

Diffusionsuntersuchungen im System Cu-Ga *

M. Wilhelm

Aus den Forschungslaboratorien Erlangen der Siemens AG

(Z. Naturforsch. 29 a, 733 – 737 [1974]; eingegangen am 22. Februar 1974)

Investigation of Diffusion in Cu-Ga-alloys

For temperatures between 500 °C and 700 °C concentration profiles of diffusion layers have been investigated in couples containing copper and a copper-gallium-alloy with varying composition by means of quantitative electron-probe-microanalysis. From these profiles values have been derived for the growth constants k and the activation energies \bar{Q} controlling growth of the diffusion zone, and for diffusion coefficients D and activation energies Q of the chemical diffusion as well as for the intrinsic diffusivities D_{Ga} and D_{Cu} .

Filamentleiter mit supraleitenden Schichten aus V₃Ga werden seit kurzem nach einem Diffusionsverfahren hergestellt, an dem ausschließlich feste Phasen beteiligt sind¹. Dazu werden Verbundleiter, bestehend aus einem oder mehreren Vanadinkernen, in einer Matrix aus Kupfer-Gallium-Mischphase bei Temperaturen von 600 °C bis 700 °C gegläut. An der Phasengrenze Vanadin/Matrix bilden sich im Verlauf dieser Diffusionsglühung supraleitende Schichten aus V₃Ga. Ihre Dicke sowie ihre elektrischen Eigenschaften, z. B. Übergangstemperatur und Stromtragfähigkeit, sind nicht nur abhängig von Parametern wie Glühzeit und Glühtemperatur; sie werden auch wesentlich bestimmt vom Umfang des Gallium-Angebots, hängen also von der Zusammensetzung der (Cu, Ga)-Matrix und von der Leiterkonzeption ab².

Im Rahmen unserer Arbeiten, die im Hinblick auf die Entwicklung von V₃Ga-Filamentleitern durchgeführt werden, sind Untersuchungen zur Diffusion im System Cu-Ga unternommen worden. Diese Arbeit berichtet über das Wachstum von α -Diffusionschichten in Kupfer bei Vorgabe von Gallium-Quellen unterschiedlicher Gallium-Konzentration. Mit Hilfe der Mikrosonde sind die Konzentrationsprofile von Diffusionsschichten, entstanden bei Temperaturen von 500 °C bis 700 °C, quantitativ ermittelt worden. Es werden Zahlenwerte von chemischen Diffusionskoeffizienten D , Aktivierungsenergien Q und Frequenzfaktoren D_0 mitgeteilt. In einigen Experimenten sind partielle Diffusionskoeffizienten D_{Ga} und D_{Cu} bestimmt worden.

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. Wilhelm, Forschungslaboratorien der Fa. Siemens AG Erlangen, D-8520 Erlangen 2, Postfach 3240.

Versuchsdurchführung

Ziel unserer Untersuchungen war es, quantitative Angaben über das Vordringen von Gallium in Kupfer bei Vorgabe verschieden zusammengesetzter Cu-Ga-Legierungen als Gallium-Quelle zu machen. Dazu wurden Diffusionspaare aus Cu und Ga_{0,18}Cu_{0,82} (α -Phase), Cu und Ga_{0,224}Cu_{0,776} (ζ -Phase) sowie Cu und Ga_{0,295}Cu_{0,705} (γ -Phase) hergestellt. Glühungen erfolgten 9, 16, 45, 64 und 100 h lang bei 500, 550 und 600 °C sowie zusätzlich bei 700 °C für Paare aus Cu und α -Phase. Die Diffusionspaare bestanden aus Blöcken (5 × 5 × 15 mm³) polierten Kupfers und polierter Cu-Ga-Legierung, die zwischen fest miteinander verschraubten Stahlplatten aufeinander gepreßt und durch halbstündiges Glühen bei der jeweiligen Diffusionstemperatur verschweißt wurden. Glimmerplättchen verhinderten die Berührung von Diffusionspaar und Stahlplatten; letztere wurden vor der eigentlichen Diffusionsglühung entfernt. Sollten partielle Diffusionskoeffizienten bestimmt werden, so mußte die Wanderungsgeschwindigkeit der Schweißfläche bekannt sein. Für diese Experimente wurde der Aufbau der Diffusionspaare geringfügig abgeändert. So wurde auf der eindiffundierendem Gallium ausgesetzten Seite der Kupferblöcke 200 μm dicke Cu-Folie aufgeschweißt und ein Teil der Berührungsfläche Cu-Folie/Cu-Ga-Legierung mit Ta-Folie von 6 μm Dicke abgedeckt. Spezielle Markierungen etwa in Form von Al₂O₃-Whiskern brauchten nicht angebracht zu werden, da die Spuren beider Schweißflächen Cu-Block/Cu-Folie und Cu-Folie/Cu-Ga-Legierung nach der Glühung auf seitlichen Anschlissen mittels geeigneter Ätzverfahren deutlich sichtbar gemacht werden konnten. Die Lage der Berührungsfläche Cu-

* Die diesem Bericht zugrunde liegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie im Rahmen des Technologieprogramms gefördert.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Folie/Cu-Ga-Legierung vor der Diffusionsglühung wurde aus der Lage der Grenzfläche Cu-Folie/Ta-Folie bzw. aus der Lage der Schweißfläche Cu-Block/Cu-Folie und der bekannten Dicke der Cu-Folie ermittelt. Verschweißen von Cu-Block und Cu-Folie erfolgte im Verlauf von 1 h bei 900 °C in der Stahlklammer; zur Rekristallisation wurde anschließend 40 h bei 900 °C gegläht.

Nach der Glühung wurden die Diffusionspaare metallographisch untersucht. Die Eindringtiefe von Gallium in Kupfer sowie Spuren von Schweißflächen konnten durch anodische Ätzung der Proben in einer Mischung aus 50 ml Phosphorsäure, 50 ml Äthanol, 10 ml i-Butanol und 100 ml Wasser sichtbar gemacht werden; die Ätzdauer betrug einige Sekunden, die Stromdichte 4–8 mA/mm². Galliumhaltige Diffusionsschichten in Kupfer konnten an ihrer Gelbfärbung erkannt werden; ihre metallographisch ermittelten Dicken standen in guter Übereinstimmung mit den an der Mikrosonde gemessenen Diffusionsschichtdicken.

Konzentrationsprofile von Diffusionsschichten wurden durch quantitative Analyse mittels Mikrosonde erhalten. Die Messungen wurden mit „integralem step scan“ durchgeführt; ihre quantitative Auswertung erfolgte nach Eichkurven, welche die Abhängigkeit der Röntgenintensitätsverhältnisse $I_{\text{Probe}}/I_{\text{Standard}}$ von der Zusammensetzung eigens hergestellter und nach naßchemischen Methoden analyserter Eichlegierungen wiedergaben.

Für die Experimente benötigte Kupfer-Gallium-Legierungen wurden im Hochfrequenzofen durch Verschmelzen von Kupfer 99,997% und Gallium 99,99% im Graphittiegel unter 650 mb Helium hergestellt. Durch Abschrecken der Schmelzen in Eis-Wasser-Mischungen erhaltene Reguli wurden zur Homogenisierung 70 h lang bei 600 °C (Proben aus ζ - und γ -Phase) bzw. 650 °C (Proben aus $\text{Ga}_{0.18}\text{Cu}_{0.82}$) gegläht. Legierungen mit Galliumgehalten <18 At.-% wurden je nach Zusammensetzung bei Temperaturen von 650 °C bis 900 °C homogenisiert.

Meßergebnisse und ihre Auswertung

Aus den auf metallographischem Wege gemessenen Dicken der α -Säume, wie sie durch Eindiffusion von Gallium in ursprünglich reines Kupfer entstanden sind, wurde die Abhängigkeit des Wachstums dieser Säume von Zeit t , Temperatur T und Art der Gallium-Quelle ermittelt. Die nach $k^2 = d^2/t$ für verschiedene Temperaturen bestimmten Quadrate der Wachstumskonstanten k lieferten nach logarithmi-

scher Auftragung gegen $1/T$ einen Wert der Aktivierungsenergie Q für das Dickenwachstum der α -Schichten.

Die konzentrationsabhängigen chemischen Diffusionskoeffizienten D wurden für verschiedene Temperaturen aus den in Volumprozenten aufgetragenen Konzentrationsprofilen der Diffusionsschichten nach der Matano-Methode³ bestimmt. Aus der Temperaturabhängigkeit von D wurden nach

$$D = D_0 \cdot \exp \{ -Q/RT \}$$

Zahlenwerte für Q und D_0 ermittelt. Partielle Diffusionskoeffizienten D_{Ga} und D_{Cu} für die Konzentrationsverhältnisse an der Schweißfläche wurden unter Verwendung der Darkenschen Formeln⁴ aus den chemischen Diffusionskoeffizienten, der Wanderungsgeschwindigkeit der Schweißfläche, den Volumbruchteilen von Ga und Cu und der Steilheit des in Volumbruchteilen aufgetragenen Konzentrationsprofils an der Schweißfläche berechnet.

Wachstum der Diffusionsschichten

Sämtliche in der Kupfer-Komponente der Diffusionspaare erzeugten Diffusionsschichten bestanden unabhängig von den Versuchsbedingungen aus α -Phase. In Abb. 1 ist der zeitliche Verlauf des

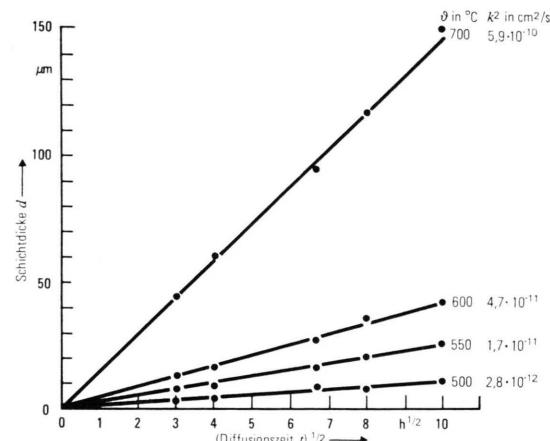


Abb. 1. Zeitabhängigkeit des Wachstums von α -Schichten in Diffusionspaaren $\text{Cu}/\text{Ga}_{0.18}\text{Cu}_{0.82}$ bei verschiedenen Temperaturen.

Wachstums dieser α -Schichten bei vier verschiedenen Temperaturen für Diffusionspaare $\text{Cu}/\text{Ga}_{0.18}\text{Cu}_{0.82}$ aufgetragen; Abb. 2 zeigt die Zeitabhängigkeit des Wachstums für Diffusionspaare $\text{Cu}/\text{Ga}_{0.224}\text{Cu}_{0.776}$ und $\text{Cu}/\text{Ga}_{0.295}\text{Cu}_{0.705}$. Aus der Steigung der Geraden wurde für jede Temperatur das Quadrat der

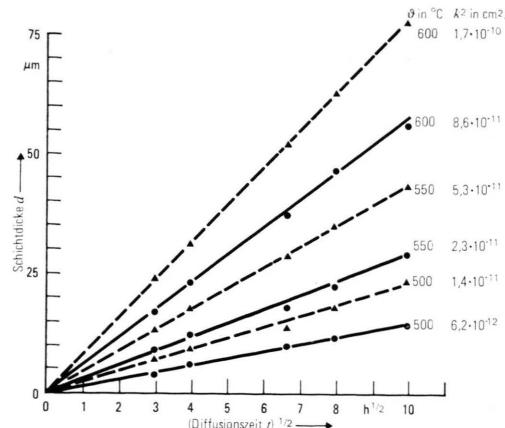


Abb. 2. Zeitabhängigkeit des Wachstums von α -Schichten in Diffusionspaaren Cu/Ga_{0,224} Cu_{0,776} (●—●) und Cu/Ga_{0,295} Cu_{0,705} (▲—▲) bei verschiedenen Temperaturen.

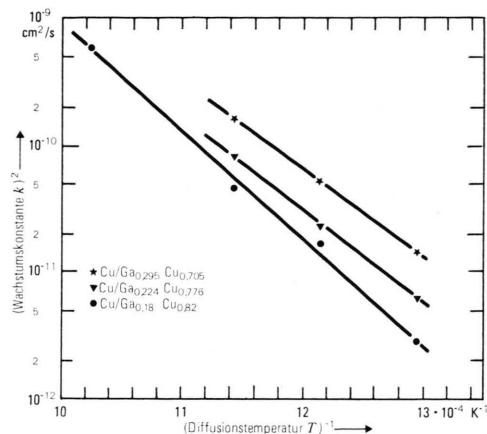


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Wachstums von α -Schichten.

Wachstumskonstanten für das Wachstum von α -Diffusionsschichten ermittelt. In Abb. 3 ist die lineare Abhängigkeit $\lg k^2$ vom Kehrwert der Diffusions temperatur in Kelvin dargestellt. Die aus der Steigung der Geraden errechneten molaren Aktivierungs energien \bar{Q} für das Schichtwachstum betragen 167 kJ (40 kcal) für das System Cu/Ga_{0,18}Cu_{0,82}, 147 kJ (35 kcal) für das System Cu/Ga_{0,224}Cu_{0,776} und 139 kJ (33 kcal) für das System Cu/Ga_{0,295}Cu_{0,705}.

Konzentrationsprofile, chemische Diffusionskoeffizienten, Aktivierungsenergie der chemischen Diffusion

Beispiele von Konzentrationsprofilen, wie sie mit Hilfe der Mikrosonde erhalten worden sind, zeigen die Abbildungen 4 bis 6. Diffusionszeit war bei die-

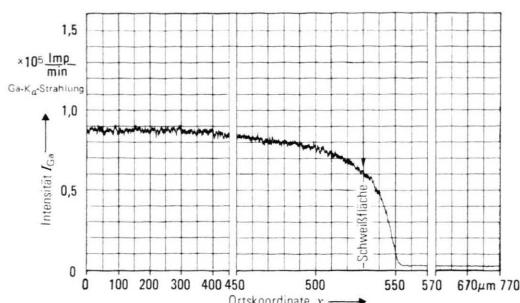


Abb. 4. Gemessene Intensitäten I_{Ga} als Funktion des Ortes im Diffusionspaar Cu/Ga_{0,18} Cu_{0,82} nach Glühung von 100 h bei 550 °C.

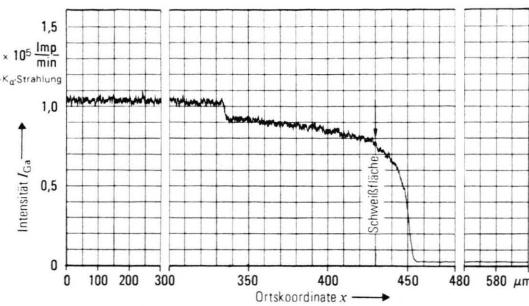


Abb. 5. Gemessene Intensitäten I_{Ga} als Funktion des Ortes im Diffusionspaar Cu/Ga_{0,224} Cu_{0,776} nach Glühung von 100 h bei 550 °C.

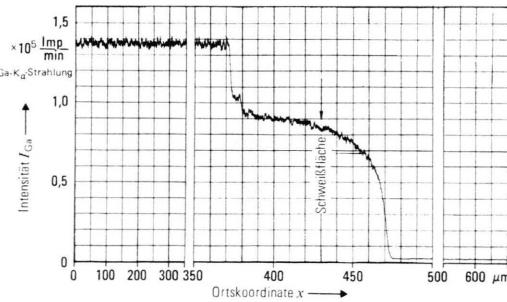


Abb. 6. Gemessene Intensitäten I_{Ga} als Funktion des Ortes im Diffusionspaar Cu/Ga_{0,295} Cu_{0,705} nach Glühung von 100 h bei 550 °C.

sen Versuchen 100 h, Diffusionstemperatur 550 °C; als Gallium-Quelle (linke Hälfte der Diffusions paare) wurde die übliche α -Phase, ζ -Phase bzw. γ -Phase verwendet. Der Pfeil gibt die Lage der Schweißfläche nach der Glühung an. In Abb. 5 ist bei $335 \mu\text{m}$ ein Konzentrationsprung erkennbar; er erfolgt zwischen 22,3 At.-% Ga und 19,8 At.-% Ga. Abbildung 6 zeigt zwei Konzentrations sprünge bei $373 \mu\text{m}$ und bei $379 \mu\text{m}$ laut Schreiberaufzeichnung zwischen 29,8 At.-% Ga und 22,3 At.-% Ga bzw. 22,3 At.-% Ga und 19,8 At.-% Ga.

Eine Berechnung chemischer Diffusionskoeffizienten D aus Konzentrationsprofilen erfolgte bei 2,5; 4,9; 7,6; 10,3; 13,1; 15,9 und zwischen 18 und 19 At.-% Ga. Abbildung 7 zeigt die Konzentrations-

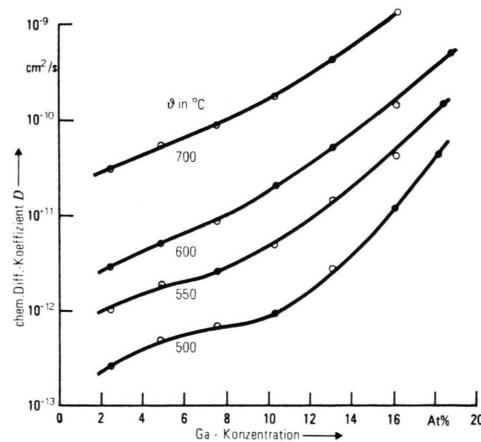


Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten D für den Bereich der α -Phase im System Cu-Ga bei verschiedenen Temperaturen ϑ .

abhängigkeit von D im Temperaturbereich 500 °C bis 700 °C. Die Meßpunkte stellen Mittelwerte aus jeweils neun Messungen dar. In Tab. 1 sind die mit Hilfe von D auf graphischem Wege nach der Arrhenius-Gleichung ermittelten, konzentrationsabhängigen Aktivierungsenergien der chemischen Diffusion Q und die zugehörigen Frequenzfaktoren D_0 zusammengestellt.

Tab. 1. Aktivierungsenergien der chemischen Diffusion Q und Frequenzfaktoren D_0 für α -Mischphasen des Systems Cu-Ga.

C_{Ga} At.-%	kJ/mol	Q kcal/mol	D_0 cm^2/s
2,5	134	32	$3 \cdot 10^{-4}$
4,9	142	34	$1,8 \cdot 10^{-3}$
7,6	153	37	$1,6 \cdot 10^{-2}$
10,3	167	40	$1,8 \cdot 10^{-1}$
13,1	157	37,5	$1,3 \cdot 10^{-1}$
15,9	146	35	$8 \cdot 10^{-2}$

Partielle Diffusionskoeffizienten

Partielle Diffusionskoeffizienten D_{Ga} und D_{Cu} können für 12,5; 16,3 und 18,4 At.-% Ga angegeben werden. Diese Konzentrationen stellten sich mit Abweichungen von nur wenigen Zehntel Prozent an der Schweißfläche aller Diffusionspaare mit α -, ζ - bzw. γ -Phase als Gallium-Quelle unabhängig von

Diffusionstemperatur und Diffusionszeit ein. Die Verschiebung der Schweißfläche in Richtung Gallium-Quelle betrug je nach Versuchsbedingung rund 1 μm bis 10 μm . In Tab. 2 sind Beispiele für Wan-

Tab. 2. Wanderungsgeschwindigkeiten v der Schweißfläche unter verschiedenen Diffusionsbedingungen.

Ga-Quelle	Temp. ϑ °C	Zeit t in 10^5 s	Geschw. v in 10^{-10} cm/s
α	600	1,62	5,6
		3,6	3,7
		5,9	3
ζ	600	3,6	6,4
		3,6	9,7
γ	700	3,6	14

derungsgeschwindigkeiten v der Schweißfläche unter verschiedenen Diffusionsbedingungen aufgeführt; Berechnung erfolgte nach $v = x/2 t$ aus Schweißflächenverschiebung x und Diffusionszeit t .

Eine Zusammenstellung mit Hilfe der Darkenschen Formeln bestimmter partieller Diffusionskoeffizienten findet sich in Tabelle 3.

Tab. 3. Partielle Diffusionskoeffizienten D_{Ga} und D_{Cu} .

Temp. ϑ °C	C_{Ga} At.-%	D_{Ga} cm^2/s	D_{Cu} cm^2/s
500	12,5	$3,1 \cdot 10^{-12}$	$2,1 \cdot 10^{-12}$
	16,3	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
	18,4	$4,1 \cdot 10^{-11}$	$2,8 \cdot 10^{-11}$
	12,5	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$0,9 \cdot 10^{-11}$
	16,3	$5,1 \cdot 10^{-11}$	$3,0 \cdot 10^{-11}$
	18,4	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
550	12,5	$5,2 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$
	16,3	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
	18,4	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$
	12,5	$4,7 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
600	12,5	$5,2 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$
	16,3	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
	18,4	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$
700	12,5	$4,7 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
	12,5	$4,7 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$

Tab. 4. Aktivierungsenergien Q_{Ga} und Q_{Cu} sowie Frequenzfaktoren $D_{\text{Ga}0}$ und $D_{\text{Cu}0}$ für α -Mischphasen im System Cu-Ga.

C_{Ga} At.-%	Q_{Ga} kJ/mol	Q_{Cu} (kcal/mol)	$D_{\text{Ga}0}$ cm^2/s	$D_{\text{Cu}0}$ cm^2/s
12,5	155 (37)	140 (33,5)	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
16,3	144 (34)	135 (32)	$8,6 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
18,4	135 (32)	136 (33)	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$

Abbildung 8 zeigt die Temperaturabhängigkeit der partiellen Diffusionskoeffizienten für Gallium-Konzentrationen von 12,5; 16,3 und 18,4 At.-%. Aus dem Verlauf der Geraden wurden graphisch die in Tab. 4 vermerkten Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren ermittelt.

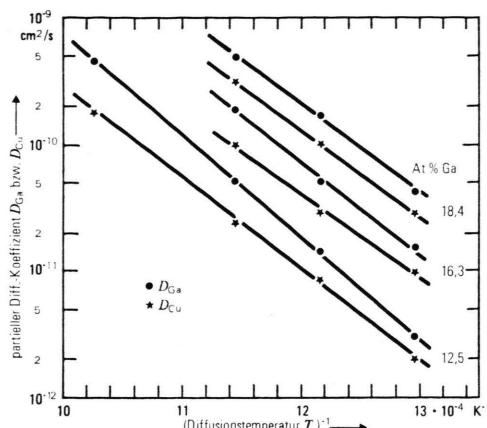


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit partieller Diffusionskoeffizienten D_{Ga} und D_{Cu} für 12,5; 16,3 und 18,4 At.-% Ga.

Diskussion

α -Diffusionsschichten, wie sie durch Eindringen von Gallium in Kupfer unter Verwendung einer Cu-Ga-Legierung als Gallium-Quelle entstehen, wachsen nach einem parabolischen Zeitgesetz (Abbildungen 1, 2). Mit steigender Ga-Konzentration der Quelle nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit der Schichten beträchtlich zu. So verhalten sich unter gleichen Diffusionsbedingungen mit einer α -, ζ - bzw. γ -Quelle erzielte Schichtdicken im Mittel wie 1:1,3:2. Ursache dieses beschleunigten Wachstums ist, wie aus Konzentrationsprofilen ersichtlich, der für eine gegebene Konzentration der Diffusionsschicht mit dem Ga-Gehalt der Quelle ansteigende Konzentrationsgradient dc_{Ga}/dx . Die formal nach $k^2 = k_0^2 \cdot \exp \{-\bar{Q}/RT\}$ graphisch ermittelten molaren Aktivierungsenergien für das Schichtwachstum \bar{Q} betragen je nach Gallium-Quelle 33 bis 40 kcal; sie stehen damit in Übereinstimmung mit den aus chemischen Diffusionskoeffizienten bestimmten Aktivierungsenergien der chemischen Diffusion Q .

Der im Konzentrationsprofil von Abb. 5 bei $335 \mu\text{m}$ erfolgende Konzentrationsprung zeigt die Grenze zwischen ζ -Phase und Ga-gesättigter α -Misch-

phase an. Die Konzentrationssprünge bei $373 \mu\text{m}$ und bei $379 \mu\text{m}$ in Abb. 6 entsprechen den Phasengrenzen γ -Phase/ ζ -Phase bzw. ζ -Phase/ α -Mischphase. Diese Umwandlungen in den sich bis $430 \mu\text{m}$ erstreckenden Gallium-Quellen wurden möglich durch die im Verlauf des Diffusionsgeschehens erfolgte Abnahme der Ga-Konzentration. Der in Abb. 6 zwischen $373 \mu\text{m}$ und $379 \mu\text{m}$ angedeutete ζ -Streifen ist als galliumreiche Ausscheidung aus α -Mischphase beim Abkühlen der Probe von der Diffusionstemperatur auf Zimmertemperatur entstanden, da mit sinkender Temperatur die Löslichkeit von Gallium in Kupfer abnimmt⁵.

Wie aus Abb. 7 ersichtlich, ist die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten D für den Bereich der α -Phase beträchtlich. Sie erstreckt sich im Temperaturbereich 500°C bis 700°C über 2 bis 3 Zehnerpotenzen. Aus der Temperaturabhängigkeit von D ermittelte konzentrationsabhängige Aktivierungsenergien der chemischen Diffusion Q nehmen für Mischphasen mit rund 10 At.-% Ga maximale Größe an. Aus chemischen Diffusionskoeffizienten und der experimentell bestimmten Schweißflächenverschiebung wurden für drei Konzentrationen partielle Diffusionskoeffizienten berechnet. Ein Vergleich ihrer Zahlenwerte zeigt, daß bei gegebener Temperatur und Konzentration D_{Ga} und D_{Cu} zwar von gleicher Größenordnung sind, der Stofftransport jedoch bevorzugt durch Galliumatome erfolgt. Das Verhältnis $D_{\text{Ga}}/D_{\text{Cu}}$ beträgt bei 500°C im Mittel 1,5, bei 550°C 1,7, bei 600°C 1,9 und bei 700°C rund 2,6. Mit steigender Temperatur wird der Anteil der am Massentransport beteiligten Galliumatome größer.

Frau A. Urstadt danke ich herzlich für Durchführung aller Untersuchungen an der Mikrosonde und für Aufstellung eines die Auswertung der zahlreichen Meßwerte wesentlich erleichternden Rechenprogramms. Herrn W. Liebisch und Frl. I. Schultheiß danke ich für tatkräftige Mithilfe bei der Präparation und der metallographischen Bearbeitung der Diffusionsproben.

¹ K. Tachikawa, 3. Int. Cryog. Eng. Conf. Berlin 1970; M. Suenaga u. W. B. Sampson, Appl. Phys. Letters **18**, 584 [1971].

² M. Wilhelm u. E. Springer, Z. Naturforsch. **27a**, 1462 [1972].

³ W. Seith, Diffusion in Metallen, Springer-Verlag, Berlin 1955.

⁴ L. S. Darken, Trans. AIME **175**, 184 [1948] u. **180**, 430 [1949].

⁵ M. Hansen u. K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Comp. New York 1958.