliziumsubstrat. Mit Hilfe

eines Laserstrahls wurden diese Metalle für 5 ns aufgeschmolzen und nach dem Abkühlen ihre Oberflächenstruktur untersucht. In dem zu Beginn des Versuchs geschlossenen Film zeigte sich für alle Materialkombinationen ein kreisförmiges Aufreißen der Metallschicht. Ein topographisches Linienprofil ließ eine Ansammlung von Metall in Form eines Rings rund um diese Löcher erkennen, dessen Volumen im Rahmen der Fehlergenauigkeit mit dem Volumen der entstandenen unbedeckten Stelle auf dem Substrat übereinstimmt. Die Energieverteilung des eingesetzten Laser-Pulses, die ortsabhängig zu unterschiedlichen Schmelzdauern der Metallschicht führt, spiegelt nach Meinung der Autoren das nicht-benetzende Verhalten in verschiedenen Stadien wieder. Übereinstimmend mit Godbole et al. [GPLT92], die die Veränderung der Oberflächenstruktur von mit Laser-Pulsen aufgeschmolzenen Cu-Filmen auf α -Al₂O₃ untersuchten, wurde eine Korrelation zwischen der Dichte der entstehenden Löcher und der Defektdichte der Substratoberfläche gefunden.

Nicht bekannt sind Veröffentlichungen, die Entnetzungs-Experimente an Metall / Keramik-Verbundproben mit einer Metallschichtdicke > 1 mm beschreiben.

Mehrere Autoren [BCEJT89, Yos89, LCE98] gehen davon aus, dass eingeschlossene Gase zu Porenentwicklung und -wachstum an Grenzflächen führen. Gase diffundieren bei hohen Temperaturen an die Grenzfläche und in das Metall hinein, bis die temperaturabhängige Gleichgewichtskonzentration erreicht ist. Bei schnellem Abkühlen können die gelösten Gase nicht der Löslichkeitsgrenze entsprechend aus dem Metall herausdiffundieren und sind ab einer bestimmten Temperatur, die vom temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten des Materials vorgegeben ist, in der Probe eingefroren. Schon vorhandene Hohlräume an der Grenzfläche, die je nach verwendeter Verschweißatmosphäre Restgase oder Vakuum enthalten, werden bis zum Erreichen eines Gleichgewichtsdrucks mit den eindiffundierenden Gasen gefüllt. Lipkin et al. [LCE98] machen den Einschluss von Gasen durch das Verschweißen an Luft bei T = 1030 - 1050 °C für die hohe Restporosität an der Grenzfläche zwischen Au und α -Al₂O₃ verantwortlich. Beraud et al. [BCEJT89] stellten diffusionsverschweißte Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen in Argon mit einem O₂-Partialdruck von 0,13 Pa her. Die durch einen Bruch entlang der Grenzfläche erzeugten Cu-Oberflächen wiesen insbesondere bei optisch polierten Substraten unregelmäßig geformte Poren einer Größe zwischen 5 μ m und 100 μ m auf. Diese Porosität wurde wie bei [LCE98] mit eingeschlossenen Gasen begründet.

Fromm und Gebhardt [FG76] veröffentlichten eine umfassende Übersicht über die Diffusion von Gasen in Metallen. Für Kupfer sind als Gase, die in das Metall diffundieren können, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff genannt. Sie geben zur Berechnung des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff in Cu den Ausdruck $D = 1,15 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot 10^{-2} e^{\frac{9750\text{cal}}{\text{molRT}}}$ für ein Temperaturintervall von 350 °C bis 1083 °C und für Sauerstoff in Cu den Ausdruck $D = 1,7 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot 10^{-2} e^{\frac{16000\text{cal}}{\text{molRT}}}$ für ein Temperaturintervall von 750 °C bis 1050 °C an.

Anthony [Ant70] beobachtete die Bildung von Poren an der Grenzfläche von verschieden orientierten Al-Einkristallen auf Al₂O₃ als Folge einer Leerstellenkondensation beim Abkühlen dieser Proben. Während des Auslagerns zwischen 60 min und 24 h bei hohen Temperaturen (hier: $T = 615 \pm 15 \text{ °C} = 0,93 T_M$) steigt die Leerstellenkonzentration im Metall um mehrere Größenordnungen an. Quantitative Angaben werden vom Autor nicht genannt. Anschließendes Abkühlen der Probe mit 0,8 °C / min führte zu einer Leerstellenübersättigung. Die einkristalline, ideale Metall / Keramik-Grenzfläche stellt laut Antony [Ant70] eine uneffektive Leerstellensenke dar. Durch den Mangel an Versetzungen können vorhandene Leerstellen nicht abgebaut werden und sammeln sich an der Grenzfläche [HM68, DKS68]. Nach dem Überschreiten einer kritischen Anzahl folgt die Bildung eines Keims einer Pore. Die notwendige Unterkühlung auf der (111)-Grenzfläche beträgt im Mittel $\Delta T = 108 \text{ °C}$, der (100)-Grenzfläche im Mittel $\Delta T = 103 \text{ °C}$ und der (110)-Grenzfläche im Mittel $\Delta T = 10 \text{ °C}$ [Ant70].

2.5 Das ternäre System Cu / Al / O

2.5.1 Allgemeine Übersicht

Trumble [Tru92] veröffentlichte das ternäre Phasendiagramm für das System Cu / Al / O bei 1000 °C. Dies beinhaltet vier mögliche Reaktionsprodukte, die in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt im thermodynamischen Gleichgewicht entstehen können: Zwei binäre Oxide des Kupfers, Cu₂O und CuO sowie zwei ternäre Aluminate CuAlO₂ und CuAl₂O₄. Auf der Grundlage von weiteren veröffentlichten thermodynamischen Daten (elektrochemische Messungen) über dieses Materialsystem [GW64, PR69, JA75, NTW83, Sch83] berechneten Rogers et al. [RTDR94] das in Bild 2.6 gezeigte Phasenstabilitätsdiagramm, in dem die stabilen Reaktionsprodukte gegen den O₂-Partialdruck der Atmosphäre bei 1000 °C aufgetragen sind. Die Grenzfläche wird durch den Molenbruch von Cu und Al beschrieben. Yi et al. [YTG99] führen die Berechnung der ternären Phasendiagramme Cu / Al / O sowie der thermodynamisch stabilen Reaktionsprodukte für eine Reaktionstemperatur von 1075 °C fort. Durch die Schmelzpunktniedrigung des Kupfers in Gegenwart von O₂ (Eutektikum) auf 1065 °C liegt die Cu-Phase im flüssigen Zustand vor.

Bei $p_{\text{O}_2} < 7,2 \cdot 10^{-3}$ Pa sollten nach Bild 2.6 keine Festkörperreaktionen an der Grenzfläche ablaufen und ein unmittelbarer Übergang vom Cu in das α -Al₂O₃ vorliegen. Erst bei einem hohen O₂-Gehalt im verwendeten Cu oder bei Auslagerungen in höheren O₂-Partialdrücken ($p_{\text{O}_2} > 7,2 \cdot 10^{-3}$ Pa, s. Bild 2.6) treten Reaktionsprodukte auf.

Zum Kontaktieren von Cu- und α -Al₂O₃-Proben nutzt man zumeist die Absenkung der Cu-Schmelztemperatur in Verbindung mit O₂ auf 1065 °C durch die Bildung des Eutektikums. Die Cu-Proben werden durch Anlassen an der Oberfläche voroxidiert, so dass sich beim Verschweißen die Metall / Sauerstoff-Lösung im flüssigen Zustand mit dem Keramiksubstrat verbindet [BCEJT89, MC91, SC91, GT96, Die98]. Dabei können an der Grenzfläche die o. g. binären und ternären Reaktionsprodukte entstehen. Der für eine Festkörperreaktion erforderliche Sauerstoff kann auch durch Auslagerung der verschweißten Probe in O₂-

Partialdrücken an eine Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche transportiert werden [CHTC92, Lie97, RTRD97].

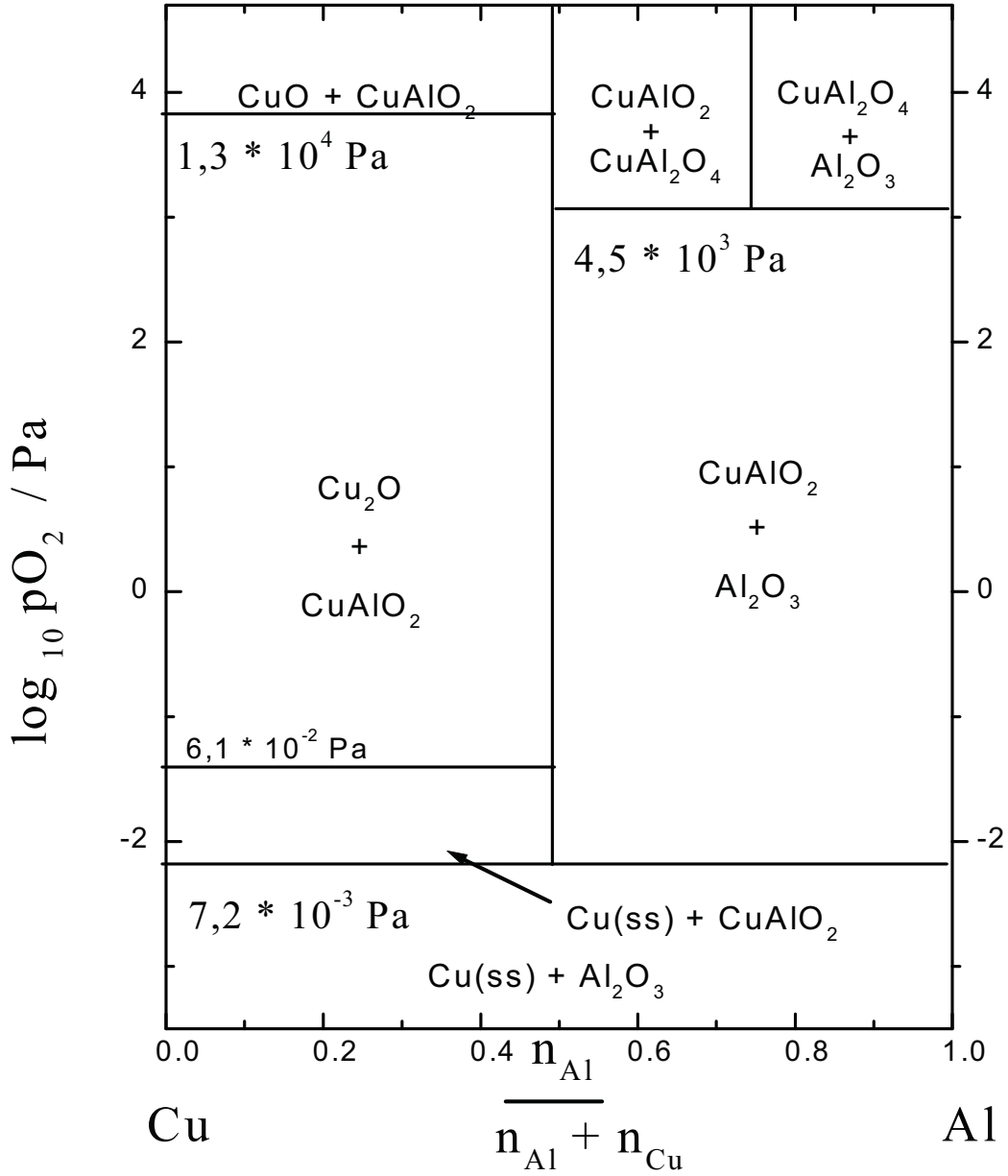


Bild 2.6: Phasenstabilitätsdiagramm des Systems Cu / Al / O bei 1000 °C nach Rogers et al. [RTDR94].

2.5.2 Untersuchungen über Reaktionen an Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen

Es folgt eine Literaturübersicht über Untersuchungen von Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen und die Charakterisierung der entstandenen Reaktionsprodukte von den genannten Forschergruppen.

Beraud et al. [BCEJT89] oxidierten 200 μ m-dicke Cu-Folien (Cu₂O-Schichtdicke von 0,3 μ m bis 70 μ m), die anschließend im festen und flüssigem Zustand mit polykristallinem Al₂O₃ verschweißt wurden. In beiden Fällen fanden sie mit Hilfe von TEM-Untersuchungen an der Grenzfläche die einkristalline Reaktionsphase CuAlO₂, die eine große Anzahl an Zwillingen parallel zur (0001)-Kristallebene aufwies. Bei der Festkörperverschweißung bildete sich eine 100 nm-dicke Reaktionsschicht, während die Flüssigphasenschweißung zu mehreren, einige 100 nm-großen Ausscheidungen führte.

Mellul et al. [MC91] verschweißten ebenfalls voroxidierte Cu-Folien (Dicke: 300 μ m) mit poly- bzw. einkristalline Al₂O₃-Substraten bei 1075 °C. TEM-Studien der eutektisch gebundenen Proben zeigten eine inhomogene Mikrostruktur an der Grenzfläche. Nach einer Reaktionszeit von 3 min fanden Mellul et al. [MC91] an der Grenzfläche eine glasartige Reaktionsphase der Zusammensetzung CuAlO₂, die erst bei erneutem Anlassen der Probe bei 950 °C kristallisierte. Neben CuAlO₂-, CuAl₂O₄- und Cu₂O-Kristallen wurden ebenfalls CuAlO₂-Reaktionsschichten beobachtet, die die Orientierungsbeziehung (0001)_{Aluminat} || (0001)_{Oxid} zum Al₂O₃ aufweisen.

Yoshino [Yos89] konnte mit den verwendeten Untersuchungsmethoden (Röntgendiffraktometrie und SEM) trotz einer höheren gemessenen Haftfestigkeit im Vergleich zu sauerstofffreien Grenzflächen keine entstandene Reaktionsphase nachweisen.

Ein anderer Probentyp sind poröse, gepresste α -Al₂O₃-Körper, die mit sauerstoffreichem Cu infiltriert werden. Gonzalez et al. [GT96] und Diemer [Die98] erreichten eine spontane Infiltration von α -Al₂O₃-Körpern mit Cu ab einem bestimmten Mindestgehalt an O₂ in der Reaktionsatmosphäre. Gonzalez et al. [GT96] fanden trotz eines O₂-Gehalts von 5 % im Cu ausschließlich Cu und α -Al₂O₃, so dass das Erreichen der kritischen Benetzung nicht auf die Bildung eines Grenzflächenreaktionsprodukts zurückzuführen ist. Diemer [Die98] beobachtete oberhalb von $p_{\text{O}_2} = 100$ Pa eine spontane Infiltration, die gleichzeitig mit der Bildung von CuAlO₂ erfolgte.

Es fanden weiterhin Auslagerungsexperimente in verschiedenen O_2 -Partialdrücken statt, bei denen Produkte sowie Edukte über die gesamte Reaktionszeit als Feststoffe vorlagen.

Susnitzky et al. [SC91] lagerten in CuO-Pulver eingebettete, einkristalline Al_2O_3 -Substrate mit (0001)- und $(11\bar{2}0)$ -Oberflächen bei 1100 °C in Luft aus. Die eutektische Schmelztemperatur für das System $CuO / \alpha-Al_2O_3$ beträgt 1130 °C für $p_{O_2} = 0,21\text{ atm}$ ($2,13 \cdot 10^5\text{ Pa}$), so dass die nach dem Anlassen mit Hilfe von SEM und TEM nachgewiesenen und charakterisierten Reaktionsprodukte durch Festkörperreaktionen entstanden sind. Susnitzky et al. [SC91] fanden in beiden Probentypen nicht-planare $CuAlO_2$ - und $CuAl_2O_4$ -Schichten, deren Abfolge sich auf dem $\alpha-Al_2O_3$ als abhängig von der Substratorientierung erwies. $CuAl_2O_4$ bildete sich bevorzugt in Kontakt mit dem (0001)-Substrat, während sich auf dem $(11\bar{2}0)$ orientierten $\alpha-Al_2O_3$ das Reaktionsprodukt $CuAlO_2$ gebildet hat.

Chen et al. [CHTC92] betteten eine 100 nm dicke Probe einer $Cu(2,6\text{ Gew.-%}) / Al$ -Legierung in ein Pulvergemisch aus Cu , Cu_2O und Al_2O_3 (Verhältnis 1:1:1) ein und lagerten diese in einer evakuierten Quarzglasampulle bei 900 °C für 40 h aus. Durch anschließende TEM-Untersuchungen ermittelten sie drei Reaktionsphasen: polykristallines α - und $\theta-Al_2O_3$ sowie schichtenförmiges, einkristallines $CuAlO_2$. Eine Beugungsanalyse der entstandenen Produkte ergab die Orientierungsbeziehung $(0001)[11\bar{2}0]_{Al_2O_3} \parallel (0001)[1\bar{1}00]_{CuAlO_2}$.

Trumble et al. [RTRD97] und Liedtke [Lie97] verschweißten Cu - und $\alpha-Al_2O_3$ -Proben im festen Zustand. Durch Bruchexperimente ermittelten sie übereinstimmend einen Anstieg der Bruchenergie bei Anwesenheit von $CuAlO_2$ -Nadeln auf 190 J/m^2 [RTRD97] bzw. einer $CuAlO_2$ -Schicht auf $1000 - 1200\text{ J/m}^2$ [Lie97] an der Grenzfläche im Vergleich zu reinen Phasenübergängen (s. Abschnitt 2.2). Der Bruch verlief in beiden Fällen entlang der $Cu / CuAlO_2$ -Grenzfläche. Liedtke ermittelte zusätzlich eine Bruchenergie von $30 - 50\text{ J/m}^2$ für $Cu / \alpha-Al_2O_3$ -Verbunde mit einer Cu_2O -Zwischenschicht.

In der vorliegenden Arbeit wurden die O_2 -Partialdrücke $p_{O_2} = 0,02\text{ Pa}$ und $p_{O_2} = 32\text{ Pa}$ eingestellt, die nach dem Phasenstabilitätsdiagramm (Bild 2.4) die Bildung von Cu_2O und $CuAlO_2$ bewirken können. Daher beschäftigt sich das anschließende Kapitel mit der ausführlichen Beschreibung der Kristallstruktur von $CuAlO_2$. Eine detaillierte Beschreibung der bekannten Verbindung Cu_2O kann in [HW85] nachgelesen werden.

2.5.3 Struktur von CuAlO_2

Neben den in Abschnitt 2.5.2 zitierten Veröffentlichungen, in denen CuAlO_2 als ein Reaktionsprodukt an $\text{Cu}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Grenzflächen beschrieben wird, behandeln weitere umfassende Publikationen ausschließlich die Charakterisierung dieser Verbindung. Von großem Interesse sind dabei die Anzahl von existierenden Modifikationen sowie deren Kristallstruktur.

Die erste Arbeit über Modifikationen der Aluminate $\text{A}'\text{AlO}_2$ veröffentlichte Gessner [Ges67] im Jahre 1967, wobei A' ein einwertiges Kation darstellt. Mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen identifizierte er zwei unterschiedliche Modifikationen des CuAlO_2 . In der α -Modifikation ist das Al-Ion oktaedrisch von O-Ionen umgeben, während in der β -Form eine tetraedrische Koordinierung vorliegt. Weiterführende Studien ergaben, dass letztere Koordination eine wenig stabile Konfiguration sowohl gegenüber chemischen Einflüssen (z. B. schnellere Auflösung in Säuren) als auch höheren Temperaturen darstellt. Oberhalb von $360\text{ }^\circ\text{C}$ dissoziiert $\beta\text{-CuAlO}_2$ in Al_2O_3 und Cu_2O . Dieser Prozess beginnt für das α -Produkt erst bei einer Temperatur von $1260\text{ }^\circ\text{C}$ [MC63]. Da die β -Form für die Versuchsdurchführung in der vorliegenden Arbeit ohne Bedeutung ist, wird im folgenden auf die α -Bezeichnung des CuAlO_2 verzichtet.

Ishiguro et al. [IKMK81, IIMKTM83] untersuchten die Kristallstruktur und die elektronischen Eigenschaften von Verbindungen der Zusammensetzung ABO_2 . Die Struktur lässt sich als Schichtenstruktur darstellen, in der senkrecht zur c -Achse in jeder Netzebene ausschließlich Ionen eines Elements vertreten sind (s. Bild 2.7). Die $\text{A}^+(\text{Cu}^+)$ -Ionen werden linear (180° , $\text{O}-\text{A}^+-\text{O}$) von Sauerstoffatomen eingeschlossen und bilden ein zweidimensionales, endloses Netz aus gleichseitigen Dreiecken. Sechs O^{2-} -Ionen umgeben die $\text{B}^{3+}(\text{Al}^{3+})$ -Ionen oktaedrisch. Diese AlO_6 -Oktaeder teilen jeweils sechs Kanten miteinander und bilden somit Schichten parallel zur c -Achse. Die Sauerstoffionen liegen dichtestgepackt in den Ebenen vor und ergeben entlang der c -Achse eine Stapelfolge von ABBC zueinander. Die Cu-O und Al-O-Abstände betragen $d = 0,1861\text{ nm}$ und $0,1912\text{ nm}$ und stimmen mit den von Shannon [Sha76] berechneten Ionenradien für Cu^+ , Al^{3+} und O^{2-} überein. Die O-O-Längen in einem AlO_6 -

Oktaeder entsprechen 0,286 nm und 0,2539 nm. Diese Oktaeder werden in Richtung der c-Achse durch elektrostatische Anziehung mit den Al-Atomen gestaucht.

Der kurze Cu-Cu-Abstand von 0,286 nm und die anisotrope Elektronenverteilung ermöglichen, dass die nicht-bindenden Kupferorbitale ein Halbleiterband in den Kationen-Netzebenen senkrecht zur c-Achse ausbilden. Auf Grund der isolierenden Eigenschaften der AlO_2 -Lagen handelt es sich bei dieser Verbindung um einen sehr stark anisotropen p-Halbleiter [BK84, KYHKYH97].

Köhler et al. [KJ83] finden zusätzlich zu der rhomboedrischen CuAlO_2 -Stuktur (Bild 2.7 a) eine 2H-Stapelvariante der Delafossit-Struktur. Die Sauerstoffionen sind im Gegensatz zu der R-Form in einer Schichtsequenz von AB zueinander gestapelt, was in Bild 2.7 b verdeutlicht ist. Dadurch wird aus der rhomboedrischen Kristallstruktur eine hexagonale. Die kristallographischen Daten von Einkristalluntersuchungen sind in Tab. 2.3 zusammengestellt.

Kristallographische Untersuchungen werden erschwert durch die leichte Spaltbarkeit der Kristalle entlang der (0001)-Ebene und eine stark ausgeprägte Zwillingsbildung des R- CuAlO_2 [KJ86]. Die atomare Struktur dieser Zwillings Ebenen wurden von Epicier et al. [EE90] und Douin et al. [DEPT92] mit Hilfe von hochauflösender Elektronenmikroskopie untersucht. Festgestellt wurde, dass sich die Zwillings Ebenen auf den Cu-Basalebenen befinden. Theoretische Betrachtungen unterstützen die Untersuchungsergebnisse, da es sich um die geometrisch günstigste Konfiguration handelt. Lindén et al. [LIMKY99] erklären das Auftreten von Basalzwillingen durch eine Übersättigung des Aluminats CuAlO_2 mit Sauerstoff. Sie ermitteln mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie den Zusammenhang zwischen dem Maß der Sauerstoffüberladung und der bevorzugten Kristallstruktur. Bei $\text{CuAlO}_{2+\delta}$ ist die R-Struktur für $\delta = 0$ die stabilste Modifikation, wobei δ die Abweichung von der Sauerstoff-Stöchiometrie der Verbindung angibt. Wird dem Gitter jedoch zusätzlicher Sauerstoff zugeführt, so verkürzt sich die c-Achse des Kristalls durch die Änderung der Stapelfolge von A-, B- und O-Ebenen. Cava et al. [CZRTCKPWMRS93] erreicht eine maximale Beladung von CuAlO_2 bis zu einer Zusammensetzung des ternären Aluminats von $\delta = 0,67$.

Die Anreicherung von Sauerstoff in der Kristallstruktur erhöht die Trägerdichte im Leitungsband, so dass einige Verbindungen des Delafossittyps sogar metallische

Eigenschaften aufweisen, wie Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Ishiguro et al. [IIMKTM83] belegen.

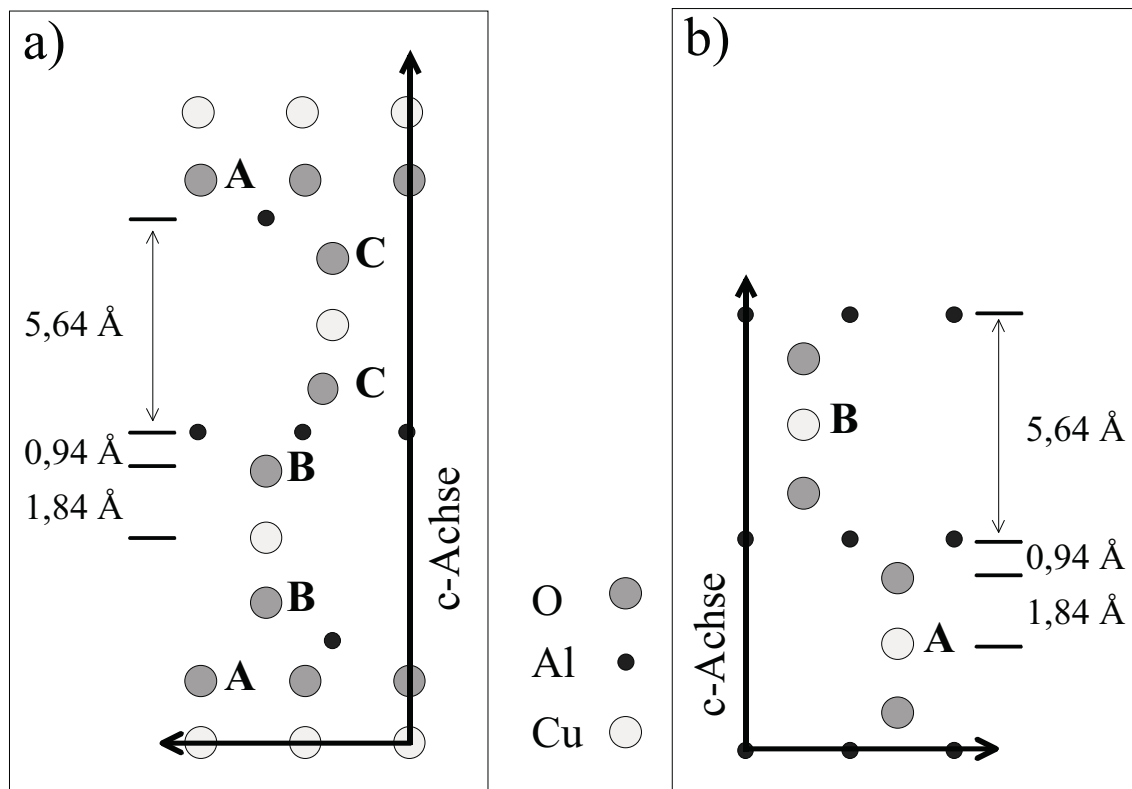


Bild 2.7: $[11\bar{2}0]$ -Projektion einer Einheitszelle der a) rhomboedrischen R-Struktur des CuAlO_2 und der b) hexagonalen 2H-Struktur des CuAlO_2 .

Tab. 2.3: Kristallographische Daten der Verbindungen R- CuAlO_2 und 2H- CuAlO_2 . Aufgeführt sind die Raumgruppen, die Achsenlängen a und c der Einheitszellen, die Dichten ρ sowie die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z [KJ86].

	R- CuAlO_2	2H- CuAlO_2
Raumgruppe	R-3m	P6 ₃ /mmc
a / nm	0,2858	0,2862
c / nm	1,6958	1,1314
ρ / g cm⁻³	5,08	5,07
Z	3	2

3. Probenmaterial und Probenpräparation

In diesem Kapitel werden zunächst die verwendeten Werkstoffe beschrieben. Es folgt eine Darstellung der Probenpräparation und der dazu erforderlichen technischen Anlagen. Besonders ausführlich werden in Abschnitt 3.3 die Methode des Diffusionsverschweißens in der UHV-Anlage und in Abschnitt 3.4 die Auslagerung von Cu / α -Al₂O₃-Proben in verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken (im weiteren Textverlauf auch als p_{O₂} bezeichnet) behandelt.

3.1 Präparation der Kupfer-Einkristalle mit der Orientierung (111) [1 $\bar{1}$ 0]

Cu-Einkristalle wurden nach dem Bridgeman-Verfahren [Haa85] von der Service-Gruppe Kristallzucht am Max-Planck-Institut für Metallforschung hergestellt. Als Kupferrohmaterial dienten Kupferstangen¹ mit einem Durchmesser von d = 1 cm. Nach Anfertigung der zylinderförmigen Einkristalle erfolgt eine genaue Justierung des Kristallgitters auf einem zweiachsigen Goniometer mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie für den anschließenden Schneidevorgang. Aus jedem Einkristallzylinder wurden vier Kristallplättchen der gewünschten Größe 15 · 10 · 2 mm³ mittels Funkenerosion herausgeschnitten.

Zur Herstellung von polierten, flachen Metalloberflächen wurden mit Hilfe metallographischer Techniken jeweils vier Kupfereinkristalle auf eine Polierscheibe aufgeklebt² und diese anschließend für 15 s im Ultraschallbad gereinigt. Die Oberflächenpräparation besteht aus Schleifen auf SiC-Papier und Polieren mit RAM-Tüchern (Körnungen 6 μ m, 3 μ m und 1 μ m). Eine Oberfläche sowie eine kurze Kante wurden zusätzlich mit einem DP-NAP-Tuch (0,05 μ m) endpoliert. Das Eintauchen der Cu-Kristalle in ein Ätzbad (70 ml dest. H₂O, 20 ml konz. NH₃ und 4 ml 3 %iges H₂O₂) für ca. 20 s entfernt

¹ Firma PPM Pure Metals GmbH, Langelsheim

² Kleber Tecnovit 2060

die obersten durch den Politurprozess geschädigten Atomlagen. Abschließend wurden die Proben mit destilliertem Wasser und Aceton abgespült und trocken geblasen.

Ziel der metallografischen Präparation der Cu-Plättchen ist, planparallele und glatte Oberflächen zu erzeugen. Beschrieben werden diese Anforderungen durch die mittlere Rauhtiefe R_a , die als mittlere Höhendifferenz einer Oberfläche definiert ist und die Balligkeit $\frac{\Delta H}{l}$, die die Krümmung einer Oberfläche angibt. ΔH entspricht dabei der Höhendifferenz, die über die Länge l gemessen wurde. Mechanische Profilometermessungen von den unter o. g. Bedingungen polierten Cu-Einkristallen erfolgten mit einem Tastschnittgerät der Firma Dektak 3030. Bild 3.1 definiert die Messrichtungen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Tab. 3.1 und 3.2 zusammengefasst.

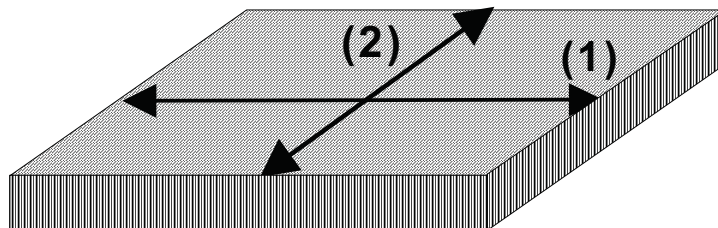


Bild 3.1: Messrichtungen auf der Kristalloberfläche

Ein Vergleich mit den Ergebnissen von Kießler et al. [KGKE89], die als Balligkeit einen Wert von $\frac{\Delta H}{l} = 0,0048$ und die mittlere Rauhtiefe $R_a = 0,04 \mu\text{m}$ auf einer Länge von 2 mm angeben, ergibt, dass unter Beibehaltung der Oberflächenrauhtigkeit der Wert für die gesamte Oberflächenkrümmung (Balligkeit) deutlich verbessert werden konnte.

Tab. 3.1: Messwerte für Balligkeit $\frac{\Delta H}{l}$ von Cu-Einkristallen

Balligkeit $\frac{\Delta H}{l}$	
15 mm Längsseite (1)	$0,455 \cdot 10^{-3} \pm 1,4 \cdot 10^{-6}$ (3,1 $\mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}$ auf einer Länge von 6,818 mm)
10 mm Querseite (2)	$1,111 \cdot 10^{-3} \pm 2,4 \cdot 10^{-6}$ (4,3 $\mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}$ auf einer Länge von 3,870 mm)

Tab. 3.2: Messwerte der mittleren Rauhtiefe R_a von Kupfer

Mittlere Rauhtiefe R_a	
15 mm Längsseite (1)	0,06 $\mu\text{m} \pm 0,005 \mu\text{m}$ auf einer Länge von 1,855 mm
10 mm Querseite (2)	0,03 $\mu\text{m} \pm 0,005 \mu\text{m}$ auf einer Länge von 1,152 mm

Ein Teil der nach der oben beschriebenen Methode hergestellten Cu-Kristalle wurden vor dem Verschweißen mit Sauerstoff beladen. Die Plättchen wurden dazu in eine 10 cm lange, evakuierte Quarzglasampulle eingeschweißt (siehe Bild 3.2). Diese war mit einer Pulvermischung von Cu, Cu₂O und α -Al₂O₃ in einem Mischungsverhältnis von 1 : 1 : 1 gefüllt. Die Ampulle wurde für $t = 24$ h in einem Ofen bei einer Temperatur von 1000 °C ausgelagert. Durch Einstellung eines chemischen Gleichgewichts gemäß $\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons 0,5 \text{O}_2 + \text{Cu}$ wird freier Sauerstoff innerhalb der Ampulle gebildet, der in die Kupferproben hineindiffundiert. Das binären Phasendiagramm für das System Cu / O zeigt, dass die Gleichgewichtskonzentration von O₂ in Kupfer bei 1000 °C 320 ppm beträgt [NZC84]. Nach dem Auslagern wurde die Ampulle auf Raumtemperatur abgeschreckt, was zu einer übersättigten Lösung von \underline{O} in Kupfer führt und Ausdiffusion des Sauerstoffs sowie die Bildung von Cu₂O-Übersättigungsausscheidungen vermeidet. Eine chemische Analyse dieser Kupferproben ergab, dass sich $86 \text{ ppm} \pm 1,5 \text{ ppm O}_2$ im Cu gelöst haben, was im binären

Phasendiagramm 52 % der maximal löslichen O₂-Konzentration entspricht. Der O₂-Gehalt der unbeladenen Cu-Einkristalle lag zum Vergleich unterhalb der gerätebedingten Nachweisgrenze von 1,5 ppm.

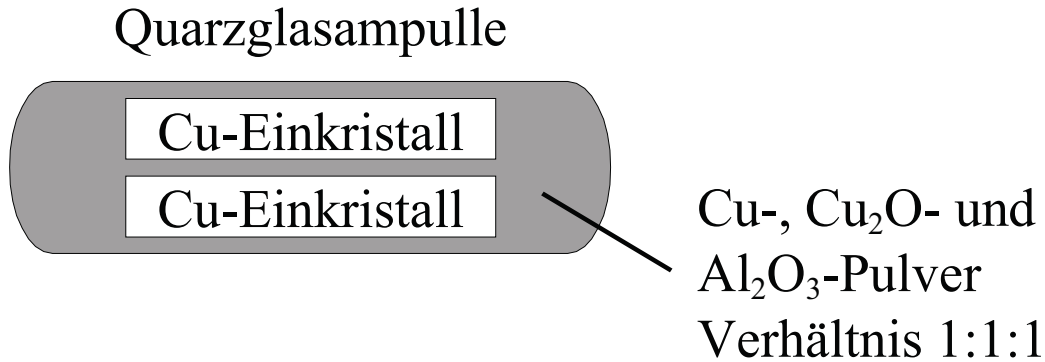


Bild 3.2: Quarzglasampulle mit in Cu, Cu₂O und α -Al₂O₃ (1 : 1 : 1)-Pulvermischung eingebetteten Cu-Einkristallen.

3.2 Präparation der α -Al₂O₃-Einkristalle mit der Orientierung (0001) [$11\bar{2}0$]

α -Al₂O₃-Einkristalle (15·10·2 mm³ und 10·10·1 mm³) wurden mit optisch polierten Oberflächen gekauft. Der Hersteller garantiert eine Produktreinheit von $\geq 99,99$ Gew.-%.

Um die Segregation von Verunreinigungen des Einkristalls an Oberfläche bzw. beim Verschweißen an die Grenzflächen zu untersuchen, wurde ein α -Al₂O₃-Einkristall im UHV durch 30 min Ionen-Sputtern von Oberflächenverunreinigungen befreit und dort für 4 h bei einer Temperatur von 1000 °C ausgelagert. Bei einer anschließenden Oberflächenanalyse mittels XPS³ konnten keine Verunreinigungen wie z. B. Schwefel gefunden werden.

³ Dank an Frau M. Schmidt, MPI für Metallforschung, Gruppe Oberflächenanalytik

3.3 UHV-Diffusionsverschweißanlage und Verschweißprozess

Die UHV-Verschweißanlage erlaubt die Herstellung von Bikristallen verschiedenster Materialkombinationen bis zu einer Größe von $15 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$ mit definierter Orientierungsbeziehung [Soy96].

3.3.1 UHV-Verschweißanlage

Gibbesch [Gib91] stellte die Anlage bis zum Jahre 1991 fertig. Korn und Soyez [Kor93, Soy96] erweiterten diese in den folgenden Jahren um Komponenten wie z. B. einen Aufdampfrezipienten und ein Massenspektrometer im Verschweißkessel. Bild 3.3 zeigt die wichtigsten Bauelemente, die im folgenden erläutert werden.

Die Gesamtanlage setzt sich aus fünf Rezipienten zusammen, die durch Ventile getrennt sind und unabhängig voneinander evakuiert werden können. Der Arbeitsdruck beträgt, mit Ausnahme der Materialschleuse, zwischen $p = 2 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}$ und $5 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$. Der Verschweißrezipient ist zusätzlich mit einer Titansublimationspumpe ausgestattet, die freiwerdende Gase beim Aufheizen auf Verschweißtemperatur aus der Umgebung entfernt.

Die Reinigung der Proben erfolgt vor dem Einbau in die Materialschleuse im Ultraschallbad für 20 min in Aceton, anschließend für 20 min in Methanol. Es folgt die Trocknung mit Stickstoff (99,999 %). Die Kristalle bleiben nach dem Einbau im Schleusenbereich, bis ein Innendruck von ca. $p = 2 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$ erreicht ist. Somit lassen sich grobe Verunreinigungen des Reinigungsrezipienten vermeiden.

Über ein Transportsystem werden die Proben vom Schleusenbereich in den Reinigungsrezipienten überführt und mit Hilfe eines Magnetmanipulators auf einem drehbaren Probenkarussell abgelegt. Eine Sputtereinrichtung, die Argon-Ionen mit einem Winkel von 90° auf die Oberflächen schießt,

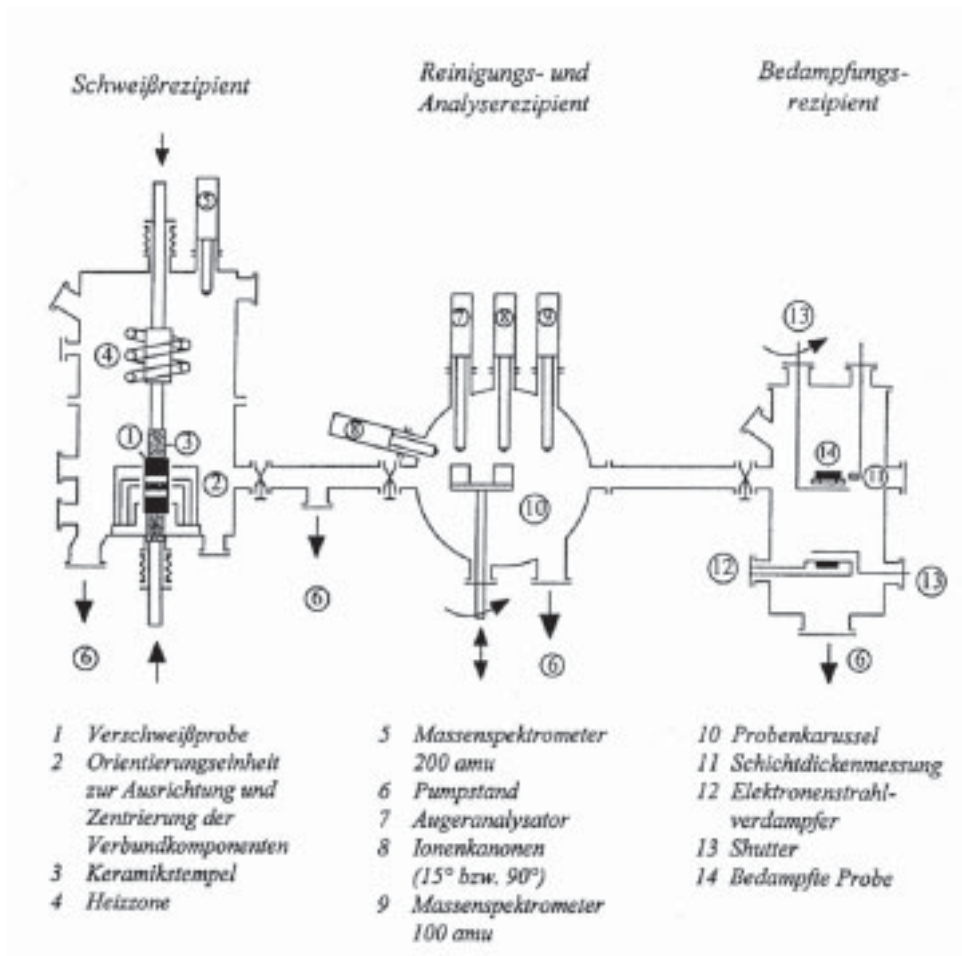


Bild 3.3: UHV-Diffusionsverschweißanlage [Gib91].

ermöglicht die Abtragung von Verunreinigungen wie Kohlenstoffkontamination oder dünnen Oxidschichten. Abhängig vom Probenmaterial wird sowohl die Sputterzeit als auch die Sputterenergie variiert (s. Tab. 3.3). Zur Kontrolle des Reinigungsprozesses wird vor und nach der Sputterreinigung je ein Auger-Spektrum aufgenommen. Korn und Soyez [Kor93, Soy96] berechneten, dass die Wiederbelegungszeit der Oberflächen mit Verunreinigungen bis zu 10 % einer Monolage in der UHV-Verschweißanlage bei ungefähr 30 Minuten liegt. Der Reinigungsprozess muss daher direkt vor dem Probenaufbau erfolgen, um erneute Kontamination oder Oxidation der Oberfläche auszuschließen. Mit einem in drei Richtungen beweglichen Greifarm (Henke-Arm) werden die Kristalle von dem Karussell auf ein zweites Transportsystem gehoben, welches den Reinigungsrezipienten mit dem Verschweißkessel verbindet.

Im Verschweißkessel befindet sich ebenfalls ein Greifarm, mit dem sich die Proben vom Transportwagen auf den unteren Keramikstempel heben lassen. Um diesen Keramikstempel sind drei Greiferpaare angebracht. Das unterste Paar fixiert immer einen $15 \cdot 10 \cdot 15 \text{ mm}^3$ polykristallinen Al_2O_3 -Block, der die zu verschweißenden Proben auf die Höhe von zwei weiteren Greiferpaare bringt. Diese sind zusätzlich in der horizontalen Ebene verdrehbar und halten jeweils eines der beiden zu verschweißenden Plättchen. Um die vorgegebene Orientierungsbeziehung zwischen den Einkristallen exakt einzustellen wird ein Laserstrahl von außen durch ein Schauglas auf die zwei kurzen, polierten Kanten der Kristalle gestrahlt (Bild 3.4). Die Reflexionen des Laserstrahls werden auf einer Messskala außerhalb der UHV-Anlage abgebildet und durch Verdrehen der Kristalle gegeneinander zur Übereinstimmung gebracht. Der Ablesefehler liegt bei ca. $0,1^\circ$.

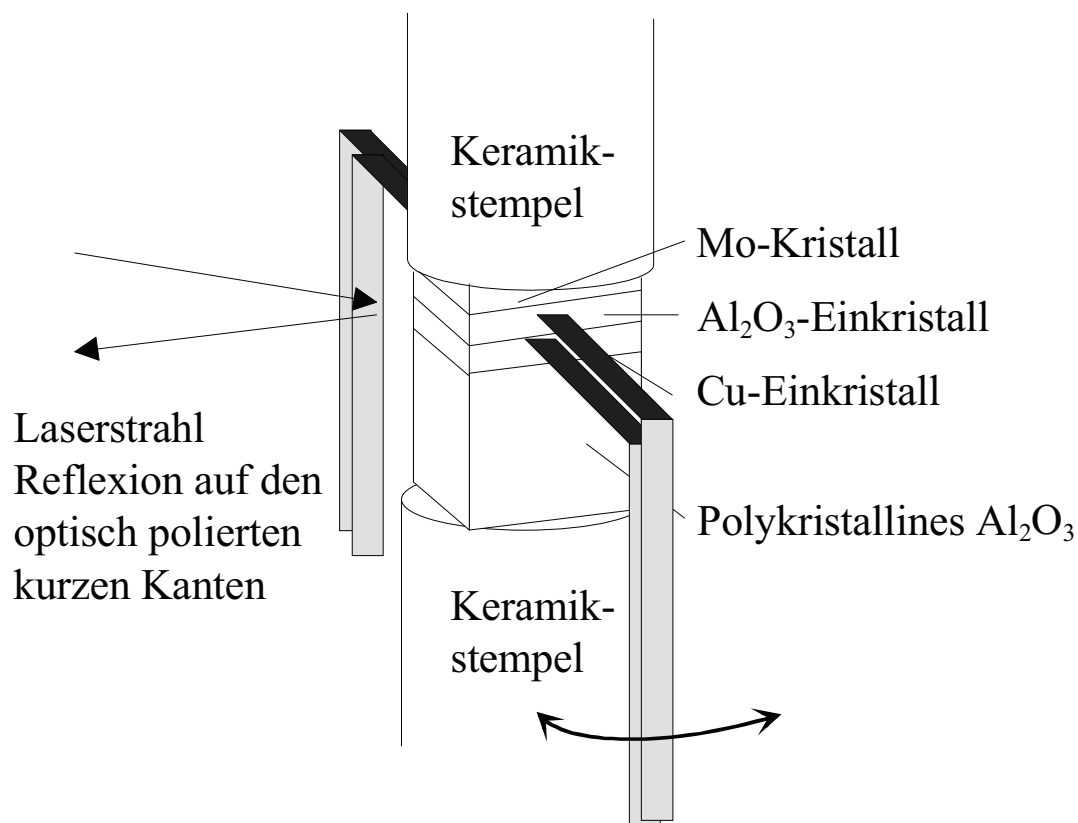


Bild 3.4: Orientierungseinheit innerhalb des Verschweißkessels.

Nach Aufbau und Justierung der Probe wird ein Molybdän-Plättchen auf dem einkristallinen α - Al_2O_3 platziert, um für eine möglichst gleichmäßige Verteilung des mechanischen Drucks beim Verschweißen zu sorgen. Im Anschluss wird der obere Keramikstempel aufgelegt, die Greiferpaare gelöst und der Verbund in die Heizzone hineingefahren. Diese besteht aus einem

Molybdän-Zylinder, der induktiv erwärmt wird. Bei Erreichen der gewählten Verschweißtemperatur $T_{\text{Schweiß}}$ bringt die Hydraulik den Anpressdruck p_A auf die Proben auf. Ein Temperaturprogramm regelt die Aufheiz- und Abkühlrate, Verschweißtemperatur sowie die Verschweißdauer.

3.3.2 Probenreinigung und Verschweißparameter

Die Entfernung der Kohlenstoffkontamination und der dünnen Oxidschicht der Kupferkristalle erfolgte innerhalb der UHV-Anlage durch Ionen-Sputtern. Die verwendete Sputterenergie und Sputterzeit sind in Tab. 3.3 aufgeführt.

Tab. 3.3: *Verwendete Sputterenergien und Sputterdauer*

Material	Sputterenergie [eV]	Sputterzeit [min]	Sputterwinkel [°]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1000	30	90
Cu	800	15	90

Überprüft wurde der Reinigungsprozess mit Hilfe von Auger-Spektroskopie. Die Sputterreinigung führt zu einer deutlichen Schädigung der Oberflächen, insbesondere bei ionischen Kristallen wie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, die aus unterschiedlichen Atomsorten zusammengesetzt sind, da die beiden Elemente (Al und O bei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) voneinander abweichende Abtragraten bei Ionenbeschuss besitzen. Nach Wagner [Wag98] hat sich bewährt, sputtergereinigte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate anschließend für 2 h bei 1000 °C im UHV auszulagern um somit eine Rekristallisation der Oberflächenschichten zu erreichen.

Sämtliche für die weiteren Untersuchungen dieser Arbeit hergestellten Bikristalle wurden mit den in Tab. 3.4 zusammengefassten Versuchsparametern verschweißt.

Der experimentell ermittelte, maximal verwendbare Anpressdruck liegt um 0,2 MPa unter dem von Mulder et al. [MK85] für Festkörperverschweißungen von polykristallinem Cu und α -Al₂O₃ empfohlenen Wert (s. Kap. 2.1). Auf Grund der größeren Probenhöhe der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Cu-Einkristalle können die durch plastische Verformung generierten Versetzungen zahlreicher den Probenrand erreichen und bewirken somit bei Anpressdrücken > 4,8 MPa ein seitliches Herauspressen des Cu-Einkristalls zwischen dem polykristallinen Al₂O₃-Block und dem α -Al₂O₃.

Tab. 3.4: Verschweißparameter für Cu / α -Al₂O₃-Verbunde

Verschweißtemperatur T	1000 °C
Verschweißdauer t	8 h
Mechanischer Anpressdruck p	4,8 MPa
Aufheizrate r _{Auf}	15 °C / min
Abkühlrate r _{Ab}	8 °C / min

3.4 Auslagerung der Cu / α -Al₂O₃-Proben unter wohldefinierten O₂-Partialdrücken

Aus dem ternären Phasendiagramm für die Elemente Cu / Al / O (s. Kapitel 2.5.1, Bild 2.6) folgt, dass bei Auslagerungen in $p_{\text{O}_2} = 0,02$ Pa ausschließlich CuAlO₂ an der Grenzfläche thermodynamisch stabil ist, während in $p_{\text{O}_2} = 32$ Pa zusätzlich Cu₂O stabil ist. Die definierte Einstellung des tieferen O₂-Drucks verlangt wegen des schmalen Druckbereichs einen speziellen Auslagerungssofen⁴, der im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

3.4.1 Beschreibung des Auslagerungssofens

Die Auslagerungsexperimente wurden in einem Vakuumofen Typ 2x4-W-D-TMP-A-20 der Firma CENTORR Vacuum Industries, Nashua durchgeführt, siehe Bild 3.5. Für die darin durchzuführenden Experimente musste der Ofen aufgebaut und justiert werden.

Die Gesamtanlage besteht aus fünf einzelnen Bauelementen:

(a) Ofengehäuse, (b) O₂-Messgerät, (c) Gasmischeinheit, (d) Energieversorgungseinheit, elektrische Steuerung der Vakuumpumpen und Ventile sowie digitale Temperaturmessung und (e) Vakuumpumpensystem.

In einem zylinderförmigen, doppelwandigen Metallgehäuse [a1] aus rostfreiem Stahl befindet sich ein 51 cm langes Al₂O₃-Rohr (d = 3 cm, [a2]), dessen Enden außerhalb der Ofenkammer liegen. Innerhalb dieser wird das Aluminiumoxidrohr von einem Wolfram / Molybdän-Wärmeisolationsmantel [a3] und Wolfram-Heizelementen umgeben. Auf Grund einer vollständigen Wasserkühlung des Zylinders tritt an keiner Stelle eine inhomogene Temperaturverteilung auf. Die aktuelle Temperatur innerhalb der Heizzone wird mit Hilfe von zwei Thermoelementen des Typs W5%Re / W26%Re [a4] bestimmt. Diese enden oberhalb und unterhalb des Reaktionsrohres und zeigen daher nicht die Temperatur am Reaktionsort an.

⁴ Lawrence Berkeley Laboratory, Materials Science Division, Berkeley, USA

Um die Thermoelemente bei hohen Temperaturen nicht zu oxidieren, kann der Zwischenraum zwischen Reaktionsrohr und Außenwand mit Inertgasen, hier N_2 ($p_{O_2} = 3 \text{ ppm}$), durchströmt oder aber evakuiert werden. Die maximale Arbeitstemperatur des Ofens beträgt $2000 \text{ }^\circ\text{C}$.

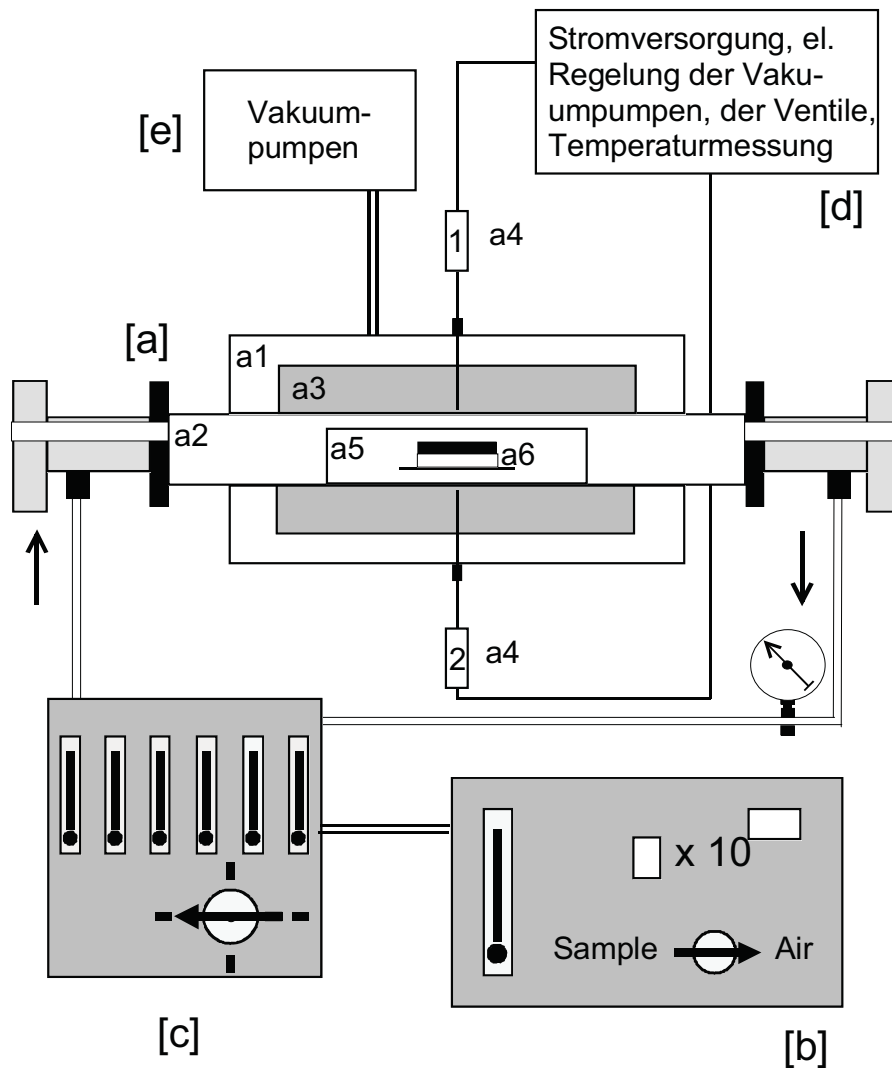


Bild 3.5: Schematische Darstellung des Vakuumofens Typ 2x4-W-D-TMP-A-20.

Eine hochreine Reaktionsatmosphäre erzeugt man durch ein zusätzlich in das Al_2O_3 -Rohr eingebrachtes, hochreines α - Al_2O_3 -Röhrchen [a5]. Diese Röhre (Firma Saphikon, Milford)

besitzt eine Reinheit von 99,99 Gew.-%. Auszulagernde Proben werden auf einem α -Al₂O₃-Teller [a6] in die Mitte jenes Röhrchens eingebracht, wo sich die heißeste Zone befindet.

Die Messung der Sauerstoffkonzentration im Reaktionsgas erfolgt mit einem Festkörperelektrolyten [b]. Dabei handelt es sich um eine yttriumstabilisierte Zirkondioxid (ZrO₂)-Zelle. Bei hohen Temperaturen (Betriebstemperatur T = 800 °C) ist ZrO₂ ein Sauerstoffionenleiter. Das gemessene Potential U der Zelle ist abhängig vom Verhältnis der O₂-Partialdrücke des Messgases und des Referenzgases. Die Referenzelektrode arbeitet hier mit dem konstanten O₂-Gehalt der Luft. Der elektrochemische Zusammenhang ist durch die Nernst-Gleichung (3.1) bestimmt [Atk96]:

$$U = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{O_2}(\text{Luft})}{p_{O_2}(\text{Reaktionsgas})} \quad (3.1)$$

mit

R = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹, Ideale Gaskonstante; F = 9,6485 x 10⁴ C mol⁻¹, Faraday-Konstante; T = 1073 K (= 800 °C), Betriebstemperatur des Festkörperelektrolyten und p_{O₂,Luft} = 2.095 x 10⁵ ppm.

Dem Messgerät können von drei verschiedenen Orten des Ofensystems Gase zugeleitet werden. Gemessen werden kann der Sauerstoffpartialdruck sowohl des ein- als auch des ausströmenden Gases des Reaktionsrohres sowie des Zwischenraumes. Zur Kontrolle der Funktionsfähigkeit kann ebenfalls der p_{O₂} von Luft gemessen werden. Da am Messgerät nur eine Dezimalstelle vor der Zehnerpotenz angezeigt werden kann, besteht die Möglichkeit, ein Voltmeter anzuschließen, das den exakten Spannungswert misst.

Die Besonderheit des Vakuumofens ist die Gasmischeinheit [c], welche die simultane Verwendung von drei verschiedenen Reaktionsgasen in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen erlaubt. Dadurch lassen sich O₂-Partialdrücken von ca. 10⁻³⁰ ppm bis zu reinem Sauerstoff einstellen. Der jeweilige Gasfluss wird mit Hilfe von Durchflussventilen gesteuert.

Die Stromversorgung, eine elektrische Regelung der Vakuumpumpen und Ventile sowie die Temperaturanzeige und Programmierung des Versuchsablaufs erfolgt durch den Universaldigitalcontroller, UDC200 Mini-Pro, der Firma Honeywell, Phoenix [d].

Weiterhin ist ein Vakuumpumpensystem (Turbomolekularpumpe und Drehschieberpumpe) mit der Ofenkammer verbunden. Es kann dadurch ein Vakuum von bis zu $p = 5 \cdot 10^{-5}$ Pa erzeugt werden.

3.4.2 Die im Auslagerungssofen verwendeten Gase

Sämtliche zum Einsatz kommenden Gase lieferte die Firma Airgas, Concord. In Tabelle 3.5 werden Art, Qualität und Verwendungszweck erläutert.

Tab. 3.5: Für den Auslagerungsprozess verwendete Gase

Nr.	Gas	Klassifizierung	p_{O_2}	Verwendung
1	Gasgemisch O ₂ in Argon Ultra high Purity Grade 5.0	<u>Argon:</u> Min. Reinheit 99,999 %, O ₂ < 1 ppm N ₂ < 5 ppm H ₂ < 3 ppm H ₂ O < 1 ppm	334 ppm	Kalibrierung der p_{O_2} - Messung
2	Gasgemisch O ₂ in Argon Ultra high Purity Grade 5.0	<u>Argon:</u> Min. Reinheit 99,999 %, O ₂ < 1 ppm N ₂ < 5 ppm H ₂ < 3 ppm H ₂ O < 1 ppm	10,5 ppm	Kalibrierung der p_{O_2} - Messung

3	<p>Gasgemisch O₂ in Argon Ultra high Purity Grade 5.0</p>	<p><u>Argon:</u> Min. Reinheit 99,999 %, O₂ < 1 ppm N₂ < 5 ppm H₂ < 3 ppm H₂O < 1 ppm</p>	320 ppm	<p>Auslagerung von dif- fusionsverschweißten Bikristallen und dünnen Cu- Filmen auf α-Al₂O₃-Substraten</p>
4	<p>Argon Research Grade 6.0</p>	<p>Min. Reinheit 99,9999 %, O₂ < 0,2 ppm H₂O < 0,5 ppm</p>	0,08 ppm	<p>Auslagerung von dif- fusionsverschweißten Bikristallen und dünnen Cu- Filmen auf α-Al₂O₃-Substraten</p>
5	<p>Argon Ultra Carrier Grade 5.5</p>	<p>Min. Reinheit 99,9995 %, O₂ < 0,7 ppm N₂ < 2 ppm H₂O < 1 ppm</p>	0,6 ppm	<p>Auslagerung von dif- fusionsverschweißten Bikristallen und dünnen Cu- Filmen auf α-Al₂O₃-Substraten Reinigung der Gaszu-leitungen</p>
6	<p>5 % H₂ in Argon</p>	-	<p>10⁻¹⁹ – 10⁻¹⁸ ppm</p>	<p>Aufheizen und Abkühlen</p>

3.4.3 Kalibrierung der Versuchsparameter

Für die Durchführung der geplanten Auslagerungen müssen die Versuchsparameter (Temperatur, Größe der temperaturkonstanten Zone, Messung des O₂-Partialdrucks) exakt kalibriert werden. Deshalb findet die Überprüfung dieser Messgrößen vor Beginn der Auslagerungsexperimente statt.

Alle Probenglühungen erfolgten bei einer Temperatur von $T_{\text{Rkt}} = 1000 \text{ °C}$. Für die Bestimmung der Temperatur innerhalb des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Röhrchens wurde ein drittes bewegliches Thermoelement⁵ in die Ofenkammer eingebracht. Dabei ergaben sich im Vergleich die in Bild 3.6 präsentierten Abweichungen mit den am Ofen installierten Thermoelementen.

Wie aus Bild 3.6 abzulesen ist, zeigt das Thermoelement 2 einen Wert von $T_1 = 886 \text{ °C}$ an, während die Temperatur in der Reaktionszone 1000 °C (Messung durch Thermoelement 3) beträgt. Diese Messung wurde noch einmal mit demselben Resultat wiederholt. Die temperaturkonstante Zone ($T_{\text{max}} \pm 5 \text{ °C}$) beträgt ca. 2,5 cm.

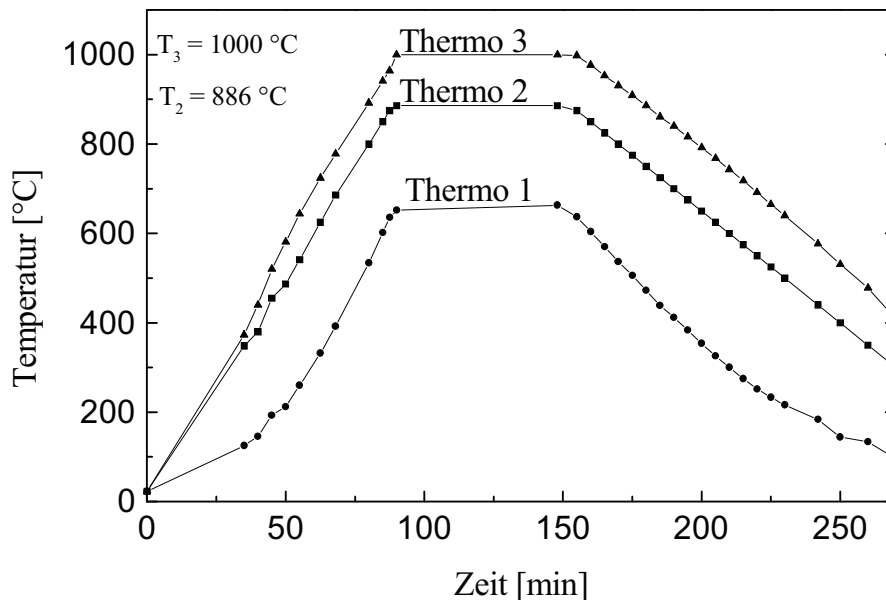


Bild 3.6: Eichung der Innentemperatur des Auslagerungsofens

⁵ Trendicator 400A Typ S, Firma Doric

Die Eichung des Sauerstoffpartialdrucks erfolgt durch eine direkte Spannungsmessung an der O₂-Messeinheit. Als Standardgase wurden zertifizierte Gasmischungen von O₂ in Argon eingesetzt (Beschreibung s. Gas Nr. 1 und 2 unter 3.4.2, Tab. 3.5), deren O₂-Gehalte im weiteren als theoretische O₂-Partialdrücke bezeichnet werden. Die erhaltenen Spannungswerte konnten unter Verwendung der Nernst-Gleichung (Gl. 3.1) in Partialdrücke umgerechnet werden. Die Erstellung der Kalibrationsgerade ergab, dass bei einem Messwert von 0,4 ppm (0,04 Pa) im Ofen der geforderte O₂-Partialdruck von 0,2 ppm (0,02 Pa) vorhanden ist. Das genaue Messverfahren sowie die Auswertung ist im Anhang A1 zu ersehen.

3.4.4 Untersuchte Cu / α -Al₂O₃-Proben

Die Tabelle 3.6 und 3.7 beinhalten die Auslagerungsbedingungen aller für diese Arbeit untersuchten Proben.

Tab. 3.6: Auslagerungsbedingungen der Cu / α -Al₂O₃-Verbunde für die Charakterisierung der Reaktionsprodukte an der Grenzfläche

Proben-Nr.	p _{O₂} [Pa]	p _{gesamt} [Pa]	Auslagerungsdauer [h]	Auslagerungstemperatur [°C]
1	0,02	101	96	1000
2	0,02	101	96	1000
3	32	32	96	1000
4	32	32	96	1000
5	32	32	96	1000

Tab. 3.7: Auslagerungsbedingungen der Cu / α -Al₂O₃-Verbunde zur Untersuchung von Poren an der Grenzfläche

Proben-Nr.	pO ₂ [Pa]	p _{gesamt} [Pa]	Auslagerungs-dauer [h]	Auslagerungstemperatur [°C]
6	- / 0,02	- / 101	- / 96	- / 1000
7	-	-	0	-
8	- / 32	- / 32	0 / 10 gesamt: 10	- / 1000
9	32 / 32	32 / 32	35 / 35 gesamt: 70	1000 / 1000
10	10 ⁻¹⁸	101	0 - 1	- / 300 - 1000
11	-	-	0	-
12	32	32	96	1000

3.5 TEM-Probenpräparation

Für die vorliegende Arbeit werden zwei verschiedene Methoden zur Anfertigung von TEM-Proben angewendet.

Für die Präparation von TEM-Querschnittsproben der Grenzfläche nach Strecker et al. [SSM93] wird der Bikristall mit der α -Al₂O₃-Seite nach unten auf eine Al₂O₃-Scheibe geklebt und dann mit Hilfe einer Diamantdrahtsäge (Drahtdicke 300 μ m) ein 2 mm-Streifen abgeschnitten. Nach Aufkleben dieses Streifens auf eine Al₂O₃-Unterlage erfolgt ein Zuschnitt auf 500 μ m Dicke zu beiden Seiten der Grenzfläche (Drahtdicke 130 μ m). Anschließend wird die Probe auf eine Gesamtdicke von ca. 350 μ m geschliffen, wobei die Cu- und α -Al₂O₃-Seiten ungefähr gleiche Dicken besitzen sollten. Es folgt das Einkleben in ein Al₂O₃-Röhrchen. Nach einer Stunde Aushärten auf einer Heizplatte werden 500 μ m dicke Scheiben

mit einem 130 μm Diamantdraht von dem Röhrchen abgeschnitten. Durch Schleifen und Dimpeln erhalten die Scheiben in der Mitte eine konische Vertiefung mit einer Restdicke von ca. 30 μm .

Durch Beschuss von Argon-Ionen mit einer Energie von 4,5 keV unter einem Einschusswinkel von 6° erfolgt eine Abtragung von Probenmaterial bis elektronentransparente Probenstellen entstanden sind. Die beim Ionendünnen entstandene starke Probenschädigung (wie z. B. Amorphisierung) lässt sich durch einen abschließenden Beschuss niedrig energetischer Argon-Ionen ($E = 2,5 \text{ keV}$) in der Ionenmühle für etwa 15 min größtenteils entfernen.

Zielpräparation bestimmter Teilausschnitte einer Probe erfolgten mit der FIB(Focused Ion Beam)-Präparation. Hierbei wird die ausgewählte Stelle aus der Gesamtprobe mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3 \mu\text{m}$ herauspräpariert. Aus dem Probenmaterial wird ein Plättchen der Größe $2,5 \cdot 1,5 \text{ mm}^2$ und der Dicke von maximal 100 μm entnommen. Dieses Plättchen wird anschließend auf einen u-förmigen Kupferring aufgeklebt, wobei der zu untersuchende Probenbereich zur offenen Seite ausgerichtet ist. Im FIB bedampft man die Probe mit einer μm -dicken Gallium-Metallschicht um die Probe im weiteren Verlauf der Präparation vor Schädigung zu schützen. Mit einem stark fokussierten Ionenstrahl wird von beiden Seiten so lange keilförmig Material abgetragen, bis eine elektronentransparente Lamelle entstanden ist. Der durchstrahlbare Bereich besitzt eine Größe von $20 \cdot 3 \mu\text{m}^2$. Detailliertere Ausführungen über diese Methode sowie deren Einsatzmöglichkeiten sind in der Dissertation von Krämer [Krä01] nachzulesen.

4. Eingesetzte Untersuchungsmethoden

In diesem Kapitel werden die für die Aufgabenstellung relevanten Untersuchungsmethoden und verwendeten Geräte beschrieben. In Abschnitt 4.1 wird die zur quantitativen Bildanalyse eingesetzte optische Mikroskopie beschrieben. Abschnitt 4.2 beinhaltet die Beschreibung der Röntgendiffraktometrie (XRD) und der angewandten Oberflächenanalysemethoden wie Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM). Die aufgeführten Methoden wurden für chemische Analysen und topographische Abbildungen der Bruchflächen bzw. freigeätzten Oberflächen der verschweißten und ausgelagerten Cu / α -Al₂O₃-Verbunde eingesetzt. Experimentelle Untersuchungen der Grenzflächenstrukturen im Querschnitt erfolgten mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie TEM, deren Beschreibung in Abschnitt 4.3 erfolgt.

4.1 Optische Mikroskopie und quantitative Bildanalyse

Durch das transparente, einkristalline α -Al₂O₃-Substrat lässt sich die Grenzfläche sowohl nach dem Verschweißen als auch nach dem Auslagern in verschiedenen O₂-Partialdrücken mit optischer Mikroskopie zerstörungsfrei betrachten. Mit dieser Methode kann der ungebundene Flächenanteil, der Restporengehalt, die Porenverteilung, Größe und Gestalt der Poren sowie vorhandene Reaktionsprodukte bestimmt werden.

Die Untersuchungen erfolgten mit dem Lichtmikroskop Axiophot und den Objektiven EPIPLAN Neofluar der Firma Zeiss HD 5, 10 und 20 sowie LD 40, welches eine Brennweite im mm-Bereich aufweist. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei Poren mit einem Porendurchmesser von $\geq 1 \mu\text{m}$. Für eine quantitative Bildanalyse wurde die zu untersuchende Fläche mit einer CCD-Kamera aufgenommen und in ein binäres Bild umgewandelt. Auf Grund von unscharfen Farbkontrasten zwischen den verschweißten Bereichen und den Poren ließen sich die zu vermessenden ungebundenen Flächenanteile nicht über die in der Software enthaltene Grauwertverteilung bestimmen. Jede Pore musste von Hand auf dem in den Computer eingelesenen Bild eingezeichnet und dann deren Flächenanteil gegenüber der

Gesamtfläche berechnet werden. Eine ausführliche Beschreibung der quantitativen Bildanalyse ist in [Lei92] gegeben.

4.2 Oberflächenanalyse an geteilten Grenzflächen

Freie Oberflächen lassen sich zum einen durch Bruch der Kupfer / Aluminiumoxid-Proben erzeugen. Voraussetzung für einen Bruch exakt entlang der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche ist eine schwache Haftung zwischen Cu und α -Al₂O₃. Diese liegt vor, wenn nur minimale Mengen an Sauerstoff bei der Verschweißung in der Atmosphäre oder innerhalb des Cu-Kristalls vorhanden sind [Lie97].

Zum anderen kann der Kupferkristall mit halbkonz. HNO₃ abgelöst werden. Zurück bleiben das unbeschädigte α -Al₂O₃-Substrat und das durch die Festkörperreaktion entstandene Aluminat CuAlO₂.

4.2.1 Analyse der Reaktionsphase mittels Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen wurden für die strukturelle Analyse der verbleibenden Phase auf dem α -Al₂O₃-Substrat nach Entfernen der Kupferschicht eingesetzt. Die erzielten Röntgenspektren wurden computerunterstützt unter Verwendung der JCPDS-Datenbank analysiert. Der Typ der auftretenden Röntgenreflexe im gemessenen Spektrum und deren abweichende Intensität von denen der Pulveranalysen lassen Rückschlüsse auf die Struktur (ein- oder polykristallin) und die chemische Zusammensetzung des Reaktionsprodukts zu. Eine Beschreibung der Röntgendiffraktometrie ist in Standardlehrbüchern zu finden (s. Kittel [Kit96] und Gerthsen [Ger97]). Für die Messungen wurde ein Diffraktometer vom Typ D5000 der Firma Siemens verwendet. Die Messparameter sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tab. 4.1: Messparameter der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen

	Übersichtsspektren (Winkelbereich $2\theta = 15 - 120^\circ$)	Gezielte Aufnahmen von Einzelspektren
Strahlenart	Cu-K $_{\alpha}$ mit $\lambda = 0,15406$ nm	Cu-K $_{\alpha}$ mit $\lambda = 0,15406$ nm
Spannung	40 kV	40 kV
Stromstärke	40 mA	40 mA
Eingangsblende	0,3 mm / 1 mm	0,3 mm / 1 mm
Ausgangsblende	1 mm	1 mm
Schrittgröße	0,02 - 0,5 $^\circ$	0,005 $^\circ$
Messzeit pro Schritt	4 - 5 s	10 s

4.2.2 Topographische Analyse stark strukturierter Oberflächen durch Rasterelektronen-mikroskopie (SEM)

Auf Grund der hohen Tiefenschärfe eignet sich die Rasterelektronenmikroskopie besonders gut für topographische Untersuchungen von Oberflächenstrukturen, die große Unebenheiten (Höhenunterschiede im μm -Bereich) aufweisen. Topographiekontraste an rauen Oberflächen entstehen durch unterschiedliche Einfallswinkel der Primärelektronen und weiterhin durch örtliche Änderung der Effektivität, mit der Sekundärelektronen nach Verlassen der Probe eingefangen werden. Eine ausführliche Beschreibung der Möglichkeiten der Rasterelektronenmikroskopie erfolgt bei Reimer [Rei89].

Um Erkenntnisse über die Struktur des gebildeten Reaktionsprodukts zu gewinnen wurde die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Seite der ausgelagerten Verbunde im Rasterelektronenmikroskop DSM 982 Gemini untersucht. Es wurden sowohl Übersichten über große Bereiche der Probenoberfläche sowie relevante Details bei höherer Vergrößerung aufgenommen. Dabei wurden niedrige Beschleunigungsspannungen von 1,0 und 1,5 keV eingestellt, da sich das Substrat bei höheren Spannungen wegen seiner schlechten Leitfähigkeit trotz Auftrag von Leitsilber stark aufblud.

Als weitere Anwendung wurde die SEM für die Abbildung von Poren innerhalb von gebrochenen Kupferseiten eingesetzt.

4.2.3 Topographische Analyse von schwach strukturierten Oberflächen durch Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop ermöglicht im Vergleich zum SEM (Abschnitt 4.2.2) die Darstellung der Topographie von Oberflächenstrukturen mit höchster Tiefen- und Ortsauflösung. Die maximale Auflösung von Höhendifferenzen (z-Richtung) beträgt bei dem verwendeten Gerät etwa 2 nm. Diese Methode erwies sich als sehr erfolgreich bei der Untersuchung von dünnen, schichtenartigen Reaktionsprodukten, die durch Auslagerung in geringen Sauerstoffpartialdrücken (Kapitel 5.1.1) erzeugt wurden.

Der empfindlichste Teil des Rasterkraftmikroskops ist sein Kraftsensor. Dieser besteht aus einem einseitig eingespannten dünnen Federbalken (Cantilever) mit extrem kleiner Federkonstante und sehr feiner integrierter Sondenspitze am freien Ende (Bild 4.1).

Zum topographischen Abtasten der Probe wird diese Spitze in permanenten Kontakt zur Oberfläche gebracht (Kontaktmodus). Typische Auflagekräfte von 1 - 100 nN auf eine Fläche von etwa 100 nm² erzeugen Auflagedrücke von 10 - 1000 MPa. Mittels piezoelektrischen Röhreoscannern wird die Probe unter der Spitze rasterförmig bewegt, wobei sich der Cantilever der Oberflächentopographie nachfolgend verbiegt. Diese Auslenkungen werden über einen auf der Rückseite des Cantilevers reflektierten Laserstrahl in Abhängigkeit von der Position der Probe als dreidimensionales Oberflächenprofil aufgezeichnet [AM88, AHMSEHLG89, GC94].

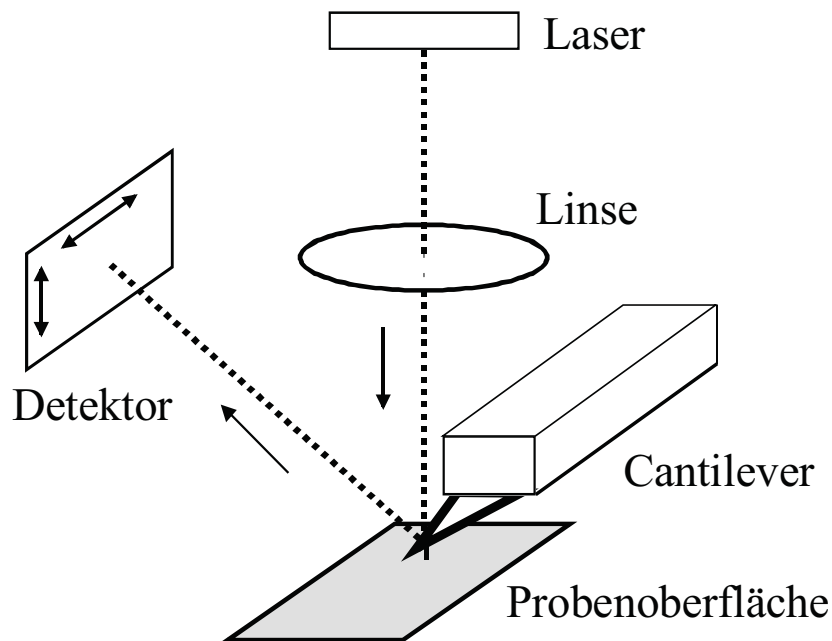


Bild. 4.1: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops

Durchgeführt wurden die AFM-Messungen mit einem Multi Mode Scanning Probe Microscope der Firma Digital Instruments, Santa Barbara. Die Rastergeschwindigkeit variierte je nach Bildgröße zwischen 8 - 40 $\mu\text{m} / \text{s}$. Die Pixelauflösung wurde bei sämtlichen Bildern einheitlich auf 500 x 500 Pixel festgelegt.

4.3 Grenzflächencharakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Informationen über die Struktur und die chemische Zusammensetzung von Materialien können mit hoher Auflösung durch die verschiedenen Methoden der TEM gewonnen werden. Schwerpunkte dieser Arbeit liegen in der Charakterisierung und Identifizierung von gebildeten Reaktionsprodukten an der Grenzfläche. Verwendet werden konventionelle, hochauflösende und analytische TEM sowie Beugungsanalysen.

4.3.1 Wechselwirkung zwischen beschleunigten Elektronen und Materie

Die Wechselwirkungen zwischen einem Elektronenstrahl und Atomen (Ionen) im Material können grundsätzlich in zwei Klassen von Streuprozessen aufgeteilt werden.

(1) Elastische Wechselwirkungen, die mit einem Richtungswechsel ohne nennenswerten Energieverlust verbunden sind. Dieser Streumechanismus ist für den Beugungscontrast (Hell- bzw. Dunkelfeld-Abbildung) verantwortlich. Außerdem entstehen Beugungsbilder durch die Wechselwirkung der gestreuten Wellen miteinander.

(2) Inelastische Streuprozesse, bei denen Energie der einfallenden Elektronen auf Plasmonen (Elektronen der inneren Schalen von Atomen) des durchstrahlten Materials übertragen wird. Die Analyse der inelastischen Streuprozesse liefert Informationen über die chemische Zusammensetzung und die Elementverteilung im Material. Die Energieübertragung kann abhängig vom Energieverlust zu unterschiedlichen Anregungsprozessen führen.

Geringe Energieverluste ($\Delta E \leq 1 \text{ eV}$) verursachen die Anregung von Phononen, bei der die einfallenden Elektronen Gitterschwingungen im Festkörper aktivieren.

Höhere Energieverluste (bis ca. 50 eV) erleiden Elektronen durch Streuprozesse mit Valenzelektronen, allgemeinen Gitterelektronen oder Anregung des Elektronengases (Plasmonenanregung).

Von großer Bedeutung für die Aufklärung der chemischen Zusammensetzung einer Probe ist die Anregung von inneren Schalenelektronen ($\Delta E \geq 50 \text{ eV}$). Die stark gebundenen Elektronen werden durch die einfallenden Elektronen aus den inneren K- oder L-Schalen herausgeschlagen. Zurück bleibt ein ionisierter, hochenergetischer Zustand. Der elementspezifische (minimale) Energieverlust der inelastisch gestreuten Elektronen kann zur Identifizierung vorhandener Elemente in einer Probe herangezogen werden. Nach der Anregung kann der unbesetzte Zustand einer inneren Schale mit einem Elektron aus einer äußeren, niederenergetischeren Schale aufgefüllt werden. Dieser Prozess geht mit Aussendung von charakteristischer Röntgenstrahlung einher, deren Analyse in der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) ebenfalls Aufschluss über die vorhandenen Elemente der Probe gibt.

4.3.2 Anwendung der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) im Abbildungs- und Beugungsmodus

In diesem Abschnitt folgt eine kurze Zusammenfassung der für die vorliegende Arbeit relevanten Grundlagen der TEM. Detaillierte Beschreibungen über den generellen Aufbau eines TEMs, der Elektronenmikroskopie und spezielle Anwendungsmöglichkeiten sind in den Lehrbüchern von Williams und Carter [WC96], von Heimendahl [Hei70] und von Loretto [Lor84] nachzulesen.

Im TEM werden Elektronen mit Hilfe einer Elektronenquelle (geheizte W-Kathode, LaB₆-Kathode oder Feldemissionskathode) erzeugt, anschließend durch Hochspannung, beispielsweise 200 kV, beschleunigt und mittels eines Wehnelt-Zylinders und eines Kondensorsystems auf die Probe fokussiert. Dort kommt es zu Wechselwirkungsprozessen zwischen den Elektronen und der zu untersuchenden TEM-Probe. Danach durchlaufen die Elektronen die Objektivlinse, in deren hinterer Brennebene das Beugungsbild der Probe erzeugt wird. Ebenfalls in der hinteren Brennebene des Objektivs befindet sich die Objektivblende, mit der bestimmte Strahlen ausgeblendet werden können. Dient nur der durchgehende Elektronenstrahl (bei gleichzeitiger Ausblendung sämtlicher gebeugter Strahlen durch die Blende) zur Abbildungserzeugung, so entsteht eine Hellfeld-Abbildung. Für Dunkelfeld-Bilder wird mit Hilfe der Blende nur ein gebeugter Strahl zur Bildentstehung genutzt. Dies ist schematisch in Bild 4.2 dargestellt.

Bei den oben erwähnten elastischen Streuprozessen werden Elektronen in definierte Richtungen gebeugt. Der Braggwinkel θ wird zum einen von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung und zum anderen vom Gitterebenenabstand der reflektierenden Netzebenen bestimmt. Es entstehen Interferenzmaxima, sobald die Gleichung 4.1 (Bragg-Gleichung) erfüllt ist. Dabei entspricht λ der Wellenlänge, θ dem Einfallswinkel und d dem Netzebenenabstand. Der Parameter n ist ganzzahlig.

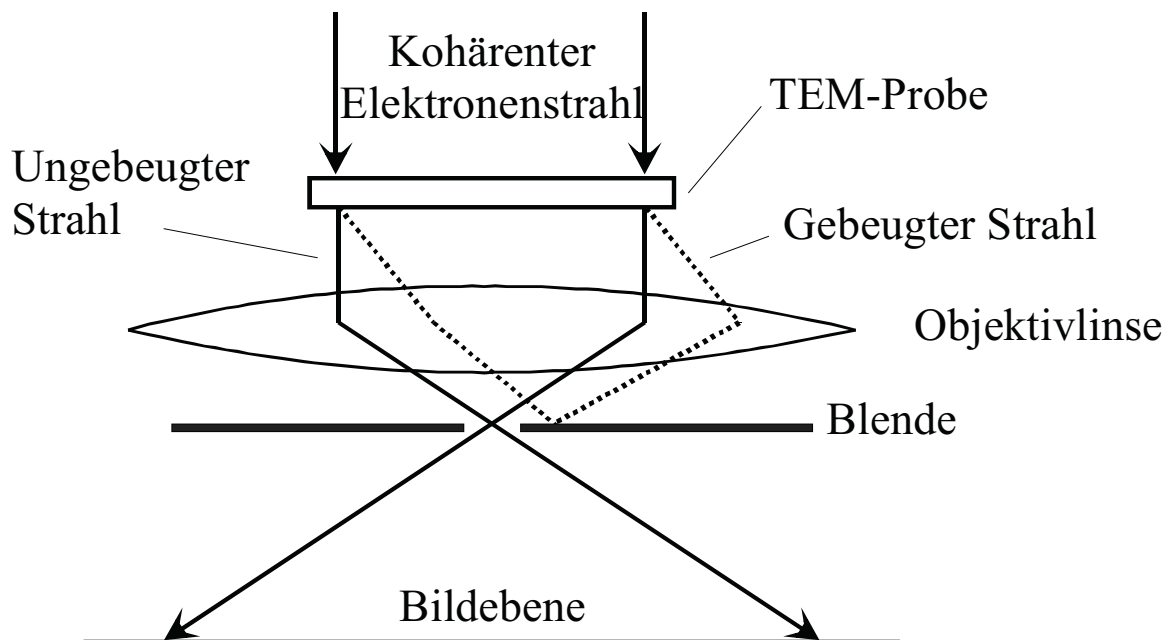


Bild 4.2: Strahlverlauf der gebeugten und ungebeugten Elektronen durch die Objektivblende eines TEM (hier: Hellfeld-Modus).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

Aus der Braggschen Gleichung kann man abschätzen, dass die Beugungswinkel auf Grund der kurzen Wellenlänge der Elektronen ($\lambda = 0,003 \text{ nm} - 0,007 \text{ nm}$) nur sehr geringe Werte ($\theta \approx 0,9^\circ - 3^\circ$) annehmen. Da für die kleinen Winkel in guter Näherung $\sin \theta \approx \theta$ ist, vereinfacht sich die Bragg-Gleichung 4.1 für diesen Fall zu $n\lambda = 2d\theta$.

Bild 4.3 zeigt das Beugungsverhalten an kristallinen Proben. Der Verlauf von Elektronenstrahlen, die eine solche Probe durchdringen, sind im Querschnitt gezeichnet.

Unter Berücksichtigung der Geometrie des TEMs (Bild 4.3) und $\sin \theta = \theta$ lässt sich die Bragg-Gleichung zu Gleichung 4.2 umformen, die zur Interpretation der erhaltenen Beugungsmuster herangezogen wird:

$$Rd = \lambda L . \quad (4.2)$$

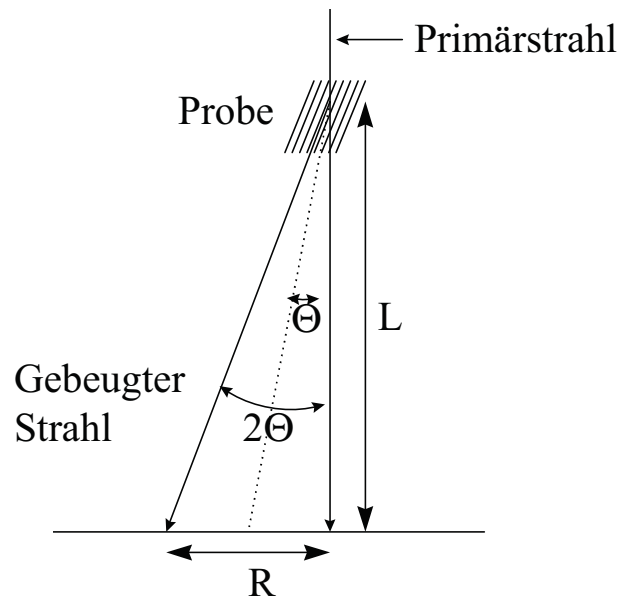


Bild 4.3: Geometrie eines TEMs zur Ableitung der Grundformel der Elektronenbeugung [Hei70]

Dabei ist R der gemessene Abstand zwischen dem Reflex und dem Nullstrahl auf dem Beugungsbild, d der Netzebenenabstand, λ die relativistische Wellenlänge der Elektronen und L der Kameraabstand. Das Produkt λL wird häufig als Kamerakonstante bezeichnet. Bei bekannter Kamerakonstante lässt sich nach Gl. 4.2 für jeden Reflex der zugehörige Netzebenenabstand berechnen. Zur Interpretation von Beugungsaufnahmen erfolgt die Zuordnung der berechneten Abstände zu bestimmten Kristallebenen. Über die Ebenennormalen kann die Zonenachse des Kristalls ermittelt werden, entlang welcher der Elektronenstrahl sich durch die Probe bewegt.

In dieser Arbeit wurden Hellfeld-Aufnahmen von Querschnitten der $\text{Cu}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche angefertigt, um die Morphologie (Form und Größe) der Reaktionsprodukte sowie

Übergänge zwischen den Phasen zu studieren. Die Beugungsanalyse stellt einen wichtigen Teil der Charakterisierung der entstehenden Reaktionsprodukte an der Grenzfläche dar.

Die Bestimmung atomistischer Konfigurationen der Metall / Keramik-Grenzfläche erfolgt mit Hilfe der hochauflösenden TEM (HRTEM). Mittels HRTEM lässt sich eine direkte Abbildung des Gitters bzw. der Atomsäulen von hinreichend dünnen TEM-Proben (ca. 10 nm) erzielen und somit direkte Informationen über den atomaren Abstand und Kristallstrukturen zu erhalten. So können atomare Strukturen von Störungen des Gitters wie Korngrenzen, Stapelfehler und auch Versetzungen mit einer Auflösung von $\leq 0,2$ nm untersucht werden.

Der Kontrast im HRTEM entsteht durch die Interferenz von Elektronenwellen, die an den Atomen (Ionen) im Kristall gestreut werden. Die Proben sind dabei so dünn, dass sich hauptsächlich die Phase der Elektronenwelle ändert und diese Phasenänderung den Kontrast bestimmt. Dabei interferiert die unabgelenkte Elektronenwelle mit den elastisch gestreuten der abgebeugten Strahlen. Auf der Probenunterseite tritt eine von der Probendicke abhängige Wellenfunktion aus. Diese wird beeinflusst von den Linsenfehlern, insbesondere der Objektivlinse, welche das Auflösungsvermögen einschränken.

Die Phasen-Kontrast-Transfer-Funktion charakterisiert dieses Auflösungsvermögen des Mikroskops [Rei89] nach Gleichung 4.3 mit:

$$\chi(\mathbf{q}) = \pi\Delta\mathbf{q}^2 + \frac{1}{2}\pi C_s\lambda^3\mathbf{q}^4 \quad . \quad (4.3)$$

Dabei bezeichnet χ die Phasenverschiebung, die eine in die Raumfrequenzen \mathbf{q} gestreute eben einfallende Elektronenwelle erfährt, C_s den Koeffizienten der sphärischer Aberration, Δ den Defokus der Objektivlinse und λ die verwendete Elektronenwellenlänge.

4.3.3 Analytische Elektronenmikroskopie

Die analytische Elektronenmikroskopie (AEM) dient u.a. zur chemischen Charakterisierung der untersuchten Substanzen und erlaubt die Untersuchung der lokalen chemischen Zusammensetzung im Festkörper. Es lassen sich mit Hilfe der AEM qualitative und quantitative Aussagen zur Elementverteilung in verschiedenen Gefügebestandteilen (z. B. Inhomogenitäten und Ausscheidungen) treffen. Die wichtigsten Methoden der AEM sind die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy), das ESI-Verfahren (Electron Spectroscopic Imaging) und die Energiedispersive Röntgenspektroskopie EDS (in diesem Rahmen nicht näher beschrieben). Eine ausführliche Beschreibung dieser analytischen Untersuchungsmethoden befinden sich bei Reimer [Rei89], Williams und Carter [WC96] und Egerton [Ege86].

EELS eignet sich besonders zum Nachweis leichter und mittelschwerer Elemente ($Z < 30$) und erlaubt ferner, aufgrund der sehr hohen Energieauflösung ($\Delta E_{\text{EELS}} = 0,8 \text{ eV}$), die Untersuchung der elektronischen Struktur des Festkörpers. Strahlelektronen der Energie E_0 wechselwirken beim Durchgang durch die Probe mit den Elektronen des Festkörpers. Insbesondere kann bei diesem Vorgang durch inelastische Streuprozesse an Elektronen der inneren Atomschalen eine Ionisation des Atoms hervorgerufen werden. Die Primärelektronen erfahren hierbei Energieverluste (Ionisationsverluste), die den Bindungsenergien der jeweiligen Schalenelektronen entsprechen und somit elementspezifisch sind. Im EEL-Spektrum, in dem die Intensität gegen den Energieverlust ΔE aufgetragen wird, erscheinen scharfe Kanten (Ionisationskanten), die dem Ionisationsverlust der Primärionen entsprechen. Bild 4.4 zeigt ein schematisches EEL-Spektrum. Man unterteilt das EEL-Spektrum in drei Energieverlustbereiche, die durch verschiedene Streumechanismen bzw. Anfangs- und Endzustände im untersuchten Festkörper hervorgerufen werden.

Die höchsten Intensitäten (Zählraten) werden im sogenannten *zero loss* Bereich gemessen. Es handelt sich hierbei um ungestreute und elastisch gestreute Elektronen, die beim Passieren des Festkörpers keinen Energieverlust erfahren ($\Delta E = 0$). Eine detaillierte Beschreibung der auftretenden Streuprozesse, deren Energieverlustbereiche ΔE größer als 0 eV sowie deren Ursachen erfolgte schon in Abschnitt 4.3.1.

Im Intervall von ca. 10 eV bis 50 eV liegt der *valence loss* Bereich. Die Energieverluste der Elektronen in diesem Bereich werden hierbei durch die Anregung kollektiver Schwingungen des Elektronensystems (Plasmonen) im Festkörper verursacht. Der *valence loss* Bereich umschließt ca. 90% aller auftretenden inelastischen Streuprozesse.

Bei Energieverlusten $\Delta E > 50$ eV schließt sich der *core loss* Bereich an. Es handelt sich hierbei um elementspezifische Energieverluste (Ionisationskanten), bei denen kernnahe Festkörperelektronen durch Primärelektronen in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-niveaus gestreut werden. Die Notation einer Ionisationskante wird durch den elektronischen Anfangszustand des Festkörperatoms bestimmt. Die Hauptquantenzahl n legt fest, ob es sich um eine K-, L-, M-,...Ionisationskante handelt. Die Drehimpulsquantenzahl j des Anfangszustandes charakterisiert den Index der Ionisationskante.

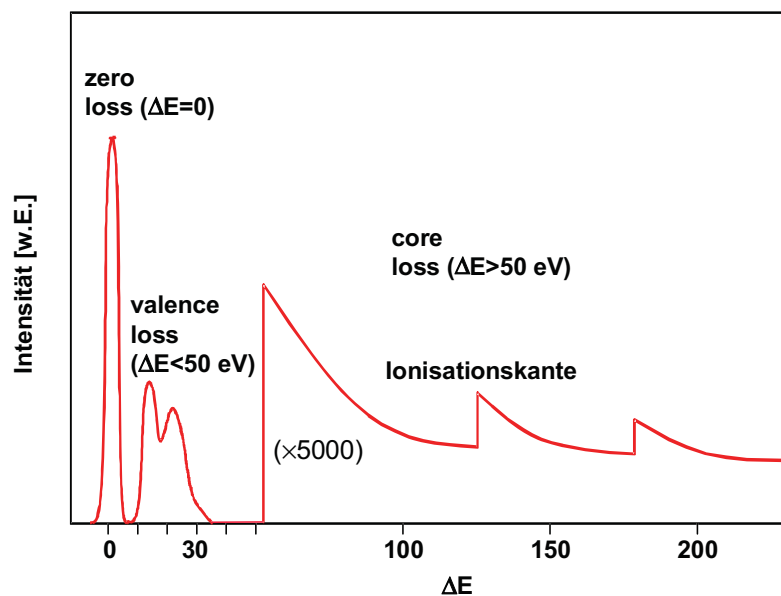


Bild 4.4: Schematische Abbildung eines EEL-Spektrums

Durch Mehrfachstreuungsprozesse wird ein Untergrund im EEL-Spektrum hervorgerufen. Der Untergrund kann in vielen Fällen mathematisch durch ein Potenzgesetz modelliert werden. In gewissen Fällen sind auch exponentielle oder lineare Anpassungen von Vorteil.

Die EELS erlaubt neben dem qualitativen Nachweis von Elementen im untersuchten

Festkörper ebenfalls die Konzentrationsbestimmung von Elementen mit kleinen und mittleren Ordnungszahlen [Ege86].

Mit Hilfe des ESI-Verfahrens können Elementverteilungsbilder erstellt werden. Es werden Probenflächen von mehreren μm^2 erfasst. Die Elementverteilungsbilder können Ortsauflösungen bis herab zu wenigen nm erreichen [RFR88, May93].

Beim ESI-Verfahren werden die charakteristischen Ionisationskanten der Elemente zur Abbildung ausgenutzt. Ein sehr zweckmäßiges Verfahren ist hierbei die 3-Fenster-Methode. Dabei werden zunächst drei Aufnahmen in drei verschiedenen Energie-Verlust-Intervallen erstellt. Die Breite der Energie-Verlust-Intervalle (10 - 30 eV) wird mittels einer Energieschlitzblende eingestellt. Zwei der drei Aufnahmen werden mit Energiefenstern erstellt, deren Energiepositionen unterhalb der für das untersuchte Element charakteristischen Ionisationskante liegen (Pre-edge 1 und Pre-edge 2). Die dritte Aufnahme (Post-edge) erfolgt oberhalb des Energiewertes der Ionisationskante. Bild 4.5 gibt diese Methode wieder.

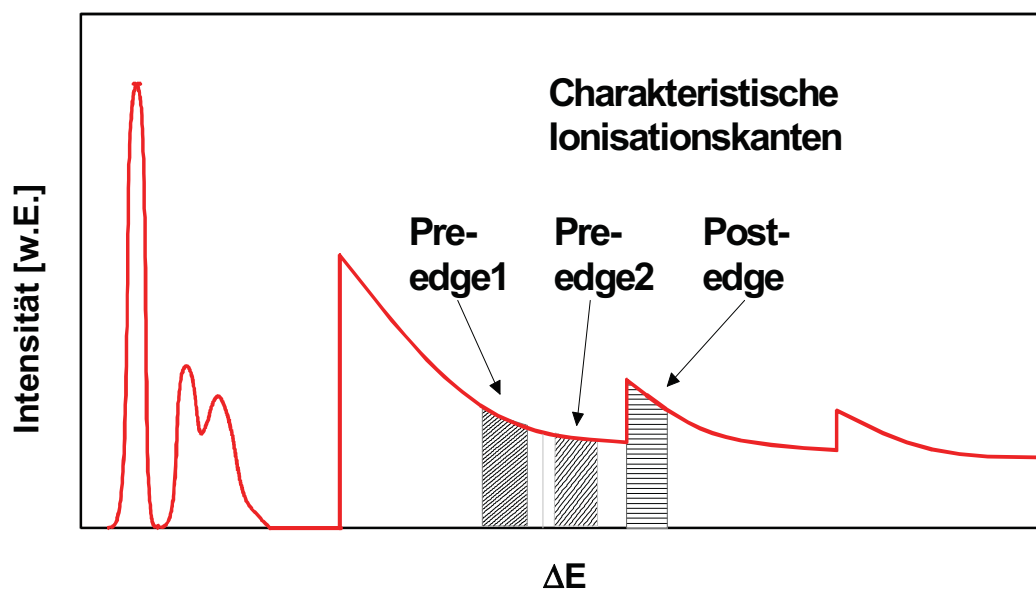


Bild 4.5: Schematische Darstellung der 3-Fenster-Methode in der Elektronenspektroskopischen Abbildung (ESI)

Im Bild erscheinen Bereiche heller, in denen das untersuchte Element in höherer

Konzentration vorliegt. Die Pre-edge 1 und Pre-edge 2-Aufnahmen werden dazu genutzt, den durch Mehrfachstreuprozesse verursachten Untergrund angenähert mathematisch zu beschreiben. Die berechnete Untergrundfunktion wird für Energiewerte oberhalb der Ionisationskante extrapoliert dann von der Intensität des Post-edge Bilds abgezogen, wodurch man eine orts aufgelöste chemische Analyse einer Probenstelle.

Zur Anfertigung von Elementverteilungsaufnahmen für die vorliegende Arbeit wurden die in Tabelle 4.2 aufgeführten Ionisationskanten verwendet.

Tab. 4.2: Ionisationsenergien der mit EELS detektierten Elemente

Element	Ionisationskante	Energie [eV]
Sauerstoff	K	532
Kupfer	L ₂₃	931 / 951
Aluminium	K	1560

Die Aufnahme und Auswertung der Elementverteilungsbilder erfolgt digital mit einer CCD-Kamera sowie rechnergestützter Bildbearbeitung (z. B. Digital Micrograph).

In dieser Arbeit erfolgten Untersuchungen an folgenden Geräten: JEM-2000 FX (CTEM, SAD: 200 kV), JEM-4000 EX (HRTEM: 400 kV) und JEM-ARM 1250 (HRTEM: 1250 kV) der Firma JEOL am MPI für Metallforschung in Stuttgart sowie das ARM der Firma JEOL (HRTEM: 800 kV) und das CM 200 FEG (AEM: 200 kV) der Firma Philips am NCEM in Berkeley, California, USA

5. Charakterisierung der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche nach Auslagerung in verschiedenen O₂-Partialdrücken (p_{O_2})

Ergebnisse und Auswertung

Dieses Kapitel enthält die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an Cu / α -Al₂O₃-Verbundproben, die für 96 h bei 1000 °C in verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken ausgelagert wurden. Die Untersuchungen erfolgten an diffusionsverschweißten Bikristallen mit der Orientierungsbeziehung $(0001)[11\bar{2}0]_{Al_2O_3} \parallel (111)[1\bar{1}0]_{Cu}$. Die Auswahl der verwendeten O₂-Partialdrücke basierte dabei auf dem in Bild 5.1 (s. auch Bild 2.6) dargestellten Stabilitätsdiagramm von Rogers et al. [RTDR94].

In Kapitel 5.1 erfolgt die Grenzflächencharakterisierung der in einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2} = 0,02$ Pa (**Bereich 1**, s. Bild 5.1) ausgelagerten Proben. Kapitel 5.2 enthält die Untersuchungsergebnisse von Cu / α -Al₂O₃-Verbundproben, die in einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2} = 32$ Pa (**Bereich 2**, s. Bild 5.1) angelassen wurden.

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung sowie die Struktur und Topographie erfolgte mit Hilfe von XRD und Oberflächenanalysemethoden wie optische Mikroskopie, SEM und AFM. Weitere Fragestellungen wie die atomare Struktur, die Homogenität und Qualität der Reaktionsphasen, die Orientierungsbeziehung zwischen Substrat und Reaktionsprodukt wurden sowohl durch konventionelle, hochauflösende und analytische TEM als auch durch SAD an Querschnittsproben bearbeitet.

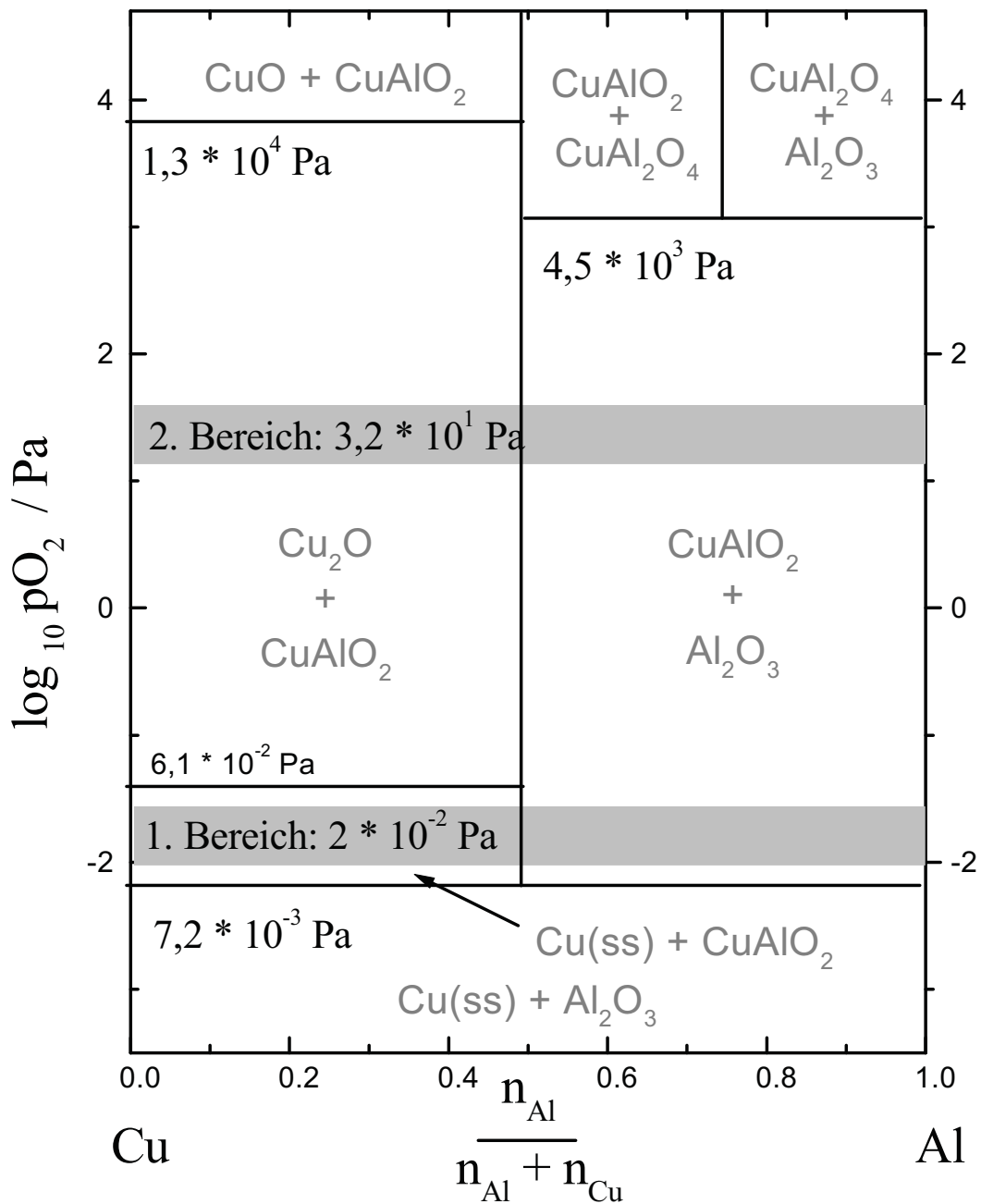


Bild 5.1: Gleichgewichts-Stabilitätsdiagramm des Systems Cu / Al / O für 1000 °C berechnet von Rogers et al. [RTDR94]. Markiert sind die Partialdruckbereiche, in denen Cu / α -Al₂O₃-Verbunde im Rahmen dieser Arbeit ausgelagert wurden.

5.1 Auslagerung der Cu / α -Al₂O₃-Verbunde bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2} = 0,02$ Pa (Bereich 1)

In Abschnitt 5.1.1 werden die Ergebnisse der Untersuchungen an Bruchflächen der Cu / α -Al₂O₃-Bikristalle beschrieben. Die Abschnitte 5.1.2 und 5.1.3 beinhalten die Ergebnisse der TEM-Studien der durch Anlassen erzeugten Reaktionsprodukte an der Grenzfläche.

5.1.1 Untersuchungen an Bruchflächen der ausgelagerten Cu / α -Al₂O₃-Bikristalle

Die ausgelagerten Cu / α -Al₂O₃-Bikristalle wurden durch mechanische Belastung an der Grenzfläche gebrochen und die α -Al₂O₃-Seite für 10 min in einem Ätzbad (halbkonz. HNO₃) von Cu-Resten gereinigt. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen erfolgten an der Probe Nr. 1 (s. Tab. 3.6).

In Bild 5.2 ist das Ergebnis der röntgendiffraktometrischen Analyse der α -Al₂O₃-Bruchfläche in einem Winkelbereich von $2\theta = 30^\circ$ bis $2\theta = 50^\circ$ dargestellt. Bei $2\theta = 41,85^\circ$ tritt ein Hauptreflex mit großer Intensität auf, der die Auflösung von Reflexen mit geringerer Intensität verhindert. Durch Winkelmessungen mit höherer Auflösung (längere Messzeit und geringere Schrittgröße der einzelnen Winkeleinstellungen) konnten noch zwei weitere Reflexe bei $2\theta = 31,67^\circ$ und $2\theta = 48,31^\circ$ detektiert werden. Die Zuordnung der auftretenden Beugungslinien erfolgte unter Verwendung von ASTM-Karten und ist in Tabelle 5.1 aufgelistet. Demnach kann das Hauptmaximum dem α -Al₂O₃-Substrat zugeordnet werden, während die beiden Reflexe mit geringerer Intensität der rhomboedrischen R-Struktur des CuAlO₂ angehören. Weitere Kristallstrukturen, in denen die Verbindung CuAlO₂ auftreten kann, sind ausführlich in Kap. 2.5.3 beschrieben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird die R-Struktur von CuAlO₂ im folgenden als CuAlO₂ bezeichnet.

Bei dem Vergleich mit den Strukturdaten der polykristallinen Referenzsubstanzen aus ASTM-Karten ergeben sich starke Abweichungen der Reflexintensitäten. Dies kann bedeuten, dass das Reaktionsprodukt CuAlO₂ eine texturierte Struktur besitzt oder ebenso wie das verwendete Substrat einkristallin vorliegt. Der Typ der reflektierenden Netzebenen schar weist darauf hin, dass möglicherweise eine Orientierungsbeziehung zwischen dem α -Al₂O₃-Substrat und der CuAlO₂-Reaktionsphase vorhanden ist.

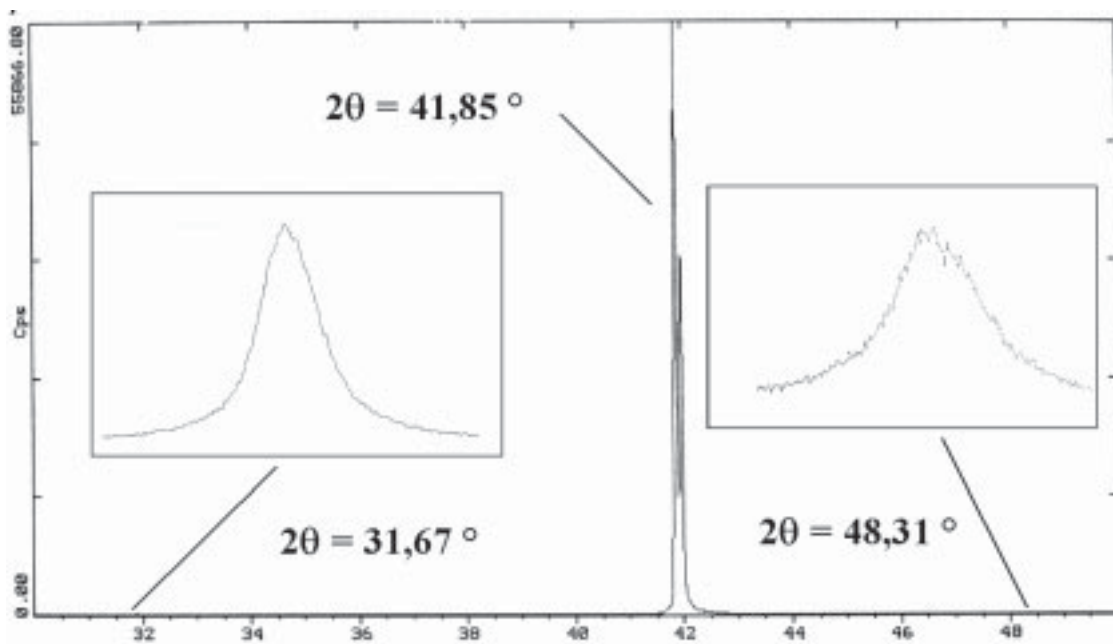


Bild 5.2: Ergebnis der Röntgendiffraktometeruntersuchung der α -Al₂O₃-Bruchfläche nach Auslagerung für 96 h in $p_{O_2} = 0,02$ Pa bei 1000 °C (Probe Nr. 1, s. Tab. 3.6).

Tab. 5.1: Zuordnung der detektierten Röntgenreflexe

Gemessener 2 θ -Wert	Theoretischer 2 θ -Wert	Verbindung	Netzebenenschar
31,834°	31,666°	R-CuAlO ₂	{0006}
41,853°	41,685°	α -Al ₂ O ₃	{0006}
48,517°	48,312°	R-CuAlO ₂	{0009}

Bild 5.3 zeigt die Bruchflächen eines Cu / α -Al₂O₃-Verbunds in Aufsicht. Auf dem α -Al₂O₃-Substrat (Bild 5.3 a) befindet sich als heller Rückstand die erzeugte Reaktionsschicht CuAlO₂, die einige kreis- und fingerförmige Unterbrechungen mit Durchmessern von 1 - 50 μ m aufweist. An diesen Stellen wird in dunklerer Farbe das α -Al₂O₃ sichtbar. Auf der Cu-Seite (Bild 5.3 b) sind keine Rückstände der Reaktionsschicht vorhanden.

Der Bruch verläuft entlang der Grenzfläche zwischen CuAlO₂ und Cu, was darauf hindeutet, dass eine wesentlich bessere Haftung zwischen α -Al₂O₃ und CuAlO₂ als zwischen CuAlO₂ und Cu besteht. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Ergebnissen von Liedtke [Lie97], der Bruchexperimente am gleichen Verbundsystem mit CuAlO₂-Reaktionsschicht durchgeführt hat.

Deutlich zu erkennen sind Einbuchtungen im Kupfer, die vor dem Bruch der Probe unverschweißte Flächen (Poren) an der Grenzfläche gebildet haben. Deren Größenordnung stimmt mit den CuAlO₂-freien Bereichen in der Reaktionsschicht überein. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden diese Bereiche als Poren bezeichnet.

Die schwach strukturierte Oberfläche der CuAlO₂-Reaktionsphase sowie deren geringe Schichtdicke ermöglichen eine hochaufgelöste topographische Analyse der Bruchfläche mittels Rasterkraftmikroskopie. Mit Hilfe der vorhandenen Computersoftware wurden sowohl dreidimensionale Abbildungen der Oberflächenstruktur als auch Linienprofile beliebiger Länge und Orientierung innerhalb des abgerasterten Probenbereichs erstellt.

Bild 5.4 zeigt die Topographie des CuAlO₂ mit dem entsprechende Linienprofil im Bereich einer Pore. Die ausgewählte Probenstelle ist in Bild 5.4 a durch eine schwarze Linie gekennzeichnet. Durch die hohe Auflösungsgrenze des Rasterkraftmikroskops von 2 nm in z-Richtung, die der Höhendifferenz senkrecht zur Oberfläche entspricht, lässt sich aus dem Linienprofil die Schichtdicke der CuAlO₂-Reaktionsphase ermitteln. Diese beträgt 10 nm auf der linken Seite und 20 nm auf der rechten Seite. Zusätzlich wird eine 16 - 20 nm hohe Erhebung sichtbar, die sich am Übergang zwischen dem kontinuierlichen, schichtenförmig gewachsenen CuAlO₂ und einer Pore ausgebildet hat.

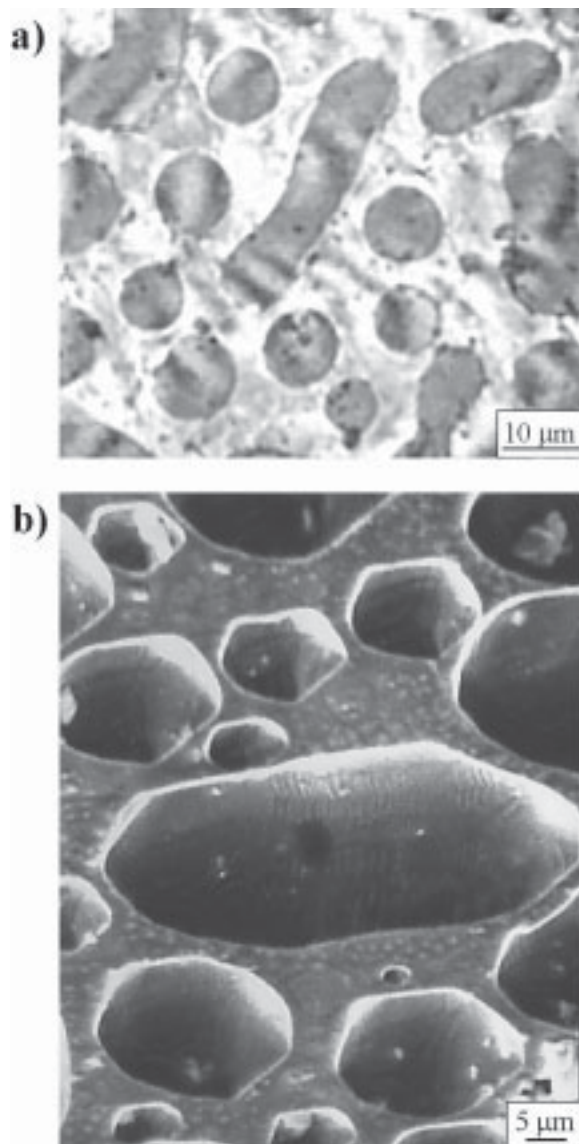


Bild. 5.3: Aufsicht auf die Bruchflächen eines Cu / α -Al₂O₃-Verbunds nach der Auslagerung für 96 h bei 1000 °C in einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2} = 0,02$ Pa:

- a) Lichtmikroskopische Aufnahme der gereinigten α -Al₂O₃-Bruchfläche. Das schichtenförmig gewachsene CuAlO₂ (helle Bereiche) weist an einigen Stellen Unterbrechungen auf. An diesen Stellen wird das Al₂O₃-Substrat (dunklere Bereiche) sichtbar.
- b) SEM-Aufnahme der Cu-Seite. Auf dieser Oberfläche ist kein CuAlO₂ nachzuweisen. Die Einbuchtungen im Kupfer stellen vor dem Bruch der Probe unverschweißte Flächen (Poren) an der Grenzfläche dar.

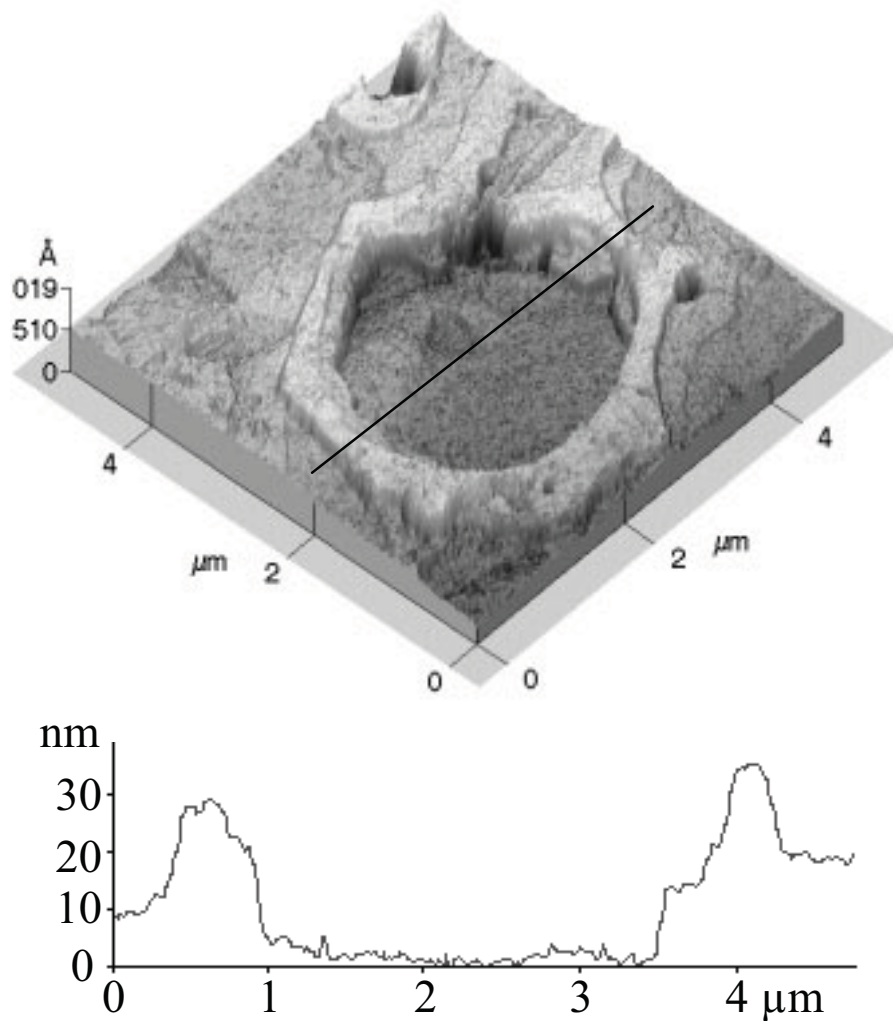


Bild 5.4: AFM-Aufnahme zur topographische Analyse der Oberflächenstruktur von CuAlO₂.

- a) Dreidimensionale Darstellung eines Probenbereichs, der eine Pore beinhaltet.
- b) Linienprofil entlang der in Bild 5.4 a markierten Gerade. Die Auswertung weist eine charakteristische Erhebung mit einer Höhe von 16 - 20 nm gegenüber der Reaktionsschicht auf.

In Bild 5.5 sind die Übergänge zwischen Reaktionsschicht und Poren von drei weiteren Probenstellen abgebildet und ausgewertet. Die Linienprofile weisen die charakteristische Erhebung mit einer Höhe zwischen 10 und 30 nm gegenüber der Reaktionsschicht auf. Eine solche Erhebung war ebenfalls bei allen 43 Poren in einer AFM-Übersichtsaufnahme der

Größe 40 · 40 μm^2 zu beobachten. Somit handelt es sich bei dem in Bild 5.4 gezeigten Ausschnitt der Probenfläche um einen repräsentativen Ausschnitt der Gesamtprobe.

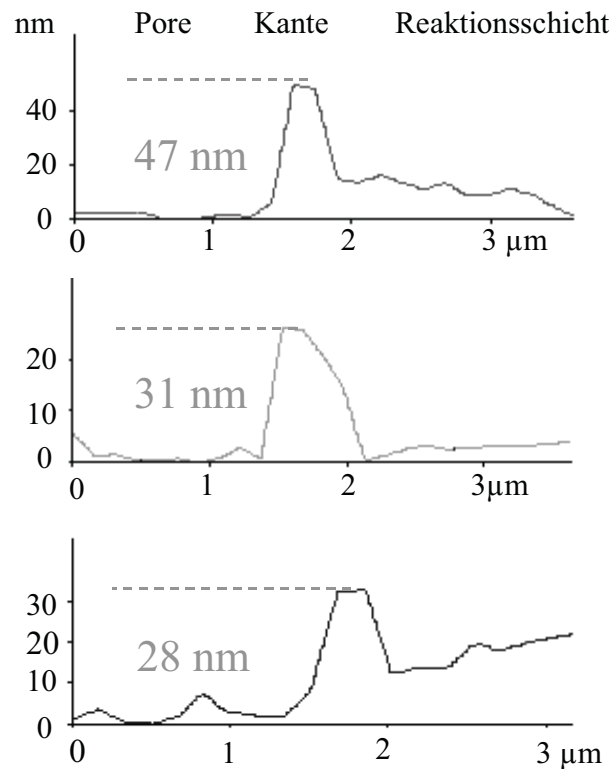


Bild 5.5: Linienprofile der Übergänge von Reaktionsschicht zu einer Pore. Bei den Messungen, die an unterschiedlichen Probenstellen erfolgten, wurde die Ausbildung einer Kante mit einer Höhe von 10 - 30 nm beobachtet.

Die gezeigten Aufnahmen deuten darauf hin, dass sich innerhalb der Poren entweder eine Reaktionsschicht mit geringerer Dicke (< 5 nm) oder kein Reaktionsprodukt gebildet hat. Mit den verwendeten Untersuchungsmethoden lässt sich dieses jedoch nicht eindeutig klären. Unbekannt ist auch die chemische Zusammensetzung und die kristallographische Struktur der Erhebung.

5.1.2 Charakterisierung von Cu / α -Al₂O₃-Querschnittsproben mit Hilfe der CTEM

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden an Querschnittspräparaten von Verbundproben sowie an Bruchflächen durchgeführt. Von Probe Nr. 1 (s. Tab. 3.6), deren Oberflächenuntersuchungen in Abschnitt 5.1.1 beschrieben wurden, erfolgte eine Zielpräparation¹ der α -Al₂O₃-Bruchfläche. Für TEM-Querschnittsuntersuchungen an der CuAlO₂-Reaktionsschicht diente die Probe Nr. 2 (s. Tab. 3.6).

Bild 5.6 zeigt einen porenfreien Bereich der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche, die für 96 h bei 1000 °C in $p_{O_2} = 0,02$ Pa ausgelagert wurde. Zwischen dem α -Al₂O₃ und dem Kupfer hat sich eine kristalline Schicht, die eine konstante Dicke von ca. 20 nm besitzt, ausgebildet. Am rechten Bildrand treten Stufen im α -Al₂O₃ sowie im Kupfer auf. Dort verbreitert sich die Reaktionsschicht auf 27 nm.

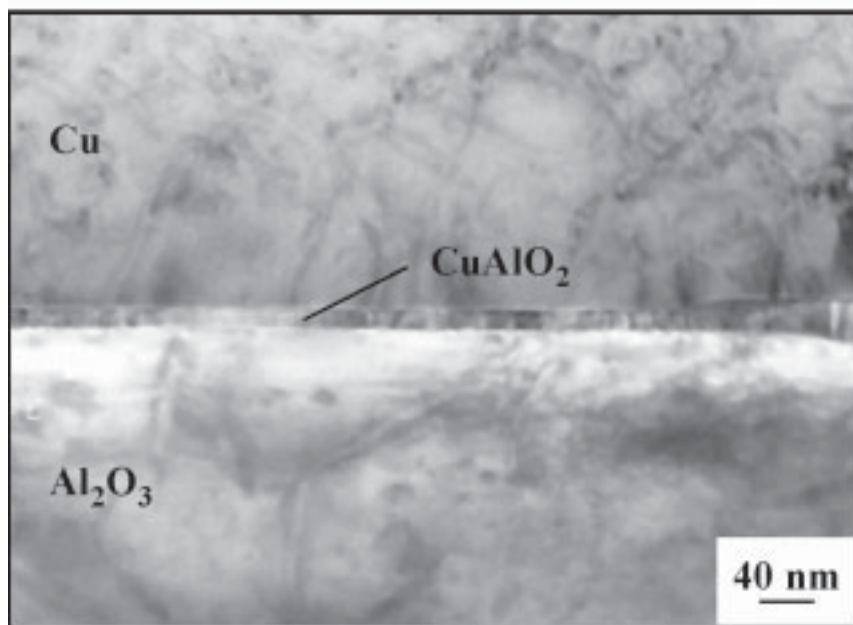


Bild 5.6: CTEM-Hellfeldaufnahme einer Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche (Probe Nr. 2), die nach dem Verschweißen für 96 h bei 1000 °C in $p_{O_2} = 0,02$ Pa ausgelagert wurde. An der Grenzfläche befindet sich eine durchgehende Reaktionsschicht mit einer Dicke von 20 nm.

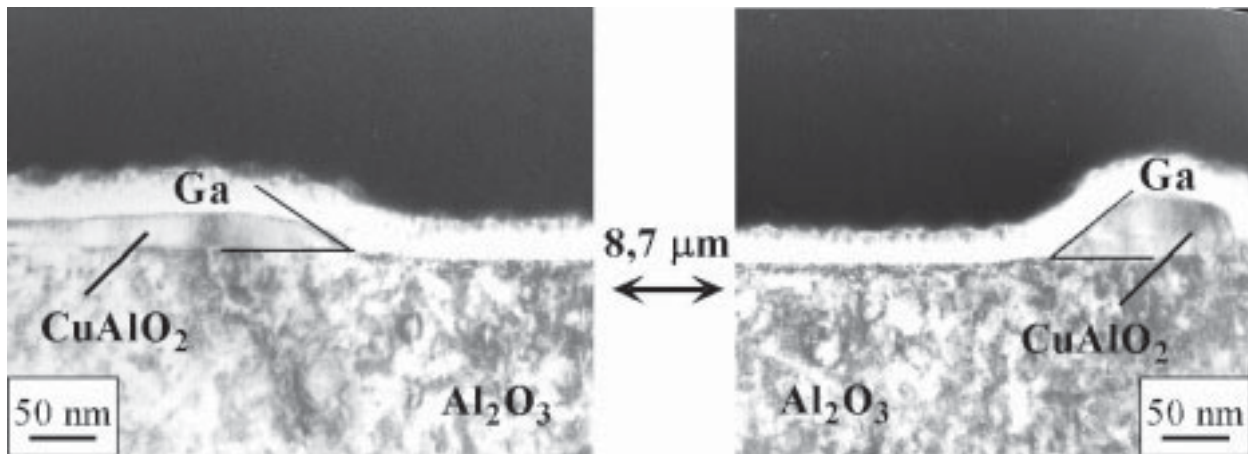
¹FIB-Methode, s. Kap. 3.5

Die CTEM-Querschnittsaufnahmen in Bild 5.7 a enthalten einen Ausschnitt der α -Al₂O₃-Bruchfläche, an dem sich vor dem Trennen der Kristalle eine Pore an der Grenzfläche befunden hat. Diese Stelle wurde zur gezielten Untersuchung der Porenbereiche vor Beginn der FIB-Probenpräparation ausgewählt. Zu sehen ist der linke und rechte Übergangsbereich zur Reaktionsschicht, die in Abschnitt 5.1.1 als R-Struktur von CuAlO₂ identifiziert worden ist. Oberhalb des CuAlO₂ und des α -Al₂O₃ befindet sich eine amorphe Gallium-Schicht, die als Schutzfilm auf den zu untersuchenden Probenausschnitt aufgedampft wurde.

In beiden Aufnahmen ist der Übergang von der Pore zur Reaktionsschicht deutlich zu erkennen. Besonders ausgeprägt erscheint die Erhebung auf der rechten Seite, wo sie eine Höhe von 36 nm besitzt. Dieser Wert stimmt gut mit den aus AFM-Messungen ermittelten, zwischen 28 und 47 nm liegenden Kantenhöhen (s. Kap. 5.1.1) überein. Diese Probenstelle ermöglicht eine Kontaktwinkelmessung von CuAlO₂ auf α -Al₂O₃. Der gemessene Kontaktwinkel beträgt für den linken Übergang $\alpha = 34,5^\circ$ und für den rechten $\alpha = 40,2^\circ$, was im Vergleich zu Cu auf α -Al₂O₃ einem benetzenden Verhalten entspricht (s. Kap. 2.2). Der Messfehler, der durch das Auswerteverfahren entsteht, beträgt $\pm 7^\circ$ und wurde durch mehrfache Wiederholung der Messungen verifiziert.

Beugungsaufnahmen aus dem Innenbereich der Pore zeigen ausschließlich das Beugungsmuster des einkristallinen α -Al₂O₃-Substrats sowie der amorphen Galliumschicht. Nicht vorhanden sind Beugungsreflexe, die auf eine CuAlO₂-Reaktionsschicht hinweisen. Deshalb wird auf eine Gesamtdarstellung des Porenquerschnitts verzichtet. Der Durchmesser der Pore an der betrachteten Probenstelle konnte mit Hilfe von weiteren CTEM-Aufnahmen vermessen werden und beträgt im Rahmen der Messgenauigkeit 9,14 μm . Bei genauer Betrachtung der freien α -Al₂O₃-Oberfläche an den Übergängen zur Reaktionsphase fällt auf, dass sich im Substrat an beiden Seiten Senken gebildet haben. Dies ist vergrößert in der schematischen Darstellung des Porenquerschnitts in Bild 5.7 b dargestellt. Hierbei kann es sich um einen Materialverlust des α -Al₂O₃ durch Ausbildung der Reaktionsphase handeln.

a)



b)



Bild 5.7: a) CTEM-Hellfeldaufnahme einer α -Al₂O₃-Bruchfläche mit CuAlO₂-Phase (Probe Nr. 1, s. Tab. 3.6) im Querschnitt, die nach dem Verschweißen für 96 h bei 1000 °C in $p_{O_2} = 0,02$ Pa ausgelagert wurde. Im Gegensatz zu Bild 5.6 ist die Reaktionschicht in dem abgebildeten Bereich durch eine Pore unterbrochen. Die Aufnahmen geben den linken und rechten Randbereich der Pore wieder.

b) Schematische Zeichnung eines Porenquerschnitts. Verdeutlicht dargestellt ist hierbei, dass sich in der ungebundenen Oberfläche des α -Al₂O₃ an den Übergängen zur Reaktionschicht an beiden Seiten Senken gebildet haben. Hierbei kann es sich um einen Materialverlust des α -Al₂O₃ durch Ausbildung der Reaktionsphase handeln.

Um die chemische Zusammensetzung und die Orientierung der Reaktionsschicht gegenüber dem Substrat zu ermitteln wurden Beugungsaufnahmen (SAD-Aufnahmen) an der CuAlO₂ / α -Al₂O₃-Grenzfläche aufgenommen. Bild 5.8 und Bild 5.9 zeigen diese zusammen mit den berechneten Beugungsmustern von α -Al₂O₃ und CuAlO₂. In beiden SAD-Aufnahmen liegt die Einstrahlrichtung jeweils parallel zu niedrig-indizierten Zonenachsen beider Kristallgitter. Die Verkippung zwischen den verschiedenen SAD-Aufnahmen beträgt 30 °. Die Auswertung der Beugungsaufnahmen erfolgte unter Zuhilfenahme von publizierten Strukturdaten von α -Al₂O₃ [Fra64, OC65, Nic66, LL85] und CuAlO₂ [Ges76, KJ83, KJ86] sowie des Computerprogramms CrystalKit [RK].

In beiden Fällen ist zu erkennen, dass sich die Beugungsbilder jeweils aus zwei Beugungsmustern, die von zwei unterschiedlichen, kristallinen Verbindungen stammen, zusammensetzen. Die identifizierten Zonenachsen des Substrats und des Reaktionsprodukts sind getrennt voneinander abgebildet und enthalten die für den weiteren Verlauf der Untersuchungen relevanten Beugungsreflexe. Die Beugungsmuster in Bild 5.8 entsprechen den Zonenachsen [11 $\bar{2}$ 0] des α -Al₂O₃ und [10 $\bar{1}$ 0] des R-CuAlO₂ und in Bild 5.9 den Zonenachsen [10 $\bar{1}$ 0] des α -Al₂O₃ und [11 $\bar{2}$ 0] des R-CuAlO₂. Werden die berechneten Beugungsbilder mit den aus den TEM-Aufnahmen gewonnenen Daten verglichen, so ergibt sich, dass die (0006)_{Al₂O₃} - bzw. die (0003)_{R-CuAlO₂} -Reflexe der beiden kristallinen Verbindungen exakt auf einer Gerade liegen. Kristallographisch bedeutet dies, dass die {0001}-Ebenenscharen von α -Al₂O₃ und R-CuAlO₂ parallel zueinander verlaufen. Damit ergibt sich die folgende Orientierungsbeziehung zwischen der CuAlO₂-Reaktionsschicht und dem α -Al₂O₃:

$$(0001)[11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \parallel (0001)[10\bar{1}0]_{\text{R-CuAlO}_2} .$$

Unabhängig von der betrachteten Probenstelle lieferten sämtliche durchgeführten Beugungsanalysen identische Beugungsmuster und besitzen somit auch die gleiche Orientierungsbeziehung zwischen dem Reaktionsprodukt und dem Substrat.

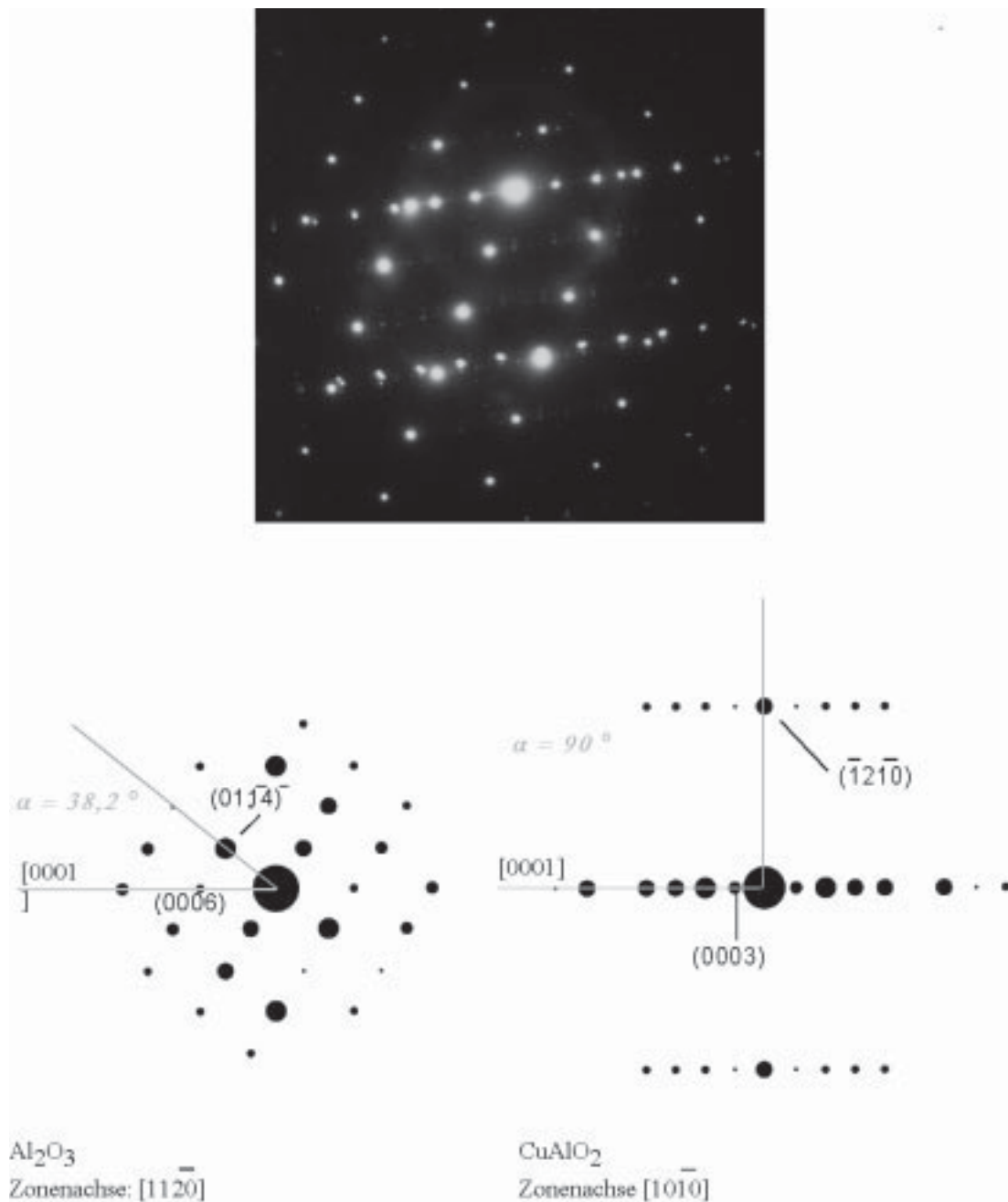


Bild 5.8: SAD-Aufnahme der α -Al₂O₃ / R-CuAlO₂-Grenzfläche in Probe 2 (s. Tab. 3.6) und berechnete Beugungsmuster von α -Al₂O₃ und R-CuAlO₂ für Einstrahlrichtungen parallel zu der $[11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - und $[10\bar{1}0]_{\text{R-CuAlO}_2}$ -Zonenachse. Die SAD-Aufnahme enthält jeweils Beugungsmuster von zwei unterschiedlichen, kristallinen Verbindungen. Die experimentelle SAD-Aufnahme ist gegenüber den berechneten Beugungsbildern um $8,5^\circ$ verdreht.

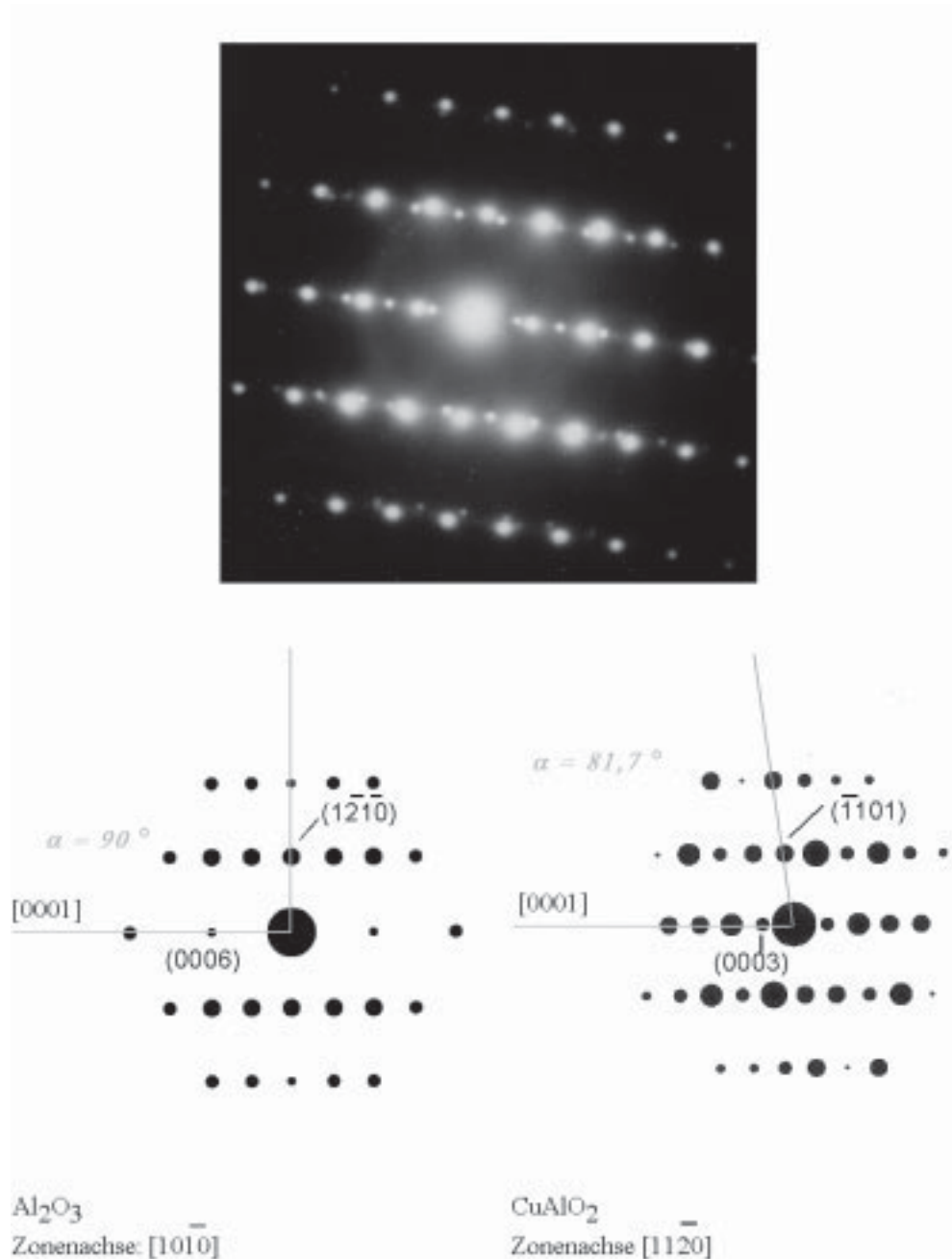


Bild 5.9: SAD-Aufnahme der α -Al₂O₃ / R-CuAlO₂-Grenzfläche in Probe 2 (s. Tab. 3.6) und berechnete Beugungsbilder von α -Al₂O₃ und R-CuAlO₂, die in $[10\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ und $[11\bar{2}0]_{\text{R-CuAlO}_2}$ -Richtung aufgenommen wurde. Die experimentelle SAD-Aufnahme ist gegenüber den berechneten Beugungsbildern um $8,5^\circ$ verdreht.

5.1.3 Analytische und hochauflösende TEM an Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen

Um detaillierte Aussagen über den Bereich der Phasenübergänge sowie die Homogenität und die atomare Struktur des Reaktionsproduktes treffen zu können wurde die Probe Nr. 2 (s. Tab. 3.6), von der auch die in Kap. 5.1.2 gezeigte TEM-Hellfeldaufnahme Bild 5.6 stammt, mit analytischen TEM-Methoden und hochauflösender TEM untersucht. Für die Untersuchungen wurde das Mikroskop CM 200 FEG, Philips verwendet.

Bild 5.10 zeigt eine Hellfeldaufnahme (5.10 a) und das dazugehörige EDX-Linienprofil (5.10 b). Die Aufnahme für das Linienprofil ist mit einem schwarzen Balken markiert. Die Messung erfolgte senkrecht zur Reaktionsschicht über eine Länge von 150 nm. Insgesamt wurden 150 Einzelmessungen durchgeführt. Der Strahldurchmesser betrug 2 nm². Die ortsaufgelösten EDS-Messungen an der gekennzeichneten Stelle zeigen die Phasenübergänge vom α -Al₂O₃ zum CuAlO₂ sowie vom CuAlO₂ in das reine Kupfer. Die Al- und O-Zählrate nimmt bei der Messung ins α -Al₂O₃ hinein stetig zu. Diese Beobachtung ist darauf zurückzuführen, dass die verwendete TEM-Querschnittsprobe keine konstante Dicke besitzt und diese insbesondere im schwerer dünnbaren α -Al₂O₃ schon in kurzer Entfernung zum Probenloch anwächst. Mit zunehmender durchstrahlter Materie wächst auch die Zählrate des detektierten Elements an.

Neben der analytischen Untersuchung der Phasenübergänge senkrecht zur Grenzfläche erfolgte auch die Untersuchung der Reaktionsphase entlang der Grenzfläche mit Hilfe von Elementverteilungsbildern. In Bild 5.11 a ist die Probenstelle abgebildet, die für die Erstellung der Elementverteilungsbilder von Cu, Al und O ausgewählt wurde. Für die Messungen der Al- und Cu-Signale wurden anstelle der Al-L_{II/III}-Kante des α -Al₂O₃ (78 eV) und der Cu-M_{II/III}-Kante (74 eV) die Al-K-Kante (1560 eV) sowie die Cu-L_{II/III}-Kante (931 / 951 eV) ausgewählt, da sich die Signale der erstgenannten Kanten andernfalls überlappen. Auch können Plasmonen die Messungen bei den kleinen Energieverlusten stören. Die Wahrscheinlichkeit ein inneres Elektron aus seiner Schale zu schlagen verringert sich mit ansteigender Bindungsenergie. Daher ergibt sich für das Al-Messsignal trotz verlängerter Aufnahmezeiten ein vermindertes Signal / Rausch-Verhältnis.

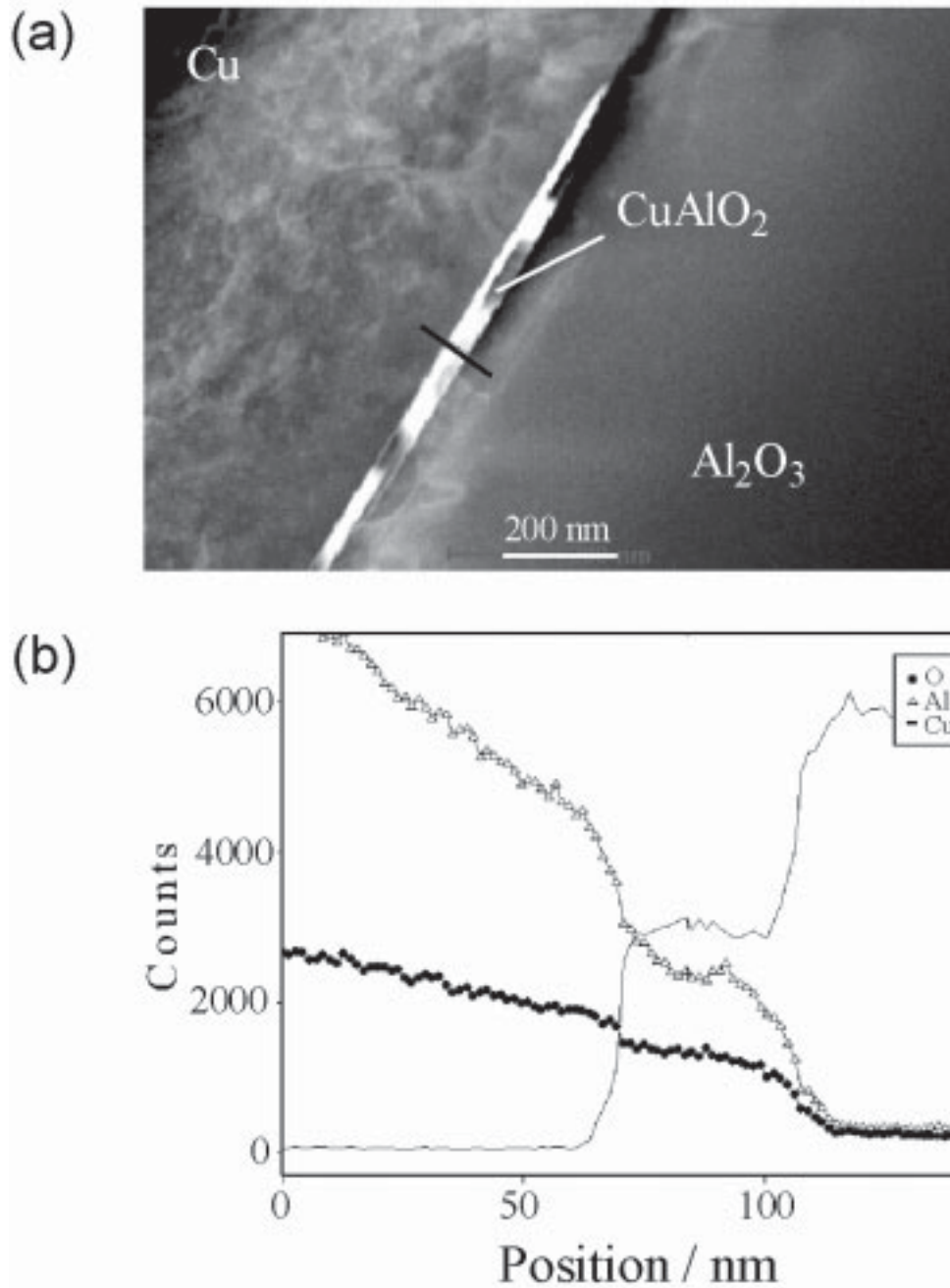


Bild 5.10: TEM-Hellfeldbild (a) und EDS-Linienprofile (b) senkrecht durch die nach einer Auslagerung von 96 h bei 1000 °C in $p_{O_2} = 0,02$ Pa entstandene Reaktionsschicht. Die Intensitätsverteilungen der Elemente Kupfer, Aluminium und Sauerstoff geben den Übergang vom einkristallinen Kupfer in die CuAlO₂-Phase sowie vom Aluminat in das α -Al₂O₃-Substrat wieder.

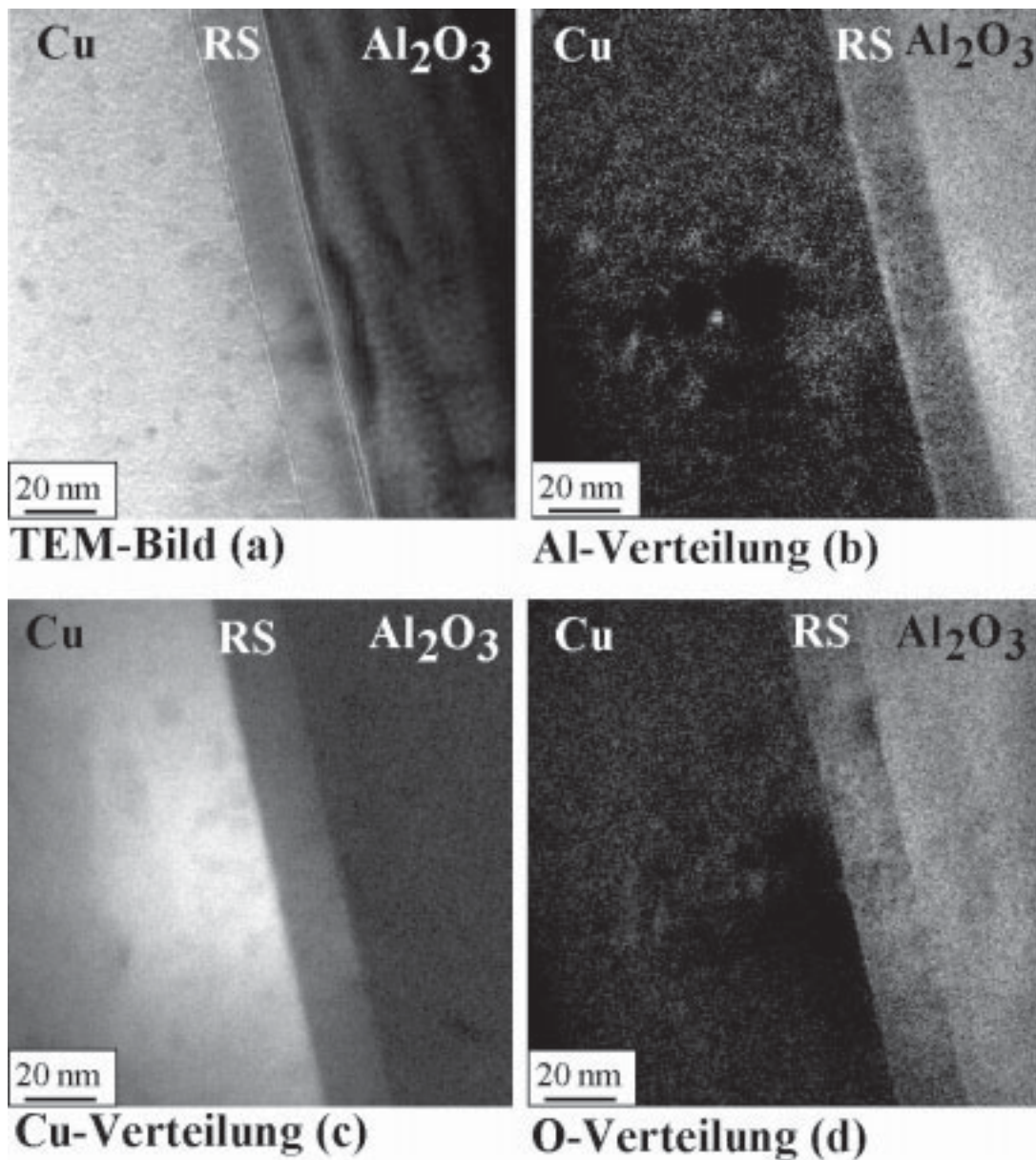


Bild 5.11: TEM-Hellfeldaufnahme (a) und die zugehörigen Elementverteilungsbilder für Aluminium (b), Kupfer (c) und Sauerstoff (d) der Probe Nr. 2 (s. Tab. 3.6), die für 96 h bei 1000 °C in $p_{O_2} = 0,02$ Pa ausgelagert wurde. Aus den Aufnahmen geht deutlich hervor, dass die drei oben genannten Elemente in der CuAlO₂-Reaktionsschicht nachgewiesen werden konnten. Diese liegen über den gesamten untersuchten Probenbereich homogen verteilt vor.

Wie aus den vorangegangenen Untersuchungen zu erwarten ist, treten alle drei Elemente in der Reaktionsschicht (RS) auf, die aus CuAlO₂ besteht. Die Hellfeld-Aufnahme und die

dazugehörigen Elementverteilungsbilder lassen außerdem eine homogene Verteilung dieser Elemente über den

abgebildeten Probenbereich erkennen und stehen stellvertretend für alle weiteren betrachteten Probenstellen.

Auf Grund der Orientierungsbeziehung zwischen CuAlO₂ und dem Substrat können beide Gitter gleichzeitig in einer niedrig indizierten Zonenachse im HRTEM abgebildet und dann die Grenzfläche untersucht werden. In den Phasenkontrastbildern Bild 5.12 und Bild 5.13, welche parallel zu den Zonenachsen [11 $\bar{2}$ 0] und [10 $\bar{1}$ 0] des α -Al₂O₃ aufgenommen wurden, erscheinen sowohl die α -Al₂O₃-Struktur als auch die {0001}-Ebenen des CuAlO₂. Mit dieser Einstellung konnten jedoch keine weiteren Ebenen der CuAlO₂-Struktur senkrecht zur c-Achse abgebildet werden, woraus zu schließen ist, dass die kristallographischen Hauptachsen des CuAlO₂ in der (0001)-Ebene um einen sehr geringen Winkel gegenüber dem Substrat verdreht sind. Bestätigt wird diese Beobachtung noch durch die SAD-Aufnahmen, die am Phasenübergang gemacht wurden. Neben dem Beugungsmuster des α -Al₂O₃ treten ausschließlich die CuAlO₂-Reflexe der {0001}-Ebenen auf. In beiden Aufnahmen ist die Grenzfläche frei von amorphen Zwischenschichten.

Um die exakte Verdrehung der Kristallgitter zueinander zu bestimmen wurden ebenfalls Phasenkontrast- und SAD-Aufnahmen der 25 nm-dicken Reaktionsschicht aufgenommen. Bei dem Bild 5.14 handelt es sich um die Gitterprojektion des CuAlO₂ in [11 $\bar{2}$ 0]-Richtung (s. Bild 5.9).

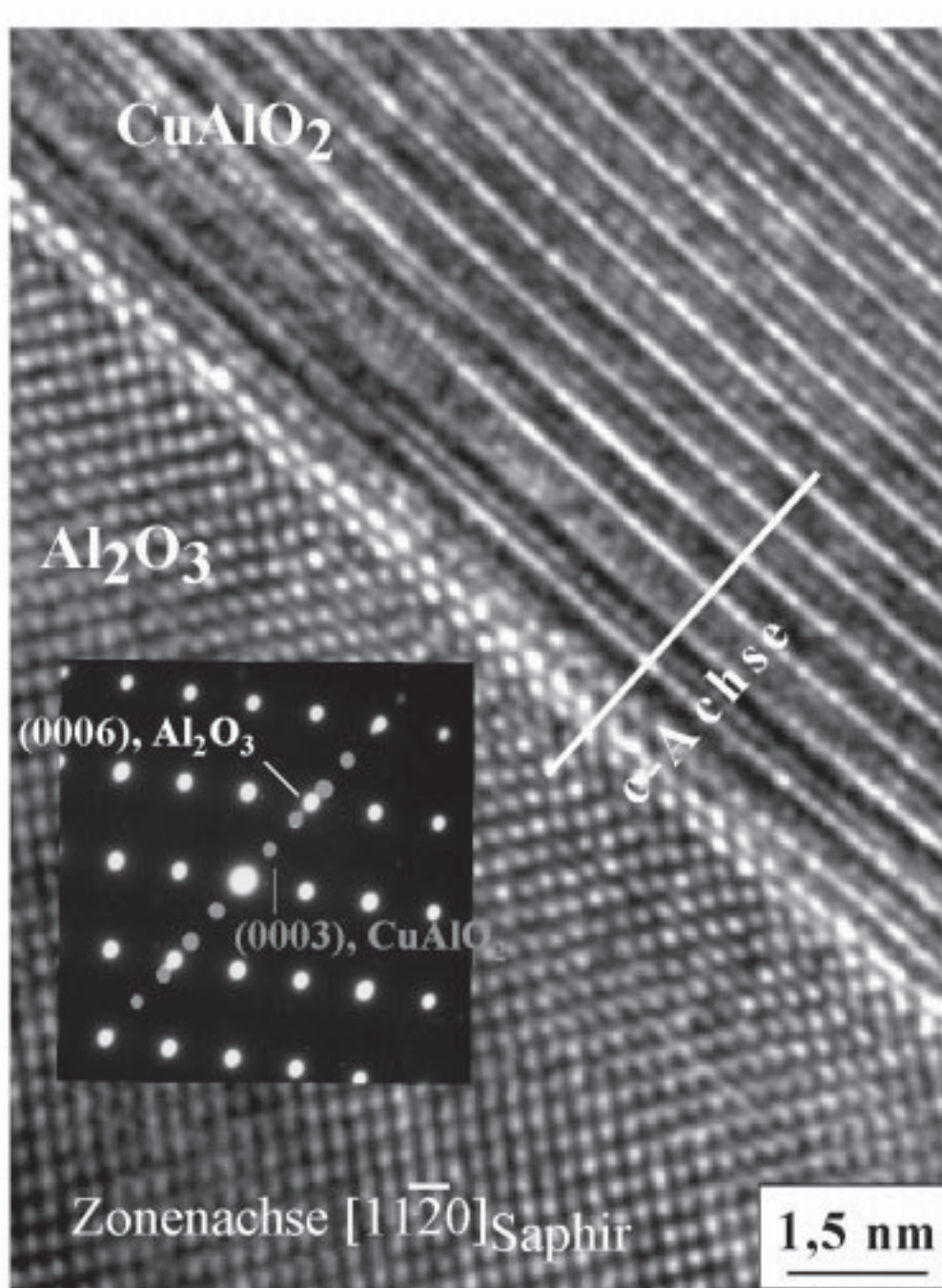


Abb. 5.12: Phasenkontrast- und SAD-Aufnahme der CuAlO₂ / α -Al₂O₃-Grenzfläche der Probe Nr. 2 (s. Tab. 3.6) nach Auslagerung für 96 h bei 1000 °C in $p_{O_2} = 0,02$ Pa. Die Einstrahlrichtung liegt parallel zur [11 $\bar{2}$ 0]-Zonenachse des α -Al₂O₃. Zusätzlich sind noch Reflexe der {0003}-Ebenen des CuAlO₂ im Beugungsbild enthalten.

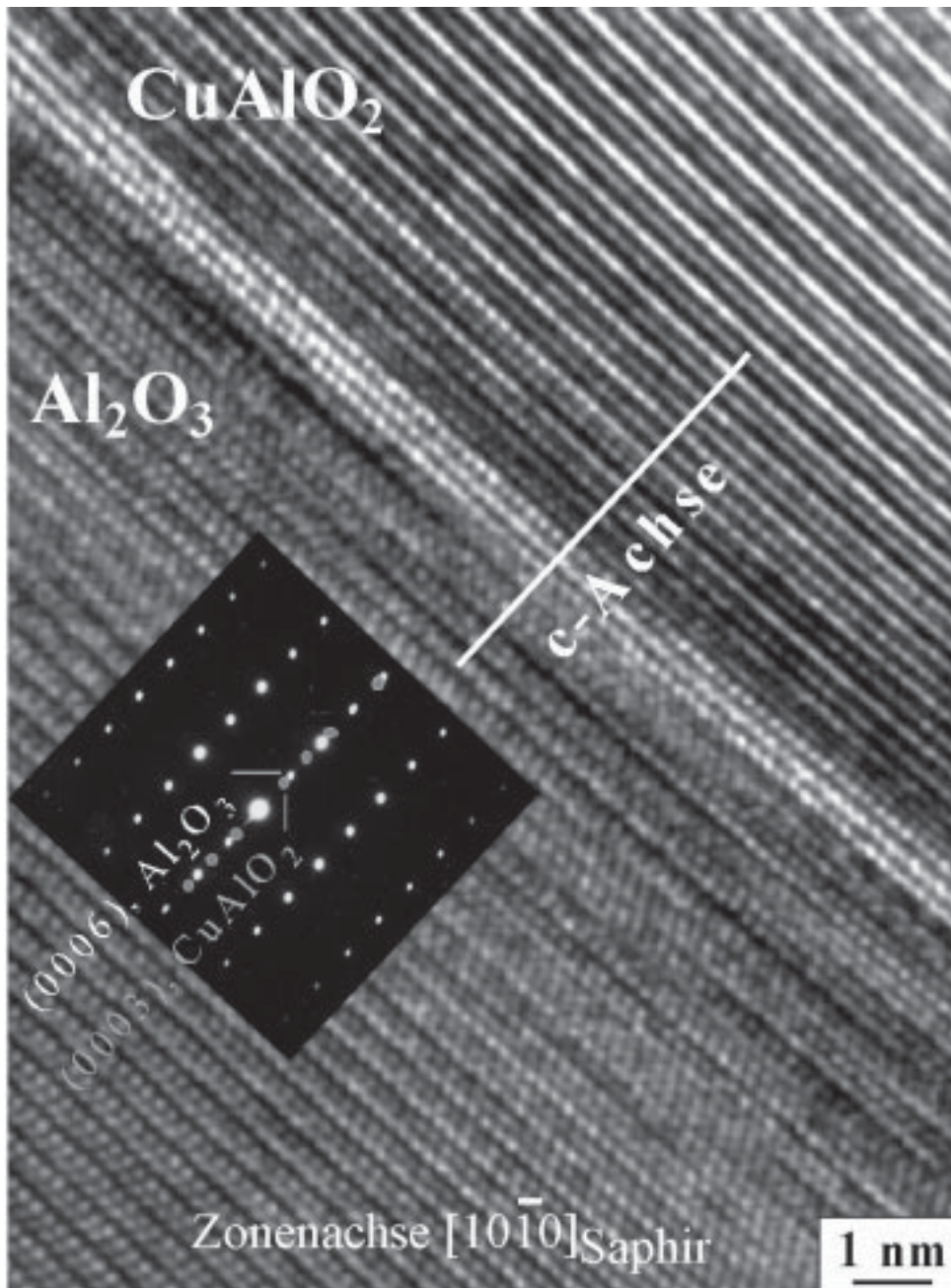


Bild 5.13: Hochauflösende TEM- und SAD-Aufnahmen der CuAlO₂ / α -Al₂O₃-Grenzfläche (Probe Nr. 2, s. Tab. 3.6) nach Auslagerung für 96 h bei 1000 °C in $p_{O_2} = 0,02$ Pa. Die Einstrahlrichtung liegt parallel zur $[10\bar{1}0]$ -Zonenachse des α -Al₂O₃. Sowohl aus dem Hochauflösungsbild als auch aus dem eingefügten Beugungsbild geht hervor, dass die $\{0001\}$ -Ebenen des α -Al₂O₃ parallel zu den $\{0001\}$ -Ebenen des CuAlO₂ verlaufen.

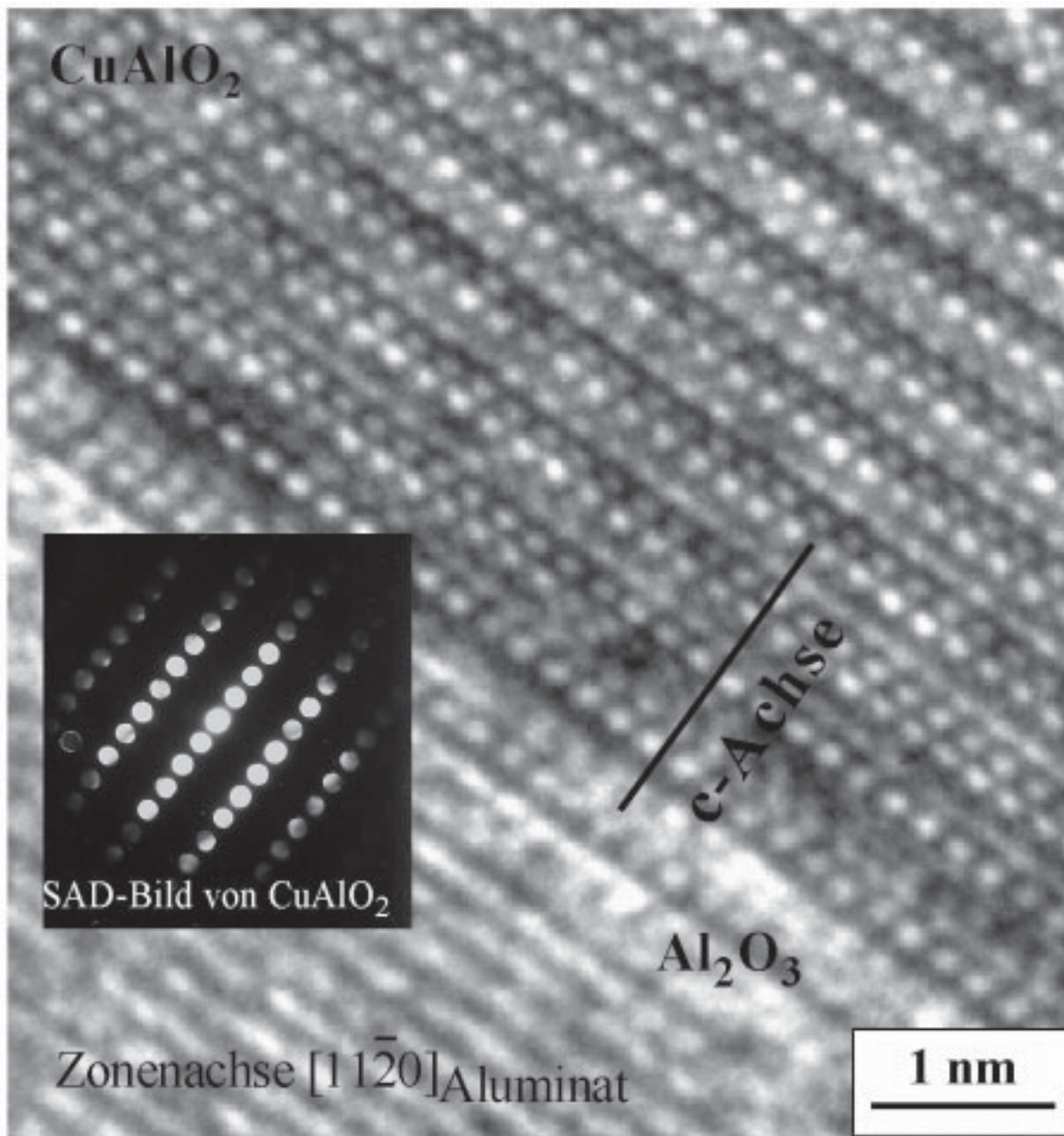


Bild 5.14: Phasenkontrast-Aufnahme der CuAlO₂/ α -Al₂O₃-Grenzfläche und konvergentes Beugungsbild der CuAlO₂-Reaktionsschicht (Probe Nr. 2, s. Tab. 3.6) nach Auslagerung von 96 h bei 1000 °C in $p_{O_2} = 0,02$ Pa. Die Einstrahlrichtung liegt parallel zur [11 $\bar{2}$ 0]-Zonenachse des CuAlO₂.

Bei dieser Einstrahlrichtung parallel zur $[1\bar{1}\bar{2}0]$ -Zonenachse des CuAlO₂ ist dessen fehlerfreie Kristallstruktur zu erkennen. Der Kippwinkel zwischen der $[1\bar{1}\bar{2}0]$ -Richtung im CuAlO₂ und der $[10\bar{1}0]$ -Richtung im α -Al₂O₃, beträgt $\sim 1^\circ$. Die aufgestellte Orientierungsbeziehung zwischen Reaktionsphase und Substrat ist schematisch in Bild 5.15 dargestellt.

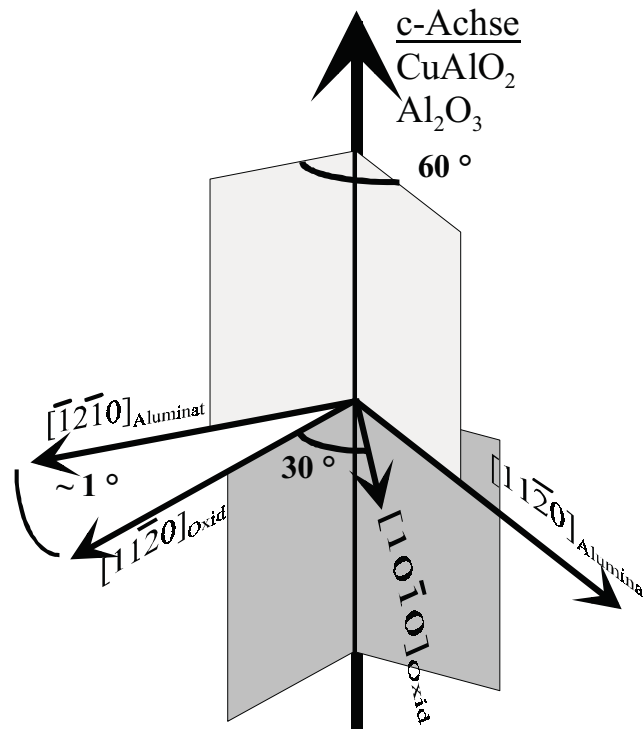


Bild 5.15: Schematische Darstellung der Orientierungsbeziehung zwischen der Reaktionsphase und dem α -Al₂O₃-Substrat.

5.2 Auslagerung der Cu / α -Al₂O₃-Verbunde bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 32 \text{ Pa}$ (Bereich 2)

Die Beschreibung und Auswertung der erzeugten Festkörperreaktionen beginnt wie in Kap. 5.1 mit der Untersuchung der α -Al₂O₃-Oberflächen (Abschnitt 5.2.1). Es folgt die Grenzflächencharakterisierung im TEM. Abschnitt 5.2.2 beinhaltet die konventionellen TEM-Untersuchungen der Reaktionsprodukte und die Bestimmung der Orientierungsbeziehungen durch Beugungsanalysen. In Abschnitt 5.2.3 folgen die Ergebnisse der hochauflösenden TEM-Studien.

5.2.1 Untersuchungen an ausgelagerten α -Al₂O₃-Bruchflächen

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen an einer vom Verbund abgelösten α -Al₂O₃-Oberfläche erfolgten an dem Bikristall Nr. 3 (s. Tab. 3.6), der für 96 h bei 1000 °C $p_{\text{O}_2} = 32 \text{ Pa}$ ausgelagert wurde. Da die unter oben genannten Bedingungen ausgelagerten Verbunde bei gezielter mechanische Beanspruchung nicht an der Grenzfläche auseinanderbrachen, musste der Cu-Einkristall zur Oberflächenanalyse der α -Al₂O₃-Seite in halbkonzentrierter HNO₃ abgelöst werden. Zurück blieb der gegenüber HNO₃ chemisch beständige α -Al₂O₃-Kristall mit der ebenfalls chemisch stabilen CuAlO₂-Phase. An der freigelegten α -Al₂O₃-Seite wurde zuerst eine röntgendiffraktometrische Analyse durchgeführt, deren Resultat Bild 5.16 zeigt. Das Spektrum wurde mit einer Schrittgröße von 0,5 ° bei einer Messzeit pro Schritt von 5 s aufgenommen. Die Zuordnung der aufgenommenen Reflexe erfolgte unter Verwendung der ASTM-Kartei und ist in Tab. 5.2 zusammengestellt.

Identifiziert wurden ausschließlich Reflexe von α -Al₂O₃ und CuAlO₂. Die Intensitätsverteilung und der Typ der auftretenden Reflexe liefern wie schon bei Auslagerungen im niedrigeren O₂-Partialdruckbereich einen Hinweis auf ein einkristallines Reaktionsprodukt mit einer Orientierungsbeziehung zum α -Al₂O₃-Substrat. Im Vergleich zu dem in Abschnitt 5.1.1 abgebildeten Röntgendiffraktogramm (Bild 5.2) besitzen die Einzelreflexe des CuAlO₂ wesentlich höhere Intensitäten gegenüber den Signalen des einkristallinen α -Al₂O₃. Dies deutet darauf hin, dass in dem höheren O₂-Partialdruckbereich

eine dickere Schicht des Produkts mit der chemischen Zusammensetzung CuAlO₂ entstanden ist.

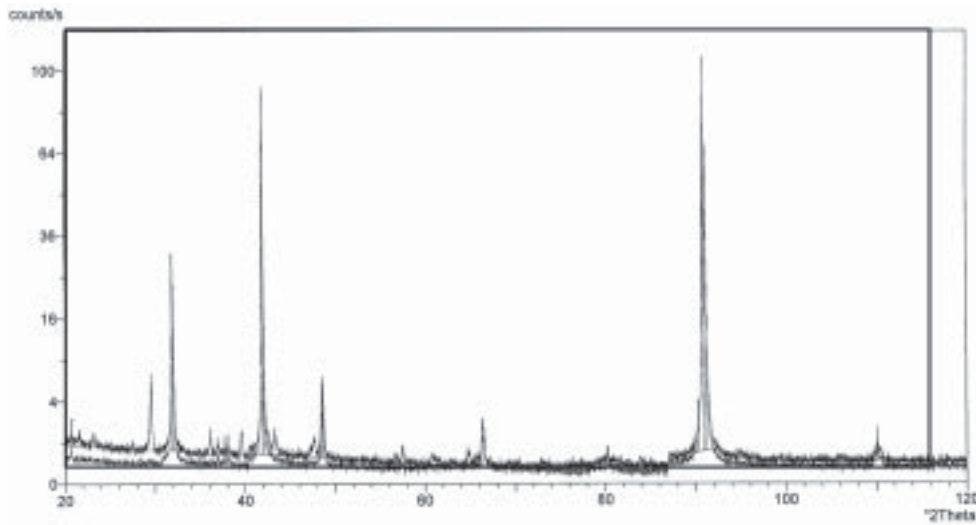


Bild 5.16: Röntgendiffraktogramm der α -Al₂O₃-Oberfläche. Vor dem Ablösen des Cu-Einkristalls wurde der Verbund 96 h bei 1000 °C in $p_{O_2} = 32$ Pa ausgelagert. Detektiert wurden Reflexe der Verbindungen α -Al₂O₃ und R-CuAlO₂.

Tab.: 5.2: Zuordnung der detektierten Röntgenreflexe

Gemessene 2 θ -Werte	Theoretische 2 θ -Werte	Verbindung	Netzebenenschar
31,89 °	31,67 °	R-CuAlO₂	{0006}
41,90 °	41,69 °	α-Al₂O₃	{0006}
48,54 °	48,31 °	R-CuAlO₂	{0009}
66,32 °	66,12 °	R-CuAlO₂	{000 <u>12</u>}
90,98 °	90,71 °	α-Al₂O₃	{000 <u>12</u>}
110,08 °	109,84 °	R-CuAlO₂	{000 <u>18</u>}

Die Topographie der Oberfläche wurde mit Hilfe von SEM-Aufnahmen untersucht. In der Übersichtsaufnahme (Bild 5.17 a) ist zu erkennen, dass das Reaktionsprodukt CuAlO₂ eine andere Morphologie besitzt als das durch Auslagerungen in niedrigeren O₂-Partialdrücken (Kap. 5.1.1) erzeugte. Bild 5.17 b und c zeigen zwei charakteristische Ausschnitte aus der

Übersicht mit höherer Vergrößerung (Bild 5.17 b und c), in denen eine schichtenförmige und eine nadelförmige Modifikation erkennbar ist. Auch unter diesen Auslagerungsbedingungen hat sich keine geschlossene Reaktionsschicht gebildet.

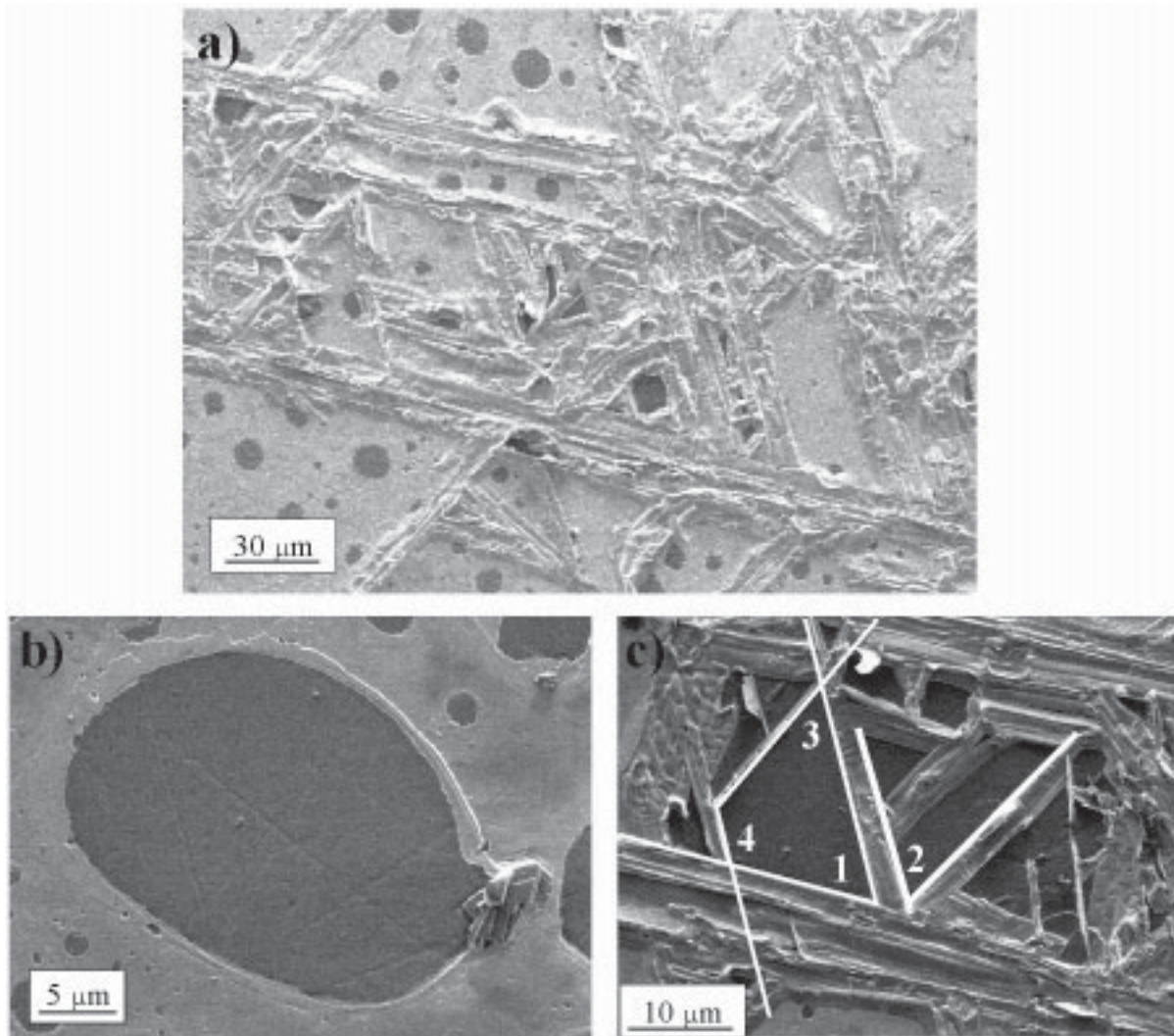


Bild 5.17: SEM-Aufnahmen der α -Al₂O₃-Oberfläche (Probe Nr. 3, 96 h bei 1000 °C in $p_{O_2} = 32$ Pa). Die Abbildung a) zeigt eine Übersicht. In dieser Vergrößerung ist bereits zu erkennen, dass das Reaktionsprodukt keine ebene Topographie aufweist. Die in b) und c) gezeigten SEM-Aufnahmen beinhalten Vergrößerungen zweier unterschiedlicher Probenbereiche:

b) Die schichtenförmige Modifikation des CuAlO₂.

c) Eine nadelförmige Modifikation des CuAlO₂.

Die beobachteten CuAlO₂-Nadeln sind einige mm lang und besitzen im Vergleich zu dem schichtenförmigen Produkt eine wesentlich größere Dicke, die aus der Aufsichtsaufnahme nicht bestimmt werden kann. Dies erfolgt im anschließenden Abschnitt an Hand von TEM-Querschnittsaufnahmen. An einigen Stellen auf der untersuchten Probenoberfläche konzentrieren sich die Nadeln. Ein solcher Bereich ist in der Übersichtsaufnahme (Bild 5.17 a) in der rechten, oberen Bildhälfte zu sehen, wo drei Nadeln sternförmig übereinander verlaufen. Interessant ist deren Ausrichtung auf dem Substrat und zueinander. In Bild 5.17 c sind einige Nadeln mit einem weißen Balken markiert; die Winkel zwischen diesen Nadeln ist in Tab. 5.3 aufgelistet.

Tab. 5.3: Gemessene Winkel zwischen den CuAlO₂-Nadeln

Nr.	Winkelgröße [°]
1	60,5
2	60,4
3	57,9
4	118,7

Im Rahmen der Messgenauigkeit, die einen Messfehler von $\Delta\alpha = \pm 3^\circ$ berücksichtigt, schneiden sich die Nadeln unter einem bevorzugten Winkel von 60° bzw. 120° .

5.2.2 Charakterisierung von Cu / α -Al₂O₃-Querschnittsproben mit Hilfe der CTEM

Die Querschnittsuntersuchungen wurden an den Cu / α -Al₂O₃-Verbunden der Proben Nr. 4 und 5 (s. Tab. 3.7) durchgeführt. Bild 5.18 a zeigt die homogene, einkristalline CuAlO₂-Phase, die beim Anlassen der Probe Nr. 4 entstanden ist und eine Dicke von durchschnittlich 35 nm aufweist. Während am Übergang vom Kupfer zur Zwischenschicht keine Fehler zu erkennen sind, befinden sich im α -Al₂O₃-Substrat Stufen, was auf der linken Seite des abgebildeten Grenzflächenausschnitts zu einer Verbreiterung der Schicht um ca. 5 nm führt. Die SAD-Aufnahme (Bild 5.18 b) gehört zur CuAlO₂ / α -Al₂O₃-Grenzfläche und enthält zwei unterschiedliche, einkristalline Beugungsmuster.

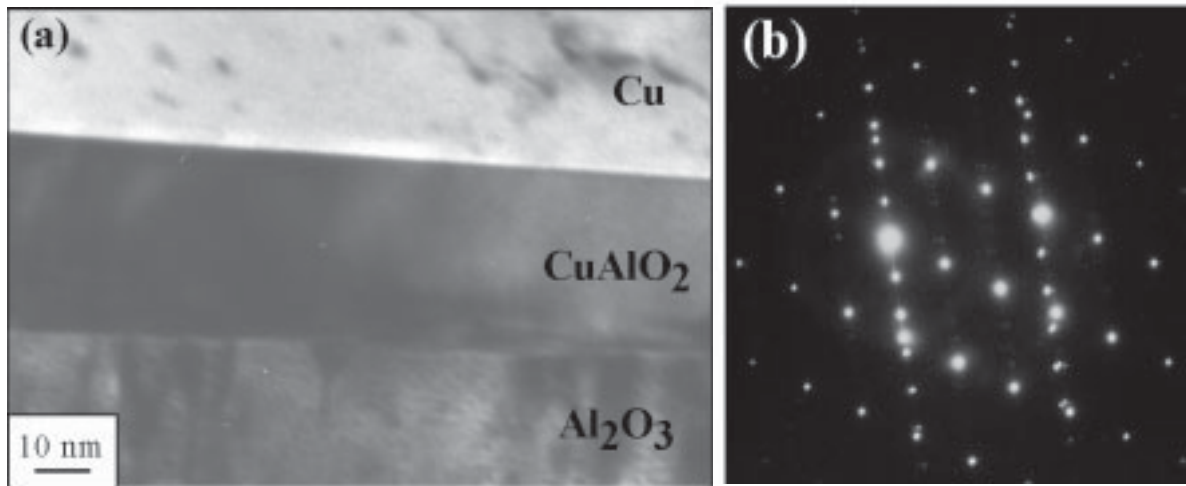


Bild. 5.18 (a) TEM-Hellfeldaufnahme des Grenzflächenbereichs zwischen Cu und α -Al₂O₃ (96 h, 1000 °C, $p_{O_2} = 32$ Pa). An der Grenzfläche befindet sich eine homogene, einkristalline CuAlO₂-Phase mit einer Dicke von 35 nm. (b) SAD-Aufnahme der Grenzfläche CuAlO₂ / α -Al₂O₃. Die Orientierungsbeziehung zwischen dem Substrat und dem Reaktionsprodukt entspricht derjenigen, die ebenfalls an den in $p_{O_2} = 0,02$ Pa ausgelagerten Verbunden (Kap. 5.1.2) beobachtet wurde.

Die Auswertung dieser SAD-Aufnahme ergibt, dass die Beugungsmuster zu den Zonenachsen $[11\bar{2}0]$ des α -Al₂O₃ und $[10\bar{1}0]$ des CuAlO₂ gehören (vgl. dazu die berechneten Beugungsbilder dieser Zonenachsen in Bild 5.8). Im folgenden werden die zum Saphir bzw. zum Aluminat gehörenden Ebenen- und Richtungsbezeichnungen mit den Indizes S bzw. A

versehen. Die (0006)_S-Reflexe und die (0003)_A-Reflexe befinden sich auf einer Geraden; die {0001}-Netzebenen beider Kristallgitter liegen demnach parallel zueinander. Diese Ausrichtung der Reaktionsphase entspricht der Orientierungsbeziehung, die auch an den in $p_{\text{O}_2} = 32 \text{ Pa}$ ausgelagerten Verbunden (Kap. 5.1.2) beobachtet wurde. Die dünnen CuAlO₂-Schichten können daher abgesehen von der unterschiedlichen Dicke für beide Anlassbedingungen als identisch angesehen werden.

Zusätzlich zu der 35 nm dicken CuAlO₂-Schicht haben sich bei dem Auslagerungsprozess größere Nadeln der gleichen Zusammensetzung gebildet. Diese befinden sich gleichermaßen in vier untersuchten TEM-Proben der ausgelagerten Verbunde Nr. 4 und 5 (s. Tab. 3.6) und sind exemplarisch im Querschnitt als große Ausscheidungen in Bild 5.19 zu sehen. Die Dicken dieser Nadeln liegen zwischen 600 nm und 700 nm und übersteigt somit die Breite der CuAlO₂-Schicht um mehr als eine Größenordnung. Erkennbar ist zudem eine Korngrenze (KG), welche die gesamte Ausscheidung in zwei CuAlO₂-Körner unterteilt.

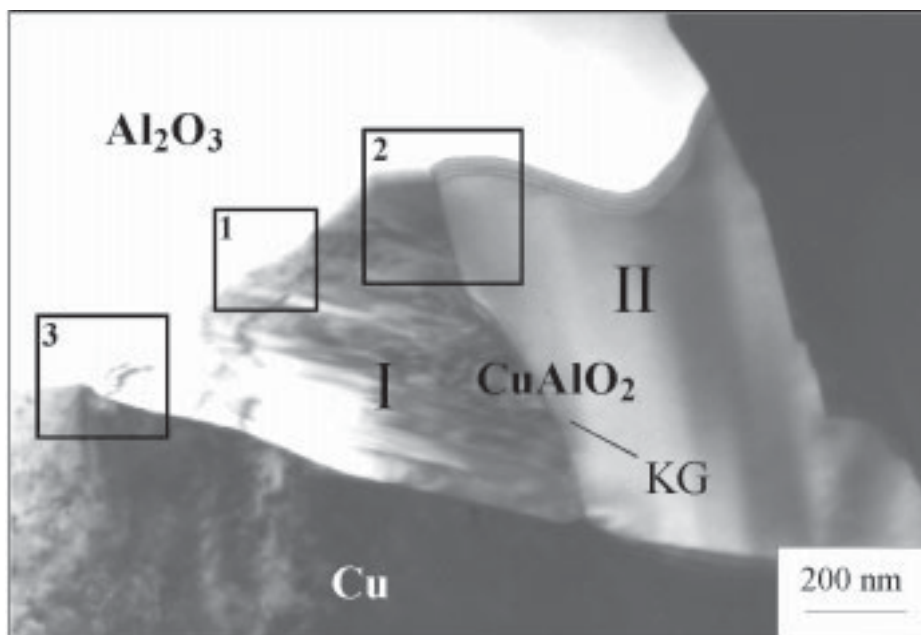


Bild 5.19: TEM-Hellfeldaufnahme eines Grenzflächenbereichs zwischen Cu und α -Al₂O₃ (96 h, 1000 °C, $p_{\text{O}_2} = 32 \text{ Pa}$). Beim Auslagerungsprozess sind zusätzlich zu der 35 nm dicken CuAlO₂-Schicht größere Nadeln der gleichen Zusammensetzung gewachsen, die im Querschnitt als große Ausscheidungen erkennbar sind. Diese besitzen eine Dicke von 600 – 700 nm.

Um die Kristallstruktur und die Orientierungsbeziehung sowie Anordnung der Ausscheidung zur ursprünglichen Grenzfläche aufzuklären, wurden aus Bild 5.19 (TEM-Hellfeldbild) drei ausgewählte Bereiche detailliert untersucht.

Die SAD-Analysen der in Bild 5.19 gekennzeichneten Bereiche 1 und 2 sind in Bild 5.20 gezeigt. Bei dem Bereich 1 handelt es sich um den Phasenübergang zwischen der CuAlO₂-Ausscheidung I und dem α -Al₂O₃. Die Zonenachsen $[11\bar{2}0]_S$ und $[10\bar{1}0]_A$ liegen parallel zur Einstrahlrichtung. (vgl. berechnete Beugungsbilder dieser Zonenachsen in Bild 5.8). Die Indizierung der Beugungsmuster ergibt, dass die erhaltenen Reflexe des Typs (000X) vom α -Al₂O₃ und CuAlO₂ im Gegensatz zu den homogenen CuAlO₂-Schichten nicht auf einer Gerade angeordnet sind und somit die {0001}-Ebenen von Reaktionsphase und Substrat an dieser Grenzfläche nicht parallel zueinander verlaufen. Die Bestimmung des Winkels zwischen den {0001}-Ebenen des α -Al₂O₃ und des CuAlO₂ erfolgt an Hand des (0006)_S-Reflexes und des (0003)_A-Reflexes. Der Winkel zwischen diesen beträgt 16,5 °.

Unter derselben Einstrahlrichtung wurde die SAD-Aufnahme der im Bereich 2 enthaltenen Korngrenze aufgenommen. Das CuAlO₂-Korn II zeigt ein einkristallines Beugungsmuster, das sich dann ausbildet, falls der Elektronenstrahleinfall parallel zur $[11\bar{2}0]$ -Richtung des CuAlO₂ liegt (vgl. berechnete Beugungsbilder dieser Zonenachsen in Bild 5.9). Zwischen den identifizierten kristallographischen Richtungen der beiden Körner liegt ein Winkel von 30 ° senkrecht zur c-Achse. Zur vollständigen Ermittlung der Orientierungsbeziehung in den drei relevanten Kristallachsen erfolgte ebenfalls eine Winkelmessung zwischen den indizierten (0003)-Reflexen. Der gemessene Wert beträgt 63 °.

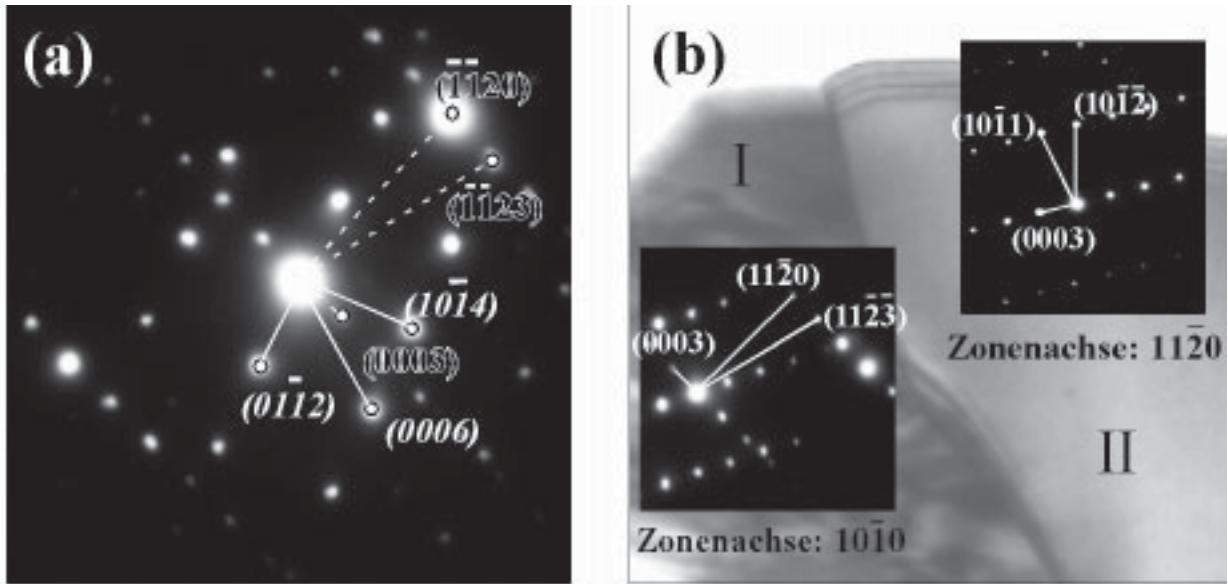


Bild 5.20: SAD-Analysen und TEM-Hellfeldaufnahme von den Bereichen 1 und 2, die in Bild 5.19 markiert sind.

(a) Betrachtet wird der Phasenübergang zwischen der linken, dreiecksförmigen CuAlO₂-Ausscheidung und dem α -Al₂O₃. Unter demselben Kippwinkel liegen die Zonenachsen $[11\bar{2}0]$ des α -Al₂O₃ und $[10\bar{1}0]$ des CuAlO₂ parallel zur Einstrahlrichtung.

(b) Dieser Ausschnitt beinhaltet eine Großwinkel-Korngrenze zwischen zwei CuAlO₂-Ausscheidungen. Die gezeigten Beugungsbilder entsprechen der Elektronenbeugung entlang der Zonenachsen $[11\bar{2}0]$ und $[10\bar{1}0]$ des CuAlO₂.

Die ermittelten Orientierungsbeziehungen der homogenen CuAlO₂-Schichten sowie der CuAlO₂-Ausscheidungen I und II zum α -Al₂O₃ sind in Tab. 5.4 zusammengefasst. Bild 5.21 zeigt diese ermittelten Orientierungsbeziehungen in einer schematischen Darstellung.

Tab. 5.4: Orientierungsbeziehungen der homogenen CuAlO₂-Schichten (Bild 5.18) sowie der CuAlO₂-Ausscheidungen I (Bild 5.20) und II (Bild 5.20) zum α -Al₂O₃-Substrat.

CuAlO ₂ -Typ	CuAlO ₂	α -Al ₂ O ₃ -Substrat	Winkel
Homogene Schicht			
Kristallrichtungen	[10 $\bar{1}$ 0]	[11 $\bar{2}$ 0]	0 ° (parallel)
Kristallebenen	{0001}	{0001}	0 ° (parallel)
Ausscheidung I			
Kristallrichtungen	[10 $\bar{1}$ 0]	[11 $\bar{2}$ 0]	0 ° (parallel)
Kristallebenen	{0001}	{0001}	16,5 °
Ausscheidung II			
Kristallrichtungen	[11 $\bar{2}$ 0]	[11 $\bar{2}$ 0]	0 ° (parallel)
Kristallebenen	{0001}	{0001}	79,5 °

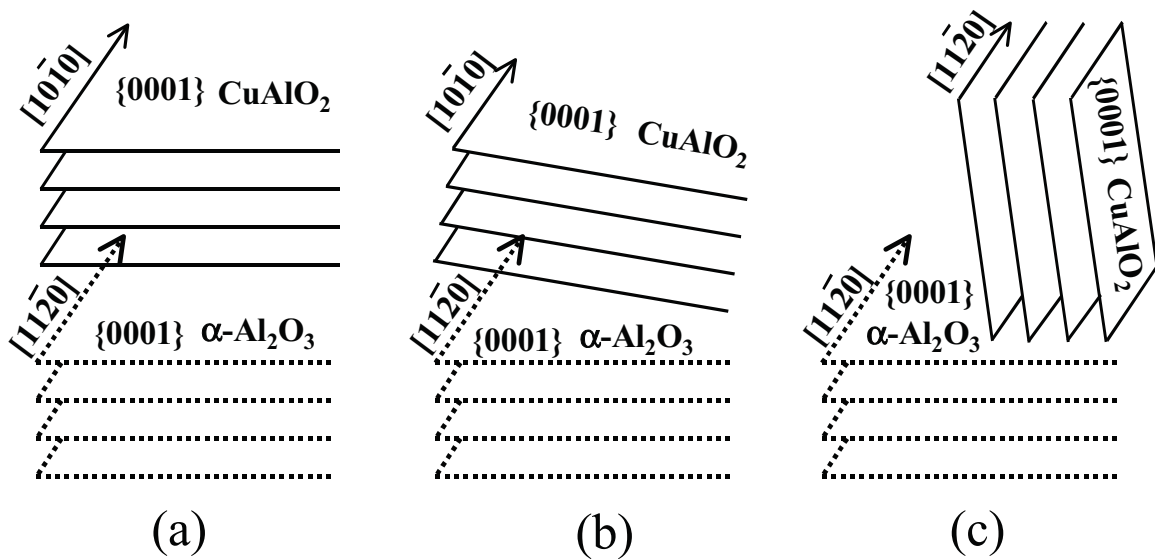


Bild 5.21: Schematische Darstellung der in Tab. 5.4 aufgelisteten Orientierungsbeziehungen zwischen (a) den homogenen CuAlO₂-Schichten zum α -Al₂O₃-Substrat, (b) der CuAlO₂-Ausscheidung I zum α -Al₂O₃-Substrat. Die Verkippung zwischen den {0001}-Netzebenen des CuAlO₂ und des α -Al₂O₃ beträgt 16,5 ° und (c) der CuAlO₂-Ausscheidung II zum α -Al₂O₃-Substrat. Die Verkippung zwischen den {0001}-Netzebenen des CuAlO₂ und des α -Al₂O₃ beträgt 79,5 °.

Die ermittelten Orientierungsbeziehungen der CuAlO₂-Ausscheidungen weichen von der der bisher beschriebenen homogenen CuAlO₂-Schichten (Tab. 5.4) ab. Weitere untersuchte Ausscheidungen weisen zusätzlich zu einer Verkipfung der {0001}-Ebenen des CuAlO₂-Einkristalls in Bezug auf die {0001}-Ebenen der Keramik eine Verdrehung der niedrig indizierten kristallographischen Achsen zueinander auf. Ein bevorzugter Verkippungs- oder Drehwinkel der Kristallachsen von α -Al₂O₃ und dem nadelförmigen Reaktionsprodukt zueinander konnte nicht nachgewiesen werden.

Die dritte markierte Stelle in Bild 5.19, die den Übergangsbereich zwischen einer CuAlO₂-Nadel zur einer dünnen Reaktionsschicht zeigt, ist in Bild 5.22 vergrößert dargestellt. Links im Bild befindet sich die Reaktionsschicht, die entlang der ursprünglichen Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche verläuft. Die sich anschließende CuAlO₂-Ausscheidung ist sowohl in den Cu- als auch in den α -Al₂O₃-Kristall hineingewachsen, wobei der größere Anteil der Ausscheidung im α -Al₂O₃ entstand. Zusätzlich fallen die schwarzen, parallel zueinander verlaufenden Linien auf, die bisher nicht in den Reaktionsschichten beobachtet wurden. Der Abstand dieser Linien ist nicht konstant.

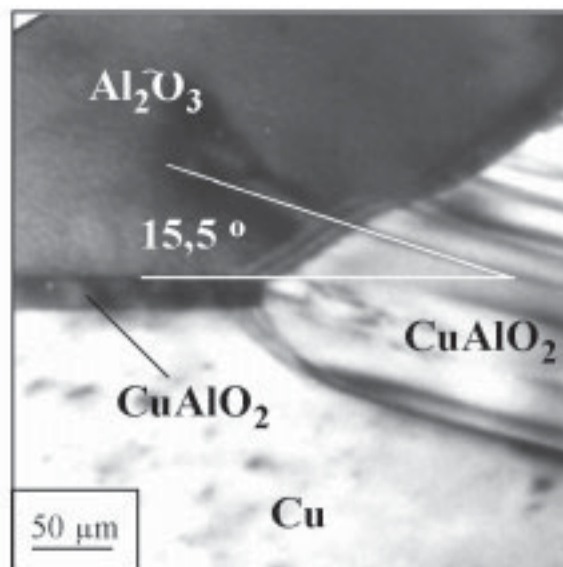


Bild 5.22: Vergrößerter Ausschnitt des Bilds 5.19 (Bereich 3). Die Ausscheidungen verlaufen schräg zur ursprünglichen Grenzfläche. Weiterhin zeigt die Ausscheidung auf der rechten Bildseite parallel zueinander verlaufende schwarze Linien, die entlang der (0001)-Ebenen im CuAlO₂-Kristall liegen.

Mit Hilfe der in Bild 5.22 eingezeichneten Geraden konnte der Winkel zwischen den {0001}-Netzebenen im α -Al₂O₃, deren Lage aus der Beugungsanalyse in Bild 5.18 bekannt ist, und diesen Linien bestimmt werden. Der gemessene Wert beträgt 15,5°. Dieser Winkel entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit der schon aus der Beugungsaufnahme Bild 5.20 ermittelten Verkipfung zwischen den {0001}-Netzebenen des Substrats und der dreiecksförmigen CuAlO₂-Ausscheidung. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die dunklen Linien parallel zu den {0001}-Netzebenen im Aluminat verlaufen.

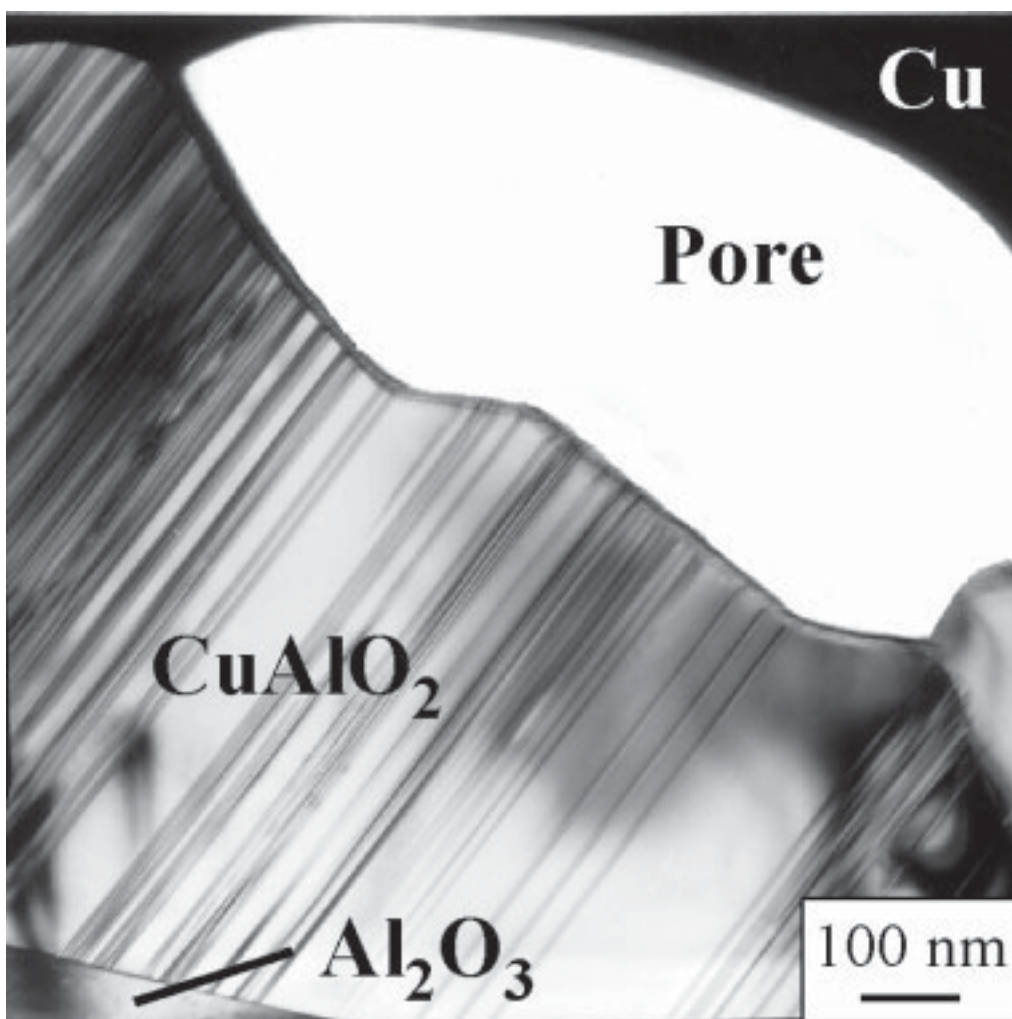


Bild 5.23: CTEM-Hellfeldbild eines Übergangs von einer Pore zu der geschlossenen Grenzfläche mit CuAlO₂-Zwischenschicht (96 h, 1000 °C, $p_{O_2} = 32$ Pa). Zu sehen ist eine große Ausscheidung mit einer Dicke bis zu 1 μ m, die in die Pore hineingewachsen ist.

Diese Nadelstrukturen wurden auch in ungebundenen Grenzflächenbereichen der Cu / α -Al₂O₃-Verbunde beobachtet. Bild 5.23 zeigt die CTEM-Aufnahme einer Grenzflächen-Pore, in die eine große CuAlO₂-Ausscheidung mit einer Dicke bis zu 1 μ m hineingewachsen ist (Faktor 25 bezüglich der CuAlO₂-Schichten). Diese Ausscheidung (Querschnitt durch die in Bild 5.17 abgebildeten Nadel-Strukturen) weist wie die in Bild 5.22 gezeigte Ausscheidung dunkle parallel zueinander verlaufende Linien auf, die mit der ursprünglichen Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen einen Winkel von 67 ° einschließen. Dieses Reaktionsprodukt besitzt wie alle anderen untersuchten Ausscheidungen keine niedrig indizierte Orientierungsbeziehung zum Substrat.

5.2.3 Hochauflösende TEM an CuAlO₂-Nadeln

Im SEM konnten bei Cu / α -Al₂O₃-Verbunden, die in $p_{\text{O}_2} = 32$ Pa bei 1000 °C für 96 h ausgelagert wurden, zwei unterschiedliche Modifikationen der Verbindung CuAlO₂ nachgewiesen werden. Zur Charakterisierung dieser Reaktionsprodukte wurden Hellfeldaufnahmen und Beugungsanalysen im konventionellen TEM durchgeführt. Die unter oben genannten Auslagerungsbedingungen entstandenen dünnen CuAlO₂-Schichten besitzen die gleiche Orientierungsbeziehung zum α -Al₂O₃ wie die bei niedrigeren O₂-Partialdrücken erzeugten Reaktionsphasen. Ungeklärt ist bisher das Auftreten der dunklen Linien innerhalb der CuAlO₂-Ausscheidungen entlang der {0001}-Netzebenen. Ein struktureller Vergleich der Kristallmodifikationen erfolgte an Hand von hochauflösender TEM.

Bild 5.24 zeigt HRTEM-Phasenkontrastbilder einer dünnen CuAlO₂-Reaktionsschicht (a) und einer Ausscheidung mit dunklen Linien (b) sowie den dazugehörigen Gitterprojektionen in $[11\bar{2}0]_{\text{CuAlO}_2}$ -Richtung (Probe Nr. 2 und Nr. 5, s. Tab. 3.6). Bild 5.24 a zeigt streng periodische Intensitätsmodulationen im Phasenkontrastbild, in dem die {0001}-Netzebenen eingezeichnet sind. Das entsprechende SAD-Bild enthält ein defektfreies, einkristallines Beugungsmuster der R-Struktur von CuAlO₂ (vgl. Kap. 2.5.3). Hingegen ist in Bild 5.24 (b) deutlich zu erkennen, dass Gitterdefekte in der CuAlO₂-Struktur vorhanden sind. Diese befinden sich auf den {0001}-Netzebenen und treten im SAD-Bild als zusätzlichen Reflexe entlang der [0001]-Richtung auf.

Bei den auftretenden Gitterdefekten handelt es sich um nur im TEM sichtbaren Mikrozwillinge, die keine regelmäßigen Abstände zueinander aufweisen. Ein Teil des CuAlO₂-Kristalls befindet sich in Bezug auf die ungestörte R-Kristallstruktur in der Zwillinglage, wobei das Kristallgitter um die Zwillingssachse um 180 ° gedreht ist. Diese Zwillingssachse verläuft senkrecht zur Zwillingsebene, entlang welcher in CTEM-Aufnahmen die dunklen Linien und in HRTEM-Aufnahmen nicht periodische Intensitätsmodulationen (Bild 5.24 b) verlaufen. Zwilling und die ungestörte R-Kristallstruktur bilden in Bezug auf die Zwillingsebene ein spiegelbildliches Gitter [Hei70].

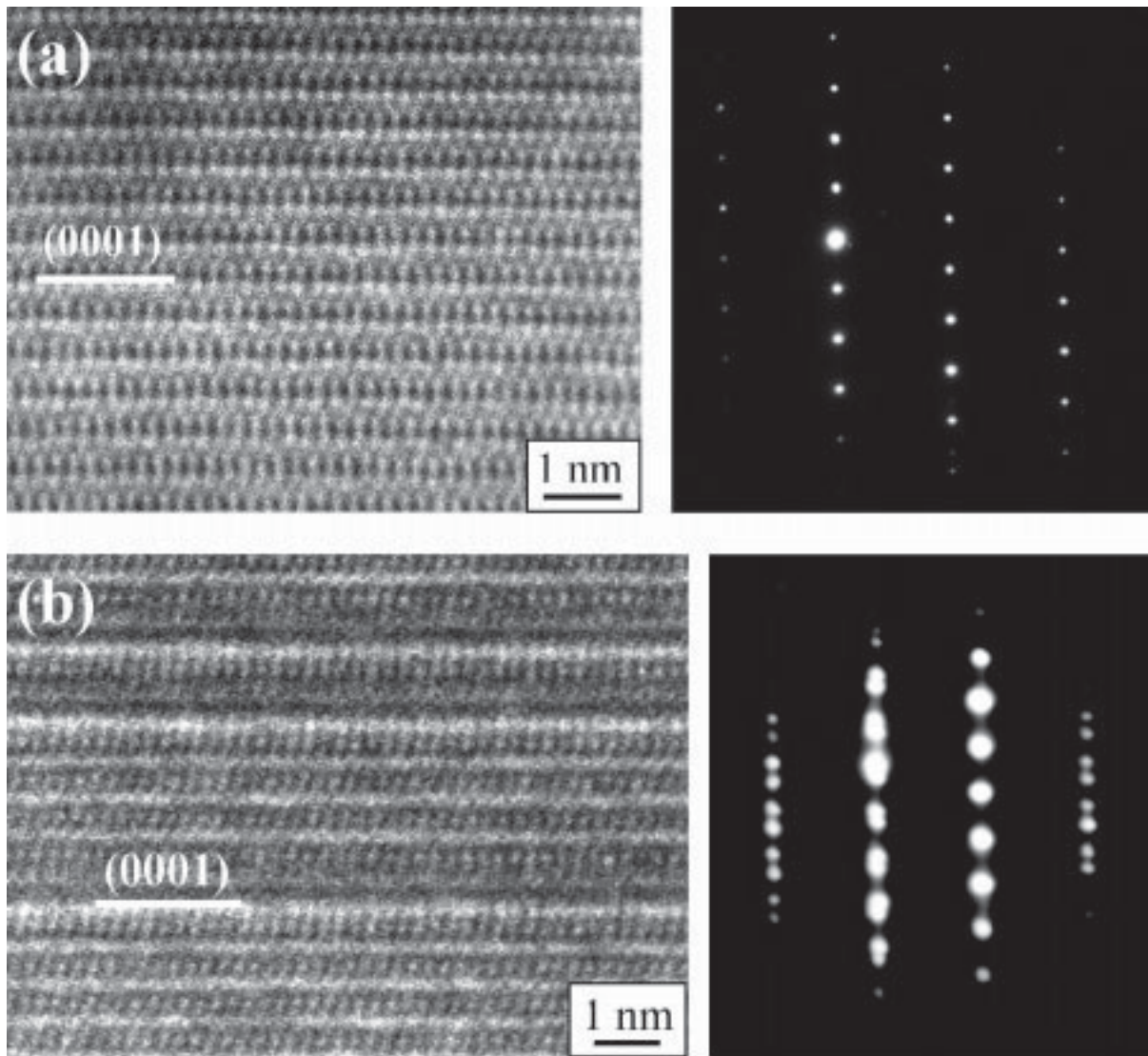


Bild 5.24: HRTEM-Phasenkontrastbilder

(a) einer dünnen CuAlO₂-Reaktionsphase mit dem entsprechenden SAD-Bild. Die Aufnahmen zeigen die fehlerfreie R-Struktur einer CuAlO₂-Schicht sowie deren Gitterprojektion in $[11\bar{2}0]$ -Richtung (JEM-ARM 1250).

(b) einer CuAlO₂-Ausscheidung mit dem entsprechenden SAD-Bild. Die Aufnahmen bilden den gestörten Bereich sowie dessen Gitterprojektion in $[11\bar{2}0]$ -Richtung ab (JEM-4000 EX).

Auch im Beugungsbild kommt die Drehung des Zwillingsgitters um 180° zum Ausdruck. Dies ist schematisch in Bild 5.25 dargestellt.

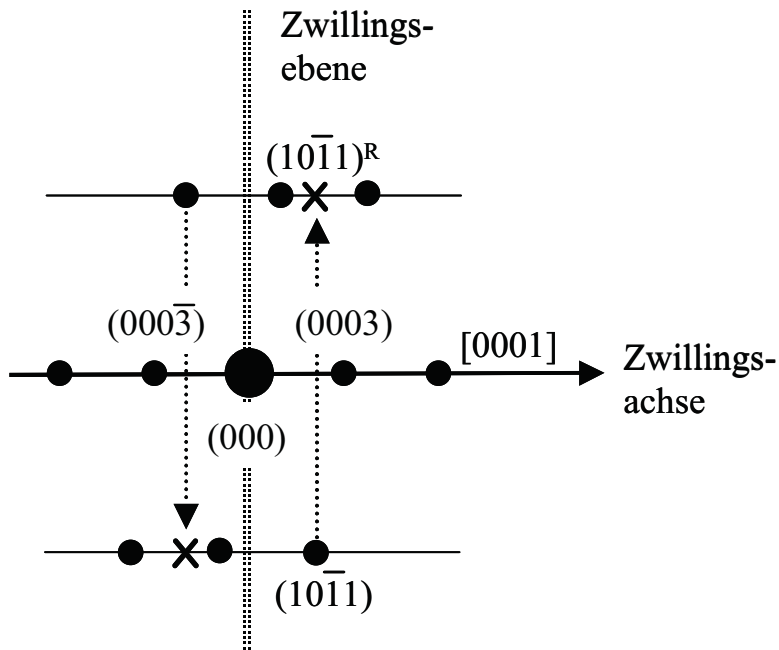


Bild 5.25: Schematische Zeichnung der Gitterprojektion in $[11\bar{2}0]$ -Richtung einer CuAlO_2 -Struktur mit Zwillingsdefekten. Unterschieden werden die R-Strukturreflexe (•) sowie die zusätzlich auftretenden Zwillingsreflexe (x) entlang der $\{0001\}$ -Netzebenen.

Die bei Zwillingsdefekten vorhandene Spiegelebene bewirkt einen lokalen Wechsel von der rhomboedrischen R-Struktur des CuAlO_2 zu der hexagonalen 2H-Struktur.

In Beugungsaufnahmen von weiteren untersuchten CuAlO_2 -Ausscheidungen mit Zwillingsgitterfehlern traten infolge einer sehr feinen Lamellierung sogenannte „streaks“ entlang der $[0001]$ -Richtung auf.

6. Entstehung und Wachstum von Poren an der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche

Ergebnisse und Auswertung

Dieses Kapitel beinhaltet die Ergebnisse der Untersuchungen über die Bildung und das Wachstum von Poren an Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen. Eine relevante Messgröße ist der ungebundene Flächenanteil an der Grenzfläche, was dem Flächenanteil der Poren entspricht, nach dem Herstellungsprozess der Verbunde sowie nach dem Anlassen bei 1000 °C. In Abschnitt 6.1 werden Ergebnisse der Grenzflächenanalyse an diffusionsverschweißten sowie ausgelagerten Cu / α -Al₂O₃-Verbunden in Abschnitt 6.1 beschrieben. Als Untersuchungsmethoden wurden die optische Mikroskopie mit anschließender quantitativer Bildanalyse und AFM-Messungen an Cu-Bruchflächen eingesetzt. Um den Einfluss der gewählten Auslagerungsparameter auf den Porenflächenanteil zu ermitteln wurden die Proben unter verschiedenen Bedingungen ausgelagert und anschließend im optischen Mikroskop untersucht. Die Resultate sind in Abschnitt 6.2 zusammengefasst. Des weiteren wird durch Kontaktwinkelmessungen an Porenquerschnitten die Adhäsionsarbeit von Cu auf α -Al₂O₃ bzw. Cu auf CuAlO₂ bestimmt (s. Abschnitt 6.3). Abschließend folgt in Abschnitt 6.4 eine Interpretation der Ergebnisse.

6.1 Quantitative Ermittlung des ungebundenen Grenzflächenanteils von Cu / α -Al₂O₃-Verbunden

Ein Maß für die Güte einer Diffusionsverschweißung ist der Anteil der ungebundenen Grenzfläche im Vergleich zur Gesamtfläche einer Probe. Dieses prozentuale Verhältnis

$$U = \frac{A_{\text{ungebunden}}}{A_{\text{gesamt}}} \cdot 100$$

betrug bei Festkörperverschweißungen von Cu und α -Al₂O₃ bei Rogers et al. [RTDR94], Liedtke [Lie97] und Beraud et al. [BCEJT89] $\leq 5\%$. $A_{\text{ungebunden}}$ gibt dabei den ungebundenen Flächenanteil und A_{gesamt} die Gesamtfläche des untersuchten Probenausschnitts

an. Für die Bestimmung des Porengehalts nach dem Verschweißen und dem Anlassen bei 1000 °C in $p_{O_2} = 0,02$ Pa wurden die Proben Nr. 6 und Nr. 7 (s. Tab. 3.7) verwendet. Eine Beschreibung des verwendeten Auswerteverfahrens befindet sich in Kap. 4.1.

6.1.1 Quantitative Bildanalyse der Grenzflächen nach dem Verschweißprozess

Bild 6.1 zeigt zwei lichtoptische Aufnahmen durch das transparente α -Al₂O₃. Die Grenzflächenaufsicht zeigt einen hohen Anteil an verschweißter Fläche. Daneben sind wenige Restporen zu sehen, die durch einen unvollständigen Verschweißprozess an der Grenzfläche zurückbleiben und verschiedene Formen und Größen besitzen. Bei den Aufnahmen handelt es sich um zwei charakteristische Bereiche, die stellvertretend für die Gesamtgrenzfläche stehen. Die Auflösungsgrenze dieses Verfahrens beträgt 1 μ m. Die quantitative Auswertung des Restporengehalts ist in Tab. 6.1 zusammengefasst.

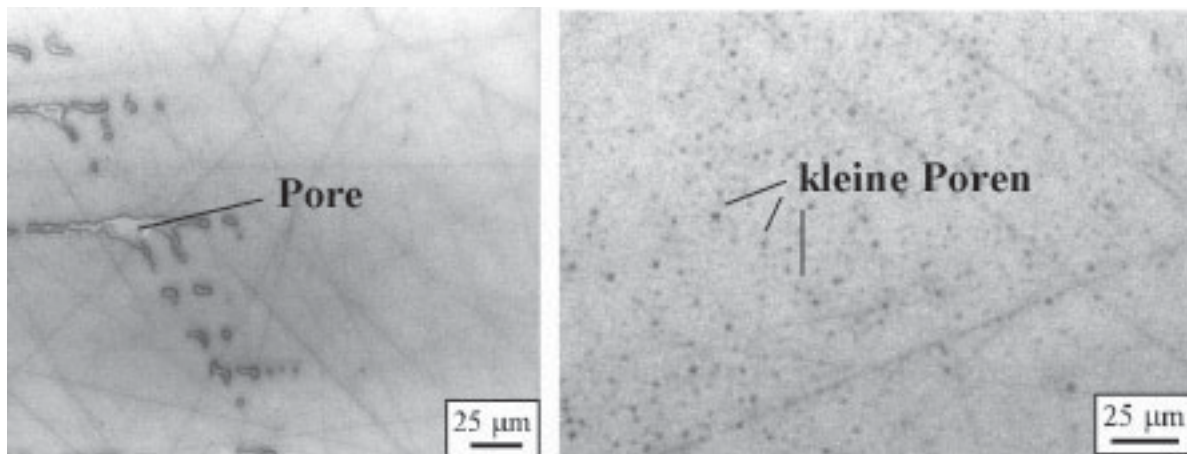


Bild 6.1: Aufsichtsaufnahmen der optischen Mikroskopie einer verschweißten Cu / α -Al₂O₃-Probe (Nr. 6, Tab. 3.7) durch das transparente α -Al₂O₃. Es sind einige Restporen an der Grenzfläche vorhanden, die keine einheitlichen Formen und Größen besitzen. Der unverschweißte Flächenanteil beträgt als Mittelwert $\bar{U} = 3,5 \% \pm 1 \%$. Die Auflösungsgrenze dieses Verfahrens ist 1 μ m.

Tab. 6.1: Bestimmung des unverschweißten Flächenanteils durch quantitative Bildanalyse

Bild Nr. (Probe Nr. 6)	$U = \frac{A_u}{A_{ges}} \cdot 100$
1	4 % \pm 1%
2	3 % \pm 1%

Aus den Messwerten der Aufnahmen in Bild 6.1 ergibt sich als Mittelwert nach dem Verschweißen ein Restporenanteil von 3,5 %, wobei der Messfehler, der durch Nachzeichnen jeder Einzelpore hervorgerufen wird, bei ± 1 % liegt. Der Messfehler wurde durch wiederholte Auswertung der Bilder ermittelt. Die örtliche Auflösung der Aufnahmen ist wegen der Betrachtung der Grenzfläche durch das 2 mm dicke, transparente α -Al₂O₃ stark herabgesetzt und beträgt ca. 1 μ m. Um festzustellen, ob auch kleinere Poren mit einem Durchmesser < 1 μ m im Kupfer vorhanden sind wurde der α -Al₂O₃-Kristall der Probe Nr. 7 in eine Schraubzwinde eingespannt und der Cu-Einkristall vom Verbund gebrochen. Dies ist aufgrund der schwachen Haftung von Cu auf α -Al₂O₃ möglich. An der Cu-Bruchfläche wurde im Anschluss eine topographische Analyse der Oberfläche mit Hilfe der AFM durchgeführt. Bild 6.2 zeigt das Profil von 3 Poren mit einem Durchmesser ≥ 1 μ m sowie weiteren 15 Poren mit unterhalb des optischen Auflösungsvermögens liegenden Durchmessern d zwischen 0,3 - 0,85 μ m in der Cu-Oberfläche. Die Einzelmesswerte sind im Anhang A3 in Tab. A3 aufgelistet. Bild 6.3 gibt die Größenverteilung der aus Bild 6.5 ermittelten Porendurchmesser wieder, wobei die Messwerte in Messwertbereichen der Breite 0,1 μ m zusammengefasst sind. Der Messfehler beträgt für alle vermessenen Porendurchmesser $\pm 0,05$ μ m.

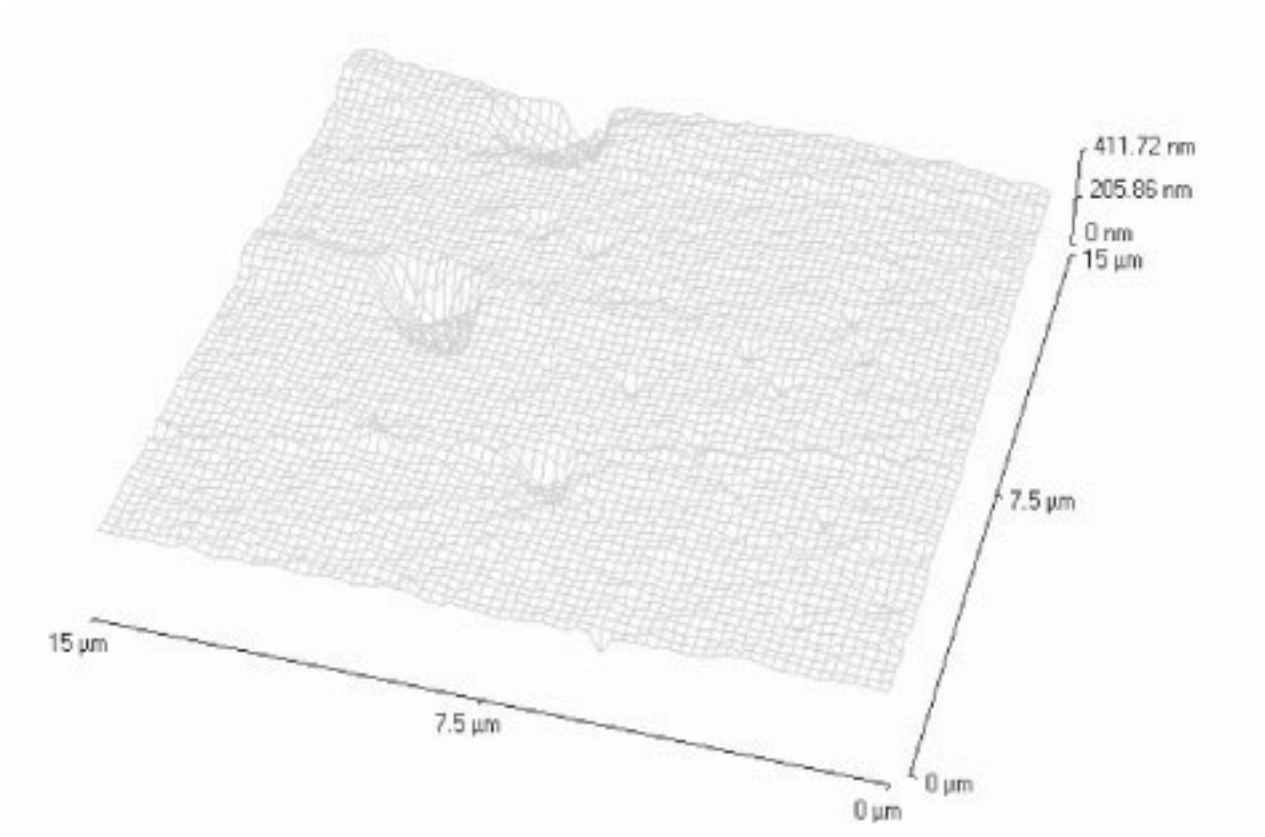


Bild 6.2: AFM-Aufnahme der Cu-Bruchfläche. Neben 3 Poren, die mit Durchmessern von $\geq 1 \mu\text{m}$ schon mit optischer Mikroskopie durch das transparente α -Al₂O₃ sichtbar sind, konnten weitere 15 Poren mit Durchmessern $< 1 \mu\text{m}$ in der Cu-Seite abgebildet werden. Die Einzelmesswerte sind im Anhang A3 in Tab. A3 aufgelistet.

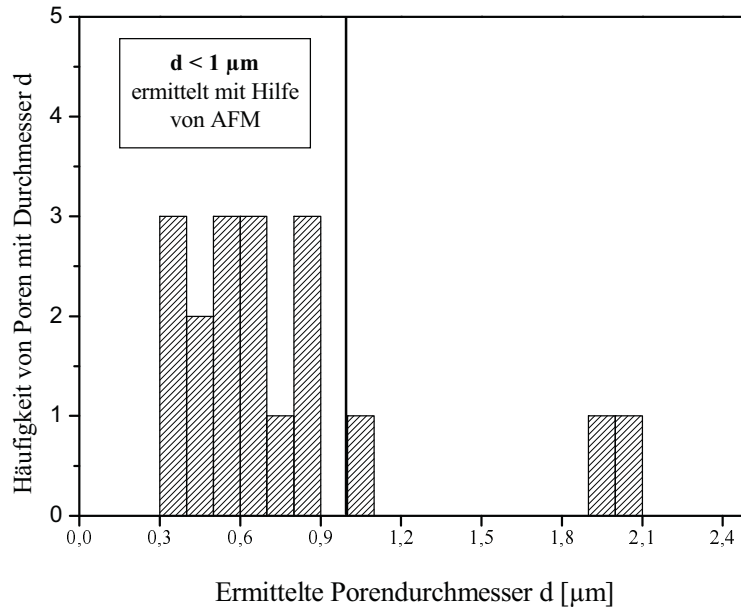


Bild 6.3: Ermittelte Durchmesser der auf der Cu-Bruchfläche (Bild 6.2) vorhandenen Poren. 15 Poren besitzen einen Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ (Auflösungsgrenze des optischen Mikroskops durch das transparente α -Al₂O₃ ist $1 \mu\text{m}$) und konnten daher erst mit Hilfe von AFM detektiert werden. Die Messwerte werden in Messwertbereiche einer Breite von $0,1 \mu\text{m}$ zusammengefasst und besitzen einen Messfehler von $\pm 0,05 \mu\text{m}$.

Um die Flächenanteile, die die Poren auf der Cu-Oberfläche in Bild 6.2 einnehmen, ermitteln zu können, werden die Poren als symmetrische Kugelabschnitte betrachtet. Somit gilt für die Berechnung einer Porengrundfläche $A = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2$. Die Gesamtfläche, die die in Bild 6.2 enthaltenen Poren einnehmen, beträgt $11,2 \mu\text{m}^2 \pm 1,04 \mu\text{m}^2$, was 5,0 % des $225 \mu\text{m}^2$ großen Probenausschnitts entspricht. Davon verteilen sich $7,0 \mu\text{m}^2 \pm 0,39 \mu\text{m}^2$ (3,1 % der Cu-Oberfläche) auf die drei größeren Poren und $4,2 \mu\text{m}^2 \pm 0,65 \mu\text{m}^2$ (1,9 % der Cu-Oberfläche) auf die kleineren Poren. Die berechneten Einzelwerte sind im Anhang A3 in Tab. A3 enthalten.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Poren an der Grenzfläche mit einem Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ trotz ihrer geringen Größe ca. 40 % des ungebundenen Flächenanteils darstellen.

6.1.2 Quantitative Bildanalyse der Grenzflächen nach dem Auslagerungsprozess

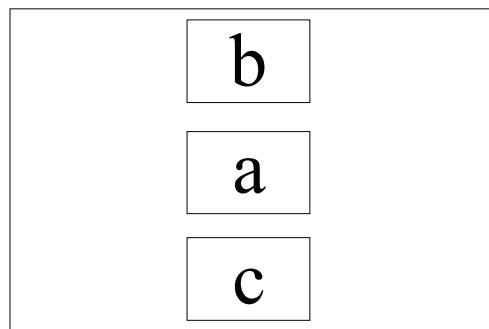
Bild 6.4 b zeigt drei von acht ausgewerteten optischen Aufsichtsaufnahmen der ausgelagerten Probe Nr. 6 (s. Tab. 3.7). Auf den optischen Aufnahmen ist ein starker Anstieg des ungebundenen Flächenanteils zu erkennen. Die schematische Probenaufsicht (Bild 6.4 a) gibt die Position der betrachteten Probenausschnitte auf der Gesamtprobe wieder, wobei a) eine Aufnahme aus der Mitte der Probe ist, während die Aufnahmen b) und c) vom Probenrand stammen. Es treten unterschiedliche Porentypen an der Grenzfläche auf. Die Porentypen sind:

- a) Kreisrunde Poren mit Durchmessern zwischen 1 und 5 μm , die Facetten aufweisen;
- b) drei- und viereckige Poren;
- c) große, fingerförmige Poren.

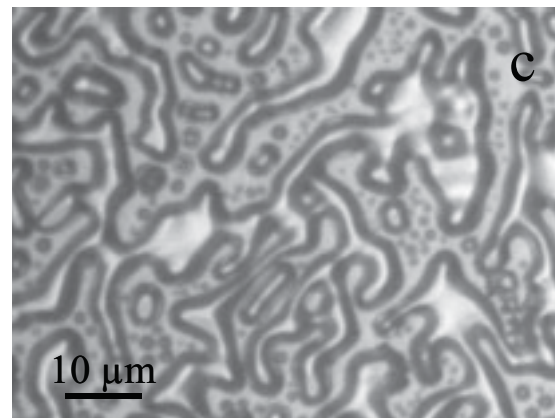
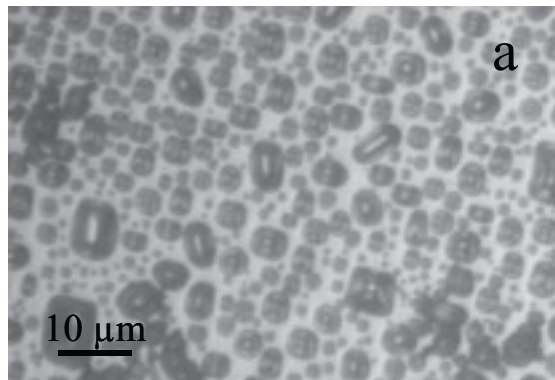
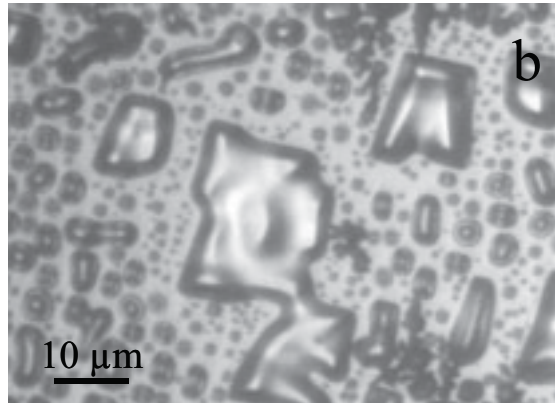
Die Resultate der quantitativen Bildanalyse sind in Tab. 6.2 aufgelistet.

a)

Aufsicht
auf die
Verbundprobe



b)



a) Die schematische Probenaufsicht gibt die Position der betrachteten Probenausschnitte in Bild 6.4 b auf der Gesamtprobe wieder.

b) Lichtmikroskopische Aufsichtsaufnahmen einer ausgelagerten Cu / α -Al₂O₃-Probe (96 h, 1000 °C, $p_{O_2} = 0,02$ Pa) durch das transparente α -Al₂O₃. Die gezeigte Grenzfläche weist gegenüber den nicht-ausgelagerten Proben eine deutlich höhere Anzahl an Poren auf, die keine einheitlichen Formen und Größen besitzen. Der ungebundene Flächenanteil beträgt im Mittelwert $\bar{U} = (54 \pm 5)$ %.

Tab. 6.2: Bestimmung des ungebundenen Flächenanteils durch quantitative Bildanalyse

Bild Nr. (Probe Nr. 6)	$U = \frac{A_u}{A_{ges}} \cdot 100$
1	53 %
2	48 %
3	61 %
4	68 %
5	48 %
6	44 %
7	56 %
8	52 %

Der Mittelwert der in Tab. 6.2 aufgelisteten Porenanteile beträgt $54 \% \pm 5 \%$. Dieser Messfehler, der durch mehrfache Wiederholung der quantitativen Auswertung derselben Aufnahmen in Bild 6.4 ermittelt wurde, ist größer als der in Kap. 6.1.1 erhaltene, da eine wesentlich größere Anzahl an Einzelporen nachgezeichnet und ausgemessen werden musste. Bei der quantitativen Bildanalyse ist die prozentuale Angabe des ungebundenen Flächenanteils der absolute Messwert. Beim Addieren der gemessenen prozentualen Flächenanteile einzelner Poren addieren sich somit ebenfalls die Messfehler, mit denen jede Porenvermessung behaftet ist. Das Auslagern von Cu / α -Al₂O₃-Verbundproben für 96 h bei 1000 °C in $p_{O_2} = 0,02$ Pa führt zu einem Anstieg des ungebundenen Flächenanteils von $3,5 \% \pm 1 \%$ auf $54 \% \pm 5 \%$.

6.2 Einfluss der Auslagerungsparameter auf den Anteil der gebundenen Grenzfläche

Die in Kap. 6.1 dargestellten Untersuchungsergebnisse zeigen für Auslagerungen für 96 h bei 1000 °C in $p_{\text{O}_2} = 0,02$ Pa einen Anstieg des ungebundenen Flächenanteils auf ca. 50 %. Ziel der in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen ist es, durch Veränderung der Auslagerungsbedingungen den Einfluss der Versuchsparameter auf den Grenzflächenzustand zu bestimmen. Der Auslagerungsprozess erfordert die Festlegung von fünf variablen Größen:

- 1) **Gesamtdruck der Atmosphäre (Vakuum oder Normaldruck)**
- 2) **O₂-Partialdruck**
- 3) **Auslagerungsdauer**
- 4) **Aufheiz- und Abkühlrate**
- 5) **Auslagerungstemperatur**

In Abschnitt 6.2.1 erfolgt die Beschreibung der Auslagerungsexperimente, die in einem reduzierten Gesamtdruck durchgeführt wurden. Auslagerungsversuche in H₂-Atmosphäre sollen Aufschluss über einen möglichen Einfluss der gewählten Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit auf den Porenflächenanteil geben (Abschnitt 6.2.2).

6.2.1 Einfluss von Druck, O₂-Partialdruck und der Anlassdauer

Die Glühungen fanden im Gegensatz zu der Auslagerung von Probe Nr. 6 (Abschnitt 6.1) im Vakuum mit einem Gesamtdruck von 32 Pa statt. Die Reaktionsatmosphäre wurde durch hochreinen Sauerstoff erzeugt, so dass der Gesamtdruck gleichzeitig dem O₂-Partialdruck $p_{\text{O}_2} = 32$ Pa (Bereich 2, s. Bild 5.1) entsprach. Eingesetzt wurden für diese Versuche die Proben Nr. 8 und 9 (s. Tab. 3.7).

In Bild 6.5 sind Ausschnitte von Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen vor und nach dem Anlassen abgebildet. Die beiden optischen Mikroskopieaufnahmen der unbehandelten Grenzfläche (Bild 6.5 a) zeigen links einen Bereich aus der Probenmitte, die eine nahezu vollständig verschweißte Grenzfläche (unverschweißter Flächenanteil $\bar{U} < 1 \%$) und vorhandene Politurkratzer im α -Al₂O₃ erkennen lässt. In der rechten Aufnahme ist ein Randbereich der Gesamtgrenzfläche abgebildet, der eine höhere Anzahl an Poren besitzt. Der unverschweißte Flächenanteil besitzt in diesem Bereich einen Wert von $\bar{U} < 10 \%$.

Bild 6.5 b zeigt Ausschnitte der unter den oben angeführten Bedingungen für 10 h angelassenen Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche. Die quantitative Bildanalyse dieser Aufnahmen ergab einen ungebundenen Flächenanteil von $\bar{U} = (49 \pm 5) \%$ und weist somit unabhängig vom verwendeten Atmosphärendruck sowie O₂-Partialdruck den gleichen Zuwachs an ungebundener Grenzfläche wie die in Abschnitt 6.1.2 untersuchte Probe auf. Die Poren besitzen kreis- oder fingerförmige Gestalten. Facettenbildung im Cu kann im Gegensatz zu den für 96 h ausgelagerten Proben (s. Abschnitt 6.1.2) nicht beobachtet werden.

Eine weitere Verbundprobe wurde zweimal für jeweils 35 h bei 1000 °C und $p_{\text{O}_2} = 32 \text{ Pa}$ ausgelagert, was eine Gesamtglühzeit nach dem zweiten Versuch von 70 h ergibt. In Bild 6.6 sind Aufsichtsaufnahmen der Grenzfläche aus der Probenmitte nach 35 h (Bild 6.6 a) und nach 70 h (Bild 6.6 b) Glühzeit einander gegenübergestellt.

Beide Ausschnitte der Grenzfläche weisen eine hohe Anzahl an Poren auf (Anfangswert $< 10 \%$). Form, Größe und die Verteilung der Poren über die abgebildete Fläche werden in beiden Aufnahmen als identisch bewertet. Im Unterschied zu den vorher mit optischer Mikroskopie analysierten Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen, die entweder für kürzere Zeiten oder bei niedrigerem O₂-Partialdrücken angelassen wurden, tritt an einigen Stellen eine mesoskopische, einige 100 μm -große Reaktionsphase auf.

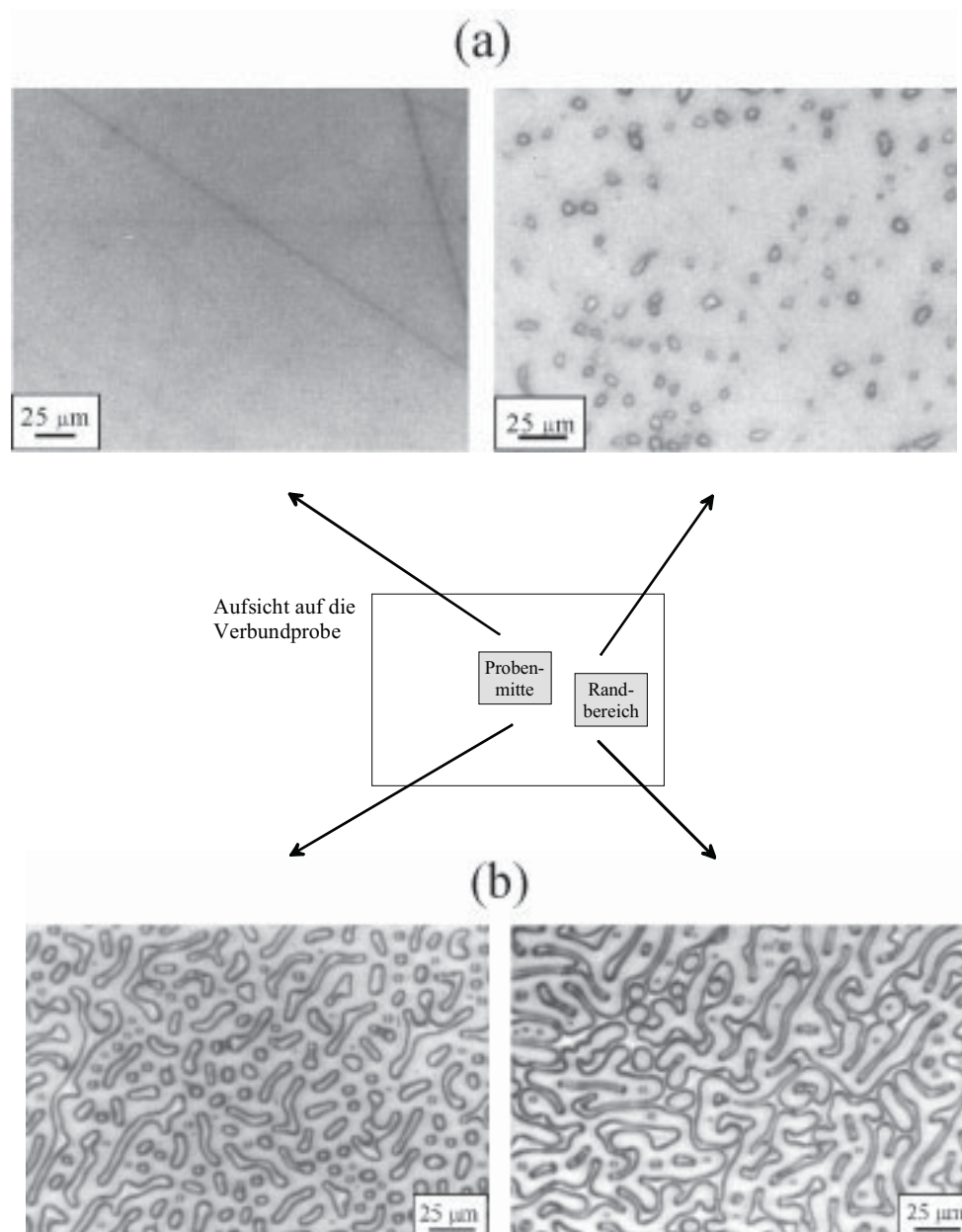


Bild 6.5: a) Lichtmikroskopische Aufsichtsaufnahmen der verschweißten Cu / α -Al₂O₃-Probe Nr. 8 (s. Tab. 3.7) durch das transparente α -Al₂O₃. Es sind einige Restporen an der Grenzfläche vorhanden, deren Flächenanteil jedoch < 5 % ist.

b) Lichtmikroskopische Aufsichtsaufnahmen der Cu / α -Al₂O₃-Probe Nr. 8 (s. Tab. 3.7) nach einer Auslagerungszeit von 10 h durch das transparente α -Al₂O₃. Die Poren an der Grenzfläche haben sich stark vergrößert und besitzen keine einheitlichen Formen und Größen.

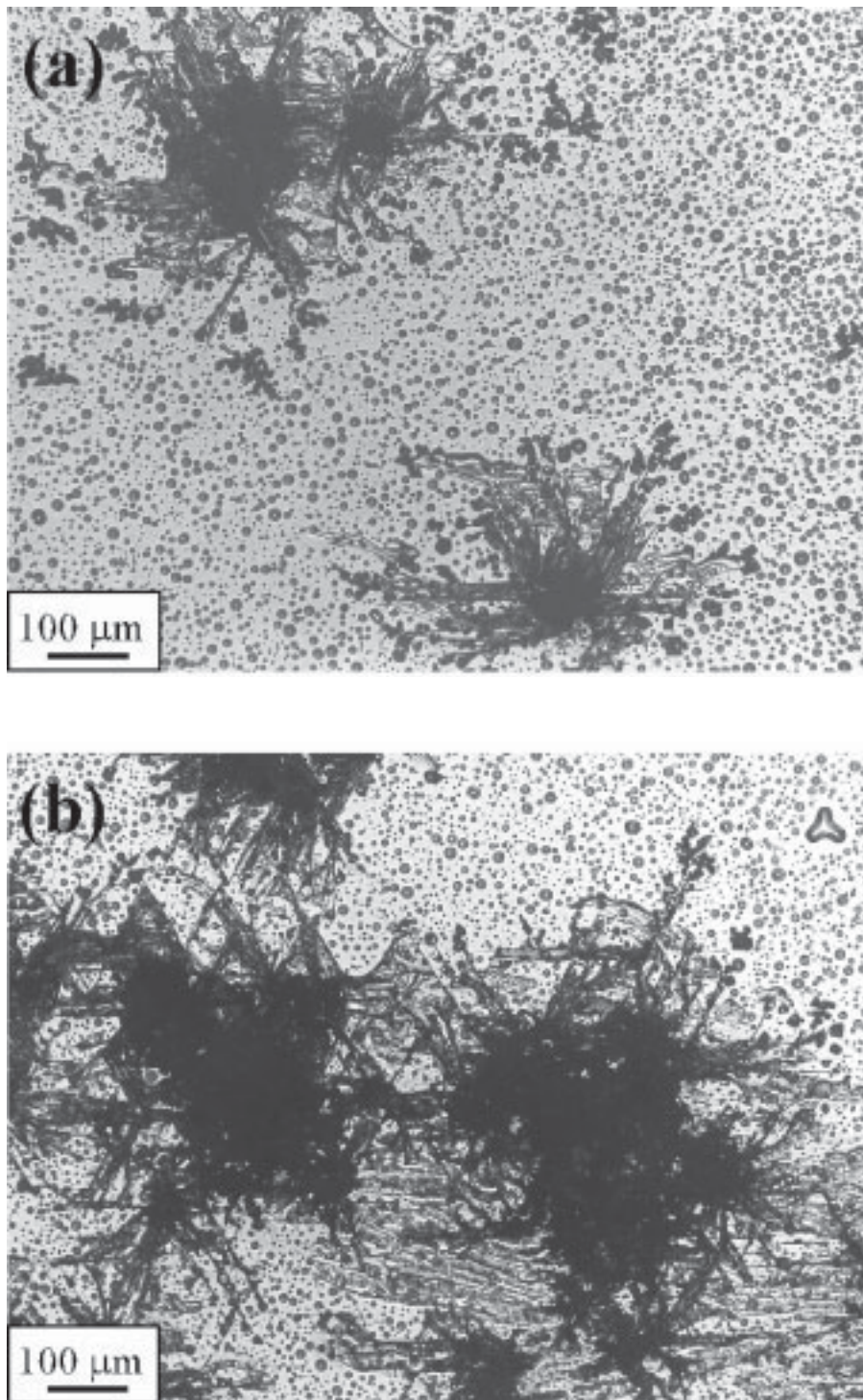


Bild 6.6: Lichtmikroskopische Aufsichtsaufnahmen der Cu / α -Al₂O₃-Probe Nr. 9 (s. Tab. 3.7) nach Auslagerungen von 35 h (a) und 75 h (b) durch das transparente α -Al₂O₃. Neben der großen Anzahl von zumeist runden Poren haben sich an einigen Stellen Reaktionsphasen ausgebildet, die eine Nadelstruktur besitzen.

Bei genauer Betrachtung sind an den Randbereichen der dunklen, großflächigen Reaktionsprodukte einzelne Nadeln zu erkennen, die Dreiecke mit 60 °-Winkeln ergeben. Die gleiche Ausrichtung von nadelförmigen Reaktionsprodukten wurde bei Untersuchungen der α -Al₂O₃-Oberflächen in Kap. 5.2.1 beobachtet und im Querschnitt mittels TEM untersucht (Kap. 5, Abschnitt 5.2.2 und 5.2.3). Die Nadeln konnten als CuAlO₂ identifiziert werden.

Ein Zuwachs der ungebundenen Fläche auf ca. 50 % der gesamten Probenfläche fand bei Auslagerungen von Cu / α -Al₂O₃-Verbunden im Normal- und Vakuumdruckbereich sowie bei niedrigeren und höheren O₂-Partialdrücken statt (Bild 6.4 und Bild 6.5). Die Entstehung oder das Wachstum von Poren läuft innerhalb der ersten 10 h der Glühung bei 1000 °C ab (Bild 6.5). Auslagerzeiten zwischen 30 h und 70 h verursachen keine messbare Veränderungen des Porengehalts (Bild 6.6).

6.2.2 Einfluss der Aufheizrate

Cu und α -Al₂O₃ besitzen verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten. Temperaturwechsel können deshalb mechanische Spannungen an der Grenzfläche verursachen. In diesem Abschnitt wird ein möglicher Zusammenhang zwischen dem Aufheizen der Verbundproben und dem Zuwachs an ungebundener Grenzfläche untersucht.

Acht Heizversuche wurden zwischen 300 °C und 1000 °C an derselben Probe Nr. 10 (s. Tab. 3.7) durchgeführt. Bei jedem Versuch wurde die Endtemperatur um 100 °C erhöht. Das gemessene Verhältnis T/t ist für sämtliche Versuchstemperaturen in Bild 6.7 aufgetragen, wobei T die Temperatur des Intervalls und t die gesamte Aufheizzeit eines Intervalls ist. Die gewählte Aufheizrate von $\bar{r} = 15 \text{ °C / min}$ entspricht mit einer Abweichung von $\pm 1 \text{ °C / min}$ den verwendeten Aufheizraten des Auslagerungssofens.

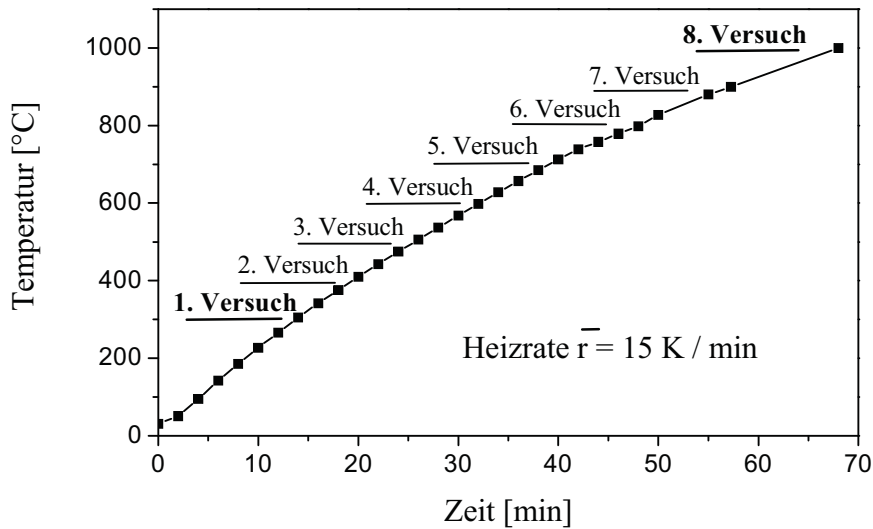


Bild 6.7: T/t -Kurve der Aufheizexperimente beginnend von 300 °C bis 1000 °C. Bei jedem Versuch wurde die Endtemperatur um 100 °C erhöht.

Alle Versuche wurden in einer hochreinen H₂-Atmosphäre durchgeführt. Dadurch sollte die Bildung von Reaktionsphasen an der Grenzfläche ausgeschlossen werden. Bild 6.8 zeigt denselben Ausschnitt der verwendeten Cu / α -Al₂O₃-Probe, zuerst nach der Verschweißung (Bild 6.8 a) und dann nach dem Aufheizen auf 1000 °C (Bild 6.8 b). Aus dem Vergleich der Aufnahmen von Bild 6.8 a und Bild 6.8 b geht hervor, dass sich der mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen ermittelbare Porenflächenanteil nicht oder mit den verwendeten Untersuchungsmethoden nicht nachweisbar verändert hat. Aufheizen mit einer Rate von $\bar{r} = 15$ °C / min liefert im gesamten Auslagerungsprozess somit keinen Beitrag zu dem hohen Anstieg des ungebundenen Flächenanteils. Auftretende thermische Spannungen am Metall / Keramik-Übergang bei der Erwärmung sind also nicht für die Veränderung der Poren verantwortlich.

Im folgenden Experiment wird dieselbe Probe Nr. 10 (s. Tab. 3.7) wie bei dem vorhergehenden Experiment aufgeheizt, für 1 h in hochreinem H₂ ausgelagert und anschließend aus dem Ofen gezogen. Die Probe ist nach ca. 7 min auf Raumtemperatur abgekühlt, woraus sich eine mittlere Abkühlrate von 140 °C / min ergibt. Bild 6.9 zeigt die Probenstelle nach Abschluss der Aufheizexperimente (Bild 6.9 a) und nach der Glühung (Bild 6.9 b). Nach der Auslagerungszeit von 1 h beginnen die vorhandenen Hohlräume zu

wachsen. Das größere Volumen der Poren bedingt ebenfalls eine größere Entfernung zwischen der Grenzfläche und dem höchstem Punkt innerhalb der vorhandenen Poren. Nach dem Auslagerungsprozess (Bild 6.9 b) war es nicht mehr möglich, gleichzeitig eine scharfe Abbildung von Grenzfläche und den vorhandenen Poren zu erzeugen. Eine Bildung von zusätzliche Poren konnte hingegen nicht beobachtet werden.

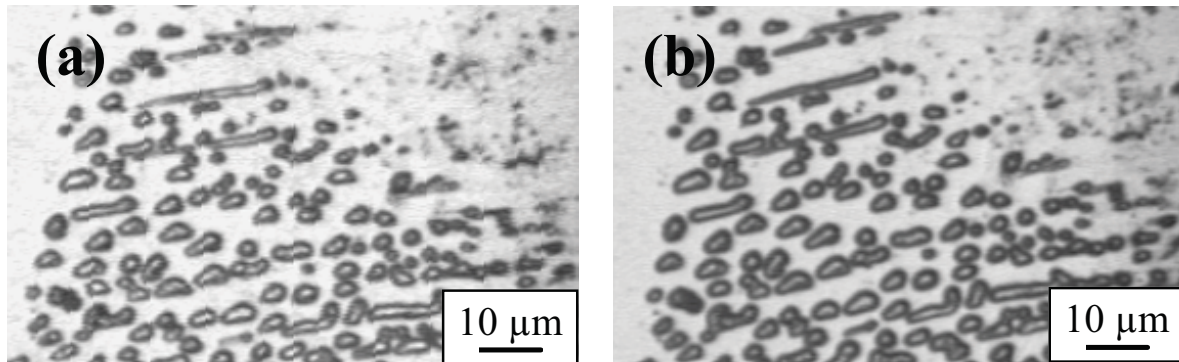


Bild 6.8: Lichtmikroskopische Aufsichtsaufnahmen von der Probe Nr. 10 (s. Tab. 3.7) durch das transparente α -Al₂O₃ nach dem Verschweißen (a) und dem Aufheizen auf 1000 °C (b). Bei Erreichen dieser Temperatur wurde die Probe zum schnellen Abkühlen aus dem Ofen herausgezogen um den Zustand an der Grenzfläche einzufrieren. Es konnte weder eine Veränderung der Größe der Poren noch deren Anzahl festgestellt werden.

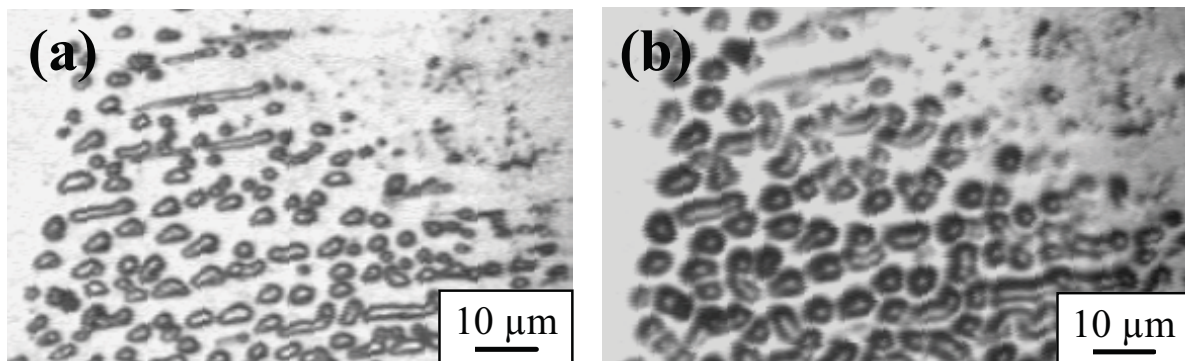


Bild 6.9: Lichtmikroskopische Aufsichtsaufnahmen von der Probe Nr. 10 (s. Tab. 3.7) nach dem Verschweißen (a) und dem Auslagern bei 1000 °C in H₂-Atmosphäre (b) durch das transparente α -Al₂O₃. Schon nach 1 h tritt ein Wachstum der Poren auf.

In den in Abschnitt 6.1 und 6.2.1 beschriebenen Experimenten konnte kein Zusammenhang zwischen dem verwendeten O₂-Partialdruck und dem Anstieg des ungebundenen

Flächenanteils ermittelt werden. Bei Auslagerungszeiten von 10 h war die Vergrößerung des ungebundenen Flächenanteils abgeschlossen (s. Bild 6.5). Bei längeren Auslagerungszeiten konnte keine Veränderung mehr nachgewiesen werden. Das Aufheizen der Probe auf Temperaturen zwischen 300 °C und 1000 °C (s. Bild 6.9) sowie das Abkühlen der Probe mit einer Abkühlrate von ca. 140 °C / min haben ebenfalls keinen Einfluss auf den Porenanteil der Grenzfläche. Eine Auslagerungsdauer von 1 h führte zu einem Wachstum schon vorhandener Grenzflächenporen, die Anzahl der beobachteten Poren mit einem Durchmesser $\geq 1 \mu\text{m}$ (Auflösungsvermögen des optischen Mikroskops durch das transparente α -Al₂O₃) an der Grenzfläche blieb jedoch konstant. Der einzige Versuchsparameter, der bei allen durchgeführten Experimenten konstant gehalten wurde, ist die Auslagerungstemperatur 1000 °C. Nicht auszuschließen ist der Einfluss von eindiffundierenden Atmosphären- und Reaktionsgasen entlang der Grenzfläche oder durch den Cu-Kristall, die einen Innendruck in den Poren aufbauen. Nach Fromm et al. [FG76] können die Gase H₂, N₂ und O₂ ab einer Temperatur von 300 °C in den Kupferkristall eindiffundieren. Argon wurde nicht zur Erzeugung der Anlassatmosphäre eingesetzt, da Argon des höchsten Reinheitsgrads (s. Tab. 3.5) immer noch einen so hohen O₂-Gehalt besitzt, dass sich CuAlO₂ bei 1000 °C an Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen bildet. Eine ausführliche Diskussion des Wachstumsmechanismus von Poren erfolgt in Kap. 7.

6.3 Berechnung der Adhäsionsarbeit durch Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkelmessungen erfolgten an Poren, die sich an der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche befinden. Für diese Untersuchungen wurden aus Verbundproben nach der Herstellung durch Diffusionsverschweißen und nach einer Auslagerung für 96 h in $p_{O_2} = 32$ Pa TEM-Querschnittsproben präpariert und TEM-Hellfeldaufnahmen von Probenstellen, die Poren enthalten, erstellt. An Hand dieser abgebildeten Porenquerschnitte (zweidimensionale Projektion der Pore) wurden die Kontaktwinkel gemessen. Unbekannt ist bei dieser Messmethode sowohl die geometrische Form der ursprünglichen Pore als auch die Lage der Schnittebene durch die Pore. Schließt die Schnittebenennormale mit der Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächennormalen einen Winkel von $\varphi = 90^\circ$ ein und verläuft der Schnitt gleichzeitig durch das Porezentrum, so erhält man in der Porenprojektion den Kontaktwinkel von Cu auf α -Al₂O₃. Weicht die Lage der Schnittfläche jedoch in einem der zuvor erwähnten Kriterien ab, so besitzt die Projektion der Pore einen kleineren Winkel als den Kontaktwinkel, was in Bild 6.10 veranschaulicht ist.

Auf Grund dieser geometrischen Überlegungen wird im folgenden der maximal gemessene Kontaktwinkel zur Berechnung der Adhäsionsarbeit verwendet. Die gewonnenen Messungen dienen zur Berechnung der Adhäsionsarbeit der Grenzflächen zwischen Cu und α -Al₂O₃- bzw. Cu und CuAlO₂. Verwendet wurden dafür die Proben Nr. 11 und 12 (s. Tab. 3.7).

Bild 6.11 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme eines Querschnitts durch eine Pore, die nach dem Verschweißprozess an der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche vorliegt. Der Hohlraum befindet sich ausschließlich im Kupferkristall.

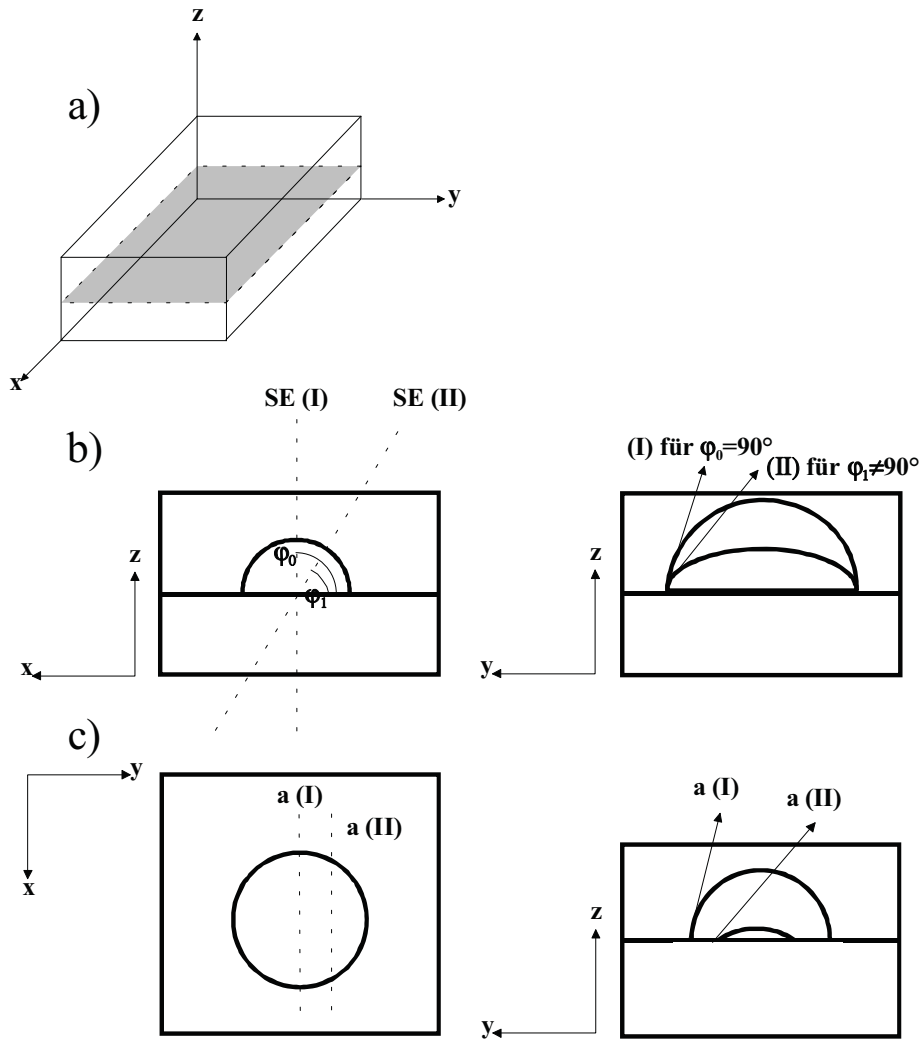


Bild 6.10: Schematische Darstellung der Änderung des Winkels von Cu auf α -Al₂O₃ durch eine veränderte Position der Schnittfläche (SE).

a) Gewähltes Koordinatensystem innerhalb der verwendeten Verbundproben. Die Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächennormale verläuft parallel zur z-Achse.

b) Vergleich der Porenprojektionen, in denen die Schnittebenennormale mit der Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächennormalen einen Winkel von $\varphi_0 = 90^\circ$ (I) und $\varphi_1 \neq 90^\circ$ (II) einschließen. Bei $\varphi_1 \neq 90^\circ$ erhält man einen kleineren Winkel.

c) Vergleich der Porenprojektionen, in denen der Schnitt durch das Porenzentrum (I) und am Rand der Pore (II) erfolgt. Projektion II besitzt einen kleineren Winkel.

Verläuft die Schnittebene durch das Porenzentrum und ist $\varphi_0 = 90^\circ$, so entspricht der gemessene Winkel dem Kontaktwinkel.

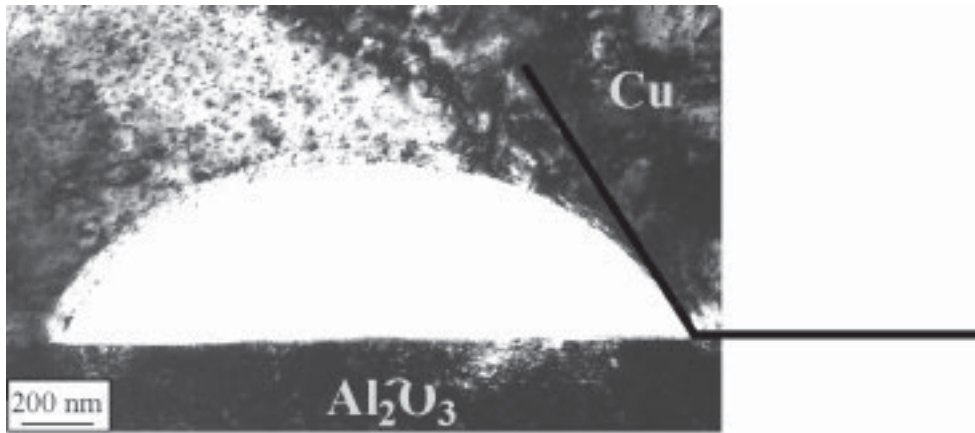


Bild 6.11: TEM-Hellfeldaufnahme einer Pore im Querschnitt. Die abgebildete Pore befindet sich an der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche eines diffusionsverschweißten Bikristalls (Probe Nr. 11). Der gemessene Winkel von Cu auf α -Al₂O₃ beträgt für diese Probe $\alpha = 123^\circ$.

Der gemessene Kontaktwinkel beträgt für diese Pore $\alpha = 123^\circ$. Es wurden 19 zusätzliche Winkel von Porenquerschnitten bestimmt. Alle Messwerte sind in dem Diagramm von Bild 6.12 dargestellt.

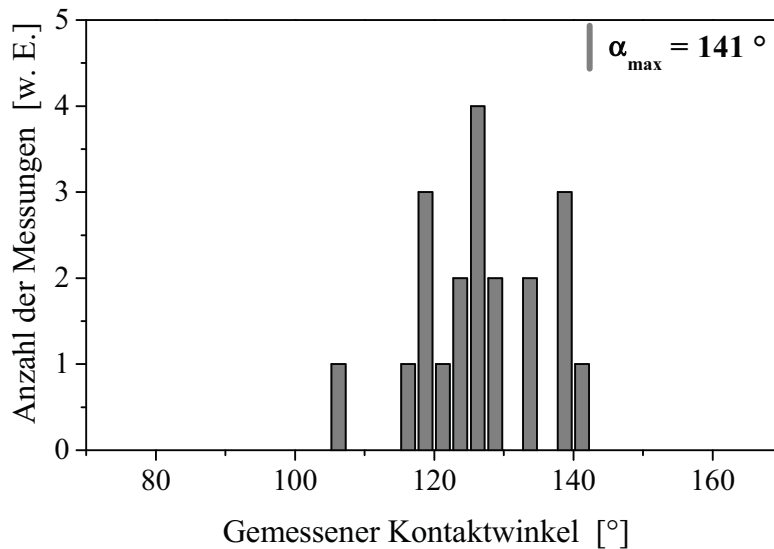


Bild 6.12: Winkelgrößenverteilungsdigramm der vermessenen Poren von diffusionsverschweißten Cu / α -Al₂O₃-Verbunden (Probe Nr. 11).

Die Größen der Winkel streuen zwischen $\alpha = 107^\circ - 141^\circ$. Aus diesen Messdaten ergibt sich ein Maximalwert und Kontaktwinkel von $\alpha = 141^\circ$. Der Messfehler eines jeden Kontaktwinkels, der durch das Auswertungsverfahren entsteht, beträgt $\pm 7^\circ$ und wurde durch mehrfache Wiederholung der Messungen verifiziert.

Bild 6.13 zeigt einen Querschnitt von einer Pore, die sich an der Grenzfläche einer für 96 h in $p_{O_2} = 32$ Pa ausgelagerten Probe befindet. Deutlich zu erkennen ist, dass sich die Pore auf einer CuAlO₂-Zwischenschicht, die sich beim Anlassen gebildet hat, befindet. Gemessen wird somit der Kontaktwinkel zwischen CuAlO₂ und Cu.

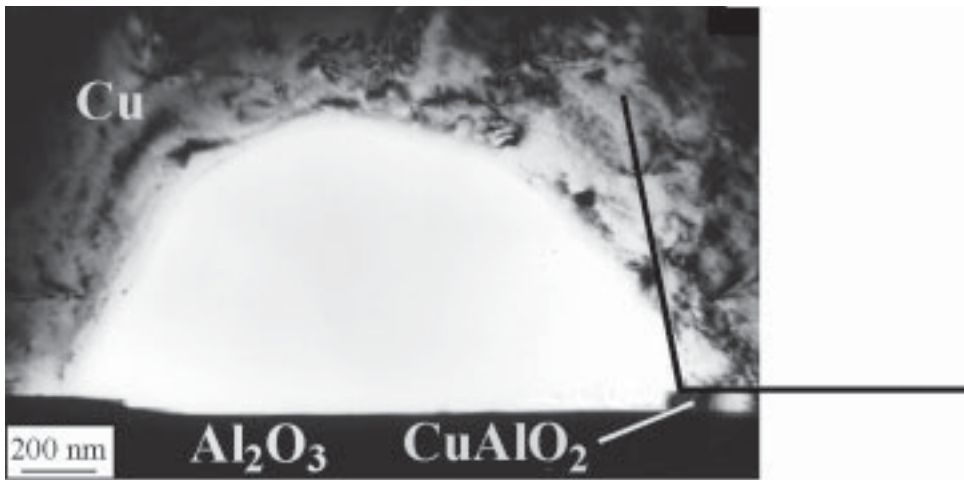


Bild 6.13: TEM-Hellfeldaufnahme einer Pore im Querschnitt. Die abgebildete Pore befindet sich an der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche eines in $p_{O_2} = 32$ Pa ausgelagerten Bikristalls (Probe Nr. 12), der eine CuAlO₂-Zwischenschicht besitzt. Der gemessene Winkel von Cu auf CuAlO₂ beträgt $\alpha = 101^\circ$.

Der gemessene Kontaktwinkel von Bild 6.13 beträgt $\alpha = 101^\circ$. Aus 9 weiteren Messungen wurde ein Verteilungsdiagramm erstellt, welches in Bild 6.14 zu sehen ist.

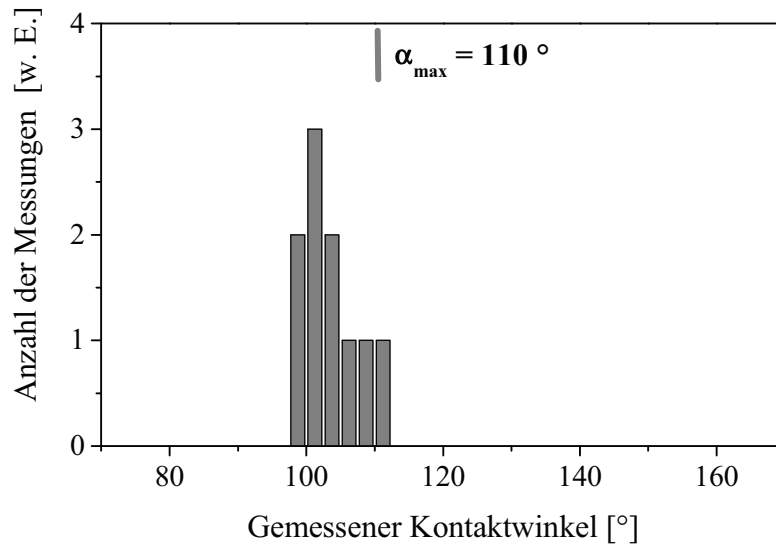


Bild 6.14: Winkelgrößenverteilungsdiagramm der vermessenen Poren von ausgelagerten Cu / α -Al₂O₃-Verbunden (Probe Nr. 12).

Die gemessenen Winkel besitzen Größen zwischen $\alpha = 99^\circ - 110^\circ$. Der Maximalwert des Kontaktwinkels liegt bei $\alpha = 110^\circ$. Der Messfehler, der durch das Auswertungsverfahren entsteht, beträgt wie bei der vorangegangenen Auswertung $\pm 7^\circ$ und wurde ebenfalls durch mehrfache Wiederholung der Messungen bestimmt.

Berechnet man die Differenz der oben bestimmten Mittelwerte, so erhält man durch die Bildung einer CuAlO₂-Zwischenschicht eine Absenkung des Cu-Kontaktwinkels von

$$\Delta\alpha = \alpha_{\text{verschweißt}} - \alpha_{\text{ausgelagert}} = 141^\circ - 110^\circ = \underline{\underline{31^\circ}}$$

Der erhaltene Wert von $\Delta\alpha = 31^\circ$ liegt außerhalb des Messfehlerbereichs und beschreibt die Verringerung des Cu-Kontaktwinkels auf CuAlO₂ im Vergleich mit dem Ausgangssubstrat. Trotz einer Verkleinerung des Kontaktwinkels durch den Auslagerungsprozess und die Bildung einer Reaktionsschicht ist kein benetzendes Verhalten ($\alpha < 90^\circ$) erzielt worden. Aus den erhaltenen Kontaktwinkeln können gemäß Gleichung 6.1

$$W_{\text{ad}} = \sigma_{\text{Metall(flüssig/fest)}} (1 + \cos\alpha) \quad (6.1, \text{ s. Kap. 2.2})$$

die entsprechenden Adhäsionsarbeiten für die Cu / α -Al₂O₃- sowie die Cu / CuAlO₂-Grenzfläche berechnet werden. Für die Oberflächenenergien σ des Cu wurde für die verschweißte Probe σ (1000 °C) = 1740 mJ / m² [Mur72] und für die in $p_{\text{O}_2} = 32$ Pa ausgelagerte Probe σ (1000 °C) = 1117,4 mJ / m² [STC98] eingesetzt. Damit ergeben sich als Adhäsionsarbeit die in Tab. 6.3 aufgeführten Werte.

Tab. 6.3: Berechnete Adhäsionsarbeiten für die Cu / α -Al₂O₃- sowie die Cu / CuAlO₂-Grenzfläche

Grenzfläche	Gemessener Kontaktwinkel α [°]	Berechnete Adhäsionsarbeit W_{ad} [$\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$]
Cu / α -Al ₂ O ₃	141	385,9
Cu / CuAlO ₂	110	733,4

Aus den in Tab. 6.3 zusammengestellten Werten folgt, dass Kupfer eine wesentlich verbessertes Haftungsverhalten auf dem Oxid CuAlO₂ als auf α -Al₂O₃ besitzt.

6.4 Interpretation der Ergebnisse

In diesem Abschnitt wird zur Interpretation der Ergebnisse ein Modell aufgestellt, welches die beobachteten Festkörperreaktionen an der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche berücksichtigt und die Veränderung des Grenzflächenzustand durch den Auslagerungsprozess als Abfolge von Einzelreaktionen beschreibt.

Aus den in Kap. 5 und 6 beschriebenen Untersuchungsergebnissen folgt, dass während der Auslagerung bei 1000 °C in verschiedenen wohldefinierten O₂-Partialdrücken zwei Festkörperprozesse an der Grenzfläche stattfinden.

Ein dabei ablaufender Prozess ist ein starker Anstieg des ungebundenen Flächenanteils an der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche. Die verwendeten, diffusionsverschweißten Verbundproben weisen einen ungebundenen Flächenanteil von < 5 % auf, der während des Anlassens auf \approx 50 % ansteigt. Der zweite Prozess ist die Bildung von CuAlO₂ an dem Phasenübergang zwischen Cu und α -Al₂O₃. Dieses Resultat ist schematisch in Bild 6.15 dargestellt.

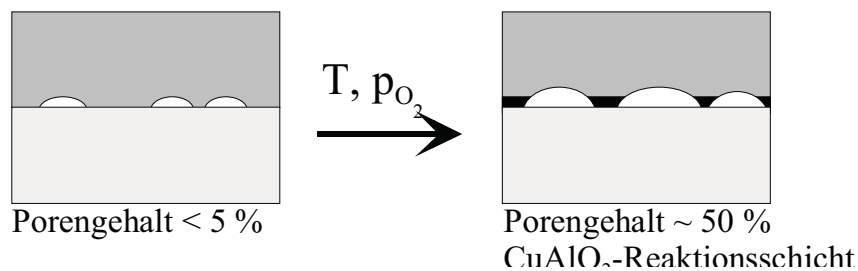


Bild 6.15: Schematische Darstellung der ablaufenden Festkörperreaktionen während Auslagerungen bei 1000 °C in wohldefinierten O₂-Partialdrücken. Der ungebundene Flächenanteil an der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche wächst von < 5 % vor dem Anlassen auf \sim 50 % nach dem Anlassen an.

Bild 6.16 fasst noch einmal die Ergebnisse der quantitativen Bildanalysen des ungebundenen Flächenanteils von diffusionsverschweißten und ausgelagerten Cu / α -Al₂O₃-Verbunden in

einem Diagramm zusammen. Aufgetragen ist hierbei der ungebundene Flächenanteil an der Grenzfläche gegen die Auslagerungsdauer t . Die Messpunkte sind mit den jeweils verwendeten Auslagerungsbedingungen beschriftet.

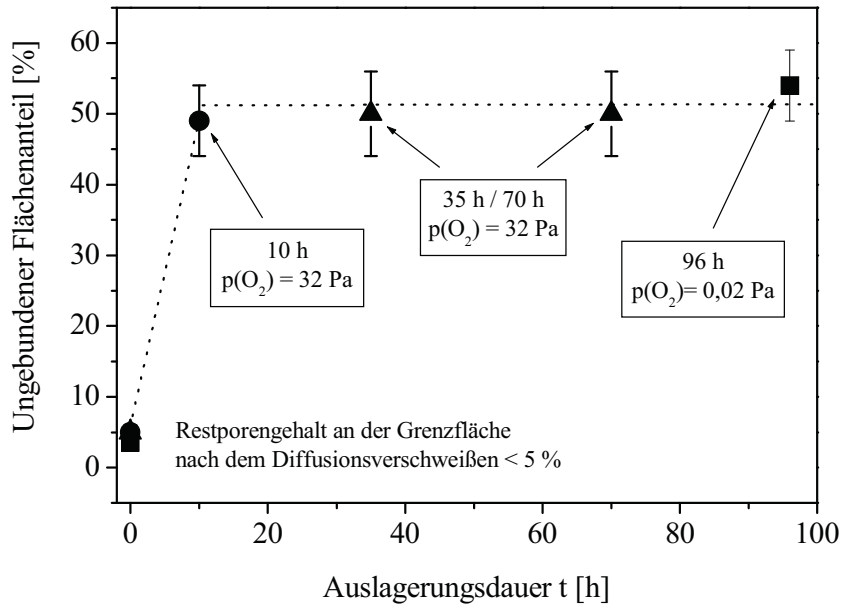


Bild 6.16: Ergebnisse der quantitativen Bildanalyse des ungebundenen Flächenanteils an diffusionsverschweißten und ausgelagerten Cu / α -Al₂O₃-Verbunden (s. Kap. 6.1 und 6.2). Die Messpunkte sind mit den jeweils verwendeten Auslagerungsbedingungen beschriftet.

Schon nach einer Auslagerungsdauer von 10 h ist der Endwert von 50 % ungebundenem Flächenanteil erreicht, der sich bei sämtlichen Auslagerungsexperimenten bis zu 96 h nicht mehr nachweisbar verändert.

Die Festkörperreaktion kann erst einsetzen, wenn aus der Reaktionsatmosphäre zusätzlicher Sauerstoff, der neben Cu und α -Al₂O₃ der dritte benötigte Reaktionspartner zur Bildung von CuAlO₂ ist, in ausreichender Konzentration an den Cu / α -Al₂O₃-Phasenübergang diffundiert ist. Die Diffusion von gelöstem Sauerstoff durch die 2 mm dicke Cu-Probe an die Phasengrenze dauert bei 1000 °C ca. 60 min [FG76]. Diese Berechnung erfolgt unter der Annahme, dass sowohl die Eindiffusion des Sauerstoffs über die Seitenflächen des Cu-Einkristalls als auch die Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche unberücksichtigt bleibt. Vernachlässigt

werden ebenfalls prozessverlangsamende, kinetische Betrachtungen wie z. B. der prozentuale Übergang von den auf der Cu-Oberfläche chemisorbierten O-Atomen in den interstitiell gelösten Zustand im Cu. Aus dieser Berechnung folgt, dass die Bildung von CuAlO₂ am Cu / α -Al₂O₃-Phasenübergang bei 1000 °C und den gewählten O₂-Partialdrücken erst nach einer Auslagerungszeit von ca. 1 h einsetzen kann.

Liedtke [Lie97] bestimmte das Wachstum der Reaktionsschichtdicke in Abhängigkeit von der Glühzeit in $p_{\text{O}_2} = 30$ Pa. Dieser Zusammenhang ist in Bild 6.17 zu sehen.

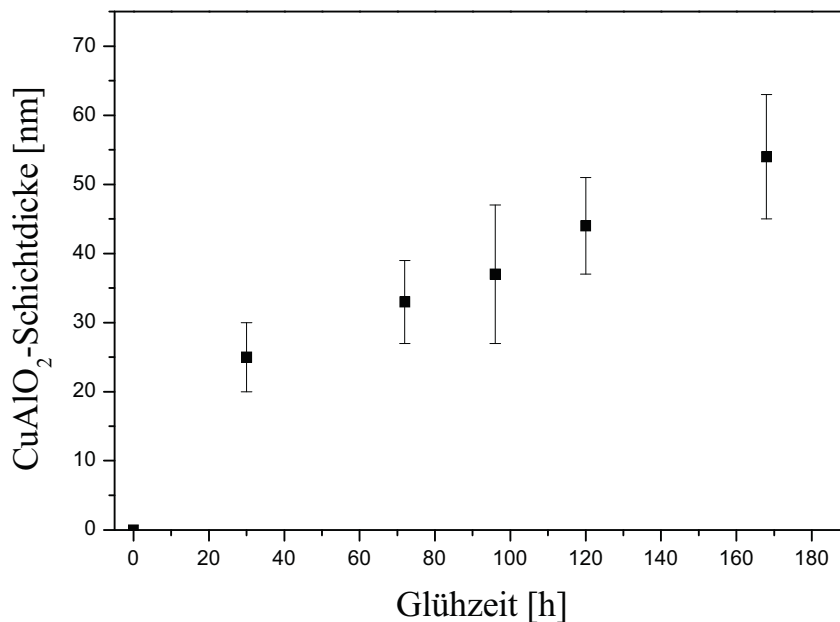


Bild 6.17: Gewachsene CuAlO₂-Schichtdicke an der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche in $p_{\text{O}_2} = 32$ Pa in Abhängigkeit von der Glühzeit nach Liedtke [Lie97].

Diese Auftragung lässt klar erkennen, dass die betrachtete Reaktion äußerst langsam verläuft und die Wachstumsgeschwindigkeit mit zunehmender Schichtdicke abnimmt. Die Verwendung von niedrigeren Partialdrücken verlangsamt das Wachstum der CuAlO₂-Schicht ebenfalls (s. Kap. 5.1). Während die gemessene Schichtdicke nach Anlassen für 96 h bei

1000 °C in $p_{O_2} = 32$ Pa 35 nm betrug und somit der von Liedtke [Lie97] (Bild 6.16) erzeugten Schichtdicke bei einer vergleichbaren Auslagerungsdauer entspricht, entstand in $p_{O_2} = 0,02$ Pa bei derselben Auslagerungsdauer eine Reaktionsschicht mit der Dicke von ca. 20 nm (s. Kap. 5.1.2).

TEM- und SAD-Untersuchungen an ausgelagerten Cu / α -Al₂O₃-Querschnittsproben ergaben, dass sich innerhalb von Grenzflächenporen mit Durchmessern zwischen 1 μ m und 30 μ m kein CuAlO₂ auf der α -Al₂O₃-Oberfläche gebildet hat. Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass der erste Schritt der beobachteten Festkörperreaktionen an der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche aus der Bildung und dem Wachstum der Poren besteht und erst als zweiter Schritt das CuAlO₂ entsteht. Bild 6.18 enthält den schematischen Ablauf der Festkörperreaktion unterteilt in einzelne Reaktionsschritte.

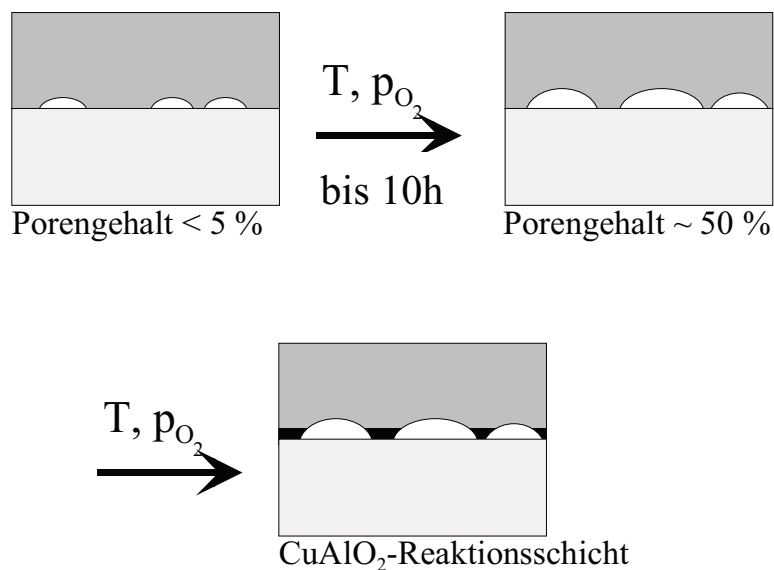


Bild 6.18: Schematische Darstellung der ablaufenden Prozessschritte an der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche während Auslagerungen bei 1000 °C in wohldefinierten O₂-Partialdrücken.

7. Diskussion der Ergebnisse

In diesem Abschnitt erfolgt die Diskussion der in Kapitel 5 und 6 gewonnenen Ergebnisse. Dies betrifft sowohl die Porenbildung als auch Bildung von CuAlO_2 an der $\text{Cu} / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche. Die Reaktionsphase wurde durch Auslagerung der diffusionsverschweißten $\text{Cu} / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Verbunde bei 1000 °C in verschiedenen O_2 -Partialdrücke für Reaktionszeiten zwischen 10 h und 96 h erzeugt.

Dabei beinhaltet Abschnitt 7.1 die Diskussion über Bildungs- und Wachstumsmechanismen von Poren. Erörtert werden dabei der Einfluss von Zugspannung auf die Grenzfläche, die Ostwald-Reifung von Poren, der Einschluss von Gasen in Poren, der Einfluss der Leerstellenkonzentration im Cu bei hohen Temperaturen und die schlechte Benetzung von Cu auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Im Abschnitt 7.2 folgt der Vergleich der in $p_{\text{O}_2} = 0,02\text{ Pa}$ und 32 Pa entstandenen Reaktionsphase CuAlO_2 (Abschnitt 7.2.1) sowie die Diskussion der Bildung von zwei unterschiedlichen Kristallmodifikationen (Abschnitt 7.2.2). Abschließend werden in Abschnitt 7.3 mögliche Verbesserungen im Herstellungsprozess der CuAlO_2 -Reaktionsschichten diskutiert.

7.1 Diskussion der Porenbildung und des Porenwachstums

In Kap. 6 wurde beschrieben, dass ein Anstieg des ungebundenen Flächenanteils (Poren an der Grenzfläche) von $< 5\%$ bei diffusionsverschweißten Proben auf ca. 50% während der Auslagerungen bei 1000 °C stattgefunden hat; unabhängig von der verwendeten Reaktionsatmosphäre. Die Messung des Porenanteils erfolgte mittels optischer Mikroskopie durch das transparente $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und anschließender quantitativer Bildanalyse. Ein Vergleich mit vorhandenen Daten aus der Literatur und deren Diskussion soll zu der Erklärung des beobachteten Phänomens beitragen, auch wenn bislang keine vergleichbaren systematischen Studien über die Entwicklung von Hohlräumen an Metall / Keramik-Grenzflächen publiziert wurden.

Raj et al. [RA75, RSJ77, Raj78, KR92] berechneten die spannungsinduzierte Bildung und Wachstum von Hohlräumen an Phasengrenzen bei hohen Temperaturen. Sie verglichen die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen mit der Bildung und dem Wachstum von Grenzflächenporen bei Zugexperimenten. Für die theoretischen Studien wurden verschiedene Arten von Korngrenzen und Grenzflächen zwischen Einschlüssen und einer Matrix gleichermaßen berücksichtigt. Als Modellsystem für die mechanischen Experimente wurden diffusionsverschweißte Cu(111) / α -Al₂O₃(0001)-Verbunde verwendet, die in ihrer Orientierungsbeziehung und der Wahl der Herstellungsmethode den innerhalb der vorliegenden Arbeit verwendeten Verbundproben entsprechen.

Die von Kennefick et al. [KR92] verwendeten Cu(111) / α -Al₂O₃(0001)-Verbunde wurden für 40 min bei 1000 °C mit einer Druckspannung von 8,5 MPa unter nicht-oxidierenden Bedingungen bezüglich des Kupfers diffusionsverschweißte. Die Autoren [KR92] gaben an, unter den gewählten Verschweißbedingungen porenfreie (100 % gebundener Flächenanteil) Grenzflächen zu erhalten. Die Veröffentlichung enthält keine Oberflächenuntersuchungen an gebrochenen Cu-Seiten der diffusionsverschweißten Verbunde, so dass vorhandene Mikroporen an der Grenzfläche nach der Verschweißung nicht ausgeschlossen werden können.

Diese Verbunde wurden bei Temperaturen zwischen 500 °C und 800 °C Zugbelastungen zwischen 1,0 MPa und 6,4 MPa senkrecht zur Grenzfläche ausgesetzt. Als Versuchsatmosphären wurden sowohl hochreines Argon ($p_{\text{O}_2} = 0,08 - 0,6$ ppm, s. Tab. 3.5) als auch ein Gasgemisch von 15 % H₂ in Argon eingesetzt.

Für sämtliche Versuchstemperaturen ergab sich ein Schwellenwert der Normalspannung σ_n , oberhalb dessen die verwendeten Proben einen Bruch entlang der Grenzfläche erfuhren. Unterhalb dieses Schwellenwerts konnte die Zugbelastung für Zeiten zwischen 10 min und 170 h gehalten werden ohne zu einem Versagen an der Grenzfläche zu führen. Das Ablösen der Cu-Seite ermöglichte deren Oberflächenanalyse. Beobachtet wurde eine Bildung von sowohl schlauchförmigen (5 - 20 μm) als auch kleineren, facettierten Poren (0,5 - 1 μm), die in Bild 7.1 abgebildet sind.

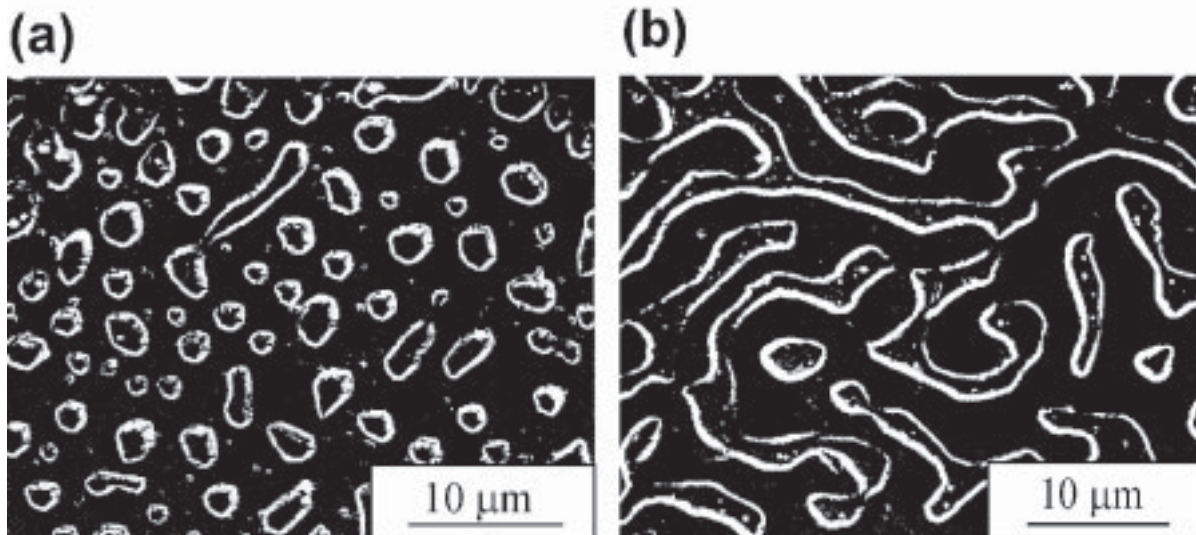


Bild 7.1: Bildung und Wachstum von Poren während eines Zugversuchs bei 700 °C in Argon mit 15 % H₂. Die Zugbelastung betrug 2.64 MPa für 30 s (a) bzw. 5 min (b) nach Kennefick et al. [KR92].

Die Autoren berichten, dass der ungebundene Flächenanteil schon nach einer Belastungsdauer von 5 Minuten 30 % betrug (s. Bild 7.1 b). Bei einem Porenflächenanteil an der Grenzfläche von 50 % wurde ein konstanter Wert erreicht; bei längeren Belastungszyklen kein nachweisbarer Anstieg des ungebundenen Flächenanteils beobachtet.

Raj et al. [RA75, RSJ77, Raj78] leiteten im Rahmen ihres Modells einen mathematischen Ausdruck für das Porenwachstum durch Grenzflächendiffusion bei konstanter Porendichte her, der die Abhängigkeit des Grenzflächenversagens von der Belastungszeit t beschreibt. Die getroffenen Annahmen beinhalten, dass das Grenzflächenversagen bei einem ungebundenen Flächenanteil von 60 % eintritt und die plastische Verformung des duktilen Probenanteils beim Abreißen vernachlässigbar ist. Für die Belastungszeit t ergibt sich dann folgender Zusammenhang 7.1:

$$t = \frac{3\sqrt{\pi}}{32} \frac{kT}{\Omega D_B \delta} \frac{1}{\sigma \rho^{0,75}} \frac{F_V(\alpha)}{F_B^{0,75}(\alpha)} \int_{A_{\min}}^{A_{\max}} \frac{dA}{f(A)} \quad (7.1)$$

Dabei ist k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, Ω das Atomvolumen, σ die Normalspannung, A der Flächenanteil, ρ die Porenanzahl pro Flächeneinheit, δ die Breite am Phasenübergang, in der kein definiertes Kristallgitter vorliegt, und D_B der Grenzflächen-Diffusionskoeffizient. Als weitere Symbole werden $F_V(\alpha)$ als Volumenfunktion zur Beschreibung der Porengeometrie und $F_B(\alpha)$ als eine Flächenfunktion zur Beschreibung der Grenzfläche, die durch die entstehende Oberfläche ersetzt wird, eingeführt.

Bei der Darstellung von Kennefick et al. [KR92] in Bild 7.2 sind die verwendeten Belastungszeiten gegen den ermittelten, ungebundenen Flächenanteil aufgetragen. Die experimentell ermittelten Messwerte weichen stark von dem berechneten Kurvenverlauf (durchgezogene Linie) ab. Das Auftreten von Poren bei kürzeren Belastungszeiten wurde durch die schnellere Diffusion des Kupfers entlang einer Metall / Keramik-Grenzfläche, verglichen zu einer Kupfer-Korngrenze, erklärt. Die in Bild 7.2 aufgetragenen fünf Messpunkten erlauben ohne Berücksichtigung des theoretisch berechneten Porenwachstums die Interpretation, dass innerhalb von 166 min ($\approx 10^4$ s) der ungebundene Flächenanteil von 50 % erreicht ist und dieser für längere Belastungszeiten konstant bleibt. Ebenfalls zulässig ist die Interpretation eines linearen Anstiegs des ungebundenen Flächenanteils.

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass im Gegensatz zu Annahmen einer idealen Grenzfläche von Kennefick et. al. keine Forschergruppe [BCEJT89, Lie97, RTRG97,] eine vollständig gebundene Grenzfläche durch Festkörperverschweißen erzielt hat. Der ungebundene Flächenanteil liegt typischerweise bei ≤ 5 %.

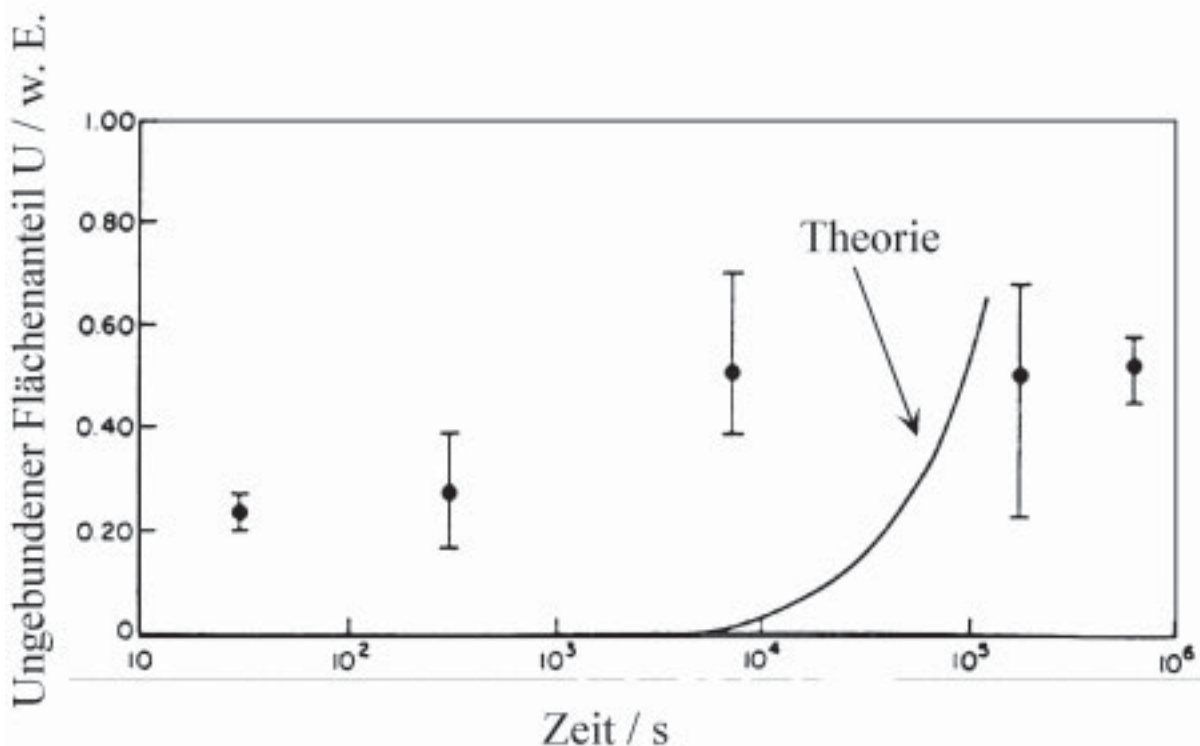


Bild 7.2: Vergleich des von Kennefick et al. [KR92] theoretisch berechneten und experimentell ermittelten Porenwachstums an der Cu / Al₂O₃-Grenzfläche. Die Zugversuche wurden bei 700 °C bei einer Zugbelastung von 2,64 MPa in Argon mit 15 % H₂ durchgeführt.

Die von Kennefick et al. [KR92] untersuchten Grenzflächen wiesen sowohl Poren der gleichen Formen und Größen als auch den gleichen Plateauwert von $\approx 50\%$ ungebundenem Flächenanteil wie die in der vorliegenden Arbeit charakterisierten Grenzflächen auf. Die Autoren betrachteten ausschließlich die Normalspannung σ_n senkrecht zur Grenzfläche als verantwortlichen Parameter für den Anstieg des ungebundenen Flächenanteils. In der zitierten Veröffentlichung erfolgten keine Untersuchungen von Verbundproben, die ohne Zugbelastung bei 800 °C in Argon mit 15 % H₂ oder hochreinem Argon ausgelagert wurden.

Die in Kap. 6 abgebildeten Poren (vgl. Bild 6.4 und 6.5) entstanden während Auslagerungsexperimenten für 96 h / 10 h bei 1000 °C in $p_{O_2} = 0,02 \text{ Pa} / 32 \text{ Pa}$. In Kapitel 6.2.2 wurde dargelegt, dass Zugspannungen, die beim Aufheizen der Verbundproben durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auftreten können, keinen Einfluss auf den ungebundenen Flächenanteil haben. Der in Bild 7.2 aufgetragene

experimentell ermittelte Anstieg des Porenflächenanteils von Kennefick et al. [KR92] entspricht der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Abhängigkeit: Nach einem starken Anstieg des ungebundenen Flächenanteils innerhalb von 10 h bleibt der Wert konstant (s. Kap 6.4, Bild 6.16).

Sowohl die Zugexperimente von Kennefick et al. [KR92] als auch die Auslagerungsexperimente im Rahmen dieser Arbeit wurden in Gasatmosphären durchgeführt, in denen entweder das verwendete Gas oder aber bei Gasgemischen ein Teil des Gases in das Kupfer und entlang der Grenzfläche diffundieren kann. Bekannt ist die Diffusion von H_2 und O_2 in Cu [FG76], die bei Versuchstemperaturen von 800 °C und 1000 °C für beide betrachteten Gase prozessrelevante Geschwindigkeiten annimmt.

Die Ergebnisse von Kennefick et al. [KR92] lassen den Schluss zu, dass die beobachtete große Anzahl von Grenzflächenporen nicht ausschließlich auf die angelegte Zugspannung zurückzuführen ist. Der Vergleich zwischen den Experimenten von Kennefick et al. [KR92] und den in der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnissen lässt vermuten, dass neben einer mechanischen Belastung auch die verwendete Temperatur und Reaktionsatmosphäre die Veränderung des Grenzflächenzustands verursachen.

Ein Mechanismus, der für den beobachteten Anstieg des ungebundenen Flächenanteils verantwortlich sein kann, ist das Zusammenwachsen von vielen Mikroporen ($d < 1\mu\text{m}$) zu größeren Poren (Ostwald-Reifung), die dann mittels optischer Mikroskopie aufgelöst werden können (vgl. Kap. 4.1). Die treibende Kraft für das Verschmelzen der Mikroporen ist eine Abnahme der Freien Enthalpie der Gesamtprobe durch die Minimierung der thermodynamisch energiereichen freien Oberflächen. Poren mit einer Längenausdehnung $\geq 1\mu\text{m}$ wurden in die Auswertung der optischen Lichtmikroskopie-Aufnahmen mittels quantitativer Bildanalyse einbezogen. AFM-Untersuchungen an einer Cu-Bruchfläche, die von einer diffusionsverschweißten Verbundprobe stammte, zeigten zusätzlich auf einem Probenausschnitt von $225\mu\text{m}^2$ weitere 15 Poren mit unterhalb des optischen Auflösungsvermögens liegenden Durchmessern zwischen $0,3 - 0,85\mu\text{m}$ (s. Kap. 6.1.1 und Tab. A3 im Anhang). Auf Grund ihres geringen Durchmessers wird die Geometrie dieser Poren als symmetrische Kugelabschnitte betrachtet um ihr Volumen zu berechnen. Mit Gleichung 7.2 lässt sich das Volumen eines Kugelabschnitts berechnen.

$$V_{\text{Kugelabschnitt}} = \frac{1}{6} \pi h (3a^2 + h^2), \quad (7.2)$$

dabei ist a der Kugelabschnittsdurchmesser und h die Kugelabschnittshöhe. Das Verhältnis des Porendurchmessers $2a$ zur Porenhöhe h wurde aus den vorhandenen TEM-Aufnahmen von Porenquerschnitten ermittelt und beträgt $\frac{h}{2a} = 0,27 \pm 0,03$. Durch den gleichen Kontaktwinkel aller Poren innerhalb derselben Probe im thermodynamischen Gleichgewicht ist das Verhältnis $\frac{h}{2a}$ bei einer kreisrunden Porengeometrie konstant. Damit kann die Höhe jeder Pore aus dem gemessenen Durchmesser bestimmt werden. Mit Hilfe von Gleichung 7.2 wurde das Kugelabschnittsvolumen der 15 Poren mit einem Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ berechnet und addiert. Die Einzelwerte sind in Tab. A3 im Anhang aufgelistet. Das Gesamtvolumen beträgt $0,42 \mu\text{m}^3 \pm 0,08 \mu\text{m}^3$. Dieses berechnete Volumen wird mit dem einer kreisrunden Pore mit einem Durchmesser von $2a = 2 \mu\text{m}$ verglichen, welches $0,93 \mu\text{m}^3$ beträgt. Schon die Bildung einer solchen Pore, die mit ihrer Grundfläche von $3,1 \mu\text{m}^2$ einen ungebundenen Flächenanteil von 1,4 % an der $225 \mu\text{m}^2$ -großen Gesamtfläche erzeugte (vgl. 50 % an ausgelagerten Verbundproben), überschritt das Gesamtvolumen der 15 betrachteten Mikroporen um einen Faktor 2.

Aus dieser Berechnung ist abzuleiten, dass ein Zusammenwachsen der vorhandenen Mikroporen an der Grenzfläche zusätzliche im optischen Mikroskop auflösbare Poren ergeben kann, es stellt jedoch keinen bedeutenden Prozess für den Anstieg des ungebundenen Flächenanteils auf ca. 50 % bei den Auslagerungsexperimenten dar.

Mehrere Forschergruppen [BCEJT89, Yos89, LEC98] erklärten das Auftreten von Poren an Metall / Keramik-Grenzflächen mit dort eingeschlossenen Gasen. Nach einem Verschweißprozess im UHV befinden sich entweder sehr geringe Mengen an Restgasen oder Vakuum innerhalb der Restporen. Eine Entgasung des Cu-Kristalls, die durch eine kontinuierliche Innendruckmessung der Verschweißkammer detektiert wurde, findet beim Verschweißen schon während des Aufheizens bei ca. $350 \text{ }^\circ\text{C}$ statt.

O_2 und H_2 diffundieren während der Auslagerung der Verbundproben bei Temperaturen $> 500 \text{ }^\circ$ bzw. $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$ sowohl in den Cu-Kristall als auch über die Grenzfläche und füllen die

Poren an der Grenzfläche mit dem entsprechendem Gas bis ein Gleichgewichtdruck erreicht ist. Der entstehende Innendruck p_i lässt sich durch die Laplacesche Gleichung (Gl. 7.3) berechnen.

$$p_i = p_a + 2\frac{\gamma}{r}, \quad (7.3)$$

dabei sind p_a der Außendruck, γ die Oberflächenenergie des Cu und r der Radius der Pore. Die Laplacesche Gleichung (7.3) zeigt, dass auf der gekrümmten Porenoberfläche immer ein größerer Druck als auf der Außenseite herrschen muss. Diese Druckdifferenz wird kleiner, wenn der Krümmungsradius, d. h. der Porenradius, größer wird [Atk96]. Mit den zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, den Inhalt oder den Gesamtgasdruck innerhalb der Poren zu bestimmen. Da zu Beginn der Auslagerung keine Gase in den Poren vorhanden sind, ist der maximal in den Poren herrschende Innendruck durch Gl. 7.3 gegeben. Zusätzliche Effekte (Ausdehnung eingeschlossener Gase bei Erwärmung) sind durch den minimierten Restgasgehalt innerhalb der Poren nach der Verschweißung im UHV ausgeschlossen.

Clarebrough et al. [CHL67] und Glicksman [Gli00] berichten, dass in Cu die Entstehung von Poren und deren Wachstum durch Leerstellenagglomeration beim Anlassen in hohen Temperaturen durch gelösten H und O gefördert wird.

Die Diskussion, ob dieses Phänomen den Anstieg des ungebundenen Flächenanteils beim Anlassen an der Cu/ α -Al₂O₃-Grenzfläche verursacht, erfordert eine Abschätzung des maximalen Volumens, das durch Leerstellenagglomeration im Cu erzeugt werden kann. Die Konzentration an Leerstellen, die Cu im thermodynamischen Gleichgewicht bei 1000 °C (Auslagerungstemperatur sämtlicher Cu/ α -Al₂O₃-Verbundproben im Rahmen der vorliegenden Arbeit) aufweist, lässt sich mit Hilfe von Gleichung 7.4 berechnen:

$$\frac{n_e}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{kT} + \frac{\Delta S_v}{k}\right), \quad (7.4)$$

dabei ist n_e die Anzahl der Leerstellen, N die Anzahl der Gitterplätze, k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, ΔH_V die Bildungsenthalpie einer Leerstelle und ΔS_V die Schwingungsentropie pro Leerstelle. Für Cu betragen $\Delta E_V = 113 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S_V / k = 1,5$ [Ver75]. Die Anzahl der Gitterplätze in einem cm^3 Cu beträgt $5 \cdot 10^{22}$. Die Berechnung der Leerstellen in Cu und des Verhältnisses n_e / N für $22 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ist in Tab. 7.1 zusammengefasst.

Tab. 7.1: Die Berechnung der Leerstellen n und des Verhältnisses von Leerstellen zu Gitterplätzen n_e / N in Cu für $22 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

Temperatur / $^\circ\text{C}$	n / cm^{-3}	n_e / N
22	$2 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^{-20}$
1000	$5 \cdot 10^{18}$	0,0001

Die Leerstellenanzahl, die sich bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ im thermodynamischen Gleichgewicht in dem Cu-Einkristall-Volumen $15 \cdot 10 \cdot 2 \text{ mm}^3$ der Verbundprobe befindet, beträgt $1,5 \cdot 10^{18}$ und nimmt bei der Annahme eines starren Kristallgitters ein Volumen von $3 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$ ein.

Auf Grund der stark unterschiedlichen Größen und asymmetrischen Gestalt der beobachteten Poren, ist die Bestimmung eines gesamten Porenvolumens der 150 mm^2 -großen Grenzfläche nicht möglich. Als Messwert existiert jedoch der ungebundene Flächenanteil von $\approx 50 \%$, von denen 5% als Restporen schon nach dem Herstellungsprozess existieren und die Differenz von 45% während der ersten 10 h der Auslagerung entstanden. Um einen Vergleich der Größenordnung zwischen dem Leerstellenvolumen bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und dem realen Porenvolumen zu erzielen, wird ein stark vereinfachtes Modell angewendet. Der Zuwachs an ungebundener Fläche nach der Auslagerung beträgt $0,45 \cdot 15 \cdot 10 \text{ mm}^2 = 67,5 \text{ mm}^2$. Nimmt man an, dass an der Grenzfläche eine einzige rechteckige Pore mit der Grundfläche $67,5 \text{ mm}^2$ vorhanden sei, so lässt sich mit Hilfe des berechneten Gesamtleerstellenvolumens von $3 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$ ihre maximal mögliche Höhe berechnen. Die Höhe beträgt ca. 450 nm und entspricht somit ungefähr der mittels TEM-Querschnittsaufnahmen ermittelten Porenhöhen (vgl. Bild 6.11 und Bild 6.13). Unberücksichtigt bleibt bei der Berechnung, dass nicht alle Leerstellen die Grenzfläche durch Diffusion erreichen, dagegen für Leerstellen, die die Cu-

Oberfläche innerhalb der Poren oder am Probenrand erreichen, neue Leerstellen zur Bewahrung eines Gleichgewichtszustandes im Cu entstehen. Des weiteren überschreitet das zur Berechnung verwendete rechteckige Porenvolumen das reale Porenvolumen wegen der fehlenden Krümmung der Cu-Oberfläche deutlich.

Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte Anstieg des ungebundenen Flächenanteils durch Agglomeration von Leerstellen an der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche bedingt eine gerichtete Leerstellendiffusion aus dem Cu an die Porenoberfläche. Die treibende Kraft für diesen gerichteten Leerstellentransport ist das schlechte Benetzungsverhalten von Cu auf α -Al₂O₃. Die Kontaktwinkelmessungen, die in Kap. 6.3 enthalten sind, ergaben einen Kontaktwinkel von 141 ° für sauerstoffarmes Cu (s) auf α -Al₂O₃, was einem nicht-betzenden Verhalten entspricht. Im thermodynamischen Gleichgewicht sollte sich eine Ansammlung von Cu, die den atmosphären- und temperaturabhängigen Gleichgewichtskontaktwinkel zum Substrat aufweist, auf der α -Al₂O₃-Oberfläche gebildet haben [Tom00].

In der Literatur sind keine systematischen Studien über Entnetzungsprozesse von massiven Metallkristallen auf oxidischen Keramiken publiziert. Beobachtet wurde ein solches Entnetzungsverhalten bei Auslagerungsexperimenten im Rahmen der vorliegenden Arbeit (s. Anhang A2) von 2,2 μ m-dicken, epitaktischen Cu-Filmen auf α -Al₂O₃. Der zu Beginn des Auslagerungsexperiments (1000 °C, p_{O₂} = 32 Pa) geschlossenen Cu-Film reißt innerhalb von 20 min auf; zurück bleiben einzelne oxidierte Cu-Inseln auf der α -Al₂O₃-Oberfläche.

Dasselbe Bestreben, einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand an der Grenzfläche zu erreichen, ist ebenfalls an der Grenzfläche zwischen massiven Cu-Kristallplättchen und dem α -Al₂O₃ vorhanden.

Die Diskussion der Mechanismen, die den beobachteten Zuwachs an ungebundenen Flächen an der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche bewirken können, hat ergeben, dass ein Zusammenwachsen von Mikroporen (Ostwald-Reifung) nicht das benötigte Leervolumen erzeugen kann. Eindiffundierende Gase (O₂ und H₂), die die evakuierten Poren füllen, übersteigen beim Aufheizen und bei konstanter Auslagerungstemperatur nicht den Gleichgewichtsdruck und

erzeugen somit auch keine nach außen gerichtete Kraft innerhalb der Poren. Eine gute Übereinstimmung zeigte hingegen die Berechnung des Leervolumens, das durch Agglomeration der vorhandenen Leerstellen in Cu bei 1000 °C erzeugt werden kann, mit dem realen Porenvolumen. Das Auftreten von Leerstellenzusammenschlüssen in Cu in H₂- und O₂-Atmosphären bei hohen Temperaturen wird von Clarebrough et al. [CHL67] und Glicksman [Gli00] bestätigt. Die benötigte treibende Kraft, um einen gerichteten Leerstellenfluss an die Grenzfläche zu erhalten, ist das Entnetzungsverhalten von Cu auf α -Al₂O₃. Leerstellenagglomeration wird daher für den Zuwachs des ungebundenen Flächenanteils verantwortlich gemacht. Kenefick et al. [KR92] erreichen eine Beschleunigung dieses Prozesses durch die angelegte Normalspannung.

7.2 Diskussion der Bildung von CuAlO_2

Dieser Abschnitt beinhaltet die Diskussion des Bildungsmechanismus von Reaktionsprodukten, die an der $\text{Cu} / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche entstanden sind. Interessante Aspekte sind dabei ein Vergleich der Auslagerungen in unterschiedlichen O_2 -Partialdrücken und eine Interpretation der Bildung von zwei kristallographischen Modifikationen der Verbindung CuAlO_2 . In Abschnitt 7.3.1 werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Grenzflächenreaktionen bei Auslagerungen in $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ Pa}$ und 32 Pa herausgestellt und besprochen. Abschnitt 7.3.2 enthält ein Erklärungsmodell für das Auftreten der unterschiedlichen CuAlO_2 -Modifikationen.

7.2.1 Vergleich der Auslagerung bei den O_2 -Partialdrücken $p_{\text{O}_2} = 0,02 \text{ Pa}$ und $p_{\text{O}_2} = 32 \text{ Pa}$

Laut dem Stabilitätsdiagramm von Rogers et al. [RTDR94] (s. Bild 5.1) ist nach Auslagerungen von $\text{Cu} / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Verbundproben bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ in $p_{\text{O}_2} = 0,02 \text{ Pa}$ (Bereich 1) ausschließlich die Bildung von CuAlO_2 als thermodynamisch stabile Verbindung zu erwarten. Bei Glühungen in $p_{\text{O}_2} = 32 \text{ Pa}$ (Bereich 2) entsteht zusätzlich Cu_2O .

Beim Anlassen in den Bereichen 1 und 2 (s. Bild 5.1) bildeten sich an den $\text{Cu} / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Grenzflächen Hohlräume mit Durchmessern zwischen $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ und $40 \text{ }\mu\text{m}$ im Cu -Kristall. Mit Hilfe von TEM und SAD-Aufnahmen wurde nachgewiesen, dass sich auf den freien $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächen innerhalb dieser Poren kein CuAlO_2 befindet (Kap. 5.1.2).

Beide in unterschiedlichen O_2 -Partialdrücken ausgelagerten Verbundproben enthalten homogene, einkristalline CuAlO_2 -Schichten mit einer Dicke zwischen 20 nm und 35 nm , die stets dieselbe Orientierungsbeziehung zum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat aufweisen. Die erhaltene Orientierungsbeziehung zwischen CuAlO_2 und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, die auch Liedtke [Lie97] bei dünnen

CuAlO₂-Reaktionsschichten gefunden hat, lautet



Ein Unterschied zwischen den erzeugten Grenzflächenprodukten besteht jedoch am Übergang der Poren (ungebundene Fläche) zur geschlossenen Grenzfläche, an der sich in beiden Fällen die CuAlO₂-Reaktionsschicht befindet. Bei Proben, die im niedrigeren O₂-Partialdruck ausgelagert wurden, existiert an dieser Stelle eine kantenförmige Ansammlung von CuAlO₂ (vgl. Bild 5.4).

Diskutiert werden im folgenden zwei Mechanismen, die zur Ausbildung dieser Kanten führen können.

Burger [Bur87] untersuchte zweidimensionale Materialtransporte beim Festkörperverschweißen von Niob und α -Al₂O₃. Als Proben wurden dafür verschieden orientierte α -Al₂O₃-Einkristalle und Niob-Einkristalle, in die zwischen 1 μ m und 5 μ m tiefe Strukturen mit periodischen Abständen durch Plasmaätzen eingebracht wurden, verwendet. Beim Zusammenfügen dieser Proben entstanden lange rechteckförmige Grenzflächenkanäle, deren Geometrieänderung als Funktion der Verschweißparameter Temperatur T, Verschweißdauer t und der Abkühlgeschwindigkeit dT/dt untersucht wurde. Die Diffusionsverschweißungen erfolgten bei Temperaturen zwischen 1560 °C und 1850 °C für 2 h bis 8 h im UHV. Der Anpressdruck betrug 4 MPa für Verschweißungen bis 1700 °C und 1,4 MPa bei 1850 °C. Die Auswertung der beim Verschweißen entstandenen Geometrieänderung erfolgte an Hand von Querschnittsproben. Vermessen wurden dafür alle Querschnittsflächen (2-dimensionale Projektion der Oberflächentopographie), die von dem ursprünglichen Querschnittsprofil abwichen.

Die unstrukturierten Oberflächen des α -Al₂O₃ wiesen nach dem Verschweißen ebenfalls eine zweidimensionale Struktur auf, die sich an den freien Nb-Oberflächen senkrecht zur Grenzfläche ausgebildet hatte und von Burger [Bur87] als Kondensathügel bezeichnet werden. Bei den Experimenten zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Größe der

Kondensathügel von der Temperatur und der Abkühlgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind in Tab. 7.2 zusammenfassend dargestellt.

Tab. 7.2: *Abhängigkeit der Größe der Kondensathügel von der verwendeten Temperatur und der Abkühlgeschwindigkeit beim Diffusionsverschweißen [Bur87]*

Verschweißtemperatur [°C]	Abkühlgeschwindigkeit dT / dt [°C / min]	Gemessene Fläche des Kondensathügels [μm^2]	Verschweißdauer [h]
1850	-20	11,6 ± 1,4	8
1560	-20	0,7 ± 0,4	8
1850	-20	7,2 ± 1,5	4
1850	-3	2,9 ± 0,9	4

Weniger Einfluss zeigte hingegen die Verschweißdauer. Insbesondere bei den niedrigeren Temperaturen (≤ 1700 °C) beobachtete Burger [Bur87] im Zeitintervall zwischen 1 h und 8 h innerhalb der Fehlergrenzen kein Wachstum der entstehenden Kondensathügel.

Um festzustellen, ob Kondensation von CuAlO_2 eine mögliche Erklärung für das Auftreten der CuAlO_2 -Kanten am Übergang zwischen den Grenzflächenporen und der geschlossenen Grenzfläche ist, wurde das Volumen der CuAlO_2 -Kante sowie das Volumen, das eine durchgehende CuAlO_2 -Reaktionsschicht innerhalb der Poren besitzen würde, an Hand von Bild 5.4 berechnet und miteinander verglichen. Die Fläche der Kante sowie des Innenbereichs der betrachteten Pore wurden durch quantitative Bildanalyse bestimmt. Die Messung der Dicke der Reaktionsschicht und der Kante wurde mit Hilfe von Profilmessungen (s. Bild 5.4) an drei verschiedenen Stellen durchgeführt und der Mittelwert berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 7.3 zusammengefasst.

Tab. 7.3: Berechnung des Volumens der CuAlO_2 -Kante und des Volumens, das eine durchgehende CuAlO_2 -Reaktionsschicht innerhalb der Poren besäße an Hand von Bild 5.4.

	Fläche [μm^2]	Dicke [nm]	Berechnetes Volumen [nm^3]
CuAlO₂-Kante			
Bild 5.4	$2,21 \pm 0,06$	$18 \pm 1,5$	$39 \pm 4,3$
CuAlO₂-Schicht (Innenbereich)			
Bild 5.4	$2,42 \pm 0,07$	$13 \pm 1,5$	$32 \pm 4,6$

Wie aus Tab. 7.3 zu ersehen ist, liegen die berechneten Volumina in der gleichen Größenordnung, so dass der von Burger als Kondensation bezeichnete Mechanismus nicht generell ausgeschlossen werden kann.

Die Entstehung der CuAlO_2 -Kanten durch Kondensation an den Innenseiten der Poren würde für den Prozessablauf bedeuten, dass beim Anlassen an der geschlossenen $\text{Cu} / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche eine CuAlO_2 -Schicht mit einer Dicke zwischen 10 nm und 20 nm wächst (vgl. Kap. 5.1). Dann erst bilden sich Poren im Cu-Einkristall.

Dieser Verlauf der Reaktionen erscheint nicht plausibel, da das Cu auf dem Aluminat ein verbessertes Haftungsverhalten und einen geringeren Kontaktwinkel zeigt (vgl. Kap. 6.4). Die thermodynamische Motivation freie Oberflächen zu bilden ist daher geringer im Vergleich zu reinen $\text{Cu} / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Grenzflächen. Weitere Mechanismen, die ein solches Aufreißen des Cu-Einkristalls an der Grenzfläche verursachen könnten, sind Volumenänderungen durch Festkörperreaktionen sowie unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten der Reaktionspartner (Kirkendall-Effekt, [Gli00]).

Die zu erwartende Volumenänderung ΔV bei Ablauf der Festkörperreaktion



kann mittels der Volumina der Elementarzellen von Cu ($V_{\text{Elementarzelle}} = 47,24 \text{ \AA}^3$), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($V_{\text{Elementarzelle}} = 226,54 \text{ \AA}^3$) und CuAlO_2 ($V_{\text{Elementarzelle}} = 120,1 \text{ \AA}^3$) sowie der benötigten Anzahl an Atomen zum stöchiometrischen Formelumsatz berechnet werden. Aus diesen Daten ergibt sich die folgende Volumenbilanz für einen Formelumsatz laut Gl. 7.5:

$$\begin{aligned} \Delta V &\leq &&= \frac{2}{3} \cdot 120,1 \text{ \AA}^3 - \frac{1}{6} \cdot 226,54 \text{ \AA}^3 - \frac{1}{2} \cdot 47,24 \text{ \AA}^3 = \\ &&&80,1 \text{ \AA}^3 - 37,8 \text{ \AA}^3 - 23,7 \text{ \AA}^3 = \\ &&&\underline{\underline{18,6 \text{ \AA}^3}} \end{aligned}$$

Im Vergleich mit dem addierten Ausgangsvolumen von $61,4 \text{ \AA}^3$ des Cu und des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ beträgt der Volumenzuwachs 30 %. Nicht berücksichtigt wurde bei dieser Berechnung die Volumenvergrößerung des Cu durch das Eindiffundieren von Gasatomen sowie durch den Anstieg der Leerstellenanzahl im Cu-Kristallgitter bei hohen Temperaturen. Der berechnete Wert gibt somit die maximale Volumenänderung an.

Diffundiert Cu schneller als Al oder O des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ entlang des Konzentrationsgradienten in den verschiedenen einkristallinen Materialien der Verbundprobe, so folgt ein Materialverlust auf der Cu-Seite sowie ein Materialüberschuss auf der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Seite der Verbundprobe. Die Bildung und Auflösung von Kristallebenen innerhalb der Diffusionszone erzeugt Spannungen im Kristall. In denjenigen Diffusionsbereichen, in denen starke Spannungen durch Materialmangel erzeugt werden, können Poren oder Risse entstehen. Gase, die in das betrachtete Material eindiffundieren können, wie z. B. H_2 , unterstützen diesen Prozess [Gli00]. In Kap. 6.2 wurde beschrieben, dass der Anstieg des ungebundenen Flächenanteils auch bei Auslagerungen in H_2 stattgefunden hat. In diesem O_2 -Partialdruck entsteht kein CuAlO_2 an der Grenzfläche. Die Löslichkeit von Cu in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht nachweisbar; es handelt sich um Grenzflächen mit einem abrupten Übergang vom Cu zum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Sch95]. Verschiedene Diffusionsgeschwindigkeiten der Atom(Ion)-Sorten können somit nicht als Erklärung der in sämtlichen Auslagerungsbedingungen entstandenen Poren herangezogen werden. Des weiteren konnte bei diesem Experiment keine Bildung von Poren

sondern lediglich ein Wachstum von Poren beobachtet werden.

Grenzflächenbereiche, die durch das Diffusionsverschweißen bedingte Restporen besitzen, können keine Reaktionsschicht auf dem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ausbilden, da als dritter benötigter Reaktionspartner das Cu fehlt. Demzufolge müssten bei den durchgeführten AFM-Untersuchungen der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächen (vgl. Kap. 5.1) auch Poren ohne Kondensationskante aufgetreten sein. Dieses war jedoch bei den 43 untersuchten Poren nicht der Fall.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass keiner der zuvor diskutierten Mechanismen, die Poren in Festkörpern erzeugen können, eine vollständige Erklärung für das Entstehen der beobachteten Kanten am Porenrand liefert. Des weiteren widersprechen die bei der vorliegenden Arbeit verwendeten niedrigen Auslagerungstemperaturen von 1000 °C und die Abkühlgeschwindigkeit von 8 °C/min dieser Hypothese. Aus diesem Grund kann die Kondensation als Ursache für die Bildung der CuAlO_2 -Kanten ausgeschlossen werden.

Ein zweiter Mechanismus, der zur Bildung der beobachteten Kanten am Porenrand führen kann und in Bild 7.3 schematisch dargestellt ist, ist der Materialtransport durch Oberflächendiffusion an den Übergangsbereich zur geschlossenen Grenzfläche. Im Gegensatz zu den geschlossenen Grenzflächen, wo der Materialtransport für die fortlaufende Festkörperreaktion durch die dicht-gepacktesten $\{0001\}$ -Netzebenen der CuAlO_2 -Reaktionsphase erfolgt, kann der Materialtransport zur Ausbildung der Kanten vollständig entlang der freien Oberflächen innerhalb der Pore verlaufen. Dies setzt sowohl eine Oberflächendiffusion von Cu als auch von Al und O des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ voraus. Die treibende Kraft für diesen Prozess ist eine Absenkung der Freien Enthalpie der Probe. Bei 1000 °C und dem verwendeten O_2 -Partialdruck von 0,02 Pa reagieren Cu, O und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zum thermodynamisch stabileren CuAlO_2 (s. Abschnitt 7.2.2). Energetisch begünstigt ist das Wachstum von CuAlO_2 an der schon vorhandenen CuAlO_2 -Zwischenschicht. Mit der Bildung von zusätzlichen CuAlO_2 -Keimen würden gleichzeitig energiereiche Oberflächen sowie Grenzflächen innerhalb einer Pore entstehen.

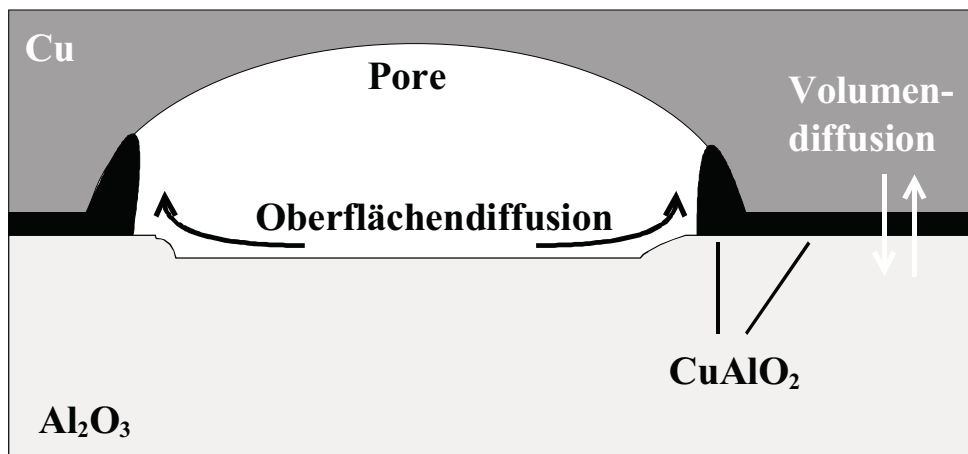


Abb. 7.3: Schematische Darstellung eines Übergangs von einer Pore zu der geschlossenen Grenzfläche mit CuAlO_2 -Zwischenschicht (96 h, 1000 °C, $p_{\text{O}_2} = 0,02 \text{ Pa}$). Verdeutlicht wird einerseits die an dieser Stelle bestehende CuAlO_2 -Kante und andererseits der Materialverlust an der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche.

Ein Materialverlust an der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche, wie er in Bild 7.3 angedeutet ist, konnte in der TEM-Aufnahme Bild. 5.7 a beobachtet werden. Weiterhin zeigte Bild 5.7 a, dass keine Korngrenzen zwischen den CuAlO_2 -Kanten und den sich anschließenden 25 nm-dicken CuAlO_2 -Schichten vorhanden sind. Es handelt sich um einkristallines CuAlO_2 mit der oben genannten Orientierungsbeziehung zum Substrat. Aus diesen Beobachtungen folgt, dass die CuAlO_2 -Schichten neben dem Wachstum senkrecht zu den $\{0001\}$ -Netzebenen auch in den Hohlraum hineinwachsen. Die abweichende Wachstumsgeschwindigkeit der Kanten, die die Dicke der Schichten um den Faktor 2 übertreffen, wird einerseits auf das frei vorliegende Volumen innerhalb der Poren zurückgeführt, das keine Umsortierung von Gitteratomen (Ionen) wie an der geschlossenen Grenzfläche erfordert. Zum anderen scheint die Diffusion der benötigten Reaktionspartner über die freie Oberfläche im Vergleich zur Volumendiffusion senkrecht zur Metall / Keramik-Grenzfläche schneller zu verlaufen. Eine ausführliche Diskussion über die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit der CuAlO_2 -Phase von den sich bietenden Diffusionswegen für die Reaktionspartner folgt in Abschnitt 7.2.2.

Für diesen Weg des Materialtransport spricht ferner, dass an sämtlichen mittels AFM in Aufsicht untersuchten Poren CuAlO_2 -Kanten nachgewiesen werden konnten. Dies muss der Fall sein, wenn die Bildung des CuAlO_2 deutlich später als die Entstehung oder das Wachstum von Poren einsetzt.

Die nachgewiesenen Reaktionsphasen an der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche bei unterschiedlichen O₂-Partialdrücken entsprachen den erwarteten Reaktionsprodukten nach dem berechneten Phasenstabilitätsdiagramm von Rogers et al. [RTDR94].

7.2.2 Ursachen der Bildung von zwei unterschiedlichen Modifikationen des CuAlO₂

Bei der Untersuchung der Reaktionsprodukte, die durch Auslagerung der diffusionsverschweißten Cu / α -Al₂O₃-Verbunde bei 1000 °C in $p_{\text{O}_2} = 32$ Pa entstanden sind, konnte neben den dünnen CuAlO₂-Schichten eine zweite makroskopische, nadelförmige Modifikation des CuAlO₂ beobachtet werden. Die Charakterisierung dieser einkristallinen Struktur mittels TEM und SAD ergab keine bevorzugten Orientierungsbeziehungen zum α -Al₂O₃-Substrat. Die beobachteten dunklen Linien innerhalb der CuAlO₂-Ausscheidungen (vgl. Bild 5.22 und 5.23) konnten mit Hilfe von HRTEM als Zwillingsdefekte im Kristallgitter, die in den {0001}-Netzebenen liegen, identifiziert werden.

Die Korngrenzen, die bei Übergängen zwischen Ausscheidungen und dünnen Reaktionsschichten beobachtet wurden, und die verschiedenen Orientierungsbeziehungen zwischen Aluminat und Substrat weisen auf einen unterschiedlichen Keimbildungsprozess von dünnen CuAlO₂-Schichten und den Nadelstrukturen hin. In der Literatur werden zwei Wege zur Bildung von CuAlO₂ beschrieben [JA75, KJ86]; ein einstufiger Reaktionsweg, bei dem eine direkte Reaktion von Cu und α -Al₂O₃ mit dem gelösten Sauerstoff stattfindet, und ein zweistufiger Prozess über das Zwischenprodukt Cu₂O. Dieses Reaktionsschema ist in Bild 7.4 dargestellt.

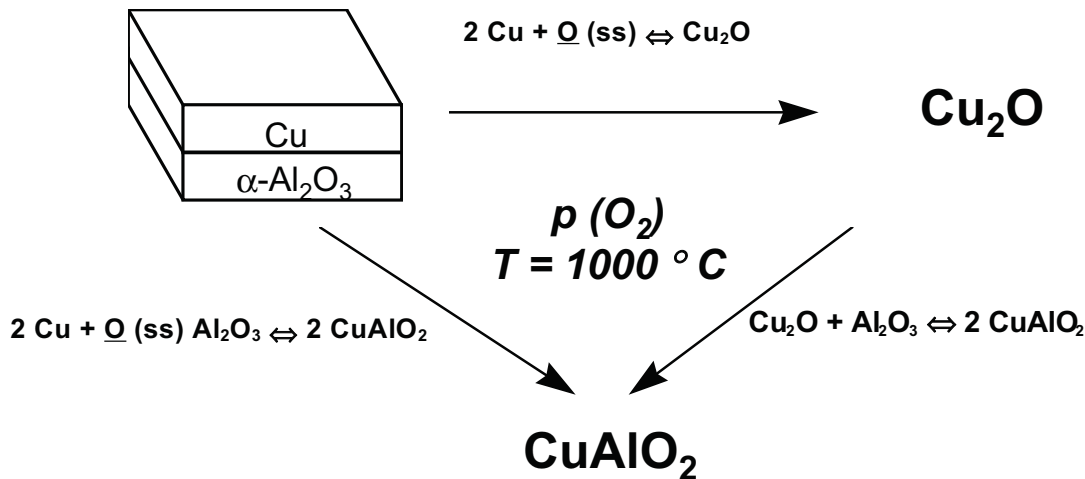


Bild 7.4: Darstellung von zwei möglichen Reaktionspfaden zur Bildung von CuAlO_2 .

Bei Auslagerungen im Bereich 2 (s. Bild 5.1) ist nach der Eindiffusion des Sauerstoffs eine Cu_2O -Bildung auf den Cu-Oberflächen innerhalb der Poren zu erwarten, da diese Festkörperreaktion an der freien Oberfläche schneller ablaufen kann als innerhalb des Festkörpers und somit den eindiffundierenden Sauerstoff verbraucht. Cu_2O wurde mittels TEM in Proben, die für 96 h ausgelagert wurden, nicht nachgewiesen. Diese Verbindung konnte jedoch nach kürzeren Glühzeiten (z. B. 10 h) mit Hilfe der optischen Mikroskopie identifiziert werden. Die treibende Kraft für eine anschließende Fortsetzung der Reaktion bis zum Erreichen des Endprodukts CuAlO_2 ist die Absenkung der Freien Enthalpie ΔG des Systems. Bei 1000°C besitzt CuAlO_2 eine Freie Bildungsenthalpie von $-53,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, während das Cu(I)-Oxid die höhere Freie Bildungsenthalpie von $-42,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ aufweist [Tru92]. Dies bedeutet, dass CuAlO_2 bei den innerhalb der vorliegenden Arbeit verwendeten Auslagerungsbedingungen die thermodynamisch stabilere Phase ist (s. Bild 5.1).

Ein Zusammenhang zwischen makroskopischen CuAlO_2 -Nadeln, der Anwesenheit von Cu_2O und freiem Reaktionsvolumen vermitteln ebenfalls die in Anhang A2 beschriebenen Auslagerungsexperimente von $2,2 \mu\text{m}$ dicken, geschlossenen Cu-Filmen auf basalorientiertem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Oberflächenuntersuchungen mittels SEM zeigten, dass der Cu-Film aufgerissen war. Erkennbar sind sowohl einzelne oxidierte Cu-Inseln als auch CuAlO_2 -Nadeln. Diese sind

ausnahmslos mit den Cu / Cu₂O-Inseln verbunden und weisen das ebenfalls an den Cu / α -Al₂O₃-Verbunden beobachtete anisotrope Wachstumsverhalten auf.

Das Vorhandensein der oben erwähnten Basalzwillinge entlang der (0001)-Ebene in der nadelförmigen Kristallstruktur stützt die Annahme einer zweistufigen Reaktion über das Zwischenprodukt Cu₂O. Diese Kristalldefekte traten ebenfalls bei Beraud et al. [BCEJT89] nach einer Flüssigphasen-Reaktion bei 1065 °C zwischen Cu₂O und α -Al₂O₃ auf. Lindén et al. [LIMKY99] fanden als Grund für das Auftreten dieser Basalzwillinge eine Übersättigung des CuAlO₂ mit Sauerstoff. Da laut dem Phasenstabilitätsdiagramm von Al / Cu / O [RTDR94] für die Bildung von Cu₂O ein höherer Sauerstoffpartialdruck als von CuAlO₂ benötigt wird und freier Sauerstoff in den Poren durch den Diffusionsprozess vorhanden ist, herrscht bei der Bildung von CuAlO₂ im zweiten Schritt eine Übersättigung der Reaktionsphase mit O₂.

Zur Erklärung des schnelleren Wachstums der CuAlO₂-Ausscheidungen im Vergleich zu den dünnen Reaktionsschichten werden im TEM-Bild 7.5 verschiedene Diffusionswege zur Bildung der zwei unterschiedlichen Modifikationen betrachtet und anschließend bewertet. Bild 7.5 zeigt noch einmal die unter Kapitel 5.2.2 ausgewertete Probenstelle, die sowohl eine dünne CuAlO₂-Schicht (s. Ausschnitt Bild 5.19) als auch zwei unterschiedlich orientierte Ausscheidungen (Querschnitt durch zwei CuAlO₂-Nadeln) aufweist. Betrachtet wird für die Diskussion die dreiecksförmige Ausscheidung in der Bildmitte, die im Vergleich zu der benachbarten 25 nm-dicken Reaktionsschicht Dimensionen im μ m-Maßstab besitzt. Eingezeichnet sind Diffusionswege zum Transport der benötigten Ionen zur Festkörperreaktion:

- a) Diffusion entlang der (0001)-Ebenen im CuAlO₂,
- b) Grenzflächendiffusion zwischen CuAlO₂ und dem α -Al₂O₃-Substrat,
- c) Korngrenzendiffusion zwischen unterschiedlich orientierten CuAlO₂-Ausscheidungen.

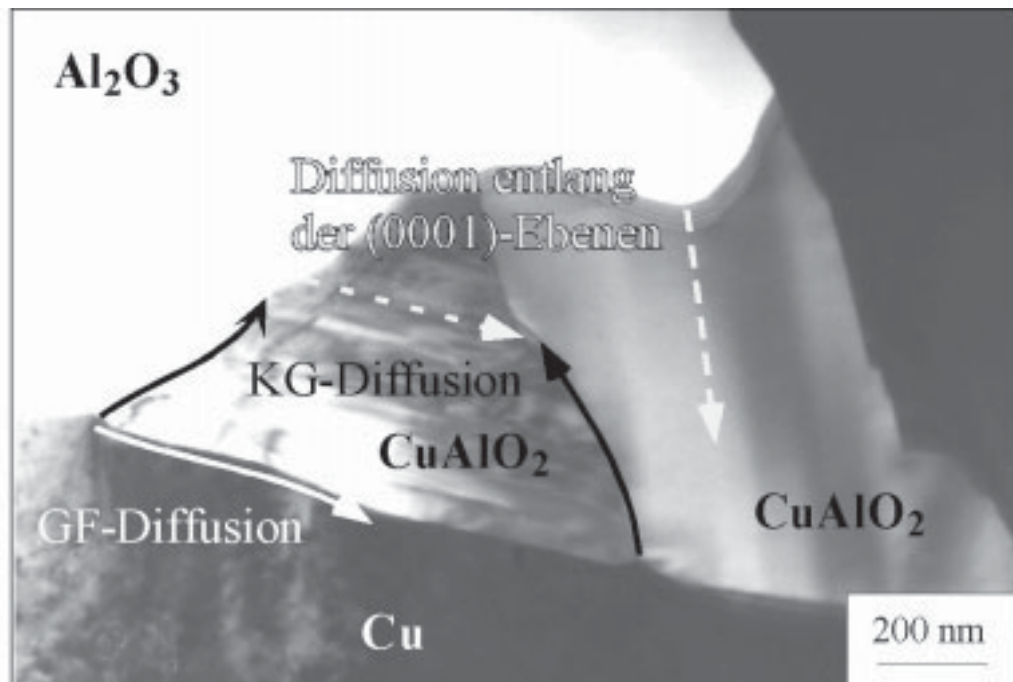


Bild 7.5: Diffusionspfade für Cu, Al und O, die für das deutlich schnellere Wachstum der CuAlO_2 -Nadeln verglichen mit den CuAlO_2 -Schichten senkrecht zur ursprünglichen Grenzfläche verantwortlich sind.

Das zweidimensionale Wachstum des gezeigten Nadelquerschnitts in Bild 7.5 muss an einem Punkt auf der unteren Seite der Dreiecksstruktur begonnen haben, da dort die breiteste Stelle der Ausscheidung mit einer Länge von ca. $1\ \mu\text{m}$ vorliegt. Parallel dazu verlaufen die $\{0001\}$ -Ebenen im Kristallgitter (s. Kap. 5.2.2). Das Verhältnis V_1 der Wachstumsgeschwindigkeiten senkrecht und entlang der $\{0001\}$ -Ebenen von CuAlO_2 ergibt sich aus dem Quotienten der gemessenen CuAlO_2 -Schichtdicke d_{Schicht} und der Länge $l_{\text{Ausscheidung}}$ der CuAlO_2 -Ausscheidung.

$$V_1 = \frac{d_{\text{Schicht}}}{l_{\text{Ausscheidung}}} = \frac{35\text{nm}}{1033\text{nm}} = 0,03$$

Aus dem Vergleich der Wachstumsgeschwindigkeiten folgt, dass der Materialtransport innerhalb des CuAlO_2 -Kristallgitters parallel zu den $\{0001\}$ -Ebenen gegenüber senkrecht zu den $\{0001\}$ -Ebenen bevorzugt ist. Die schichtenartige Kristallstruktur, in der entlang der c-Achse in jeder Netzebene ausschließlich Ionen eines Elements vertreten sind (vgl. Kap. 2.5.1),

besitzt offene Kanäle senkrecht zur Basalebene.

Da die Breite der Ausscheidung in Bild 7.5 zum oberen Bildbereich abnimmt, muss das Wachstum dort zu einem späteren Zeitpunkt eingesetzt haben. Das Verhältnis V_2 der Wachstumsgeschwindigkeit, die durch die Diffusion von Ionen senkrecht zu den $\{0001\}$ -Ebenen und entlang der Grenzfläche zwischen CuAlO_2 und dem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder der CuAlO_2 -Korngrenze bestimmt wird, ergibt sich aus dem Quotienten der gemessenen CuAlO_2 -Schichtdicke d_{Schicht} und der Höhe $h_{\text{Ausscheidung}}$ der CuAlO_2 -Ausscheidung:

$$V_2 = \frac{d_{\text{Schicht}}}{h_{\text{Ausscheidung}}} = \frac{35\text{nm}}{633\text{nm}} = 0,06$$

Da die Höhe der nadelförmigen CuAlO_2 -Modifikation die Dicke der CuAlO_2 -Schichten um den Faktor 18 übertrifft, ist die Diffusion senkrecht zu den $\{0001\}$ -Ebenen als einziger Transportmechanismus auszuschließen. Die Diffusion muss hierbei zusätzlich entlang der Grenzfläche zwischen CuAlO_2 und dem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder der CuAlO_2 -Korngrenze erfolgt sein.

Zur Ausbildung der homogenen CuAlO_2 -Schichten an geschlossenen Grenzflächen verbleibt ausschließlich die Diffusion von Atomen und Ionen durch die $\{0001\}$ -Netzebenen. Die dichtgepacktesten O-Ebenen, die versetzt zueinander liegenden Atompositionen in $[0001]$ -Richtung sowie das Durchdringen der senkrecht zur (0001) -Ebene in sich geladenen Atomebenen erschweren den Materialtransport und erklären somit das anisotrope Wachstums- und Diffusionsverhalten des CuAlO_2 .

7.3 Diskussion des Herstellungsprozesses und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diffusionsverschweißte Cu / α -Al₂O₃-Verbunde in definierten O₂-Partialdrücken angelassen und im Anschluss die an der Grenzfläche entstandenen Reaktionsprodukte untersucht. Die Ergebnisse der Charakterisierung dieser ausgelagerten Cu / α -Al₂O₃-Verbunden (Kap. 5) haben gezeigt, dass Auslagerungsexperimente in $p_{\text{O}_2} = 0,02$ Pa zu homogenen, einkristallinen CuAlO₂-Schichten führen, die eine niedrig-indizierte Orientierungsbeziehung zum α -Al₂O₃-Substrat aufweisen. Diese Reaktionsschichten sind jedoch an Probenbereichen, die Poren im Cu aufweisen, unterbrochen. Am Übergang zwischen Poren und der geschlossenen Grenzfläche haben sich CuAlO₂-Ansammlungen gebildet (s. Abschnitt 7.2.1). Bei Auslagerungen in $p_{\text{O}_2} = 32$ Pa traten zusätzlich mesoskopische CuAlO₂-Nadeln mit einer hohen Anzahl an Zwillingsdefekten in der Kristallstruktur sowie uneinheitlichen Orientierungsbeziehungen zum α -Al₂O₃-Substrat auf.

Als bedeutender Faktor haben sich bei sämtlichen Auslagerungsexperimenten die beobachteten Poren an der Grenzfläche erwiesen, die Störungen im Wachstum der Reaktionsschicht, z. B. durch unterschiedliche Möglichkeiten für die Keimbildung der CuAlO₂-Phase an den ungebundenen Oberflächen innerhalb von Poren (s. Abschnitt 7.2.2), bewirken. Restporen an der Grenzfläche vor dem Anlassen sind eine Folge des verwendeten Herstellungsverfahrens der Verbundproben; der Diffusionsverschweißung. Ein Problem der verwendeten Diffusionsverschweißanlage liegt in der stark eingeschränkten Wahl der Probengeometrien. Die für diese Arbeit eingesetzten Proben besitzen in der Regel eine Dicke von 2 mm und eine Fläche von $15 \cdot 10 \text{ mm}^2$, um innerhalb der Anlage transportfähig zu sein [Klo80]. Anpressdrücke von 6 MPa und 8 MPa führten bei der o. g. Geometrie des Cu-Einkristalls zu einer starken plastischen Deformation des Cu-Einkristalls senkrecht zur Grenzfläche. Trotz Anhebung der Verschweißtemperatur und der Verschweißdauer sowie des Aufbringens des maximalen mechanischen Anpressdrucks ohne deutliche Beschädigung des Cu-Einkristalls konnten die Restporen beim Diffusionsverschweißen bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Cu / α -Al₂O₃-Verbundproben nicht beseitigt werden.

Um die gleichen Versuche an idealen, das heißt porenfreien, Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen umzusetzen wurden mit Hilfe von Molekularstrahlepitaxie (MBE) und anschließendem Sputtern geschlossene, dünne 2,2 μ m-Cu-Filme hergestellt und diese anschließend unter gleichen Versuchsbedingungen ausgelagert. Versuche (s. Anhang A2) ergaben, dass sich durch das nicht-benetzende Verhalten des Cu auf dem α -Al₂O₃-Substrat schon nach 20 min eine große Anzahl einzelner Cu-Inseln geformt hatte und somit auch hierbei keine durchgehende Reaktionsschicht erzeugt werden kann.

Die Herstellung einer porenfreien Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche mit der benötigten Dicke der einkristallinen Cu-Schicht könnte durch eine Kombination von Molekularstrahlepitaxie (MBE) und Diffusionsverschweißung verwirklicht werden. Die erforderliche, ideale Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche wird hierbei in einem ersten Schritt mittels MBE produziert. Der folgende Herstellungsschritt besteht aus einer UHV-Diffusionsverschweißung des dünnen einkristallinen Cu-Films mit einem Cu-Einkristall der gleichen Orientierung.

Ein zweiter Faktor ist das verwendete Reaktionsgas. Die Anwesenheit von hohem H₂- und O₂-Gehalten im Reaktionsgas bei Auslagerungen in 1000 °C führt zu einer Agglomeration von Leerstellen an der Grenzfläche, so dass auch vollständig gebundene Grenzflächen Poren ausbilden können. Für weitere Versuche sollte auf den Einsatz von H₂ zum Erzeugen von reduzierenden Bedingungen bezüglich des Cu beim Aufheizen verzichtet werden.

Sollte eine Auslagerung von vollständig gebundenen Verbundproben in $p_{O_2} = 0,02$ Pa (Ar + O₂ oder Vakuum mit O₂) zu den gewünschten dünnen CuAlO₂-Filmen führen, so ließen sich nach dem Ablösen der Cu-Schicht Benetzungsexperimente auf der ebenen CuAlO₂-Oberfläche mit flüssigen Cu-Tropfen (sessile drop Methode, s. Kapitel 2.2) durchführen. Diese Versuchsergebnisse erlaubten einen direkten Vergleich mit dem gut untersuchten Benetzungsverhalten von flüssigem Cu auf α -Al₂O₃. Von wissenschaftlichem Interesse ist ebenfalls die Keimbildung und das Wachstum der CuAlO₂-Reaktionsphase mit Hilfe von HRTEM und AEM.

Anhang

A1 Kalibrierung des Sauerstoffpartialdrucks

In Tab. A1 sind die theoretischen und experimentell erhaltenen Spannungswerte sowie die resultierenden Partialdrücke aufgelistet und in Bild A1 gegeneinander aufgetragen. Zum Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten wurde die ideale Messgerade, für die die gemessene Spannung gleich der theoretischen ist, hinzugefügt.

Tab. A1: Theoretische und gemessene Spannung: Ermittlung einer Geradengleichung für Abweichungen der experimentellen O_2 -Partialdrücke von den theoretischen.

Gas	Theor. Spannung [mV]	Gemessene Spannung [mV]	Theoretischer p_{O_2} [ppm]	Gemessener p_{O_2} [ppm]
1	148,882	150,364	334	313,26
2	228.85	235,915	10,5	7,73

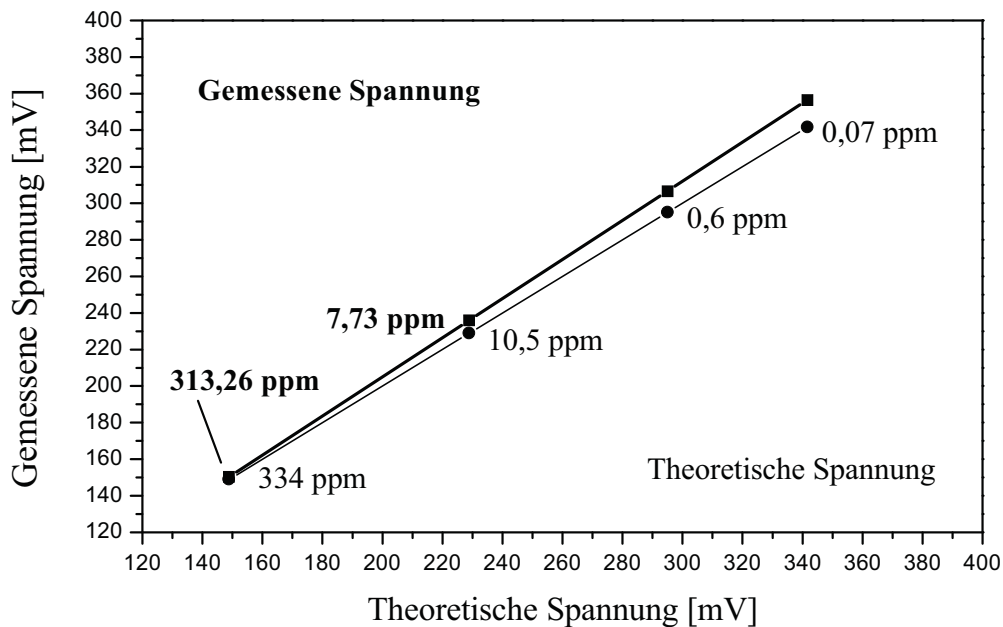


Bild A1: Auftragung der theoretischen Spannungswerte gegen die gemessenen Spannungen

Aus der ermittelten Geradengleichung $y_{U,theor} = -8,9122 + 1,0698 \cdot x_{U,mess}$ werden anschließend die einzustellenden p_{O_2} -Drücke, die den tatsächlichen Partialdrücken von $p_{O_2} = 0,6$ ppm und $0,08$ ppm entsprechen, ausgerechnet (Tab. A2). Diese Werte entsprechen der oberen und unteren Grenze des Auslagerungsbereichs I im ternären Stabilitätsdiagramm Cu / Al / O (s. Kap. 5.1).

Tab. A2: Umrechnung des gemessenen p_{O_2} in den tatsächlichen p_{O_2}

Tatsächliche Spannung [mV]	Tatsächlicher p_{O_2} [ppm]	Gemessene Spannung [mV]	Gemessener p_{O_2} [ppm]
295,002	0,6	306,688	0,3
341,576	0,08	356,513	0,04

Um die gewünschten Auslagerungsbereiche anzufahren, sind als obere und untere Grenze $p_{O_2} = 0,3$ ppm und $0,04$ ppm zu wählen.

A2 Auslagerung von 2,2 μm -dicken Cu-Filmen auf basalorientierten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten in $p_{O_2} = 32$ Pa

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Auslagerungen von $2,2 \mu\text{m}$ dicken Cu-Filmen auf (0001)-orientierten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten durchgeführt und die Cu-Oberfläche mit Hilfe von SEM untersucht.

Eine Schicht von $0,2 \mu\text{m}$ Cu wurde auf dem einkristallinen Substrat bei einer Substrattemperatur von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ gewachsen. Vor dem Aufdampfen wurden die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Einkristalle mit Aceton und Methanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend in der MBE-Kammer ausgelagert ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $3 \cdot 10^{-8}$ Pa, 2 h) um kontaminationsfreie sowie stöchiometrische Oberflächen zu erhalten. Cu einer Reinheit von 99,99 % wurde verdampft und das Aufwachsen des Cu-Films ($0,5 \text{ nm / min}$) mittels *In situ* RHEED überwacht. Ab einer gewachsenen Cu-Schichtdicke von etwa 100 nm zeigte sich ein RHEED-Spektrum, das das epitaktischen Wachstum von Cu auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ der Orientierung $(111)[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Cu}} \parallel [(0001)[11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ wiedergibt. Auf die MBE-gewachsene Cu-Schicht wurde ebenfalls

unter UHV-Bedingungen eine 2 μm dicke Cu-Schicht aufgesputtert. Die gewählten MBE-Prozessparameter basieren auf der Dissertation von Dehm [Deh95]. Sämtliche Dünnschichtproben wurden unter reduzierenden Bedingungen mit einer Aufheizrate von ca. 18 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 1000 $^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und anschließend für 20 min bzw. 30 min in $p_{\text{O}_2} = 32 \text{ Pa}$ ausgelagert.

Bild A2 zeigt eine SEM-Aufsichtsaufnahme eines ausgelagerten Cu-Films auf einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat (20 min, 1000 $^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 32 \text{ Pa}$). Zu sehen sind einzelne Cu-Inseln, die an der Oberfläche oxidiert sind, was an der rauhen Oberflächenstruktur zu erkennen ist.

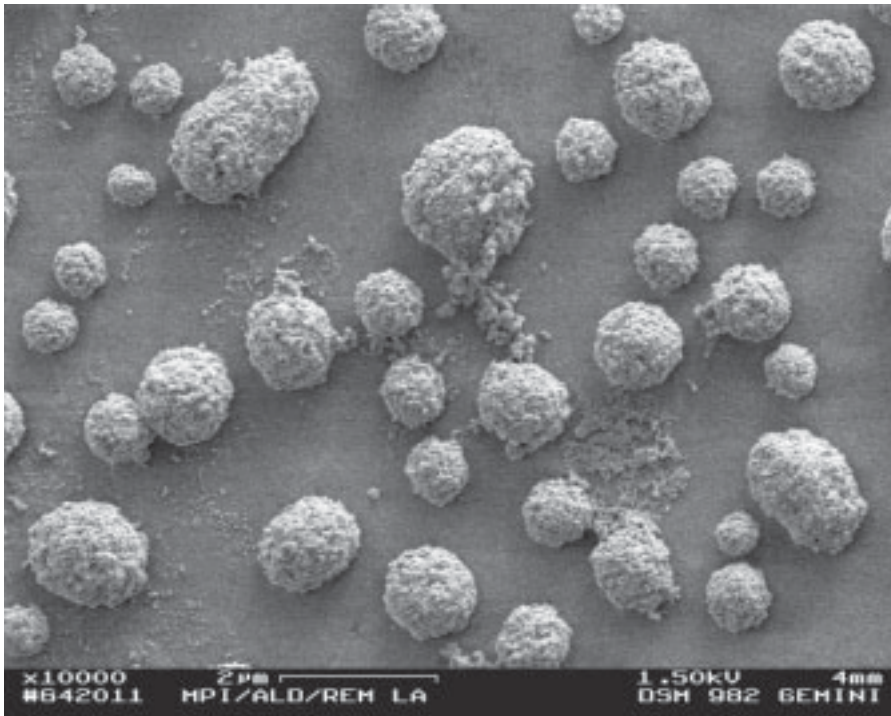


Bild A2: SEM-Aufsichtsaufnahme auf einen ausgelagerten 2,2 μm -dünnen, epitaktischen Cu-Film auf einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat (20 min, 1000 $^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 32 \text{ Pa}$). Zu sehen sind einzelne Cu-Inseln, die an ihrer Oberfläche oxidiert sind. Diese Inseln sind durch ein Aufreißen des geschlossenen Cu-Films beim Auslagerungsprozess entstanden und demonstrieren das entnetzende Verhalten von Cu auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Diese Inseln sind durch das Aufreißen des zu Beginn geschlossenen Cu-Films entstanden. Mit Hilfe der SEM-Aufnahmen konnte deren Höhe abgeschätzt werden, die $\leq 2,2 \mu\text{m}$ beträgt. Aus der Cu-Materialbilanz zwischen den Inseln und den unbedeckten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Bereichen mit der

ursprünglichen Cu-Film-Dicke lässt sich ableiten, dass sowohl ein Verdampfen des Metalls in den Reaktionsgasstrom als auch ein entnetzende Verhalten von Cu auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ beim Anlassen stattgefunden hat.

Eine zweite SEM-Aufnahme (Bild A3) zeigt eine Aufsicht auf eine ausgelagerte Dünnschichtprobe (30 min, 1000 °C, $p_{\text{O}_2} = 32 \text{ Pa}$), die ebenfalls vor dem Anlassen einen 2,2 μm -dünnen, geschlossenen Cu-Film besaß. Zu sehen sind sowohl einzelne oxidierte Cu-Inseln als auch CuAlO_2 -Nadeln. Diese sind ausnahmslos mit den Cu / Cu_2O -Inseln verbunden und weisen das schon an den Cu / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Verbunden beobachtete anisotrope Wachstumsverhalten auf (vgl. Kap. 5.2).

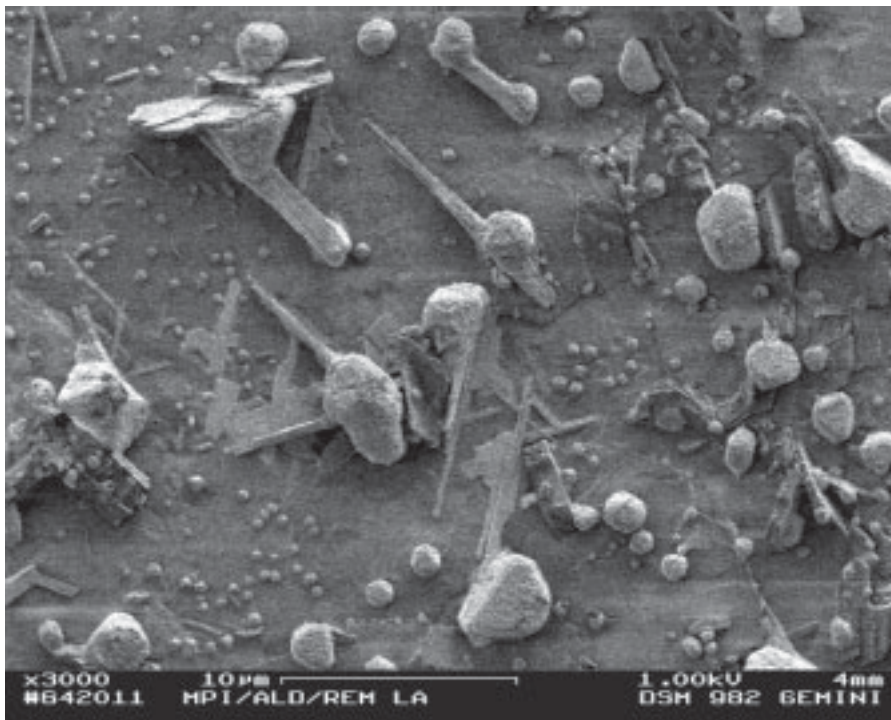


Bild A3: SEM-Aufsichtsaufnahme auf einen ausgelagerten 2,2 μm -dünnen Cu-Film auf einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat (30 min, 1000 °C, $p_{\text{O}_2} = 32 \text{ Pa}$). Zu sehen sind einzelne Cu-Inseln, die an der Oberfläche oxidiert und mit den zusätzlich entstandene CuAlO_2 -Nadeln verbunden sind.

Der Kontaktwinkel von sauerstoffarmem Cu (flüssiger und fester Zustand) auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist größer als 90 °, was einem nicht-benetzendem Verhalten entspricht. Thermodynamisch betrachtet entsprechen daher die beobachteten Inseln, wenn diese den für die gewählten Versuchsbedingungen spezifischen Kontaktwinkel aufweisen, im Gegensatz zu einem

geschlossenen Film dem Gleichgewichtszustand. Das entnetzende Verhalten wird als ein Teilprozess für den Anstieg des ungebundenen Flächenanteils an der Grenzfläche zwischen massiven Cu-Kristallplättchen und dem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei den in Kap. 5 und 6 beschriebenen Auslagerungsversuchen verantwortlich gemacht.

Die freie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche erlaubt ein Wachstum der CuAlO_2 -Reaktionsphase, das nicht an eine Diffusion durch die $\{0001\}$ -Ebenen des Aluminats gebunden ist wie die an geschlossenen, diffusionsverschweißten $\text{Cu}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche entstandenen dünnen CuAlO_2 -Schichten (vgl. Kap. 5). Die Topographie und die Ausrichtung der in Bild A3 gezeigten CuAlO_2 -Nadeln entspricht der in im Kap. 5.2 beschriebenen nadelförmigen CuAlO_2 -Struktur.

A3 Gemessene Porendurchmesser (Bild 6.2) und Auswertung

In Tab. A3 sind die aus Bild 6.2 ermittelten Porendurchmesser sowie die daraus zu berechnenden Größen der Porengrundfläche, der Porenhöhen und der Porenvolumina aufgeführt.

Tab. A3: Gemessene Porendurchmesser mit einem Durchmesser von $> 1 \mu\text{m}$ (Bild 6.2) und Berechnung der Porengrundflächen, -höhen und -volumina (s. Kap 6.1 und Kap 7.1)

Poren-Nr.	Durchmesser d der Pore [μm]	Fläche der Poren [μm^2] $A = \left(\frac{1}{2}d\right)^2$	Höhe h der Pore [μm] $h = 0,27 \pm 0,03 \cdot d$	Porenvolumen [$\cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3$] $V_{\text{Kugelkappe}} = \frac{1}{6}\pi h(3a^2 + h^2)$
3 Poren mit einem Durchmesser $\geq 1 \mu\text{m}$				
1	$1,06 \pm 0,05$	$0,88 \pm 0,08$	-	-
2	$1,95 \pm 0,05$	$2,99 \pm 0,15$	-	-
3	$2,01 \pm 0,05$	$3,17 \pm 0,16$	-	-

Poren-Nr.	Durchmesser d der Pore [μm]	Fläche der Poren [μm^2] $A = \left(\frac{1}{2}d\right)^2$	Höhe h der Pore [μm] $h = 0,27 \pm 0,03 \cdot d$	Porenvolumen [$\cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3$] $V_{\text{Kugelkappe}} = \frac{1}{6}\pi h(3a^2 + h^2)$
15 Poren mit einem Durchmesser < 1 μm				
1	0,30 \pm 0,05	0,07 \pm 0,02	0,08 \pm 0,02	3 \pm 1,3
2	0,32 \pm 0,05	0,08 \pm 0,02	0,09 \pm 0,02	4 \pm 1,5
3	0,36 \pm 0,05	0,1 \pm 0,03	0,10 \pm 0,03	5 \pm 2,2
4	0,41 \pm 0,05	0,13 \pm 0,03	0,11 \pm 0,03	8 \pm 3,2
5	0,42 \pm 0,05	0,14 \pm 0,03	0,11 \pm 0,03	9 \pm 3,4
6	0,51 \pm 0,05	0,20 \pm 0,04	0,14 \pm 0,03	15 \pm 4,6
7	0,52 \pm 0,05	0,21 \pm 0,04	0,14 \pm 0,03	16 \pm 4,9
8	0,59 \pm 0,05	0,27 \pm 0,05	0,16 \pm 0,03	24 \pm 7,2
9	0,65 \pm 0,05	0,32 \pm 0,05	0,18 \pm 0,03	32 \pm 9,6
10	0,67 \pm 0,05	0,35 \pm 0,05	0,18 \pm 0,03	35 \pm 10,5
11	0,67 \pm 0,05	0,35 \pm 0,05	0,18 \pm 0,03	35 \pm 10,5
12	0,7 \pm 0,05	0,38 \pm 0,05	0,20 \pm 0,04	42 \pm 12,5
13	0,8 \pm 0,05	0,50 \pm 0,06	0,22 \pm 0,04	60 \pm 15,3
14	0,83 \pm 0,05	0,54 \pm 0,06	0,22 \pm 0,04	67 \pm 16,6
15	0,84 \pm 0,05	0,55 \pm 0,07	0,23 \pm 0,04	70 \pm 17,2

Literaturverzeichnis

- [AHMSEHL89] S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings, P. K. Hansma M. Longmire und J. Gurley, *J. Appl. Phys.*, **76**, 172, 1989
- [AM88] N. H. Amer und G. Meyer, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1045, 1988
- [Ant70] T. R. Anthony, *Acta Metall.*, **18**, 471, (1970)
- [AT84] P. Aldebert und J.-P. Taverse, *H. Temp. - H. Pres.*, **16**, 127, (1984)
- [Atk96] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 913, 1996,
- [Bat89] M. Batfalsky, *Joining ceramics, glass and metals*, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e. V., Oberursel, 242, (1989)
- [BC74] T. E. O'Brien und A. C. Chaklader, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 329, 1974
- [BCEJT89] C. Beraud, M. Courbiere, C. Esnouf, D. Juve und D. Treheux, *J. Mater. Sci.*, **24**, 4545, 1989
- [BK84] F. A. Benko und F. P. Koffyberg, *J. Phys. & Chem. Sol.*, **45**(1), 57, (1984)
- [BSHL96] J. Bischof, D. Scherer, S. Herminghaus und P. Leiderer, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(8), 1536, (1996)
- [BSP88] K. Burger, W. Schulte und G. Petzow, *Z. zahnärztliche Implantologie*, **4**, 22, (1988)
- [CHL67] L. M. Clarebrough, P. Humble und M. H. Loretto, *Acta Met.*, **15**, 1007, (1967)
- [CHTC92] F. R. Chen, T. C. Hsu, I. F. Tsu und L. Chang, *Mater. Chem. Phys.*, **32**, 207, (1992)

- [Crä96] K. Crämer, Dissertation, Universität Freiburg, 1996
- [CZRTCKPW
MMRS93] R. J. Cava, H. W. Zandbergen, A. P. Ramirez, H. Tagaki, C. T. Chen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., J. V. Waszczuk, G. Meigs, R. S. Roth und L. F. Schneemeyer, *J. Sol. State Chem.*, **104**, 437, (1993)
- [Deh95] G. Dehm, Dissertation, Universität Stuttgart, 1995
- [DEPT92] J. Douin, T. Epicier, J.-M. Penisson und A. Thorel, *Mat. Chem. & Phys.*, **32**(1), 77, (1992)
- [Die82] W. Diem, Dissertation, Universität Stuttgart, 1982
- [Die98] M. Diemer, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 1998
- [DKS68] P. S. Dobson, S. Kritzingler und R. E. Smallman, *Phil. Mag.*, **17**, 769, (1968)
- [DRDR95] G. Dehm, M. Rühle, G. Ding und R. Raj, *Phil Mag. B*, **71**(6), 1111, (1995)
- [DSKS91] L. Deutschmann, H. Suhr, D. Krug und U. Straub, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **341**, 339, (1991)
- [DSRR98] G. Dehm, C. Scheu, M. Rühle und R. Raj, *Acta Mater.*, **46**(3), 759, (1998)
- [EE90] T. Epicier und C. Esnouf, *Phil. Mag. Lett.*, **61**(5), 285, (1990)
- [Ege86] R. F. Egerton, *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York, (1986)
- [EP90] G. Elssner und G. Petzow, *ISIJ International*, **30**, 1011, (1990)
- [FEGM89] H. F. Fischmeister, G. Elssner, B. Gibbesch und W. Mader, in Proc. MRS Int. Meeting on "Advanced materials", **8**, Metal-ceramic joints, Pittsburgh, PA, Materials Research Society, 227, 1989,

- [FG76] E. Fromm und E. Gebhardt, Gase und Kohlenstoff in Metallen, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 657, 1976
- [Fra64] F. C. Frank, *Acta Cryst.*, **18**, 862, (1965)
- [GC94] M. G. L. Gustafsson und J. Clark, *J. Appl. Phys.*, **76**, 172, 1994
- [GDP91] M. Gautier, J. P. Durand und L. Pham Van, *Surface Sci. Let.*, **249**, 327, (1991)
- [GE92] B. Gibbesch und G. Elssner, *Acta Metall. Mater.*, **40**, 59, (1992)
- [GEBP89] B. Gibbesch, G. Elssner, E. Bischoff und G. Petzow, *Z. zahnärztliche Implantologie*, **5**, 108, (1989)
- [Ger97] Ch. Gerthsen, Physik, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 632, 1997
- [Ges67] W. Gessner, *Z. anorg. Chem.*, **352**, 145, (1967)
- [Gib91] B. Gibbesch, Dissertation, Universität Stuttgart, 1991
- [GL81] B. Gallois und C. H. P. Lupis, *Metall. Trans.*, **12B**, 549, 1981
- [Gli00] M. E. Glicksman, Diffusion in Solids, John Wiley & Sons, New York, (2000)
- [GPLT92] M. J. Godbole, A. P. Pedraza, D. H. Loendes und J. R. Thompson, *Mater. Soc. Symp. Proc.*, **253**, 583, (1992)
- [GT96] E. J. Gonzalez und K. P. Trumble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(1), 114, (1996)
- [GM91] Q. Guo und P. J. Møller, *Surface Sci.*, **244**, 228, (1991)
- [GW64] A. M. M. Gadalla und J. White, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **63**(1), 39, (1964)
- [Haa85] P. Haasen, Physikalische Metallkunde, Springer-Verlag, Berlin, (1985)

- [Hei70] M. Heimendahl, Einführung in die Elektronenmikroskopie, Vieweg-Verlag, Braunschweig, (1970)
- [HM68] J. E. Harris und B. C. Masters, *Phil. Mag.*, **17**, 673, (1968)
- [IIMKTM83] T. Ishiguro, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, K. Tanaka und F. Marumo, *Acta Cryst.*, **B39**, 564, (1981)
- [How93] J. M. Howe, *Int. Mat. Rev.*, **38**(5), 233, (1993)
- [HW71] A. F. Hollemann und E. Wieberg, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter & Co., Berlin, (1971)
- [IKMK81] T. Ishiguro, N. Kitazawa, N. Mizutani und M. Kato, *J. Sol. St. Chem.*, **40**, 170, (1981)
- [JA75] K. T. Jacob und C. B. Alcock, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(5), 192, (1975)
- [Kat76] G. Katz, *Thin Solid films*, **33**, 99, (1976)
- [KEPS92] D. Korn, G. Elssner, G. Petzow und W. Schulte, *Z. zahnärztliche Implantologie*, **8**, 136, (1992)
- [KGKE89] G. Kiessler, B. Gibbesch, K. Kunkel und G. Elssner, Metallographie, Dr. Riederer-Verlag, Stuttgart, **20**, 123, (1989)
- [Kit96] Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag GmbH, München, 52, 1996
- [KJ83] B. U. Köhler und M. Jansen, *Z. Krist.*, **165**, 313, (1983)
- [KJ86] B. U. Köhler und M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.*, **543**, 73, (1986)
- [KK92] S. T. Kim und C. H. Kim, *J. Mat. Sci.*, **27**, 2061, (1992)

- [KK94] S. C. Khatri und M. J. Koczak, *The Encyclopedia of Advanced Materials*, Elsevier Science Ltd, Oxford, 1015, (1994)
- [Klo80] J. T. Klomp, *J. Mater. Sci.*, **15**, 2483, 1980
- [Kor93] D. Korn, Dissertation, Universität Stuttgart, (1993)
- [KR92] C. M. Kennefick und R. Raj, *Acta Metall. Mater.*, **40**(4), 615, (1992)
- [KYHKYH97] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi und H. Hosono, *Nature*, **389**(6654), 939, (1997)
- [Krä01] S. Krämer, Dissertation, Universität Stuttgart, (2001)
- [LB67] Landolt und Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Heidelberg, Springer-Verlag, (1967)
- [LCE98] D. M. Lipkin, D. R. Clarke und A. G. Evans, *Acta Mater.*, **46**(13), 4835, (1998)
- [LL85] W. E. Lee und K. P. D. Lagerlöf, *J. Electron Microscopy Technique*, **2**, 247, (1985)
- [Lei92] Quantimet 500, Benutzerhandbuch, Cambridge, Leica Cambridge Ltd, GB, 1992
- [Lie97] A. Liedtke, Dissertation, Universität Stuttgart, (1997)
- [LIMKY99] J. Lindén, K. Isawa, J. Miettinen, M. Karppinen und H. Yamauchi, *Physica B*, **271**, 223, (1999)
- [LO88] S. T. Lin und P. D. Ownby, *J. Mater. Sci.*, **23**, 3187, (1988)
- [Lor84] M. H. Loretto, *Electron Beam Analysis of Materials*, Chapman and Hall, London, (1984)
- [May93] J. Mayer, *J. Micro. Anal.*, **25**, 21, (1993)

- [MC63] S. K. Misra und A. C. D. Chaklader, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 509, (1963)
- [MC85] S. P. Mehrotra und A. C. D. Chaklader, *Metall. Trans. B*, **16B**, 567, (1985)
- [MC91] S. Mellul und J.-P. Chevalier, *Phil. Mag. A*, **64**(3), 561, (1991)
- [MK85] C. A. M. Mulder und J. T. Klomp, *J. de Physique*, **c4**, 111, (1995)
- [Mur72] L. E. Murr, *Scripta Met.*, **6**, 203, (1972)
- [Nic66] J. F. Nicholas, *Acta Crist.*, **21**, 880, (1966)
- [Nic88] M. G. Nicolas, *Mat. Sci. Forum*, **29**, 127, (1988)
- [Nic89] M. G. Nicolas, in "Surfaces and interfaces of ceramic materials", Norwell, MA, Kluwer Academic, 393, (1989)
- [NTW83] M. L. Narula, V. B. Tare und W. L. Worrell, *Metall. Trans. B*, **14B**, 673, (1983)
- [NZC84] J. P. Neumann, T. Zhong und Y. A. Chang, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **5**(2), 136, (1984)
- [OC65] H. M. Otte und A. G. Crocker, *Phys. Stat. Sol.*, **9**, 441, (1965)
- [OL88] P. D. Ownby und J. Liu, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2**, 255, 1988
- [PR69] R. L. Pastorek und R. A. Rapp, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **245**, 1711, (1969)
- [RA75] R. Raj und M. F. Ashby, *Acta metall.*, **23**, 653, (1975)
- [Raj78] R. Raj, *Acta metall.*, **26**, 995, (1978)
- [RBR91] C. Redon, F. Brochard Wyart und F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 6, (1991)

- [RBR91] C. Redon, F. Brochard Wyart und F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 715, (1991)
- [RDT93] I. E. Reimanis, B. J. Dalgleish und K. P. Trumble, *Ceram. Trans.*, **35**, (1993)
- [Rei89] I. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer Verlag, Heidelberg, (1989)
- [Rei93] G. Reiter, *Langmuir*, **9**, 1344, (1993)
- [RFR88] L. Reimer, I. Fromm und R. Rennekamp, *Ultramicrosc.*, **24**, 339, (1988)
- [RG80] N. Rusovic und T. Gödecke, *Z. Metallkd.*, **71**, 42, (1980)
- [RK] geschrieben von R. Kilaas, Copyright RKCS, Version 8.1.1
- [RSJ77] R. Raj, H. M. Shih und H. H. Johnson, *Scripta metall.*, **11**, 839, (1977)
- [RTDR94] K. A. Rogers, K. P. Trumble, B. J. Dalgleish und I. E. Reimanis, *J. Am. Cer. Soc.*, **77**(8), 2036, (1994)
- [RTRD97] I. E. Reimanis, K. P. Trumble, K. A. Rogers und B. J. Dalgleish, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(2), 424, (1997)
- [SC91] D. W. Susnitzky und C. B. Carter, *J. Mater. Res.*, **6**(9), 1958, (1991)
- [Sch83] R. Schmid, *Metall. Trans.*, **14B**, 473, (1983)
- [Sch84] B. Schwartz, *Ceramic Bulletin*, **63**, 577, (1984)
- [Sch96] C. Scheu, Dissertation, Universität Stuttgart, 1996
- [SDR98] C. Scheu, G. Dehm und M. Rühle, *Phil. Mag. A*, **78**(2), 439, (1998)

- [SdO89] B. T. J. Stoop und G. den Ouden, *Joining ceramics, glass and metals*, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e. V., Oberursel, 235, (1989)
- [SG95] D. J. Srolovitz und M. G. Goldiner, *J. Met.*, **3**, 31, (1995)
- [Sha76] R. D. Shannon, *Acta Cryst. Sect. A*, **32**, 751, (1976)
- [Soy96] G. Soyey, Dissertation, Universität Stuttgart, (1996)
- [SSC88] D. W. Susnitzky, S. R. Summerfeld und C. B. Carter, in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **122**, Materials Research Society, 541, (1988)
- [SSM93] A. Strecker, U. Salzberger und J. Mayer, *Prakt. Metallographie*, **30**, 482, (1993)
- [ST60] F. Seitz und D. Turnbull, *Solid State Physics*, **10**, Academic Press, New York, (1960)
- [STC98] E. Saiz, A. P. Tomsia und R. M. Cannon, in "Ceramic microstructure", 65, 1998, New York, Plenum Press
- [Ste00] W. Stein, Dissertation, Universität Stuttgart, 2000
- [Tom00] A. P. Tomsia, Diskussion, (2000)
- [Tru92] K. P. Trumble, *Acta Met. Mater.*, **40**, 105, (1992)
- [Ver75] J. D. Verheoven, *Fundamentals of Physical Metallurgy*, Wiley, New York, (1975)
- [Wag98] T. Wagner, Mündliche Mitteilung, (1998)
- [WC96] D. B. Williams und C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, (1996)
- [WD90] F. Brochard Wyart und J. Daillant, *Can. J. Phys.*, **68**, 1084, (1990)

- [WSC62] J. B. Wachman, T. G. Scuderi und G. W. Cleek, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 319, (1962)
- [WW95] D.-J. Wang und S.-T. Wu, *Acta Metall. Mater.*, **43**, 2917, 1995
- [Yos89] Y. Yoshino, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1322, (1989)
- [YOS92] Y. Yoshino, H. Ohtsu und T. Shibita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 3353, (1992)
- [YS92] Y. Yoshino und T. Shibita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(10), 2756, (1992)
- [YTG99] S. Yi, K. P. Trumble und D. R. Gaskell, *Acta mater.*, **11**, 3221, (1999)

Danksagung

Herrn Professor Dr. M. Rühle danke ich für die Aufnahme am Institut und in das Graduiertenkolleg. Für die zahlreichen Diskussionen über wissenschaftliche und didaktische Fragen, die von beiden Seiten stets mit großem Engagement geführt wurden, bedanke ich mich sehr herzlich.

Herrn Professor Dr. S. Schmauder möchte ich für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Mitberichts danken.

Herrn Dr. A. P. Tomsia danke ich für die weitreichende wissenschaftliche Unterstützung und für die Bereitstellung seines Auslagerungsofens. Die vielen Gespräche fachlicher aber insbesondere persönlicher Natur haben mir immer viel Freude bereitet. Mein Dank gilt gleichermaßen seiner Arbeitsgruppe am Lawrence National Laboratory und den Mitarbeiter am NCEM in Berkeley.

Bedanken möchte ich mich bei Frau Dr. C. Scheu, die stets für Diskussionen Zeit gefunden hat. Auch für das Korrekturlesen meines Manuskripts möchte ich mich sehr bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Stipendiaten des Graduiertenkollegs Frau C. Kohnle, Herrn T. Wichmann, Herrn T. M. Ruckstuhl, Herr J. Kohl sowie Herrn J. Schulte-Fischedick, die nicht nur durch interessante Vorträge das Stuttgarter Leben sehr bereichert haben.

Herrn K. Kadow danke ich für die permanente Hilfe an der UHV-Diffusionsverschweißanlage, Herrn W. Rösch mit seinen Kollegen aus der Werkstatt für die sehr zügige Reparatur defekter Bauteile und die vielen technischen Gespräche in der Werkstatt, Herrn Preiniger für die Herstellung der Quarzglasampullen sowie der Metallographieschule für die Oberflächenpräparation der Cu-Einkristalle.

Bei Herrn G. Richter möchte ich mich für die Herstellung der MBE-Proben bedanken.

Herrn O. Mintchev, Herrn S. Höhnle und Herrn H. Dietzhausen möchte ich für die Aufnahme in die MPA-Tennisgruppe danken.

Ich möchte mich auch bei allen Kollegen und Mitarbeitern des Instituts für die freundliche Unterstützung bedanken.

Mein Dank gilt zudem meiner Familie, die mich immer in meinen Vorhaben bestmöglich unterstützt haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Saskia Klein
Geburtsdatum: 22.04.1972
Geburtsort: Recklinghausen
Nationalität: deutsch

Schulbildung

1978 - 1982 Liebfrauengrundschule in Recklinghausen
1982 - 1991 Gymnasium Petrinum zu Recklinghausen
Abschluss: Abitur

Studium

Okt. 91 – Feb. 97 Chemiestudium an der Westfälischen Wilhelms-Universität,
Münster
Diplomarbeit am Doerner-Institut der Bayerischen
Staatsgemäldesammlungen, München
Thema: Charakterisierung und Identifizierung von
Künstlerpigmenten mit Hilfe reflexionsspektroskopischer
Untersuchungsmethoden
Abschluss: Dipl.-Chemikerin

Promotion

ab April 1997 Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
Im Rahmen des Graduiertenkollegs „Innere Grenzflächen in
kristallinen Materialien“
Thema: Festkörperreaktionen an diffusionsverschweißten
Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen

