

---

# Grenzflächenreaktionen in refraktären Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen

---

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)**

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des

Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene

DISSERTATION

von

**M.SC. MICHAEL KONRAD EUSTERHOLZ**

Tag der mündlichen Prüfung: 18.06.2024

Hauptreferent: **Prof. Dr.-Ing. Martin HEILMAIER**

Institut für Angewandte Materialien (IAM)

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Korreferent: **Prof. Dr.-Ing. Christos G. ANEZIRIS**

Institut für Keramik, Feuerfest und Verbundwerkstoffe

Technische Universität Bergakademie Freiberg







# *Kurzfassung*

## **Grenzflächenreaktionen in refraktären Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen**

von Michael Konrad EUSTERHOLZ

Feuerfeste Werkstoffe spielen für die erzielbaren Temperaturen in Hochtemperaturprozessen eine entscheidende Rolle, die eingesetzten Keramiken – beispielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – sind allerdings anfällig für ein Versagen durch Thermoschock. Die dafür verantwortlichen, prozessbedingt großen Temperaturunterschiede könnten durch ein vorgeschaltetes Widerstandsheizen der Bauteile deutlich verringert werden, hierzu ist jedoch eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit erforderlich. Aufgrund der Einsatztemperaturen von oberhalb  $1500^\circ\text{C}$  eignen sich hierfür Verbundwerkstoffe aus Feuerfestkeramiken und Refraktärmetallen, unter denen Nb und Ta aufgrund der gegenüber  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besonders vielversprechend sind. Entscheidend für den Einsatz ist die Frage, ob bei der Herstellung, etwa durch drucklose Sinterung, oder im Einsatz in oxidierender Atmosphäre Reaktionen zwischen der keramischen und metallischen Komponente auftreten. Eine Umsetzung in Refraktärmetalloxide mit abweichendem Eigenschaftprofil würde die Einsetzbarkeit stark einschränken. In zuvor durchgeführten Untersuchungen konnte in Verbundwerkstoffen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Nb beziehungsweise Ta die Bildung solcher Oxide beobachtet werden. In dieser Arbeit wird das Auftreten dieser Phasen nach einer Wärmebehandlung untersucht. Neben den drucklos gesinterten Verbundwerkstoffen erfolgen zur Reduzierung der Einflussfaktoren – beispielsweise eine durch Porosität erschwerte Probenpräparation – Arbeiten an feldunterstützt gesinterten und gesputterten Modellmaterialien. Für Nb- und Ta-haltige Verbunde wird unter Verwendung modellierter Phasendiagramme diskutiert, inwiefern Unterschiede für die beiden Refraktärmetalle auftreten. Mittels Atomsondentomografie werden die Zusammensetzung an den Grenzflächen und Segregationen sowie mögliche Unterschiede zwischen gesinterten und gesputterten Proben betrachtet. Für gesputterte Nb-Al-Legierungsschichten wird untersucht, wie die Oxidbildung vom Al-Gehalt abhängt und inwiefern eine selektive Oxidation von Al zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter Vermeidung von Al-Nb-Oxiden möglich ist. Aufbauend auf die untersuchten Segregationen wird in einem Schichtverbund der Einfluss einer dünnen Schicht C zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Nb-Mischkristall untersucht.



# *Abstract*

## **Interface reactions in refractory metal-ceramic composites**

by Michael Konrad EUSTERHOLZ

The temperature resistance of refractories is decisive for high-temperature processes, but the ceramics used like  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are susceptible to failure due to thermal shock. The responsible, process-related large temperature differences could be significantly reduced by previous resistance heating of the components, but this requires sufficient electrical conductivity of the material. Due to the application temperatures of above  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , the use of refractory metals is suitable for this purpose, among which Nb and Ta are especially promising as they show similar thermal expansion compared to  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The decisive factor for a successful application is whether reactions occur between the ceramic and metallic constituents during production, such as conventional, pressureless sintering, or when applied in an oxidizing atmosphere. Conversion into refractory metal oxides with divergent properties would severely limit the applicability. In previous investigations, such oxides formed in composite materials made of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Nb or Ta. In this work, the occurrence of these phases after heat treatment is investigated. In addition to the pressureless sintered composites, work is carried out on field-assisted sintered and sputtered model materials in order to reduce the influencing factors – such as pores complicating sample preparation. For composites containing Nb and Ta, modeled phase diagrams are used to discuss whether differences occur for the two refractory metals. Atom probe tomography is used to examine the composition of the interfaces and segregations as well as possible differences between sintered and sputtered samples. For sputtered Nb-Al alloy layers, the investigations show how the oxide formation depends on the Al content and whether a selective oxidation of Al to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is feasible to avoid Al-Nb oxides. Based on the observed segregations, the influence of a thin C layer between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Nb is investigated in a layer composite.



*Meinem Vater*

*Michael A. Eusterholz*

*Meinem Großvater*

*Konrad Eusterholz*

*Omnis qui est ex veritate  
audit vocem meam.*



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>xi</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen und Methoden</b>	<b>5</b>
2.1 Werkstoffkomponenten . . . . .	5
2.2 Das System Nb-Al . . . . .	6
2.3 Chemische Reaktionen – Ellingham-Diagramme . . . . .	8
2.4 Herstellung der Probenzustände . . . . .	8
2.4.1 Gesinterte Verbundwerkstoffe . . . . .	8
2.4.2 Gesputterte Modellschichtverbunde . . . . .	10
2.5 Wärmebehandlung der Sputterschichtverbunde . . . . .	14
2.6 Gefügecharakterisierung . . . . .	14
2.6.1 Röntgendiffraktometrie . . . . .	14
2.6.2 Probenpräparation für Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	16
2.6.3 Rasterelektronenmikroskopie und Rückstreuelektronenbeugung . . . . .	16
2.6.4 Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	17
2.6.5 Atomsondentomografie . . . . .	19
2.7 Segregationen an Grenzflächen . . . . .	24
<b>3 Proben und Probenzustände</b>	<b>25</b>
<b>4 Gesinterte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb/Ta-Verbundwerkstoffe</b>	<b>27</b>
4.1 Gefüge der drucklos gesinterten Proben . . . . .	27
4.2 Grenzflächen in feldunterstützt gesinterten Proben . . . . .	35
<b>5 Oxidation in PVD-Modellschichtverbunden</b>	<b>41</b>
5.1 Mikrostruktur der Schichtverbunde . . . . .	42
5.2 Oxidphasenbildung in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb/Ta-Schichtverbunden . . . . .	47
5.2.1 Grenzflächen im abgeschiedenen Zustand . . . . .	47
5.2.2 Oxidation von Nb und Ta . . . . .	49
5.2.3 Grenzflächenreaktion in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb . . . . .	52

5.3	Nb-Al-Schichten . . . . .	62
5.3.1	Mikrostruktur der Nb-Al-Schichten . . . . .	62
5.3.2	Oxidation der Nb-Al-Mischkristalle . . . . .	66
5.3.3	Kurzzeitige Wärmebehandlung . . . . .	71
<b>6</b>	<b>Kohlenstoff-Zwischenschichten</b>	<b>75</b>
<b>7</b>	<b>Diskussion</b>	<b>81</b>
7.1	Vergleich der gesinterten Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb und -Ta-Proben . . . . .	81
7.2	Vorstellung der Modellmaterialien . . . . .	85
7.2.1	Abscheidung der Metallschichten . . . . .	85
7.2.2	Das Auftreten von $\beta$ -Ta . . . . .	87
7.2.3	Orientierungsbeziehungen an Saphir/Nb-Grenzflächen . . . . .	88
7.2.4	Sauerstoff in APT . . . . .	89
7.2.5	Grenzflächen in gesinterten und gesputterten Proben . . . . .	90
7.3	Reaktionen durch Wärmebehandlungen . . . . .	92
7.4	Korngrenzenoxidation und Grenzflächenausscheidungen . . . . .	93
7.5	Oxidation im System Nb-Al . . . . .	95
7.5.1	Nb-Al-Schichten . . . . .	95
7.5.2	Oxidphasenbildung in Abhängigkeit des Al-Gehaltes . . . . .	97
7.5.3	Korngrenzenoxidation und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bildung . . . . .	100
7.6	Werkstoffliche Bewertung der auftretenden Oxide . . . . .	102
7.7	Kohlenstoffschichten . . . . .	103
7.8	Abschließende Bewertung der Modellmaterialien . . . . .	105
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>107</b>
<b>9</b>	<b>Literatur</b>	<b>109</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>129</b>
	<b>Symbole und Konstanten</b>	<b>131</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>135</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>137</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>139</b>
	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>141</b>
	<b>Publikationsliste</b>	<b>143</b>
	<b>Anhang</b>	<b>145</b>

# 1 Einleitung

Aufgrund knapper Ressourcen hat im 21. Jahrhundert die Entwicklung nachhaltiger Verfahren mit höheren Wirkungsgraden höchste Bedeutung. Ohne den Einsatz moderner Hochtemperaturwerkstoffe wären viele gängige Technologien in ihrer heutigen Form nicht möglich – darunter in der Energieerzeugung und der Metallurgie, wie etwa im Linz-Donawitz-Verfahren [1] zur Stahlerzeugung oder im Stranggießen, jeweils mit Betriebstemperaturen oberhalb 1600 °C. Der Wirkungsgrad solcher Hochtemperaturprozesse wird maßgeblich durch die Temperaturbeständigkeit der für die Auskleidungen eingesetzten Werkstoffe bestimmt. Derzeit kommen feuerfeste Werkstoffe, das heißt anorganische Materialien mit hoher Beständigkeit gegenüber Metall- oder Glasschmelzen, Gasen und Schlacken, sowie Refraktärmetalle zum Einsatz. Beide Werkstoffklassen sind in ihrer Anwendbarkeit jedoch begrenzt: Feuerfestkeramiken sind anfällig für ein Versagen durch thermische Spannungen, während Refraktärmetalle unter chemischem und oxidativem Angriff leiden.

Das Anwendungsspektrum – beispielsweise als Schieberplatten oder Stopfen in Stranggießanlagen (oxidierende Atmosphäre) oder als Hitzeschilder in Gasturbinenbrennkammern (reduzierende Atmosphäre) – verlangt nach einem breiten Eigenschaftsprofil. Kohlenstoffgebundene Aluminiumoxidkeramiken ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ ) [2] mit ihrer Temperaturwechselbeständigkeit gehören in diesem Bereich zum heutigen Stand der Technik [3], bergen aber in reduzierenden Atmosphären die Gefahr, bei Kontakt mit siliziumhaltigen Verbindungen Mullit zu bilden, welches durch das Abdampfen von  $\text{SiO}_x$  katastrophal versagen kann [4]. Rein keramische Bauteile sind aufgrund der in solchen Prozessen typischen thermischen Gradienten zwischen Raum- und Einsatztemperatur von  $\geq 1500^\circ\text{C}$  zudem anfällig für ein Versagen durch Thermochockbeanspruchung. Der so notwendige Austausch der Feuerfestmaterialien nach einigen Wochen [5] resultiert im regelmäßigen Stillstand der Anlagen.

Ein vielversprechender Ansatz zur Abhilfe ist die Verwendung keramisch-metallischer Verbundwerkstoffe [6]. Ein vorgeschaltetes Widerstandsheizen ermöglicht eine Verringerung thermisch induzierter Spannungen und erhöht die Lebensdauer der Bauteile deutlich. Diese Werkstoffklasse kann zudem die Erosions- und chemische Beständigkeit von Keramiken mit der hohen Zähigkeit und elektrischen Leitfähigkeit von Metallen vereinen. Das Einbringen metallischer, feinkörniger Partikel in Keramiken verringert durch plastische Verformung der Metallkomponente die Anfälligkeit für Rissbildung und wurde bereits in der Vergangenheit untersucht [7–10]. Exemplarisch ist in Abbildung 1.1 ein schematischer Schnitt durch eine Schieberplatte für das Stranggießen dargestellt. Der rein keramische Werkstoff an der Kavität ist direktem Schmelzekontakt ausgesetzt. In einer Sandwichbauweise wird dieser vom keramometallischen Verbundwerkstoff umgeben, um eine großflächige Beheizbarkeit zu

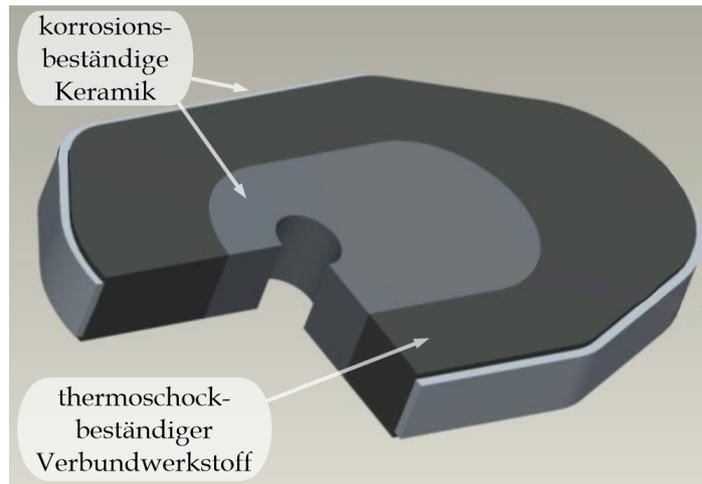


ABBILDUNG 1.1: Schematischer Aufbau einer Schieberplatte in Sandwichbauweise, bestehend aus elektrisch leitfähigem Verbundwerkstoff und konventioneller Feuerfestkeramik [11, 12].

gewährleisten. Zum Schutz vor Umwelteinflüssen wird auf den Verbundwerkstoff wiederum Aluminiumoxid als äußerer Mantel aufgebracht.

Die grundsätzlichen Anforderungen an geeignete Werkstoffkomponenten schließen ausreichende Beständigkeiten gegen Einsatztemperaturen von oberhalb 1500 °C sowie gegen chemischen Angriff durch metallische Schmelzen ein [13]. Aufgrund ihrer höheren chemischen Beständigkeit in oxidierenden Atmosphären gegenüber Nichtoxidkeramiken wird im Rahmen des dieser Arbeit zugrundeliegenden Projekts der Forschungsgruppe FOR 3010 die weitverbreitete Keramik Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) verwendet. Das *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* definiert Refraktärmetalle als solche mit Schmelztemperaturen  $T_m$  oberhalb 1800 °C [14]. Im engeren Sinne bezieht sich dieser Begriff jedoch häufig nur auf die unedlen Metalle der Nebengruppen fünf (Nb, Ta), sechs (Mo, W) und sieben (Re) mit Schmelztemperaturen deutlich oberhalb 2000 °C [15] und somit oberhalb jener von Aluminiumoxid ( $T_m = 2054$  °C [16]). Der hohe Schmelzpunkt und die elektrische Leitfähigkeit qualifiziert sie grundsätzlich als Kandidaten zur Herstellung refraktärer Verbundwerkstoffe mit den oben genannten Anforderungen. Für thermisch wechselbeanspruchte Komposite mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eignen sich Ta ( $T_m = 2996$  °C [17]) und im Besonderen Nb ( $T_m = 2468$  °C [17]), da ihr thermisches Ausdehnungsverhalten dem der keramischen Komponente sehr ähnelt. Zwischen 800 K und 2100 K erreichen die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten die Werte

$$\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = (9,3 - 11,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} [18]$$

$$\alpha_{\text{Nb}} = (8,0 - 10,3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} [19]$$

$$\alpha_{\text{Ta}} = (7,1 - 8,4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} [19].$$

Der aussichtsreiche Einsatz von Kompositen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Nb oder Ta wurde von verschiedenen Forschungsgruppen erkannt [20–24], jedoch erfordert ihre Verwendung ausreichende Kenntnis über mögliche Reaktionen zwischen den metallischen und keramischen Komponenten, die chemische Wechselwirkung mit der Umgebung und des thermischen

Ausdehnungsverhaltens der Phasen [25]. Bei einer vollständigen oder teilweisen Umsetzung in spröde Oxidphasen sind die Vorteile der duktilen Komponente verloren. Daneben verlangt die Anwendbarkeit des Widerstandsheizens zur Vermeidung des Versagens durch thermomechanische Spannungen ausreichende Wärme- und elektrische Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffs. All dies erfordert die Kenntnis der Thermodynamik der beteiligten Phasen bei den erwarteten Anwendungstemperaturen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher ein grundlegendes Verständnis der Phasenbildung in refraktären  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb/Ta}$ -Verbundwerkstoffen erarbeitet werden. Die gesamtwerkstoffliche Komplexität der Systeme hinsichtlich Zusammensetzung, Gefüge und Porosität erfordert eine zielgerichtete Betrachtung, welcher durch die Verwendung von Modellmaterialien Rechnung getragen wird. Neben konventionell gesinterten Proben werden dazu Untersuchungen an feldunterstützt gesinterten sowie durch Magnetronspütern hergestellten Schichtverbundproben durchgeführt. Letztere bestehen aus refraktärmetallhaltigen Schichten, welche auf einkristalline Saphirsubstrate abgeschieden wurden. Ziel der Arbeiten mittels elektronenmikroskopischer und atomsondentomografischer Methoden ist die Untersuchung der Phasenbildung unter den während der Herstellung und Anwendung herrschenden Bedingungen (Temperaturen von 1500-1700 °C, Sinterung in Ar-Atmosphäre mit technisch üblichem O-Partialdruck). Unter Zuhilfenahme thermodynamischer Modellierungen der Systeme Al-Nb-O und Al-Ta-O durch Julian Gebauer (KIT IAM-AWP) wird jeweils die Bildung der auftretenden Phasen diskutiert. Neben reinen Refraktärmetallschichten wird mit Blick auf die Oxidationsbeständigkeit des Verbundwerkstoffs für Nb-Al-Schichten auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Abhängigkeit des Oxidbildungsverhaltens vom Al-Gehalt und die selektive Oxidation an Nb-Korngrenzen betrachtet. Ein weiterer Aspekt ist die Identifizierung von Grenzflächensegregationen in den untersuchten Proben. Die Kenntnis dieser Effekte ermöglicht ein besseres Verständnis der Einflüsse typischer Materialverunreinigungen (Si, C, Alkali- und Erdalkalimetalle) sowie von Prozessgasbestandteilen (C, N, O) während der Herstellung und des Einsatzes. Neben der Betrachtung von Segregationen in feldunterstützt gesinterten Proben wird exemplarisch eine erhöhte C-Aktivität an der  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}$ -Grenzfläche durch Abscheidung einer entsprechenden, wenige Nanometer dicken Zwischenschicht untersucht.



## 2 Grundlagen und Methoden

### 2.1 Werkstoffkomponenten

$\text{Al}_2\text{O}_3$  ist das einzige stabile Oxid des Systems Al-O, wobei die Begriffe Aluminiumoxid (für die Keramik) oder Korund (als Mineral) für die bei allen Temperaturen und bis zu einem Druck von mindestens 78 GPa einzige thermodynamisch stabile [16] Modifikation  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  verwendet werden [26]. Die rötlich schimmernde, mit  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen dotierte Varietät wird Rubin genannt, hingegen wird insbesondere jene mit  $\text{Ti}^{4+}$ -Dotierung, im weiteren Sinne jedoch alle übrigen Varietäten den Saphiren zugerechnet. Die Kristallstruktur ist trigonal (Raumgruppe 167) und kann sowohl mit hexagonaler als auch rhomboedrischer Elementarzelle dargestellt werden.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht aus hexagonal dichtgepackten Sauerstoffebenen, welche durch von Aluminium besetzten Ebenen interkaliert werden. Da in Letzteren ein Drittel der Gitterplätze vakant sind, ergibt sich ein Al:O-Verhältnis von 2:3. Aufgrund der oft gewählten Darstellung mit hexagonaler Einheitszelle werden Ebenen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Miller-Bravais-Notation angegeben, dargestellt in Abbildung 2.1. Neben dem  $\alpha$ -Polymorph existiert eine Reihe weiterer, jedoch metastabiler  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen, welche durch die Dehydratation der unterschiedlichen Modifikationen des Aluminiumhydroxids, darunter der Minerale Böhmit, Bayerit und Gibbsit, entstehen [27]. Bei Erhöhung der Temperatur erfolgt je nach Modifikation eine Umwandlung in andere metastabile Polymorphe, an deren Ende je nach Modifikation zwischen etwa 1000 °C und 1200 °C  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  gebildet wird [27, 28].

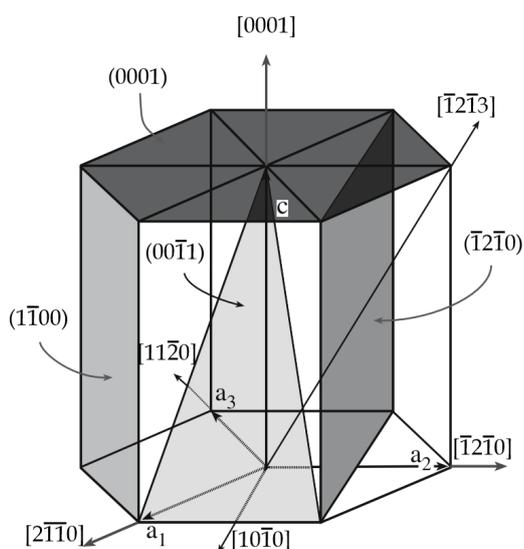


ABBILDUNG 2.1: Ebenenindizes und Richtungen in der hexagonalen Einheitszelle für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Miller-Bravais-Notation [26].

Nb (Raumgruppe 229,  $T_m = 2468\text{ °C}$  [17]) ist unter den in Kapitel 1 genannten fünf Refraktärmetallen jenes mit der geringsten Dichte ( $8,6\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  [29]), dem geringsten E-Modul und dem höchstem Koeffizienten linearer thermischer Ausdehnung [15]. Nb weist eine ausgeprägte Affinität zu O auf [30] und bildet eine Vielzahl polymorpher Oxidphasen. Grundsätzlich liegt Nb neben dem metallischen Zustand in drei bekannten Ladungsstufen vor: 2+ (NbO), 4+ (NbO<sub>2</sub>) und 5+ (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Die Komplexität des thermodynamischen Systems Nb-O besteht in der Existenz verschiedener stöchiometrischer und nichtstöchiometrischer Phasen, von welchen einige verschiedene Polymorphe aufweisen und/oder metastabil sind. Im Fall des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist der Grund für die Vielzahl der auftretenden Strukturen [31, 32] die Möglichkeit, das notwendige O : Nb-Verhältnis von 2,5 durch unterschiedliche Kombinationen von NbO<sub>6</sub>-Oktaederverknüpfungen einstellen zu können [31]. Nach Reznichenko und Co-Autoren [33] hängt die auftretende Modifikation in erster Linie von der Synthesetemperatur und den Ausgangsverbindungen ab. Die Identifizierung kleiner stöchiometrischer Variationen ist aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit und der notwendigen präzisen Quantifizierung von Sauerstoff schwierig. In dieser Arbeit beschränkt sich die Unterscheidung daher auf jene der Hauptphasen Nb<sub>bcc</sub> (von englisch *body-centered cubic*, kubisch raumzentriert), NbO (kubisch, Raumgruppe 221,  $T_m = 1945\text{ °C}$ ), NbO<sub>2</sub> (tetragonal, Raumgruppe 88,  $T_m = 1915\text{ °C}$ ) und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (monoklin oder tetragonal, verschiedene Raumgruppen,  $T_m = 1510\text{ °C}$ ) [29].

Ta (Raumgruppe 229,  $T_m = 2996\text{ °C}$  [17]) besitzt im Vergleich zu Nb eine deutlich höhere Dichte ( $16,6\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  [34]) und ist für seine bei Raumtemperatur ausgeprägte Duktilität bekannt ( $> 20\%$  Zugdehnung) [15]. In Verbindungen liegt Ta häufig in der Oxidationsstufe 5+ vor, so ist die einzige thermodynamisch stabile Oxidphase im System Ta-O das Tantalpentoxid Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Auch in diesem System existieren weitere Phasen, diese sind jedoch allesamt metastabil. Mit Blick auf den Hochtemperatureinsatz gelten dieselben Einschränkungen wie im Fall des Nb [15].

## 2.2 Das System Nb-Al

Für Hochtemperaturanwendungen werden Komponenten teils aus Aluminidphasen gefertigt [36]. Im Vergleich zum bekannteren Ni-Al-System [37] sind auch bei Nb-Al prinzipiell technologisch interessante intermetallische Phasen zu finden, welche aber deutlich höhere Solidustemperaturen bieten. Abbildung 2.2 [35] zeigt ihre Existenzbereiche im binären Phasendiagramm Nb-Al. Nb<sub>bcc</sub> weist für Al eine ausgeprägte Löslichkeit von bis zu 19,5 At.-% bei 2064 °C auf, der peritektischen Temperatur der intermetallischen  $\delta$ -Phase Nb<sub>3</sub>Al (Raumgruppe 223). Diese besitzt einen über konstitutionelle Leerstellen auf dem Al-Untergitter bestimmten Homogenitätsbereich von einigen At.-%. Bei höheren Al-Gehalten tritt die tetragonale  $\sigma$ -Phase Nb<sub>2</sub>Al (Raumgruppe 136,  $T_m = 1940\text{ °C}$ ) auf, welche bei etwa 56 At.-% Al ein bei 1571 °C vergleichsweise niedrigschmelzendes Eutektikum mit NbAl<sub>3</sub> (Raumgruppe 139) besitzt. Diese letztgenannte  $\epsilon$ -Phase wiederum schmilzt bei etwa 1714 °C kongruent. Während die Nb-reichen Aluminide somit Solidustemperaturen um 2000 °C besitzen, ist der Einsatz von NbAl<sub>3</sub> in metallurgisch relevanten Temperaturbereichen begrenzt. Nb<sub>3</sub>Al und andere refraktäre intermediäre Phasen wurden insbesondere in den 1980er und 90er Jahren

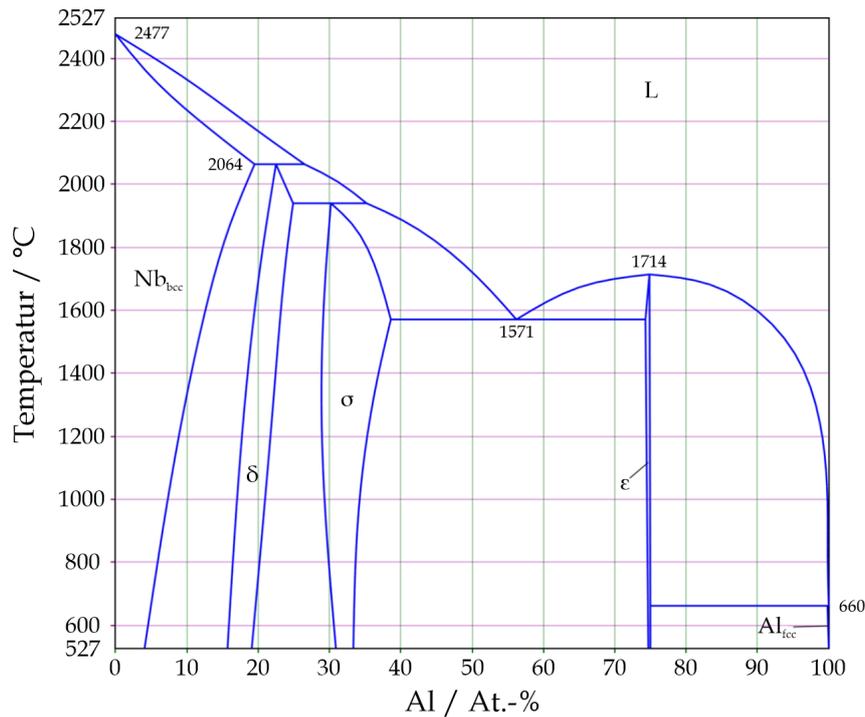


ABBILDUNG 2.2: Phasendiagramm des Systems Nb-Al [35]. Neben den Einphasengebieten  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und  $\text{Al}_{\text{fcc}}$  sind die intermetallischen Phasen  $\delta$  ( $\text{Nb}_3\text{Al}$ , Raumgruppe 223),  $\sigma$  ( $\text{Nb}_2\text{Al}$ , Raumgruppe 136) und  $\epsilon$  ( $\text{NbAl}_3$ , Raumgruppe 139) eingezeichnet.

aufgrund der gegenüber konventionellen Nickelbasis-Superlegierungen höheren Temperaturbeständigkeit untersucht [38], ihre ausgeprägte Sprödigkeit und geringe Bruchzähigkeit [39] gilt jedoch auch weiterhin als wesentliche Herausforderung. Shyue und Co-Autoren [40] untersuchten hierzu beispielsweise das Erzwingen einer B2-Struktur (Raumgruppe 221) und konnten für die Legierung Nb-15Al-40Ti so eine Bruchdehnung von 20 % bei Raumtemperatur zeigen. Solche Ansätze führen allerdings üblicherweise zu einem Kompromiss zwischen mechanischen Eigenschaften und Temperatur- und/oder Oxidationsbeständigkeit.

Bei Letzterem ist das große Hindernis in Nb-basierten Legierungen das nicht passivierende und zum Abplatzen neigende Oxid  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [41]. Für einen Einsatz in oxidierenden und korrosiven Medien bei Temperaturen von bereits oberhalb  $100^\circ\text{C}$  [15] ist eine zusätzliche Passivierung notwendig. Hierzu wurden hauptsächlich in den 1980er Jahren Ansätze über die selektive Oxidation von Al zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verfolgt [42]. Aufgrund der ausgesprochen hohen Permeabilität – dem Produkt aus Löslichkeit [43] und Diffusionskoeffizient [44] – von Sauerstoff in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  ist nach der Wagner-Theorie [45] für den vollständigen Übergang von innerer zu äußerer Oxidation jedoch ein theoretischer Al-Gehalt von über 100 % notwendig [42]. Obwohl thermodynamisch bei Reaktion der intermetallischen Nb-Al-Phasen mit Sauerstoff die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu erwarten wäre, wird aus kinetischen Gründen auch das Auftreten von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und je nach Al-Gehalt des Grundwerkstoffs auch  $\text{AlNbO}_4$  beobachtet [46]. Im Fall von  $\text{NbAl}_3$  berichten Steinhorst und Grabke [47] beispielsweise von einem wiederholten Abplatzen der sich ausbildenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, unter der  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  wächst. Grundsätzlich gilt, dass eine relevante Verbesserung des Oxidationsverhalten von Nb-Basiswerkstoffen

in sauerstoffreichen Atmosphären durch Zugabe von Fremdelementen entweder mit einer deutlichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften oder einer Herabsetzung der Schmelztemperatur des Werkstoffs einhergeht [42].

## 2.3 Chemische Reaktionen – Ellingham-Diagramme

Die Stabilität von Phasen kann durch eine Auftragung der Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G^\circ$  für verschiedene Reaktionen als Funktion der Temperatur dargestellt werden. In sogenannten Ellingham-Diagrammen können etwa die Oxidationsreaktionen unterschiedlicher Elemente verglichen werden. Oxide der weiter oben, das heißt bei weniger negativen  $\Delta G^\circ$ -Werten liegenden Elemente sind gegenüber weiter unten liegenden thermodynamisch weniger stabil. Der Wert von  $\Delta G^\circ$  ist somit ein Maß für die chemische Affinität des Elementes für Sauerstoff. Nach

$$p_{\text{O}_2 | \text{eq}, T} = \exp \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (2.1)$$

kann der temperaturabhängige Gleichgewichtspartialdruck von Sauerstoff  $p_{\text{O}_2 | \text{eq}, T}$  mit der Gaskonstante  $R$  bestimmt werden. Üblicherweise lässt sich dieser auch mithilfe einer  $p_{\text{O}_2}$ -Skala im Ellingham-Diagramm ablesen. Ein solches ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

## 2.4 Herstellung der Probenzustände

### 2.4.1 Gesinterte Verbundwerkstoffe

Sintern bezeichnet diejenigen Prozesse, die zur Verfestigung und Verdichtung von aus kompaktierten Pulverteilchen bestehenden Grünkörpern durch Temperaturbehandlung führen [49]. Die treibende Kraft ist hierbei das Bestreben des Systems, die Freie Enthalpie durch Verringerung von Oberfläche zu reduzieren. In dieser Arbeit vorgestellte, drucklos gesinterte Verbundwerkstoffproben wurden von Dr. Tilo Zienert (TU Bergakademie Freiberg) hergestellt [24]. Die verwendeten Pulver umfassen T60/64- $\text{Al}_2\text{O}_3$  von Almatix GmbH, Frankfurt, CL370 (Almatix), Alphasbond 300 (Almatix), Nb-Pulver (EWG E. Wagener GmbH, Heimsheim) und Ta-Pulver (haines & maassen Metallhandelsgesellschaft mbH, Bonn). Als nominelle Reinheiten werden für T60/64 99,5 Gew.-%, für CL370 99,7 Gew.-% und für Alphasbond 88,0 Gew.-% mit den Verbindungen  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$  als Hauptverunreinigungen angegeben [24, 50]. Im Fall der Metallpulver beträgt die nominelle Reinheit für Nb 99,95 Gew.-%, für Ta 99,98 Gew.-%, wobei die Hauptverunreinigungen C, O und das jeweils andere Refraktärmetall sind [51, 52]. Tabelle 2.1 zeigt ein rein keramisches Rezept mit verschiedenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern, auf dem eine Reihe anderer Zusammensetzungen und unter anderem die in dieser Arbeit untersuchten Proben 21F0C-Nb und 21F0C-Ta beruhen (vergleiche Tabelle 3.1 auf Seite 26). Die Bezeichnung 21F steht hierbei für die durch das jeweilige Metallpulver ersetzten feinen T60/64-Partikelfractionen (11 Gew.-% 45-0  $\mu\text{m}$  und 10 Gew.-% 45-0  $\mu\text{m}$ , in Summe 21 Gew.-%). Grobe Partikelfractionen wurden nicht ersetzt (0C).

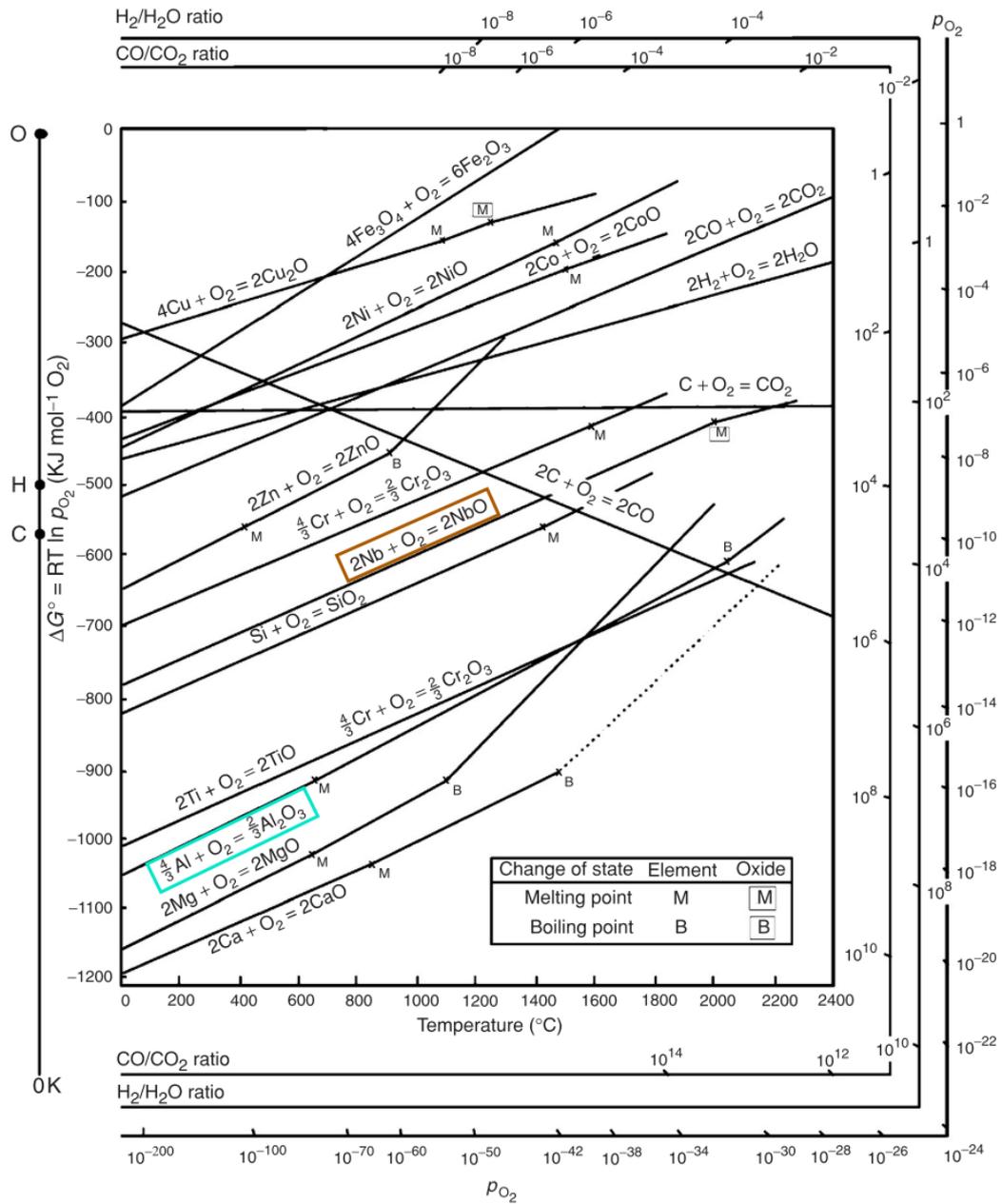


ABBILDUNG 2.3: Ellingham-Diagramm für ausgewählte Elemente [48].

TABELLE 2.1: Rohmaterialzusammensetzung für die 0F0C-Vergleichszusammensetzung, Angaben in Gew.-%. Die Dimensionsangaben von T60/64 stellen Partikelfractionen dar.

T60/64	T60/64	T60/64	T60/64	T60/64	T60/64	CL370	Alphabond300
5-2 mm	3-1 mm	1-0,5 mm	0,5-0 mm	45-0 $\mu\text{m}$	20-0 $\mu\text{m}$	-	-
24	13	10	21	11	10	8	3

Die Mischungen wurden unter Zugabe von circa 5 Gew.-% Wasser und 1 Gew.-% dispergierendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ADS-1 und ADW-1, Almatis) in einen ToniMAX-Labormischer (Toni Technik Baustoffprüfsysteme GmbH, Berlin) gegeben und für 1-3 Tage in Gussformen ruhengelassen. Nach einem Trocknungsschritt bei  $120^\circ\text{C}$  für 24 h wurden die Grünkörper in einem Rohofen aus Korund, ausgestattet mit Titanschwamm, unter strömender Ar-Atmosphäre (Reinheit 99,999 %) mit einer Haltezeit von 4 h gesintert. Zur Vermeidung von Rissen wurde bis  $500^\circ\text{C}$  eine Aufheizrate von  $3\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  verwendet, anschließend bei  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  auf  $1600^\circ\text{C}$  geheizt.

Feldunterstütztes Sintern (englisch *field assisted sintering* (FAST) oder *spark plasma sintering* (SPS)) erlaubt das Erzielen einer im Vergleich zu herkömmlichem Sintern sehr hohen Dichte von 98-100 % [53, 54], welche sonst nur mit einem zusätzlichen Behandlungsschritt – etwa Heißisostatischem Pressen – erreicht werden kann. Eine Vermeidung von Poren ist beispielsweise bei der *Atomsondentomografie* entscheidend [55–57]. Feldunterstützt gesinterte Proben wurden von Bastian Kraft (KIT IAM-KWT) hergestellt. Das zuvor genannte Nb- beziehungsweise Ta-Pulver und hochreines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver (Taimicron TM-DAR, Reinheit > 99,99 Gew.-%, Taimei Chemicals Co. Ltd., Japan) wurden verpresst und in einer Spark-Plasma-Sinteranlage vom Typ HP D 25/1 (FCT Systeme GmbH, Fankenblick, Deutschland) konsolidiert. Für das Sinterprogramm wurde eine Heiz- beziehungsweise Abkühlrate von  $100\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  und eine Haltezeit von 5 min bei  $1600^\circ\text{C}$  gewählt. Während der Haltezeit wurde ein axialer Druck von 50 MPa aufgebracht.

## 2.4.2 Gesputterte Modellschichtverbunde

Sputtern bezeichnet nach Mattox [58] die Abscheidung von verdampftem Material durch den physikalischen Sputterprozess. Die im Folgenden zusammengetragenen Grundlagen sind wesentlich diesem Werk entnommen. Die technische Nutzbarmachung des Sputterns, die Kathodenzerstäubung, wird zur Gruppe der physikalischen Abscheideverfahren gezählt. Wie in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt, werden hierbei Atome aus einem Festkörper, dem Target, durch Ionenbeschuss mit Edelgasen aus einem Reaktionsgas herausgelöst und gehen in die Gasphase über. Das so zerstäubte Material scheidet sich auf einem Substrat ab und bildet eine feste Schicht. Der Gasdruck in der Prozesskammer muss hinreichend gering sein, um einen Impulsverlust der ionisierten Targetatome durch Stöße mit Gasteilchen zu vermeiden. Als notwendiges Maß gilt eine mittlere freie Weglänge entsprechend des Abstandes zwischen Target und Substrat. Bei 30 cm entspricht dies höchstens  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar. Im Fall des

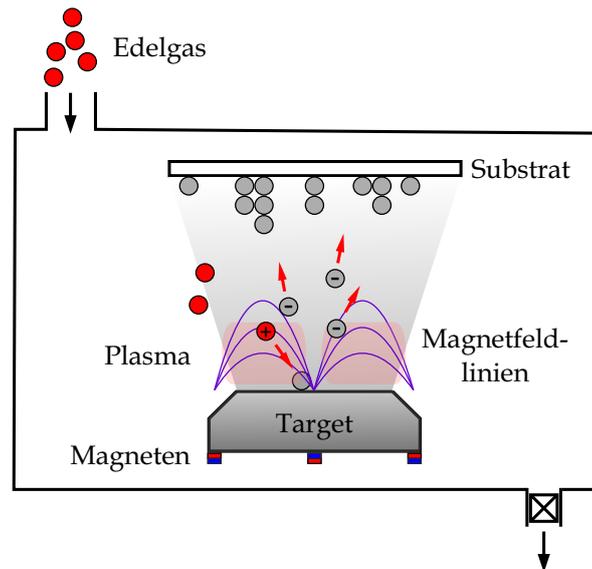


ABBILDUNG 2.4: Schematischer Aufbau des Magnetronspüterns. Edelgasionen lösen Atome aus einem Target, welche auf ein Substrat abgeschieden werden.

Gleichstrom-Sputtern erzeugt eine zwischen Target und Substrat angelegte Gleichspannung ein elektrisches Feld, in dem Gasionen auf das Target beschleunigt werden. Bei zusätzlicher Verwendung von Magneten unter dem Target wird von Magnetronzerstäubung gesprochen. Die Überlagerung des elektrischen und des magnetischen Feldes zwingt vom Target emittierte Elektronen durch die Lorentzkraft auf Spiralbahnen in Nähe der Targetoberfläche. Die höhere Ladungsträgerdichte führt zu einer Erhöhung der Edelgasionenzahl und damit der Sputter- und Beschichtungsrate bei gleichem Prozessgasdruck. Dies erlaubt eine Verringerung des Gasdrucks gegenüber dem konventionellen Kathodenzerstäuben, womit die Streuung des Targetmaterials und die Porosität der abgeschiedenen Schichten verringert wird.

Einkristalline Saphirsubstrate (Evochem Advanced Materials GmbH, Offenbach, Deutschland) mit zur Oberfläche parallel orientierten (0001)-Ebenen wurden in den Abmessungen  $10 \times 10 \times 0,5$  mm beziehungsweise  $20 \times 20 \times 0,5$  mm einseitig poliert (Herstellerspezifikation:  $R_a < 0,3$  nm) bezogen. Die Substrate wurden im Ultraschallbad in Aceton 15 min gereinigt. Die Beschichtung mittels Magnetronspütern erfolgte durch Vincent Ott (KIT IAM-AWP) in einer Leybold Z550 Sputteranlage (Leybold GmbH, Köln, Deutschland), wobei vor der Abscheidung ein Freisputtern der verwendeten Targets (Durchmesser 75 mm, Höhe 5 mm, Evochem) bei einem Restgasdruck von  $6 \cdot 10^{-6}$  mbar oder geringer erfolgte, um mögliche Oberflächenkontaminationen zu entfernen. Um eine Veränderung der lokalen Struktur der terminierenden Gitterebenen des Saphirs zu vermeiden, wurde kein Plasmaätzen der Substrate durchgeführt. Die Abscheidung erfolgte in Ar-Atmosphäre bei einem Prozessgasdruck von  $4 \cdot 10^{-3}$  mbar und einem Substrat-Target-Abstand von 50 mm. Tabelle 2.2 fasst die relevanten Parameter für die Probenherstellung zusammen. Als übliche Schichtdicke wurden  $30 \mu\text{m}$  gewählt, um ein vollständiges Oxidieren während der folgenden Wärmebehandlungen durch ein hinreichend großes Metallreservoir zu vermeiden. Im Fall der Ta-Schichten wurde die

TABELLE 2.2: Auf Saphirsubstrate abgeschiedene Schichtdicken. Im Fall der Abscheidung von C wurde die Blende des jeweiligen Targets geöffnet und sofort wieder geschlossen. Als Prozessgas wurde in allen Fällen Ar (>99,999 %) bei einem Druck von  $4 \cdot 10^{-3}$  mbar verwendet.

Schicht	Targets (Reinheit / Gew.-%)	Freisputtern / W	Beschichten / W	Restgasdruck / mbar
30 $\mu\text{m}$ Nb	Nb (99,95)	100	500	$6,10 \cdot 10^{-6}$
20 $\mu\text{m}$ Ta	Ta (99,95)	500	500	$2,56 \cdot 10^{-6}$
15-20 $\mu\text{m}$ Nb+Al (6 Zusammen- setzungen)	Segmentiert, Nb (99,95), Al (99,99)	250	250	$3,59 \cdot 10^{-6}$
15 $\mu\text{m}$ Nb (Vergleichsprobe)	Nb (99,95)	250	250	$2,99 \cdot 10^{-6}$
Ca. 5 nm C und 30 $\mu\text{m}$ Nb	Graphit (99,95), Nb (99,5)	40, 500	40, 500	$2,19 \cdot 10^{-6}$

Dicke jedoch auf 20  $\mu\text{m}$  reduziert, da solche mit 30  $\mu\text{m}$  Dicke bei den Wärmebehandlungen delaminierten. Neben den reinen Refraktärmetallschichten wurden Nb-Al-Legierungsschichten mit einem segmentierten Target (Abbildung 2.5) hergestellt. Etwa 15 mm Al-Target wurde für die Gesamtbreite von 75 mm verwendet, um die Abscheidung Nb-reicher Schichten zu gewährleisten. Abbildung 2.6 zeigt schematisch die Anordnung der Substratpositionen unter dem Target mit dem zur Nb-reichen Seite verschobenen Probenstisch. Entsprechend der Anordnung wurden Gradientenschichten mit einem gemäß der Probenbezeichnung von 01-0 bis 05-0 ansteigendem Al-Gehalt erhalten. Zur Gewährleistung einer besseren Schichthftung durch geringere mechanische Spannungen wurde die Beschichtungszeit so gewählt, dass eine Schichtdicke von etwa 15  $\mu\text{m}$  erreicht wurde. Zur Untersuchung von erhöhten Fremdelementaktivitäten an der Substrat-Refraktärmetallschicht-Grenzfläche wurden Bilagenschichten hergestellt, bei denen zunächst wenige nm C und anschließend 30  $\mu\text{m}$  Nb abgeschieden wurden.

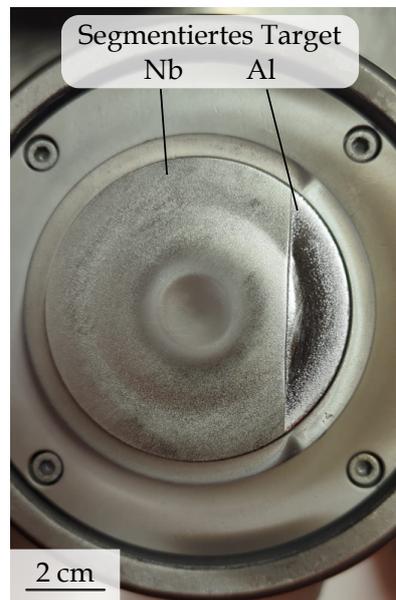


ABBILDUNG 2.5: Auf eine Haltewanne gebondetes segmentiertes Target bestehend aus Nb (links) und Al (rechts).

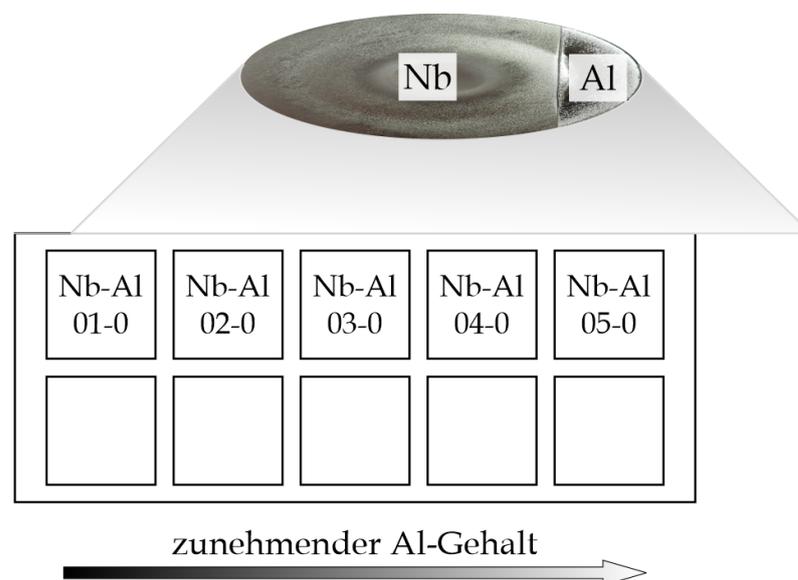


ABBILDUNG 2.6: Abscheidungsschema mit den Substratpositionen für die gradierten Nb-Al-Schichtproben. Der Pfeil zeigt einen zunehmenden Al-Gehalt an.

## 2.5 Wärmebehandlung der Sputterschichtverbunde

Um die Folgen einer Wärmebehandlung bei geringen  $O_2$ -Partialdrücken zu untersuchen, wurden Proben in der Ofenkammer einer Setaram Setsys (Setaram Instrumentation, Frankreich), einer Apparatur für simultane thermische Analyse (STA), bei  $1600\text{ °C}$  für 2 h mit Heiz- und Kühlraten von  $10\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  wärmebehandelt. In der Setsys bestehen Heizelement und Ofenkammer aus Graphit, die Messeinheit sowie das Tiegelmaterial aus Wolfram. Als Schutzgas wurde Ar (99,9999 %) bei 1 bar verwendet und die Zusammensetzung des Prozessgases einmalig im Betrieb ohne eingelegte Probe mit einem GAM 2000-Quadrupol-Massenspektrometer (InProcess Instruments Gesellschaft für Prozessanalytik mbH, Bremen, Deutschland) gemessen. Während der Wärmebehandlung agieren die Ofenelemente als Sauerstoffgetter, wodurch sich der  $O_2$ -Partialdruck während des Versuchs verringert. Weitere Wärmebehandlungen wurden in einer STA 449 (Erich Netzsch GmbH, Selb, Deutschland) in Korundtiegel und unter 99,9999 %-igem Argon bei 1 bar, jedoch ohne zusätzliche Gasreinigung durchgeführt. Als Auslagerungstemperatur wurden  $1450\text{ °C}$  bei bis zu 2 h Haltezeit mit Heiz- und Kühlraten von  $10\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  gewählt. Für Wärmebehandlungen unter Ausschluss von Sauerstoff wurde ein LORA-G 1800-50-300-1-Rohröfen (HTM Reetz GmbH, Berlin, Deutschland) mit Gasvorreinigung verwendet. Für eine Haltetemperatur von  $1600\text{ °C}$  betrug die Aufheizrate  $5\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , für  $800\text{ °C}$   $8\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Zur vorgeschalteten Gasreinigung wurde das Ar-Prozessgas bei  $450\text{ °C}$  über glühende Mg-Späne geleitet. Für die Wärmebehandlungen wurden die Proben mit einer Diamantdrahtsäge in Stücke mit Abmessungen von  $(2 \times 5)\text{ mm}^2$  bis  $(10 \times 10)\text{ mm}^2$  getrennt. Diese wurden für die Anfertigung von Querschliffen wiederum halbiert.

## 2.6 Gefügecharakterisierung

### 2.6.1 Röntgendiffraktometrie

Elektromagnetische Wellen werden an Hindernissen gebeugt, wobei entstehende Beugungsbilder besonders deutlich sind, wenn die Wellenlänge der Strahlung in der Größenordnung des Hindernisses oder darunter liegt. Im Fall von kristallografischen Ebenen eignet sich der Einsatz von Röntgenstrahlen. Unter einem Winkel  $\Theta$  einfallende und an benachbarten Ebenen gebeugte Strahlung mit Wellenlänge  $\lambda$  führt durch konstruktive Interferenz zu Interferenzmaxima, wenn der Gangunterschied der Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches von  $\lambda$  ist. Daraus ergibt sich mit dem Netzebenenabstand  $d$  die Braggsche Gleichung [59]

$$2 d_{hkl} \sin \Theta_{hkl} = \lambda. \quad (2.2)$$

Diese wird für verschiedene symmetrisch äquivalente Ebenen mit deren Abständen  $d_{hkl}$  und  $\Theta_{hkl}$  erfüllt, wobei  $(hkl)$  die zugehörigen Laue-Indizes bezeichnen. Für eine bestimmte Wellenlänge ist so über die Netzebenenabstände der Gitterparameter  $a$  zugänglich, für kubische Kristallgitter über

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (2.3)$$

Zeigen die Kristallite eines Festkörpers eine Vorzugsorientierung – hierfür wird üblicherweise der Begriff *Textur* verwendet [60] – ist eine deutliche Verringerung der Intensität oder das Nichtauftreten bestimmter Beugungsmaxima möglich. Bei sehr kleinen Kristalliten ist wiederum eine Verbreiterung der Signale zu beobachten, wodurch eine Bestimmung der genauen Lage der Intensitätsmaxima erschwert wird.

Aus Beugungsdaten (XRD, von englisch *X-ray diffraction*) berechnete Gitterparameter unterliegen zufälligen und systematischen Fehlern. Erstere verringern die Reproduzierbarkeit, können durch sorgfältige Dokumentation jedoch hinreichend beherrscht werden. Systematische Fehler dagegen verursachen eine gleichbleibende Abweichung der Messdaten. Ursache für eine Verschiebung von Beugungsmaxima kann eine Fehlausrichtung der Probe oder des Detektors sein [61]. Auftretende systematische Fehler können meist nicht vollständig verhindert, jedoch durch sorgfältige Verfahrensweise überwiegend beseitigt werden. Zur Korrektur zeigten Nelson und Riley [62] für die Debye-Scherrer-Methode [60], dass systematische Fehler für den gemessenen Gitterparameter linear mit der Nelson-Riley-Funktion  $NR(\Theta)$  gemäß

$$\frac{\Delta a}{a} = K \left( \frac{\cos^2 \Theta}{\sin \Theta} + \frac{\cos^2 \Theta}{\Theta} \right) \quad (2.4)$$

mit einer Proportionalitätskonstante  $K$  abnehmen. Dieses Verfahren wurde in der Folge auch für die Bragg-Brentano-Geometrie übernommen [63–66]. Für aus Diffraktometerdaten berechnete Gitterparameter kann so ein Korrekturfunktionswert bestimmt und der erhaltene Datensatz linear auf  $NR(\Theta) = 0$  extrapoliert werden, um systematische Fehler zu minimieren [62]. Die Güte einer solchen Regression kann durch ihr Bestimmtheitsmaß  $R^2$ , gegeben durch das Verhältnis der Quadratsummen der Differenzen aus den Messwerten  $a_i$  und angepassten Werten  $f_i$  beziehungsweise  $a_i$  und dem arithmetischen Mittelwert  $\bar{a}$ , ermittelt werden:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (a_i - f_i)^2}{\sum_i (a_i - \bar{a})^2}. \quad (2.5)$$

Röntgenbeugungsexperimente wurden in einem D2 Phaser (Bruker, USA) ohne Monochromator oder in einem Empyrean (Malvern Panalytical, UK) jeweils in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Als Strahlungsquellen wurden Cu-Röntgenröhren ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) verwendet, die bei 30 kV und 10 mA beziehungsweise 40 kV und 40 mA betrieben wurden. Für die gewählte Messweite von maximal  $2\Theta = 10^\circ$ - $145^\circ$  wurde eine Schrittweite von  $0,01^\circ$  mit 150 s (Empyrean) oder 384 s (D2-Phaser) Verweildauer gewählt. Zur Verbesserung der Statistik erfolgte die Messung unter Rotation der Proben. Nach einem Hintergrundabzug durch

die Gerätesoftware Bruker Diffrac.EVA wurde die Lage der Beugungsmaxima mithilfe der Software Powdercell 2.4 (Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin) und OriginPro 2021 (OriginLab Corp., USA) bestimmt. Weitere Berechnungen erfolgten mit Excel (Microsoft Corp., USA) und OriginPro 2021.

## 2.6.2 Probenpräparation für Rasterelektronenmikroskopie

Zur metallografischen Präparation wurden gesinterte Kompakt- und Schichtverbundproben mit einer Warmeinbettpresse in EpoMet F (Buehler, USA) eingebettet. Die Proben wurden halbautomatisch (EcoMet 300, Buehler) beziehungsweise manuell auf SiC-Schleifpapier der Körnungen P600, P1000, P2500 und P4000 geschliffen und anschließend mit 3  $\mu\text{m}$ - und 1  $\mu\text{m}$ -Diamantsuspension poliert. Zur Entfernung der durch die Präparation eingebrachten Verformungsschicht wurden die Proben mittels basischer ( $\text{pH} = 9,8$ )  $\text{SiO}_2$ -Suspension (OP-S, Struers, USA) und gegebenenfalls verdünnter  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Wasser) endpoliert.

## 2.6.3 Rasterelektronenmikroskopie und Rückstreuelektronenbeugung

An einem Auriga 60-Rasterelektronenmikroskop (REM, Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) wurden Mikrostrukturaufnahmen, energiedispersive Röntgenspektroskopie (englisch *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) und Rückstreuelektronenbeugung (englisch *electron backscatter diffraction*, EBSD) durchgeführt. Das System ist mit einer Schottky-Feldemissionskathode sowie mit jeweiligen Detektoren für Sekundärelektronen (englisch *secondary electron*, SE), Rückstreuelektronen (englisch *backscatter electron*, BSE), EDX und EBSD ausgestattet. Je nach Bedarf der Anwendung wurden Beschleunigungsspannungen zwischen 5 und 20 kV verwendet. Zur quantitativen Phasenanalyse wurde ein Matlab-Programm zur Segmentierung der stark unterschiedlich rückstreuenden Gefügebestandteile verwendet. Die durch Phasensegmentierung mittels Graustufenbinarisierung erhaltenen Flächenanteile der Phasen wurden unter Annahme von Isometrie und Isotropie auf Volumenanteile übertragen. EDX-Untersuchungen wurden im Fall von chemischer Analyse bei 10 beziehungsweise 20 kV Beschleunigungsspannung und 30  $\mu\text{m}$  Blendengröße durchgeführt, für die Erzeugung von EDX-Karten wurden Beschleunigungsspannungen zwischen 6 und 10 kV sowie Blendendurchmesser von 60 beziehungsweise 120  $\mu\text{m}$  verwendet. Die Datenaufnahme und -verarbeitung erfolgte mit der Software APEX EDS von EDAX (EDAX LLC., USA). Für Untersuchungen mittels EBSD wurden die Proben mithilfe eines Probenhalters auf 70° vorgekippt. Die Beugungsbilder wurden bei einem Arbeitsabstand von 16-20 mm und einer Beschleunigungsspannung von 20 kV erzeugt. Die Datenaufnahme und der Hintergrundabzug erfolgten mit einer DigiView-Kamera (EDAX Inc., USA) und der Software OIM Data Collection (EDAX). Zur Nachbereitung der aufgenommenen Beugungsbilder und -karten wurde die Software OIM Analysis (EDAX Inc.) verwendet. Um Fehlindizierungen zu verringern wurde die Nachbar-Konfidenzindex-Korrelationsmethode (englisch *neighbor confidence index correlation*) mit einem Konfidenzindex  $< 0,05$  sowie Korndilatation (englisch *grain dilation*) mit einem Korntoleranzwinkel von 5° angewandt.

### 2.6.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (englisch *transmission electron microscopy*, TEM) [67] ist eine weitverbreitete Methode zur nanoskaligen Gefügecharakterisierung. Aufgrund der Wellenlänge der zur Probendurchstrahlung verwendeten Elektronen – typischerweise auf der Pikometerskala – ist die Auflösung einzelner Atomsäulen möglich. Von einer Feldemissionsquelle emittierte Elektronen durchstrahlen eine Probe, hinter der einige elektromagnetische Linsen zur Fokussierung des Strahls verwendet werden. Hierbei wird zwischen den Betriebsarten Bildgebung (englisch *imaging mode*) und Beugung (englisch *diffraction mode*) unterschieden. In beiden durchstrahlt ein paralleler Elektronenstrahl die Probe. Im ersten Fall werden nach Wechselwirkung mit der Probe die gebeugten und ungebeugten Elektronen durch die Objektivlinse fokussiert und das erzeugte Zwischenbild durch das Projektiv-Linsensystem auf einen Detektor projiziert. Als solcher werden Leuchtschirme oder CCD-Kameras (von englisch *charge-coupled device*) verwendet. Alternativ kann im zweiten Fall durch Verwendung einer Feinbereichsblende das auf der hinteren Fokusebene der Objektivlinse erzeugte Beugungsmuster vergrößert abgebildet werden. So kann an ausgewählten Probenbereichen Feinbereichsbeugung (englisch *selected area diffraction*, SAD) durchgeführt werden. Wird anstelle von Beugung paralleler Elektronenstrahlen in Richtung des Primärelektronenstrahls der Konvergenzwinkel erhöht, spricht man von konvergenter Elektronenbeugung (englisch *convergent beam electron diffraction*, CBED).

In der Bildgebung können durch Verwendung des ungebeugten Primärstrahls Hellfeld- (englisch *bright field*, BF) beziehungsweise durch Wahl eines gebeugten Strahls Dunkelfeldaufnahmen (englisch *dark field*, DF) erzeugt werden. Hellfeldaufnahmen unterliegen zwei Typen von Amplitudenkontrast: dem Massen-Dicke- und Beugungskontrast. Bei höherer Ordnungszahl eines Elementes beziehungsweise einer größeren Probendicke erscheinen im Hellfeld solche Bereiche dunkler. Für kristalline Proben dominiert der Beugungskontrast, da die Intensität der Hellfeldaufnahme stark von der Orientierung des Kristalls abhängt. In einem Dunkelfeld werden dagegen nur Kristallbereiche hell erscheinen, mit denen der gebeugte Strahl in konstruktiver Wechselwirkung stand. Die Hochauflösungstransmissionselektronenmikroskopie (englisch *high resolution TEM*, HRTEM) ermöglicht eine direkte Abbildung der atomaren Struktur einer Probe. Im HRTEM-Modus interferiert der Primärstrahl beim Verlassen des Kristalls mit verschiedenen gebeugten Strahlen. Aus den Aufnahmen kann aus den erhaltenen Intensitätsprofilen durch Anwendung einer schnellen Fourier-Transformation (englisch *fast Fourier transform*, FFT) die Indizierung von Netzebenen erfolgen. Eine weitere Verfahrensart ist Raster-TEM (englisch *scanning TEM*, STEM). Im Unterschied zu herkömmlichen BF- und DF-Aufnahmen werden ringförmige Dunkelfelddetektoren verwendet, welche mittels inkohärenten, unter großem Winkel gebeugten Elektronen ringförmige Großwinkel-dunkelfeldaufnahmen (englisch *high angle annular dark field imaging*, HAADF) erzeugen. Die erhöhte Empfindlichkeit für Abweichungen in der Ordnungszahl ermöglicht auch für kleine Bereiche eine Unterscheidung von chemischen Elementen anhand der Signalintensität. Im sogenannten 4DSTEM-Verfahren (von englisch *four dimensional STEM*) ist die Aufnahme von CBED-Mustern von jedem Pixel einer STEM-Aufnahme möglich.

Für die Charakterisierung der Proben mittels TEM wurden zwei Mikroskope verwendet. Das Themis Z (ThermoFisher, USA) wurde bei 300 kV mit doppelter Aberrationskorrektur (TEM und STEM) und einem Super-X EDX-Detektor betrieben. Das einfach korrigierte Themis 300 (ThermoFisher) bietet ebenfalls eine Beschleunigungsspannung von 300 kV und einen Super-X-Detektor. Die Datenanalyse erfolgte mithilfe der Softwarepakete Digital Micrograph (Gatan GmbH, München) und Velox (ThermoFisher). Zur Bestimmung kristallografischer Achsen wurde die Software CrystBox (Miloslav Klinger, FZU, Tschechien) verwendet. Die Durchstrahlung mit Elektronen erfordert Proben mit Dicken von der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen. Solche Proben wurden mithilfe eines fokussierten Ionenstrahls (englisch *focused ion beam*, FIB) [68–70] in den Rasterelektronenmikroskopen Auriga 60 (Zeiss) und Strata 400S (FEI, USA) präpariert. Die Systeme sind mit einer Feldemissionskathode, einer Ga-Ionenquelle mit Beschleunigungsspannungen bis zu 30 kV, einem Gasinjektionssystem für die Pt-Beschichtung und einem Mikromanipulator (OmniProbe 400 beziehungsweise 200, Oxford Instruments, UK) ausgestattet. In einem ausgewählten Präparationsbereich wurden zunächst mit einem Rechteckmuster etwa 200 nm Pt unter Verwendung von Ionenströmen zwischen 50 pA und 500 pA abgeschieden, um diesen vor Beschädigung durch den Ga-Ionenstrahl zu schützen [71] (Abbildung 2.7a). Die Zielregion wurde anschließend durch Schneiden von Gräben zu einem Probenriegel freigelegt (Abbildung 2.7b, Ionenstrom bis 21 nA), mithilfe des Mikromanipulators auf ein Kupferträgernetz überführt und dort durch Abscheidung von Pt befestigt (Abbildung 2.7c).

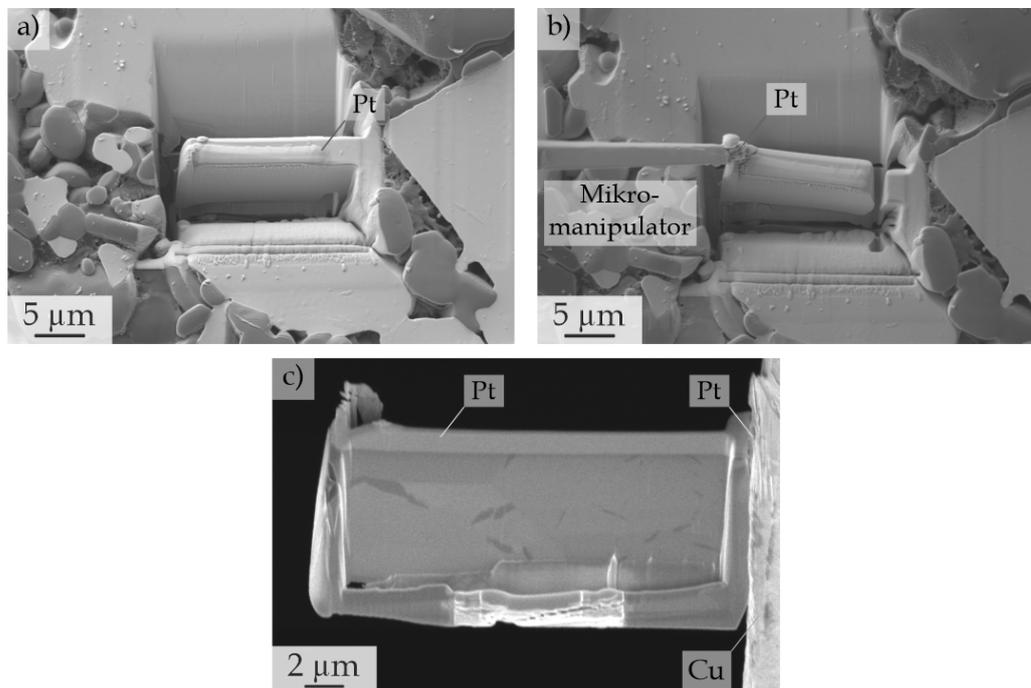


ABBILDUNG 2.7: Schritte der TEM-Lamellenpräparation: a) Abscheidung eines Pt-Streifens auf den Probenriegel zum Schutz der zu präparierenden Probenregion. b) Ausheben des Riegels mit einem Mikromanipulator. c) An einem Cu-Finger eines TEM-Netzchens befestigte Probe. Durch Dünnen mittels Ga-Ionenstrahl entsteht aus dem Probenriegel eine Lamelle.

Die Probenriegel wurden unter Verwendung von Rechtecksmustern bei sukzessive verringerten Ionenströmen beziehungsweise -spannungen (500 pA bis 20 pA beziehungsweise 30 kV bis 5 kV) auf unter 100 nm Dicke gedünnt. Für Hochauflösungsaufnahmen sind in der Regel Dicken von unterhalb 60 nm notwendig, weshalb üblicherweise gedünnt wurde, bis die Lamelle im REM elektronentransparent wurde. Parallel wurde der Kippwinkel der Probe für jede Seite von  $54^\circ$  auf bis zu  $56^\circ$  (Auriga) beziehungsweise von  $53^\circ$  auf  $55^\circ$  (Strata) erhöht, um der mit geringerer Beschleunigungsspannung zunehmenden Divergenz des Ionenstrahls Rechnung zu tragen.

### 2.6.5 Atomsondentomografie

Die in diesem Kapitel zusammengetragenen Informationen wurden hauptsächlich aus *Local Electrode Atom Probe Tomography* [72] entnommen. Die Atomsondentomografie (von englisch *atom probe tomography*, APT) ist eine Methode zur räumlichen Untersuchung von Materie auf der Subnanometerskala. Instrumentell basiert ein Atomsondentomograf (umgangssprachlich Atomsonde) auf räumlich aufgelöster Flugzeit-Massenspektroskopie durch feld- beziehungsweise thermisch induzierter Verdampfung einzelner Atome aus einer dünnen Probenspitze mit Spitzendurchmesser  $< 100$  nm. In Anlehnung an das im Englischen geprägte *field evaporation* wird hierfür der Begriff Feldverdampfung verwendet. Die Beschreibung des Funktionsprinzips beschränkt sich in diesem Kapitel auf die gegenwärtig gängige Bauweise als Atomsonde mit lokaler Lochgegenelektrode (LEAP, von englisch *local electrode atom probe*). Eine Skizze ihres Aufbaus ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

Eine an die lokale Gegenelektrode angelegte stationäre Hochspannung mit negativer Polung  $U_b$  erzeugt ein elektrisches Feld, dessen Stärke etwas unterhalb der für eine Verdampfung von Atomen an der Probenspitze notwendigen Feldstärke gewählt ist. Diese materialabhängige Schwelle wird kurzzeitig entweder durch einen zusätzlichen Spannungspuls  $U_p$  überschritten

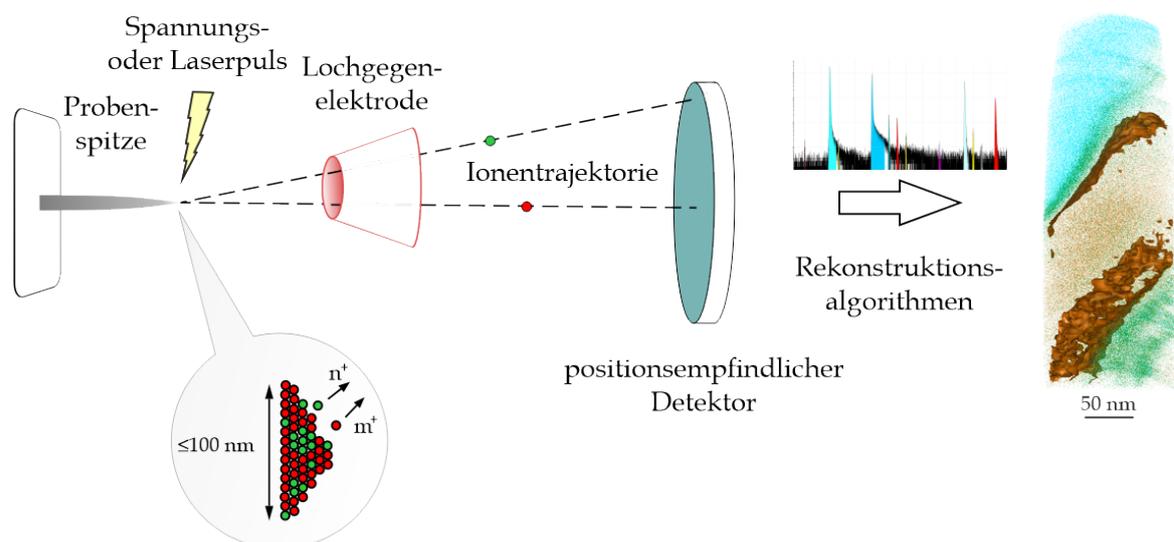


ABBILDUNG 2.8: Prinzipieller Aufbau eines Atomsondentomografen mit lokaler Elektrode und aus den verarbeiteten Daten erhaltene rekonstruierte Probenspitze (rechts). Der vergrößerte Ausschnitt links unten zeigt zwei die Probenoberfläche verlassende Ionen.

oder durch einen Laserpuls thermisch induziert – als Folge der Lichtabsorption durch die Probe – unterhalb die vorhandene Feldstärke gebracht. Die für die Verdampfung notwendige Verdampfungsenthalpie nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Probenspitzen werden deshalb auf kryogene Temperaturen von beispielsweise 50 K gekühlt, um eine unkontrollierte thermisch induzierte Verdampfung auszuschließen. Bei der Feldverdampfung werden Atome ionisiert, durch das elektrische Feld auf einen zweidimensionalen, positionsempfindlichen Einzelionendetektor basierend auf gekreuzten Verzögerungslinien beschleunigt und dabei die Zeit zwischen Puls und Detektorsignal mittels Zeit-Digital-Wandler (englisch *time-to-digital-converter*) gemessen.

Im Vergleich zur klassischen Mikroskopie ergeben sich für APT entsprechend einige Unterschiede. Als dreidimensionale Methode resultiert der Erfassungsbereich (englisch *field of view*) aus den drei Koordinaten  $x, y$  (laterale Richtungen) und  $z$  (Tiefenrichtung). Die Nennung einer räumlichen Auflösung (englisch *spatial resolution*) als solche ist unpräzise: In der klassischen Mikroskopie bezeichnet der Begriff die Pixelgröße auf einer Kamera. Im Fall der APT werden Atompositionen durch drei Variablen ( $x, y, z$ ) repräsentiert, es existiert keine Pixelgröße. Der Begriff der räumlichen Auflösung kann zwar zur Beschreibung von Zusammensetzungs- oder Dichtekarten (englisch *compositional maps* oder *density maps*) verwendet werden, hingegen ist bei der APT die räumliche Präzision (englisch *spatial precision*) [73] von Bedeutung. Diese bezeichnet die räumliche Dispersion der gemessenen Position um den Messwert. Davon zu unterscheiden ist die räumliche Genauigkeit (englisch *spatial accuracy*) [73] als Abweichung von einem Erwartungswert, welche sich auf eine systematische Verzerrung der Positionsmessung bezieht und die Messung von Distanzen größerer Reichweite stark beeinflussen kann.

Für das Masse-Ladungsverhältnis  $m q^{-1}$  der detektierten Ionen ergibt sich mit der Elementarladung  $e$  sowie der Flugzeit  $t_F$  und -länge  $L_F$  der Zusammenhang

$$\frac{m}{q} = 2e(U_B + U_P) \left( \frac{t_F}{L_F} \right)^2. \quad (2.6)$$

Über dieses Verhältnis ist die chemische Natur des Ions zugänglich. Durch Verwendung von Rekonstruktionsalgorithmen [74] kann diesem auch die Information über seine ursprüngliche Position innerhalb der Probe mit einer Unsicherheit von wenigen Ångström zugeordnet werden. Trajektorieaberrationen durch Wechselwirkung mit benachbarten Atomen während des Verlassens der Probenoberfläche begrenzen die räumliche Auflösung – wie beschrieben eigentlich Präzision – in der  $x$ - $y$ -Ebene, das heißt in der Detektorebene, auf im besten Fall etwa 0,2 nm. Die dritte Koordinate  $z$  ergibt sich aus der Verdampfungssequenz. Die Besonderheit von APT liegt demnach in ihrem Alleinstellungsmerkmal, die chemische Zusammensetzung mit geometrischer Struktur bei nanoskaliger Genauigkeit bestimmen zu können. Das Verhältnis  $m q^{-1}$  hängt stark von Variationen in der gemessenen Flugzeit ab. Die Verwendung eines sogenannten Reflektrons erhöht die Massenauflösung durch Ausgleichen von Unterschieden in der kinetischen Energie der eintreffenden Ionen. Eine bevorzugte Verdampfung

oder Retention bestimmter Elemente aufgrund unterschiedlicher Verdampfungsfeldstärken kann zu verzerrten Zusammensetzungen führen. Typischerweise werden pro Puls ein oder weniger Atome verdampft, um eine korrekte Erfassung zu gewährleisten. Für gewöhnlich wird die durchschnittliche Zahl an Atomen pro Puls auf weniger als 0,1 gesetzt, um Mehrfachdetektionen – das heißt ein gleichzeitiges Erreichen des Mehrkanaldetektors durch mehrere Ionen in einem Zeitraum kürzer als die Auslesezeit – zu vermeiden. Zur Kalibrierung der Flugzeit in der Atomsonde wird ein bekanntes Element verwendet, beispielsweise Probenspitzen aus einkristallinem Si. Aus den Flugzeiten der eigentlichen Messung kann ein Massenspektrum erstellt werden, in dem die Häufigkeit von detektierten Ionen nach ihrem  $m q^{-1}$ -Verhältnis aufgetragen ist. Für die Einheit von  $m q^{-1}$  hat sich die Verwendung von Dalton (Da) durchgesetzt. Das neben dem konventionellen Spannungspulsen etablierte Laserpuls erlaubt die Untersuchung lokal nicht leitfähiger Materialien wie beispielsweise oxidischer Phasen. Weiterhin wird durch die geringeren mechanischen Spannungen die Abrisswahrscheinlichkeit der Spitze verringert. Der thermische Puls ist jedoch von deutlich längerer Dauer als der eigentliche Laserpuls und kann bei mäßiger Wärmeleitfähigkeit der betreffenden Probenregion die Probentemperatur erhöhen und so eine kontrollierte Verdampfung erschweren. Eine Folge ist einerseits die Mehrfachdetektion, andererseits das Auftreten sogenannter *thermal tails* (Abbildung 4.8 auf Seite 33). Die lokal erhöhte Temperatur nach der Absorption des Laserpulses hat auch Auswirkungen auf die räumliche Genauigkeit und setzt diese aufgrund von Oberflächendiffusion herab [75]. Da hierbei die herrschende homologe Temperatur  $T_{\text{hom}}$  entscheidet, ist dieses Phänomen materialabhängig. Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$  ist dies aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit (40, 54 beziehungsweise  $56 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) und relativ hohen Schmelzpunkte als vernachlässigbar einzustufen.

Zur Herstellung von Proben für APT werden Methoden basierend auf elektrochemischem Ätzen oder einem fokussierten Ionenstrahl verwendet, um aus geeigneten Strukturen wie Drähten scharfe Mikrospitzen mit rundem Querschnitt und Radien unter 50 nm herzustellen. Der erste Ansatz wird gewöhnlich bei rein metallischen Proben [76] verwendet, ist allerdings auch beispielsweise zur Untersuchung von nichtmetallischen Ausscheidungen [77] geeignet, solange eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit der Probenspitze gewährleistet ist. FIB-Mikroskopie [70, 78–80] hingegen erlaubt sowohl die Verwendung nichtmetallischer Proben, als auch die Zielpräparation gewünschter Bereiche wie Grenzflächen oder nanoskaliger Ausscheidungen. Diese Methode greift klassisch auf  $\text{Ga}^+$ -Ionen zum Zerstäuben von Material mit hoher Genauigkeit zurück. Die grundlegende Herausforderung einer Grenzflächenpräparation ist die erforderliche Positionierung der zu untersuchenden Region im Spitzenbereich einer APT-Spitze. In den letzten Schritten der Präparation ist für die Positionierung eine Genauigkeit von wenigen zehn nm nötig. Im Gegensatz zum stärker ausgeprägten Kontrast bei Grenzflächen unterschiedlicher Phasen wird bei Vorliegen von lediglich Orientierungskontrast im Fall von Korngrenzen die Positionierung einer solchen innerhalb der Probenspitze bei schrittweise abnehmendem Spitzendurchmesser sukzessive schwieriger. Diese Problematik kann neben der Verwendung von in-situ Beugungsmethoden (Transmissions-EBSD oder Kikuchibeugung) [80–82] durch die Orientierung der Korngrenze mit einem gewissen Kippwinkel umgangen werden. Dieses Vorgehen erhöht zudem den Grenzflächenquerschnitt

in der Probe und beugt feldinduzierten Spitzenabbrissen vor.

Ziel einer Präparation für APT ist der Erhalt konischer Nadeln mit rundem Querschnitt und einem Spitzenradius von etwa 50-100 nm. Solche Probenspitzen wurden mithilfe eines fokussierten Ionenstrahls an den Rasterelektronenmikroskopen Zeiss Auriga und FEI Strata hergestellt. Die Probenherstellung verlief bis zum Herausheben des Probenriegels mit einem Mikromanipulator analog der in Abschnitt 2.6.4 beschriebenen TEM-Probenpräparation. Statt der Verwendung eines TEM-Netzes wurde der jeweils vorderste Teil des Riegels auf einem vorgefertigten, flachen Si-Pfosten mit einem Durchmesser von 2  $\mu\text{m}$  abgesetzt, mit Pt befestigt und der übrige Riegel mit dem Ionenstrahl freigeschnitten (Abbildung 2.9a). Pro Probenriegel wurden so mehrere Spitzen hergestellt. Das Anspitzen erfolgte mithilfe von Ringmustern, mit denen das abgesetzte Material ringförmig von außen nach innen abgerastert wurde. Durch schrittweise Verringerung des Ringinnendurchmessers bei geringer werdendem Ionenstrom (500 pA bis 20 pA) wurde die Spitze in drei Schritten bis auf einen Durchmesser von etwa 100-200 nm gedünnt (Abbildung 2.9b). Eine Gefahr bei der Probenpräparation mittels fokussiertem Ga-Ionenstrahl ist die Implantation von Ga-Ionen in die Probe [83]. Zur Entfernung des verbliebenen Pt an der Probenspitze, möglicher Ga-Kontaminierung und amorphisierter Probenbereiche [82] wurde in einem abschließenden Schritt bei einer reduzierten Beschleunigungsspannung von 5 kV und 50 pA je nach Bedarf 100 nm oder mehr von der Spitze abgetragen.

APT-Messungen wurden in einem LEAP 4000X HR Atomsondentomografen (Cameca, Frankreich) im Lasermodus durchgeführt. Das Gerät ist mit einem fokussierten UV-Laser (Wellenlänge  $\lambda = 355 \text{ nm}$ ), einer lokalen Lochgegenelektrode (englisch *local electrode*) und einem Reflekttron ausgestattet. Die feldverdampften Ionen wurden in der Analysechamber bei einem Druck von typischerweise  $10^{-10}$  mbar verdampft und durch einen Laufzeitdetektor detektiert. Die Wahrscheinlichkeit für die Detektion eines Ions wird durch das Gitternetz des Reflektrons und die Detektoreffizienz beschränkt und liegt für ein LEAP 4000X HR bei 37 %. Die in der Arbeit gezeigten APT-Untersuchungen wurden bei einer Basistemperatur von 50 K und einer Laserpulsenergie von 60 pJ durchgeführt. Da die Laserfrequenz das Zeitfenster des Detektors bestimmt, wurde zu Beginn einer Messung eine Pulsfrequenz von 100 kHz verwendet, um Ionen mit höherem  $m/q^{-1}$ -Verhältnis erfassen zu können. Bei Erreichen höherer Spannungen

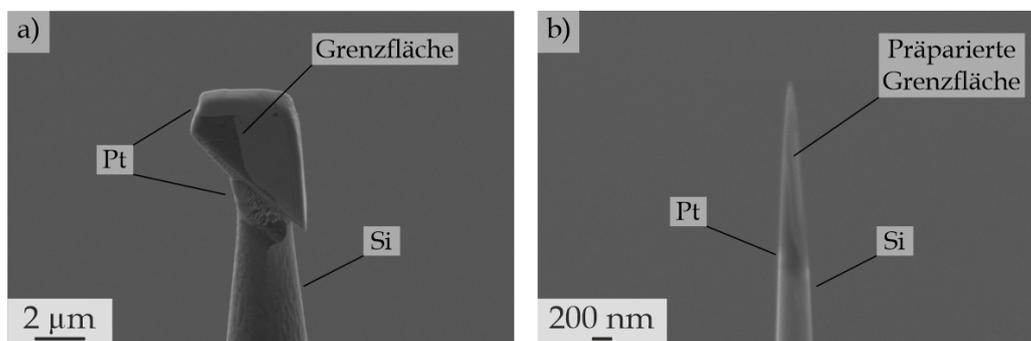


ABBILDUNG 2.9: a) Auf einen Si-Pfosten abgesetztes Probenstück mit Pt-Deckschicht und b) daraus ringförmig angespitzte APT-Probenspitze.

wurde die Frequenz auf 125 beziehungsweise 200 kHz erhöht. Die Detektionsrate wurde als Kompromiss zwischen schonender Verdampfung und Zeitaufwand auf 0,3 % Atome pro Puls gesetzt und die stationäre Spannung von der Messsoftware entsprechend gesteuert. Diese lag zwischen 500 V und 11 kV, falls ein Spitzenabriss nicht zu einem vorzeitigen Ende der Messung führte. Während der Messung wurde von jedem detektierten Ion die Flugdauer, die x- und y-Koordinate des Auftreffpunktes auf dem Laufzeitdetektor sowie eine fortlaufende Zahl entsprechend der Reihenfolge der Ionen aufgezeichnet. Die Software AP Suite 6 (Cameca) wurde zur tomografischen Rekonstruktion der erhaltenen Datensätze und der weiteren Analyse verwendet. Bei der Rekonstruktion wurde zunächst die Abweichung der Ionenflugzeit aufgrund der von der Position der Spitze abhängigen Länge der Trajektorie zum Detektor korrigiert. Die Ionenarten wurden im erhaltenen Massenspektrum identifiziert und anschließend die Gestalt des Rekonstruktionsvolumen mithilfe einer REM-Aufnahme der Spitze bei hoher Vergrößerung festgelegt. Aus APT-Datensätzen lassen sich beispielsweise folgende Informationen gewinnen:

- Elementkonzentrationen in beliebigen Volumina durch das Zählen der erfassten Ionen
- Konzentrationsprofile in jegliche Richtung, auch radial durch ein zylindrisches Objekt oder normal zu einer definierten Oberfläche
- Isokonzentrationsflächen zur Bestimmung von Flächenkonzentrationen
- Untersuchung von Ordnung, Clusterbildung oder früher Stadien von Ausscheidungsreaktionen durch interatomare Verteilungsfunktionen

Isokonzentrationsflächen (oft kurz Isoflächen) [84, 85] sind für eine festgelegte Grenzkonzentration gezeichnete dreidimensionale Flächen. Ein Proximitätshistogramm (oder Proxiogramm) [86] ähnelt einem eindimensionalen Konzentrationsprofil, wird aber nicht entlang einer Analyseachse berechnet, sondern aus der Entfernung von einer Oberfläche, beispielsweise einer Isofläche. So können Konzentrationsprofile auch in Bezug auf irregulär geformte Grenzflächen erhalten werden. Für die Untersuchung von Segregationsphänomenen ist die Ermittlung des Gibbschen Exzesses  $\Gamma$  hilfreich [87, 88]. Dieser beschreibt die Anzahl von Exzessatomen pro Einheitsfläche, welche durch die Präsenz einer Grenzfläche verursacht wird. Gegenüber der relativen Konzentration birgt  $\Gamma$  den Vorteil einer deutlich geringeren Empfindlichkeit [89] für Artefakte wie lokale Vergrößerung [90] und bevorzugte Retention [91, 92]. Die Möglichkeit, beliebige Volumina wie Würfel oder Zylinder [93] in der 3D-Rekonstruktion freizustellen und die Verwendung von Isoflächen reduziert die Fragestellung auf ein 1D-Problem. Diese Objekte können als Referenzkoordinatensysteme für Konzentrationsprofile oder kumulative Profile, so genannte Leiterdiagramme, verwendet werden. Hierbei wird eine betreffende Spezies gegen die Summe aller aufgetragen [94]. Aus den Kurvenintegralen oder mithilfe einer Tangentenkonstruktion zur Ermittlung der Steigungen kann ein Exzesswert für die Spezies ermittelt werden. Bezogen auf eine definierte Fläche und unter Berücksichtigung der Detektoreffizienz kann so  $\Gamma$  erhalten werden.

Bei der Verwendung von Atomsondendaten ist hierfür die Gesamtatomzahl  $N_i$  detektierter Segregationselemente  $i$ , die Anzahlen  $N_{i\alpha}$  und  $N_{i\beta}$  von  $i$ -Atomen in den Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ , die

Detektorffizienz  $\eta$  sowie die untersuchte Fläche  $A$  der Grenzfläche nötig [94–96]. Damit gilt für eine Heterophasengrenze

$$\Gamma_i = \frac{N_i^{\text{excess}}}{A} = \frac{(N_i - N_{i\alpha} - N_{i\beta})}{A\eta}. \quad (2.7)$$

## 2.7 Segregationen an Grenzflächen

Viele Werkstoffeigenschaften werden durch Defekte in der Mikrostruktur, darunter im Besonderen durch Phasengrenzflächen bestimmt. Die Untersuchung solcher Strukturen ermöglicht Verständnis und Beeinflussung des Werkstoffverhaltens beispielsweise hinsichtlich Oxidation, Kohäsion und Bruch. Grenzflächen agieren durch heterogene Keimbildung häufig als präferierte Ausgangsorte für das Auftreten von Ausscheidungsreaktionen oder Phasenumwandlungen. In Mischkristallen gelöste Atome neigen umgekehrt proportional zu ihrer Löslichkeit im Volumen zu Segregation an Grenzflächen [97] und beeinflussen hierdurch deren Energie, wodurch deutliche Veränderungen der Materialeigenschaften beobachtet werden können [98]. Das Vorliegen von Kohlenstoff an Korngrenzen in Metallen gilt durch das Verhindern von Sauerstoffsegregation als kohäsionsfördernd [99, 100] und auch für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gelten geringe Mengen C aufgrund von Segregation an Korngrenzen [101], transkristallinem Bruchverhalten und in der Folge höherer Abriebfestigkeit als wünschenswert [102]. Hingegen wurde beispielsweise bei der Vakuumsinterung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (etwa bei rund  $10^{-2}$  mbar) bei Zugabe von Kohlenstoff eine verringerte Verdichtung berichtet [103]. Smith und Co-Autoren zeigten darüber hinaus rechnerisch für C-Monolagen an MgO-Al- und MgO-Ag-Grenzflächen eine Verringerung der Adhäsionsenergie [104]. Für Silizium ist ein eindeutigerer Einfluss zu verzeichnen – Saage und Co-Autoren [105] zeigten, dass die Versprödung von Mo-Si-Mischkristalllegierungen unter anderem auf eine stark verringerte Korngrenzenkohäsion durch Segregation von Si und O zurückzuführen ist. Abhängig von Grenzflächen- beziehungsweise Korngrenzencharakter, Lösungsatomspezies und chemischer Eigenschaften der Matrix ist auch die gezielte Eigenschaftsverbesserung durch Segregationen möglich [106]. Die Manipulation von Korngreneigenschaften durch bestimmte Lösungsatomdekorationen wird in der Literatur *grain boundary segregation engineering* genannt [107]. Beispielsweise kann das Mikrolegieren mit B und C zur bevorzugten Segregation anstelle von O zu einer verbesserten Kohäsion an Korngrenzen führen, so in der Arbeit von Wang und Co-Autoren für refraktäre Hochentropielegierungen [108].

### 3 Proben und Probenzustände

Eine Übersicht aller in dieser Arbeit verwendeten Proben und Wärmebehandlungen ist in Tabelle 3.1 dargestellt. In den Spalten finden sich die im weiteren Verlauf verwendeten Probenbezeichnungen, das Probenmaterial und der Probenzustand hinsichtlich einer Wärmebehandlung. Die beiden Vertreter der drucklos bei 1600 °C gesinterten Massivproben sind *21F0C-Nb* und *21F0C-Ta* mit je etwa 21 Vol.-% Refraktärmetall, deren Herstellung in Kapitel 2.4.1 basierend auf den in Tabelle 2.1 auf Seite 10 aufgelisteten Pulvern beschrieben ist. Anhand dieser Proben werden Unterschiede in der durch die Wärmebehandlung auftretenden Phasenbildung untersucht. Die Proben mit den Bezeichnungen *TM-SV-Nb* und *TM-SV-Ta* wurden ebenfalls bei 1600 °C konsolidiert, jedoch durch feldunterstütztes Sintern. Die Kürzel beziehen sich auf das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver (TaiMicron) und den Begriff SchichtVerbund. Die durch diese Methode erreichte geringere Porosität ermöglicht eine höhere Erfolgsrate bei der Grenzflächenanalyse mittels APT. Im Übrigen wurden durch Magnetronspütern hergestellte Proben untersucht. Zur Betrachtung der Oxidation reiner Nb- und Ta-Schichten wurden jeweils 30 µm Nb (*Nb-30-Serie*) und – aufgrund der schlechteren Adhäsion der Schichten, siehe Abschnitte 5.1 und 7.2.2 – 20 µm Ta (*Ta-20-Serie*) auf Saphirsubstrate abgeschieden. Die Endungen *-0* (unbehandelter Zustand, englisch *as-deposited*), *-S* (Wärmebehandlung in einer Setaram Setsys) und *-N* (Wärmebehandlung in einer Netzsch STA 449) kennzeichnen den jeweiligen Probenzustand. Zur Untersuchung von Nb-Al-Schichten wurde eine Probenreihe mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (vergleiche Abschnitt 5.3) hergestellt. Diese sind entsprechend ihrer Position während der Abscheidung (Abbildung 2.6, Seite 13) mit zunehmendem Al-Gehalt von *Nb-Al-01* bis *Nb-Al-05* durchnummeriert. Für diese Proben wurde eine Schichtdicke von etwa 15 µm angestrebt. Als Vergleichsprobe wurde entsprechend eine reine Nb-Schicht mit einer Dicke von 15 µm auf Saphir abgeschieden (*Nb-15-0*). Für die Probenreihe wurden Wärmebehandlungen in der Netzsch STA 449 durchgeführt (Serie *Nb-Al-0X-N*). Zur besonderen Betrachtung der Bildung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausscheidungen wurde von der Probe Nb-Al-03 ein weiterer Probenzustand durch Wärmebehandlung in der Netzsch STA 449 ohne Haltezeit (*Nb-Al-03-N0*) erzeugt. Zur Untersuchung des Einflusses erhöhter Mengen C an einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb-Grenzfläche wurden Bilagenschichten auf Saphir abgeschieden. Hierbei wurden etwa 5 nm C auf ein Saphirsubstrat aufgebracht und mit 30 µm Nb beschichtet (*C-Nb-0*). Die Proben wurden wie in Abschnitt 2.5 beschriebene Wärmebehandlungen in einem Rohrofen bei 1600 °C beziehungsweise 800 °C (*C-Nb-R-1600* beziehungsweise *C-Nb-R-800*) unterzogen.

TABELLE 3.1: Untersuchte Proben und Probenzustände. Alle Schichtproben wurden auf Saphirsubstrate abgeschieden.

Bezeichnung	Material	Probenzustand
21F0C-Nb	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Nb	gesintert
21F0C-Ta	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ta	gesintert
TM-SV-Nb	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Nb	FAST
TM-SV-Ta	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ta	FAST
Nb-30-0	30 µm Nb auf Saphir	abgeschieden
Nb-30-S	30 µm Nb auf Saphir	2 h Setsys 1600 °C
Nb-30-N	30 µm Nb auf Saphir	2 h Netzsch 1450 °C
Ta-20-0	20 µm Ta auf Saphir	abgeschieden
Ta-20-N	20 µm Ta auf Saphir	2 h Netzsch 1450 °C
Nb-Al-01-0 bis -05-0	Nb-Al-Mischkristall-schichten auf Saphir	abgeschieden
Nb-15-0	15 µm Nb auf Saphir	abgeschieden
Nb-Al-01-N bis -06-N	Nb-Al-Mischkristall-schichten auf Saphir	2 h Netzsch 1450 °C
Nb-Al-03-N0	Nb-Al-03	Netzsch 1450 °C ohne Halten
C-Nb-0	C-Nb-Bilagenschicht	abgeschieden
C-Nb-R-1600	C-Nb-Bilagenschicht	2 h Rohrofen 1600 °C
C-Nb-R-800	C-Nb-Bilagenschicht	2 h Rohrofen 800 °C

# 4 Gesinterte

## $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nb/Ta-Verbundwerkstoffe

In diesem Kapitel werden Untersuchungen an Gefügen und Grenzflächen in gesinterten Verbundproben vorgestellt. Ziel der Arbeiten ist die Aufklärung, welche Phasen sich in solchen Gefügen bilden und inwiefern Unterschiede zwischen Nb und Ta bestehen. Für feldunterstützt gesinterte Proben wird untersucht, welche Segregationen an einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nb-beziehungsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ta-Grenzfläche vorliegen.

### 4.1 Gefüge der drucklos gesinterten Proben

In einer früheren Arbeit von Weidner und Co-Autoren [25] wurde die Bildung von Tantalaten und Niobaten in den drucklos gesinterten Proben 21F0C-Nb und 21F0C-Ta vermutet. Zur Identifizierung der in diesen Proben vorliegenden Phasen wurden von beiden Röntgendiffraktogramme erzeugt. Abbildung 4.1 zeigt jenes von 21F0C-Nb mit logarithmisch aufgetragener Intensität. Es wurden drei Phasen identifiziert:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (blau),  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  (rot) und NbO (gelb). Die violett markierten Signale bei den  $2\theta$ -Winkeln  $33,5^\circ$ ,  $36,8^\circ$  und  $50,1^\circ$  können dem  $\beta$ -Karbid  $\text{Nb}_2\text{C}$  zugeordnet werden. Die Bestimmung der Modifikation ist jedoch nicht eindeutig: Sowohl ein monoklines (Raumgruppe 6) als auch ein orthorhombisches Gitter (Raumgruppe 33) könnten zugeordnet werden. Ebenfalls nicht ausgeschlossen werden kann die erstmals von Terao [109] berichtete hexagonale Überstruktur (Raumgruppe 149). Kleinere, nicht identifizierte Maxima bei  $2\theta = 33,5^\circ$ ,  $36,8^\circ$  und  $50,1^\circ$  können Pulververunreinigungen zugerechnet werden, darunter Oxiden wie  $\text{Na}_2\text{O}$  (Raumgruppe 225),  $\text{SiO}_2$  (Raumgruppe 136) und  $\text{CaO}$  (Raumgruppe 225). Das Verbleiben von Na in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist aufgrund des Aufschlusses in Natronlauge im Bayer-Prozess nicht unüblich und kann zur Bildung von  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$ , Raumgruppe 194) führen [26]. Im Fall von 21F0C-Ta (Abbildung 4.2) können die Phasen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (blau),  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$  (rot) und  $\text{AlTaO}_4$  (gelb, Raumgruppe 136) identifiziert werden. Ein möglicher Kandidat für die nicht bestimmten Signale bei  $2\theta = 23,0^\circ$  und  $32,6^\circ$  ist  $\text{NaTaO}_3$  (Raumgruppe 62).

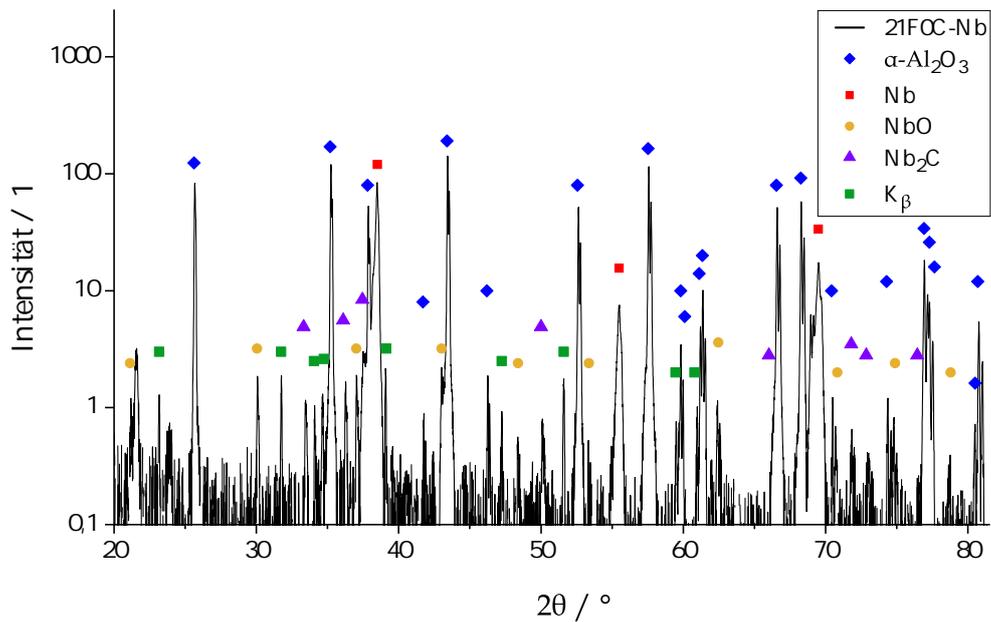


ABBILDUNG 4.1: Diffraktogramm der Probe 21F0C-Nb mit logarithmisch aufgetragener Intensität [110]. Die Phasen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ , NbO und  $\text{Nb}_2\text{C}$  konnten identifiziert werden. Wenige kleine Signale wurden nicht indiziert und stammen möglicherweise von Verunreinigungen.

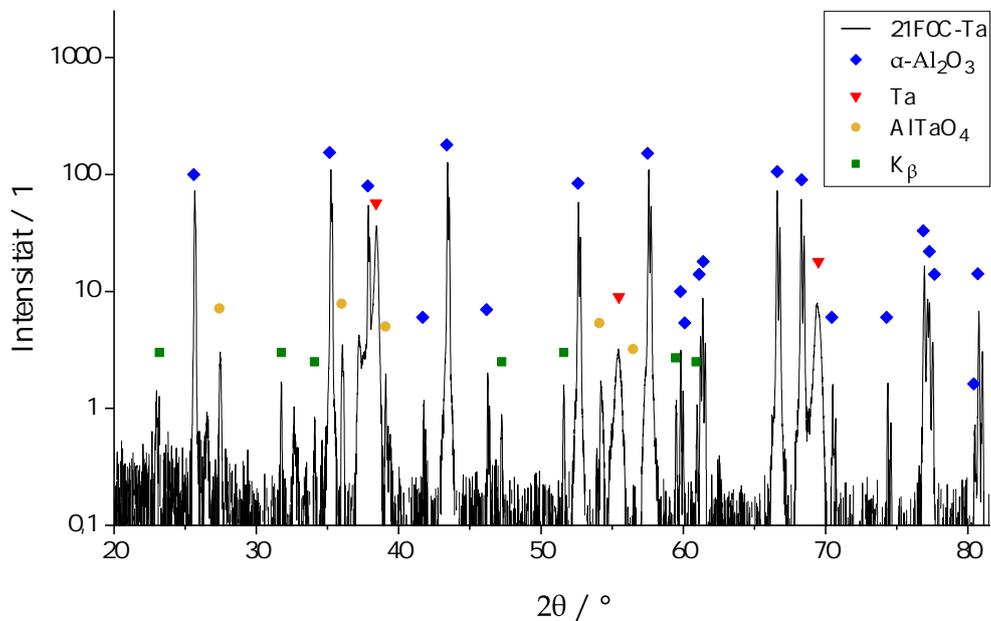


ABBILDUNG 4.2: Diffraktogramm der Probe 21F0C-Ta mit logarithmisch aufgetragener Intensität [110]. Die Phasen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$  und  $\text{AlTaO}_4$  wurden identifiziert. Für die Signale bei  $2\theta = 23,0^\circ$  und  $32,6^\circ$  ist  $\text{NaTaO}_3$  ein möglicher Kandidat.

Das Gefüge der Proben wurde in der Folge im REM untersucht. Abbildung 4.3 zeigt die Überlagerung dreier BSE-Aufnahmen der Probe 21F0C-Nb. Diese sind neben weiteren Aufnahmen im Anhang auf Seite 145f zu finden. Den einzelnen Phasen zugeordnete Graustufen wurden eingefärbt; Neben fein und grobkörnigem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (blau) und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  ist innerhalb beziehungsweise an Nb-Körnern eine dritte Phase (gelb) zu finden, welche hier ausgehend von den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie als NbO bezeichnet ist. Schwarz dargestellte Bereiche sind durch Schwindung während des Sinterns verbliebene Porosität. Mit der im REM möglichen Auflösung konnten keine weiteren Phasen identifiziert werden. Aus der Phasensegmentierung können Flächenanteile bestimmt werden, die bei Annahme von Isometrie und Isotropie auf die Volumenanteile der Phasen übertragen werden können. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Kornfraktionen und -geometrien ist dies aber nur eingeschränkt gültig. Aus drei Segmentierungen ergeben sich für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $44 \pm 4$ ) Vol.-%, für  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  ( $27 \pm 1$ ) Vol.-% und für NbO ( $2 \pm 1$ ) Vol.-% mit einem NbO:Nb-Verhältnis von ( $6 \pm 2$ ) %. Etwa ( $27 \pm 4$ ) Vol.-% werden von Poren eingenommen, wobei sich die von 100 % verschiedene Gesamtsumme aus der Rundung der einzelnen Durchschnitte ergibt. Die von Zienert und Co-Autoren [24] beziehungsweise Weidner und Co-Autoren [25] durch Quecksilberporosimetrie und dem Archimedesprinzip bestimmte Porosität von etwa 17 Vol.-% ist möglicherweise belastbarer als durch lokale REM-Aufnahmen erhaltene Werte, bezieht sich jedoch nur auf offene Porosität. Durch größere Schwindung ist eine ausgeprägtere Porosität in Probenbereichen mit feinkörnigerem Gefüge zu erwarten. Bei der Betrachtung von Aufnahmen des grobkörnigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergeben sich entsprechende Werte von unterhalb 15 Vol.-%. Zur lokalen Phasenbestimmung und Unterscheidung zwischen den möglichen Drittphasen – neben NbO auch  $\text{Nb}_2\text{C}$  – wurde an einem Teil des in Abbildung 4.3 gezeigten Ausschnitts EBSD durchgeführt. In Abbildung 4.4 ist eine Phasenkarte mit drei exemplarischen Einzelbeugungsmustern dargestellt, aus denen neben der Phasen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  der Nachweis für NbO erfolgt. Weder durch Röntgenbeugung, noch mittels EBSD kann das Vorliegen von Al-Nb-Mischoxiden gezeigt werden. Die in Abbildung 4.3 gelb markierten Bereiche entsprechen demnach NbO. Aufgrund der begrenzten erreichbaren Oberflächengüte der beiden Oxide, hervorgerufen durch die stark unterschiedlichen Festigkeiten und Härten im Vergleich zu  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und des Weiteren durch ungünstige Kornorientierungen, sind jeweils Fehlindizierungen zu beobachten.

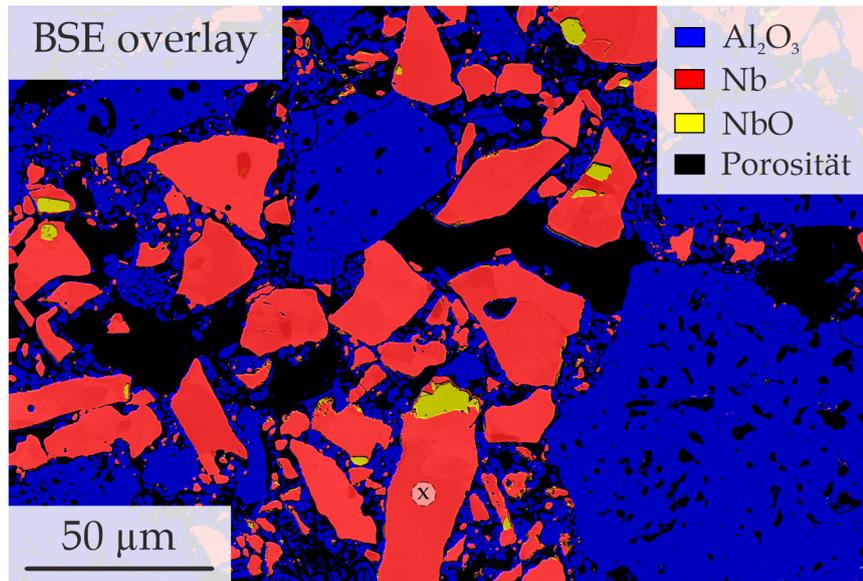


ABBILDUNG 4.3: Phasensegmentierte Überlagerung dreier BSE-Aufnahmen der Probe 21F0C-Nb basierend auf Graustufenbinarisierung. Die verwendeten Aufnahmen sind im Anhang auf Seite 145 zu finden. Gekennzeichnet sind die Phasen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ , NbO sowie Porosität [110]. Die Markierung (x) gibt an, an welcher Stelle die lokale O-Konzentration in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  mittels APT bestimmt wurde.

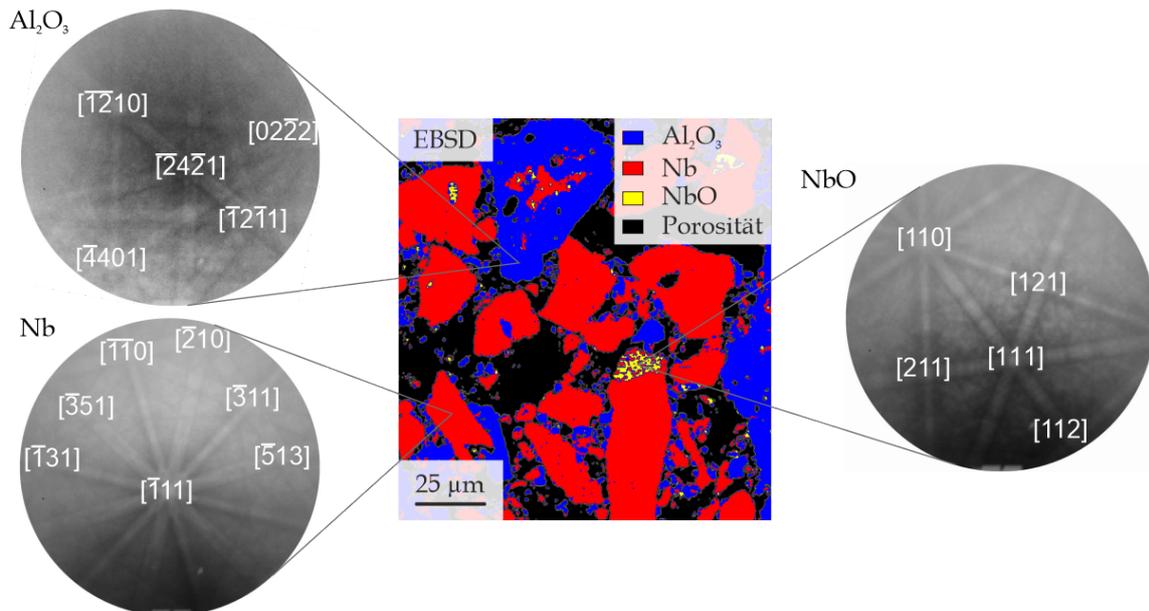


ABBILDUNG 4.4: Phasenkarte eines Gefügebrauchschnitts aus Abbildung 4.3 mit Einzelbeugungsmustern der Phasen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Nb-Mischkristall und NbO [110].

Abbildung 4.5 zeigt einen Ausschnitt aus dem Gefüge der Probe 21F0C-Ta. Wie im vorigen Fall wurden drei BSE-Aufnahmen überlagert; diese sind neben den Aufnahmen für zwei weitere Segmentierungen im Anhang auf Seite 146f dargestellt. Im Ausschnitt sind Ta-Körner und feinkörniges  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu erkennen, welche von zwei groben  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Partikeln umgeben sind. In Bereichen zwischen  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist eine dritte Phase zu erkennen, die analog zur Phasenidentifikation mittels Röntgenbeugung als  $\text{AlTaO}_4$  indiziert wird. Aus den drei Phasensegmentierungen ergeben sich Volumenanteile von  $(17 \pm 2)$  Vol.-%  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$ ,  $(57 \pm 5,7)$  Vol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , eine Porosität von  $(22 \pm 3)$  Vol.-% und für  $\text{AlTaO}_4$   $(3 \pm 1)$  Vol.-%. Das  $\text{AlTaO}_4$  :  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$ -Verhältnis entspricht  $(1,2 \pm 0,2)$  %, das heißt deutlich über dem oben genannten Wert für  $\text{NbO} : \text{Nb}_{\text{bcc}}$ . Wie im Fall von 21F0C-Nb ist aufgrund der Heterogenität des Werkstoffs eine Bestimmung der Phasenanteile schwierig. Der erhaltene Anteil von  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$  entspricht in etwa dem erwarteten Wert von 21 Vol.-%, jedoch wird  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deutlich unterschätzt. In grobkörnigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bereichen können jedoch Anteile von über 75 Vol.-% gefunden werden. Der Porenanteil entspricht in guter Näherung dem von Weidner und Co-Autoren [25] genannten Wert von 17 Vol.-%. Zur eindeutigen Identifikation der in Abbildung 4.5 gelb eingefärbten Bereiche wurde die in Abbildung 4.6 gezeigte EBSD-Karte aufgenommen. Neben den primären Phasen  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  konnte so die tetragonale Modifikation von  $\text{AlTaO}_4$  identifiziert werden. Aufgrund der begrenzten Qualität der Kikuchimuster wurden einige Bereiche des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als  $\text{AlTaO}_4$  indiziert.

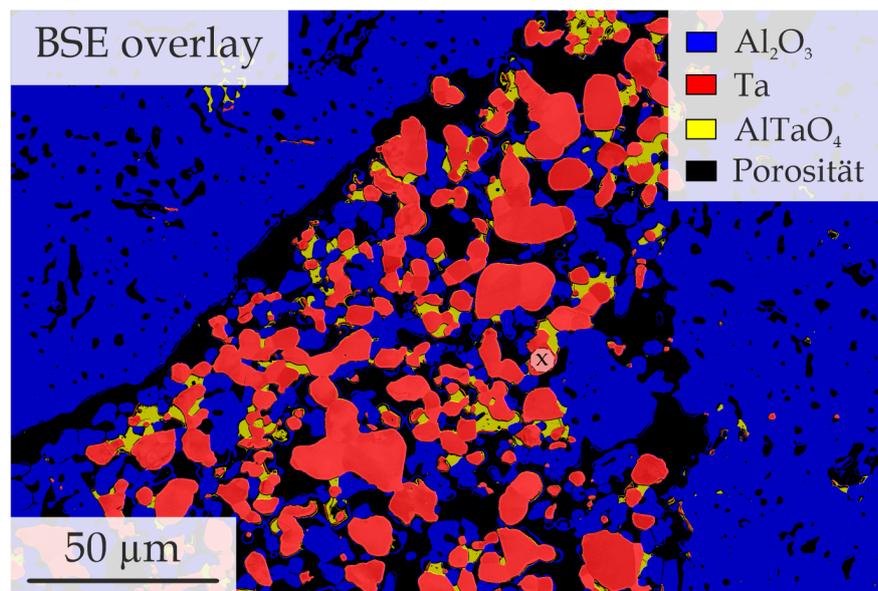


ABBILDUNG 4.5: Phasensegmentierte Überlagerung von drei BSE-Aufnahmen der Probe 21F0C-Ta basierend auf Graustufenbinarisierung. Die verwendeten Aufnahmen sind im Anhang auf Seite 146 zu finden. Gekennzeichnet sind die Phasen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$ ,  $\text{AlTaO}_4$  sowie Porosität [110]. Die Markierung (x) gibt an, an welcher Stelle die lokale O-Konzentration in  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$  mittels APT bestimmt wurde.

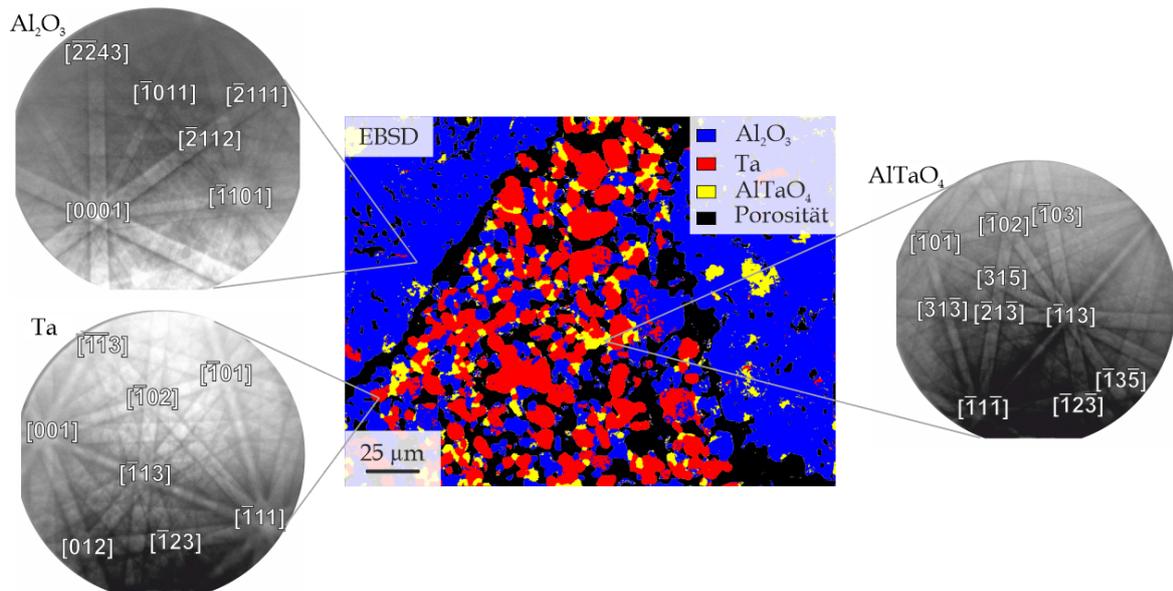


ABBILDUNG 4.6: Phasenkarte eines Gefügeausschnitts aus Abbildung 4.5 mit Einzelbeugungsmustern der Phasen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Ta-Mischkristall und  $\text{AlTaO}_4$  [110].

An den in den Abbildungen 4.3 und 4.5 markierten Stellen (x) wurden jeweils Proben zur Bestimmung des O-Gehaltes im Mischkristall mittels APT entnommen. Dieser beläuft sich auf  $(3,03 \pm 0,22)$  At.-% in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und  $(3,23 \pm 0,08)$  At.-% in  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$ , wobei die Angaben aus je drei APT-Messungen gemittelt und als Fehlerschranken die Standardabweichung verwendet wurde. Abbildung 4.7 zeigt einen durch FIB erzeugten Querschnitt aus dem in Abbildung 4.5 mit (x) markierten Bereich. Der mit APT für den O-Gehalt untersuchte Ta-Mischkristall befindet sich hierbei auf der linken Seite. Zur Bestimmung der Zusammensetzung von  $\text{AlTaO}_4$  wurde der Bereich mit der schraffiert eingezeichneten APT-Spitze präpariert.

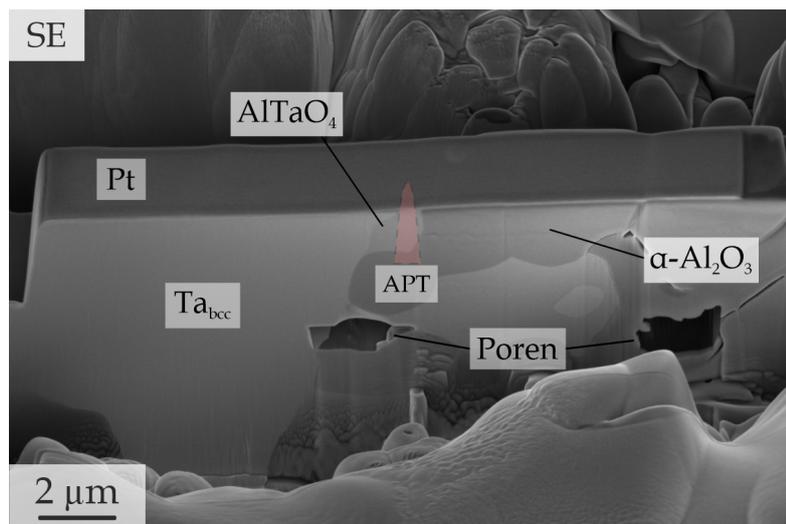


ABBILDUNG 4.7: Mittels FIB zur APT-Spitzenpräparation freigelegte Region im SE-Kontrast. Der von einer Pt-Schutzschicht bedeckte Bereich besteht aus  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$ - und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Körnern, welche ein  $\text{AlTaO}_4$ -Korn umgeben. Die schraffierte Fläche zeigt an, wo eine APT-Spitze präpariert wurde.

Abbildung 4.8 zeigt einen Ausschnitt aus dem Massenspektrum der Messung mit logarithmischer Intensitätsauftragung. Auffällig sind die Signalschweife (englisch *thermal tails*). Diese treten aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Phase auf [111], da durch die mangelhafte Ableitung der Wärme Atome aus dem umliegenden Probenbereich zeitlich verzögert Feldemission erfahren können. Bei der Indizierung der Signale wurden Intensitätswerte unter 30 als Hintergrund angenommen. Die so für die rekonstruierte Spitze erhaltenen durchschnittlichen Elementkonzentrationen sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Auffällig sind die Abweichungen von der erwarteten Zusammensetzung: Bei Annahme einer Unterschätzung der Sauerstoffkonzentration (vergleiche Abschnitt 7.2.4) und entsprechender Anpassung auf den erwarteten Wert von 66,7 At.-% ergibt sich ein Al-Gehalt von  $15 \pm 3$  At.-%, das heißt im Mittel ein gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung geringerer Wert. Für Ta ist mit  $21 \pm 3$  At.-% entsprechend ein erhöhter Wert zu verzeichnen. Daneben sind geringe Mengen Mg homogen im Oxid verteilt. In Abbildung 4.9 ist das Al:Ta-Verhältnis als Funktion der Entfernung von der Probenspitze aufgetragen. Die blau gestrichelte Gerade markiert dabei das stöchiometrisch erwartete Verhältnis. Für den Bereich zwischen 100 und 550 nm wurde eine Konstante mit Ordinatenabschnitt 0,71 angepasst, um den arithmetischen Durchschnitt anzugeben. Bis 100 nm weicht das Al:Ta-Verhältnis zu größeren Werten ab. Die Probenspitze weist zwar aus geometrischen Gründen eine begrenzte Statistik und somit höhere Streuung auf, insgesamt ist aber eine reale Zunahme des Verhältnisses an der Spitze zu erkennen.

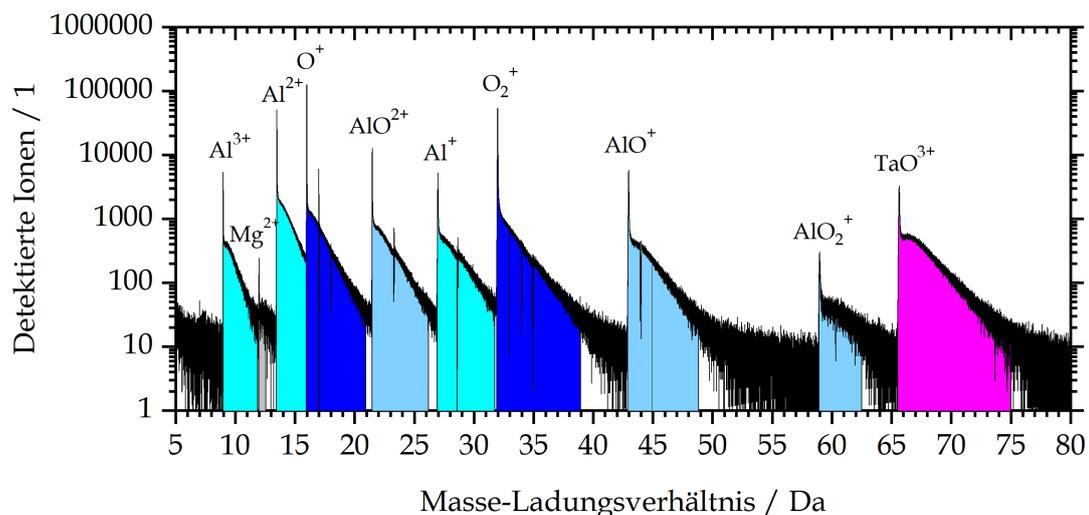


ABBILDUNG 4.8: Ausschnitt aus dem APT-Massenspektrum der aus dem in Abbildung 4.7 gezeigten Bereich entnommenen Probe. Die Anzahl detektierter Ionen ist auf der Ordinate logarithmisch aufgetragen. Die Signale zeigen schweifartige Schultern, *thermal tails* genannt.

TABELLE 4.1: Durch APT bestimmte und erwartete Elementkonzentrationen in  $\text{AlTaO}_4$ . Die Fehlerschranken ergeben sich als konservative Abschätzung aus der Konzentrationsbestimmung in verschiedenen APT-Spitzenbereichen. Die Abweichung der Gesamtsumme zu 100% stammt aus Rundungsfehlern.

Element	Konzentration $\pm$ Fehler / At.-%	Erwartet / At.-%
Al	$15,0 \pm 3,0$	16,7
Ta	$23,0 \pm 3,0$	16,7
O	$62,0 \pm 3,0$	66,7
Mg	$0,02 \pm 0,01$	-

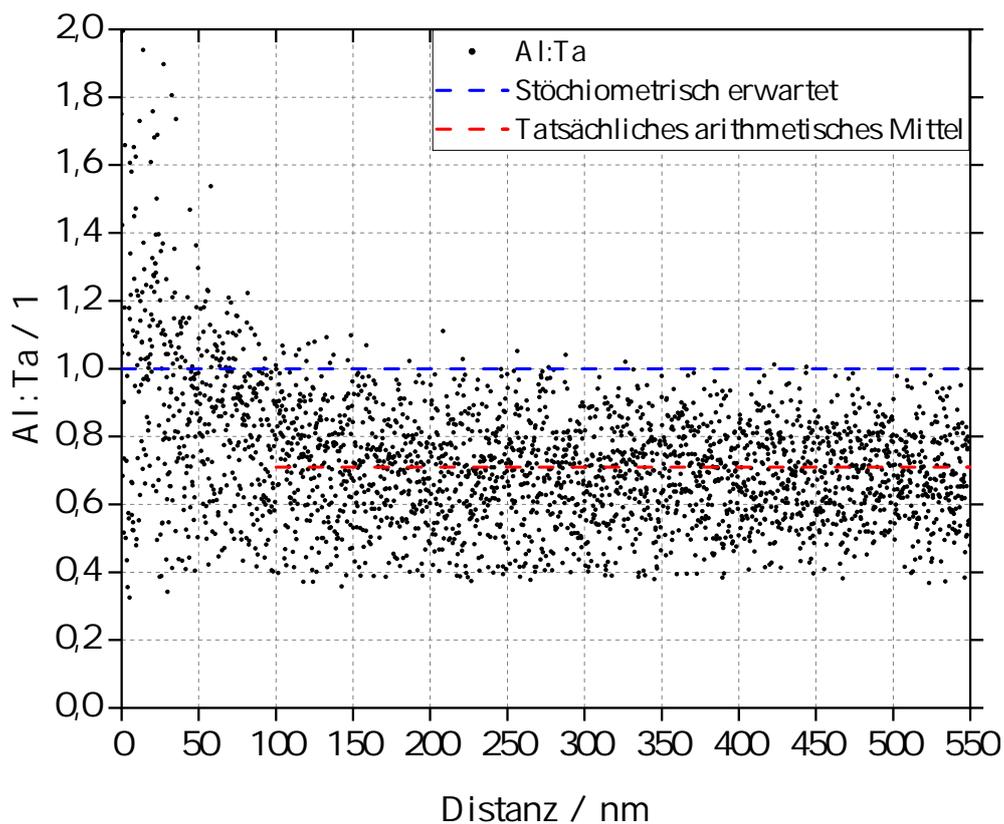


ABBILDUNG 4.9: Al: Ta-Verhältnis in  $\text{AlTaO}_4$  als Funktion der Distanz von der Probenspitze. Die blaue Gerade markiert das stöchiometrische Verhältnis. Für den Bereich zwischen 100 und 550 nm wurde als Durchschnittswert eine Ausgleichsfunktion mit Ordinatenabschnitt 0,71 angepasst.

## 4.2 Grenzflächen in feldunterstützt gesinterten Proben

Neben drucklos gesinterten Proben wurden auch feldunterstützt gesinterte in einer Spark-Plasma-Sinteranlage hergestellt. Abbildung 4.10 zeigt a) eine lichtmikroskopische Aufnahme und b) eine phasensegmentierte BSE-Aufnahme eines gesinterten Pulverpresslings. In Letzterer sind neben den Phasen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  an einigen Stellen Graustufen zu finden, die  $\text{NbO}$  zugeordnet wurden (gelb). Diese Bereiche entsprechen etwa 1 Vol.-%, resultierend in einem  $\text{NbO}:\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Verhältnis von 1,9 %. Die im Bildausschnitt erkennbare Porosität ist mit 0,12 Vol.-% deutlich geringer als in den 21F0C-Proben. An der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Grenzfläche kann ausgehend von dieser Aufnahme keine Reaktionsschicht ausgemacht werden.

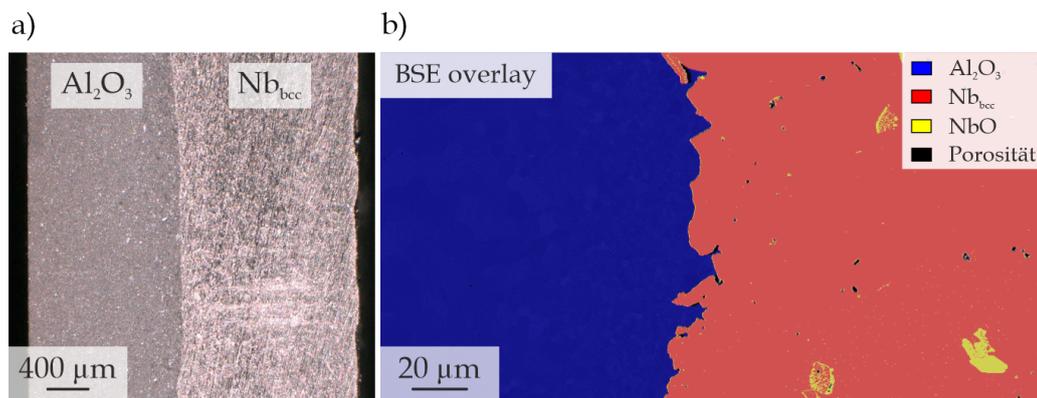


ABBILDUNG 4.10: a) Mit einem VHX-6000 Digitalmikroskop aufgenommene Schlibfbildaufnahme eines FAST-Schichtverbands hergestellt aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und Nb-Pulver (TM-SV-Nb). b) Die phasensegmentierte BSE-Aufnahme zeigt die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nb-Grenzfläche und das lokale Auftreten von NbO. Die zugrundeliegenden BSE-Aufnahmen sind im Anhang auf Seite 148 zu finden.

Zur Untersuchung der Zusammensetzung an dieser Grenzfläche wurde an einem solchen Bereich APT durchgeführt. Eine rekonstruierte APT-Spitze ist in Abbildung 4.11a dargestellt. Zur Wahl der Phasenabfolge in den APT-Spitzen können die Verdampfungsfeldstärken für Elemente aus entsprechenden Periodensystemen entnommen werden [112]. Für Nb und Ta liegt diese für die jeweils bevorzugt auftretenden Ionen  $\text{Nb}^{2+}$  und  $\text{Ta}^{3+}$  bei 37 beziehungsweise  $44 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$ . Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einer unter anderem aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Co bestehenden Mehrlagenschicht berichten Oberdorfer und Co-Autoren [113] einen Wert leicht unterhalb dem des Metalls [114], welches mit  $37 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$  für  $\text{Co}^{2+}$  eine mit Nb übereinstimmende Verdampfungsfeldstärke besitzt. Zur Gewährleistung einer besseren Stabilität der Spitzen während der APT-Untersuchung wurden Probenorientierungen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  über dem Refraktärmetall gewählt, so dass kein Absenken der Feldstärke an der Grenzfläche notwendig war. Als Nachteil ergibt sich, dass die Refraktärmetalle aufgrund des bei fortlaufender Messung zunehmenden Spitzenradius bei entsprechend höheren Spannungen verdampft werden, wodurch wiederum größere feldinduzierte Spannungen in der Spitze auftreten.

Im hellblau eingefärbten Bereich liegt eine hohe Konzentration an Al- und O-reichen Ionen vor, im braunen befinden sich Nb-Ionen. Dazwischen ist eine dünne Schicht mit Nb- und O-Ionen zu finden (grün). Obwohl planare Strukturen üblicherweise senkrecht zur

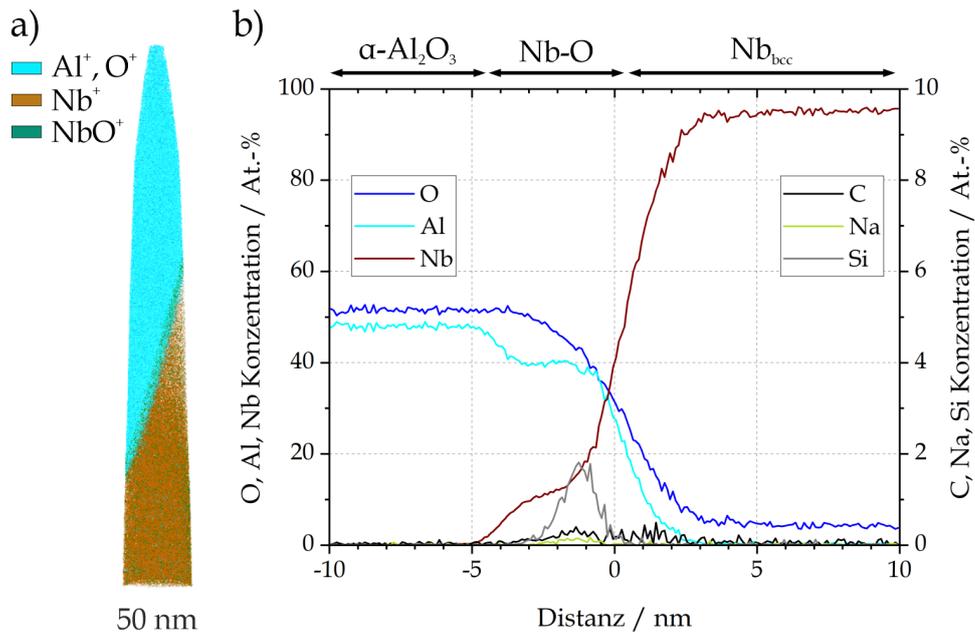


ABBILDUNG 4.11: APT der mittels FAST hergestellten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}$ -Probe (TM-SV-Nb). In a) ist die rekonstruierte Spitze, in b) ein Konzentrationsprofil für eine Isofläche bei 40 At.-%-Nb dargestellt. Zu beachten ist die unterschiedliche Auftragung für die Elemente O, Al, Nb auf der linken beziehungsweise C, Na und Ca auf der rechten Ordinate.

Analyserichtung (z-Richtung) orientiert werden, um Konzentrationsgradienten mit höchstmöglicher Genauigkeit zu messen [73], ist die Phasengrenzfläche – wie in vielen Fällen in dieser Arbeit – mit einem Kippwinkel präpariert worden. Konzentrationsgradienten können in solchen Fällen zwar bis zu einige Nanometer breiter erscheinen [115, 116], so kann jedoch eine höhere mechanische Stabilität der Spitze erreicht und Spitzenabbrissen aufgrund geringer Adhäsion [72, 117] und feldinduzierter Spannungen durch die sich an der Grenzfläche abrupt ändernden Verdampfungsfeldstärken [72] vorgebeugt werden. In Abbildung 4.11b ist ein für eine Isofläche bei 40 At.-% Nb erzeugtes Proxigramm zu sehen, das neben den Elementen O, Al und Nb auch das Vorliegen von C, Na und Si zeigt. Anzumerken ist, dass in allen Fällen die in Proxigrammen gezeigten Daten auch für kleinere Volumina reproduziert werden konnten, also nicht einer Mittelung der Konzentrationswerte in verschiedenen Probenbereichen entstammen. Auf der Abszisse ist die Distanz von der gewählten Isofläche aufgetragen, auf den Ordinaten die Konzentrationen der Elemente O, Al und Nb beziehungsweise C, Na und Si. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der Ordinaten. Anhand der Zusammensetzungen ergeben sich die Phasen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  auf den beiden Seiten, das Al:O-Verhältnis in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erscheint jedoch gegenüber dem erwarteten Wert von 40:60 überschätzt. Die möglichen Gründe – insbesondere die für Oxide relevante neutrale Verdampfung – werden in Abschnitt 7.2.4 auf Seite 89 besprochen. In  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  konnte in Nähe der Grenzfläche ein erhöhter O-Gehalt von etwa  $(3 \pm 1)$  At.-% sowie  $(0,5 \pm 0,2)$  At.-% C festgestellt werden. Zwischen diesen Phasen erstreckt sich ein dritter Bereich, in dem die Konzentrationsprofile von Al und Nb Stufen zeigen. Zwischen den Distanzmarken -5 und 0 nm ist ein Absinken der Al-Konzentration auf 40 At.-% und ein Ansteigen von Nb auf etwa 10-15 At.-% zu erkennen. Für das O-Signal ist bei etwa 0 nm eine geringfügige Änderung der

Steigung zu vermerken, die in einem breiteren Gradienten als im Fall des Al-Signals resultiert und eher der Änderung des Nb-Signals zu folgen scheint. Das Al-Defizit in diesem Bereich kann neben lokaler Rauheit auch Folge einer adsorbierten Lage Sauerstoff beziehungsweise NbO sein; dies wird in Kapitel 7.2.5 auf Seite 90 diskutiert. An der Grenzfläche ist daneben auch eine Anreicherung von Si, C und Na zu erkennen.

Zur Gegenüberstellung der Refraktärmetalle Nb und Ta wurde ein entsprechender Schichtverbund TM-SV-Ta mittels APT untersucht. Die rekonstruierte APT-Spitze ist in Abbildung 4.12a dargestellt. Wie zuvor besteht diese aus einem hellblau eingefärbten Bereich (Al- und O-Ionen). Am unteren Ende folgt eine violette Region mit Ta-Ionen. Auch in diesem Fall ist dazwischen eine Schicht mit Refraktärmetall- und O-Ionen zu erkennen. Abbildung 4.11b wurde für eine Isofläche bei 50 At.-% Ta erzeugt. Analog zum vorher gezeigten Konzentrationsprofil sind einerseits die Konzentrationen von O, Al und Ta, andererseits für C, Na und Si auf den Ordinaten aufgetragen. In Ta<sub>bcc</sub> lässt sich in Grenzflächennähe ein gegenüber Nb<sub>bcc</sub> geringerer O-Gehalt von etwa  $(2 \pm 1)$  At.-% finden, jedoch ist der Na- und C-Gehalt in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ta<sub>bcc</sub> höher als in TM-SV-Nb. An der Grenzfläche ist ein ähnliches Phänomen wie in Abbildung 4.11 zu erkennen, jedoch ist dieses weniger ausgeprägt. Die Konzentrationsprofile von Al und Ta zeigen schmalere Stufen, zwischen etwa -1,5 nm und 2 nm ist bei gleichzeitigem Absinken des Al-Signals ein erhöhter O-Gehalt zu erkennen. Insgesamt sind schmalere Gradienten als im Fall von TM-SV-Nb zu beobachten; dies kann auf den unterschiedlichen Kippwinkel der Grenzflächen in den Spitzen zurückgeführt werden. Neben erneut geringen Mengen C und Na an der Grenzfläche ist im Vergleich zu TM-SV-Nb deutlich mehr Si zu finden. Der mögliche Zusammenhang der weniger ausgeprägten Stufen und der gleichzeitig erhöhten Si-Konzentration an der Grenzfläche wird in Abschnitt 7.2.5 diskutiert.

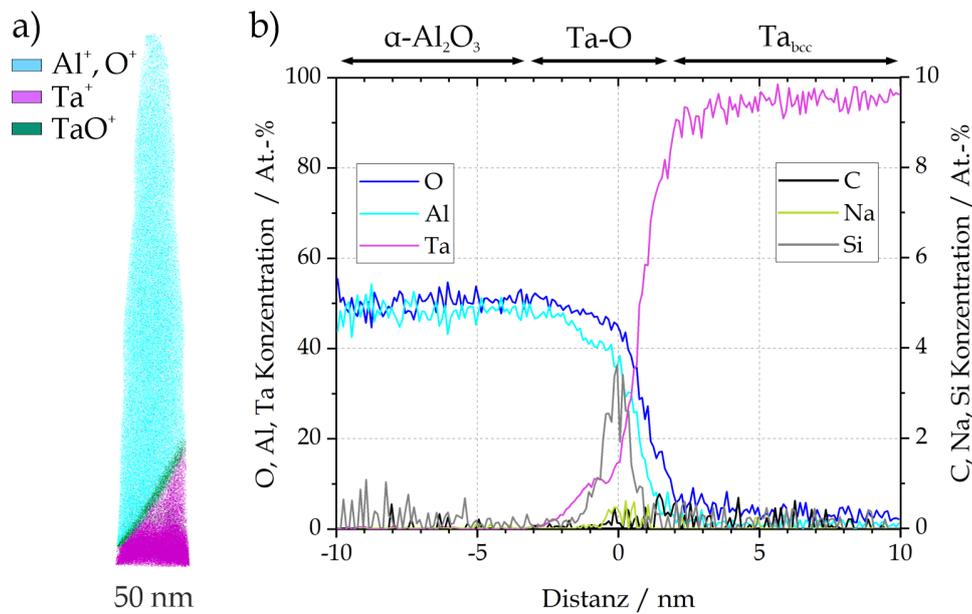


ABBILDUNG 4.12: APT-Messung einer mittels FAST hergestellten  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta-Probe (TM-SV-Ta). In a) ist die rekonstruierte Spitze, in b) ein Konzentrationsprofil für eine Isofläche bei 20 At.-% Ta dargestellt. Zu beachten ist die unterschiedliche Auftragung für die Elemente O, Al, Nb auf der linken beziehungsweise Ca auf der rechten Ordinate.

In Abbildung 4.13 sind die Leiterdiagramme zur Bestimmung der Gibbsschen Exzesswerte  $\Gamma_i$  der segregierenden Elemente  $i$  in den Proben TM-SV-Nb und TM-SV-Ta dargestellt. Die Auftragung erfolgt jeweils für die Elemente Si, Na und C. Hierbei wurde mittels einer in der Software AP Suite verfügbaren Option aus den Ionensignalen die entsprechende Elementkonzentration bestimmt und diese Werte kumulativ gegen die Zahl aller Ionen aufgetragen. Aus einer Tangentenkonstruktion kann so ein Exzesswert für jedes Element abgelesen und nach Formel 2.7 unter Berücksichtigung der gewählten Fläche – im vorliegenden Fall zweier Würfel­flächen – und der Detektoreffizienz [118] der Gibbssche Exzess bestimmt werden. Für die betrachtete Grenzfläche im Nb-haltigen Schichtverbund wurden die Werte  $\Gamma_{Si} = 1,5 \text{ At.} \cdot \text{nm}^{-2}$ ,  $\Gamma_C = 0,4 \text{ At.} \cdot \text{nm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{Na} = 0,1 \text{ At.} \cdot \text{nm}^{-2}$  ermittelt, für den Ta-haltigen Schichtverbund  $\Gamma_{Si} = 4,2 \text{ At.} \cdot \text{nm}^{-2}$ ,  $\Gamma_C = 0,5 \text{ At.} \cdot \text{nm}^{-2}$  und  $\Gamma_{Na} = 0,4 \text{ At.} \cdot \text{nm}^{-2}$ . Zur Einordnung kann eine Nb- oder Ta-(001)-Ebene an der Grenzfläche betrachtet werden: mit einem Gitterparameter von  $3,3 \text{ \AA}$  ergeben sich für  $1 \text{ nm}^2$  etwa 9 Atome und Oktaederlücken. Wird ein Einbau auf reguläre Gitterplätze für Si und Na, beziehungsweise für C in Oktaederlücken angenommen, erhält man im Fall von TM-SV-Nb eine Gitterebene, in der ein Sechstel der Gitterplätze mit Si und 1 % mit Na, beziehungsweise 4 % der Oktaederlücken mit C besetzt sind. Für TM-SV-Ta ergeben sich ein Anteil von 50 % Si und 4 % Na an den Gitterplätzen sowie eine 5 %-ige Besetzung der Oktaederlücken durch C.

Die Angabe relevanter Fehlerschranken ist nicht trivial und wird hier vermieden. Die Detektoreffizienz wird durch die dimensionale Begrenzung der Mikrokanalplattendetektoren (englisch *microchannel plate detectors*, MCP) beeinflusst [119]; hierfür wird in der Rechnung eine Effizienz von 37 % berücksichtigt. Dazu kommen Fehler wie unbeabsichtigte Verdampfung durch das stationäre Feld zwischen den Pulsen und die Verdampfung multipler Ionen. Bei der Messung von Multikomponentenmaterialien kann zudem die für verschiedene Phasen unterschiedliche Verdampfungsfeldstärke weitere Inhomogenitäten in der Detektoreffizienz zur Folge haben [120, 121]. Während diese Überlegungen generell für APT gelten, gibt es bei der Bestimmung der Gibbs-Exzesswerte weitere Fehlerquellen. Hierzu zählt die sehr lokale Betrachtung der Segregationen durch Volumina mit Würfel­flächen von  $625$  beziehungsweise  $144 \text{ nm}^2$  und das Treffen einiger Vereinfachungen. Zur Orientierung der betrachteten Volumina wurde eine Nb- beziehungsweise Ta-Isofläche gewählt und die Würfel an diesen ausgerichtet. Die Isoflächen wurden als hinreichend eben angenommen und geringfügige Krümmungen nicht berücksichtigt. Bei der Arbeit mit Leiterdiagrammen hat zudem die Bereichsauswahl für die Anpassung der Tangenten einen Einfluss, im Besonderen im vorliegenden Fall mit Heterophasengrenzen und unterschiedlichen Löslichkeiten, da verschiedene Steigungen in den angrenzenden Phasen zu größeren Ablesefehlern führen. Beim Ablesen der Atomzahlen und der Berechnung von  $\Gamma$  wurde auf eine Nachkommastelle, bei der Betrachtung des Besetzungsgrades der Gitterebene auf ganzzahlige Prozentangaben gerundet.

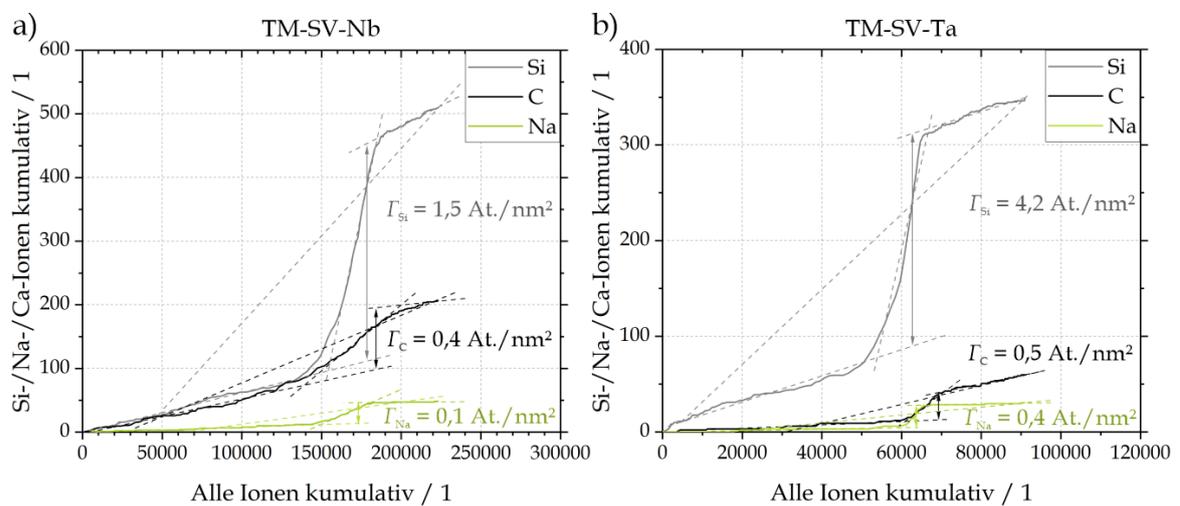


ABBILDUNG 4.13: Leiterdiagramme für a) TM-SV-Nb und b) TM-SV-Ta. Die aus einer Entfaltung der Ionensignale erhaltenen Elementsignale für Si, Na und C sind jeweils kumulativ gegen die Zahl aller Ionen aufgetragen. Als Referenzvolumen wurden im Fall von TM-SV-Nb ein Würfel mit Kantenlänge 25 nm, für TM-SV-Ta ein Würfel mit Kantenlänge 12 nm verwendet.



## 5 Oxidation in PVD-Modellschichtverbunden

Die drucklos gesinterten Proben dienen in dieser Arbeit als Referenzsysteme zur Betrachtung der Oxidbildung, die Untersuchung der Grenzflächen birgt allerdings einige Komplikationen. Einerseits ist die Erfolgsrate von APT bei geometrisch regellosen Grenzflächen und erhöhter Porosität gering, andererseits können durch eine Reduktion der chemischen Komplexität klarere Aussagen über die Zusammenhänge der Grenzflächenreaktionen getroffen werden. FAST-Proben mit einer gegenüber den drucklos gesinterten deutlich höheren Dichte wurden als Ausgangspunkt für die Untersuchung der Grenzflächenchemie gewählt. Die für diese Proben erzeugten Daten geben eine Antwort auf die Frage nach der in den pulverbasierten Werkstoffen tatsächlich vorliegenden Zusammensetzung an der Grenzfläche. Bei Metall-Keramik-Grenzflächen handelt es sich allerdings um einen extremen Fall von Heterophasengrenzen, da sowohl Bindungstyp als auch die Kristallstrukturen und somit die mechanischen Eigenschaften deutlich verschieden sind. Prinzipiell bedarf es zur vollständigen Beschreibung der Grenzfläche zweier Kristalle acht kristallografischer Parameter (drei Winkel zur Angabe der Orientierungsbeziehung, zwei Parameter für die räumliche Lage der Korngrenze bezüglich eines der angrenzenden Kristallgitter und drei Komponenten eines Translationsvektors), sowie der chemischen Zusammensetzung der Grenzfläche [107, 122, 123]. Zur Verringerung dieser Komplexität wurden die Arbeiten dieses Kapitels an Schichtverbundproben als Modellmaterial durchgeführt; wie bereits in früheren Arbeiten [124] wurden für solche Zwecke metallische Schichten auf keramischen Substraten abgeschieden. Es existieren als Referenz somit bereits einige Arbeiten zur Untersuchung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Refraktärmetall-Grenzflächen mit definierten Orientierungsbeziehungen, insbesondere mit Nb. Auch sind beispielsweise durch innere Oxidation von Massivproben erzeugte Grenzflächen möglich, da diese ebenfalls häufig feste Orientierungsbeziehungen zeigen [125]. Durch die Schichtabscheidung bei geringem Restgasdruck (vergleiche Tabelle 2.2 auf Seite 12) können höhere Reinheiten als im Fall der gesinterten Proben erzielt werden. Durch Verwendung einkristalliner Saphirsubstrate verringert sich zudem die Komplexität des Materialsystems weiter, da der Einfluss von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Korngrenzen und verschiedener Orientierungsbeziehungen an der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nb<sub>bcc</sub>-Grenzfläche bewusst ausgeschlossen ist. Mithilfe der gesputterten Schichten soll deshalb untersucht werden, inwiefern die Chemie der Substrat-Schicht-Grenzflächen mit jenen der feldunterstützt gesinterten Proben vergleichbar ist. Durch Arbeiten an wärmebehandelten Proben sollen schließlich allgemeine Aussagen getroffen werden, unter welchen Bedingungen Reaktionen zwischen Keramik und Metall erfolgen können.

Zur Untersuchung der in Kapitel 4 beschriebenen Reaktionen – Oxidphasenbildung und Segregation – wurden magnetrongesputterte, refraktärmetallbasierte Schichten auf Saphirsubstraten verwendet. Es ist anzumerken, dass die gewählten Schichtdicken deutlich über den Dimensionen üblicher Dünnschichten liegen, welche nach Definition der Internationalen Elektrotechnischen Kommission bis etwa  $5\ \mu\text{m}$  [126] als solche klassifiziert werden. Diese wurden gewählt, um für die geplanten Wärmebehandlungen eine übermäßige beziehungsweise vollständige Oxidation der Refraktärmetalle zu vermeiden und Reaktionen an der äußeren Oberfläche und an der Grenzfläche zum Substrat getrennt betrachten zu können. Im Fall von Ta-Schichten mit Schichtdicke  $30\ \mu\text{m}$  wurde nach der Wärmebehandlung eine vollständige Ablösung der Metallschicht vom Substrat beobachtet. Alternativ wurden  $20\ \mu\text{m}$  dicke Schichten hergestellt und in dieser Arbeit untersucht.

## 5.1 Mikrostruktur der Schichtverbunde

Abbildung 5.1 zeigt beispielhaft das Erscheinungsbild einiger mit Nb beschichteten Saphirsubstrate (Nb-30-0). Die im Querschliff erkennbare Grenzfläche zwischen dem unbehandelten – das heißt nicht plasmageätzten – Saphirsubstrat ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) und der abgeschiedenen Schicht ( $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ ) erscheint auf der gezeigten Mikrometerskala scharf; es sind keine Unregelmäßigkeiten erkennbar.

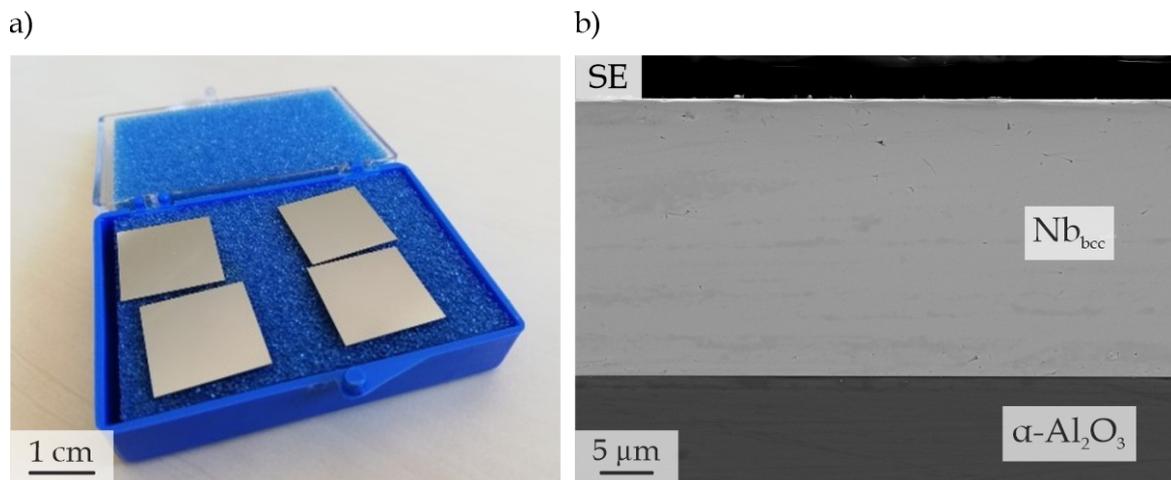


ABBILDUNG 5.1: a) Erscheinungsbild der hergestellten Schichtverbundproben, b) Querschliff der auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  abgeschiedenen  $30\ \mu\text{m}$  Nb-Schicht im Sekundärelektronenkontrast.

Von einer solchen Nb-Schicht wurde das in Abbildung 5.2 dargestellte Diffraktogramm aufgenommen. In diesem sind neben den für  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  erwarteten Beugungsmaxima keine weiteren zu erkennen. Neben den aufgezeichneten Daten sind auf das  $\{110\}$ -Maximum normierte Referenzdaten nach Vasyutinskiy [127] aufgetragen. Gegenüber diesem Datensatz ist eine deutliche Verschiebung der Signale zu kleineren Winkeln erkennbar. Die Lage der Maxima, Laue-Indizes und Referenzdaten sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

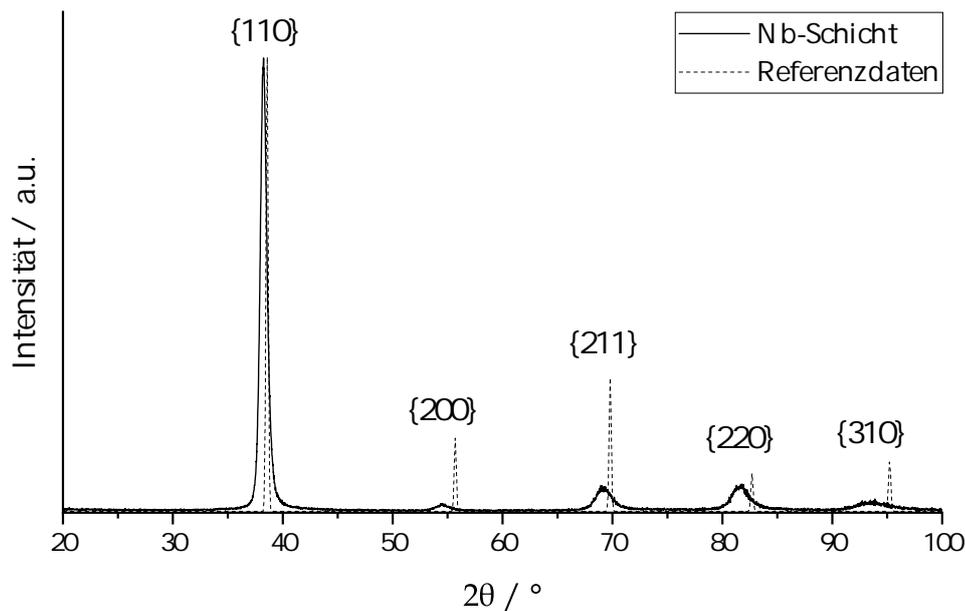


ABBILDUNG 5.2: Diffraktogramm der abgeschiedenen Nb-Schicht. Die Beugungsmaxima sind im Vergleich zu den Referenzdaten [127] zu kleineren Winkeln verschoben. Die Intensitätswerte der Referenz wurden auf das {110}-Maximum normiert.

TABELLE 5.1: Lage der Beugungsmaxima des in Abbildung 5.2 dargestellten Diffraktogramms der reinen Nb-Schicht.

$2\theta / ^\circ$	Laue-Indizes	Referenzdaten [127] / $^\circ$
38,25	110	38,6
54,56	200	55,7
69,15	211	69,8
81,6	220	82,7
93,58	310	95.2

Mittels einer Nelson-Riley-Auftragung nach Gleichung 2.4 ergibt sich ein gegenüber dem Literaturwert von  $3,300 \text{ \AA}$  [128] um  $0,42 \pm 0,16 \text{ \AA}$  vergrößerter Gitterparameter. Als Fehler-schranken wurde die Standardabweichung der angepassten Gerade verwendet. Die mittleren Abstände der Netzebenenscharen senkrecht zur Probenoberfläche sind folglich vergrößert. Aus dem Unterschied der Intensitätsverhältnisse ist zudem eine ausgeprägte {110}-Texturierung der Schicht in Aufwachsrichtung abzulesen. Die deutliche Linienverbreiterung – die Halbwertsbreite für {110} beträgt etwa das Dreifache jener der Referenzdaten – kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden [60]. Im Fall eines fehlerlosen Kristalls unbegrenzter Ausdehnung wären die Intensitätsmaxima scharfe Linien; mit abnehmender Domänen-größe nimmt der Einfluss unvollständiger konstruktiver beziehungsweise destruktiver Interferenz zu, welcher zu einer Verbreiterung der Signale führt. Daneben erzeugen Gitterdefekte einerseits durch ihr Verzerrungsfeld eine Verteilung der Netzebenenabstände,

andererseits führen einzelne Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen zu einer relativen Verkipfung von Netzebenen oder ganzer Kristallite.

Zur Untersuchung der Mikrostruktur der Nb-Schichten wurden STEM- beziehungsweise Hochauflösungsaufnahmen in einem TEM aufgenommen. Abbildung 5.3 zeigt die Kornstruktur im abgeschiedenen Zustand. Auf dem Saphirsubstrat (schwarz) sind Nb-Körner säulenförmig angewachsen; hierbei ist eine Zunahme der Kornbreiten und -längen mit zunehmender Entfernung vom Substrat zu erkennen. Bei der verwendeten Vergrößerungsstufe sind die Kornbreiten am Substrat nicht bestimmbar, die Ausdehnung dieser Körner in Aufwachsrichtung beträgt etwa 200 nm. In einer Entfernung von rund 3  $\mu\text{m}$  können hingegen Körner mit Breiten von 150 nm gefunden werden; typische Kornlängen betragen in diesem Bereich 1  $\mu\text{m}$  und mehr. Der direkt oberhalb des Substrates auftretende dunkle Streifen ist die Folge von *curtaining*, ein bei der Präparation durch Ga-Ionen auftretendes Artefakt. Abbildung 5.4 zeigt zwei TEM-Hochauflösungsaufnahmen der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Grenzfläche. Die in der Übersichtsaufnahme (a) eingefügten FFTs deuten auf eine Orientierungsbeziehung gemäß  $(0001)_{\text{S}} \parallel \{110\}_{\text{Nb}}$  hin. Trotz des nicht erfolgten Plasmaätzens erscheint die Grenzfläche lokal rau, wie besonders in Abbildung b) zu erkennen ist. Die Anpassung der Kristallgitter an der Grenzfläche ist somit nicht geklärt – beispielsweise, ob und wo sich Fehlpassungsversetzungen in der angewachsenen Schicht befinden. In b) sind zwei Korngrenzen rot markiert. Durch diese und die Lage der gelb eingezeichneten Netzebenen ist die zuvor beschriebene Verkipfung der Kristallite gut erkennbar und beträgt bis zu  $20^\circ$ . Die vertikale Anordnung von Fehlpassungsversetzungen zu den Korngrenzen wie jene links in b) ermöglichen die Anpassung der Orientierungsunterschiede. Da die laterale Ausdehnung der Körner nur einige Nanometer beträgt, ist die genaue Abgrenzung einzelner Kristallite aufgrund der Überlagerung der Netzebenen jedoch schwierig. Die Aufnahmen deuten auf die Abwesenheit einer Reaktionsschicht zwischen dem Substrat und dem angewachsenen Nb hin, eine Monolage einer möglicherweise amorphen Oxidschicht kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

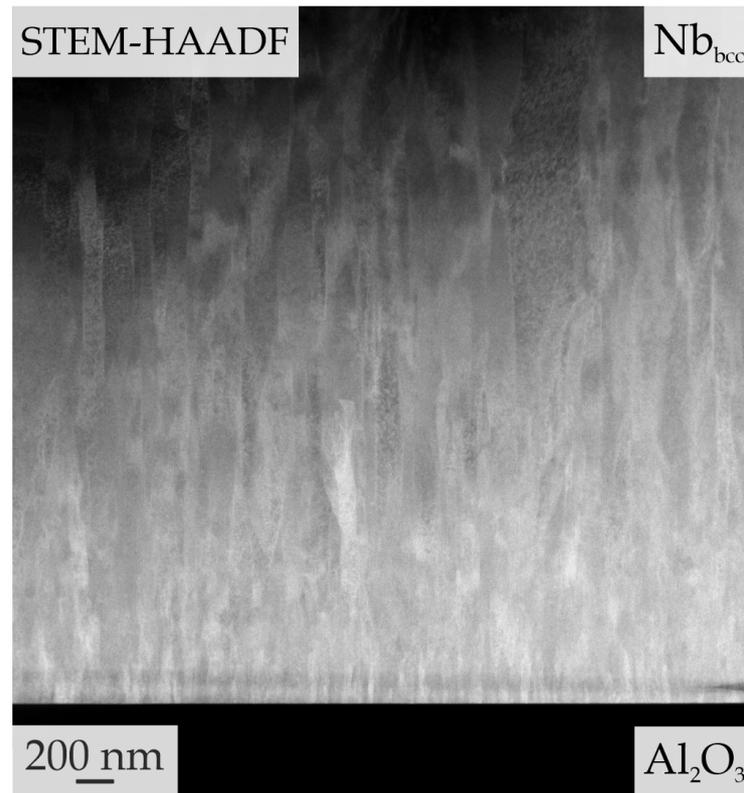


ABBILDUNG 5.3: STEM-Aufnahme der Nb-Schicht zur Darstellung der Kornstruktur. Der schwarze waagerechte Schatten oberhalb des Substrates ist *curtaining*, ein Präparationsartefakt.

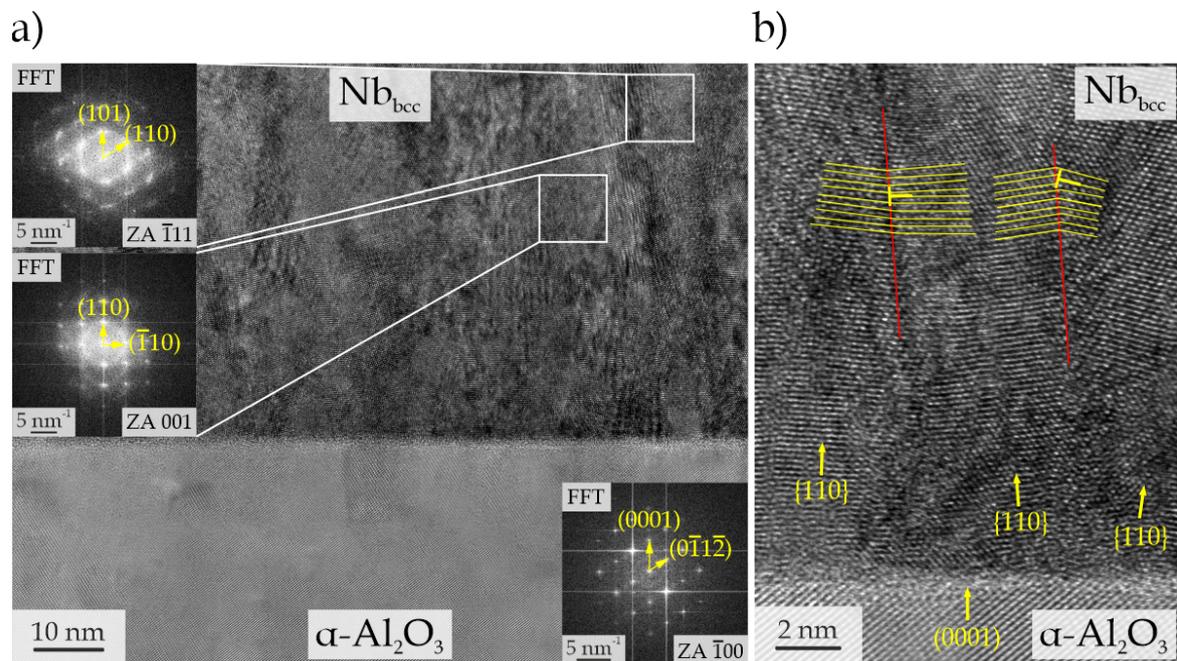


ABBILDUNG 5.4: TEM-Hochauflösungsaufnahmen eines Bereichs um die  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_{\text{bcc}}$ -Grenzfläche im abgeschiedenen Zustand. In einer Übersichtsaufnahme (a) sind Fourier-Transformierte aus beiden Phasen dargestellt. Eingezeichnet in die Detailaufnahme (b) sind die Richtungen von Ebenennormalen sowie das Vorliegen zweier Korngrenzen (rot) und die Lage einiger Netzebenen mit Fehlpassungsversetzungen (gelb) [129].

In gleicher Weise wurden Saphir/Ta-Schichtverbunde (Ta-20-0) hergestellt. Abbildung 5.5 zeigt ein Diffraktogramm für eine 20  $\mu\text{m}$  Ta-Schicht mit logarithmischer Intensitätsauftragung. Neben den aufgezeichneten Daten (schwarz) sind Literaturdaten für  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$  nach Mueller [130] (rot) und für  $\beta\text{-Ta}$  nach Moseley und Seabrook [131] (blau) eingezeichnet. Die logarithmische Auftragung wurde gewählt, um die Anteile der beiden Phasen herauszustellen. Neben kubischraumzentriertem Ta ( $\alpha\text{-Ta}$ ) sind Signale mit Lagern von  $2\theta = 33,98^\circ$  und  $70,97^\circ$  zu finden, welche in guter Übereinstimmung jenen von  $\beta\text{-Ta}$  (tetragonal, Raumgruppe 136) mit den Laue-Indizes  $\{002\}$  und  $\{004\}$  zugeordnet werden können. Aus den Integralen lässt sich erkennen, dass ein Großteil der Schicht aus der tetragonalen Ta-Modifikation besteht; diese ist in Aufwuchsrichtung zudem stark c-achsentexturiert. Die Lage der Beugungsmaxima ist für beide Phasen gegenüber den auf die  $\alpha\text{-Ta}$   $\{110\}$  beziehungsweise  $\beta\text{-Ta}$   $\{002\}$  normierten Referenzdaten im Gegensatz zu Nb in Abbildung 5.2 zu größeren Winkeln verschoben. Das Auftreten der tetragonalen Modifikation wird in Abschnitt 7.2.2 besprochen.

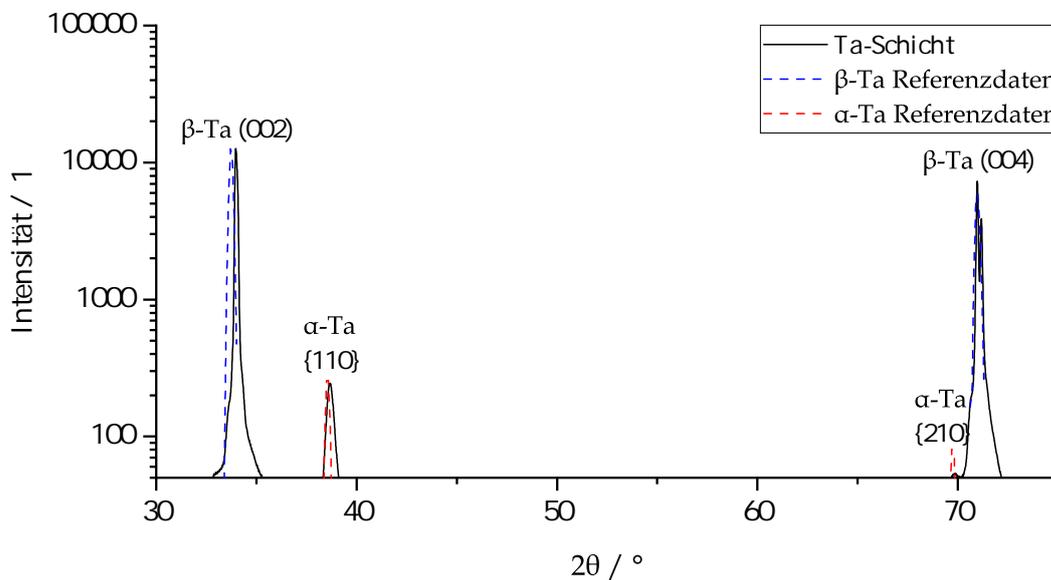


ABBILDUNG 5.5: Diffraktogramm der abgeschiedenen Ta-Schicht mit logarithmischer Auftragung der Intensität. Die Lage der Beugungsmaxima ist im Vergleich zu den Referenzdaten zu größeren Winkeln verschoben. Die Intensitätswerte der Referenzdaten wurden für  $\beta\text{-Ta}$  [131] auf das  $\{002\}$ -, für  $\alpha\text{-Ta}$  [130] auf das  $\{110\}$ -Maximum der erzeugten Daten normiert.

Wie in Abbildung 5.6 zu erkennen, kann im Gegensatz zur Probe Nb-30-0 die Mikrostruktur von Ta-20-0 aufgrund des größeren Gefüges mittels REM aufgelöst werden. Abbildung 5.6a zeigt eine Übersichtsaufnahme im BSE-Kontrast. Im Vergleich zur in Abbildung 5.1 gezeigten Grenzfläche erscheint jene zwischen Substrat und Ta-Schicht unregelmäßiger. Da identische Substrate verwendet wurden, kann dies einem Ausbrechen von Ta während der mechanischen Querschleifpräparation zugeschrieben werden, wobei die entsprechend beschränkte Duktilität auf das Auftreten der  $\beta$ -Modifikation zurückgeführt werden kann. Innerhalb der Schicht sind einige Poren von mehreren 100 nm Durchmesser zu erkennen. Die Porosität von gesputterten Schichten hängt direkt von den Abscheidungsbedingungen ab und wird in Abschnitt 7.2.1 diskutiert.

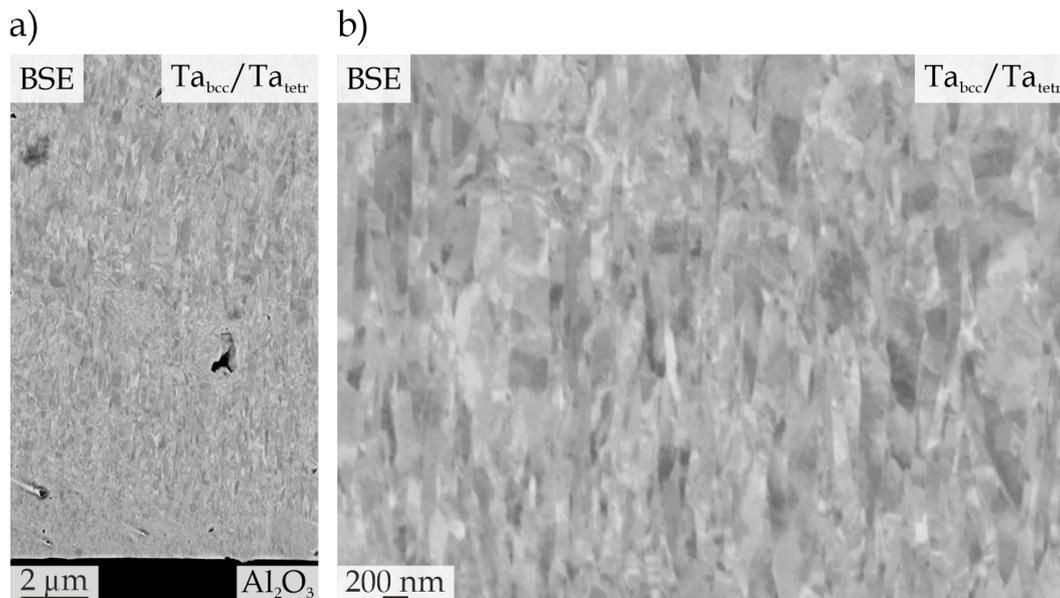


ABBILDUNG 5.6: BSE-Aufnahmen der Probe Ta-20-0. Das Saphirsubstrat erscheint in der Übersichtsdarstellung (a) schwarz; die Detailaufnahme (b) zeigt einen Bereich in einer Entfernung von etwa  $3\ \mu\text{m}$  zum Substrat.

## 5.2 Oxidphasenbildung in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb/Ta}$ -Schichtverbunden

Zur Nachstellung des Prozessgaseinflusses während der Konsolidierung wurden die Schichtverbunde wärmebehandelt. Hierbei ist im Speziellen die Untersuchung der sich an den Keramik-Metall-Grenzflächen bildenden Phasen Teil der Fragestellung.

### 5.2.1 Grenzflächen im abgeschiedenen Zustand

Für den Ausgangszustand, das heißt an den Proben Nb-30-0 und Ta-20-0, wurden entsprechend der in Abschnitt 4.2 gezeigten Ergebnisse Konzentrationsprofile der  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}$ - beziehungsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}$ -Grenzfläche aufgenommen. Abbildung 5.7a zeigt eine rekonstruierte APT-Spitze mit einem Probenbereich bestehend aus Al- und O-Ionen (blau) beziehungsweise Nb-Ionen (braun). Dazwischen ist eine dünne Schicht aus Nb- und O-Ionen zu erkennen. Für eine Isofläche bei 35 At.-% Nb wurde das in b) gezeigte Proxigramm aufgenommen. Neben den drei Elementen O, Al und Nb ist das C-Signal für den Vergleich mit den FAST-Proben aufgetragen. Daneben wurden keine weiteren Elemente oberhalb der Hintergrundintensität beobachtet. Eine Ausnahme bildet H, das allerdings aufgrund der unklaren Herkunft – Probenmaterial, Präparation oder Messkammer – in allen Analysen unberücksichtigt bleibt. Wie in Abbildung 4.11 wird in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der O-Gehalt unterschätzt; die Ursachen des für Oxidphasen typischen Verhaltens werden in Abschnitt 7.2.4 besprochen. Gegenüber der entsprechenden FAST-Probe ist ein deutlich geringerer O-Gehalt in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  vorhanden, wobei ein konstanter Wert erst bei der Distanzmarke 8 nm erreicht wird. Die hier gefundenen Gradienten erscheinen entsprechend breiter als in Abbildung 4.11, dies ist jedoch der in dieser APT-Spitze steiler ausgerichteten Grenzfläche zuzuschreiben. Zwischen den beiden Phasen ergibt sich erneut ein Bereich mit Stufen in den Konzentrationsprofilen der Elemente Al und Nb,

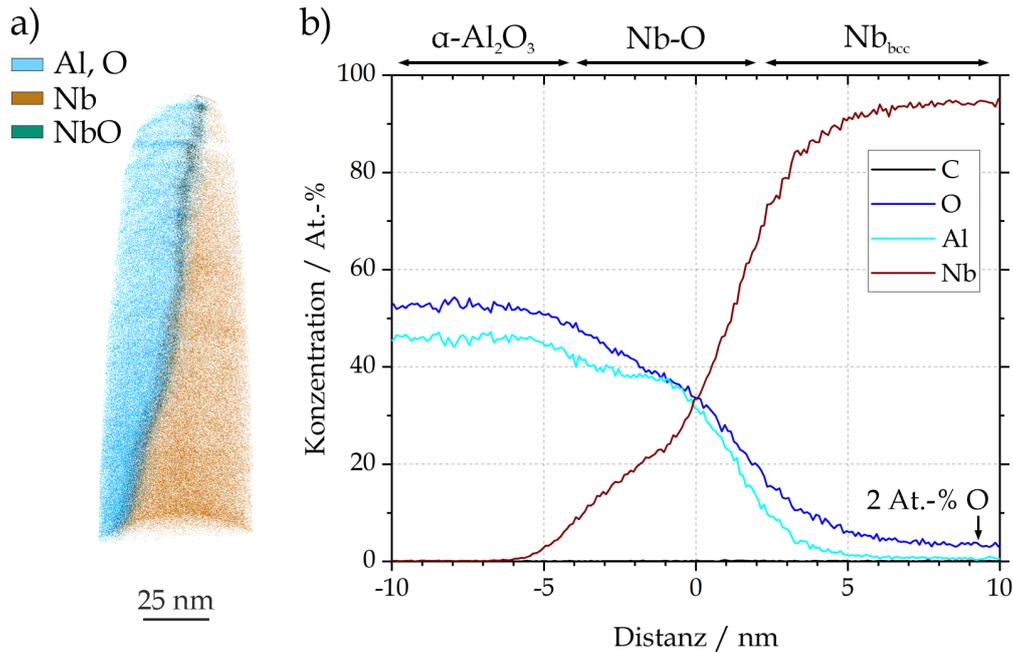


ABBILDUNG 5.7: Rekonstruierte APT-Spitze aus einer  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}$ -Probe nach der Abscheidung (a) und Proxigramm zu einer Isofläche bei 35 At.-% Nb zwischen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  (b) [129].

diese sind jedoch deutlich verschmierter. Auch für O ist um die 0 nm-Distanzmarke eine leicht veränderte Steigung zu erkennen – möglicherweise ein Hinweis auf eine Oxidschicht – dies ist im vorliegenden Fall ausgeprägter als für die FAST-Probe. Die Ursachen für die Konzentrationsverläufe an der Grenzfläche werden in Abschnitt 7.2.5 diskutiert.

Die rekonstruierte APT-Spitze und das zugehörige Konzentrationsprofil für die Probe Ta-20-0 sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Analog zur Probe Nb-30-0 ist zwischen den Bereichen mit Al + O- und Ta-Ionen eine an Ta + O-Ionen reiche Schicht zu finden. Das Proxigramm wurde für eine Isofläche bei 30 At.-% Ta aufgenommen und zeigt im Wesentlichen Charakteristika wie im vorherigen Fall. Im Gegensatz zu Abbildung 4.12 sind die Stufen im Al- und Ta-Signal deutlich ausgeprägt, im Fall des Al ist zudem ein lokales Maximum bei etwa -1 nm zu verzeichnen. Das O-Signal zeigt hingegen keine erkennbare Abweichung um die Distanzmarke 0 nm. Das gleichzeitige Ansteigen von Al und Ta lässt das Auftreten einer gemeinsamen Phase vermuten. Die möglichen Ursachen für die Unterschiede zu den durch FAST hergestellten Proben werden in Abschnitt 7.2.5 besprochen.

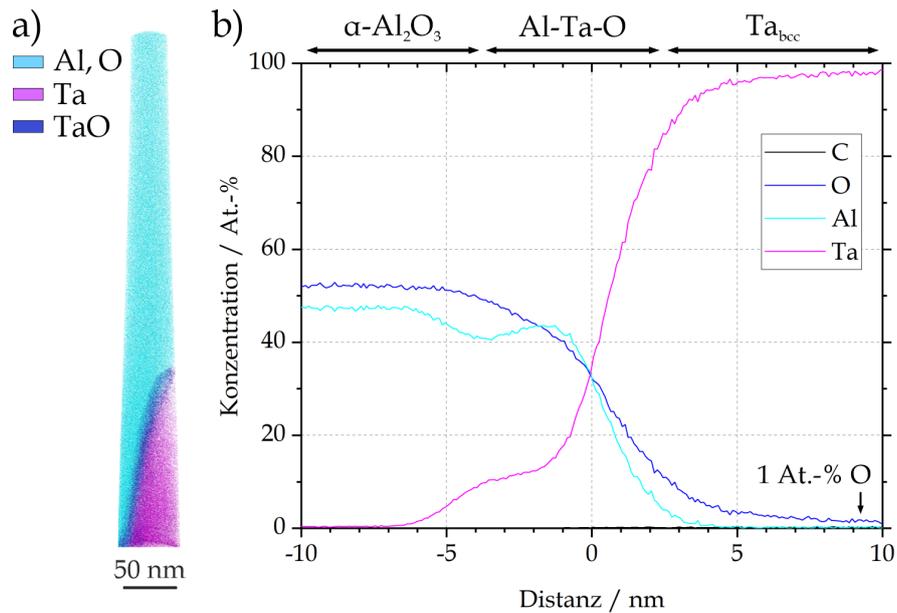


ABBILDUNG 5.8: Rekonstruierte APT-Spitze aus einer  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}$ -Probe nach der Abscheidung und Proxigramm zu einer Isofläche bei 30 At.-% Nb zwischen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$ .

### 5.2.2 Oxidation von Nb und Ta

Um die Entwicklung der Oxidbildung bei einer Wärmebehandlung zu untersuchen, wurden die Probenzustände Nb-30-N und Ta-20-N durch Glühen bei  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  für 2 h erzeugt. Als Prozessgas wurde Argon mit einer Reinheit von 6 N (>99,9999 %), das heißt einer nominellen Verunreinigung von 1 ppm verwendet; bei einem Ar-Gasdruck von 1 bar entsprechend einem Partialdruck von  $10^{-6}$  bar. Abbildung 5.9 zeigt eine SE-Aufnahme der wärmebehandelten Nb-Schicht und ein EDX-Linienprofil entlang des roten Pfeils. Grund für die Verwendung von SE- anstelle von BSE-Kontrast ist die Schwierigkeit, aufgrund der Sondengröße von BSE alle Phasen scharf darzustellen. Für das EDX-Profil wurde das ursprünglich für das Substrat bestimmte Al : O-Verhältnis von 37 : 63 auf den für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stöchiometrisch erwarteten Wert korrigiert und das Nb-Signal für die übrigen Phasen mit einem sich ergebenden Korrekturwert angepasst. Das O-Signal wurde in der vorliegenden Messung entsprechend leicht überschätzt. Für die Bestimmung der Phasen können mit Kenntnis der im System Nb-O auftretenden Phasen die relativen Unterschiede der Nb : O-Verhältnisse herangezogen werden. Zwischen den Distanzmarken 16 und 27  $\mu\text{m}$  ergibt sich ein Verhältnis von etwa 42,5 : 57,5 At.-%. Das Verhältnis nahe 1 : 1 lässt auf NbO schließen, wobei das O-Signal hier offenbar weiterhin überschätzt wird. Entsprechend kann die Abfolge der Phasen mit zunehmender Distanz vom Saphirsubstrat (schwarz) zu  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  beziehungsweise NbO (hellgrau), NbO (grau) und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  beziehungsweise  $\text{NbO}_2$  (dunkelgrau) bestimmt werden. Trotz der Überschätzung des O-Signals überschreitet der O-Gehalt im hellgrauen Bereich deutlich die Löslichkeitsgrenze von  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ . Möglich ist das Vorliegen von NbO in der  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Matrix, welches aufgrund des von EDX erfassten Volumens für die deutliche Variation der Zusammensetzung zwischen den Distanzmarken 2,5 und 16  $\mu\text{m}$  verantwortlich sein kann. Eine weitere Ursache könnte an Korngrenzen des  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  vorliegender Sauerstoff sein, dessen Präsenz angesichts der von

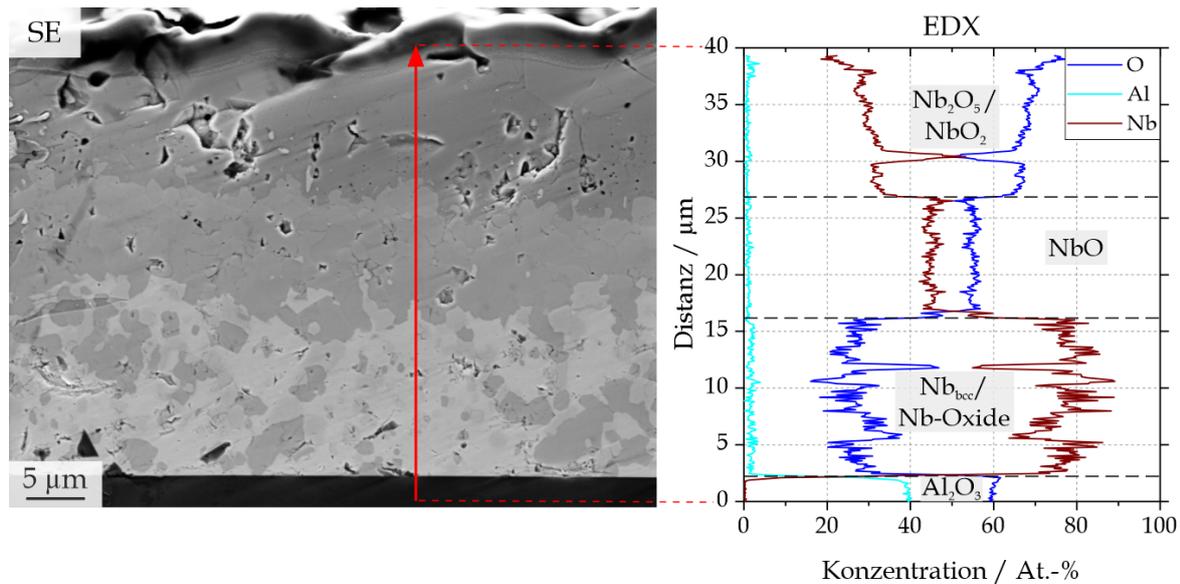


ABBILDUNG 5.9: SE-Aufnahme einer oxidierten Nb-Schicht (Probenzustand Nb-30-N) auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (schwarz). Das EDX-Linienprofil wurde entlang des roten Pfeils aufgenommen.

$\text{NbO}$  durchsetzten  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Matrix möglich erscheint. Für den Abschnitt zwischen 27 und 40  $\mu\text{m}$  ist die Phasenzuordnung zumindest im unteren Bereich unklar, da der O-Gehalt eher der Phase  $\text{NbO}_2$  (66,7 gegenüber 71,4 At.-% O bei  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) entspricht. Da allerdings in der SE-Aufnahme gegenüber den äußersten Schichtbereichen keine Veränderung der Graustufe festzustellen ist, ist eine Festlegung auf eine der beiden Phasen schwierig. Die anfängliche Dicke der Nb-Schicht betrug 30  $\mu\text{m}$ ; diese hat sich nach der Wärmebehandlung auf  $(39 \pm 1)$   $\mu\text{m}$ , das heißt um etwa 30 %, erhöht. Die Fehlerschranken beziehen sich hierbei auf die Standardabweichung aus fünf Dickenmessungen. Allerdings bleibt unberücksichtigt, dass die Unterschiede in den molaren Volumina (Pilling-Bedworth-Verhältnis von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zu  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  von rund 2,5 [41]) ein Abplatzen von Teilen der Oxidschicht erwarten lassen. Die reale Dickenzunahme kann daher als entsprechend höher angenommen werden.

Die Bestimmung der lokalen Sauerstoffpartialdrücke kann aus Ellingham-Diagrammen erfolgen. In Abbildung 2.3 auf Seite 9 ist unter anderem das temperaturabhängige Gleichgewicht von Nb/ $\text{NbO}$  aufgetragen. Die Gleichgewichte für Nb/ $\text{NbO}_2$  und Nb/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sind dort nicht zu finden, weisen jedoch bei identischen Temperaturen jeweils leicht höhere Freie Enthalpien auf und die vorliegenden Partialdrücke können aus den JANAF-Tabellen nach Chase und Co-Autoren bestimmt werden [132, 133]. Für eine Temperatur von 1450 °C ergeben sich so für die Nioboxide Sauerstoffpartialdrücke von  $p_{\text{O}_2}(\text{Nb}_2\text{O}_5, 1450\text{ °C}) = 10^{-16}$  bar,  $p_{\text{O}_2}(\text{NbO}_2, 1450\text{ °C}) = 10^{-15}$  bar und  $p_{\text{O}_2}(\text{NbO}, 1450\text{ °C}) = 10^{-14,1}$  bar. Diese Werte stellen den sogenannten Zersetzungsdruck des jeweiligen Oxids dar und liegen an den Phasengrenzen zum jeweils niedrigeren Oxid vor, so für  $p_{\text{O}_2}(\text{Nb}_2\text{O}_5, 1450\text{ °C})$  beziehungsweise  $p_{\text{O}_2}(\text{NbO}_2, 1450\text{ °C})$  bei der Distanzmarke 27  $\mu\text{m}$  und für  $p_{\text{O}_2}(\text{NbO}, 1450\text{ °C})$  an der Grenzfläche zu  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ .

Für den Ta-haltigen Schichtverbund ist in Abbildung 5.10 eine BSE-Aufnahme und das entlang des roten Pfeils aufgenommene EDX-Linienprofil dargestellt. Für dieses wurde wie für Abbildung 5.9 das ursprünglich im Substrat ermittelte Al : O-Verhältnis von 35 : 65 auf den für  $Al_2O_3$  erwarteten Wert normiert, das Ta-Signal jedoch leicht verringert, um in der darüberliegenden Schicht möglichst der Stöchiometrie von  $AlTaO_4$  zu entsprechen. In den Rohdaten wurde O entsprechend leicht überschätzt. Im darüberliegenden Bereich beträgt das Ta : O-Verhältnis etwa 40 : 60. Da keine thermodynamisch stabile Phase mit dieser Zusammensetzung bekannt ist, kann mit Kenntnis des Phasendiagramms Al-Ta-O (vergleiche Seite 83)  $Ta_{bcc}$  als die an  $AlTaO_4$  anliegende Phase angenommen werden. Der erhöhte Sauerstoffgehalt kann neben einer Überschätzung durch EDX auch wie im Fall von Nb-30-N von mit Sauerstoff angereicherten Korngrenzen stammen. Der vergrößerte Bereich in der Abbildung zeigt das Vorliegen von Poren an den Korngrenzen; zur besseren Darstellung wurde der Kontrast gegenüber der Übersichtsaufnahme bei verringerter Helligkeit erhöht. Als Deckschicht oberhalb des  $Ta_{bcc}$  kann in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Zusammensetzung  $Ta_2O_5$  identifiziert werden, das einzige thermodynamisch stabile Oxid des Systems Ta-O. Die anfänglich 20  $\mu m$  dicke Ta-Schicht hat sich von der Substratoberfläche gemessen auf  $(30,5 \pm 0,4) \mu m$ , das heißt um etwa 75 % vergrößert. Zwar gilt für  $Ta_2O_5$ /Ta wie im Fall von  $Nb_2O_5$ /Nb ein hohes Pilling-Bedworth-Verhältnis von etwa 2,5 [134], jedoch erscheint aufgrund der deutlich kompakteren Deckschicht der Verlust von Material durch Abplatzungen weniger bedeutsam. Zudem muss die Bildung von  $AlTaO_4$  berücksichtigt werden. Wird eine Reaktion nach  $Al_2O_3 + 2 Ta + 5 O \rightarrow 2 AlTaO_4$  angenommen, ergeben sich für ein Mol  $Al_2O_3$  und zwei Mol  $Ta_{bcc}$  insgesamt zwei Mol  $AlTaO_4$ , das heißt näherungsweise zwei Drittel der  $AlTaO_4$ -Schicht entstammen dem ursprünglichen  $Ta_{bcc}$ . So ergibt sich entsprechend ein Gesamtdickenzuwachs von rund 8  $\mu m$ , das heißt etwa 40 %. Der Verlauf der Freien Enthalpie für die Reaktion Ta/ $Ta_2O_5$  liegt bei einer gegebenen Temperatur etwas unterhalb der von Nb/ $Nb_2O_5$ , jedoch leicht oberhalb der von Nb/ $NbO$  [132, 133]. Für eine Temperatur von 1450 °C ergibt sich ein Sauerstoffpartialdruck von  $p_{O_2}(Ta_2O_5, 1450 \text{ °C}) = 10^{-15,9}$  bar. Dieser Wert liegt somit an der Phasengrenze  $Ta_2O_5$ / $Ta_{bcc}$  bei der Distanzmarke 27,5  $\mu m$  vor. Für  $AlTaO_4$  konnten keine entsprechenden Daten gefunden werden. Das Auftreten der Phase erfordert gemäß der Reaktionsgleichung neben dem durch  $Al_2O_3$  verfügbaren noch weiteren Sauerstoff, der durch Korngrenzendiffusion in  $Ta_{bcc}$  zugeführt werden kann.

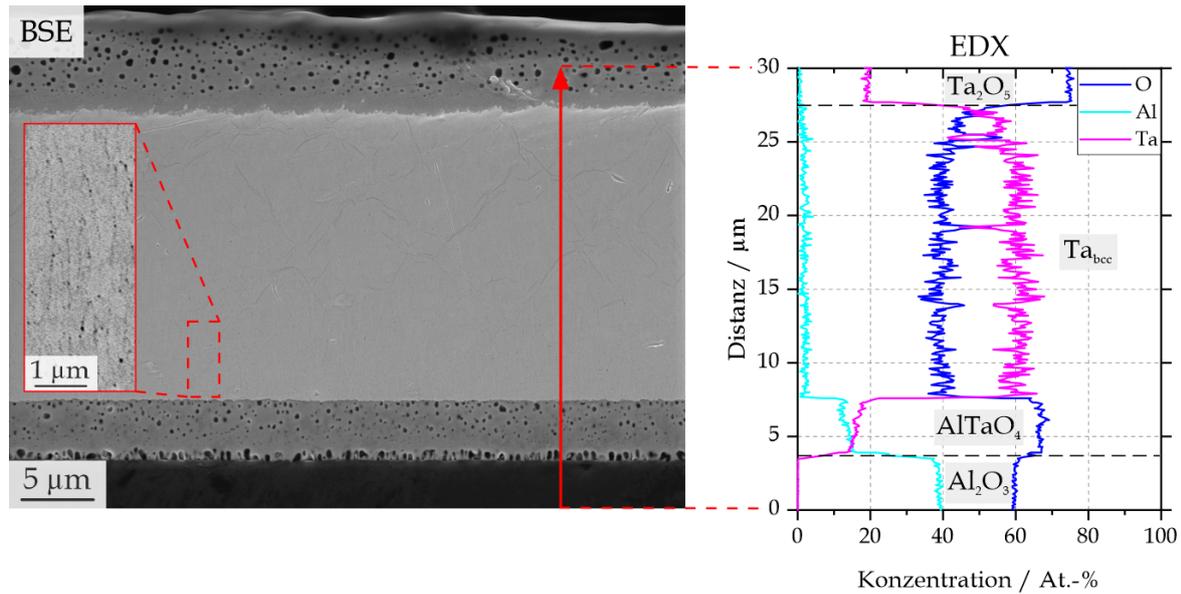


ABBILDUNG 5.10: BSE-Aufnahme einer oxidierten Ta-Schicht (Probenzustand Ta-20-N) auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (schwarz). Für den links vergrößerten Bereich wurde der Kontrast erhöht und die Helligkeit verringert, um Poren und Korngrenzen erkennbar zu machen. Das EDX-Linienprofil wurde entlang des roten Pfeils aufgenommen.

### 5.2.3 Grenzflächenreaktion in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}$

Für die Untersuchung möglicher Grenzflächenreaktionen zwischen  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde eine Wärmebehandlung mit geringerer Sauerstoffaktivität im Prozessgas, dafür bei höherer Glüh­temperatur gewählt. Der Glühversuch erfolgte bei 1600 °C in einer Graphitkammer unter Ar (6 N). Die Zusammensetzung des die Ofenkammer verlassenden Gasstroms wurde ohne eingelegte Probe mit einem Quadrupol-Massenspektrometer bestimmt. Der herstellerseitig angegebene Messbereich liegt zwischen 0,1 ppm und 100 %. Während des Betriebs bei Raumtemperatur wurde ein sukzessives Absinken der  $\text{O}_2$ -Konzentration aufgezeichnet, welche nach etwa 90 min die untere Detektionsgrenze erreichte. Gleichzeitig wurden die Gase  $\text{N}_2$  (200 ppm),  $\text{H}_2\text{O}$  (250 ppm), CO und  $\text{CO}_2$  (jeweils etwa 10 ppm) sowie  $\text{H}_2$  (rund 1 ppm) und  $\text{CH}_4$  (um 0,1 ppm) gemessen. Nach Erreichen von Temperaturen um 300 °C sank die Konzentration von  $\text{CO}_2$  auf unterhalb 1 ppm, jene von CO und  $\text{H}_2$  stiegen dabei auf jeweils etwa 100 ppm. Bei etwa 400 °C sank schließlich die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration auf etwa 150 ppm, jene von  $\text{N}_2$  blieb während des gesamten Versuchs konstant. Die Ursache für die hohen Konzentrationen von  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ist unklar; da das verwendete Massenspektrometer in der Vergangenheit für Wasserdampfmessungen eingesetzt wurde, könnte auch eine Kontamination Ursache für die Messdaten sein. Das Verhältnis der Verbindungen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  zu CO und  $\text{H}_2\text{O}$  kann teils durch die Wassergas-Shift-Reaktion erklärt werden, wonach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer Oxidation von CO führt. Da gleichzeitig  $\text{O}_2$  aus dem Prozessgas mit Graphit zu CO und  $\text{CO}_2$  reagieren kann, überlagern sich diese Einflüsse. Insgesamt kann ausgehend von den Bestandteilen der Gasatmosphäre die Bildung von Karbiden, Nitriden und Oxiden erwartet werden.

Abbildung 5.11 zeigt einen Querschliff der bei  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  geblühten Probe Nb-30-S im BSE-Kontrast. Im Gegensatz zum zuvor vorgestellten Probenzustand Nb-30-N ist keine äußere Deckschicht vorhanden; stattdessen ist die gesamte Schicht von Poren mit einigen Hundert Nanometern durchzogen, zudem in den oberen beiden Dritteln von Bereichen mit dunkleren Graustufen. Letztere weisen einige Risse auf, die möglicherweise durch die metallografische Präparation eingebracht wurden und auf eine Versprödung gegenüber der Matrix hinweisen. An der Grenzfläche zum Substrat ist bei dieser Vergrößerung keine Reaktionsschicht zu erkennen, jedoch können einige Hohlräume beziehungsweise Delaminationen ausgemacht werden.

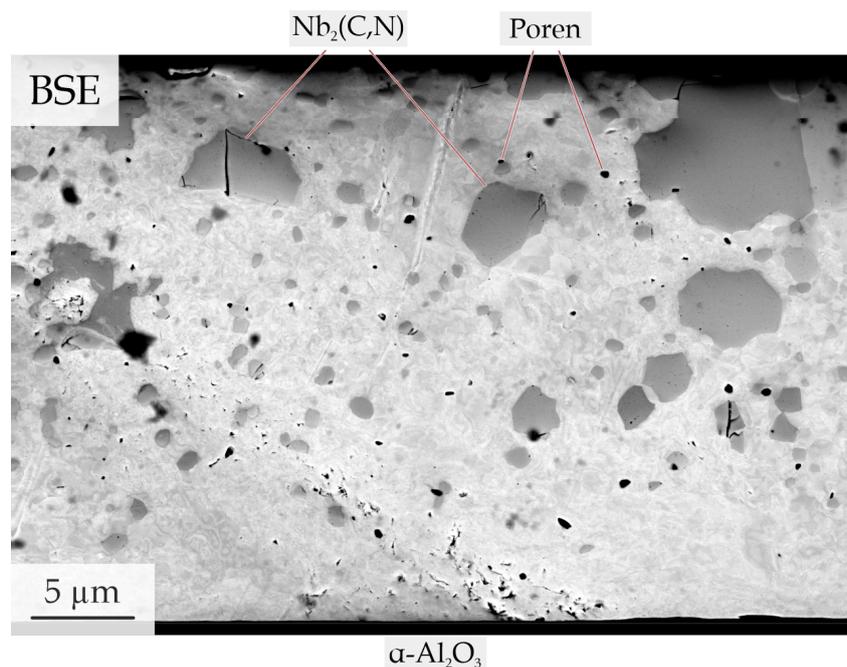


ABBILDUNG 5.11: BSE-Aufnahme der Nb-Schicht nach Wärmebehandlung in einer Setaram Setsys bei  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  (Probenzustand Nb-30-S). Neben Poren sind Körner mit dunklerem Kontrast - gekennzeichnet als  $Nb_2(C,N)$  - zu beobachten.

Zur Untersuchung der dunklen Bereiche wurde die in Abbildung 5.12 dargestellte rekonstruierte APT-Spitze von einer Grenzfläche mit der umliegenden Matrix entnommen. Im oberen, blau gefärbten Bereich konnte – hier ohne Nennung der in der Tabelle 5.2 gelisteten Fehler-schranken – eine Zusammensetzung mit 67 At.-% Nb, 1 At.-% O, 20 At.-% N und 12 At.-% C bestimmt werden, im unteren betragen die Konzentrationen 98,5 At.-% Nb, 1 At.-% O, 0,5 At.-% N und  $<0,1$  At.-% C. Zwischen diesen beiden Bereichen erfolgte während der Messung ein Abriss der Spitze, mutmaßlich aufgrund von stark unterschiedlichen Feldverdampfungs-enthalpien der beiden Phasen. Dieses Verhalten konnte in mehreren Messungen beobachtet werden. Der abgerissene Probenbereich kann mittels der zugehörigen Spannungskurve auf etwa  $100\text{ nm}$  geschätzt werden. Neben dieser Messung wurden drei weitere durchgeführt; die Konzentrationen der C- und N-reichen Bereiche in den vier Messungen sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Die Zusammensetzungen weisen auf eine Phase der Summenformel  $Nb_2(C,N)$  hin und werden in Abschnitt 7.3 anhand von Abbildung 7.5 diskutiert. Der untere Bereich

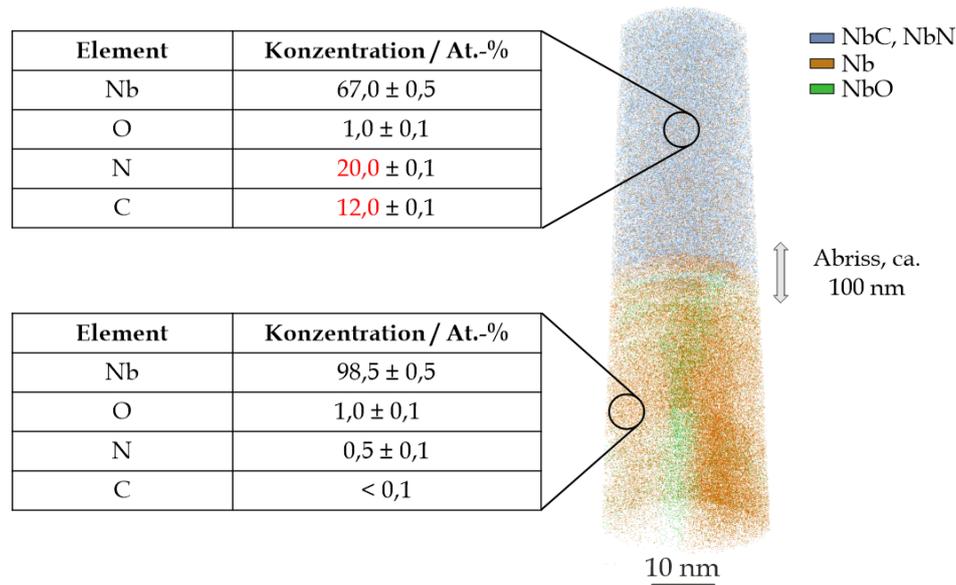


ABBILDUNG 5.12: Rekonstruierte APT-Spitze, entnommen an einer Grenzfläche zwischen der in Abbildung 5.11 dunkel erscheinenden Phase und der Nb<sub>bcc</sub>-Matrix in einem Abstand zum Substrat von etwa 20 µm. Zwischen dem betrachteten oberen und unteren Bereich erfolgte während der Messung ein Spitzenabriss von etwa 100 nm Länge in z-Richtung.

TABELLE 5.2: Zusammensetzung der in Nb-30-S gefundenen Karbonitride für unterschiedliche Entfernungen von der Schichtoberfläche. Fehlende zu 100 %: O, H.

Entfernung zur Oberfläche / µm	Nb / At.-%	C / At.-%	N / At.-%
10 ± 2	67 ± 0,5	12 ± 0,2	20 ± 0,2
8 ± 2	67 ± 0,5	8 ± 0,2	24 ± 0,2
8 ± 2	67 ± 0,5	6 ± 0,2	26 ± 0,2
5 ± 2	67 ± 0,5	4 ± 0,2	29 ± 0,2

von Abbildung 5.12 kann als Nb<sub>bcc</sub> mit geringen Mengen an O, N, und C identifiziert werden. Auffallend ist der etwa in der Mitte vertikal verlaufende grüne Streifen in der Messung; wie in vorherigen Abbildungen sind in APT-Rekonstruktionen Nb- und O-Ionen grün eingefärbt. Die untere Hälfte des Spitzenvolumens ist in Abbildung 5.13 dargestellt. In den Teilabbildungen a) und b) ist in Seitenansicht beziehungsweise Draufsicht in blau eine Isofläche bei einer Sauerstoffkonzentration von 20 At.-% eingezeichnet, in b) zusätzlich eine Isofläche für 20 At.-% N (grün). Teilabbildung c) zeigt die Sauerstoffkonzentration in Falschfarbendarstellung zur quantitativen Darstellung der Sauerstoffverteilung. Der gezeigte Bereich kann als Zusammentreffen einiger Nb-Körner interpretiert werden. Diese weisen einen O-Gehalt von etwa 1 At.-% (violett) auf, während die Korngrenzen mit bis zu etwa 40 At.-% stark mit O angereichert sind.

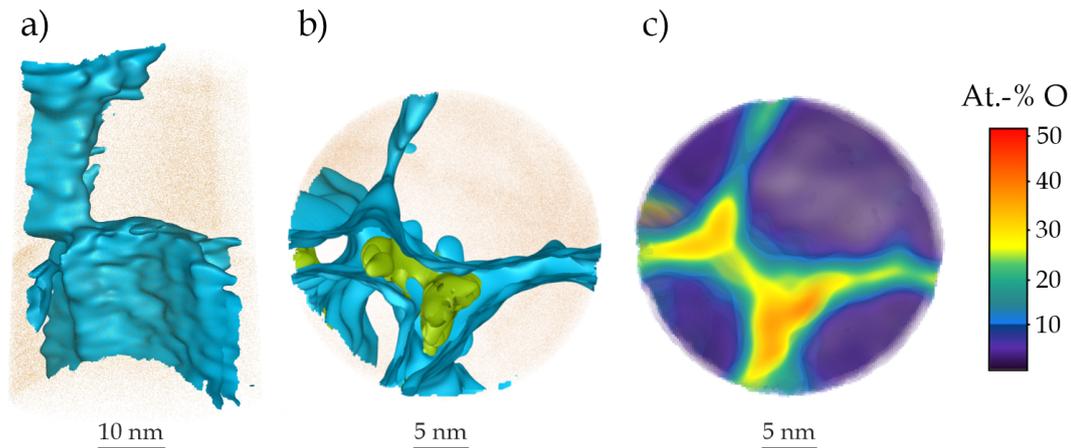


ABBILDUNG 5.13: a) Unterer Bereich der in Abbildung 5.12 gezeigten APT-Spitze mit einer 20 At.-% O-Isokonzentrationsfläche. b) Draufsicht mit zusätzlicher 20 At.-% N-Isokonzentrationsfläche. c) Falschfarbendarstellung zur deutlicheren Kennzeichnung der O-Konzentrationsunterschiede.

Die  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_{\text{bcc}}$ -Grenzfläche wurde mit TEM-Methoden untersucht. Abbildung 5.14 zeigt eine HAADF-Aufnahme eines Ausschnitts der Grenzfläche und zwei entlang der weißen Rechtecke aufgenommene EDX-Linienprofile. In diesem Bereich ist ein Partikel zu erkennen, das eine Ausdehnung in beide angrenzenden Phasen aufweist. Weitere solche Aufnahmen sind im Anhang auf Seite 148 dargestellt. Das abseits des Partikels aufgenommene EDX-Profil zeigt für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein Al:O-Verhältnis von durchschnittlich etwa 50:50, Sauerstoff scheint entsprechend auch in diesem Fall unterschätzt zu sein. Demgegenüber ist im Nb-Mischkristall ein O-Gehalt von rund 15-20 At.-% zu verzeichnen. Im zweiten Linienprofil gilt für die beiden Phasen Ähnliches, jedoch treten anstelle eines scharfen Konzentrationsgradienten zwei weitere Bereiche auf, die in der Bemaßung über dem Profil als *Al-Nb-O* bezeichnet werden. Der erste Bereich rechts neben dem Substrat zeigt eine geringe Al-Konzentration mit etwa gleichen Teilen O und Nb; der daran anschließende Bereich etwa gleiche Anteile Al und Nb bei erhöhter O-Konzentration. Ob es sich hierbei um zwei von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  verschiedene Phasen handelt oder sich aufgrund der geringen Ausdehnung des Partikels Signale einer ternären Phase mit darunterliegendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  überlagern, ist nicht eindeutig bestimmbar. Insgesamt können die Ergebnisse aufgrund der fehlenden Kalibrierung der EDX-Profile nur qualitativ ausgewertet werden. Feinbereichsbeugungsmuster zur Phasenbestimmung konnten nicht aufgenommen werden. Ein größerer Ausschnitt des Bereichs um die Grenzfläche ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Hierbei handelt es sich um 4DSTEM-Daten, das heißt um eine STEM-Aufnahme mit an jedem Pixel verfügbarem CBED-Beugungsmuster. Aufgrund des geringen Kontrastes ist das zuvor gezeigte Partikel in dieser Abbildung links unten schraffiert dargestellt. Im angrenzenden Bereich können mehrere Nb-Körner identifiziert werden. Die Beugungsmuster in Nähe des Partikels legen nahe, dass an dem Partikel eine Nb-Korngrenze anliegt, sich hier also eine Tripellinie zwischen zwei Nb-Körnern und dem Substrat ergibt. Auffällig ist die deutliche Abweichung der nun gewellten Grenzfläche vom ursprünglichen, planaren Verlauf.

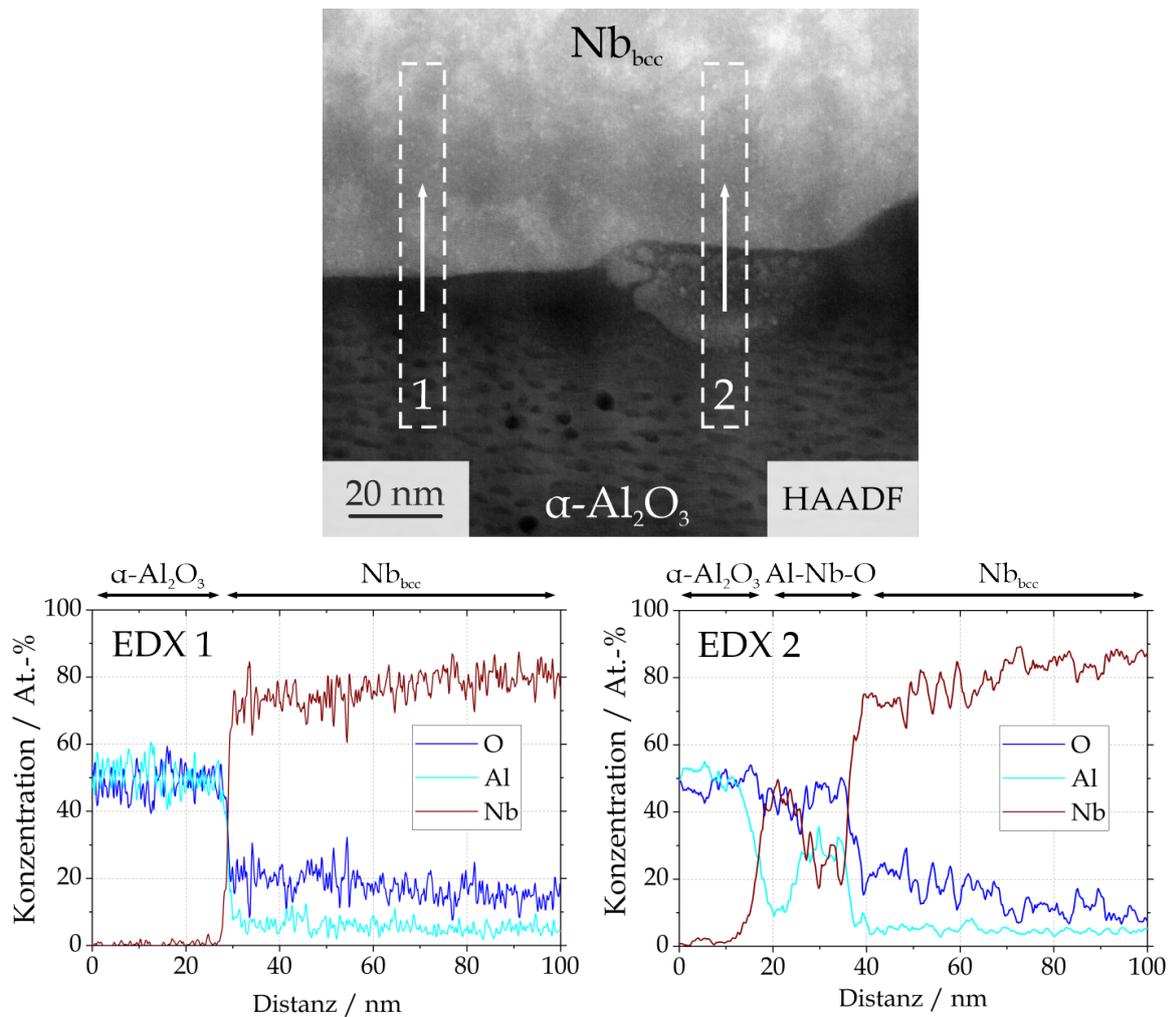


ABBILDUNG 5.14: HAADF-Aufnahme eines Ausschnittes der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_{\text{bcc}}$ -Grenzfläche einschließlich eines Partikels. Die EDX-Linienscans EDX 1 und EDX 2 stammen aus den Bereichen 1 und 2 und ermöglichen einen Vergleich der Elementkonzentrationen in Grenzflächennähe [129]. Vergleichbare Partikel sind in Abbildung A8 im Anhang gezeigt.

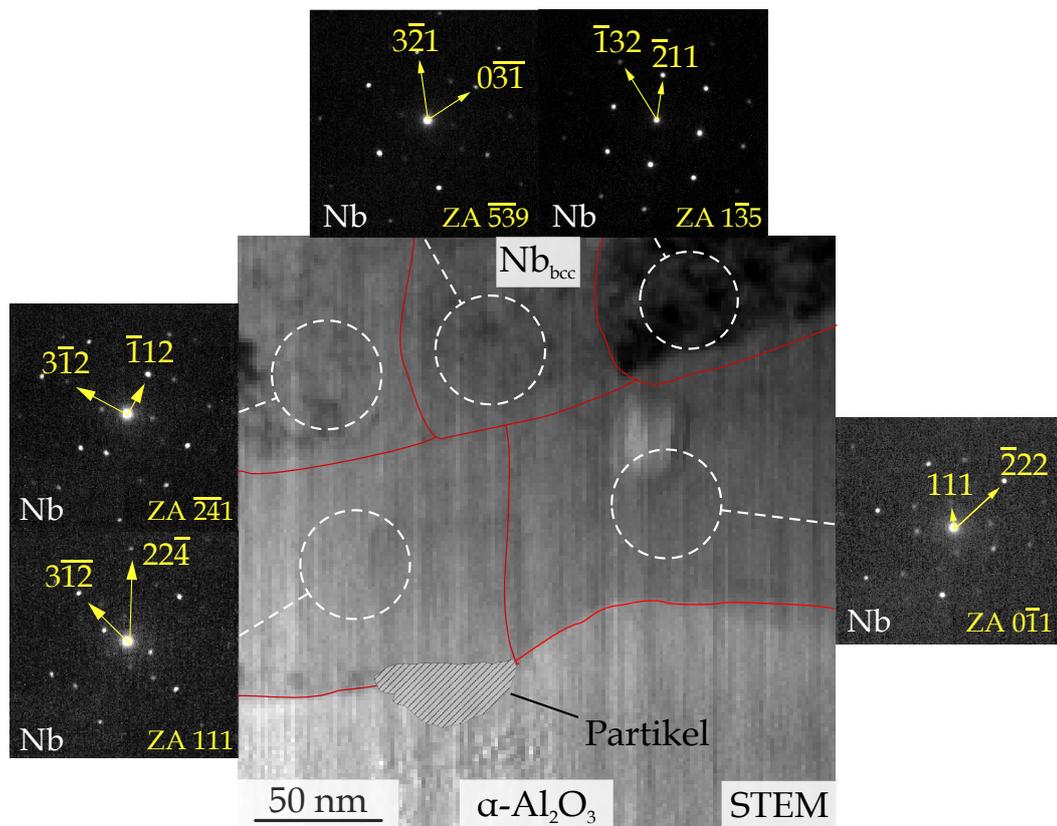


ABBILDUNG 5.15: STEM-Aufnahme der Umgebung des in Abbildung 5.14 gezeigten Partikels, der aufgrund des begrenzten Kontrastes schraffiert eingezeichnet ist. CBED-Beugungsmuster weisen auf das Vorliegen einer Nb-Korngrenze in nächster Nähe des Partikels hin [129].

Zur weiteren Untersuchung der Tripellinien wurden APT-Untersuchungen an der Substrat-Metall-Grenzfläche durchgeführt. In Abbildung 5.16 auf Seite 58 ist links schematisch die Position der im Folgenden besprochenen APT-Spitze dargestellt. Die Sauerstoffkarte in Spitzen-Aufsicht (rechts) zeigt die Phasen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ . Diese weisen einen Sauerstoffgehalt von etwa 45 beziehungsweise  $\leq 15$  At.-% O auf, dazwischen ist ein roter Bereich mit einer höheren Sauerstoffkonzentration zu erkennen. Zu diesem führt von der Oberkante der Spitze ein hellblauer Streifen mit gegenüber  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  erhöhtem O-Gehalt, bei dem es sich um eine sauerstoffdekorierte Nb-Korngrenze handelt.

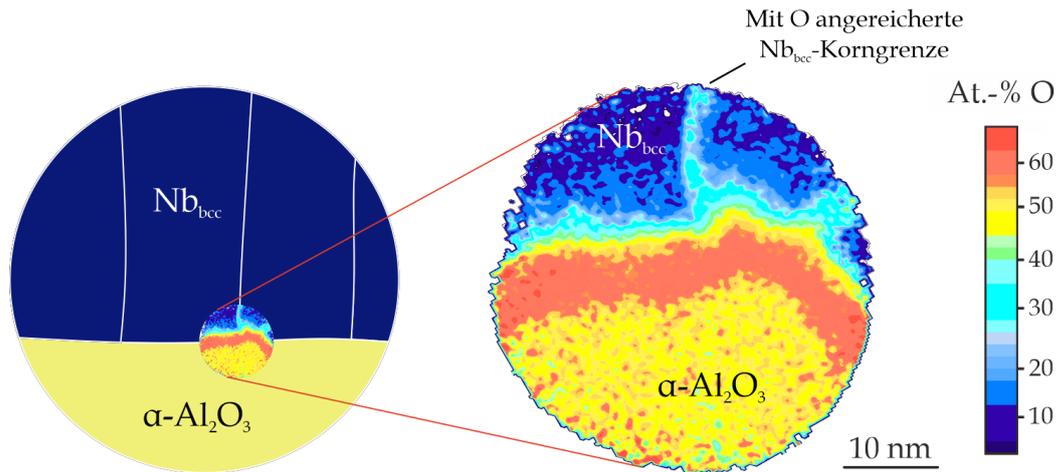


ABBILDUNG 5.16: Links: Schematische Darstellung der Nb-Schicht (blau) auf dem Saphirsubstrat (gelb). Rechts: Sauerstoffkarte einer APT-Spitze (Draufsicht), entnommen aus dem Bereich um eine Tripellinie an  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und zwei Nb-Körnern [129].

Bei Betrachtung der zugehörigen Al-Konzentrationskarte in Abbildung 5.17 auf Seite 59 wird deutlich, dass der zuvor rote Bereich nicht entsprechend mit Al angereichert ist. Zur weiteren Untersuchung des Grenzflächenbereichs wurde für das Volumen des eingezeichneten Quaders jeweils eine Nb- und eine Al-Konzentrationskarte erzeugt. Diese unterhalb dargestellten Karten sind entsprechend der markierten Quaderfläche orientiert; es handelt sich demnach jeweils um eine Seitenansicht. In beiden Konzentrationskarten liegen die angrenzenden Phasen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  unten beziehungsweise oben. Aus der Nb-Karte wird deutlich, dass sich im Zwischenbereich eine Schicht mit einer Nb-Konzentration von etwa 30-35 At.-% befindet (hellgrün). Die Al-Karte hingegen zeigt, dass die Al-Konzentration in demselben Bereich zwar vernachlässigbar ist, sich jedoch an der Grenzfläche zum Substrat (gelb) auch Bereiche mit Al-Gehalten um 20 At.-% und einem Al:Nb:O-Verhältnis von etwa 1:1:4 befinden (dunkelgrün).

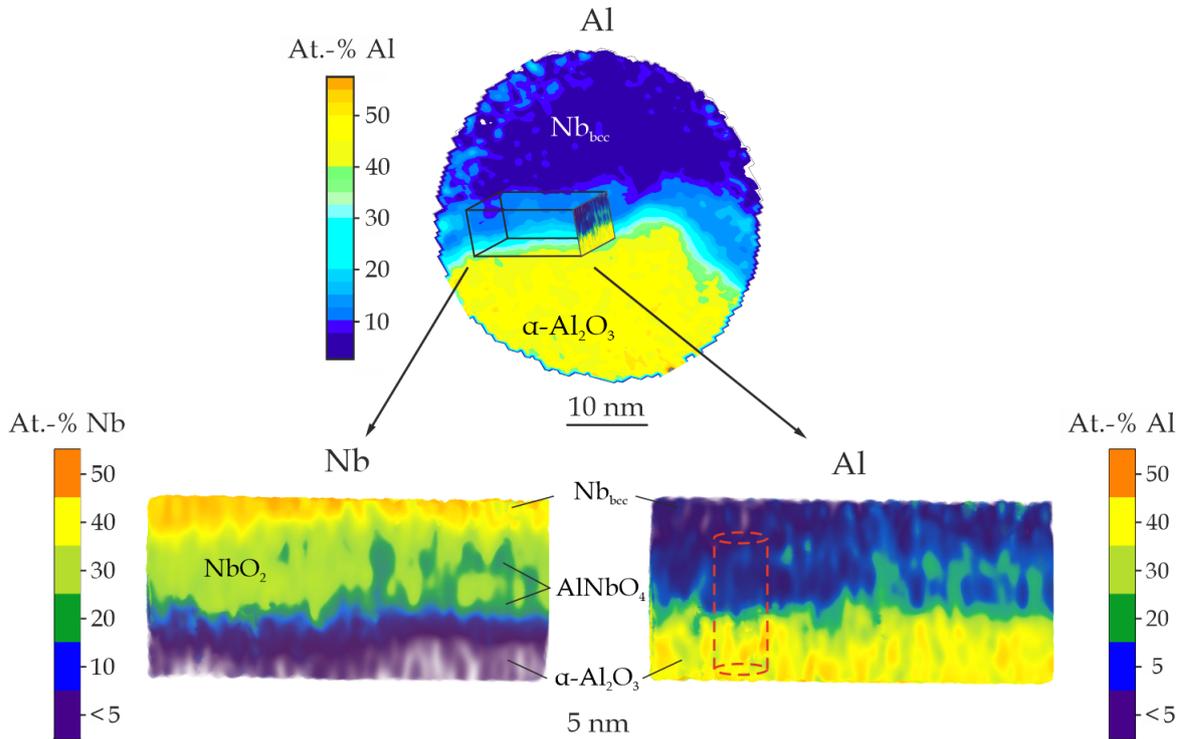


ABBILDUNG 5.17: Oben: Aluminiumkarte des in Abbildung 5.16 gezeigten Bereichs. Die beiden Seitenansichten (Nb- und Al-Karte) wurden entsprechend des eingezeichneten Quaders erzeugt. An der Grenzfläche zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  befindet sich ein Bereich mit einem Konzentrationsverhältnis Nb : O von 1 : 2 (hellgrün). In diesem ist das Auftreten von  $\text{AlNbO}_4$  mit einem Verhältnis Al : Nb von 1 : 1 zu finden (dunkelgrün) [129].

Entlang des in der Al-Karte gestrichelt eingezeichneten, roten Zylinders wurde das Konzentrationsprofil in Abbildung 5.18a aufgenommen. Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist erneut eine unterschätzte O-Konzentration von etwa 50-55 At.-% zu verzeichnen; der Sauerstoffgehalt in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  beträgt rund 10 At.-%. Dieser hohe Wert deutet auf die Keimbildung von Nioboxiden hin, auf die Bildung solcher Cluster konnte jedoch mit den Nächste-Nachbarn-Verteilungen und der Clusteranalyse [135] kein Hinweis gefunden werden. Auffallend ist der Al-Gehalt von etwa 0,5 At.-%, der eine Auflösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  andeutet. Zwischen diesen Phasen ist im Konzentrationsprofil die in den vorigen Abbildungen rot beziehungsweise hellgrün dargestellte Zwischenschicht zu sehen. Unter Annahme einer wahrscheinlich leichten Unterschätzung des Sauerstoffgehaltes handelt es sich aufgrund des Nb : O-Verhältnisses von etwa 35 : 58 um  $\text{NbO}_2$ . In diesem Bereich scheint auch ein geringer Al-Gehalt vorzuliegen, welcher im Gegensatz zu Nb und O im Konzentrationsprofil kein Plateau zeigt, sondern mit zunehmender Entfernung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abnimmt. Da sich – wie in Abbildung 5.17 unten rechts zu sehen – umliegend Al-reiche Bereiche befinden, ist eine Erklärung für das Auftreten von Al in  $\text{NbO}_2$  die lokale Vergrößerung (englisch *local magnification*) [73]. Diese beschreibt Fokussierungseffekte, durch die aufgrund unterschiedlicher Verdampfungsenthalpien benachbarter Phasen Verzerrungen in den Spitzenrekonstruktionen auftreten können. Im vorliegenden Fall wird deshalb davon ausgegangen, dass kein Al in  $\text{NbO}_2$  vorliegt. Als Vergleich zur gezeigten Grenzfläche ist in Abbildung 5.18b ein entsprechendes Konzentrationsprofil aus einer APT-Spitze ohne Nb-Korngrenzen dargestellt. Die Ähnlichkeit mit der in Abbildung 5.7

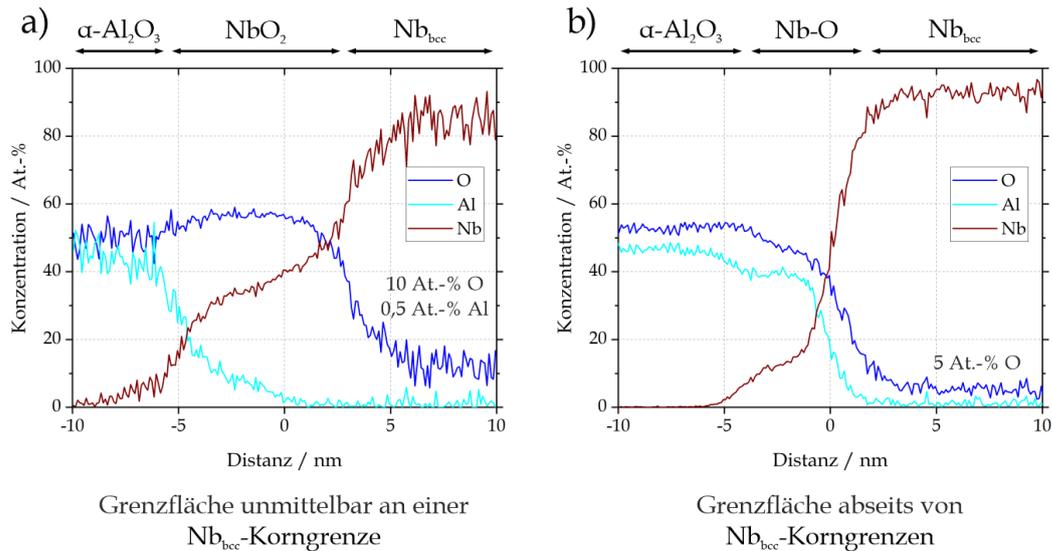


ABBILDUNG 5.18: a) In der Nähe einer Tripellinie erzeugtes Proxigramm für eine Isofläche bei 40 At.-% Nb. Der gewählte Bereich ist in der Aluminiumkarte in Abbildung 5.17 als roter Zylinder markiert. b) Proxigramm bei 40 At.-% Nb abseits einer Tripellinie [129].

auf Seite 48 gezeigten Grenzfläche im Ausgangszustand ist auffallend. Zwar ist ein erhöhter Sauerstoffgehalt in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  zu verzeichnen, die ursprüngliche Zwischenschicht ist allerdings weiterhin präsent. Hierbei wird durch Vergleich mit dem ersten EDX-Linienprofil in Abbildung 5.14 auch die höhere Genauigkeit dieser Methode gegenüber TEM-EDX deutlich.

In den Abbildungen 5.19a und e sind die zuvor gezeigten Nb-Korngrenzen dargestellt. Entlang der beiden eingezeichneten Zylinder wurden Konzentrationsprofile aufgenommen; diese sind in b) und f) dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die höhere Sauerstoffkonzentration in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  im Fall der am Substrat befindlichen Korngrenze, hingegen ist die O-Anreicherung in der aus der Schichtmitte stammenden Probe deutlich ausgeprägter. Neben O kann in b) N, in f) eine geringe Menge Al an der Korngrenze identifiziert werden. Zur Bestimmung der Fremdatomkonzentrationen aus diesen Daten wurden Gibbs-Exzessrechnungen wie in Abschnitt 4.2 durchgeführt. Für den in Abbildung a) gezeigten Zylinder ergeben sich Exzesswerte von  $\Gamma_{\text{O}} = 25,9 \text{ Atome} \cdot \text{nm}^{-2}$  und  $\Gamma_{\text{N}} = 3,6 \text{ Atome} \cdot \text{nm}^{-2}$  (Auftragungen in c) und d)). Für Abbildung e) hingegen können  $\Gamma_{\text{O}} = 16,0 \text{ Atome} \cdot \text{nm}^{-2}$  und  $\Gamma_{\text{N}} = 0,4 \text{ Atome} \cdot \text{nm}^{-2}$  bestimmt werden. Bei Betrachtung einer Nb-(001)-Ebene an der Korngrenze befinden sich auf einer Fläche von  $1 \text{ nm}^2$  etwa 9,2 Atome und Oktaederlücken. Aufgrund der hohen O-Konzentration wird ein Einbau für O und Al auf reguläre Gitterplätze, für N in Oktaederlücken angenommen. Für die erste Korngrenze erhält man so knapp drei Atomlagen Sauerstoff und etwa eine 40 %-ige Besetzung der Oktaederlücken durch N, im Fall der zweiten Korngrenze 1,75 Atomlagen O und eine 4 %-ige Besetzung der Gitterplätze durch Al. Die für diese Ergebnisse relevante Diskussion erfolgt in Abschnitt 7.4.

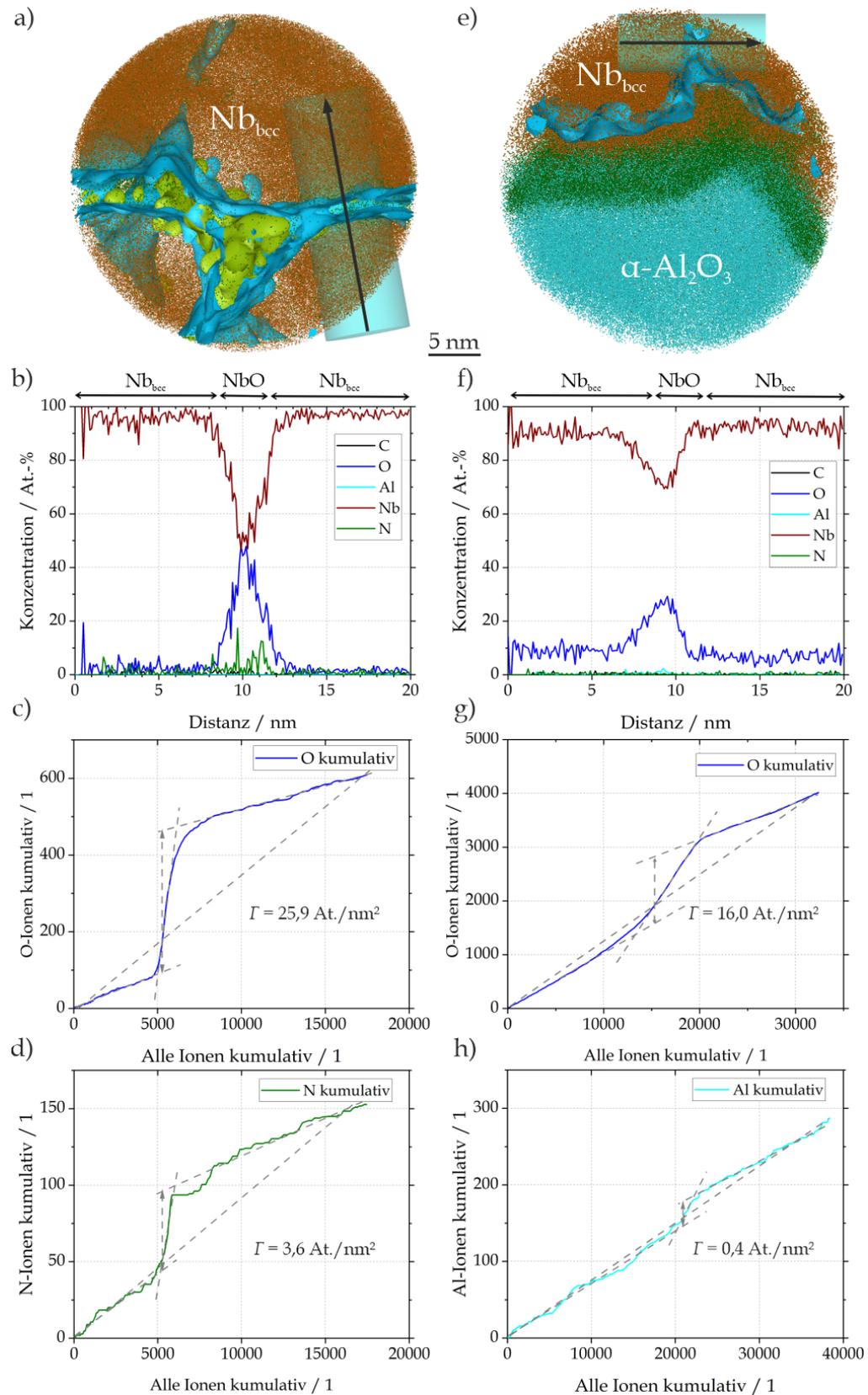


ABBILDUNG 5.19: Vergleich der in den Abbildungen 5.13 und 5.16 dargestellten Nb-Korngrenzen, hier mit Isoflächen (20 At.-% O). Die Zylinder in a) und e) wurden zur Gibbs-Exzessbestimmung in den folgenden Teilabbildungen verwendet. b) und f) zeigen die jeweiligen Konzentrationsprofile entlang der Zylinder, die darunter befindlichen die zugehörigen Leiterdiagramme.

## 5.3 Nb-Al-Schichten

In den letzten Kapiteln wurden Ergebnisse zur Bildung von binären beziehungsweise ternären Niob- und Tantaloxiden vorgestellt, bei denen Sauerstofftransport an Korngrenzen in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$  eine entscheidende Rolle spielt. Im Folgenden sollen weitere experimentelle Arbeiten am System Al-Nb-O gezeigt werden – ausgehend von Nb-Al-Legierungen. Das binäre Phasendiagramm Nb-Al wurde hierzu in Abschnitt 2.2 besprochen. Kern der Untersuchungen sind die Fragen, inwiefern sich die Oxidbildung in Nb-Al-basierten Schichten durch Variation des Nb : Al-Verhältnisses ändert und ob eine gezielte Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an Nb-Korngrenzen das Auftreten von ternären oder bereits binären Nb-Oxiden verhindern kann.

### 5.3.1 Mikrostruktur der Nb-Al-Schichten

Wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben wurde von Vincent Ott eine Probenreihe von Nb-Al-Schichten auf Saphir hergestellt, wobei die Nummerierungen Nb-Al-01 bis Nb-Al-05 einen zunehmendem Al-Gehalt kennzeichnen. Die angestrebte Schichtdicke von 15  $\mu\text{m}$  wurde dabei übertroffen; für Nb-Al-03 beträgt diese etwa 19  $\mu\text{m}$  (Abbildung A9 im Anhang). Die mittels XRD aufgezeichneten Diffraktogramme der einzelnen Proben (siehe Anhang Abbildung A10) lassen sich mit Intensitätsmaxima für  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  indizieren. In den Schichten können prinzipiell die intermetallischen Phasen  $\text{Nb}_3\text{Al}$ ,  $\text{Nb}_2\text{Al}$  und  $\text{NbAl}_3$  auftreten. Aufgrund der zu erwartenden Textur ist ihr Nachweis aus XRD-Daten schwierig; diese Untersuchung erfolgt weiter unten. Im Folgenden wurden für die Annahme eines Nb-Al-Mischkristalls die sich ergebenden Gitterparameter bestimmt. Hierzu wurde die Lage der Intensitätsmaxima aus den Diffraktogrammen abgelesen und nach Nelson und Riley [62] gegen den Gitterparameter aufgetragen (Anhang Abbildung A11). Die exakten Gitterparameter nebst Fehlerschranken können Tabelle A1 entnommen werden. Abbildung 5.20 zeigt die Auftragung der auf diese Weise um systematische Fehler reduzierten durchschnittlichen Gitterparameter gegen den mit EDX bestimmten mittleren Al-Gehalt der Schichten (rote Symbole). Die eingezeichneten Fehlerschranken ergeben sich für  $\Delta a$  aus den Standardabweichungen der Ausgleichsfunktionen in der Nelson-Riley-Auftragung, für die Konzentrationsbestimmung aus den Standardabweichungen der EDX-Messungen. Hierzu wurde in Nähe der vier Probenaußenkanten jeweils zentral eine Punktmessung durchgeführt. Die zugrundeliegenden Werte sind im Anhang auf Seite 149 tabellarisch dargestellt.

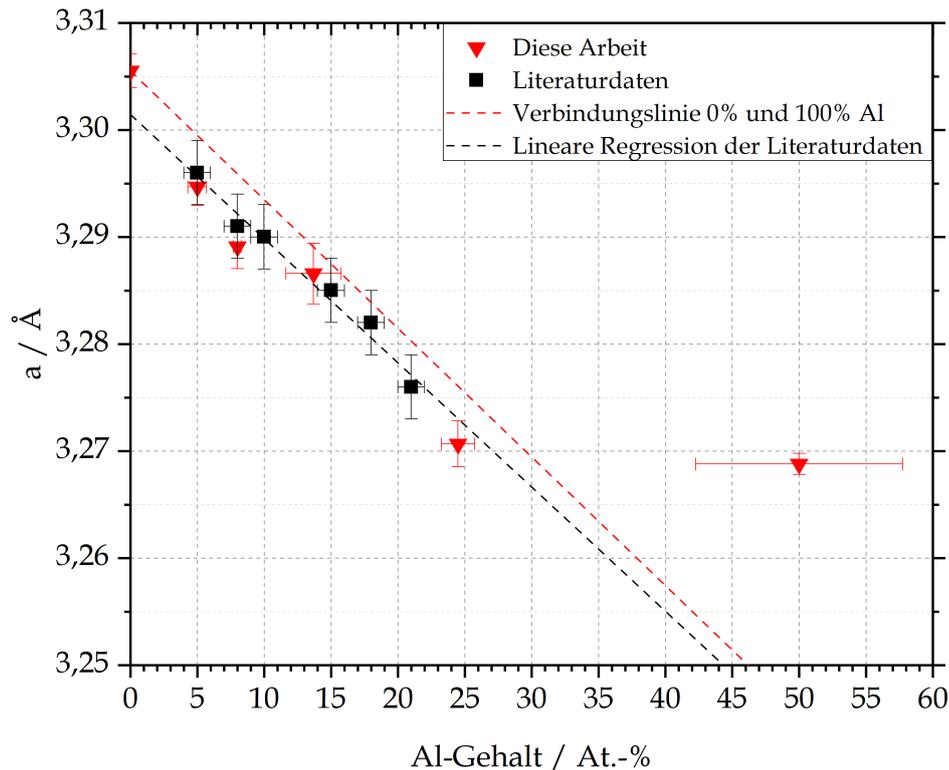


ABBILDUNG 5.20: Auftragung der in Tabelle A1 aufgelisteten Gitterparameter  $a$  gegen den mittels EDX bestimmten durchschnittlichen Al-Gehalt (rot) bei Annahme eines  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Mischkristalls (vergleiche Abschnitt 7.5.1). Die Fehlerschranken ergeben sich für  $\Delta a$  aus den Standardabweichungen der Nelson-Riley-Auftragungen, für den Al-Gehalt aus jenen der EDX-Punktmessungen. Zum Vergleich sind Literaturdaten [136] aufgetragen (schwarz).

Die große Streuung der Zusammensetzung für Nb-Al-04-0 und Nb-Al-05-0 (24 und 50 At.-%) resultiert aus der Position ihrer Substrate während der Abscheidung; aufgrund der Lage in Nähe des Al-Targetteils sind gegenüber den Al-armen Proben deutlich größere laterale Veränderungen in den Schichtkonzentrationen zu erwarten. Die rot gestrichelte Gerade wurde als Verbindungslinie zwischen den Grenzfällen  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und  $\text{Al}_{\text{bcc}}$  mit  $a_{\text{Al,bcc}} = 3,18 \text{ \AA}$  [137] eingezeichnet. Die Verwendung dieses theoretischen Gitterparameters wird in Abschnitt 7.5.1 auf Seite 95 diskutiert. Neben den Datenpaaren dieser Arbeit sind jene von Jorda und Co-Autoren [136] in schwarz aufgetragen. Bei diesen Daten handelt es sich um die Zusammensetzungen von lichtbogengeschmolzenen und durch Abschreckversuche erhaltenen  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Mischkristallen; der letzte Datenpunkt bei 21 At.-% Al entspricht der maximalen Al-Löslichkeit bei etwa  $2060 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die schwarz gestrichelte Gerade wurde durch eine lineare Regression dieser Daten erzeugt. Der als  $(3,3055 \pm 0,0015) \text{ \AA}$  bestimmte Gitterparameter der reinen Nb-Schicht (Probe Nb-15-0) ist gegenüber dem erwarteten Wert für Nb [128] um etwa 0,17 % erhöht und weist auf in der Schicht herrschende Zugeigenspannungen hin. Es ist anzumerken, dass durch die Regressionsfunktion auch für die Literaturdaten auf einen leicht erhöhten Gitterparameter bei 0 At.-% Al extrapoliert wird. Die Literaturwerte liegen innerhalb der Fehlerschranken dieser Arbeit und zeigen eine näherungsweise lineare Abhängigkeit. Erst für den Datenpunkt bei 50 At.-% liegt eine deutliche positive Abweichung vor.

Mit zunehmendem Al-Gehalt ist eine Verschiebung der Intensitätsmaxima zu größeren  $2\Theta$ -Winkeln zu beobachten; bei Nb-Al-05-0 beträgt diese gegenüber Nb-15-0 für das vermeintliche  $\{110\}$ -Maximum bereits etwa  $0,45^\circ$ . Zur Betrachtung der Verschiebung sind in Abbildung 5.21 für diese beiden Proben (reines Nb und  $(50 \pm 4)$  At.-% Al) sowie für jene mit dem geringsten Al-Gehalt (Nb-Al-01-0,  $(5 \pm 1)$  At.-%) die Diffraktogramme im Winkelbereich  $2\Theta = 30-48^\circ$  aufgetragen. Gestrichelt dargestellt sind dazu Literaturdaten für die Phasen  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  (rot),  $\text{Nb}_3\text{Al}$  (orange) und  $\text{NbAl}_3$  (gelb). Aufgrund der strukturellen Komplexität und der Vielzahl möglicher Intensitätsmaxima erfolgt dies nicht für  $\text{Nb}_2\text{Al}$ . Im vergrößerten Ausschnitt ist zur besseren Unterscheidung der einzelnen Lagen der Bereich zwischen  $38,3^\circ$  und  $39,5^\circ$  zu sehen. Für  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  liegt das Hauptmaximum  $\{110\}$  bei  $38,57^\circ$  (rot gestrichelt); dem gegenüber ist Nb-15-0 (rot) zu  $38,63^\circ$ , Nb-Al-01-0 (grün) zu  $38,70^\circ$  verschoben. Das  $\{201\}$ -Maximum von  $\text{Nb}_3\text{Al}$  liegt bei  $38,85^\circ$ , jenes von  $\{301\}$  von  $\text{NbAl}_3$  bei  $39,28^\circ$ ; Nb-Al-05-0 liegt mit  $39,06^\circ$  dazwischen. Während für Nb-Al-01-0 anzunehmen ist, dass bei einer Verschiebung um  $0,13^\circ$  und einem Al-Gehalt von  $5 \pm 1$  At.-% keine Bildung intermetallischer Phasen erfolgt, lässt sich ausschließlich aus den Verschiebungen nicht zwangsläufig das Vorliegen der intermetallischen Phasen in Nb-Al-05-0 ableiten. Die Intensitätskurve zeigt im Vergleich zu den übrigen Proben eine deutliche Verbreiterung, welche nicht allein durch die Variation des Al-Gehalts in der Probe erklärt werden kann. Um  $34^\circ$  beziehungsweise bei  $42$  und  $43^\circ$  treten für  $\text{Nb}_3\text{Al}$  und  $\text{NbAl}_3$  weitere Maxima auf ( $\{200\}$  und  $\{211\}$  beziehungsweise  $\{110\}$  und  $\{004\}$ ), welche diese Schultern erklären können. Im Fall der Al-reichsten Nb-Al-Schicht handelt es sich demnach um ein Phasengemisch aus  $\text{NbAl}_3$  und  $\text{Nb}_3\text{Al}$  oder  $\text{Nb}_2\text{Al}$ .

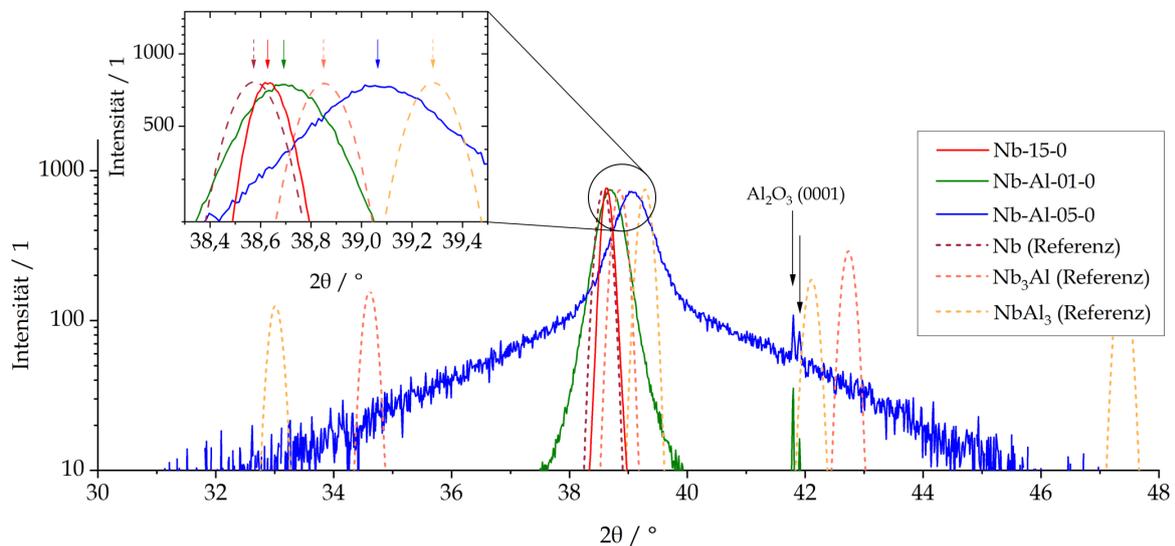


ABBILDUNG 5.21: Ausschnitt aus den Diffraktogrammen der Proben Nb-15-0 (kein Al), Nb-Al-01-0 ( $5,0 \pm 1$  At.-% Al) und Nb-Al-05-0 ( $50 \pm 4$  At.-% Al) um das Nb-Hauptmaximum  $\{110\}$ . Gestrichelt aufgetragen sind Literaturdaten der Phasen Nb [127],  $\text{Nb}_3\text{Al}$  [138] und  $\text{NbAl}_3$  [139]. Im Bildausschnitt links oben sind zur deutlicheren Unterscheidung die einzelnen Lagen vergrößert dargestellt. Die Intensitäten der Maxima wurden auf jenes von Nb-15-0 normiert.

Eine entsprechende Untersuchung erfolgte für die weiteren Proben Nb-Al-02-0 (grün), -03-0 (cyan) und -04-0 (blau) in Abbildung 5.22.

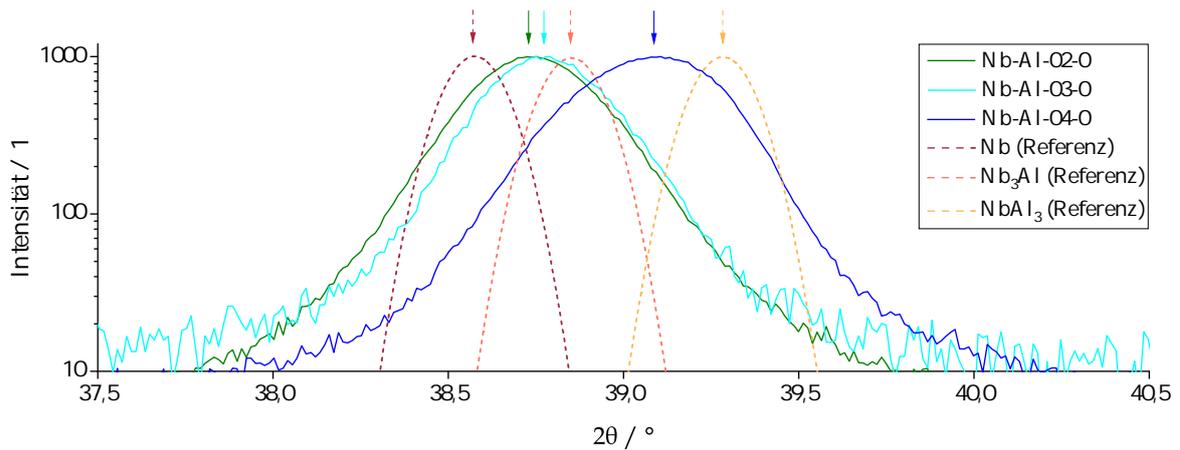


ABBILDUNG 5.22: Ausschnitt aus den Diffraktogrammen der Proben Nb-Al-02-0 mit  $(8 \pm 1)$  At.-% Al und Nb-Al-03-0 mit  $(13,7 \pm 1,5)$  At.-% Al sowie Nb-Al-04-0 mit  $(24,5 \pm 2,0)$  At.-% Al zur Darstellung der Signalverschiebungen mit zunehmenden Al-Gehalt. Gestrichelt aufgetragen sind Literaturdaten der Phasen Nb [127],  $\text{Nb}_3\text{Al}$  [138] und  $\text{NbAl}_3$  [139]. Die Intensitätswerte der Maxima wurden auf den von Nb-Al-02-0 normiert.

Im Vergleich zu den Nb-Referenzdaten ist das jeweilige Hauptmaximum zu  $38,75^\circ$ ,  $38,76^\circ$  und  $39,09^\circ$  verschoben. Hierbei fällt die Lage von Nb-Al-04-0 auf – diese ist gegenüber der vorher besprochenen, deutlich Al-reicheren Probe nicht weiter zu größeren Winkeln verschoben. Ähnliches gilt für die Lagen von Nb-Al-02-0 und -03-0 (grün gegenüber cyan). Die nahezu identischen Lagen trotz unterschiedlicher Al-Gehalte von  $(8 \pm 1)$  At.-% und  $(13,7 \pm 1,5)$  At.-% lassen darauf schließen, dass in diesen Proben unterschiedliche Phasen vorliegen. Es ist daher anzunehmen, dass bei  $(8 \pm 1)$  At.-% noch einphasiges  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ , bei  $(13,7 \pm 1,5)$  At.-% dagegen ein Phasengemisch aus  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und  $\text{Nb}_3\text{Al}$  vorliegt. Für  $(24,5 \pm 2,0)$  At.-% ist die Einschätzung schwieriger. Aufgrund des Al-Gehaltes ist ein Phasengemisch aus  $\text{Nb}_3\text{Al}$  und  $\text{Nb}_2\text{Al}$  zu erwarten.

Zur Überprüfung der Annahmen wurde exemplarisch an Nb-Al-03-0 mit  $(13,7 \pm 1,5)$  At.-% APT durchgeführt. Eine rekonstruierte Probenspitze ist in Abbildung 5.23 zu finden. Zur Visualisierung der vorliegenden Phasen sind Nb-Atome (braun) und eine Isokonzentrationsfläche bei 13,5 At.-% Al (cyan) dargestellt, durch welche zwei verschiedene Bereiche voneinander abgegrenzt werden. Innerhalb der blauen Regionen liegen Al-Konzentrationen von 14-18 At.-%, außerhalb von etwa 6-9 At.-% vor. Aus diesen Al-Gehalten kann somit auf das Vorliegen von  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und  $\text{Nb}_3\text{Al}$  geschlossen werden.

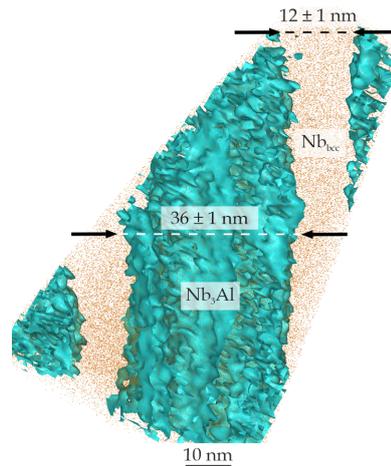


ABBILDUNG 5.23: Rekonstruierte APT-Spitze der Probe Nb-Al-03-0 mit braun dargestellten Nb-Atomen. Die gezeigte 13,5 At.-% Al-Isosfläche kennzeichnet das Vorliegen von  $\text{Nb}_3\text{Al}$ , während dazwischen Nb-Mischkristall zu finden ist.

### 5.3.2 Oxidation der Nb-Al-Mischkristalle

Die Zusammensetzungen der aus den Proben Nb-Al-01-0 bis Nb-Al-05-0 für Wärmebehandlungen entnommenen Probenstücke wurden vor der Wärmebehandlung mit EDX-Punktskans und in einem Fall mit APT als Referenzmessung bestimmt. Diese Werte sind in Tabelle 5.3 dargestellt und stammen von an zentralen Probenstellen durchgeführten Messungen beziehungsweise der dort entnommenen und Abbildung 5.23 zugrundeliegenden APT-Spitze. Die Fehlerschranken ergeben sich aus der Standardabweichung dreier Punktmessungen, die im Anhang in Tabelle A3 dargestellt sind. Die Fehler sind im Vergleich zu Abbildung 5.20 aufgrund der deutlich geringeren Probendimensionen kleiner. Die Diskrepanz zu den dortigen Al-Gehalten hängt von der Wahl der Position des untersuchten Querschliffs in der Probe ab; üblicherweise wurde eine zentrale Position gewählt. Im Fall von Nb-Al-03-0 war die Schnittkante zur Al-ärmeren Seite verschoben, weshalb sich ein gegenüber den durchschnittlichen 13,7 At.-% Al geringerer Wert ergibt.

TABELLE 5.3: Al-Gehalt der für die Wärmebehandlung verwendeten Probenstücke. Die Fehlerschranken ergeben sich jeweils aus der Standardabweichung dreier EDX-Punktmessungen (Tabelle A3).

Probe	Al-Gehalt / At.-%
Nb-Al-01-0	$5,3 \pm 0,1$ (EDX)
Nb-Al-02-0	$7,8 \pm 0,2$ (EDX)
Nb-Al-03-0	$12,5 \pm 0,2$ (EDX) $12,3 \pm 0,1$ (APT)
Nb-Al-04-0	$24,5 \pm 0,4$ (EDX)
Nb-Al-05-0	$43,5 \pm 1,0$ (EDX)

Abbildung 5.24 zeigt Querschliffe der bei 1450 °C wärmebehandelten Proben Nb-Al-01-N bis Nb-Al-05-N im BSE-Kontrast. Die Bedingungen entsprechen jenen für die Erzeugung des in Abbildung 5.9 auf Seite 50 gezeigten Probenzustandes der reinen Nb-Schicht.

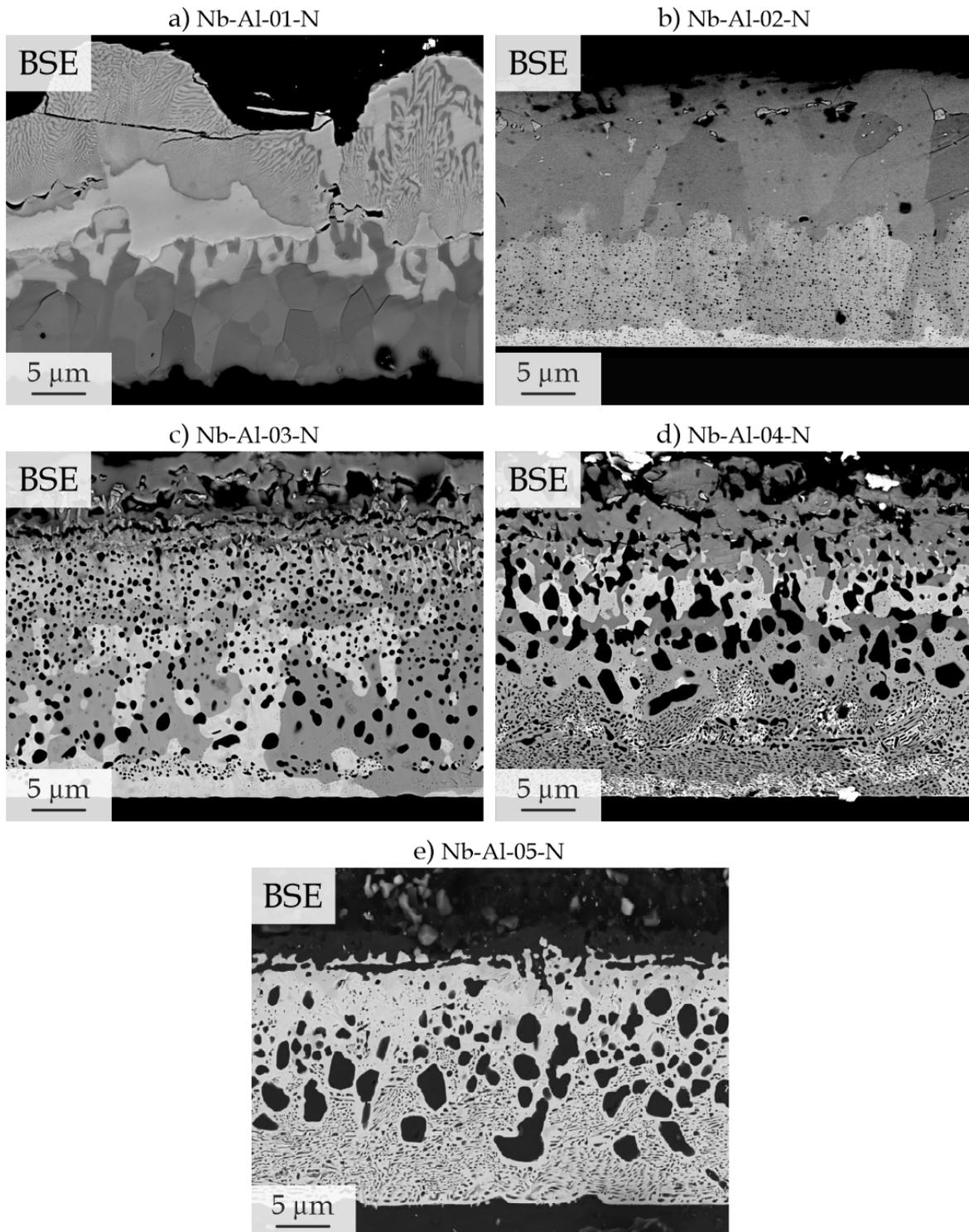


ABBILDUNG 5.24: Gegenüberstellung der im Nachfolgenden vorgestellten geglähten Nb-Al-Schichtsysteme. Die BSE-Aufnahmen zeigen Querschliffe der Nb-Al-Schicht; Saphirsubstrat (unten), Einbettmasse (oben) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel erscheinen jeweils schwarz.

Abbildung a) zeigt die wärmebehandelte Probe mit ursprünglich  $(5 \pm 0,3)$  At.-% Al. Oberhalb des Substrates (unten, schwarz) sind mehrere Schichten zu erkennen. In dem gezeigten Ausschnitt wurde entlang des in Abbildung 5.25 markierten roten Pfeils ein EDX-Linienscan durchgeführt. Zur Korrektur der Daten wurde das stöchiometrisch erwartete Al : O-Verhältnis in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingestellt und die Signale für Al und Nb in der darüberliegenden Phase von rund 12 auf etwa 17 At.-% angehoben, um der Phase  $\text{AlNbO}_4$  zu entsprechen. Neben den somit identifizierbaren Phasen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{AlNbO}_4$  liegen drei weitere Regionen mit ternärer Zusammensetzung bei hohem Sauerstoffgehalt vor. Ihre Bestimmung erfolgte mithilfe des quasibinären Schnitts  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [140], der für die Diskussion in Abschnitt 7.5.2 auf Seite 97 abgebildet ist.

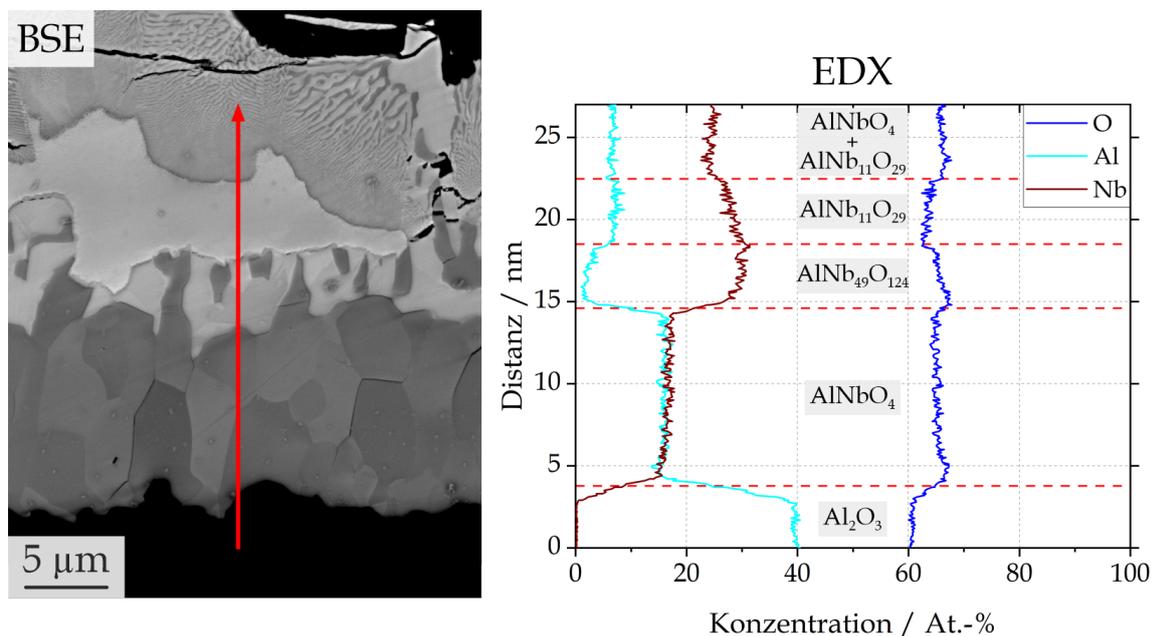


ABBILDUNG 5.25: Ausschnitt des in Abbildung 5.24a gezeigten Querschliffs der Probe Nb-Al-01-N. Das EDX-Profil wurde entlang des roten Pfeils aufgenommen. Für  $\text{AlNbO}_4$  wurden das Al- und Nb-Signal auf jeweils 16,7 At.-% Al normiert und das Al : O-Verhältnis in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf 40 : 60 angepasst.

Die nach Gebauer und Co-Autoren [140] erwarteten Werte und die durchschnittlichen Zusammensetzungen der Phasen werden in Tabelle 5.4 verglichen. Die Fehlerschranken ergeben sich aus einer konservativen Abschätzung, wobei der Fehler der Sauerstoffmessungen größer gewählt wurde. Tendenziell wird in sämtlichen Phasen der O-Gehalt unter-, der Al-Gehalt überschätzt. Trotz der messbedingten Abweichungen können anhand der relativen Al-Gehalte und angenommenen Rahmenbedingungen (vernachlässigbare Löslichkeit von Al in  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [140], Unterschätzung von Sauerstoff) so die Aluminiumniobate [140]  $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$ ,  $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$  und eutektisches  $\text{AlNbO}_4 + \text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$  identifiziert werden. Die Konzentrationsvariationen innerhalb der einzelnen Phasen können aufgrund der Sondengröße durch den Einfluss benachbarter Regionen bedingt sein.

TABELLE 5.4: Mittels des in Abbildung 5.25 gezeigten EDX-Linienscans bestimmte Zusammensetzungen in der Probe Nb-Al-01-N nebst konservativ abgeschätzten Fehlerschranken. Referenzwerte (Ref.) wurden aus der Arbeit von Gebauer und Co-Autoren entnommen [140]. Für die zur Normierung verwendeten Signale sind keine Fehlerschranken angegeben.

Phase	Al (Ref.) / At.-%	Nb (Ref.) / At.-%	O (Ref.) / At.-%
$\text{AlNbO}_4 + \text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$	$6,5 \pm 1$ (5,4)	$25,0 \pm 1$ (24,7)	$67,0 \pm 3$ (69,9)
$\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$	$7,0 \pm 1$ (2,5)	$28,0 \pm 1$ (26,8)	$63,0 \pm 3$ (70,7)
$\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$	$1,5 \pm 1$ (0,6)	$30,0 \pm 1$ (28,2)	$66,0 \pm 3$ (71,3)
$\text{AlNbO}_4$	16,7	16,7	$65,0 \pm 3$ (66,7)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	40	0	60

Abbildung 5.24b zeigt für Nb-Al-02-N mit  $(8 \pm 0,3)$  At.-% Al einen Übergangszustand: Neben weiterhin vorhandenen Aluminiumniobaten ist im untersten Schichtbereich am Substrat Nb-Al-Mischkristall erhalten geblieben. Etwa in der Schichtmitte verläuft eine Grenzfläche zwischen zwei Oxiden; darunter treten zudem dunkle Ausscheidungen auf. Ein ausgeprägter Fall dieses Vorgangs zeigt sich in Abbildung 5.24c für Nb-Al-03-N mit  $(12,5 \pm 0,3)$  At.-% Al. Unterhalb einer Deckschicht ist das Vorliegen zweier Phasen (hellgrau und dunkelgrau) zu beobachten, welche nun mit größeren Ausscheidungen durchsetzt sind. Eine Untersuchung des Querschliffs durch EDX-Punktscans ist in Abbildung 5.26 und Tabelle 5.5 dargestellt.

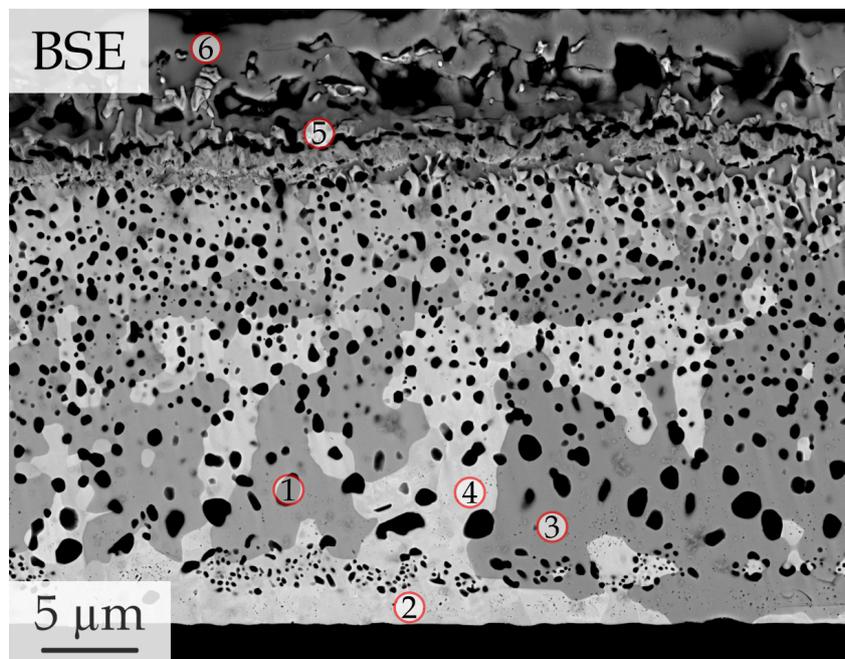


ABBILDUNG 5.26: EDX-Punktscans am Querschliff der in Abbildung 5.24 gezeigten Probe Nb-Al-03-N. Die erhaltenen Elementkonzentrationen und identifizierten Phasen sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Eine EDX-Karte des gezeigten Bereichs ist im Anhang auf Seite 152 zu finden.

TABELLE 5.5: Durch EDX-Punktskans bestimmte Zusammensetzungen an den in Abbildung 5.26 eingezeichneten Positionen. Position 1 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde als Referenz verwendet, die Konzentrationen der anderen Position mit einem entsprechenden Korrekturfaktor angepasst.

Position	Al / At.-%	Nb / At.-%	O / At.-%	Phase
1	40	0	60	$\text{Al}_2\text{O}_3$
2	$1 \pm 2$	$84 \pm 5$	$15 \pm 10$	$(\text{Nb},\text{Al})_{\text{bcc}}$
3	$0 \pm 2$	$48 \pm 5$	$52 \pm 5$	NbO
4	$1 \pm 2$	$85 \pm 5$	$14 \pm 10$	$(\text{Nb},\text{Al})_{\text{bcc}}$
5	$0 \pm 2$	$50 \pm 5$	$50 \pm 5$	NbO
6	$0 \pm 2$	$28 \pm 10$	$72 \pm 10$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$

An sechs Stellen wurde auf diese Weise die lokale Zusammensetzung bestimmt; im Anhang auf Seite 152 ist zudem eine quantifizierte EDX-Karte dieses Bereichs zu finden. Für jede Position wurden drei Punktmessungen ausgewertet. An Position 1 wurde eine Ausscheidung vermessen, deren Zusammensetzung einem Al:O-Verhältnis von 33:67 At.-% entspricht. Diese wurde auf das erwartete Al:O-Verhältnis normiert und die Konzentrationswerte an den übrigen Positionen mit den verwendeten Korrekturfaktoren (Al: 1,212, O: 0,895) angepasst, der Nb-Gehalt entsprechend als der zu 100 % fehlende Anteil angenommen. Die Fehlerschranken wurden mit einer konservativen Abschätzung gewählt. An den Positionen 2 und 4 handelt es sich um an Al verarmten  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Mischkristall mit einer großen Unsicherheit im O-Signal. Bemerkenswert ist der feine Saum an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidung in einem Abstand von einigen  $\mu\text{m}$  vom Substrat, während im unmittelbar am Substrat befindlichen Bereich keine solchen Ausscheidungen zu finden sind. Die Grenzfläche zum Substrat ist leicht gewellt – ein Hinweis auf entweder das Auflösen des Substrats in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  (vergleiche Abbildung 5.15 und Abschnitt 7.4) oder ein beginnendes Ablösen der Schicht vom Substrat, möglicherweise durch Phasenumwandlung des  $\text{Nb}_3\text{Al}$ . An Position 3 ist die Konzentrationsmessung in guter Übereinstimmung mit NbO; die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen führt also zu Al-freien Phasen als Matrix. Das Vorliegen von NbO in den unteren Schichtbereichen ist zudem ein weiterer Hinweis auf das teilweise Ablösen der Schicht während der Wärmebehandlung. In Abbildung 5.26 hat sich im Bildbereich unten rechts ein Spalt gebildet, an dem NbO vorliegt. Ein sich über eine längere Distanz erstreckender Spalt ist im Anhang auf Seite 153 zu sehen, an dem sich ebenfalls NbO gebildet hat. In den obersten Schichtbereichen ist an Position 5 ebenso NbO, an Position 6  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zu finden. Der direkt unterhalb von Position 5 befindliche dunkle Streifen ist eine dünne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht (vergleiche Anhang Abbildung A12) und deutet eine geringfügige Auswärtsdiffusion von Al an. Im Vergleich ist für Nb-Al-04-N mit  $(24,5 \pm 0,5)$  At.-% in Abbildung 5.24d ein sehr chaotisches Oxidationsverhalten zu beobachten. Im mittleren Schichtbereich ist neben deutlich vergrößerten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen ein heller Bereich zu erkennen – mutmaßlich das erhalten gebliebene Niobaluminid-Phasengemisch.

Im unteren Bereich befinden sich sehr feine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen, welche die großflächige Bildung von NbO jedoch nicht zu verhindern scheinen. Erst für Nb-Al-05-N (5.24e,  $50 \pm 2$  At.-%) sind nur zwei Kontraststufen zu erkennen: Unter einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht ist eine anhand der Graustufen vermutlich metallische Matrix zu erkennen, welche von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen durchsetzt ist. Einige davon sind stark vergrößert, während insbesondere im unteren Schichtbereich feine Ausscheidungen zu finden sind. Ihre Morphologie – wie bereits in Nb-Al-04-N – weicht deutlich von der sonst sphärischen Gestalt ab; ein möglicher Hinweis auf ein zwischenzeitliches Aufschmelzen von Teilen der Schicht als Folge von Spaltbildung und Oxidation. Die unterschiedlichen Phasenbildungsmechanismen in den vorgestellten Schichtsystemen werden in Abschnitt 7.5.2 besprochen.

### 5.3.3 Kurzzeitige Wärmebehandlung

Nb-Al-03-N stellt einen wissenschaftlich interessanten Zustand dar, da Al hierbei ausschließlich als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorliegt. Teile der Schicht haben zwar NbO gebildet, dies wurde jedoch durch Spaltbildung am Substrat begünstigt. Das Vorliegen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im noch verbliebenen Nb-Mischkristall lässt eine Reaktion von Al mit dem an Nb-Korngrenzen diffundierten O (Abschnitt 5.2.3) vermuten. Die Fragestellung dieses Abschnitts ist demnach, inwiefern Al noch im Matrixvolumen mit O reagiert oder die bei Erhöhung der Temperatur einsetzende Diffusion eine direkte Reaktion an Nb-Korngrenzen mit dem dort eindiffundierenden Sauerstoff ermöglicht. Nach einer Auslagerung bei  $1450^\circ\text{C}$  für 2 h ist jedoch das Kornwachstum in der Nb-Schicht deutlich vorangeschritten und die durch Ostwald-Reifung vergrößerten Ausscheidungen befinden sich in der Regel nicht mehr an noch existierenden Korngrenzen. Zur Untersuchung eines Zwischenzustandes wurde eine kürzere Wärmebehandlung gewählt. Abbildung 5.27 zeigt einen Querschliff nach einer Auslagerung bei  $1450^\circ\text{C}$  mit  $10\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  Aufheizrate, jedoch ohne Haltezeit (Probenzustand Nb-Al-03-N0). Unter einer  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Deckschicht ist NbO zu finden, unter welchem sich unreaktierter Nb-Mischkristall befindet. Unerwartet ist das wiederum darunter liegende NbO, das möglicherweise erneut Folge des Ablösens der Nb-Schicht ist, da eine Oxidation durch Reduktion des Substrates nicht zu erwarten ist. Der Vergleich mit der längeren Wärmebehandlung (Abbildung 5.26) lässt dagegen vermuten, dass das Wachstum der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen bei längerer Behandlungszeit mit einer Reduktion des NbO einhergeht. Dieser Vorgang könnte auch für die übrigen Zusammensetzungen relevant sein. Der vergrößerte Ausschnitt in Abbildung 5.27 zeigt die Verteilung der Ausscheidungen im Metall beziehungsweise in NbO. Die Korngröße ist im Vergleich zu einer Haltezeit von 2 h geringer, es lässt sich jedoch keine ausgeprägte Dekoration der Korngrenzen mit Ausscheidungen erkennen.

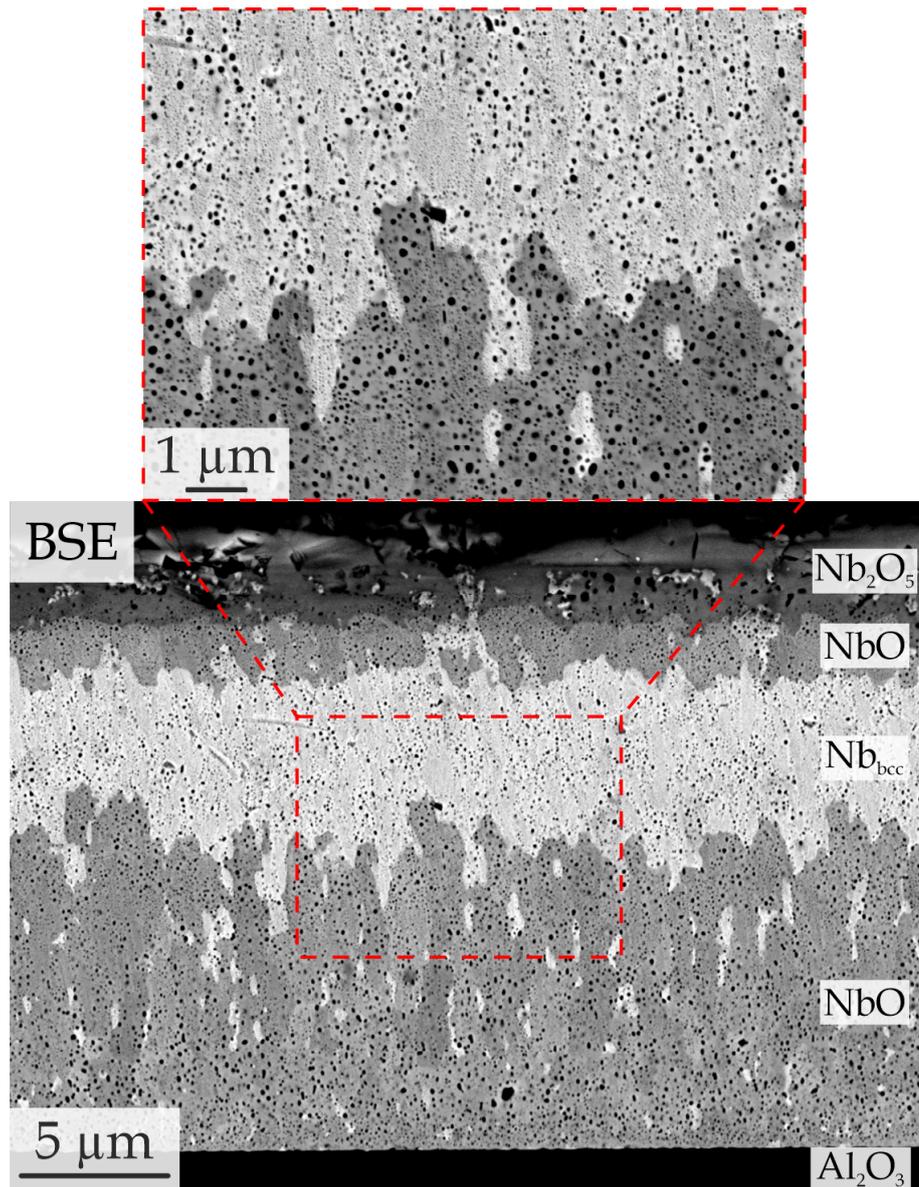


ABBILDUNG 5.27: BSE-Aufnahme eines Querschliffs der Probe Nb-Al-03-N0, das heißt nach einer Wärmebehandlung bei 1450 °C ohne Haltezeit. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Verteilung der die Schicht durchsetzenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen.

Zur weiteren Bestimmung der Lage der Ausscheidungen wurden Untersuchungen im TEM durchgeführt. Abbildung 5.28 zeigt links eine TEM-Lamelle, bestehend aus dem Saphirsubstrat (unten) und NbO. Im vergrößerten Ausschnitt rechts ist das Vorliegen von Ausscheidungen verschiedener Größe zu erkennen, von denen viele abseits von Korngrenzen liegen. Obwohl ein Aufrechterhalten des ursprünglichen Gefüges bei Oxidation nicht zu erwarten ist, könnte angenommen werden, dass bei Diffusion von O an den ursprünglichen Korngrenzen und ausreichender Diffusionsgeschwindigkeit von Al eine Dekoration dieser Korngrenzen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erfolgt. Die Anordnung der Ausscheidungen scheint jedoch nicht der ursprünglichen Fasertextur der Schicht zu folgen. Die quantifizierten EDX-Karten im oberen Bereich wurden an der hell erscheinenden NbO-Korngrenze erzeugt und zeigen dort kein Al oberhalb der Detektionsgrenze oder zusätzlichen Sauerstoff.

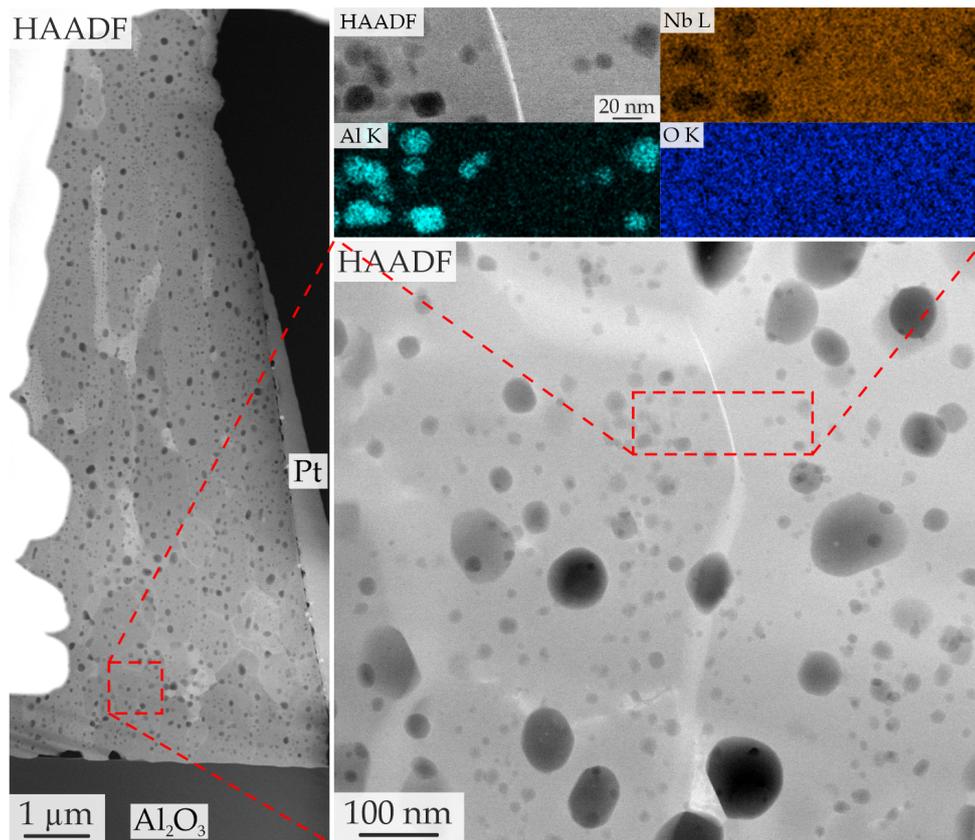


ABBILDUNG 5.28: Links: HAADF-Aufnahme der wärmebehandelten Probe Nb-Al-03-N0. Der vergrößerte quadratische Ausschnitt zeigt den Bereich um eine NbO-Korngrenze in der Nähe des Substrats (unten). Oben: EDX-Karten für die Elemente Nb, Al und O aus dem rechteckig markierten Bereich.

Die Untersuchung der Grenzflächen der Ausscheidungen erfolgte durch APT-Messungen. Hierfür wurde eine Grenzfläche zwischen  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und NbO gewählt, um eine eindeutige Unterscheidung anhand der Konzentrationsunterschiede treffen zu können. Abbildung 5.29a zeigt die Rekonstruktion einer APT-Spitze, welche aus dem in Abbildung 5.27 vergrößerten Bereich entnommen wurde. In beiden Darstellungen wird mit einer Nb-Isosfläche bei 65 At.-% Nb (braun) eine Grenzfläche zwischen NbO (grün) und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  (hellbraun) hervorgehoben; links ist dabei eine Isosfläche bei 80 At.-% der Elementsumme Al + O (blau) zur Abgrenzung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sehen, während rechts eine zusätzliche Isosfläche bei 20 At.-% Al (gelb) eingezeichnet ist. An der Grenzfläche können einige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen erkannt werden. Entlang des gestrichelten Zylinders wurde das in Abbildung b) gezeigte Konzentrationsprofil aufgenommen. Die Zusammensetzungen zeigen das Vorliegen von NbO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ . NbO und Nb-Mischkristall sind dabei vollständig an Al verarmt. Auffällig sind die Konzentrationsgradienten zwischen ersteren beiden Phasen, welche im Vergleich zur zweiten Grenzfläche Sattelpunkte bei einem Al:Nb-Verhältnis von etwa 1:1 aufweisen. Die gelbe Isosfläche in a) kann somit der linken Grenze des in c) vergrößerten Bereichs entsprechend verstanden werden. Hierbei handelt es sich um eine wenige Nanometer dünne  $\text{AlNbO}_4$ -Schicht zwischen NbO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . An der Grenzfläche zu  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  ist dagegen keine solche Reaktionsschicht zu erkennen. Die Diskussion dieser Ergebnisse ist in Abschnitt 7.5.3 auf Seite 100 zu finden.

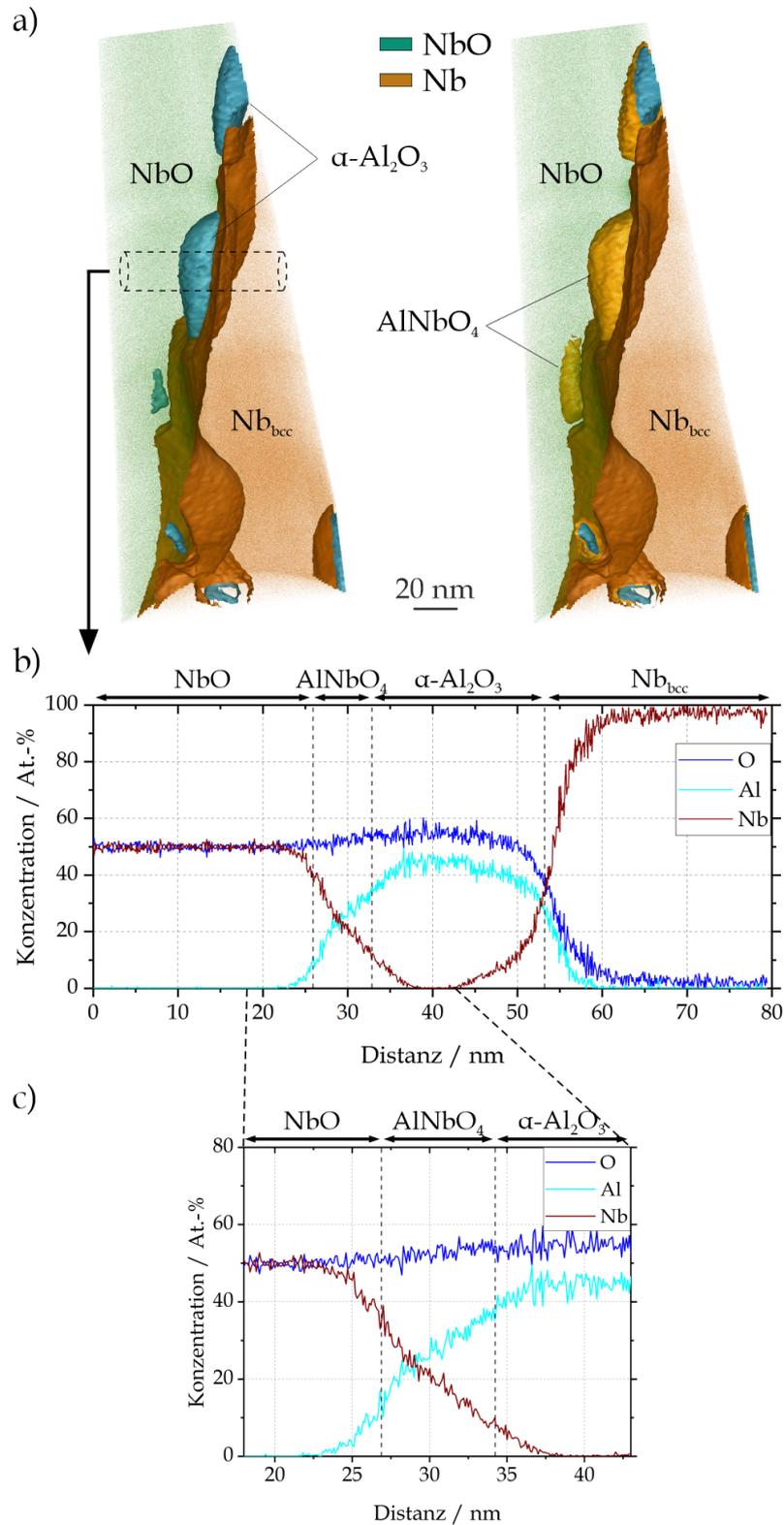


ABBILDUNG 5.29: Rekonstruierte APT-Spitze aus Nb-Al-03-N0, entnommen aus dem in Abbildung 5.27 vergrößerten Bereich. Die zwei Darstellungen in a) enthalten eine Isofläche bei 65 At.-% Nb (dunkelbraun) zwischen den Phasen NbO (grün) und Nb<sub>bcc</sub> (hellbraun). Links sind Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel durch eine 80 At.-%-Isofläche der Elementsumme Al+O (blau), rechts AlNbO<sub>4</sub> durch eine gelbe Isofläche bei 20 At.-% Al gekennzeichnet. Entlang des gestrichelten Zylinders wurde das in b) gezeigte Konzentrationsprofil mit den Phasen NbO, AlNbO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Nb<sub>bcc</sub> aufgenommen. Eine vergrößerte Auftragung des Bereichs zwischen NbO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist in Teilabbildung c) dargestellt.

## 6 Kohlenstoff-Zwischenschichten

In Abschnitt 4.2 wurden Segregationen der Elemente C, Si und Na an  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_{\text{bcc}}$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_{\text{bcc}}$ -Grenzflächen in FAST-Proben gefunden, die weniger als eine Atomlage ausmachen. Da zudem in den drucklos gesinterten Proben  $\text{Nb}_2\text{C}$  nachgewiesen wurde, soll ausgehend von diesen Ergebnissen untersucht werden, welche Reaktionen in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C-Nb}$ -Schichtsystem auftreten. Wie in Abschnitt 2.7 erwähnt, gelten C-Segregationen als kohäsionsfördernd, obwohl Smith und Co-Autoren [104] für C-Monolagen an  $\text{MgO-Al}$ - und  $\text{MgO-Ag}$ -Grenzflächen mit Dichtefunktionaltheorie-Verfahren eine Verringerung der Adhäsionsenergie vorhersagten. Im Folgenden werden Untersuchungen vorgestellt, in denen deutlich höhere C-Aktivitäten zwischen Saphirsubstrat und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  vorliegen, das heißt Grenzflächen von  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  und  $\text{C-Nb}_{\text{bcc}}$ . Abbildung 6.1 zeigt eine HAADF-Aufnahme einer sich zwischen Saphir und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  befindlichen C-Schicht sowie zugehörige EDX-Elementkarten für Nb (braun), C (gelb), O (blau) und Al (cyan). Für die Zwischenschicht wurde eine Dicke von etwa 5 nm erreicht, wobei eine geringfügige Überlappung der Signale für Nb und C zu erkennen ist.

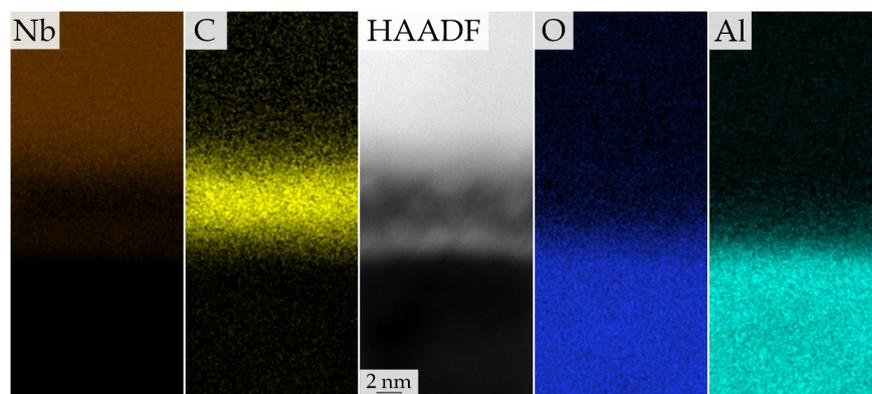


ABBILDUNG 6.1: EDX-Karten und HAADF-Aufnahme der C-Schicht zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (unten) und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  (oben) im abgeschiedenen Zustand.

Dies wird in Abbildung 6.2 deutlicher: Das für die in a) dargestellte rekonstruierte APT-Spitze aufgetragene Proxigramm (b) für eine Isofläche bei 20 At.-% Nb zeigt deutlich die Präsenz von Nb in der C-Schicht. Daneben sind in der C- und der Nb-Schicht geringe Mengen N zu finden. Zusammen mit der Gestalt der Schicht in der HAADF-Aufnahme lässt dies auf eine hohe Porosität der Zwischenschicht schließen. Aus den unterschiedlichen Konzentrationsgradienten für Al und O bei etwa -5 nm kann zudem wie im Fall der Proxigramme in den Abschnitten 4.2 und 5.2.1 das Vorliegen einer dünnen Oxidschicht – möglicherweise Nioboxid – an der Grenzfläche abgelesen werden.

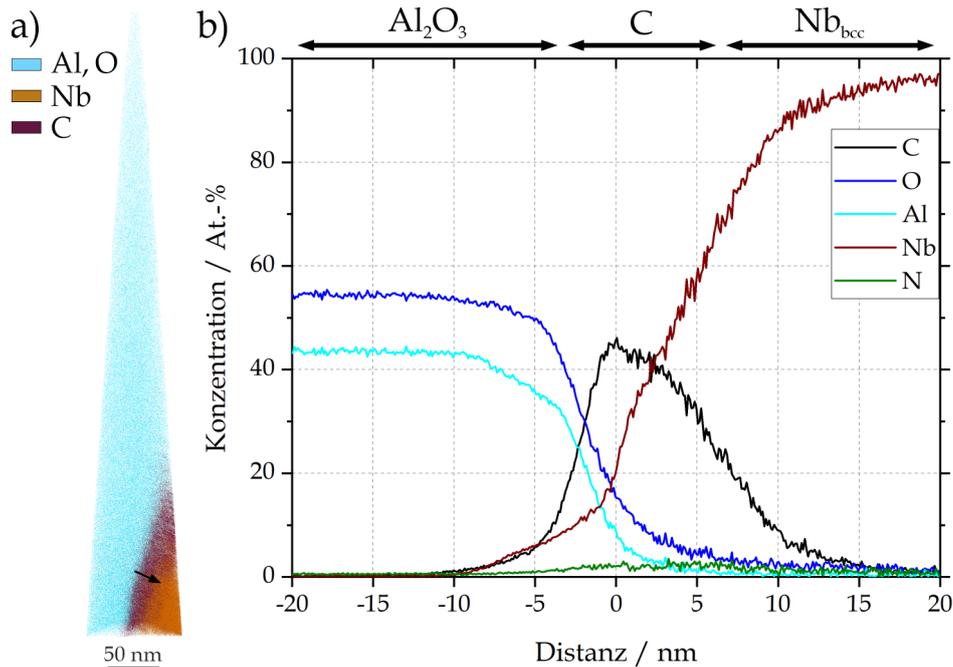


ABBILDUNG 6.2: a) Eine rekonstruierte APT-Spitze bestehend aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  mit einer C-Zwischenschicht im abgeschiedenen Zustand. b) Proxigramm für eine 20 At.-% Nb-Isofläche.

Ein solcher Schichtverbund wurde 2 h in einem Rohrofen bei  $1600^\circ\text{C}$  gegläht. Abbildung 6.3a zeigt die durch die Wärmebehandlung veränderte Grenzfläche in einer HAADF-Dunkelfeldaufnahme, Abbildung b) eine vergrößerte Hellfeldaufnahme. Anstelle der zuvor vorhandenen C-Schicht haben sich Poren mit Durchmessern von bis zu 200 nm gebildet, zwischen denen die Grenzfläche gewellt erscheint. Für den gezeigten Bildausschnitt kann aus Elektronenbeugungsbildern auf die Abwesenheit von Korngrenzen geschlossen werden.

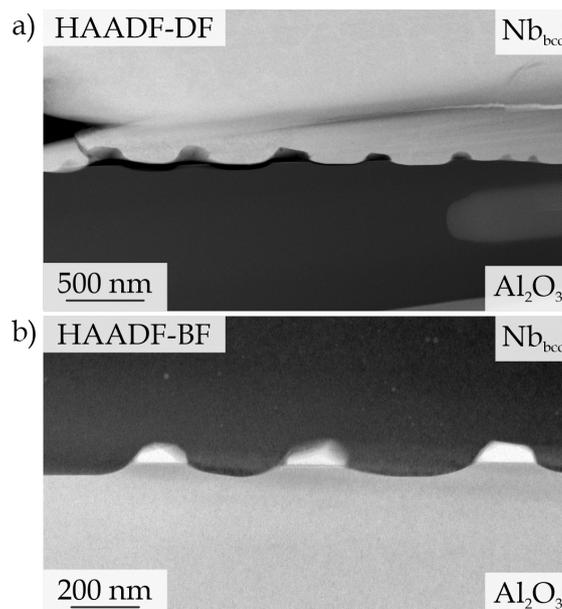


ABBILDUNG 6.3: a) Die HAADF-Dunkelfeldaufnahme von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (schwarz) und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  (hell) zeigt das Vorliegen von Poren an der Grenzfläche. b) Vergrößerte HAADF-Hellfeldaufnahme der Grenzfläche.

Den EDX-Elementkarten in Abbildung 6.4 ist zu entnehmen, dass keine Reaktionsschicht – etwa Niobkarbide – an den Poren vorliegt, an den Porenwänden und in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  sind jedoch geringe Mengen C zu finden; dies wird durch Abbildung 6.5 bestätigt. Für die gezeigte APT-Messung wurde eine Probe aus einem Bereich zwischen den Poren entnommen. In a) ist eine dunkle Isofläche für 1,5 At.-% C eingezeichnet, wodurch Bereiche an der Grenzfläche zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cyan) und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  (braun) sowie im Nb-Mischkristall selbst hervorgehoben werden. Im Proxigramm in b) für eine Isofläche bei 30 At.-% Nb sind die Elementkonzentrationen für O, Al, Nb und N auf der linken, für C auf der rechten Ordinate aufgetragen. An der Grenzfläche liegen nur noch geringe Mengen Kohlenstoff vor, daneben ist Kohlenstoff im Nb-Mischkristall gelöst. Abgesehen vom Kohlenstoffsignal ergeben sich ähnliche Konzentrationsgradienten wie im Fall der unbehandelten Nb-Schicht auf Saphir in Abbildung 5.7; zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der Abszisse.

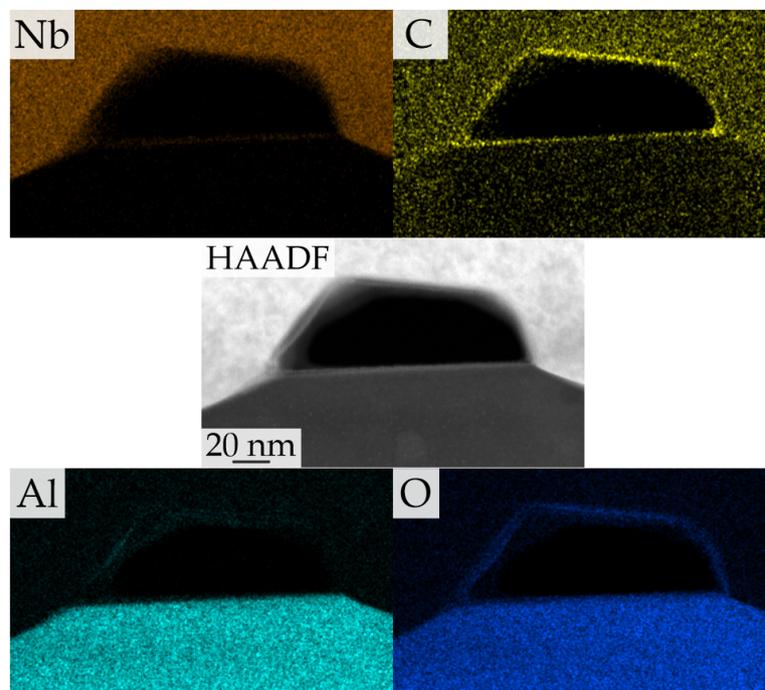


ABBILDUNG 6.4: EDX-Karten und HAADF-Aufnahme um eine Pore an der Grenzfläche zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (unten) und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  (oben) nach einer Wärmebehandlung bei  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ .

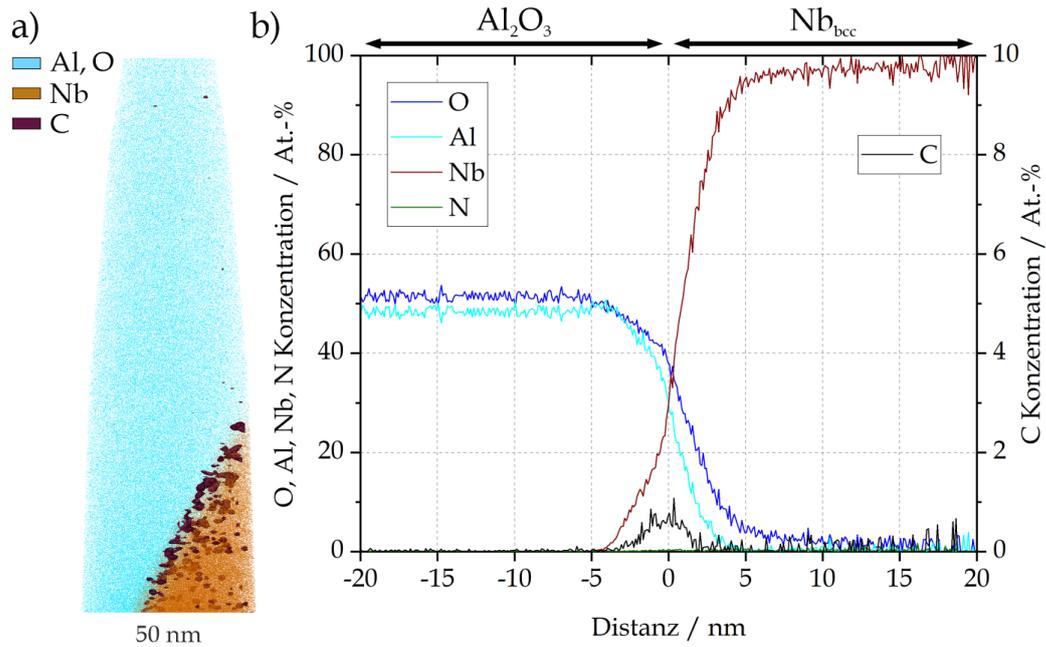


ABBILDUNG 6.5: a) Eine rekonstruierte APT-Spitze bestehend aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ , entnommen aus einem Bereich zwischen den Grenzflächenporen. Die dunklen Strukturen stellen eine Isofläche für 1,5 At.-% C dar. b) Ein Proxigramm für eine Isofläche bei 30 At.-% Nb; die Skalierung für C weicht von den übrigen Elementen ab und ist auf der rechten Ordinate aufgetragen.

Abbildung 6.6 zeigt das Leiterdiagramm, welches für einen durch die verwendete Nb-Isofläche gelegten Zylinder erzeugt wurde. Die Tangentenkonstruktion der kumulativen Profile ergibt einen Exzesswert von  $\Gamma = 0,5 \text{ At.} \cdot \text{nm}^{-2}$ ; bei 9 Atomen pro  $\text{nm}^2$  in der Nb-(001)-Ebene entspricht dies einer Besetzung von 5,6%. Dieser Wert ist mit jenen für die C-Segregation in den feldunterstützt gesinterten Proben vergleichbar (Abschnitt 4.2).

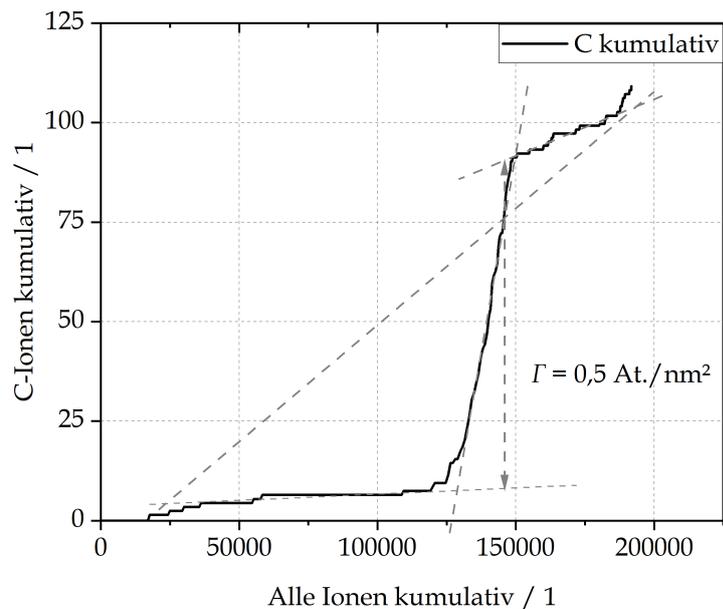


ABBILDUNG 6.6: Leiterdiagramm zur Bestimmung des Gibbs-Exzesswerts für C an der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Grenzfläche. Als Referenzvolumen wurde ein Zylinder durch die für Abbildung 6.5 verwendete Nb-Isofläche gelegt.

Zur Untersuchung der Ursachen der Porenbildung wurde eine Wärmebehandlung für 2 h bei 800 °C durchgeführt. In Abbildung 6.7 ist eine TEM-Hellfeldaufnahme eines Bereichs um die Grenzfläche zwischen Substrat (unten) und Schicht (oben) zu sehen. Das einkristalline Substrat zeigt hierbei Biegekonturen durch schwankende Orientierungen der Netzebenen in verbogenen Kristallbereichen. An Netzebenen, welche lokal die Bragg-Bedingung erfüllen, wird der Elektronenstrahl mit höherer Intensität in die durch den Bragg-Winkel vorgegebene Richtung gestreut und seine Intensität in Durchgangsrichtung reduziert. Solche Bereiche erscheinen in Hellfeldaufnahmen dunkel [141]. Die Nb-Schicht zeigt gegenüber der reinen, unbehandelten Probe (Abbildung 5.3 auf Seite 45) durch die Wärmebehandlung lateral deutlich gewachsene Körner. Die unmittelbar am Substrat anliegenden Kristallite weisen dagegen weiterhin Kornbreiten von wenigen Nanometer auf, wie in der HAADF-Aufnahme in Abbildung 6.8 zu sehen ist. Anhand der zugehörigen EDX-Elementkarten ist anstelle der ursprünglichen C-Schicht eine geradlinig verlaufende Grenzfläche zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  ohne Poren zu erkennen. Die O- und Nb-Karte weisen auf die lokale Bildung eines Nioboxids in der Nb-Schicht hin, während die C-Karte eine Anhäufung von C an der Grenzfläche zeigt. Auf Grundlage der Elementkarten besteht dieser Bereich aus Nb und C, mittels Elektronenbeugung konnte jedoch kein Niobkarbid nachgewiesen werden. Die Ergebnisse deuten auf ein Auflösen der C-Schicht durch Diffusion in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  bei ausgeprägter Mobilität von C entlang der Grenzfläche hin und werden in Abschnitt 7.7 diskutiert.

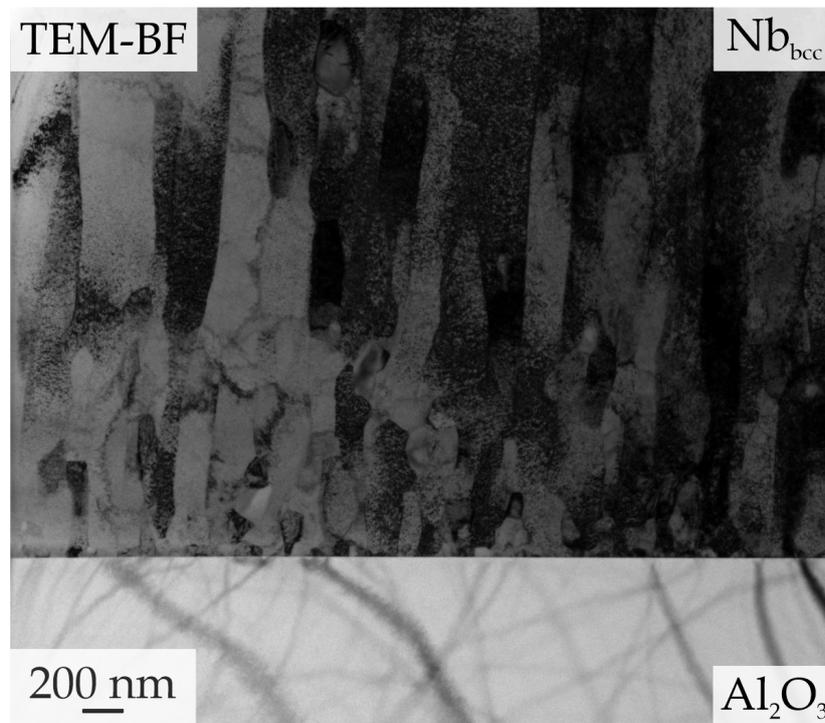


ABBILDUNG 6.7: TEM-Hellfeldaufnahme der Grenzfläche nach einer Wärmebehandlung bei 800 °C. In  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (unten) sind Biegekonturen zu erkennen.

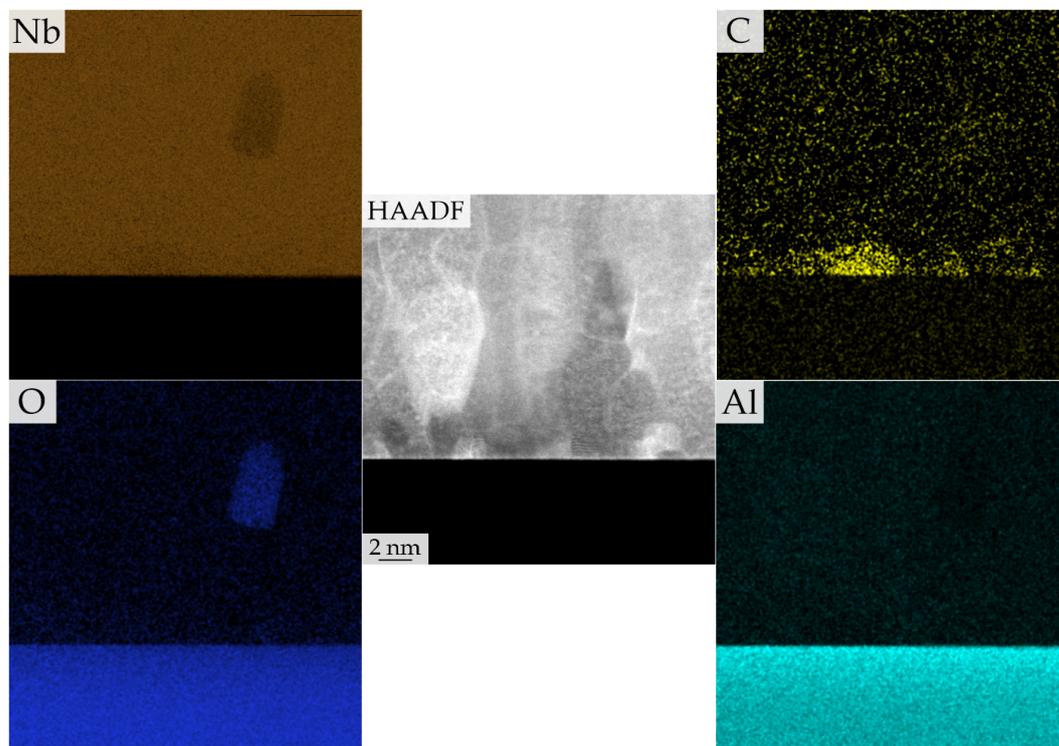


ABBILDUNG 6.8: EDX-Karten und HAADF-Aufnahme der Grenzfläche zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (unten) und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  (oben) nach einer Wärmebehandlung bei 800 °C.

## 7 Diskussion

### 7.1 Vergleich der gesinterten $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nb und -Ta-Proben

In den drucklos gesinterten Proben 21F0C-Nb und 21F0C-Ta konnte die Bildung von NbO beziehungsweise  $\text{AlTaO}_4$  nachgewiesen werden. Die in den Abbildungen 4.3 und 4.5 wie auch in den übrigen Aufnahmen (Anhang Seite 145ff.) dargestellten Gefügaufnahmen zeigen, dass diese nicht lokalisiert, sondern in der Mikrostruktur verteilt vorliegen. Das Vorliegen von  $\text{AlTaO}_4$  zwischen Ta- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körnern deutet auf eine Grenzflächenreaktion hin; demgegenüber ist NbO in allen Abbildungen nahezu ausschließlich an beziehungsweise innerhalb Nb-Körnern zu finden. Weitere durch XRD identifizierte Phasen wie  $\text{Nb}_2\text{C}$  konnten in den REM-Aufnahmen nicht nachgewiesen werden. Für die Oxidphasenbildung ist das unterschiedliche Reaktionsverhalten der beiden Refraktärmetalle bemerkenswert. In der Literatur wurde sowohl das Auftreten des Aluminiumniobats  $\text{AlNbO}_4$  [142] als auch des Aluminiumtantals  $\text{AlTaO}_4$  [143] berichtet, allerdings nur ausgehend von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und vom jeweiligen Refraktärpentoxid. Letztere konnten in den vorliegenden Gefügen allerdings nicht identifiziert werden. Das Auftreten von NbO in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nb-Verbundwerkstoffen wurde bereits von Scheu und Co-Autoren berichtet [22].

Die Bildung der beiden oxidischen Phasen kann anhand isothermer Schnitte der Systeme Al-Nb-O und Al-Ta-O diskutiert werden. Das Aufstellen der zugrundeliegenden Phasendiagramme kann mittels der CALPHAD-Methode [144] durch Bewertung thermodynamischer Datensätze erfolgen. Diese bestehen aus Freie-Energie-Kurven der Phasen als Funktion von Temperatur, Druck und Zusammensetzung. Die daraus ermittelten thermodynamischen Phasengleichgewichte können bei einzelnen Temperaturen für zwei unabhängige Zusammensetzungsvariablen ausgewertet und so als isothermer Schnitt dargestellt werden. Solche Schnitte wurden von Julian Gebauer (KIT IAM-AWP) für  $1200\text{ °C}$  und atmosphärischem Druck zur Verfügung gestellt und sind in den Abbildungen 7.1 und 7.2 zu sehen. Hierbei wurde das Refraktärmetall jeweils an der oberen Spitze des Dreiecks platziert. Es ist anzumerken, dass in den zugrundeliegenden Datensätzen die gleichzeitige Löslichkeit von Al und O in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  beziehungsweise  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$  so gering ist, dass die Löslichkeitslinien auf den Begrenzungslinien der Schnitte liegen. Die Einzellöslichkeiten betragen hingegen etwa 9 At.-% Al und 3,5 At.-% O in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und rund 1 At.-% Al und 3,5 At.-% O in  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$ . Während bereits in den Ausgangspulvern NbO gefunden wurde [24], zeigten die an den vorliegenden Massivproben von Weidner und Co-Autoren [25] durchgeführten EDX-Linienscans erhöhte Sauerstoffgehalte in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$ . Die mittels APT bestimmten O-Gehalte von etwas über 3 At.-% O untermauern dieses Ergebnis. Diese Werte liegen unterhalb der Löslichkeiten bei

der Sintertemperatur von 1600 °C [43, 145], sind jedoch in guter Übereinstimmung mit den in den gezeigten isothermen Schnitten angegebenen Werten. Entsprechend kann bei der Abkühlung eine Verarmung von O in den  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ - und  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$ -Mischkristallen unter Ausscheidung von  $\text{NbO}$  und  $\text{AlTaO}_4$  und schließlich eine zum Erliegen kommende Volumendiffusion von O bei Temperaturen von etwa 1200 °C beziehungsweise leicht darunter angenommen werden. Die Abwesenheit eines Mischoxides in 21F0C-Nb kann durch die Abfolge der Oxidphasen auf der sauerstoffreichen Seite der beiden isothermen Schnitt erklärt werden: In Al-Nb-O wird bei Überschreitung der O-Löslichkeitslinie für  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  (Solvusfläche zwischen  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zunächst das Dreiphasengebiet  $\text{Nb}_{\text{bcc}}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NbO}$  erreicht. Die Bildung von  $\text{AlNbO}_4$  erfolgt dagegen erst im gelb markierten Dreiphasengebietes, das heißt bei deutlich höherer Sauerstoffaktivität beziehungsweise zunächst notwendiger Bildung von mindestens  $\text{NbO}_2$ . Anders stellt sich dies im System Al-Ta-O dar: Bei Verlassen des Zweiphasengebietes  $\text{Ta}_{\text{bcc}}\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit zunehmender Sauerstoffaktivität wird sofort das gelb markierte Dreiphasengebiet  $\text{Ta}_{\text{bcc}}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlTaO}_4$  erreicht. Für das Auftreten der Refraktärmetalloxide in den untersuchten Proben können verschiedene Ursachen für den notwendigen Sauerstoffeintrag genannt werden. Hierzu zählen Sauerstoffverunreinigungen im Ar-Prozessgas sowie Leckagen an den Öfen. Demgegenüber sind als materialbedingte Quellen die Reinheit der Ausgangsmaterialien, native Oxidschichten der Metallpulverpartikel und der Wasseranteil im Schlicker zu nennen. Prinzipiell stellt auch die Phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein Sauerstoffreservoir dar, eine mögliche Reaktion mit  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  wird im Rahmen von Abschnitt 7.4 diskutiert.

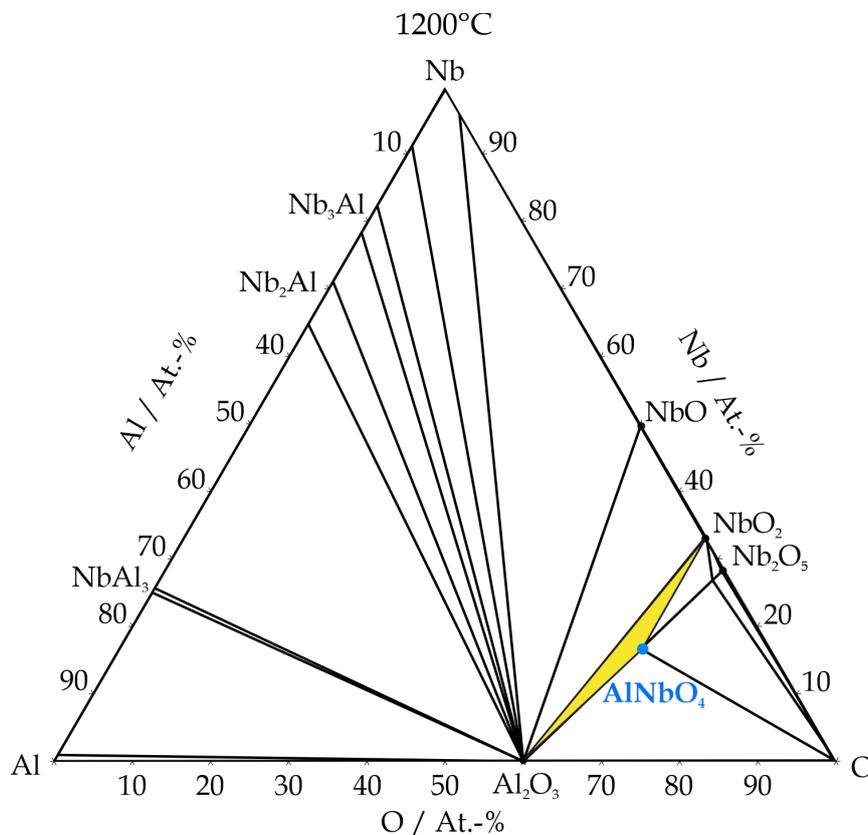


ABBILDUNG 7.1: Isothermer Schnitt des ternären Phasendiagramms Al-Nb-O bei 1200 °C und Standarddruck (zur Verfügung gestellt von J. Gebauer, KIT IAM-AWP). Das Dreiphasengebiet  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbO}_2\text{-AlNbO}_4$  ist gelb markiert.

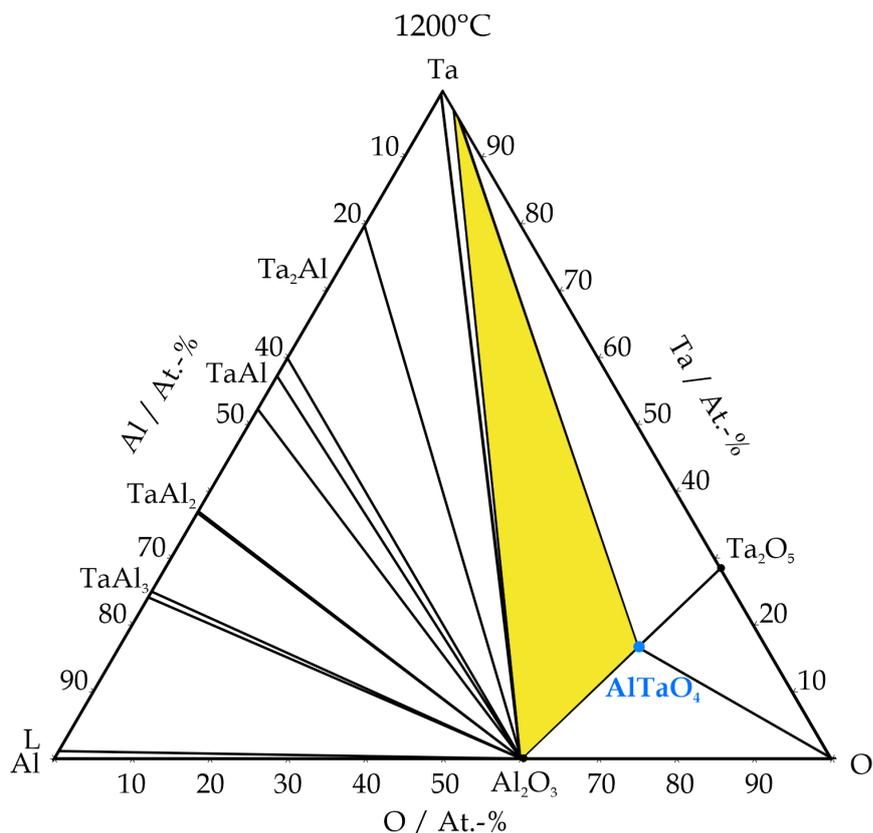


ABBILDUNG 7.2: Isothermer Schnitt des ternären Phasendiagramms Al-Ta-O bei 1200 °C und Standarddruck (zur Verfügung gestellt von J. Gebauer, KIT IAM-AWP). Das Dreiphasengebiet  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_{\text{bcc}}\text{-AlTaO}_4$  ist gelb markiert.

Für das in der Probe 21F0C-Ta vorliegende  $\text{AlTaO}_4$  konnte eine tetragonale Modifikation identifiziert werden. Viele ternäre Oxometallate der Summenformel  $\text{A}^{3+}\text{M}^{5+}\text{O}_4$  treten in Polymorphen auf. A steht hierbei stellvertretend für Metalle wie Al, Cr, Fe oder Ga, M für Nb und Ta.  $\text{AlNbO}_4$  besitzt nur eine monokline Modifikation, die des  $\text{VO}_2$ -Prototyps (Raumgruppe 12) [146–148]. Demgegenüber wurde für beispielsweise  $\text{CrNbO}_4$  eine Rutilstruktur ( $\text{TiO}_2$ -Prototyp, Raumgruppe 136) berichtet [149]. Für  $\text{AlTaO}_4$  konnte neben einem Polymorph mit monokliner Kristallstruktur [147] auch eine metastabile tetragonale Hochtemperaturmodifikation mit Rutilstruktur aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  bei Temperaturen oberhalb 1300 °C dargestellt werden [143, 150]. Roth und Co-Autoren [151] sowie später Wichmann und Co-Autoren [152] brachten das Auftreten dieser Modifikation mit einer entropischen Stabilisierung des Kristallgitters in Verbindung, ähnlich wie im Fall des  $\text{VO}_2$ -Systems [153]. Wie die in Abbildung 7.3 dargestellten Einheitszellen zeigen, teilen sich  $\text{Al}^{3+}$ - und  $\text{Ta}^{5+}$ -Ionen in der tetragonalen Modifikation ein Untergitter mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 0,5. Nach dem in Abbildung 4.9 auf Seite 34 gezeigten Al : Ta-Verhältnis weicht die Gitterplatzbesetzung deutlich vom stöchiometrisch erwarteten Verhältnis zu einem höheren Ta-Gehalt ab. Es existieren Beispiele für über einen breiten Homogenitätsbereich stabilisierte Rutilphasen [154, 155]; nach Feighery und Co-Autoren ist etwa die Lösung von  $\text{TiO}_2$  in  $\text{ZrO}_2$  abhängig von der Verfügbarkeit weiterer, aliovalenter Legierungselemente, um Ladungsneutralität zu gewährleisten [156]. King und Co-Autoren [157] berichteten früh von einer

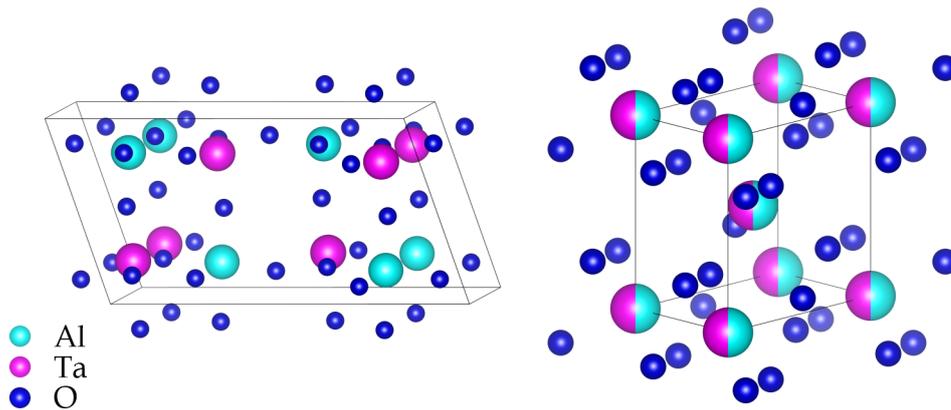


ABBILDUNG 7.3: Darstellung der Kristallstrukturen von monoklinem [147] und tetragonalem [150] AlTaO<sub>4</sub> mithilfe der Software *Vesta* [162]. Die Metallkationen sind rechts statistisch verteilt.

Phase im quasibinären Schnitt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit einem Homogenitätsbereich zwischen 30 und 50 Mol-% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Diese Phase wurde später als AlTaO<sub>4</sub> identifiziert [140]. Die Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung wird durch Besetzung von mehr als 50 % der Kationenplätze durch Al<sup>3+</sup> bei Einbau konstitutioneller Sauerstoffleerstellen erreicht. Im vorliegenden Fall liegt jedoch ein Ta-Überschuss vor. Aufgrund der Ionenradienunterschiede [158] müsste bei einem Al-Überschuss eine Abnahme der Netzebenenabstände, das heißt eine Verschiebung zu größeren  $2\theta$ -Winkeln erfolgen. Da Ta auch in niedrigeren Oxidationsstufen vorliegen kann [159], ist eine Reduktion der Ta<sup>5+</sup>-Ionen bei Erzeugung von O-Leerstellen denkbar. Dies wäre eine Erklärung für den unterschätzten Sauerstoffgehalt von  $(62 \pm 3)$  At.-%, obwohl dieser auch Folge von neutraler Verdampfung sein könnte (siehe hierzu Abschnitt 7.2.4 auf Seite 89). Aufgrund des deutlich größeren Ionenradius von O<sup>2+</sup> würden O-Leerstellen ebenfalls zu einer Verschiebung zu höheren  $2\theta$ -Winkeln führen. Strukturdaten von AlTaO<sub>4</sub> mit Rutilgitter wurden von Sarazin [150] und von Jasper-Tönnies und Müller-Buschbaum [143] publiziert. Die Lagen der Intensitätsmaxima sind im vorliegenden Fall gegenüber Sarazin um bis zu 0,5° zu kleineren, gegenüber Jasper-Tönnies jedoch um bis zu 0,2° zu größeren Winkeln verschoben. Bei Sarazin wurden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pulver bei 1800 °C in Molybdäntiegeln abgeschreckt, während bei Jasper-Tönnies Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pulver mit der Wandung von Korundscheffchen reagierte und von Temperaturen um 1300 °C abgeschreckt wurde. In beiden Fällen wurde die Zusammensetzung des Produktes nicht näher bestimmt; Verunreinigungen könnten die Struktur stabilisieren. So konnte im Fall des zuvor genannten VO<sub>2</sub> (Umwandlung in die tetragonale Modifikation bei 67 °C [160]) eine Stabilisierung der tetragonalen Modifikation durch Dotierung mit B gezeigt werden [161]. Im vorliegenden Fall wurde mittels APT in AlTaO<sub>4</sub> gelöstes Mg gefunden, die geringe Menge von etwa 0,02 At.-% ist aber zumindest für die notwendige Kompensation bei Al- oder Ta-Defizit nicht ausreichend. Mit Blick auf die Herstellungsbedingungen scheinen jene bei Jasper-Tönnies und Müller-Buschbaum vergleichbarer; die im vorliegenden Fall gefundene Verschiebung der Beugungsmaxima zu größeren Winkeln und der gemessene Ta-Überschuss sprechen für ein Vorliegen von Ta in niedrigerer Oxidationsstufe bei gleichzeitigem Einbau von Fehlstellen auf dem O-Untergitter.

## 7.2 Vorstellung der Modellmaterialien

In den Kapiteln 4.2, 5 und 6 wurden feldunterstützt gesinterte und durch Magnetronspütern von Metallschichten auf Saphirsubstrate hergestellte Schichtverbunde untersucht. Die dabei aufgeworfenen Fragen werden im Folgenden diskutiert.

### 7.2.1 Abscheidung der Metallschichten

Schichtmorphologien werden maßgeblich vom Aufwuchsprozess bestimmt. Klassisch werden bei der physikalischen Gasphasenabscheidung dünner Schichten drei Modi unterschieden – das schichtweise Wachstum durch Flächenkeimbildung nach van der Merwe, das Inselwachstum durch Bildung dreidimensionaler Keime unmittelbar auf der Oberfläche nach Volmer-Weber und eine Mischform nach Stranski-Krastanov [163]. Das Wachstum von Metallen auf elektrischen Isolatoren erfolgt häufig nach dem Inselwachstum [164], wenn die Bindungsstärke der abgeschiedenen Atome untereinander jene mit dem Substrat übersteigt [163], so auch für Nb auf Saphir [165]. Diese Inseln können bei fortschreitendem Wachstum und gleicher Orientierung bis hin zu einem einkristallinen Film koagulieren. Insbesondere für Dickschichten muss jedoch kinetischen Einflussfaktoren Rechnung getragen werden; hierfür wurden sogenannte Strukturzonenmodelle eingeführt. Für das Magnetronspütern wird üblicherweise das in Abbildung 7.4 dargestellte klassische Modell nach Thornton [166] herangezogen. Hierbei ist das Gefüge in Abhängigkeit der Größen Ar-Druck und Substrattemperatur (bezogen auf den Schmelzpunkt des abzuscheidenden Materials mit  $T_{\text{hom}} = T/T_m$ ) skizziert.

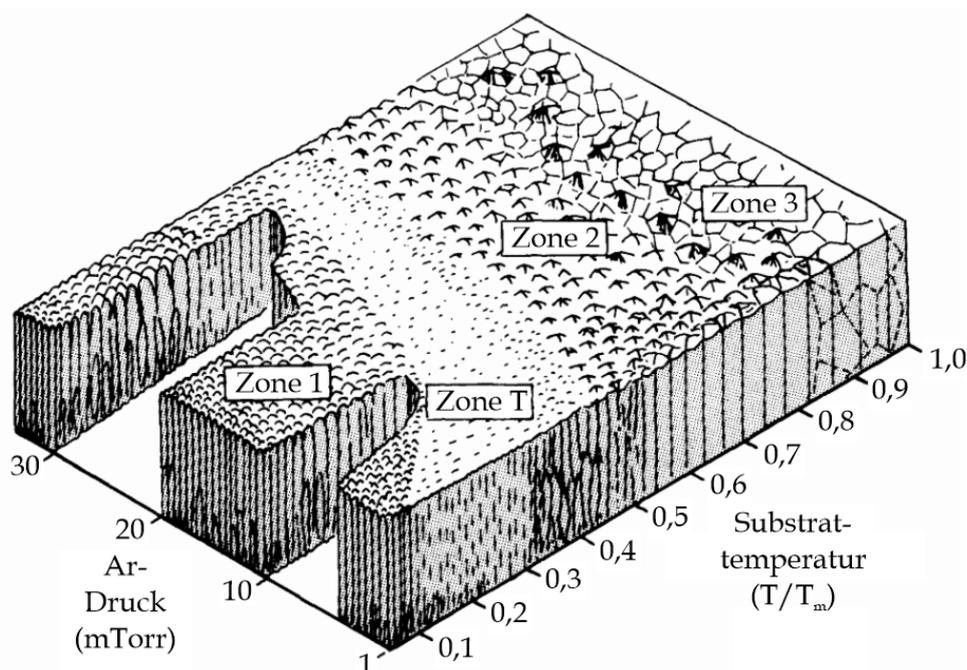


ABBILDUNG 7.4: Thornton-Strukturzonenmodell [166].

Dieses Diagramm wurde mittlerweile von Anders [167] mit Blick auf plasmabasierte Abscheidungsverfahren erweitert, für den vorliegenden Fall des konventionellen Magnetronsputterns ist jedoch weiterhin der Prozessgasdruck als Sammelgröße kinetischer Einflussfaktoren auf das Schichtwachstum entscheidend [166, 168]. Höhere Gasdrücke vergrößern die Kollisionswahrscheinlichkeit von abgelösten Targetatomen mit Ionen des Prozessgases und verringern entsprechend deren kinetische Energie. Im Diagramm werden von rechts hinten nach links vorn vier Zonen unterschieden [58]. Bei homologen Temperaturen von  $T_{\text{hom}} > 0,5$  entsteht aufgrund aktivierter Volumendiffusion ein dichtes, gegebenenfalls rekristallisiertes Gefüge, wobei die Korngröße für geringere Temperaturen abnimmt (Zone 3). Wegen verminderter Volumendiffusion bei niedrigeren Temperaturen, aber verfügbarer Korngrenzendiffusion entstehen gleichförmige, aber mit tieferer Temperatur zunehmend kolumnare Körner (Zone 2). In der von Barna und Adamik [169] eingeführten Übergangszone T ist die Korngrenzendiffusion so stark eingeschränkt, dass Materialtransport lediglich über Oberflächendiffusion erfolgt. Das auftretende kompetitive Kornwachstum resultiert in V-förmigen Körnern mit entlang der Dickenrichtung inhomogener Morphologie. Insgesamt kann in Zone T von einer dichtgepackten Fasermorphologie gesprochen werden. In Zone 1, das heißt bei sehr geringen Temperaturen, dominiert durch generell zu geringe Adatommobilität das geometrische *Shadowing*. Hierbei ist aufgrund des stark begrenzten Teilchentransportes die Abschirmung der zwischen den abgeschiedenen Säulen befindlichen Bereiche so groß, dass offene Grenzflächenstrukturen mit einer hohen Porendichte an Korngrenzen resultieren und laterales Kornwachstum nicht durch Koagulation mit benachbarten Körnern erfolgt. Das resultierende Gefüge ist geprägt von einer lateral sehr feinkörnigen, texturierten Fasermorphologie. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass Zone 1 bei gegebener Substrattemperatur durch ein Absenken des Ar-Drucks und somit einer Erhöhung der kinetischen Energie der auftreffenden Targetatome verlassen werden kann. Ein Maß für den Übergang zu Zone T ist das Vorliegen von Zugeigenspannungen bei niedrigen Abscheideenergien (höheren Gasdrücken, Zone 1) beziehungsweise Druckspannungen bei hohen Energien (geringeren Drücken, Zone T) [167].

Im vorliegenden Fall ist während der Abscheidung die exakte Substrattemperatur nicht bekannt. Grundsätzlich wurde bei Raumtemperatur abgeschieden, jedoch ist eine signifikante Erwärmung bei den verwendeten Leistungen von bis zu 500 W anzunehmen. Bei 25 °C beträgt die homologe Temperatur für Nb 0,11, für Ta 0,09; bei einer angenommenen Substrattemperatur von 200 °C hingegen 0,17 beziehungsweise 0,14. Als Gasdruck wurden  $4 \cdot 10^{-3}$  mbar verwendet, das heißt etwa 3 mTorr. Bei Annahme der höheren Temperaturen könnte somit die Grenze zu Zone T erreicht werden, wobei zu beachten ist, dass es sich bei Strukturzonendiagrammen nicht um für alle Materialkombinationen allgemein gültige Modelle handelt [167]. Bei Betrachtung der Abbildungen 5.3 und 5.4 sind für Nb am Substrat wenige nm breite Körner, bei einer Entfernung von mehreren  $\mu\text{m}$  bei weiterhin starker Fasertextur eine deutliche Zunahme der Kornbreiten zu verzeichnen. Für ein Wachstum nach Zone T wäre allerdings eine ausgeprägtere V-Form der Körner zu erwarten; die Verschiebung der Intensitätsmaxima in Abbildung 5.2 zu kleineren Winkeln zeigt zudem das Vorliegen von Zugeigenspannungen an, eine Charakteristik von nach Zone 1 wachsenden Schichten. Obwohl Poren in den abgeschiedenen Nb-Schichten nur schwer auszumachen sind, zeigt

Abbildung 5.11 durch Koagulation und Ostwald-Reifung deutlich gewachsene Poren. Im Fall von Ta sind in Abbildung 5.6 einige abweichende Charakteristika festzustellen: in Aufwuchsrichtung ist das Gefüge trotz der geringeren homologen Temperatur feiner, weist jedoch verglichen mit Nb ähnliche Kornbreiten auf. Zu erwarten wäre eine ausgeprägtere Faserstruktur, jedoch ist es aufgrund der Nukleation der tetragonalen Modifikation möglich, dass für die Temperatur der Bezug auf den Schmelzpunkt von  $Ta_{bcc}$  nicht relevant ist. Ein Indiz für das Verlassen von Zone 1 ist die Position der Intensitätsmaxima von  $\beta$ -Ta in Abbildung 5.5, welche zu größeren Winkeln verschoben sind und somit auf Druckeigenstressungen in der Schicht hinweisen. Abbildung 5.10 zeigt dagegen wie im Fall von  $Nb_{bcc}$  das Vorliegen von Poren an Ta-Korngrenzen, die durch die Wärmebehandlung eine mittels REM auflösbare Größe erreicht haben. Aufgrund der wenig ausgeprägten V-Gestalt der Körner und der Porosität ist eine genaue Verortung im Strukturzonendiagramm schwierig.

### 7.2.2 Das Auftreten von $\beta$ -Ta

Ta-Dünnschichten finden eine breite Anwendung als Diffusionsbarrieren in integrierten Schaltkreisen und anderen elektrischen Bauteilen wie Kondensatoren und elektrischen Widerständen [170]. Ingenieurstechnisch wird hierbei von kubischraumzentriertem  $\alpha$ -Ta ausgegangen. Read und Altman [171] berichteten 1965 jedoch das Auftreten eines Phasengemisches aus kubischem und möglicherweise tetragonalem ( $\beta$ -) Ta in gesputterten Schichten bei einem Restgasdruck von etwa  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar und bei geringen Ar-Prozessgasdrücken von  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar. Der in dieser Arbeit vorliegende Restgasdruck (siehe Tabelle 2.2 auf Seite 12) ist vergleichbar, jedoch wurde ein um eine Größenordnung geringerer Prozessgasdruck verwendet. Das Auftreten dieser tetragonalen Modifikation ist demnach plausibel. Ihr spezifischer elektrischer Widerstand wird als etwa fünfmal höher als jener der kubischen Modifikation angegeben [171]. Read und Altman berichten für einen Druck von  $< 6 \cdot 10^{-8}$  mbar bei Temperaturen um  $755 - 775$  °C eine Phasenumwandlung von  $\beta$ -Ta in  $Ta_{bcc}$ . In einer Arbeit von Lee und Co-Autoren [172] erfolgte der Phasenübergang jedoch bereits bei  $300$  °C und unter einem drastischen Absinken der gemessenen Vickershärte der Schichten. Die Umwandlungstemperatur ist nach Hoogeveen und Co-Autoren [173] zudem schichtdickenabhängig und geht laut Clevenger [174] mit signifikanten Druckspannungsrelaxationen einher. Lee und Co-Autoren [172] berichten eine abgeschlossene Umwandlung in  $Ta_{bcc}$  mit einer (110)-Vorzugsorientierung für etwa  $750$  °C. Die in derselben Arbeit auf Stahlsubstraten gefundene ausgeprägte (002)-Fasertextur in Wachstumsrichtung liegt auch in der vorliegenden Arbeit für Saphirsubstrate vor. Bei höheren Prozessgasdrücken könnte die bevorzugte Bildung von  $Ta_{bcc}$  während der Abscheidung erwartet werden. Für diesen Fall wird jedoch weiterhin das Auftreten von  $\beta$ -Ta berichtet, allerdings ohne ausgeprägter (002)-Textur, da diese für höhere Gasdrücke aufgrund vergrößerter Kollisionswahrscheinlichkeit der Ta-Atome mit dem Prozessgas sukzessive verloren geht [172]. Gladczuk und Co-Autoren [175] zeigten, dass im DC-Magnetronspütern durch Heizen des Substrates auf  $400$  °C einphasige  $\alpha$ -Ta-Schichten realisierbar sind. Eine Alternative für Abscheidungen bei tieferen Temperaturen bietet ionenstrahlgestütztes Magnetronspütern. Eine Übersicht über einige Arbeiten sind bei Ren und Co-Autoren zu finden [170].

In Kapitel 3 wurde erwähnt, dass die Ta-Schichtdicke in der vorliegenden Arbeit auf 20  $\mu\text{m}$  verringert wurde. Das bei Wärmebehandlung der Proben mit 30  $\mu\text{m}$  beobachtete Ablösen der Ta-Schicht kann der Phasenumwandlung in  $\alpha$ -Ta zugeschrieben werden. Die hierfür genannten Spannungsrelaxationen können aufgrund des geringen plastischen Formänderungsvermögens der Saphir-Ta-Grenzfläche nicht kompensiert werden und resultieren im Versagen. Für 20  $\mu\text{m}$  konnten dagegen Wärmebehandlungen mit intakter Grenzfläche erfolgreich durchgeführt werden.

### 7.2.3 Orientierungsbeziehungen an Saphir/Nb-Grenzflächen

Die Orientierungsbeziehung  $(0001)_S \parallel \{110\}_{\text{Nb}}$  zwischen Substrat und Nb-Schicht weicht von der bekannten, von Rühle und Co-Autoren durch Abscheidung mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) erzeugten Beziehung  $(0001)_S \parallel (111)_{\text{Nb}}$  [176–180] ab. Mayer und Co-Autoren [178, 181] zeigten, dass diese Grenzfläche bei einer Schichtdicke von 100 nm aus mit Fehlpassungsversetzungen alternierenden, kohärenten Bereichen besteht. Demgegenüber berichtete Mader [182], dass durch innere Oxidation von Nb-Al-Legierungen gebildete  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen die in dieser Arbeit gefundene Orientierungsbeziehung haben. Mader schrieb die Bevorzugung der (110)-Orientierung der guten Passung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Prismenebene  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  zu. Nach Mader stellt die  $(0001)_S \parallel \{110\}_{\text{Nb}}$ -Konfiguration entsprechend eine energetisch günstigere Grenzfläche als andere Orientierungen dar [182, 183]. Wagner [184] merkte zu diesem Ergebnis an, dass die Einstellung dieser Orientierungsbeziehung bei erhöhten Temperaturen erfolgt. Bei der Abscheidung mittels MBE fand Wagner entsprechend bei 900 °C zwar (111)-orientierte Körner, eine Erhöhung der Temperatur auf 1100 °C resultierte hingegen in der (110)-Orientierung. Bei Betrachtung der Gitterpassungen kommt Wagner zu dem Ergebnis, dass sich bei der Koaleszenz der einzelnen Keime die (111)-Orientierung durchsetzen müsste. Für diese liegt die Fehlpassung für die angegebenen parallelen Richtungen bei etwa 2%, im Fall der (110)-Orientierung beträgt diese zwischen den dann parallelen Gitterrichtungen  $[01\bar{1}0]_S$  und  $[001]_{\text{Nb}}$  jedoch etwa 25%. In dieser Wachstumsrichtung ist eine erhöhte Defektdichte zu erwarten, welche die Grenzflächenenergie erhöht. Wagner [165] vermutete, dass die Keimbildung von (110)-orientierten Nb-Körnern mit  $[11\bar{1}0]_S \parallel \{001\}_{\text{Nb}}$  auch durch Verunreinigungen auf dem Saphirsubstrat bevorzugt wird und entweder eine erhöhte Defektdichte das kohärente Wachstum von (111)-orientierten Kristalliten mit  $[2\bar{1}\bar{1}0]_S \parallel [10\bar{1}]_{\text{Nb}}$  verhindert oder Kontamination die lokale Struktur an der Grenzfläche und somit die Grenzflächenenergie verändern. Die Hypothese, der entscheidende Einfluss liege bei der Reinheit der Substratoberfläche wird von Durbin und Co-Autoren [185, 186] gestützt. Diese konnten das Wachstum von (110)-orientiertem Nb auf (0001)-Saphir bei etwa  $10^{-7}$  mbar zeigen, wogegen die Abscheidungen bei Wagner bei  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar erfolgten. Der Restgasdruck in dieser Arbeit betrug rund  $10^{-6}$  mbar und ist eine plausible Erklärung für das Auftreten der (110)-Orientierung.

#### 7.2.4 Sauerstoff in APT

Für die Diskussion von Konzentrationswerten aus Atomsondendaten muss die Verlässlichkeit von Sauerstoffgehaltsbestimmungen eingeordnet werden. Obwohl bei der Flugzeit-Massenspektroskopie prinzipiell kein elementspezifischer systematischer Fehler auftritt, wird für einige Oxide der erwartete stöchiometrische Sauerstoffgehalt unterschätzt. Dieses Phänomen kann der neutralen Verdampfung zugeschrieben werden, einem bei Metalloxiden und -nitriden sowie Alkalihalogeniden bekannten Phänomen [187–189]. Karahka und Co-Autoren [190] schlugen für Metalloxide aufgrund der geringeren Bindungsstärke der Metallkationen eine bei niedrigeren Feldstärken erfolgende Verdampfung der Kationen vor. Ionen in den resultierenden O-reichen Schichten würden in der Folge assoziativ desorbieren und mit erhöhter Wahrscheinlichkeit neutrale Moleküle bilden, welche im elektrischen Feld nicht auf den Detektor beschleunigt werden. Des Weiteren erschwert der Überlapp der Signale von  $O_2^{2+}$ - und  $O^+$ -Ionen im Massenspektrum grundsätzlich die exakte Bestimmung der O-Konzentrationen [101]. Dieser Einfluss kann jedoch als nachrangig eingestuft werden, wie auch verschiedene Autoren schlussfolgern [191, 192].

Wie am Ende von Abschnitt 2.6.5 beschrieben, wurden als APT-Parameter 50 K Grundtemperatur und eine Laserpulsenergie von 60 pJ eingestellt. Im Wesentlichen ist eine Erhöhung beider Stellgrößen für die Datenausbeute vorteilhaft – beispielsweise durch eine verringerte Abrisswahrscheinlichkeit – der Datenqualität jedoch abträglich, unter anderem durch erhöhte Oberflächendiffusion und die Erzeugung komplexerer Ionen. Die gewählten Werte stellen daher einen Kompromiss dieser Einflüsse dar. Die durch die Spitze absorbierte Laserenergie hängt nach der Planck-Einstein-Gleichung reziprok von der Wellenlänge der Strahlung ab und beträgt im verwendeten LEAP 4000X HR etwa 3,5 eV. Garcia und Co-Autoren [193] zeigten, dass mit 60 pJ Laserenergie (bei einer Laserpunktgröße von 2  $\mu\text{m}$  entsprechend  $3 \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) eine Grundtemperatur von 300 K notwendig ist, um die bestimmte Al-Konzentration auf 40 At.-% zu verringern. Bei deutlich geringeren Energien von  $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  ist hierzu immer noch eine Erhöhung auf etwa 150 K nötig. Es ist allerdings fraglich, inwiefern durch eine solche Anpassung der Verdampfungsparameter die scheinbare Zusammensetzung anderer Phasen unberührt bleibt –, beispielsweise der in dieser Arbeit auftretenden Mischoxide, insbesondere an den Phasengrenzflächen. Auch ist anzumerken, dass für diese Ergebnisse ein Extrem-Ultraviolett-Laser (EUV-Laser, Photonenenergie etwa 45 eV) eingesetzt wurde. Miaja-Avila und Co-Autoren [194] sowie Chiamonti und Co-Autoren [195] mit Untersuchungen an Ga-Nitriden beziehungsweise  $\text{SiO}_2$  kommen zu dem Schluss, dass diese nur durch zusätzliche, athermische Ionisierungsmechanismen erfolgen, die mit konventionellen UV-Wellenlängen nicht zugänglich sind. Abbildung 5.29 zeigt zudem, dass neutrale Verdampfung nicht für alle Metalloxide in gleichem Maße auftritt. Während  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch in diesem Fall eine scheinbare Zusammensetzung von etwa 45:55 Al:O aufweist und O somit um rund 8,5 % unterschätzt ist, weicht das Sauerstoffsignal in  $\text{AlNbO}_4$  mit rund 55 At.-% gegenüber den erwarteten 67 At.-% um 17,5 % ab, ist in NbO mit 50:50 jedoch akkurat getroffen. Grund für das stark abweichende Verhalten von NbO kann einerseits die aus stöchiometrischen Gründen geringere Wahrscheinlichkeit für neutrale

Sauerstoffmoleküle, andererseits der Metallcharakter des NbO [29, 196, 197] sein.

### 7.2.5 Grenzflächen in gesinterten und gesputterten Proben

Die in den Abbildungen 4.11 und 4.12 auf Seite 36 und 37 beziehungsweise 5.7 und 5.8 auf Seite 48 und 49 gezeigten Konzentrationsprofile zeigen als auffallende Gemeinsamkeit einen Grenzflächenbereich mit von den umliegenden Phasen abweichender Zusammensetzung. In allen Fällen ist hierbei zwischen Aluminiumoxid und Metall ein sukzessives Absinken der Sauerstoffkonzentration zu verzeichnen, während für die Elemente Al und Nb beziehungsweise Ta Plateaus mit unterschiedlicher Ausprägung erkennbar sind. Die Breite dieses Phänomens beträgt einige Nanometer, wobei die Breite der Konzentrationsgradienten und somit auch dieser Bereich mit ansteigendem Kippwinkel der präparierten Grenzfläche aufgrund der geringeren Präzision von APT in der  $x$ - $y$ -Ebene zunimmt. Die Gestalt der Konzentrationskurven und die örtliche Lage der Plateaus lässt zunächst eine Substitution von Al durch das Refraktärmetall in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vermuten. Die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für Nb gilt jedoch als vernachlässigbar gering [140, 179, 198]; dies ist auch für Ta anzunehmen (Abbildung 7.2). Einen Einfluss können hingegen Nb-/Ta-Oxide an den zu sinternden Pulverpartikeln haben. Thermodynamisch herrscht zwar nach Abbildung 7.1 bei 1200 °C und auch bei höheren Temperaturen [110] bei Kontakt von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und NbO keine ausreichende Sauerstoffaktivität für die Bildung von Aluminiumniobaten vor. Jedoch ist in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$  eine signifikante Sauerstoffkonzentration zu erkennen, weshalb durch dieses zusätzliche Sauerstoffreservoir die Ausbildung einer dünnen Reaktionsschicht, möglicherweise als Monolage, nicht auszuschließen ist. Auch zeigen die in Abbildung 5.29 dargestellten Daten, dass die Bildung von  $\text{AlNbO}_4$  bei Vorliegen von NbO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  möglich sein kann. Im Fall von Ta ist hingegen – wie in Kapitel 7.1 diskutiert – die Ausbildung einer Reaktionsschicht einfacher, da sich  $\text{AlTaO}_4$  bereits bei zusätzlicher O-Aktivität an einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_{\text{bcc}}$ -Grenzfläche bilden kann. Die Grenzflächenrauheit könnte ein zusätzlicher Grund für die Kurvenplateaus sein. Obwohl Grenzflächenkrümmungen durch die Verwendung von auf Isoflächen bezogenen Proxigrammen minimiert werden, könnte lokale Rauheit zu einer geringfügigen Überlappung der beiden Phasenbereiche führen. Da im Fall von Abbildung 4.11 das Sauerstoffsignal hiervon unberührt zu bleiben scheint, könnte es sich um einen Überlapp von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Nb-Grenzflächenoxid handeln, etwa NbO. Im Fall von Abbildung 4.12 gilt dies für einen möglichen Überlapp von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{AlTaO}_4$ . Für die Ermittlung der Grenzflächensegregationen in beiden Messungen muss auf die fehlenden kristallografischen Informationen über die Orientierungsbeziehung der Phasen hingewiesen werden. Auch ist die Statistik der Konzentrationsbestimmungen begrenzt belastbar, da es sich um lokale Segregationen handelt. Über die am Ende von Abschnitt 4.2 diskutierten Fehlerschranken hinaus müssten für die Charakterisierung des gesamten Schichtverbundes Messungen an unterschiedlichen Probenstellen vorgenommen werden; dies war aus Aufwandsgründen nicht möglich. Die in Abbildung 4.13 gezeigten Leiterdiagramme ergeben für die Ta-haltige Probe im Vergleich mit der Nb-haltigen ausgeprägtere Grenzflächensegregationen von Si und Na, hingegen ist jene von C etwa vergleichbar. Die für Nb signifikantere Grenzflächenschicht könnte neben der

unterschiedlichen Grenzflächenkippwinkel in den APT-Spitzen auch Folge dieser für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ta weniger ausgeprägten Segregationen sein. Da die Si-Segregation in der in Abschnitt 4.2 durchgeführten Rechnung einer halben Atomlage von  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  (001) (beziehungsweise  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$  (001)) entspricht, könnte bei Annahme einer Monolage Sauerstoff eine kompetitive Segregation relevant sein; im Fall von Nb wurde eine deutlich geringere Besetzung von rund einem Sechstel einer Nb-(001)-Lage bestimmt. Bezüglich der tatsächlichen Breite des Segregationsbereichs ist die Korngrenzenbreite von Belang. In vielen Veröffentlichungen wird ein Wert um 0,5 nm angegeben [199], jedoch muss der Begriff weiter ausgeführt werden. Üblicherweise [199] bezeichnet die Diffusionskorngrenzenbreite (englisch *diffusional grain boundary width*) die effektive Breite der Zone mit erhöhter Diffusionsrate, die strukturelle Korngrenzenbreite (englisch *structural grain boundary width*) die Dicke einer Region mit verringerter planarer Fernordnung. Chellali [200] führte eine dritte Bezeichnung ein, die Segregationskorngrenzenbreite (englisch *segregational grain boundary width*) als einen Bereich mit bis zu 3 nm Ausdehnung, in dem sich Segregationsatome aufhalten. Bei Annahme einer Verteilung der Segregationsatome auf einer Breite von bis zu 3 nm ergeben sich bei entsprechend nun neun Netzebenen deutlich geringere Besetzungsdichten; im Fall von Si durchschnittlich rund 5 % in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nb und 2 % in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ta. Die Segregationen können etwa aus den in Abschnitt 2.4.1 genannten Quellen stammen: Phasen wie  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$  oder metastabile Aluminate wie  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sind übliche Verunreinigungen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern, C ist neben O und N in den Refraktärmetallpulvern zu finden.

Im Fall der gesputterten Proben ergeben sich herstellungsbedingt gewisse Unterschiede. Aufgrund der kinetischen Bedingungen beim Sputterprozess könnte eine Implantation von Nb oder Ta bei der Abscheidung vermutet werden. Da während der Abscheidung bei Raumtemperatur keine Vorspannung angelegt wurde, sind für die Refraktärmetallatome kinetische Energien von lediglich wenigen eV zu erwarten. Bei Implantationsversuchen haben die abgeschiedenen Atome dagegen üblicherweise Energien in der Größenordnung einiger keV [201, 202]. Aufgrund der TEM-Aufnahmen auf Seite 45 ist vielmehr anzunehmen, dass ein wesentlicher Einflussfaktor die lokale Rauheit an der Grenzfläche ist. Die Spezifikation durch den Hersteller ist  $R_a < 1$  nm; in Anbetracht der in Abbildung 5.7 nahezu vertikal verlaufenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Grenzfläche und der dadurch geringen räumlichen Präzision prinzipiell ausreichend für die beobachteten Konzentrationvariationen. Durch das nicht erfolgte Plasmaätzen der Substrate, des Restgasdrucks der Größenordnung  $10^{-6}$  mbar und Verunreinigungen des Ar-Prozessgases ( $\leq 1$  ppm) ist das Vorliegen adsorbierter Moleküle an der Substratoberfläche beziehungsweise das Abscheiden von Sauerstoff möglich. Sowohl in Abbildung 5.7 als auch 5.8 ist das jeweilige Metall an O übersättigt, kann also wie im Fall der feldunterstützt gesinterten Proben als O-Reservoir dienen. Die messtechnisch verbreiterten Gradienten in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nb ermöglichen das Erkennen einer Schulter im O-Konzentrationsprofil bei 0 nm, ein weiterer Hinweis auf eine zusätzliche Oxidschicht an der Grenzfläche. Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ta in Abbildung 5.8 ist keine solche Schulter erkennbar, jedoch ein deutlicher Anstieg des Al-Signals bei gleichzeitiger Abnahme des O-Gradienten. Das Ansteigen von Al und Ta könnte auf die Bildung einer intermetallischen Phase schließen lassen, jedoch sind die Bedingungen für die hierfür nötige Reduktion des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht gegeben. Hingegen verläuft die

Abnahme des Al-Signal bei der Distanzmarke -6 nm deutlich steiler als der Sauerstoffgradient; ein Hinweis auf zusätzlichen Sauerstoff neben  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ähnlich wie im Fall des möglichen NbO an der Grenzfläche  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nb<sub>bcc</sub> könnte hier eine Oxidschicht vorliegen; ob es sich hierbei bereits um die Bildung von  $\text{AlTaO}_4$  handelt, ist unklar. In den folgenden Kapiteln wird das Verständnis der Phasenbildung in beiden Schichtsystemen sukzessive vertieft.

### 7.3 Reaktionen durch Wärmebehandlungen

In Abschnitt 4.1 wurde das unterschiedliche Reaktionsverhalten von Nb<sub>bcc</sub> und Ta<sub>bcc</sub> vorgestellt. Im Ausgangszustand der auf Saphir abgeschiedenen Metallschichten wurden wie bei den feldunterstützt gesinterten Proben Hinweise auf die Bildung von Grenzflächenoxiden gefunden, diese besitzen allerdings lediglich Ausdehnungen von wenigen Atomlagen. Bei einer Wärmebehandlung (Probenzustände Nb-30-N und Ta-20-N, Abbildungen 5.9 und 5.10) konnten wesentliche Unterschiede zwischen den Refraktärmetallen gezeigt werden. Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nb<sub>bcc</sub> wurden mit zunehmender Entfernung von der äußeren Oberfläche verschiedene binäre Nioboxide gebildet, jedoch kein mit REM-Methoden aufzulösendes Aluminiumniobat am Substrat. Im Fall von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ta<sub>bcc</sub> hingegen ist unter der äußeren Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Deckschicht Ta-Mischkristall mit einer Aluminiumtantalat-Reaktionsschicht am Saphirsubstrat zu finden. Im Folgenden wird geklärt, unter welchen Bedingungen sich auch in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nb<sub>bcc</sub>-Schichtverbund eine Metallat-Reaktionsschicht ausbilden kann.

Abbildung 5.11 auf Seite 53 zeigt das vor allem oberflächennahe Vorliegen C- und N-haltiger Körner in der Nb-Schicht nach einer Wärmebehandlung bei 1600 °C. Die mit APT erhaltenen lokalen Zusammensetzungen dieser Phase (Tabelle 5.2 auf Seite 54) sind in Abbildung 7.5 eingezeichnet. Nb bildet eine vollständige Mischkristallreihe der Karbonitride mit Summenformel  $\text{Nb}_2(\text{C}_x, \text{N}_{1-x})$  [203], wobei alle hier gefundenen Zusammensetzungen auf der N-reichen Seite des Phasengebietes zu finden sind. Mit abnehmender Entfernung zur äußeren Oberfläche sinkt der C-Gehalt beziehungsweise nimmt der N-Gehalt zu (Position 1 bis 4). Für CO-CO<sub>2</sub>-Gasatmosphären gilt üblicherweise eine lineare Oxidationskinetik [204, 205], wobei CO<sub>2</sub> beziehungsweise CO an der Oberfläche des nativen Metalloxids adsorbiert und zu atomaren Bestandteilen dissoziiert, jedoch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch wieder desorbieren kann. Durch Abgabe von Elektronen kann sukzessive eine Chemisorption und schließlich Einbau und Diffusion ins Kristallgitter oder an Korngrenzen erfolgen. Cullis und Yates [206] zeigten des Weiteren, dass sich ab 1400 °C (CN)<sub>2</sub> (Dicyan) aus der Reaktion von N<sub>2</sub> mit Graphit bilden kann, ein Eintrag von C und N in Nb<sub>bcc</sub> wäre demnach auch über diese Verbindung möglich. Mit Blick auf das Diffusionsverhalten von C und N könnten beide Elemente an den Korngrenzen erwartet werden, da zumindest ihre Volumendiffusionsgeschwindigkeit in Nb<sub>bcc</sub> vergleichbar ist [44]. Der höhere N-Gehalt in den Karbonitriden und der Fund von O und N an den Nb-Korngrenzen bei Abwesenheit von C ist angesichts der gemessenen Gaskonzentrationen von CO, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O (und somit der Aktivitäten an der Probenoberfläche) allerdings zu erwarten. Zudem nähern sich die Volumendiffusionskonstanten von C und N in Nb<sub>bcc</sub> jener von O mit zunehmender Temperatur zwar an, letztere ist jedoch bei 1600 °C noch etwa eine Größenordnung höher [44].

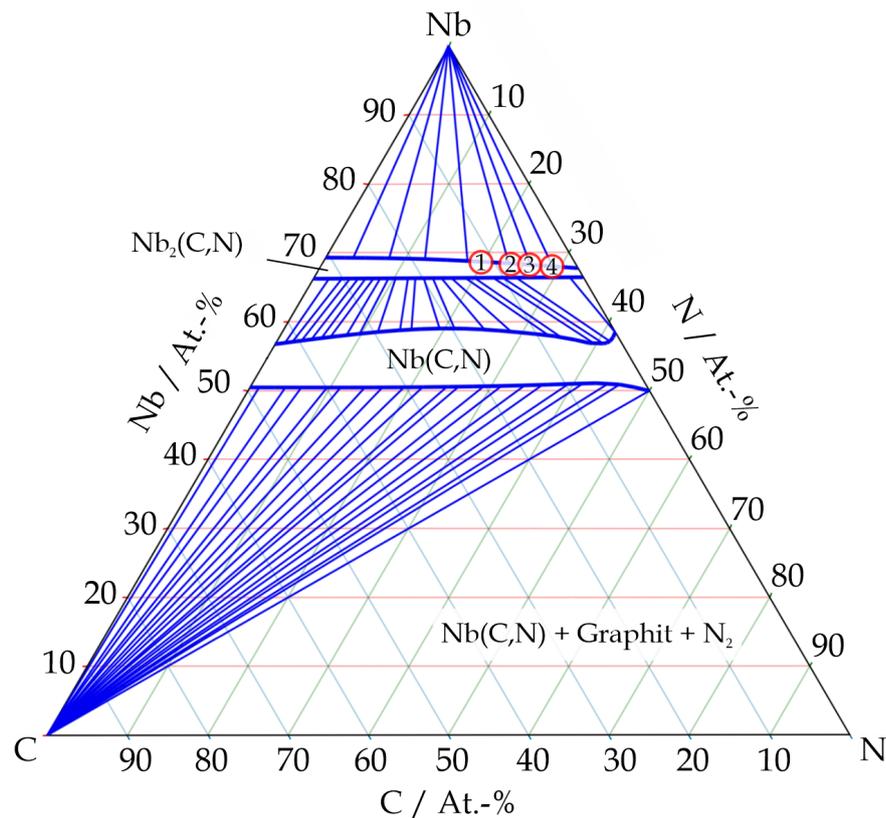


ABBILDUNG 7.5: Isothermer Schnitt des ternären Phasendiagramms bei 1250 °C [207]. Die in Tabelle 5.2 auf Seite 54 aufgelisteten Zusammensetzungen 1-4 sind mit roten Kreisen markiert.

Die  $N_2$ -reiche Atmosphäre hat demnach Mischkristalle vom Typ der in den zuvor untersuchten, ohne  $N_2$  gesinterten Proben gefundenen [110] erzeugt. Endler und Co-Autoren [208] fanden in kaltisostatisch gepressten und nachfolgend drucklos gesinterten  $Al_2O_3$ -Ta-Proben das  $\beta$ -Karbide  $Ta_2C_{0,95}$  [209], welches sich wie im vorliegenden Fall aus der  $Ar/CO/CO_2$ -haltigen Atmosphäre durch eine Dissoziation von  $CO$  und  $CO_2$  an der Probenoberfläche bilden kann. Im Gegensatz zu  $Nb_{bcc}$  kann hierbei der neben dem abreagierten Kohlenstoff verfügbare Sauerstoff wie in Abschnitt 7.1 besprochen in Kontakt mit  $Al_2O_3$  und  $Ta_{bcc}$  zu  $AlTaO_4$  reagieren. Für die Karbide  $Nb_2C$  und  $Ta_2C$  wird in der Literatur üblicherweise eine hohe elektrische Leitfähigkeit und gute Bruchzähigkeit genannt [210], jedoch lassen die in der BSE-Aufnahme (Abbildung 5.11) erkennbare Rissbildung und die APT-Spitzenabbrisse (Abbildung 5.12) eine Versprödung durch diese Phasen vermuten.

## 7.4 Korngrenzenoxidation und Grenzflächenausscheidungen

Abbildung 5.13 bestätigt, dass die durch EDX bestimmten hohen Sauerstoffgehalte in  $Nb_{bcc}$  und  $Ta_{bcc}$  in den Abbildungen 5.9 und 5.10 im Wesentlichen Folge von O-Diffusion an Korngrenzen sind. Der ermittelte Sauerstoffexzess an der untersuchten Korngrenze (Distanz vom Substrat etwa 20  $\mu m$ , beziehungsweise 10  $\mu m$  von der Schichtoberfläche) beträgt etwa 26 Atome  $\cdot nm^{-2}$ , die unter Annahme einer Nb-(001)-Ebene erhaltenen drei Atomlagen

Sauerstoff würden sechs Netzebenen NbO als Korngrenzenphase entsprechen. Für den vorliegenden Fall ist die in Abschnitt 7.2.5 genannte Segregationskorngrenzenbreite nicht sinnvoll, da es sich um keine Segregation durch Überschreitung der Löslichkeit im Volumen handelt.

Abbildung 5.19 zeigt deutlich die chemischen Unterschiede zwischen einer Position in der Nb-Schicht und am Saphirsubstrat. Während die Korngrenzen in Nb<sub>bcc</sub> stark mit Sauerstoff angereichert sind, ist der O-Exzess an der Nb-Korngrenze in Nähe des Substrats weniger ausgeprägt. Obwohl Experimente mit <sup>18</sup>O-Sauerstoffatmosphäre die Herkunft der an den Korngrenzen gelösten Atome durch ein entsprechend abweichendes Isotopenverhältnis in den APT-Massenspektren besser aufklären könnten, kann auch durch Vergleich der beiden Situationen angesichts der Diffusionsweite auf eine Herkunft aus der Gasatmosphäre geschlossen werden; insbesondere, da im ersten Fall größere Mengen N an den Korngrenzen gefunden wurde. Die neben dem auf Seite 82 gezeigten, in der Literatur verfügbaren Al-Nb-O-Phasendiagramme [110, 140, 198] sagen keine gleichzeitige Löslichkeit von Al und O in Nb<sub>bcc</sub>, sondern das Ausscheiden von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> voraus. Am Substrat wurden dagegen in Nb<sub>bcc</sub> neben einem erhöhten Sauerstoffgehalt etwa 0,5 At.-% Al gefunden. In früheren Arbeiten wurden Reaktionen zwischen der Keramik und dem Metall aufgrund der vernachlässigbaren Löslichkeit von Nb in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bereits als (Auf-)Lösung der Keramik im Metall beschrieben [211]. Burger und Co-Autoren [176, 212] berichten für ihre diffusionsgebundenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>bcc</sub>-Proben von einer Auflösung und erneuten Ausscheidung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Temperaturen oberhalb 1500 °C. Burger gibt zudem an, dass das Lösungsvermögen für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit abnehmendem O-Partialdruck in Nb<sub>bcc</sub> zunimmt. Der geringe Anteil von 0,5 At.-% Al lässt entsprechend darauf schließen, dass der weit überwiegende Anteil des in Nb<sub>bcc</sub> gelösten O nicht aus dem Substrat stammt. Der mit APT bestimmte O-Gehalt im Volumen beträgt in diesem Bereich rund 10 At.-%, also selbst für 1600 °C deutlich über der Löslichkeitsgrenze (etwa 6 At.-%) [43]. Die Ausscheidung von NbO wäre zu erwarten, die statistische Datenanalyse liefert allerdings keine Hinweise auf sauerstoffreiche Cluster. Es kann angenommen werden, dass die Bildung der Keime bereits erfolgte, diese für einen Nachweis jedoch noch keine ausreichende Größe erlangt haben. Bei Betrachtung von Abbildung 5.15 auf Seite 57 fällt in diesem Zusammenhang die unebene Grenzfläche zwischen Substrat und Nb-Schicht ins Auge. Der deutlich vom abgeschiedenen Zustand abweichende Verlauf kann durch dieses Lösen und Wiederausscheiden von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Nb<sub>bcc</sub> erklärt werden. Nach Burger und Co-Autoren werden Al und O in Nb<sub>bcc</sub> gelöst, diffundieren bei der Abkühlung aber zurück zur Grenzfläche und bilden dort erneut Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [176, 212]. In ihrem Fall ergibt sich eine Schicht von etwa 30 nm Dicke [212], welche in guter Übereinstimmung mit der in Abbildung 5.15 auf Seite 57 sichtbaren Variation des Grenzflächenverlaufs ist. Die dem Al-Nb-O-Phasendiagramm bei Eusterholz und Co-Autoren [110] zugrundeliegenden thermodynamischen Daten sehen bei 1600 °C keine gleichzeitige Löslichkeit für Al und O in Nb<sub>bcc</sub> vor. Auch andere vergleichbare ternäre Phasendiagramme zeigen keinen solchen Homogenitätssbereich für das Refraktärmetall [213, 214]; es besteht somit wesentliches Potenzial für die Untersuchung der Löslichkeit keramischer Phasen in Refraktärmetallen bei hohen homologen Temperaturen.

Nb-Korngrenzen stellen davon unabhängig der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Grenzfläche Sauerstoff zur Verfügung. Dieser oxidiert zunächst die umliegende  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Matrix, dann auch die Grenzfläche zum Substrat (roter Bereich in Abbildung 5.16 auf Seite 58). Das Ellingham-Diagramm in Abbildung 2.3 zeigt, dass die Reduktion von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\Delta G_{1600^\circ\text{C}} = -718 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) lediglich durch Oxidation von  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  zu  $\text{NbO}$  ( $\Delta G_{1600^\circ\text{C}} = -504 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) thermodynamisch nicht bevorzugt ist. Im Al-Nb-O-System (Seite 82) stehen jedoch die Oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NbO}_2$  und  $\text{AlNbO}_4$  in thermodynamischem Gleichgewicht (gelbes Dreiphasengebiet): diese Situation herrscht in Abbildung 5.17 vor. Wiederum weisen Grenzflächenbereiche in größerer Entfernung von Nb-Korngrenzen zwar einen insgesamt erhöhten Sauerstoffgehalt auf, jedoch kein mit APT auflösbares Grenzflächenoxid (Abbildung 5.18b) und erscheinen dem Ausgangszustand ähnlich (Abbildung 5.7 auf Seite 48). Das zwischenzeitliche Auflösen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrats in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  kann entsprechend nicht alleinige Ursache für die Bildung von Aluminiumniobat sein, da sonst entlang der gesamten Grenzfläche eine solche Reaktionsschicht ausgebildet werden müsste. Ob jedoch die beobachtete Bildung von  $\text{AlNbO}_4$  neben der Sauerstoffzufuhr über Nb-Korngrenzen auch Folge des in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  verfügbaren Al und O aus dem Substrat ist, kann nicht eindeutig gesagt werden. Das in Abbildung 5.14 auf Seite 56 gezeigte Grenzflächenpartikel kann angesichts dieser Überlegungen in Übereinstimmung mit dem EDX-Linienprofil als weiter gewachsene  $\text{AlNbO}_4$ -Ausscheidung identifiziert werden. Das Auftreten solcher Partikel kann gegenüber anderen oxidierten Bereichen, in denen Keimwachstum noch nicht gleichermaßen fortgeschritten ist, durch Verunreinigungen oder Terrassen auf dem Substrat erklärt werden, die eine bevorzugte Keimbildung ermöglichen. Die Position des Partikels – wie auch jener im Anhang auf Seite 148 gezeigten – an der Grenzfläche und nicht innerhalb des  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  deutet auf eine Grenzflächenreaktion ohne Einfluss der Auflösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hin. Mit den Ergebnissen des Kapitels 5.2.3 kann somit die spezielle Situation gezeigt werden, dass auch bei Vorliegen von Nb-Mischkristall an der Grenzfläche zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine Reaktion der Keramik und des Refraktärmetalls eingestellt werden kann. Die Bildung von  $\text{AlNbO}_4$  ist aus den thermodynamischen Daten bereits bei Vorliegen von  $\text{NbO}_2$  zu erwarten (Abbildung 7.1), jedoch keineswegs selbstverständlich, da  $\text{AlNbO}_4$  experimentell bislang nur als Reaktionsprodukt von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dargestellt wurde.

## 7.5 Oxidation im System Nb-Al

In Abschnitt 2.2 wurde das Problem der fehlenden Oxidationsbeständigkeit von Nb-Al-Legierungen in sauerstoffreichen Atmosphären beschrieben. Gegenstand der Untersuchungen in Abschnitt 5.3 war die Einstellung der Oxidphasenbildung in Abhängigkeit des Al-Gehaltes, insbesondere die Ausscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anstelle von binären oder ternären Nioboxiden.

### 7.5.1 Nb-Al-Schichten

In den Diffraktogrammen der Nb-Al-Schichten (Abbildungen 5.21, 5.22 und A10) können verbreiterte Intensitätsmaxima ausgemacht werden. Der Versuchsaufbau mit segmentiertem

Target führt zu großen lateralen Konzentrationsvariationen in den Schichten; die Verbreiterung der Maxima wird zudem durch die Korngröße und Gitterdefekte begünstigt. Die Verschiebung der Lagen mit zunehmendem Al-Gehalt wurde für eine Untersuchung der Gitterparameter verwendet und mit lichtbogengeschmolzenen Proben verglichen.

Die Vegardsche Regel [215] besagt, dass der Gitterparameter eines binären Mischkristalls der gewichtete Mittelwert jener der beiden Komponenten ist. Der um etwa 5 % geringere Atomradius von Al [216] führt zu einer Verringerung des mittleren Gitterparameters bei Einbau von Al in Nb<sub>bcc</sub>. Aufgrund der beschränkten Mischbarkeit und der unterschiedlichen Kristallgitter der beiden Komponenten ist jedoch kein linearer Verlauf zu erwarten. Bei Jorda und Co-Autoren [136] kann für bis zu etwa (21 ± 1) At.-% Al allerdings ein solcher nahezu linearer Verlauf beobachtet werden. Obwohl die Autoren im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit aus dem Nb<sub>bcc</sub>-Einphasengebiet abgeschreckte Proben untersuchten, ist die Frage nach der Löslichkeitsgrenze für Al in magnetrongesputterten Schichten interessant. Für eine Auftragung nach Vegard bedarf es zweier Grenzphasen mit identischer Kristallstruktur. Vailionis und Co-Autoren [217] berichten das Auftreten einer bcc-Al-Phase mit einem Gitterparameter von  $a = 2,866 \text{ \AA}$ , jedoch für Drücke oberhalb 100 GPa. Mittels Methoden der Dichtefunktionaltheorie lassen sich allerdings Gitterparameter für experimentell (noch) nicht zugängliche Strukturen berechnen; ein solcher ist in *The Materials Project* [137] für ein kubischraumzentriertes Al-Gitter mit  $a_{\text{Al,bcc}} = 3,18(2) \text{ \AA}$  hinterlegt. Für Abbildung 5.20 auf Seite 63 wurde dieser Gitterparameter als Funktionswert der roten Verbindungslinie bei 100 At.-% Al verwendet. Im Vergleich zur Ausgleichsfunktion der Literaturdaten ergibt sich eine leicht unterschiedliche Steigung; bei einem Gitterparameter der reinen Nb-Schicht von  $3,3 \text{ \AA}$  wäre die Abweichung jedoch unwesentlich.

In den untersuchten Schichten wurde für einen sukzessive ansteigenden Al-Gehalt das Auftreten von Nb<sub>3</sub>Al ( $\delta$ ) mittels APT bestätigt beziehungsweise für die Proben bei höheren Al-Konzentrationen das Vorliegen der weiteren Aluminide aus den Röntgendiffraktogrammen abgeleitet. Kammerdiner und Luo [218] schätzten für hochfrequenzgesputterte und nachfolgend mehrere Tage bei 800 °C geglühte Nb-Al-Schichten das Auftreten der einzelnen Niobaluminide über die Änderung der Supraleitungssprungtemperatur als Funktion des Al-Gehaltes ab. Hier treten Änderungen im Kurvenverlauf bei etwa 9 (Minimum), 20 (Beginn eines Plateaus) und 30 At.-% Al (erneutes Absinken) auf. In den letzten beiden Fällen stimmt dies mit der Lage der Begrenzungslinien des  $\delta$ - $\sigma$ -Zweiphasengebiets überein, der Al-Gehalt von 9 At.-% liegt dagegen inmitten des Zweiphasengebiets Nb<sub>bcc</sub>- $\delta$ . Die in Abbildung 5.23 gezeigte Messung bestätigt dieses Ergebnis, da dort ein maximaler Al-Gehalt in Nb<sub>bcc</sub> von etwa 9 At.-% gefunden wurde. Dieser Wert entspricht der Löslichkeit von Al in Nb<sub>bcc</sub> bei etwa 1200 °C und deutet darauf hin, dass durch Sputtern bei hohen Leistungen Nb-Schichten mit übersättigten Mischkristallen gebildet werden.

### 7.5.2 Oxidphasenbildung in Abhängigkeit des Al-Gehaltes

Abbildung 5.24 auf Seite 67 zeigt die wärmebehandelten Metallschichten. Augenscheinlich liegt abhängig von der Al-Aktivität ein deutlich unterschiedliches Oxidphasenbildungsverhalten vor; in allen Fällen mit einer ausgeprägten inneren Oxidation. Eine solche tritt auf, wenn die Permeabilität – das Produkt aus Diffusivität und Löslichkeit – von Sauerstoff in der Matrix größer ist als die des betrachteten Legierungspartners [125]. Bei etwa  $(5 \pm 0,3)$  At.-% Al ist die gegenüber dem verfügbaren Sauerstoff geringe lokale Al-Aktivität auch für die innere Ausscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht ausreichend; stattdessen treten Aluminiumniobate auf. Auffällig ist die fehlende  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Deckschicht, die jedoch durch eine schlechte Haftung und der stark anisotropen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Phasen abgeplatzt sein könnte. Bis etwa zur Schichtmitte entspricht die Abfolge der gebildeten Schichten dem für eine abnehmende Sauerstoffaktivität erwarteten Fall. In Abbildung 7.6 ist der quasibinäre Schnitt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dargestellt. Mit zunehmendem Nb- und O-Gehalt liegen die Phasen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlNbO}_4$ ,  $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ ,  $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  vor. Zwischen den drei Niobaten treten zwei Eutektika auf, von denen jenes zwischen  $\text{AlNbO}_4$  und  $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{49}$  als oberste Schicht zu finden ist. Dieses ist bei  $1450^\circ\text{C}$  flüssig, was die Entfernung des darüberliegenden  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  befördert haben dürfte. Im verbliebenen äußeren Bereich der Probe liegt der Sauerstoffpartialdruck zum Ende der Wärmebehandlung demnach unterhalb des Zersetzungsdrucks von  $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Für die untere Schichthälfte kann ein Fortschreiten der in Abschnitt 5.2.3 untersuchten Situation beobachtet werden. Der über Korngrenzen schnell ins Schichtinnere diffundierende Sauerstoff erreicht die Grenzfläche zum Substrat; bei ausreichender O-Aktivität bildet sich dort nach dem Auftreten von Nioboxiden  $\text{AlNbO}_4$ , welches durch Reaktion des Substrats mit oxidiertem  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  wächst.

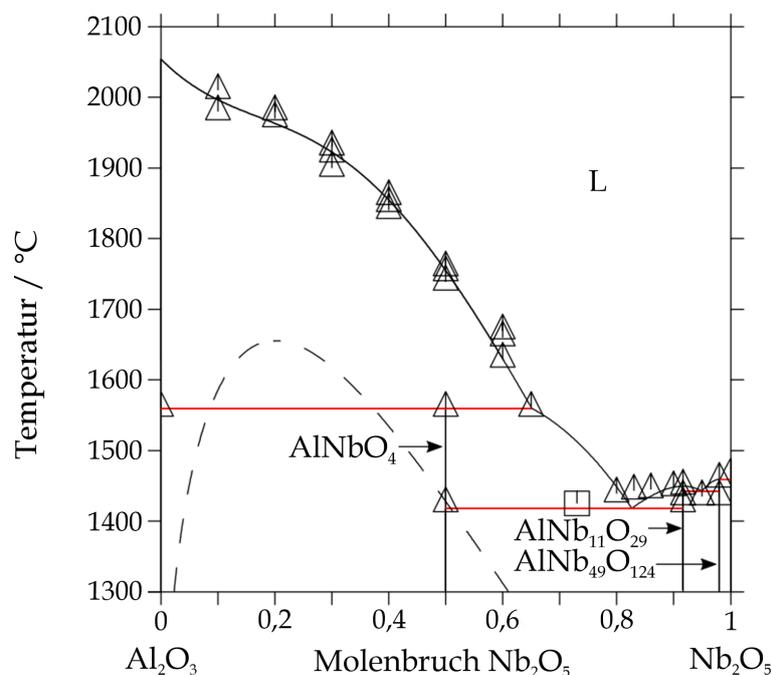


ABBILDUNG 7.6: Quasibinärer Schnitt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit  $\text{AlNbO}_4$  und den weiteren, in Abbildung 7.1 nicht gezeigten Al-Niobaten  $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$  und  $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$  nach Gebauer und Co-Autoren [140].

Die in weiter oben liegenden Bereichen höhere Sauerstoffaktivität resultiert in einer Umsetzung des Nb-Al-Mischkristallvolumens. Thermodynamisch wäre auch bei geringsten Al-Konzentration ein Gleichgewicht zwischen  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu erwarten (Abbildung 7.1). In Abbildung 7.7 sind die Volumendiffusionskonstanten für die in dieser Arbeit relevanten Elemente in den in der Literatur berichteten Temperaturbereichen aufgetragen. Zwar übersteigt die Löslichkeit von Al in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  jene von O (etwa 11 gegenüber 3,5 At.-%, vergleiche Abbildungen 7.1 und 2.2), das höhere Diffusionsvermögen von O führt demnach jedoch zur kinetisch bedingten Bildung der Nb-reichen Niobate. Die niedrige Schmelztemperatur des Eutektikums und die Reaktion zwischen Schicht und Substrat stellen ein kompliziertes, für den Anwendungsfall zu vermeidendes Oxidationsverhalten dar.

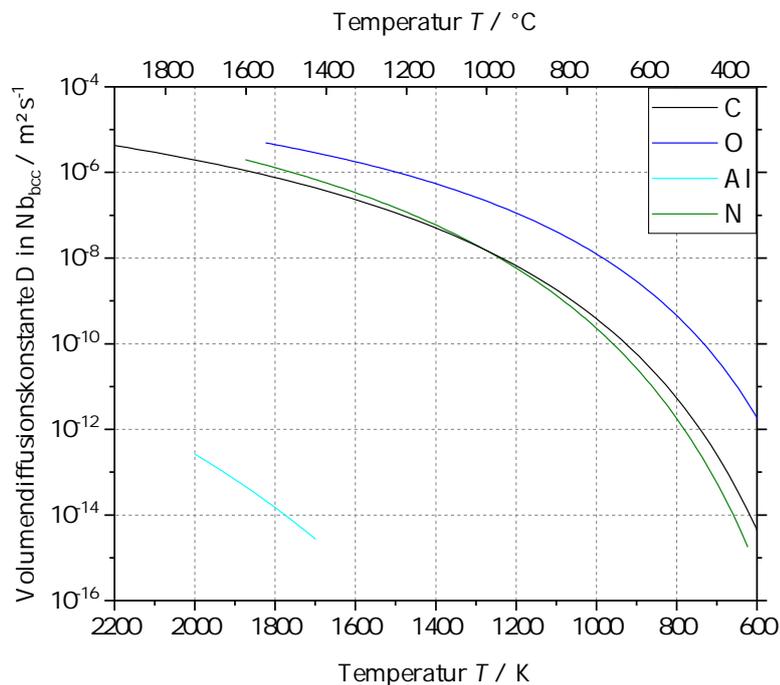


ABBILDUNG 7.7: Diffusionskonstanten für C, O, Al und N in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ , aufgetragen in den publizierten Temperaturbereichen [44].

Bei einem höheren Al-Gehalt von  $(8 \pm 0,3)$  At.-% liegt ein Zwischenzustand vor: Zwar bilden sich weiterhin in einem Großteil der Schicht Oxide, an der Grenzfläche mit dem Substrat ist aber noch Nb-Mischkristall erhalten geblieben. Etwa die untere Hälfte der Schicht ist mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen durchsetzt. Durch diese Verarmung an Al liegt als Matrix NbO vor. Grund für das Ausbleiben der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung im oberen Bereich kann die zu geringe Al-Aktivität gegenüber Sauerstoff sein, wodurch eine sofortige Oxidation zu den gegenüber  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sauerstoffreicheren Niobaten erfolgt. Mit zunehmender Tiefe nimmt der Sauerstoffpartialdruck jedoch ab und erreicht an der Grenzfläche zum NbO den Zersetzungsdruck des vorliegenden Niobats. Sobald die Bildung von NbO bevorzugt ist, scheidet sich Al lokal als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus, welches mit zunehmender Glühdauer vergrößert. Aufgrund der fehlenden passivierenden Deckschicht ist anzunehmen, dass bei längerer Glühdauer eine vollständige Umsetzung der Schicht zu Oxiden erfolgt.

Die Bildung von Al-Niobaten tritt ab  $(12,5 \pm 0,3)$  At.-% Al schließlich nicht auf. Die Matrix setzt sich nun analog einer reinen Nb-Schicht um; unter einer Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Deckschicht ist ein signifikanter Anteil der Schicht weiterhin metallisch. Bei der gegenüber den vorigen Proben deutlich höheren Konzentration ist Al vollständig in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebunden; als Ausscheidungen im Volumen und als dünne Schicht unterhalb von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Neben Nb<sub>bcc</sub> liegt anfangs jedoch auch Nb<sub>3</sub>Al vor, welches aufgrund der Verarmung an Al mutmaßlich in Nb<sub>bcc</sub> umgesetzt wird. Im Vergleich zur vorherigen Probe (Abbildung 5.24b) scheint an der Grenzfläche zum Substrat ein *buckling*-Phänomen [219] aufzutreten: Die Veränderung des molaren Volumens durch Phasenumwandlung induziert mechanische Spannungen in der Schicht, welche durch Rissbildung an der Grenzfläche mit anschließender Faltenbildung abgebaut werden können. An diesen Stellen können an der Grenzfläche durch Kontakt mit der Atmosphäre Oxide gebildet werden. Dieser Vorgang ist möglicherweise erst bei der Abkühlung eingetreten, da in Abbildung 5.24c trotz dadurch erhöhter O-Aktivität kein Unterschied in der Größe und Verteilung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausscheidungen zwischen Nb<sub>bcc</sub> (hell) und NbO (dunkel) im unteren Schichtbereich besteht. Ein solcher Unterschied ist allerdings in Abhängigkeit der Schichtdicke zu erkennen. Während in den oberen Bereichen Ausscheidungen mit Durchmessern von bis zu wenigen Mikrometern zu erkennen sind, liegt entlang des Substrates – jedoch in einem Abstand von etwa 2-3 µm – ein feinerer Saum an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln vor. Ein naheliegender Grund ist die unterschiedliche Korngröße in Substratnähe und in den darüberliegenden Schichtbereichen. Der darunterliegende, an Al verarmte Bereich deutet auf ein Wachstum des Substrats durch Al aus dem Mischkristall hin. Die Größe der Ausscheidungen scheint mit der lokalen Ausgangskorngröße zu skalieren; dies war ein Anhaltspunkt für die in Abschnitt 5.3.3 gezeigten Untersuchungen, inwiefern der Ausscheidungsbildung eine Segregation von Al an Nb<sub>bcc</sub>-Korngrenzen vorangeht. Diese Ergebnisse werden in Abschnitt 7.5.3 besprochen. Trotz der zusätzlichen Oxidation durch Spaltbildung am Substrat kann der Sauerstoffgettereffekt durch Al im Vergleich mit der reinen Nb-Probe (Abbildung 5.9) abgeschätzt werden. In dieser ist bei einer Ausgangsschichtdicke von 30 µm zwar auch Nb<sub>bcc</sub> in Nähe des Substrates erhalten geblieben, jedoch sind die Schichtdicken der Oxide deutlich ausgeprägter. Für Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und NbO beträgt diese in Summe bis zu etwa 22 µm, die Dicke des Nb<sub>bcc</sub> durchschnittlich 12 µm. Bei Annahme von Volumenkonstanz des nicht reagierten Nb<sub>bcc</sub> wurden 18 µm der ursprünglichen Nb-Schicht in Oxide umgesetzt, das entspricht in etwa der gesamten Ausgangsdicke der Nb-Al-Schicht (Abbildung A9 auf Seite 149).

Für einen Al-Gehalt von  $(24,5 \pm 0,5)$  At.-% (Abbildung 5.24d) ist in erster Linie der deutliche Unterschied in der Größe der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausscheidungen in der unteren und oberen Schichthälfte auffallend. Beispielsweise im unteren rechten Bildbereich wirkt ihre Morphologie zudem wie aus der Schmelze erstarrt. Dies ist in der Al-reichsten Probe mit  $(50 \pm 2)$  At.-% Al noch deutlicher: Während stark vergrößerte Ausscheidungen auftreten und im oberen Schichtbereich eine Verarmung aufgrund von Al-Auswärtsdiffusion zu erkennen ist, zeigen die feineren Ausscheidungen in der unteren Schichthälfte eine ähnlich stengelartige Morphologie. Von allen möglichen Phasen sind lediglich die Nb-reichen Al-Niobate bei 1450 °C schmelzflüssig. So kann aufgrund der hohen Al-Konzentration statt Nioboxiden ein Niobatgemisch gebildet worden sein. Die im Vergleich zu Nb-Al-01-N (Abbildung 5.24a) sehr ebene Grenzfläche zum

Substrat lässt nicht auf eine Reaktion schließen. Es ist anzunehmen, dass durch Diffusion von O an Korngrenzen lediglich eine Oxidation zu Al-Niobaten erfolgte und das Gefüge lokal aufgeschmolzen ist. Der in der Folge erhöhte Materialtransport kann zu einer Lösung von Al und O in der Matrix geführt haben. Bei der Abkühlung kann durch die in der Matrix abnehmenden Löslichkeiten die Bildung feiner  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen erfolgen.

Bezüglich der Adhäsion der Schichten auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat ist ein eindeutiger Trend zu beobachten. Bei sehr geringen Al-Gehalten erfolgt eine Reaktion zu  $\text{AlNbO}_4$  an der Grenzfläche, welches zwar elektrisch isolierend und von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  sehr verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzt, jedoch nicht zu Delaminationen der Schicht führt. Bei einem Al-Gehalt an der Löslichkeitsgrenze (Abbildung 5.24b) ist die Grenzfläche aufgrund des erhalten gebliebenen Nb-Mischkristalls weiterhin in Gänze intakt. Erst ab einem mehrphasigen Gefüge (Abbildungen c bis e) delaminiert die Metallschicht stellenweise, möglicherweise jedoch nicht aufgrund eines von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungsverhaltens, beispielsweise im Fall von  $\text{NbAl}_3$  [220]. Vielmehr ist die geringe Zähigkeit aufgrund der komplexen Kristallstrukturen und auftretende Phasenumwandlung durch Al-Verarmung Ursache für die schlechte Adhäsion der Niobaluminide.

### 7.5.3 Korngrenzenoxidation und $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung

Durch die deutlich kürzere Wärmebehandlung ohne Haltezeit liegt in Abbildung 5.27 ein vergleichsweise feines Gefüge vor. Unter der äußeren  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Schicht folgen  $\text{NbO}$  und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ ; das zusätzliche Auftreten von  $\text{NbO}$  zwischen  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und Substrat ist dagegen unerwartet und kann wie im vorigen Fall durch *buckling* erklärt werden. Während des Aufheizens diffundiert O über Korngrenzen in das Schichtinnere. Eine nichtschützende [42]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Deckschicht bildet sich, aufgrund des geringeren  $\text{O}_2$ -Partialdrucks liegt darunter  $\text{NbO}$  vor. Während der Aufheizphase scheidet sich mutmaßlich bereits  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus. Die sich mit der Temperatur deutlich ändernden Homogenitätsbereiche von  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und  $\text{Nb}_3\text{Al}$  (Abbildung 2.2) und die dadurch ablaufende Phasenumwandlung von  $\text{Nb}_3\text{Al}$  in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  führt lokal zu Delaminationen an der Grenzfläche zum Substrat. Der resultierende Kontakt mit der Atmosphäre erhöht den dortigen  $\text{O}_2$ -Partialdruck, wodurch entweder sofort die Bildung von  $\text{NbO}$  im unteren Schichtbereich oder zunächst die Anreicherung von  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  mit O erfolgt, welcher bei der Abkühlung als  $\text{NbO}$  aus dem übersättigten Mischkristall ausgeschieden wird. Eine weitere Erklärung könnte die anfängliche Bildung von  $\text{AlNbO}_4$  an Spalten am Substrat durch eine Reaktion von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und  $\text{O}_2$  sein. Dieses müsste sich in der Folge allerdings durch Oxidation von benachbartem  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und bei erhöhten Temperaturen bevorzugter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung zu  $\text{NbO}$  reduzieren. Die im Gegensatz zu Abbildung 5.24a sehr geradlinig verlaufende Grenzfläche zum Substrat lässt eine solche Reaktion unwahrscheinlich erscheinen. Der Unterschied zum Probenzustand in Abbildung 5.24c liegt in der geringeren Temperatur, da die besonders bei niedrigeren Temperaturen deutlich höhere Diffusivität von Sauerstoff gegenüber Al eine Bildung von  $\text{NbO}$  kinetisch begünstigt. Bei einer Aufheizrate von  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  und fehlender Haltezeit bei  $1450^\circ\text{C}$  ist die Probe im Durchschnitt signifikant geringeren Temperaturen ausgesetzt. Die Diffusionsdaten in Abbildung 7.7 sind für Al in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  nur oberhalb  $1227^\circ\text{C}$

verfügbar. Die Diffusivität von O beträgt bei 800 °C etwa  $3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , für Al würde sie extrapoliert bei  $5 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  liegen. Bei der Haltetemperatur von 1450 °C nähern sich diese dagegen deutlich an (Al:  $5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , O:  $3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

Eine chemisch interessante Situation lässt sich dagegen an den NbO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Grenzflächen (Abbildung 5.29) feststellen. Thermodynamisch ist bei Vorliegen dieser beiden Phasen keine Bildung von Al-Niobaten zu erwarten, und auch die Ergebnisse in Abschnitt 5.2.3 bestätigen die zuvor notwendige Bildung höherer Nioboxide. Unter bestimmten Bedingungen – möglicherweise durch eine erhöhte Sauerstoffaktivität an der Grenzfläche – kann jedoch eine Reaktion von NbO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erfolgen. Die in Teilabbildung b) dargestellte Grenzfläche zwischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Nb<sub>bcc</sub> (rechts) entspricht der in Kapitel 5 zu Beginn erwähnten Alternative der Grenzflächenerzeugung durch innere Oxidation. Im Gegensatz zu den Grenzflächen der feldunterstützt gesinterten und jenen in den abgeschiedenen Proben sind dort keine weiteren Oxidschichten zu erkennen. Die TEM-EDX-Daten in Abbildung 5.28 zeigen, dass NbO und seine Korngrenzen vollständig an Al verarmt sind. Dies wird für NbO und auch Nb<sub>bcc</sub> durch die APT-Daten bestätigt. Es ist demnach kein weiteres Potential für die Reduktion von NbO durch Bildung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Schicht vorhanden; das weitere Wachstum der Ausscheidungen würde lediglich durch Ostwald-Reifung erfolgen. Das System Nb-Al scheint demnach unter den gegebenen Bedingungen aufgrund der zu hohen Diffusivität von O in Nb<sub>bcc</sub> nicht geeignet, um die selektive – das heißt ausschließliche – Oxidation von Al zu untersuchen. Hierfür könnten Versuche bei höheren Aufheizraten und Haltetemperaturen erfolgen, um eine ausreichende Mobilität von Al zu erreichen. Der Sauerstoffpartialdruck der Ofenatmosphäre sollte jedoch trotzdem gesenkt werden, um die kinetische Bildung von NbO im Schichtinneren aufgrund der Durchlässigkeit der nativen Deckschichten zu reduzieren. Eine Alternative wäre das Aufbringen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als äußere Deckschicht, wie sie in der DFG-Forschungsgruppe FOR3010 durch Beschichten der Kompaktproben mittels Flammgespritzen [221] vorgesehen ist. Im Rahmen der PVD-Schichtexperimente könnte dies durch Abscheidung von Al als oberste Schicht erfolgen, wobei aufgrund der niedrigen Schmelztemperatur von Al zunächst eine moderate Oxidation nötig ist. Hierbei könnte untersucht werden, inwiefern sich die Orientierungsbeziehung der so erhaltenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht zum darunterliegenden Nb<sub>bcc</sub> von der in Abschnitt 7.2.3 besprochenen unterscheidet. Auch die Untersuchung des Al-Ta-Systems erscheint sinnvoll. In Ta<sub>bcc</sub> sind bei den betrachteten 1450 °C etwa 2,5 At.-% Al löslich [222]; deutlich weniger als jene in Nb<sub>bcc</sub> (etwa 11 At.-% [35]). Da beide Metalle eine etwa gleiche Löslichkeit für O besitzen, die Diffusivität von Al in Ta<sub>bcc</sub> gegenüber Nb<sub>bcc</sub> aber um eine Größenordnung höher und jene von O etwa vier Größenordnungen geringer ist [44], besitzt Ta<sub>bcc</sub> eine deutlich geringere Permeabilität für O. Ein Nachteil ist dagegen die Sprödigkeit der Tantalaluminide, welche Kristallstrukturen mit geringer Symmetrie besitzen. Für durch Sputtern hergestellte Proben könnte zudem auch das Auftreten von  $\beta$ -Ta-Al-Mischkristallen problematisch sein.

## 7.6 Werkstoffliche Bewertung der auftretenden Oxide

Sauerstoff führt grundsätzlich zu nachteiligen Eigenschaften der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nb- beziehungsweise -Ta-Verbundwerkstoffe. Seine Löslichkeit in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  steigt mit der Temperatur von 1 At.-% bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  auf bis zu 9 At.-% bei  $1915\text{ }^\circ\text{C}$ , der Eutektikalen zwischen  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  und  $\text{NbO}$  [43, 223]. Neben einer zunehmenden Versprödung steigt der elektrische Widerstand des Nb-Mischkristalls um etwa  $4\text{ }\mu\Omega \cdot \text{cm}$  pro At.-% Sauerstoff [224]. Wie in Abschnitt 4.1 dargestellt, erfolgt bei Abkühlvorgängen aus dem Nb-Mischkristall eine Ausscheidung von  $\text{NbO}$ . Dieses kristallisiert im B1-Strukturtyp (Raumgruppe 225), besitzt jeweils auf dem Metall- und Sauerstoffuntergitter 25 % strukturelle Leerstellen [197, 225, 226] und gilt mit Blick auf seine elektronischen Eigenschaften als Metall [196, 197]. Die unterschiedlichen Gitterparameter ( $4,21\text{ }\text{Å}$  gegenüber  $3,3\text{ }\text{Å}$ ) und der etwas geringere lineare thermische Ausdehnungskoeffizient von  $6,5 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  zwischen  $250$  und  $850\text{ }^\circ\text{C}$  [227] kann zu thermisch induzierten Spannungen führen. Eine Verschärfung dieses Verhaltens ist für  $\text{NbO}_2$  zu erwarten. Dieses liegt bei Raumtemperatur mit verzerrtem Rutilgitter und Gitterkonstanten von  $a = 13,695\text{ }\text{Å}$  und  $c = 5,981\text{ }\text{Å}$  vor (Raumgruppe 88) [228, 229]. Bei etwa  $800\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgt eine reversible Phasenumwandlung zweiter Ordnung in ein reguläres Rutilgitter [230]. Diese Modifikation hat zwar mit einer elektrischen Leitfähigkeit der Größenordnung  $10^3\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  [231] metallischen Charakter, aufgrund der Phasenumwandlung und des stark anisotropen thermischen Ausdehnungsverhaltens ( $\alpha_a(\text{NbO}_2) = 3,3 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  und  $\alpha_c(\text{NbO}_2) = 18,8 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  [232]) ist jedoch mit erheblichen Spannungen und beim thermischen Zyklieren mit einer mechanischen Schwächung der Grenzfläche mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu rechnen. In  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  beträgt schließlich aufgrund des Ladungszustands von  $5+$  die Elektronenkonfiguration der Nb-Atome  $[\text{Kr}] 4d^0$ , womit alle  $4d$ -Valenzelektronen an das  $\text{O-}2p$ -Band gebunden sind und die Phase als elektrisch isolierend gilt [233]. Auch mechanisch ist  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ungünstig, da aufgrund der äußerst geringen und anisotropen thermischen Ausdehnungskoeffizienten [234] kein thermisches Zyklieren in einem Verbundwerkstoff mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  infrage kommt und wegen des großen Unterschieds in den molaren Volumina gegenüber  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  ein Abplatzen von Oxidschichten erfolgen kann [235]. Dies gilt analog für das einzige thermodynamisch stabile Tantaloxid  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Für einen thermoschockresistenten und wärmeleitfähigen Verbundwerkstoff sind auch niob- und tantalhaltige Metallate wenig geeignet. Das monokline  $\text{AlNbO}_4$  (Raumgruppe 12) ist aufgrund seiner schlechten Oxidationsbeständigkeit [236, 237] und seines gegenüber  $\text{NbO}_2$  zwar weniger ausgeprägten, jedoch immer noch anisotropen thermischen Ausdehnungsverhaltens [238] zu vermeiden. Chen und Co-Autoren untersuchten  $\text{AlTaO}_4$  und  $\text{AlNbO}_4$  aufgrund der gegenüber Seltenerdmetalltantalaten ( $\text{RETaO}_4$ ) ähnlich geringen thermischen Leitfähigkeit und vergleichbaren mechanischen Eigenschaften gar als Kandidaten für Wärmedämmschichten [239]. Diese wurden auch von Wang und Co-Autoren [240] wegen der ausgezeichneten chemischen Kompatibilität der Phasen mit dem thermisch gewachsenen Oxid des Grundwerkstoffs ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$ ) untersucht. Die genannten Forschungsarbeiten unterstreichen somit die geringe Eignung dieser Phasen für beheizbare Bauteile.

Im Wesentlichen führt die Bildung binärer Nb- oder Ta-Oxide zur Versprödung des Verbundwerkstoffs, dieser könnte aber im Fall von  $\text{NbO}$  und  $\text{NbO}_2$  weiterhin für die funktionalen

Eigenschaften genutzt werden. Die Bildung von Al-Tantalat oder Al-Niobaten birgt aufgrund der thermischen Ausdehnungskoeffizienten die Gefahr von Rissbildung an den Grenzflächen zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die ausgesprochen geringe Wärmeleitfähigkeit dieser Phasen kann bei relevanten Volumenanteilen zu einer Abschirmung der gut wärmeleitfähigen Gefügebestandteile führen und ist der Anwendung – kontrollierte Erwärmung des Feuerfestwerkstoffs – abträglich.

## 7.7 Kohlenstoffschichten

Das in Abschnitt 6 untersuchte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-Nb-Schichtsystem ist aus verschiedenen Gründen interessant. Die mittels TEM und APT charakterisierte C-Schicht könnte zur Überprüfung der in anderen Kapiteln verwendeten Gibbs-Exzessrechnung verwendet werden. Bei der Schicht handelt es sich nicht um einen thermodynamisch eingestellten Segregationszustand, da ihre Ausdehnung jedoch durch die TEM-Aufnahmen bekannt ist, kann diese zusätzlich aus einem Leiterdiagramm bestimmt werden, um einen Anhaltspunkt für die Genauigkeit der Exzesswertbestimmungen zu erhalten. Hierbei sind allerdings einige Hindernisse zu nennen. Cho und Co-Autoren [241] erzeugten mit einem Graphittarget bei vergleichbaren Sputterbedingungen amorphen Kohlenstoff (a-C). Auch im hier betrachteten Fall handelt es sich aller Voraussicht nach um eine a-C-Schicht. Die Porosität und der hohe Fremdelementgehalt (Nb, N, O) der Schicht erschweren eine aussagekräftige Abschätzung der Schichtdicke über die Annahme von Netzebenenbesetzungen, wie dies beispielsweise in Abschnitt 7.2.5 für Nb-(001)-Ebenen vorgenommen wurde. Zudem führt insbesondere Kohlenstoff in APT zum Auftreten mehrfacher Detektionen [242]. Besitzen nämlich auf den Detektor treffende Ionen eine zu dichte Korrelation in Zeit und Raum, werden möglicherweise nicht alle solche Ionen detektiert, da sie nach der Detektion des ersten Ions in die Totzeit des Detektors fallen können [243, 244]. In modernen Atomsonden tritt dieser Fall noch bei sogenannten *multiple hits* auf [245]. Elemente mit einer hohen Verdampfungsfeldstärke – insbesondere B und C – neigen besonders zu diesem Verhalten und können bei Konzentrationsbestimmungen entsprechend unterschätzt werden [244, 246]. Eine weitere Quelle für Mehrfachdetektion ist die Dissoziation molekularer Ionen [189, 247]. Diese sind metastabil und können im elektrischen Feld in zwei oder mehrere Fragmente gespalten werden, im Fall von  $\text{C}_2^{2+}$  in  $2\text{C}^+$ . Von einer Betrachtung mittels Leiterdiagrammen wird deshalb abgesehen.

Eine Übereinstimmung mit anderen Ergebnissen lässt sich allerdings für die verbliebene C-Dekoration der Grenzfläche in Abbildung 6.5 feststellen. Ein Großteil des ursprünglich vorliegenden Kohlenstoffs hat sich in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  gelöst, jedoch konnte ein Gibbs-Exzess von  $0,5 \text{ At.} \cdot \text{nm}^{-2}$  bestimmt werden, welcher in guter Übereinstimmung mit den für die feldunterstützt gesinterten Proben erhaltenen Werte (4.13) von 0,4 beziehungsweise  $0,5 \text{ At.} \cdot \text{nm}^{-2}$  ist. Es kann entsprechend angenommen werden, dass es sich im vorliegenden Fall um C-Segregation an der während der Wärmebehandlung gebildeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Grenzfläche handelt. Das beobachtete Phänomen der Auflösung der a-C-Schicht in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  erinnert auch

an die Erzeugung von Graphen aus amorphem Kohlenstoff. Rodríguez-Manzo und Co-Autoren [248] untersuchten dies mit C-Schichten von 20 nm Dicke, auf welchen Übergangsmetallschichten ähnlicher Dicke gesputtert wurden, darunter Co, Ni und Cu. Durch Wärmebehandlung bei Temperaturen oberhalb 600 °C wurde die amorphe C-Schicht im Metall aufgelöst und unter der sich durch Ostwald-Reifung zurückziehenden Metallschicht ein- oder mehrlagiges Graphen freigelegt. Die Übergangsmetalle fungierten als Katalysator der Festphasenreaktion  $a\text{-C} \rightarrow \text{Graphen}$ . Das Reaktionsprodukt entsteht dabei nicht als Ausscheidungsreaktion aufgrund einer mit der Temperatur abnehmenden Löslichkeit, sondern durch Überwinden der Energiebarriere zwischen Edukt und Produkt durch Auflösen in der katalytischen Schicht. Dies wird durch den Umstand unterstrichen, dass die Schichtdicke des erzeugten Graphens bei Verwendung eines Übergangsmetalls mit geringerer Löslichkeit für C abnimmt. So konnte für Cu mit seiner vernachlässigbaren Löslichkeit für C [249] kein Graphen gefunden werden, während für Co (bei 800 °C etwa 0,35 At.-% C [250]) gegenüber Ni (bei 800 °C rund 0,65 At.-% C [251]) höhere Schichtdicken erzielt wurden. Nb gilt in katalytischen Anwendungen als sehr aktiv [252] und kann wie hier beobachtet Kohlenstoff aufnehmen, das Lösungsvermögen liegt aber deutlich unterhalb dessen von Co und Ni (bei 800 °C < 0,1 At.-% [253]).

Außergewöhnlich ist das Vorliegen der in Abbildung 6.3 auf Seite 76 gezeigten Poren. Diese weisen eine linsenförmige, möglicherweise kapillarkraftinduzierte Gestalt an der Grenzfläche auf und könnten Folge eines *Grooving*-Phänomens sein. Dieses ist besonders für Korngrenzen an freien Oberflächen bekannt, an denen sich Atome durch Verdampfung und Kondensation beziehungsweise Oberflächendiffusion von der Korngrenze wegbewegen und Erhebungen an beiden Seiten einer Furche entlang der Korngrenze bilden [254]. Die Triebkraft ist die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen der Oberflächen- und Korngrenzenspannung durch Übertragung der rechtwinkligen Konfiguration der Tripellinie in eine 120°-Anordnung. Im vorliegenden Fall wäre es möglich, dass diese Poren an Tripellinien aus Nb-Korngrenzen und der Grenzfläche mit dem Substrat gebildet wurden. Letztere erscheint zudem zwischen den Poren gewölbt, zeigt also die Ausbildung der genannten Erhebungen. Für einen solchen Vorgang müssten aber weiterhin Korngrenzen an den Poren nachweisbar sein, da diese an das Gleichgewicht der Grenzflächenspannungen gebunden sind. Es konnten jedoch keine Hinweise auf Korngrenzen gefunden werden. Eine alternative Erklärung basiert hauptsächlich auf der hohen Mobilität von C in der porösen Zwischenschicht. Der in Abbildung 6.7 auf Seite 79 gezeigte Zustand wurde nach einer Wärmebehandlung bei 800 °C, das heißt bei  $0,4 T_m$  (Nb) erreicht. Bei dieser Temperatur ist bereits die Auflösung der C-Schicht bei Ausbildung einer geradlinigen  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_{\text{bcc}}$ -Grenzfläche zu beobachten, jedoch keine Poren. Dass diese über Ostwald-Reifung direkt Folge der Porosität der a-C-Schicht sind oder aufgrund der Interdiffusion von C und Nb als Kirkendallporen [48] entstehen, kann somit ausgeschlossen werden. Ausgehend von der in Abbildung 6.8 erkennbaren Anhäufung von C könnte die hohe Mobilität an der Grenzfläche zunächst zu Bildung und Wachstum von Niobkarbiden unter C-Verarmung in anderen Grenzflächenbereichen geführt haben, welche sich bei höheren Temperaturen auflösen und Poren hinterlassen. Da das Lösungsvermögen von  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  für C erst bei Temperaturen oberhalb 1400 °C signifikant ansteigt (bei 1600 °C etwa

0,6 At.-% [253]), kann dies bei 800 °C noch nicht erwartet werden. Zu einer abschließenden Klärung der zugrundeliegenden Mechanismen müssen Probenzustände durch Wärmebehandlungen mit kürzeren Haltezeiten erzeugt werden. Durch Aufheizen auf 800 °C und sofortiges Abkühlen könnte überprüft werden, ob sich aufgrund der geringen Löslichkeit in Nb<sub>bcc</sub> bei hoher Mobilität in a-C bereits Karbide bilden oder auch bei kurzer Wärmebehandlung eine Auflösung der Schicht erfolgt. Eine Wärmebehandlung ohne Halten bei 1600 °C oder leicht reduzierter Maximaltemperatur – etwa 1400 °C – könnte Aufschluss darüber geben, ob vor Bildung der Poren noch Karbide vorliegen. In der Gesamtbetrachtung führt eine hohe C-Aktivität zu einer Schwächung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>bcc</sub>-Grenzflächen.

## 7.8 Abschließende Bewertung der Modellmaterialien

Der zentrale Vorteil der verwendeten Schichtverbunde ist ihre Mikrostruktur, die eine vereinfachte Untersuchung der betrachteten Grenzflächenphänomene gewährleistet. Die Wahl eines einkristallinen Substrates lässt eine ausschließliche Betrachtung von Diffusion durch die Metallschicht zu, da Materialtransport an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Korngrenzen unberücksichtigt bleiben kann. Der geradlinige Verlauf der Grenzfläche ermöglicht zudem eine leichtere Präparation von APT-Spitzen. Hinsichtlich der höheren Reinheit gegenüber gesinterten Proben sind allerdings einige Einschränkungen zu machen. Zwar bestehen aufgrund der Abwesenheit von Verunreinigungen der keramischen Komponente – beispielsweise durch SiO<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>O – insbesondere mit Blick auf simplere APT-Massenspektren einige Vorteile. Die Targetmaterialien, der Abscheideprozess und die Wärmebehandlungen führen jedoch zu einem Eintrag der für die Refraktärmetalle typischen Verunreinigungen O, C und N. Im abgeschiedenen Zustand wurden etwa bis zu 2 At.-% O in Nähe des Substrates bestimmt, das heißt oberhalb der eigentlichen Löslichkeit in Nb<sub>bcc</sub> und Ta<sub>bcc</sub> bei Raumtemperatur [43, 145]. Somit liegt bereits vor Zufuhr externen Sauerstoffs ein Reservoir für die Oxidbildung vor. Dieser Umstand könnte durch einen geringeren Restgasdruck wie in den zitierten Arbeiten in Abschnitt 7.2.3 umgangen werden. Es ergibt sich im Vergleich mit den gesinterten Proben so allerdings eine bessere Vergleichbarkeit, da dort in den Mischkristallen ebenso Verunreinigungen dieser Größenordnung zu finden sind. Ein Unterschied liegt dagegen in der Kornstruktur. Die ausgeprägten Stengelkristallite bei geringen Kornbreiten in den porösen Metallschichten bietet Gasbestandteilen bei den Glühversuchen schnelle Diffusionspfade, die in zu sinternden Pulverpartikeln so nicht vorliegen. Insbesondere die Ausgangskorngrößen weichen stark ab, bei den Wärmebehandlungen rekristallisiert das Gefüge allerdings. Bereits in Abbildung 6.7 (800 °C, T<sub>hom</sub> = 0,4 T<sub>m</sub>) ist gegenüber dem abgeschiedenen Zustand (Abbildung 5.3) ein deutliches Kornwachstum zu erkennen. Bei 1600 °C (0,7 T<sub>m</sub>) weisen auch die direkt am Substrat befindlichen Nb-Körner Breiten von > 50 nm auf. Eine Herausforderung des Magnetronsputters ist das Auftreten der in Abschnitt 7.2.2 beschriebenen tetragonalen β-Ta-Modifikation. Die Phasenumwandlung bei den Wärmebehandlungen, die schlechte Adhäsion und geringe Duktilität erschwert die Präparation der betroffenen Proben. Durch Schichtabscheidung erzeugte Proben bieten insbesondere den Vorteil, Einflüsse einzelner Elemente beziehungsweise Phasen definiert durch Mehrlagenschichten zu untersuchen.

Im Fall des Saphir-Nb/Ta-Systems könnten bestimmte anwendungsrelevante Situationen nachgestellt werden; etwa durch Aufbringen einer Fe-Schicht, welche bei der Wärmebehandlung aufschmilzt und den Eintrag von Fe-Atomen in die Refraktärmetallschicht und an die Keramik-Metall-Grenzfläche nach sich zieht.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Bei der sintertechnischen Herstellung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nb- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ta-Verbundwerkstoffen wurde im Vorfeld dieser Arbeit die Bildung von Refraktärmetalloxiden beobachtet, welche im Zuge der vorliegenden Untersuchungen als NbO beziehungsweise  $\text{AlTaO}_4$  (Al-Tantalat) identifiziert werden konnten. Ihr Auftreten kann aufgrund der nachteiligen elektrischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften den Einsatz der Verbundwerkstoffe kritisch beeinflussen. Die Gründe für die Reaktion von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$  und das Nichtauftreten eines analogen Al-Niobats konnten durch die bei den relevanten Temperaturen vorliegenden Phasengleichgewichte in den ternären Phasendiagrammen Al-Nb-O und Al-Ta-O gezeigt werden. Das gefundene  $\text{AlTaO}_4$  weist ein tetragonales Gitter mit Ta-Überschuss auf. An den untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Refraktärmetall-Grenzflächen der feldunterstützt gesinterten Proben wurden neben Segregationen von C, Si und Na keine ausgeprägten Reaktionsschichten gefunden. Die Variationen in den Konzentrationsgradienten deuten auf das Vorliegen von NbO im Fall von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nb und von  $\text{AlTaO}_4$  im Fall von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ta hin, wobei die Dicke der Schichten an der Auflösungsgrenze von APT liegen. Für die Modellschichten im abgeschiedenen Zustand konnte abgesehen von den Segregation ein vergleichbares Ergebnis gefunden werden.

Durch Wärmebehandlungen bildet sich im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ta-Schichtverbund bei  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  eine ausgeprägte  $\text{AlTaO}_4$ -Zwischenschicht, in der entsprechenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nb-Probe dagegen keine mit REM-Methoden auflösbare Reaktionsschicht. Durch Untersuchung einer bei  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  und geringem Sauerstoffpartialdruck behandelten Probe konnte mit APT und TEM die Diffusion von O an Nb-Korngrenzen bis ans Substrat gezeigt werden. An Tripellinien am Substrat liegt dabei eine hohe Sauerstoffaktivität vor, die eine Reaktion von zu  $\text{NbO}_2$  oxidiertem  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und weiterem Sauerstoff zu  $\text{AlNbO}_4$  ermöglicht. Bei diesen Temperaturen konnte eine Auflösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  beobachtet werden. Die Ausbildung der  $\text{AlTaO}_4$ -Reaktionsschicht zwischen Substrat und Ta-Schicht benötigt zusätzlichen Sauerstoff, welcher demnach ebenfalls durch Diffusion von O an Ta-Korngrenzen zur Verfügung gestellt wird.

Für weitere Versuche im System Al-Nb-O wurde eine Reihe von Nb-Al-Schichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen abgeschieden. Der Nb-Mischkristall weist unter den herrschenden Bedingungen für Al eine maximale Löslichkeit von 9 At.-% auf. Für höhere Al-Gehalte liegen anstelle des Mischkristalls die entsprechenden Niobaluminide vor. Die Nb-Al-Schichten zeigen abhängig von ihrer Zusammensetzung eine sehr unterschiedliche Oxidphasenbildung. Bei etwa 5 At.-% Al setzt sich die Schicht vollständig in Al-Niobate um. Bei rund 8 At.-% ist eine beginnende Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen erkennbar, die bei etwa 12,5 At.-% unter Ausbleiben von Niobatbildung deutlich ausgeprägt ist. Für höhere Al-Gehalte sind deutlich gröbere Ausscheidungen und schließlich das Ausbleiben

von jeglichen Nioboxiden zu erkennen. Obwohl nicht aus den thermodynamischen Daten vorhergesagt, konnte zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen und umliegendem  $\text{NbO}$  eine dünne  $\text{AlNbO}_4$ -Schicht gefunden werden, während an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Grenzflächen erwartungsgemäß keine weitere Oxidschicht vorliegt. Aufgrund der gegenüber Al sehr hohen Permeabilität von  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  für Sauerstoff konnte die selektive Oxidation von Al nicht ausschließlich an Nb-Korngrenzen erfolgen, um eine beginnende Reaktion am Substrat – wie in Abschnitt 5.2.3 gefunden – zu unterbinden. Die Versprödung der abgedehnten Schichten durch die Bildung von Niobaluminiden führt zudem zum Ablösen und schließlich zur beidseitigen Oxidation der Schicht. Somit liegt für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(Nb-Al)-Schichtsysteme eine Kompromiss-situation aus einerseits guter Adhäsion und schlechter Passivierung bei geringen Al-Gehalten, andererseits Passivierung durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung mit schlechter Haftung am Substrat bei höheren Al-Gehalten vor. Das plastische Formänderungsvermögen der Niobaluminide kann – wie in Abschnitt 2.2 beschrieben – durch Legieren mit Ti erhöht werden, jedoch nimmt der Schmelzpunkt mit zunehmendem Ti-Gehalt drastisch ab. Bei der Betrachtung eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-Nb-Schichtsystems wurde der Einfluss hoher C-Aktivitäten zwischen Substrat und Metallschicht untersucht. Nach der Behandlung bei  $1600^\circ\text{C}$  konnten Poren mit gegenüber der C-Ausgangsschichtdicke deutlich größeren Dimensionen an der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Grenzfläche beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung ist die Bildung von Niobkarbiden, welche sich aufgrund der bei höheren Temperaturen ausgeprägteren Löslichkeit von C in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  auflösen. Weitere Untersuchungen sind für die Aufklärung des Phänomens notwendig.

Für weitere Arbeiten könnte an unterschiedlichen Stellen angesetzt werden. Bei der Modellierung des Phasendiagramms Al-Nb-O sollte die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  berücksichtigt werden, wie sie von Burger und Co-Autoren [176, 212] und in dieser Arbeit festgestellt wurde. Die zurzeit verfügbaren Daten sagen ein Gleichgewicht von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  trotz hoher Einzellöslichkeiten von O und Al im Refraktärmetall voraus. Für das Auftreten von  $\text{AlNbO}_4$  an der Grenzfläche erscheint das Auflösen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jedoch nicht entscheidend. Der in Abschnitt 5.3.3 gezeigte Versuch der Einstellung einer selektiven Oxidation von Al an Nb-Korngrenzen könnte aufgrund der deutlich höheren Al-Diffusivität bei höheren Temperaturen gelingen. Daneben wäre eine Untersuchung des Al-Ta-Systems vielversprechend. In  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$  sind bei den betrachteten  $1450^\circ\text{C}$  etwa 2,5 At.-% Al löslich [222]; deutlich weniger als jene in  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  (etwa 11 At.-% [35]). Da beide Metalle eine etwa gleiche Löslichkeit für O besitzen, die Diffusivität von Al in  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$  gegenüber  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$  um eine Größenordnung höher und jene von O etwa vier Größenordnungen geringer ist, besitzt Al in  $\text{Ta}_{\text{bcc}}$  eine deutlich geringere Permeabilität. Ein Nachteil ist dagegen die Sprödigkeit der Tantalaluminide, welche Kristallstrukturen mit geringer Symmetrie besitzen.

Der Erhalt einer einphasigen  $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Matrix zur Wahrung einer ausreichenden Duktilität bei gleichzeitig hoher Wärmebeständigkeit unter Vermeidung binärer Nioboxide und Niobate kann durch externes Aufbringen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Passivierungsschichten erfolgen. Erste Ansätze mit Flamm-spritzversuchen wurden von Zienert und Aneziris vorgestellt [221] und können für gesinterte oder kaltisostatisch gepresste Verbundwerkstoffe genutzt werden.

## 9 Literatur

- [1] C. Sadik, I.-E. El Amrani und A. Albizane. „Recent advances in silica-alumina refractory: A review“. In: *J. Asian Ceram. Soc.* 2.2 (2014), S. 83–96. DOI: [10.1016/j.jascer.2014.03.001](https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.03.001).
- [2] E. Storti, J. Fruhstorfer, B. Luchini, A. Jiříčková, O. Jankovský und C. G. Aneziris. „Graphene-reinforced carbon-bonded coarse-grained refractories“. In: *Materials* 15.1 (2022), S. 1–19. DOI: [10.3390/ma15010186](https://doi.org/10.3390/ma15010186).
- [3] J. Solarek. „Mechanisches Verhalten von kohlenstoffgebundenen Feuerfestwerkstoffen bis 1500°C“. Diss. 2019. URL: <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:105-qucosa2-374323> (besucht am 11. 12. 2023).
- [4] R. Naghizadeh, F. Golestani-Fard und H. R. Rezaie. „Stability and phase evolution of mullite in reducing atmosphere“. In: *Mater. Charact.* 62.5 (2011), S. 540–544. DOI: [10.1016/j.matchar.2011.03.013](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.03.013).
- [5] Forschungsgemeinschaft Feuerfest e.V. *Schlussbericht zum Verbundprojekt "Verbesserung des Verschleißverhaltens feuerfesten Materials gegenüber Schlacken und anderen Schmelzen" für den Bewilligungszeitraum 01.10.2006-30.09.2009*. Techn. Ber. Bonn, 2010. URL: <https://edocs.tib.eu/files/e01fb11/665978081.pdf>.
- [6] T. Zienert, D. Endler, J. Hubalkova, P. Gehre, M. K. Eusterholz, T. Boll, M. Heilmaier, G. Günay, A. Weidner, H. Biermann, B. Kraft, S. Wagner und C. G. Aneziris. „Coarse-grained refractory composite castables based on alumina and niobium“. In: *Adv. Eng. Mater.* 2200296 (2022). DOI: [10.1002/adem.202200296](https://doi.org/10.1002/adem.202200296). URL: <https://doi.org/10.1002/adem.202200296>.
- [7] V. D. Krstic. „On the fracture of brittle-matrix/ductile-particle composites“. In: *Philos. Mag. A* 48.5 (1983), S. 695–708. DOI: [10.1080/01418618308236538](https://doi.org/10.1080/01418618308236538).
- [8] L. S. Sigl, P. A. Mataga, B. J. Dalgleish, R. M. McMeeking und A. G. Evans. „On the toughness of brittle materials reinforced with a ductile phase“. In: *Acta Metall.* 36.4 (1988), S. 945–953. DOI: [10.1016/0001-6160\(88\)90149-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90149-6).
- [9] B. D. Flinn, M. Rühle und A. G. Evans. „Toughening in Composites of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced with Al“. In: *Acta Metall.* 37.11 (1989), S. 3001–3006. DOI: [10.1016/0001-6160\(89\)90336-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90336-2).
- [10] K. E. Thomson, D. Jiang, J. A. Lemberg, K. J. Koester, R. O. Ritchie und A. K. Mukherjee. „In situ bend testing of niobium-reinforced alumina nanocomposites with and without single-walled carbon nanotubes“. In: *Mater. Sci. Eng. A* 493.1-2 (2008), S. 256–260. DOI: [10.1016/j.msea.2007.05.123](https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.123).
- [11] C. G. Aneziris. Pat. DE 10 2016 013 265.5.

- [12] C. G. Aneziris. Pat. DE 10 2017 000 624.5.
- [13] C. G. Aneziris, F. Homola und D. Borzov. „Material and process development of advanced refractories for innovative metal processing“. In: *Adv. Eng. Mater.* 6.7 (2004), S. 562–568. DOI: [10.1002/adem.200400417](https://doi.org/10.1002/adem.200400417).
- [14] Z. Fang, Hrsg. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. URL: <https://www.sciencedirect.com/journal/international-journal-of-refractory-metals-and-hard-materials> (besucht am 16. 03. 2023).
- [15] J. Davis. *Heat-Resistant Materials*. Materials Park, OH, USA: ASM International, 1997. ISBN: 0871705966. URL: <https://www.osti.gov/biblio/675561>.
- [16] J. S. Shackelford und R. H. Doremus, Hrsg. *Ceramic and Glass Materials*. New York, NY, USA: Springer Science+Business Media, 2008. ISBN: 9780387733616. DOI: [10.1007/978-0-387-73362-3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-73362-3).
- [17] P. Lipetzky. „Refractory metals: A primer“. In: *JOM* 54.3 (2002), S. 47–49. DOI: [10.1007/BF02822621](https://doi.org/10.1007/BF02822621).
- [18] G. K. White und R. B. Roberts. „Thermal expansion of reference materials: Tungsten and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“. In: *High Temp. High Press.* 15.3 (1983), S. 321–328. URL: <https://www.osti.gov/etdweb/biblio/6791433>.
- [19] K. Wang und R. Reeber. „The role of defects on thermophysical properties: thermal expansion of V, Nb, Ta, Mo and W“. In: *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 23.3 (1998), S. 101–137. DOI: [10.1016/S0927-796X\(98\)00011-4](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(98)00011-4).
- [20] C. M. Kramer. *Thermal shock resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb cermets*. Sandia Labs., Livermore, CA (USA), 1975. DOI: [10.2172/4245617](https://doi.org/10.2172/4245617).
- [21] L. Shaw, D. Miracle und R. Abbaschian. „Microstructure and mechanical properties of metal/oxide and metal/silicide interfaces“. In: *Acta Metall. Mater.* 43.12 (1995), S. 4267–4279. DOI: [10.1016/0956-7151\(95\)00130-N](https://doi.org/10.1016/0956-7151(95)00130-N).
- [22] C. Scheu, G. Dehm, W. D. Kaplan, D. E. García und N. Claussen. „Microstructure of alumina composites containing niobium and niobium aluminides“. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 83.2 (2000), S. 397–402. DOI: [10.1111/j.1151-2916.2000.tb01203.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01203.x).
- [23] D. E. García, S. Schicker, J. Bruhn, R. Janssen und N. Claussen. „Processing and Mechanical Properties of Pressureless-Sintered Niobium-Alumina-Matrix Composites“. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 81.2 (2010), S. 429–432. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1998.tb02353.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02353.x).
- [24] T. Zienert, M. Farhani, S. Dudczig und C. G. Aneziris. „Coarse-grained refractory composites based on Nb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> castables“. In: *Ceram. Int.* 44.14 (2018), S. 16809–16818. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.06.116](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.116).
- [25] A. Weidner, Y. Ranglack-Klemm, T. Zienert, C. G. Aneziris und H. Biermann. „Mechanical High-Temperature Properties and Damage Behavior of Coarse-Grained Alumina Refractory Metal Composites“. In: *Materials* 12.23 (2019), S. 3927. DOI: [10.3390/ma12233927](https://doi.org/10.3390/ma12233927).
- [26] C. B. Carter und M. G. Norton. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Springer Science+Business Media. ISBN: 0387462708. DOI: [10.1007/978-0-387-46271-4](https://doi.org/10.1007/978-0-387-46271-4).

- [27] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, H. Toulhoat und E. Artacho. „Structure and stability of aluminum hydroxides: a theoretical study“. In: *J. Phys. Chem. B* 106.20 (2002), S. 5155–5162. DOI: [10.1021/jp014182a](https://doi.org/10.1021/jp014182a).
- [28] A Dauger und D Fargeot. „TEM study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metastable phases“. In: *Radiat. Effects* 74.1-4 (1983), S. 279–289. DOI: [10.1080/00337578308218421](https://doi.org/10.1080/00337578308218421).
- [29] C. Nico, T. Monteiro und M. P. F. Graça. „Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects“. In: *Prog. Mater. Sci.* 80 (2016), S. 1–37. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2016.02.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001).
- [30] J. Halbritter. „On the Oxidation and on the Superconductivity of Niobium“. In: *Appl. Phys. A* 43 (1987), S. 1–28. DOI: [10.1007/BF00615201](https://doi.org/10.1007/BF00615201).
- [31] H. Schäfer, R. Gruehn und F. Schulte. „The modifications of niobium pentoxide“. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 5.1 (1966), S. 40–52. DOI: [10.1002/ange.19660780104](https://doi.org/10.1002/ange.19660780104).
- [32] D. Bach. „EELS investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors“. Diss. Universität Karlsruhe, 2009. DOI: [10.5445/IR/1000012945](https://doi.org/10.5445/IR/1000012945). (Besucht am 10. 11. 2023).
- [33] L. A. Reznichenko, V. V. Akhnazarova, L. A. Shilkina, O. N. Razumovskaya und S. I. Dudkina. „Invar Effect in n-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $\alpha_{ht}$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and L-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>“. In: *Crystallogr. Rep.* 54.3 (2009), S. 483–491. DOI: [10.1134/S1063774509030183](https://doi.org/10.1134/S1063774509030183).
- [34] S. M. Cardonne, P. Kumar, C. A. Michaluk und H. D. Schwartz. „Tantalum and its alloys“. In: *Int. J. Refract. Hard Met.* 13.4 (1995), S. 187–194. DOI: [10.1016/0263-4368\(95\)94023-R](https://doi.org/10.1016/0263-4368(95)94023-R).
- [35] A. Kozlov, M. Hampl, P. Rogl und Materials Science International Team, MSIT®. *Al-Nb Binary Phase Diagram Evaluation. Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data: Datasheet from MSI Eureka in SpringerMaterials*. Hrsg. von G. Effenberg. URL: [https://materials.springer.com/msi/docs/sm\\_msi\\_r\\_20\\_017289\\_01](https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_20_017289_01).
- [36] H. Clemens und S. Mayer. „Design, Processing, Microstructure, Properties, and Applications of Advanced Intermetallic TiAl Alloys“. In: *Adv. Eng. Mater.* 15.4 (2013), S. 191–215. DOI: [10.1002/adem.201200231](https://doi.org/10.1002/adem.201200231).
- [37] B. Predel. *Al-Ni (Aluminum - Nickel): Datasheet from Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry · Volume 12A: "Ac-Ag ... Au-Zr" in SpringerMaterials*. Hrsg. von B. Predel. DOI: [10.1007/10793176\\_104](https://doi.org/10.1007/10793176_104).
- [38] T. Tabaru und S. Hanada. „High temperature strength of Nb<sub>3</sub>Al-base alloys“. In: *Intermetallics* 6.7-8 (1998), S. 735–739. DOI: [10.1016/S0966-9795\(98\)00052-1](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(98)00052-1).
- [39] L. Muruges, K. T. Venkateswara Rao und R. O. Ritchie. „Crack growth in a ductile-phase-toughened Nb/Nb<sub>3</sub>Al in situ intermetallic composite under monotonic and cyclic loading“. In: *Scr. Metall. Mater.* 29.8 (1993). DOI: [10.1016/0956-716X\(93\)90186-V](https://doi.org/10.1016/0956-716X(93)90186-V).
- [40] J. Shyue, D.-H. Hou, M. Aindow und H. Fraser. „Deformation mechanisms in intermetallic compounds based on Nb<sub>3</sub>Al“. In: *Mater. Sci. Eng. A* 170.1-2 (1993), S. 1–10. DOI: [10.1016/0921-5093\(93\)90363-J](https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90363-J).

- [41] J. P. S. Pringle. „The anodic oxidation of superimposed niobium and tantalum layers: theory“. In: *Electrochim. Acta* 25.11 (1980), S. 1403–1421. DOI: [10.1016/0013-4686\(80\)87156-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(80)87156-8).
- [42] R. A. Perkins und G. H. Meier. „The oxidation behavior and protection of niobium“. In: *JOM* 42.8 (1990), S. 17–21. DOI: [10.1007/BF03221046](https://doi.org/10.1007/BF03221046).
- [43] B. Predel. *Nb-O (Niobium-Oxygen): Datasheet from Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry · Volume 5H: “Li-Mg – Nd-Zr” in SpringerMaterials*. Hrsg. von O. Madelung. 1997. DOI: [10.1007/10522884\\_2180](https://doi.org/10.1007/10522884_2180).
- [44] H. Mehrer, N. Stolica und N. A. Stolwijk. *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter Volume 26: “Diffusion in Solid Metals and Alloys”*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990. DOI: [10.1007/10390457\\_27](https://doi.org/10.1007/10390457_27).
- [45] C. Wagner. „Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen“. In: *Z. Elektrochem.* 63 (1959), S. 772–782. DOI: [10.1002/bbpc.19590630713](https://doi.org/10.1002/bbpc.19590630713).
- [46] T. Fujiwara, K. Yasuda und H. Kodama. „High-Temperature Oxidation Behavior of Nb<sub>3</sub>Al Based Alloys“. In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 288 (1992). DOI: [10.1557/PROC-288-959](https://doi.org/10.1557/PROC-288-959).
- [47] M. Steinhorst und H. J. Grabke. „Oxidation of niobium aluminide NbAl<sub>3</sub>“. In: *Mater. Sci. Eng. A* 120-121.Part 1 (1989), S. 55–59. DOI: [10.1016/0921-5093\(89\)90718-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90718-1).
- [48] D. J. Young. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. 1. Aufl. Oxford, UK: Elsevier, 2008. ISBN: 9780080445878. DOI: [10.1557/proc-81-443](https://doi.org/10.1557/proc-81-443).
- [49] H. Salmang und H. Scholze. *Keramik*. Hrsg. von R. Telle. 7. Aufl. Berlin Heidelberg: Springer, 2007. ISBN: 9783540632733. DOI: [10.1007/978-3-540-49469-0](https://doi.org/10.1007/978-3-540-49469-0).
- [50] *Almatis Product Data & Safety Data Sheets*. URL: <https://www.almatis.com/document-service/product-data-safety-data-sheets/> (besucht am 18. 12. 2023).
- [51] T. Zienert, D. Endler, J. Hubáľková, G. Günay, A. Weidner, H. Biermann, B. Kraft, S. Wagner und C. G. Aneziris. „Synthesis of niobium-alumina composite aggregates and their application in coarse-grained refractory ceramic-metal castables“. In: *Materials* 14.21 (2021). DOI: [10.3390/ma14216453](https://doi.org/10.3390/ma14216453).
- [52] *haines & maassen Produktseite Tantal*. URL: <https://www.haines-maassen.com/en/ta> (besucht am 18. 12. 2023).
- [53] B. Kraft, S. Wagner, K. G. Schell und M. J. Hoffmann. „Field-Assisted Sintering of Nb–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Materials and Investigation of Electrical Conductivity“. In: *Adv. Eng. Mater.* 2200063 (2022), S. 2200063. DOI: [10.1002/adem.202200063](https://doi.org/10.1002/adem.202200063).
- [54] B. Kraft, S. Wagner, K. G. Schell und M. J. Hoffmann. „Field assisted sintering of Ta–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite materials and investigation of electrical conductivity“. In: *Open Ceram.* 13 (2023), S. 100319. DOI: [10.1016/j.oceram.2022.100319](https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100319).
- [55] P. J. Felfer, S. P. Ringer und J. M. Cairney. „Shaping the lens of the atom probe: Fabrication of site specific, oriented specimens and application to grain boundary analysis“. In: *Ultramicroscopy* 111.6 (2011), S. 435–439. DOI: [10.1016/j.ultramic.2010.12.005](https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2010.12.005).

- [56] B. Pfeiffer, T. Erichsen, E. Epler, C. A. Volkert, P. Trompenaars und C. Nowak. „Characterization of nanoporous materials with atom probe tomography“. In: *Microsc. Microanal.* 21.3 (2015), S. 557–563. DOI: [10.1017/S1431927615000501](https://doi.org/10.1017/S1431927615000501).
- [57] C. Barroo, A. J. Akey und D. C. Bell. „Aggregated nanoparticles: Sample preparation and analysis by atom probe tomography“. In: *Ultramicroscopy* 218 (2020), S. 113082. DOI: [10.1016/j.ultramicro.2020.113082](https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2020.113082).
- [58] D. Mattox. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. 1. Aufl. Westwood, New Jersey, USA, 1998. ISBN: 0815514220. DOI: [10.1007/978-1-4615-3454-9\\_97](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3454-9_97).
- [59] W. Borchardt-Ott und H. Sowa. *Kristallographie*. Bd. 8. Springer, 2013. DOI: [10.1007/978-3-642-34811-2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-34811-2).
- [60] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung*. Bd. 2. Springer, 2009. DOI: [10.1007/978-3-8348-8232-5](https://doi.org/10.1007/978-3-8348-8232-5).
- [61] H. W. King und E. A. Payzant. „An Experimental Examination of Error Functions for Bragg-Brentano Powder Diffractometry“. In: *Adv. X-ray Anal.* 36 (1992), S. 663–670. DOI: [10.1154/S0376030800019327](https://doi.org/10.1154/S0376030800019327).
- [62] J. B. Nelson und D. P. Riley. „An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals“. In: *Proc. Phys. Soc.* 57.3 (1945), S. 160–177. DOI: [10.1088/0959-5309/57/3/302](https://doi.org/10.1088/0959-5309/57/3/302).
- [63] B. C. Kwak, G. J. Lee, J. Y. Lee, H. S. Kim, D. H. Lee und K. H. Kim. „Electrical conductivity of the solid solutions  $x\text{TiO}_2 + (1-x)\text{Lu}_2\text{O}_3$ ;  $0.05 \leq x \leq 0.15$ “. In: *Mater. Chem. Phys.* 47.2-3 (1997), S. 146–150. DOI: [10.1016/S0254-0584\(97\)80042-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)80042-9).
- [64] Ł. Rakoczy, K. Hofer, M. Grudzień-Rakoczy, B. Rutkowski, M. Goły, T. Auerbach, R. Cygan, K. G. Abstoss, A. Zielińska-Lipiec und P. Mayr. „Characterization of the microstructure, microsegregation, and phase composition of ex-situ Fe–Ni–Cr–Al–Mo–TiC<sub>p</sub> composites fabricated by three-dimensional plasma metal deposition on 10CrMo9–10 steel“. In: *Arch. Civ. Mech. Eng.* 20 (2020), S. 1–19. DOI: [10.1007/s43452-020-00132-z](https://doi.org/10.1007/s43452-020-00132-z).
- [65] N. H. Lam, R. P. Smith, N. Le, C. T. T. Thuy, M. S. Tamboli, A. M. Tamboli, S. Alshehri, M. M. Ghoneim, N. T. N. Truong und J. H. Jung. „Evaluation of the Structural Deviation of Cu/Cu<sub>2</sub>O Nanocomposite Using the X-ray Diffraction Analysis Methods“. In: *Crystals* 12.4 (2022), S. 566. DOI: [10.3390/cryst12040566](https://doi.org/10.3390/cryst12040566).
- [66] G. Winkens, A. Kauffmann, J. Herrmann, A. K. Czerny, S. Obert, S. Seils, T. Boll, C. Baruf, Y. Rao, W. A. Curtin, R. Schwaiger und M. Heilmaier. „The influence of lattice misfit on screw and edge dislocation-controlled solid solution strengthening in Mo–Ti alloys“. In: *Commun. Mater.* 4.1 (2023), S. 26. DOI: [10.1038/s43246-023-00353-8](https://doi.org/10.1038/s43246-023-00353-8).
- [67] D. B. Williams und C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy*. New York: Springer Science+Business Media, 2009. ISBN: 9780387765006. DOI: [10.1007/978-0-387-76501-3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3).
- [68] M. K. Miller, K. F. Russell und G. B. Thompson. „Strategies for fabricating atom probe specimens with a dual beam FIB“. In: *Ultramicroscopy* 102.4 (2005), S. 287–298. DOI: [10.1016/j.ultramicro.2004.10.011](https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2004.10.011).

- [69] J. M. Cairney, D. W. Saxey, D. McGrouther und S. P. Ringer. „Site-specific specimen preparation for atom probe tomography of grain boundaries“. In: *Physica B Condens. Matter* 394.2 (2007), S. 267–269. DOI: [10.1016/j.physb.2006.12.024](https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.12.024).
- [70] T. J. Prosa und D. J. Larson. „Modern Focused-Ion-Beam-Based Site-Specific Specimen Preparation for Atom Probe Tomography“. In: *Microsc. Microanal.* 23.2 (2017), S. 194–209. DOI: [10.1017/S1431927616012642](https://doi.org/10.1017/S1431927616012642).
- [71] B. W. Kempshall, L. A. Giannuzzi, B. I. Prenitzer, F. A. Stevie und S. X. Da. „Comparative evaluation of protective coatings and focused ion beam chemical vapor deposition processes“. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 20.1 (2002), S. 286. DOI: [10.1116/1.1445165](https://doi.org/10.1116/1.1445165).
- [72] D. J. Larson, T. J. Prosa, R. M. Ulfing, B. P. Geiser und T. F. Kelly. *Local Electrode Atom Probe Tomography*. New York, NY, USA: Springer Science+Business Media, 2013. ISBN: 9781461487203. DOI: [10.1007/978-1-4614-8721-0](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8721-0).
- [73] W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot und X. Sauvage, Hrsg. *Atom Probe Tomography*. London: Elsevier, 2016. ISBN: 9780128046470. DOI: [10.1016/B978-0-12-804647-0.01001-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804647-0.01001-9).
- [74] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout und D. Blavette. „A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data“. In: *Appl. Surf. Sci.* 87 (1995), S. 298–304. DOI: [10.1016/0169-4332\(94\)00561-3](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00561-3).
- [75] B. Gault, M. Müller, A. La Fontaine, M. P. Moody, A. Shariq, A. Cerezo, S. P. Ringer und G. D. Smith. „Influence of surface migration on the spatial resolution of pulsed laser atom probe tomography“. In: *J. Appl. Phys.* 108.4 (2010). DOI: [10.1063/1.3462399](https://doi.org/10.1063/1.3462399).
- [76] R. Herschitz und D. N. Seidman. „A quantitative atom-probe field-ion microscope study of the compositions of dilute Co(Nb) and Co(Fe) alloys“. In: *Surf. Sci.* 130.1 (1983), S. 63–88. DOI: [10.1016/0039-6028\(83\)90260-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90260-1).
- [77] D. A. Shashkov und D. N. Seidman. „Atomic Scale Studies of Segregation at Ceramic/Metal Heterophase Interfaces“. In: *Phys. Rev. Lett.* 75.2 (1995), S. 268–271. DOI: [10.1103/PhysRevLett.75.268](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.268).
- [78] M. K. Miller, K. F. Russell, K. Thompson, R. Alvis und D. J. Larson. „Review of atom probe FIB-based specimen preparation methods“. In: *Microsc. Microanal.* 13.6 (2007), S. 428–436. DOI: [10.1017/S1431927607070845](https://doi.org/10.1017/S1431927607070845).
- [79] P. J. Felfer, T. Alam, S. P. Ringer und J. M. Cairney. „A reproducible method for damage-free site-specific preparation of atom probe tips from interfaces“. In: *Microsc. Res. Tech.* 75.4 (2012), S. 484–491. DOI: [10.1002/jemt.21081](https://doi.org/10.1002/jemt.21081).
- [80] K. Babinsky, R. De Kloe, H. Clemens und S. Primig. „A novel approach for site-specific atom probe specimen preparation by focused ion beam and transmission electron backscatter diffraction“. In: *Ultramicroscopy* 144 (2014), S. 9–18. DOI: [10.1016/j.ultramic.2014.04.003](https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.04.003).
- [81] R. R. Keller und R. H. Geiss. „Transmission EBSD from 10 nm domains in a scanning electron microscope“. In: *J. Microsc.* 245.3 (2012), S. 245–251. DOI: [10.1111/j.1365-2818.2011.03566.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2011.03566.x).

- [82] K. P. Rice, Y. Chen, T. J. Prosa und D. J. Larson. „Implementing Transmission Electron Backscatter Diffraction for Atom Probe Tomography“. In: *Microsc. Microanal.* 22.3 (2016), S. 583–588. DOI: [10.1017/S1431927616011296](https://doi.org/10.1017/S1431927616011296).
- [83] D. Larson, D. Foord, A. Petford-Long, H Liew, M. Blamire, A Cerezo und G. Smith. „Field-ion specimen preparation using focused ion-beam milling“. In: *Ultramicroscopy* 79.1-4 (1999), S. 287–293. DOI: [10.1016/S0304-3991\(99\)00055-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(99)00055-8).
- [84] O. C. Hellman, J. B. Du Rivage und D. N. Seidman. „Efficient sampling for three-dimensional atom probe microscopy data“. In: *Ultramicroscopy* 95 (2003), S. 199–205. DOI: [10.1016/S0304-3991\(02\)00317-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(02)00317-0).
- [85] A. Lopes und K. Brodlie. „Interactive approaches to contouring and isosurfacing for geovisualization“. In: *Exploring Geovisualization*. Hrsg. von J. Dykes, A. MaEachren und M.-J. Kraak. Amsterdam; Heidelberg [u.a.]: Elsevier, 2005, S. 345–361. DOI: [10.1016/B978-008044531-1/50435-8](https://doi.org/10.1016/B978-008044531-1/50435-8).
- [86] O. C. Hellman, J. A. Vandembroucke, J. Rüsing, D. Isheim und D. N. Seidman. „Analysis of three-dimensional atom-probe data by the proximity histogram“. In: *Microsc. Microanal.* 6.5 (2000), S. 437–444. DOI: [10.1007/S100050010051](https://doi.org/10.1007/S100050010051).
- [87] J. Rüsing, J. T. Sebastian, O. C. Hellman und D. N. Seidman. „Three-dimensional Investigation of Ceramic/Metal Heterophase Interfaces by Atom-probe Microscopy“. In: *Microsc. Microanal.* 6.5 (2000), S. 445–451. DOI: [10.1007/s100050010050](https://doi.org/10.1007/s100050010050).
- [88] T. Boll, K. A. Unocic, B. A. Pint und K. Stiller. „Interfaces in Oxides Formed on NiAlCr Doped with Y, Hf, Ti, and B“. In: *Microsc. Microanal.* 23.2 (2017), S. 396–403. DOI: [10.1017/S1431927617000186](https://doi.org/10.1017/S1431927617000186).
- [89] P. J. Felfer, B. Scherrer, J. Demeulemeester, W. Vandervorst und J. M. Cairney. „Mapping interfacial excess in atom probe data“. In: *Ultramicroscopy* 159 (2015), S. 438–444. DOI: [10.1016/j.ultramic.2015.06.002](https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.06.002).
- [90] M. K. Miller und M. G. Hetherington. „Local magnification effects in the atom probe“. In: *Surf. Sci.* 246.1-3 (1991), S. 442–449. DOI: [10.1016/0039-6028\(91\)90449-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90449-3).
- [91] D. G. Brandon. „The field evaporation of dilute alloys“. In: *Surf. Sci.* 5.1 (1966), S. 137–146. DOI: [10.1016/0039-6028\(66\)90055-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(66)90055-0).
- [92] P. J. Felfer, B. Gault, G. Sha, L. Stephenson, S. P. Ringer und J. M. Cairney. „A new approach to the determination of concentration profiles in atom probe tomography“. In: *Microsc. Microanal.* 18.2 (2012), S. 359–364. DOI: [10.1017/S1431927611012530](https://doi.org/10.1017/S1431927611012530).
- [93] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney und S. P. Ringer. „Atom probe crystallography“. In: *Mater. Today* 15.9 (2012), S. 378–386. DOI: [10.1016/S1369-7021\(12\)70164-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70164-5).
- [94] B. W. Krakauer und D. N. Seidman. „Absolute atomic-scale measurements of the Gibbsian interfacial excess of solute at internal interfaces“. In: *Phys. Rev. B* 48.9 (1993), S. 6724–6727. DOI: [10.1103/PhysRevB.48.6724](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.6724).
- [95] M. K. Miller und G. D. W. Smith. „Atom probe analysis of interracial segregation“. In: *Appl. Surf. Sci.* 87-88 (1995), S. 243–250. DOI: [10.1016/0169-4332\(94\)00493-5](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00493-5).
- [96] M. Miller und H. Kurishita. „APFIM Characterization of Grain Boundary Segregation in Titanium Carbide-Doped Molybdenum“. In: *J. Phys. IV* 6 (1996), S. C5–265. DOI: [10.1051/jp4:1996543](https://doi.org/10.1051/jp4:1996543).

- [97] M. P. Seah und E. D. Hondros. „Grain boundary segregation“. In: *Proc. R. Soc. Lond. A* 335 (1973), S. 191–212. DOI: [10.1098/rspa.1973.0121](https://doi.org/10.1098/rspa.1973.0121).
- [98] P. Lejcek. *Grain Boundary Segregation in Metals*. 1. Aufl. Springer Berlin, Heidelberg, 2010. ISBN: 9783642125041. URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-12505-8>.
- [99] A. Kumar und B. L. Eyre. „Grain boundary segregation and intergranular fracture in molybdenum“. In: *Proc. R. Soc. Lond. A*. 370.1743 (1980), S. 431–458. DOI: [10.1098/rspa.1980.0043](https://doi.org/10.1098/rspa.1980.0043).
- [100] B. Mintz, H. Ke und G. D. W. Smith. „Grain size strengthening in steel and its relationship to grain boundary segregation of carbon“. In: *Mater. Sci. Technol.* 8.6 (1992), S. 537–540. DOI: [10.1179/mst.1992.8.6.537](https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.6.537).
- [101] E. A. Marquis, N. A. Yahya, D. J. Larson, M. K. Miller und R. I. Todd. „Probing the improbable: Imaging C atoms in alumina“. In: *Mater. Today* 13.10 (2010), S. 34–36. DOI: [10.1016/S1369-7021\(10\)70184-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70184-X).
- [102] L.-O. Cohen, P. Ghosh, A. Berner, R. Marder und W. D. Kaplan. „The Solubility Limit of Carbon in Alumina at 1,600°C“. In: *Microsc. Microanal.* (2022), S. 1–11. DOI: [10.1017/s1431927622012491](https://doi.org/10.1017/s1431927622012491).
- [103] M. Michálek, M. Michálková, G. Blugan und J. Kuebler. „Effect of carbon contamination on the sintering of alumina ceramics“. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 38.1 (2018), S. 193–199. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.011](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.011).
- [104] J. R. Smith, T. Hong und D. J. Srolovitz. „Metal-Ceramic Adhesion and the Harris Functional“. In: *Phys. Rev. Lett.* 72.25 (1994), S. 4021–4024. DOI: [10.1103/PhysRevLett.72.4021](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.4021).
- [105] H. Saage, M. Krüger, D. Sturm, M. Heilmaier, J. H. Schneibel, E. George, L. Heatherly, C. Somsen, G. Eggeler und Y. Yang. „Ductilization of Mo-Si solid solutions manufactured by powder metallurgy“. In: *Acta Mater.* 57.13 (2009), S. 3895–3901. DOI: [10.1016/j.actamat.2009.04.040](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.040).
- [106] M. Seah. „Grain boundary segregation“. In: *J. Phys. F: Met. Phys.* 10.6 (1980), S. 1043. DOI: [10.1088/0305-4608/10/6/006](https://doi.org/10.1088/0305-4608/10/6/006).
- [107] D. Raabe, M. Herbig, S. Sandlöbes, Y. Li, D. Tytko, M. Kuzmina, D. Ponge und P. Choi. „Grain boundary segregation engineering in metallic alloys: A pathway to the design of interfaces“. In: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 18.4 (2014), S. 253–261. DOI: [10.1016/j.cossms.2014.06.002](https://doi.org/10.1016/j.cossms.2014.06.002).
- [108] Z. Wang, H. Wu, Y. Wu, H. Huang, X. Zhu, Y. Zhang, H. Zhu, X. Yuan, Q. Chen, S. Wang u. a. „Solving oxygen embrittlement of refractory high-entropy alloy via grain boundary engineering“. In: *Mater. Today* 54 (2022), S. 83–89. DOI: [10.1016/j.mattod.2022.02.006](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2022.02.006).
- [109] N. Terao. „Structure des Carbures de Niobium“. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 3.2 (1964), S. 104–111. DOI: [10.1143/JJAP.3.104](https://doi.org/10.1143/JJAP.3.104).
- [110] M. K. Eusterholz, T. Boll, J. Gebauer, A. Weidner, A. Kauffmann, P. Franke, H. J. Seifert, H. Biermann, C. G. Aneziris und M. Heilmaier. „High-Temperature Ternary Oxide

- Phases in Tantalum / Niobium–Alumina Composite Materials“. In: *Adv. Eng. Mater.* 2200161 (2022), S. 1–7. DOI: [10.1002/adem.202200161](https://doi.org/10.1002/adem.202200161).
- [111] R. Kirchhofer, M. C. Teague und B. P. Gorman. „Thermal effects on mass and spatial resolution during laser pulse atom probe tomography of cerium oxide“. In: *J. Nucl. Mater.* 436.1-3 (2013), S. 23–28. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2012.12.052](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.12.052).
- [112] *Periodic Table of the Isotopes for Atom Probe Tomography*. URL: <https://www.atomprobe.com/keyaptlinks/getyourperiodictable> (besucht am 18. 11. 2023).
- [113] C. Oberdorfer und G. Schmitz. „On the field evaporation behavior of dielectric materials in three-dimensional atom probe: A numeric simulation“. In: *Microsc. Microanal.* 17.1 (2011), S. 15–25. DOI: [10.1017/S1431927610093888](https://doi.org/10.1017/S1431927610093888).
- [114] T. T. Tsong. „Field ion image formation“. In: *Surf. Sci.* 70.1 (1978), S. 211–233. DOI: [10.1016/0039-6028\(78\)90410-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(78)90410-7).
- [115] D. Blavette, P. Duval, L. Letellier und M. Guttman. „Atomic-scale APFIM and TEM investigation of grain boundary microchemistry in astroloy nickel base superalloys“. In: *Acta Mater.* 44.12 (1996), S. 4995–5005. DOI: [10.1016/S1359-6454\(96\)00087-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00087-0).
- [116] A. Portavoce, I. Blum, K. Hoummada, D. Mangelinck, L. Chow und J. Bernardini. „Original methods for diffusion measurements in polycrystalline thin films“. In: *Defect Diffus. Forum* 322 (2012), S. 129–150. DOI: [10.4028/www.scientific.net/DDF.322.129](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.322.129).
- [117] S. Kölling und W. Vandervorst. „Failure mechanisms of silicon-based atom-probe tips“. In: *Ultramicroscopy* 109.5 (2009), S. 486–491. DOI: [10.1016/j.ultramicro.2008.11.013](https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2008.11.013).
- [118] M. P. Moody, L. T. Stephenson, A. V. Ceguerra und S. P. Ringer. „Quantitative binomial distribution analyses of nanoscale like-solute atom clustering and segregation in atom probe tomography data“. In: *Microsc. Res. Tech.* 71.7 (2008), S. 542–550. DOI: [10.1002/jemt.20582](https://doi.org/10.1002/jemt.20582).
- [119] T. F. Kelly und M. K. Miller. „Invited review article: Atom probe tomography“. In: *Rev. Sci. Instrum.* 78.3 (2007). DOI: [10.1063/1.2709758](https://doi.org/10.1063/1.2709758).
- [120] M. K. Miller, A. Cerezo, M. Hetherington und G. D. Smith. *Atom probe field ion microscopy*. Oxford university press, 1996. ISBN: 9781383022575. DOI: [10.1093/oso/9780198513872.001.0001](https://doi.org/10.1093/oso/9780198513872.001.0001).
- [121] F. Vurpillot, A. Bostel und D. Blavette. „Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe“. In: *Appl. Phys. Lett.* 76.21 (2000), S. 3127–3129. DOI: [10.1063/1.126545](https://doi.org/10.1063/1.126545).
- [122] D. Raabe, S. Sandlöbes, J. Millán, D. Ponge, H. Assadi, M. Herbig und P.-P. Choi. „Segregation engineering enables nanoscale martensite to austenite phase transformation at grain boundaries: a pathway to ductile martensite“. In: *Acta Mater.* 61.16 (2013), S. 6132–6152. DOI: [10.1016/j.actamat.2013.06.055](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.055).
- [123] M. Herbig, D. Raabe, Y. J. Li, P. Choi, S. Zaeferrer und S. Goto. „Atomic-scale quantification of grain boundary segregation in nanocrystalline material“. In: *Phys. Rev. Lett.* 112.12 (2014), S. 126103. DOI: [10.1103/PhysRevLett.112.126103](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.126103).

- [124] M. Wagner, T. Wagner, D. L. Carroll, J. Marien, D. A. Bonnell und M. Rühle. „Model Systems for Metal-Ceramic Interface Studies“. In: *MRS Bull.* 22.8 (1997), S. 42–48. DOI: [10.1557/S0883769400033807](https://doi.org/10.1557/S0883769400033807).
- [125] J. T. Sebastian. „Nanoscale Three-Dimensional Studies of Segregation at Ceramic/Metal Interfaces“. Diss. Northwestern University, 2004, S. 1–266. ISBN: 978-8-490-22537-0. URL: <http://arc.nucapt.northwestern.edu/refbase/files/Sebastian.pdf> (besucht am 12. 11. 2023).
- [126] IEC 60050 - International Electrotechnical Vocabulary number 523-05-02: "thin film technology". 2018. URL: <https://std.iec.ch/iev/iev.nsf/display?openform&ievref=523-05-02> (besucht am 15. 12. 2023).
- [127] B. M. Vasyutinskiy, G. N. Kartmazov, Y. M. Smirnov und V. A. Finkel. „High-temperature crystalline structure of Niobium and Vanadium“. In: *Phys. Met. Metallogr.* 21.4 (1966), S. 134–135.
- [128] M. E. Straumanis und S. Zyszczyński. „Lattice parameters, thermal expansion coefficients and densities of Nb, and of solid solutions Nb–O and Nb–N–O and their defect structure“. In: *J. Appl. Crystallogr.* 3.1 (1970), S. 1–6. DOI: [10.1107/S002188987000554X](https://doi.org/10.1107/S002188987000554X).
- [129] M. K. Eusterholz, T. Boll, V. Ott, M. Stüber, Y. Lu, J. Gebauer, S. Ulrich, A. Kauffmann und M. Heilmaier. „Nanoscale oxide formation at  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Nb interfaces“. In: *Adv. Eng. Mater.* 2201441 (2023). DOI: [10.1002/adem.202201441](https://doi.org/10.1002/adem.202201441).
- [130] M. H. Mueller. „Lattice parameter of tantalum“. In: *Scr. Metall.* 11.8 (1977). DOI: [10.1016/0036-9748\(77\)90141-7](https://doi.org/10.1016/0036-9748(77)90141-7).
- [131] P. T. Moseley und C. J. Seabrook. „The crystal structure of  $\beta$ -tantalum“. In: *Acta. Cryst.* 29.5 (1973), S. 1170–1171. DOI: [10.1107/S0567740873004140](https://doi.org/10.1107/S0567740873004140).
- [132] M. W. Chase, J. L. Curnutt, H. Prophet, R. A. McDonald und A. N. Syverud. „JANAF thermochemical tables, 1975 supplement“. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 4 (1975), 1–176. DOI: [10.1063/1.555517](https://doi.org/10.1063/1.555517).
- [133] M. W. Chase, J. L. Curnutt, R. A. McDonald und A. N. Syverud. „JANAF thermochemical tables, 1978 supplement“. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 7 (1978), 793–940. DOI: [10.1063/1.555580](https://doi.org/10.1063/1.555580).
- [134] A. Chrysanthou und P. Grieveson. „The behaviour of tantalum in the presence of CO and CO/CO<sub>2</sub> mixtures at elevated temperatures“. In: *Mater. Sci. Eng. A* 194.1 (1995), S. L11–L14. DOI: [10.1016/0921-5093\(94\)02710-2](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)02710-2).
- [135] L. T. Stephenson, M. P. Moody, P. V. Liddicoat und S. P. Ringer. „New techniques for the analysis of fine-scaled clustering phenomena within atom probe tomography (APT) data“. In: *Microscopy and Microanalysis* 13.6 (2007), S. 448–463. DOI: [10.1017/S1431927607070900](https://doi.org/10.1017/S1431927607070900).
- [136] J. L. Jorda, R. Flukiger und J. Müller. „New Metallurgical Investigation of the Niobium-Aluminium System.“ In: *J. Less Common Met.* 75.2 (1980), S. 227–239. DOI: [10.1016/0022-5088\(80\)90120-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90120-4).
- [137] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder und K. A. Persson. „The Materials Project: A materials genome

- approach to accelerating materials innovation". In: *APL Mater.* 1.011002 (2013). DOI: [10.1063/1.4812323](https://doi.org/10.1063/1.4812323).
- [138] H Boller und E Parthé. „On the possibility of forming ‘pseudosilicides’“. In: *Acta Crystallogr.* 16.8 (1963), S. 830–833. DOI: [10.1107/S0365110X63002103](https://doi.org/10.1107/S0365110X63002103).
- [139] G. Brauer. „Über die Kristallstruktur von  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{NbAl}_3$ ,  $\text{TaAl}_3$ , und  $\text{ZrAl}_3$ “. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 242.1 (1939), S. 1–22. DOI: [10.1002/zaac.19392420101](https://doi.org/10.1002/zaac.19392420101).
- [140] J. Gebauer, P. Franke und H. J. Seifert. „Thermodynamic Evaluation of the system Ta–O and Preliminary Assessment of the Systems Al–Nb–O and Al–Ta–O“. In: *Adv. Eng. Mater.* 2200162 (2022), S. 2200162. DOI: [10.1002/adem.202200162](https://doi.org/10.1002/adem.202200162).
- [141] J. Thomas und T. Gemming. *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*. Wien: Springer-Verlag, 2013. ISBN: 9783709114391. DOI: [10.1007/978-3-7091-1440-7](https://doi.org/10.1007/978-3-7091-1440-7).
- [142] A. M. Sych und A. M. Golub. „Niobates and Tantalates of Tervalent Elements“. In: *Russ. Chem. Rev.* 46.3 (1977), S. 210–225. DOI: [10.1070/rc1977v046n03abeh002128](https://doi.org/10.1070/rc1977v046n03abeh002128).
- [143] H. K. Jasper-Tönnies, B. and Müller-Buschbaum. „Synthese und Struktur von  $\text{AlTaO}_4$ “. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 116 (1983), S. 113–116. DOI: [10.1002/zaac.19835040914](https://doi.org/10.1002/zaac.19835040914).
- [144] B. Sundman, H. L. Lukas und S. G. Fries. *Computational Thermodynamics: The Calphad method*. 1. Aufl. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. DOI: [10.1017/CB09780511804137](https://doi.org/10.1017/CB09780511804137).
- [145] S. P. Garg, N. Krishnamurthy, A. Awasthi und M. Venkatraman. „The O-Ta (Oxygen-Tantalum) System“. In: *J. Phase Equilibria* 4.18 (1996), S. 407–408. DOI: [10.1007/BF02648373](https://doi.org/10.1007/BF02648373).
- [146] B. F. Pedersen. „The Crystal Structure of Aluminum Niobium Oxide ( $\text{AlNbO}_4$ )“. In: *Acta Chem. Scand.* 16 (1962), S. 421–430. DOI: [10.3891/ACTA.CHEM.SCAND.16-0421](https://doi.org/10.3891/ACTA.CHEM.SCAND.16-0421).
- [147] O. Harneit und H. K. Müller-Buschbaum. „ $\text{AlTaO}_4$  mit  $\text{AlNbO}_4$ -Struktur“. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 596 (1991), S. 107–110. DOI: [10.1002/zaac.19915960115](https://doi.org/10.1002/zaac.19915960115).
- [148] M. Ardit, M. Dondi und G. Cruciani. „Structural stability, cation ordering, and local relaxation along the  $\text{AlNbO}_4$ - $\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{NbO}_4$  join“. In: *Am. Mineral.* 97 (2012), S. 910–917. DOI: [10.2138/am.2012.3977](https://doi.org/10.2138/am.2012.3977).
- [149] A. Christensen, T Johanssen und B. Lebech. „Magnetic properties and structure of chromium niobium oxide and iron tantalum oxide“. In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 9.13 (1976), S. 2601. DOI: [10.1088/0022-3719/9/13/019](https://doi.org/10.1088/0022-3719/9/13/019).
- [150] G. Sarazin. „Preparation et structure de l’orthotantalate d’aluminium“. In: *C. R. Acad. Sci.* 248 (1959), S. 815–817.
- [151] R. S. Roth und J. L. Waring. „Ixiolite and other polymorphic types of  $\text{FeNbO}_4$ “. In: *Am. Mineral.* 49.3-4 (1964), S. 242–246.
- [152] R. Wichmann und H. K. Müller-Buschbaum. „Synthese und Untersuchung von  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ -Einkristallen mit Columbit- und Rutilstruktur“. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 503.8 (1983), S. 101–105. DOI: [10.1002/zaac.19835030810](https://doi.org/10.1002/zaac.19835030810).
- [153] K. D. Rogers. „An X-ray diffraction study of semiconductor and metallic vanadium dioxide“. In: *Powder Diffr.* 8.4 (1993), S. 240–244. DOI: [10.1017/S0885715600019448](https://doi.org/10.1017/S0885715600019448).

- [154] A. Grandin, M. M. Borel, C. Michel und B. Raveau. „Ternary copper oxides with the rutile structure: The compounds  $Ti_{1-x}Cu_{x/3}Nb_{2x/3}O_2$ “. In: *Mater. Res. Bull.* 18.3 (1983), S. 239–246. DOI: [10.1016/0025-5408\(83\)90108-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(83)90108-3).
- [155] K. R. Nair und M Greenblatt. „Nonstoichiometry in quaternary transition metal oxides with the rutile structure: A case study of  $NiV_2Nb_2O_{10}$ “. In: *Mater. Res. Bull.* 18.10 (1983), S. 1257–1261. DOI: [10.1016/0025-5408\(83\)90029-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(83)90029-6).
- [156] A. J. Feighery, J. T. S. Irvine, D. P. Fagg und A. Kaiser. „Phase relations at 1500°C in the ternary system  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $TiO_2$ “. In: *J. Solid State Chem.* 143.2 (1999), S. 273–276. DOI: [10.1006/jssc.1998.8108](https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8108).
- [157] B. W. King, J. Schultz, E. A. Durbin und W. H. Duckworth. *Some properties of tantalum systems*. Techn. Ber. Battelle Memorial Inst., USA, 1956.
- [158] D. R. Lide. *CRC handbook of chemistry and physics*. Bd. 85. Boca Raton, FL, USA: CRC press, 2004. DOI: [10.1021/ja041017a](https://doi.org/10.1021/ja041017a).
- [159] L. G. Hubert-Pfalzgraf. *Niobium & tantalum: inorganic & coordination chemistry*. In: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd., 2006. DOI: [10.1002/0470862106.ia153](https://doi.org/10.1002/0470862106.ia153).
- [160] A. Parija, G. R. Waetzig, J. L. Andrews und S. Banerjee. „Traversing Energy Landscapes Away from Equilibrium: Strategies for Accessing and Utilizing Metastable Phase Space“. In: *J. Phys. Chem. C: Solid State Phys.* 122.45 (2018), S. 25709–25728. DOI: [10.1021/acs.jpcc.8b04622](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04622).
- [161] T. E. Alivio, D. G. Sellers, H. Asayesh-Ardakani, E. J. Braham, G. A. Horrocks, K. E. Pelcher, R. Villareal, L. Zuin, P. J. Shamberger, R. Arróyave u. a. „Postsynthetic Route for Modifying the Metal-Insulator Transition of  $VO_2$  by Interstitial Dopant Incorporation“. In: *Chem. Mater.* 29.12 (2017), S. 5401–5412. DOI: [10.1021/acs.chemmater.7b02029](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02029).
- [162] K. Momma und F. Izumi. „VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data“. In: *J. Appl. Crystallogr.* 44.6 (2011), S. 1272–1276. DOI: [10.1107/S0021889811038970](https://doi.org/10.1107/S0021889811038970).
- [163] E. Bauer. „Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. II“. In: *Z. Kristallogr.* 110 (1958), S. 395–431. DOI: [10.1524/zkri.1958.110.16.395](https://doi.org/10.1524/zkri.1958.110.16.395).
- [164] D. Pashley. *Processing of Metals and Alloys in Materials Science and Technology*. Hrsg. von R. W. Cahn, P. Haasen und E. J. Kramer. Weinheim, 1991. DOI: [10.1002/maco.19960470714](https://doi.org/10.1002/maco.19960470714).
- [165] T. Wagner, M. Lorenz und M. Rühle. „Thermal stability of Nb thin films on sapphire“. In: *J. Mater. Res.* 11.5 (1995), S. 1255–1264. DOI: [10.1557/JMR.1996.0160](https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0160).
- [166] J. A. Thornton. „Structure-Zone Models Of Thin Films“. In: *Model. Opt. Thin Film* 821 (1988), S. 95–105. DOI: [10.1117/12.941846](https://doi.org/10.1117/12.941846).
- [167] A. Anders. „A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching“. In: *Thin Solid Films* 518.15 (2010), S. 4087–4090. DOI: [10.1016/j.tsf.2009.10.145](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.145).
- [168] J. Musil. „Low-pressure magnetron sputtering“. In: *Vacuum* 50.3-4 (1998), S. 363–372. DOI: [10.1016/S0042-207X\(98\)00068-2](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(98)00068-2).

- [169] P. B. Barna und M. Adamik. „Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models“. In: *Thin Solid Films* 317.1-2 (1998), S. 27–33. DOI: [10.1016/S0040-6090\(97\)00503-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00503-8).
- [170] H. Ren und M. Sosnowski. „Tantalum thin films deposited by ion assisted magnetron sputtering“. In: *Thin Solid Films* 516.8 (2008), S. 1898–1905. DOI: [10.1016/j.tsf.2007.10.127](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.127).
- [171] M. H. Read und C. Altman. „A new structure in tantalum thin films“. In: *Appl. Phys. Lett.* 7.3 (1965), S. 51–52. DOI: [10.1063/1.1754294](https://doi.org/10.1063/1.1754294).
- [172] S. L. Lee, M. Doxbeck, J. Mueller, M. Cipollo und P. Cote. „Texture, structure and phase transformation in sputter beta tantalum coating“. In: *Surf. Coat. Technol.* 177-178 (2004), S. 44–51. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2003.06.008](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.06.008).
- [173] R. Hoogeveen, M. Moske, H. Geisler und K. Samwer. „Texture and phase transformation of sputter-deposited metastable Ta films and TaCu multilayers“. In: *Thin Solid Films* 275.1-2 (1996), S. 203–206. DOI: [10.1016/0040-6090\(95\)07043-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)07043-5).
- [174] L. A. Clevenger, A. Mutscheller, J. M. E. Harper, C. Cabral Jr und K. Barmak. „The relationship between deposition conditions, the beta to alpha phase transformation, and stress relaxation in tantalum thin films“. In: *J. Appl. Phys.* 72.10 (1992), S. 4918–4924. DOI: [10.1063/1.352059](https://doi.org/10.1063/1.352059).
- [175] L. Gladczuk, A. Patel, C. S. Paur und M. Sosnowski. „Tantalum films for protective coatings of steel“. In: *Thin Solid Films* 467.1-2 (2004), S. 150–157. DOI: [10.1016/j.tsf.2004.04.041](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.04.041).
- [176] K. Burger, W. Mader und M. Rühle. „Structure, chemistry and diffusion bonding of metal/ceramic interfaces“. In: *Ultramicroscopy* 22.1-4 (1987), S. 1–13. DOI: [10.1016/0304-3991\(87\)90045-3](https://doi.org/10.1016/0304-3991(87)90045-3).
- [177] W. Mader und M. Rühle. „Electron microscopy studies of defects at diffusion-bonded Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces“. In: *Acta Metall.* 37.3 (1989), S. 853–866. DOI: [10.1016/0001-6160\(89\)90012-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90012-6).
- [178] J. Mayer, J. A. Dura, C. P. Flynn und M. Rühle. „Electron microscopy studies of Nb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces formed by molecular beam epitaxy“. In: *Surf. Coat. Technol.* 43-44.1 (1990), S. 199–212. DOI: [10.1016/0257-8972\(90\)90074-M](https://doi.org/10.1016/0257-8972(90)90074-M).
- [179] G. Gutekunst, J. Mayer und M. Rühle. „Atomic structure of epitaxial Nb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces I. Coherent regions“. In: *Philos. Mag. A* 75.5 (1997), S. 1329–1355. DOI: [10.1080/01418619708209859](https://doi.org/10.1080/01418619708209859).
- [180] G. Gutekunst, J. Mayer, V. Vitek und M. Rühle. „Atomic structure of epitaxial Nb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces II. Misfit dislocations“. In: *Philos. Mag. A* 75.5 (1997), S. 1357–1382. DOI: [10.1080/01418619708209860](https://doi.org/10.1080/01418619708209860).
- [181] J. Mayer und C. P. Flynn. „High-resolution electron microscopy studies of Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces“. In: *Ultramicroscopy* 33.1 (1990), S. 51–61. DOI: [10.1016/0304-3991\(90\)90104-T](https://doi.org/10.1016/0304-3991(90)90104-T).
- [182] W. Mader. „TEM Analysis of Interfaces Between Nb and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Precipitates“. In: *MRS Proc.* 82 (1986), S. 403. DOI: [10.1557/PROC-82-403](https://doi.org/10.1557/PROC-82-403).

- [183] M Kuwabara, J. C. H. Spence und M Rühle. „On the atomic structure of the Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface and the growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles“. In: *J. Mater. Res.* 4.4 (1989), S. 972–977. DOI: [10.1557/JMR.1989.0972](https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0972).
- [184] T. Wagner. „High temperature epitaxial growth and structure of Nb films on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)“. In: *J. Mater. Res.* 13.3 (1997), S. 693–702. DOI: [10.1557/JMR.1998.0087](https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0087).
- [185] S. Durbin, J. Cunningham, M. Mochel und C. Flynn. „Nb-Ta metal superlattices“. In: *J. Phys. F: Met. Phys.* 11.9 (1981), S. L223–L226. DOI: [10.1088/0305-4608/11/9/001](https://doi.org/10.1088/0305-4608/11/9/001).
- [186] S. M. Durbin, J. E. Cunningham und C. P. Flynn. „Growth of single-crystal metal superlattices in chosen orientations“. In: *J. Phys. F: Met. Phys.* 12.6 (1982), S. L75–L78. DOI: [10.1088/0305-4608/12/6/001](https://doi.org/10.1088/0305-4608/12/6/001).
- [187] D. W. Saxey. „Correlated ion analysis and the interpretation of atom probe mass spectra“. In: *Ultramicroscopy* 111.6 (2011), S. 473–479. DOI: [10.1016/j.ultramic.2010.11.021](https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2010.11.021).
- [188] D. Santhanagopalan, D. K. Schreiber, D. E. Perea, R. L. Martens, Y. Janssen, P. Khalifah und Y. S. Meng. „Effects of laser energy and wavelength on the analysis of LiFePO<sub>4</sub> using laser assisted atom probe tomography“. In: *Ultramicroscopy* 148 (2015), S. 57–66. DOI: [10.1016/j.ultramic.2014.09.004](https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.09.004).
- [189] B. Gault, D. W. Saxey, M. W. Ashton, S. B. Sinnott, A. N. Chiaramonti, M. P. Moody und D. K. Schreiber. „Behavior of molecules and molecular ions near a field emitter“. In: *New J. Phys.* 18.3 (2016), S. 033031. DOI: [10.1088/1367-2630/18/3/033031](https://doi.org/10.1088/1367-2630/18/3/033031).
- [190] M. Karahka, Y. Xia und H. J. Kreuzer. „The mystery of missing species in atom probe tomography of composite materials“. In: *Appl. Phys. Lett.* 107.6 (2015), S. 2–6. DOI: [10.1063/1.4928625](https://doi.org/10.1063/1.4928625).
- [191] M. Bachhav, F. Danoix, B. Hannyoyer, J. M. Bassat und R. Danoix. „Investigation of O-18 enriched hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by laser assisted atom probe tomography“. In: *Int. J. Mass. Spectrom.* 335 (2013), S. 57–60. DOI: [10.1016/j.ijms.2012.10.012](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2012.10.012).
- [192] T. Kinno, M. Tomita, T. Ohkubo, S. Takeno und K. Hono. „Laser-assisted atom probe tomography of 18O-enriched oxide thin film for quantitative analysis of oxygen“. In: *Appl. Surf. Sci.* 290 (2014), S. 194–198. DOI: [10.1016/j.apsusc.2013.11.039](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.039).
- [193] J. M. Garcia, B. W. Caplins, A. N. Chiaramonti, L. Miaja-Avila und N. A. Sanford. „A Comprehensive Examination of Aluminum Oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Using Extreme and Near Ultraviolet Laser-Assisted Atom Probe Tomography“. In: *Microsc. Microanal.* 29.1 (2023), S. 83–84. DOI: [10.1093/micmic/ozad067.033](https://doi.org/10.1093/micmic/ozad067.033).
- [194] L. Miaja-Avila, B. W. Caplins, A. N. Chiaramonti, P. T. Blanchard, M. D. Brubaker, A. V. Davydov, D. R. Diercks, B. P. Gorman, A. Rishinaramangalam, D. F. Feezell u. a. „Extreme Ultraviolet Radiation Pulsed Atom Probe Tomography of III-Nitride Semiconductor Materials“. In: *J. Phys. Chem. C* 125.4 (2021), S. 2626–2635. DOI: [10.1021/acs.jpcc.0c08753](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08753).
- [195] A. N. Chiaramonti, L. Miaja-Avila, B. W. Caplins, P. T. Blanchard, D. R. Diercks, B. P. Gorman und N. A. Sanford. „Field Ion Emission in an Atom Probe Microscope Triggered by Femtosecond-Pulsed Coherent Extreme Ultraviolet Light“. In: *Microsc. Microanal.* 26.2 (2020), S. 258–266. DOI: [10.1017/S1431927620000203](https://doi.org/10.1017/S1431927620000203).

- [196] E. R. Pollard Jr. „Electronic properties of niobium monoxide.“ Diss. Massachusetts Institute of Technology, 1968.
- [197] E. Z. Kurmaev, A. Moewes, O. G. Bureev, I. A. Nekrasov, V. M. Cherkashenko, M. A. Korotin und D. L. Ederer. „Electronic structure of niobium oxides“. In: *J. Alloys Compd.* 347.1-2 (2002), S. 213–218. DOI: [10.1016/S0925-8388\(02\)00765-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00765-X).
- [198] M. Zhang und Y. Chang. „Phase Diagrams of Ti-Al-C, Ti-Y-O, Nb-Y-O, and Nb-Al-O at 1100°C“. In: *J. Phase Equilibria* 15.5 (1994), S. 470–472. DOI: [10.1007/BF02649396](https://doi.org/10.1007/BF02649396).
- [199] D. Prokoshkina, V. A. Esin, G. Wilde und S. V. Divinski. „Grain boundary width, energy and self-diffusion in nickel: Effect of material purity“. In: *Acta Mater.* 61.14 (2013), S. 5188–5197. DOI: [10.1016/j.actamat.2013.05.010](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.05.010).
- [200] M. R. Chellali, L. Zheng, R. Schlesiger, B. Bakhti, A. Hamou, J. Janovec und G. Schmitz. „Grain boundary segregation in binary nickel–bismuth alloy“. In: *Acta Mater.* 103 (2016), S. 754–760. DOI: [10.1016/j.actamat.2015.11.003](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.003).
- [201] A. L. Stepanov und I. B. Khaibullin. „Fabrication of metal nanoparticles in sapphire by low-energy ion implantation“. In: *Rev. Adv. Mater. Sci.* 9.2 (2005), S. 109–129.
- [202] D. S. Dallaeva, B. A. Bilalov, M. A. Gitikchiev, G. D. Kardashova, G. K. Safaraliev, P. Tománek, P. Škarvada und S. Smith. „Structural properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlN thin film prepared by magnetron sputtering of Al in HF-activated nitrogen plasma“. In: *Thin Solid Films* 526 (2012), S. 92–96. DOI: [10.1016/j.tsf.2012.11.023](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.023).
- [203] G. Brauer und R. Lesser. „Karbonitride des Niobs“. In: *Z. Metallkde* 50.8 (1959), S. 487–492. DOI: [10.1515/ijmr-1959-500809](https://doi.org/10.1515/ijmr-1959-500809).
- [204] K. Hauffe und H. Pfeiffer. „Über die Mitwirkung von Phasengrenzreaktionen bei der Oxydation von Metallen und Legierungen bei höheren Temperaturen“. In: *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 56.4 (1952), S. 390–398. DOI: [10.1002/bbpc.19520560429](https://doi.org/10.1002/bbpc.19520560429).
- [205] F. Pettit, R. Yinger und J. B. Wagner Jr. „The mechanism of oxidation of iron in carbon monoxide-carbon dioxide mixtures“. In: *Acta Metall.* 8.9 (1960), S. 617–623. DOI: [10.1016/0001-6160\(60\)90016-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(60)90016-X).
- [206] C. F. Cullis und J. G. Yates. „Reaction of carbon with nitrogen“. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 60 (1964), S. 141–148. DOI: [10.1039/tf9646000141](https://doi.org/10.1039/tf9646000141).
- [207] A. Khvan, V. Kuznetsov und Materials Science International Team, MSIT®. *C-N-Nb Ternary Phase Diagram Evaluation. Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data: Datasheet from MSI Eureka in SpringerMaterials*. Hrsg. von G. Effenberg. URL: [https://materials.springer.com/msi/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_012824\\_01](https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_012824_01).
- [208] D. Endler, T. Zienert, V. Rountos, J. Hubáľková, P. Gehre und C. G. Aneziris. „Low Shrinkage, Coarse-Grained Tantalum–Alumina Refractory Composites via Cold Iso-static Pressing“. In: *Adv. Eng. Mater.* 24.8 (2022). DOI: [10.1002/adem.202200754](https://doi.org/10.1002/adem.202200754).
- [209] B. Lönnberg, T. Lundström und R. Tellgren. „A neutron powder diffraction study of Ta<sub>2</sub>C and W<sub>2</sub>C“. In: *J. Less Common Met.* 120.2 (1986), S. 239–245. DOI: [10.1016/0022-5088\(86\)90648-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90648-X).

- [210] E. Storti, M. Neumann, T. Zienert, J. Hubálková und C. Aneziris. „Full and Hollow Metal – Ceramic Beads Based on Tantalum and Alumina Produced by Alginate Gelation“. In: 2200381 (2022), S. 1–11. DOI: [10.1002/adem.202200381](https://doi.org/10.1002/adem.202200381).
- [211] M. Backhaus-Ricoult. „Diffusion Processes and Interphase Boundary Morphology in Ternary Metal-Ceramic Systems“. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90 (1986), S. 684–690. DOI: [10.1002/bbpc.19860900813](https://doi.org/10.1002/bbpc.19860900813).
- [212] K. Burger und M. Rühle. „Material Transport Mechanisms during the diffusion bonding of Nb to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“. In: *Ultramicroscopy* 29.1-4 (1989), S. 88–97. DOI: [10.1016/0304-3991\(89\)90234-9](https://doi.org/10.1016/0304-3991(89)90234-9).
- [213] P. Villars und H. Okamoto, Hrsg. *Nb-O-Zr Isothermal Section of Ternary Phase Diagram: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2022” in SpringerMaterials*. URL: [https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0206809](https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0206809).
- [214] P. Villars und H. Okamoto, Hrsg. *Al-Mo-O Isothermal Section of Ternary Phase Diagram: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2022” in SpringerMaterials*. URL: [https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0204342](https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0204342).
- [215] L. Vegard. „Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome“. In: *Z. Phys.* V (1921), S. 17–26. DOI: [10.1007/BF01349680](https://doi.org/10.1007/BF01349680).
- [216] M. Rahm, R. Hoffmann und N. W. Ashcroft. „Atomic and ionic radii of elements 1–96“. In: *Chem. Eur. J.* 22.41 (2016), S. 14625–14632. DOI: [10.1002/chem.201602949](https://doi.org/10.1002/chem.201602949).
- [217] A. Vailionis, E. G. Gamaly, V. Mizeikis, W. Yang, A. V. Rode und S. Juodkakis. „Evidence of superdense aluminium synthesized by ultrafast microexplosion“. In: *Nat. Commun.* 2.1 (2011), S. 1–6. DOI: [10.1038/ncomms1449](https://doi.org/10.1038/ncomms1449).
- [218] L. Kammerdiner und H. L. Luo. „Superconductivity in the Nb-rich Nb–Al alloys“. In: *J. Appl. Phys.* 43.11 (1972), S. 4728–4731. DOI: [10.1063/1.1660995](https://doi.org/10.1063/1.1660995).
- [219] A. Pundt, E. Nikitin, P. Pekarski und R. Kirchheim. „Adhesion energy between metal films and polymers obtained by studying buckling induced by hydrogen“. In: *Acta Mater.* 52.6 (2004), S. 1579–1587. DOI: [10.1016/j.actamat.2003.12.003](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.12.003).
- [220] V. Gauthier, F. Bernard, E. Gaffet, C. Josse und J. P. Larpin. „In-situ time resolved X-ray diffraction study of the formation of the nanocrystalline NbAl<sub>3</sub> phase by mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis reaction“. In: *Mater. Sci. Eng. A* 272.2 (1999), S. 334–341. DOI: [10.1016/S0921-5093\(99\)00488-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00488-8).
- [221] T. Zienert und C. G. Aneziris. „Thermal Expansion and Phase Transformation up to 1200°C of Metastable Aluminas Produced by Flame Spraying“. In: *Crystals* 13 (2023), S. 743. DOI: [10.3390/cryst13050743](https://doi.org/10.3390/cryst13050743).
- [222] T. Velikanova, M. Turchanin, S. Ilyenko, G. Effenberg, V. Tomashik, D. Pavlyuchkov und Materials Science International Team, MSIT®. *The Al-Ta binary system: Datasheet from MSI Eureka in SpringerMaterials*. Hrsg. von G. E. Effenberg. URL: [https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_020331\\_02\\_full\\_LnkDia0](https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm_msi_r_10_020331_02_full_LnkDia0).
- [223] U. Kattner. „Al-Nb (Aluminum-Niobium)“. In: *Binary Alloy Phase Diagrams*. Hrsg. von T. B. Massalski. 2. Aufl. Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 1990, S. 179–181. DOI: [10.1002/adma.19910031215](https://doi.org/10.1002/adma.19910031215).

- [224] R. Becker, H. Hartwig, H. Köppe, V. H., V. P., R. Warncke und A. Zelle. *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*. Hrsg. von R. Warncke. 8. Aufl. 1978. ISBN: 978-3-662-06224-1. DOI: [10.1007/978-3-662-06224-1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-06224-1).
- [225] H. J. Goldschmidt. *Metal physics of interstitial alloys*. Boston, MA, USA: Springer, 1967, S. 380. ISBN: 978-1-4899-5880-8. DOI: [10.1007/978-1-4899-5880-8\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-5880-8_2).
- [226] A. Miura, T. Takei, N. Kumada, S. Wada, E. Magome, C. Moriyoshi und Y. Kuroiwa. „Bonding preference of carbon, nitrogen, and oxygen in niobium-based rock-salt structures“. In: *Inorg. Chem.* 52.17 (2013), S. 9699–9701. DOI: [10.1021/ic400830b](https://doi.org/10.1021/ic400830b).
- [227] A. Taylor und N. J. Doyle. „The thermal expansion of titanium, vanadium and niobium monoxides“. In: *J. Appl. Crystallogr.* 4.2 (1971), S. 103–109. DOI: [10.1107/s0021889871006447](https://doi.org/10.1107/s0021889871006447).
- [228] A. K. Cheetham und C. N. R. Rao. „A neutron diffraction study of niobium dioxide“. In: *Acta Crystallogr. B* 32.5 (1976), S. 1579–1580. DOI: [10.1107/S0567740876005876](https://doi.org/10.1107/S0567740876005876).
- [229] D. S. Rimai und R. J. Sladek. „Pressure dependences of the elastic constants of semiconducting NbO<sub>2</sub> at 296 K“. In: *Phys. Rev. B* 18.6 (1978), S. 2807. DOI: [10.1103/PhysRevB.18.2807](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.2807).
- [230] Y. Zhao, Z. Zhang und Y. Lin. „Optical and dielectric properties of a nanostructured NbO<sub>2</sub> thin film prepared by thermal oxidation“. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37.24 (2004), S. 3392. DOI: [10.1016/j.corsci.2003.10.005](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.005).
- [231] R. F. Janninck und D. H. Whitmore. „Electrical conductivity and thermoelectric power of niobium dioxide“. In: *J. Phys. Chem. Solids* 27.6-7 (1966), S. 1183–1187. DOI: [10.1016/0022-3697\(66\)90094-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90094-1).
- [232] K. Sakata. „Note on the Phase Transition in NbO<sub>2</sub>“. In: *J. Phys. Soc. Japan* 26 (1969), S. 582. DOI: [10.1143/JPSJ.26.582](https://doi.org/10.1143/JPSJ.26.582).
- [233] M. R. N. Soares, S. Leite, C. Nico, M. Peres, A. J. S. Fernandes, M. P. F. Graca, M. Matos, R. Monteiro, T. Monteiro und F. M. Costa. „Effect of processing method on physical properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>“. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 31.4 (2011), S. 501–506. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.024](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.024).
- [234] V. Srikanth, E. C. Subbarao und G. V. Rao. „Thermal expansion anisotropy, microcracking and acoustic emission of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics“. In: *Ceram. Int.* 18.4 (1992), S. 251–261. DOI: [10.1016/0272-8842\(92\)90103-K](https://doi.org/10.1016/0272-8842(92)90103-K).
- [235] D. L. Douglass. „The thermal expansion of niobium pentoxide and its effect on the spalling of niobium oxidation films“. In: *J. Less Common Met.* 5.2 (1963), S. 151–157. DOI: [10.1016/0022-5088\(63\)90008-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(63)90008-0).
- [236] H. Jiang, M. Hirohasi, Y. Lu und H. Imanari. „Effect of Nb on the high temperature oxidation of Ti-(0-50 at.%)Al“. In: *Scr. Mater.* 46.9 (2002), S. 639–643. DOI: [10.1016/S1359-6462\(02\)00042-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00042-8).
- [237] Y. S. He, R. Hu, W. Z. Luo, T. He und X. H. Liu. „Oxidation behavior of a novel multi-element alloyed Ti<sub>2</sub>AlNb-based alloy in temperature range of 650–850°C“. In: *Rare Metals* 37.10 (2018), S. 838–845. DOI: [10.1007/s12598-018-1101-3](https://doi.org/10.1007/s12598-018-1101-3).
- [238] P. Tabero. „Thermal expansion of MNbO<sub>4</sub> phases where M=Al, Cr, Fe, Ga“. In: *J. Therm. Anal. Calorim.* 88.1 (2007), S. 269–272. DOI: [10.1007/s10973-006-8049-5](https://doi.org/10.1007/s10973-006-8049-5).

- [239] L. Chen, M. Hu und J. Feng. „Mechanical properties, thermal expansion performance and intrinsic lattice thermal conductivity of  $\text{AlMO}_4$  (M=Ta, Nb) ceramics for high-temperature applications“. In: *Ceram. Int.* 45.6 (2019), S. 6616–6623. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.12.135](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.135).
- [240] J. Wang, L. Chen, L. Zhang, C. Su und J. Feng. „Influences of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition on the thermophysical properties of  $\text{AlMO}_4$  (M = Ta, Nb) ceramics“. In: *Ceram. Int.* 48.23 (2022), S. 34697–34706. DOI: [10.1016/j.ceramint.2022.08.057](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.057).
- [241] N. H. Cho, K. M. Krishnan, D. K. Veirs, M. D. Rubin, C. B. Hopper, B. Bhushan und D. B. Bogy. „Chemical structure and physical properties of diamond-like amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering“. In: *J. Mater. Res.* 5.11 (1990), S. 2543–2554. DOI: [10.1557/JMR.1990.2543](https://doi.org/10.1557/JMR.1990.2543).
- [242] Z. Peng, F. Vurpillot, P. P. Choi, Y. Li, D. Raabe und B. Gault. „On the detection of multiple events in atom probe tomography“. In: *Ultramicroscopy* 189 (2018), S. 54–60. DOI: [10.1016/j.ultramicro.2018.03.018](https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2018.03.018).
- [243] O. Jagutzki, A. Cerezo, A. Czasch, R. Dorner, M. Hattas, M. Huang, V. Mergel, U. Spillmann, K. Ullmann-Pfleger, T. Weber u. a. „Multiple hit readout of a microchannel plate detector with a three-layer delay-line anode“. In: *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 49.5 (2002), S. 2477–2483. DOI: [10.1109/TNS.2002.803889](https://doi.org/10.1109/TNS.2002.803889).
- [244] F. Meisenkothen, E. B. Steel, T. J. Prosa, K. T. Henry und R. P. Kolli. „Effects of detector dead-time on quantitative analyses involving boron and multi-hit detection events in atom probe tomography“. In: *Ultramicroscopy* 159.1 (2015), S. 101–111. DOI: [10.1016/j.ultramicro.2015.07.009](https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2015.07.009).
- [245] G. D. Costa, H. Wang, S. Duguay, A. Bostel, D. Blavette und B. Deconihout. „Advance in multi-hit detection and quantization in atom probe tomography“. In: *Rev. Sci. Instrum.* 83.12 (2012). DOI: [10.1063/1.4770120](https://doi.org/10.1063/1.4770120).
- [246] M. Thuvander, J. Weidow, J. Angseryd, L. K. L. Falk, F. Liu, M. Sonestedt, K. Stiller und H.-O. André. „Quantitative atom probe analysis of carbides“. In: *Ultramicroscopy* 111.6 (2011), S. 604–608. DOI: [10.1016/j.ultramicro.2010.12.024](https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2010.12.024).
- [247] I. Blum, L. Rigutti, F. Vurpillot, A. Vella, A. Gaillard und B. Deconihout. „Dissociation dynamics of molecular ions in high DC electric field“. In: *J. Phys. Chem. A* 120.20 (2016), S. 3654–3662. DOI: [10.1021/acs.jpca.6b01791](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b01791).
- [248] J. A. Rodríguez-Manzo, C. Pham-Huu und F. Banhart. „Graphene growth by a metal-catalyzed solid-state transformation of amorphous carbon“. In: *ACS Nano* 5.2 (2011), S. 1529–1534. DOI: [10.1021/nn103456z](https://doi.org/10.1021/nn103456z).
- [249] P. Villars und H. Okamoto, Hrsg. *C-Cu Binary Phase Diagram 99.82-100 at.% Cu: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2022" in SpringerMaterials*. URL: [https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0110029](https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0110029).
- [250] P. Villars und H. Okamoto, Hrsg. *C-Co Binary Phase Diagram 82-100 at.% Co: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2022" in SpringerMaterials*. URL: [https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0902649](https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0902649).

- [251] P. Villars und H. Okamoto, Hrsg. *C-Ni Binary Phase Diagram 0-100 at.% Ni: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2022" in SpringerMaterials*. URL: [https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0900512](https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0900512).
- [252] M. O. Guerrero-Pérez. „The fascinating effect of niobium as catalytic promoting agent“. In: *Catal. Today* 354 (2020), S. 19–25. DOI: [10.1016/j.cattod.2019.04.008](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.008).
- [253] P. Rogl, K. Korniyenko, T. Velikanova und Materials Science International Team, MSIT®. *The C-Nb phase diagram: Datasheet from MSI Eureka in SpringerMaterials*. Hrsg. von G. E. Effenberg. URL: [https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_011532\\_02\\_full\\_LnkDia0](https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm_msi_r_10_011532_02_full_LnkDia0).
- [254] W. W. Mullins. „Theory of Thermal Grooving“. In: *J. Appl. Phys.* 28.3 (1957), S. 333–339. DOI: [10.1063/1.1722742](https://doi.org/10.1063/1.1722742).



# Abkürzungsverzeichnis

<b>4DSTEM</b>	<b>4-dimensionales STEM</b>
<b>a-C</b>	<b>Amorphous Carbon</b> (amorpher Kohlenstoff)
<b>APT</b>	<b>Atom probe tomography</b> (Atomsondentomografie)
<b>At.-%</b>	<b>Atomprozent</b>
<b>bcc</b>	<b>body-centered cubic</b> (kubischraumzentriert)
<b>BF</b>	<b>Bright field</b> (Hellfeld)
<b>BSE</b>	<b>Backscattered electrons</b> (Rückstreuelektronen)
<b>CBED</b>	<b>Convergent beam electron diffraction</b> (Konvergente Elektronenbeugung)
<b>CCD</b>	<b>Charge-coupled device</b>
<b>DF</b>	<b>Dark field</b> (Dunkelfeld)
<b>EBSD</b>	<b>Electron backscatter diffraction</b> (Elektronenrückstreubeugung)
<b>EDX</b>	<b>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</b> (energiedispersive Röntgenspektroskopie)
<b>FAST</b>	<b>Field-assisted sintering technique</b> (Feldunterstütztes Sintern)
<b>FIB</b>	<b>Focused ion beam</b> (Fokussierter Ionenstrahl)
<b>FFT</b>	<b>Fast Fourier transformation</b> (Schnelle Fourier-Transformation)
<b>Gew.-%</b>	<b>Gewichtsprozent</b>
<b>HAADF</b>	<b>High-angle annular dark field</b> (Annulares Großwinkeldunkelfeld)
<b>HRTEM</b>	<b>High resolution TEM</b> (Hochauflösungs-TEM)
<b>LEAP</b>	<b>Local electrode atom probe</b>
<b>MCP</b>	<b>Micro-channel plate</b> (Mikrokanalplatte)
<b>NR</b>	<b>Nelson-Riley</b>
<b>REM</b>	<b>Rasterelektronenmikroskop</b>
<b>SAD</b>	<b>Selected area diffraction</b> (Feinbereichsbeugung)
<b>SE</b>	<b>Secondary electrons</b> (Sekundärelektronen)
<b>SPS</b>	<b>Spark plasma sintering</b> (Feldunterstütztes Sintern)
<b>STA</b>	<b>Simultane thermische Analyse</b>
<b>STEM</b>	<b>Scanning TEM</b> (Rastertransmissionselektronenmikroskopie)
<b>TEM</b>	<b>Transmissionselektronenmikroskop</b>
<b>tetr</b>	<b>tetragonal</b>
<b>TOF</b>	<b>Time of flight</b> (Flugzeit)
<b>UV</b>	<b>Ultraviolett</b>
<b>XRD</b>	<b>X-Ray Diffraction</b> (Röntgenbeugung)



# Symbole und Konstanten

$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$a$	Gitterparameter	$\text{Å}$
$D$	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$d$	Netzebenenabstand	$\text{m}$
$e$	Elementarladung	$1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$f$	Laserfrequenz	$\text{Hz}$
$G$	Freie Enthalpie	$\text{J}$
$h, k, l$	Miller-Indizes	1
$I$	Galliumionenstrom	$\text{A}$
$i$	Platzhalter, Element	1
$K$	Proportionalitätskonstante der NR-Funktion	1
$L_f$	Fluglänge	$\text{m}$
$m$	Masse	$\text{kg}$
$N$	Atomanzahl	1
$p$	Partialdruck	$\text{bar, Pa, Torr}$
$q$	Ladungszustand	$\text{C}$
$R$	Universelle Gaskonstante	$8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$T$	Temperatur	$\text{K, } ^\circ\text{C}$
$T_{\text{hom}}$	Homologe Temperatur	1
$T_m$	Schmelztemperatur	$\text{K, } ^\circ\text{C}$
$t$	Zeit	$\text{s, min, h}$
$t_f$	Flugzeit	$\text{s}$
$U_B$	Stationäre Hochspannung	$\text{V}$
$U_P$	Pulsspannung	$\text{V}$
$x, y$	Laterale Ortskoordinaten	$\text{m}$
$z$	APT-Analyserichtung, Tiefenkoordinate	$\text{m}$
$\eta$	Detektoreffizienz	1
$\Gamma$	Grenzflächenexzess	$\text{m}^{-2}$
$\lambda$	Wellenlänge	$\text{m}$
$\Theta$	Glanzwinkel	$^\circ$



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematischer Aufbau einer Schieberplatte . . . . .	2
2.1	Indizes und Richtungen in der hexagonalen Einheitszelle . . . . .	5
2.2	Phasendiagramm Nb-Al . . . . .	7
2.3	Ellingham-Diagramm . . . . .	9
2.4	Prinzip des Sputterns . . . . .	11
2.5	Segmentiertes Nb-Al-Target . . . . .	13
2.6	Abscheidungsschema Nb-Al-Proben . . . . .	13
2.7	TEM-Lamellenpräparation . . . . .	18
2.8	Aufbau einer Atomsonde . . . . .	19
2.9	APT-Spitzenpräparation . . . . .	22
4.1	Diffraktogramm von 21F0C-Nb . . . . .	28
4.2	Diffraktogramm von 21F0C-Ta . . . . .	28
4.3	Phasensegmentiertes BSE-Overlay von 21F0C-Nb . . . . .	30
4.4	EBSD-Karte 21F0C-Nb . . . . .	30
4.5	Phasensegmentiertes BSE-Overlay von 21F0C-Ta . . . . .	31
4.6	EBSD-Karte 21F0C-Ta . . . . .	32
4.7	FIB-Querschnitt zur APT-Präparation von AlTaO <sub>4</sub> . . . . .	32
4.8	APT-Massenspektrum von AlTaO <sub>4</sub> . . . . .	33
4.9	Al-Ta-Verhältnis AlTaO <sub>4</sub> . . . . .	34
4.10	Mikroskopische Aufnahmen eines FAST-Schichtverbunds . . . . .	35
4.11	APT einer Grenzfläche in einer Nb-basierten FAST-Probe . . . . .	36
4.12	APT einer Grenzfläche in einer Ta-basierten FAST-Probe . . . . .	37
4.13	Leiterdiagramme von TM-SV-Nb und TM-SV-Ta . . . . .	39
5.1	Erhaltene Schichtverbundproben und Querschnittsaufnahme . . . . .	42
5.2	Diffraktogramm der reinen Nb-Schicht im abgeschiedenen Zustand . . . . .	43
5.3	STEM-Aufnahme der reinen Nb-Schicht in Substratnähe . . . . .	45
5.4	HRTEM-Aufnahmen der reinen Nb-Schicht . . . . .	45
5.5	Diffraktogramm der reinen Ta-Schicht im abgeschiedenen Zustand . . . . .	46
5.6	BSE-Aufnahmen der reinen Ta-Schicht . . . . .	47
5.7	Grenzflächenprofil Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb nach Abscheidung . . . . .	48
5.8	Grenzflächenprofil Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ta nach Abscheidung . . . . .	49
5.9	Weitere Oxidation einer Nb-Schicht . . . . .	50

5.10	Weitere Oxidation einer Ta-Schicht . . . . .	52
5.11	BSE-Aufnahme des bei 1600 °C geglühten Nb-Schichtverbundes . . . . .	53
5.12	Rekonstruierte APT-Spitze mit den Phasen Nb <sub>2</sub> (C,N) und Nb <sub>bcc</sub> . . . . .	54
5.13	Korngrenzenoxidation in Nb <sub>bcc</sub> . . . . .	55
5.14	Partikel an der α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb <sub>bcc</sub> -Grenzfläche . . . . .	56
5.15	Nachweis einer Nb-Korngrenze aus 4DSTEM-Daten . . . . .	57
5.16	Sauerstoffkarte einer APT-Spitze an einer Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb-Nb-Tripellinie . . . . .	58
5.17	APT-Ausarbeitung von AlNbO <sub>4</sub> . . . . .	59
5.18	Grenzflächenproxigramme an und abseits einer Tripellinie . . . . .	60
5.19	Vergleich von Gibbs-Exzessen an Nb-Korngrenzen . . . . .	61
5.20	Abhängigkeit der Gitterkonstante vom Al-Gehalt . . . . .	63
5.21	Vergleich der Diffraktometerdaten von Nb-Al-01 und -05 . . . . .	64
5.22	Vergleich der Diffraktometerdaten von Nb-Al-02, -03 und -04 . . . . .	65
5.23	APT-Spitze mit Nb <sub>bcc</sub> und Nb <sub>3</sub> Al . . . . .	66
5.24	BSE-Reihe geglühte Nb-Al-Schichten . . . . .	67
5.25	Nb-Al-01-N EDX-Linienscan . . . . .	68
5.26	EDX-Punktscans von Nb-Al-03-N . . . . .	69
5.27	Nb-Al-03-N0 BSE-Aufnahme . . . . .	72
5.28	Nb-Al-03-N0 TEM . . . . .	73
5.29	Nb-Al-03-N0 APT . . . . .	74
6.1	C-Nb-0 EDX-Karten . . . . .	75
6.2	C-Nb-0 APT . . . . .	76
6.3	C-Nb-R-800 Poren . . . . .	76
6.4	C-Nb-R-1600 EDX-Karten . . . . .	77
6.5	C-Nb-R-1600 APT . . . . .	78
6.6	C-Nb-R-1600 APT-Exzess . . . . .	78
6.7	C-Nb-R-800 TEM-Aufnahme . . . . .	79
6.8	C-Nb-R-800 EDX-Karten . . . . .	80
7.1	Isothermer Schnitt Al-Nb-O bei 1200 °C . . . . .	82
7.2	Isothermer Schnitt Al-Ta-O bei 1200 °C . . . . .	83
7.3	Monoklines und tetragonales AlTaO <sub>4</sub> . . . . .	84
7.4	Thornton-Modell . . . . .	85
7.5	Ellingham-Diagramm . . . . .	93
7.6	Quasibinäarer Schnitt Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	97
7.7	Volumendiffusionskonstanten von C, O, Al und N in Nb <sub>bcc</sub> . . . . .	98
A1	BSE-Aufnahmen des Gefüges von 21F0C-Nb (1). . . . .	145
A2	BSE-Aufnahmen des Gefüges von 21F0C-Nb (2). . . . .	145
A3	BSE-Aufnahmen des Gefüges von 21F0C-Nb (3). . . . .	146
A4	BSE-Aufnahmen des Gefüges von 21F0C-Ta (1). . . . .	146
A5	BSE-Aufnahmen des Gefüges von 21F0C-Ta (2). . . . .	147

---

A6	BSE-Aufnahmen des Gefüges von 21F0C-Ta (3).	147
A7	BSE-Aufnahmen des Gefüges von TM-SV-Nb	148
A8	Partikel an der $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Grenzfläche.	148
A9	SE-Aufnahme einer unbehandelten Nb-Al-Schicht	149
A10	Diffraktogramme der fünf Nb-Al-Schichten	150
A11	Nb-Al-Gitterparameterbestimmungen nach Nelson und Riley	151
A12	EDX-Karten von Nb-Al-03-N	152
A13	Abgelöste Nb-Al-Schicht	153



# Tabellenverzeichnis

2.1	0F0C-Vergleichszusammensetzung . . . . .	10
2.2	Auf Saphirsubstrate abgeschiedene Schichtdicken . . . . .	12
3.1	Untersuchte Proben und Probenzustände . . . . .	26
4.1	Elementkonzentrationen in $AlTaO_4$ . . . . .	34
5.1	Lage der XRD-Beugungsmaxima der reinen Nb-Schicht . . . . .	43
5.2	Zusammensetzung der Karbonitride . . . . .	54
5.3	Zusammensetzung der wärmebehandelten Nb-Al-Probenstücke . . . . .	66
5.4	Zusammensetzungen in Nb-Al-01-N . . . . .	69
5.5	Zusammensetzungen in Nb-Al-03-N . . . . .	70
A1	Gitterparameter der Nb-Al-Schichten . . . . .	149
A2	EDX-Messungen an den abgeschiedenen Nb-Al-Schichten . . . . .	149
A3	EDX-Messungen an den zu wärmebehandelnden Nb-Al-Probenstücken . . . . .	152



## *Danksagung*

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Martin Heilmaier für die Betreuung als Doktorand und die gebotenen Möglichkeiten zur fachlichen und persönlichen Entwicklung. Prof. Dr. Christos Aneziris möchte ich danken für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Koordinierung der Forschungsgruppe FOR 3010 der Deutschen Forschungsgemeinschaft, in dessen Rahmen diese Arbeit entstanden ist. Dr. Torben Boll danke ich ganz herzlich für die Aufnahme in die APT-Gruppe, die Ratschläge und das freundliche Miteinander. Sehr dankbar bin ich Dr. Alexander Kauffmann für sein Engagement und die lehrreichen Gespräche. Delphine Chassaing für die Einarbeitung am Elektronenmikroskop sowie ihr und Marina Weinhard danke ich für die tägliche Unterstützung am Institut. Den ehemaligen und derzeitigen Kollegen in der APT-Gruppe Samer Daradkeh, Johannes Wild, Dr. Oscar López-Galan und Dr. Pamela Pineda Dominguez möchte ich für das freundliche Arbeitsumfeld und gute Gespräche danken. Lukas Reichherzer gebührt mein Dank für die fleißige Unterstützung mit Probenpräparationen. Zu Dank verpflichtet bin ich auch den Ansprechpartnern und Kollegen im Gebäude 640. Dr. Sabine Schlabach, Dr. Torsten Scherer, Dr. Yemao Lu, Dr. Vinga Szabó, Vanessa Wollersen, Dr. Svetlana Korneychuk, Dr. Andrey Mazilkin und Dr. Ou Jin möchte ich für große und kleine Hilfe und die gute Zusammenarbeit danken. Den Kollegen vom IAM-AWP Dr. Michael Stüber und Vincent Ott danke ich recht herzlich für die Versorgung mit Proben und die gute Kooperation. Bei den ehemaligen und gegenwärtigen PhM-Kollegen Dr. Sascha Seils, Dr. Georg Winkens, Dr. Frauke Hinrichs, Dr. Daniel Schliephake, Dr. Aditya Tirunilai, Dr. Stephan Laube, Dr. Camelia Schulz und Dr. Sandipan Sen bedanke ich mich für die guten Gespräche und Hinweise. Den verschiedenen KNMF-Gästen, darunter insbesondere Joana Ribeiro und Larissa Feitosa, danke ich für die Inspiration und Einblicke in sehr unterschiedliche Lebenssituationen. Den Projektpartnern in der DFG FOR 3010 möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken, darunter besonders Julian Gebauer für die Wärmebehandlungen. Michaela Nagel danke ich für die Einführung und Unterstützung in der Metallografie. Meinen ehemaligen Mitstudenten und heutigen KIT-Kollegen Aycan Kutlu und Stelios Tokatlidis danke ich für die fachlichen und freizeithlichen Unterhaltungen. Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Forschungsgruppe FOR 3010 bedanken. Auch der Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMFi) möchte ich meinen Dank zum Ausdruck bringen, an deren Geräten ein Großteil der Ergebnisse entstanden ist. Schließlich danke ich meiner Frau Marie-Luise, meiner Familie, Freunden und Bekannten für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft.



## Eidesstattliche Erklärung

Ich, Michael Konrad EUSTERHOLZ, erkläre hiermit, die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine weiteren als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben. Wo zutreffend, wurden wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen oder von anderen durchgeführte Arbeiten als solche kenntlich gemacht. Die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis wurde beachtet.

Hiermit erkläre ich, dass für mich Promotionsverfahren außerhalb der Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie weder anhängig sind noch erfolglos abgeschlossen wurden.

Ort, Datum

---

Michael Eusterholz

---



# Publikationsliste

## Zeitschriftenaufsätze

M. K. Eusterholz, T. Boll, V. Ott, M. Stüber, Y. Lu, J. Gebauer, S. Ulrich, A. Kauffmann, M. Heilmaier, Nanoscale oxide formation at  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Nb interfaces, *Adv. Eng. Mater.* 2201441 (2023). <https://doi.org/10.1002/adem.202201441>.

M. K. Eusterholz, T. Boll, J. Gebauer, A. Weidner, A. Kauffmann, P. Franke, H.J. Seifert, H. Biermann, C. G. Aneziris, M. Heilmaier, High-Temperature Ternary Oxide Phases in Tantalum/Niobium–Alumina Composite Materials, *Adv. Eng. Mater.* 2200161 (2022). <https://doi.org/10.1002/adem.202200161>.

T. Zienert, D. Endler, J. Hubalkova, P. Gehre, M. K. Eusterholz, T. Boll, M. Heilmaier, G. Günay, A. Weidner, H. Biermann, B. Kraft, S. Wagner, C. G. Aneziris, Coarse-grained refractory composite castables based on alumina and niobium, *Adv. Eng. Mater.* 2200296 (2022). <https://doi.org/10.1002/adem.202200296>.

S. Warneke, M. Eusterholz, R. K. Zenn, A. Hintennach, R. E. Dinnebier, M. R. Buchmeiser, Differences in electrochemistry between fibrous SPAN and fibrous S/C cathodes relevant to cycle stability and capacity, *J. Electrochem. Soc.* 165, 1, A6017-A6020 (2018). <https://doi.org/10.1149/2.0061801jes>.

## Tagungsbeiträge

2021 Atom Probe Tomography & Microscopy, online. "Formation of interfacial phases in the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb refractory composite", Poster. M. K. Eusterholz, M. Heilmaier, R. Sonkusare, V. Ott, B. Kraft, J. Gebauer, M. Stüber, T. Boll

2021 12. Freiburger Feuerfestforum, online. "DFG Research Unit FOR 3010 'Refrabund' – Research project TP5: Grain boundary analysis and design of powders, green bodies and component parts as a function of sintering conditions", Poster. M. K. Eusterholz, T. Boll, M. Heilmaier

2022 TMS Annual Meeting & Exhibition, Anaheim, California, USA. "The influence of impurities on the interfacial chemistry of Nb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> high-temperature refractories", Vortrag. M. K. Eusterholz, T. Boll, A. Kauffmann, R. Sonkusare, T. Zienert, V. Ott, J. Gebauer, A. Weidner, C. G. Aneziris, M. Stüber, M. Heilmaier

2022 23. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, online. "Influence of contaminants on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Nb phase boundary chemistry: Oxygen", Vortrag. M. K. Eusterholz,

T. Boll, A. Kauffmann, R. Sonkusare, T. Zienert, V. Ott, J. Gebauer, B. Kraft, A. Weidner, C. G. Aneziris, M. Stüber, M. Heilmaier

2022 DPG-Tagung der Sektion kondensierte Materie, Regensburg. "Influence of O and C on the chemistry at the Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface in a refractory composite material", Vortrag. M. K. Eusterholz, T. Boll, A. Kauffmann, V. Ott, J. Gebauer, B. Kraft, T. Zienert, D. Endler, A. Weidner, M. Stüber, S. Ulrich, C. G. Aneziris, M. Heilmaier

2022 11th International Conference on Microscopy of Oxidation, Cranfield, UK. "High-Temperature oxidation of bulk alumina-niobium interfaces in a refractory composite material", Vortrag. M. K. Eusterholz, T. Boll, A. Kauffmann, V. Ott, J. Gebauer, B. Kraft, T. Zienert, A. Weidner, M. Stüber, S. Ulrich, C. G. Aneziris, M. Heilmaier

2022 Atom Probe Tomography & Microscopy, online. "Nanoscale oxide formation at refractory metal – alumina composite interfaces", Vortrag. M. K. Eusterholz, T. Boll, Y. Lu, A. Kauffmann, V. Ott, J. Gebauer, M. Stüber, S. Ulrich, M. Heilmaier

2023 Gordon Research Seminar High Temperature Corrosion, New London, New Hampshire, USA. "Atom probe tomography of oxidation at (metal-ceramic) interfaces", eingeladener Vortrag. M. K. Eusterholz, T. Boll, Y. Lu, V. Ott, J. Gebauer, B. Kraft, A. Weidner, A. Kauffmann, M. Stüber, M. Heilmaier

2023 Gordon Research Conference High Temperature Corrosion, New London, New Hampshire, USA. "High-Temperature Oxidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb interfaces at the nanoscale", Poster. M. K. Eusterholz, T. Boll, O. A. López-Galán, V. Ott, Y. Lu, J. Gebauer, A. Kauffmann, M. Stüber, M. Heilmaier

2023 FEMS Euromat 2023, Frankfurt. "Interfacial phase formation in refractory Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb ceramic-metal composites", Vortrag. M. K. Eusterholz, T. Boll, V. Ott, M. Stüber, Y. Lu, J. Gebauer, A. Kauffmann, M. Heilmaier

2023 Atom Probe Tomography & Microscopy, Leuven, Belgien. "High-temperature oxidation at Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb/Al interfaces at the nanoscale", Vortrag. M. K. Eusterholz, T. Boll, V. Ott, M. Stüber, Y. Lu, J. Gebauer, A. Kauffmann, M. Heilmaier

2023 High Temperature Corrosion and Oxidation Workshop, Marktheidenfeld. "Multiscale study of high-temperature oxidation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb-based composites", Poster. M. K. Eusterholz, T. Boll, V. Ott, M. Stüber, O. A. López-Galán, Y. Lu, J. Gebauer, A. Kauffmann, M. Heilmaier

# Anhang

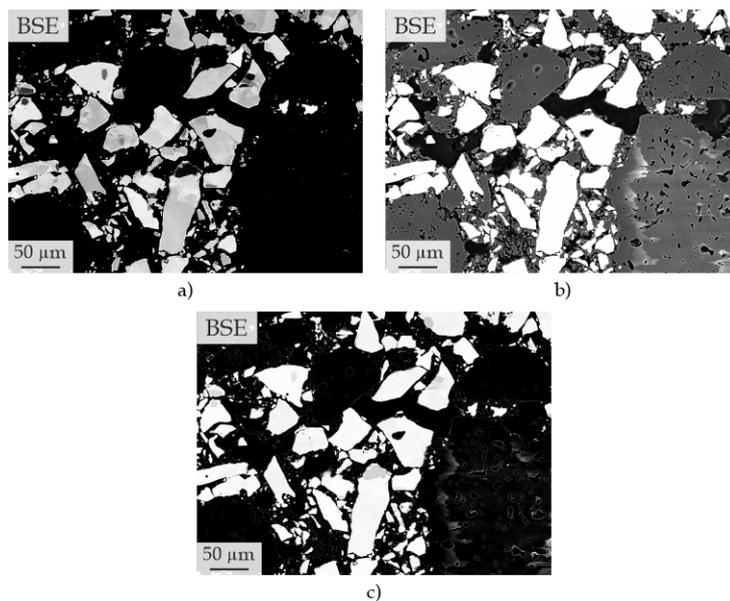


ABBILDUNG A1: Für die in Abbildung 4.3 gezeigte Phasensegmentierung verwendeten BSE-Aufnahmen von 21F0C-Nb. Die Wahl der Kontrast- und Helligkeitswerte erfolgte zur Unterscheidung zwischen a) Nb-Mischkristall und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Porosität, c) NbO und Nb-Mischkristall.

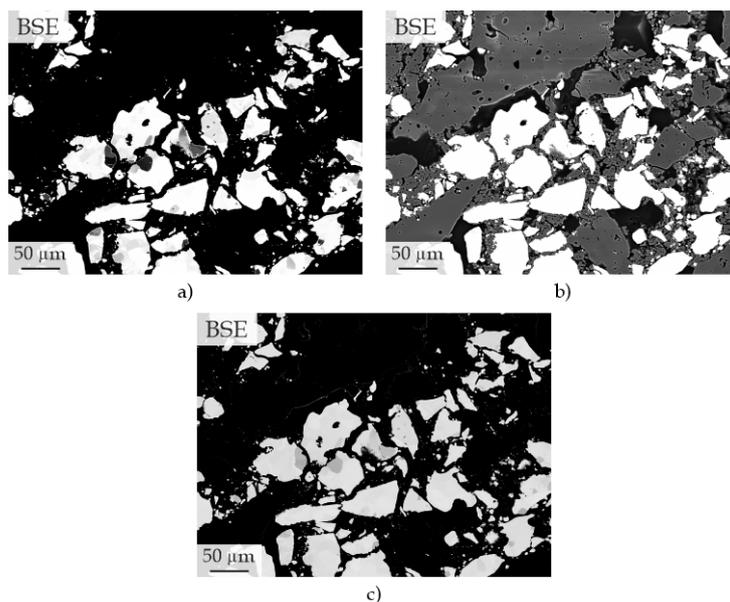


ABBILDUNG A2: Für eine zweite Phasensegmentierung verwendeten BSE-Aufnahmen von 21F0C-Nb. Die Wahl der Kontrast- und Helligkeitswerte erfolgte zur Unterscheidung zwischen a) Nb-Mischkristall und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Porosität, c) NbO und Nb-Mischkristall.

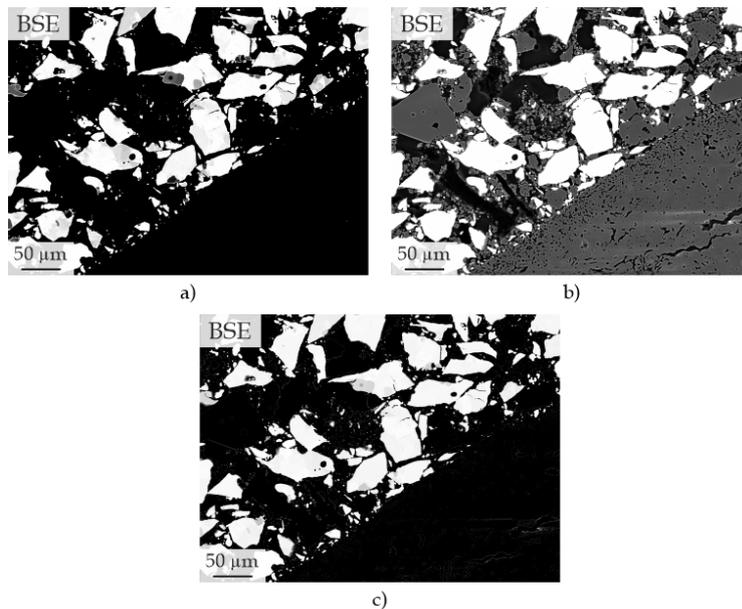


ABBILDUNG A3: Für eine dritte Phasensegmentierung verwendeten BSE-Aufnahmen von 21F0C-Nb. Die Wahl der Kontrast- und Helligkeitswerte erfolgte zur Unterscheidung zwischen a) Nb-Mischkristall und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Porosität, c) NbO und Nb-Mischkristall.

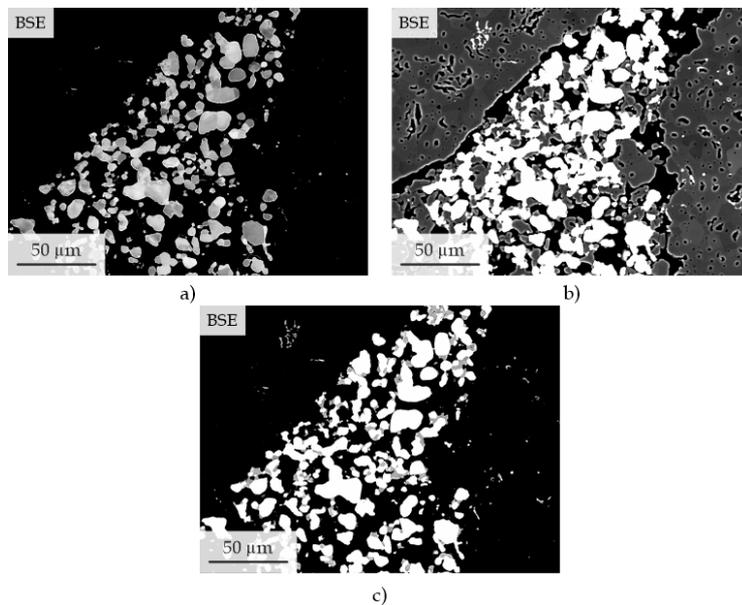


ABBILDUNG A4: Für die in Abbildung 4.5 auf Seite 31 gezeigte Phasensegmentierung verwendeten BSE-Aufnahmen von 21F0C-Ta. Die Wahl der Kontrast- und Helligkeitswerte erfolgte zur Unterscheidung zwischen a) Ta-Mischkristall und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Porosität, c) AlTaO<sub>4</sub> und Ta-Mischkristall.

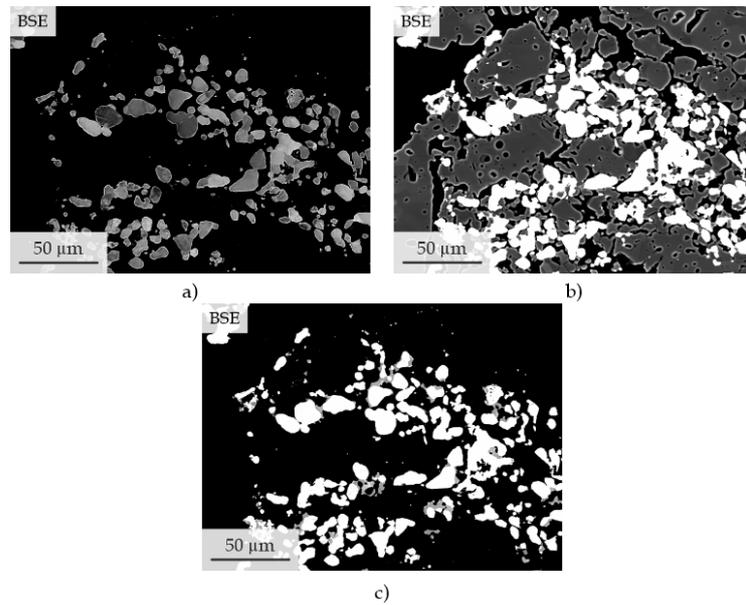


ABBILDUNG A5: Für eine zweite Phasensegmentierung verwendeten BSE-Aufnahmen von 21F0C-Ta. Die Wahl der Kontrast- und Helligkeitswerte erfolgte zur Unterscheidung zwischen a) Ta-Mischkristall und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Porosität, c)  $\text{AlTaO}_4$  und Ta-Mischkristall.

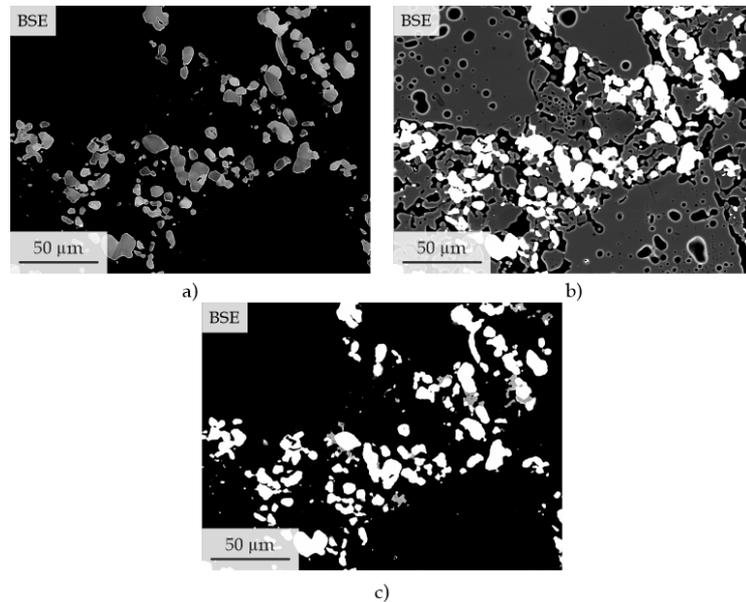


ABBILDUNG A6: Für eine dritte Phasensegmentierung verwendeten BSE-Aufnahmen von 21F0C-Ta. Die Wahl der Kontrast- und Helligkeitswerte erfolgte zur Unterscheidung zwischen a) Ta-Mischkristall und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Porosität, c)  $\text{AlTaO}_4$  und Ta-Mischkristall.

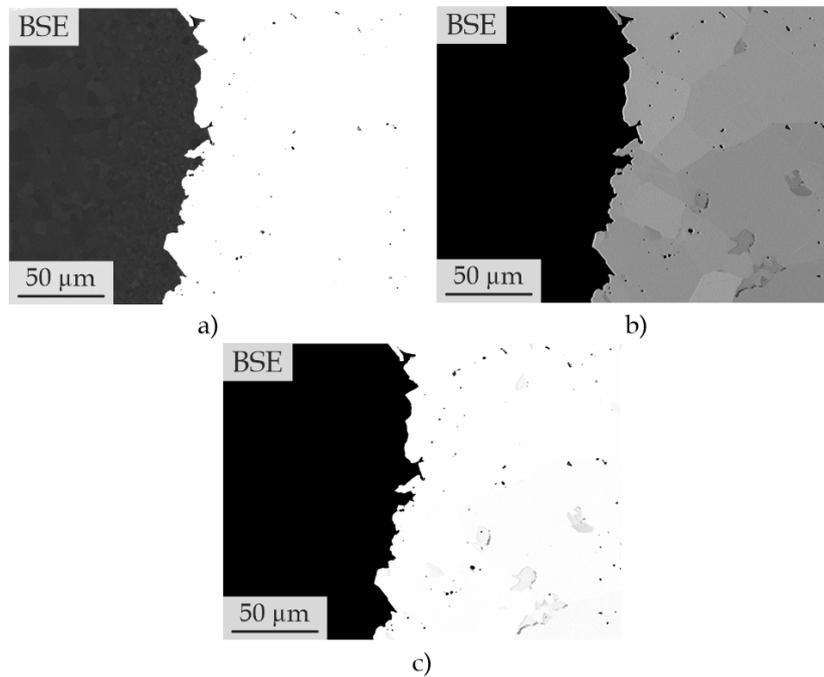


ABBILDUNG A7: Für die in Abbildung 4.10b gezeigte Phasensegmentierung verwendeten BSE-Aufnahmen von TM-SV-Nb. Die Wahl der Kontrast- und Helligkeitswerte erfolgte zur Unterscheidung zwischen a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Porosität, b) Nb-Mischkristall und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , c) NbO und Nb-Mischkristall.

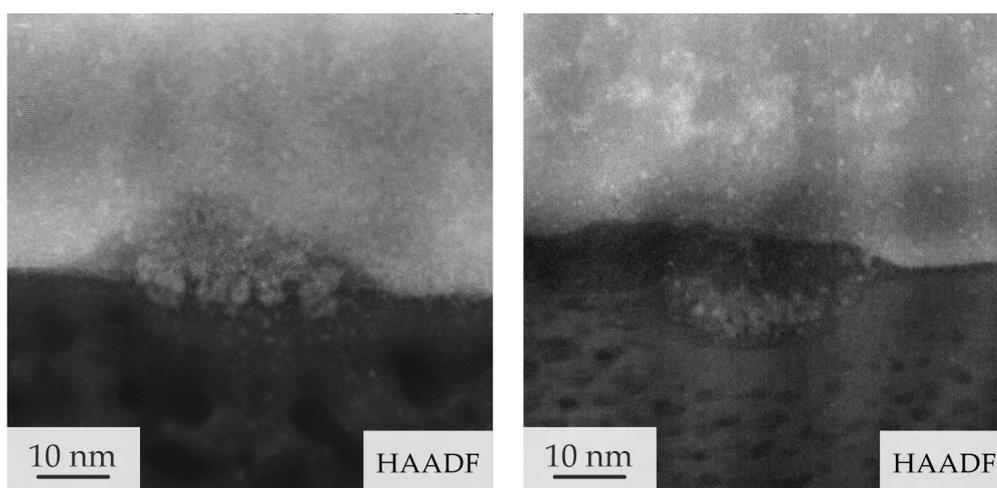


ABBILDUNG A8: Weitere nach einer Wärmebehandlung bei  $1600^\circ\text{C}$  an der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_{\text{bcc}}$ -Grenzfläche gefundene Partikel (vergleiche Abbildung 5.14).

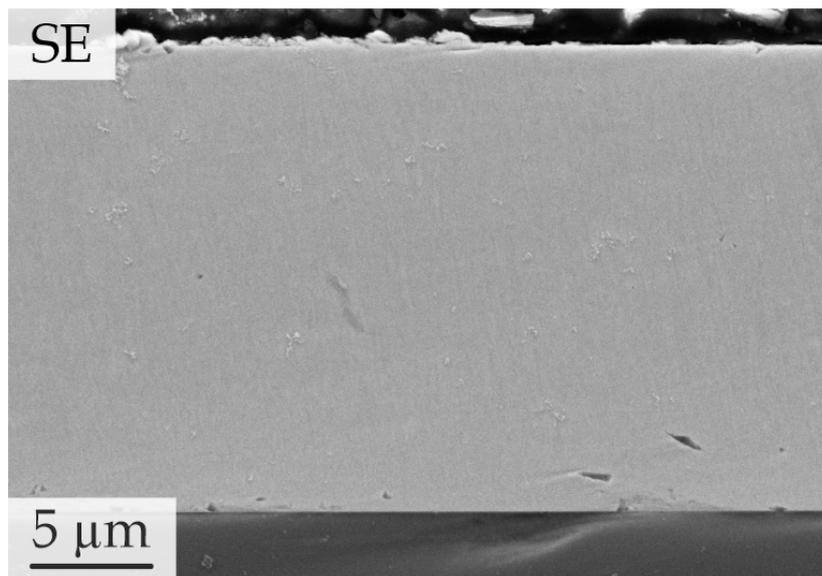


ABBILDUNG A9: Exemplarische SE-Aufnahme eines Querschliffs von Nb-Al-03-0. Die Schichtdicke der auf Saphir abgeschiedenen (Nb, Al)-Schicht beträgt etwa 19 µm.

TABELLE A1: Aus den Nelson-Riley-Auftragungen erhaltene Gitterparameter  $a$  der Nb-Al-Schichten. Die Auftragungen sind im Anhang auf Seite 151 zu finden.

Probe	$a$ ( $2\Theta = 0^\circ$ ) / Å	Fehlerschranken / Å	Bestimmtheitsmaß $R^2$
Nb-Al-01-0	3,29468	$1,65 \cdot 10^{-3}$	0,337
Nb-Al-02-0	3,28901	$2,05 \cdot 10^{-3}$	0,106
Nb-Al-03-0	3,28658	$2,84 \cdot 10^{-3}$	0,196
Nb-Al-04-0	3,27067	$2,15 \cdot 10^{-3}$	0,699
Nb-Al-05-0	3,26880	$9,84 \cdot 10^{-4}$	0,818

TABELLE A2: EDX-Punktmessungen an den abgeschiedenen Nb-Al-Schichten. Die vier Messungen wurden jeweils zentral in Nähe der Probenkanten durchgeführt.

Probe	1 / At.-%	2 / At.-%	3 / At.-%	4 / At.-%
Nb-Al-01-0	4,8	4,9	5,3	6,6
Nb-Al-02-0	8,6	8,4	8,2	7,8
Nb-Al-03-0	14,1	11,0	13,1	16,7
Nb-Al-04-0	23,0	21,1	23,6	24,5
Nb-Al-05-0	42,6	60,4	43,5	41,7

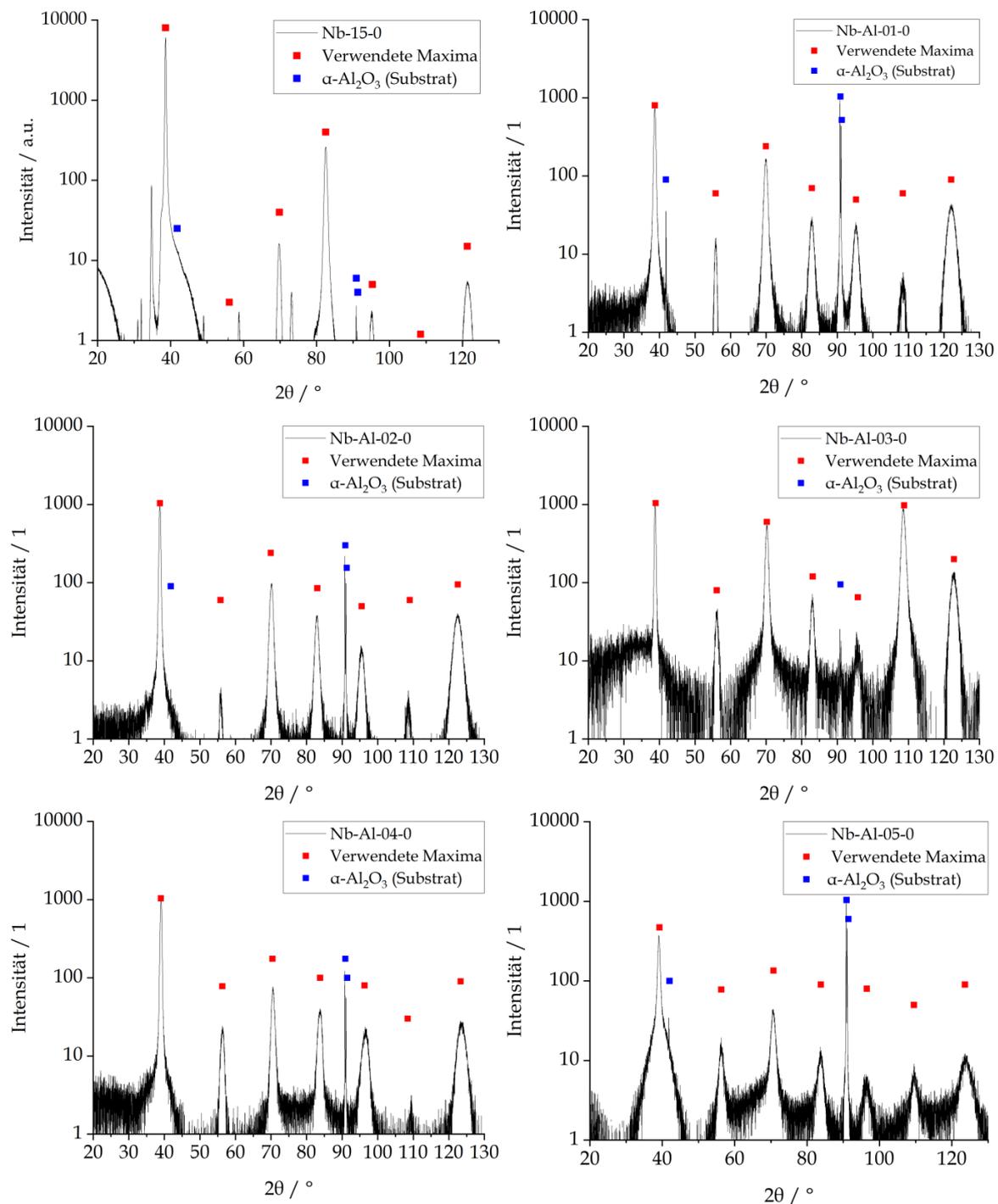


ABBILDUNG A10: Diffraktogramme der fünf Nb-Al-Mischkristallschichten und der reinen Nb-Referenzschicht auf Saphir mit logarithmischer Intensitätsauftragung. Die aufsteigende Probennummerierung (01–05) bezeichnet die Platzierung der Substrate von Nb-reicher (01) bis Al-reicher (05) Seite unterhalb des Targets. Die für die Nelson-Riley-Auftragung verwendeten Signale sind rot, jene des Substrates blau markiert.

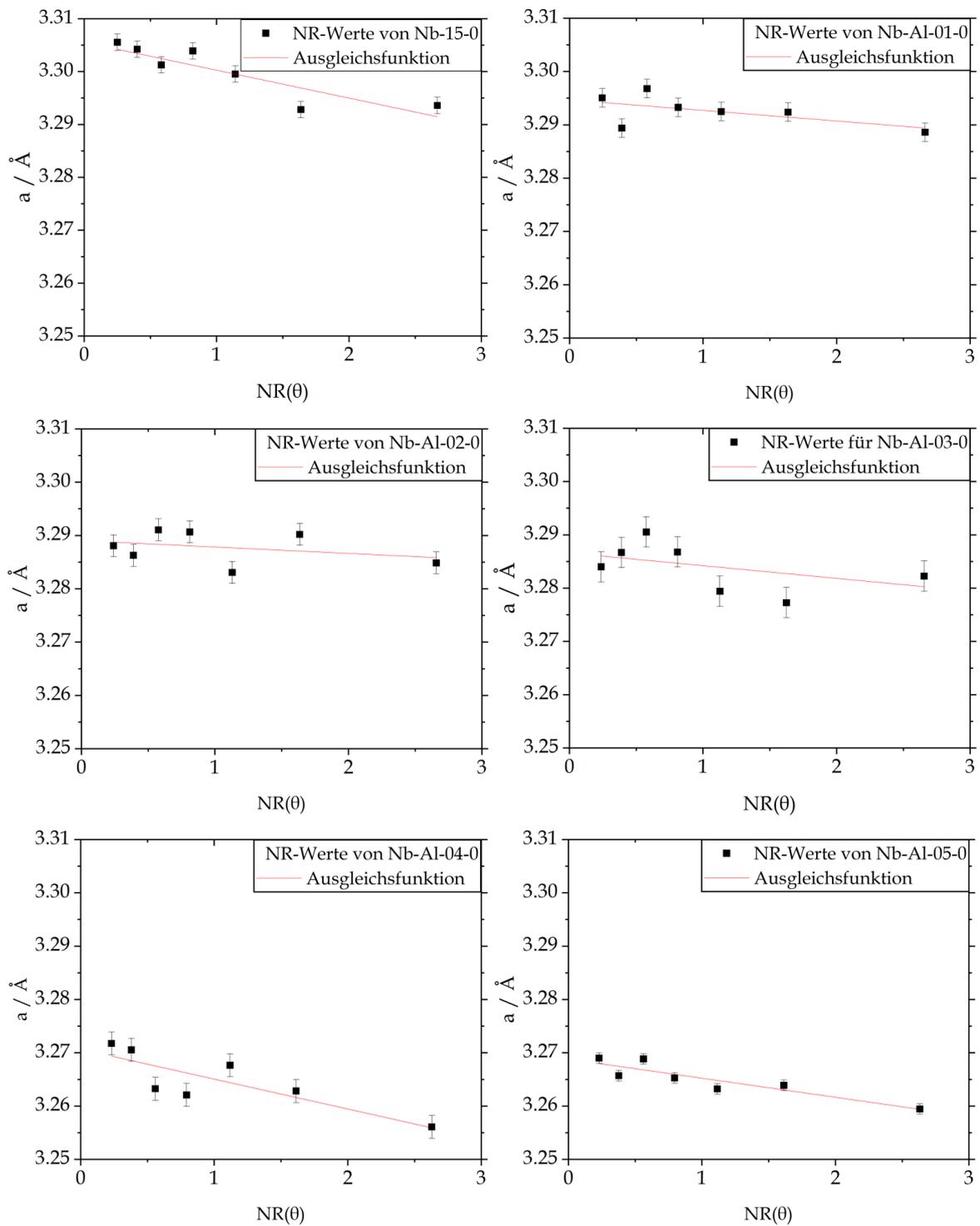


ABBILDUNG A11: Auftragung der in Abbildung A10 abgelesenen Reflexlagen. Verwendet wurden die für alle Diffraktogramme in den gezeigten Winkelbereichen erkennbaren sieben unmarkierten Reflexe. Die resultierenden Gitterparameter sind in Tabelle A1 auf Seite 149 aufgelistet.

TABELLE A3: EDX-Punktmessungen an den zu wärmebehandelnden Nb-Al-Probenstücken.

Probe	1 / At.-%	2 / At.-%	3 / At.-%
Nb-Al-01-0	5,3	5,4	5,22
Nb-Al-02-0	7,8	8,0	7,6
Nb-Al-03-0	12,3	12,5	12,7
Nb-Al-04-0	24,5	24,1	25,0
Nb-Al-05-0	43,6	42,3	44,6

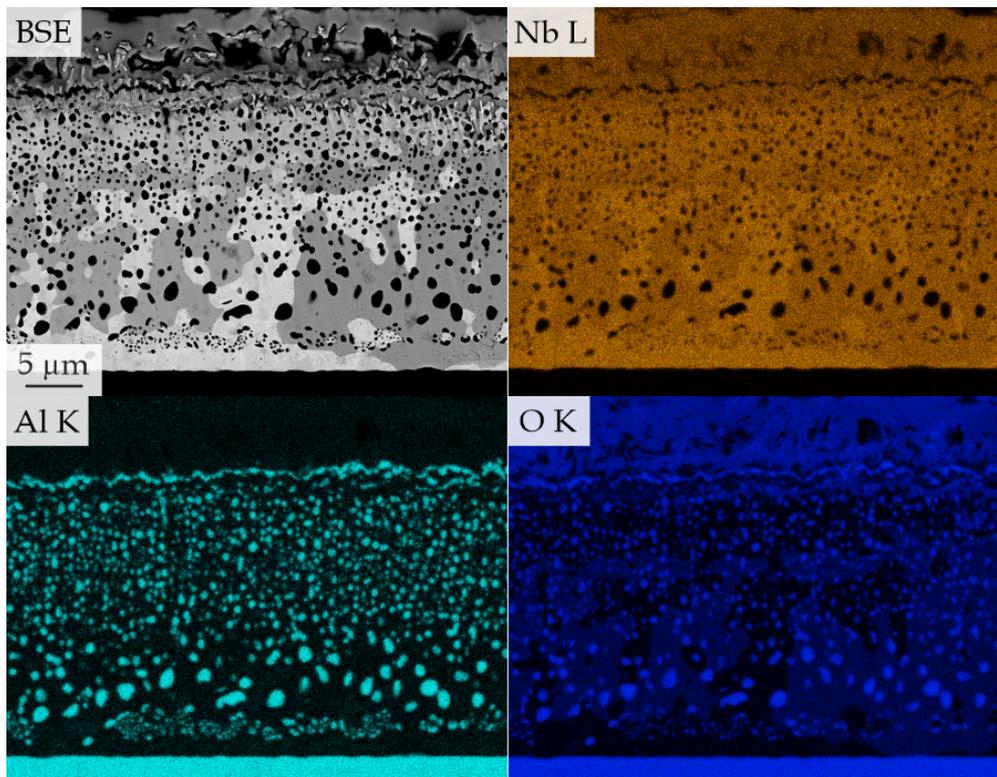


ABBILDUNG A12: BSE-Aufnahme und EDX-Karten der Elemente Nb, Al und O für den in Abbildung 5.26 auf Seite 69 gezeigten Querschliff. Al-reiche Bereiche zeigen das Vorliegen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

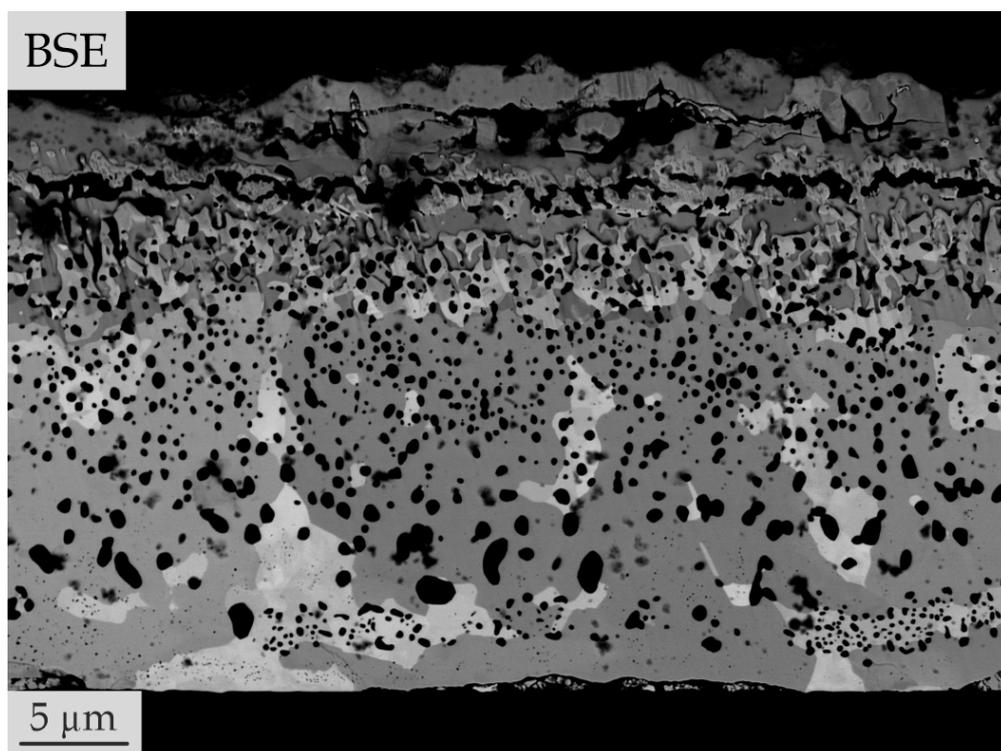


ABBILDUNG A13: Querschliff der Probe Nb-Al-03-N im BSE-Kontrast. Ein Teil der Schicht hat sich vom Substrat gelöst; in diesem Bereich wurde NbO gebildet.