

Synthese und Eigenschaften nanoskaliger Legierungsstrukturen

G. Wilde, P. Bunzel, Y. Lei, H. Rösner, J. Weissmüller, INT

Einleitung

Die überwiegende Mehrzahl heute verwendeter Materialien besteht aus mehr als nur einer chemischen Komponente. Dabei stellt die Synthese von Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften durch gezielte Modifikation der chemischen Zusammensetzung eine der Grundlagen der modernen Materialwissenschaften dar. Als ebenso wichtig zum Verständnis und zur Voraussage von Materialeigenschaften haben sich Abweichungen von der Struktur des idealen Einkristalls – sog. Defekte – erwiesen. In Zusammenhang mit nanostrukturierten Systemen sind flächenhafte Defekte, – die Grenzflächen, von größter Bedeutung, da sich mit zunehmender Feinteilung des Materials ein zunehmender Anteil der atomaren Baueinheiten nicht mehr auf den definierten Gitterplätzen innerhalb des Raumgitters, sondern an den äußeren

oder inneren Grenzflächen befindet. Bei der modellhaften Beschreibungen der Eigenschaften von Materialien mit einer hohen Dichte an inneren Grenzflächen werden die Grenzflächenatome als separate Phase beschrieben [1]. Demzufolge werden die Eigenschaften von Materialien mit einer nanoskaligen Mikrostruktur zunehmend – und im Grenzfall extremer Feinteilung nahezu ausschließlich – durch die modifizierten Eigenschaften der Grenzflächenphase bestimmt.

Grenzflächenbestimmte Eigenschaften

Die Modifikationen der Materialeigenschaften welche durch die Grenzflächenphase hervorgerufen werden können, lassen sich an einem einfachen Beispiel – der Verschiebung der Schmelztemperatur nanoskaliger Kristallite – verdeutlichen. Dabei wurde an ei-

nem experimentellen Modellsystem – Pb-Nanokristalle, die in einer polykristallinen Al-Matrix eingebettet sind – beobachtet, dass Pb-Kristallite mit einem Durchmesser von etwa 8 nm etwa 40 K unterhalb des Schmelzpunktes von makroskopischem Pb schmelzen, wenn die Grenzflächen zwischen Nanokristall und Matrix gekrümmt sind [2, 3]. Dagegen wird der Schmelzpunkt um etwa 30 K erhöht, wenn die Grenzflächen facettenartig (oder facettiert) sind [2, 4].

Detaillierte Analysen der Defektstruktur an den Grenzflächen zwischen Pb-Nanokristall und Al-Matrix mittels Fourier-Filterung transmissionselektronenmikroskopischer (TEM) Hochauflösungsaufnahmen zeigten, dass eine geordnete Anordnung von Versetzungen die Bildung facettierter Grenzflächen charakterisiert und zu deren energetischer Stabilisierung gegenüber gekrümmten Grenzflächen führt (Abb. 1) [5]. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass sich durch eine Modifizierung der Grenzflächenstruktur – beispielsweise von facettiert zu gekrümmt – die Verschiebung der Schmelztemperatur reversibel ändern ließ [6]. Diese Resultate sind von grundsätzlicher Bedeutung hinsichtlich möglicher Stabilisierungsmechanismen nanoskaliger Materialien, da die Selbstdiffusion – und damit die Vergrößerungsgeschwindigkeit – proportional zur Schmelztemperatur ist. Zusätzlich betonen diese Ergebnisse die Wichtigkeit, die Details der Grenzflächenstruktur bei der Beschreibung nanostrukturierter Systeme zu berücksichtigen.

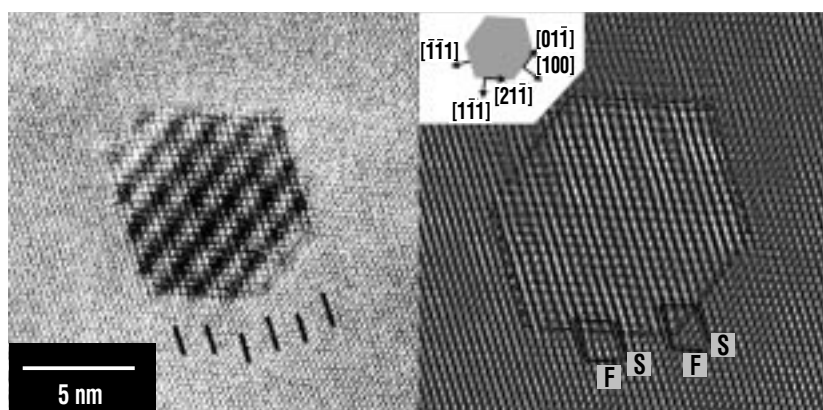


Abb. 1: Hochauflösende TEM-Aufnahme eines Pb-Nanopartikels mit facettierten Grenzflächen in Al-Matrix. Die Linien in der linken Abb. zeigen die Position von Versetzungen in der Form eingeschobener Halbebenen an. Die rechte Abb. zeigt das gleiche Partikel nach separater Fourier-Filterung von Partikel und Matrix und anschließender Rekonstruktion der Gesamtaufnahme. Die Burgers-Umläufe von S(start) nach F(finish) um den Kern der jeweiligen Versetzung herum definieren den Charakter der „misfit“-Versetzungen für die unterschiedlichen Grenzflächen.

Phasenstabilität nanoskaliger Legierungsstrukturen

Um das volle Potential nanokristalliner Materialien ausnutzen zu können, muss die Zusammensetzungsabhängigkeit von Materialeigenschaften bei mehrkomponentigen Systemen endlicher Größe untersucht und verstanden werden – mit anderen Worten: die Abhängigkeit der Konstitutionsdiagramme (oft als Phasendiagramme oder auch als Schmelzdiagramme bezeichnet) von der Partikel- oder Korngröße muss bekannt sein, bevor maßgeschneiderte Materialeigenschaften gezielt eingestellt werden können. Diese Voraussetzung gilt grundsätzlich, da jede Materialeigenschaft von der atomaren Struktur, der Mikrostruktur und der Zusammensetzungsverteilung innerhalb des Materials abhängt und somit durch die Phasenstabilität bestimmt ist. Gerade diese Phasenstabilität als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung ergibt das Konstitutionsdiagramm.

Ein gut bekanntes Beispiel für die Modifikation von Konstitutionsdiagrammen bei einer Verringerung der Systemgröße ist die Erweiterung des Löslichkeitsbereiches bei nanoskaligen Legierungen, welche im grobkörnigen Zustand nichtmischbar sind (z.B. Ag-Fe, [7]). Neben einer derartigen quantitativen Verschiebung der Phasenstabilität, d.h. der Grenzkurven im Konstitutionsdiagramm, sind weitgreifendere und sogar qualitative Änderungen denkbar, beispielsweise das Nichtauftreten von Phasen mit

komplexen Kristallstrukturen, welche direkten Einfluss auf alle Materialeigenschaften haben würden. Trotz der enormen Bedeutung der Konstitutionsdiagramme stehen sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen zur Phasenstabilität mehrkomponentiger nanoskaliger Systeme bislang weitestgehend aus. In diesem Zusammenhang sind neben den äußeren Grenzflächen der Partikel oder der Körner besonders die inneren Grenzflächen zwischen Phasen unterschiedlicher Struktur und/oder Zusammensetzung von Belang.

Ein Modellsystem welches im Folgenden betrachtet wird, ist z.B. durch ein zweikomponentiges Legierungs-Nanopartikel gegeben, welches in eine inerte Matrix eingebettet ist. Diese Randbedingungen bewirken, dass das Partikel eine sphärische Morphologie annimmt und keinerlei Materialaustausch mit oder durch die Matrix erfährt, sodass die gesamte Stoffmenge innerhalb des Nanopartikels – und somit seine Größe und Zusammensetzung – konstant sind. Nehmen wir weiter vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustand und vollständige Unmischbarkeit im festen Zu-

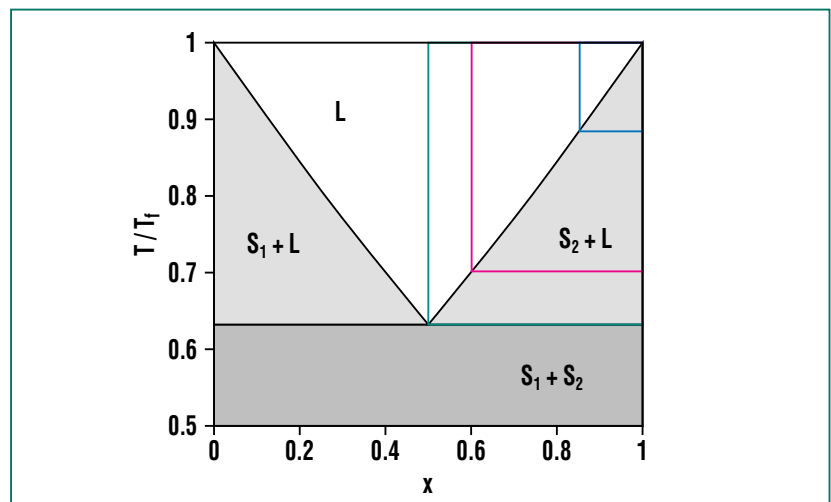


Abb. 2: Konstitutionsdiagramm des makroskopischen eutektischen Modellsystems. Hier sind als durchgezogene schwarze Linien die normierten Temperaturen T/T_f aufgetragen als Funktion der Zusammensetzung, x , bei denen ein anderer Phasenzustand stabil wird. T_f ist die Schmelztemperatur einer reinen Randkomponente die der Einfachheit halber und ohne Einschränkung der Allgemeingültigkeit als identisch mit der Schmelztemperatur der zweiten reinen Randkomponente gewählt wurde. Demzufolge ist bei niedrigen Temperaturen ein Zustand stabil der aus zwei festen Phasen (S_1 und S_2) besteht. Je nach Zusammensetzung und Temperatur geht dieser Zustand in einen komplett flüssigen Zustand (L) oder in einen gemischten, zweiphasigen Zustand mit flüssigen und festen Anteilen über. Im eutektischen Punkt (bei $x = 0,5$ und $T/T_f = 0,635$) geht das Material direkt aus dem zweiphasig-festen in den komplett flüssigen Zustand über.

stand an, ergibt sich ein eutektisches Konstitutionsdiagramm wie in Abb. 2 gezeigt. Zahlreiche Legierungen, wie beispielsweise Lötzinne – eine Legierung aus Pb und Sn – weisen ein qualitativ ähnliches Konstitutionsdiagramm auf. Berücksichtigt man nun, dass die Anwesenheit von zwei Phasen immer auch die Anwesenheit einer inneren Grenzfläche zwischen den beiden Phasen bedingt, so ergibt sich mit abnehmender Partikelgröße ein zunehmend stärkerer Einfluss der Energie dieser inneren Phasengrenzfläche auf die Gesamtenergie des Partikels. Dieses Verhalten ist – wie auch im Fall der äußeren Grenzflächen – dadurch bedingt, dass die Gesamtenergie mit der dritten Potenz des Radius, die Grenzflächenenergie jedoch nur mit dem Quadrat des Radius skaliert.

Dabei ist die Größe der inneren Phasengrenzfläche naturgemäß

eine Funktion des Volumens der jeweiligen Phasenanteile und die gesamte Energie von zweiphasigen Zuständen ist im Gegensatz zum makroskopischen System eine nichtlineare Funktion der Zusammensetzung [6, 8]. Diese, für alle mehrphasigen Systeme gültigen Betrachtungen führen zu drastischen Änderungen des resultierenden Konstitutionsdiagramms bei geringen Partikelgrößen, wie in Abb. 3 für unterschiedliche Größen des eutektischen Modellsystems gezeigt. Die Änderungen, welche bereits in dem Größenbereich heutiger Halbleiterstrukturen signifikant sind, beinhalten sowohl eine Verschiebung der Grenzkurven für die Stabilitätsbereiche der beteiligten Phasen als auch eine qualitative Änderung des Schmelzprozesses: beispielsweise degeneriert der eutektische Punkt des makroskopischen Systems zu einem Intervall diskontinuierlichen

Schmelzens und – angedeutet durch die farbigen Linien – die Zusammensetzung der im Zweiphasengebiet vorliegenden Phasen ist nicht konstant [8]. Die Gesamtheit der Änderungen, in der jede einzelne größenabhängige Modifikation ein Bruch mit den bewährten Regeln zur Konstruktion von Konstitutionsdiagrammen makroskopischer Systeme darstellt, bewirkt nicht nur eine potentielle Änderung der Eigenschaften aufgrund der Modifikation der Phasenstabilität, sondern beeinflusst auch die Gestaltung möglicher Prozesswege um gezielt ausgewählte Zustände und Zusammensetzungen einstellen zu können. Erste experimentelle Ergebnisse welche an einem realen eutektischen Modellsystem erhalten wurden lassen sich in völliger Übereinstimmung mit den Erwartungen aus dem theoretischen Modell analysieren [9]. Es ist zu erwarten, dass sich der-

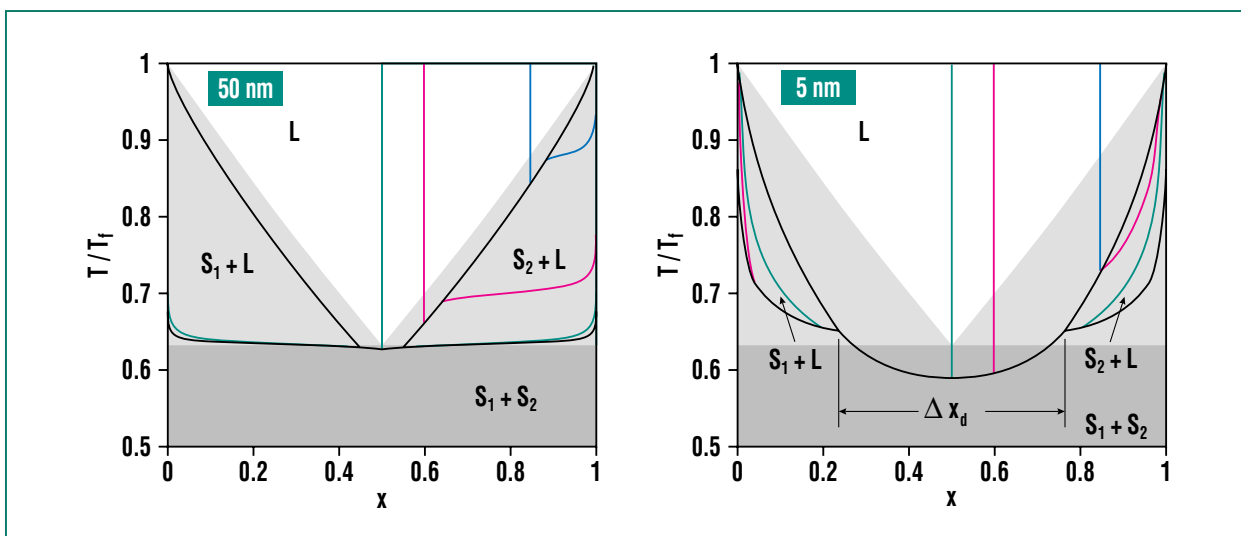


Abb. 3: Konstitutionsdiagramme für Systeme die abgesehen von ihrer Größe (50 nm und 5 nm) identisch mit dem in Abb. 2 gezeigten sind. Die farbigen Linien zeigen den Verlauf der Zusammensetzung der flüssigen Phase für drei willkürlich ausgewählte Nominalzusammensetzungen des gesamten Partikels an.

artige Änderungen noch weitaus stärker in Legierungssystemen äußern, welche durch eine starke Variation der Phasenstabilität mit der Zusammensetzung bestimmt sind.

Neuartige Syntheseoptionen

Zur gezielten Nutzung des Potentials welches in der Verwendung mehrkomponentiger nanokristalliner Materialien gegeben ist müssen neben dem grundlegenden Verständnis der Phasenstabilität nanoskaliger Systeme gangbare Syntheserouten entwickelt werden, die eine exakte Kontrollierbarkeit der Produktsammensetzung gewährleisten. Hier steht die Forschung erst am Anfang, und in der Mehrzahl heutiger Syntheseoptionen muss neben einer Größenverteilung endli-

cher Breite auch eine Verteilung der chemischen Zusammensetzung berücksichtigt werden. Dieser Umstand ist sowohl für die grundlegende Beschreibung größenabhängiger Eigenschaften als auch für die Anwendung von Legierungsnanostrukturen mit definierten Eigenschaften problematisch.

Eine Möglichkeit zur Synthese von nanoskaligen Legierungsstrukturen mit enger Größenverteilung und nahezu einheitlicher Zusammensetzung der resultierenden Partikel ist durch das Bedampfen eines Substrates durch nanostrukturierte Masken hindurch gegeben. Die Problematik der Herstellung gleichgroßer Partikel gleicher Zusammensetzung ist bei dieser Syntheseoption auf die Herstellung von geeigneten Masken reduziert. Diese müssen

nanoskalige Löcher (oder Kanäle) gleicher Größe in hoher Flächendichte aufweisen und dünn genug sein, um nicht den ballistischen Transport zur Substratoberfläche durch Kondensation in den Löchern oder Kanälen zu verhindern. Derartige ultradünne Maskenstrukturen können durch ein neu entwickeltes mehrstufiges Verfahren hergestellt werden, welches auf der anodischen Oxidation von Aluminium zu nanoporösem Aluminiumoxid beruht [10-12]. Die während eines ersten anodischen Oxidierens erhaltene Porenstruktur wird chemisch entfernt, sodass nur die Oberfläche des Aluminiumbleches vorstrukturiert wird. Das anschließende, zweite anodische Oxidieren kann dann schon nach kurzer Zeit, sprich bei geringer Dicke der nanoporösen Schicht, abgebrochen werden, da die Porenstruktur sofort hochgeordnet und mit einem definierten Porendurchmesser wächst. Die Strukturen können mit Porendurchmessern zwischen etwa 15 nm und 80 nm und mit minimalen Schichtdicken von etwa 120 nm hergestellt werden. Nach einer chemischen Trennung können die ultradünnen Porenstrukturen durch einen „lift-off“ Prozess vom restlichen Aluminiumblech abgehoben und auf ein beliebiges Substrat übertragen werden. Die mit diesem Verfahren synthetisierbaren Nanostrukturen sind durch das Beispiel in Abb. 4 angedeutet. Prinzipiell ist zu erwarten, dass sich Nanostrukturen nahezu beliebiger und wohldefinierter Zusammensetzung mit dieser Technik herstellen lassen, welche in Zukunft zur Charakterisierung der grundsätzlichen Korrelationen

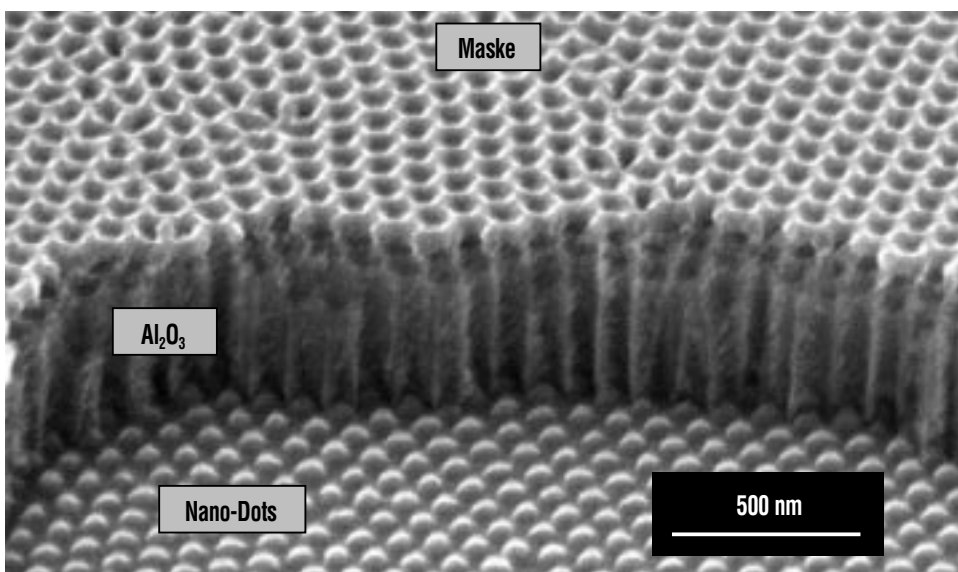


Abb. 4: Ultradünne nanoporöse Aluminiumoxid-Maske, durch welche ein Substrat mit einer Struktur aus Nano-Punkten (Nano-Dots) bedampft wurde. Das Aspektverhältnis der Maske beträgt etwa 1:5, der Porendurchmesser ist etwa 75 nm und die Zellgröße (der mittlere Abstand zwischen zwei Porenmitelpunkten) beträgt 105 nm. Der Basis-Durchmesser der Nanopartikel ist etwa 55-60 nm, die Höhe beträgt etwa 35 nm.

zwischen der Systemgröße, der Zusammensetzung und den Materialeigenschaften wesentlich beitragen können. Darüber hinaus eröffnet dieser Syntheseweg auch zahlreiche Anwendungsoptionen, da die Masken mit lateralen Abmessungen im Zentimeterbereich hergestellt werden können, sodass große Oberflächenbereiche gleichzeitig mit einer Nanostruktur definierter Größe und definierter chemischer Zusammensetzung versehen werden können.

Zusammenfassung

Mehrkomponentige und insbesondere mehrphasige Materialien stellen den Ausgangspunkt modernen Materialdesigns dar und sind für eine gezielte Einstellung wünschenswerter Materialeigenschaften unabdingbar. Gleichzeitig setzt die wünschenswerte Verwendung von mehrkomponentigen, nanoskaligen Legierungsstrukturen jedoch ein grundlegendes Verständnis der Korrelation zwischen der Systemgröße

und der Phasenstabilität voraus, welches bislang nur in ersten Ansätzen besteht. Hier ist zu erwarten, dass erfolversprechende erste Resultate hinsichtlich der theoretischen Modellierung und zur Synthese von genau definierten, realen Modellsystemen mit der notwendigen Unterstützung zu einer Lösung vieler offener Fragestellungen beitragen.

Literatur

- [1] H. Gleiter, *Nanostruct. Matls.* 6, 3 (1995)
- [2] H. Rösner, P. Scheer, J. Weissmüller, G. Wilde, *Phil. Mag. Lett.* 83, 511 (2003)
- [3] H.W. Sheng, G. Ren, L.M. Peng, Z.Q. Hu, K. Lu, *Phil. Mag. Lett.* 73, 179 (1996)
- [4] F. Zhou, H.W. Sheng, K. Lu, *J. Mater. Res.* 13, 249 (1998)
- [5] H. Rösner, J. Weissmüller, G. Wilde, *Phil. Mag. Lett.*, akzeptiert und im Druck
- [6] G. Wilde, P. Bunzel, H. Rösner, R.Z. Valiev, J. Weissmüller, *Materials Processing and Manufacturing Division Fifth Global Symposium on "Surfaces and Interfaces of Nanostructured Materials and Trends in LIGA, Miniaturization and Nanoscale Materials"*, edited by S.M. Mukhopadhyay, S. Seal, N.B. Dahotre, A. Agarwal, J.E. Smugeresky, N. Moody, *TMS*, 61 (2004)
- [7] U. Herr, J. Jing, U. Gonser, H. Gleiter, *Solid State Comm.* 76, 192 (1990)
- [8] J. Weissmüller, P. Bunzel, G. Wilde, *Scripta Mat.* 51, 813 (2004)
- [9] P. Bunzel, *Dissertation Universität des Saarlandes*, (2004)
- [10] C.R. Martin, *Science* 266, 1961 (1994)
- [11] Y. Lei, L.D. Zhang, G.W. Meng, G.H. Li, X.Y. Zhang, C.H. Liang, W. Chen, S.X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 78, 1125 (2001)
- [12] Y. Lei, W.K. Chim, H.P. Sun, G. Wilde, *Appl. Phys. Lett.*, 86, (2005), (in press).