

Temperaturabhängigkeit
der Beryllium-Selbstdiffusion und des freien Volumens
im metallischen Massivglas $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der Technischen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Achim Rehmet

Kiel

2001

1. Berichtstatter: Prof. Dr. Franz Faupel
2. Berichtstatter: Prof. Dr. Helmut Föll
3. Berichtstatter: PD Dr. Ulrich Geyer

Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2001

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Metallische Massivgläser	9
2.1	Legierungsentwicklung	9
2.2	Glasbildung und Kristallisation	11
2.3	Fragilität massivglasbildender Schmelzen	13
2.4	Anwendungen metallischer Massivgläser	14
2.5	Probenherstellung	14
2.6	Probencharakterisierung	15
2.6.1	Thermische Analyse	15
2.6.2	Röntgendiffraktometrie	16
3	Beryllium-Selbstdiffusion in der stark unterkühlten $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ - Schmelze	18
3.1	Grundlegendes zur Diffusion, insbesondere in kristallinen Materialien	18
3.1.1	Diffusionsgleichung	18
3.1.2	Diffusion als thermisch aktivierter Prozess	19
3.1.3	Massenabhängigkeit der Diffusion	21
3.2	Diffusion in unterkühlten Metallschmelzen und metallischen Gläsern	21
3.2.1	Theoretische Vorstellungen zur Diffusion in unterkühlten Flüssigkeiten	21
3.2.2	Experimente zur Diffusion in unterkühlten Metallschmelzen und metallischen Gläsern	27
3.3	Experimentelle Methodik: Radiotracer-technik	31
3.3.1	Aufdampfen des Radiotracers	32
3.3.2	Implantation des Radiotracers	37
3.3.3	Diffusionsglühung	38
3.3.4	Schichtenteilung	42
3.4	Ergebnisse	46
3.5	Diskussion	52
3.5.1	Form der Diffusionsprofile	53
3.5.2	Temperaturabhängigkeit der 7Be -Tracerdiffusion	54
3.5.3	Diffusionsmechanismus der Be-Diffusion	62
3.5.4	Thermodynamischer Faktor	66
3.5.5	Zener-Relation	68

4	Temperaturabhängigkeit des freien Volumens im Massivglas $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$	72
4.1	Strukturelle Relaxation und freies Volumen in metallischen Gläsern und unterkühlten Schmelzen	72
4.2	Experimentelle Methodik: Positronenlebensdauer-Spektroskopie.....	75
4.2.1	Positronenquelle.....	76
4.2.2	Positronen in Metallen	77
4.2.3	Lebensdauer-Spektrometer.....	79
4.2.4	Auswertung der Spektren	79
4.2.5	Wärmebehandlung der Proben	80
4.3	Ergebnisse	82
4.4	Diskussion	86
4.4.1	Strukturelle Relaxation und Kristallisation	86
4.4.2	Temperaturabhängigkeit des freien Volumens in der stark unterkühlten Schmelze.....	91
5	Zusammenfassung	94
6	Literaturverzeichnis	96
	Danksagung	104
	Lebenslauf.....	105

1 Einleitung

Wird eine Flüssigkeit unter ihre Schmelztemperatur T_m abgekühlt, setzt entweder Kristallisation oder Unterkühlung ein. Ist die Kühlrate ausreichend groß, kann die Bildung einer kristallinen Phase vollständig unterdrückt werden. Die unterkühlte Schmelze wird dabei mit abnehmender Temperatur zunehmend viskos und geht schließlich in den Glaszustand über. Strukturell ist das Glas durch fehlende langreichweitige Ordnung gekennzeichnet und ähnelt einer eingefrorenen Flüssigkeit.

Unterkühlte Schmelze und Glas sind aus thermodynamischer Sicht Nicht-Gleichgewichtsphasen; die Umwandlung in die enthalpisch günstigere kristalline Phase ist kinetisch gehemmt. Die Kristallisation bei T_m aus der Schmelze führt als Phasenübergang erster Ordnung zu einer unstetigen Änderung extensiver Zustandsgrößen, z.B. des Volumens (Abbildung 1.1) und der Entropie. Dagegen ist der Verlauf der beiden Größen bei der Glasübergangstemperatur T_g kontinuierlich, und es wird idealtypisch ein nicht-stetiger Übergang der zugehörigen Antwortfunktionen, z.B. des thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Abbildung 1.1) und der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck, von flüssigkeits- zu festkörperähnlichen Werten gefunden. Es ist weitgehend akzeptiert (Debenedetti 1996), dass der experimentell beobachtete Glasübergang kinetischer Natur ist. Insbesondere hängt die Glasübergangstemperatur von der experimentellen Zeitskala ab, was sich am deutlichsten in der Kühlratenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur äußert (Abbildung 1.1).

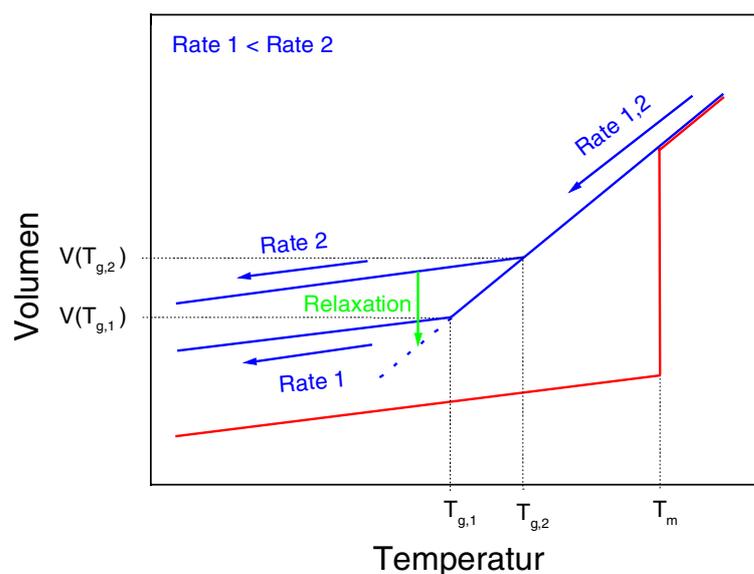


Abbildung 1.1: Isobare Temperaturabhängigkeit des Volumens kondensierter Materie. Es ist schematisch der Verlauf bei Glasbildung (blau) und Kristallisation (rot) angegeben.

Die Dynamik einer (unterkühlten) Schmelze unterscheidet sich deutlich von der eines Glases. Aus dem Blickwinkel der statistischen Physik entspricht der Übergang von der unterkühlten Flüssigkeit zum Glas einem Wechsel von einem ergodischen Zustand, in dem das System den gesamten zulässigen Phasenraum abtastet, zu einem nicht-ergodischen Zustand. In diesem Sinne befindet sich die unterkühlte Schmelze in einem (metastabilen) Gleichgewicht, das Glas jedoch nicht (Debenedetti 1996).

Glasbildung ist für alle wichtigen Bindungsarten (kovalente, ionische, van-der-Waals-, Wasserstoffbrücken- und metallische Bindung) bekannt (Greer 1995); historisch gesehen erfolgte die Entdeckung metallischer Gläser am spätesten.

Die Herstellung eines metallischen Glases gelang Duwez und Mitarbeitern erstmals 1959 aus der Schmelze der Legierung $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ (Klement et al. 1960) und wurde seitdem bei Kühlraten von bis zu 10^6 K/s auch für viele andere, meist binäre oder ternäre Systeme gefunden. Massive mehrkomponentige Gläser können seit etwa 1990 mit relativ moderaten Kühlraten bis hinab zu etwa 0,1 K/s produziert werden (Inoue et al. 1990, Peker und Johnson 1993). Mit der kleineren kritischen Kühlrate hängt unmittelbar die (namensgebende) Größe von bis zu mehreren Zentimetern zusammen, mit der vollständig amorphe Proben hergestellt werden können. Die größeren Probendimensionen sind jedoch häufig für experimentelle Untersuchungen von untergeordneter Bedeutung. Entscheidender ist, dass die metallischen Massivgläser in der stark unterkühlten Schmelze eine zum Teil sehr ausgeprägte thermische Stabilität gegen Kristallisation zeigen. Dieser Umstand erlaubt es, viele experimentelle Untersuchungen nicht nur im Glas durchführen, sondern auch auf die tief unterkühlte Schmelze ausdehnen zu können. Dabei sind metallische Schmelzen besonders interessant, weil diese Materialklasse die experimentell beste Näherung einer dichtesten statistischen Packung („dense random packing“) von Atomen darstellt.

Die Bestimmung von Transportgrößen wie Diffusivität und Viskosität kann nicht nur zum Verständnis der thermischen Stabilität beitragen, sondern ist auch im Hinblick auf die Dynamik einer unterkühlten Schmelze, z.B. den zu Grunde liegenden Transportmechanismus, von großem Interesse.

Die Legierung $\text{Zr}_{46,8}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ (V4) hat sich zum Modellsystem für solche Studien entwickelt, weil sie einerseits Untersuchungen in einem ausgedehnten Bereich in der unterkühlten Schmelze erlaubt, andererseits die Matrix bis zur Kristallisation stabil ist und z.B. keine Entmischung (Scheider et al. 1996) auftritt. So sind Studien zur Temperaturab-

hängigkeit der Viskosität (Bakke et al. 1995) sowie zur Selbst- und Fremddiffusion verschiedener Diffusanten in der stark unterkühlten Schmelze durchgeführt worden (Geyer et al. 1996, Ehmler et al. 1998, Fielitz et al. 1999, Knorr et al. 2000, Zumkley et al. 2000).

Dabei zeigt sich, dass eine an die aus Interdiffusionsexperimenten gewonnenen Beryllium-Diffusionskoeffizienten angepasste Arrheniusgerade die entsprechenden Geraden anderer Elemente im gemessenen Temperaturbereich schneidet; so legen die Daten z.B. nahe, dass oberhalb von etwa 663 K das größere Kobalt-Atom schneller diffundiert als das kleinere Beryllium-Atom. Um zu klären, ob diese ungewöhnliche Größenabhängigkeit der Diffusion ein singuläres Verhalten der kleinsten Legierungskomponente reflektiert oder durch chemische Effekte, die bei Interdiffusionsexperimenten eine Rolle spielen können, bedingt ist, müssen Beryllium-Tracerdiffusionskoeffizienten herangezogen werden. Das Hauptziel des ersten Teils dieser Arbeit ist es deshalb, mittels der in Kiel etablierten Radiotracer-Technik und unter Verwendung des Radioisotops ^7Be zuverlässige Beryllium-Selbstdiffusionskoeffizienten zu bestimmen.

Es wird sich in der Diskussion der Diffusionsdaten zeigen, dass der Temperaturabhängigkeit des freien Volumens in der unterkühlten Schmelze eine zentrale Bedeutung zukommt. Damit ergibt sich der Zusammenhang zum zweiten Teil dieser Arbeit, nämlich der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des freien Volumens im Glaszustand und in der stark unterkühlten Schmelze von V4. Wie oben beschrieben ist der Glaszustand kein Gleichgewichtszustand, und dieser Umstand führt bei thermischer Behandlung zu einer strukturellen Relaxation in Richtung des Gleichgewichts, d.h. in Richtung der unterkühlten Schmelze. Mit der strukturellen Relaxation ist z.B. eine Abnahme des (freien) Volumens verbunden (Abbildung 1.1). Die Positronenlebensdauer-Spektroskopie (PALS) stellt eine empfindliche Methode dar, um Defektbildung und -vernichtung in kondensierter Materie auf mikroskopischer Skala zu untersuchen. Dass PALS prinzipiell auch geeignet ist, die Abnahme des freien Volumens während der strukturellen Relaxation metallischer Massivgläser, insbesondere bei V4, zu untersuchen, wurde bereits von C. Nagel in Kiel (Nagel 1999) gezeigt. Neuerliche Messungen an der gleichen Legierung bezwecken, die vorgeschlagene Interpretation der PALS-Daten in zweierlei Hinsicht auf eine solidere Basis zu stellen. Zum einen soll die Frage geklärt werden, ob der von Nagel für die strukturelle Relaxation postulierte Geometrie-Effekt auch bei systematischen, insbesondere tiefenaufgelösten Messungen nachweisbar ist; zum anderen soll der Frage nachgegangen werden, ob eine isochrone thermische Behandlung prinzipiell dafür geeignet ist, die Variation des freien

Volumens in der unterkühlten Schmelze nachzuweisen. Es wird sich zeigen, dass beide Fragen negativ beantwortet werden müssen. Hinsichtlich der zweiten Frage wird jedoch ein Ausweg aufgezeigt, wie dennoch mittels der vorhandenen PALS-Anlage bei geeigneter thermischer Behandlung der Proben, und zwar unter Ausnützung der Ratenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur, die Variation des freien Volumens in der stark unterkühlten Schmelze verfolgt werden kann.

Die Zweiteilung der Fragestellung, nämlich in Untersuchungen zur Beryllium-Selbstdiffusion einerseits und zum freien Volumen andererseits, spiegelt sich auch im Aufbau der Arbeit wider. Kapitel 2 führt zunächst in das Gebiet der metallischen Massivgläser ein und beschreibt Herstellung und Charakterisierung der für beide Untersuchungen verwendeten Proben. Danach folgen Kapitel 3, das die Beryllium-Selbstdiffusion zum Thema hat, und Kapitel 4, das die Temperaturabhängigkeit des freien Volumens behandelt; beide Kapitel sind in sich abgeschlossen mit eigenen Abschnitten zum Stand der Forschung, zu den eingesetzten experimentellen Techniken, zu den gewonnenen Ergebnissen und ihrer Diskussion. Beide Fragestellungen sind zwar thematisch eng verknüpft, die eingesetzten Techniken jedoch so unterschiedlich, dass sich die genannte Aufteilung anbietet. Die Zusammenfassung in Kapitel 5 behandelt beide Themenkreise schließlich im Zusammenhang.

2 Metallische Massivgläser

In diesem Kapitel soll die Legierung, an der alle Messungen dieser Arbeit durchgeführt wurden, im Kontext anderer metallischer Gläser vorgestellt werden. Die Unterkapitel sind den Themen Legierungsentwicklung, Glasbildung und Kristallisation, der Fragilität metallischer Schmelzen und potentiellen Anwendungen der Massivgläser gewidmet. Es werden außerdem die experimentellen Methoden erläutert, auf die in den folgenden Kapiteln zur Beryllium-Selbstdiffusion und zum freien Volumen in V4 gleichermaßen zurückgegriffen wird.

2.1 Legierungsentwicklung

Ein metallisches¹ Glas² wurde zum ersten Mal 1959 von P. Duwez und Mitarbeitern (Klement et al. 1960) durch Abschrecken einer $Au_{75}Si_{25}$ -Schmelze hergestellt. Durch geeignete schnelle Abkühlverfahren (Schmelzspinnen, Splat-Quenching) konnte seitdem eine Vielzahl zumeist binärer oder ternärer metallischer Gläser produziert werden. Als besonders geeignete Systeme stellten sich Legierungen der Zusammensetzung ETM/LTM bzw. ETM/LTM/X (X=B, P) heraus, wobei ETM und LTM für ein frühes bzw. spätes Übergangsmetall stehen. Diese so genannten konventionellen Gläser lassen sich z.B. in Form von Bändern herstellen, deren Dicke auf Grund der endlichen Wärmeleitfähigkeit einige Mikrometer typischerweise nicht überschreitet.

Bereits 1984 glückte Drehman et al. die Herstellung eines massiven³ Glases der Konzentration $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$, jedoch musste beim Abkühlen ein Flussmittel eingesetzt werden, um heterogene Keimbildung zu verhindern (Drehman et al. 1984, Kui et al. 1984). Ende der achtziger Jahre begannen systematische Untersuchungen zu massivglasbildenden Legierungen in den Arbeitsgruppen von A. Inoue an der Tohoku-Universität in Sendai/Japan und von W.L. Johnson am California Institute of Technology (Caltech) in Pasadena/USA. Seitdem konnten Massivgläser vor allem in den Systemen La-Al-(Cu,Ni), Mg-(Cu,Ni)-Y, Zr-

¹ Es wird hier nicht zwischen metallischen und metallenen Gläsern im Hinblick auf elektronische Eigenschaften bzw. die chemische Zusammensetzung unterschieden (Samwer 1981); die englische Sprache kennt diese Differenzierung ohnehin nicht.

² Während amorphe Metalle auch auf andere Weise hergestellt werden können, z.B. durch Kondensation aus der Gasphase (Buckel und Hilsch 1954) oder durch Interdiffusionsreaktionen (Schwarz und Johnson 1983), soll hier der Begriff des Glases für amorphe Festkörper reserviert bleiben, die durch Abkühlen aus der Schmelze hergestellt werden.

³ Unter einem Massivglas wird (etwas willkürlich) ein Glas verstanden, das in allen drei Dimensionen mindestens eine Länge von 1 cm erreicht (Johnson 1996b).

Al-(Cu,Ni,Co), Zr-Ti-Cu-Ni-Be und Pd-Cu-Ni-P synthetisiert werden (Johnson 1999, Inoue 1998). Viele dieser Legierungen können durch gebräuchliche Abkühlverfahren (z.B. Spritzguss in Kupferkokillen) in vollständig amorpher Form erhalten werden.

Glasbildung ist nach heutigem Kenntnisstand am leichtesten in den Systemen Pd-Ni-Cu-P und Zr-Ti-Cu-Ni-Be zu erreichen. Durch systematische Untersuchungen (Peker 1994) im zuletzt genannten System gelang es Peker und Johnson, die herausragenden Vertreter $(\text{Zr}_{75}\text{Ti}_{25})_{55}(\text{Cu}_{56}\text{Ni}_{44})_{22,5}\text{Be}_{22,5} \approx \text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$ (V1) und $(\text{Zr}_{85}\text{Ti}_{15})_{55}(\text{Cu}_{43}\text{Ni}_{57})_{17,5}\text{Be}_{27,5} \approx \text{Zr}_{46,8}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ (V4) zu identifizieren; letztere ist die Legierung, an der alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen durchgeführt wurden. Die Abkürzungen leiten sich im Übrigen von der Marke Vitreloy™ (aus „vitreous alloy“) als Bezeichnung für die am Caltech entwickelten Legierungen ab.

Die Entwicklung neuer metallischer Gläser folgt semi-empirischen „Design“-Prinzipien, die zum Teil schon aus der Entwicklung konventioneller Gläser bekannt sind. Um eine Schmelze glasig erstarren zu lassen, muss der Temperaturbereich zwischen Schmelztemperatur und Glasübergangstemperatur durchlaufen werden, ohne dass Kristallisation eintritt. Da Glasübergangstemperaturen im Allgemeinen nicht vorhersagbar sind und außerdem nur wenig von der Konzentration abhängen, Liquidustemperaturen dagegen ausgeprägt konzentrationsabhängig sind, ist es zweckmäßig, Legierungskonzentrationen mit niedrigen Liquidustemperaturen T_l zu wählen und so die so genannte reduzierte Glasübergangstemperatur $T_{rg} = T_g / T_l$ zu maximieren; häufig handelt es sich um eutektische Zusammensetzungen (Greer 1995). Eine hohe Scherviskosität am Schmelzpunkt, die z.B. für V1 zwei bis drei Größenordnungen über der von elementaren oder binären Schmelzen an ihren jeweiligen Schmelztemperaturen liegt, sorgt zudem für eine verlangsamte Keimbildungskinetik, weil Keimbildungsraten in der Regel umgekehrt proportional von der Viskosität abhängen (Masuhr et al. 1999). Eine genauere Analyse auf der Basis von Keimbildungstheorien (Turnbull und Cohen 1969) bestätigt diese qualitativen Argumente und lässt Massivglasbildung für $T_{rg} > 2/3$ erwarten.

Das Zulegieren zusätzlicher Elemente mit negativer Mischungsenthalpie und mit möglichst unterschiedlichen Atomradien verringert die Tendenz der Schmelze zu kristallisieren („confusion principle“; Greer 1993), weil die Bildung einfacher kristalliner Phasen mit hohen mechanischen Spannungen verbunden wäre und so der Unterschied der freien Enthalpien zwischen der unterkühlten Schmelze und einer konkurrierenden Kristallstruktur erhöhter

Komplexität und Größe verringert ist. Ausgehend von tiefen Eutektika (Zr-Be, Ti-Be) wurden so durch Zulegieren geeigneter weiterer Elemente (Cu, Ni) und Optimierung der Zusammensetzungen die Legierungen V1 und V4 entwickelt (Schneider 2001).

2.2 Glasbildung und Kristallisation

Das Glasbildungsvermögen verschiedener glasbildender Systeme kann mit Hilfe der kritischen Kühlrate klassifiziert werden. Die kritische Kühlrate ist die kleinste Kühlrate, mit der Kristallisation während des Abkühlens vollständig vermieden werden kann; noch langsames Abkühlen würde zur (zumindest teilweisen) Kristallisation führen.⁴ Reicht bereits freies, durch Wärmeabstrahlung bewirktes Abkühlen im elektrostatischen Levitator aus, um die kritische Kühlrate zu übertreffen, kann das so genannte Zustands-Temperatur-Umwandlungs (ZTU)-Diagramm der betreffenden Legierung an aus der Schmelze abgekühlten Proben tiegelfrei ausgemessen werden (Abbildung 2.1). Dies ist mit den Legierungen V1 (Kim et al. 1994) und der Be-freien Legierung $\text{Zr}_{58,5}\text{Nb}_{2,8}\text{Cu}_{15,6}\text{Ni}_{12,8}\text{Al}_{10,3}$ (Hays et al. 2001) möglich.

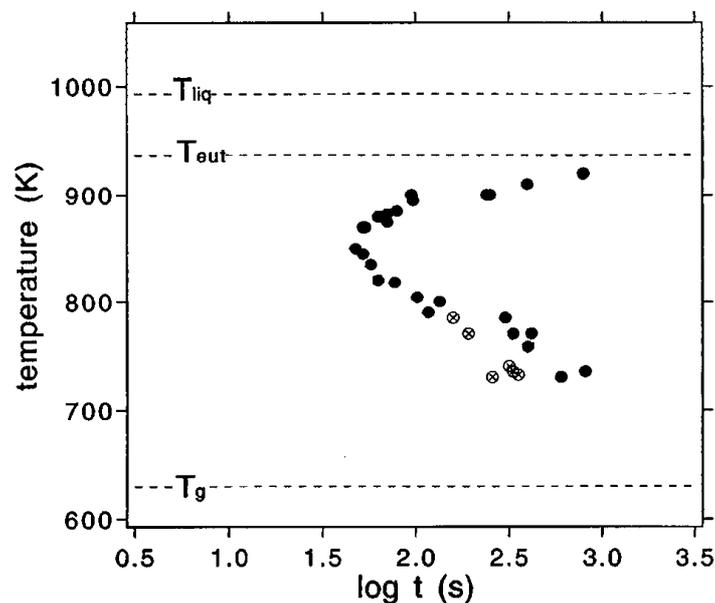


Abbildung 2.1: ZTU-Diagramm der Legierung V1, gemessen am elektrostatischen Levitator. Die beiden Symboltypen stehen für unterschiedliche Kristallisationsmechanismen (aus Kim et al. 1994).

⁴ Auf Grund der endlichen Wärmeleitfähigkeit hängt die kritische Kühlrate von der Größe der verwendeten Probe ab und würde strenggenommen eine Standardisierung erfordern; üblicherweise unterbleibt eine solche Angabe der Probengröße aber, und es kann davon ausgegangen werden, dass experimentell bestimmte kritische Kühlraten sich auf Proben von nur einigen Millimetern Durchmesser beziehen. Ohnehin erfolgt die Herstellung eines Massivglases in der Regel mit einer Kühlrate, die genügend „Sicherheits-Abstand“ zur kritischen Kühlrate bietet.

Angegeben ist die Zeit, die bis zum Erreichen eines detektierbaren kristallinen Volumenbruchteils benötigt wird. Mit zunehmender Unterkühlung ist einerseits (homogene) Keimbildung begünstigt, weil der kritische Keimradius abnimmt, andererseits erlahmt die Kinetik atomaren Transports. Es resultiert eine charakteristische Form der Kurve, die „Kristallisationsnase“. Um eine vollständig amorphe Probe herzustellen, muss diese Kristallisationsnase im ZTU-Diagramm (Abbildung 2.1) umgangen werden. Damit kann die kritische Kühlrate gemäß $(T_l - T_x)/t_x$ abgeschätzt werden, wobei der Punkt (t_x, T_x) die Lage der „Nasenspitze“ angibt. In der Literatur werden als kritische Kühlraten beispielsweise für die Legierung V1 etwa 1 K/s (Kim et al. 1994), für Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ 0,1 K/s (bei Einsatz eines Flussmittels; Nishiyama and Inoue 1997) und für die in dieser Arbeit eingesetzte Legierung V4 28 K/s (Waniuk et al. 2001) angegeben.

Die Begriffe leicht und stark unterkühlte Schmelze stellen im Allgemeinen nur relative Einordnungen auf der Temperaturskala dar; im Falle von V4 handelt es sich jedoch um eine wohldefinierte Unterscheidung. Experimente in der *leicht* unterkühlten Schmelze von V4 sind nur an direkt aus der Schmelze abgekühlten Proben und nicht an abgeschreckten und wiederaufgeheizten Proben möglich, weil die kritische Heizrate, also die Heizrate, die mindestens erforderlich ist, um die Kristallisation eines Glases beim Wiederaufheizen bis in die Gleichgewichtsschmelze zu vermeiden, betragsmäßig noch wesentlich größer als die kritische Kühlrate ist (Schroers et al. 1999b). Experimente in der *stark* unterkühlten Schmelze sind andererseits nur an wiederaufgeheizten Gläsern möglich. Der mittlere Temperaturbereich einschließlich des Bereichs der „Nasenspitze“ ist experimentell nicht zugänglich. Die weitaus meisten Experimente an V4, ebenso wie die in dieser Arbeit dargestellten Messungen, wurden in der stark unterkühlten Schmelze durchgeführt; das hierfür relevante, an wiederaufgeheizten Proben gemessene ZTU-Diagramm (aus den genannten Gründen genau genommen nur die untere Hälfte eines ZTU-Diagramms) wird im Zusammenhang mit den Diffusionsglühungen in Kapitel 3.3.3 diskutiert werden.

Weil solche ZTU-Diagramme aufwändig zu vermessen und nur für wenige Legierungen bekannt sind, wird häufig die Temperaturdifferenz $T_x - T_g$ von Kristallisationstemperatur T_x und Glasübergangstemperatur T_g als Maß für die thermische Stabilität einer tief unterkühlten Schmelze gegen Kristallisation herangezogen (Inoue 1998); beide Temperaturen können für eine gegebene Heizrate bequem mittels differentieller Leistungskalorimetrie (DSC; vgl. Abschnitt 2.6.1) bestimmt werden. Ausweislich dieses Parameters ist das Massivglas V4 mit einem Wert von 128 K (bei einer Heizrate von 10 K/min) einer der geeignetesten Kandidaten

für Untersuchungen in der stark unterkühlten Schmelze (Schneider 2001). Die genannte Temperaturdifferenz ist nicht notwendig auch ein geeigneter Parameter, um das Glasbildungsvermögen von Legierungen zu erfassen. So hängt das Glasbildungsvermögen wesentlich mit der Viskosität an der Schmelztemperatur zusammen (Masuhr et al. 1999), während die atomare Kinetik in der tief unterkühlten Schmelze nicht notwendigerweise von der Viskosität bestimmt sein muss. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 3.5.2 ausführlich behandelt. Außerdem können Entmischungsvorgänge (Scheider et al. 1996) den Bereich der unterkühlten Schmelze beeinflussen (Waniuk et al. 2001).

2.3 Fragilität massivglasbildender Schmelzen

Die Einteilung glasbildender Systeme in fragile und starke ist eine nützliche Klassifikation (Angell 1995), von der auch in dieser Arbeit gelegentlich Gebrauch gemacht wird. Trägt man die Viskosität der unterkühlten Schmelze logarithmisch gegen die inverse, mit der Glasübergangstemperatur normierte Temperatur auf (Abbildung 2.2), kann die Fragilität als Steigung bei $T = T_g$ definiert werden (in diesem Fall wird als Glasübergangstemperatur T_g üblicherweise die Temperatur genommen, bei der die Viskosität 10^{12} Pa·s erreicht).

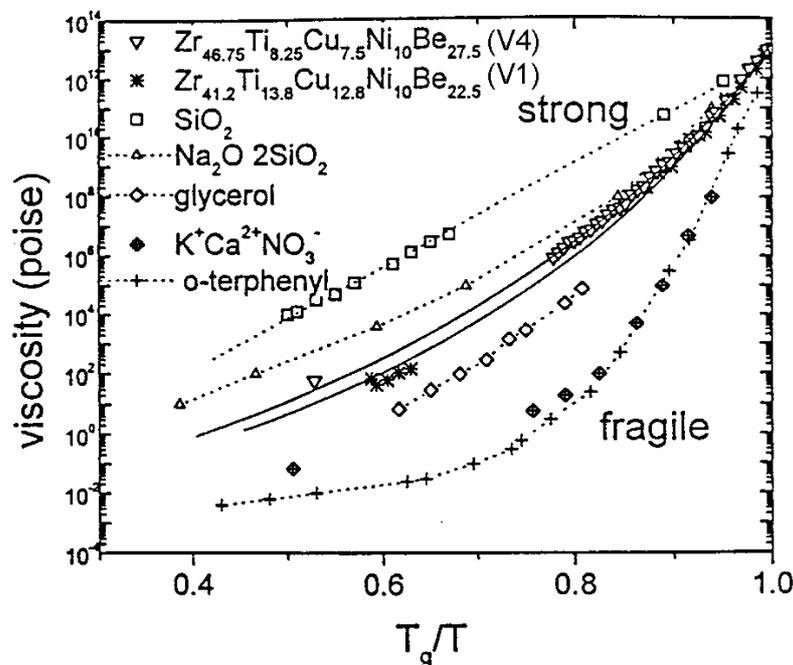


Abbildung 2.2: Angell-Auftragung für die metallischen Massivgläser V1 und V4. Zum Vergleich sind Repräsentanten anderer glasbildender Materialklassen eingezeichnet (aus Busch et al. 1998). 10 Poise entsprechen 1 Pa·s.

Die Fragilität gibt an, wie empfindlich die Struktur einer unterkühlten Flüssigkeit auf Temperaturänderungen reagiert. Die massivglasbildenden Legierungen V1 und V4 nehmen eine intermediäre Stellung zwischen den Extremen starker („strong“) und fragiler („fragile“) Flüssigkeiten ein; ihre Fragilitäten sind vergleichbar mit denen von starken Natrium-Silikatschmelzen (vgl. Abbildung 2.2).

2.4 Anwendungen metallischer Massivgläser

Massive metallische Gläser sind hauptsächlich wegen ihrer mechanischen Eigenschaften für Anwendungen interessant. Da Defekte wie Versetzungen oder Korngrenzen fehlen, kann der Bereich elastischer Verformung relativ groß sein (bis zu 2% für V1; Johnson 1996a). Tritt jedoch unter mechanischer Belastung Versagen ein, ist dieses katastrophal: Scherbänder können praktisch ungehindert das gesamte Werkstück durchlaufen. Deshalb sind so genannte *in-situ*-Verbünde aus einer Massivglasmatrix und duktilen kristallinen Ausscheidungen, die entweder schon beim Abkühlen oder durch späteres Anlassen eingebaut werden, vielversprechende Kandidaten für technische Anwendungen (Hays et al. 2000). Die duktile kristalline Phase stoppt die Wanderung der Scherbänder, sodass Dehnungen bis zum Bruch von bis zu 8,3 % unter Kompression gefunden wurden (Szuecs et al. 2001). Für eine ausführlichere Darstellung möglicher Anwendungen wird auf die Übersicht in (Inoue 1999) verwiesen.

2.5 Probenherstellung

Die kritische Kühlrate der Legierung V4 ist mit 28 K/s so gering, dass vollständig amorphe Stäbe mit mehreren Millimetern Durchmesser durch Abschrecken der Schmelze in einem Wasserbad hergestellt werden können. Die Legierung wird hierzu im Lichtbogenofen aus den Elementen erschmolzen und die so gewonnenen Legierungsstücke in einer Quarzglas-Ampulle unter Vakuum eingeschlossen. Nach einer Homogenisierung der Schmelze in einem Röhrenofen wird die Ampulle in einem Wasserbad abgeschreckt. Reste des Quarzglas und die Reaktionsschicht zwischen V4 und Quarzglas werden abgedreht, sodass ein Stab von 10 mm Durchmesser verbleibt. Alle vorgenannten Schritte wurden durch PD Dr. U. Geyer am California Institute of Technology durchgeführt.

Aus dem V4-Stab können Scheiben gewünschter Dicke herausgeschnitten werden. Für die Diffusionsexperimente wurden typischerweise Scheiben mit 0,5 bis 1 mm Dicke verwendet, für die Experimente zur Positronenannihilation Scheiben mit 0,7 mm Dicke. In beiden Fällen

wurden die Scheiben beidseitig mittels Schleifpapier und einseitig mittels Diamantpaste (bis hinab zu 1 μm Körnung) poliert.

2.6 Probencharakterisierung

Die Legierungskonzentration nach dem Abschrecken wurde von PD Dr. U. Geyer mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde überprüft und ergab im Rahmen der experimentellen Fehler keine Abweichungen von der Einwaage.

Weitergehende kalorimetrische und strukturelle Untersuchungen zur Probencharakterisierung sind in den folgenden beiden Abschnitten beschrieben.

2.6.1 Thermische Analyse

Mittels leistungskompensierter Differentialkalorimetrie („differential scanning calorimetry“, DSC) können Änderungen in der Wärmekapazität einer Probe während eines linearen Heizprogramms mit hoher Empfindlichkeit erfasst werden. Das in Abbildung 2.3 gezeigte Thermogramm einer anfänglich amorphen V4-Probe wurde mit einem Kalorimeter des Typs DSC-7 der Firma Perkin-Elmer ermittelt.

Der Glasübergang ist als endothermes Ereignis sichtbar, die exotherme Kristallisation verläuft zweistufig mit einem ausgeprägten ersten Kristallisationspeak. Die charakteristischen Temperaturen kalorische Glasübergangstemperatur T_g bzw. Kristallisationstemperatur T_x wurden mittels Tangentenkonstruktion als so genannte „onset“-Temperaturen bestimmt (Hemminger und Cammenga 1989) und stimmen mit Literaturdaten überein (Meyer et al. 1996b). Die Ratenabhängigkeit der kalorischen Glasübergangstemperatur zeigt, dass der experimentell beobachtete Glasübergang ein kinetisches Phänomen ist (Debenedetti 1996).

Bauartbedingt ist mittels DSC der Bereich der leicht unterkühlten und Gleichgewichtsschmelze von V4 nicht zugänglich, wohl aber mittels differentieller Thermoanalyse (DTA). In der Literatur wird eine Liquidustemperatur $T_l = 1050 \text{ K}$ angegeben (Meyer et al. 1998, Bakke et al. 1995). Der Liquidustemperatur kommt bei unterkühlbaren Flüssigkeiten keine herausgehobene Bedeutung zu, sie ist jedoch ein nützlicher Materialparameter und ihre Kenntnis z.B. notwendig zur Angabe des Unterkühlungsgrades.

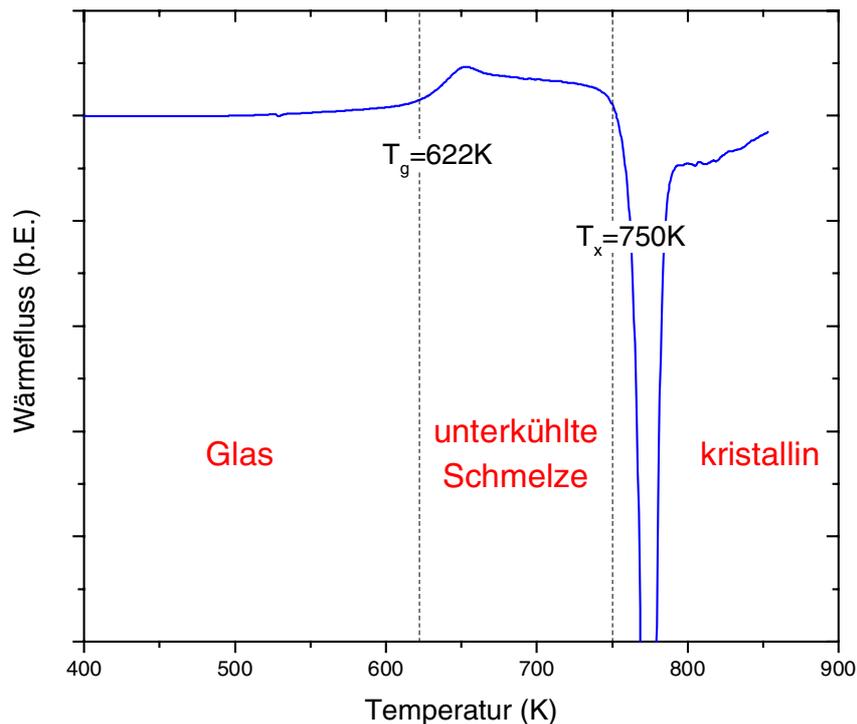


Abbildung 2.3: Thermogramm einer V4-Probe, gemessen mit einer Heizrate von 10 K/min. Der Deutlichkeit halber ist der Kristallisationspeak nicht vollständig gezeigt. Zur Bestimmung der so genannten Grundlinie („baseline“) wurde die vollständig kristallisierte Probe unter identischen Bedingungen gemessen.

2.6.2 Röntgendiffraktometrie

Mittels Röntgendiffraktometrie lässt sich der strukturelle Zustand der Legierung nach thermischer Behandlung verfolgen. Alle Messungen erfolgten entweder an einem Zweikreis- (Seifert3000) oder an einem Vierkreis-Diffraktometer (Seifert XRD3003) mit Cu-K_α (typische Betriebsparameter: Spannung 40 kV, Strom 40 mA, Schrittweite 0,2°) in Bragg-Brentano-Geometrie (Cullity 1978). Alle Ausgangsproben zeigen ein für amorphe Materialien typisches breites Hauptmaximum (vgl. Abbildung 4.7, oberste Zeile). Mittels Röntgendiffraktometrie können kristalline Phasen ab einem Volumenanteil von etwa 5% sicher detektiert werden (Rätzke 2001). Aus transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen (Schneider 2001) ist bekannt, dass in den Ausgangsproben tatsächlich keine kristallinen Phasen vorhanden sind.

Röntgendiffraktogramme wurden im Falle der Diffusionsproben vor und nach jeder Glühung aufgenommen, im Falle der Proben für die Positronenannihilations-Spektroskopie vor und nach Glühungen, die oberhalb von 573°C stattfanden.

Das Kristallisationsverhalten vieler mehrkomponentiger Gläser ist kompliziert und stark von dem betrachteten Temperatur-Zeit-Fenster abhängig (Schroers et al. 1999a); an kristallisierten V4-Proben konnten bis zu drei verschiedene, gleichzeitig vorhandene kristalline Phasen nachgewiesen werden, die nicht in allen Fällen einer bekannten Struktur zugeordnet werden konnten (Wanderka et al. 2000); welche Phasen im Einzelnen entstehen, ist im Rahmen dieser Arbeit von untergeordnetem Interesse.

3 Beryllium-Selbstdiffusion in der stark unterkühlten $\text{Zr}_{46,8}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ - Schmelze

Das Kapitel gliedert sich wie folgt: Zunächst werden im ersten Unterkapitel Grundbegriffe zur Diffusion rekapituliert und diese am Beispiel kristalliner Materialien erläutert. Es folgt ein Unterkapitel zur Diffusion in unterkühlten metallischen Schmelzen und Gläsern, wobei der Bogen von der Theorie der Diffusion in unterkühlten Schmelzen über atomistische Simulationen bis hin zum Stand der experimentellen Forschung gespannt ist. Das folgende Unterkapitel ist den in dieser Arbeit im Rahmen der Diffusionsmessungen eingesetzten experimentellen Techniken gewidmet. Schließlich werden die gewonnenen Ergebnisse vorgestellt und im abschließenden Unterkapitel im Licht der genannten Theorien sowie im Vergleich mit anderen Diffusionsmessungen diskutiert.

3.1 Grundlegendes zur Diffusion, insbesondere in kristallinen Materialien

In diesem Unterkapitel werden grundlegende Begriffe zur Diffusion in knapper Form und am Beispiel der Diffusion in kristallinen Metallen eingeführt, wie sie in Lehrbüchern zur Diffusion zu finden sind (z.B. Heumann 1992, Philibert 1991, Shewmon 1989).

3.1.1 Diffusionsgleichung

Ein Konzentrationsgradient ruft, falls chemische Triebkräfte keine Rolle spielen, eine Teilchenstromdichte

$$\mathbf{j} = -\mathbf{D}\nabla c \quad \text{Gleichung 3.1}$$

hervor, deren Größe vom Diffusionskoeffizienten (oder Diffusivität) \mathbf{D} bestimmt ist.

Zusammen mit der Kontinuitätsgleichung, die die Teilchenzahlerhaltung widerspiegelt,

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad \text{Gleichung 3.2}$$

folgt

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla c) = 0. \quad \text{Gleichung 3.3}$$

Ist der Diffusionskoeffizient weder explizit noch implizit über die Konzentration von der Ortsvariablen abhängig, ergibt sich die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \mathbf{D}\nabla^2 c = 0, \quad \text{Gleichung 3.4}$$

bzw. in eindimensionaler Formulierung

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0. \quad \text{Gleichung 3.5}$$

Die Diffusionsgleichung ist als partielle Differentialgleichung 2. Ordnung nur bei Angabe geeigneter Anfangs- und Randbedingungen lösbar, die sich nach den experimentellen Gegebenheiten richten. Die beiden im Rahmen dieser Arbeit relevanten Lösungen der Diffusionsgleichung werden deshalb im Zusammenhang mit den Experimenten in den Abschnitten 3.3.1 und 3.3.2 diskutiert.

3.1.2 Diffusion als thermisch aktivierter Prozess

Ergibt sich Diffusion als Überlagerung von Einzelereignissen, bei denen eine einheitliche Barriere thermisch aktiviert überwunden werden muss, folgt für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

$$D(T) = D_0^*(p) \exp\left(\frac{\Delta G(T, p)}{k_B T}\right) \quad \text{Gleichung 3.6}$$

mit der freien Aktivierungsenthalpie

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Gleichung 3.7}$$

und der Aktivierungsenthalpie ΔH sowie Aktivierungsentropie ΔS . Unter der Annahme, dass Aktivierungsenthalpie und -entropie nicht temperaturabhängig sind, folgt

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad \text{Gleichung 3.8}$$

mit einem temperaturunabhängigen Vorfaktor

$$D_0 = D_0^* \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right). \quad \text{Gleichung 3.9}$$

Beispielsweise findet Diffusion in dichtest gepackten Metallen bei tiefen Temperaturen über einen Einzelleerstellen-Mechanismus statt; in den Vorfaktor gehen dabei Geometriefaktor γ , Anknopffrequenz ν , Korrelationsfaktor f sowie Sprungweite d gemäß

$$D_0 = \gamma v f d^2 \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \quad \text{Gleichung 3.10}$$

ein, und die Aktivierungsentropie setzt sich aus Bildungs- und Wanderungsentropie einer Leerstelle zusammen.

Der Korrelationsfaktor gibt das Verhältnis der zum langreichweitigen Transport beitragenden Sprünge zur Gesamtzahl der Sprünge an und ist eine Funktion der Kristallstruktur. Für kubisch flächenzentrierte bzw. raumentrierte Metalle ergibt sich $f_{fcc}=0,781$ bzw. $f_{bcc}=0,727$ und für einen interstitiellen Mechanismus $f=1$.

Häufig ist nicht *a priori* klar, ob eine gemessene Aktivierungsenthalpie tatsächlich einer mikroskopischen Sprungbarriere entspricht. In diesem Fall wird die in die Arrhenius-Beziehung

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \quad \text{Gleichung 3.11}$$

eingehende Aktivierungsenthalpie als „effektiv“ bezeichnet und in dieser Arbeit mit dem Symbol Q an Stelle von ΔH belegt. Ist die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nicht Arrhenius-förmig, lässt sich eine temperaturabhängige effektive Aktivierungsenthalpie gemäß

$$Q = -k_B \frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)} \quad \text{Gleichung 3.12}$$

eingeführen.

Wegen $V = (\partial G / \partial p)_T$ kann ein Aktivierungsvolumen ΔV der Diffusion über

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T \quad \text{Gleichung 3.13}$$

definiert werden.⁵ Die Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten kann damit näherungsweise als

⁵ Für die in Gleichung 3.7 eingeführte Aktivierungsentropie gilt analog $\Delta S = -(\partial \Delta G / \partial T)_p$; diese Aussage ist trivial, falls ΔH und ΔS nicht temperaturabhängig sind.

$$D(p) \approx D(0) \exp\left(-\frac{p\Delta V}{k_B T}\right) \quad \text{Gleichung 3.14}$$

geschrieben werden; diese Gleichung macht deutlich, dass das Aktivierungsvolumen angibt, inwieweit thermisch gebildete Vehikel für die Diffusion notwendig sind. So werden im Falle der Diffusion via Einzelleerstellen in dichtest gepackten Metallen Aktivierungsvolumina von ungefähr 0,7 Atomvolumina gemessen, während für interstitielle Diffusion kleine Aktivierungsvolumina gefunden wurden.

3.1.3 Massenabhängigkeit der Diffusion

Die Massenabhängigkeit der Diffusion wird durch den so genannten Isotopieeffekt-Parameter

$$E_{\alpha\beta} = \frac{D_\alpha/D_\beta - 1}{\sqrt{m_\beta/m_\alpha} - 1} \quad \text{Gleichung 3.15}$$

erfasst. Dabei sind $D_{\alpha,\beta}$ und $m_{\alpha,\beta}$ die Diffusionskoeffizienten bzw. Massen der Isotope α und β . Auf Grund der harmonischen Massenabhängigkeit der Ankloppfrequenz wird in kristallinen Metallen idealtypisch $E = 1$ erwartet. Im Extremfall verschwindender Massenabhängigkeit ergibt sich $E = 0$.

3.2 Diffusion in unterkühlten Metallschmelzen und metallischen Gläsern

In diesem Unterkapitel werden zunächst die wichtigsten theoretischen Konzepte zur Diffusion in unterkühlten Flüssigkeiten vorgestellt, bevor versucht werden soll, in einer gerafften Übersicht den Stand der Forschung auf dem Gebiet der Diffusion in unterkühlten metallischen Schmelzen und Gläsern wiederzugeben.

3.2.1 Theoretische Vorstellungen zur Diffusion in unterkühlten Flüssigkeiten

Eine vollständige und allgemeine Theorie der Dynamik unterkühlter Schmelzen und des makroskopischen Glasübergangs gibt es nicht. Als fortgeschrittenste Theorie gilt die Modenkopplungstheorie; seine Berechtigung hat aber auch auf Grund seiner konzeptionellen Einfachheit das Freie-Volumen-Modell. Im Folgenden werden die beiden populärsten Konzepte insbesondere im Hinblick auf ihre Vorhersagen zur Temperaturabhängigkeit der Diffusion vorgestellt.

3.2.1.1 Freies-Volumen-Modell

Grundlage des Freien-Volumen-Modells (Cohen und Turnbull 1959) ist die Vorstellung, dass in einer unterkühlten Schmelze ein temperaturabhängiges „freies“ Volumen vorhanden ist. Bei hinreichend großer Unterkühlung ist der „Käfig“ aus benachbarten Atomen auf der Zeitskala des elementaren Diffusionsereignisses starr, sodass es nur dann zum Sprung eines Atoms kommen kann, wenn lokal ein kritisches Volumen v^* zur Verfügung steht. Die Bildung einer solchen kritischen Lücke kommt nicht thermisch aktiviert, sondern spontan durch eine zufällige Fluktuation des freien Volumens zu Stande. Der Diffusionskoeffizient ist damit durch die Wahrscheinlichkeit, mit der eine solche Fluktuation auftritt, gemäß

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{v_f(T)}\right) \quad \text{Gleichung 3.16}$$

bestimmt, wobei die Konstante γ der so genannte Überlappfaktor ist. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten hängt somit wesentlich von der Temperaturabhängigkeit des freien Volumens v_f ab. Ein möglicher Ansatz ist

$$v_f(T) = (\alpha_{liq} - \alpha_{glass}) \cdot (T - T_0). \quad \text{Gleichung 3.17}$$

Motiviert durch die experimentell gefundene Temperaturabhängigkeit des Volumens (Abbildung 1.1) wird hier der Unterschied der thermischen Wärmeausdehnungskoeffizienten α_{glass} des Glases und α_{liq} der unterkühlten Schmelze vollständig dem freien Volumen der unterkühlten Schmelze zugeschrieben. Es ergibt sich eine Vogel-Fulcher-Tamman-(VFT)-Relation

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{const.}{T - T_0}\right). \quad \text{Gleichung 3.18}$$

Für die Viskosität kann analog zum Diffusionskoeffizienten angesetzt werden

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{\gamma v^*}{v_f(T)}\right), \quad \text{Gleichung 3.19}$$

sodass sich in Verbindung mit Gleichung 3.17 ebenfalls eine VFT-Relation ergibt.

Bei der VFT-Temperatur T_0 liegt eine Singularität vor, die jedoch experimentell nicht gefunden wird; tatsächlich fallen die untersuchten Systeme vor Erreichen der VFT-Temperatur aus dem metastabilen Gleichgewicht. So wurde durch Anpassen einer VFT-Relation an gemessene Viskositäten eine VFT-Temperatur von 352 K für V4 gefunden

(Bakke et al. 1995), während die aus einer Extrapolation der kalorisch gemessenen Heizratenabhängigkeit bestimmte, so genannte quasi-stationäre Glasübergangstemperatur als Minimum kalorischer Glasübergangstemperaturen bei 582 K liegt (Meyer et al. 1996b).

Eine konzeptionelle Erweiterung des Freien-Volumen-Modells geht von einem Nebeneinander von flüssigkeitsartigen und festkörperartigen Bereichen in der unterkühlten Schmelze aus. Der Glasübergang wird dabei als Perkolationsübergang der flüssigkeitsartigen Bereiche verstanden (Cohen und Grest 1979). Für die Temperaturabhängigkeit des freien Volumens ergibt sich

$$v_f(T) = \frac{v_a}{T_1} \left(T - T_1 + \sqrt{(T - T_1) + T T_2} \right), \quad \text{Gleichung 3.20}$$

sodass die genannte Singularität vermieden wird und die Temperaturabhängigkeit im Grenzfall hoher Temperaturen VFT-förmig, im Grenzfall tiefer Temperaturen Arrhenius-förmig ist. Die Größen v_a , T_1 und T_2 sind freie Parameter; der Parameter T_1 stellt eine Übergangstemperatur zwischen den beiden genannten Extremen der Temperaturabhängigkeit dar. Gleichung 3.20 in Kombination mit Gleichung 3.16 gibt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität für viele Systeme gut wieder (Grest und Cohen 1981), z.B. auch für die Legierung V1 über einen Bereich von 14 Größenordnungen (Masuhr et al. 1999), was zum Teil auf die Anzahl freier Parameter zurückzuführen sein dürfte. Strenggenommen sollte das Freie-Volumen-Modell nur in der Nähe des Glasübergangs angewendet werden (Cohen und Grest 1979). Das vorhergesagte Arrhenius-Verhalten in der stark unterkühlten Schmelze entspricht dem beobachteten Verlauf des Diffusionskoeffizienten und der Viskosität (zumindest für hinreichend starke Gläser) in der stark unterkühlten Schmelze vieler Systeme. Im Übrigen ist das VFT-Verhalten nicht typisch für das Freie-Volumen-Modell, sondern ergibt sich auch im Rahmen anderer Modelle; beispielhaft sei hier das in dieser Arbeit nicht diskutierte Entropie-Modell von Adam und Gibbs (Debenedetti 1996) angeführt.

Das Freie-Volumen-Modell zeigt einen inversen Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient und Viskosität auf, ähnlich der Stokes-Einstein-Relation⁶

⁶ Der Faktor 6π gilt für eine „stick“ Randbedingung, für eine „slip“ Randbedingung ergibt sich 4π . Für die Diskussion des atomaren Transports in einer metallischen Schmelze erscheint die Unterscheidung bedeutungslos.

$$D(T) = \frac{k_B}{6\pi r \eta(T)} T = const. \times \frac{T}{\eta(T)}; \quad \text{Gleichung 3.21}$$

hierbei ist r der Teilchenradius des betrachteten Atoms. Ursprünglich aus der hydrodynamischen Betrachtung einer in einem flüssigen Medium sinkenden makroskopischen Kugel entwickelt, wurde experimentell die Gültigkeit der Stokes-Einstein-Relation auch für viele Flüssigkeiten gefunden, bei denen der Teilchenradius molekularen Abmessungen nahekommt (Debenedetti 1996). Die Anwendbarkeit der Stokes-Einstein-Relation auf unterkühlte (Metall-) Schmelzen wird in Abschnitt 3.5.2 problematisiert.

3.2.1.2 Modenkopplungstheorie

Im Rahmen dieser Arbeit kann nur ein knapper Überblick über die Grundbegriffe der Modenkopplungstheorie (MCT) gegeben werden, der sich an der Darstellung in (Debenedetti 1996) orientiert; insbesondere wird auf eine Wiedergabe des mathematischen Formalismus verzichtet. Detaillierte Übersichten sind z.B. in (Götze und Sjögren 1992, Götze und Sjögren 1995) zu finden. Zentrale Größe der Theorie ist die normierte Fourier-Transformierte $\Phi_k(t)$ der van-Hoveschen Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion. Diese genügt der Differentialgleichung

$$\ddot{\Phi}_k(t) + \nu_0 \dot{\Phi}_k(t) + \Omega_k^2 \Phi_k(t) + \Omega_k^2 \int_0^t \Gamma_k(t-t') \Phi_k(t') dt' = 0, \quad \text{Gleichung 3.22}$$

deren Lösungen die zeitliche Entwicklung des Zerfalls von Dichtefluktuationen beschreibt. Hierbei ist Ω_k eine charakteristische Frequenz und ν_0 eine Dämpfungskonstante. Γ_k ist die so genannte Erinnerungsfunktion, deren Abhängigkeit von Φ_k zu spezifizieren ist und über die sich ein Rückkopplungseffekt ergibt: Über den Integralterm hängt die Relaxationsrate der Dichtefluktuationen von ihrer eigenen Vorgeschichte ab.

Es ergibt sich, dass $\Phi_k(t)$ im Grenzfall sehr großer Zeiten für bestimmte Kombinationen von Dichte und Temperatur gegen Null geht, für andere Kombinationen aber gegen eine feste, nicht-verschwindende Zahl geht. Der erste Fall wird als repräsentativ für eine Flüssigkeit angesehen, während der zweite Fall, in dem Dichte-Fluktuationen auf Grund des strukturellen Arrestes nicht relaxieren können, mit dem Glaszustand identifiziert wird.

Die Temperatur, bei der der Übergang von ergodischem zu nicht-ergodischem Verhalten stattfindet, ist die so genannte kritische Temperatur T_C , die eine Materialkonstante ist und im Gegensatz zu Glasübergangstemperaturen nicht von der aufgeprägten Messfrequenz abhängt;

die kritische Temperatur liegt üblicherweise beim 1,2 bis 1,5-fachen der kalorischen Glasübergangstemperaturen. Dies gibt Anlass zu der Ausdrucksweise, dass sich bei T_C der mikroskopische Glasübergang ereigne. Transportgrößen wie Viskosität und inverse Diffusivität sind proportional zur Relaxationszeit des Systems; in der einfachsten Formulierung der Modenkopplungstheorie folgt als Temperaturabhängigkeit für $T > T_C$

$$\frac{1}{\eta(T)} = D(T) = D_0 \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^\gamma, \quad \text{Gleichung 3.23}$$

wobei auch γ ein Materialparameter ist.

Die Vorhersagen der Modenkopplungstheorie können besonders gut durch Streuexperimente überprüft werden; dabei wird insbesondere für fragile unterkühlte Schmelzen eine gute Übereinstimmung gefunden (Cummins et al. 1997). Die von Gleichung 3.23 vorhergesagte Singularität wird allerdings in dieser Form nicht gefunden.

In einer erweiterten Formulierung der Modenkopplungstheorie wird daher zusätzlich eine Kopplung zwischen Dichte- und Impulsfluktuationen berücksichtigt; diese Modifikation stellt insbesondere ergodisches Verhalten auch unterhalb von T_C sicher und sagt für diesen Temperaturbereich thermisch aktivierte Diffusion voraus; ein singuläres Verhalten der Diffusivität bei der kritischen Temperatur T_C wird dadurch vermieden. In der Nähe von T_C kommt es also zu einem Wechsel im atomaren Transportmechanismus: Während flüssigkeitsartige Prozesse nur oberhalb T_C erwartet werden, können thermisch aktivierte Sprungprozesse schon oberhalb von T_C einsetzen und stellen bei Temperaturen unterhalb T_C den ausschließlichen Transportmechanismus dar.

Mittels quasielastischer Neutronenstreuung konnte nachgewiesen werden (Meyer et al. 1998), dass die Legierung V4 in der Gleichgewichtsschmelze und in der leicht unterkühlten Schmelze den Vorhersagen der Modenkopplungstheorie genügt und die kritische Temperatur zu $T_C = 875 \text{ K} \pm 6 \text{ K}$ bestimmt werden. Die Legierung V4 stellt eines der ersten Beispiele dafür dar, dass die Modenkopplungstheorie auch für Schmelzen, die in der Angell-Klassifikation als stark eingestuft werden, gültig ist.

3.2.1.3 Atomistische Simulationen

Den in den beiden vorhergehenden Abschnitten dargestellten theoretischen Konzepten ist gemein, dass es sich um makroskopische Theorien handelt. Einblicke in das zu Grunde liegende Geschehen auf atomarer Skala können jedoch Molekulardynamik-Simulationen

(MD-Simulationen) geben. Dabei werden für ein Ensemble von typischerweise einigen hundert Atomen die klassischen Bewegungsgleichungen auf einer diskretisierten Zeitskala gelöst. Weil die Rechnerleistung begrenzt ist, beträgt die simulierte Gesamtzeit in der Regel nicht mehr als einige Pikosekunden, was Abkühlraten in der Größenordnung von 10^{12} K/s entspricht; ein quantitativer Vergleich mit experimentell untersuchten Systemen ist deshalb nur begrenzt möglich.

Für die vorliegende Arbeit besonders relevant sind MD-Simulationen von binären metallischen Schmelzen und Gläsern wie ZrCu (Schober et al. 1997, Gaukel und Schober 1998), ZrNi (Teichler 1996a, Teichler 1996b, Teichler 1997) und ZrFe (Frank et al. 1994). Es konnte insbesondere gezeigt werden, dass das Szenario der Modenkopplungstheorie eine zutreffende Beschreibung darstellt (Teichler 1996a). In Simulationen können im Wesentlichen zwei Arten von Transportmechanismen ausgemacht werden (Teichler 1997, Gaukel und Schober 1998): viskoses Fließen und Sprungprozesse. Beim viskosen Fließen⁷ sorgen unkorrelierte, binäre Stöße zwischen den Atomen dafür, dass alle Atome kontinuierlich zum mittleren Verschiebungsquadrat beitragen; ein Käfigeffekt wird nicht beobachtet. Sprungprozesse dagegen sind thermisch aktiviert und umfassen in der Regel eine Gruppe von etwa 5 bis 20 Atomen, wobei der Grad der Kollektivität von der Temperatur abhängt (Schober et al. 1997, Donati et al. 1998). Zwar werden z.T. auch Einzelsprünge beobachtet, diese Ereignisse sind jedoch wesentlich seltener als kollektive Prozesse (Teichler 1997). Die Umlagerungen bei kollektiven Sprungprozessen werden als kettenartig (Schober et al. 1997, Frank et al. 1994) bzw. als ringartig (Teichler 1997) beschrieben. Die Sprungweiten einzelner Atome betragen dabei nur Bruchteile atomarer Distanzen.

Viskoses Fließen ist der flüssigkeitsartige Transportmechanismus und dominiert oberhalb der kritischen Temperatur, während unterhalb thermisch aktivierte und kollektive Sprungprozesse beobachtet werden (Teichler 1997). Dieser Wechsel im Transportmechanismus sollte sich in einer Änderung des Isotopieeffekt-Parameters bemerkbar machen. Tatsächlich zeigen erste MD-Simulationen zum Isotopieeffekt in einer unterkühlten einatomigen Schmelze (Kluge und Schober 2000), die auf Lennard-Jones-Potentialen basieren, dass mit fallender Temperatur der Isotopieeffekt stark abnimmt und damit der Grad der Kollektivität des atomaren Transports zunimmt. Der gleiche Effekt kann beobachtet werden, wenn bei

⁷ Viskoses Fließen im obigen Sinn muss sorgfältig vom makroskopischen Effekt des Kriechens unterschieden werden, das experimentell in Folge der abnehmenden Viskosität in der Nähe der Glasübergangstemperatur beobachtet wird und gelegentlich mit dem gleichen Terminus belegt wird.

konstanter Temperatur die Dichte erhöht wird; dies belegt, dass die gemeinsame Ursache für zunehmende Kollektivität eine steigende Dichte ist.

3.2.2 Experimente zur Diffusion in unterkühlten Metallschmelzen und metallischen Gläsern

Die Zahl experimenteller Untersuchungen zur Diffusion in unterkühlten Metallschmelzen ist überschaubar. Die ersten Studien dieser Art sind die zur Beryllium-Interdiffusion in $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (V1) und $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ (V4) gewesen (Geyer et al. 1995, Geyer et al. 1996). In beiden Fällen wurde für die Temperaturabhängigkeit keine einheitliche Arrhenius-Abhängigkeit gefunden, vielmehr ändern sich die Arrhenius-Parameter bei einer charakteristischen Temperatur („Knicktemperatur“), die in der Nähe typischer kalorischer Glasübergangstemperaturen liegt, deutlich (vgl. Abbildung 3.1 für den Fall der Legierung V4). Dieses uneinheitliche Arrhenius-Verhalten ist damit erklärt worden, dass oberhalb der charakteristischen Temperatur die Anzahl der Sprungmöglichkeiten durch viskose Umlagerungen der Matrix erhöht werde; die Konfigurationsentropie gehe dabei als temperaturabhängiger Beitrag in den Vorfaktor D_0 gemäß Gleichung 3.10 ein. Mit der derart modifizierten Arrhenius-Beziehung können die Daten unter Verwendung experimentell bestimmter Konfigurationsentropien gut beschrieben werden. Diese Interpretation ist später von den Autoren dahingehend modifiziert worden, dass nicht die Sprungrate sich drastisch ändern, sondern oberhalb der genannten Temperatur ein weiterer Mechanismus der Beryllium-Diffusion wirksam werde (Tang et al. 1999).

Speziell die Legierung V4 hat sich in den folgenden Jahren zu einem Modellsystem zur Untersuchung des atomaren Transports in einer stark unterkühlten Metallschmelze entwickelt. So ist im Anschluss an die Be-Interdiffusion die Selbstdiffusion von Nickel und Zirkon (Knorr et al. 2000) und die Fremddiffusion von Bor, Kobalt, Eisen (Fielitz et al. 1999), Aluminium und Hafnium (Zumkley et al. 2000) untersucht worden, deren Temperaturabhängigkeiten in Abbildung 3.1 gezeigt sind. Dabei ist auch für Bor, Nickel und Eisen sowie z.T. für Kobalt ein uneinheitliches Arrhenius-Verhalten beobachtet worden.

Messungen des Co-Isotopieeffektes in der stark unterkühlten Schmelze von V4 (Ehmler et al. 1998) ergeben eine fast verschwindende Massenabhängigkeit; ähnliche Ergebnisse sind für zwei Pd-basierte unterkühlte Schmelzen gefunden worden (Zöllmer 2001), sodass davon auszugehen ist, dass sehr kleine Isotopieeffekte ein Charakteristikum stark unterkühlter Metallschmelzen sind. Kleine Isotopieeffekte können im Sinne eines kollektiven

Sprungmechanismus interpretiert werden. Im Falle eines solchen Mechanismus kann die Massenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gemäß

$$D \propto \frac{1}{\sqrt{m + N \bar{m}}} \quad \text{Gleichung 3.24}$$

modifiziert werden („Massenverdünnung“; Heesemann et al. 1995). Hierbei ist m die Masse eines Sondenatoms, sowie \bar{m} die mittlere Masse und N die Anzahl der am kollektiven Sprung beteiligten Legierungskomponenten. Damit ergibt sich aus dem Co-Isotopieeffekt in V4 eine Zahl von etwa 10 Atomen, die am kollektiven Sprung beteiligt sind.

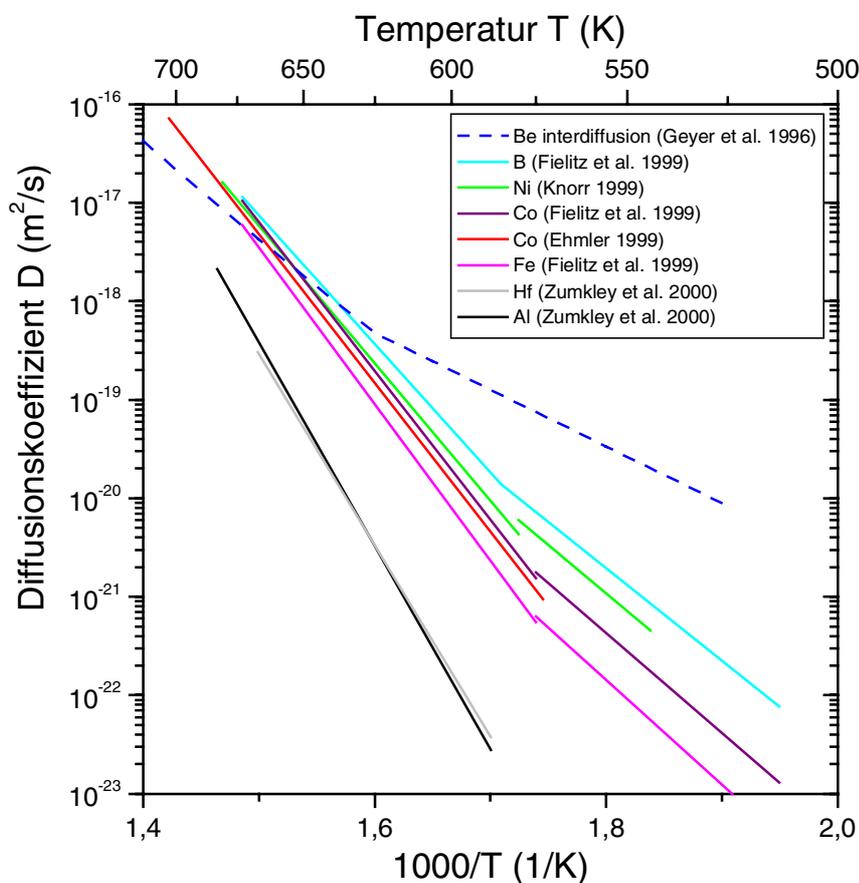


Abbildung 3.1: Arrhenius-Auftragung der Diffusionskoeffizienten, die im stark unterkühlt-flüssigen und im Glaszustand von V4 bestimmt wurden.

Es ist bisher nicht gelungen, den von der Modenkopplungstheorie vorhergesagten und in MD-Simulationen bestätigten Wechsel im atomaren Transportmechanismus mittels Messungen des Isotopieeffekts experimentell nachzuweisen, weil der Temperaturbereich in der Nähe der kritischen Temperatur nicht oder nur sehr schwer experimentell zugänglich ist. Zwar wurde in flüssigem Zinn ein Isotopieeffekt-Parameter von 0,7 gemessen (Frohberg et al. 1987), sodass

zusammen mit den Messungen in der stark unterkühlten Schmelze der Massivgläser interpolierend auf einen Mechanismuswechsel in der unterkühlten Schmelze geschlossen werden kann; der Nachweis des Mechanismuswechsels an ein und demselben metallischen System steht aber noch aus. Dieser könnte am System $Pd_{43}Ni_{10}Cu_{27}P_{20}$, das offenbar unter den metallischen Massivgläsern die ausgeprägteste Stabilität gegen Kristallisation aufweist (Schroers et al. 2000), gelingen und ist Ziel einer parallel laufenden Doktorarbeit.

Aus der Druckabhängigkeit der Ni-Diffusion in der stark unterkühlten Schmelze von V4 sind Aktivierungsvolumina von 0,35 bis 0,64 Atomvolumen bestimmt worden (Knorr et al. 2000). Der Diffusionsmechanismus ist also indirekt, und das Aktivierungsvolumen ist angesichts des kollektiven Diffusionsmechanismus nicht lokalisiert, sondern über die am Sprung partizipierenden Atome verschmiert vorzustellen.

Außer den Arbeiten zur Legierung V4 sind vereinzelte Ergebnisse zur Diffusion in $Zr_{55}Cu_{25}Ni_{10}Al_{10}$ (Nakajima et al. 1997), in $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ (Ehmler et al. 1999, Knorr et al. 2000, Schaaff 2001) und in $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ (Nakajima et al. 1999) veröffentlicht worden. Insbesondere im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit ergibt sich dabei ein mit den bei V4 gefundenen Ergebnissen konsistentes Bild.

Wird mit sinkender Temperatur die Relaxationszeit einer unterkühlten Schmelze so groß, dass die Schmelze auf eine weitere Temperaturerniedrigung nicht mehr adäquat reagieren kann, fällt die Schmelze aus dem Gleichgewicht und geht in den Glaszustand über. Die metallischen Massivgläser unterscheiden sich im Glaszustand nicht wesentlich von konventionellen Gläsern und amorphen Metallschichten, bei denen in viel größerem Umfang Diffusion untersucht worden ist (siehe z.B. Kronmüller und Frank 1989, Faupel 1992 und Faupel et al. 2001 für eine Übersicht). In relaxierten⁸ Gläsern wurde in der Regel eine Arrhenius-förmige Temperaturabhängigkeit gefunden. Unterkühlten Schmelzen und Gläsern ist gemein, dass es keine einheitlichen Potentialbarrieren gibt, sondern Verteilungen von Potentialhöhen, über die im Experiment gemittelt wird (Kronmüller und Frank 1989); Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten, die auf diese Potentialhöhenverteilung zurückzuführen wären, haben für die Diffusion in metallischen Gläsern nicht nachgewiesen werden können (Frank et al. 1994). In konventionellen Gläsern und amorphen Metallschichten sind einheitlich kleine Isotopieeffekte gefunden worden, die im Sinne eines kollektiven Diffusionsprozesses interpretiert werden. Die Druckabhängigkeit der Diffusion ist

⁸ Was „relaxiert“ in diesem Fall bedeutet, wird in Abschnitt 3.5.2 problematisiert.

zwar nicht einheitlich, kann aber im Hinblick auf die in binären Systemen konzentrationsabhängige Struktur der Gläser verstanden werden (Rätzke et al. 1999).

Der Glasübergang macht sich z.B. in der Temperaturabhängigkeit der Viskosität durch ein Abknicken vom Verlauf der unterkühlten Schmelze bemerkbar (für derartige Messungen an der Legierung V4 siehe Busch und Johnson 1998). Knorr und Mitarbeiter konnten zeigen (Knorr et al. 2000), dass auch der für die Diffusion einiger Diffusanten in V4 beobachtete Knick in der Temperaturabhängigkeit (vgl. Abbildung 3.1) auf unvollständige Relaxation der bei Temperaturen unterhalb der Knicktemperatur geblühten Proben zurückgeführt werden kann; dieser Zusammenhang wurde durch Messungen der Zeitabhängigkeit der Bor- und Eisen-Diffusion (Abbildung 3.2) eindrucksvoll bestätigt (Zumkley et al. 2001). Eine Wiederholung früherer Experimente an ausreichend lang geblühten Proben (Abbildung 3.2) führte zu entsprechend kleineren Diffusionskoeffizienten, die dem extrapolierten Verlauf in der unterkühlten Schmelze entsprechen. Frühere Erklärungen (Fielitz et al. 1999) derselben Arbeitsgruppe, die den Knick in der Temperaturabhängigkeit als Ausdruck eines Wechsels im Diffusionsmechanismus gesehen hatten, sind damit widerlegt und zurückgezogen worden.

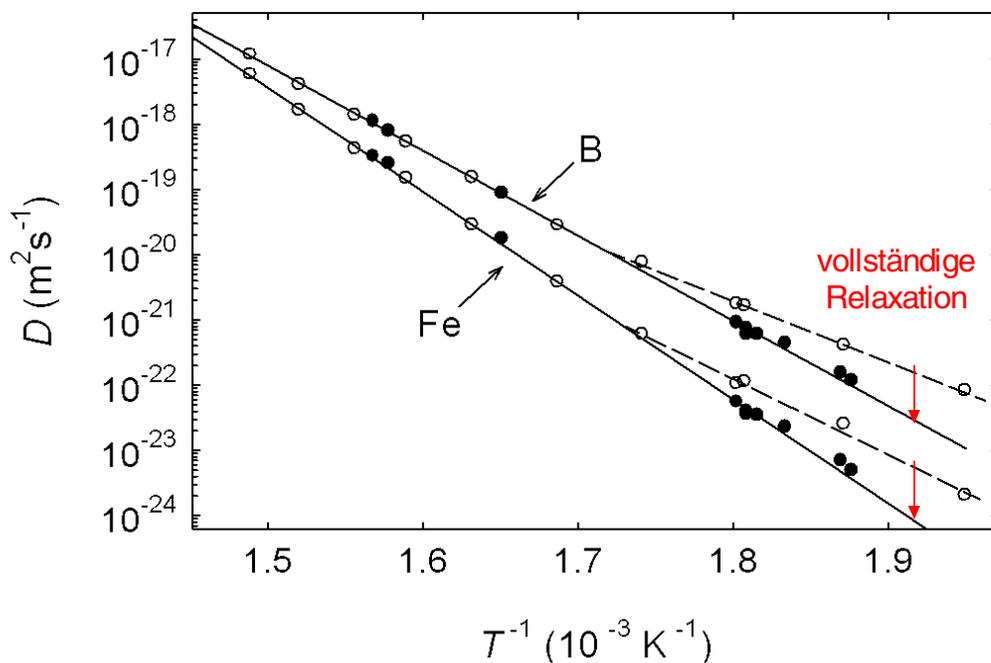


Abbildung 3.2: Auswirkungen der Langzeit-Relaxation auf die gemessenen Temperaturabhängigkeiten der Bor- und Eisen-Diffusion in V4 (modifiziert aus Zumkley et al. 2001).

Einzig für die Be-Interdiffusionsdaten konnte die erwähnte Korrelation nicht detailliert überprüft werden, weil die Glühzeiten nicht vollständig publiziert wurden. Zudem fanden die Tieftemperaturdaten zur Be-Interdiffusion dadurch Unterstützung, dass Be-Sprungraten, die

mit Hilfe einer neu entwickelten Technik der 9Be -Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance, NMR) bestimmt wurden (Tang et al. 1998), auf eine identische Aktivierungsenthalpie führen.

Die Be-Interdiffusionsdaten legen, wie bereits in der Einleitung erörtert, eine ungewöhnliche Größenabhängigkeit der Diffusion nahe, indem die zugehörige Arrhenius-Gerade die Gerade einiger anderer Diffusanten im gemessenen Temperaturbereich schneidet (vgl. Abbildung 3.1). Die Frage, ob diese Temperaturabhängigkeit ein außergewöhnliches Verhalten der kleinsten Legierungskomponenten widerspiegelt oder durch chemische Effekte beeinflusst ist, kann nur mit Hilfe von Be-Tracerdiffusionskoeffizienten beantwortet werden. Es ist deshalb das Ziel, mittels der im folgenden Kapitel beschriebenen Radiotracer-technik zuverlässige Be-Selbstdiffusionskoeffizienten zu bestimmen.

3.3 Experimentelle Methodik: Radiotracer-technik

Die zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten in dieser Arbeit eingesetzte Methode ist die so genannte Radiotracer-technik. Dabei wird die Ausbreitung radioaktiv markierter Sondenatome in der Matrix während einer Diffusionsglühung untersucht und durch Vergleich des gemessenen Tiefenprofils mit einer geeigneten Lösung der Diffusionsgleichung der Diffusionskoeffizient bestimmt. Auf Grund der hohen Empfindlichkeit, mit der radioaktive Zerfälle registriert werden können, erweist sich die Radiotracer-technik als genaueste Methode, um Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Zudem kann mit dieser Methode Selbstdiffusion sehr direkt untersucht werden (Heumann 1992).

Die Radiotracer-Methode ist seit einigen Jahren in Kiel etabliert und in Dissertationen (Heesemann 1997, Klugkist 1998, Ehmler 1999) beschrieben. In diesem Kapitel soll deshalb detailliert vor allem auf jene experimentellen Schritte eingegangen werden, bei denen von der üblichen Vorgehensweise abgewichen wurde.

Die Reihenfolge der Abschnitte in diesem Teil des Kapitels entspricht der Folge der Einzelschritte des Diffusionsexperiments: Nachdem bereits in Abschnitt 2.5 die Präparation der als Diffusionsmatrix verwendeten Legierung beschrieben wurde, werden im Folgenden die Themen Aufbringen des Radiotracers, Diffusionsglühung, Schichtenteilung, Auszählen und Auswertung des Tiefenprofils behandelt (vgl. Abbildung 3.3 für eine schematische Übersicht).

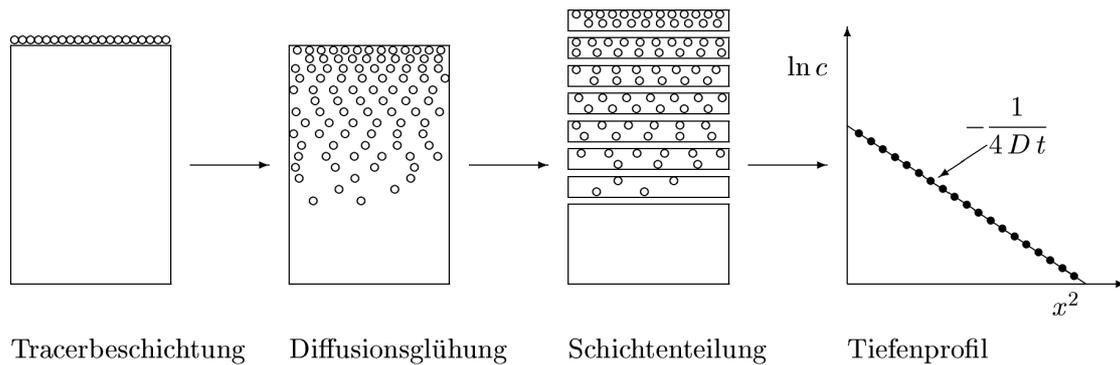


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Ablaufs eines Radiotracerexperiments (hier nach Aufdampfen des Radiotracers) (nach Knorr 1999.).

3.3.1 Aufdampfen des Radiotracers

Ausgangspunkt dieser Arbeit ist die Frage, wie sich die Temperaturabhängigkeit der Beryllium-Selbstdiffusion im Vergleich zu der Diffusion anderer Elemente, z.B. Kobalt, verhält. Am direktesten kann dieser Vergleich durch Experimente zur *simultanen* Diffusion entsprechender Radiotracer durchgeführt werden. Bei simultanen Diffusionsexperimenten spielen Unsicherheiten, die sich aus Fehlern in der Bestimmung der Temperatur oder Abtragsrate bei der Schichtenteilung ergeben können, keine Rolle. Zudem ist die Temperaturabhängigkeit der Kobalt-Diffusion in der eigenen Arbeitsgruppe untersucht worden (Ehmler 1999) und kann deshalb als Referenz dienen. Es ist ein glücklicher Umstand, dass die Radiotracer 7Be und ^{57}Co in gleicher chemischer Form erhältlich sind (vgl. Tabelle 3.1), sodass sie gemeinsam durch Aufdampfen aufgebracht werden können.

7Be ist ein in der Materialphysik nur wenig eingesetzter Radiotracer; es sind Arbeiten zur Selbstdiffusion in elementarem Beryllium (Dupouy et al. 1966, Pavlinov et al. 1968) und zur Be-Diffusion in Zirkon (Tendler et al. 1976) bekannt. Die in diesen Veröffentlichungen enthaltenen Hinweise zur experimentellen Vorgehensweise stellten sich als nicht übertragbar heraus.

Radiotracer	7Be	^{57}Co
Halbwertszeit	53,29 d	271,7 d
Gemessene γ -Energien	478 keV	122 keV, 136 keV
Spezifische Aktivität	>10 Ci/mg	>4 Ci/mg
Form	BeCl ₂ in 1M HCl	CoCl ₂ in 0,1M HCl
Schmelztemperatur des Chlorides	688 K	1013 K
Siedetemperatur des Chlorides	805 K	1298 K
Hersteller	Brookhaven National Lab bzw. Los Alamos National Lab	Amersham Pharmacia Biotech

Tabelle 3.1: Eigenschaften der eingesetzten Radiotracer. Halbwertszeiten und γ -Energien wurden einer Nuklidkarte entnommen (Korea Atomic Energy Research Institute 2000), die spezifischen Aktivitäten beruhen auf Angaben der Lieferanten, und Schmelz- und Siedetemperaturen stammen aus (Brandes und Brook 1992).

Die Anfangs- und Randbedingung, die der experimentellen Situation beim Aufdampfen des Radiotracer angepasst ist, führt auf die so genannte Dünnschichtlösung der Diffusionsgleichung. Ist der Tracer anfänglich auf einen Punkt konzentriert, also $c(x,0) = c_0 \delta(x)$, entwickelt sich die Verteilung mit der Zeit gemäß

$$c(x,t) = \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad \text{Gleichung 3.25}$$

Die mittlere Eindringtiefe

$$x_D = 2\sqrt{Dt} \quad \text{Gleichung 3.26}$$

gibt die Distanz an, nach der die Konzentration auf den $1/e$ -ten Teil abgefallen ist und stellt eine charakteristische Diffusionslänge dar.

Die Aufdampfanlagen sind jeweils mit einer Ionenquelle ausgerüstet, sodass das native Oxid der Legierung, das als Diffusionsbarriere wirken würde, und weitere Verunreinigungen vor

dem Aufdampfen mittels Ionenzerstäubung entfernt werden können (typische Parameter: Ionenstromdichte $1 \mu A/cm^2$, Dauer 1 h). Die Legierung V4 bildet auch unter Hochvakuum-Bedingungen eine Oxidschicht aus (Kiene et al. 1999), in der Beryllium angereichert ist. Tritt Oxidation während des Diffusionsexperimentes auf, ist also eine chemische Triebkraft gegeben, die der Ausbildung eines Diffusionsprofils entgegenwirkt. Es ist deshalb notwendig, während des Aufdampfens und der Diffusionsglühung für ein möglichst gutes Vakuum zu sorgen. Be-Diffusionsexperimente waren erfolgreich, wenn der Totaldruck während der gesamten Diffusionsglühung unter 2×10^{-7} mbar gehalten werden konnte.

Der Tracer wird nach Ende des Reinigungssputterns als Ganzes innerhalb weniger Sekunden auf die Probenoberfläche aufgedampft („flash evaporation“); Details des Aufdampfvorganges sind bisher nicht untersucht worden. Es ist davon auszugehen, dass der Radiotracer in Form des Chlorids aufgedampft wird und ein Teil der Traceratome, offenbar nach einer Austauschreaktion an der Probenoberfläche, in atomarer Form in die Probe eindiffundiert. Das Aufdampfschiffchen konnte im Gegensatz zu (Ehmler 1999) vor dem Aufheizen zur Reinigung seines Inhalts nicht auf Rotglut gebracht werden, weil sonst auf Grund der niedrigen Verdampfungstemperatur des $BeCl_2$ der Radiotracer vorzeitig verdampft worden wäre.

Für die bestehenden Aufdampfanlagen wurden neue Verdampfer entwickelt, die u. a. eine Temperaturmessung am Aufdampfschiffchen gestatten. Hierzu wurde an das Tantal-Aufdampfschiffchen ein Typ C-Thermoelement angepunktet. Durch die Kontrolle der Schiffchentemperatur kann ein unbeabsichtigtes Verdampfen des $BeCl_2$ z.B. während des Ausheizens des Rezipienten bzw. des Ofens verhindert werden.

Typischerweise wurden Aktivitäten von etwa 50 kBq pro Isotop eingesetzt. Zum Teil wurde ein Abdampfen von $BeCl_2$ während der Diffusionsglühung beobachtet (vgl. die in Tabelle 3.1 angegebenen Schmelze- und Siedetemperaturen bei Normaldruck und Abbildung 3.4). Die genannten Aktivitäten entsprechen Schichtdicken von weniger als einer Monolage.

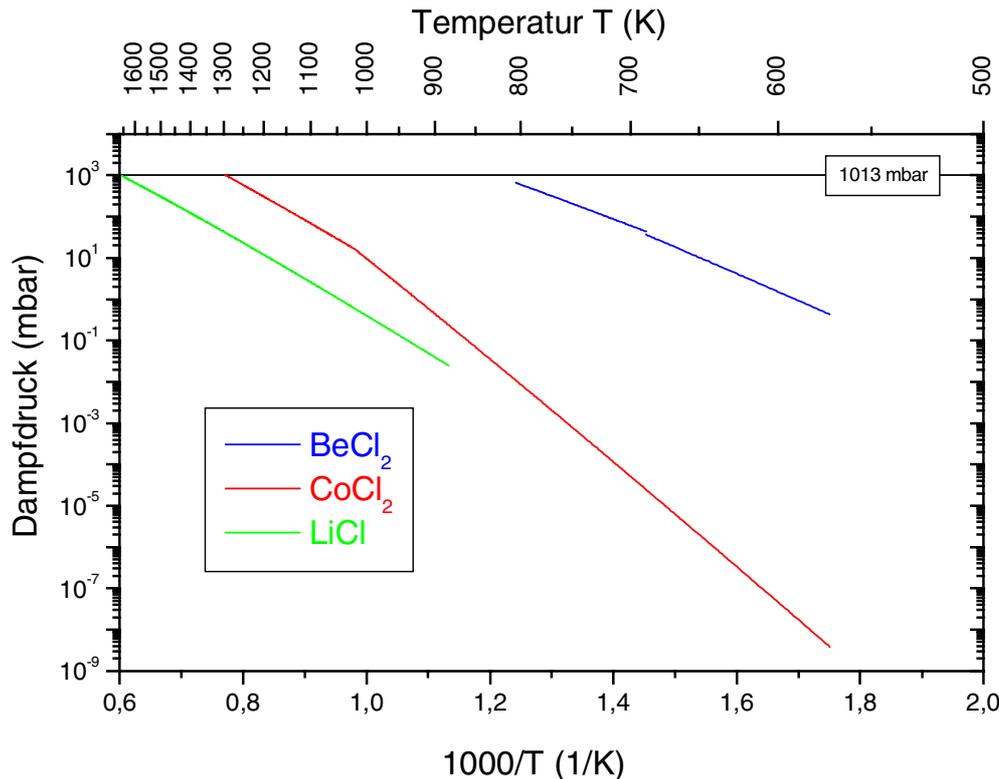


Abbildung 3.4: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichts-Dampfdrücke von BeCl_2 , CoCl_2 und LiCl (Brandes und Brook 1992); stabiles Li ist das Zerfallspodukt von ^7Be .

Unmittelbar vor jedem Eintropfen der Tracerlösung wurde das Aufdampfschiffchen bei Weißglut für 1 min ausgeheizt, um Verunreinigungen zu entfernen. Nach Eintrocknen der Tracerlösung wurde der Rezipient evakuiert und für mindestens 12 Stunden bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt. Der so erreichte Basisdruck beider Anlagen beträgt 2×10^{-8} mbar. An der Anlage, die den Strahlungssofen enthält, wurde eine Reihe von apparativen Verbesserungen vorgenommen, um die Vakuumbedingungen zu verbessern. Durch den Einsatz einer Stickstoff-Kühlfalle lässt sich der Basisdruck unter 5×10^{-9} mbar senken; die Kühlfalle wurde deshalb vor allem während der kritischen Phasen des Aufdampfens und der Diffusionsglühung eingesetzt. Um ein extremes Ansteigen des Druckes während der Diffusionsglühung zu verhindern, wurden regelmäßig vor jedem Experiment Ofen und Probenhalter ausgeheizt. Da bei dem Kupferplattenofen (vgl. Abschnitt 3.3.3) die Probe fest auf dem Ofen montiert ist, ist man hier auf Temperaturen bis zu etwa $300\text{ }^\circ\text{C}$ beschränkt, um eine vorzeitige Kristallisation der Probe zu vermeiden. Der Strahlungssofen kann dagegen bei beliebiger Temperatur ausgeheizt werden, ohne dass die Probe Schaden nimmt; in jedem Fall ist außerdem der Probenhalter samt Probe auszuheizen. Beim Ausheizen des Ofens wird das Aufdampfschiffchen miterhitzt; um zu verhindern, dass dabei BeCl_2 verdampft, wurde beim

Neubau der Aufdampfdose die Möglichkeit geschaffen, einerseits das Aufdampfschiffchen während des Ausheizens in einen schützenden Flansch zurückziehen zu können, andererseits beim Aufdampfen des Tracers das Schiffchen so nah wie möglich unter der Probe positionieren zu können, sodass ein maximaler Aktivitätsübertrag gewährleistet ist.

Im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Software ermöglicht es, an beiden Aufdampfständen routinemäßig die geregelte Probertemperatur, Reglerleistung, Totaldruck und Temperatur des Aufdampfschiffchens online grafisch darzustellen und als ASCII-Daten zu sichern. Die Messdaten werden dabei entweder über die serielle Schnittstelle des Messrechners (Temperaturregler Eurotherm 902P bzw. 94C; Druckmessgerät Leybold CombiVac CM31) oder mittels einer AD-Wandlerkarte (Advantech PCL-818HG oder PCL-813) eingelesen (bis zu zwei Thermospannungen entweder direkt oder mittels Signalkonditionierer ADAM-3011 kaltstellenkompensiert und linearisiert; Totaldruck über Steuergerät Balzers TPG251). Beispiele solcher Mitschriften sind Abbildung 3.5 und Abbildung 3.7.

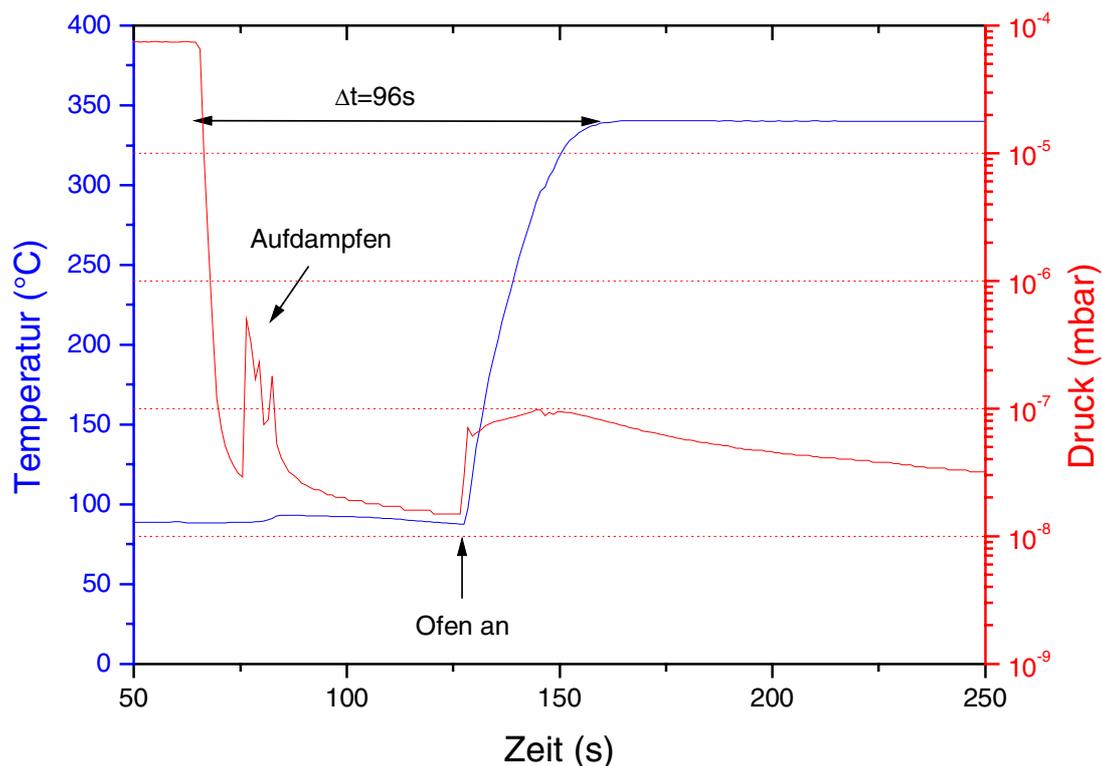


Abbildung 3.5: Verlauf von Probertemperatur und Druck während der Aufdampfphase. Die angegebene Zeitdauer misst die Spanne vom Ende des Reinigungssputterns bis zum Erreichen der Glühtemperatur. Ohne Aufdampfen würde der Druck 5×10^{-9} mbar unterschreiten.

Abbildung 3.5 zeigt am Beispiel einer Glühung im Strahlungs-ofen den Verlauf von Proben-temperatur und Totaldruck für den Zeitraum vom Ende des Reinigungs-sputterns über das Aufdampfen des Tracers bis zum Erreichen der Probenglühtemperatur. Auf Grund der Oxidationsneigung der Probe sollte das Aufdampfen möglichst rasch nach Ende des Reinigungs-sputterns erfolgen; nach Transport der Probe in den Ofen erreicht die Probe innerhalb weniger Sekunden die Glüh-temperatur. Zwischen Ende des Reinigungs-sputterns und Erreichen der Endtemperatur vergehen in der Regel nicht mehr als etwa 100 s.

3.3.2 Implantation des Radiotracers

Die Implantation des Radiotracers erlaubt es, Tracerdiffusion auch in den Fällen zu untersuchen, in denen durch Abdampfen des Tracers oder durch rasche Oxidation der Probenoberfläche Experimente mit aufgedampftem Radiotracer erschwert oder unmöglich sind (Valenta et al. 1981, Horvath et al. 1987). Implantierte Proben sind jedoch nur bedingt für simultane Diffusionsexperimente geeignet, weil auf Grund der unterschiedlichen Massen der Radiotracer auch bei angepassten Implantationsenergien die Schwerpunkte der implantierten Ionenverteilungen nicht exakt aufeinander fallen und somit die Schichtenteilung der Proben erschwert und der Fehler bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten unter Umständen erhöht wird.

Deshalb wurden Versuche mit implantierten Proben nur zur Ergänzung der Aufdampfexperimente durchgeführt; die Implantation des 7Be -Radiotracers erfolgte dabei am Ionenseparator und -implanter der Universität Bonn durch Dr. K. Freitag bzw. PD P.D. Eversheim. Herstellung und Implantation des Radiotracers erwiesen sich jedoch als schwierig, sodass in einem Zeitraum von zwei Jahren nur zwei mit gleicher Implantationsenergie behandelte Proben zur Verfügung standen. Aus dem Vergleich einer ungeglühten und einer geglühten, ansonsten aber identischen Probe, konnte ein Tracerdiffusionskoeffizienten ermittelt werden (vgl. Abschnitt 3.4).

In erster Näherung kann häufig von einer Gauß-förmigen Verteilung

$$c(x,0) = c_{\max} \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right) \quad \text{Gleichung 3.27}$$

der implantierten Ionen ausgegangen werden (Mehrer 1987). Dabei gibt R_p die Lage des Maximums der Verteilung („projected range“) und ΔR_p die zugehörige Standardverteilung

an. Die maximale Konzentration c_{\max} ist über $c_{\max} = F/\sqrt{2\pi}\Delta R_p$ von der Ionendosis F abhängig. Im einfachsten Fall verbreitert die Verteilung während einer Glühung der Dauer t gemäß

$$c(x, t) = \frac{c_{\max}}{\sqrt{(1 + 2Dt/\Delta R_p^2)}} \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2 + 4Dt}\right). \quad \text{Gleichung 3.28}$$

Auch hier ist die in Gleichung 3.26 definierte mittlere Eindringtiefe als charakteristische Länge ausgezeichnet. Verfeinerungen der Randbedingungen und damit der Lösung sind möglich hinsichtlich der Rolle der Oberfläche, die als Senke fungieren kann bzw. an der Traceratome reflektiert werden können.

Bei einer Implantationsenergie von 50 keV liegt das Maximum der ^7Be -Ionenverteilung 150 nm tief unter der V4-Oberfläche (vgl. Abbildung 3.9), und damit ist der überwiegende Teil des Radiotracers hinreichend von der Oberfläche entfernt und vor Oxidation geschützt.

Im Ionenseparator können auf Grund der fast gleichen spezifischen Ladung einfach ionisiertes ^7Be und doppelt geladener ^{14}N nicht aufgelöst werden; deshalb wird mit Beryllium zugleich Stickstoff implantiert, und zwar auf Grund der bisher geringen ^7Be -Ausbeute etwa im Verhältnis 1000:1. Wegen seiner höheren Masse wird der Stickstoff allerdings oberflächennäher implantiert, sodass der oberflächenabgewandte Zweig der ^7Be -Verteilung nur wenig beeinflusst sein dürfte; nur dieser Teil aber wird zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten benötigt. In jedem Fall ist eine systematische Untersuchung der genannten Effekte wünschenswert, jedoch nur mit einer ausreichenden Anzahl implantierter Proben durchführbar.

3.3.3 Diffusionsglühung

Zentraler Bestandteil eines Diffusionsexperiments ist die Glühung der Probe. Die für die Diffusionsglühung im amorphen Zustand von V4 maximal zur Verfügung stehende Zeit ist durch die mögliche Kristallisation der wiederaufgeheizten Proben begrenzt und kann an dem in Abbildung 3.6 gezeigten ZTU-Diagramm abgelesen werden, das an Hand von isothermen Messungen der Viskosität erstellt wurde (Busch 1998). Für eine gegebene Glühtemperatur sind die Zeiten bis zur einsetzenden Kristallisation zusammen mit einer Vogel-Fulcher-Tamman-Anpassung (VFT-Anpassung), die eine Extrapolation zu höheren und tieferen als den gemessenen Temperaturen erlaubt, eingetragen. Der (auf der logarithmischen Zeitskala unterdrückte) Zeitnullpunkt entspricht dabei dem erstmaligen Erreichen der

Auslagerungstemperatur; Effekte auf Grund der endlichen Aufheizgeschwindigkeit werden vernachlässigt.

So wie bei einem Ratenexperiment (vgl. die kalorimetrischen Untersuchungen in Abschnitt 2.6) die Glasübergangstemperatur durch die realisierte Heiz- bzw. Kühlrate bestimmt ist, lässt sich bei einer isothermen Auslagerung jeder Glühzeit zumindest prinzipiell eine „Glasübergangszeit“, die Zeit also, die bis zum isothermen Durchlaufen des Glasübergangs erforderlich ist, zuordnen. Ein Satz solcher Relaxationszeiten, ebenfalls aus Viskositätsmessungen gewonnen (Busch 1998), ist zusammen mit einer VFT-Anpassung in Abbildung 3.6 (oben) eingetragen.

Anhand des ZTU-Diagramms lassen sich drei verschiedene Möglichkeiten einer isothermen Behandlung unterscheiden (Geyer et al. 1999):

- (i) Ist die Glühtemperatur so hoch gewählt, dass der Glasübergang schon beim Aufheizen durchlaufen wird, findet die Glühung vollständig in der unterkühlten Schmelze statt.
- (ii) Bei etwas niedrigerer Temperatur erfolgt der Übergang in die unterkühlte Schmelze erst während der isothermen Behandlung. Dabei ist zu beachten, dass die Zeitachse logarithmisch gewählt ist und die Probe sich insofern die meiste Zeit in der unterkühlten Schmelze befindet.
- (iii) Bei noch tieferen Temperaturen kann die Probe ohne geeignete thermische Vorbehandlung nicht in die unterkühlte Schmelze relaxieren; solche Glühungen sind folglich ungeeignet, wenn Diffusionsvorgänge in der unterkühlten Schmelze untersucht werden sollen.

Die in dieser Arbeit realisierten Glühzeiten verwirklichen die beiden zuerst genannten Arten der Temperung und erlauben es somit, Be-Diffusionskoeffizienten in der unterkühlten Schmelze von V4 zu bestimmen. Die Feststellung, dass die durch die Viskosität erfasste Matrixrelaxationszeit für die Zeitabhängigkeit der Diffusion der Legierungskomponenten relevant ist, ist nicht selbstverständlich und wird in Abschnitt 3.5.2 eingehender behandelt.

Bei hohen Temperaturen ist der für Diffusionsexperimente in der stark unterkühlten Schmelze von V4 geeignete Temperaturbereich also durch die Kristallisation der Probe begrenzt und für tiefe Temperaturen dadurch, dass die für die Diffusionsglühung bzw. eine vorhergehende Relaxationsglühung erforderliche Zeitspanne die Dauer typischer Glühdauern überschreitet.

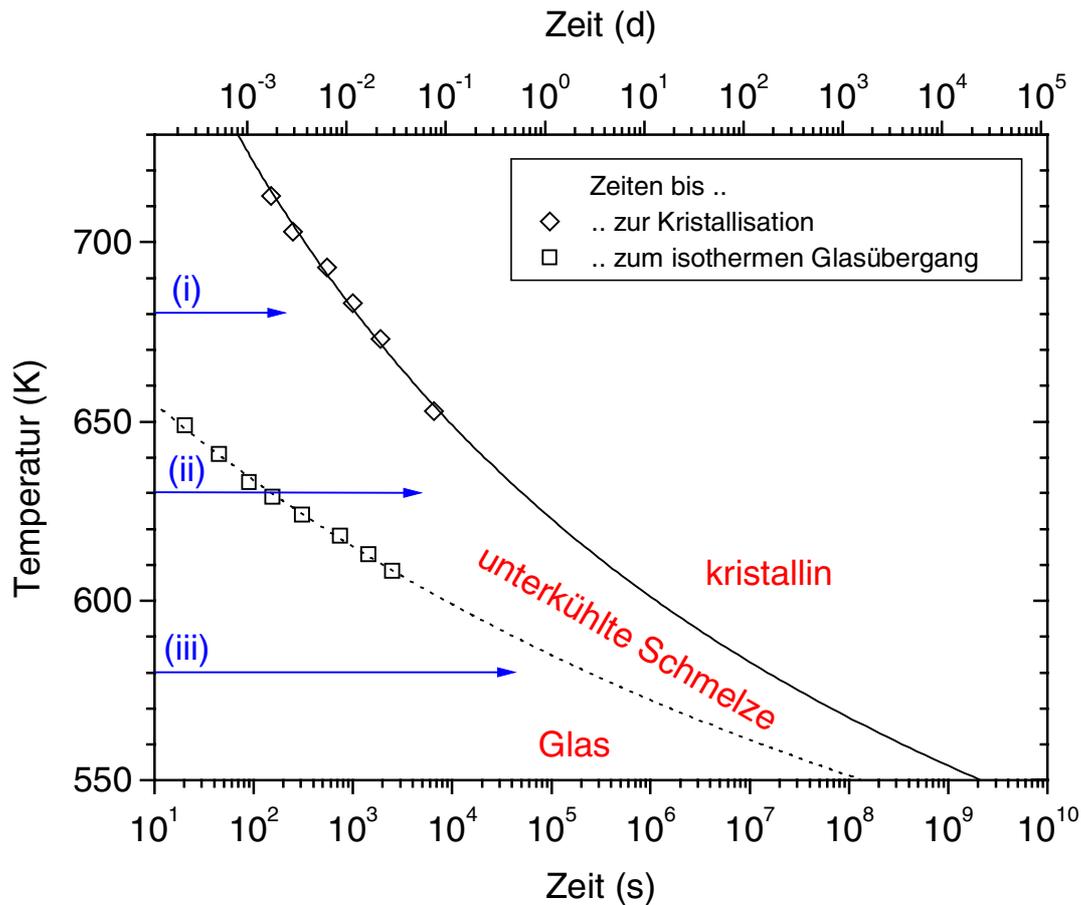


Abbildung 3.6: ZTU-Diagramm für V4 mit schematischer Darstellung möglicher Glühbehandlungen.

Das durch das ZTU-Diagramm vorgegebene Zeitfenster ist jedoch nur *eine* Randbedingung; genauso wichtig ist die Frage, ob die im Rahmen dieser Zeiten erreichten Eindringtiefen mit den zur Verfügung stehenden Methoden zur Schichtenteilung untersucht werden können. Diese Frage lässt sich erst bei bekannter Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten beantworten. Für die Diffusion von Co in V4 ist diese bereits bestimmt worden (Ehmler 1999); im Falle der Be-Diffusion erfolgt an dieser Stelle ein Vorgriff auf die Ergebnisse von Abschnitt 3.4. Die zum Erreichen von mittleren Eindringtiefen (hier exemplarisch 100 nm bzw. 200 nm), die eine Schichtenteilung mittels der in Abschnitt 3.3.4 erläuterten Ionenzerstäubung erlauben, erforderlichen Glühzeiten wurden mit Hilfe von Gleichung 3.26 berechnet und in Abbildung 3.16 eingetragen. Dabei zeigt sich, dass die durch das ZTU-Diagramm vorgegebene Randbedingung die für die Glühzeit restriktivere ist.

Die vergleichsweise hohen Eindringtiefen für 7Be sind dadurch bedingt, dass das simultan gemessene (und langsamere) ^{57}Co ausreichende Eindringtiefen erreichen sollte. Im Übrigen

gilt: Je größer die Eindringtiefen, umso weniger spielen Oberflächeneffekte eine Rolle und umso zuverlässiger kann der Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

Das Aufdampfen des Radiotracers und die anschließende *in-situ*-Glühung der Proben erfolgten in zwei vorhandenen Anlagen, die sich im Wesentlichen durch das verwirklichte Heizprinzip unterscheiden. In einem Fall ist die Probe auf eine Kupferplatte montiert („Heizplattenofen“), in die ein Heizleiter eingelassen ist; dieser Ofentyp ist in (Heesemann 1997) beschrieben. Im anderen Fall handelt es sich um einen Strahlungssofen (Ehmler 1999), in den die auf einem beweglichen Probenhalter montierte Probe gefahren werden kann. Diese ursprünglich für Kurzzeitglühungen entworfene Anlage kann im hier interessierenden Temperaturbereich bei externer Kühlung des Rezipienten mit einem Gebläse problemlos für beliebig lange Glühungen eingesetzt werden (vgl. z.B. das Temperatur- und Druckprofil in Abbildung 3.7).

Unglücklicherweise ist nach einem Umbau des Heizplattenofens das Thermoelement offenbar zu nah am Heizleiter plziert, sodass die geregelte Ofentemperatur nicht der Oberflächentemperatur der Probe entspricht. Deshalb wurde im Nachhinein der Ofen kalibriert, indem für jede Glühung an einer vergleichbaren Probe, bei der auf der Oberfläche ein Typ K-Thermoelement (Drahtdurchmesser 0,125 mm) durch Punktschweißen befestigt worden war, die für die Diffusion maßgebliche Oberflächentemperatur parallel zur Reglertemperatur gemessen wurde. Die Kalibrierung ermöglicht außerdem eine Glühzeitkorrektur, die sich auf Grund des langsameren Aufheizverhaltens der Oberfläche anbietet; jedoch ist die sich auf Grund der Glühzeitkorrektur ergebende Änderung des Diffusionskoeffizienten gering im Vergleich zu anderen Fehlerquellen.

Beim Strahlungssofen beträgt die Temperaturdifferenz zwischen geregelter Temperatur und Temperatur der Oberfläche weniger als 2K; eine Temperaturkorrektur ist nicht notwendig. Da Aufheiz- und Abkühlzeiten im Vergleich zur Glühdauer vernachlässigbar sind, wurde auch keine Glühzeitkorrektur vorgenommen.

Für Glühtemperaturen unterhalb von 613 K konnte ein Eindiffundieren des Radiotracers nur durch „Anglühlen“ bei höherer Temperatur (z.B. 2 min bei 623 K) ermöglicht werden; offenbar läuft die Bildung einer als Diffusionsbarriere fungierenden Oxidschicht bei tieferen Temperaturen schneller als das Eindiffundieren der Radiotracer ab. Die während des Anglühens eingestellten Diffusionslängen können gegenüber der Verbreiterung des Tiefenprofils während der unmittelbar anschließenden eigentlichen Diffusionsglühung

vernachlässigt werden. Als Folge der im Vergleich zu (Ehmler 1999) verbesserten Vakuumbedingungen konnte die Temperatur, ab der die beschriebene Maßnahme notwendig wurde, um 20 K gesenkt werden.

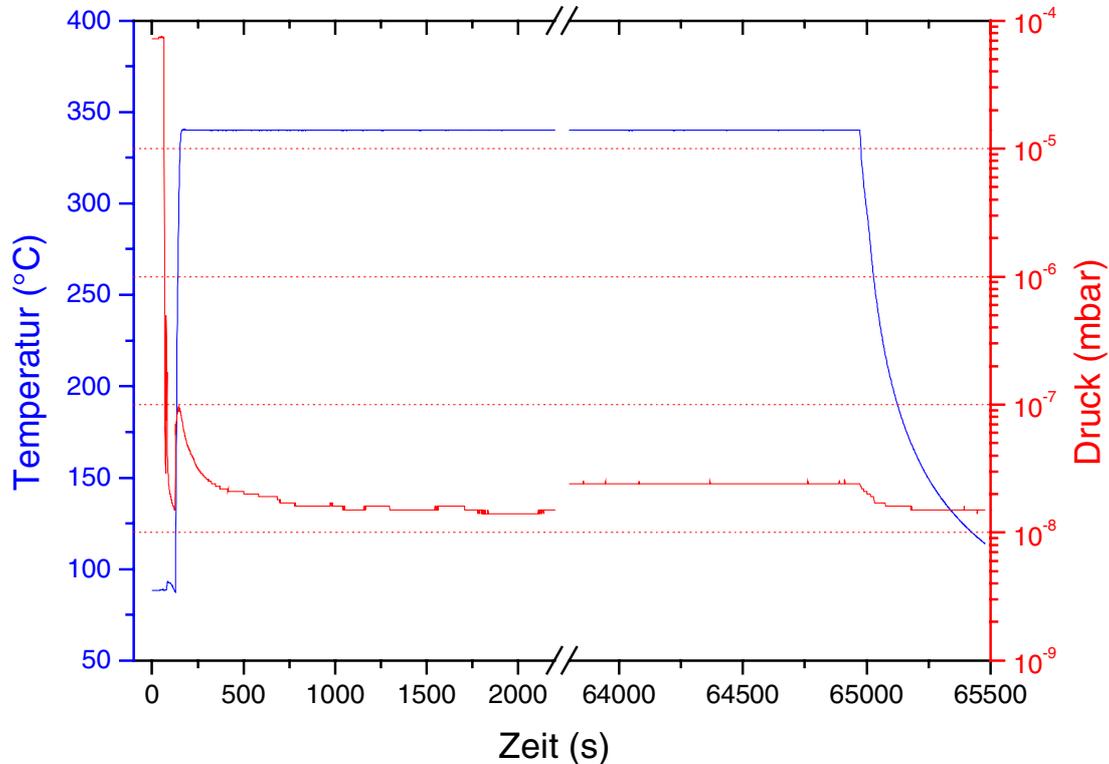


Abbildung 3.7: Verlauf von Proben­temperatur und Druck während einer 18-stündigen Diffusions­glühung bei 340°C im Strahlungs­ofen. Der Druck­unterschied an der Achsen­unterbrechung ist auf das zwischenzeitliche Auftauen der Kühlfalle zurückzuführen. Der Ausschnitt von 50 s bis 250 s entspricht Abbildung 3.5.

3.3.4 Schichtenteilung

Bei mittleren Eindringtiefen von wenigen hundert Nanometern ist die Schichtenteilung mittels Ionenzerstäubung die Methode der Wahl. Die dafür verwendete Anlage ist von A. Heesemann aufgebaut und beschrieben worden (Heesemann 1997); die Ionenquelle wurde später von H. Ehmler modifiziert (Ehmler 1999).

Die rotierende Probe wird von Argonionen (Energie 600 eV, geregelte Stromdichte $0,3 \text{ mA/cm}^2$) getroffen und durch Zerstäubung mit einer mittleren Abtragsrate von etwa $2,5 \text{ nm/min}$ in parallelen Schichten abgetragen. Das zerstäubte Probenmaterial, insbesondere die Aktivität, wird auf einem Mylarfilm aufgefangen, der in festgelegten Zeitabständen an der Probe vorbei transportiert wird, sodass die jeweiligen Filmabschnitte eindeutig einer bestimmten Abtragstiefe zugeordnet werden können. Nach Ausbau aus der Sputteranlage

kann der Film in seine Abschnitte zerteilt und die Aktivität eines jeden Abschnitts bestimmt werden. Die Abtragsrate wird gravimetrisch (Genauigkeit $\pm 1 \mu\text{m}$) bestimmt, wobei die Dichte des Materials ($6,1 \text{ g/cm}^3$, Knorr 1999) bekannt sein muss.

Die charakteristischen Gamma-Energien der benutzten Radionuklide (siehe Tabelle 3.1) ermöglichen prinzipiell ein Auszählen der Filmabschnitte auf kommerziellen Germanium(Ge)- oder Natriumjodid(NaJ)-Detektoren; Details zu den verwendeten Detektoren sind in (Heesemann 1997) zu finden. Beim Auszählen müssen zwei Umstände beachtet werden:

Zum einen kann ein NaJ-Detektor auf Grund der geringen Energieauflösung die Gammalinie des ^7Be bei 478 keV und die Gammalinie bei 511 keV, die durch die Zerstrahlung von Positronen in Materie hervorgerufen wird, nicht separat auflösen; Positronen entstammen dabei entweder der natürlichen Untergrundstrahlung oder dem Zerfall des in einer parallel laufenden Doktorarbeit verwendeten und deshalb in geringen Mengen immer mit aufgedampften ^{60}Co . Dieser Umstand erfordert insbesondere bei niedrigen ^7Be -Aktivitäten lange Zähl dauern und sorgfältige Untergrundkorrekturen. Damit wird der Zeitvorteil, den die NaJ-Detektoren gegenüber den Ge-Detektoren auf Grund ihrer höherer Effizienz besitzen, zunichte gemacht; die meisten Profile wurden deshalb in den darüber hinaus driftstabileren Ge-Detektoren ausgezählt.

Zum anderen kann es beim Auszählen von Tiefenprofilen zur simultanen Diffusion auf Grund von Comptonstreuung zu einer tiefenabhängigen Untergrundstrahlung im Energiefenster des niederenergetischeren Isotops kommen; eine Untergrundkorrektur sollte deshalb nicht auf einer Leermessung basieren, sondern für jeden Schnitt des Tiefenprofils separat mathematisch durch Berechnung der so genannten „Net-Areas“ erfolgen (EG&G Ortec 1995).

Die Umrechnung der Aktivitäten in das diskrete Tiefenprofil erfolgte mit einer selbst geschriebenen Routine und berücksichtigt insbesondere die Korrektur der gemessenen Zählraten im Hinblick auf die im Vergleich zur Halbwertszeit des ^7Be nicht vernachlässigbare Gesamt-Messdauer.

H. Ehmler konnte zeigen, dass bei der oxidationsempfindlichen Legierung V4 die Vakuumbedingungen während der Schichtenteilung einen erheblichen Einfluss auf die Form des gemessenen Eindringprofiles haben können, solange der Totaldruck vor dem Schichtenteilen nicht unterhalb von etwa 1×10^{-6} mbar liegt (Ehmler et al. 2001). Deshalb wurde der Rezipient nach Einbau der Probe für mindestens 12 h evakuiert. Vor dem Zünden

des Plasmas wurde das vor jeder Schichtenteilung erneuerte Filament 15 min ausgeheizt und nach Zünden des Plasmas zunächst mindestens 15 min auf einer Titan-Blende gesputtert, um durch Gettern insbesondere den Anteil von Sauerstoff und Wasser im Restgas zu reduzieren. Auf diese Weise lässt sich ein Totaldruck von 5×10^{-7} mbar oder besser erreichen.

Der Einfluss des Zerstäubungsprozesses auf die gemessenen Tiefenprofile wird an den so genannten Auflösungsfunktionen, also Tiefenprofilen, die an einer ungeglühten, aber ansonsten wie eine Diffusionsprobe behandelten Probe bestimmt werden, deutlich. In Abbildung 3.8 sind die Auflösungsfunktionen von 7Be und ^{57}Co in V4 gezeigt. Analog zu den Ergebnissen von (Heesemann 1997) und (Ehmler 1999) können die Auflösungsfunktionen als Summe zweier Exponentialfunktionen

$$A(x) = const_1 \exp(-x / \lambda_1) + const_2 \exp(-x / \lambda_2) \quad \text{Gleichung 3.29}$$

beschrieben werden.

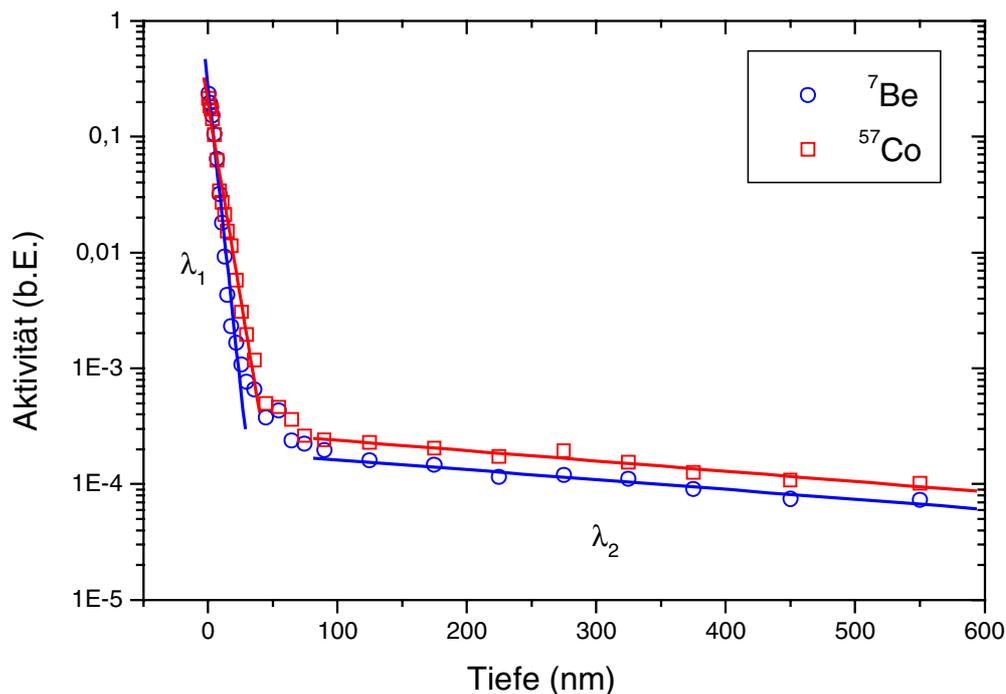


Abbildung 3.8: Auflösungsfunktionen für 7Be und ^{57}Co in V4. Geraden repräsentieren in geeigneten Bereichen der Tiefenprofile angepasste Exponentialfunktionen.

Der oberflächennahe Verlauf der Auflösungsfunktion hängt dabei von der Kombination aus Probenmaterial und Tracer ab. Die zugehörige Abklinglänge für ^{57}Co $\lambda_1(^{57}Co) = (6,5 \pm 0,2)$ nm stimmt mit früher veröffentlichten Abklinglängen (Ehmler et al. 2001) überein; die geringfügig schärfere 7Be -Auflösungsfunktion spiegelt sich in einer

kleineren Abklinglänge $\lambda_1(^7Be) = (4,2 \pm 0,2)$ nm wider und ist auf präferentielle Zerstäubung der leichteren Be-Atome zurückzuführen. Der Verlauf bei großen Eindringtiefen ist durch anlagenbedingte Verschleppungseffekte bestimmt (Faupel et al. 1992, Heesemann 1997) und zeigt dementsprechend im Rahmen der experimentellen Fehler keine Unterschiede für beide Radiotracer: $\lambda_2(^{57}Co) = (489 \pm 52)$ nm, $\lambda_2(^7Be) = (510 \pm 53)$ nm. Grundsätzlich ist es möglich, den Einfluss der Auflösungsfunktion auf ein Diffusionsprofil durch mathematische Entfaltung nachträglich zu beseitigen; bei hinreichend großer Eindringtiefe der Diffusionsprofile ist eine Entfaltung jedoch zur sicheren Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nicht erforderlich und wurde deshalb nicht durchgeführt.

In Abbildung 3.9 ist eine Auflösungsfunktion gezeigt, die an einer implantierten Probe gemessen wurde. Im Falle der Implantation des Radiotracers ist die Verbreiterung des Profils im Allgemeinen nicht vernachlässigbar, und der Diffusionskoeffizient kann nur aus der Differenz der Halbwertsbreiten einer geglühten und einer ungeglühten Probe bestimmt werden (vgl. Abschnitt 3.3.2).

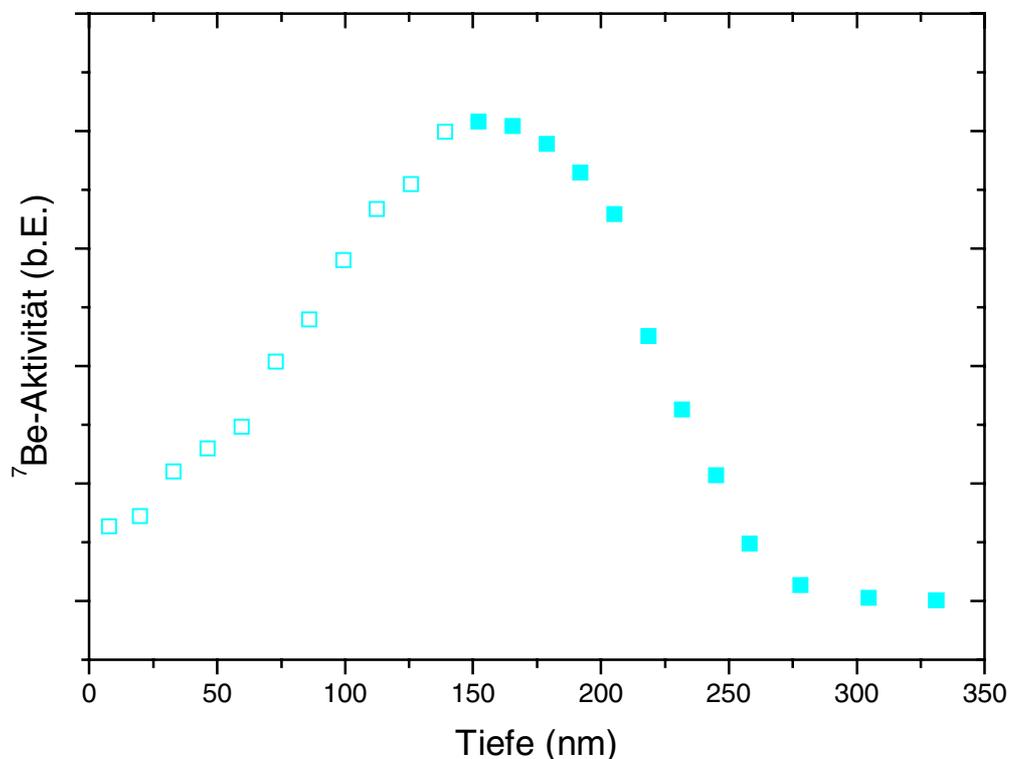


Abbildung 3.9: Auflösungsfunktion, gemessen an einer Probe, bei der der 7Be -Radiotracer implantiert wurde (Implantationsenergie 50 keV). Ausgefüllte Datenpunkte sind auch in Abbildung 3.13 gezeigt.

3.4 Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Be-Selbstdiffusion in der Legierung V4 mittels des Radioisotops ^7Be im Temperaturbereich von 583K bis 693K bestimmt, entsprechend einer Änderung des Diffusionskoeffizienten über etwa dreieinhalb Größenordnungen. Mit einer Ausnahme wurden alle Diffusionskoeffizienten an Proben bestimmt, bei denen der Radiotracer aufgedampft wurde; bei einer Probe wurde der Radiotracer implantiert. In der Regel wurde bei den Aufdampfexperimenten gleichzeitig der Radiotracer ^{57}Co eingesetzt, sodass an ein und derselben Probe simultan Be- und Co-Selbstdiffusionskoeffizienten gemessen werden konnten.

In Abbildung 3.10 und Abbildung 3.11 sind alle im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten ^7Be -Tiefenprofile aus Aufdampfexperimenten gezeigt.

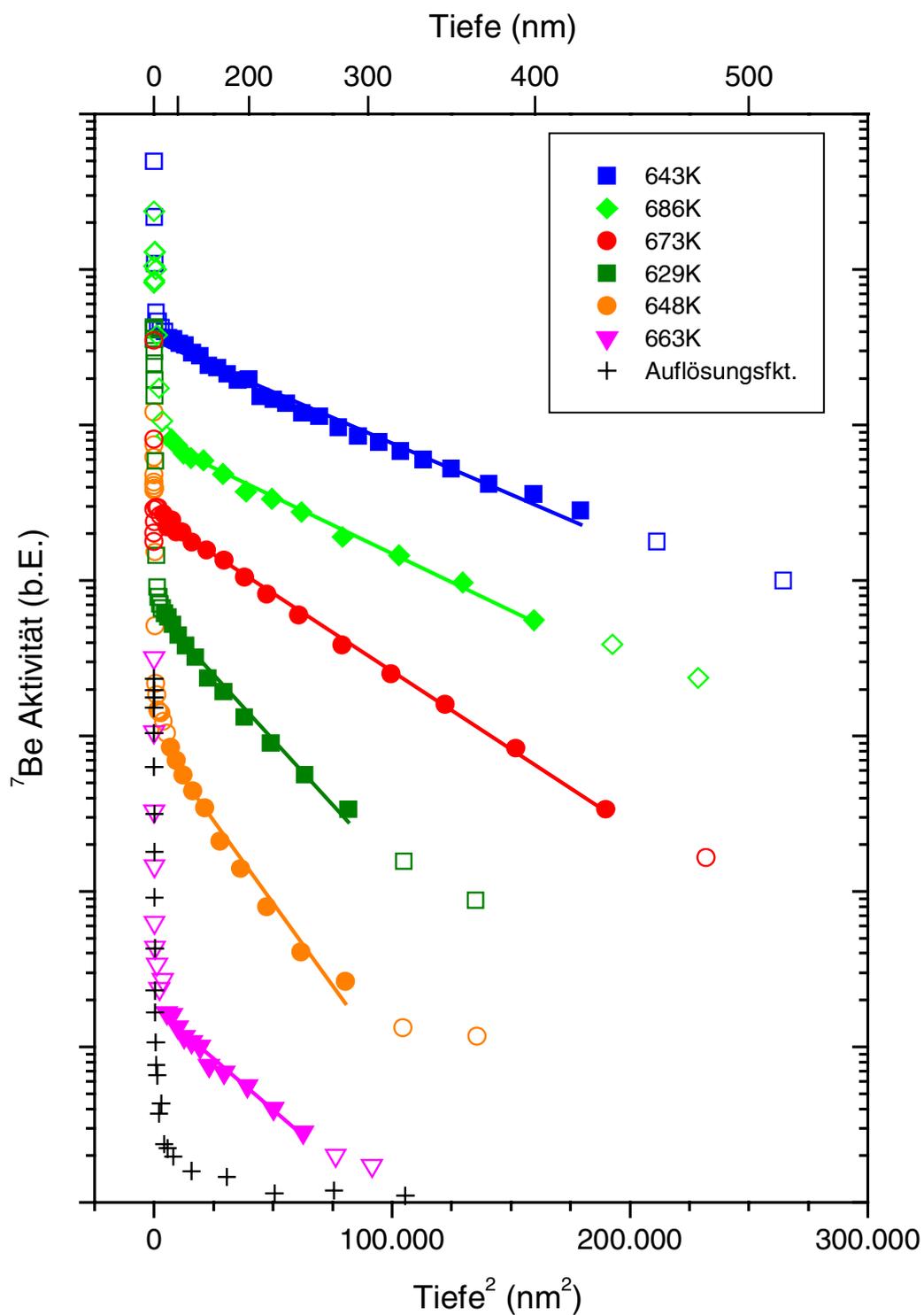


Abbildung 3.10: ^7Be -Eindringprofile in V4 (1. Teil: kürzere Profile). Ausgefüllte Symbole repräsentieren Datenpunkte, die in die Anpassung zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit einbezogen wurden. Der Nullpunkt der Abszisse entspricht der Probenoberfläche. Alle Profile sind der Deutlichkeit halber vertikal gegeneinander verschoben.

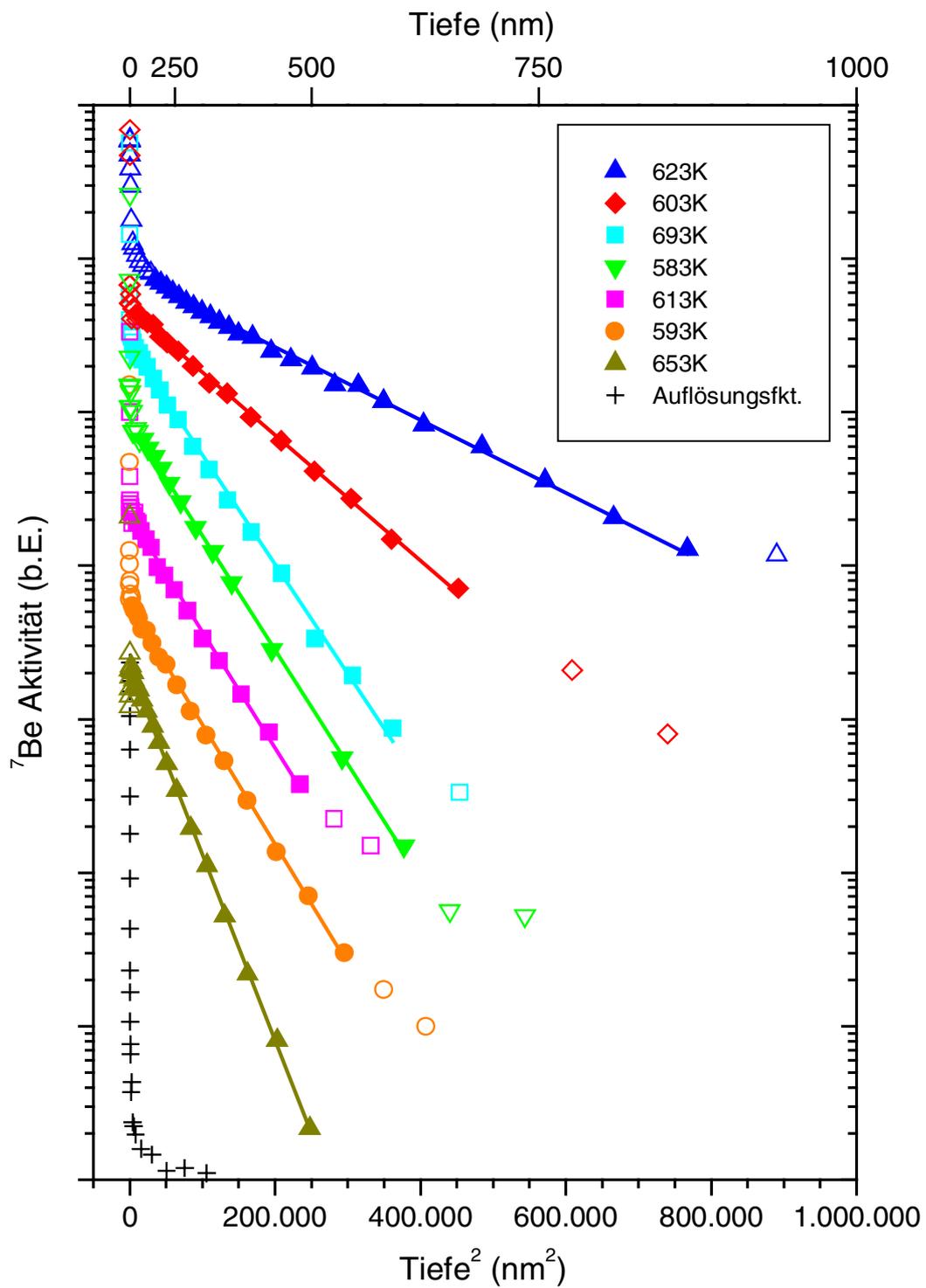


Abbildung 3.11: ^7Be -Eindringprofile in V4 (2. Teil: längere Profile). Vgl. die Bemerkungen zur vorherigen Abbildung.

Exemplarisch sind in Abbildung 3.12 für die höchste und tiefste Temperatur, bei der in dieser Arbeit Diffusionskoeffizienten bestimmt wurden, die kombinierten $^7Be/^{57}Co$ -Tiefenprofile aus simultanen Diffusionsexperimenten gezeigt.

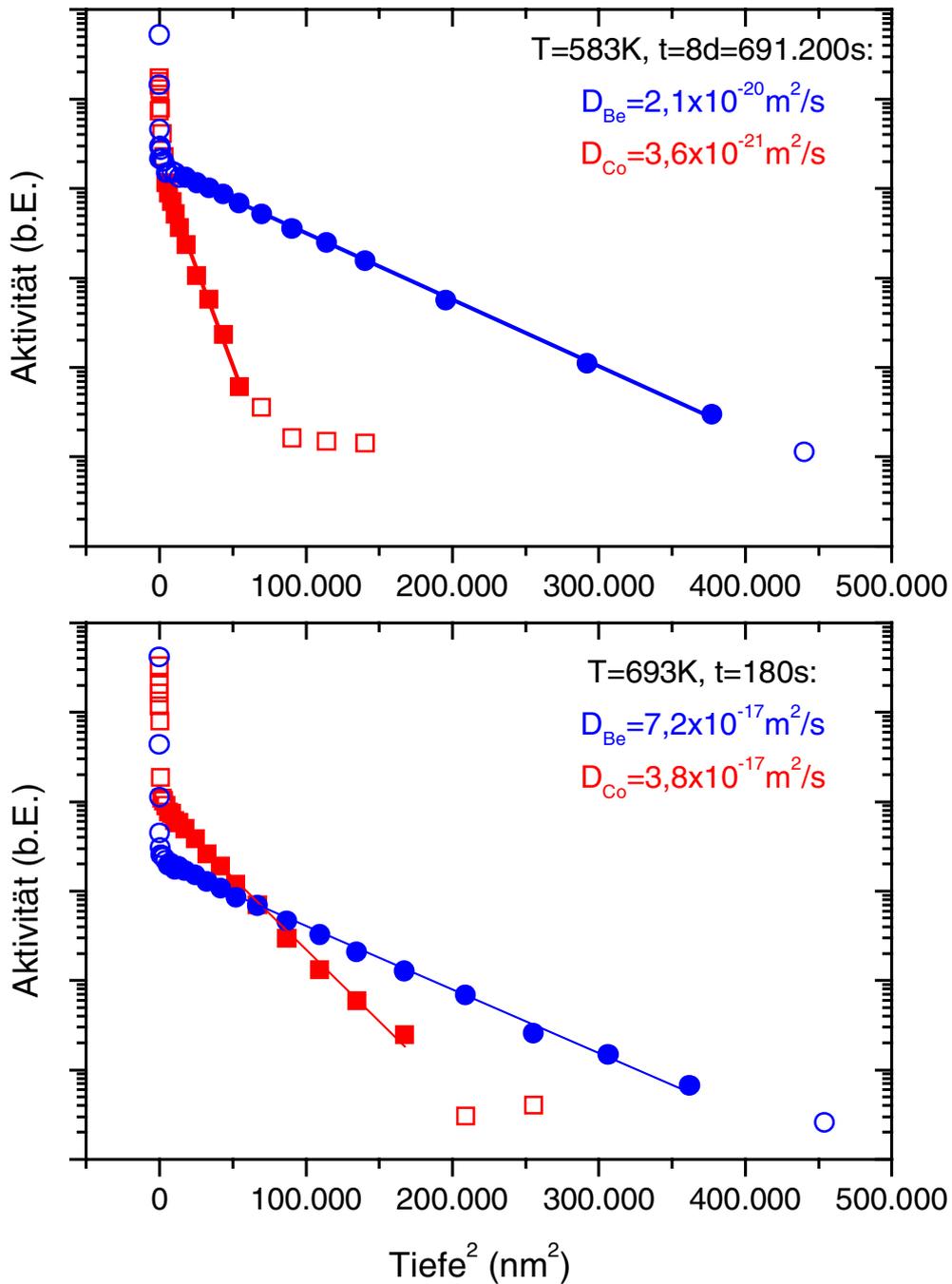


Abbildung 3.12: 7Be - und ^{57}Co -Tiefenprofile, die für die höchste (oben) bzw. niedrigste (unten) Glüh­temperatur bestimmt wurden.

Abbildung 3.13 zeigt 7Be -Tiefenprofile, die an einem Paar implantierter Proben gemessen wurden.

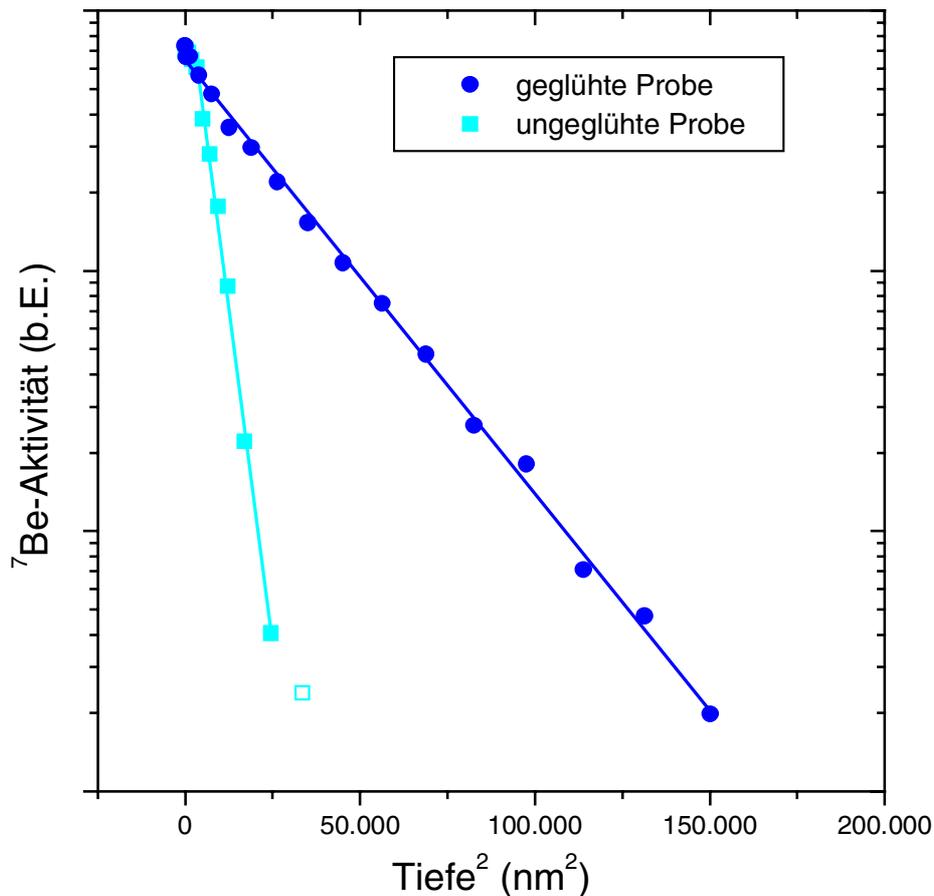


Abbildung 3.13: 7Be -Tiefenprofile implantierter Proben. Der Nullpunkt der Abszisse entspricht der Lage des Maximums der implantierten Ionenverteilung. Ausgefüllte Symbole repräsentieren Datenpunkte, die in die Anpassung zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit einbezogen wurden.

Ist der Radiotracer aufgedampft worden, wird der Diffusionskoeffizient durch eine Anpassung der logarithmisierten Gleichung 3.25 an die linearen Bereiche der Tiefenprofile bestimmt. Falls der Radiotracer implantiert worden ist, kann - motiviert durch Gleichung 3.28 - der Diffusionskoeffizient über die Relation

$$4Dt = \sigma^2(t) - \sigma^2(0) \quad \text{Gleichung 3.30}$$

ermittelt werden. Hierbei sind $\sigma^2(t)$ und $\sigma^2(0)$ die Varianzen der Radiotracerverteilung im oberflächenabgewandten Teil der geblühten bzw. ungeblühten Probe.

In Tabelle 3.2 sind für alle im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Diffusionsexperimente die zugehörigen Glühtemperaturen und -zeiten, Diffusionskoeffizienten und darüber hinaus relevante Informationen aufgelistet.

Ist eine exponentielle Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gemäß

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{Q}{k_B T}\right) \quad \text{Gleichung 3.31}$$

gegeben mit effektiver Aktivierungsenthalpie Q und Vorfaktor D_0 , bietet sich eine halblogarithmische Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die reziproke absolute Temperatur an. Eine solche Arrhenius-Auftragung ist in Abbildung 3.14 für die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Be- und Co-Diffusionskoeffizienten gezeigt. Zusätzlich eingetragen ist die Arrhenius-Gerade der Co-Diffusion, wie sie von Ehmler et al. bestimmt wurde (Ehmler 1999).

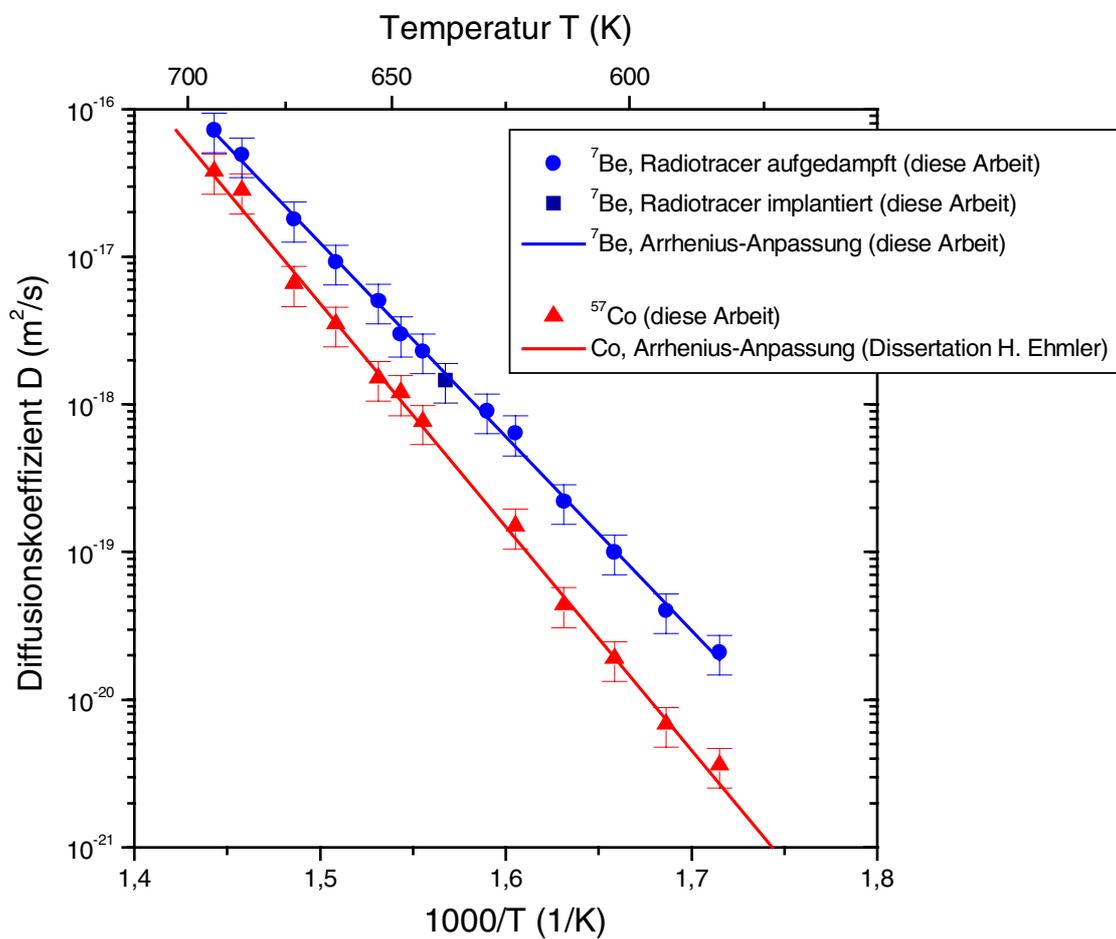


Abbildung 3.14: Arrhenius-Auftragung der ${}^7\text{Be}$ - und ${}^{57}\text{Co}$ -Diffusionskoeffizienten aus Radiotracerexperimenten an V4.

Eine (ungewichtete) Anpassung von Gleichung 3.31 an die Gesamtheit der ${}^7\text{Be}$ -Tracerdiffusionskoeffizienten aus Aufdampf- und Implantationsexperimenten ergibt im Temperaturbereich von 583K bis 693K eine effektive Aktivierungsenthalpie

$Q = (2,6 \pm 0,1) \text{ eV}$ und einen Vorfaktor $D_0 = 10^{2,766 \pm 0,228} \text{ m}^2 / \text{s} = 584_{-239}^{+405} \text{ m}^2 / \text{s}$; die angegebenen Fehler der Arrhenius-Parameter geben die Unsicherheiten aus der Anpassung wieder.

Temperatur (K)	Glühzeit (s)	D_{Be} (m^2/s)	D_{Co} (m^2/s)	Tracer	Ofentyp
583	691.200	$2,1 \times 10^{-20}$	$3,6 \times 10^{-21}$	aufgedampft	Strahlungssofen
593	345.600	$4,0 \times 10^{-20}$	$6,8 \times 10^{-21}$	aufgedampft	Strahlungssofen
603	259.200	$1,0 \times 10^{-19}$	$1,9 \times 10^{-20}$	aufgedampft	Strahlungssofen
613	64.800	$2,2 \times 10^{-19}$	$4,4 \times 10^{-20}$	aufgedampft	Strahlungssofen
623	72.000	$6,4 \times 10^{-19}$	$1,5 \times 10^{-19}$	aufgedampft	Strahlungssofen
629	7.200	$9,0 \times 10^{-19}$	-	aufgedampft	Heizplattenofen
638	3.600	$1,5 \times 10^{-18}$	-	implantiert	Heizplattenofen
643	7.155	$2,3 \times 10^{-18}$	$7,6 \times 10^{-19}$	aufgedampft	Strahlungssofen
648	1.800	$3,0 \times 10^{-18}$	$1,2 \times 10^{-18}$	aufgedampft	Heizplattenofen
653	1.800	$5,0 \times 10^{-18}$	$1,5 \times 10^{-18}$	aufgedampft	Strahlungssofen
663	900	$9,2 \times 10^{-18}$	$3,5 \times 10^{-18}$	aufgedampft	Strahlungssofen
673	600	$1,8 \times 10^{-17}$	$6,6 \times 10^{-18}$	aufgedampft	Strahlungssofen
686	300	$4,9 \times 10^{-17}$	$2,8 \times 10^{-17}$	aufgedampft	Strahlungssofen
693	180	$7,2 \times 10^{-17}$	$3,8 \times 10^{-17}$	aufgedampft	Strahlungssofen

Tabelle 3.2: Übersicht über alle in dieser Arbeit diskutierten Diffusionsexperimente.

3.5 Diskussion

In den folgenden fünf Abschnitten sollen die im vorhergehenden Abschnitt präsentierten Ergebnisse im Hinblick auf die Form der Diffusionsprofile (Abschnitt 3.5.1), die Temperaturabhängigkeit der ^7Be -Tracerdiffusion (3.5.2), mögliche Be-Diffusions-

mechanismen (3.5.3), den thermodynamischen Faktor (3.5.4) und schließlich auf die Bedeutung der Zener-Relation diskutiert werden (3.5.5).

3.5.1 Form der Diffusionsprofile

Die Form der Tiefenprofile (vgl. Abbildung 3.12), die an den mit dem Radiotracer bedampften und geglühten Proben gemessen werden, entspricht nicht dem idealtypischen Verlauf gemäß Gleichung 3.25. Dass es gleichwohl möglich ist, anhand dieser Tiefenprofile zuverlässig Volumendiffusion zu untersuchen, soll in diesem Abschnitt begründet werden.

Bei geglühten Proben lassen sich drei charakteristische Bereiche unterscheiden:

- (i) Oberflächennah folgt das Eindringprofil der Auflösungsfunktion⁹, d.h. ein Teil des Radiotracers dringt dauerhaft nicht in die Probe ein. Diese so genannte Randüberhöhung („surface hold-up“) erstreckt sich typischerweise über die ersten ein bis zwei Größenordnungen auf der Aktivitätsachse.
- (ii) Für sehr große Eindringtiefen, d.h. sehr kleine Aktivitäten, ist das Profil ebenfalls durch den Verlauf der Auflösungsfunktion bestimmt. In diesem Bereich spielt, analog zur Auflösungsfunktion, nur noch eine Verschleppung von Aktivität während der Schichtenteilung eine Rolle.
- (iii) Der mittlere Bereich ist der eigentlich interessante, durch Diffusion geprägte und verbreiterte Bereich. In diesem Teil des Tiefenprofils wurde jeweils der Diffusionskoeffizient bestimmt, wie in Abschnitt 3.4 erläutert.

Die in dieser Arbeit simultan gemessenen ${}^7Be/{}^{57}Co$ -Tiefenprofile zeigen somit einen Verlauf wie er schon von H. Ehmler für Co in derselben Legierung gefunden wurde (Ehmler 1999). Die beobachtete Randüberhöhung hat ihre Ursache demnach in der Oxidationsneigung der Matrix; während der Aufdampf- und Glühphase kann es zur Ausbildung einer Oxidschicht kommen, die einen Teil des Radiotracers dauerhaft am Eindringen in das Volumen hindert. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei anderen Systemen mit Oxidationsneigung, z.B. elementarem Aluminium (Rummel et al. 1995), gefunden worden.

Es ist deshalb nicht selbstverständlich, dass der im Bereich (iii) bestimmte Diffusionskoeffizient echte Volumendiffusion widerspiegelt; aus zwei Gründen bestehen hieran jedoch keine Zweifel. Zum einen reproduzieren die in dieser Arbeit gemessenen Co-

⁹ Der Verlauf der Auflösungsfunktionen ist bereits in Abschnitt 3.3.4 behandelt worden.

Diffusionskoeffizienten frühere Ergebnisse (Ehmler 1999), weshalb die simultan bestimmten Be-Diffusionskoeffizienten glaubwürdig sein sollten. Zum anderen fügt sich der aus implantierten Proben gewonnene Diffusionskoeffizient nahtlos in die aus Aufdampfexperimenten bestimmte Temperaturabhängigkeit der 7Be -Tracerdiffusion ein (vgl. Abbildung 3.14); dies ist ein direkter Beleg dafür, dass trotz der möglichen Bildung einer Oxidschicht in den Aufdampfexperimenten echte Volumen-Diffusionskoeffizienten erhalten werden.

Die Höhe der Randüberhöhung ist im Übrigen nicht notwendigerweise ein Maß für die Vakuumbedingungen während der Diffusionsglühung, insbesondere ist der relative Unterschied zwischen den Randüberhöhungen der verwendeten Radiotracer im Allgemeinen ohne Bedeutung. Die Randüberhöhung ist nämlich neben den genannten von weiteren Faktoren wie dem Ausmaß der präferentiellen Zerstäubung als auch der Wahl der Schichtdicken zu Beginn der Schichtenteilung abhängig.

Bei einem simultanen Experiment zur Be/Co-Diffusion kann dem Tiefenprofil unmittelbar entnommen werden, welcher der beiden Radiotracer schneller eindiffundiert ist (vgl. Abbildung 3.12). Da der Betrag der Steigung im Bereich (ii) durch den Term $1/(4Dt)$ gegeben ist, ist der Verlauf bei gegebener Temperatur umso flacher, je größer der Diffusionskoeffizient ist. Wechselwirkungen zwischen den Radiotracern spielen auf Grund der sehr kleinen Konzentrationen keine Rolle.

3.5.2 Temperaturabhängigkeit der 7Be -Tracerdiffusion

Die in der tief unterkühlten Schmelze von V4 bestimmten 7Be -Tracerdiffusionskoeffizienten können im gemessenen Temperaturbereich durch eine einheitliche Arrhenius-Beziehung beschrieben werden. Im gesamten gemessenen Temperaturbereich sind die 7Be -Tracerdiffusionskoeffizienten größer als die simultan gemessenen ^{57}Co -Diffusionskoeffizienten. Dies ist besonders anschaulich an den simultan bestimmten Diffusionsprofilen ablesbar, die in Abbildung 3.12 für die höchste und die niedrigste eingestellte Glühtemperatur dargestellt sind. Insbesondere kann damit ein Schneiden der Be- und Co-Arrheniusgeraden, wie es die Be-Interdiffusionsdaten nahe legen, nicht bestätigt werden. Legt man Tracerdiffusionsexperimente zu Grunde, fügt sich also auch die kleinste Legierungskomponente in das Schema der beobachteten Größenabhängigkeit der Diffusion (Zumkley et al. 2000); im Rahmen der experimentellen Fehler gilt: Je größer das betrachtete Atom, umso größer sind Aktivierungsenthalpie *und* Vorfaktor.

Das beobachtete Arrhenius-Verhalten ist nicht selbstverständlich: Arrhenius-Verhalten wird nur in einem begrenzten Temperaturbereich in der stark unterkühlten Schmelze erwartet. Die Grenzfälle höherer und tieferer Temperatur sollen im Folgenden separat diskutiert werden.

(i) Grenzfall hoher Temperaturen: Entkopplung von Diffusivitäten und Viskosität

Die Vorhersagen von erweiterter Modenkopplungstheorie und Freiem-Volumen-Modell stimmen darin überein, dass ein Arrhenius-Verhalten der Diffusion in der stark unterkühlten Schmelze nur für nicht zu hohe Temperaturen beobachtet werden sollte und für höhere Temperaturen eine schwächere Temperaturabhängigkeit postuliert wird. Ein Abweichen vom Arrhenius-Verhalten wird für die Be-Diffusion, wie auch bei allen anderen in V4 untersuchten Diffusanten, nicht beobachtet. Diese Feststellung ist insofern bemerkenswert, weil bei den Experimenten zur Be-Diffusion vergleichsweise hohe Temperaturen erreicht wurden und der bei der höchsten eingestellten Temperatur (693 K) gemessene Diffusionskoeffizient zu den höchsten überhaupt in der stark unterkühlten Schmelze von V4 bestimmten Diffusionskoeffizienten gehört (Abbildung 3.15). Untersuchungen bei wesentlich höheren als den in dieser Arbeit eingestellten Temperaturen sind nicht möglich, weil Kristallisation zu rasch einsetzt. Insbesondere ist die kritische Temperatur $T_c = (875 \pm 6)K$, oberhalb der von der erweiterten Modenkopplungstheorie eine schwächere Temperaturabhängigkeit vorhergesagt wird, experimentell nicht zugänglich. In Abbildung 3.15 sind mittlere Diffusionskoeffizienten eingetragen, die mit Hilfe der quasielastischen Neutronenstreuung in der Gleichgewichts- und leicht unterkühlten Schmelze bestimmt wurden (Meyer et al. 1999) und zumindest für diesen Temperaturbereich die erwartete schwächere Temperaturabhängigkeit bestätigen.

Eine Diskussion der Temperaturabhängigkeit der 7Be -Tracerdiffusion wäre ohne den Vergleich mit anderen Diffusanten unvollständig. Insbesondere ist die im Folgenden beschriebene Entkopplung von Diffusivitäten und Viskosität als fundamentale Eigenschaft einer stark unterkühlten Schmelze nur in der Übersicht von Diffusanten verschiedener Größe zu erkennen (vgl. Tabelle 3.3). Abbildung 3.15 zeigt deshalb zusätzlich zur 7Be -Tracerdiffusion die Temperaturabhängigkeit aller anderen Diffusanten, die in der tief unterkühlten Schmelze von V4 gemessen wurden. Besonders wertvoll sind Selbstdiffusionskoeffizienten (Be, Ni), weil zum einen Selbstdiffusion der fundamentalste Diffusionsprozess in kondensierter Materie ist und zum anderen Fremddiffusion potentiell durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Matrix und Fremdatom beeinflusst sein

kann (Philibert 1991). Die Diffusion von Aluminium und Hafnium wird dennoch als repräsentativ für die Majoritätskomponente Zirkon angesehen (Zumkley et al. 2000).¹⁰ Die Arrhenius-Geraden der Al/Hf-Diffusion verlaufen weitgehend parallel zu der Diffusivität, die sich aus der Viskosität (Busch und Johnson 1998) mit Hilfe der Stokes-Einstein-Relation (Gleichung 3.21) ergibt. Es ist deshalb anzunehmen, dass der für die Viskosität verantwortliche atomare Transport und die Diffusion der größten und damit langsamsten Diffusanten Ausdruck desselben Prozesses sind; für weitergehende Aussagen zum Mechanismus des atomaren Transports in V4 sei auf den folgenden Abschnitt 3.5.3 verwiesen.

Mit steigender Temperatur nähern sich die Arrhenius-Geraden der verschiedenen Diffusanten an, sodass sich aus der Extrapolation der Arrhenius-Geraden Schnitt-Temperaturen berechnen lassen (z.B. für Be/Co: 777 K; Be/Al: 771 K). Eine inverse Größenabhängigkeit der Diffusion für Temperaturen oberhalb dieser extrapolierten Schnittpunkte wird dadurch vermieden, dass die Diffusionskoeffizienten, wie oben beschrieben, vom Arrhenius-Verhalten abweichen und in eine schwächere, für verschiedene Diffusanten parallele Temperaturabhängigkeit übergehen, die dem durch die Viskosität vorgegebenen Verlauf entsprechen sollte (Masuhr et al. 1999). In der umgekehrten Sichtweise tritt mit fallender Temperatur eine Abweichung von der gemeinsamen Temperaturabhängigkeit auf, und es kommt zur so genannten Entkopplung der Diffusivitäten von der Viskosität und zur Entkopplung der Diffusivitäten der unterschiedlichen Diffusanten voneinander. Der Grad der Entkopplung nimmt dabei mit zunehmender Unterkühlung und wachsendem Unterschied im Tracerradius zu (Abbildung 3.15). Die kleinste Legierungskomponente Beryllium entkoppelt dabei am stärksten von der Viskosität bzw. der Diffusion der Majoritätskomponente.

Die gemeinsame Schnitt-Temperatur von etwa 770 K-780 K kann als Näherung für die Temperatur dienen, bei der die Entkopplung einsetzt; diese Temperatur beträgt etwa das 1,2-fache einer typischen kalorischen Glastemperatur (622 K bei einer Heizrate von 10 K/min).

Auf Grund der Entkopplung ergibt sich für eine feste Temperatur in der stark unterkühlten Schmelze eine ausgeprägte Größenabhängigkeit der Diffusion (Zumkley et al. 2000); legt

¹⁰ Für die Zirkon-Selbstdiffusion sind nur obere Abschätzungen für zwei Temperaturen bekannt (Knorr et al. 2000), die niedriger sind als die entsprechenden Al- und Hf-Diffusionskoeffizienten. Möglicherweise verhalten sich Aluminium und Hafnium auf Grund elektronischer Effekte im Zusammenhang mit kovalenten Bindungsanteilen (Busch et al. 1997) nicht vollständig wie Zirkon; da ein zu geringer Diffusionskoeffizient aber nur *eine* Möglichkeit darstellt, warum in einem Diffusionsexperiment keine Verbreiterung der Tracerverteilung beobachtet wird, werden die Zr-Daten im Folgenden nicht berücksichtigt.

man in Ermangelung eines geeigneteren Maßstabes die in Tabelle 3.3 gelisteten Goldschmidt-Radien der elementaren Metalle zu Grunde, wird eine gute Korrelation zwischen Atomgröße einerseits sowie Diffusionskoeffizient (bei fester Temperatur), effektiver Aktivierungsenthalpie und Vorfaktor andererseits sichtbar. Der effektive hydrodynamische Radius, der sich aus der Stokes-Einstein-Relation für Aluminium und Hafnium ergibt, ist mit etwa 7×10^{-12} m wesentlich kleiner.

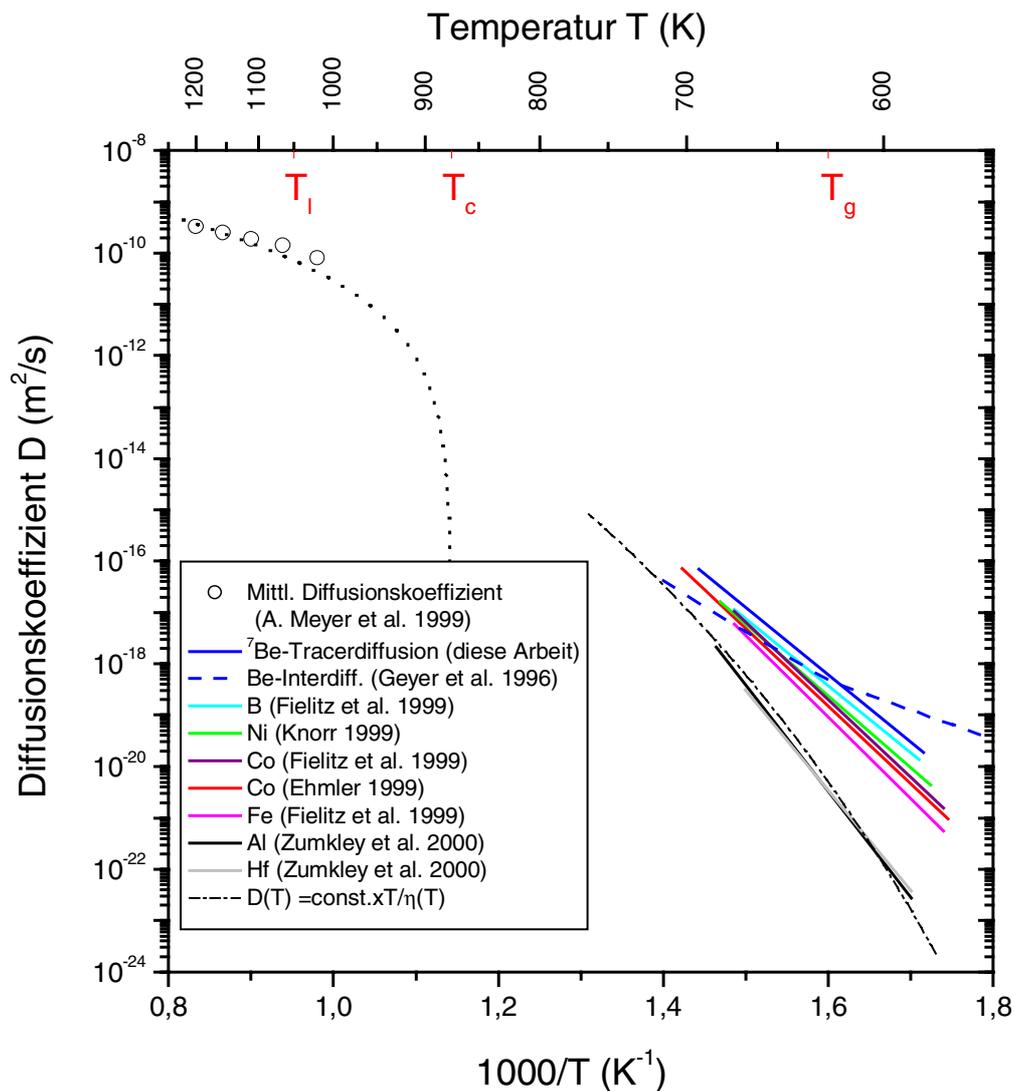


Abbildung 3.15: Arrhenius-Auftragung aller in der unterkühlten Schmelze von V4 bestimmten Diffusionskoeffizienten. An die Diffusionskoeffizienten in der Gleichgewichts- und leicht unterkühlten Schmelze wurde Gleichung 3.23 angepasst mit festen Parametern $\gamma=2,65$ und $T_c=875$ K, die sich aus einer unabhängigen Analyse der Streudaten ergeben (Meyer 1999). Aus der Viskosität (Busch und Johnson 1998) wurde eine Diffusivität über die Stokes-Einstein-Relation (Gleichung 3.21) mit $\text{const.}=10^{-13}$ Pa·s/K berechnet. Die charakteristischen Temperaturen Liquidustemperatur, kritische Temperatur und Glasübergangstemperatur sind zur Orientierung an der oberen Abszisse markiert.

Die Legierung V4 ist das erste metallische System, an dem eine Entkopplung der Diffusion verschiedener Tracer zum einen untereinander und zum anderen von der Viskosität zuverlässig beobachtet werden kann. Zwar hatten schon Masuhr et al. über ein ähnliches Verhalten für die verwandte Legierung V1 berichtet (Masuhr et al. 1999), jedoch beruhte ihre Darstellung auf unzuverlässigen, weil durch Entmischungsvorgänge in der unterkühlten Schmelze beeinflussten Diffusionskoeffizienten (Budke et al. 1997). Außerdem ist die Vielfalt der untersuchten Diffusanten für V4 ungleich größer, sodass die Entkopplung sich für Diffusanten in der Größe *aller* Legierungskomponenten dokumentieren lässt¹¹. Eine solche Entkopplung ist für andere als metallische Systeme ein wohlbekanntes Phänomen (Bhattacharyya und Bagchi 1997) und tritt dort ebenfalls bei Temperaturen von etwa $1,2 \times T_g$ auf. Weshalb eine Entkopplung als universelle Eigenschaft unterkühlter Schmelzen auftritt, ist nicht abschließend geklärt; als Ursache werden aber dynamische Heterogenitäten in tief unterkühlten Flüssigkeiten vermutet (Edinger 2000). Mit diesem Begriff verbindet sich die Vorstellung, dass in einer genügend stark unterkühlten Flüssigkeit die Beweglichkeit der Atome extrem empfindlich von lokalen Dichte- und Strukturschwankungen abhängt, sodass auf einer mittleren Zeitskala bewegliche und unbewegliche Bereiche nebeneinander existieren können (Jäckle 1996) und kleinere Atome bzw. Moleküle von diesem Nebeneinander stärker „profitieren“ als große Atome. Der Grad der Entkopplung kann durch Angabe des vom Diffusanten abhängigen Exponenten in $D \propto T/\eta^a$ quantifiziert werden (Heuberger und Sillescu 1995); diese Vorgehensweise ist jedoch rein deskriptiv und stellt nur eine Umformulierung bereits diskutierter Beobachtungen dar. Es gibt erste Versuche, die Entkopplung im Rahmen eines modenkopplungstheoretischen Ansatzes beschreiben zu können (Bhattacharyya und Bagchi 1997).

Die Entkopplung des atomaren Transports in der stark unterkühlten Schmelze von V4 stellt eine einheitliche Erklärung dar sowohl für die beobachtete Größenabhängigkeit der Diffusion als auch für die Beobachtung (Geyer et al. 1996), dass die Stokes-Einstein-Relation (Gleichung 3.21) für einen kleinen Diffusanten in der stark unterkühlten Schmelze nicht erfüllt ist. Dass das im ZTU-Diagramm (Abbildung 2.1) festgehaltene Kristallisationsverhalten der stark unterkühlten Schmelze (also im Bereich der unteren Hälfte des Diagramms)

¹¹ Im Zusammenhang mit der Stokes-Einstein-Relation und der beschriebenen Entkopplung wird in der Literatur in der Regel der Begriff „Tracer“ im Sinne eines herausgehobenen Probenatoms benutzt; in dieser Arbeit wird unter „Tracer“ stets ein radioaktiv markiertes Atom verstanden, und deshalb wird an dieser Stelle der allgemeinere Begriff „Diffusant“ verwendet.

nicht auf der durch die Viskosität vorgegebenen Zeitskala, sondern wesentlich schneller abläuft (Masuhr et al. 1999), wird auf die erhöhte Mobilität der kleinen und mittleren Legierungskomponenten zurückgeführt und ist damit ebenfalls Konsequenz der Entkopplung.

Diffusant	Radius (Å)	Q (eV)	D_0 (m^2/s)	Quelle
B	0,97	2,59	$2,84 \times 10^2$	Fielitz et al. 1999
7Be	1,13	2,6	$5,84 \times 10^2$	diese Arbeit
^{63}Ni	1,25 (fcc)	2,77	$5,07 \times 10^3$	Knorr 1999
$^{57,60}Co$	1,26 (fcc)	3,0	$2,3 \times 10^5$	Ehmler 1999
Co	1,26 (fcc)	3,00	$3,05 \times 10^5$	Fielitz et al. 1999
Fe	1,26 (fcc)	2,76	$2,76 \times 10^6$	Fielitz et al. 1999
Hf		3,85	$3,76 \times 10^{10}$	Zumkley et al. 2000
Al	1,43	4,09	$3,19 \times 10^{12}$	Zumkley et al. 2000

Tabelle 3.3: Übersicht über Selbst- und Fremddiffusion in der stark unterkühlten Schmelze von V4. Typische Fehler sind $\pm 0,1$ eV für Q und ± 1 für $\log(D_0/m^2s^{-1})$. Es wurde jeweils die aktuellste Veröffentlichung einer Arbeitsgruppe herangezogen. Die Radien stammen aus (Brandes und Brook 1992).

(ii) Grenzfall tiefer Temperaturen: Glasübergang

Die in dieser Arbeit bestimmten Be-Selbstdiffusionskoeffizienten zeigen bei tiefen Temperaturen kein Abknicken vom Arrhenius-Verhalten, wie es für einige andere der Diffusanten für den Fall unvollständiger Relaxation gefunden wurde (vgl. Abschnitt 3.2.2). Die für die Be-Tracerdiffusionsexperimente gewählten Glühzeiten (Abbildung 3.16) sind allesamt größer als die Matrixrelaxationszeit bei der jeweiligen Temperatur; die Temperaturabhängigkeit der Be-Diffusion gibt also im gesamten gemessenen Temperaturbereich den Verlauf in der stark unterkühlten Schmelze wieder und bestätigt die von Knorr et al. diskutierte Bedeutung der Matrix-Relaxationszeit.

Dass auch für die Be-Diffusion die aus Viskositätsmessungen bestimmte Matrix-Relaxationszeit ausschlaggebend ist, ist nicht selbstverständlich, schließlich erfasst diese die Dynamik der langsamen Majoritätskomponente; möglicherweise erfolgt die Relaxation der Diffusionskoeffizienten kleinerer Atome schneller. Da keine Experimente zur Zeitabhängigkeit beispielsweise der Be- und Zr-Diffusion vorliegen, kann die Frage nicht abschließend geklärt werden. In jedem Fall zeigen die vorliegenden Ergebnisse aber, dass die Diffusionskoeffizienten *aller* Atome ihren zeitunabhängigen Gleichgewichtswert erreichen, wenn die Glühzeiten so lang gewählt werden, dass (sogar) die Matrix in die tief unterkühlte Schmelze relaxieren kann.

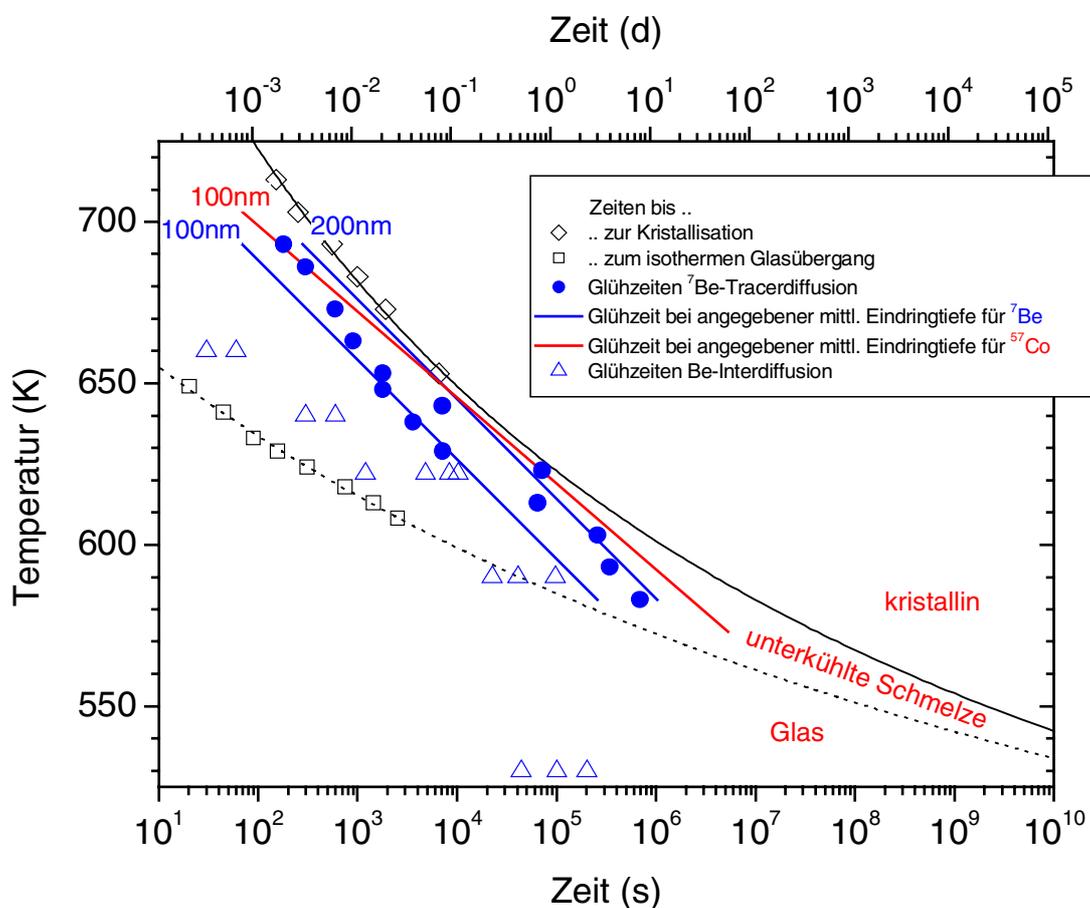


Abbildung 3.16: ZTU-Diagramm für V4 mit den Glühzeiten der Be-Tracerdiffusion und Be-Interdiffusion. Das ZTU-Diagramm wurde bereits in Abschnitt 3.3.3 eingeführt. Zusätzlich angegeben sind die Glühzeiten, die zum Erreichen der angegebenen mittleren Eindringtiefen von 100 nm bzw. 200 nm bei der Be- bzw. Co-Tracerdiffusion gemäß Gleichung 3.26 notwendig sind.

In (Geyer et al 1997) sind nicht alle Glühzeiten der Be-Interdiffusionsexperimente angegeben. Deshalb kann die genannte Korrelation der Knicktemperatur mit dem Relaxationszustand der Diffusionsproben nicht im Detail überprüft werden. An Hand der bekannten Zeiten

(Abbildung 3.16) scheint es zumindest nicht ausgeschlossen, dass auch bei den Interdiffusionsdaten die geringer ausgeprägte Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen auf unvollständige Relaxation der Proben zurückzuführen sein könnte.

Strukturelle Relaxation ist auch bei konventionellen Gläsern von großer Bedeutung. Zum Abschluss dieses Abschnitts sollen deshalb auch die Experimente an konventionellen metallischen Gläsern in die Diskussion einbezogen werden. Vom Standpunkt der Diffusion aus gibt es keinen grundsätzlichen Unterschied zwischen dem Glaszustand massiver Gläser und konventionellen Gläsern. Auf Grund der begrenzten thermischen Stabilität konnten jedoch Diffusionsmessungen an konventionellen Gläsern nur in einem Temperaturbereich durchgeführt werden, in dem die Proben sich im Glaszustand befanden, nicht aber im Bereich der tief unterkühlten Schmelze. Nur in der unterkühlten Schmelze aber befindet sich die Matrix im metastabilen Gleichgewicht, und die dort bestimmten Transportgrößen sind physikalisch eindeutig. Zwar werden konventionelle Gläser nach geeigneter thermischer Behandlung im Allgemeinen als (wohl-) relaxiert („well relaxed“) bezeichnet, jedoch trifft dies im Sinne einer vollständigen isothermen Relaxation in Richtung unterkühlte Schmelze nicht zu. Konventionelle Gläser zeigen auf experimentellen Zeitskalen und im Rahmen der experimentellen Auflösung keine Zeitabhängigkeit der Diffusion mehr; dies bedeutet jedoch nur, dass sich die Proben während der Dauer des Experiments strukturell nicht mehr verändern und insofern die Diffusionsexperimente an konventionellen Gläsern untereinander vergleichbar und damit wohl-definiert sein mögen. Statt des Begriffes „relaxiert“ im Bezug auf konventionelle Gläser sollte also besser der Begriff des „isokonfigurrellen Zustands“ (De Bast und Gilard 1963) verwendet werden, der den Aspekt der auf der experimentellen Zeitskala stabilisierten Struktur besser wiedergibt.

Relaxation ist in Gläsern in der Regel nicht exponentiell, sondern gedehnt-exponentiell („stretched exponential“) zeitabhängig (Philips 1996) gemäß einer Kohlrausch-Funktion

$$\phi(t) = \phi_0 \exp\left[-(t/\tau)^\beta\right] \quad \text{Gleichung 3.32}$$

mit einer geeigneten Relaxationsfunktion ϕ , Relaxationszeit τ und Dehnungs-Exponent β mit $0 < \beta < 1$. Auf Grund der Dehnung verläuft die anfängliche Abnahme der relaxierenden Größe im Vergleich zur exponentiellen Relaxation schneller, für große Zeiten dagegen langsamer. In metallischen Gläsern wurden Dehnungs-Exponenten bestimmt (Weiss et al. 1996, Busch und Johnson 1998), die mit fallender Temperatur abnehmen, sodass sich der nicht-exponentielle Charakter der Relaxation zu tieferen Temperaturen hin verstärkt.

Bezogen auf die jeweiligen Glasübergangstemperaturen der Legierungen wurden Diffusionsexperimente an konventionellen Gläsern bei wesentlich tieferen Temperaturen durchgeführt als die Messungen im Glaszustand der massiven Gläser; daher ist anzunehmen, dass die Langzeitrelaxation des Diffusionskoeffizienten, deren Beobachtung bereits bei Massivgläsern einen hohen Aufwand erfordert (Zumkley et al. 2001), bei konventionellen Gläsern experimentell nicht mehr auflösbar ist.

Eine Unterscheidung in „(wohl-)relaxierte“ und „super-relaxierte“ Gläser, wie sie W. Frank zur Kennzeichnung unvollständiger, aber im obigen Sinne wohl-definierter Relaxation (bei konventionellen Gläsern) und vollständiger Relaxation (die nur bei Massivgläsern erreicht werden kann) vorgeschlagen hat (Faupel et al. 2001), erscheint künstlich und unnötig. In beiden Fällen handelt es sich nach dem oben Gesagten um denselben Relaxationsprozess, nur ist der Relaxationsgrad unterschiedlich.

Dass in allen ausreichend relaxierten konventionellen Gläsern ein Arrhenius-Verhalten der Diffusion gemessen wurde, muss nach dem oben Gesagten überraschen. Tatsächlich ist die Güte der Arrhenius-Anpassungen im Glaszustand der metallischen Massivgläser schlechter als die Anpassungen in der unterkühlten Schmelze; dies hängt einerseits sicher mit dem kleineren Temperaturbereich zusammen, in dem eine Anpassung vorgenommen werden kann, es zeigt andererseits aber auch den Einfluss des (für verschiedene Temperaturen eventuell unterschiedlichen) Relaxationsgrades der Proben. Damit ist fraglich, ob in jedem Fall die im Glaszustand bestimmte Aktivierungsenthalpie als für langreichweitigen Transport relevante Sprungbarriere interpretiert werden kann.

3.5.3 Diffusionsmechanismus der Be-Diffusion

Aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit eines Diffusanten allein können im Allgemeinen keine Schlussfolgerungen über den zu Grunde liegenden Diffusionsmechanismus gezogen werden. So genannte Schlüsselexperimente sind Experimente zur Massenabhängigkeit und zur Druckabhängigkeit der Diffusion. Solche Experimente liegen im Falle der Beryllium-Diffusion nicht vor.¹² Dennoch sollen an dieser Stelle mögliche Mechanismen zur Sprache kommen, insbesondere deshalb, weil bei der Interpretation von

¹² Messungen des Be-Isotopieeffektes wären zumindest prinzipiell möglich, wenn simultan die Diffusion von 7Be (einem reinen γ -Strahler) und ^{10}Be (einem reinen β -Strahler) untersucht würde, erscheinen aber als experimentell schwierig. So lange der ^{10}Be -Radiotracer nicht verfügbar ist, ist diese Diskussion aber theoretischer Natur. Die Bestimmung des Aktivierungsvolumens der Be-Diffusion könnte mit implantierten Proben gelingen (vgl. Abschnitt 3.3.2).

Messungen der Beryllium-Interdiffusion (Geyer et al. 1996) und NMR-Messungen der Beryllium-Sprungraten (Tang et al. 1998, Tang et al. 1999) recht präzise Aussagen zum Mechanismus der Beryllium-Diffusion getroffen worden sind. In den genannten Arbeiten wird von einem Einzelsprungmechanismus für die Be-Diffusion im Glaszustand ausgegangen, der gleichermaßen in den Interdiffusions- wie in den NMR-Messungen erfasst werde. Es wird postuliert, dass ein zweiter, kollektiver Diffusionsmechanismus in der stark unterkühlten Schmelze oberhalb typischer Glasübergangstemperaturen (622 K) wirksam werde; jedoch bleibe bei der Bewegung einer Gruppe von Atomen die mittlere Umgebung des Be-Sondenatoms unverändert, sodass das NMR-Signal in der unterkühlten Schmelze unverändert bliebe (vgl. Abbildung 3.17).

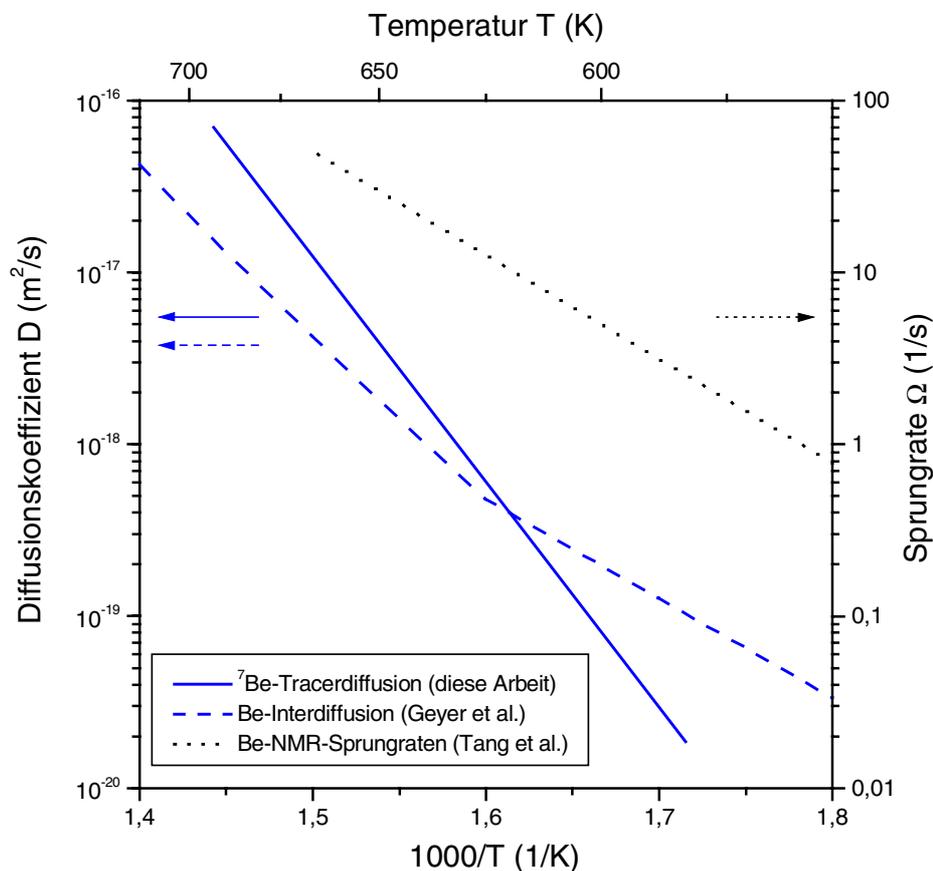


Abbildung 3.17: Alle Experimente zur Be-Diffusion in V4 im Überblick.

Diese Interpretation ist nicht vereinbar mit der (erweiterten) Modenkopplungstheorie, die vorhersagt, dass flüssigkeitsartiger Transport bei der kritischen Temperatur einfriert; unterhalb wird der atomare Transport als glasartiger Sprungprozess beschrieben. Die kritische Temperatur $T_c = 875 \text{ K} \pm 6 \text{ K}$ der Legierung V4 (Meyer et al. 1998) liegt nämlich weit

oberhalb des Temperaturintervalls, in dem alle Be-Diffusionsuntersuchungen durchgeführt wurden. Tatsächlich belegt ein einheitlicher Isotopieeffekt, dass sich im Temperaturbereich 573 K bis 703 K keine Änderung im Diffusionsmechanismus der Co-Sondenatome ereignet. Darüber hinaus ist der Mechanismus kollektiv und betrifft eine Zahl von etwa 10 Atomen (Ehmler et al. 1998). Vergleichbare Ergebnisse wurden auch in relaxierten Gläsern gefunden, sodass ein Mechanismuswechsel an oder in der Nähe der Glasübergangstemperatur ausgeschlossen wird (Ehmler 1999). Es ist angesichts der Stöchiometrie der Legierung nicht zwingend, aber plausibel anzunehmen, dass der kollektive Mechanismus, insbesondere bei ketten-ähnlichen Umlagerungen von Atomen, wie sie in Simulationen beobachtet wurden, Legierungskomponenten verschiedener Größen erfasst. Unterschiedliche „Reichweiten“ und damit Diffusionskoeffizienten von Komponenten unterschiedlicher Größe können auf unterschiedliche Amplituden während eines gemeinsamen Sprungereignisses zurückgeführt werden. Auch die im vorhergehenden Abschnitt diskutierte konsistente Temperatur- und Größenabhängigkeit der Diffusion, die auch die kleinste Legierungskomponente Beryllium einschließt, sofern Tracerdiffusionskoeffizienten berücksichtigt werden, legt somit nahe, dass nur ein, und zwar kollektiver, Mechanismus wirksam ist. Das Bild wird abgerundet durch die Messungen des Aktivierungsvolumens der Ni-Diffusion in der unterkühlten Schmelze (Knorr et al. 2000); damit ist in der stark unterkühlten Schmelze von V4 von einem kollektiven Diffusionsmechanismus auszugehen, der mit einem nicht-verschwindenden Aktivierungsvolumen einhergeht, das nicht-lokalisiert, sondern auf mehrere Atome verteilt ist.

Legt man beim Vergleich der Be-Sprungraten mit Diffusionskoeffizienten Tracerdiffusionskoeffizienten zu Grunde, bleibt die Diskrepanz in der beobachteten Temperaturabhängigkeit bestehen (Abbildung 3.17). Es soll im Folgenden gezeigt werden, dass dieser Unterschied nicht auf einen Wechsel im Diffusionsmechanismus zurückgeht, sondern durch strukturelle Änderungen in der stark unterkühlten Schmelze erklärt werden kann¹³. Die beobachtete Diskrepanz wird dabei auf eine Änderung in der Effektivität des

¹³ Eine andere Erklärung geht davon aus, dass die Sprungraten prinzipiell nicht mit in der unterkühlten Schmelze bestimmten Diffusionskoeffizienten vergleichbar seien, weil sich auf der durch die NMR-Sprungraten vorgegebenen Zeitskala die Matrix für alle Temperaturen im Glaszustand befände. Gegen diese Meinung spricht, dass Be-Diffusion und Viskosität in der stark unterkühlten Schmelze entkoppeln und deshalb der dynamische Zustand der Matrix für die Größe der gemessenen Diffusionskoeffizienten nicht relevant ist; eine Einschätzung, die offenbar auch von den Autoren von (Tang et al. 1999) geteilt wird, denn sonst könnte der in der genannten Arbeit vorgenommene Vergleich der NMR-Sprungraten mit Diffusionskoeffizienten im Hinblick auf langreichweitigen Transport so nicht gezogen werden.

Diffusionsmechanismus zurückführt (Rehmet et al. 2001a). Da die NMR-Technik nicht notwendigerweise langreichweitigen Transport misst (insbesondere für kollektive Sprungprozesse von Ketten, bestehend aus vielen Atomen) sondern lokale Änderungen in der Umgebung des Sondenatoms, können strukturelle Änderungen, die die lokale Sprungbarriere nicht ändern, aber die Effektivität des Diffusionsmechanismus beeinflussen, nicht detektiert werden. Tracerdiffusions-Experimente auf der anderen Seite messen *per definitionem* langreichweitigen Transport und können drastisch durch strukturelle Änderungen beeinflusst sein (weil in diesem Fall Aktivierungsenthalpien nicht mehr (nur) Sprungbarrieren widerspiegeln, werden die in der stark unterkühlten Schmelze bestimmten Aktivierungsenthalpien als *effektiv* bezeichnet).

Der Tracerdiffusionskoeffizient D ist mit der Sprungrate Ω über

$$D = \frac{1}{6} f d^2 \Omega, \quad \text{Gleichung 3.33}$$

verknüpft¹⁴, wobei d die mittlere Sprungweite und f den Korrelationsfaktor angibt. Damit ergibt sich

$$f d^2 \cong 7 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \exp(-1,4 \text{ eV} / k_B T). \quad \text{Gleichung 3.34}$$

Aus Simulationen ist bekannt (Schober et al. 1997), dass die mittlere Sprungweite nur einen Bruchteil der atomaren Abstände ausmacht, also wenige Zehntel Å beträgt. In jedem Fall ist die Sprungrate der weniger temperaturabhängige der beiden Faktoren. Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des Produktes muss deshalb der starken Temperaturabhängigkeit des Korrelationsfaktors zugeschrieben werden. Der Korrelationsfaktor gibt den Bruchteil der Sprungereignisse an (3.1.2), die irreversibel sind und damit erfolgreich zum langreichweitigen Transport beitragen; bei einem indirekten Diffusionsmechanismus ist der Korrelationsfaktor auf Grund von Rücksprüngen kleiner als 1. In kristallinen Metallen ist der Korrelationsfaktor der Selbstdiffusion eine Funktion der Kristallstruktur und, da die Struktur nicht temperaturabhängig ist (von Phasenübergängen abgesehen), eine Konstante. Es erscheint plausibel, dass in einer tief unterkühlten Schmelze, deren Struktur sich mit der Temperatur ändert, der Korrelationsfaktor temperaturabhängig wird. Diese mit zunehmender Temperatur einhergehenden Strukturänderungen können als Anstieg des freien Volumens veranschaulicht werden; mit der „Öffnung“ der Struktur geht nach Gleichung 3.34 ein deutlicher Anstieg des

¹⁴ Dieser Zusammenhang ergibt sich im Rahmen einer Random-Walk-Betrachtung (Philibert 1991). Für kristalline Metalle folgt er aus Gleichung 3.10.

Anteils irreversibler Diffusionssprünge einher. Diese Interpretation wird gestützt durch die Beobachtung, dass sich die Be-Sprungrate im NMR-Experiment als unsensibel für strukturelle Relaxation, die während der isothermen Behandlung im Glaszustand auftritt, erweist (Tang et al. 1999), wohingegen Diffusionskoeffizienten auf Grund des ausheilenden freien Volumens drastisch abnehmen (Horvath et al. 1985).

Als Fazit dieses Abschnitts kann festgehalten werden, dass Beryllium am *wahrscheinlichsten* am kollektiven Sprungprozess partizipiert, der in der stark unterkühlten Schmelze für die Diffusion der Legierungskomponenten mittlerer Größe gefunden wurde. Um die scheinbare Diskrepanz zwischen Be-Tracerdiffusionskoeffizienten und NMR-Sprungraten zu erklären, muss kein Wechsel im Diffusionsmechanismus angenommen werden; die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit kann auf strukturelle Änderungen in der stark unterkühlten Schmelze zurückgeführt werden, die die Effektivität des Diffusionsmechanismus drastisch beeinflussen.

3.5.4 Thermodynamischer Faktor

Bei der phänomenologischen Einführung in Abschnitt 3.1.1 wurde bereits einschränkend bemerkt, dass sich der Diffusionskoeffizient nur dann als Proportionalitätskonstante zwischen Teilchenstrom und Konzentrationsgradient ergibt, wenn mit dem Gradienten keine chemischen Triebkräfte verbunden sind. Tatsächlich kann im Rahmen der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik gezeigt werden (Philibert 1991), dass im allgemeinen Fall in Gleichung 3.1 ein Gradient des chemischen Potentials anstelle des Konzentrationsgradienten stehen müsste und im Zusammenhang mit Interdiffusion der so genannte chemische oder Interdiffusionskoeffizient \tilde{D} zu betrachten ist, der mit dem bisher diskutierten Tracerdiffusionskoeffizienten D über den thermodynamischen Faktor ϕ gemäß

$$\tilde{D} = \phi D \qquad \text{Gleichung 3.35}$$

verknüpft ist. Damit ist nicht *a priori* klar, dass der aus einem Interdiffusionsexperiment gewonnene Diffusionskoeffizient eine Aussage über den Selbstdiffusionskoeffizienten erlaubt.

Die Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Faktors ist für ein binäres System durch den Zusammenhang (Philibert 1991)

$$\phi(T) = 1 - \frac{\Delta H_{mix}}{RT} \quad \text{Gleichung 3.36}$$

mit der Mischungsenthalpie ΔH_{mix} und der allgemeinen Gaskonstanten R gegeben. Im Limit sehr hoher Temperaturen geht der thermodynamische Faktor gegen 1. Für den Fall eines fünfkomponentigen Systems kann ein ähnlich einfacher Zusammenhang wie Gleichung 3.36 nicht angegeben werden; insbesondere ist der thermodynamische Faktor nicht mehr universell, sondern von der betrachteten Legierungskomponente abhängig. In jedem Fall bleibt aber der generelle Trend der Temperaturabhängigkeit bestehen. Denn mit steigender Temperatur wird eine Lösung zunehmend ideal; damit nähert sich der thermodynamische Faktor für hohe Temperaturen dem Wert 1 und der Interdiffusionskoeffizient dem Tracerdiffusionskoeffizienten an (Philibert 1991).

Im Falle der Experimente zur Be-Interdiffusion in V4 wurde die Diffusion aus einer etwa 1 μm dicken Deckschicht aus reinem Beryllium in die Legierung V4 untersucht (Geyer et al. 1996). Auch wenn die Anpassung einer geeigneten Lösung der Diffusionsgleichung in Bereichen erfolgte, in denen die Be-Konzentration nahe dem nominellen Be-Gehalt der Legierung war, stellen die so erhaltenen Interdiffusionskoeffizienten nicht notwendigerweise eine gute Näherung für Tracerdiffusionskoeffizienten dar.

Tatsächlich sind die in dieser Arbeit bestimmten Be-Tracerdiffusionskoeffizienten unterhalb von etwa 622 K kleiner, oberhalb dieser Temperatur größer als die Interdiffusionskoeffizienten (Abbildung 3.17). Wie im vorhergehenden Abschnitt 3.5.2 erläutert, ist es möglich, dass die unterhalb 622 K bestimmten Interdiffusionskoeffizienten auf Grund mangelnder Relaxation der Proben keine Gleichgewichtswerte widerspiegeln; sie werden deshalb im Folgenden nicht berücksichtigt. Da im Temperaturbereich von 622 K bis 693 K bei gegebener Temperatur der Tracerdiffusionskoeffizient größer als der Interdiffusionskoeffizient ist, wäre nach Gleichung 3.35 der thermodynamische Faktor demnach kleiner als 1. Anschaulich bedeutet dies, dass der Versuch, den Be-Gehalt der Legierung via Interdiffusion über den nominellen hinaus zu erhöhen, thermodynamisch nicht begünstigt ist, was angesichts des bereits hohen Be-Gehalts der Legierung V4 (dem höchsten innerhalb der Gruppe der Be-haltigen VitreloyTM-Massivgläser) nicht überraschen würde.

Diese Schlussfolgerungen sind bewusst vorsichtig formuliert, weil die vermeintliche Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Faktors, wie sie sich aus dem Vergleich von

Interdiffusions- und Tracerdiffusionsdaten ergebe würde, nicht im Einklang mit der oben beschriebenen erwarteten Annäherung beider Diffusionskoeffizienten bei hohen Temperaturen steht. Tatsächlich zeigen die vorhandenen Daten nämlich einen genau entgegengesetzten Trend (Abbildung 3.17); der Unterschied zwischen Tracer- und Interdiffusionsdaten vergrößert sich mit zunehmender Temperatur. Der thermodynamische Faktor kann also nicht allein für die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Interdiffusionskoeffizienten verantwortlich sein. Auf Grund der prinzipiellen Skepsis gegenüber den Interdiffusionsdaten werden an dieser Stelle keine numerischen Werte für den thermodynamischen Faktor der Be-Diffusion angegeben, obwohl eine Berechnung gemäß Gleichung 3.35 leicht möglich wäre.

3.5.5 Zener-Relation

Unter der Annahme, dass die mit einem Einzelsprung in einem kristallinen Gitter verbundene Aktivierungsenthalpie (vgl. Abschnitt 3.1.2) vollständig auf eine elastische Dehnung des Gitters zurückzuführen ist, kann eine Relation zwischen Aktivierungsentropie ΔS und Aktivierungsenthalpie ΔH aufgestellt werden (Zener 1951):

$$\Delta S = \beta \Delta H ; \quad \text{Gleichung 3.37}$$

die Größe β gibt dabei die Temperaturabhängigkeit des elastischen Schermoduls des Kristalls an. In Verbindung mit der D_0 -Theorie (Gleichung 3.10) folgt die so genannte Zener-Relation zwischen Vorfaktor D_0 und Aktivierungsenthalpie ΔH

$$D_0 = const. \cdot \exp(\beta \Delta H), \quad \text{Gleichung 3.38}$$

die experimentell gut bestätigt wird (Zener 1951).

Bei der Ableitung von Gleichung 3.37 wird von allgemeinen thermodynamischen Regeln Gebrauch gemacht, aber keine kristalline Struktur vorausgesetzt; deshalb sollte Gleichung 3.38 auch für ungeordnete Strukturen anwendbar sein, so lange der Festkörper als elastisch beschrieben werden kann. In metallischen Gläsern kann zwar weder von einer einheitlichen Sprungbarriere ausgegangen werden, noch lässt sich die gemessene effektive Aktivierungsenthalpie Q ohne weiteres als Barriere interpretieren (Abschnitt 3.5.2), dennoch wird empirisch eine Gleichung 3.38 analoge Korrelation gemäß

$$D_0 = A \exp\left(\frac{Q}{B}\right) \quad \text{Gleichung 3.39}$$

gefunden. Die sich ergebenden Parameter A und B sind allerdings deutlich verschieden von den Werten für kristalline Metalle (Sharma et al. 1989).

In Abbildung 3.18 sind die Wertepaare (D_0, Q) zur Selbst- und Fremddiffusion in der unterkühlten Schmelze von V4 eingetragen einschließlich der Arrhenius-Parameter der in dieser Arbeit bestimmten Be-Tracerdiffusion. Eine Anpassung der logarithmisierten Gleichung 3.39 ergibt $A = (10^{-14,2 \pm 0,4}) \text{ m}^2/\text{s}$, und $B = (6,7 \pm 0,1) \times 10^{-2} \text{ eV}$.

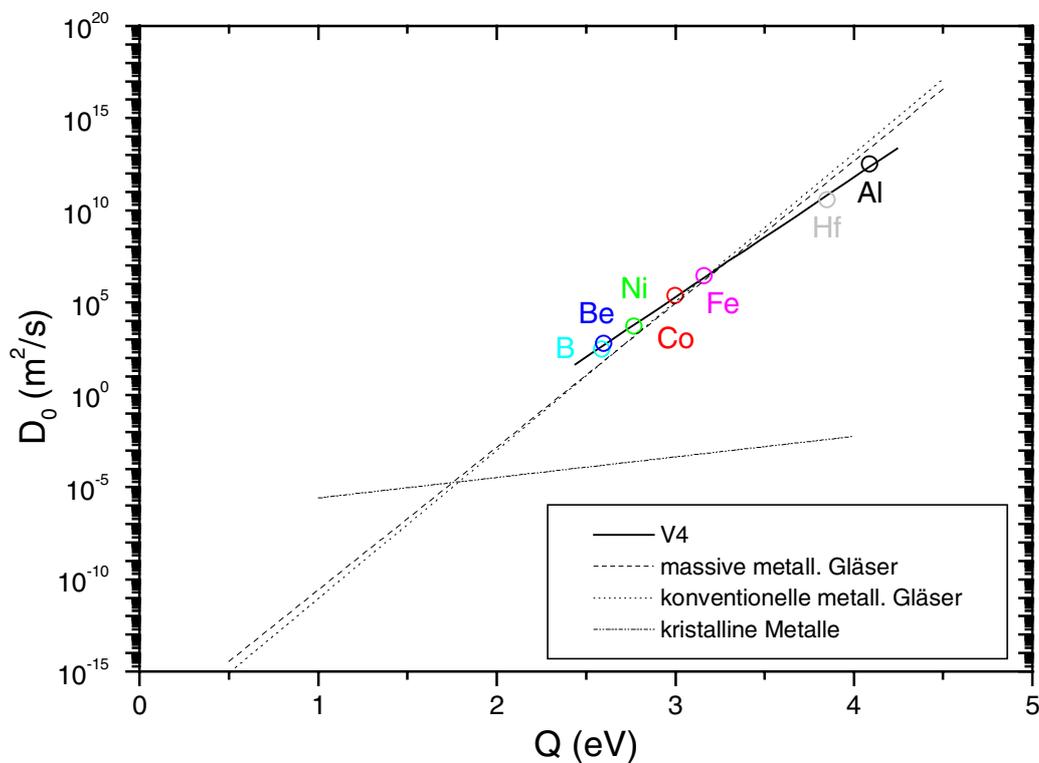


Abbildung 3.18: Halblogarithmische Auftragung des Vorfaktors gegen die effektive Aktivierungsenthalpie. Die Farben wurden in Übereinstimmung mit Abbildung 3.15 gewählt und ermöglichen so eine Zuordnung zu den dort genannten Quellen.

In Abbildung 3.18 sind zusätzlich, basierend auf Angaben in der Literatur, die entsprechenden Anpassungen für kristalline Materialien (Sharma et al. 1993), konventionelle metallische Gläser (Sharma et al. 1989) und metallische Massivgläser (Sharma und Faupel 1999) aufgeführt. Die Anpassung für Massivgläser basiert auf Diffusionsdaten für insgesamt drei Systeme (einschließlich V4), wobei Arrhenius-Parameter aus Anpassungen sowohl im Glas- wie im unterkühlt-flüssigen Zustand herangezogen wurden. Berücksichtigt man die Unsicherheiten in den Anpassungen, die sich aus der Streuung der Arrhenius-Parameter

ergeben, fällt die Gerade für V4 mit denen für konventionelle und massive metallische Gläser zusammen.

Es ist vermutet worden, dass der Verlauf für amorphe Metalle ein Charakteristikum der ungeordneten Struktur sei und einen von kristallinen Metallen verschiedenen (kollektiven) Diffusionsmechanismus widerspiegele. So haben Sharma und Faupel versucht, Gleichung 3.10 auf der Basis des Freien-Volumen-Modells derart zu modifizieren, dass die Größenordnungen der Parameter A und B für metallische Gläser und unterkühlte Schmelzen korrekt wiedergegeben werden (Sharma und Faupel 1999). Jedoch ist auch eine von der Zenerschen Ableitung unabhängige Erklärung für die beobachtete Korrelation denkbar; eine solche Erklärung scheint auch deshalb wünschenswert, weil eine unterkühlte Schmelze eher als viskoelastischer Festkörper denn als vollständig elastischer Festkörper beschreibbar (Jäckle 1986) und damit eine grundlegende Voraussetzung der Ableitung nicht erfüllt ist.

Es ist seit langem bekannt (Limoge und Grandjean 1997), dass im Falle sich schneidender Arrhenius-Geraden eine Korrelation wie Gleichung 3.39 aus mathematischen Gründen folgt und insbesondere für den Parameter B gilt:

$$B = k_B T_{cr} \qquad \text{Gleichung 3.40}$$

mit der gemeinsamen Schnitt-Temperatur T_{cr} und der Boltzmann-Konstanten k_B . Es soll im Folgenden versucht werden, diesen mathematischen Sachverhalt mit physikalischem Leben zu füllen.

In Abschnitt 3.5.2 wurde erläutert, dass die Entkopplung der Tracerdiffusion in der stark unterkühlten Schmelze bei einer Temperatur erfolgt, die sich näherungsweise als Schnittpunkt der extrapolierten Arrhenius-Geraden der verschiedenen Diffusanten ergibt; diese Temperatur kann also als die gesuchte Temperatur T_{cr} identifiziert werden. Damit ergibt sich als nützlicher Aspekt der $D_0 - Q$ -Auftragung über Gleichung 3.40 eine einfache Methode, um die gemittelte gemeinsame Schnitt-Temperatur zu bestimmen; die Anpassung ergibt für V4 $T_{cr} = (775 \pm 14)$ K in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 3.5.2 gefundenen Werten.

Die Schnitt-Temperatur ist zunächst eine materialabhängige Größe. Verschiedene Legierungen besitzen im Allgemeinen unterschiedliche Entkopplungstemperaturen, und diese Unterschiede sind auch in der $D_0 - Q$ -Auftragung sichtbar. Sie sind aber im Vergleich zur Diskrepanz zwischen dem Verlauf für kristalline und amorphe Metalle vernachlässigbar, sodass eine gemeinsame Behandlung aller Systeme wie in (Sharma und Faupel 1999)

gerechtfertigt erscheint. Aus dem gleichen Grund können auch die (nach dem in Abschnitt 3.5.2 Gesagten nicht eindeutigen, weil vom Relaxationszustand abhängigen) Arrhenius-Geraden der Diffusion im Glaszustand mit einbezogen werden. Diese Geraden schließen für jeden Diffusanten stetig bei der jeweiligen „Knicktemperatur“ an die Arrhenius-Gerade in der unterkühlten Schmelze an; die resultierenden Schnitt-Temperaturen sind zwar deutlich zu unterscheiden von der oben genannten gemeinsamen und wohldefinierten Schnitt-Temperatur T_{cr} , die Unterschiede fallen aber in einer $D_0 - Q$ -Auftragung, die auch den Verlauf für kristalline Metalle enthält, kaum ins Gewicht. Ein Zahlenbeispiel soll die Aussagen illustrieren: Bei einem Unterschied zwischen der gemeinsamen Schnitt-Temperatur und einer der „Knicktemperaturen“ von 150 K ist $\Delta B/B = \Delta T_{cr}/T_{cr} = 0,19$. Um in die Nähe des Verlaufs für kristalline Metalle zu gelangen, wäre aber eine 25mal so große Variation erforderlich. Analoges gilt für den Parameter A .

Die hier vorgeschlagene Erklärung für die beobachtete $D_0 - Q$ -Korrelation beruht auf der charakteristischen Temperaturabhängigkeit der Diffusion in unterkühlten Schmelzen; dass auch der zu Grunde liegende Diffusionsmechanismus ungleich einem in kristallinen Systemen beobachteten Mechanismus ist (Abschnitt 3.5.3), kann nicht zusammenhanglos gesehen, aber nicht unmittelbar aus dem Verlauf der $D_0 - Q$ -Geraden für amorphe Metalle geschlossen werden. Dass auch die durch Be-Tracerdiffusionsmessungen in Frage gestellten Be-Interdiffusionsdaten sich zwanglos auf die Gerade in der $D_0 - Q$ -Auftragung einfügen, spricht nicht gegen die vorgeschlagene Erklärung, sondern belegt nur, dass aus mathematischen Gründen *jede* Gerade, die die vorhandenen Arrhenius-Geraden aus Tracerdiffusions-Untersuchungen in der Nähe der vorhandenen Schnitt-Temperaturen schneidet, die Korrelation erfüllt, aber eben nicht jede Gerade physikalisch sinnvoll ist.

Es sei abschließend darauf hingewiesen, dass die so genannte Keyes-Relation (Keyes 1958) zwischen Aktivierungsvolumen und -enthalpie der Diffusion, die wie die Zener-Relation auf der Annahme eines elastischen Festkörpers beruht, für metallische Gläser nicht allgemein bestätigt werden konnte (Klugkist et al. 1998a).

4 Temperaturabhängigkeit des freien Volumens im Massivglas $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$

Dieses Kapitel behandelt die Temperaturabhängigkeit des freien Volumens im Glaszustand und im unterkühlt-flüssigen Zustand der Legierung $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ (V4) und gliedert sich wie folgt: Das erste Unterkapitel gibt eine geraffte Übersicht zur strukturellen Relaxation in metallischen Gläsern und zum freien Volumen in Gläsern und unterkühlten Schmelzen, insbesondere werden relevante Untersuchungen, die mittels Positronenlebensdauer-Spektroskopie durchgeführt wurden, wiedergegeben. Im folgenden Unterkapitel wird näher auf experimentelle Details dieser Methode, soweit sie für diese Arbeit von Bedeutung sind, eingegangen. In den beiden abschließenden Unterkapiteln werden die gewonnenen Ergebnisse dargestellt und diese im Hinblick auf die strukturellen Änderungen im Glaszustand und in der unterkühlten Schmelze diskutiert.

4.1 Strukturelle Relaxation und freies Volumen in metallischen Gläsern und unterkühlten Schmelzen

Ein Glas ist ein Nicht-Gleichgewichtszustand in zweierlei Hinsicht: Zum einen im Hinblick auf den thermodynamisch stabilen kristallinen Zustand, zum anderen im Hinblick auf den unterkühlt-flüssigen Zustand, den es mit Durchlaufen des Glasüberganges verlassen hat. Weil ein Glas sich also im Hinblick auf die unterkühlte Schmelze im Nicht-Gleichgewicht befindet, kann es zu struktureller Relaxation kommen, die das System näher an diesen Gleichgewichtszustand bringt.

Will man den Glaszustand eindeutig und vollständig charakterisieren, z.B. im Rahmen einer (Gleichgewichts-) thermodynamischen Beschreibung, ist im Vergleich zur Beschreibung einer unterkühlten Schmelze die Angabe eines weiteren geeigneten Parameters erforderlich (Nieuwenhuizen 1998). Dieser kann z.B. die Abkühlrate oder das in Abschnitt 3.2.1.1 eingeführte freie Volumen sein (vgl. Abbildung 1.1). Strukturelle Relaxation kann folglich in Abhängigkeit von einem dieser Parameter beschrieben werden. Um die Problematik einer genauen Festlegung des freien Volumens zu umgehen, knüpfen Veranschaulichungen der strukturellen Änderungen häufig bei der in Abbildung 1.1 gezeigten Temperaturabhängigkeit des (spezifischen) Volumens von unterkühlter Schmelze und Glas an. Die Differenz zwischen dem Volumen der unterkühlten Schmelze und dem eines Glases bei gegebener Temperatur wird dem so genannten Exzessvolumen des Glases zugeschrieben, und strukturelle Relaxation

kann dann als irreversibles Ausheilen von Exzessvolumen beschrieben werden. Diese Vorgehensweise ist für ein qualitatives Verständnis der Relaxationsvorgänge in metallischen Gläsern ausreichend (Egami 1981). Weitergehende Unterscheidungen wie z.B. nach besetztem Volumen, interstitiellem Volumen oder Lochvolumen, die beispielsweise bei Polymeren vorgenommen werden (Nagel 1999), sind bei dichtest gepackten Metallen nicht üblich.

Strukturelle Relaxation ist für konventionelle metallische Gläser seit langem bekannt (Egami 1981); massive metallische Gläser bieten im Gegensatz zu konventionellen Gläsern auf Grund ihrer thermischen Stabilität gegen Kristallisation die Möglichkeit, experimentelle Untersuchungen bis in die unterkühlte Schmelze auszudehnen und damit potentiell den Relaxationsvorgang vollständig, d.h. bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes der unterkühlten Schmelze, verfolgen zu können.

Strukturelle Relaxation beeinflusst praktisch alle makroskopischen Eigenschaften eines Glases (Egami 1981). So sind Untersuchungen zum Verhalten der Viskosität und der Enthalpie (Busch und Johnson 1998) sowie zur Diffusion (Zumkley et al. 2001) während der strukturellen Relaxation des Massivglases V4 durchgeführt worden.

Eine direktere Methode, um strukturelle Relaxation und die einhergehende Variation des freien Volumens auf mikroskopischer Ebene zu studieren, bietet die Positronenlebensdauer-Spektroskopie („positron annihilation lifetime spectroscopy“, PALS). Messsonde dieser Methode ist das Positron, das Antiteilchen des Elektrons, dessen Lebensdauer in Festkörpern mit der Elektronendichte korreliert und deshalb Aufschluss über Defekte bzw. Hohlräume in Festkörpern geben kann (Krause-Rehberg und Leipner 1999). PALS kann insbesondere eingesetzt werden, um auf atomarer Skala Änderungen des freien Volumens z.B. auf Grund von struktureller Relaxation und Kristallisation eines metallischen Glases (Krištiakova et al. 1995, Krištiakova et al. 1996, Asoka-Kumar et al. 2000) oder auf Grund mechanischer Belastung zu verfolgen (Flores et al. 2001).

Eine Möglichkeit, *systematisch* strukturelle Relaxation zu untersuchen, ergibt sich, wenn die Temperaturabhängigkeit des freien Volumens während einer isochronen Temperaturbehandlung verfolgt wird. Eine solche Untersuchung wurde erstmals an einem metallischen Massivglas von C. Nagel in Kiel vorgenommen, und zwar an den Massivgläsern $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ (V4) und $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ (Nagel et al. 1998, Nagel et al 1999a,

Nagel et al. 1999b). Abbildung 4.1 gibt die für die Legierung V4 gefundenen Ergebnisse wieder.

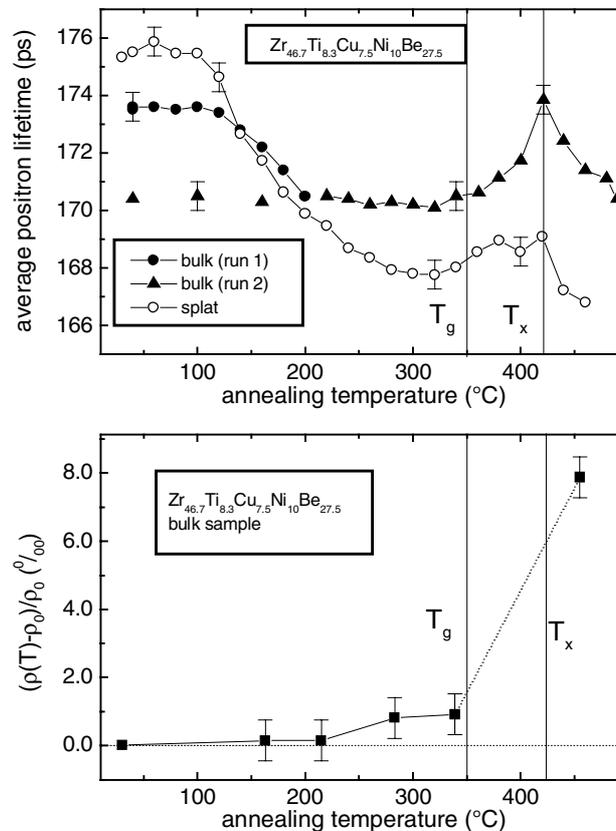


Abbildung 4.1: Mittlere Lebensdauer aus PALS-Experimenten (oben) bzw. relative Dichtenänderung (unten) in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur (aus Nagel et al. 1998).

Danach stellt die mittlere Positronen-Lebensdauer ein Maß für das Exzessvolumen des Glases dar (vgl. Abschnitt 4.2.2). Die massive („bulk“) V4-Probe zeigt im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 200°C einen Abfall der mittleren Lebensdauer, der von den Autoren als Ausdruck der strukturellen Relaxation angesehen wird. Der Anstieg oberhalb von 350°C wird mit dem Anstieg des freien Volumens in der stark unterkühlten Schmelze identifiziert und der Abfall oberhalb von etwa 420°C auf die Kristallisation der Probe zurückgeführt. Eine dünne („splat“) Probe zeigt ein qualitativ ähnliches Bild, jedoch ist insbesondere der auf den Anstieg des freien Volumens in der unterkühlten Schmelze zurückgeführte Anstieg der mittleren Lebensdauer weniger ausgeprägt. Dieser Umstand wird von den Autoren damit erklärt, dass während des Abkühlens von der Auslagerungstemperatur auf die Messtemperatur (Raumtemperatur) freies Volumen an der Oberfläche ausheilt und deshalb bei einer Probe geringerer Ausdehnung auf Grund kürzerer Transportwege der Ausheilprozess effektiver sei („Geometrie-Effekt“).

Am Massivglas $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ gewonnene Ergebnisse ähneln teilweise den an V4 bestimmten und sind entsprechend interpretiert worden (Tießen 2000). Jedoch führt bei $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ der Anstieg bei hohen Temperaturen auf mittlere Lebensdauern, die oberhalb der Lebensdauern der unbehandelten Proben liegen. Da die in (Tießen 2000) realisierten Kühlraten kleiner sind als typische Kühlraten bei der Herstellung eines Massivglases und umso mehr Exzessvolumen eingeschreckt wird, je höher die Abkühlrate ist (vgl. Abbildung 1.1), kann der beobachtete Anstieg der mittleren Positronenlebensdauer nicht vollständig auf die Neubildung freien Volumens in der unterkühlten Schmelze zurückgeführt und ein Einfluss der durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesenen Kristallisation der Proben nicht ausgeschlossen werden (Tießen 2000).

Bei der in der vorliegenden Arbeit im Rahmen der ersten Messreihe durchgeführten Wiederholung isochroner Messungen an der Legierung V4 ist das Augenmerk deshalb auf eine sorgfältige strukturelle Charakterisierung der Proben nach jedem Auslagerungsschritt gerichtet.

Die Menge des beim Abkühlen eingefrorenen Exzessvolumens hängt wesentlich davon ab, bei welcher Temperatur der Glasübergang stattgefunden hat. Da die Glasübergangstemperatur kühlratenabhängig ist, kann (nur) durch geeignete Variation der Kühlrate unterschiedlich viel Exzessvolumen eingestellt werden (Abbildung 1.1). Damit ist fraglich, ob mittels isochroner Temperaturbehandlung die Variation des freien Volumens in der unterkühlten Schmelze prinzipiell beobachtet werden kann. Deshalb sollen im Rahmen einer zweiten Messreihe PALS-Messungen an unterschiedlich schnell abgekühlten Proben durchgeführt werden. Die Frage, ob die experimentell realisierbare Variation der Kühlrate ausreicht, um messbare Änderungen in der mittleren Lebensdauer herbeizuführen und damit tatsächlich die Temperaturabhängigkeit des freien Volumens in der unterkühlten Schmelze nachzuweisen, kann nur im Versuch geklärt werden.

4.2 Experimentelle Methodik: Positronenlebensdauer-Spektroskopie

Die Positronen-Messtechnik wurde in Kiel durch C. Nagel aufgebaut und ist in der zugehörigen Dissertation (Nagel 1999) und den Diplomarbeiten (Günther 1998, Erichsen 1999, Tießen 2000) beschrieben. An dieser Stelle soll deshalb nur insoweit auf experimentelle Details eingegangen werden, als deren Kenntnis für die Diskussion der Messungen unabdingbar ist oder von bisherigen Vorgehensweisen abgewichen wurde. Alle in

dieser Arbeit gezeigten PALS-Messungen erfolgten in Zusammenarbeit mit Katja Günther-Schade; in ihrer parallel entstandenen Dissertation (Günther 2001) sind die eingesetzten Anlagen, insbesondere seit (Nagel 1999) durchgeführte Modifikationen, ausführlich beschrieben.

4.2.1 Positronenquelle

Als Positronenquelle wurde das Radioisotop ^{22}Na eingesetzt, dessen Halbwertszeit 2,6 Jahre beträgt. Der radioaktive Zerfall (vgl. Abbildung 4.2) dieses Isotops läuft über einen β^+ -Prozess, bei dem ein Positron emittiert wird, oder über Elektroneneinfang (EC) ab. In 99,9% der Fälle wird ein angeregter Zwischenzustand des ^{22}Ne erreicht, der mit einer Halbwertszeit von 3,7 ps unter Aussendung eines γ -Quants der Energie 1,274 MeV in den Grundzustand von ^{22}Ne übergeht. Die Emission dieses γ -Quant wird benutzt, um den Zeitpunkt der Positronenemission festzulegen. Wesentlich seltener (0,1%) ist der direkte β^+ -Zerfall in den Grundzustand von ^{22}Ne .

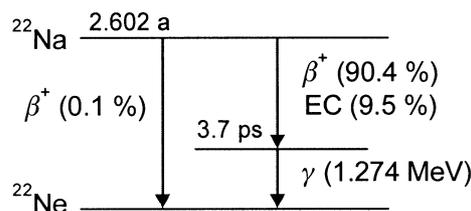


Abbildung 4.2: Zerfallsschema des Isotops ^{22}Na (aus Krause-Rehberg und Leipner 1999).

Das Isotop ^{22}Na liegt in Form einer wässrigen NaCl-Lösung vor (Hersteller: Amersham Pharmacia Biotech). Diese Lösung kann nun entweder direkt auf die zu untersuchenden Proben aufgetropft und eingetrocknet werden oder aber die Lösung wird zuvor in eine Kaptonfolie eingebracht und diese als die Aktivität vollständig umschließende, so genannte Kaptonfolienquelle benutzt. Proben, bei denen die Quelle direkt aufgebracht wurde, können auf Grund der Kontamination kaum noch für andere Experimente benutzt werden, außerdem muss jede Probe neu betropft werden. Eine Kaptonfolienquelle kann dagegen für mehrere Proben verwendet werden, besitzt aber den Nachteil, dass eine weitere Lebensdauer in der Auswertung berücksichtigt werden muss (vgl. Abschnitt 4.2.4). Da der strukturelle Zustand der V4-Proben nach jeder Auslagerung mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden sollte, kam für die PALS-Messungen an isochron ausgelagerten Proben nur eine Kaptonfolienquelle in Frage. Um den Anschluss an die Experimente in (Nagel 1999)

herzustellen, wurde in einem weiteren, zeitlich verkürzten isochronen Experiment auch eine direkt aufgebrachte Quelle eingesetzt. Die Experimente zur Ratenabhängigkeit des Glasübergangs wurden ebenfalls mit der oben erwähnten Kaptonfolienquelle durchgeführt.

Beide Quellentypen sind nur bei nicht zu hohen Auslagerungstemperaturen stabil; bei einer direkt aufgetropften Quelle kann das NaCl bei zu hoch gewählten Temperaturen abdampfen und, wenn die Quelle nicht vollständig von Probenmaterial umgeben ist, Anlass für Messartefakte geben (Lühr-Tank 1983); unter Normaldruck schmilzt NaCl bei 1074 K und siedet bei 1738 K (Brandes und Brook 1992). Die Kaptonfolienquelle kann bei zu hohen Temperaturen ebenfalls Schaden nehmen (Ghosh und Mittal 1996), d.h. Aktivität freisetzen, und wurde deshalb in dieser Arbeit für Auslagerungstemperaturen oberhalb von 573 K während der Glühungen aus der PALS-Anlage entfernt.

Die Aktivität der Positronenquellen muss hinreichend gering sein (hier ca. 1,1 MBq), um sicherzustellen, dass sich im Mittel nur ein Positron in der Probe befindet. Die Präparation einer Kaptonfolienquelle ist ausführlich in (Günther 1998) beschrieben.

4.2.2 Positronen in Metallen

Die Lebensdauer des Positrons im Vakuum ist unbegrenzt. In Materie kommt es dagegen zu der charakteristischen Folge von Thermalisation, Diffusion, Trapping und schließlich Annihilation des Positrons. Abbildung 4.3 zeigt diese Prozesse schematisch und nennt die für die Prozesse typischen Zeiten bzw. Längen. Die Lebensdauer des Positrons ist bestimmt durch die Elektronendichte in materialtypischen Hohlräumen (z.B. Leerstellen in kristallinen Metallen) und kann deshalb Aufschluss über Art und Konzentration solcher Hohlräume geben (Krause-Rehberg und Leipner 1999).

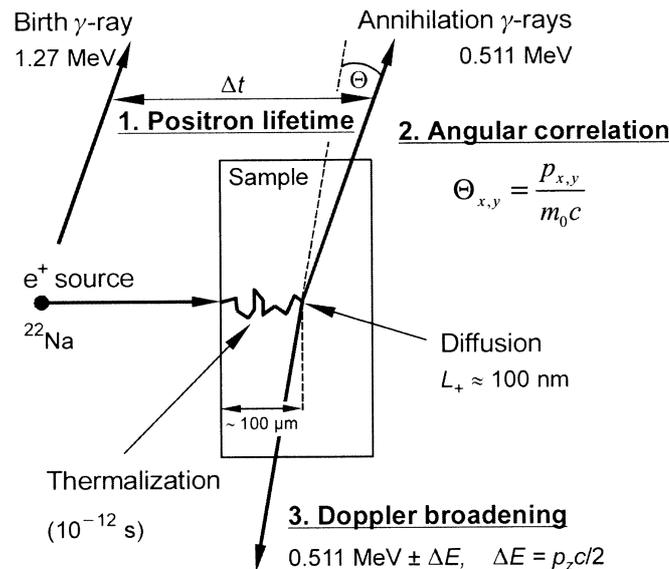


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Wechselwirkung eines Positrons mit einem Metall oder Halbleiter (aus Krause-Rehberg und Leipner 1999). Wegen der freien Elektronen kommt es in Metallen nicht zur Bildung des Positroniums, eines metastabilen gebundenen Zustands eines Elektron-Positron-Paares (Mogensen 1995).

Im Rahmen der Positronenlebensdauer-Spektroskopie wird die Lebensdauer als Zeitdifferenz zwischen der Registrierung des praktisch simultan zum Positron erzeugten 1,27 MeV γ -Quants („Startquant“) und der Registrierung eines der beiden 511 keV γ -Quanten („Stoppquant“), die bei der Annihilation des Positrons mit einem Elektron entstehen, gemessen. Die beiden 511 keV γ -Quanten werden nahezu kollinear emittiert; Abweichungen vom 180°-Winkel und die Form der durch den Dopplereffekt verbreiterten 511 keV-Linie erlauben Rückschlüsse auf die Impulsverteilung der annihilierten Elektron-Positron-Paare und sind Ausgangspunkte der so genannten Winkelkorrelations-Methode bzw. der Dopperverbreiterungs-Spektroskopie. Gegenstand dieser Arbeit sind jedoch ausschließlich mittels PALS gewonnene Ergebnisse.

Eine Sandwich-Anordnung der Quelle zwischen zwei identischen und genügend dicken Proben gewährleistet, dass alle Positronen, auch an der Probenoberfläche reflektierte, in einer der beiden Proben (oder in der Quelle) zerstrahlen. Die kinetische Energie der Positronen unterliegt einer Verteilung und kann bis zu 540 keV betragen (Krause-Rehberg und Leipner 1999); es resultieren maximale Eindringtiefen von wenigen hundert Mikrometern. Die Dicke der V4-Proben, die im Übrigen aus dem gleichen Stab, aus dem auch alle Diffusionsproben gesägt wurden, stammen, wurde mit 0,7 mm entsprechend groß gewählt.

Die Proben wurden so eingebaut, dass die spiegelnd polierte Seite der Positronenquelle zugewandt war.

4.2.3 Lebensdauer-Spektrometer

Abbildung 4.4 zeigt schematisch den Aufbau eines Positronenlebensdauer-Spektrometers. Start- und Stoppquant werden in Szintillator/Photomultiplier (PM)-Detektoren registriert und diese Information als analoges elektrisches Signal weitergegeben; dabei ist die Spannungsamplitude des PM-Signals ein Maß für die Energie eines detektierten γ -Quants. Liegt die Amplitude im vorgegebenen Fenster des Diskriminators (CF), wird ein Impuls auf den Zeit-Impuls-Konverter (TAC) gegeben. Dieser wandelt die Zeitdauer t zwischen Start- und Stopp-Signal in einen Impuls mit einer der Zeitdauer proportionalen Amplitude. Um den linearen Arbeitsbereich des TAC zu erreichen, wird das Stopp-Signal durch den Einbau eines zusätzlichen Kabels verzögert. Der TAC-Impuls wird von einem Vielkanalanalysator einem Messkanal zugeordnet und als Ereignis gezählt. Ist eine vorgegebene Anzahl von Ereignissen erfasst worden (in dieser Arbeit 3×10^6), wird das gesamte Lebensdauer-Spektrum $N(t)$ von einem Rechner ausgelesen und gespeichert. Nähere Angaben zu den eingesetzten Geräten sind in (Nagel 1999) zu finden.

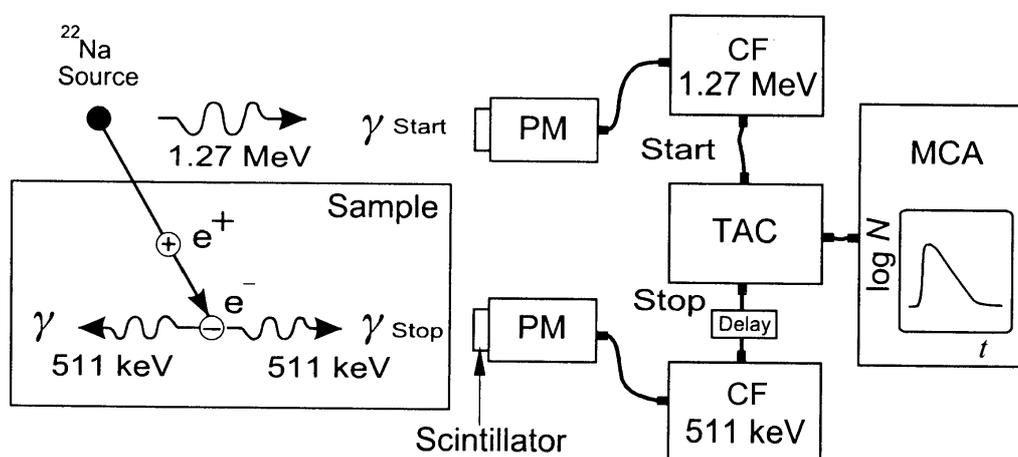


Abbildung 4.4: Aufbau eines Positronenlebensdauer-Spektrometers (nach Krause-Rehberg und Leipner 1999).

4.2.4 Auswertung der Spektren

Das gemessene Lebensdauer-Spektrum $N(t)$ stellt im Wesentlichen eine Faltung des Zerfalls-Spektrums mit der apparativen Auflösungsfunktion $R(t)$ dar (Krause-Rehberg und

Leipner 1999). Liegen n Annihilationszentren der isolierten Positronen vor, besteht das Zerfalls-Spektrum aus $n+1$ Summanden:

$$N(t) = \sum_{i=1}^n (a_i * R)(t) + B \quad \text{mit} \quad a_i(t) = A_i \exp(-t/\tau_i). \quad \text{Gleichung 4.1}$$

Hierbei sind τ_i und $A_i\tau_i$ die Lebensdauer bzw. die Intensität der i -ten Komponente im Zerfalls-Spektrum sowie B ein konstanter Untergrund. Neben der Lebensdauer, die der Zerstrahlung im defektfreien Volumen zugeordnet werden kann, ergibt sich für jede der n Hohlraumarten, in der Positronen zerstrahlen, eine weitere Lebensdauer. Die Auflösungsfunktion kann häufig durch eine Gaußfunktion beschrieben werden, deren Halbwertsbreite die apparative Zeitauflösung kennzeichnet, und kann durch Messungen an einer Substanz mit bekannter Lebensdauer (hier Aluminium) bestimmt werden (Krause-Rehberg und Leipner 1999). Eine Quellkorrektur ist erforderlich, weil ein Teil der Positronen bereits in der Quelle zerstrahlt. Wird, wie in dieser Arbeit, die Quellsalzlösung direkt aufgetropft oder werden Kaptonfolienquellen verwendet, reduziert sich das Lebensdauer-Spektrum der Quelle auf eine einzige anzupassende Komponente (Krause-Rehberg und Leipner 1999).

Die Anpassung des durch Gleichung 4.1 gegebenen Modell-Spektrums an das experimentell bestimmte Lebensdauer-Spektrum geschah in dieser Arbeit mit Hilfe des Programms PATFIT88 (Kirkegaard et al. 1989). Für alle Spektren dieser Arbeit erwies sich in Übereinstimmung mit (Nagel 1999) eine einkomponentige Anpassung als ausreichend. Da bei einem amorphen Festkörper von einer Verteilung von Hohlräumen unterschiedlicher Größe auszugehen ist, kann diese einzige so genannte *mittlere* Lebensdauer als repräsentativ für den Schwerpunkt dieser Verteilung angesehen werden (Krause-Rehberg und Leipner 1999).

Es zeigt sich, dass die ermittelte Lebensdauer vom Totaldruck des Rezipienten abhängig ist. Deshalb wurden nur Spektren ausgewertet, die nach Erreichen des Enddrucks der Anlage (1×10^{-6} mbar) aufgenommen wurden. Pro Auslagerungstemperatur wurden mindestens drei Spektren gemessen und die jeweiligen Lebensdauern gemittelt. Die für die mittleren Lebensdauern angegebenen Fehler sind die entsprechend gemittelten, vom Programm PATFIT88 angegebenen Fehler aus der Anpassung des Lebensdauer-Spektrums.

4.2.5 Wärmebehandlung der Proben

Wünschenswert wäre eine *in-situ*-Messung der mittleren Lebensdauer in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur in Analogie z.B. zur Messung der spezifischen Wärmekapazität

mittels Kalorimetrie (vgl. Abbildung 2.3). Aus zwei Gründen lässt sich dieser Wunsch, zumindest mit der in Kiel vorhandenen Technik, nicht verwirklichen. Zum einen dauert die Aufnahme eines Spektrums etwa drei Stunden, sodass der zur Verfügung stehende Temperaturbereich auf Grund der begrenzten thermischen Stabilität der metallischen Gläser gegen Kristallisation nach oben hin wesentlich verkürzt würde. Diese Herausforderung könnte möglicherweise durch Messungen an einem Positronen-Strahl bewältigt werden, weil sich in diesem Fall auf Grund höherer Intensitäten die Messdauern verkürzen ließen (Krause-Rehberg und Leipner 1999). Schwerer wiegt, dass zum anderen die *in-situ* gemessene mittlere Lebensdauer im Glaszustand nicht mit dem freien Volumen korreliert ist, sondern durch so genannte Detrapping-Effekte beeinflusst wird, weil Positronen, die nur leicht an Senken gebunden sind, diese durch thermische Aktivierung verlassen können (Nagel 1999).

Einen Ausweg bieten isochrone Messungen, bei denen die zu untersuchenden Proben in definierten Temperaturschritten für konstante Zeiten angelassen werden, die PALS-Messungen jedoch bei Raumtemperatur durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurde für die erste Messreihe ein isochrones Temperaturprogramm verwirklicht, bei dem die Proben im Temperaturbereich von 303 K bis 773 K bzw. 633 K bis 773 K in Schritten von 10 K jeweils 15 min ausgelagert wurden. Während der PALS-Messungen wurde die Temperatur auf 303 K geregelt („Raumtemperatur“). Die isochronen Glühungen erfolgten im Probenhalter der PALS-Anlage; dieser ist in (Nagel 1999) beschrieben.

Die zweite Messreihe umfasst Experimente, bei denen die Proben mit möglichst unterschiedlichen Raten abgekühlt werden sollten. Da die Abkühlrate beim PALS-Probenhalter am Ort der Probe weniger als 1 K/s beträgt und nur in engen Grenzen variiert werden kann, wurden deshalb im Rahmen der zweiten Messreihe ausschließlich *ex-situ*-Glühungen durchgeführt, die in dem sonst für Diffusionsglühungen benutzten Strahlungsöfen erfolgten. Dieser ermöglicht eine zuverlässige Temperaturmessung bei geringer Trägheit des Heizsystems. Die *ex-situ*-Glühung bedeutet auf keinen Fall eine Verschlechterung, weil auf Grund der für die PALS-Messungen verwendeten Kaptonfolienquelle Detektoren und Proben ohnehin zwischen den einzelnen Messungen bewegt werden müssen.

Um auf der Materialseite einheitliche Bedingungen gewährleisten zu können, wurden die Messungen der zweiten Messreihe an einem einzigen Probenpaar durchgeführt. Die Glühtemperatur 663 K und die Glühdauer von jeweils 5 min wurden deshalb so gewählt, dass zum einen die Glühungen in der unterkühlten Schmelze durchgeführt wurden (und zwar oberhalb der höchsten bei den realisierten Abkühlraten zu erwartenden

Glasübergangstemperatur) und zum anderen gemäß dem ZTU-Diagramm (Abbildung 3.6) auch bei mehrmaliger Glühung genug Zeit zur Verfügung stand, um eine Kristallisation während der Glühung und des Abkühlens auszuschließen. Für den Zustand nach dem Akühlen ist die Abkühlrate relevant, die im Temperaturbereich, in dem der Glasübergang stattfindet (vgl. Abschnitt 4.4.2), erreicht wird. Da beim Strahlungssofen die Proben nicht mit einem Kühlmittel gekühlt werden können, ergibt sich die größte Kühlrate durch „freies“ Kühlen, das durch Wärmeabstrahlung und -leitung erfolgt. Im Temperaturbereich von 290K-370K beträgt die Kühlrate dabei etwa 2-3 K/s. Kühlraten von 0,3 K/s und 0,03 K/s können durch geregeltes Abkühlen eingestellt werden, d.h. der Abkühlvorgang wird durch Heizen verlangsamt. Für die unbehandelten („as quenched“) Proben wurde eine Abkühlrate von 100 K/s geschätzt. Nach jedem Abkühlvorgang wurde die Amorphizität der Proben mittels Röntgendiffraktometrie verifiziert und die Proben anschließend bei 303 K mittels PALS untersucht.

4.3 Ergebnisse

Abbildung 4.5 zeigt die mittleren Lebensdauern aus den PALS-Messungen, die mit Hilfe der Kaptonfolienquelle an einem isochron ausgelagerten V4-Probenpaar erhalten wurden. Im Rahmen der experimentellen Fehler ist die mittlere Lebensdauer von 303 K bis 483 K konstant, zeigt anschließend bis 713 K einen Abfall von insgesamt etwa 7 ps und steigt schließlich bis zur höchsten von 773 K wieder um etwa 3 ps an. Eine Schlussglühung bei 773 K für 2 h führt im Rahmen der Fehler zu keiner weiteren Änderung der mittleren Lebensdauer. Eine Auswahl der nach jedem Temperaturschritt gemessenen Röntgendiffraktogramme ist in Abbildung 4.7 gezeigt, und zwar für den Temperaturbereich, in dem die Kristallisation der Proben erfolgt.

In Abbildung 4.6 sind die mittleren Lebensdauern nach isochroner Auslagerung für das V4-Probenpaar gezeigt, bei dem die Quelle direkt aufgebracht wurde. Die Proben wurden durch eine 20-minütige Glühung bei 623 K vorrelaxiert, während der die Lebensdauer 172,0 ps auf 163,7 ps abnahm (nicht gezeigt). Die isochrone Behandlung startete bei 633 K und wurde wiederum bis 773 K durchgeführt. Die Lebensdauer ist bis 713 K konstant und zeigt oberhalb dieser Temperatur bis zu 773 K einen monotonen Abfall um etwa 8 ps.

Auf Grund der unterschiedlichen Quellen sind die Absolutwerte der Lebensdauern beider Proben nicht vergleichbar, relative Änderungen der Lebensdauer in Abhängigkeit von der Temperatur dagegen schon (Günther 1998).

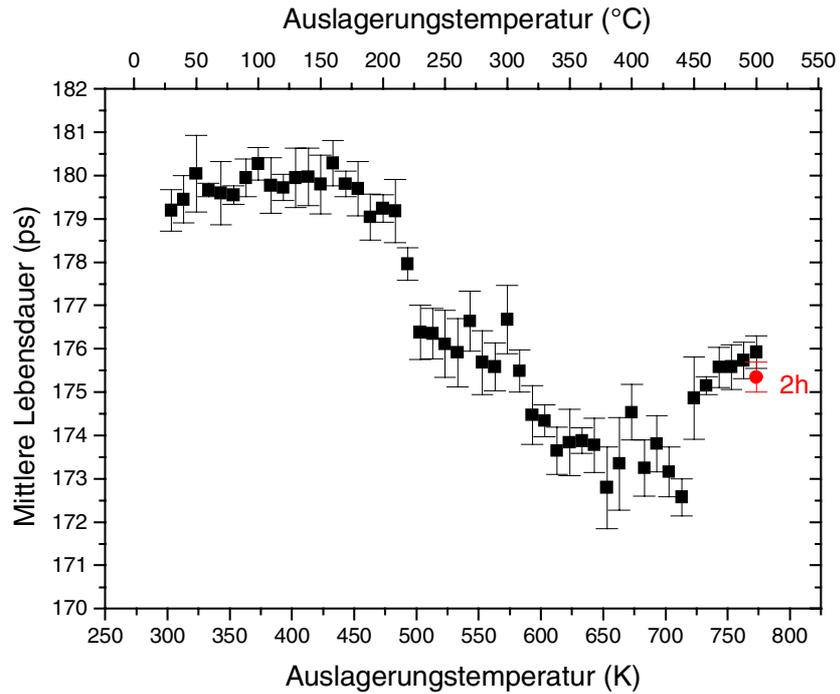


Abbildung 4.5: Mittlere Lebensdauer in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur bei isochroner Versuchsführung (Kaptonfolienquelle). Schlussglühung für 2h bei 500°C.

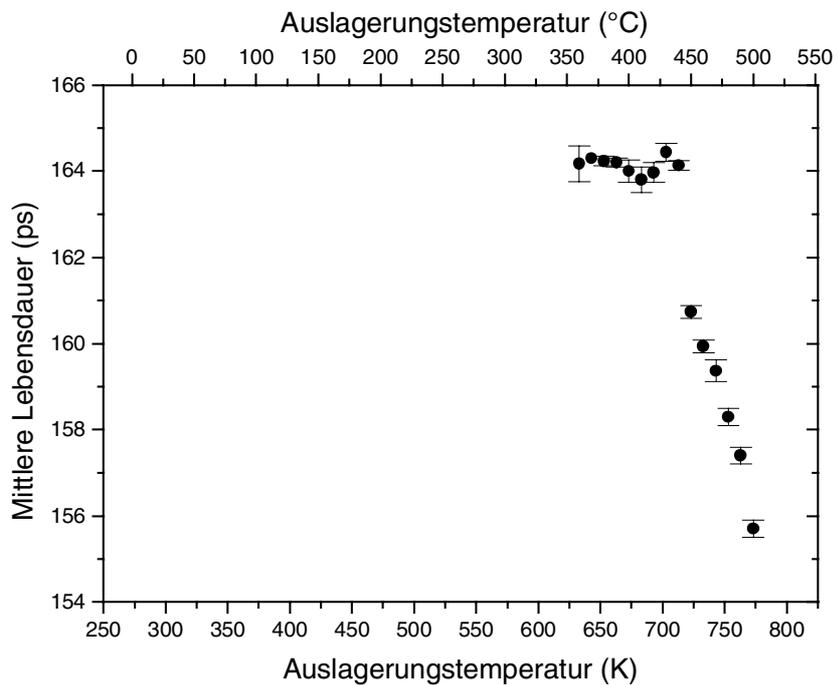


Abbildung 4.6: Mittlere Lebensdauer in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur bei isochroner Versuchsführung (aufgetropfte Quelle).

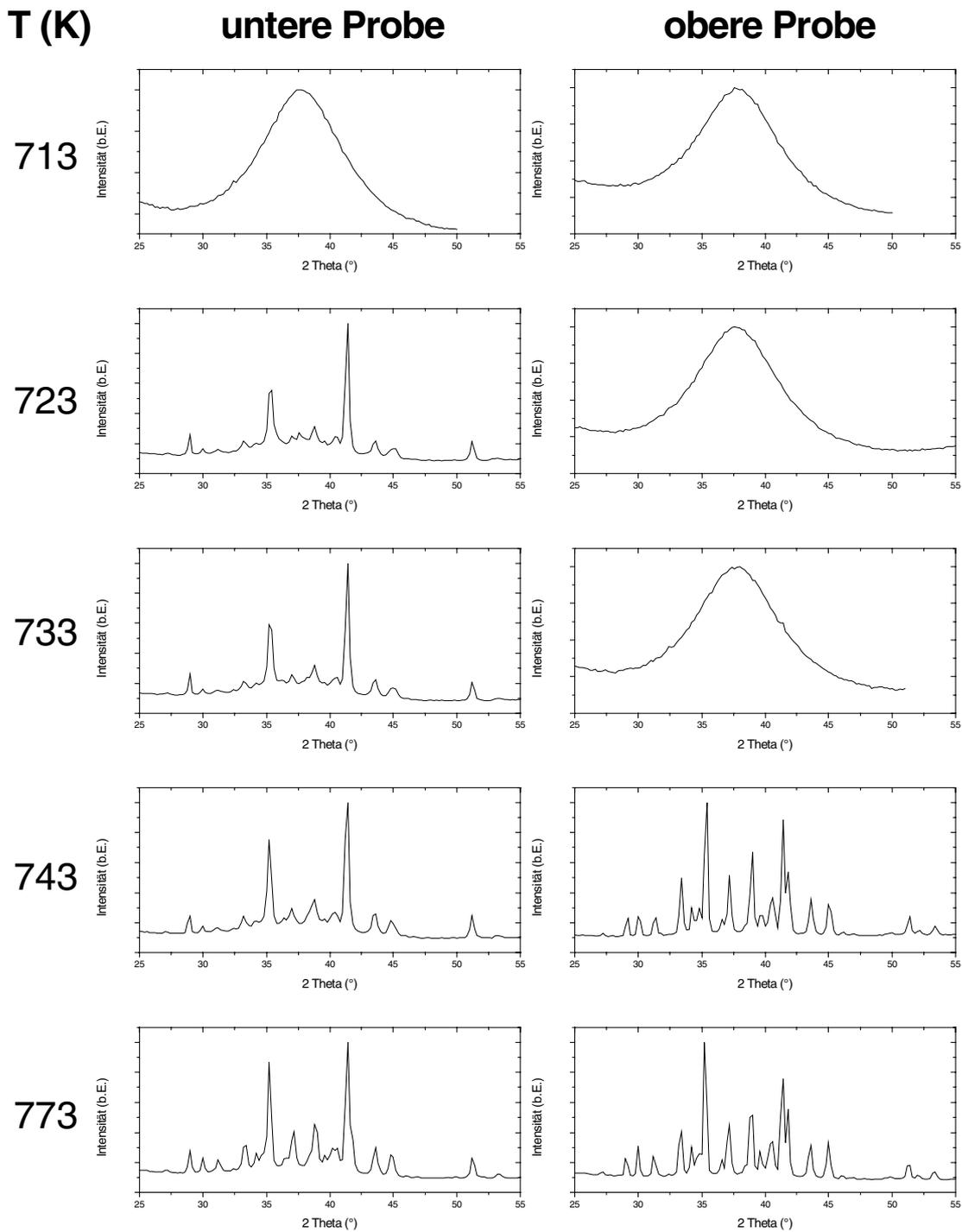


Abbildung 4.7: Röntgendiffraktogramme der beiden Proben (linke Spalte: untere Probe, rechte Spalte: obere Probe des Proben-Sandwichs) in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur. Jede Zeile entspricht einer Temperatur.

In Abbildung 4.8 sind die mittleren Lebensdauern, die mittels PALS an den unterschiedlich schnell abgekühlten Proben bestimmt wurden, gegen die Abkühlrate aufgetragen. Die Reihenfolge, in der die Proben mit den jeweiligen Raten abgekühlt wurden, ist dabei durch Nummern neben den Messwerten vermerkt. Insbesondere wurde mehrmals „frei“ gekühlt, um die Reversibilität der zu erwartenden Effekte testen zu können. Die Buchstaben A und B unterscheiden PALS-Messungen an derselben Probe, die jedoch zwischen den beiden Messungen aus der Anlage entfernt und (ohne eine Glühung durchzuführen) wieder eingebaut wurde. Die letztere Vorgehensweise erlaubt eine Aussage über die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Lebensdauern.

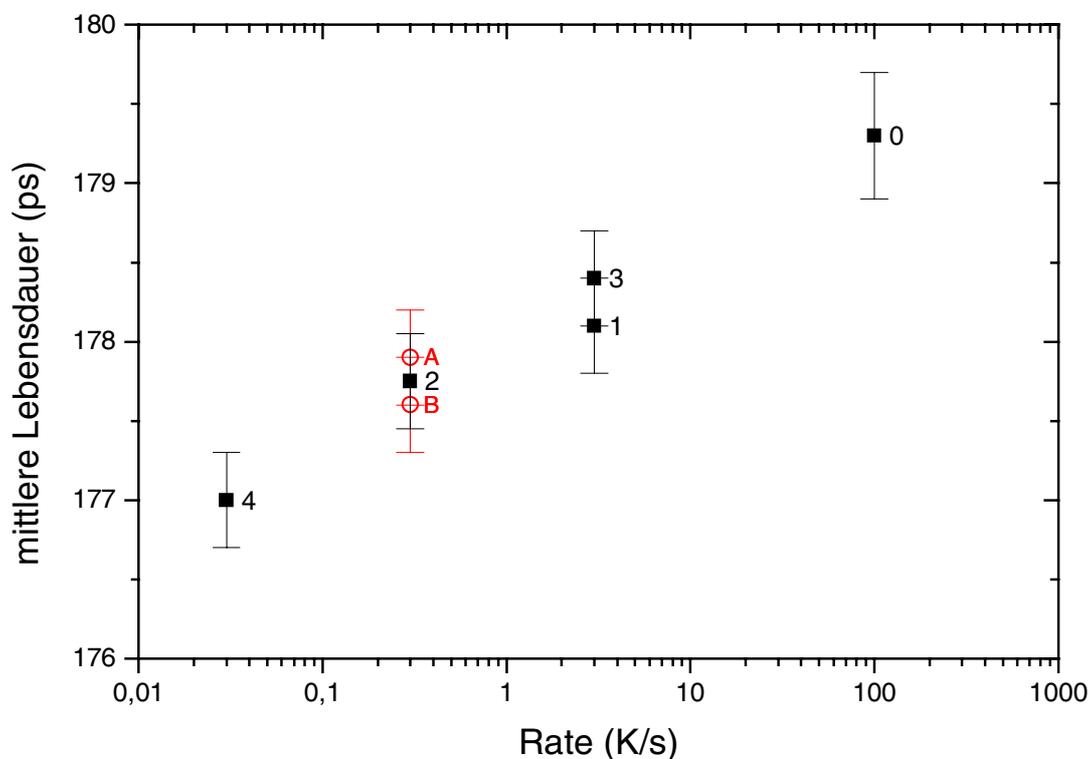


Abbildung 4.8: Mittlere Lebensdauer in Abhängigkeit von der Abkühlrate nach Abkühlen von 663 K. Die Zahlen geben die Reihenfolge der Experimente an. Die Buchstaben A und B sind Messungen zugeordnet, die an derselben Probe durchgeführt wurden, wobei die Probe zwischen diesen beiden Messungen aus der PALS-Anlage ausgebaut wurde.

4.4 Diskussion

4.4.1 Strukturelle Relaxation und Kristallisation

Die mittels Kaptonfolienquelle gemessenen mittleren Lebensdauern zeigen in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur ein dreigeteiltes Verhalten: Bis 483 K ist die mittlere Lebensdauer konstant. In diesem Temperaturbereich ist die Kinetik des Glases zu langsam, um während der isochronen Auslagerungen zu detektierbaren Veränderungen der mittleren Lebensdauer zu führen. Zwischen 483 K und 713 K nimmt die mittlere Lebensdauer praktisch monoton ab. Diese Abnahme kann, der Interpretation in (Nagel et al. 1998, Nagel et al 1999a) und (Tießen 2000) sowie in vielen anderen konventionellen metallischen Gläsern (Ravindrachary et al. 1992) folgend, auf strukturelle Relaxation zurückgeführt werden. Exzessvolumen kann bei den genannten Temperaturen ausheilen, und dies führt zu einer Abnahme der mittleren Lebensdauer, die ein Maß für das freie Volumen des Glases darstellt. Oberhalb von 713 K zeigt die Lebensdauer einen monotonen Anstieg. Die begleitend aufgenommenen Röntgendiffraktogramme zeigen bei exakt dieser Temperatur zum ersten Mal kristalline Reflexe, und es liegt nahe, den Anstieg der Bildung kristalliner Phasen zuzuschreiben. Auf Grund der Bildung von Grenzflächen zwischen kristallinen Phasen und der amorphen Matrix kann es zu einer Erhöhung des freien Volumens kommen (Ravindrachary et al. 1992); diese Interpretation steht nicht notwendigerweise im Widerspruch zu der beobachteten Dichtezunahme, die mit der Kristallisation einhergeht (Abbildung 4.1 unten).

Die beiden Proben, die zusammen das Proben-Sandwich bilden, zeigen dabei ein leicht unterschiedliches Kristallisationsverhalten. Während die untere Probe ausweislich der Röntgendiffraktogramme (Abbildung 4.7) nach der Auslagerung bei 723 K erste kristalline Anteile aufweist, beginnt die Kristallisation der oberen Probe erst bei 743 K; zudem sind offenbar auch die Volumenanteile der gebildeten kristallinen Phasen unterschiedlich; der letztere Aspekt soll hier aber nicht vertieft werden. Es ist wenig wahrscheinlich, dass die beiden Proben, die aus benachbarten Positionen des V4-Stabes stammen, eine unterschiedliche thermische Stabilität gegen Kristallisation aufweisen könnten. Vielmehr ist von einer leichten Nicht-Äquivalenz der Probenposition bezüglich der Heizung im Probenhalter auszugehen. Dieser Umstand konnte in früheren Experimenten nicht auffallen, weil entweder nur eine der beiden Proben zur PALS-Messung herangezogen (Nagel 1999) oder aber eine dritte, nicht-aktive Probe untersucht wurde (Tießen 2000).

Als entscheidendes Ergebnis ist festzuhalten, dass der Anstieg in der mittleren Lebensdauer unmittelbar mit dem Auftreten einer kristallinen Phase korreliert.

Die direkt mit Quellsalzlösung betroffene Probe weist im Temperaturbereich von 633 K bis 713 K eine konstante Lebensdauer auf und relaxiert nicht mehr; offenbar ist die Relaxation auf Grund der thermischen Vorbehandlung bereits abgeschlossen. Ein Ansteigen der Lebensdauer, das wie bei der anderen Probe als Kristallisation gedeutet werden könnte, wird nicht beobachtet.

Nach dem Ausbau der direkt betroffenen Probe im Anschluss an die letzte Glühung wurde festgestellt, dass sich ein erheblicher Teil der Aktivität auf dem aus Kupfer gefertigten Probenhalter befand. Es muss also während der isochronen Behandlung zu einem Verdampfen des NaCl und anschließender Kondensation auf dem Probenhalter gekommen sein. Je mehr Aktivität sich auf dem Probenhalter befindet, umso mehr wird die bestimmte mittlere Lebensdauer durch Beiträge der Positronenvernichtung im Kupfer bestimmt sein. Kupfer besitzt eine Volumenlebensdauer von 119 ps (Nagel 1999); diese kann auf Grund der relativ geringen Differenz zur Komponente des metallischen Glases nicht leicht separat von der mittleren Lebensdauer angepasst werden (Somieski et al. 1996, Staab 1996, Günther 1998), führt aber zu einer Verminderung der ermittelten Lebensdauer. Es erscheint deshalb gerechtfertigt anzunehmen, dass das Abdampfen von NaCl im Vakuum bei der Temperatur von 723 K beginnt, bei der die erste Abnahme der mittleren Lebensdauer beobachtet wird, und damit bei wesentlich niedrigeren als bei Normaldruck (vgl. Abschnitt 4.2.1). In (Lühr-Tank 1983) wird übereinstimmend von Einflüssen durch Abdampfen oberhalb von 723 K berichtet.

Das Abdampfen erklärt, warum bei der direkt betroffenen Probe kein Anstieg der Lebensdauer auf Grund von Kristallisation gefunden wird, obwohl die Probe nach Ende der isochronen Behandlung kristallisiert war: Offenbar ist der Einfluss des Abdampfens auf die mittlere Lebensdauer größer als der der Kristallisation.

Abbildung 4.9 zeigt die in dieser Arbeit nach isochroner Wärmebehandlung mit Hilfe einer Kaptonfolienquelle bestimmten, nicht geglätteten Lebensdauern zusammen mit den mit Hilfe von direkt aufgetragenen Quellen gewonnenen Daten aus (Nagel 1999). Die im Vergleich größere Streuung kann darauf zurückgeführt werden, dass wegen der hier eingesetzten Kaptonquelle die Detektoren nach jeder Glühung neu positioniert werden mussten. Auf Grund

der unterschiedlichen Quellen sind zwar wiederum die Absolutwerte der Lebensdauern nicht vergleichbar, relative Änderungen der Lebensdauer in Abhängigkeit von der Temperatur dagegen schon (Günther 1998).

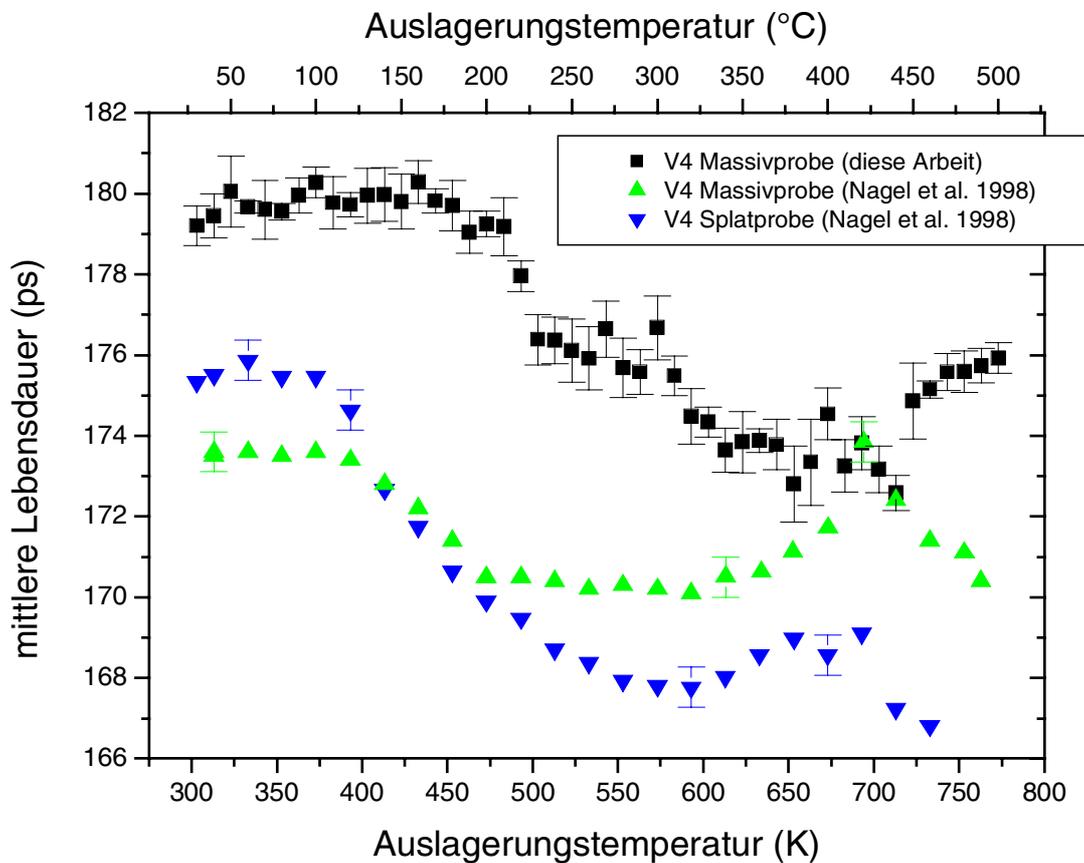


Abbildung 4.9: Mittlere Lebensdauer in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur bei isochroner Versuchsführung im Vergleich zu den Ergebnissen aus (Nagel et al. 1998).

Auch die Daten aus (Nagel 1999) zeigen einen Anstieg der mittleren Lebensdauer, und zwar oberhalb von 600 K; zusätzlich wird ein Abfall der Lebensdauer oberhalb von 700 K beobachtet. Der Anstieg wurde auf die Neubildung freien Volumens in der unterkühlten Schmelze und der Abfall auf Kristallisation zurückgeführt (Nagel et al. 1998).

Wäre diese Interpretation richtig, müsste erklärt werden, warum im Vergleich zu der in dieser Arbeit untersuchten Probe der Bereich der unterkühlten Schmelze bei unterschiedlichen Temperaturen beginnen sollte, was angesichts des für alle Messungen einheitlichen Vorgehens kaum gelingen dürfte. Hingegen ist bekannt, dass Kristallisation, die bei der in dieser Arbeit entwickelten Interpretation für den Anstieg der Lebensdauer verantwortlich gemacht wird, je nach thermischer Stabilität der Probe bei unterschiedlichen Temperaturen einsetzen kann. Damit bliebe zu erklären, was den Abfall der mittleren Lebensdauern bei

höchsten Temperaturen, der in dieser Arbeit bei Einsatz einer Kaptonfolienquelle nicht beobachtet wurde, verursacht hat. Es kann vermutet werden, dass auch hier abdampfendes NaCl verantwortlich für eine Abnahme der mittleren Lebensdauer ist. Dass der Abfall schon bei 693 K (in dieser Arbeit erst bei 713 K) auftritt, könnte an unterschiedlichen Vakuumbedingungen liegen. Bezeichnenderweise wird bei der Legierung $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ ein Abfall der gemessenen Lebensdauern bei der gleichen Temperatur wie bei V4 gemessen (Nagel et al 1999a).

Bei (Nagel 1999) waren die direkt betroffenen Proben in Aluminium-Folie eingewickelt, und dieses „Paket“ wurde in den Kupfer-Probenhalter eingebaut; beim Abdampfen des NaCl ist deshalb auch mit Beiträgen durch das Aluminium zu rechnen. Die Volumenlebensdauer von Aluminium liegt mit 163 ps (Nagel 1999) ebenso wie die von Kupfer unterhalb der unverfälschten mittleren Lebensdauer von V4.

Die in dieser Arbeit an massiven Proben gemessenen Lebensdauern zeigen in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur einen Gesamtverlauf, der im Temperaturbereich bis etwa 600 K (Abbildung 4.9) eher dem von von Nagel et al. für die dünne Probe gefundenen Verlauf entspricht. Falls die Probenoberfläche als Senke für ausheilendes freies Volumen wirken würde, sollte die Probendimension nicht nur beim Abkühlen aus der unterkühlten Schmelze, sondern auch beim Abkühlen von Auslagerungstemperaturen im Temperaturbereich, wo Relaxation auftritt, eine entscheidende Rolle spielen. Die Übereinstimmung zwischen dem Verlauf von dünner und massiver Probe stellt damit den in (Nagel 1999) postulierten und bereits in Abschnitt 4.1 erwähnten Geometrie-Effekt in Frage. Darüber hinaus müssten, sofern ein Geometrie-Effekt vorhanden wäre, bei nur teilweise relaxierten Proben tiefenabhängig unterschiedliche Konzentrationen freien Volumens zu finden sein. Tatsächlich bestätigen aber tiefenabhängige Messungen, die im Rahmen einer Kooperation mit dem Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn von M. Haaks am dortigen Positronen-Mikroskop an V4-Proben unterschiedlichen Relaxationsgrades durchgeführt wurden, den postulierten Geometrie-Effekt nicht (Rehmet et al. 2001b). Nach (Egami 1981) sind Ausheilprozesse denkbar, die keinen langreichweitigen Transport erfordern, sondern auf der Vernichtung von Bereichen hoher und niedriger Dichte auf mikroskopischer Skala beruhen; die Volumenabnahme während der Relaxation stellt in diesem Modell einen Netto-Effekt dar, der von der Anharmonizität der interatomaren Potentiale herrührt.

Die in (Nagel 1999) gefundenen Unterschiede zwischen dünner und massiver Probe könnten z.B. auf geringfügige Unterschiede in der Zusammensetzung oder der thermischen Vorgeschichte der Proben zurückzuführen sein, auf die die PALS-Methode sehr empfindlich reagiert (Tießen 2000).

Aussagen zu der Größe der detektierten Hohlräume sind an Hand von PALS-Messungen nur im begrenzten Umfang möglich. In der Literatur wird häufig davon ausgegangen, dass die mittlere Positronenlebensdauer als Maß für den Schwerpunkt einer Hohlraumgrößenverteilung interpretiert werden darf (Krause-Rehberg und Leipner 1999). Unter dieser Voraussetzung können die für V4 gefundenen Lebensdauern als Indiz für Hohlräume von subatomarer Größe verstanden werden, da die Lebensdauern in etwa zwischen Werten, die für die Volumenlebensdauern in defektfreien Metallen gefunden werden, und Werten, die sich für Einzelleerstellen in Metallen ergeben, liegen (Puska und Nieminen 1994).

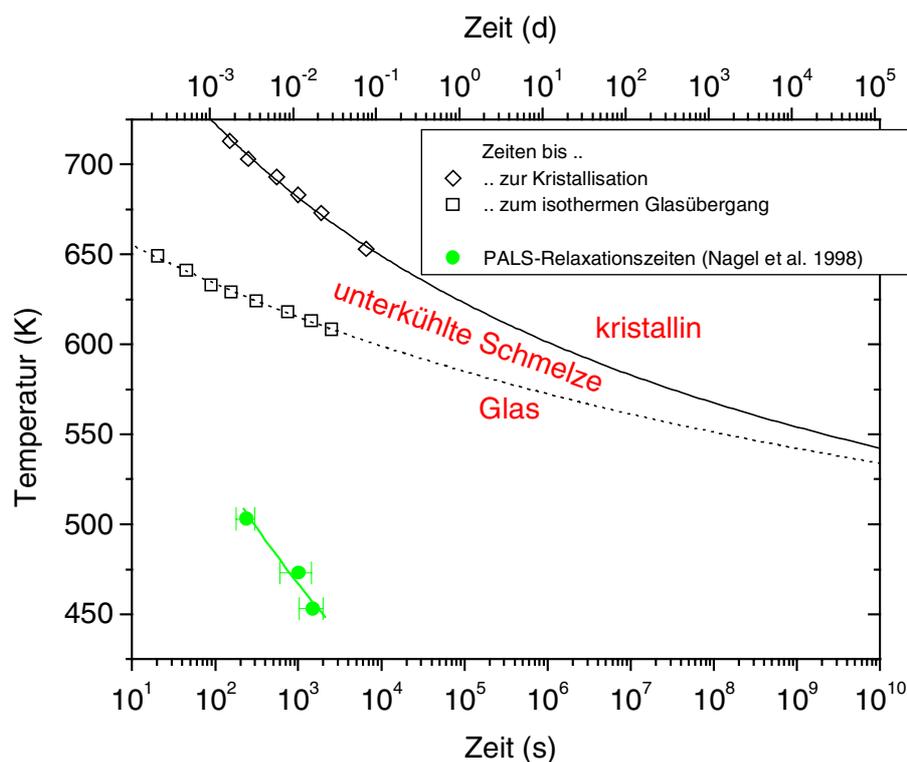


Abbildung 4.10: ZTU-Diagramm von V4, gemessen an wiederaufgeheizten Proben einschließlich der von Nagel et al. mittels PALS bestimmten Relaxationszeiten. Die Gerade entspricht einer Arrhenius-Anpassung wie in (Nagel et al. 1998) angegeben.

Trägt man andererseits die in (Nagel et al. 1998) für die strukturelle Relaxation angegebenen Relaxationszeiten¹⁵ in das ZTU-Diagramm (Abbildung 4.10) der Legierung V4 ein, zeigt sich, dass diese Relaxationszeiten wesentlich kleiner sind als die Zeiten, die zum Erreichen der unterkühlten Schmelze erforderlich sind. Das Positron ist offenbar nur empfindlich für einen Teil des Relaxationsprozesses; es erscheint plausibel anzunehmen, dass der von den Positronen erfasste Prozess mit dem Ausheilen größerer Hohlräume verbunden ist und das Positron nur Hohlräume detektiert, die eine gewisse Mindestgröße erreichen; damit wird die Hohlraumgrößenverteilung des Glases nicht vollständig erfasst (Schmidtke 2000). Die Aussage, dass größere Hohlräume in metallischen Gläsern schneller ausheilen können als kleinere, stellt keinen Widerspruch zu dem Befund bei kristallinen Metallen dar. Zwar belegen Ausheilexperimente an bestrahlten kristallinen Metallen, dass die größten Defekte erst bei den höchsten Temperaturen ausheilen (Cahn und Haasen 1996). Dabei ist aber zu beachten, dass es sich um Defekte (z.B. Leerstellenagglomerationen) handelt, die eine wesentlich größere als atomare Ausdehnung besitzen und auf Grund ihrer Größe wenig beweglich sind.

4.4.2 Temperaturabhängigkeit des freien Volumens in der stark unterkühlten Schmelze

In Abbildung 4.8 sind die an unterschiedlich schnell abgekühlten Proben gemessenen mittleren Positronenlebensdauern in Abhängigkeit von der jeweiligen Kühlrate dargestellt. Der resultierende Verlauf entspricht dem erwarteten Trend: Je höher die Abkühlrate, umso höher ist die mittlere Lebensdauer, d.h. umso mehr Exzessvolumen wurde eingeschreckt. Der Gesamthub der mittleren Lebensdauer von etwa 2,5 ps bei Variation der Abkühlrate um etwa dreieinhalb Größenordnungen ist zwar ein kleiner Effekt, aber z.B. vergleichbar mit Änderungen, die während der strukturellen Relaxation (Tießen 2000) bzw. nach mechanischer Belastung eines metallischen Massivglases (Flores et al. 2001) gefunden wurden. Insbesondere kann das Exzessvolumen reversibel eingestellt werden (Messpunkte 1, 2 und 3 in Abbildung 4.8, die Kühlraten von 3 K/s , 0,3 K/s und wiederum 3 K/s entsprechen), so wie es der Fall sein sollte, wenn das Exzessvolumen über den am Beginn dieses Abschnitts geschilderten Zusammenhang von der Abkühlrate abhängt. Außerdem ist der Gesamthub der

¹⁵ Diese Relaxationszeiten sind unbeeinflusst von der oben geschilderten Abdampfproblematik, weil sie bei hinreichend niedrigen Temperaturen durchgeführt wurden, bei denen sich im isochronen Experiment das Abdampfen von NaCl noch nicht bemerkbar macht.

mittleren Lebensdauer größer als der Fehler, der durch die Neupositionierung der Detektoren verursacht wird (Messpunkte A und B in Abbildung 4.8).

In Abbildung 4.11 sind die mittleren Lebensdauern ein zweites Mal gegen die Abkühlrate aufgetragen (jetzt obere Abszisse); im Unterschied zu Abbildung 4.8 wurden Messungen, die zu derselben Rate gehören, durch Mittelung zusammengefasst.

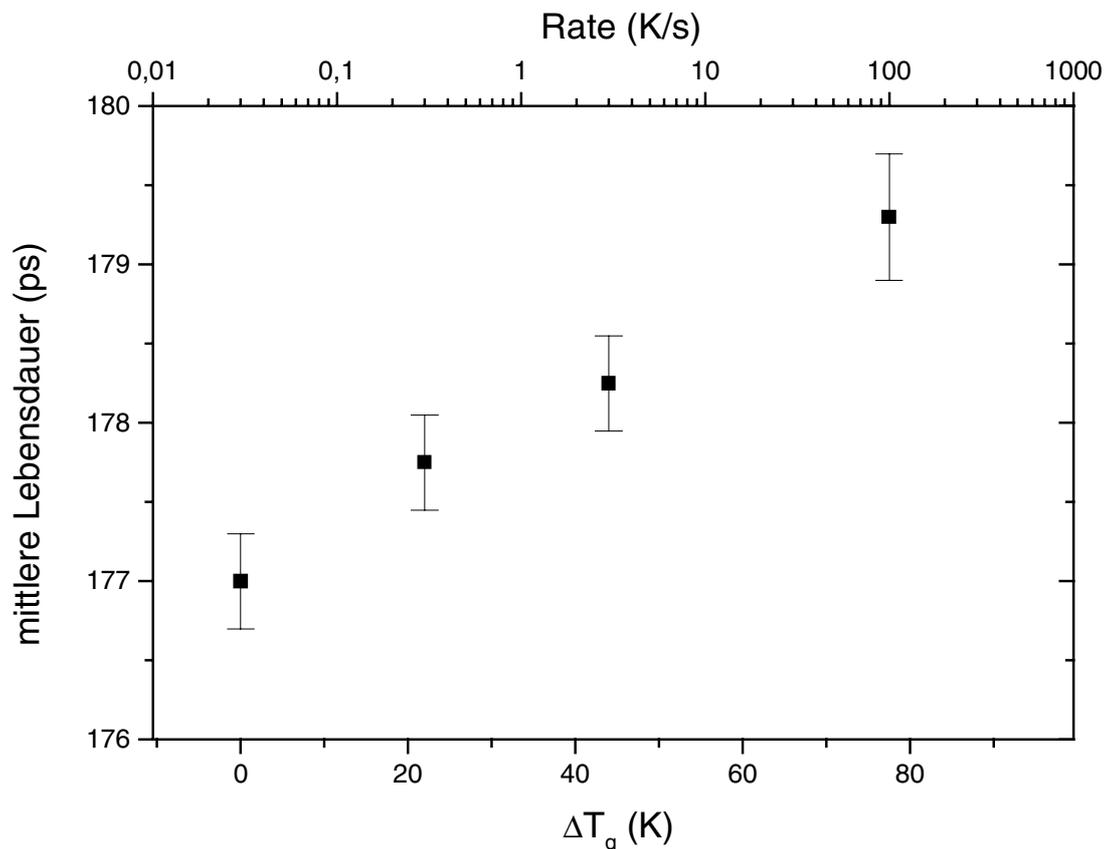


Abbildung 4.11: Mittlere Lebensdauer in Abhängigkeit von der Abkühlrate (obere Abszisse) bzw. der relativen Änderung der Glasübergangstemperatur (untere Abszisse).

Ziel dieses Abschnitts ist es, die temperaturabhängige Änderung des freien Volumens in der unterkühlten Schmelze nachzuweisen; deshalb ist eine Auftragung der mittleren Lebensdauer gegen die Temperatur wünschenswert. Eine solche Auftragung erfordert die Umrechnung der Raten-Skala in eine Temperatur-Skala; diese Umrechnung ist möglich, weil jeder Rate eine Glasübergangstemperatur zugeordnet werden kann. Zwar können zugehörige Glasübergangstemperaturen nicht *in-situ* beim Abkühlen der für die PALS-Messungen bestimmten Proben gemessen werden, jedoch können stattdessen Glasübergangstemperaturen aus Heizexperimenten, z.B. aus DSC-Experimenten (vgl. Abschnitt 2.6.1), herangezogen werden, weil der Glasübergang reversibel durchlaufen wird. Busch et al. haben für die verwandte Legierung V1 die Heizratenabhängigkeit der Onset-Glasübergangstemperatur T_g

über etwa zweieinhalb Größenordnungen Variation in der Rate bestimmt (Busch et al. 1995); diese Daten lassen sich am Besten durch eine halblogarithmische Anpassung

$$T_g(\text{Rate}) = T_g(0) + B \times \log(\text{Rate}/(\text{K/s})) \quad \text{Gleichung 4.2}$$

beschreiben, wobei die Konstante $B = (13 \pm 1) K$ die Änderung der Glasübergangstemperatur pro Größenordnung Variation in der Heizrate angibt. Für die Legierung V4 sind Daten über nur etwa eineinhalb Größenordnungen Variation in der Heizrate bekannt (Meyer et al. 1996b); eine Anpassung von Gleichung 4.2 liefert $B = (22 \pm 5) K$.

In Abbildung 4.11 ist die Ratenskala mit Hilfe von Gleichung 4.2 in eine relative Temperaturskala umgerechnet worden (untere Abszisse), wobei letztere die Änderung der Glasübergangstemperatur relativ zur kleinsten realisierten Rate angibt. Damit ist das Ziel des Abschnitts erreicht, mittels PALS-Messungen der mittleren Lebensdauer die Temperaturabhängigkeit des freien Volumens in der unterkühlten Schmelze eines metallischen Glases zu verfolgen.

5 Zusammenfassung

Seit der Entwicklung von massiven metallischen Gläsern wie z.B. der in dieser Arbeit verwendeten Legierung $\text{Zr}_{46,8}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ (V4) ist es möglich, an metallischen Systemen nicht nur den Glaszustand, sondern auch den unterkühlt-flüssigen Zustand zu untersuchen. Ziel dieser Arbeit war es, die Temperaturabhängigkeit der Beryllium-Selbstdiffusion in der stark unterkühlten Schmelze und die Temperaturabhängigkeit des freien Volumens im Glas wie in der stark unterkühlten Schmelze zu bestimmen.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde mit der Radiotracermethode die ^7Be -Selbstdiffusion in der stark unterkühlten $\text{Zr}_{46,8}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ -Schmelze untersucht. Die Diffusionskoeffizienten können im Temperaturbereich von 583 K bis 693 K durch eine einheitliche Arrhenius-Beziehung mit einer effektiven Aktivierungsenthalpie $Q = 2,6 \text{ eV}$ und einem Vorfaktor $D_0 = 584 \text{ m}^2/\text{s}$ beschrieben werden.

Der Vergleich mit simultan bestimmten Kobalt-Diffusionskoeffizienten zeigt, dass Beryllium schneller diffundiert als Kobalt; ein Schneiden der Arrhenius-Geraden für Kobalt und Beryllium, wie es für publizierte Beryllium-Interdiffusionskoeffizienten gefunden wird, kann nicht bestätigt werden. Beryllium als kleinste Legierungskomponente fügt sich damit in das für die Diffusion in der stark unterkühlten $\text{Zr}_{46,8}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ -Schmelze gefundene Schema der Größenabhängigkeit der Diffusion ein: Je größer die Legierungskomponente, umso größer sind effektive Aktivierungsenthalpie *und* Vorfaktor. Als Ursache dieser Größenabhängigkeit wird in dieser Arbeit die Entkopplung der Diffusivität von der Viskosität und die Entkopplung der Diffusivitäten verschieden großer Diffusanten voneinander gesehen. Die stark unterkühlte $\text{Zr}_{46,8}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ -Schmelze ist das erste metallische System, bei dem diese Entkopplung auf der Basis von zuverlässigen Diffusionskoeffizienten, die zudem für Diffusanten in der Größe *aller* Legierungskomponenten vorliegen, nachgewiesen werden kann. Die Konsequenzen der Entkopplung für die Gültigkeit der Stokes-Einstein-Relation und für die Interpretation der Zener-Relation bei metallischen Gläsern und unterkühlten Schmelzen wurden diskutiert.

Aus einer Betrachtung des thermodynamischen Faktors ergibt sich, dass der Unterschied zwischen Tracer- und Interdiffusionskoeffizienten nicht allein auf chemische Einflüsse zurückgeführt werden kann.

Aus der Zusammenschau aller in $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ durchgeführten Diffusionsmessungen sind Aussagen über den wahrscheinlichsten Beryllium-Diffusionsmechanismus möglich. Insbesondere wird eine Erklärung für die ungleiche Temperaturabhängigkeit von Tracerdiffusionskoeffizienten und publizierten Sprungraten aus 9Be -Kernspinresonanzuntersuchungen geboten; in der hier gegebenen Interpretation wird die scheinbare Diskrepanz nicht auf einen Wechsel im Diffusionsmechanismus in der Nähe typischer Glasübergangstemperaturen zurückgeführt, sondern auf strukturelle Änderungen in der stark unterkühlten Schmelze und eine einhergehende drastische Änderung in der Effektivität des Diffusionsmechanismus.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde gezeigt, dass mit der Positronenlebensdauer-Spektroskopie (PALS) strukturelle Änderungen im Glaszustand und im unterkühlt-flüssigen Zustand der Legierung $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ auf mikroskopischer Skala verfolgt werden können.

PALS-Messungen nach isochroner Wärmebehandlung ermöglichen es, strukturelle Relaxation, die zu einem Ausheilen von Exzessvolumen führt, und Kristallisation des Glases nachzuweisen. Damit werden frühere, in der Arbeitsgruppe durchgeführte Messungen hinsichtlich struktureller Relaxation im Glaszustand bestätigt, auch wenn der ursprünglich postulierte Geometrieeffekt zweifelhaft erscheint. Dagegen müssen frühere Interpretationen hinsichtlich der beobachteten strukturellen Änderungen in der unterkühlten Schmelze revidiert werden.

Mit Hilfe von PALS-Messungen an unterschiedlich schnell abgekühlten Proben konnten signifikante und reproduzierbare Änderungen der mittleren Positronenlebensdauer in Abhängigkeit von der über dreieinhalb Größenordnungen variierten Kühlrate bestimmt werden. Auf diese Weise gelang es, erstmals die Temperaturabhängigkeit des freien Volumens in der stark unterkühlten Schmelze eines metallischen Systems mittels PALS zu verfolgen.

Insgesamt ergibt sich ein geschlossenes Bild der Dynamik der stark unterkühlten $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ - Schmelze, deren Verhalten als repräsentativ für eine unterkühlte Metallschmelze angesehen werden kann.

6 Literaturverzeichnis

- Angell 1995 C.A. Angell, Science **267**, 1924 (1995)
- Asoka-Kumar et al. 2000 P. Asoka-Kumar, J. Hartley, R. Howell, P.A. Sterne und T.G. Nieh, Appl. Phys. Lett. **77**, 1973 (2000)
- Bakke 1997 E. Bakke, Ph.D. thesis, California Institute of Technology, Pasadena, California, USA, 1997
- Bakke et al. 1995 E. Bakke, R. Busch und W.L. Johnson, Appl. Phys. Lett. **67**, 3260 (1995)
- Bhattacharyya und Bagchi 1997 S. Bhattacharyya und B. Bagchi, J. Chem. Phys. **107**, 5852(1997)
- Brandes und Brook 1992 Smithells Metals Reference Book, hrsg. von E.A. Brandes und G.B. Brook, Butterworth-Heinemann, 7. Auflage, Oxford, 1992
- Buckel und Hilsch 1954 W. Buckel und R. Hilsch, Z. Phys. **138**, 109 (1954)
- Budke et al. 1997 E. Budke, P. Fielitz, M.-P. Macht, V. Naundorf und G. Froberg, Def. Diff. Forum **143-147**, 825 (1997)
- Busch 1998 R. Busch, persönliche Mitteilung, 1998
- Busch et al. 1995 R. Busch, Y.J. Kim und W.L. Johnson, J. Appl. Phys. **77**, 4039 (1995)
- Busch et al. 1997 R. Busch, E. Bakke und W.L. Johnson, Mat. Sci. Forum **235**, 327 (1997)
- Busch et al. 1998 R. Busch, A. Masuhr, E. Bakke und W.L. Johnson, Mat. Sci. Forum **269-272**, 547(1998)
- Busch und Johnson 1998 R. Busch und W.L. Johnson, Appl. Phys. Lett. **72**, 2695 (1998)
- Cahn und Haasen 1996 R.W. Cahn und P. Haasen, *Physical Metallurgy*, North Holland, Amsterdam, 1996
- Cohen und Grest 1979 M.H. Cohen und G.S. Grest, Phys. Rev. B **20**, 1077 (1979)
- Cohen und Turnbull 1959 M.H. Cohen und D. Turnbull, J. Chem. Phys. **31**, 1164 (1959)
- Cullity 1978 B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading/MA, 2. Auflage, 1978
- Cummins et al. 1997 H.Z. Cummins, G. Li, Y.H. Hwang, G.Q. Shen, W.M. Du, J. Hernandez und N.J. Tao, Z. Phys. B **103**, 501 (1997)
- De Bast und Gilard 1963 J. De Bast und P. Gilard, Phys. Chem. Glasses **4**, 117 (1963)
- Debenedetti 1996 P.G. Debenedetti, „Metastable Liquids“, Princeton University Press, Princeton/NJ, 1996
- Donati et al. 1998 C. Donati, J.F. Douglas, W. Kob, S.J. Plimpton, P.H. Poole und S.C.Glotzer, Phys. Rev. Lett. **80**, 2338 (1998)

- Drehman et al. 1984 A.J. Drehman und A.L. Greer, *Acta Met.* **32**, 323 (1984)
- Dupouy et al. 1966 J.-M. Dupouy, J. Mathie und Y. Adda, *Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg.* **63**, 7(1966)
- Edinger 2000 M.D. Edinger, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99 (2000)
- Egami 1981 T. Egami, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **371**, 238 (1981)
- EG&G Ortec 1995 EG&G Ortec, *Maestro A65-BI Software User's Manual*, Oak Ridge, 1995
- Ehmler 1999 H. Ehmler, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1999
- Ehmler et al. 1998 H. Ehmler, A. Heesemann, K. Rätzke und F. Faupel, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4919 (1998)
- Ehmler et al. 1999 H. Ehmler, K. Rätzke und F. Faupel, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 684 (1999)
- Ehmler et al. 2001 H. Ehmler, A. Rehmet, K. Rätzke und F. Faupel, *Def. Diff. Forum*, im Druck
- Erichsen 1999 J. Erichsen, Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1999
- Faupel 1992 F. Faupel, *Phys. Stat. Sol. (A)* **134**, 9 (1992)
- Faupel et al. 1992 F. Faupel, P.W. Hüppe, K. Rätzke, R. Willecke und T. Hehenkamp, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 92 (1992)
- Faupel et al. 2001 F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht, H. Mehrer, V. Naundorf, K. Rätzke, H.R. Schober, S.K. Sharma und H. Teichler, *Rev. Mod. Phys.* (2001), im Druck
- Fielitz et al. 1999 P. Fielitz, M.-P. Macht, V. Naundorf und G. Frohberg, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 674 (1999)
- Flores et al. 2001 K.M. Flores, S. Daewoong, R. Howell, P. Asoka-Kumar, P.A. Sterne and R.H. Dauskardt, *Mater. Trans.* **42**, 619 (2001)
- Frank et al. 1994 W. Frank, A. Hörner, P. Scharwaechter und H. Kronmüller, *Mater. Sci. Eng. A* **179-180**, 36 (1994)
- Frohberg et al. 1987 G. Frohberg, K.H. Kraatz und H. Wever, *Mat. Sci. Forum* **15**, 529 (1987)
- Gaukel und Schober 1998 C. Gaukel und H.R. Schober, *Sol. State Comm.* **107**, 1 (1998)
- Geyer et al. 1995 U. Geyer, S. Schneider, W.L. Johnson, Y. Qiu, T.A. Tombrello und M.-P. Macht, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2364 (1995)
- Geyer et al. 1996 U. Geyer, W.L. Johnson, S. Schneider, Y. Qiu, T.A. Tombrello und M.-P. Macht, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2492 (1996)

- Geyer et al 1997 U. Geyer, S. Schneider, Y. Qiu, M.-P. Macht, T.A. Tombrello und W.L. Johnson, *Mat. Sci. Forum* **235-238**, 343 (1997)
- Geyer et al. 1999 U. Geyer, A. Rehmet und S. Scheider, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **554**, 275 (1999)
- Ghosh und Mittal 1996 M.K. Ghosh K.L. Mittal, *Polyimides: Fundamentals and Applications*, Marcel-Dekker, New York, 1996
- Götze und Voigtmann 2001 W. Götze und T. Voigtmann, *Phys. Bl.* **57**, 41 (2001)
- Götze und Sjögren 1992 W. Götze und L. Sjögren, *Rep. Progr. Phys.* **55**, 241 (1992)
- Götze und Sjögren 1995 W. Götze und L. Sjögren, *Transp. Theory Statist. Phys.* **24**, 801 (1995)
- Günther 1998 K. Günther, Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1998
- Günther 2001 K. Günther-Schade, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2001
- Greer 1993 A.L. Greer, *Nature* **366**, 303 (1993)
- Greer 1995 A.L. Greer, *Science* **267**, 1947 (1995)
- Grest und Cohen 1981 G.S. Grest und M.H. Cohen, *Adv. Chem. Phys.* **48**, 455 (1981)
- Hays et al. 1999 C.C. Hays, C.P. Kim und W.L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1089 (1999)
- Hays et al. 2000 C.C. Hays, C.P. Kim und W.L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2901 (2000)
- Hays et al. 2001 C.C. Hays, J. Schroers, W.L. Johnson, T.J. Rathz, R.W. Hyers, J.R. Rogers und M.B. Robinson, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1605 (2001)
- Heesemann 1997 A. Heesemann, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1997
- Heesemann et al. 1995 A. Heesemann, K. Rätzke, F. Faupel, J. Hoffmann und K. Heinemann, *Europhys. Lett.* **29**, 221 (1995)
- Hemminger und Cammenga 1989 W.F. Hemminger und H.K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, 1989
- Heuberger und Sillescu 1995 G. Heuberger und H. Sillescu, *J. Chem. Phys.* **102**, 471 (1995)
- Heumann 1992 T. Heumann, *Diffusion in Metallen*, Springer-Verlag, Berlin, 1992
- Horvath et al. 1985 J. Horvath, K. Pfahler, W. Ulfert, W. Frank und H. Mehrer, *J. Phys. C* **8**, 645 (1985)

- Horvath et al. 1987 J. Horvath, K. Freitag und H. Mehrer, in: *Rapidly Quenched Metals*, hrsg. von S. Steeb und H. Warlimont, S. 751ff, Elsevier Science Publishers, Almere, 1985
- Inoue et al. 1990 A. Inoue, T. Zhang und T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* **31**, 425 (1990)
- Inoue 1998 A. Inoue, *Bulk Amorphous Alloys: Preparation and Fundamental Characteristics*, Materials Science Foundations **4**, Trans Tech Publications, Uetikon-Zürich, 1998
- Inoue 1999 A. Inoue, *Bulk Amorphous Alloys: Pratical Characteristics and Applications*, Materials Science Foundations **6**, Trans Tech Publications, Uetikon-Zürich, 1999
- Jäckle 1986 J. Jäckle, *Rep. Progr. Phys.* **49**, 171 (1986)
- Jäckle 1996 J. Jäckle, *Phys. Bl.* **52**, 351 (1996)
- Johnson 1996a W.L. Johnson, *Mat. Sci. Forum* **225-227**, 35 (1996)
- Johnson 1996b W.L. Johnson, *Curr. Op. Sol. State Mater. Science* **1**, 383 (1996)
- Johnson 1999 W.L. Johnson, *MRS Bulletin* **24**, 42 (1999)
- Keyes 1958 R.W. Keyes, *J. Chem. Phys.* **29**, 467 (1958)
- Kiene et al. 1999 M. Kiene, T. Strunzkus, G. Hasse und F. Faupel, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **554**, 167 (1999)
- Kim et al. 1994 Y.J. Kim, R. Busch, W.L. Johnson, A.L. Rulison und W.K. Rhim, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2136 (1994)
- Kirkaldy und Young 1987 J.S. Kirkaldy und D.J. Young, *Diffusion in the condensed state*, The Institute of Metals, London, 1987
- Kirkegaard et al. 1989 P. Kirkegaard, N.J. Pedersen und M. Eldrup, Report Risø-M-2740, Risø National Laboratory, Risø, Dänemark, 1989
- Klement et al. 1960 K. Klement, R.H. Willens und P. Duwez, *Nature* **187**, 869 (1960)
- Kluge und Schober 2000 M. Kluge und H.R. Schober, *Phys. Rev. E* **62**, 597 (2000)
- Klugkist 1998 P. Klugkist, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1998
- Klugkist et al. 1998a P. Klugkist, K. Rätzke, S. Rehders, P. Troche und F. Faupel, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3288 (1998)
- Klugkist et al. 1998b P. Klugkist, K. Rätzke und F. Faupel, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 614 (1998)
- Knorr et al. 1999 K. Knorr, M.-P. Macht und H. Mehrer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **554**, 269 (1999)

- Knorr et al. 2000 K. Knorr, M.-P. Macht und H. Mehrer, in: *Materials Development and Processing - Bulk Amorphous Materials, Undercooling and Powder Metallurgy*, hrsg. von J. V. Wood, L. Schultz und D. M. Herlach, S. 22ff, Wiley-VCH, 2000
- Knorr 1999 Kathrin Knorr, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1999
- Korea Atomic Energy Research Institute 2000 Nuklidkarte, Korea Atomic Energy Research Institute, 2000, <http://atom.kaeri.re.kr/>
- Krause-Rehberg und Leipner 1999 R. Krause-Rehberg und H.S. Leipner, *Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies*, Springer-Verlag, Berlin, 1999
- Krištiakova et al. 1995 K. Krištiakova, J. Krištiak, P. Švec, P. Duhaj und O. Šauša, *Nanostruct. Mater.* **6**, 505 (1995)
- Krištiakova et al. 1996 K. Krištiakova, J. Krištiak, P. Švec, O. Šauša und P. Duhaj, *Mater. Sci. Eng. B* **39**, 15 (1996)
- Kronmüller und Frank 1989 H. Kronmüller und W. Frank, *Rad. Eff. Def. Sol.* **108**, 81 (1989)
- Kui et al. 1984 H.W. Kui, A.L. Greer und D. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 615 (1984)
- Limoge und Grandjean 1997 Y. Limoge und A. Grandjean, *Def. Diff. Forum* **143**, 747 (1997)
- Lühr-Tank 1983 W. Lühr-Tank, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 1983
- Masuhr et al. 1999 A. Masuhr, T.A. Waniuk, R. Busch und W.L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2290 (1999)
- Masuhr 1999 A. Masuhr, Ph.D. thesis, California Institute of Technology, Pasadena, California, USA, 1999
- Mehrer 1987 H. Mehrer, *Phys. Stat. Sol. (A)* **104**, 247 (1987)
- Meyer 1999 A. Meyer, private Mitteilung, 1999
- Meyer et al. 1996a A. Meyer, H. Franz, B. Sepiol, J. Wuttke und W. Petry, *Europhys. Lett.* **36**, 379 (1996)
- Meyer et al. 1996b A. Meyer, J. Wuttke, W. Petry, A. Peker, R. Bormann, G. Coddens, L. Kranich, O.G. Randl und H. Schober, *Phys. Rev. B* **53**, 12107 (1996)
- Meyer et al. 1998 A. Meyer, J. Wuttke, W. Petry, O.G. Randl und H. Schober, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4454 (1998)
- Meyer et al. 1999 A. Meyer, J. Wuttke und W. Petry, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 116 (1999)
- Mogensen 1995 O.E. Mogensen, *Positron Annihilation in Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1995

- Nagel 1999 C. Nagel, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1999
- Nagel et al. 1998 C. Nagel, K. Rätzke, E. Schmidtke, J. Wolff, U. Geyer und F. Faupel, Phys. Rev. B **57**, 10224 (1998)
- Nagel et al 1999a C. Nagel, K. Rätzke, E. Schmidtke, F. Faupel und W. Ulfert, Phys. Rev. B **60**, 9212 (1999)
- Nagel et al. 1999b C. Nagel, K. Rätzke, E. Schmidtke und F. Faupel, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **554**, 75 (1999)
- Nakajima et al. 1997 H. Nakajima, W. Sprengel und K. Nonaka, Def. Diff. Forum **143-147**, 803 (1997)
- Nakajima et al. 1999 H. Nakajima, T. Kojima, T. Zumkley, N. Nishiyama und A. Inoue, Jap. Inst. Metals Proc. **12**, 441 (1999)
- Nieuwenhuizen 1998 T.M. Nieuwenhuizen, Phys. Rev. Lett. **80**, 5580 (1998)
- Nishiyama and Inoue 1997 N. Nishiyama und A. Inoue, Mater. Trans. JIM **38**, 464 (1997)
- Oligschleger und Schober 1999 C. Oligschleger und H.R. Schober, Phys. Rev. B **59**, 811 (1999)
- Pavlinov et al. 1968 L.V. Parlinow, G.V. Grigorev und V.G. Sevastinov, Fiz. Met. Metalloved. **25**, 565 (1968)
- Peker 1994 A. Peker, Ph.D. thesis, California Institute of Technology, Pasadena, California, USA, 1994
- Peker und Johnson 1993 A. Peker und W.L. Johnson, Appl. Phys. Lett. **63**, 2342 (1993)
- Philibert 1991 J. Philibert, *Diffusion and Mass Transport in Solids*, Les Éditions de Physique, Les Ulis Cedex A, 1991
- Philips 1996 J.C. Philips, Rep. Progr. Phys. **59**, 1133 (1996)
- Puska und Nieminen 1994 M.J. Puska und R.M. Nieminen, Rev. Mod. Phys. **66**, 841 (1994)
- Rätzke et al. 1999 K. Rätzke, P. Klugkist und F. Faupel, Def. Diff. Forum **165**, 43 (1999)
- Rätzke 2001 K. Rätzke, persönliche Mitteilung, 2001
- Ravindrachary et al. 1992 V. Ravindrachary, H.R. Sreepad, A. Chandrashekara, C. Ranganathaiah und S. Gopal, Mat. Sci. Forum **105-110**, 1201 (1992)
- Rehmet et al. 2001a A. Rehmet, K. Rätzke, F. Faupel, P.D. Eversheim, K. Freitag, U. Geyer und S. Schneider, Appl. Phys. Lett. **79**, 2892 (2001)
- Rehmet et al. 2001b A Rehmet, K. Günther-Schade, K. Rätzke, F. Faupel, M. Haaks, K. Maier und U. Geyer, Publikation in Vorbereitung

- Rummel et al. 1995 G. Rummel, T. Zumkley, M. Eggersmann, K. Freitag und H. Mehrer, *Z. Metallkd.* **85**, 2 (1995)
- Samwer 1981 K. Samwer, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 1981
- Schaaff 2001 P. Schaaff, Dissertation, Universität Stuttgart, 2001
- Scheider et al. 1996 S. Schneider, P. Thiyagarajan und W.L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 493 (1996)
- Schmidtke 2000 E. Schmidtke, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2000
- Schneider 2000 S. Schneider, persönliche Mitteilung, 2000
- Schneider 2001 S. Schneider, *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 7723 (2001)
- Schober et al. 1997 H.R. Schober, C. Gaukel und C. Oligschleger, *Def. Diff. Forum* **143-147**, 723 (1997)
- Schroers et al. 1999a J. Schroers, R. Busch, A. Masuhr und W.L. Johnson *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2806 (1999)
- Schroers et al. 1999b J. Schroers, A. Masuhr, W.L. Johnson und R. Busch, *Phys. Rev. B* **60**, 11855 (1999)
- Schroers et al. 2000 J. Schroers, W.J. Johnson und R. Busch, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1158 (2000)
- Schwarz und Johnson 1983 R.B. Schwarz und W.L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 415 (1983)
- Sharma et al. 1989 S.K. Sharma, S. Banerjee, K.K. Jain und A.K. Jain, *J. Mater. Res.* **4**, 603 (1989)
- Sharma et al. 1993 S. K. Sharma, M.-P. Macht und V. Naundorf, *J. Non-Cryst. Solids* **156-158**, 437 (1993)
- Sharma und Faupel 1999 S. K. Sharma und F. Faupel, *J. Mater. Res.* **14**, 3200 (1999)
- Shewmon 1989 P. G. Shemon, *Diffusion in Solids*, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale/PA, 2. Auflage, 1989
- Somieski et al. 1996 B. Somieski, T.E.M. Staab und R. Krause-Rehberg, *Nucl. Instr. Meth. A* **381**, 128 (1996)
- Staab 1996 T.E.M. Staab, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1996
- Szuecs et al. 2001 F. Szuecs, C.P. Kim und W.L. Johnson, *Acta Mater.* **49**, 1507 (2001)
- Tang et al. 1998 X.-P. Tang, R. Busch, W. L. Johnson und Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5358 (1998)
- Tang et al. 1999 X.-P. Tang, U. Geyer, R. Busch, W. L. Johnson und Y. Wu, *Nature* **402**, 160 (1999)
- Teichler 1996a H. Teichler, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 62 (1996)
- Teichler 1996b H. Teichler, *Phys. Rev. E* **53**, R4287 (1996)

- Teichler 1997 H. Teichler, Def. Diff. Forum **143-147**, 717 (1997)
- Tendler et al. 1976 R. Tendler, J. Abriata und C. F. Varotto,
J. Nucl. Mater. **59**, 215 (1976)
- Tießén 2000 R. Tießen, Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu
Kiel, 2000
- Turnbull und
Cohen 1969 D. Turnbull und M.H. Cohen,
Contemp. Phys. **10**, 473 (1969)
- Valenta et al. 1981 P. Valenta, K. Maier, H. Kronmüller und K. Freitag,
Phys. Stat. Sol. (B) **105**, 537 (1981)
- Wanderka et al. 2000 N. Wanderka, M.-P. Macht, M. Seidel, S. Mechler, K. Stahl
und J.Z. Jiang, Appl. Phys. Lett. **77**, 3935 (2000)
- Waniuk et al. 2001 T.A. Waniuk, J. Schroers und W.L. Johnson
Appl. Phys. Lett. **78**, 1213 (2001)
- Weiss et al. 1996 M. Weiss, M. Moske und K. Samwer,
Appl. Phys. Lett. **69**, 3200 (1996)
- Zener 1951 C. Zener, J. Appl. Phys. **22**, 372 (1951)
- Zöllmer 2001 V. Zöllmer, persönliche Mitteilung, 2001
- Zumkley et al. 2000 T. Zumkley, V. Naundorf und M.-P. Macht,
Z. Metallkd. **91**, 901 (2000)
- Zumkley et al. 2001 T. Zumkley, V. Naundorf, M.-P. Macht und G. Frohberg,
Scripta Mater. **45**, 471(2001)

Danksagung

Ich habe während der Zeit meiner Doktorarbeit die Unterstützung vieler Menschen erfahren. Ihnen allen, auch den namentlich nicht genannten, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Bei Franz Faupel bedanke ich mich sehr herzlich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die kompetente Betreuung. Seinen Optimismus und die große Freiheit, die er seinen Doktoranden gewährt, empfand ich als extrem motivierend.

Klaus Rätzke hat als Gruppenleiter und insbesondere als Projektleiter des „Beryllium-Projekts“ meine Arbeit mit großem Interesse begleitet; ich bin ihm zu Dank verpflichtet.

Ohne Katja Günther-Schades Engagement wären die Messungen an der Positronen-Anlage nicht möglich gewesen; ich danke ihr sehr für ihre bereitwillige Hilfe.

Hartmut Ehmler hat mich in die Radiotracer-technik eingeführt; Volker Zöllmer war immer zur Stelle, wenn im Labor Hilfe nötig wurde. Beiden danke ich sehr herzlich für die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Für vielerlei Hilfe möchte ich mich bei Sundar Daniel, Jörn Erichsen, Kai Dolgner, Michael Kiene, Rainer Kloth, Christof Nagel, Stefan Rehders, Edgar Schmidtke, Suman Sharma, Thomas Strunzkus, Axel Thran und Vladimir Zaporitschenko herzlich bedanken.

Gunther von Minnigerode hat mich zur Promotion ermutigt; meinen Dank werde ich ihm schuldig bleiben.

Ulrich Geyer und Susanne Schneider haben mich während aller Phasen meiner Arbeit mit Rat und Tat kompetent begleitet und mir insbesondere die beiden Auslandsaufenthalte ermöglicht. Dafür danke ich ihnen sehr herzlich.

Thomas Becker, Matthias Bicker, Matthias Gimbel, Henning Harms, Ulrich von Hülsen, Carsten Mahn, Karsten Reimann und Christoph Streng haben mir in vielfältiger Weise geholfen, wofür ich mich herzlich bedanke.

I would like to express my sincere gratitude to Bill Johnson for hosting me at Caltech. It has been my privilege to be associated with his group.

Ralf Busch and Andreas Masuhr provided me with the best possible introduction to bulk metallic glasses through many stimulating discussions we had together.

Help from Sven Bossuyt, Hein Choi-Yim, Rich Dandliker, Stephen Glade, Chuck Hays, Paul Kim, Jörg Löffler, Konrad Samwer, Jan Schroers, and Andy Waniuk is also gratefully acknowledged.

Last, but not least danke ich Helmut Föll für die kurzfristige Übernahme des Korreferats.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Achim Rehmet
geboren am: 03.06.1972 in Essen

Schulausbildung

1978 – 1982 Städtische Grundschule Burgaltendorf, Essen
1982 – 1991 Carl-Humann-Gymnasium, Essen

Zivildienst

07/1991 – 09/1992 Altenpflegeheim Maximilian-Kolbe-Haus, Essen

Studium

10/1992 – 09/1994 Grundstudium der Physik an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
12.09.1994 Vordiplom-Prüfung
10/1994 – 02/1997 Hauptstudium der Physik an der Georg-August-Universität Göttingen
07.02.1997 Diplom-Prüfung
Diplomarbeit mit dem Titel „Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an Au- und Pd-Schichten nach Ionenimplantation“ angefertigt am I. Physikalischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen bei Prof. Dr. Gunther von Minnigerode

Promotion

02/1997 bis heute Wissenschaftlicher Mitarbeiter am I. Physikalischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen bei Prof. Dr. Gunther von Minnigerode und PD Dr. Ulrich Geyer
01/1999 bis heute zugleich wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Materialverbunde, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel bei Prof. Dr. Franz Faupel
02/1997 – 05/1997 und
04/1998 – 10/1998 Forschungsaufenthalte am Materials Science Department des California Institute of Technology, Pasadena, Kalifornien, USA bei Prof. Dr. William L. Johnson