universität wien

DIPLOMARBEIT / DIPLOMA THESIS

Titel der Diplomarbeit / Title of the Diploma Thesis

„Das System Au-Si-Ti“

verfasst von / submitted by

Julia Pertlik

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of

Magistra der Naturwissenschaften (Mag.rer.nat.)

Wien, 2019 / Vienna, 2019

Studienkennzahl lt. Studienblatt / degree programme code as it appears on the student record sheet:	A 190 406 423
Studienrichtung lt. Studienblatt / degree programme as it appears on the student record sheet:	Lehramtsstudium UF Mathematik UF Chemie
Betreut von / Supervisor:	Ao. Univ.-Prof. Mag. Dr. Klaus Richter

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Formulierungen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Diese schriftliche Arbeit wurde noch an keiner Stelle vorgelegt.

Langenzersdorf, 13. März 2019

Julia Pertlik

Vorwort

Ein herzliches Dankeschön gilt Ao.Univ.Prof. Dr. Klaus W. Richter für seine Betreuung dieser Diplomarbeit. Sein immer offenes Ohr für meine fachlichen Fragen und sein Verständnis für meine nur halbtags mögliche Laborarbeit aufgrund meiner Unterrichtstätigkeit an einem Wiener Gymnasium haben mir das Verfassen dieser Arbeit sowie das Kennenlernen und Mitarbeiten an materialwissenschaftlicher Forschung ermöglicht.

Das gesamte Team des Instituts für Anorganische Chemie/Materialchemie hat mir durch die freundliche Aufnahme in diese Gemeinschaft und die daraus resultierende angenehme Arbeitsatmosphäre sowie durch die Einführung in die Arbeit mit den einzelnen Messgeräten die Laborarbeit erleichtert. Ein besonderer Dank gilt Dr. Peter Kainzbauer, dessen Hilfe bei technischen oder gerätespezifischen Fragen ich sehr geschätzt habe und der dadurch wesentlich zum Gelingen dieses experimentellen Teils dieser Diplomarbeit beigetragen hat.

Frau Ao. Univ.-Prof. Dr. Herta Effenberger des Institutes für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien hat die Strukturaufklärung der gefundenen, ternären Verbindung durchgeführt. Die Messungen mit dem Elektronenmikroskop wurden unter der fachlichen Anleitung von Mag. Dr. Stephan Puchegger am Institut für Nanostrukturforschung der Universität Wien durchgeführt. Vielen Dank für diese Zusammenarbeit!

Inhaltsverzeichnis

VORWORT 1

INHALTSVERZEICHNIS 3

MOTIVATION 5

I. THEORETISCHER HINTERGRUND – TERNÄRE SYSTEME 6

II. KOMPONENTENPORTRAITS 11

1. GOLD 11
2. SILIZIUM 12
3. TITAN 13

III. BINÄRE PHASENDIAGRAMME 15

1. GOLD – SILIZIUM PHASENDIAGRAMM 15
2. GOLD – TITAN PHASENDIAGRAMM 16
3. SILIZIUM – TITAN PHASENDIAGRAMM 19

IV. MESSMETHODEN 21

1. OPTISCHE LICHTMIKROSKOPIE 21
2. RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE 26
3. RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE 29
4. EINKRISTALLDIFFRAKTOMETRIE 32
5. DIFFERENZTHERMOANALYSE 34

V. EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG 37

1. PROBENZUSAMMENSETZUNG UND PROBENVORBEREITUNG 37
2. MESSDURCHFÜHRUNGEN UND AUSWERTUNGEN 40
A. LICHTMIKROSKOPIE 40
B. ELEKTRONENMIKROSKOPIE 42
C. RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE 47
D. EINKRISTALLDIFFRAKTOMETRIE 53
E. DTA/DSC 55

VI. AUSWERTUNG DER MESSDATEN 57

1. ISOTHERMER SCHNITT BEI 340° C 57
2. ISOTHERMER SCHNITT BEI 600° C 58
3. ISOTHERMER SCHNITT BEI 900° C 61

VII. ZUSAMMENFASSUNG 64

VIII. LITERATURVERZEICHNIS 66

IX. ANHANG 69

1. ABBILDUNGSVERZEICHNIS 69
2. TABELLENVERZEICHNIS 70
3. LEBENSLAUF 71

Motivation

Das Wissen um die Eigenschaften spezieller Metalllegierungen ist heutzutage ein wichtiger Aspekt in der Technik. Dieses beeinflusst stark den Herstellungsprozess, es zeigt auch die Grenzen der Verwendungsmöglichkeiten und Einsatzbereiche auf. Insbesondere sind Kenntnisse über Reaktionen in Abhängigkeit der Temperatur von Bedeutung im Hinblick auf damit verbundene Eigenschaftsänderungen.

Sowohl Gold als auch Silizium weisen einen Schmelzpunkt von über 1000°C auf, die Temperatur ihres Eutektikums liegt bei nur 363°C. In der Halbleitertechnologie wird diese niedrige eutektische Temperatur zum Verbinden einzelner elektrischer Bauteile genutzt. Dabei wird die flüssige Au-Si-Legierung in verschiedenen Lötverfahren eingesetzt. Wenn der elektronische Bauteil metallisch ist, kommt es dabei zu Reaktionen mit dem Metall M und dem flüssigen Au-Si. Um diese Reaktionen zu verstehen, müssen die Phasendiagramme M-Au-Si bekannt sein.

So wie das Gold-Silizium-System sind sehr viele Zweistoffsysteme bereits erforscht, bei den Dreistoffsystemen ist dies keineswegs der Fall, da es durch die Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten dementsprechend viele Dreistoffsysteme gibt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Legierungen aus Gold, Silizium und Titan auf ihre Phasengleichgewichte untersucht werden. Zu den drei dazugehörigen binären Phasendiagrammen liegen bereits ausreichende Daten vor, für das ternäre System hingegen gibt es noch keine Daten. Mithilfe von Röntgenstrukturanalysen, Betrachtungen unter dem Licht- und Elektronenmikroskop und thermischen Messverfahren sollen über diese Legierungen Daten gesammelt werden und anschließend ein Vorschlag für ein Phasendiagramm des Systems Gold-Silizium-Titan erarbeitet werden. Von Interesse sind dabei eventuell auftretende Löslichkeiten der dritten Komponente in den bereits bekannten Verbindungen, sowie das mögliche Auffinden einer ternären Verbindung und dessen Strukturaufklärung.

I. Theoretischer Hintergrund – Ternäre Systeme

Phasendiagramme, auch Zustandsdiagramme genannt, beschreiben Materialsysteme im Bezug auf Zusammensetzung, Druck und Temperatur. Phasendiagramme beschreiben thermodynamische Gleichgewichte. Aus Phasendiagrammen können wichtige Informationen über Reaktionen und Temperaturverhalten, aber auch über mögliche Verbindungen gewonnen werden. Gerade die Eigenschaften möglicher Verbindungen und das Wissen darum, unter welchen Reaktionsbedingungen diese auftreten, sind für die Metallverarbeitung von Bedeutung. Üblicherweise werden ternäre Phasendiagramme immer bei atmosphärischem Druck angegeben. (Ipser, 2014)

Ternäre Systeme setzen sich aus drei Komponenten zusammen. Um diese grafisch darzustellen wird ein Prisma benutzt, dessen Grundfläche ein gleichseitiges Dreieck ist. Auf der Grundfläche ist die Zusammensetzung aufgetragen, die Höhe des Prismas gibt die Temperatur an. Die drei Seitenflächen des Raummodells eines Dreistoffsystems stellen die jeweiligen binären Systeme dar. Sind die drei Randsysteme von demselben Typ (eutektisch, peritektisch, etc.), so ist das ternäre System ebenfalls von diesem Typ, sofern keine ternären Verbindungen vorhanden sind. Im Allgemeinen aber sind die drei Randsysteme von unterschiedlichem Typ, wodurch sich für das ternäre System eine Vielzahl an Möglichkeiten ergibt. (Oettel & Schumann, 2005)

Um die genaue Zusammensetzung einer Legierung aus drei Metallen angeben zu können, muss von zwei der drei Legierungsmetallen der genaue prozentuelle Anteil bekannt sein. Der Anteil der dritten Komponente ist durch die beiden anderen Anteile eindeutig festgelegt.

$$x_A + x_B + x_C = 100\%,$$

$$\text{wobei } x_A, x_B, x_C \text{ den prozentuellen Anteil von A, B, bzw. C angeben.}$$

Analog dazu ist bei Zweiphasensystemen die Angabe des Anteils einer Komponente ausreichend. Die jeweiligen Anteile werden - je nachdem wo das Phasendiagramm Verwendung findet - als Atomprozent oder Massenprozent angegeben. (Rhines, 1956)

Für die grafische Darstellung der Zusammensetzung von Dreistoffsystemen wird ein gleichseitiges Dreieck, ein sogenanntes Gibbs Dreieck, herangezogen. Die drei Eckpunkte entsprechen jeweils einer Komponente in Reinform, Punkte auf den Dreiecksseiten stellen Mischungen aus zwei Komponenten dar, Punkte innerhalb der Dreiecksfläche repräsentieren Legierungen aus allen drei Komponenten. Zur leichteren Handhabung sind die Dreiecksseiten in Zehner- beziehungsweise Hunderterschritten skaliert. Zusätzlich werden zur leichteren Lesbarkeit in äquidistanten Abständen parallele Strecken zu den Dreiecksseiten gezogen. In nachfolgender Abbildung entspricht der Punkt P_1 einer

Zusammensetzung von 80% der Komponente A, 20% der Komponente C (und 0% der Komponente B). Der Punkt P_2 entspricht einer Zusammensetzung von 30% der Komponente A, 40% der Komponente B und 30% der Komponente C.

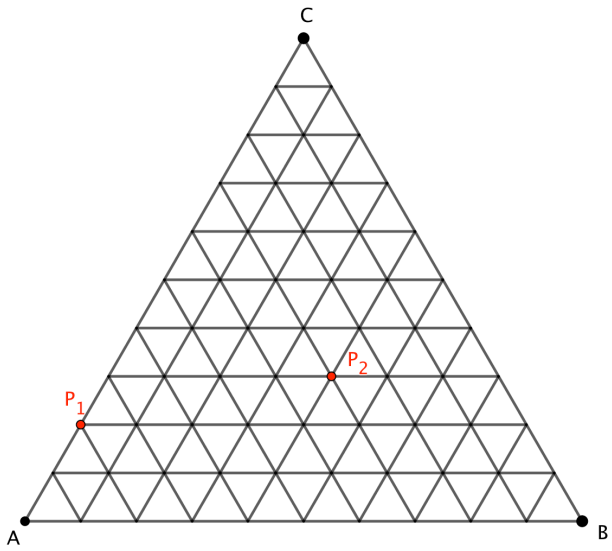


Abbildung 1: Gibbs Dreieck

Stellt man aus den beiden ternären Zusammensetzungen P_1 und P_2 eine Mischung her, so liegt die Zusammensetzung dieser genau auf der Verbindungslinie zwischen P_1 und P_2. Verbindungslinien, die zwei miteinander im Gleichgewicht befindlichen Punkte verbinden, sind Konoden. Eine andere Methode der Bestimmung der Zusammensetzung einer bestimmten Legierung P ist das Lever-Prinzip, auch als Hebel-Gesetz bekannt. Hierbei werden Linien von jedem Eckpunkt zur gegenüberliegenden Seite durch den Punkt P gezogen. Dabei gilt:

$$\%A \mathrel{\widehat{=}} \frac{PX}{PA} \cdot 100$$

$$\%B \mathrel{\widehat{=}} \frac{PY}{PB} \cdot 100$$

$$\%C \mathrel{\widehat{=}} \frac{PZ}{PC} \cdot 100$$

Liegt im ternären Phasendiagramm auch ein Dreiphasengebiet vor, so gilt für dieses Dreieck ebenfalls das Lever-Prinzip. (Rhines, 1956)

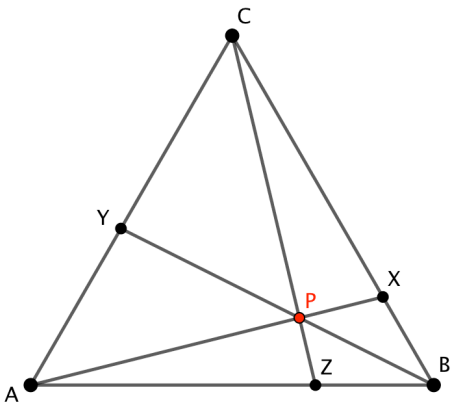


Abbildung 2: Hebelgesetz zur Berechnung der Zusammensetzung von P

Der ternäre Körper besteht aus verschiedenen Ein- und Mehrphasenräumen. Nach oben werden die Ein- und Mehrphasenräume durch die Liquidusflächen begrenzt, oberhalb derer alle Legierungen flüssig sind. Im einfachsten Fall – einem isomorphen ternären System[1] - liegt unterhalb der Liquidusfläche der Zweiphasenraum $L + \alpha$, der nach unten durch die Solidusfläche begrenzt wird. Unterhalb dieser Solidusfläche befinden sich alle Legierungen im festen Zustand. Solidus- und Liquidusflächen sind durch Konoden miteinander verbunden, die sich nicht schneiden dürfen. Konoden können nicht vorhergesagt werden, sie müssen experimentell bestimmt werden.

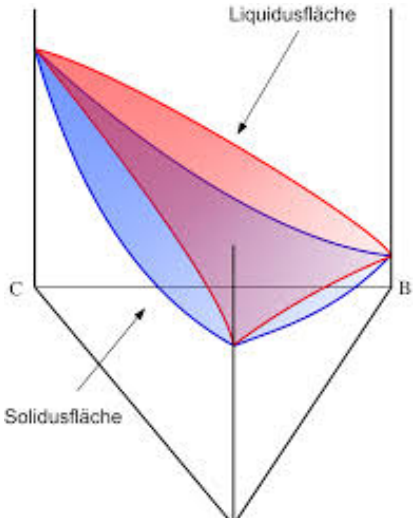


Abbildung 3: Isomorphes Ternäres System (Institut für Materialphysik im Weltraum)

Häufig werden von diesem dreidimensionalen Körper zur Grundfläche parallele Schnitte bei beliebigen Temperaturen angefertigt. So erhaltene isotherme Schnitte eines ternären Phasendiagramms werden der dreidimensionalen Darstellung vorgezogen. Diese haben den Vorteil, dass Liquidus- und Soliduskurve bei einer bestimmten Temperatur anschaulich dargestellt werden können. Auch die Konoden sind in dieser Darstellungsart gut visualisierbar. (Rhines, 1956) Werden die Liquiduskurven einzelner isothermer Schnitte in ein Diagramm zusammen eingezeichnet, so können mit der erhaltenen Liquidus-Projektion Aussagen über das Schmelzverhalten getätigt werden. (Schultz & Freudenberger)

[1] Bei einem isomorphen ternären System weisen die einzelnen Komponenten untereinander eine vollständige Mischbarkeit im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand auf. (Ipser, 2014)

Aus isothermen Schnitten kann auch herausgelesen werden, in welchem Phasengebiet sich eine Legierung bei einer bestimmten Temperatur befindet und aus welchen Phasen sich diese Legierung zusammensetzt. Die Lage innerhalb des Phasengebiets gibt zusätzlich Aufschluss über die Mengenverhältnisse der einzelnen Phasen. Liegt der Legierungspunkt nahe bei einem Eckpunkt, so ist der Anteil dieser Phase sehr groß. Befindet sich dieser auf einer Begrenzungskonode des Dreiphasenfeldes, dann ist der Anteil der gegenüberliegenden Phase gleich Null. (Schultz & Freudenberger)
Neben horizontalen Schnitten des ternären Körpers können auch vertikale Schnitte – sogenannte isoplethale Schnitte – angefertigt werden. Einerseits können diese Schnitte durch einen Eckpunkt gehen und legen damit den Anteil von zwei der drei Komponenten fest, oder der Schnitt verläuft parallel zu einer Dreiecksseite und fixiert damit einen Legierungsbestandteil. Konoden zwischen Liquidus- und Soliduskurve können dabei nicht eingezeichnet werden, aber aus isoplethalen Schnitten kann die Schmelz- und Erstarrungstemperatur für einzelne Legierungen abgelesen werden. (Rhines, 1956)

Liegen mehrere Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht, so kann die Phasenregel angewendet werden:

$$P + F = C + 2$$

Dabei steht P für die Anzahl der sich im Gleichgewicht befindenden Phasen, C für die Anzahl der Komponenten des Systems und F für die Anzahl der unabhängigen Freiheitsgrade. (Raith) Zu den Freiheitsgraden zählen dabei die Temperatur, der Druck und die Konzentration zweier Komponenten. Da üblicherweise bei Atmosphärendruck gearbeitet wird, kann die Phasenregel zu

$$P + F' = C + 1$$

umgeformt werden. (Ipser, 2014) Die Phasenregel gibt Aufschluss darüber, wie viele Variable unabhängig voneinander verändert werden können, ohne das Phasengebiet zu verlassen. In einem Dreiphasengebiet kann demnach eine der Größen bei konstantem Druck über weite Bereiche unabhängig von den anderen verändert werden, es handelt sich um ein univariantes Gleichgewicht. Für eine Legierung am eutektischen Punkt hingegen kann keine Größe verändert werden, ohne dass es zu einem Wechsel in ein anderes Phasengebiet kommt. Hierbei handelt es sich um ein invariantes Gleichgewicht, da drei Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen und ein binäres System zwei Komponenten hat. Somit bleiben nach der Phasenregel

$$P + F' = C + 1 \Rightarrow 3 + F' = 2 + 1 \Rightarrow F' = 0$$

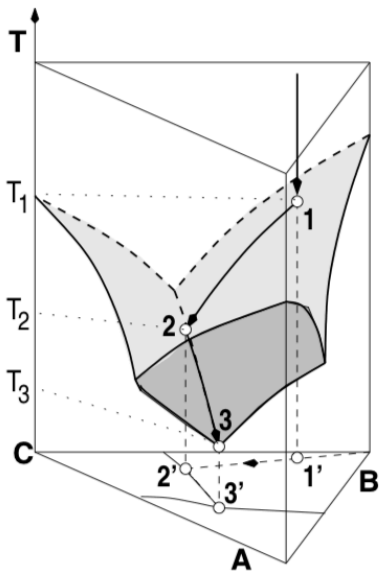


Abbildung 4: Abkühlen einer ternären Legierung (Schultz & Freudenberger)

Null Freiheitsgrade übrig. (Ipser, 2014)

Wird eine sich im flüssigen Zustand befindliche Legierung eines ternären Systems, dessen Randsysteme einfache Eutektika sind, langsam abgekühlt, so können folgende Vorgänge beobachtet werden. Solange sich die Temperatur über der Schmelztemperatur befindet, ist keine Veränderung zu beobachten. Sobald die Schmelztemperatur T_1 (grafisch gesehen durch das Erreichen der Liquidusfläche) erreicht ist, kristallisiert aus der Schmelze b heraus. Dadurch wird die Schmelze aber reicher an a und c, der Zustandspunkt der Legierung bewegt sich auf der Liquidusfläche und entfernt sich dadurch vom Eckpunkt B, wobei die Temperatur immer weiter nach unten sinkt. Es scheidet sich solange nur b aus der Schmelze aus, bis der Zustandspunkt durch den Temperaturrückgang auf eine zweite Liquidusfläche trifft. Dies geschieht bei T_2. Er befindet sich nun in einem Dreiphasengebiet – bestehend aus der Schmelze, b und c – aus dem sich neben b nun auch c ausscheidet. Dadurch reichert sich in der Schmelze a an und der Zustandspunkt wandert entlang der Schnittlinie der beiden Liquidusflächen Richtung A. Sobald er bei T_3 auf die dritte Liquidusfläche trifft, hat der Zustandspunkt das ternäre Eutektikum erreicht. In diesem Punkt treffen alle drei Liquidusflächen zusammen. Die Phasen a, b und c stehen hier im Gleichgewicht, die Schmelze zerfällt in diese drei Phasen. Bei weiterer Abkühlung der Legierung kommt es zu keiner Veränderung mehr. (Schultz & Freudenberger)

II. Komponentenportraits

1. Gold



Abbildung 5: Natürliches Goldnugget (Leonard, 2016)

Gold, ein zu den Münzmetallen gehörendes Edelmetall, besitzt die Ordnungszahl 79. Im Periodensystem ist es in der 11. Gruppe, die zu den Übergangsmetallen zählt, zu finden. Seine Elektronenkonfiguration lautet $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^{1}$. Bei Goldatomen kommt es aufgrund der damit erreichbaren höheren Stabilität zuerst zu einer Vollbesetzung der d-Orbitale. Als Oxidationszahlen treten sowohl +1 als auch +3 auf, wobei erstere Oxidationszahl die größere Bedeutung hat. Die relative Atommasse beträgt 196,97 u, der Atomradius wird mit 144 pm angegeben. Gold weist eine Elektronegativität von 2,5 auf. (Mortimer & Müller, 2007) Die Dichte von Gold beträgt 19,32 g/cm^3, seine Härte wird mit 2,5 Grad nach Mohs angegeben. (Spektrum.de)

Gold ist seit über 5000 Jahren der Menschheit bekannt. Goldkörner wurden bereits im Altertum als Schmuckstücke beziehungsweise zum Handeln mit verschiedensten Waren genutzt. (Beyer, 1993) Das glänzende Metall zählt zu den selten vorkommenden Elementen der Erdkruste. Hauptsächlich ist Gold in gediegener Form, legiert mit Silber und oft verunreinigt mit Kupfer und Eisen, in Quarzschichten zu finden. Goldklumpen und selten auch Goldnuggets finden sich in Ablagerungen früherer aber auch heutiger Flussläufe, da das durch Regenwasser aus dem Gestein gewaschene silberhaltige Gold über Flussläufe weitertransportiert wurde und sich schlussendlich im Flussbett abgelagert hat. (Spektrum.de)

Das duktile, gelb glänzende Metall ist gegenüber den meisten Chemikalien beständig, nur Königswasser und wässrige Cyanidlösungen können Gold auflösen. Aber auch heiße, konzentrierte Schwefelsäure greift das Metall merklich an. (Beyer, 1993) Dies liegt an dem für Edelmetalle charakteristisch hohen Oxidationspotential. Gold besitzt eine ausgesprochen gute Dehn- und Walzbarkeit, es lässt sich zu Drähten mit einem Durchmesser von unter 0,01mm ausdehnen. Außerdem kann es zu sehr dünnen, blaugrün durchscheinenden Folien ausgewalzt werden, die als Blattgold zur Vergoldung von Holzschnitzereien in der Kunst Verwendung finden. Ist das blaugrün erscheinende Blattgold auf einem Kunstobjekt aufgetragen, so glänzt es in seiner typisch gelbgoldenen Farbe. (Spektrum.de) Gold weist nach Silber und Kupfer die höchste elektrische Leitfähigkeit auf, weshalb es häufig für elektrische Kontakte verwendet wird. Besonders bekannt ist das Edelmetall aber für seine

Verwendung für Schmuckstücke und Zahnfüllungen. (Mortimer & Müller, 2007) Ein großer Teil des vorhandenen Goldes dient allerdings als Währungsreserve und kann somit nicht weiterverarbeitet werden. Auch Münzen und Medaillen werden aus dem Edelmetall hergestellt. Als Antirheumatika finden heute Gold(I)–Verbindungen in der Medizin Verwendung. (Spektrum.de)

2. Silizium

Silizium, ein zur Kohlenstoffgruppe gehörendes Element, hat die Ordnungszahl 14 und befindet sich in der 14.Gruppe des Periodensystems. Seine Elektronenkonfiguration lautet $[Ne]3s^2 3p^2$. Silizium besitzt eine relativ geringe Elektronegativität von 1,9, seine relative Atommasse beträgt 28,086 u und sein Atomradius wird mit 117 pm angegeben. Es hat eine Dichte von 2,33 g/cm^3 und weist eine Härte von 7 Grad nach Mohs auf. (Spektrum.de) Siliziumatome bilden mit Atomen anderer Elemente deutlich stabilere Bindungen aus als wenn es sich bei dem Bindungspartner um weitere Siliziumatome handelt. So ist eine Silizium-Sauerstoffbindung um 230 kJ/mol stärker als eine Silizium-Siliziumbindung. (Beyer, 1993)



Abbildung 6: Silizium (Enricoros, 2018)

Silizium ist ein dunkelgraues, glänzendes, sprödes Halbmetall, wobei es aufgrund seiner chemischen Eigenschaften den Metallen, aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften den Halbmetallen zuzuordnen ist. Silizium ist ein Halbleiter. Seine elektrische Leitfähigkeit ist stark vom Reinheitsgrad des vorliegenden Siliziums abhängig. (Beyer, 1993)

Bereits in der Steinzeit wurden Siliziummineralien zur Herstellung von Werkzeugen benutzt. Der Quarz, ein kristallines Siliziumdioxid, wird ebenfalls seit Jahrtausenden sowohl in seiner Reinform als Bergkristall als auch in seinen unterschiedlichsten Farbvarianten als Schmuckstein verwendet. Obwohl sehr lange vermutet wurde, dass in Quarz und Silikaten ein bis dahin unbekanntes Metall enthalten sei, gelang es Jöns Jakob Berzelius erst 1823 aus Siliziumtetrafluorid durch Reduktion mit Kalium Silizium zu gewinnen. (Trueb, 1996) (Beyer, 1993) Der Name Silizium leitet sich vom lateinischen Wort „silex“ für Kiesel ab. (Beyer, 1993)

In der Erdkruste beträgt der Anteil an Silizium etwa 26%. Damit ist es nach Sauerstoff das zweithäufigste Element der Lithosphäre. (Beyer, 1993) (Mortimer & Müller, 2007) Ein

Großteil der die Erdkruste bildenden Gesteine ist aus Silikaten, die aus miteinander verknüpften SiO_4-Tetraedern bestehen, aufgebaut. Gediegenes Silizium findet man nur in jüngst ausgestoßenen vulkanischen Gesteinen. (Trueb, 1996)

Quarzsand dient als Ausgangsmaterial für das durch Reduktion mit Koks im Lichtbogen gewonnene Silizium. Dieses Verfahren ist sehr energieintensiv, weshalb vor allem die großen Wasserkraftnationen wie Norwegen, Brasilien, China und Venezuela zu den wichtigsten Produzenten von Rohsilizium zählen. Für den Einsatz in der Halbleitertechnologie ist nur hochreines Silizium mit Verunreinigungen bis maximal 30 ppm geeignet. Dafür wird das gewonnene Rohsilizium mit Chlorwasserstoff zu flüssigem Trichlorsilan umgesetzt. Nach erfolgter Reinigung mittels Destillation wird es mithilfe von Wasserstoff wieder zu Silizium reduziert. (Trueb, 1996)

Die Hauptanwendungsgebiete von hochreinem Silizium sind der Halbleitersektor und die Mikroelektronik – Transistoren, Solarzellen, aber auch Mikrochips werden daraus hergestellt. Siliziumverbindungen und Silicate haben ebenfalls eine große Bedeutung als Schleif- und Poliermittel, Hochtemperaturwerkstoffe und Keramiken. Auch Baustoffe wie Zement und Sand bestehen aus Siliziumverbindungen. (Trueb, 1996)

3. Titan



Abbildung 7: Titan (Kummer, 2016)

Titan, ein Element der Übergangsmetalle, gehört zur 4.Gruppe des Periodensystems und hat die Ordnungszahl 22. Seine Elektronenkonfiguration lautet $[Ar]3d^2 4s^2$. Titan tritt meist in den Oxidationsstufen +3 und +4 auf. Die Oxidationsstufe +2 kommt sehr selten vor und ist zudem instabiler gegenüber den anderen beiden Oxidationsstufen. Titan besitzt eine relativ geringe Elektronegativität von 1,5. Seine relative Atommasse wird mit 47,867 u, sein Atomradius mit 144,8 pm angegeben. (Spektrum.de) Das Metall weist eine Dichte von 4,51 g/cm^3 auf und besitzt eine Härte von 6 Grad nach Mohs. (Wikipedia, Titan (Element), 2018)

Im Jahre 1791 publizierte William Gregor, ein englischer Pastor und Naturwissenschaftler, seine chemischen Untersuchungen eines besonderen Sandes aus Cornwall und dem daraus gewonnenen weißen Pulver. Aus seinen Aufzeichnungen schloss er, dass dieser ein bis dahin unbekanntes Metall enthält. Für dieses neue Element schlug er den Namen „Menachine“, den Namen seines Heimattals, vor. Beinahe gleichzeitig beschäftigte sich Martin Heinrich Klaproth, ein deutscher Apotheker, mit dem Mineral „roter ungarischer Schörl“, aus dem er

1795 ein weißes Metalloxid eines bis dahin unbekannten Metalls gewann. Der für das Metall von Klaproth vorgeschlagene Name „Titan“, in Anlehnung an die Titanen der griechischen Mythologie, setzte sich gegenüber Gregor´s Vorschlag „Menachine“ durch. J.J. Berzelius konnte zwanzig Jahre später das von W. Gregor und M.H. Klaproth gewonnene Titanoxid mit Hilfe von Natrium zu Titan reduzieren. (Trueb, 1996), (Beyer, 1993)

Titan kommt in der Erdkruste hauptsächlich als Rutil (TiO_2), als Anatas (TiO_2) und als Ilmenit ($FeTiO_3$) vor. Große Lagerstätten dieser Mineralien finden sich in Australien, dem größten Titanproduzenten, sowie in Nord- und Südamerika. Titan ist das zehnthäufigste Element der Erdkruste. (Trueb, 1996)

Das silbrig glänzende, duktile Metall zeichnet sich durch seine hohe mechanische Festigkeit trotz seiner geringen Dichte, seiner Korrosionsbeständigkeit und seiner hohen Temperaturbelastbarkeit aus. Bei sehr hohen Temperaturen wird es allerdings durch seine Affinität zu H_2, O_2, N_2, Cl_2 und C spröde. (Beyer, 1993)

Für den Schiff- und Flugzeugbau ist Titan ein wichtiger Werkstoff. Aufgrund seiner nicht-allergisierenden Eigenschaft wird Titan mittlerweile häufig für Schmuck und Uhrengehäuse verwendet. Titanlegierungen mit Aluminium, Vanadium, Mangan, Molybdän, Palladium, Kupfer, Zirkonium und Zinn sind aufgrund ihrer Beständigkeit gegenüber Säuren aber auch gegenüber dem Meerwasser das geeignete Material für technische Anlagen in großen Wassertiefen, in der chemischen und petrochemischen Industrie und für Meerwasserentsalzungsanlagen. (Trueb, 1996)

III. Binäre Phasendiagramme

1. Gold – Silizium Phasendiagramm

Im Phasendiagramm von Gold und Silizium existieren drei Phasen, das kubisch flächenzentrierte Gold mit einer geringen Löslichkeit von maximal 2 at.% Silizium, das in Diamantstruktur vorkommende Silizium mit einer vernachlässigbaren Löslichkeit von etwa $2 * 10^{-4}$ at.% Gold und die flüssige Phase (L). Der Schmelzpunkt von Gold liegt bei 1064,43°C, jener von Silizium bei 1414°C. (Okamoto & Massalski, 1983)

Das Phasendiagramm zeigt ein einfaches Eutektikum, welches bei einer Temperatur von 363 ± 3°C und einer Zusammensetzung von 18,6 ± 0,5 at.% Si liegt.

Die Werte der Zusammensetzung am Eutektikum beruhen auf übereinstimmenden Messergebnissen von Schmelzkurvenanalysen, die von Gerlach und Goel (Gerlach & Goel, 1967) sowie von Predel und Bankstahl (Predel & Bankstahl, 1975) durchgeführt wurden, die Temperatur des Eutektikums ist ein Kompromiss verschiedenster Messdaten, die von Gerlach und Goel (Gerlach & Goel, 1967) beziehungsweise Predel und Bankstahl (Predel & Bankstahl, 1975) erzielt wurden, sowie auf metallurgischen Untersuchungen abgeschreckter Proben von Anantatmula, Johnson, Gupta und Horylev (Anantatmula, Johnson, Gupta, & Horylev, 1975).

Früher durchgeführte thermische Analysen des Gold-Silizium-Systems von DiCapua (DiCapua, 1920) zeigten das Eutektikum bei einer Zusammensetzung von 31 at.% Si an. Dieser Wert zeigt deutliche Abweichungen von den heute gültigen Daten, wobei dies auf das damals nur maximal 96% reine Silizium zurückzuführen ist.

Die geringe Löslichkeit von Silizium in Gold wurde bereits 1897 durch die Arbeit von Vigouroux (Vigouroux, 1897) und der Bestimmung der Gitterparameter beobachtet. Mit Hilfe von radioaktiven Tracern wurde die Konzentration von Goldatomen in Silizium untersucht. Dabei wurde zusätzlich gezeigt, dass Goldatome entweder einzeln oder als „Fünfer-Gruppierungen“ im Silizium gelöst sind. (Okamoto & Massalski, 1983) Die im Vergleich zu den Schmelzpunkten der Reinstoffe niedrige eutektische Temperatur bedingt, dass Gold-Silizium Legierungen gerne in der Halbleitertechnologie verwendet werden. Nach Auflegen einer Goldfolie auf einen Siliziumträger und anschließendem Erhitzen über die eutektische Temperatur entsteht die Gold-Silizium-Legierung. Durch die während dieses

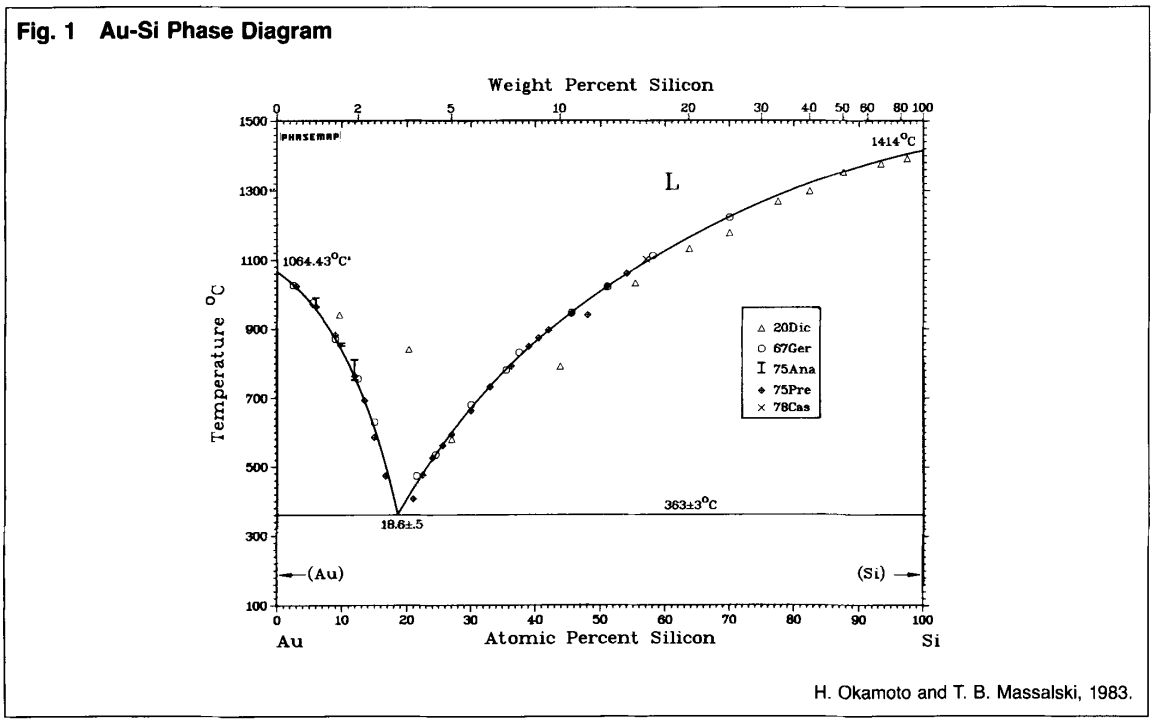


Abbildung 8:Au-Si Phasendiagramm (Okamoto & Massalski, 1983)

Prozesses vorhandene Flüssigphase und einer dadurch möglichen Diffusion der Teilchen entsteht eine sehr stabile Verbindung, die die Dicke der ursprünglich verwendeten Goldfolie aufweist. (Fraunhofer ENAS) (Gerlach & Goel, 1967)

Phase	at.%Silizium	Raumgruppe	Pearson Symbol	Kristallstruktur
Au	0	$Fm\bar{3}m$	$cF4$	Cu
Si	100	$Fd\bar{3}m$	$cF8$	C (Diamant)

Tabelle 1: Strukturdaten Au-Si

2. Gold – Titan Phasendiagramm

Im Gold-Titan System existieren sieben feste Phasen und die flüssige Phase (L). Gold kommt dabei kubisch flächenzentriert mit einer Titanlöslichkeit von maximal 12 at.% vor, Titan tritt in zwei Modifikationen auf. Unter 882°C tritt αTi in der hexagonal dichtesten Kugelpackung mit einer Löslichkeit von höchstens 1,7 at.% Gold auf, darüber liegt es als kubisch innenzentriertes βTi mit bis zu 15 at.% gelöstem Gold vor. Der Schmelzpunkt von Gold liegt bei 1064°C, der von Titan bei 1670°C. (Murray, The Au-Ti (gold-titanium) system, 1983)

Weiters finden sich zwei stöchiometrische Gold-Titan Verbindungen, Ti_3Au und $TiAu_2$. Erstere hat einen Goldgehalt von 25 at.% und kommt in der Cr_3Si Kristallstruktur vor. Die zweite stöchiometrische Verbindung enthält 33,7 at.% Gold und hat eine Kristallstruktur von $MoSi_2$. Beide Verbindungen schmelzen kongruent. $TiAu_4$ tritt in einem Bereich von 79 bis 82 at.% Au auf. Die Verbindung ist ein $MoNi_4$-Typ und schmilzt in einer peritektischen Reaktion. $TiAu$ tritt je nach Temperatur und Titangehalt in drei Modifikationen auf. Je nach Zusammensetzung liegt es oberhalb von etwa 600°C als $\gamma TiAu$ in $CsCl$-Struktur vor, darunter als $\alpha TiAu$ oder als $\beta TiAu$ vor. (Murray, The Au-Ti (gold-titanium) system, 1983) Alle drei Modifikationen haben einen Goldgehalt von 38 bis 52 at.%.

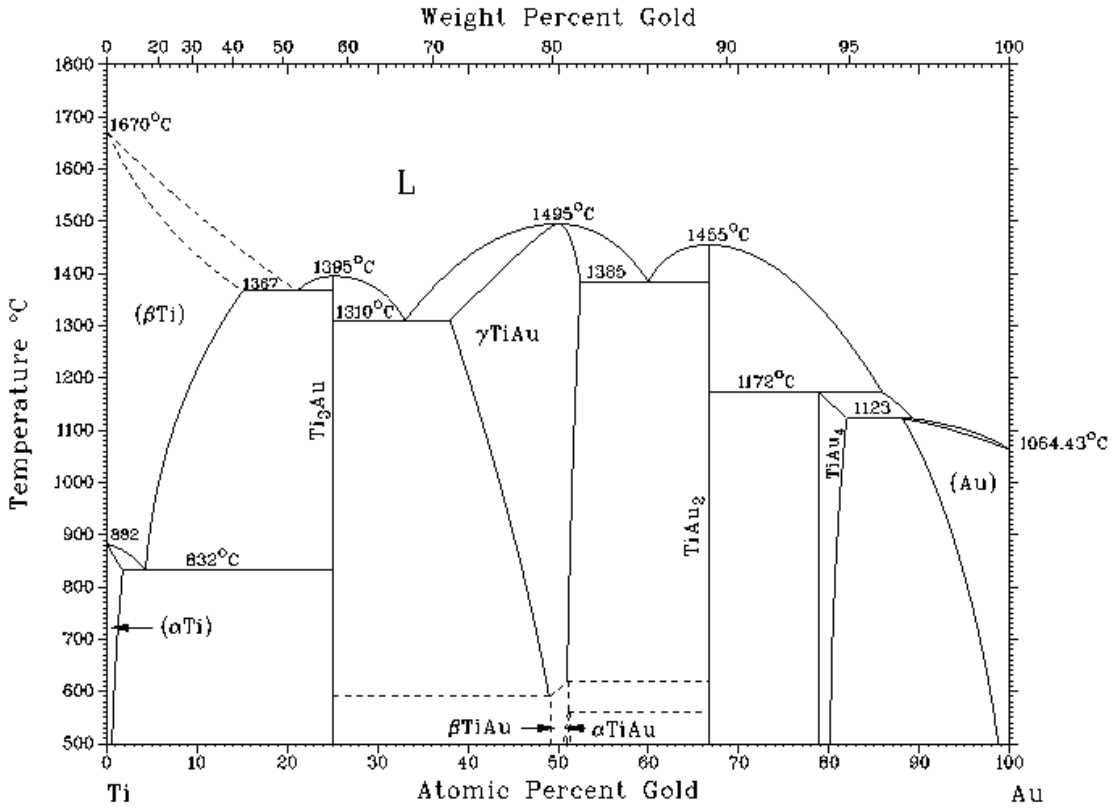


Abbildung 9: Phasendiagramm Au-Ti (himikatus.ru)

Das Grundgerüst des Phasendiagramms geht auf zwei Studien von P.Pietrokowsky (Pietrokowsky, Frink, & Duwez, Trans. AIME, 1956), (Pietrokowsky, 1962) zurück. Die dabei gewonnenen Daten der Experimente stimmten sehr gut mit den berechneten Modellen überein. Die weiteren Linien des Phasendiagramms basieren auf thermodynamischen Berechnungen, da diese maximal 2°C von den bewerteten Daten abweichen. Für die Liquidus- und Soliduskurve von βTi wurden Kalkulationen sowie experimentelle Daten herangezogen. Zweitere stimmten allerdings nicht mit den thermodynamischen

Berechnungen überein. Alle weiteren Phasenfelder des Gold-Titan-Systems wurden aufgrund experimentell bestimmter Daten eingezeichnet.

Für die titanreiche Seite des Phasendiagramms werden die Ergebnisse von M.R.Plichta, H.I. Aaronson und J.H. Perepezko (Plichta, Aaronson, & Perepezko, 1978) herangezogen, da hierbei der Einfluss von Verunreinigungen am geringsten zu sein scheint. αTi, das sich durch Quenching aus βTi umwandelt, weist ein geringfügig anderes Aussehen auf als αTi, das im Gleichgewicht mit βTi steht.

Die Daten für die goldreiche Seite basieren auf Ergebnissen von E.Raub, P.Walter und M.Engel (Raub, Walter, & Engel, 1952) sowie P.Pietrokowsky (Pietrokowsky, 1962). Steigt der Goldgehalt in den Proben über 67 at.% Au, so stimmen die Daten, die durch unterschiedliche Messmethoden gewonnen wurden, besser und genauer überein.

In früheren Untersuchungen des Gold-Titan-Phasendiagramms traten, wahrscheinlich aufgrund von Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien, auch $TiAu_3$ und $TiAu_6$ auf, wobei diese sich durch spätere Untersuchungen der Mikrostruktur als $TiAu_4$ herausstellten. (Murray, The Au-Ti (gold-titanium) system, 1983)

Phase	**at.%Gold**	**Raumgruppe**	**Pearson Symbol**	**Kristallstruktur**
αTi	0 – 1,7	$P6_3/mmc$	*hP2*	Mg
βTi	0 – 15	$Im\bar{3}m$	*cI2*	W
Ti_3Au	25	$Pm\bar{3}n$	*cP8*	Cr_3Si
$\gamma TiAu$	38 – 52	$Pm\bar{3}m$	*cP2*	$CsCl$
$\beta TiAu$	49 – 50	*Pmma*	*oP4*	$AuCd$
$\alpha TiAu$	50	*P4/nmm*	*tP4*	$CuTi$
$TiAu_2$	66,7	*I4/mmm*	*tI6*	$MoSi_2$
$TiAu_4$	79 – 82	*I4/m*	*tI10*	$MoNi_4$
Au	88 - 100	$Fm\bar{3}m$	*cF4*	Cu

Tabelle 2: Strukturdaten Au-Ti

3. Silizium – Titan Phasendiagramm

Im Silizium-Titan System existieren sieben feste Phasen und die flüssige Phase (L).
Silizium tritt in Diamantstruktur mit quasi keiner Löslichkeit von Titan auf. Titan tritt oberhalb von 880°C als kubisch innenzentriertes βTi auf. Bei Abkühlung unter diese Temperatur wandelt es sich in das hexagonal dichtest gepackte αTi um. Die Schmelztemperatur von Silizium beträgt 1414°C, jene von Titan 1670°C.
Es gibt vier stöchiometrische Si-Ti Verbindungen. Ti_3Si mit einem Titangehalt von 75 at.% reagiert bei 1170°C peritektoid zu βTi und Ti_5Si_3. Ti_5Si_4 mit einem Siliziumanteil von 44,4.at % reagiert bei 1570°C peritektisch mit (L) und $TiSi$ und bei 1920°C zu (L) und Ti_5Si_3. $TiSi$ hat einen Siliziumanteil von 50 at.% und reagiert peritektisch bei 1570°C zu Ti_5Si_4 und (L). $TiSi_2$ mit einem Titangehalt von 33,3 at.% ist an zwei eutektischen und einer kongruenten Reaktion beteiligt. Es bildet mit $TiSi$ bei 1480°C beziehungsweise mit Si bei 1330°C ein Eutektikum. Bei 1500°C schmilzt es kongruent. Möglicherweise wandelt sich $TiSi_2$ über 1200°C allotropisch um. Die Phase mit dem höchsten Schmelzpunkt ist Ti_5Si_3. Es hat einen Siliziumanteil von 35,5 bis 39,5 at.% und schmilzt kongruent bei 2130°C. Mit βTi bildet es bei 1330°C ein Eutektikum. (Murray, The Si-Ti (Silicon-Titanium) System, 1987)

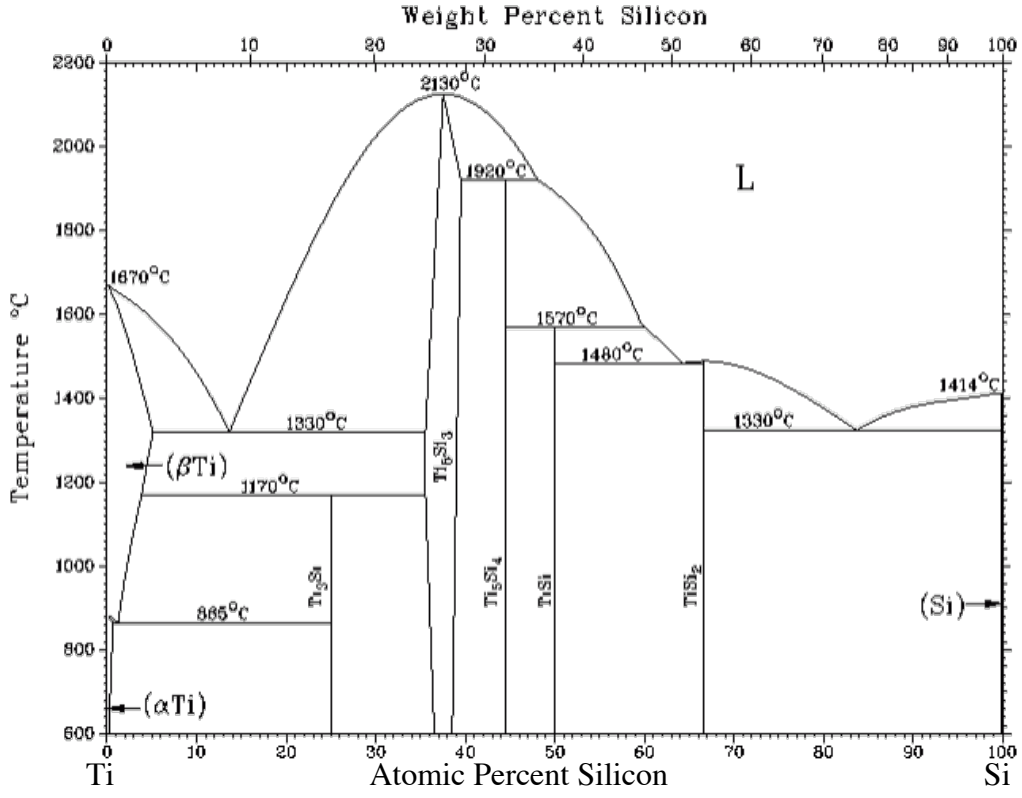


Abbildung 10: Phasendiagramm Si-Ti (himikatus.ru)

Die ersten umfassenden Untersuchungen dieses Zwei-Phasen-Systems stammen von M. Hansen, H.D. Kessler und D.J. McPherson (Hansen, Kessler, & McPherson, 1952) und V.N.Svechnikov, Yu.A. Kocherzhisky, L.M. Yupko, O.G. Kulik und E.A. Shishkin (Svechnikov, Kocherzhisky, Yupko, Kulik, & Shishkin, 1970). Beide Forschungsgruppen haben Legierungen verschiedenster Zusammensetzung mit Hilfe eines Lichtbogenofens hergestellt und diese anschließend thermisch, metallografisch und durch Röntgenanalyse untersucht. Das bereits früher von O.Hönigschmid (Hönigschmid, 1906) beobachtete $TiSi_2$ konnte so nachgewiesen werden, dessen Struktur klärten F.Laves und H.JWallbaum (Laves & Wallbaum, 1939) auf. M.Hansen et.al. (Hansen, Kessler, & McPherson, 1952) fand auch Ti_5Si_3 und entdeckte eine neue Phase – TiSi. V.N.Svechnikov (Svechnikov, Kocherzhisky, Yupko, Kulik, & Shishkin, 1970) fand zusätzlich Ti_3Si und Ti_5Si_4 und hat diese Phasen in sein Phasendiagramm eingearbeitet. Dadurch unterscheiden sich die zwei Phasendiagramme deutlich. Durchgesetzt hat sich das von V.N.Svechnikov et.al. (Svechnikov, Kocherzhisky, Yupko, Kulik, & Shishkin, 1970) erstellte Diagramm, da dessen Ausgangsmaterialien eine größere Reinheit hatten und die von ihm angegebenen Phasen auch von W.Rossteutscher und K.Schubert (Rossteutscher & Schubert, 1965), sowie von O. Schob, H. Nowotny und F.Benesovsky (Schob, Nowotny, & Benesovsky, 1962) nachgewiesen wurden. (Kieffer & Schwarzkopf, 1953)

Phase	**at.%Silizium**	**Raumgruppe**	**Pearson Symbol**	**Kristallstruktur**
αTi	0 – 0,5	$P6_3/mmc$	*hP2*	Mg
βTi	0 – 3,5	$Im\bar{3}m$	*cI2*	W
Ti_3Si	25	$P4_2/n$	*tP32*	PTi_3
Ti_5Si_3	35,5 – 39.5	$P6_3/mcm$	*hP16*	Mn_5Si_3
Ti_5Si_4	44,4	$P4_12_12$	*tP36*	Si_4Zr_5
$TiSi$	50	$Pmm2$ $Pnma$	*oP8* *oP8*	$SiTi$ FeB
$TiSi_2$	66,7	$Fddd$	*oF24*	$TiSi_2$
Si	100	$Fd\bar{3}m$	*cF8*	C (Diamant)

Tabelle 3: Strukturdaten Ti-Si

IV. Messmethoden

1. Optische Lichtmikroskopie

Bereits in der Antike waren Gläser als einfache Sehhilfen und als Lupen zur Betrachtung kleiner Objekte bekannt. Lupen vergrößern den Sehwinkel unter dem ein Gegenstand gesehen wird und erzeugen dadurch ein virtuelles, vergrößertes Bild des Gegenstandes. (Haus, 2014)

Mit einer Lupe können nicht unendliche Vergrößerungen erreicht werden, da dafür immer kleinere Krümmungsradien notwendig wären, die allerdings den Bildfehler am Bildfeldrand immer größer werden lassen. Damit trotz Vergrößerung die Bildqualität erhalten bleibt, werden heute optische Systeme, die aus mehreren Bauteilen bestehen, verwendet. Durch die geschickte Kombination verschiedenster optischer Komponenten können negative Einflüsse der einzelnen Bauteile auf die Bildqualität durch andere Komponenten kompensiert werden. Das erste Mikroskop – ein optisches, aus zwei Linsen bestehendes, System, das zur Vergrößerung verschiedenster zu untersuchender Präparate dient – wird dem niederländischen Optiker Zacharias Janssen und seinem Vater zugeschrieben und wurde um 1595 gebaut. Dabei handelte es sich bereits um ein sogenanntes zusammengesetztes Mikroskop. Auch heute bestehen Mikroskope aus zwei Linsensystemen, dem Objektiv und dem Okular. (Haus, 2014) Das Objektiv ist das der zu untersuchenden Probe, das Okular ist das dem Betrachter zugewandte Linsensystem. Das Objektiv erzeugt ein vergrößertes, reelles Zwischenbild der zu untersuchenden Probe. Da die zu untersuchende Probe zwischen der einfachen und der doppelten Brennweite des Objektivs liegt, steht dieses Zwischenbild auf dem Kopf. (Volgger)

Das Okular ist ein System aus mehreren Linsen, die zusammen das vom Objektiv erzeugte Zwischenbild vergrößern und wiederum auf den Kopf stellen, sodass im Zusammenspiel mit dem menschlichen Auge ein virtuelles Bild entsteht. Dieses virtuelle Bild befindet sich etwa 25 cm vor dem Auge, wobei dies der optimale Abstand für das Auge ist um das Bild durch Akkomodation scharf sehen zu können. (Haus, 2014) Objektiv und Okular sind durch den Tubus verbunden, wobei ersteres nicht fix am Tubus montiert ist. Wird nämlich eine andere, stärkere Vergrößerung des zu untersuchenden Präparats benötigt, so muss das verwendete Objektiv getauscht werden. Da dies ständig der Fall ist, hat jedes Mikroskop drei bis fünf Objektive für unterschiedlich starke Vergrößerung auf einem sogenannten Revolver befestigt, wodurch der Objektivwechsel mit einer einfachen Drehbewegung des Revolvers

einhergeht. Das vom Objektiv erzeugte Zwischenbild befindet sich etwas unterhalb des oberen Endes der Tubusröhre. (Volgger)

Grundsätzlich liefert ein Mikroskop nur Bilder für das Mikroskopieren mit einem Auge. Durch Teilung des Lichtstrahls in Kombination mit Spiegelung und Transmission dieses, wird ein zweites, identes Bild produziert und der Betrachter kann somit mittels Binokular seine Präparate mit beiden Augen untersuchen. (Volgger) Die Auflösung eines optischen Lichtmikroskops ist durch die Wellenlänge des Lichts begrenzt und liegt bei etwa 200 nm. (Mulisch & Welsch, Romeis Mikroskopische Technik, 2010)

Für lichtundurchlässige oder sehr dicke Präparate wird ein Auflichtmikroskop verwendet. Für alle anderen Proben kann ein Durchlichtmikroskop zum Einsatz kommen. Diese beiden Mikroskoptypen unterscheiden sich darin, dass bei ersterem die Lichtquelle oberhalb des Präparats angebracht ist und die Präparate von oben beleuchtet. Bei der anderen Bauart ist die Lichtquelle unterhalb der Probe und durchleuchtet diese von unten. (Volgger)

Im Weiteren wird nur das Auflichtmikroskop behandelt. Bei dieser Bauart eines Mikroskops befindet sich das Lampenhaus mit der Lichtquelle im hinteren Bereich des Mikroskops. Für eine gleichmäßige Beleuchtung der zu betrachtenden Probe wird heutzutage meistens das von August Köhler eingeführte Beleuchtungsverfahren verwendet. Die Lichtquelle wird hierbei nicht in die Präparatebene, sondern in die Ebene der Aperturblende abgebildet. (Volgger) Ein im Lampenhaus eingebauter sphärischer Rückreflektor sorgt dafür, dass auch das in die Gegenrichtung emittierte Licht in Richtung der Kollektorlinse gelenkt wird. (Haus, 2014) Mithilfe einer Apertur- und Leuchtfeldblende kann der Lichtstrahl dahingehend beeinflusst werden, sodass Kontrast, Schärfentiefe und Auflösung angepasst werden können. Bei der Köhlerschen Beleuchtungsmethode kommt es zu einer Aufteilung in einen beleuchtenden und einen abbildenden Strahl. Der beleuchtende Strahl (durchgezogene Linie) passiert die Kollektorlinse, die für eine gleichmäßige Ausleuchtung des Strahlengangs sorgt. Dabei wird das Bild der Lampe in die Ebene der Aperturblende abgebildet. Der Strahl wird mittels Kondensor und einem Planglasilluminator in Richtung des Präparates gelenkt. (Spektrum.de, 1999) Im letzten Schritt bildet das Okular das erfasste Bild auf die Netzhaut des menschlichen Auges ab. Beim abbildenden Strahl (gestrichelte Linie) hingegen bildet der Kollektor das von der Lampe erzeugte Bild mithilfe des Kondensors in die Ebene des Präparates ab. Das Okular vergrößert das vom Objektiv erfasste und in der Ebene der Sehfeldblende erzeugte Zwischenbild und projiziert es seinerseits auf die Netzhaut des menschlichen Auges. (Volgger)

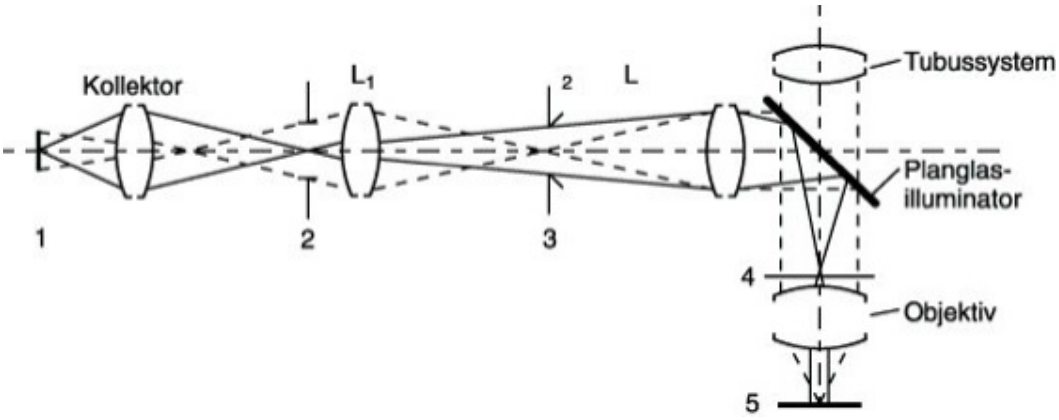


Abbildung 11: Köhlersche Beleuchtung (Spektrum.de, 1999)
1: Lampe, 2: Leuchtfeldblende, 3: Aperturblende, 4: Sehfeldblende

Je nachdem, wie der Lichtstrahl geführt wird und auf das Objekt fällt, kann dieses auf verschiedene Aspekte untersucht werden.

a. Hellfeld-Mikroskopie

Die Hellfeldmikroskopie ist das am längsten bekannte und verwendete Verfahren in der Mikroskopie. (Wikipedia, Hellfeldmikroskopie, 2018) Für diese Beleuchtungsart wird der Lichtstrahl so geführt, dass das zu untersuchende Objekt senkrecht von oben belichtet wird. Für die Entstehung des Zwischenbildes werden nur die regulär reflektierten Strahlen genutzt, gebeugte beziehungsweise diffus reflektierte Strahlung wird hier nicht genutzt. Das Bild entsteht hauptsächlich durch den unterschiedlichen, wellenlängenabhängigen Reflexionsgrad der Probenoberfläche. Die durch diese Belichtungsmethode sichtbar werdenden Kontraste beruhen auf Differenzen der Brechzahlen oder der Adsorptionskoeffizienten beziehungsweise auf unterschiedlichen Intensitätsminderungen der in der Probe vorhandenen Metallphasen. Bei metallischen Proben sind meistens die Differenzen der Absorptionskoeffizienten zu gering und es werden dadurch wenig Kontraste zwischen einzelnen Metallphasen sichtbar. Zusätzlich haben polierte Oberflächen meist ein hohes Reflexionsvermögen und dadurch können feine, kleine Details nicht ausreichend hervortreten. Kratzer in einer geschliffenen und polierten Metalloberfläche sind allerdings sehr wohl zu sehen. (Oettel & Schumann, 2005) Das Bild entsteht durch die Absorption von Licht bestimmter Wellenlängen. (Volgger)

b. Dunkelfeld-Mikroskopie

Bei dieser Technik fällt kein direktes Licht durch das Objektiv. Jene Strahlung, die im Hellfeldmodus außer Acht gelassen wird, ist für den Dunkelfeldmodus entscheidend. Die

spezielle Beleuchtung der Probe wird durch eine Ringblende und einen Parabolspiegel, der das Objektiv umschließt, erreicht. Die Ringblende ist dabei so zu wählen, dass nur indirektes Licht das Objektiv erreichen kann. (Schumann & Oettel, 2005) Ohne Präparat im Strahlengang erhält man ein schwarzes Bild. Befindet sich jedoch ein Präparat im Strahlengang, so kommt es zu Lichtbrechungen und Lichtreflexionen am Präparat. (Volgger) Hier werden hauptsächlich Kontraste sichtbar gemacht, die nicht auf unterschiedlichen Brechzahlen oder Absorptionskoeffizienten beruhen, sondern auf unterschiedlichen Beugungseffekten, die durch die Probenstruktur entstehen. (Schumann & Oettel, 2005) Vor allem an Phasengrenzen zwischen unterschiedlich dichten Materialien kommt es zu Lichtbrechung. Dabei wird der Lichtstrahl je nach Material und Einstrahlwinkel unterschiedlich reflektiert. Dies führt dazu, dass Phasengrenzen im Dunkelfeld hell aufleuchten. Unebenheiten an der Probenoberfläche erscheinen in diesem Modus hell leuchtend, während die einheitlichen, ebenen Probenflächen dunkel erscheinen. Im Gegensatz zur Hellfeldmikroskopie werden auch kleinere Details in der Oberfläche sichtbar gemacht. (Schumann & Oettel, 2005)

c. Polarisations-Mikroskopie

Dieses Kontrastierungsverfahren arbeitet nur mit polarisierten Lichtstrahlen, wodurch dem zu untersuchenden Material Informationen entlockt werden können, die mittels Hellfeldmikroskopie nicht zugänglich sind. Dafür ist es notwendig zwei Polarisationsfilter (aus linear polarisierendem Material) in das Mikroskop einzubauen. Ein Filter wird dafür zwischen Lichtquelle und Objekt unterhalb des Kondensors eingebaut. Dieser fungiert als Polarisator und lässt damit nur linear polarisiertes Licht passieren. (Kremer, 2002,2010). Der zweite Filter, der Analysator, wird direkt in den Strahlengang eingebracht und hinter dem Objekt platziert. Die meisten Mikroskope besitzen dafür einen Filtereinschub am Tubus, damit leicht zwischen den verschiedenen Kontrastierungsmethoden gewechselt werden kann. (Volgger)

Die von dem Probenmaterial reflektierte Strahlung wird hinsichtlich ihres Polarisationszustands, mithilfe eines um die optische Achse drehbaren Analysators analysiert. Dieser Analysator lässt ebenso wie der Polarisator nur Licht einer bestimmten Wellenlänge passieren. Die von Polarisator und Analysator zugelassenen Schwingungsebenen stehen aufeinander normal. (Schumann & Oettel, 2005) Homogene und optisch isotrope Materialien weisen in alle Raumrichtungen die gleichen optischen Eigenschaften auf. Dies betrifft vor allem den Brechungsindex, der für Licht jeder

räumlichen Orientierung und Polarisation gleich ist. Tritt der Lichtstrahl von einem Material in ein anderes, mit unterschiedlichen Brechungsindizes, über, so gilt das Brechungsgesetz. (Haus, 2014) Optisch isotrope Substanzen[2] erscheinen auch bei Drehung um die optische Achse dunkel, da in diesem Fall der reflektierte Strahl keine Änderung des Polarisationszustands erfahren hat, sofern das Licht senkrecht von oben auf die Probe gefallen ist, und er somit den Analysator nicht passieren kann. (Schumann & Oettel, 2005) Bei anisotropen Substanzen erfährt der linear polarisierte Strahl eine Doppelbrechung. Dies ist dann der Fall, wenn der polarisierte Lichtstrahl von der optischen Achse, das ist jene Raumrichtung in der sich das Material isotrop verhält, abweicht. Ordentlicher und außerordentlicher Strahl weisen dabei eine Differenz des Brechungsindex und Adsorptionskoeffizient auf, in Folge dessen die zwei Strahlen unterschiedliche Amplituden und Phasen aufweisen und deshalb Teile der Strahlung den Analysator passieren können. Das Verhalten der beiden Strahlen wird in Relation zum Hauptschnitt, das ist jene Ebene, die durch die optische Achse und die Orientierung der Lichtausbreitung aufgespannt wird, gesetzt. (Haus, 2014) Dadurch erscheinen unterschiedliche Bestandteile – je nach ihrer Fähigkeit der Doppelbrechung und ihrer Orientierung – unterschiedlich hell. Wird weißes Licht verwendet, so kommt es zu deutlichen Änderungen der Brechungsindizes und der Adsorptionskoeffizienten, da diese von der Wellenlänge des ursprünglich verwendeten Lichts abhängen. Durch die damit verbundene Betonung oder Unterdrückung bestimmter Spektralbereiche treten Farbeffekte auf, die Rückschlüsse über die Phasenverteilung in der Probe zulassen. Zusätzlich ist die Änderung des Polarisationszustands natürlich auch von der Orientierung der in der Probe vorliegenden Kristalle abhängig. (Haus, 2014)

d. Interferenzmikroskopie

Diese Variante der Auflichtmikroskopie nutzt ebenso wie die Polarisationsmikroskopie linear polarisiertes Licht. Das heute weit verbreitete Differentielle Interferenzkontrastverfahren (kurz: DIC) wurde vom polnisch-französischen Physiker G. Nomarski entwickelt. Um nur mit polarisiertem Licht zu arbeiten, wird ein Polarisator in den Strahlengangvor den Kondensor eingebracht. (Mulisch & Welsch, Romeis Mikroskopische Technik, 2010) In den Strahlengang des Mikroskops wird ein sogenanntes Wollaston-Biprisma eingebracht. Dieses spaltet den linear polarisierten Lichtstrahl wie ein doppeltbrechendes Element in zwei Strahlen auf. Diese weisen dieselbe Amplitude auf, ihre

[2] Optisch isotrope Substanzen besitzen in alle Richtungen die gleichen optischen Bedingungen.

Schwingungsebenen sind zueinander normal. Durch das Biprisma werden die Strahlen zusätzlich noch geometrisch versetzt. Treffen die geometrisch leicht versetzten Strahlen auf eine gleich dicke Probenschicht oder auf einen Bereich der Probe, der denselben Brechungsindex aufweist, so kommt es zu keiner Differenz der zurückgelegten Wegstrecke und damit auch zu keiner Phasendifferenz. Kommt es aber zu unterschiedlichen Wegstrecken der beiden Strahlen aufgrund der geometrischen Oberflächenbeschaffenheit beziehungsweise unterschiedlicher Brechungsindizes, bewirkt die dadurch entstandene Phasendifferenz eine andere Lichtintensität in der Bildgebung für diesen Bildpunkt. (Mulisch & Welsch, Romeis Mikroskopische Technik, 2010) Nachdem die Strahlen parallel auf das Objekt treffen und von diesem reflektiert worden sind, werden sie durch ein zweites Prisma – das mit dem ersten ident ist, aber umgekehrt angebracht ist – wieder geometrisch vereint. Abschließend passiert der nun wieder zusammengesetzte Lichtstrahl einen zweiten Analysator, dessen Polarisationsebene normal auf die des Polarisators steht. Dies bedeutet, dass Licht, das durch die Probe keine Phasenverschiebung erfahren hat, den Analysator nicht passieren kann. Diese Bildausschnitte erscheinen somit schwarz. Hat der Lichtstrahl aber eine Phasenverschiebung erfahren, so kann er zumindest teilweise den Analysator passieren. Dadurch wird ein kontrastiertes Bild und ein plastischer Eindruck des Präparats erzeugt, welcher jedoch nicht die tatsächliche Oberflächenstruktur wiedergibt, sondern eine Kombination der Oberflächenunebenheiten und der in der Probe vorhandenen Substanzen ist. (Mulisch & Welsch, Romeis Mikroskopische Technik, 2010)

2. Rasterelektronenmikroskopie

Die Anfänge der Rasterelektronenmikroskopie gehen auf M.Knoll, der erste Theorien dazu im Jahre 1935 präsentierte, und Manfred von Ardenne, der ein erstes Rasterelektronenmikroskop baute, zurück. Die Entdeckung des Elektrons durch Sir J.J.Thompson und die Erkenntnis von H.Busch – dass sich Elektronen durch magnetische Felder fokussieren lassen – waren wichtige Grundvoraussetzungen für die Arbeit von M.Knoll. Den Durchbruch erreichten Rasterelektronenmikroskope aber erst durch die Entwicklung von geeigneten Sekundärelektronendetektoren. Dies gelang T.E.Everhart und R.Thornley, weshalb diese Detektoren auch als Everhart-Thornley-Detektor bekannt ist. Die Rasterelektronenmikroskopie (kurz: REM) hat im Gegensatz zur optischen Mikroskopie eine deutlich bessere Auflösung von etwa 3 nm. (Mulisch & Welsch, Romeis Mikroskopische Technik, 2010) Es sind Vergrößerungen bis zum 100 000-fachen möglich.

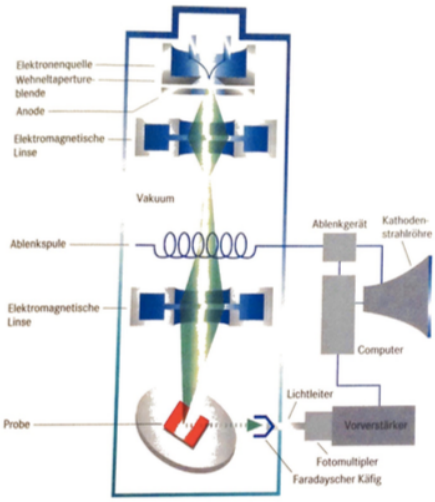


Abbildung 12: Aufbau eines Elektronenmikroskops (Mulisch & Welsch, Romeis Mikroskopische Technik, 2010)

Auch die Probenvorbereitung ist im Gegensatz zu anderen elektronenmikroskopischen Techniken einfacher. (Flegler, Heckman Jr., & Klomparens, 1995) Die begrenzende Komponente hinsichtlich der Auflösung ist bei Rasterelektronenmikroskopen der Durchmesser des Elektronenstrahls. (Mulisch & Welsch, Romeis Mikroskopische Technik, 2010)

Im Rasterelektronenmikroskop werden Elektronen durch Erhitzen einer Wolframkathode, auch als Haarnadelkathode bezeichnet, auf 2700°C erzeugt. Diese werden durch die hohe Spannung zwischen Anode und Kathode in Richtung der Probenoberfläche beschleunigt. Der erzeugte Elektronenstrahl passiert dabei zwei elektromagnetische Linsen. Die erste, als Kondensorlinse fungierend, bündelt den aus der Anode austretenden Elektronenstrahl. Die zweite elektromagnetische Linse fokussiert den gebündelten Elektronenstrahl. (Flegler, Heckman Jr., & Klomparens, 1995) Mithilfe des so erzeugten, feinen Elektronenstrahls wird die Oberfläche der Probe rasterartig abgetastet. Für eine genaue, zeilenweise Abtastung der Probenoberfläche sind Ablenkspulen, die ein Magnetfeld erzeugen, zuständig. Diese Ablenkspulen sind zwischen den beiden Linsen angebracht. (Mulisch & Welsch, Romeis Mikroskopische Technik, 2010) Die Probenkammer muss zusätzlich evakuiert sein, da sonst kein stabiler Elektronenstrahl erzeugt und aufrechterhalten werden kann. Zusätzlich würde es zu Ionisierungen der Gasatmosphäre und zu Wechselwirkungen mit der aufgeheizten Kathode kommen. Die auf das Probenmaterial auftreffende Elektronenstrahlung bewirkt verschiedene Wechselwirkungen. Besonders wichtig für die Bildgebung sind die dabei entstehenden Sekundär- und Rückstreuelektronen. Die Wechselwirkungen des Elektronenstrahls konzentrieren sich dabei auf einen birnenförmigen Bereich innerhalb der Probe unterhalb des auftreffenden Elektronenstrahls. Dabei hängt der Wechselwirkungsbereich von der Beschleunigung und der Ordnungszahl des Probenmaterials ab. Die Beschleunigungsspannung ist dabei zu Größe und Volumen des Wechselwirkungsbereiches direkt proportional, zur Ordnungszahl ist das Wechselwirkungsvolumen indirekt proportional. Rückstreuelektronen entstehen dabei durch die elastische Streuung an den positiv geladenen Atomkernen der Probe. Diese erfahren keinen Energieverlust und werden unter großen Winkeln gestreut. Durch mehrfache elastische Streuungen dringen diese

deutlich tiefer in die Probe ein als Sekundärelektronen. Ihre Reichweite innerhalb der Probe ist von der Energie der Beschleunigungsspannung abhängig, sie verlassen mit etwa 60-80% der ursprünglichen Energie das Probenmaterial. Dadurch werden diese vom Detektor kaum erfasst. Um eine effiziente Detektion der Rückstreuelektronen zu erreichen, müssen zusätzlich zum Faradayschen Käfig Detektoren eingesetzt werden. (Flegler, Heckman Jr., & Klomparens, 1995)

Durch die Wechselwirkung zwischen dem Elektronenstrahl und den Elektronen der Probenatome kommt es zusätzlich zur Bildung von Sekundärelektronen. Dadurch, dass diese nur eine Energie von etwa 3 – 5 eV aufweisen, können nur die in oberflächennahen Probenschichten entstandene Sekundärelektronen die Probe Richtung Detektor verlassen, alle aus tieferen Probenschichten kommenden Sekundärelektronen werden absorbiert. Für metallische Proben liegt diese Grenze bei etwa 5 nm. Zusätzlich können Sekundärelektronen durch Rückstreuelektronen hervorgerufen werden. Die so entstandenen Sekundärelektronen werden auch als SE II bezeichnet. SE III und SE IV werden durch Wechselwirkungen mit Gerätebauteilen hervorgerufen. (Mulisch & Welsch, Romeis Mikroskopische Technik, 2010) Je nach Elementzusammensetzung des Probenpunkts auf den der Elektronenstrahl trifft, wird somit eine bestimmte Anzahl an Sekundärelektronen emittiert. Diese werden von einem so genannten Everhart-Thornley-Detektor erfasst. Dieser besteht aus einem Faradayschem Käfig und einem sich darin befindenden Szintillator. Der Faradaysche Käfig zieht die Elektronen in sich hinein, wo diese auf den Szintillator hin beschleunigt werden. Die Energie der dort auftreffenden Elektronen wird in Licht umgewandelt, das über Lichtleiter, Photomultiplier und Vorverstärker an das bildgebende Gerät weitergeleitet wird. Dabei wird jedem Bildpunkt seine charakteristische Sekundärelektronenanzahl zugeordnet und in einem Graustufenbild visualisiert. Neben der Anzahl der detektierten Sekundärelektronen ist auch die Distanz des betreffenden Probenpunktes zum Detektor relevant. Vertiefungen in der Probenoberfläche bedeuten eine geringere Signalausbeute als bei Erhebungen und dadurch erscheinen diese Bereiche der Oberfläche dunkler. (Mulisch & Welsch, Romeis Mikroskopische Technik, 2010)

Für die Detektion der Rücktreuelektronen kann die positive Spannung am Faradayschen Käfig durch eine negative Spannung ersetzt werden. Dadurch werden nicht die Sekundärelektronen, sondern die Rückstreuelektronen in die Detektionskammer gezogen. Eine andere Möglichkeit der Detektion von Rückstreuelektronen bietet der Robinson-Detektor. Dieser große Szintillationsdetektor ähnelt in seiner Funktionsweise dem Everhart-Thornley-Detektor, allerdings gibt es hier keine zusätzliche Beschleunigung der zu

detektierenden Elektronen. Er ist im Gegensatz zum Everhart-Thornley-Detektor oberhalb der Probe angebracht und nicht seitlich der Probe. (Mulisch & Welsch, Romeis Mikroskopische Technik, 2010)

Zusätzlich zur Elektronenstrahlung wird auch Röntgenstrahlung freigesetzt. Dies geschieht durch das Herausschlagen eines Elektrons aus einer kernnahen Schale eines Probenatoms. So entstandene Lücken werden entweder durch Elektronen energiereicherer Niveaus oder durch freie Elektronen nachbesetzt. Die dabei auftretende große Differenz zwischen den unterschiedlichen Energieniveaus des herausgeschlagenen und nachbesetzenden Elektrons wird als Röntgenstrahlung abgegeben. Diese elementspezifische Röntgenstrahlung kann genutzt werden, um für den untersuchten Mikrobereich die chemische Zusammensetzung zu ermitteln. Dafür ist zusätzlich ein sogenannter EDX-Detektor (energiedispersiver Röntgenanalysedetektor) in das Rasterelektronenmikroskop eingebaut. (Seidel & Hahn, 2012) Infolge der unelastischen Streuung des Elektronenstrahls an den Atomkernen der Probe kommt es zusätzlich zum Auftreten einer Röntgenbremsstrahlung. Diese tritt in Folge der Anziehung und anschließenden Abbremsung des Elektronenstrahls durch die Atomkerne des Probenmaterials auf. Mit abnehmender Distanz zum Atomkern vergrößert sich die dabei abgegebene Energie. Durch die unterschiedlichen Wellenlängen und Frequenzen der so emittierten Bremsstrahlung entsteht dabei ein kontinuierliches Spektrum. (Seidel & Hahn, 2012) (Mulisch & Welsch, Romeis Mikroskopische Technik, 2010,2015)

3. Röntgendiffraktometrie

Erst nachdem Max von Laue 1912 entdeckte, dass Röntgenstrahlen an Kristallgittern gebeugt werden, wurde es möglich Kristallstrukturen genau zu untersuchen und so die Strukturen eines Kristalls zu bestimmen. Dies ist deshalb möglich, da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und die Gitterparameter einzelner Kristalle in etwa dieselbe Größe haben. (Borchardt-Ott & Sowa, 2013) Aus der Anzahl, Lage und Intensität der mittels Röntgenstrahlung gefundenen Reflexe am Kristallgitter kann bei einer unbekannten Struktur auf deren Zellparameter und Geometrie geschlossen werden, oder durch Vergleich der vorhandenen Reflexe kann das Vorhandensein einer bestimmten Verbindung oder eines Elementes bestätigt oder ausgeschlossen werden. (Spieß, Teichert, Schwarzer, Behnken, & Genzel, 2009) Nach dem vereinfachten Modell von Bragg kommt Röntgenbeugung durch die Reflexion der einfallenden Röntgenstrahlung an den Netzebenen des Kristalls zustande. Da diese Strahlung sehr energiereich ist, erreicht sie nicht nur die Oberfläche des Kristalls,

sondern dringt auch in den Kristall ein. Der tiefer in den Kristall eindringende Strahl legt bei der Reflexion einen etwas weiteren Weg zurück als ein reflektierter Strahl, der weniger tief in den Kristall eingedrungen ist. Dementsprechend sind die beiden Strahlen zueinander phasenverschoben. Zu einer Verstärkung kommt es, wenn die Wegdifferenz genau ein Vielfaches der Wellenlänge λ ist. Ist dies nicht der Fall, so kommt es zur Auslöschung oder Abschwächung der Strahlung. Zusätzlich kann der sogenannte Glanzwinkel θ nur bestimmte Werte annehmen, wenn es zur Verstärkung, sprich zur konstruktiven Interferenz kommen soll. Die angesprochenen Größen und deren Zusammenhang werden durch die Bragg´sche Gleichung beschrieben (Spieß, Teichert, Schwarzer, Behnken, & Genzel, 2009):

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda$$

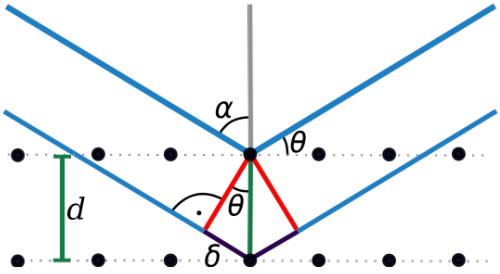


Abbildung 13: Bragg Bedingung (M.)

An den Wechselwirkungen mit der Röntgenstrahlung sind hauptsächlich die Elektronen beteiligt. Dies bedingt, dass im Kristall vorkommende Elemente mit höherer Ordnungszahl aufgrund der höheren Elektronenanzahl ein stärkeres Signal hervorrufen. (Westphal, 2007) Die zu untersuchende, gepulverte Probe besteht aus vielen kleinen Kristallen, die in die unterschiedlichsten Richtungen orientiert sind. Trotzdem wird eine ausreichende Anzahl an Kristallen so orientiert sein, dass sie die Bragg´sche Gleichung erfüllt und es somit zu Interferenz kommt. (Otto, 2006)

Die notwendige Röntgenstrahlung wird mithilfe einer Röntgenröhre erzeugt. In dieser werden durch Anlegen einer Hochspannung aus der Kathode Elektronen herausgeschleudert und in Richtung der Anode beschleunigt. (Massa W. , 2011) Bevorzugt werden Anoden aus Kupfer, Chrom oder Molybdän eingesetzt. (Universität Siegen Departmend Chemie und Biologie, 2011) Die dort auftreffenden Elektronen lösen zwei Prozesse aus. Zum einen werden die Elektronen stark abgebremst, wodurch ihre überschüssige Energie in Strahlung umgewandelt wird. Zum anderen kommt es zur Emission der materialcharakteristischen Röntgenstrahlung. Diese entsteht durch das Herausschlagen eines Elektrons und das Nachbesetzen dieses vakanten Platzes durch ein Elektron einer energetisch höheren Schale. Die so emittierte Röntgenstrahlung weist eine genau definierte Wellenlänge auf, die in

direktem Zusammenhang zur Energiedifferenz der beiden beteiligten Energieniveaus steht. Die Röntgenstrahlung gelangt durch ein Beryllium-Fenster aus der Röntgenröhre auf die zu untersuchende Probe. (Massa W. , 2011) Zusätzlich können optische Bauteile wie Monochromatoren oder Kollimatoren in den Strahlengang eingebracht werden. Der von der Probe reflektierte Strahl gelangt über einen zweiten Kollimator zum Detektor. Geiger-Müller-Zählrohr, Szintillationszähler und Halbleiterdetektoren werden bei der Röntgendiffraktometrie hauptsächlich dafür eingesetzt. (Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene) Zusätzlich muss der Röntgenstrahl fokussiert werden, denn sonst können schwache Beugungserscheinungen nicht ausreichend erfasst werden. (Spieß, Teichert, Schwarzer, Behnken, & Genzel, 2009) Eine Möglichkeit der Fokussierung bietet die Bragg-Brentano-Anordnung. Dabei befinden sich Strahlungsquelle und Detektor auf einem Kreis, dessen Mittelpunkt sich in der Probe befindet.

Goniometer ermöglichen es, Röntgenröhre, Probe und Detektor in einer bestimmten Geometrie zueinander zu positionieren. Dabei gibt es zwei mögliche Bauarten. Ist die Probe fixiert und Röntgenröhre und Detektor sind beweglich, dann spricht man von einem *Theta-Theta*-Goniometer. Bei der zweiten Bauart (*Theta-2Theta*) ist die Röntgenröhre fixiert, Probe und Detektor befinden sich auf zwei beweglichen Kreisen und bewegen sich auf diesen. (Spieß, Teichert, Schwarzer, Behnken, & Genzel, 2009) Letztere Bauart ist vor allem bei älteren Modellen im Einsatz, da Röntgenröhren früher voluminöser waren und somit Bewegungen dieser schwieriger präzise auszuführen sind. Zusätzlich muss die erforderliche Kühlung und Stromversorgung der Röntgenröhre so angebracht sein, dass diese die Beweglichkeit der Röntgenröhre in keinster Weise stören. Da die heutigen Röntgenröhren größenmäßig handlicher sind, ist die Stabilität und Präzision der Bewegung leichter zu handhaben und somit arbeiten heutige Diffraktometer meist im Theta-Theta-Modus. (Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene) Entscheidend ist, dass der Abstand zwischen Röntgenröhre und Probe sowie zwischen Probe und Detektor gleich groß ist. Alle drei Bestandteile liegen auf dem sogenannten Fokussierkreis. Jeder Röntgenstrahl, der in einem Punkt des

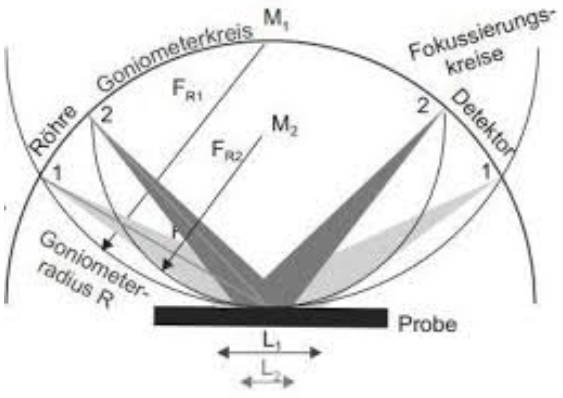


Abbildung 14: Bragg-Brentano-Geometrie (images.google.com)

Fokussierkreises gebeugt wird, erreicht den Detektor, da nach dem Peripheriewinkelsatz jedes Dreieck über einer Sehne denselben Winkel einschließt. (Schreier, 2016)
Die auftretenden Signale sind vom Beugungswinkel abhängig und werden in einem Diffraktogramm aufgezeichnet. Da ein Kristall üblicherweise nicht nur eine Schar an Netzebenen aufweist, sondern mehrere, ergibt sich für jede Netzebenenschar ein Signal. Die erhaltenen Signale treten in Abhängigkeit der im Kristall vorkommenden Atome und der kristallografischen Eigenschaften der Elementarzelle auf und ergeben somit eine Art Fingerprint eines jeden Kristalls. (Westphal, 2007)

4. Einkristalldiffraktometrie

Die Einkristalldiffraktometrie dient der genauen Beschreibung der Struktur eines Kristalls. Dies umfasst die Zuordnung zu einem Kristallgitter sowie die genaue Beschreibung der Atompositionen, der Bindungslängen und der Gitterparameter. Ebenso wie bei der Pulverdiffraktometrie wird der Kristall mit Röntgenstrahlung bestrahlt und die gebeugten Reflexe werden mittels Detektor aufgezeichnet. Für die Reflexion am Kristallgitter gilt die Bragg`sche Gleichung. Würde mit demselben Geräteaufbau wie bei einem Pulverdiffraktometer ein Einkristall vermessen werden, so gewinnt man eine zu geringe Anzahl an Reflexen. Deshalb ist der Geräteaufbau dahingehend optimiert worden, sodass eine ausreichend große Zahl an Reflexen des Einkristalls detektiert werden kann. (Spieß, Teichert, Schwarzer, Behnken, & Genzel, 2009) Es ist notwendig, möglichst viele Reflexe zu detektieren, denn jeder Reflex kann einer Gitternetzebene mit einer bestimmten Orientierung zugeordnet werden und damit können die Gitterparameter bestimmt werden. Dadurch ist es unumgänglich, dass der Kristall bewegt werden kann, um so, der Reihe nach, alle Netzebenen mittels Röntgenbeugung detektieren zu können. (Massa W. , 2015) Kristalle mit einer höheren Symmetrie zeigen dabei deutlich weniger Reflexe, als Kristalle mit niedrigerer Symmetrie. Als Röntgenquelle fungiert eine Röntgenröhre, dessen Anode zumeist aus Kupfer oder Molybdän ist. Für sehr kleine Kristalle, die schwere Elemente enthalten, wird eine Anode aus Kupfer bevorzugt. Ansonsten kommt eine Molybdänanode zum Einsatz. (Universität Augsburg Institut für Physik, 2011) Die ersten Einkristallmessungen wurden nach dem Laue-Verfahren durchgeführt. Dabei wurde die Probe mit polychromatischer Strahlung untersucht. Die Reflexe wurden mit einem 2D-Fotofilm aufgezeichnet. Werden mehrere Aufnahmen eines Einkristalls mit unterschiedlicher Orientierung des Kristalls aufgenommen, so kann der untersuchte Kristall

einer Laue-Gruppe zugeordnet werden. Liegt allerdings kein qualitativ geeigneter Einkristall vor, so kommt es durch die Reflexe der aneinander gereihten Einkristalle zu einer Überlagerung der Reflexe. Eine Analyse der Kristallstruktur ist damit unmöglich. Das Laue-Verfahren wurde durch Drehkristall-, Schwenk- und Weissenbergverfahren abgelöst. Diese verwenden anstatt der polychromatischen nur monochromatische Strahlung, drehen den zu untersuchenden Kristall und detektieren mit einem zylindrisch geformten Fotofilm die Reflexe. Das Laue-Verfahren erlebte erst in jüngster Zeit wieder einen Aufschwung bei der Strukturanalyse von Makromolekülen. Bei diesen Verfahren wird allerdings mit Synchotronstrahlung gearbeitet. (Spieß, Schwarzer , Behnken, & Teichert, 2005) Für die heutige Einkristalldiffraktometrie wird nur die Kα-Strahlung verwendet, dementsprechend ist ein Monochromator, der zwischen Röntgenquelle und Kristallprobe angebracht ist, notwendig. Die früher dafür verwendeten Filterfolien sind heute großteils durch Monochromatorkristalle oder durch Spiegeloptiken ersetzt. (Universität Augsburg Institut für Physik, 2011) Der zu untersuchende Einkristall wird auf einem sogenannten Goniometerkopf befestigt und in den Strahlengang eingebracht. Um den Kristall in unterschiedliche räumliche Ausrichtungen zu bewegen, können die Goniometer – je nach Bauart – sich in mehrere Richtungen drehen und bringen den Kristall und seine Netzebenen damit in die unterschiedlichsten Orientierungen. (Massa W. , 2015) Es gibt Einkreis-, Zweikreis, Dreikreis- und Vierkreisgoniometer, wobei die Zahl jeweils angibt, wie viele Drehebenen das Goniometer hat. Einkreisgoniometer haben den Nachteil, dass es einen gewissen Totbereich gibt, in dem die Reflexe nicht erfasst werden. Dies ist vor allem bei Kristallen, die ein triklines Gitter aufweisen, problematisch. Die Detektoren müssen die reflektierte Strahlung effizient aufzeichnen und dabei die räumliche Lage und die Intensität den einzelnen Reflexen zuordnen. Früher waren vor allem Zählrohre und Szintillationszählrohre im Einsatz, heute sind diese meist durch Flächendetektoren, Einzelzählrohre oder CCD-Detektoren ersetzt. Flächendetektoren bestehen aus einer kreisförmigen, beweglichen Platte, die mit einer Europiumdotierten Gadoliniumoxid- (Universität Augsburg Institut für Physik, 2011) oder einer Europiumdotierten Bariumbromofluorid-Folie überzogen ist. (Massa W. , 2015) Durch die während der Belichtung mit Röntgenstrahlung auftreffenden Röntgenquanten kommt es zur Anregung der Europiumionen. Nach der Messung wird die Platte mittels Laser ausgelesen. Dieser bedingt, dass die bereits angeregten Elektronen nochmals in ein höheres Energieniveau angeregt werden und anschließend in den Grundzustand zurückkehren. Dies geschieht unter Emission von Licht im blau-grünen Wellenlängenbereich, dessen Intensität durch eine

Photodiode erfasst wird. (Universität Augsburg Institut für Physik, 2011) Über die Orientierungsmatrix, die die genaue Ausrichtung der Elementarzelle zu den Goniometerachsen beschreibt, werden in einem ersten Schritt die Gitterkonstanten bestimmt. Danach können Laue-Gruppe und Bravais-Typ zugeordnet werden. Über die Intensitäten der Reflexe kann anschließend ein erstes Strukturmodell erstellt werden, welches in weiterer Folge verfeinert wird. (Spieß, Schwarzer , Behnken, & Teichert, 2005)

5. Differenzthermoanalyse

Hinter dem Begriff der thermischen Analyse versteckt sich eine ganze Reihe an Messmethoden. Gemeinsam ist allen, dass sie Veränderungen der physikalischen Eigenschaften eines Stoffes oder eines Stoffgemisches in Abhängigkeit einer kontrollierten Energiezufuhr aufzeichnen. Diese Änderungen werden als eine Funktion in Anhängigkeit der Zeit oder der Temperatur in einem Thermogramm dargestellt. Ihre Vorzüge zeichnen sich durch den Erhalt vielfältiger charakteristischer Materialeigenschaften bei relativ geringem technischen Aufwand und einfachen Probenpräparationen aus. (Patschger) Die ersten einfachen, thermischen Materialuntersuchungen gehen auf Le Chatelier im Jahr 1887 zurück, welche von W.C.Roberts-Austen in den folgenden zehn Jahren weiterentwickelt wurden. Der Begriff der Thermoanalyse geht auf G. Tammann zurück.

Auf die Differenzthermoanalyse (kurz: DTA), eine Methode der thermischen Analyse, soll im Weiteren näher eingegangen werden. Diese ist die häufigste eingesetzte thermische Analysemethode zur qualitativen und teilweise auch quantitativen Analyse von Materialien. Wurde sie anfänglich nur in der Mineralogie und Metallurgie eingesetzt, so ist sie heute neben der Analyse von anorganischen Materialien auch bei organischen und biologischen Verbindungen im Einsatz. (Schwedt, Schmidt, & Schmitz, 2016)

Eine DTA-Messzelle besteht aus einem Thermoofen, einer Probenhalterung und einem Temperaturmesssystem, dass die Ofentemperatur und die Differenz zwischen Probe und Referenzsubstanz aufzeichnet. (Schwedt G. , 2007) Die Probenhalterung dient der Fixierung zweier Tiegel, die aus Quarzglas, Aluminiumoxid oder Platin sein können. In einem befindet sich die zu untersuchende Probe, in dem anderen eine Referenzsubstanz. (Patschger) Die Referenzsubstanz wird so gewählt, dass sie im Temperaturbereich der durchgeführten Wärmebehandlung keine thermischen Effekte aufweist und keinerlei Reaktivität gegenüber der chemischen Umgebung zeigt. Bei der Messung metallischer Proben eignet sich ein Stück reinen Metalls. Um die Reaktivität der Referenzsubstanz, der Probe und des Tiegelmaterial möglichst gering zu halten, finden die Messungen unter einer Schutzgasatmosphäre mit

Argon, Helium oder Stickstoff statt. (Krellner, 2018) Die Messzelle kann aus einem Metallblock bestehen, der für Probe und Referenzsubstanz zwei separate Bohrungen aufweist, oder Probe und Referenzsubstanz sind auf zwei Keramikstäben nebeneinander im Ofen angebracht. Erstere Geometrie weist ein höheres Auflösungsvermögen auf, da die räumliche Trennung der beiden Tiegel durch Metall einen schnelleren Temperaturausgleich zwischen den beiden ermöglicht. Die zweite Anordnungsart weist eine höhere Empfindlichkeit aber ein schlechteres Auflösungsvermögen auf. Das relativ geringe Auflösungsvermögen kann durch eine geringere Probenmasse kompensiert werden. Für die durchgeführten Messungen wurde ein Messgerät verwendet, bei dem Probe und Referenzsubstanz je in einem Quarzglastiegel auf zwei Keramikstäben angebracht werden. Die Empfindlichkeit und das Auflösungsvermögen des DTA-Messgeräts hängen ja von der Anordnung der beiden Tiegel ab. Die Thermoelemente sind bei den meisten Messgeräten direkt unterhalb der beiden Tiegel mit Probe und Referenzsubstanz angebracht. Eine Änderung der Tiegelgeometrie beziehungsweise der Position des Thermoelements muss bei der Vergleichbarkeit von Messdaten stets berücksichtigt werden. (Schwedt, Schmidt, & Schmitz, 2016)

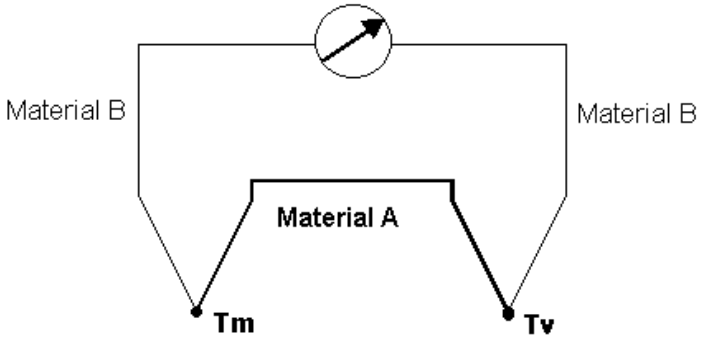


Abbildung 15: Schematischer Aufbau eines Thermoelements für die DTA (Schubert & Rödig)

Das Thermoelement ist aus zwei elektrischen Leitern unterschiedlichen Materials aufgebaut. Diese sind elektrisch leitend verbunden, wobei sich eine Verbindung (Schweißstelle) bei dem Probentiegel, die andere im Probenraum befindet. (Patschger)

Unterscheiden sich nun die Temperaturen an den beiden Verbindungen, so kommt es nach Seebeck zu einer Thermospannung, die möglichst genau gemessen wird. (Gresslehner, 2015) Der Potentialunterschied ist dabei direkt proportional zur Temperaturdifferenz der beiden Verbindungsstellen. Die Wahl der beiden Leitermaterialien hat einen entscheidenden Einfluss auf das Messergebnis. Um mögliche Fehler gering zu halten, sollten die ausgewählten Materialien im zu untersuchenden Temperaturbereich eine möglichst hohe Spannung haben. Für das Messsystem der DTA werden zwei dieser Thermoelemente, die gegeneinander geschaltet sind, gekoppelt. (Patschger)

Bei der eigentlichen Messung wird die DTA-Messzelle kontrolliert aufgeheizt beziehungsweise abgekühlt. Abhängig von der Temperatur liefern beide Thermoelemente

eine Spannung, welche miteinander verglichen werden. Findet in der Probe kein thermischer Effekt statt, so wird die Wärme – wie im Referenzmaterial – nur zur Erwärmung der Probe genutzt. Dementsprechend ist die Potentialdifferenz und damit auch die Temperaturdifferenz nahe Null. Tritt in der Probe eine Reaktion oder eine Phasenumwandlung auf, so wird ein Teil der zugeführten Wärme für diese Veränderung verwendet oder Wärme wird durch eine Reaktion abgegeben. Dadurch kommt es zu einem messbaren Potential- und Temperaturunterschied. Diese Temperaturdifferenz wird in Abhängigkeit der Ofentemperatur aufgezeichnet. (Schwedt, Schmidt, & Schmitz, 2016) Endotherme Effekte kommen im Gleichgewicht durch Phasenumwandlungen beim Aufheizen zustande, Gleichgewichtsreaktionen beim Abkühlen liefern einen exothermen Effekt. (Seidel & Hahn, 2012)

Für die Auswertung wird nicht die zeitabhängige Temperaturkurve herangezogen, sondern eine Kurve, die die Temperaturdifferenz in Abhängigkeit der Temperatur darstellt. (Krug, 1996) Durch die Auswertung der aufgezeichneten thermischen Effekte mittels der Tangentenmethode, die Form der Thermoeffekte und den Vergleich mit bereits bekannten Informationen zum Probenmaterial können Temperaturbereich und Art des Effektes bestimmt werden. Der Schnittpunkt der an den Kurvenverlauf angelegten Tangenten mit dem Verlauf ohne thermischen Effekt liefert dabei die Information über die Temperatur des Effekts. (Patschger) Die Temperatur des Peakmaximums wird nicht zur Analyse herangezogen, da diese zu stark von der eingesetzten Probenmasse abhängt im Gegensatz zu dem Schnittpunkt der angelegten Tangenten, der den Beginn des Effekts darstellt. (Krug, 1996)

V. Experimentelle Durchführung

1. Probenzusammensetzung und Probenvorbereitung

Zur Erstellung eines Phasendiagramms wurden Legierungen der drei Metalle Gold, Silizium und Titan in unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt. Dabei erweist es sich als sinnvoll, Probenserien herzustellen, bei denen jeweils die Atomprozente einer Komponente gleich sind. So wurde eine Probenserie mit 10 at.% Titan, eine mit 25 at.% Titan und eine mit 40 at.% Titan untersucht. Weitere Proben mit unterschiedlichen at.% Titan lieferten zusätzliche Daten für einen Vorschlag des Phasendiagramms im titanreichen Gebiet. Die hergestellten Proben hatten alle eine Masse von 600 mg.

Eine detaillierte Aufstellung der Probenzusammensetzung ist in Tabelle 4 zu finden, die Lage der Proben im ternären System kann der Abbildung 16 entnommen werden. In einer

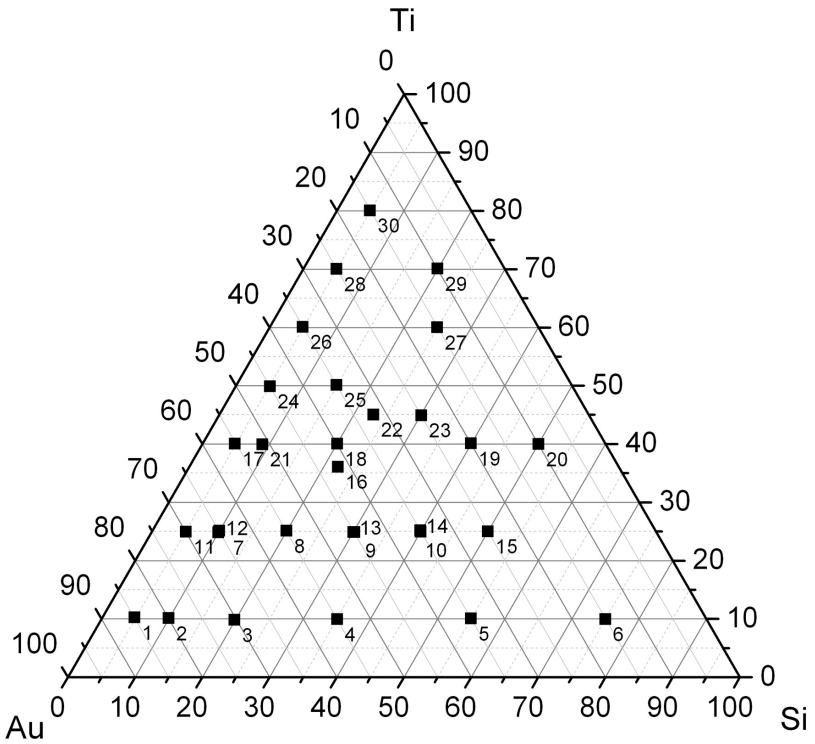


Abbildung 16: Proben im ternären Phasendiagramm

ersten Serie wurden die Proben 1 bis 10 hergestellt und untersucht. Nach den ersten Auswertungen wurde in einer zweiten Tranche mit den Proben 11 bis 20 weitergearbeitet. Mit Probe 16 wurde versucht, möglichst genau die Zusammensetzung der in Probe 3 gefundenen Phase zu treffen. Zuletzt wurde die titanreiche Ecke mit den Proben 21 bis 30 untersucht.

Nach Berechnung der einzelnen Massenanteile, wurden die Proben auf 0,5 mg genau aus Feingold (99,99%, Ögussa), Siliziumsplittern (99,999%, Alfa Aesar) und einer Titanstange (99,7%, Alfa Aesar) eingewogen. Dies erfolgte mit einer Satorius Research Halbmikrowaage, sodass die tatsächlichen Atomprozent kaum von den vorher festgelegten Werten abwich.

Anschließend wurden die Proben mit einem Lichtbogenofen (MAM 1, Johanna Otto GmbH) bei Unterdruck und einer Argonatmosphäre geschmolzen. Der Schmelzvorgang erfolgte auf einer wassergekühlten Kupferplatte, als Elektrode wurde eine Wolframspitze verwendet, die Temperaturen bis 3000°C aushält. Durch dreimaliges Evakuieren und anschließendes Füllen mit Argon wurde die Probenkammer von vorhandenem Sauerstoff gereinigt. Zusätzlich diente eine Zirkoniumperle als Sauerstofffänger. Zur besseren Durchmischung wurden die Proben nach dem ersten Schmelzvorgang umgedreht und erneut geschmolzen. Die titanreichen Proben P21 bis P30 wurden anschließend in Molybdänfolie eingewickelt um einen direkten Kontakt der Probe mit der Quarzglaswand zu vermeiden.

Nun kamen alle Proben in Quarzglasrohre und wurden an einen Hochvakuumpumpstand (Oerlikon, Leybold) zum Einschmelzen in das Quarzglasrohr unter Vakuum angehängt. Nach Erreichen eines Vakuums von $7 * 10^{-3}$mbar wurden die Glasrohre oberhalb der Probenstücke mittels einer Flamme aus H_2/O_2 verschlossen. Die so entstandenen Tiegel wurden vom restlichen Glasrohr abgetrennt und auf ihre Dichtheit überprüft.

Die Proben wurden anschließend in einem Nabertherm-Ofen bei einem vorgegebenen Temperaturprogramm wärmebehandelt, damit sich ein Phasengleichgewicht einstellen konnte. Anschließend wurden die Quarzglastiegel schnell im Wasserbad abgeschreckt, um die Zusammensetzung der Probe bei der vorgegebenen Ofentemperatur untersuchen zu können.

In Tabelle 4 ist die genaue Wärmebehandlung jeder Probe aufgelistet.

Zur Untersuchung der Proben auf ihre Phasenzusammensetzungen wurden die Quarzglastiegel aufgebrochen und die Probenteile je nach Duktilität und Härte mit Hilfe einer Diamantsäge (Buehler low speed saw) beziehungsweise eines Wolframmörsers in vier repräsentative Stücke geteilt. Diese Fragmente wurden für die einzelnen Messungen präpariert.

Für die Röntgenanalyse wurde eine gepulverte Probe benötigt, welche mit Hilfe eines Mörsers beziehungsweise einer Diamantfeile hergestellt wurde. Einige mittels Diamantfeile hergestellten Pulver bedurften einer anschließenden Wärmebehandlung, um aufgebaute Defekte in der Struktur auszuheilen.

Um die Proben mittels Elektronenmikroskopie und optischem Mikroskop untersuchen zu können, wurden saubere Schliffe benötigt. Zur besseren Handhabung dieser Schliffe wurden die einzelnen Probenstücke in einem leitfähigen Einbettmaterial zu handlichen Probenträgern verarbeitet. Dafür wurden Probenstücke im leitfähigen Einbettmaterial PolyFast (Struers) eingebettet. Zum Einsatz kam hier eine Laborpresse der Firma Struers (Labopress-1). Durch fünfminütiges Erhitzen bei 180 °C und einem Druck von 15 kN wurden die Probenstücke fest vom Einbettmaterial umschlossen. Anschließend wurde drei Minuten mit Wasser gekühlt.

Die für die Mikroskopie erforderliche hohe Schliffqualität wurde durch mehrmaliges Schleifen und Polieren mit einer Schleif- und Poliermaschine (Struers LaboPol-6) mit immer feiner werdender Körnung des Schleifpapiers und abschließendem Polieren mit einer Aluminiumoxid-Polierpaste erreicht.

Für die DTA-Messung wurde je ein Probenstück in einem Quarzglastiegel unter Argonatmosphäre eingeschmolzen. Solche Probenträger können allerdings nur bis etwa 1100°C untersucht werden. Nach den ersten Messungen wurde die Präparation geändert und die Proben wurden in offenen Aluminiumoxid (Sinterkorund)-Tiegeln bis 1400°C gemessen.

	Atomprozent			**Atomprozent Praxis**			**Wärmebehandlung Temperatur/Dauer**
Proben	**Au**	**Si**	**Ti**	**Au**	**Si**	**Ti**	
P1	85	5	10	84,96	4,81	10,23	600°C/ 3 Tage
P2	80	10	10	79,97	9,90	10,14	600°C/ 3 Tage + 340°C/ 14 Tage
P3	70	20	10	70,30	19,85	9,84	600°C/ 3 Tage
P4	55	35	10	54,97	35,07	9,96	600°C/ 3 Tage + 340°C/ 14 Tage
P5	35	55	10	35,02	54,92	10,06	600°C/ 3 Tage
P6	15	75	10	15,00	75,01	9,99	600°C/ 3 Tage + 340°C/ 14 Tage
P7	65	10	25	64,93	9,96	25,10	600°C/ 3 Tage + 340°C/ 14 Tage
P8	55	20	25	54,91	19,99	25,09	600°C/ 3 Tage + 340°C/ 14 Tage
P9	45	30	25	44,93	30,17	24,90	600°C/ 3 Tage + 340°C/ 14 Tage
P10	35	40	25	35,08	39,99	24,93	600°C/ 3 Tage + 340°C/ 14 Tage
P11	70	5	25	69,98	5,07	24,95	600°C/ 3 Tage
P12	65	10	25	65,19	9,98	24,83	600°C/ 3 Tage
P13	45	30	25	45,06	30,03	24,91	600°C/ 3 Tage
P14	35	40	25	35,02	39,83	25,16	600°C/ 3 Tage
P15	25	50	25	25,01	49,98	25,01	600°C/ 3 Tage
P16	41,7	22	36,3	41,78	22,12	36,10	600°C/ 3 Tage
P17	55	5	40	55,13	4,83	40,03	600°C/ 3 Tage
P18	40	20	40	39,89	20,06	40,04	600°C/ 3 Tage
P19	20	40	40	20,00	39,91	40,09	600°C/ 3 Tage

P20	10	50	40	10,00	50,04	39,96	600°C/ 3 Tage
P21	51	9	40	51,09	8,95	39,95	900°C/ 7 Tage
P22	32	23	45	32,05	22,90	45,05	900°C/ 7 Tage
P23	25	30	45	24,95	30,12	44,92	900°C/ 7 Tage
P24	45	5	50	45,01	5,09	49,90	900°C/ 7 Tage
P25	35	15	50	34,96	14,92	50,12	900°C/ 7 Tage
P26	35	5	60	35,03	4,88	60,09	900°C/ 7 Tage
P27	15	25	60	15,03	24,95	60,02	900°C/ 7 Tage
P28	25	5	70	25,02	4,94	70,04	900°C/ 7 Tage
P29	10	20	70	9,99	19,92	70,09	900°C/ 7 Tage
P30	15	5	80	15,03	4,92	80,05	900°C/ 7 Tage

Tabelle 4: Probenzusammensetzungen und deren Wärmebehandlung

2. Messdurchführungen und Auswertungen

a. Lichtmikroskopie

Mithilfe eines *Zeiss Axiotech HAL1000* Mikroskops wurden die mikroskopischen Betrachtungen der einzelnen Probenschliffe durchgeführt. Diese gaben Aufschluss über die Homogenität der einzelnen Phasen innerhalb des Probenausschnittes. Außerdem konnten erste Aussagen über die Anzahl der vorhandenen Phasen und deren Morphologie getroffen werden. So weisen die Proben 4, 5 und 6 lange, in kleinen Bereichen parallel liegende nadelförmige Kristalle auf, die sich teilweise durch den Großteil des Probenstückes ziehen.

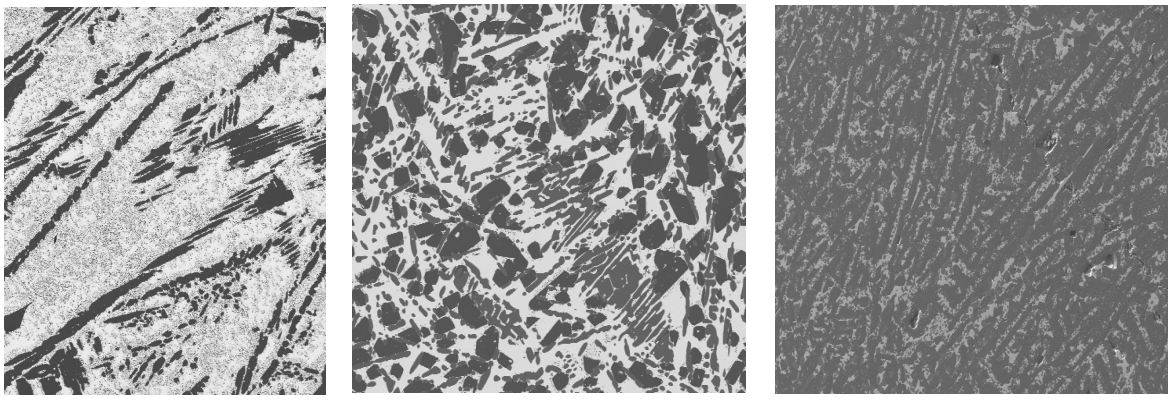


Abbildung 17: Aufnahmen von Probe 4, 5 und 6 (v.l.n.r.) mit dem Elektronenmikroskop

Bei der Untersuchung mit dem Elektronenmikroskop stellte sich heraus, dass diese nadelförmigen, parallelen Kristalle in Probe 4 und 5 $TiSi_2$ sind, in Probe 6 ist es hingegen Si. Probe 5 ist von großen, scharfkantig begrenzten, dunklen Kristallen und von kleinen, länglichen, grauen Kristallen durchzogen, die in einer goldfarbenen Matrix eingebettet sind. Die großen, dunklen Kristalle sind hier von einer rötlich erscheinenden Schicht zur Matrix

abgegrenzt, die grauen Kristallen haben diese Ummantelung nicht. Mithilfe des Elektronenmikroskops wurden die dunkelgrauen Kristalle als Si identifiziert. Auch die

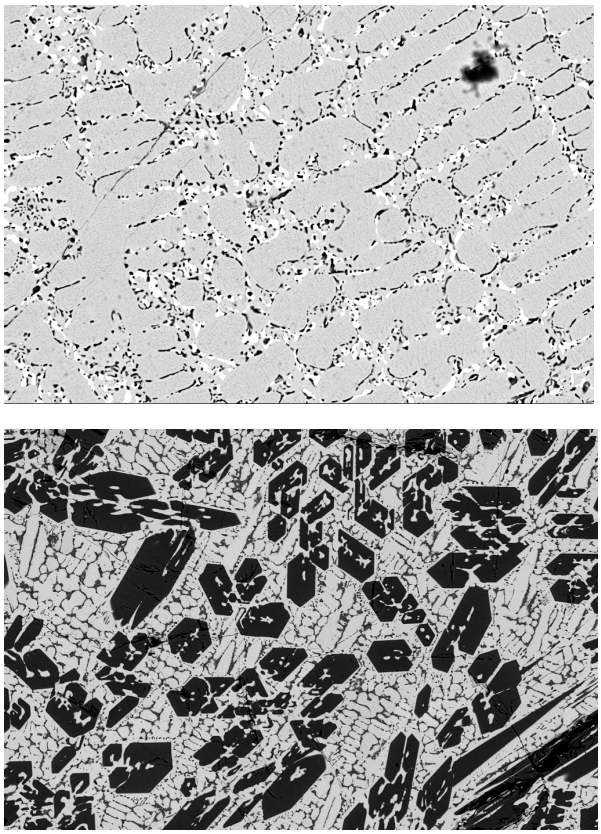


Abbildung 18: Probe 28 (links oben), Probe 30 (rechts oben) und Probe 29 (Links unten) sind von einem Netz aus hellen Kristallen durchzogen.

Proben 28, 29 und 30 fallen durch eine sehr einheitliche Oberfläche auf. Diese Proben sind ebenfalls mit einem Netz aus Kristallen überzogen. Diese netzartige, dendritische, Struktur wirkt sehr symmetrisch, so als ob diese mit dem Lineal erarbeitet worden wäre. Nach den Messungen mithilfe des Elektronenmikroskops konnte diese Phase als $TiAu_3$ identifiziert

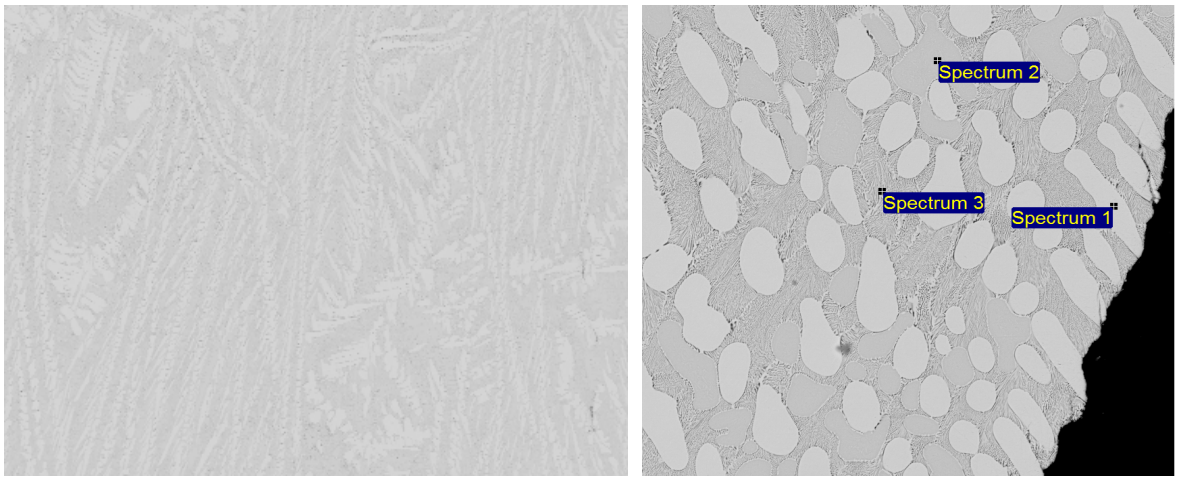


Abbildung 19: Probe 17

werden. Ähnliche Strukturen sind ebenfalls bei den Proben 17 und 18 zu beobachten gewesen. Unter dem Elektronenmikroskop wurde die netzartige Struktur bei Probe 17

gesehen, bei Probe 18 wurde dieses netzartige Gefüge nur mit dem Lichtmikroskop wahrgenommen. Große, grauschimmernde Kristalle sind erstmals in Probe 3 zu beobachten gewesen. Die Proben 13, 14 und 15 der zweiten Probenserie zeigen ebenfalls sehr ähnliche Kristalle, die teilweise so groß sind, dass sie auch ohne Mikroskop zu sehen sind. Im Elektronenmikroskop konnten die grauen Kristalle als τ_1 und die schwarzen Kristalle als $TiSi_2$ identifiziert werden, die in einer Au-Si-Matrix eingebettet sind.

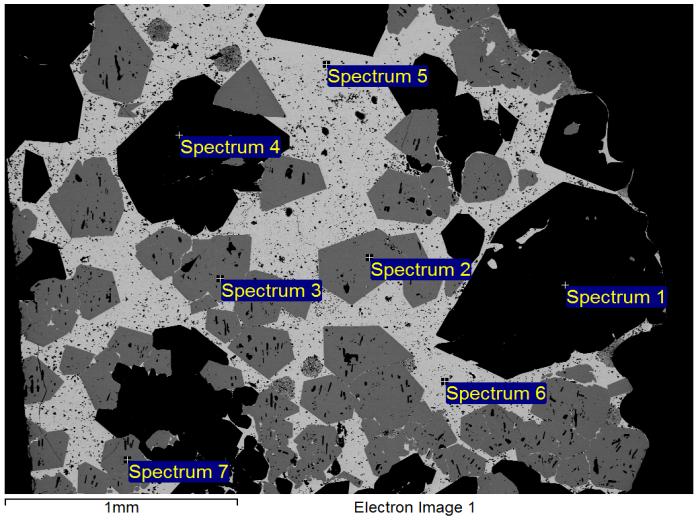


Abbildung 20: Probe 14

b. Elektronenmikroskopie

Die Untersuchungen der Probenschliffe mittels Elektronenmikroskop wurden im Fakultätszentrum für Nanostrukturforschung unter der fachlichen Einschulung und Anleitung von Mag. Dr. Stephan Puchegger durchgeführt. Gearbeitet wurde mit einem *Zeiss Supra 55 VP* Elektronenmikroskop. Die Untersuchung der einzelnen Proben mit dem Elektronenmikroskop erlaubte die Betrachtung unter stärkerer Vergrößerung als mit dem Lichtmikroskop. Dadurch konnte die Anzahl der vermuteten Phasen überprüft werden, beziehungsweise wurden zusätzliche, feine Musterungen in einzelnen Probengebieten erst so sichtbar gemacht. Feinste, blattaderartige Musterungen sind hier bei Probe 26 aufgetaucht, die auf die Bildung aus einer flüssigen Phase hinweisen. Bei Probe 11, die der Länge nach mit runden Kristallen durchzogen ist, wurde durch das Elektronenmikroskop sichtbar, dass die runden Kristalle nicht alle dieselbe Zusammensetzung aufweisen. Bei Abbildungen durch das

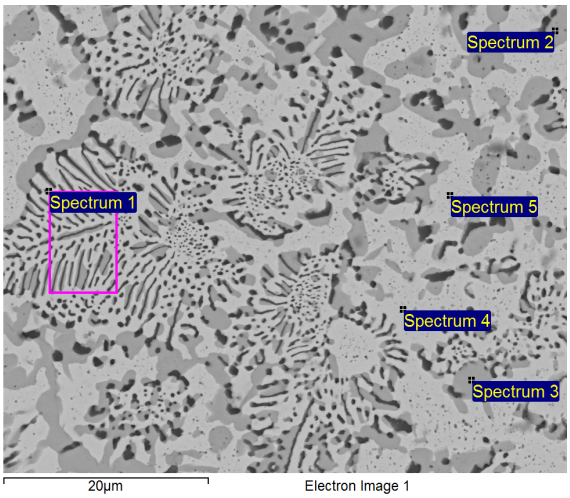


Abbildung 21: Probe 26; Spektrum 2/3 zeigt *Ti_3Au*, Spektrum 4/5 zeigt *$\gamma AuTi$*, Spektrum 1 zeigt eine blattähnliche Mikrostruktur

Elektronenmikroskop ist zu beachten, dass hellere Flächen im BSE-Modus einen höheren Anteil an Atomen höherer Ordnungszahl aufweisen, als dunklere. Durch die Hell/Dunkel-Kontrastierungen wurde, wie bei der Lichtmikroskopie, auf die Anzahl der Phasen geschlossen. Durch einzelne Punktmessungen, beziehungsweise bei großen einheitlichen Flächen durch Flächenscans, konnte die Zusammensetzung in Gewichts- beziehungsweise in Atomprozent mittels EDX gemessen werden. Bevor so erhaltene Atomprozentwerte für die Auswertung und Zuordnung einer Verbindung verwendet werden, sollte mithilfe der Massenprozent die Vertrauenswürdigkeit des Messergebnisses überprüft werden. Sollte dieser nämlich für einen Messpunkt/Bereich zu stark von einem Gesamtwert von 100 abweichen, so ist dieser Messwert nicht oder nur mit Vorsicht in die Auswertung einzubeziehen. Dies kann bei Probenunebenheiten wie Löchern der Fall sein. Aber auch bei Flächenscans, die keine homogene Fläche abrastern, kommt es zu nicht vertrauenswürdigen Messergebnissen. Um keine Zufallsergebnisse zu erhalten, wurden über das gesamte Probenstück verteilt Messungen durchgeführt. Dabei wurden zu jeder gefundenen Phase mehrere Parallelmessungen durchgeführt und anschließend ein Mittelwert berechnet. Die einzelnen Ergebnisse für jede Probe sind den Tabellen 7, 8 und 9 zu entnehmen.

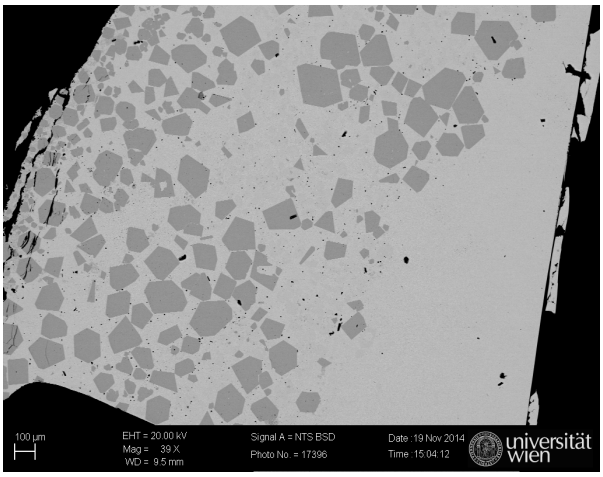


Abbildung 22: dunkelgraue $Au_{10}Ti_9Si_6$ -Kristalle in Probe 3 umgeben von Gold-Silizium-Matrix

Durch Vergleich der Atomprozentzusammensetzungen der Messungen der einzelnen Phasen mit den möglichen Verbindungen der beteiligten Elemente konnte ein Großteil der Phasen einer Verbindung zugeordnet werden. Die bereits bei der Lichtmikroskopie aufgefallenen, großen Kristalle in Probe 3 ergaben bei der Messung eine mögliche, ternäre Legierung, die bis dahin noch nicht bekannt war. In den Proben 13, 14 und 15 sind sehr ähnliche Werte für die atomare Zusammensetzung dieser Legierung

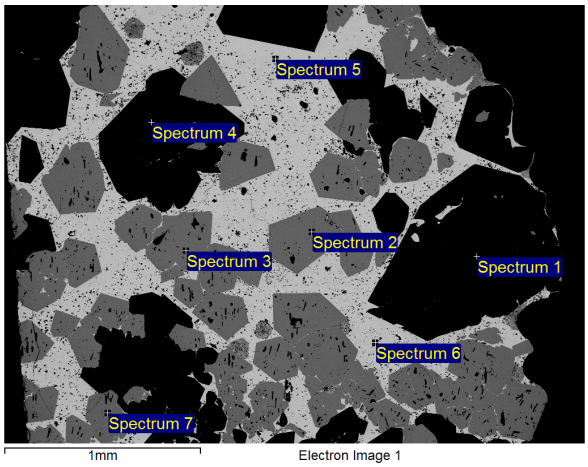


Abbildung 23: Probe 14; große, schwarze $TiSi_2$ -Kristalle und scharfkantige graue $Au_{10}Ti_9Si_6$ -Kristalle sind von einer Matrix aus Gold und Silizium (Eutektikum) umgeben

gemessen worden. Probe 16, die möglichst nahe an der unbekannten Legierungszusammensetzung hergestellt wurde, wies über weite Bereiche die ternäre Legierung auf, unterbrochen von sehr kleinen Gebieten aus binären Verbindungen. Hier waren jedoch die zuvor auffallenden, scharfkantigen Kristalle nicht zu sehen.

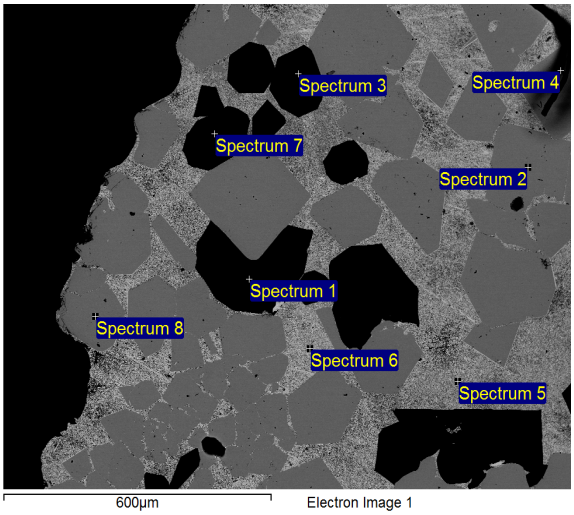


Abbildung 24: Probe 13; Spektrum 1/3/7 zeigt $TiSi_2$, Spektrum 2/8 zeigt die Phase τ_1

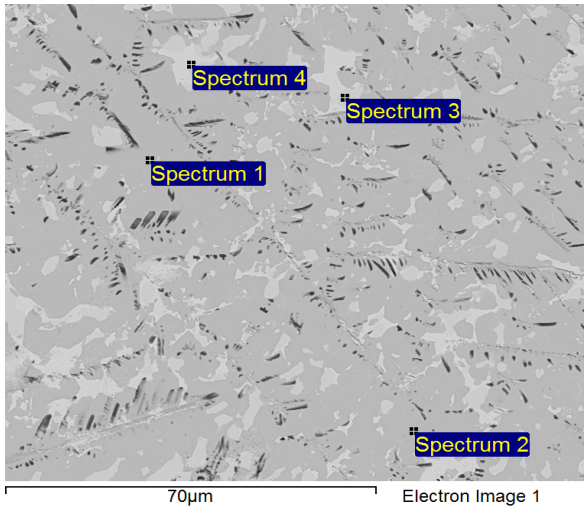


Abbildung 25: Probe 16; die Probe besteht zu einem Großteil aus $Au_{10}Ti_9Si_6$ (dunkelgrau), welches von kleinen Bereichen Au_2Ti und Au_4Ti (hellgrau) unterbrochen wird

Bei den Proben 17, 21, 24, 25, 26 und 28 wurden sehr fein gemusterte Probenbereiche gefunden, die auf eine mögliche flüssige Phase bei 600°C (Probe 17) beziehungsweise bei 900°C hindeuten. Diese flüssige Phase kann aber auch durch die hohen Temperaturen beim

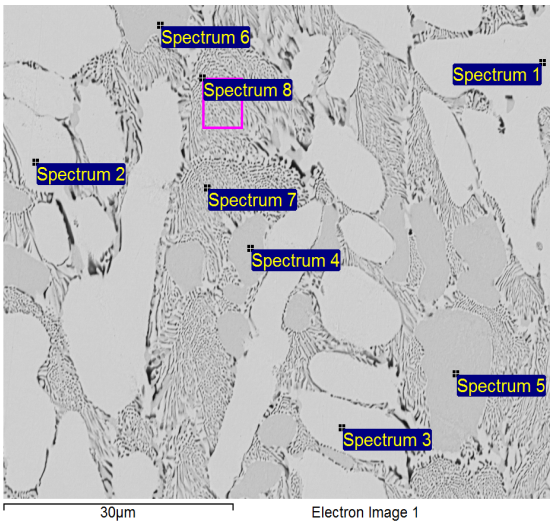


Abbildung 26: Probe 17; weiße Au_2Ti -Kristalle und graue $\gamma AuTi$ -Kristalle eingebettet in eine Matrix

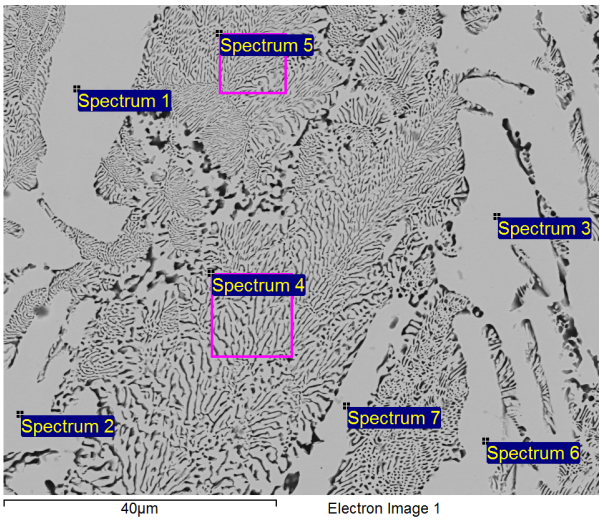


Abbildung 27: Probe 21; Spektrum 1/2/3/6/7 zeigt Au_2Ti -Kristalle, die von einer feinen Mikrostruktur umgeben sind

Schmelzen im Lichtbogenofen aufgetreten sein. Für eine Gleichgewichtseinstellung ist die Zeit im Ofen da offenbar zu kurz gewesen. Neben der Zuordnung der in den einzelnen Proben im Gleichgewicht stehenden Phasen legen die Ergebnisse die Vermutung nahe, dass

$TiSi_2$ eine geringe Löslichkeit von Gold und γAuTi eine geringe Löslichkeit von Silizium besitzt.

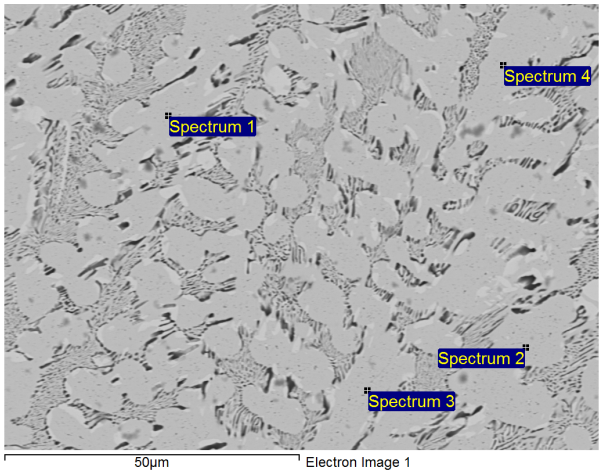


Abbildung 28: Probe 24; helle *γAuTi* -Kristalle sind in einer Matrix eingebettet

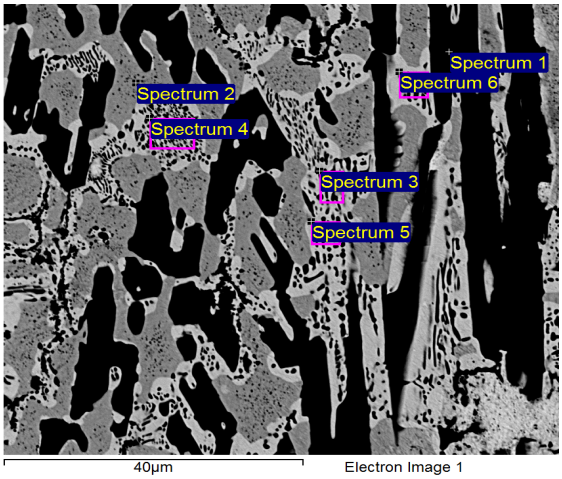


Abbildung 29: Probe 25; schwarze *Ti_5Si_3*-Kristalle und graue *γAuTi* -Kristalle sind in eine Matrix eingebettet

Bei der Untersuchung der Proben 22 und 23 konnten drei Phasen identifiziert werden. Beide Proben setzten sich in unterschiedlichen Mengenverhältnissen aus diesen drei Phasen zusammen. Bei Probe 23 gelang der Nachweis dieser drei Phasen auch über das Diffraktogramm.

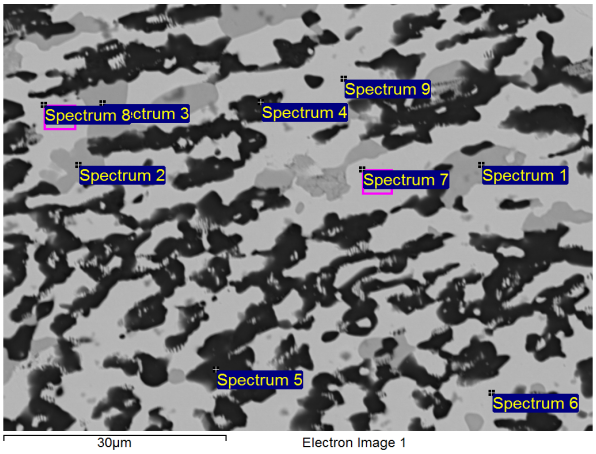


Abbildung 30: Probe 22; Spektrum 1/2/3 zeigt τ_2, Spektrum 4/5/6 zeigt *Ti_5Si_4*, Spektrum 7/8/9 zeigt *Au_2Ti*

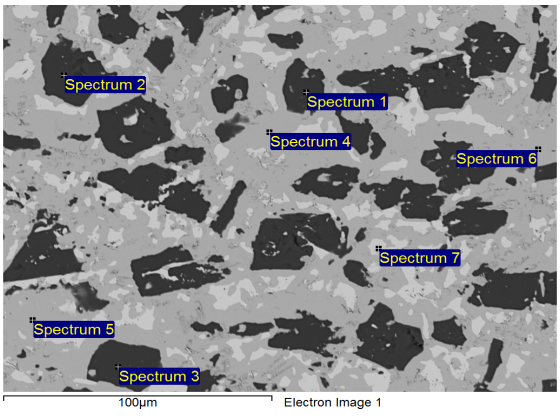


Abbildung 31: Probe 23; Spektrum 1/2/3 zeigt *Ti_5Si_4*, Spektrum 4/5/6 zeigt τ_2, Spektrum 7 zeigt *Au_2Ti*

In den Proben 9 und 10 konnten mittels EDX diesselben Phasen nachgewiesen werden, wobei bei Probe 10 auch kleine Bereiche mit einer Mikrostruktur aus Gold und Silizium des Au-Si-Eutektikums gefunden wurden. Die experimentell ermittelte Zusammensetzung der Probe 10 passt allerdings nicht zu dem Vorschlag des isothermen Schnittes bei 340°C. Die Probe sollte nach diesem die Phase Au enthalten und nicht τ_1.

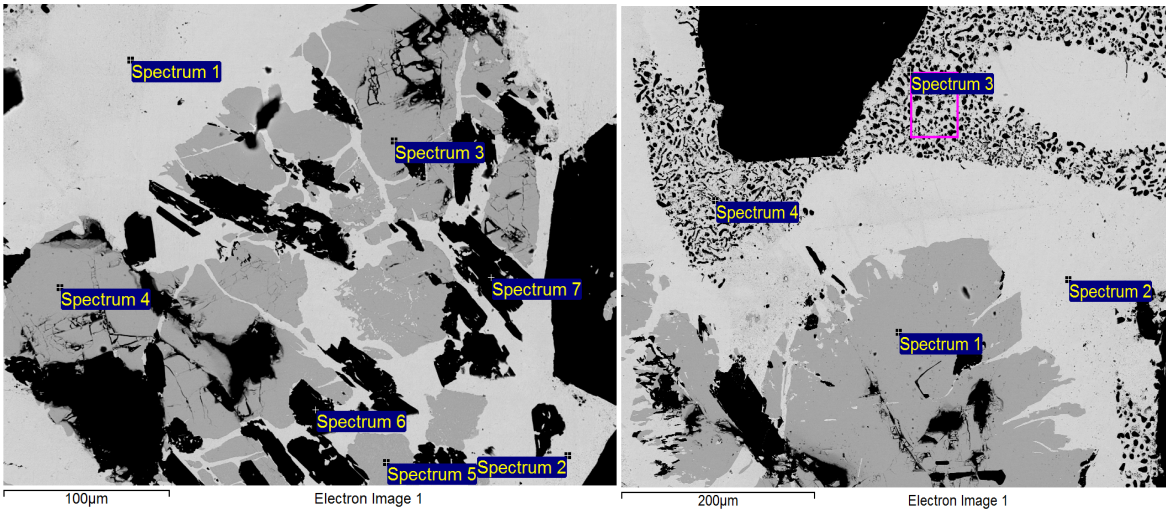


Abbildung 32: Probe 10;
links: schwarze $TiSi_2$-Kristalle und graue $Au_{10}Ti_9Si_6$-Kristalle sind von einer Matrix aus Au_4Ti umgeben;
rechts: ein $Au_{10}Ti_9Si_6$-Kristall ist von Au_4Ti umgeben, welches an eine eutektische Mikrostruktur aus Gold und Silizium grenzt

In Probe 5 konnten wie in Probe 9 eindeutig drei Phasen nachgewiesen werden. Dass sich die Probe aus drei Phasen zusammensetzt, wurde bereits durch die Untersuchung unter dem Lichtmikroskop vermutet. Die Zusammensetzung passt hier eindeutig zu dem Vorschlag des Phasendiagramms.

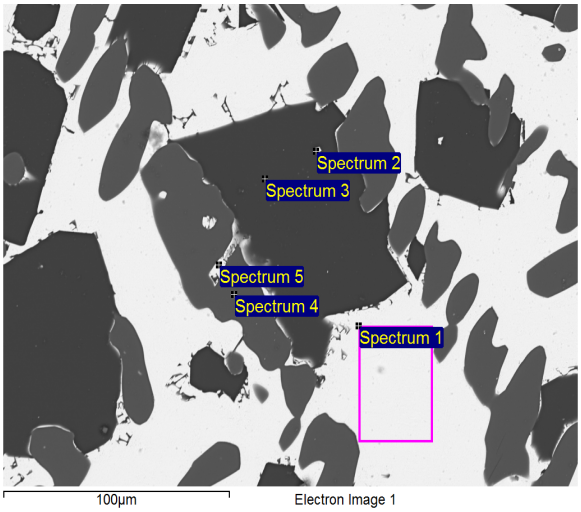


Abbildung 33: Probe 5; Spektrum 1 zeigt die die Gold-Silizium-Matrix, Spektrum 3 zeigt *Si*, Spektrum 4 zeigt $TiSi_2$, Spektrum 2/5 liefert ungenaue Daten

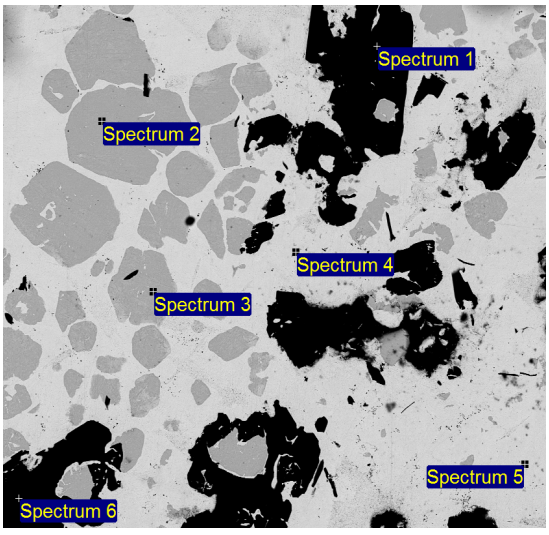


Abbildung 34: Probe 9; Spektrum 1 zeigt $TiSi_2$ Spektrum 2/3 zeigt $Au_{10}Ti_9Si_6$, Spektrum 4/5 zeigt Au_4Ti

Die Probe 28 weist neben der bereits erwähnten Mikrostruktur nur Kristalle einer Phase auf, sie besteht laut den Messungen des Elektronenmikroskops nur aus Ti_3Au und einer Matrix aus fein verteilten Phasen. Das Vorhandensein von Ti_3Au konnte durch das Diffraktogramm bestätigt werden. Durch die Zusammensetzung der Probe 29 konnte im Zusammenhang mit

den Daten der Proben 28 und 30 in der titanreichen Ecke des Phasendiagramms ein Phasenfeld $Ti - Ti_3Au - Ti_5Si_3$ ausgemacht werden.

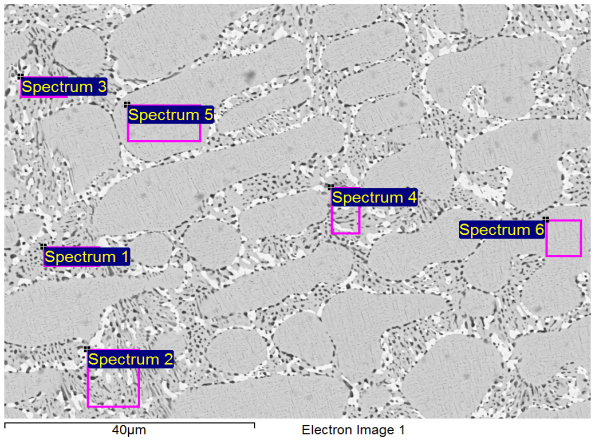


Abbildung 35: Ti_3Au (Spektrum 5/6) ist in einer Matrix eingebettet (Probe 28)

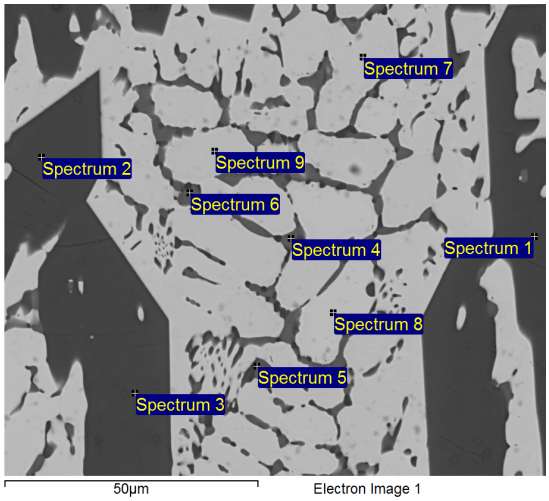


Abbildung 36: Probe 29; Spektrum 1/2/3 zeigt *Ti_5Si_3*, Spektrum 4/6 zeigt *Ti* und Spektrum 7/8/9 zeigt *Ti_3Au*

c. Röntgendiffraktometrie

Mit einem Mörser beziehungsweise einer Diamantfeile wurden kleine Probenstücke gepulvert und dieses auf einen Probenträger für das Röntgendiffraktometer aufgebracht. Dazu wurden auf den Probenträger einige Tropfen einer Vaseline-Cyclohexan-Lösung gegeben und auf der Oberfläche des Probenträgers verteilt. Nach Verdampfen des Cyclohexans bleibt ein dünner Fettfilm zurück. Diese wurde geglättet, um so eventuelle Unebenheiten zu beseitigen und eine möglichst gleichmäßige Schichtdicke zu erhalten. Dann wurde die gepulverte Probe als dünne Schicht aufgetragen. Der Probenträger kann nun im Diffraktometer platziert und die Probe vermessen werden. Gearbeitet wurde mit einem *Bruker D8 Advance Diffractometer*.

Bei einem Messdurchgang können dabei bis zu sechs Proben nacheinander gemessen werden. Die erhaltenen Messdaten werden anschließend mit einem Spezialprogramm – TOPAS v3 Rietveld program, © BRUKER AXS 2004 – 2014 – ausgewertet. Bevor mit der eigentlichen Datenauswertung begonnen werden kann, müssen gerätespezifische Parameter wie das Anodenmaterial der verwendeten Röntgenröhre und das Nicht-Vorhandensein eines Monochromators etc. definiert werden. Erst danach kann mit der eigentlichen Auswertung der Daten begonnen werden. Um die Anwesenheit einzelner Verbindungen nachzuweisen oder auszuschließen, werden die erhaltenen Diffraktogramme hinsichtlich ihrer Reflexe und deren Intensität mit den Reflexmustern einer jeden in der Probe vermuteten Verbindung

beziehungsweise Reinstoffes verglichen. Danach werden die Diffraktogramme mittels Rietveld-Verfeinerung untersucht um so kristallographische Parameter zu erhalten. So konnten für viele Proben die durch das Elektronenmikroskop gefundenen Verbindungen nachgewiesen werden. Einige der Proben lieferten Diffraktogramme, die keine schlüssigen Aussagen über die vorhandenen Phasen zuließen. Dies war vor allem bei Proben mit hohem Goldgehalt der Fall. Diese Proben mussten in weiteren Experimenten nach dem Pulvern einer Wärmebehandlung unterzogen werden, um Defekte auszuheilen und so aussagekräftigere Diffraktogramme zu erhalten. Für alle bereits bekannten kristallinen Verbindungen konnten die Strukturmodelle der einzelnen Verbindungen aus einer Datenbank verwendet werden. Probe 3 zeigte auffallend viele Reflexe, die keiner bekannten Verbindung aus zwei der drei Komponenten Gold-Silizium-Titan zugeordnet werden konnten. Die Annahme, dass es sich hierbei um eine neue, unbekannte Verbindung handle, unterstützten auch die Elektronenmikroskopaufnahmen. Um auch diese neue Verbindung im

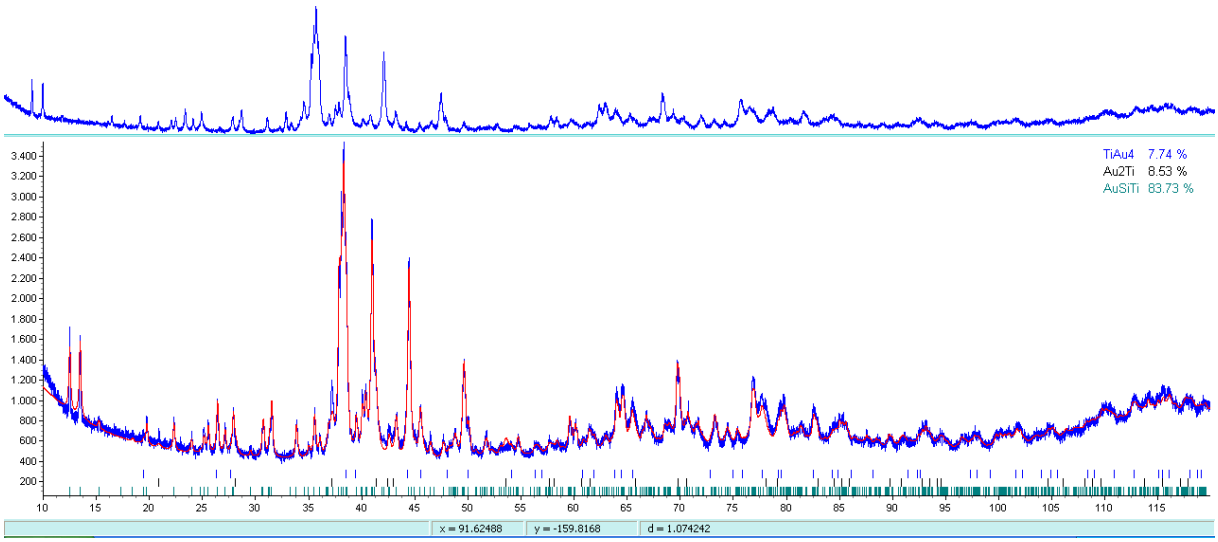


Abbildung 37: Röntgendiffraktogramm Probe 16

Diffraktogramm nachweisen zu können, musste zuerst die Struktur der neuen Verbindung aufgeklärt werden. Dies geschah mittels Einkristalldiffraktometrie. Mithilfe des so ermittelten Strukturmodells konnte für Probe 16 nachgewiesen werden, dass es sich hier um die neue Verbindung in großer Reinheit handelt.

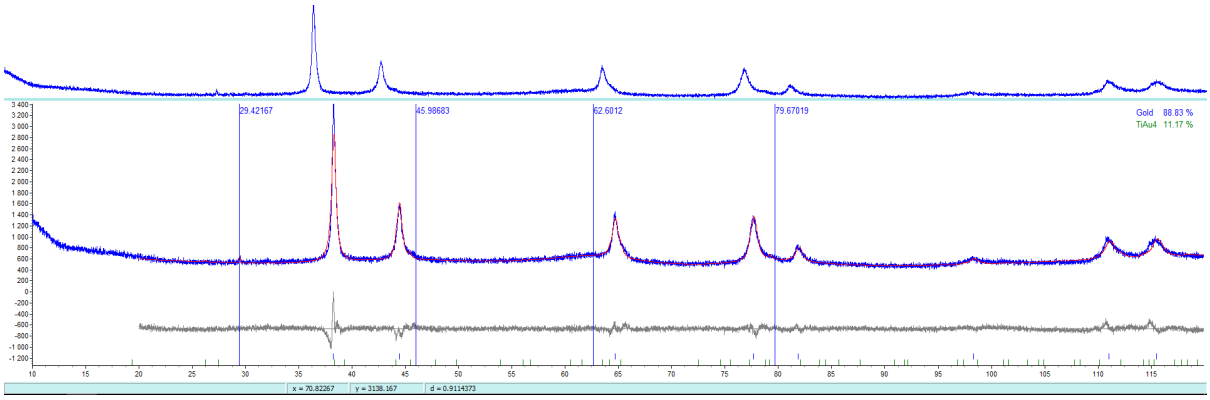


Abbildung 38: Diffraktogramm Probe 2

Für die Probe 2 konnte das Vorhandensein von Au und $TiAu_4$ bestätigt werden, aber ebenso wie bei der Untersuchung mit dem Elektronenmikroskop wurde keine siliziumhaltige Phase gefunden, obwohl $TiSi_2$ vorhanden sein sollte.

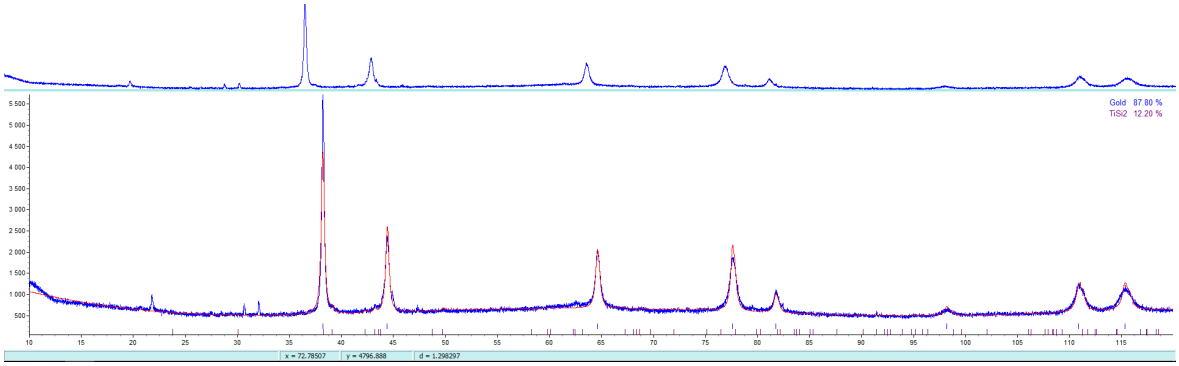


Abbildung 39: Diffraktogramm Probe 4

Bei der Probe 4 konnten zwar Au und $TiSi_2$ nachgewiesen werden, aber die aufgrund der Elektronenmikroskopie vermutete dritte Phase – Si – konnte hier nicht gefunden werden.

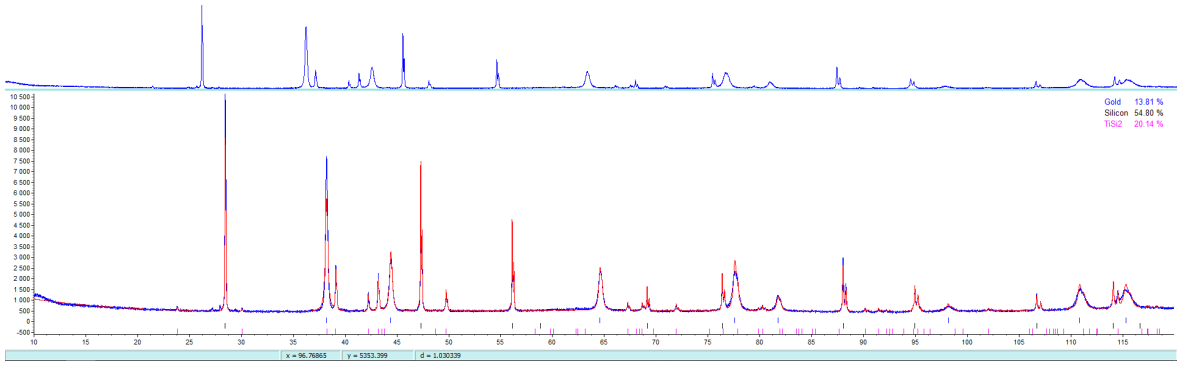


Abbildung 40: Diffraktogramm Probe 6

Das Diffraktogramm der Probe 6 zeigt durch ausgeprägte Reflexe die Anwesenheit der drei Phasen Au, Si und $TiSi_2$ und bestätigt damit die mittels Elektronenmikroskop ermittelte Zusammensetzung. Dadurch konnte dieses Phasenfeld fixiert werden.

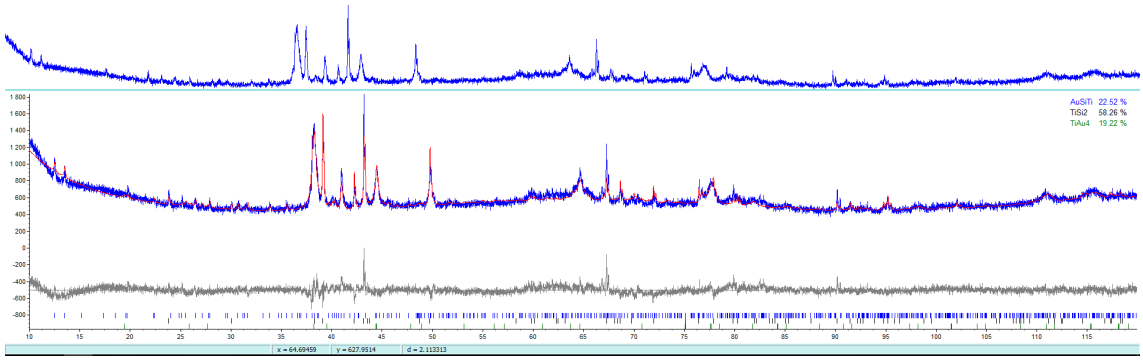


Abbildung 41: Diffraktogramm Probe 10

Das Diffraktogramm und die Messung mit dem Elektronenmikroskop weisen der Probe 10 dieselben drei Phasen zu, nämlich τ_1, $TiSi_2$ und $TiAu_4$.

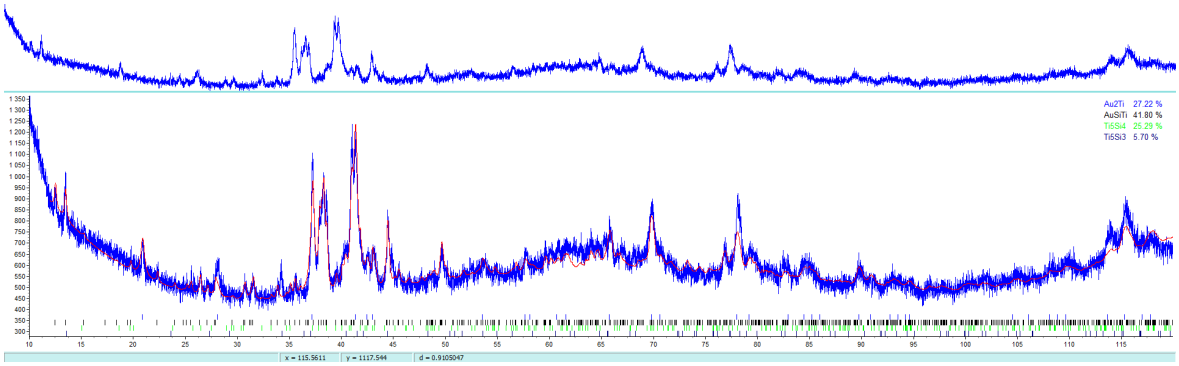


Abbildung 42: Diffraktogramm Probe 18

Die Zuordnung der Probe 18 zu einem Phasenfeld erwies sich als schwierig. Das Diffraktogramm zeigt keine scharfen, eindeutig zuordenbaren Reflexe. Durch die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden vier Phasen gefunden. Die Reflexe dieser vier Phasen nähern am Besten das Diffraktogramm der Probe 18 an. Diese Probe ist in Übereinstimmung mit der Elektronenmikroskopie nicht im Gleichgewicht.

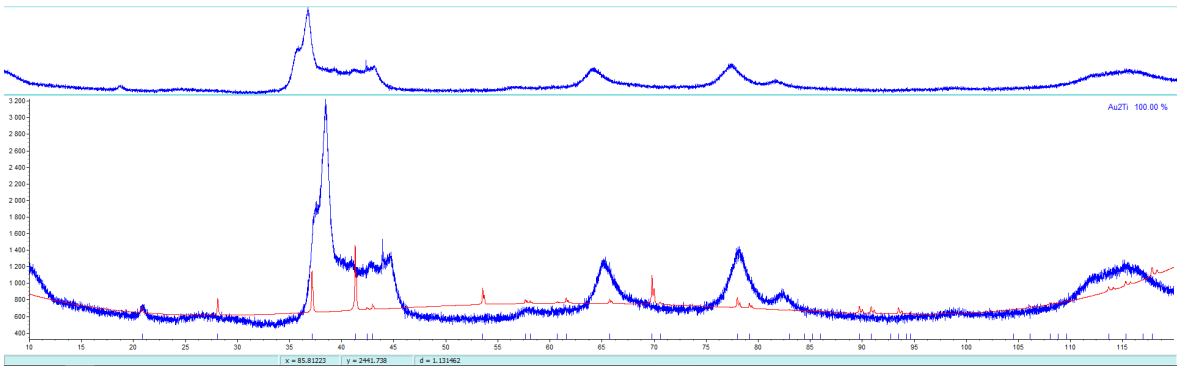


Abbildung 43: Diffraktogramm Probe 21

Mit einem Diffraktogramm wie hier bei Probe 21 war es nicht möglich die durch die Untersuchung mit dem Elektronenmikroskop erhaltenen Ergebnisse zu überprüfen

beziehungsweise zu bestätigen. Um vertrauenswürdige Ergebnisse zu erhalten, müssten die durch das Feilen entstandenen Defekte ausgeheilt werden. Anschließend kann erneut ein Diffraktogramm aufgenommen werden. Probe 21 konnte keinem Phasenfeld zugeordnet werden, da auch durch das Elektronenmikroskop nur eine Phase und eine Matrix identifiziert wurde.

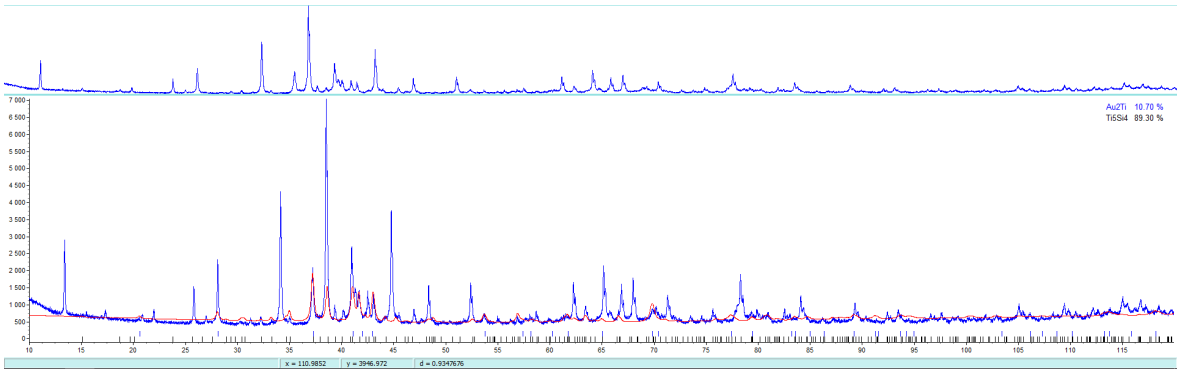


Abbildung 44: Diffraktogramm Probe 23

Probe 23 besteht laut Elektronenmikroskopmessung aus den bekannten Phasen Au_2Ti und Ti_5Si_4 und einer ternären Phase. Die anfängliche Vermutung, dass es sich hierbei trotz anderer Zusammensetzung um die Phase τ_1 handeln könnte, bestätigte das Diffraktogramm nicht, die Reflexe stimmten nicht überein. Somit muss Probe 23 und auch Probe 22 eine weitere ternäre Phase τ_2 enthalten, von der die vielen nicht zuordenbaren Reflexe stammen.

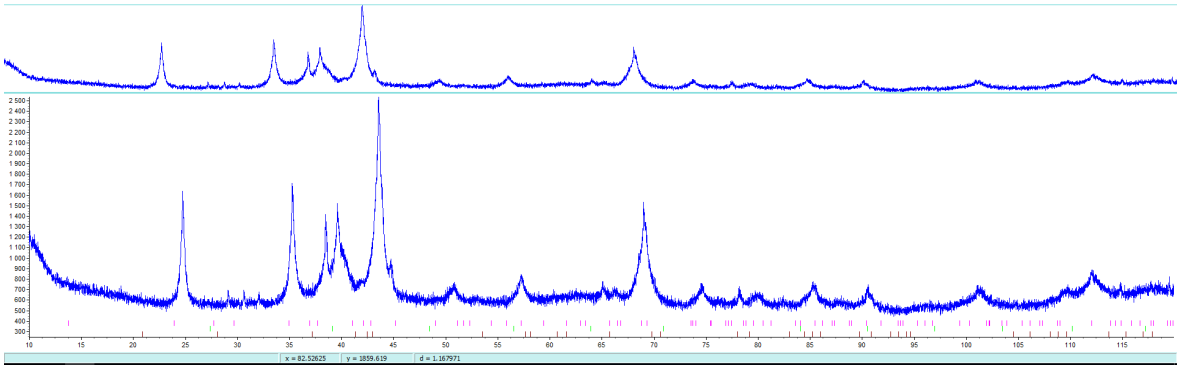


Abbildung 45: Diffraktogramm Probe 25

Das Diffraktogramm der Probe 25 lässt keine genauen Schlüsse auf die Zusammensetzung zu. Die Position der Reflexe der drei bei der Untersuchung mit dem Elektronenmikroskop gefundenen Phasen stimmt aber im Großen und Ganzen mit den gefundenen Reflexen in Probe 25 überein. Für eine Angabe der Gitterparameter ist dies aber nicht ausreichend.
Das Diffraktogramm der Probe 28 zeigt durch ausgeprägte Reflexe sehr klar das Vorhandensein der Phase Ti_3Au. Auch ist schön zu sehen, dass es, bis auf eine kleine

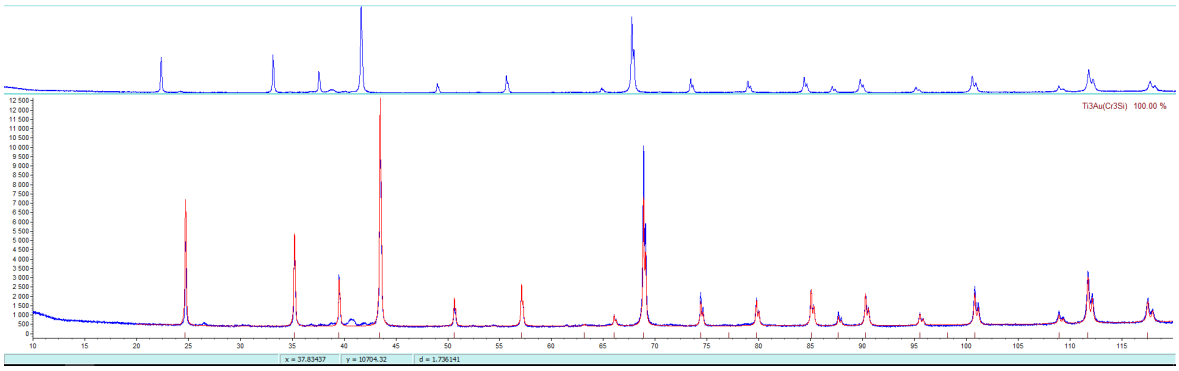


Abbildung 46: Diffraktogramm Probe 28

Ausnahme, keine nicht zugeordneten Reflexe gibt. Probe 28 muss demnach aus einer Phase bestehen.

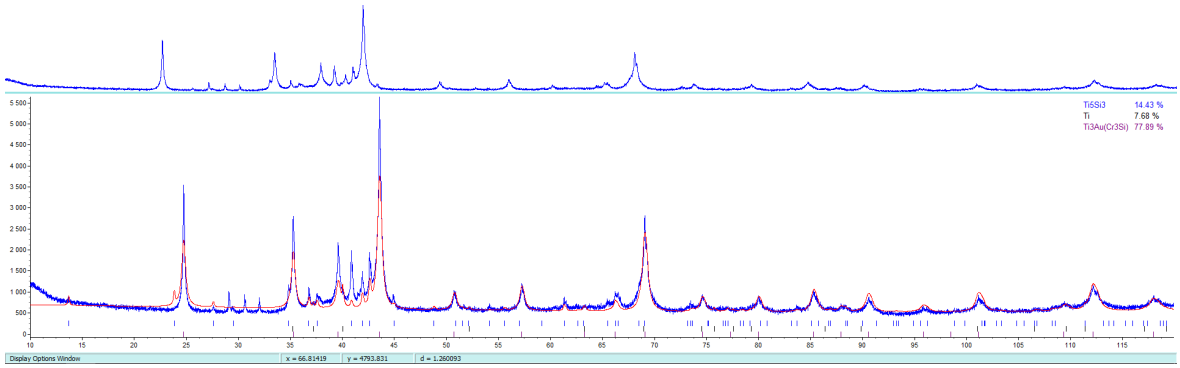


Abbildung 47: Diffraktogramm Probe 29

In der Probe 29 sollen nach der Untersuchung mit dem Elektronenmikroskop drei Phasen zu finden sein. Der Nachweis dieser gelang über das Diffraktogramm nicht ganz eindeutig. Die Reflexpositionen der drei Strukturmodelle für Ti, Ti_5Si_3 und Ti_3Au stimmen mit den Reflexpositionen der Probe 29 zwar überein, die Intensitäten konnten durch die Verfeinerung aber nicht besser angenähert werden.

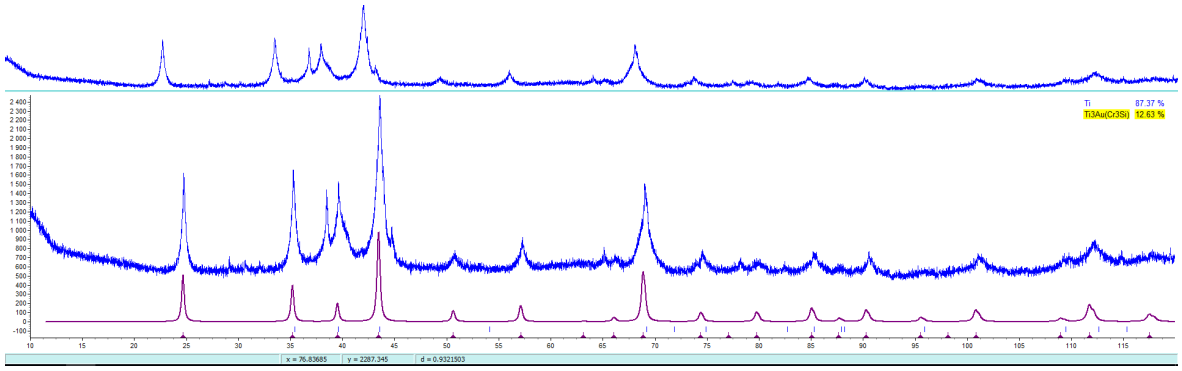


Abbildung 48: Diffraktogramm Probe 30 (1)

Die Verifizierung der laut Elektronenmikroskopmessung vorhandenen Phasen in Probe 30 gestaltete sich ebenfalls als herausfordernd. Überprüft wurde in erster Linie die Übereinstimmung der Reflexpositionen. Für Ti und Ti_3Au erhält man eine

Übereinstimmung. Wie bei Probe 29 war die Anpassung an die gemessenen Intensitäten schwierig.

Insgesamt lässt sich also sagen, dass die Proben im titanreichen Teil des Phasendiagramms nicht ausreichend homogenisiert und daher nur von geringer Aussagekraft waren.

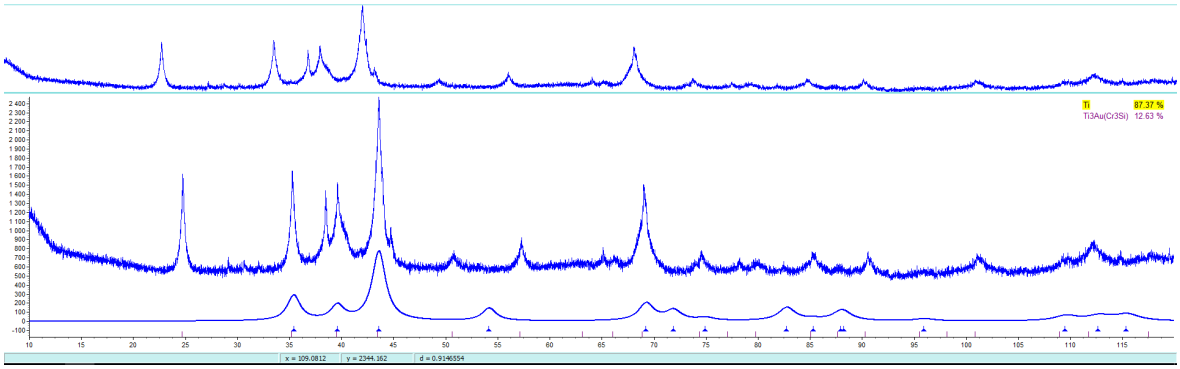


Abbildung 49: Diffraktogramm Probe 30 (2)

d. Einkristalldiffraktometrie

Die Aufklärung der Struktur durch Einkristalldiffraktometrie erfolgte am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien bei Frau Ao. Univ.-Prof. Dr. Herta Effenberger. Dafür musste zuerst ein geeigneter Einkristall der neuen Verbindung gefunden werden. So wurde ein kleines Stück der Probe 13 zuerst grob zerschlagen. Anschließend wurden einige der so erhaltenen Bruchstücke zwischen zwei Glasobjektträgern weiter gebrochen. Aus diesen wurde dann ein Kristall für die Messung ausgesucht. Unter dem Mikroskop wurde dieser auf eine dünne Glaskapillare befestigt. Mit einer Schnellmessung wurde überprüft, ob der Kristall tatsächlich die unbekannte Verbindung ist, oder zu einer der beiden anderen Phasen gehört, die auch in diesem Probenstück vorkommen. Nach den ersten drei ausgewählten Kristallen, die alle $TiSi_2$ waren, glückte der vierte Versuch. Die Schnellmessung ergab, dass es sich hierbei weder um $TiSi_2$ noch um das eutektische Gemisch aus Gold und Silizium handelte. Nun wurde der ausgewählte Kristall in einem Einkristalldiffraktometer, einem *Nonius KappaCCD* Vierkreisdiffraktometer mit Molybdänröhre, positioniert. Mithilfe von Röntgenstrahlung und den daraus resultierenden Beugungsreflexen am Einkristall konnte das Kristallsystem und die Elementarzelle ermittelt werden. Weiters wurden die Reflexintensitäten bestimmt um anschließend daraus ein Strukturmodell zu erarbeiten. Diese Erarbeitung und die Verfeinerung des berechneten Modells übernahm dankenswerterweise Frau Ao. Univ.-Prof. Dr. Herta Effenberger.

Die kristallographischen Parameter der analysierten ternären Verbindung lauten:

Phase	Raumgruppe	Pearson Symbol	Gitterparameter
$Au_{10}Ti_9Si_6$	*Cmca*	*oC100*	$a = 11{,}666$ Å $b = 9{,}6503$ Å $c = 14{,}231$ Å

Tabelle 5: Kristallographische Parameter $Au_{10}Ti_9Si_6$

Die Atompositionen werden in untenstehender Tabelle angegeben.

Atom	***x***	***y***	***z***	U_{eq}
Au1	0,25000	0,03237	0,25000	0,01301
Au2	0,38017	0,06674	0,08852	0,01376
Au3	0,12328	0,29381	0,22787	0,01214
Ti1	0,00000	0,00000	0,00000	0,00966
Ti2	0,00000	0,03396	0,21338	0,01110
Ti3	0,00000	0,30024	0,05377	0,01058
Ti4	0,28683	0,35769	0,07702	0,00985
Si1	0,00000	0,29022	0,37829	0,01048
Si2	0,16110	0,12479	0,09701	0,01041

Tabelle 6: Atompositionen in $Au_{10}Ti_9Si_6$

Jede Elementarzelle besteht aus 100 Atomen, von denen 40 Goldatome, 24 Siliziumatome und 36 Titanatome sind. Neun Atompositionen sind dabei unabhängig voneinander, drei davon für Gold, vier für Titan und zwei für Silizium.

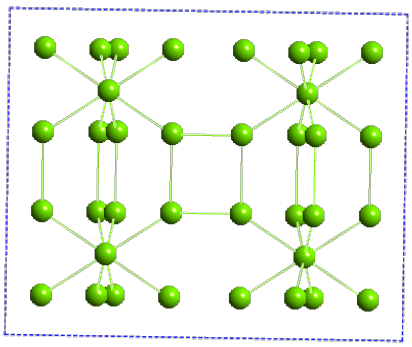


Abbildung 50: "Netz" aus Goldatomen

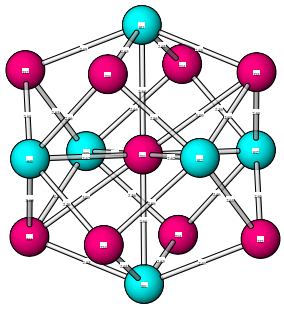


Abbildung 51: Polyeder aus Titan (rosa) und Silizium (blau)

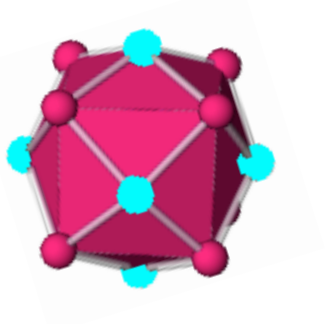


Abbildung 52: Polyederstruktur in *Ti_5Si_4*

Die Goldatome bilden dabei eine netzartige Struktur, in der sich Polyeder, die aus den Titan- und Siliziumatomen gebildet werden, eingelagert sind. Im Mittelpunkt jedes Polyeders sitzt ein Titanatom, welches von 14 Silizium- und Titanatomen umgeben ist. Die Bindungslängen innerhalb des Polyeders betragen zwischen 2,56 Å und 3,00 Å. Der Abstand zwischen den einzelnen Goldatomen beträgt etwa 2,8 Å. Beim Vergleich mit bereits bekannten Au-Ti und Si-Ti Verbindungen fiel auf, dass diesselben Polyeder auch im Ti_5Si_4 auftreten.

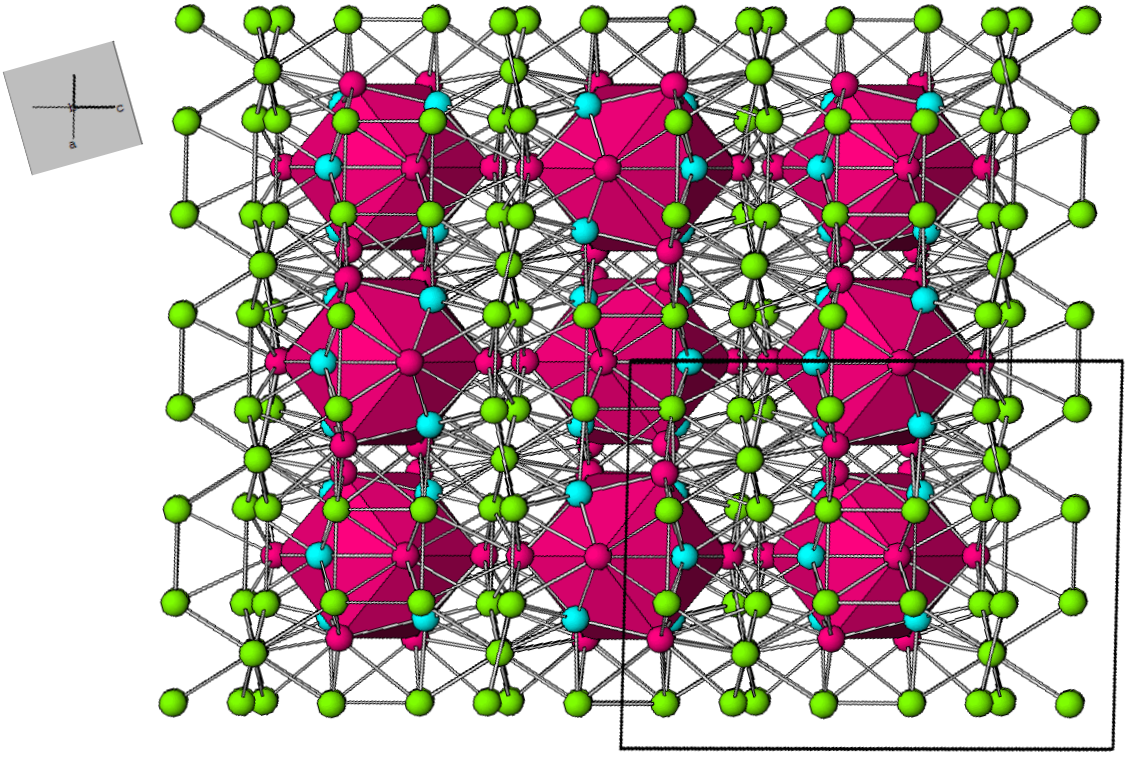


Abbildung 53: Struktur der ternären Verbindung τ_1; Goldatome sind grün, Siliziumatome sind blau und Titanatome sind rosa dargestellt

e. DTA/DSC

Für eine DTA/DSC (Differentialthermoanalyse) Messung ist es wichtig, die genaue Probenmasse des zu untersuchenden Probenteils zu kennen. Für die DTA-Messungen wurden Massen zwischen 100 und 150 mg gewählt. Für die DSC-Messungen reichen Probenmassen unter 100 mg. Für die ersten drei Messungen wurden die Probenstücke in Quarzglas eingeschmolzen. Mittels DTA wurde ihr Schmelz- und Reaktionsverfahren bis 800°C untersucht. Bei den ausgegebenen Schmelz- und Abkühlkurven der Proben 1, 3 und 5 war nur ein Effekt zu sehen, das binäre Eutektikum von Gold und Silizium. Zehn weitere Probenstücke wurden in offenen Aluminiumoxid-Tiegeln bis 1400°C gemessen. Drei

Probenserien waren anfänglich zur Messung geplant. Die erste enthielt Proben, die einen Titangehalt von 10 at.% haben, die zweite Serie bei 25 at.% Titan und die Dritte bei 40 at.% Titan. Es sollten damit drei vertikale Schnitte durch das Ternäre System gelegt werden. Bei den erhaltenen Schmelz- und Abkühlkurven konnten zwar vereinzelt Effekte gesehen werden, jedoch konnten diese keiner Reaktion beziehungsweise keinem Schmelz- oder Erstarrungsprozess zugeordnet werden. Zudem fehlte sehr oft der korrespondierende Peak bei der Schmelz- beziehungsweise Abkühlkurve. Eine Probe wurde im Anschluss mittels DSC gemessen. Diese lieferte in einem ersten Messdurchgang ebenso wenig aussagekräftige Daten wie die davor durchgeführten Messungen. Bei einem zweiten Aufheiz- und Abkühlvorgang zeigten die Kurven schöne Effekte. Da die Kurven der beiden Messvorgänge so unterschiedlich waren, wurden die DTA- beziehungsweise die DSC-Messungen nicht weiter verfolgt und eingestellt.

VI. Auswertung der Messdaten

1. Isothermer Schnitt bei 340° C

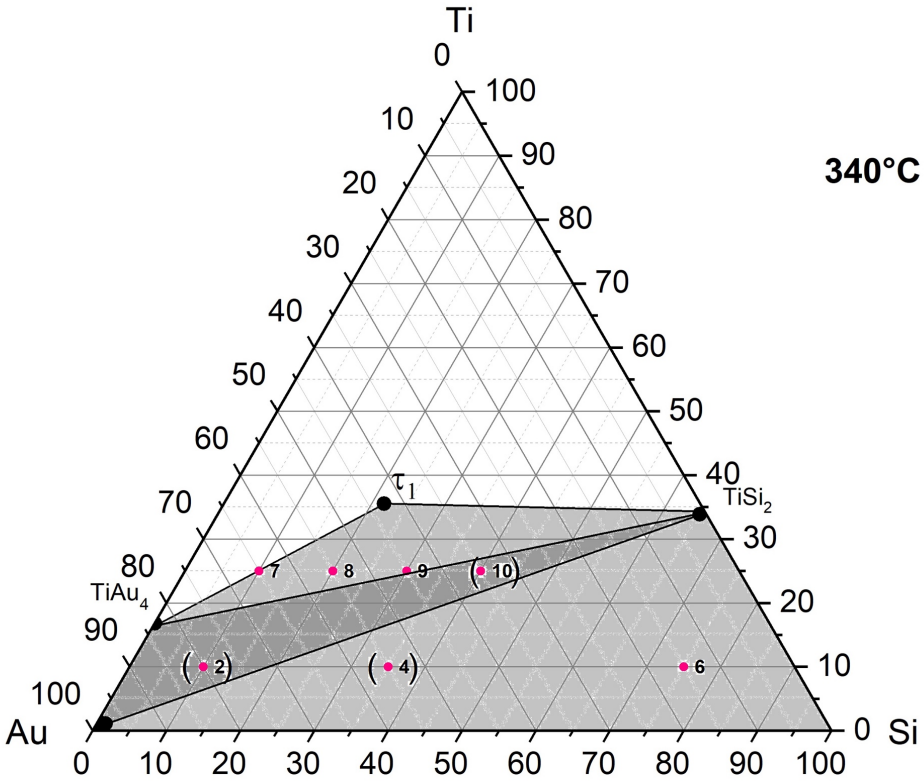


Abbildung 54: Isothermer Schnitt bei 340°C

Sieben titanarme Proben wurden anfänglich für drei Tage auf 600°C erhitzt und anschließend für 12 Tage auf 340°C – knapp unter der eutektischen Temperatur von Gold und Silizium – gehalten. Bereits bei dieser Temperatur konnte in drei Proben die neu gefundene Verbindung mittels XRD und im Elektronenmikroskop nachgewiesen werden. Der untersuchte Bereich dieses isothermen Schnittes konnte in drei Dreiphasenfelder unterteilt werden. Die titanreiche Seite wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Auffallend war bei diesen Probensatz, dass sich reines ***Si*** in Probe 4 und $\boldsymbol{TiSi_2}$ in Probe 2 nicht nachweisen ließ. Vermutlich waren diese Proben nicht homogen. In Probe 6, das einen höheren Siliziumgehalt aufweist, waren beide Phasen wiederum eindeutig nachweisbar.

Probenname, Zusammensetzung (Au/Si/Ti)	**Phase**	**Röntgenanalyse**	**SEM (at%)**		
			Au	**Si**	**Ti**
$\boldsymbol{TiAu_4 - Au - TiSi_2}$					
P2: (80/10/10)	$\boldsymbol{TiAu_4}$	a=6,485; c=3,989	83,4	0,1	16,5
	Au	a= 4,073	98,0	0,2	1,8
	$\boldsymbol{TiSi_2}$	nicht nachweisbar	-	-	-

$Au - TiSi_2 - Si$					
P4: (55/35/10)	Au	a=4,077	98,1	1,4	0,5
	$TiSi_2$	a=8,267; b=4,800; c=8,551	0,5	64,9	34,6
	Si	nicht nachweisbar	7,2	92,8	0
P6: (15/75/10)	Au	a=4,078	97,3	1,8	0,9
	$TiSi_2$	a=8,267; b=4,800; c=8,551	0,0	66,2	33,8
	Si	a=5.431	0,0	99,9	0,1
$TiAu_4 - \tau_1$					
P7: (65/10/25)	$TiAu4$	a=6,459; c=3,972	82,5	0	17,5
	τ_1	a=11,622; b=9,632; c=14,154	43,9	21,0	35,1
$TiAu_4 - TiSi_2 - \tau_1$					
P8: (55/20/25)	$TiAu_4$	a=6,460; c=3,981	83,2	0	16,8
	$TiSi_2$	a=7,690; b=4,876; c=8,803	1,2	65,6	33,2
	τ_1	a=11,630; b=9,642; c=14,173	42,5	21,6	35,9
P9: (45/30/25)	$TiAu_4$	a=6,457; c=3,993	83,2	0	16,8
	$TiSi_2$	a=8,266; b=4,799; c=8,551	0,6	65,3	34,1
	τ_1	a=11,690; b=9,549; c=14,130	43,2	22,1	34,7
P10: (35/40/25)	$TiAu_4$	a=6,444; c=4,077	83,5	0	16,5
	$TiSi_2$	a=8,267; b=4,802; c=8,553	2,3	64,2	33,5
	τ_1	a=11,659; b=9,585; c=14,176	41,7	22,0	36,3

Tabelle 7: Datenauswertung bei 340°C

2. Isothermer Schnitt bei 600° C

Insgesamt wurden 13 Proben auf ihre Phasenzusammensetzung bei 600°C untersucht. Bei Probe 3 konnte mittels EDX die neue Phase τ_1 nachgewiesen werden, bei der XRD-Untersuchung gelang dies nicht. Probe 16, mit einer möglichst ähnlichen Zusammensetzung der bis dahin nur vermuteten neuen Phase τ_1, weist tatsächlich über große Bereiche nur diese Phase auf, unterbrochen durch kleinste Bereiche von binären Phasen. Bei Probe 17 wurden mittels Elektronenmikroskop zwei feste Phasen gefunden, die in einer Matrix eingebettet sind. Mittels XRD konnte nur $TiAu_2$ nachgewiesen werden, γ$AuTi$ nicht. γ$AuTi$ weist nach der EDX-Messung eine Löslichkeit von bis zu 2,5 at% Silizium auf. Probe 18 bereitete bei der Röntgenanalyse große Schwierigkeiten. Diese Messung müsste nochmals nach einer

Wärmebehandlung zum Abbau der durch das Pulvern entstandenen Spannungen wiederholt werden, um so einwandfrei feststellen zu können, welche Phasen vorhanden sind. Bei allen weiteren Proben konnten die mittels EDX gefundenen Phasen durch XRD-Messungen bestätigt werden. Strichliert eingezeichnete Phasengrenzen sind auf den Messergebnissen beruhende Vermutungen, die durch weiterführende Messungen bestätigt werden müssen.

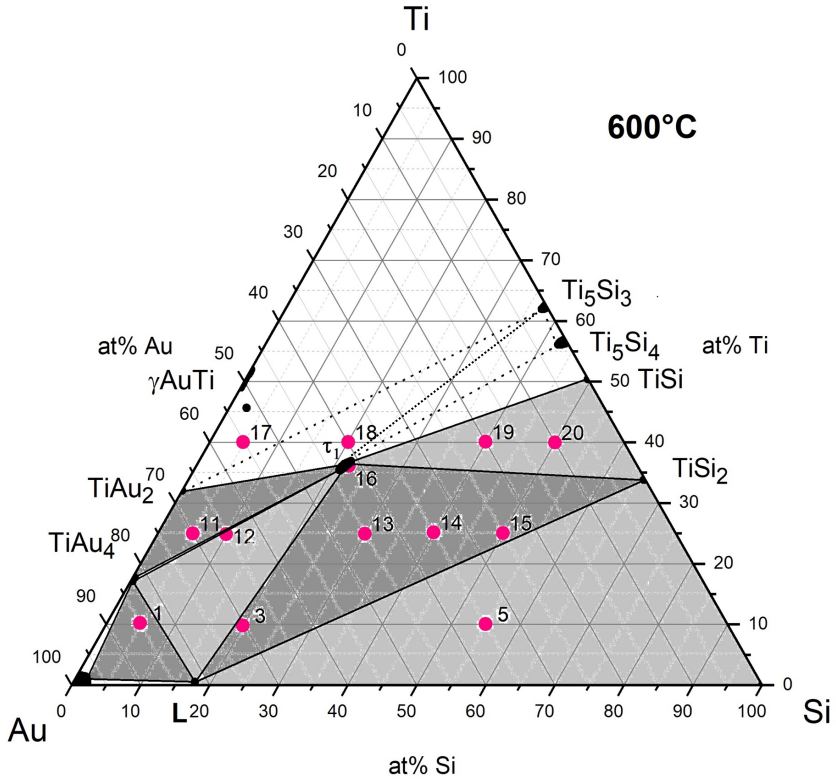


Abbildung 55: Isothermer Schnitt bei 600°C

Probenname, Zusammensetzung (Au/Si/Ti)	**Phase**	**Röntgenanalyse**	**SEM (at%)**		
			Au	**Si**	**Ti**
$\boldsymbol{L(Au+Si)-Au-TiAu_4}$					
P1: (85/5/10)	$\boldsymbol{Au}$	a=4,074;	97,3	1,7	1,0
	$\boldsymbol{TiAu_4}$	a=6,507; c=3,969	82,6	0,3	17,1
	$\boldsymbol{L(Au+Si)}$	-	85,6	0	-
$\boldsymbol{L(Au+Si)-TiAu_4-\tau_1}$					
P3: (70/20/10)	$\boldsymbol{L(Au+Si)}$	-	81,1	17,9	1,0
	$\boldsymbol{TiAu_4}$	a=4,074; c=3,969	82,0	0,3	17,7
	$\boldsymbol{\tau_1}$	nicht nachweisbar	41,7	21,9	36,4
$\boldsymbol{L(Au+Si)-Si-TiSi_2}$					
P5: (35/55/10)	$\boldsymbol{L(Au+Si)}$	-	84,00	15,8	0,2
	$\boldsymbol{TiSi_2}$	a=8,270; b=4,009; c=8,552	0,2	66,0	33,8
	$\boldsymbol{Si}$	a=5,431	0,0	100,0	0,0

$TiAu_4 - TiAu_2 - \tau_1$					
P11: (70/5/25)	$TiAu_4$	6,456; c=3,972	81,0	0	19,0
	τ_1	a=11,649; b=9,643; c=14,235	43,5	21,1	35,4
	$TiAu_2$	a=3,417; c=8,548	68,5	0	31,5
$TiAu_4 - \tau_1$					
P12: (65/10/25)	$TiAu_4$	a=6,458; c=3,976	81,4	0	18,6
	τ_1	a=11,619; b=9,635; c=14,169	42,7	21,5	35,8
$L(Au + Si) - TiSi_2 - \tau_1$					
P13: (45/30/25)	$L(Au + Si)$	-	80,3	0	19,7
	$TiSi_2$	a=8,274; b=4,798: c=8,555	0	66,2	33,8
	τ_1	a=11,630; b=9,642; c=14,172	41,7	22,00	36,3
P14: (35/40/25)	$L(Au + Si)$	-	82,8	17,2	0
	$TiSi_2$	a=8.264; b=4.799; c=8.551	0,1	65,8	34,1
	τ_1	a=11.628; b=9.642; c=14.169	41,3	21,9	36,8
P15: (25/50/25)	$L(Au + Si)$	-	82,5	17,5	0
	$TiSi_2$	a=8.263; b=4.796; c=8.549	0	65,9	34,1
	τ_1	a=11.666; b=9.569; c=14.146	41,6	22,1	36,3
$\tau_1 - TiAu_2 - TiAu_4$					
P16: (41,7/22/36,3)	$TiAu_4$	nicht nachweisbar	81,7	0	18,3
	τ_1	a=11.635; b=9.642; c=14.175	42,3	21,4	36,3
	$TiAu_2$	a=3,420; c=8,508	68,0	0	32,0
$TiAu_2 - \gamma AuTi - Matrix_1$					
P17: (55/5/40)	$TiAu_2$	a=3.411; c=8.513	67,4	0	32,6
	$\gamma AuTi$	nicht nachweisbar	51,8	2,5	45,7
	$Matrix_1$	-	51,3	7,5	41,2
$TiAu_2 - \tau_1 - Ti_5Si_3 - Ti_5Si_4$ (nicht im Gleichgewicht)					
P18: (40/20/40)	$TiAu_2$	a=3,4195; c=8,515	68,2	0	31,8
	τ_1	a=11,642; b=9,641; c=14,175	42,3	21,3	36,4
	Ti_5Si_3	a=7,528; c=5,222	0,92	37,14	61,94
	Ti_5Si_4	a=6,726; c=12,122	1,5	42,4	56,1
$TiSi - TiSi_2 - \tau_1$					
P19: (20/40/40)	$TiSi$	a=3.639; b=6.623; c=4.869	0,1	49,4	50,5
P19: (20/40/40)	$TiSi_2$	a=8.273; b=4.796; c=8.557	0	66,0	34,0
	τ_1	a=11.638; b=9.640; c=14.167	40,9	22,1	37,0
P20: (10/50/40)	$TiSi$	a=3.639; b=6.520; c=5.022	0	49,6	50,4

	$TiSi_2$	a=8.264; b=4.796; c=8.549	0	66,2	33,8
	τ_1	a=11.628; b=9.631; c=14.154	41,3	21,9	36,8

Tabelle 8: Datenauswertung bei 600°C

3. Isothermer Schnitt bei 900° C

Die bei 900°C untersuchten Proben liegen alle – im Gegensatz zu den vorangegangenen Proben – auf der titanreichen Seite. Auch bei diesen zeigten sich die goldreicheren Proben als schwierig bei der XRD-Messung. Diese bedürfen vor weiteren Messungen eine Wärmebehandlung zum Spannungsabbau. Eine hier bei EDX-Messungen der Proben 22 und 23 auftretende Phase τ_2 muss in weiteren Experimenten genauer untersucht werden. Anfänglich stand die Frage im Raum ob diese mit der gefundenen Phase τ_1 ident sei und die leicht unterschiedliche Zusammensetzung von einer etwas anderen Lage und Ausdehnung dieser Phase bei höherer Temperatur kommt. Dies wurde durch die XRD-Messung nicht bestätigt. Die Proben 21, 24, 25 und 26 konnten weder mit Röntgenanalyse noch mit der Auswertung der Daten der elektronenmikroskopischen Messungen bestimmten Phasenfeldern zugeordnet werden. In diesen Proben konnte eine beziehungsweise zwei Phasen durch EDX-Messungen identifiziert werden. Zusätzlich wiesen diese Proben eine fein gemusterte Matrix auf, deren Zusammensetzung mittels EDX bestimmt werden konnte. Durch XRD war es nicht möglich herauszufinden, aus welchen Phasen diese besteht. Bei Probe 25 konnte bei einer einzigen, punktuellen Messung der Matrix $TiAu_2$ als Bestandteil gefunden werden. Dieses Ergebnis konnte durch weitere Messungen nicht bestätigt werden, da die Mikrostruktur der Matrix im Weiteren nur Flächenscans sinnvoll machte. Ob diese Mikrostrukturen von einem flüssigen, ternären Eutektikum stammen, oder ob diese noch von den hohen Temperaturen im Lichtbogenofen stammen, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt. Probe 27 hat nach dem Schmelzvorgang im Lichtbogenofen in allen Regenbogenfarben geschimmert und wurde, nachdem sie zusätzlich gesprungen war, nicht weiter untersucht. Probe 28 zeigte das eindeutigste Diffraktogramm. Der EDX-Messung nach weist Ti_3Au eine Löslichkeit von etwa 2,3 at.% Silizium auf. In Probe 29 steigt diese sogar auf über 4 at.% an. Eine durch die Messdaten vermutete Phasengrenze wurde auch hier strichliert eingezeichnet.

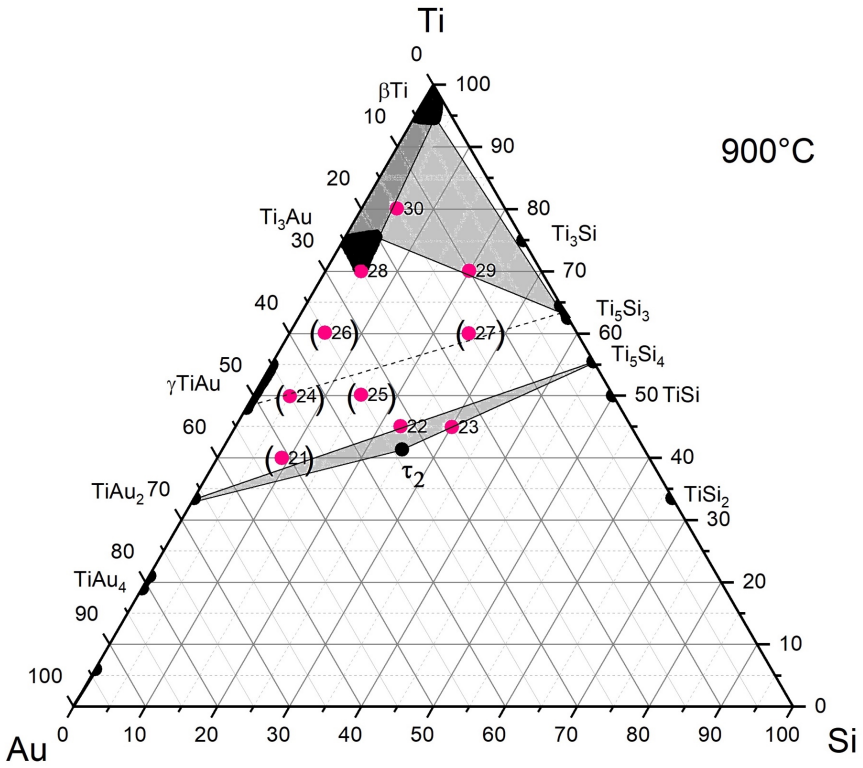


Abbildung 56: Isothermer Schnitt bei 900°C

Probenname, Zusammensetzung (Au/Si/Ti)	Phase	Röntgenanalyse	SEM (at%)		
			Au	Si	Ti
$TiAu_2 - Matrix_2$					
P21: (51/9/40)	$TiAu_2$	nicht nachweisbar	67,4	0	32,6
	$Matrix_2$	-	48,2	9,8	42,0
$TiAu_2 - Ti_5Si_4 - \tau_2$					
P22: (32/23/45)	$TiAu_2$	nicht nachweisbar	67,2	0	32,8
	Ti_5Si_4	nicht nachweisbar	0,5	42,9	56,1
	τ_2	nicht nachweisbar	33,8	25,0	41,2
P23: (25/30/45)	$TiAu_2$	a=3,4078; c=8,598	67,4	0	32,56
	Ti_5Si_4	a=6,702; c=12,154	0,2	43,8	56,0
	τ_2	nicht nachweisbar	33,6	25,0	41,4
$\gamma TiAu - Matrix_3$					
P24: (45/5/50)	$\gamma TiAu$	nicht nachweisbar	49,7	0,9	49,4
	$Matrix_3$	-	39,2	8,2	52,6
$\gamma TiAu - Matrix_4 - Ti_5Si_3$					
P25: (35/15/50)	$\gamma TiAu$	nicht nachweisbar	51,5	0	48,5
	$Matrix_4$	-	52,5	7,5	40,0
	Ti_5Si_3	nicht nachweisbar	1,0	36,1	62,9
$\gamma TiAu - Ti_3Au - Matrix_5$					
P26: (35/5/60)	$\gamma TiAu$	nicht nachweisbar	47,1	0,7	52,2
	Ti_3Au	nicht nachweisbar	27,6	0,3	72,1
	$Matrix_5$	-	34,1	7,1	58,8

$Ti_3Au - Matrix_6$					
P28: (25/5/70)	Ti_3Au	a=5,097	25,5	2,28	72,22
	$Matrix_6$	-	24,9	6,7	68,4
$Ti_5Si_3 - Ti_3Au - Ti$					
P29: (10/20/70)	Ti_5Si_3	a=7,460; c=5,151	0,76	35,96	63,28
	Ti_3Au	a=5,085	20,32	4,18	75,5
	Ti	a=2,937; c=4,830	2,56	2,8	94,64
$Ti - Ti_3Au$					
P30: (15/5/80)	Ti	a=2,623; c=5,070	4,0	1,7	94,3
	Ti_3Au	a=5,097	21,05	3,07	75,88

Tabelle 9: Datenauswertung bei 900°C

VII. Zusammenfassung

Die binären Phasendiagramme für Au-Si, Au-Ti und Si-Ti sind bereits lange bekannt. Zu dem dazugehörigen ternären System liegen hingegen noch keine Daten vor. Im Rahmen dieser Arbeit wurden 30 Proben untersucht und die daraus gewonnenen Resultate für die Erarbeitung eines ersten Vorschlags des Phasendiagramms Au-Si-Ti verwendet. Die hergestellten Proben verteilten sich auf die drei angefertigten isothermen Schnitte bei 340°C, 600°C und 900°C. Bei der Untersuchung dieser Probenstücke mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie und den Messungen mit dem Elektronenmikroskop wurden zwei ternäre Verbindungen gefunden. Eine davon konnte in Proben des isothermen Schnittes bei 340°C und bei 600°C nachgewiesen werden. Diese zeigte sich in Form großer Kristalle, welche mit freiem Auge gesehen werden konnten. Die betrachtete Fläche der Probenstücke betrug dabei nur einige Quadratmillimeter. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ihre Struktur durch Einkristalldiffraktometrie aufgeklärt. Mit $Au_{10}Ti_9Si_6$ kann diese Phase τ_1 stöchiometrisch angegeben werden. Ihre Elementarzelle ist orthorhombisch. Strukturell ist sie aus einem Netz aus Goldatomen aufgebaut, in dem sich vierzehneckige Polyeder aus Titan und Silizium befinden. Diese Polyeder stimmen mit den Polyedern in Ti_5Si_4 überein. Die zweite ternäre Verbindung fand sich in zwei Proben des isothermen Schnittes bei 900°C. Ihre Struktur wurde nicht aufgeklärt. Den EDX-Messungen nach kann ihre Zusammensetzung mit $Au_{34}Si_{25}Ti_{42}$ angegeben werden. Bei der Auswertung bereiteten einige Diffraktogramme Schwierigkeiten durch Kristalldefekte, die beim Pulvern beziehungsweise Feilen der Proben aufgetreten sind. Für die Einteilung der isothermen Schnitte in die Phasenfelder wurden deshalb vorrangig die Ergebnisse der EDX-Messungen herangezogen, welche durch die Auswertungen der verwendbaren Diffraktogramme bestätigt wurden. Sowohl der Schnitt bei 600°C als auch der Schnitt bei 900°C weist deshalb jeweils einen Bereich auf, in dem eine Unterteilung in Phasenfelder nicht gesichert möglich war und die deshalb nur strichliert vorgenommen wurde. Anfänglich durchgeführte DTA-Messungen wurden zwischenzeitlich eingestellt, da sich die Auswertung dieser sehr schwierig gestaltete.

Abstract

The binary phase diagrams for Au-Si, Au-Ti and Si-Ti have long been known. Until this thesis, the ternary phase diagram of Au-Si-Ti was not studied. 30 Samples were prepared and studied for this thesis. The results are used for a first proposition for the ternary phase diagram of Au-Si-Ti. The prepared samples are spread over tree isothermal sections at 340°C, 600°C and 900°C. Two ternary compounds were found by XRD- and EDX-measurements. The first of them was observed in samples at 340°C and 600°C. The crystals of this compound could be seen without a microscope even though the cutting surface of the sample was only a few square millimetres in size. The structure of this ternary compound was identified as $Au_{10}Ti_9Si_6$ by single crystal diffractometry and the elementary cell unit orthorhombic. $Au_{10}Ti_9Si_6$ is built up from fourteen-cornered polyhedrons of Ti and Si in a reticulated structure of gold-atoms. The fourteen-cornered polyhedrons could be identified as polyhedrons occuring also in Ti_5Si_4. The second ternary compound was found in two samples of the 900°C isothermal section. The structure was not determined in this thesis. The composition can be specified by EDX-measurements with $Au_{34}Si_{25}Ti_{42}$. The evaluation of some diffractograms cannot be used for qualtitative determination of some compounds because the powdered samples had many structural defects. That's why mainly the EDX-measurements were used for the ternary phase diagram. The usable diffractograms confirmed the results of the EDX-measurements. That's the reason why the isothermal sections at 600°C and 900°C had some suspected phase fields, which cannot be validated by measurements. Initially performed DTA-measurements were stopped, because the evaluation of the results was not possible.

VIII. Literaturverzeichnis

Anantatmula, R., Johnson, A., Gupta, S., & Horylev, R. (1975). The Gold-Silicon Phase Diagram. *Elektron.Materials, 4*(3), S. 445-463.

Beyer, L. (1993). *Grundkurs Anorganische Chemie.* Leipzig, Berlin, Heidelberg: Barth, Ed.Dt.Verlag der Wissenschaften.

Borchardt-Ott, W., & Sowa, H. (2013). *Kristallographie Eine EInführung für Naturwissenschaftler* (8.Auflage Ausg.). Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.

DiCapua, C. (1920). Gold Silicon Alloys. *Rend.Accad.Nazl.Lincei*(29), S. 111-114.

Enricoros. (13. April 2018). *Wikipedia*. Abgerufen am 30. April 2018 von https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/e9/SiliconCroda.jpg/345px-SiliconCroda.jpg

Flegler, S., Heckman Jr., J., & Klomparens, K. (1995). *Elektronenmikroskopie.* Heidelberg, Berlin, Oxford: Spektrum Akademischer Verlag.

Fraunhofer ENAS. Abgerufen am 28. Dezember 2017 von https://www.enas.fraunhofer.de/de/Abteilungen/SP/dienstleistungen/waferbonden.html

Gerlach, W., & Goel, B. (1967). Gold Silicon Phase Diagram. *Solod-State Elektronics*(10), 589-592.

Gresslehner, K.-H. (31. August 2015). *Arbeitskreis Energie der österreichischen Physikalischen Gesellschaft.* Abgerufen am 4. August 2018 von http://www.ak-energie.at/pdf/ET2015/ET2015_Gresslehner.pdf

Hönigschmid, O. (1906). Zirconium Silicide ZrSi2 and Titanium Silicide TiSi2. *Compt.rend.*(43), S. 224-226.

Hansen, M., Kessler, H., & McPherson, D. (1952). Ti-Si phase diagram. In *Trans. ASM.* (Bd. 44, S. 518-538).

Haus, J. (2014). *Optische Mikroskopie - Funktionsweise und Kontrastierverfahren.* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA.

himikatus.ru. Abgerufen am 2018 von http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Si-Ti.php

himikatus.ru. Abgerufen am 2018 von http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Au-Ti.php

images.google.com. Von https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcRtL9mIaJtrZSOMe_H4AYNEZLoWcUg7V0Ni0mmXZpD8FoRYCSOD abgerufen

Institut für Materialphysik im Weltraum. Abgerufen am Juli 2018 von https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcTchhXZZpLkeRUa7oL4Mp7t5hfQ_aJLk9QfWcYOV_ktw_Lj14Wb

Ipser, H. (2014). VO Phasendiagramme.

Kieffer, R., & Schwarzkopf, P. (1953). *Hartstoffe und Hartmetalle.* Wien: Springer-Verlag.

Krellner, C. (April 2018). *Goethe Universität Frankfurt.* Abgerufen am 3. August 2018 von https://www.uni-frankfurt.de/50341610/DTA.pdf

Kremer, B. P. (2002,2010). *Das große Kosmos-Buch der Mikroskopie.* Stuttgart: Franckh-Kosmos Verlags-GmbH & Co. KG.

Krug, D. (1996). *Untersuchungsmethoden in der Chemie Einführung in die moderne Analytik* (3. erweiterte und überarbeitete Auflage Ausg.). (H. Naumer, & W. Heller, Hrsg.) Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH.

Kummer, J. (5. März 2016). *PSE in Bildern - Ein virtuelles Museum*. Abgerufen am 30. April 2018 von http://images-of-elements.com/pse/titan.php

Laves, F., & Wallbaum, H. (1939). Die Kristallstruktur von Ni3Ti und Si2Ti. *Z.Kristallogr.*(A101), S. 79-93.
Leonard, S. (30. Jänner 2016). *Human Biology Online Lab*. Abgerufen am 30. April 2018 von http://humanbiologylab.pbworks.com/f/gold2.jpg
M., M. *Wikipedia, Die freie Enzyklopädie.* Von Von Dipl.-Phys. (JPG-version), Matthias M. (SVG-version) - /home/matthias/Desktop, Gemeinfrei, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3528588 abgerufen
Massa, W. (2011). *Kristallstrukturbestimmung* (7.Auflage Ausg.). Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag.
Massa, W. (2015). *Kristallstrukturbestimmung* (8.Auflage Ausg.). Marburg: Springer Spektrum.
Mortimer, C., & Müller, U. (2007). *Chemie* (9 Ausg.). Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
Mulisch, M., & Welsch, U. (. (2010). *Romeis Mikroskopische Technik* (18. Auflage Ausg.). Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag.
Mulisch, M., & Welsch, U. (2010,2015). *Romeis Mikroskopische Technik* (19 Ausg.). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
Murray, J. (1983). The Au-Ti (gold-titanium) system. In *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* (Bd. 4(3), S. 278-283).
Murray, J. (1987). The Si-Ti (Silicon-Titanium) System. In *Binary Alloy Phase Diagrams* (S. 3367-3371).
Oettel, H., & Schumann, H. (2005). *Metallografie* (14.Auflage Ausg.). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA.
Okamoto, H., & Massalski, T. (1983). The Au-Si (gold-silicon) system. In *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* (Bd. 4(2), S. 190-198). Springer.
Otto. (2006). *Analytische Chemie* (3. vollst. überarb. u. erw. Ausg.). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
Patschger, M. Abgerufen am 1. August 2018 von http://www.personal.uni-jena.de/~cim/AnleitungTA.pdf
Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene. (kein Datum). Abgerufen am 29. Juli 2018 von http://fp.fkp.uni-erlangen.de/praktikumsversuche-master/MSc-Zusatzmaterial/M41_Diffraktometer.pdf
Pietrokowsky, P. (1962). The partial constitutional diagram TiAu_2-Au: Lattice parameters of the alpha solid solutions and the intermediate phase TiAu_4. *J of the Institute of Metals*(90), S. 434-438.
Pietrokowsky, P., Frink, E., & Duwez, P. (1956). *Trans. AIME*(206), S. 930-935.
Plichta, M., Aaronson, J., & Perepezko, J. (1978). The thermodynamics and kinetics of the β→ αm transformation in three Ti-X systems. *Acta Metall., 26*, 1293-1305.
Predel, B., & Bankstahl, H. (1975). Thermodynamic Propertoes of Liquid Silver-germanium, Silver-Silicon, Gold-Germanium and Gold-Silicon Alloys. *J.Less-Common Met., 43*(1/2), S. 191-203.
Raith, J. *Petrologie der Magmatite und Metamorphite: Teil Metamorphite - Vorlesung 3.* Abgerufen am Juli 2018 von http://rohmin.unileoben.ac.at/fileadmin/shares/unileoben/rohmin/docs/PetV3_Chemographien.pdf
Raub, E., Walter, P., & Engel, M. (1952). Alloys of titanium with copper, silver and gold. *Z. Metallkd*(43), S. 112-118.
Rhines, F. (1956). *Phase Diagrams in Metallurgy: Their Development and Application.* New York: McGraw-Hill.
Rossteutscher, W., & Schubert, K. (1965). *Z.Metallkd.*(56(11)), S. 813-822.
Schob, O., Nowotny, H., & Benesovsky, F. (1962). The ternary systems formed by Ti, Zr and Hf with Al and Si. *Planseeber. Pulvermetall*(10), S. 65-71.

Schreier, S. (14. April 2016). *Institut für Halbleiteroptik und Funktionelle Grenzflächen.* Abgerufen am 21. Juli 2018 von http://www.ihfg.uni-stuttgart.de/lehre/lehre_ihfg/hauptseminar/nanooptik_nanophotonik/ausarbeitungSS16/02-Zusammenfassung_XRD.pdf

Schubert, V., & Rödig, V. *Chemgaroo ChemgaPedia.* Abgerufen am 4. August 2018 von http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/11/cmt/sensoren/temperatur/bilder/thermo_2.gif

Schultz, L., & Freudenberger, J. *www.ifw-dresden.de.* Abgerufen am Juli 2018 von https://www.ifw-dresden.de/userfiles/groups/imw_folder/lectures/Physikalische_Werkstoffeigenschaften/c5-ternpd.pdf

Schumann, H., & Oettel, H. (2005). *Metallografie* (13 Ausg.). Weinheim: Wiley-VCH-Verlag.

Schwedt, G. (2007). *Taschenatlas der Analytik* (3 Ausg.). Weinheim: Wiley-VCH-Verlag.

Schwedt, G., Schmidt, T., & Schmitz, O. (2016). *Analytische Chemie; Grundlagen, Methoden und Praxis* (3.Auflage Ausg.). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA.

Seidel, W., & Hahn, F. (2012). *Werkstofftechnik* (9 Ausg.). München: Carl Hanser Verlag.

Spektrum.de. Abgerufen am 18.. März 2018 von Spektrum Akademischer Verlag: http://www.spektrum.de/periodensystem/

Spektrum.de. (1999). (Spektrum Akademischer Verlag) Abgerufen am 25. Juli 2018 von https://www.spektrum.de/lexikon/optik/mikroskopbeleuchtung/2056

Spieß, L., Schwarzer , R., Behnken, H., & Teichert, G. (2005). *Moderne Röntgenbeugung Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker* (1.Auflage Ausg.). Wiesbaden: B.G.Teubner Verlag.

Spieß, L., Teichert, G., Schwarzer, R., Behnken, H., & Genzel, C. (2009). *Moderne Röntgenbeugung, Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker* (2.Auflage Ausg.). Wiesbaden: Vieweg+Teubner.

Svechnikov, V., Kocherzhisky, Y., Yupko, L., Kulik, O., & Shishkin, E. (Juli 1970). Phase diagram of the titanium-silicon system. *DOKLADY AKAD NAUK SSSR*(193(2)), S. 393-396.

Trueb, L. (1996). *Die chemischen Elemente-ein Streifzug durch das Periodensystem.* Stuttgart/Leipzig: S.Hirzel Verlag.

Universität Augsburg Institut für Physik. (April 2011). Abgerufen am 2. August 2018 von https://www.physik.uni-augsburg.de/exp4/FP_A/material/FP24.pdf

Universität Siegen Department Chemie und Biologie. (2011). Abgerufen am 28. Juli 2018 von http://www.chemie-biologie.uni-siegen.de/ac/be/lehre/ws1112/roentgen-pulverdiffraktometrie_(xrpd).pdf

Vigouroux, E. (1897). Silicon and Silicious Metals. *Ann. Chim.Phys.*(12), S. 170-171.

Volgger, M. *Lichtmikroskopie online - Theorie und Anwendung*. (I. Lichtscheidl, Herausgeber) Abgerufen am 18.. März 2018 von https://www.univie.ac.at/mikroskopie/1_grundlagen/mikroskop/mikroskop/1_mikroskop.htm

Westphal, T. (2007). *Universitäts- und Landesbibliothek Sachsen-Anhalt.* Von https://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/07/07H017/t3.pdf abgerufen

Wikipedia, D. f. (Hrsg.). (24. Juli 2018). *Hellfeldmikroskopie*. Abgerufen am 25. Juli 2018 von https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Hellfeldmikroskopie&oldid=179424566

Wikipedia, D. f. (Hrsg.). (4. Juli 2018). *Titan (Element)*. Abgerufen am 25. Juli 2018 von https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Titan_(Element)&oldid=178859285

IX. Anhang

1. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gibbs Dreieck 7
Abbildung 2: Hebelgesetz zur Berechnung der Zusammensetzung von P 8
Abbildung 3: Isomorphes Ternäres System (Institut für Materialphysik im Weltraum) 8
Abbildung 4: Abkühlen einer ternären Legierung (Schultz & Freudenberger) 10
Abbildung 5: Natürliches Goldnugget (Leonard, 2016) 11
Abbildung 6: Silizium (Enricoros, 2018) 12
Abbildung 7: Titan (Kummer, 2016) 13
Abbildung 8:Au-Si Phasendiagramm (Okamoto & Massalski, 1983) 16
Abbildung 9: Phasendiagramm Au-Ti (himikatus.ru) 17
Abbildung 10: Phasendiagramm Si-Ti (himikatus.ru) 19
Abbildung 11: Köhlersche Beleuchtung (Spektrum.de, 1999) 23
Abbildung 12: Aufbau eines Elektronenmikroskops (Mulisch & Welsch, Romeis Mikroskopische Technik, 2010) 27
Abbildung 13: Bragg Bedingung (M.) 30
Abbildung 14: Bragg-Brentano-Geometrie (images.google.com) 31
Abbildung 15: Schematischer Aufbau eines Thermoelements für die DTA (Schubert & Rödig) 35
Abbildung 16: Proben im ternären Phasendiagramm 37
Abbildung 17: Aufnahmen von Probe 4, 5 und 6 (v.l.n.r.) mit dem Elektronenmikroskop 40
Abbildung 18: Probe 28 (links oben), Probe 30 (rechts oben) und Probe 29 (Links unten) sind von einem Netz aus hellen Kristallen durchzogen. 41
Abbildung 19: Probe 17 41
Abbildung 20: Probe 14 42
Abbildung 21: Probe 26; Spektrum 2/3 zeigt Ti_3Au, Spektrum 4/5 zeigt $\gamma AuTi$, Spektrum 1 zeigt eine blattähnliche Mikrostruktur 42
Abbildung 22: dunkelgraue $Au_{10}Ti_9Si_6$ -Kristalle in Probe 3 umgeben von Gold-Silizium-Matrix 43
Abbildung 23: Probe 14; große, schwarze $TiSi_2$ -Kristalle und scharfkantige graue $Au_{10}Ti_9Si_6$ -Kristalle sind von einer Matrix aus Gold und Silizium (Eutektikum) umgeben 43
Abbildung 24: Probe 13; Spektrum 1/3/7 zeigt $TiSi_2$, Spektrum 2/8 zeigt die Phase τ_1 44
Abbildung 25: Probe 16; die Probe besteht zu einem Großteil aus $Au_{10}Ti_9Si_6$ (dunkelgrau), welches von kleinen Bereichen Au_2Ti und Au_4Ti (hellgrau) unterbrochen wird 44
Abbildung 26: Probe 17; weiße Au_2Ti -Kristalle und graue $\gamma AuTi$ -Kristalle eingebettet in eine Matrix 44
Abbildung 27: Probe 21; Spektrum 1/2/3/6/7 zeigt Au_2Ti -Kristalle, die von einer feinen Mikrostruktur umgeben sind 44
Abbildung 28: Probe 24; helle $\gamma AuTi$ -Kristalle sind in einer Matrix eingebettet 45
Abbildung 29: Probe 25; schwarze Ti_5Si_3-Kristalle und graue $\gamma AuTi$ -Kristalle sind in eine Matrix eingebettet 45
Abbildung 30: Probe 22; Spektrum 1/2/3 zeigt τ_2, Spektrum 4/5/6 zeigt Ti_5Si_4, Spektrum 7/8/9 zeigt Au_2Ti 45
Abbildung 31: Probe 23; Spektrum 1/2/3 zeigt Ti_5Si_4, Spektrum 4/5/6 zeigt τ_2, Spektrum 7 zeigt Au_2Ti 45
Abbildung 32: Probe 10; links: schwarze $TiSi_2$ -Kristalle und graue $Au_{10}Ti_9Si_6$ -Kristalle sind von einer Matrix aus Au_4Ti umgeben; rechts: ein $Au_{10}Ti_9Si_6$ -Kristall ist von Au_4Ti umgeben, welches an eine eutektische Mikrostruktur aus Gold und Silizium grenzt 46

Abbildung 33: Probe 5; Spektrum 1 zeigt die die Gold-Silizium-Matrix, Spektrum 3 zeigt *Si*, Spektrum 4 zeigt $TiSi_2$, Spektrum 2/5 liefert ungenaue Daten 46
Abbildung 34: Probe 9; Spektrum 1 zeigt $TiSi_2$ Spektrum 2/3 zeigt $Au_{10}Ti_9Si_6$, Spektrum 4/5 zeigt Au_4Ti 46
Abbildung 35: Ti_3Au (Spektrum 5/6) ist in einer Matrix eingebettet (Probe 28) 47
Abbildung 36: Probe 29; Spektrum 1/2/3 zeigt Ti_5Si_3, Spektrum 4/6 zeigt *Ti* und Spektrum 7/8/9 zeigt Ti_3Au 47
Abbildung 37: Röntgendiffraktogramm Probe 16 48
Abbildung 38: Diffraktogramm Probe 2 49
Abbildung 39: Diffraktogramm Probe 4 49
Abbildung 40: Diffraktogramm Probe 6 49
Abbildung 41: Diffraktogramm Probe 10 50
Abbildung 42: Diffraktogramm Probe 18 50
Abbildung 43: Diffraktogramm Probe 21 50
Abbildung 44: Diffraktogramm Probe 23 51
Abbildung 45: Diffraktogramm Probe 25 51
Abbildung 46: Diffraktogramm Probe 28 52
Abbildung 47: Diffraktogramm Probe 29 52
Abbildung 48: Diffraktogramm Probe 30 (1) 52
Abbildung 49: Diffraktogramm Probe 30 (2) 53
Abbildung 50: Polyederstruktur in Ti_5Si_4 54
Abbildung 51: Polyeder aus Titan (rosa) und Silizium (blau) 54
Abbildung 52: "Netz" aus Goldatomen 54
Abbildung 53: Struktur der ternären Verbindung τ_1; Goldatome sind grün, Siliziumatome sind blau und Titanatome sind rosa dargestellt 55
Abbildung 54: Isothermer Schnitt bei 340°C 57
Abbildung 55: Isothermer Schnitt bei 600°C 59
Abbildung 56: Isothermer Schnitt bei 900°C 62

2. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Strukturdaten Au-Si 16
Tabelle 2: Strukturdaten Au-Ti 18
Tabelle 3: Strukturdaten Ti-Si 20
Tabelle 4: Probenzusammensetzungen und deren Wärmebehandlung 40
Tabelle 5: Kristallographische Parameter $Au_{10}Ti_9Si_6$ 54
Tabelle 6: Atompositionen in $Au_{10}Ti_9Si_6$ 54
Tabelle 7: Datenauswertung bei 340°C 58
Tabelle 8: Datenauswertung bei 600°C 61
Tabelle 9: Datenauswertung bei 900°C 63

3. Lebenslauf

***Persönliche Daten**:*

Julia Pertlik
geboren am 3. Februar 1990 in Wien
Strebersdorferstraße 26-32/i, 2103 Langenzersdorf
österreichische Staatsbürgerin
röm. kath.
verheiratet

Schulische und universitäre Ausbildung:

1996-2000	Volksschule Langenzersdorf Steyrergasse 22, 2103 Langenzersdorf
2000-2008	Privates Gymnasium Sacré-Coeur Wien mit Öffentlichkeitsrecht Rennweg 31, 1030 Wien
Juni 2008	Matura
Ab WS 2008	Studium „Lehramt Mathematik und Chemie“ an der Universität Wien Diplomarbeit in der Fachgruppe „Anorganische Chemie/Materialwissenschaften“ bei Ao. Univ.-Prof. Mag. Dr. Klaus Richter

September 2012	Sondervertragslehrerin am Gymnasium Maria Regina, 1190 Wien,für Mathematik und Chemie