

# Universität Duisburg-Essen

## Bachelorarbeit

Studiengang: Nano-Engineering

---

### **Gasphasensynthese und Charakterisierung von CrMnFeCoNi-High Entropy Alloy-Nanopartikeln**

---

Vorgelegt der

**Fakultät für Physik**

**Experimentalphysik – AG Farle**

Von

**Inci Nur Sahin**

Geboren am 16.06.1998

Erstprüfer: Prof. Dr. Michael Farle

Zweitprüferin: Prof. Dr. Marika Schleberger

Duisburg, den 10. Februar 2020

# Abstract

Bulk material High Entropy Alloys have been known for more than a decade. However, no research has been done on HEA-nanoparticles so far. Therefore, the synthesis method and the influence of synthesis parameters are presented in this work. To produce CrMnFeCoNi-HEA nanoparticles, the inert gas condensation method was selected, in which the metal vapor obtained by a sputtering process is cooled and the formation of nanoparticles is promoted. The changes in the gas, temperature, and pressure parameters caused different morphological, structural, and compositional properties, which were revealed using the transmission electron microscopy and the energy-dispersive X-ray spectroscopy. It was found that the addition of helium gas reduced the yield so that no nanoparticles were produced. Minimizing the temperature, however, led to an increase in the substrate coverage and enabled the formation of agglomerates. When the pressure increased, more strongly connected particle structures were observed. In addition, there were particles that correspond to four times the agglomerate particle size. The compositions of all samples are equiatomic. The crystal structures of the agglomerates could be identified as nanocrystalline to amorphous and those of the large particles could be determined as face centered cubic.

# Kurzfassung

High Entropy Alloys als Volumenmaterialien sind bereits seit mehr als einem Jahrzehnt bekannt. Jedoch wurden bisher keine Untersuchungen an Nanopartikeln durchgeführt. Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit das Syntheseverfahren und der Einfluss von Syntheseparametern auf die Partikeln vorgestellt. Zur Herstellung der CrMnFeCoNi-HEA-Nanopartikel wurde die Inertgaskondensationsmethode ausgewählt, bei dem der durch ein Sputterprozess gewonnener Metaldampf gekühlt und die Bildung von Nanopartikel gefördert wird. Die Änderung der Gas-, Temperatur- und Druckparameter, bewirkten unterschiedliche morphologische, strukturelle und kompositionelle Eigenschaften, die anhand des Transmissionselektronenmikroskops und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie aufgedeckt wurden. Es stellte sich heraus, dass das Einsetzen eines Argon-Helium-Gasgemisches die Ausbeute derartig verringerte, dass keine Nanopartikel erzeugt wurden. Die Temperatursenkung hingegen führte zu einer Steigerung des Bedeckungsgrads und zur Bildung von langkettigen Agglomeraten. Bei einer Druckerhöhung konnten stärker verbunden Partikelgefüge beobachtet werden. Zusätzlich waren vereinzelt Partikeln vorzufinden, die das Vierfache der Agglomeratpartikelgröße entsprechen. Die Zusammensetzungen aller Proben sind dabei äquiatom. Die Kristallstrukturen der Agglomerate konnten als nanokristallin bis amorph identifiziert und die der großen Partikel als kubisch flächenzentriert bestimmt werden.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Motivation</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>3</b>
2.1 High Entropy Alloys .....	3
2.1.1 Definitionen .....	3
2.1.2 Parameter und Richtgrößen zur Legierungsherstellung .....	6
2.1.3 Vier Hauptmerkmale eines High Entropy Alloys .....	7
2.2 Synthese aus der Gasphase .....	10
2.2.1 Homogene Nukleation von Nanopartikeln .....	10
2.2.2 Koagulation-, Koaleszenz-, und Agglomerationsverhalten .....	11
<b>3. Experimentelle Grundlagen</b> .....	<b>14</b>
3.1 Aufbau der Nanopartikel-Syntheseanlage .....	14
3.1.1 Nukleationskammer .....	15
3.1.2 Depositionskammer .....	16
3.1.3 Target .....	17
3.1.4 Syntheseparameter .....	18
3.2 Transmissionselektronenmikroskop .....	18
3.2.1 Aufbau .....	19
3.2.2 Elektronenbeugung .....	21
3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie .....	22
<b>4. Vorbereitungen zur Synthese</b> .....	<b>24</b>
4.1 Inbetriebnahme der Synthese-Anlage .....	24
<b>5. Partikelanalyse: Morphologie, Größenverteilung, Ausbeute, Zusammensetzung, Kristallstruktur</b> .....	<b>27</b>
5.1 Einfluss des Argon-Helium-Gasgemisches .....	27
5.2 Einfluss der Synthesetemperatur .....	32
5.3 Einfluss der Gasströmung .....	36
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>42</b>
<b>Anhang</b> .....	<b>45</b>
<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>47</b>

# Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

a		Gitterkonstante
Ar		Argon
bcc		Eng.: „body centered cubic“
Co		Cobalt
Cr		Chrom
D	[m <sup>2</sup> /s]	Diffusionskoeffizient
d	[m]	Netzebenenabstand
D <sub>0</sub>	[m <sup>2</sup> /s]	Diffusionskonstante
d*	[m]	kritische Keimgröße
d <sub>Agg</sub> *	[m]	kritischer Partikeldurchmesser zum Agglomerationsstart
d <sub>hkl</sub>		Netzebenenabstand
d <sub>oxid</sub>	[m]	Oxidschichtdicke
d <sub>p</sub>	[m]	Partikeldurchmesser
EDX		Eng.: „energy dispersive X-ray spectroscopy“
fcc		Eng.: „face centered cubic“
Fe		Eisen
FFT		Eng.: „fast Fourier transform“
f <sub>Ar</sub>	[sccm]	Argon-Volumenfluss
f <sub>He</sub>	[sccm]	Helium-Volumenfluss
G <sub>misch.</sub>	[J/mol]	Freie Gibbs Energie der Mischung
G <sub>Nuk.</sub>	[J]	Freie Gibbs Energie der Nukleation
hcp		Eng.: „hexagonal closest packed“
He		Helium

HEA		Eng.: „High Entropy Alloy“
HEBM		Eng.: „High Energy Ball Milling“
HV		Hochvakuum
$H_{\text{misch.}}$	[J/mol]	Mischungsenthalpie
H <sub>2</sub> O		Wasser
i		Bezeichnung für die jeweilige Komponente im System
J	[1/m <sup>3</sup> ·s]	Nukleationsrate von Keimen pro Volumeneinheit
KS		Kühlschild
$k_B$	[J/K]	Boltzmann-Konstante
Mn		Mangan
N		Stickstoff
Ni		Nickel
NP		Nanopartikel
P		Probenhalter
PS		Probenshutter
Pt		Platin
$p_{\text{Depo.}}$	[mbar]	Depositionskammerdruck
$p_{\text{Nuk.}}$	[mbar]	Nukleationskammerdruck
$P_{\text{Sputter}}$	[W]	Sputterleistung
$p_{\text{Synt.}}$	[mbar]	Synthesedruck
Q	[J/mol]	Aktivierungsenergie
R	[J/mol·K]	Gaskonstante
r	[m]	Atomradius
RP		Rootspumpe
S		Übersättigung

sccm		Eng.: „standard cubic centimeter per minute“
STEM		Eng.: „scanning transmission electron microscopy“
SQ1		Sputterquelle 1
$S_{\text{konfig.}}$	[J/mol·K]	Konfigurationsentropie
$\Delta s$	[m]	Gangunterschied
T	[K]	Temperatur
t	[s]	Zeit
TEM		Transmissionselektronenmikroskop
TMP1 bzw. 2		Turbomolekularpumpe 1 bzw. 2
$\Delta T$	[K]	Temperaturunterschied
$T_m$	[K]	Schmelztemperatur
$T_s$	[K]	Sintertemperatur
U	[V]	Spannung
$U_{\text{Sputter}}$	[V]	Sputterspannung
VEC		Eng.: „valence electron concentration“
x		Stoffmengenanteil
$\gamma$	[J/m <sup>2</sup> ]	Oberflächenspannung
$\delta$	[%]	Atomradiusunterschied
$\theta$		Einfallswinkel
$\lambda$	[m]	Wellenlänge
$\sigma$		Standardabweichung
$\tau_{\text{Koa}}$	[s]	Koaleszenzzeit
$\tau_{\text{Kol}}$	[s]	Kollisionszeit
$\chi$		Elektronegativitätsunterschied
$\Omega$	[m <sup>3</sup> ]	Atomvolumen

# 1. Motivation

Obwohl die Entdeckung der neuartigen Legierungsform, der sogenannten „High Entropy Alloys“ (kurz: „HEA“), gerade mal 16 Jahre her ist [Can04, Yeh04], versprechen sie im Gegensatz zu herkömmlichen Legierungen mit ihren unvergleichbaren und einzigartigen Eigenschaften viele Anwendungsmöglichkeiten. Ihre thermische und mechanische Beständigkeit, Korrosionsresistenz und unerwarteter Weise auch ihre Elastizität [Zha18], können somit vielseitig, sei es als Motor- und Panzerwerkstoff oder als elektrische bzw. magnetische Materialien, eingesetzt werden [Mur14].

Im Allgemeinen bestehen High Entropy Alloys mindestens aus fünf oder mehr Elementen, wobei der Fokus der Elemente auf den 3d-Metallen [Sen17] liegt. Das Mischverhältnis dieser Metalle ist oftmals äquimolar zu je 20 %, oder kann sich in einem Rahmen von 5 % bis 35 % [Sen17] bewegen. Sind diese Bedingungen erfüllt, so übersteigt laut Theorie die Konfigurations-Entropie, die Mischenthalpie des Systems und es werden vier Hauptmerkmale (Kapitel 2.1.3) [Pic16] hervorgerufen:

1. Die Bildung von einphasigen stabilen Legierungen
2. Die Entstehung von Gitterverzerrungen
3. Langsame Diffusions- und Kinetikprozesse
4. Das Auftreten des „Cocktail-Effekts“

Bislang wurden diese Effekte nur für Volumenmaterialien analysiert und dementsprechend wenige Untersuchungen für HEA Nanopartikel durchgeführt, obwohl bekannt ist, dass aufgrund des Größeneffekts zusätzliche chemische bzw. katalytische Eigenschaften [Wu18] hervorgerufen werden können. Herkömmliche Katalysatoren, die beispielsweise aus Platin bestehen, könnten somit durch preisgünstige aber genauso wirkungsvolle 3d-Metall-HEAs ersetzt werden.

Die bereits im Volumenmaterial entdeckten starken magnetischen Eigenschaften für das CrMnFeCoNi- High Entropy Alloy, die durch die gezielte Dotierung und Expansion des Gitters eintreten [Ace19], könnten ebenfalls nanoskalig umgesetzt werden.

Um diese Ziele erreichen zu können, muss jedoch erstmalig die Synthese von quinären Nanopartikelsystemen gelingen und ihre Verhaltensweisen beim Variieren von Syntheseparametern studiert werden.

Dazu wird im Rahmen dieser Arbeit die Herstellung von CrMnFeCoNi-Nanopartikeln aus der Gasphase vorgestellt und der Einfluss von Druck-, Temperatur und Gasparametern mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie analysiert. Es sollen hierbei morphologische, strukturelle und kompositionelle Unterschiede aufgedeckt werden.

Die Gliederung dieser Arbeit ist folgende:

- Beginnend mit dem zweiten Kapitel werden die physikalischen Zusammenhänge bezüglich der High Entropy Alloys erläutert. Zusätzlich wird die Inertgaskondensationsmethode zur Herstellung von Nanopartikeln und wichtige theoretische Grundlagen zum Wachstum dieser Partikel vorgestellt.
- Im darauffolgenden Kapitel geht es um die experimentellen Aufbauten und Analysemethoden, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden. Unter anderem wird die Funktionsweise der Syntheseanlage detailliert erklärt und das Transmissionselektronenmikroskop und die energiedispersive Röntgenspektroskopie vorgestellt.
- Im vierten Teil dieser Arbeit wird die Inbetriebnahme der Anlage sowie dessen Vorbereitungen und Wartungsarbeiten aufgeführt.
- Das fünfte Kapitel besteht aus der Auswertung und Diskussion der gewonnenen Ergebnisse. Dazu werden die Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen der erzeugten Nanopartikel miteinander verglichen und analysiert.
- Im letzten Kapitel werden alle Erkenntnisse nochmals zusammengetragen und zukünftige Vorgehensweisen und Verbesserungsvorschläge diskutiert.



## 2. Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel beinhaltet eine kurze Einführung in die High Entropy Alloys. Wichtige Punkte stellen dabei die Unterschiede in der zusammensetzungs- und entropiebasierten Definitionen dar. Zudem werden die Herstellungskriterien und -parameter sowie die Eigenschaften von HEAs benannt.

Ein weiteres Augenmerk wird auf die Gasphasen-Synthese von Nanopartikeln geworfen. Hierbei wird die Inertgaskondensationsmethode für die Partikelsynthese vorgestellt und Vor- sowie Nachteile der Methode beschrieben. Zudem werden grundlegende physikalische Zusammenhänge zur Nukleation und zum Wachstum von Nanopartikeln erläutert.

### 2.1 High Entropy Alloys

Die High Entropy Alloys wurden unabhängig voneinander von Cantor et al. [Can04] und Yeh et al. [Yeh04] im Jahre 2004 entdeckt. Beide Konzepte beschreiben die Entstehung einer einphasigen Legierung mit einer äquimolaren Zusammensetzung, bestehend aus mindestens fünf Elementen. Entgegen allen Erwartungen bilden diese Legierungsformen keine mehrphasigen komplexen und spröden Mikrostrukturen, sondern einfache kubisch flächenzentrierte (eng. Abk.: „fcc“) bzw. raumzentrierte (eng. Abk.: „bcc“) oder hexagonal dicht gepackte (eng. Abk.: „hcp“) Kristallstrukturen aus [Zha18]. Diese Eigenschaften führen zur außergewöhnlichen, mechanischen und thermischen Stabilität des Materials, weisen aber gleichzeitig eine hohe Bruchgrenze und Ausdehnungsfähigkeit auf [He15].

#### 2.1.1 Definitionen

Hauptsächlich wird zwischen der zusammensetzungs- und entropiebasierenden Definition unterschieden:

Wie bereits erwähnt, beruht die zusammensetzungsbasierte Definition auf dem atomaren Verhältnis der Elemente innerhalb der Legierung. Gängige Legierungen, wie beispielsweise Stahl mit 98 % Eisen und 2 % Kohlenstoff (Massenprozent), enthalten zwei, selten drei, Komponenten, welche oftmals ein dominierendes und ein stabilisierendes Element aufweisen. Für High Entropy Alloys sind äquimolare Verhältnisse oder ein Rahmen von 5 % bis 35 % für fünf oder mehr Elemente vorhergesehen, wobei zur Modifizierung der

Eigenschaften Elemente mit geringerem Anteil als 5 % eingesetzt werden können [Sen17, Zha18].

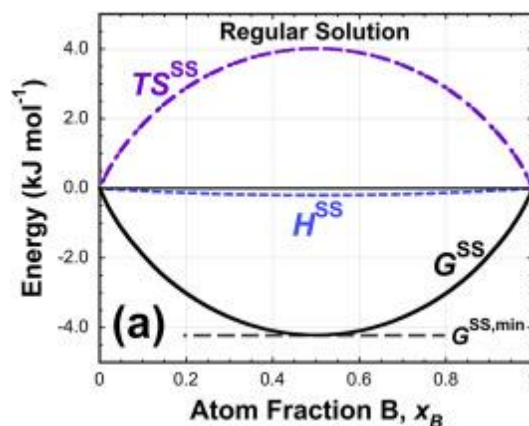
Diese Art der Auslegung wurde als Faustformel bzw. Leitsatz aus der entropiebasierten Definition abgeleitet. Hierbei greift man auf die Gibbs'sche Energie zurück, mit der man Aussagen über die thermodynamische Stabilität von Phasen in Legierungen treffen kann [Sen17]. Das Minimum der freien Gibbs'schen Energie gibt somit den Gleichgewichtszustand wieder, bei dem die Formation von stabilen Phasen begünstigt ist.

$$\Delta G_{\text{misch.}} = H_{\text{misch.}} - T \cdot \Delta S_{\text{misch.}} \quad \text{Gl. 2.1}$$

Nimmt man an, dass es sich bei einer Legierung um eine „ideale Lösung“ handelt, so ergibt sich für die Mischungsenthalpie ein Wert von  $H_{\text{misch.}} = 0$ . Die ideale Mischungsentropie  $S_{\text{misch.}}$  setzt sich additiv aus der Konfigurationsentropie, der Vibrationsentropie, der magnetischen Dipol-Entropie und der elektrischen Entropie zusammen [Zha18]. Zur Vereinfachung werden jedoch die letzten drei Entropietypen aufgrund des verhältnismäßig geringen Beitrags vernachlässigt. Die Mischungsentropie wird schlussendlich durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$\Delta S_{\text{misch.}} \approx \Delta S_{\text{konfig.}} = -R \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln(x_i) \quad \text{Gl. 2.2}$$

Diesbezüglich steht R für die Gaskonstante, n für die Gesamtzahl der Komponenten, i für die i'te Komponente und  $x_i$  hingegen steht für den Stoffmengenanteil. Für nicht ideale Lösungen hingegen ist die Mischungsenthalpie zwar ungleich null, aber trotzdem minimal im Vergleich zum Einfluss der Entropie. Dies wird in Abbildung 2.1 genauer verdeutlicht. Hierbei ist die Energie gegen den Stoffmengenanteil eines binären Lösungssystems aufgetragen. Mit der Zunahme des Anteils ist eine Steigerung des Entropieterms zusehen, während sich die Mischenthalpie geringfügig verändert.



**Abbildung 2.1:** Darstellung der Zusammensetzung der Gibbs'schen Energie ( $G^{\text{SS}}$ ) aus dem Entropie-Term ( $TS^{\text{SS}}$ ) und dem Enthalpie-Term ( $H^{\text{SS}}$ ). Mit Genehmigung von [Sen17]

Für das äquiatomare Verhältnis bei  $x_B = 0,5$  erreichen beide Kurven ihren Maximal-, bzw. Minimalwert, sodass die Gibbs Energie ebenfalls minimal wird. Die Lösung wird entropiestabilisiert. Statt der Ausbildungen von intermetallischen Bindungen oder mehrphasigen bis zu amorphen Materialien, resultieren stabile einphasige Legierungen mit willkürlicher Gitterbesetzung der Atome [Sen17, Zha18, Yeh07].

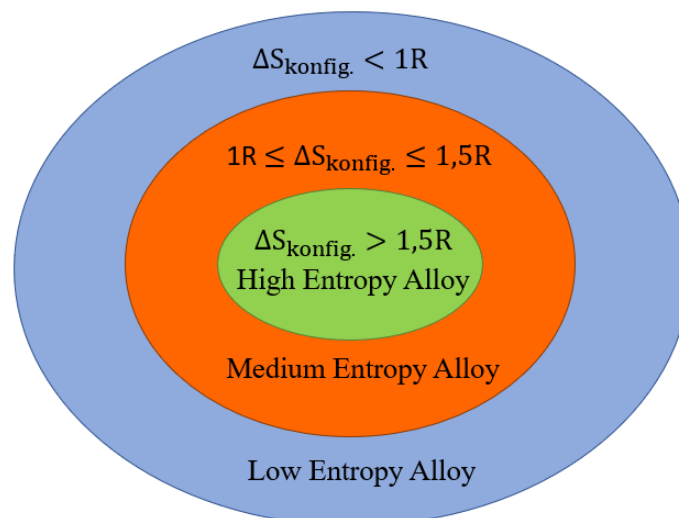
Wendet man nun die Gleichung 2.2 der Konfigurationsentropie auf eine Legierung, bestehend aus fünf Elementen mit äquimolarem Verhältnis an, so ergibt sich der folgende Wert für die Konfigurationsentropie:

$$1) \Delta S_{konfig.} = -R \cdot 5 \cdot (0,2 \cdot \ln(0,2)) = 1,61R$$

Eine Legierung hingegen, die Stoffmengenanteile von 35 % A, 35 % B, 20 % C, 5 % D und 5 % E besitzt, weist eine Konfigurationsentropie auf, die deutlich geringer ist.

$$2) \Delta S_{konfig.} = -R(2 \cdot 0,35 \cdot \ln(0,35) + 0,2 \cdot \ln(0,2) + 2 \cdot 0,05 \cdot \ln(0,05)) = 1,36R$$

Aus diesem Grund erfolgt eine Kategorisierung in Low-, Medium- und High Entropy Alloys, die aus der Abbildung 2.2 zu entnehmen ist.



**Abbildung 2.2:** Darstellung der Kategorisierung von Legierungen in Low-, Medium-, und High Entropy Alloys.

Es wird ersichtlich, dass beide Definitionstypen teilweise im Widerspruch zueinanderstehen. Denn Systeme, die mit der zusammensetzungs-basierten Definition übereinstimmen, müssen nicht unweigerlich eine Konfigurationsentropie von  $\Delta S_{konfig.} = 1,5R$  übersteigen, können aber trotzdem stabile einphasige Legierungen ausbilden. Genauso gut führt eine ständige Maximierung der Entropie, durch das Hinzufügen von Elementen, ebenfalls nicht zum Ziel eines phasenstabilen Materials. Vielmehr dienen die Definitionen als Richtlinien zur Legierungsgestaltung und können dementsprechend stets variieren.

## 2.1.2 Parameter und Richtgrößen zur Legierungsherstellung

Wie bereits in dem vorherigen Unterkapitel erläutert wurde, reichen die genannten Kriterien oftmals nicht aus, um die Phasenstabilität zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurden weitere experimentelle Beobachtungen gemacht und weiterführende Parameter eingeführt, die unter den Hume-Rothery Regeln [Guo11, Ye16] zusammengefasst werden. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf die Atomradius- ( $\delta$ ) und Elektronegativitätsunterschiede ( $\chi$ ) sowie die durchschnittliche Elektronenkonzentration (VEC) gelegt.

$$\delta = 100 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} < 6.6 \% \quad \text{Gl. 2.3}$$

$$VEC = \sum_{i=1}^n x_i \cdot VEC_i; \text{ mit } VEC < 6,87 \rightarrow bcc \text{ und } VEC \geq 8 \rightarrow fcc \quad \text{Gl. 2.4}$$

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i (\chi_i - \bar{\chi})^2} \quad \text{Gl. 2.5}$$

Hierbei  $x_i$  gibt den Stoffmengenanteil wieder,  $r_i$  bzw.  $\bar{r}$  beschreibt den Radius der  $i$ 'ten Komponente bzw. den Durchschnittsradius  $\bar{r} = \sum_{i=1}^n x_i r_i$  und  $VEC_i$  ist die Valenzelektronenkonzentration des  $i$ 'ten Elements. Für die Elektronegativität gelten dieselben Zusammenhänge wie für die Gleichung 2.3.

Zusätzlich wurden thermodynamischen Begrenzungen von Zhang et al. [Zha08] definiert, die folgendermaßen mitzubersichtigen sind:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{konfig.}}}{|\Delta H_{\text{misch.}}|} \geq 1,1 \quad \text{Gl. 2.6}$$

$$\Delta H_{\text{misch.}} = 4 \sum_{i=1, j \neq 1}^n H_{ij}^{\text{misch.}} x_i x_j; \text{ mit } -15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} < \Delta H_{\text{misch.}} < 5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \text{Gl. 2.7}$$

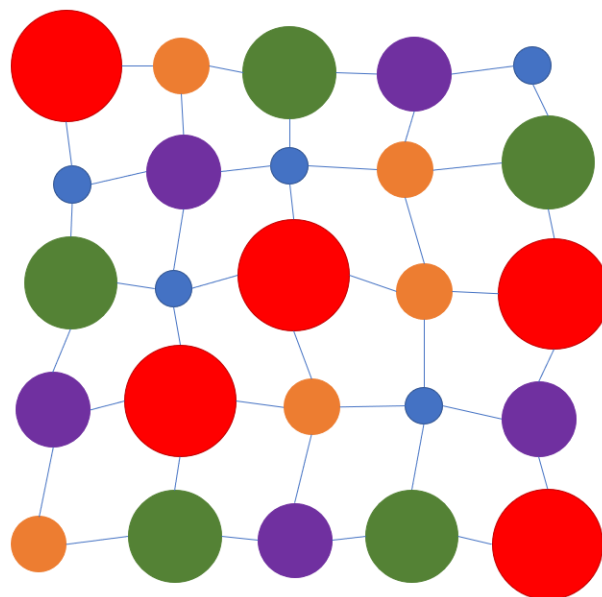
$T_m$  symbolisiert die Schmelztemperatur der Legierung und die Konfigurationsentropie ist bereits in der Gleichung 2.2 beschrieben worden. Die Mischenthalpie setzt sich als Summe der Mischenthalpie binärer Legierungen mit dem Stoffmengenanteil der jeweiligen Elemente zusammen.

Durch das Berücksichtigen dieser Grenzen kann die Entstehung einer einphasigen Legierung zwar nicht garantiert werden, jedoch verringert man somit den Zeitaufwand bei der Produktion von High Entropy Alloys und steigert die Wahrscheinlichkeit, dass die Herstellung gelingt.

### 2.1.3 Vier Hauptmerkmale eines High Entropy Alloys

Neben dem ersten bereits behandelten Effekt werden im Folgenden drei weitere ausschlaggebende Effekte erläutert. Unter anderem können Gitterverzerrungen festgestellt und langsame Diffusionsvorgänge innerhalb des Materials beobachtet werden [Pic16]. Der letzte Effekt, der sogenannte Cocktail-Effekt, hingegen, dient viel mehr als motivierende Beschreibung bzw. Definition von HEAs.

**Gitterverzerrungen** resultieren durch die unterschiedlichen Atomgrößen des willkürlich besetzten Gitters (siehe Abbildung 2.3) und durch die unterschiedlichen Bindungspräferenzen bzw. Kristallstrukturen der einzelnen Elemente [Pic16]. Für eine CrMnFeCoNi-Legierung ergibt sich für Eisen, Chrom und Mangan die kubisch raumzentrierte Kristallstruktur. Nickel hingegen formt eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur aus und Cobalt weist die hexagonal dichteste Packungsdichte auf [Zha18]. Die Atomradien erstrecken sich dabei von 140 pm (Chrom) bis 135 pm (Nickel) [Sla04]. Die Gitterverformungen verursachen somit Spannungen, die den Härtegrad des Materials verstärken, die Röntgenbeugungspeaks minimieren, die elektrische sowie die thermische Leitfähigkeit senken und die Temperaturabhängigkeit solcher Eigenschaften reduzieren sollen [Tsa13, Mir17, Pic16].

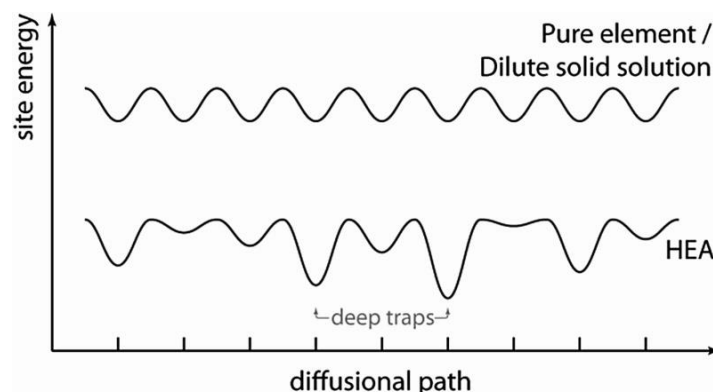


**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung eines verzerrten Gitters einer Legierung bestehend aus fünf Atomen unterschiedlicher Größen.

Die größte Schwierigkeit bereitet jedoch die lokale Messung dieser Spannungen, da erstens jede Bindung aufgrund der zufälligen Verteilung der Elemente unterschiedliche Gitterverzerrungen aufweist und zweitens zu Vergleichszwecken eine Referenzprobe notwendig ist.

Vorhersagen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie für das VNbMoTaW- HEA (bcc) zeigen beispielsweise auf, dass die lokalen Verspannungen keine größeren Werte als  $\pm 5\%$  der Gitterkonstante annehmen. Dieser Wert unterscheidet sich kaum von den Spannungswerten binärer Legierungssysteme [Pic16, Tod15]. Prinzipiell ist festzuhalten, dass Spannungen innerhalb des Gitters zu einer abnehmenden Stabilität der Legierung führen. Möchte man also die Bildung von dauerhaft beständigen HEAs gewährleisten, so müssen die Spannungswerte von gewöhnlichen einphasigen Legierungen erreicht werden.

**Langsame Diffusionsvorgänge** in High Entropy Alloys werden laut Yeh et al. [Yeh13] durch Fluktuationen in der Gitterpotentialenergie entlang eines Diffusionspfads eines Atoms verursacht. Aus der Abbildung 2.4 ist ein schematischer Vergleich zwei unterschiedlicher Materialien zu sehen. Während ein reines Element, welches eine einheitliche Gitteranordnung aufweist, eine sinusförmige Potenzialänderung entlang eines Diffusionswegs aufweist, zeigen High Entropy Alloys ein ungleichmäßiges Verhalten auf. Zusätzlich sind tiefe Potenzialminima zu erkennen, die temporäre Fallen für Diffusionsatome ausbilden und somit für eine Verlangsamung der Diffusionsrate sorgen. Dieses Verhalten soll die beobachtete Rekristallisationsresistenz in High Entropy Alloys erklären [Pic16].

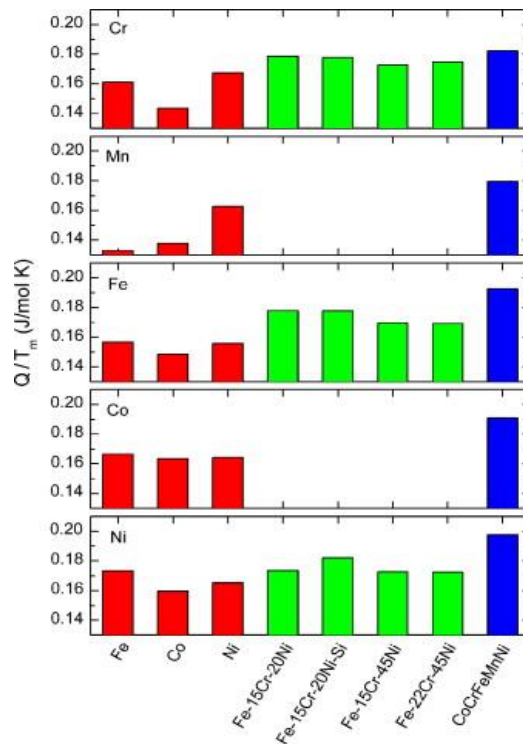


**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung des Gitterpotenzialverhaltens für reine Elemente (oben) und High Entropy Alloys (unten). Mit der Genehmigung von [Pic16].

Zur experimentellen Unterstützung dieser Theorie behilft man sich der Aktivierungsenergie ( $Q$ ). Diese gibt nämlich Aufschluss über das Diffusionsverhalten (Gleichung 2.8). Steigt der Wert der Aktivierungsenergie an, nimmt insgesamt der exponentielle Term ab und senkt somit auch den Diffusionskoeffizienten.

$$D = D_0 \cdot e^{\left[-\frac{Q}{k_B T}\right]} \quad \text{Gl. 2.8}$$

In Abbildung 2.5 sind die Schmelztemperatur-normierten Aktivierungsenergien ( $Q/T_m$ ) für die Diffusion von Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel in unterschiedlichen Materialien aufgezeichnet. Es ist zu erkennen, dass die Elemente in Legierungen und ganz besonders in High Entropy Alloys die höchsten normierten Aktivierungsenergien mit 0,2 J/mol·K aufweisen. Auch wenn der Diffusionskoeffizient ( $D$ ) neben dem exponentiellen Term zusätzlich von der Diffusionskonstante ( $D_0$ ) abhängt, kristallisiert sich zumindest die Tendenz des Diffusionsverhaltens heraus. Trotz allem ist festzuhalten, dass es sich hierbei nicht um hochgradig verlangsamte Diffusionsvorgänge handelt. Denn die ternären Systeme weisen ähnlich hohe Werte mit 0,18 J/mol·K auf. Vielmehr sind diese Beobachtungen im Mittel öfter in HEAs zu vorzufinden, unter der Bedingung, dass die Normierung auf die Schmelztemperatur erfolgt [Mir17].



**Abbildung 2.5:** Diagramm der normierte Aktivierungsenergie für die Diffusion von Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel in reinen Elementen (rote Balken), in Legierungen bestehend aus maximal vier Elementen (grün) und in dem CoCrFeMnNi- High Entropy Alloy (blau). Mit Genehmigung von [Tsa13].

**Der Cocktail-Effekt** beschreibt im Gegensatz zu den anderen Effekten keine physikalischen Eigenschaften. Vielmehr wird auf die Vielschichtigkeit und Unvorhersehbarkeit einer Legierung aufmerksam gemacht, die sich aus mehr als fünf Komponenten zusammensetzt. Wie bei einem Cocktail, werden durch die Mischung Merkmale und Eigenschaften hervorgerufen, die nicht aus den Charakteristiken der Einzelbestandteile festzumachen sind. Der Cocktail-Effekt soll eher dazu motivieren und inspirieren, neue Entdeckung in der Legierungsfertigung zu machen und an die Aufregung am Forschen erinnern.

## 2.2 Synthese aus der Gasphase

Im Vergleich zu Volumenmaterialien weisen Nanopartikel größen- und strukturspezifisches Verhalten auf, die die chemische und magnetische Aktivität sowie die optischen Eigenschaften beeinflussen. Zur Herstellung von High Entropy Alloy Nanopartikeln aus der Gasphase wurde deshalb die Inertgaskondensationsmethode ausgewählt. Diese eignet sich besonders gut für die Synthese von Metallnanopartikeln, da es sich um ein physikalisches Verfahren handelt. Es sind also keine chemischen Reaktionen zur Verbindung der unterschiedlichen Metallatome notwendig [Hut18] und eine Änderung des Materialsystem kann somit problemlos durchgeführt werden. Wichtige Partikelmerkmale, wie die Partikelgröße, die Kristallinität, die Zusammensetzung und die Ausbeute können hierbei durch einfach veränderliche Parameter, wie dem Sputtergasfluss, der Temperatur, dem Druck und der Länge der Nukleationszone, variiert werden. Obwohl man mit diesem Verfahren nur eine geringe Mengen an Partikeln herstellen kann, stellt dies trotzdem eine gute Methode dar, um erste Erkenntnisse über HEA-Nanopartikel zu gewinnen [Gra16, Mar09].

Das Verfahren basiert auf der Bottom-Up Methode. Hierbei werden Metallatome durch den Einsatz einer Sputterquelle aus dem Volumenmaterial, einem Target gelöst und in den gasförmigen Zustand befördert. Durch die Abkühlung der Synthesekammer wird ein übersättigter Metalldampf gewonnen, sodass die Atome miteinander kollidieren und eine Vielzahl von Nukleationskeime formen. Weiteres Wachstum dieser Keime erfolgt durch die Kollision und Koaleszenz zu Clustern, wobei diese wiederum Agglomerate ausbilden.

### 2.2.1 Homogene Nukleation von Nanopartikeln

Das Wachstumsverhalten von Keimen im übersättigten Metalldampf wird nach dem Modell von Feder et al. [Fed06] mit der Entstehung von Wassertropfen im Wasserdampf verglichen und somit durch die freie Gibbs Energie  $\Delta G_{Nuk}$ . (Gleichung 2.9) beschrieben [Sta03].

$$\Delta G_{Nuk.}(n, S, T) = 4\pi\gamma \left(\frac{3\Omega}{4\pi}\right)^{2/3} \cdot N^{2/3} - Nk_B T \ln(S) \quad \text{Gl. 2.9}$$

Hierbei gibt N die Anzahl der Moleküle, S die Übersättigung,  $\gamma$  die Oberflächenspannung und  $\Omega$  das Volumen eines Atoms wieder. Die thermodynamische Stabilität des erzeugten Partikels hängt stark von der Lage des Maximums der Kurve und der damit resultierenden sogenannten kritischen Partikelgröße  $d^*$  ab. Unterschreitet der Nukleationskeim diese



Größe, so zerfällt das Cluster [Stö02]. Wird  $d^*$  hingegen erreicht, ist das weitere Wachstum des Partikels energetisch begünstigt.

$$d^* = \frac{4\gamma\Omega}{k_B T \ln(S)} \quad \text{Gl. 2.10}$$

Aus der Gleichung 2.10 ist zu entnehmen, dass eine Steigerung der Übersättigung und der Temperatur sowie die Verringerung der Oberflächenspannung, zu einer verkleinerten Keimgröße  $d^*$  führt.

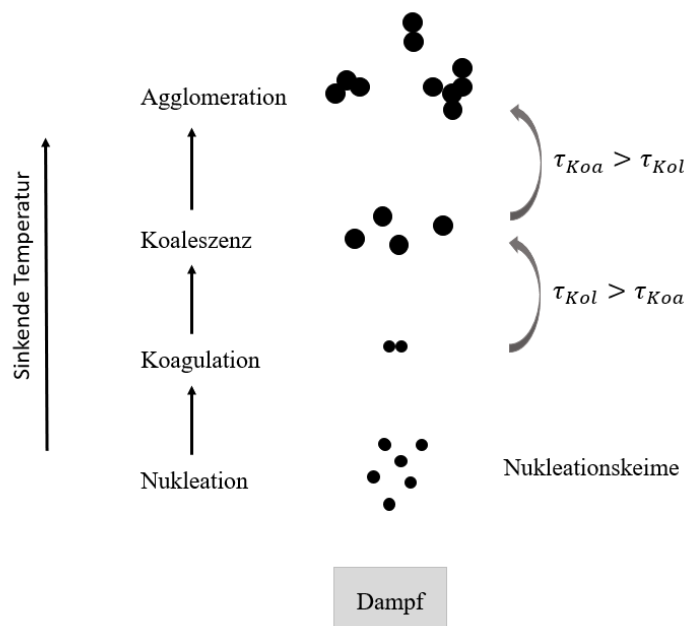
Betrachtet man unter denselben Annahmen die Nukleationsrate pro Volumeneinheit  $J$  (Gleichung 2.11), so wird ihr Wert erhöht vorgefunden.

$$J \sim \frac{\Omega\sqrt{\gamma}}{k_B T} \cdot e\left(-\frac{16\pi\gamma^3\Omega^2}{3(k_B T)^3 \ln^2(S)}\right) \quad \text{Gl. 2.11}$$

Das heißt, insgesamt bilden sich mehr Nukleationskeime, die dafür einen kleineren kritischen Durchmesser aufweisen.

## 2.2.2 Koagulation-, Koaleszenz-, und Agglomerationsverhalten

Nach der Entstehung der Nukleationskeime aus dem übersättigten Dampf wird das Wachstum durch Koagulation, Koaleszenz und Agglomeration fortgeführt. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.6 zu sehen [Sta03].



**Abbildung 2.6:** Darstellung des Wachstumsverhaltens nach dem Modell von Flagan und Lundan. Zu sehen sind die unterschiedlichen Stadien, die durchlaufen werden bei der Partikelproduktion. Die Darstellung wurde in abgewandelter Form von [Fla95] verwendet.

Bei der Koagulation finden zwei Nukleationskeime durch Kollisionen zusammen. Die charakteristische Kollisionszeit  $\tau_{Kol}$  hängt dabei von den gegebenen Prozessparametern, wie dem Druck und der Temperatur, ab. Vorherrschende van der Waals Kräfte binden diese Partikel aneinander, sodass im nächsten Schritt die Koaleszenz stattfinden kann. Dadurch, dass die Partikel verhältnismäßig eine kleine Größe aufweisen und sich noch zum Teil in der heißen Nukleationszone befinden, ergibt sich im Vergleich zur Kollisionszeit, eine kleinere Koaleszenzzeit  $\tau_{Koa}$ . Noch bevor es also zu weiteren Stößen kommt, formen die koagulierten Partikel, kugelförmige Partikel aus.

Mit dem Gewinn an Entfernung zur Nukleationszone und der Tatsache, dass die Partikelgröße ansteigt, kippt die Ungleichung zugunsten der Kollisionszeit und es ergibt sich  $\tau_{Koa} > \tau_{Kol}$ . Das Wachstum der Partikel in Form von spärlichen Partikeln kann somit nicht vervollständigt werden und der Sinterprozess wird abgebrochen. Stattdessen bilden sich aneinandergeschaltete Partikel, die als Agglomerate bezeichnet werden.

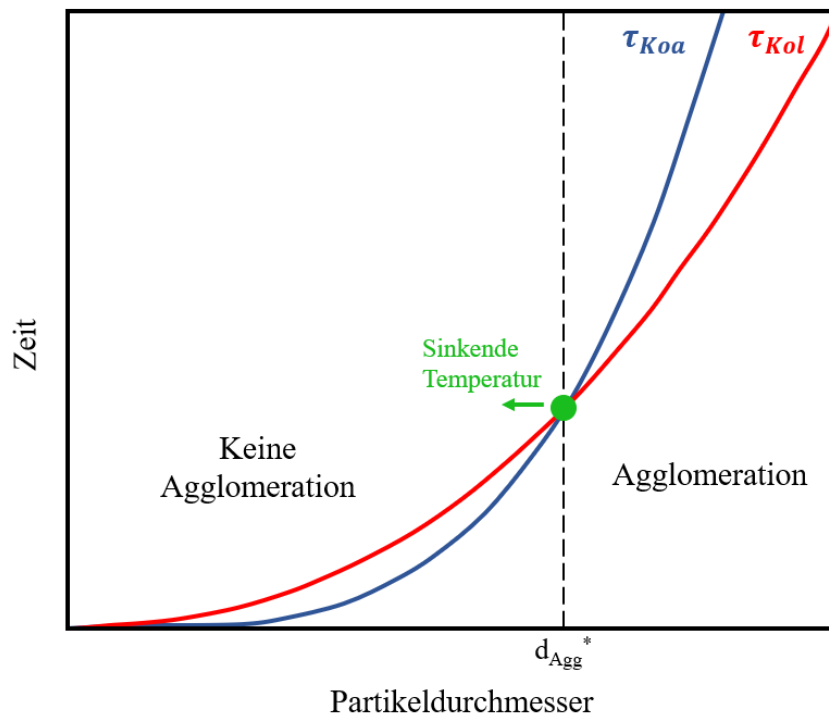
Das heißt, beim Wachstumsprozess spielt der Partikeldurchmesser  $d_p$  und die Temperatur  $T$  eine entscheidende Rolle. Beide Parameter beeinflussen die Kollisions- (Gleichung 2.12) sowie die Koaleszenzzeit (Gleichung 2.13) stark.

$$\tau_{Kol} \sim \frac{1}{\sqrt{T}} \cdot d_p^{5/2} \quad \text{Gl. 2.12}$$

$$\tau_{Koa} \sim d_p^m \cdot T_s \cdot e^{\left(\frac{Q}{k_B \cdot T_s}\right)} \quad \text{Gl. 2.13}$$

$T$  steht für die vorherrschende Temperatur,  $T_s$  hingegen beschreibt die Sintertemperatur,  $Q$  ist die Aktivierungsenergie und  $m$  stellt einen Exponenten dar, dessen Wert sich zwischen  $m = 3 - 4$  bewegt [Sta03].

In Abbildung 2.7 ist das Verhalten der Zeiten in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers dargestellt. Beide Gleichungen weisen eine Proportionalität zum Partikeldurchmesser auf, wobei der Einfluss von  $d_p$  dominanter in  $\tau_{Koa}$  bei konstanter Temperatur ist. Für kleine Partikel ist das Auftreten der Koagulation also günstiger, als die Bildung von Agglomeraten. Wird der kritische Partikeldurchmesser  $d_{Agg}^*$  erreicht, so überschneiden sich beide Kurven und die Kollisionszeit gewinnt an Gewicht. Die Agglomeration findet statt.



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung des Einflusses des Partikeldurchmessers und der Temperatur auf die Kollisions- und Koaleszenzzeit. In abgewandelter Form von [Sta03].

Eine abnehmende Temperatur führt für beide Gleichungen zu einer Steigerung der beiden Zeiten, jedoch wird durch die exponentielle Beziehung in  $\tau_{Koa}$ , die Koaleszenzzeit stärker beeinflusst. Diese Temperaturänderung bewirkt zusätzlich eine Umorientierung des Kurvenschnittpunkts, sodass Agglomerationsverhalten bereits bei kleineren Partikelgrößen festzustellen sind.

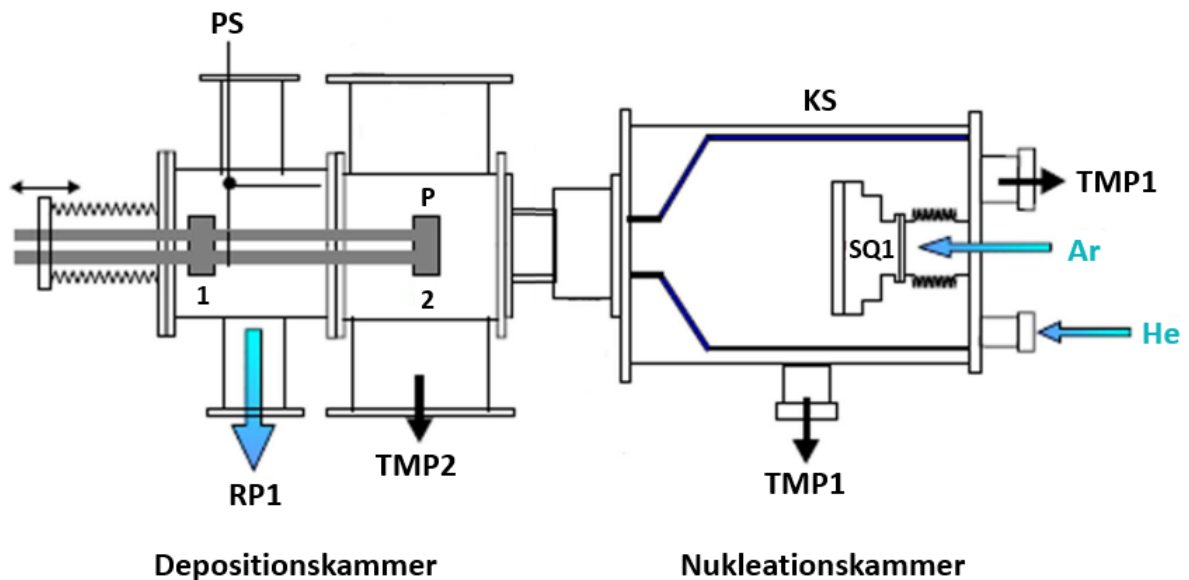
## 3. Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die experimentellen Grundlagen dieser Arbeit präsentiert. Unter anderem wird detailliert auf die Syntheseanlage und die Funktionen der einzelnen Kammern eingegangen sowie die Anfertigung des CrMnFeCoNi-Targets, der Herstellungsvorgang der Nanopartikel und die Syntheseparameter, erläutert.

Darüber hinaus werden die wichtigen Aufbauten zur Partikelanalyse thematisiert. Dazu gehört das Transmissionselektronenmikroskop (kurz: „TEM“), welches zur strukturellen und morphologischen Analyse dient, oder die energiedispersive Röntgenspektroskopie (kurz: „EDX“), zur Element-Identifizierung und Zusammensetzungsbestimmung der High Entropy Alloy- Partikel.

### 3.1 Aufbau der Nanopartikel-Syntheseanlage

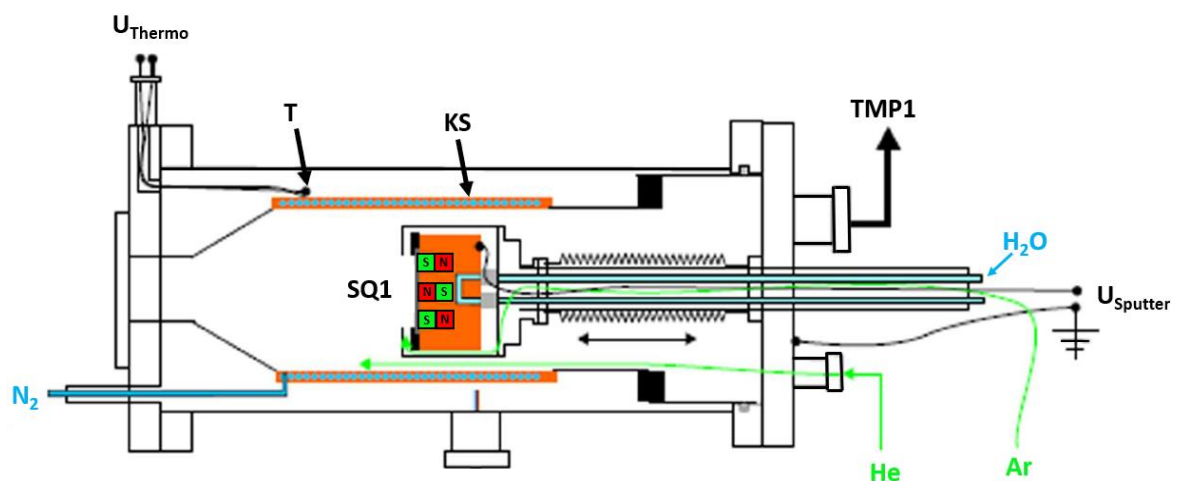
Zur Herstellung von CrMnFeCoNi-NP aus der Gasphase wurde eine Hochvakuumanlage verwendet, die sich aus einer Nukleationskammer und einer Depositionskammer zusammensetzt. Abbildung 3.1 zeigt die schematische Darstellung dieses Aufbaus. In der Nukleationskammer findet der DC-Sputterprozess (SQ1) des CrMnFeCoNi-Targets statt, sodass Metallatome aus diesem herausgelöst werden. Durch den Einsatz von flüssigem Stickstoff am Kühlschild (KS) wird die Kammer dann von Raumtemperatur auf eine Temperatur von ca.  $T=77\text{K}$  gesenkt. Somit entsteht ein übersättigtes Metallgas und die Bedingungen zur Kondensation sind erfüllt, sodass sich die Atome zu Nanopartikeln vereinen. Ein Gasstrom transportiert die Partikel zu einem beweglichen Probenhalter (P), auf dem sich die Substrate, die TEM-Grids (Kupfernetze), befinden. Falls erwünscht, kann die Probe mithilfe einer Probenklappe (PS) auf der Position 1 abgeschirmt werden.



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau der Synthese-Anlage. Hierbei ist die Nukleationskammer (rechts) mit der Sputterquelle (SQ1), dem Kühlschild (KS), den Gaseingängen (Ar, He) zu sehen. In der Depositionskammer (links) befindet sich der bewegliche Probenhalter (P) und der Probenshutter (PS). Zusätzlich sind die Pumpenzugänge der Turbomolekularpumpen (TMP1, TMP2) und der Rootsperme (RP) gekennzeichnet. In abgewandelter Form von [Sta03] übernommen.

### 3.1.1 Nukleationskammer

In Abbildung 3.2 ist der schematische Aufbau der Nukleationskammer zu sehen, in der die wichtigsten Komponenten, wie die Gas- und Kühleingänge, der Pumpenzugang, das Kühlschild und das Temperaturmessgerät dargestellt sind. Das Herzstück der Kammer stellt die DC-Magnetron-sputterquelle (Typ AJA A320) dar, welches unter Gleichstrombedingungen betrieben wird, sodass eine maximale Leistung von



**Abbildung 3.2:** Schematische Aufbau der Nukleationskammer mit den folgenden Bestandteilen: Der Helium- und Argongaseingang (He, Ar), die Kühlleitungen ( $N_2$ ,  $H_2O$ ), das Kühlschild (KS), der Pumpeneingang (TMP1), die Sputterquelle (SQ1) und die dazugehörigen Sputterspannung ( $U_{Sputter}$ ), und zuletzt das Temperaturmessgerät, mit dem die Temperatur (T) durch die Thermospannung ( $U_{Thermo}$ ) ermittelt wird. In abgewandelter Form von [Sta03] übernommen.

$P_{\text{Sputter}} = 500 \text{ W}$  angefahren werden kann. Üblicherweise wird eine Leistung von  $P_{\text{Sputter}} = 250 \text{ W}$  und eine Sputterspannung von  $U = -250 \text{ V}$  eingestellt. Das Argon-Plasma, welches in der Kammer erzeugt wird, besteht aus positiv geladenen Argon-Ionen und freien Elektronen. Durch das negative Vorzeichen der Sputterspannung bewirkt das CrMnFeNiCo-Target eine starke Anziehungskraft auf die Argon-Ionen. Die permanenten Magnete der Sputterquelle besitzen ein Magnetfeld, das die Flugbahn der Ladungen beeinflusst. Die spiralförmige Bewegung verlängert die zurückzulegende Strecke, sodass weitere Stoßionisationsvorgänge angetrieben werden. Dies sorgt zumal dafür, dass das Plasma aufrechterhalten wird und steigert zusätzlich die Nanopartikelerausbeute [Kel00]. Treffen die Argon-Ionen schlussendlich auf dem Target auf, lösen sie die Metallatome aus diesem und es bildet sich ein Metallgas. Damit es zu keiner Überhitzung der Sputterquelle kommt, muss diese mit Hilfe von Kühlwasser gekühlt werden.

Damit sich Partikel aus dem Metallgas formen, muss das Gas einen Übersättigungszustand erreichen. Dazu wird flüssiger Stickstoff zum Kühlschild geleitet und die Temperatur der Nukleationskammer abgesenkt. Um den Kühlprozess zu beschleunigen, wird zusätzlich zum Argongas auch Heliumgas in die Kammer geführt. Dadurch tragen die kleineren Heliumatome zu einer verbesserten Wärmeleitfähigkeit bei. Die genaue Temperatur des Kühlschilds kann durch den Einsatz des Thermoelements und die Messung der Thermospannung ermittelt werden.

Bei Bedarf kann die Position der Sputterquelle manuell von außen verschoben werden, um die Flugstrecke der Nanopartikeln zu variieren. Im Rahmen dieser Arbeit wird davon jedoch nicht Gebrauch gemacht, damit die Vergleichbarkeit von Partikeln unterschiedlicher Syntheseparameter gewährleistet ist.

### **3.1.2 Depositionskammer**

Nachdem die Partikel in der Nukleationskammer hergestellt wurden, gelangen sie mit Hilfe des Gasflusses zur Depositionskammer. In diesem befindet sich der Probenhalter, welcher in Abbildung 3.3 zu sehen ist. An der Spitze des Halters ist ein Kupferblock befestigt, welcher Einkerbungen aufweist. Die kreisförmigen Mulden dienen zur Befestigung der TEM-Grids (der Kupfernetze) und in den quadratischen Mulden werden beispielsweise Silizium-Substrate positioniert. Durch das Kühlen des Probenhalters mit flüssigem Stickstoff kann die thermophoretische Probenabscheidung ermöglicht werden. Zuvor jedoch ist zu beachten, dass die Halterung auf die Position 2 gefahren wird (siehe Abbildung 3.1), um den Partikelgasstrom erst hinter dem Probenhalter mit Hilfe der Rootspumpe

abzusaugen. Möchte man aber die Probe abschirmen, so ist der Probenshutter auf Position 1 einzusetzen. Da es sich bei dem Probenshutter um einen Spiegel handelt, kann zusätzlich auf dieser Position das Zünden des Plasmas bzw. die Ionisation des Argongases in der Nukleationskammer beobachtet und sichergestellt werden.



**Abbildung 3.3:** Seitenansicht des Probenhalters. Oben rechts ist das Foto des Kupferblocks mit den Mulden zur Substratplatzierung eingeblenet.

### 3.1.3 Target

Das High Entropy Alloy Target wurde von Dr. Natalia Shkodich am Merzhanov Institut für strukturelle Makrokinetik und Materialwissenschaften angefertigt. Der Herstellungsprozess des Targets spaltet sich dabei in zwei Teilschritte auf:

Im ersten Schritt wurde das CrMnFeCoNi- Pulver durch die *High Energy Ball Milling* (HEBM) Methode erzeugt. Dazu wurde im äquiatomaren Verhältnis Cobalt (99.5 % Reinheit), Chrom (99.7 % Reinheit), Eisen (99.96 % Reinheit), Nickel (99.5 % Reinheit), und Mangan (99.99 % Reinheit) unter Argon-Atmosphäre und einem Druck von 4 bar für 60 Minuten mit einem Mahlkörperdurchmesser von 7 mm bis 9 mm gemahlen.

Im darauffolgenden Schritt wurde das Pulver in eine zylinderförmige Grafit Gussform mit einem Innendurchmesser von 50 mm platziert und in einer Sinterpresse des Typs „DSP 515 SA“ behandelt. Der aufgewandte Druck lag bei 50 MPa und die Sintertemperatur bzw. -dauer wurde auf 800°C bzw. 60 Minuten eingestellt. Die finale Dicke des Targets beträgt 3 mm.

### 3.1.4 Syntheseparameter

Zur Nanopartikelherstellung wurden unterschiedliche Syntheseparameter angefahren. Dazu galt es die Probenhalterposition, das Target, die Sputterleistung und -zeit unverändert einzusetzen, während andere Parameter wie der Synthesedruck, die Gaszusammensetzung sowie die Synthesetemperatur variiert wurden. Ziel ist die Veränderung des Partikeldurchmessers, der Kristallinität, der Substratbedeckung und des Agglomerationsverhaltens zu beobachten und zu analysieren. Die folgende Tabelle zeigt die verwendeten Variablen auf:

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Druck	0,5 mbar	0,5 mbar	0,5 mbar	1 mbar
Argon-Gas	50 sccm	50 sccm	50 sccm	50 sccm
Helium-Gas	-	50 sccm	50 sccm	50 sccm
Synthesetemperatur	293 K	293 K	77 K	77 K
Sputterleistung	250 W	250 W	250 W	250 W
Sputterzeit	5 min	5 min	5 min	5 min
Zu analysieren ist:	Der Einfluss des Ar-He-Gasgemisches		Der Einfluss der Temperatur	Der Einfluss des Drucks

*Tabelle 1: Syntheseparameter der vier hergestellten High Entropy Alloy Nanopartikelproben.*

### 3.2 Transmissionselektronenmikroskop

Neben der Synthese der CrMnFeCoNi - High Entropy Alloys, gilt es auch im Rahmen dieser Arbeit den Einfluss der gewählten Parameter und die Struktur dieser Partikel mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (kurz: „TEM“) zu analysieren [Ale97, Rei08, Sta03].

Die Elektronenmikroskopie im Allgemeinen wurde als Erweiterung zur optischen Mikroskopie, aufgrund der stetig steigenden Anforderung eines besseren Auflösungsvermögens, entwickelt. Das Auflösungsvermögen ist durch die Wellenlänge der Strahlung begrenzt, sodass sichtbares Licht mit einem Spektrum von 400 nm bis 800 nm eine Auflösung von dem 0,6-fachen der Wellenlänge besitzt. Bei Elektronen jedoch kann der Welle-Teilchen-Charakter ausgenutzt und somit durch Hochspannungen von 200 kV bis 300 kV die Wellenlänge gezielt gesteuert und minimiert werden. Die Auflösung befindet sich dann im Bereich von 0,1 nm bis 0,3 nm.

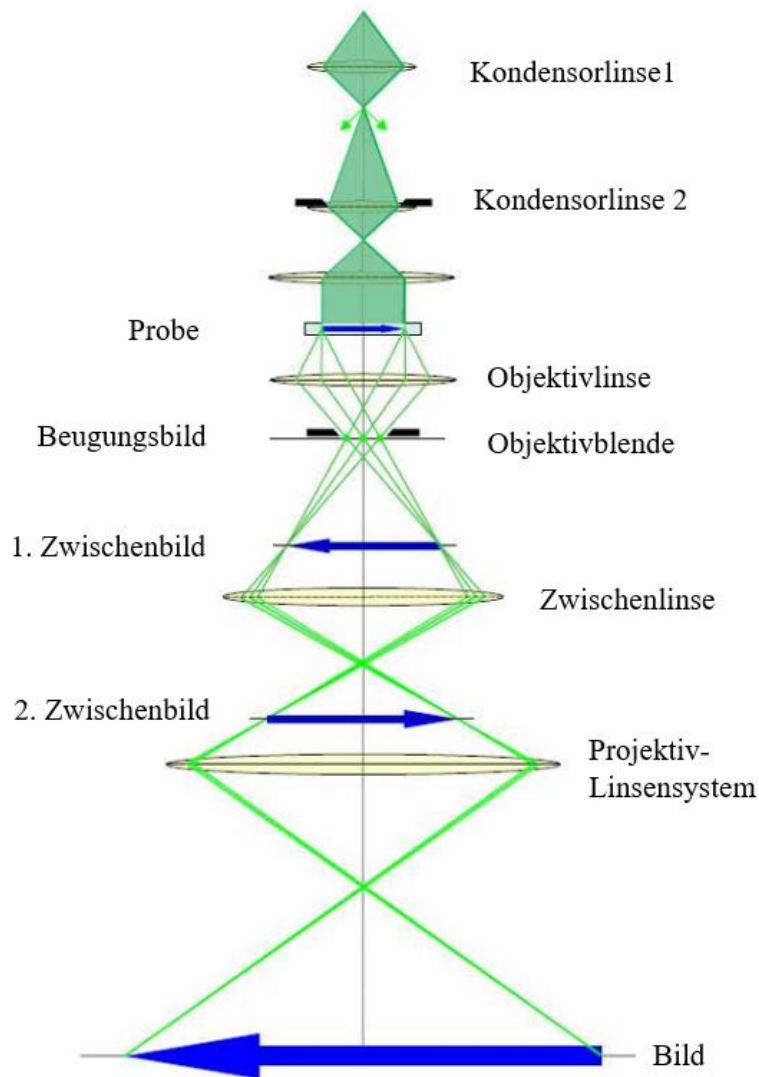
Das Prinzip hinter der abbildenden Transmissionselektronenmikroskopie ist folgende: Die Elektronen werden aus einer Schottky Feldemissionsquelle gewonnen. Diese werden dann



zur Anode beschleunigt und erhalten somit ihre finale Bewegungsenergie und die dazugehörige de Broglie-Wellenlänge. Die gebündelte Elektronenstrahlung durchfährt die Probe und mithilfe des Objektivs wird ein vergrößertes reelles Zwischenbild generiert. Die darauffolgenden Linsensysteme (Zwischen- und Projektionslinse) dienen zur weiteren Vergrößerung des Bildes. Die Struktur der Probe wird dann auf dem Leuchtschirm abgelichtet.

### 3.2.1 Aufbau

Das Transmissionselektronenmikroskop „FEI Tecnai F20“, hergestellt von Philips, besteht aus sechs Grundelementen: 1. die Elektronenquelle, 2. das Kondensor-Linsensystem, 3. die Probe, 4. die Objektivlinse, 5. die Zwischen- und Projektorlinse und 6. der Leuchtschirm.



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung des Transmissionselektronenmikroskops. Zu sehen sind die Linsensysteme, die erzeugten Bilder der Probe, sowie der Strahlengang im abbildenden Modus. Mit freundlicher Genehmigung von [Sta03].

**Elektronenquelle:** Bei der Elektronenquelle handelt es sich um eine Schottky Feldeffektkathode, die mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben wird und eine resultierende Wellenlänge von 2,51 pm aufweist. Im Gegensatz zur thermischen Emission, wird der Elektronenaustritt durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes und damit durch die Minimierung der Austrittsarbeit begünstigt. Ein wichtiger Vorteil dieser Methode der Elektronengewinnung ist die erheblich geringere Energiebandbreite der Strahlung, was einer bessere Ortsauflösung mit 0,24 nm bewirkt.

**Kondensor-Linsensystem:** Über dieses zweistufige Linsensystem wird der divergenten Elektronenstrahl gezielt parallel geformt und auf die Probe gelenkt.

**Probe:** Eine große Bedeutung spielt die Transparenz der Probe, da die Elektronenstrahlung sowohl die Nanopartikel als auch das Substrat (TEM-Grid) durchdringen muss. Ziel ist es dementsprechend bei der Probenpräparation Partikel zu synthetisieren, die eine maximale Dicke von 100 nm aufweisen. Bei der Transmission wechselwirkt dann die Strahlung mit dem Präparat, sodass die Elektronen gebeugt werden.

**Objektivlinse:** Die gestreute Strahlung wird durch den Einsatz der Objektivlinse gesammelt und mit Hilfe einer Blende seitlich eingeschränkt, sodass in der hinteren Brennebene das erste Beugungsbild entsteht. Neben dem Beugungsbild wird gleichzeitig in der Bildebene ein erstes Zwischenbild erzeugt. Es ist zu beachten, dass der Öffnungsfehler der Linse einen starken Einfluss auf das Auflösungsvermögen ausübt.

**Zwischen- und Projektorlinse:** Durch die Änderung der Stärke der Zwischenlinse, kann entschieden werden, welches Bild (Beugungsbild oder Abbildung der Probe) schlussendlich auf den Schirm projiziert werden soll. Gleichzeitig ist das Linsensystem ausschlaggebend für die Nachvergrößerung des Bildes.

**Leuchtschirm:** Bei dem Schirm handelt es sich um ein mit Leuchtstoff benetztes Metallblech, das beim Auftreffen von Elektronen einen fluoreszierenden Effekt aufweist und somit die Struktur der Probe widerspiegelt. Zur digitalen Speicherung eines Beugungsbildes bzw. einer Abbildung wird statt des Leuchtschirms eine CCD-Kamera verwendet.

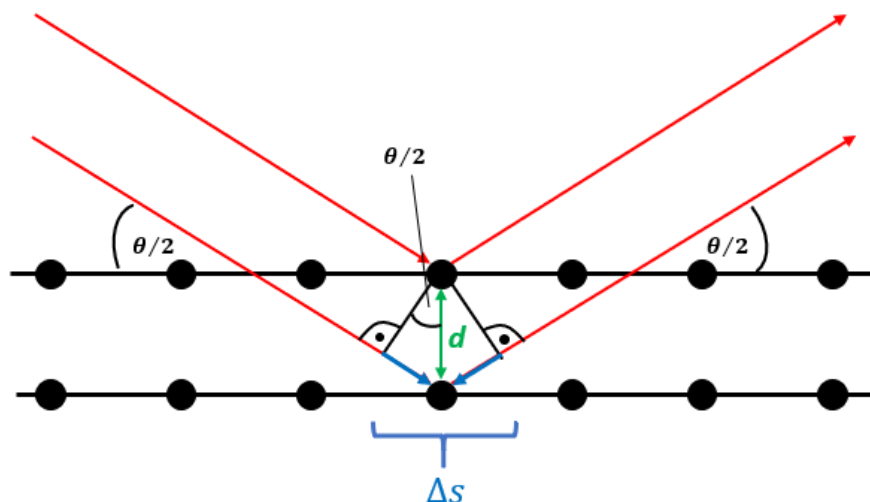
### 3.2.2 Elektronenbeugung

Die durch das Transmissionselektronenmikroskop erzeugten Aufnahmen der Beugungsmuster sind auf die Wechselwirkung der Elektronen mit den Nanopartikeln zurückzuführen. Zum einen spielt die Anzahl der Kristallite der analysierten Probenstelle eine große Rolle, zum anderen wird das Beugungsbild auch durch die Kristallstruktur definiert.

Trägt beispielsweise nur ein Kristallit zum Beugungsmuster bei, so wird ein Punktdiagramm auf dem Leuchtschirm abgebildet. Je weiter diese Anzahl steigt, desto wahrscheinlicher ist die statistische Gleichverteilung der Kristallorientierung, sodass sich geschlossene Kreismuster ausbilden. Mit wachsender Kristallitgröße erscheinen diese Kreise schärfer und definierter [Hor09].

Neben diesen Informationen können die Beugungsmuster auch einen Zugriff auf die Kristallstruktur der Probe ermöglichen, indem die Bragg-Gleichung (Gleichung 3.1) angewandt wird. Hierbei stellt  $\Delta s$  den Gangunterschied dar,  $n$  gibt die Beugungsordnung wieder,  $\lambda$  ist die Wellenlänge,  $d$  steht für den Netzebenenabstand und  $\theta/2$  ist der Einfallswinkel.

$$\Delta s = n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Gl. 3.1}$$



**Abbildung 3.5:** Bildliche Darstellung der Bragg-Gleichung, wobei  $\frac{\theta}{2}$  den Einfallswinkel der Elektronenstrahlung,  $d$  den Netzebenenabstand und  $\Delta s$  den Gangunterschied repräsentiert.

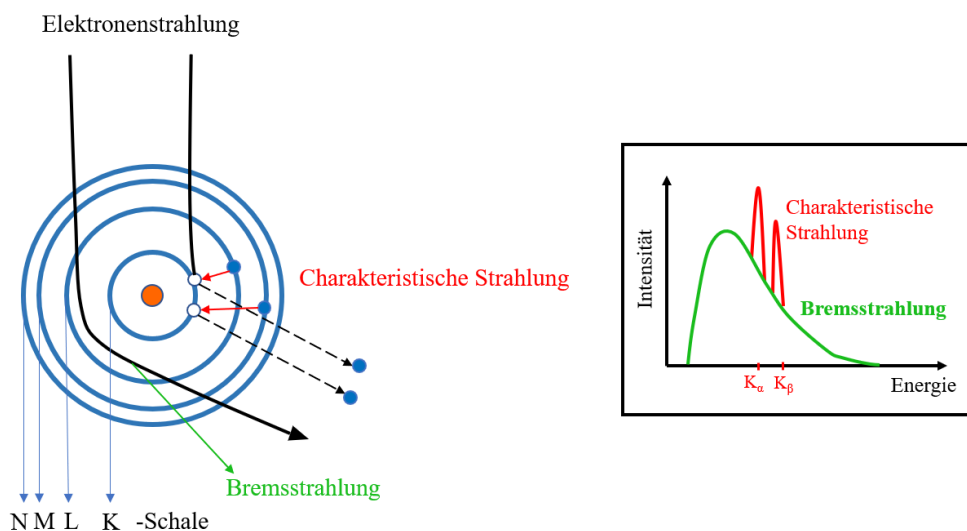
Diese Gleichung beschreibt das Streuverhalten einer Wellenfront definierter Energie beim Auftreffen auf ein Kristallgitter. Wie in der Abbildung 3.5 zu sehen ist, findet diese Streuung in unterschiedlichen Ebenen statt, sodass Wellenzüge, die in tiefere Ebenen eindringen, längere Strecken zurücklegen als andere. Beträgt dieser Gangunterschied ein Vielfaches der

Wellenlänge, so interferieren die gestreuten Wellen konstruktiv und Beugungsmaxima erscheinen auf dem Schirm. Jedoch werden diese Bedingung nur unter bestimmten Winkeln, aufgrund der vorliegenden Kristallorientierung erfüllt [Hor09].

Im abbildenden Modus sind solche Effekte ebenfalls feststellbar, da stark streuende Bereiche des Nanopartikels im Bild dunkel bzw. nahezu schwarz erscheinen. Dies muss aber nicht zwangsläufig bedeuten, dass jedes schwarze Gebiet eine Kristallstruktur darstellt, welche die Bragg-Bedingung erfüllt. Denn Atome höherer Ordnungszahl weisen ebenfalls ein großes Streupotenzial auf.

### 3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (kurz: „EDX“) erfolgt die qualitative und quantitative Analyse der Partikelelemente [Bau17]. Dazu wird der fokussierte Primärelektronenstrahl des Transmissionselektronenmikroskops auf die Probe gelenkt und durch die Wechselwirkung mit den Probenatomen abgebremst. Der Energieverlust, welcher beim Abbremsvorgang verursacht wurde, wird in Form von Röntgenstrahlung freigegeben. Diese wird dann durch den Einsatz des EDX-Detektors in Bezug auf die Energie und die Intensität charakterisiert, und gibt Auskunft über die Elemente im Partikel. Hierbei muss jedoch zwischen zwei Arten von Röntgenstrahlung, und zwar erstens der Bremsstrahlung und zweitens der charakteristischen Strahlung, unterschieden werden.

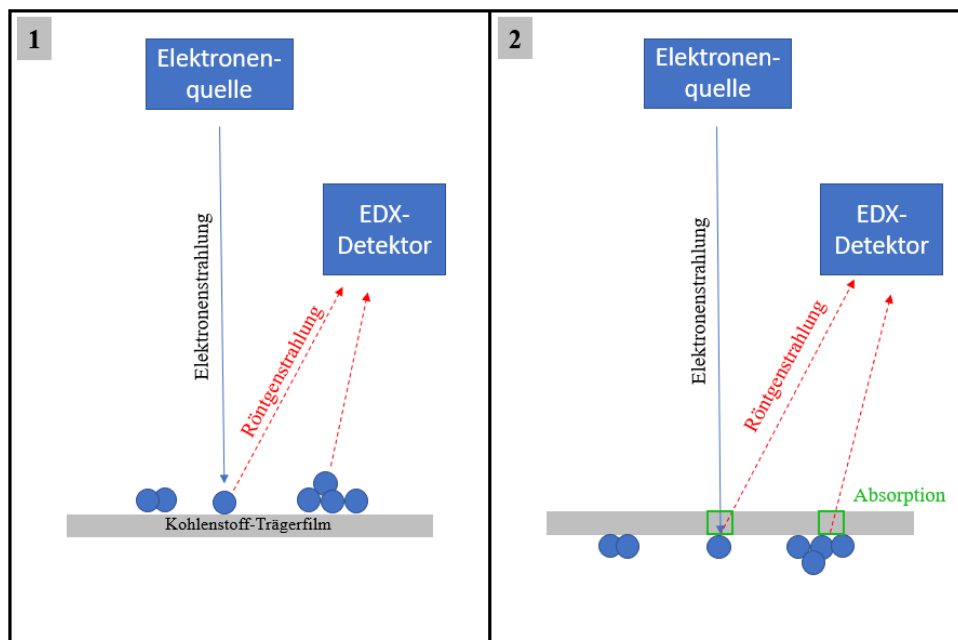


**Abbildung 3.6:** Darstellung des Schalenmodells zur Erklärung der Entstehung von Röntgenstrahlung (links). Beispiel eines Röntgenspektrums mit den jeweiligen Strahlungstypen (rechts). In abgewandelter Form von [Bau17] übernommen.

Das Eristere der beiden Strahlungsarten tritt durch das Abbremsen der Elektronen im Probenmaterial auf, wobei das Spektrum dieser Strahlung von der

Beschleunigungsspannung und damit der Gesamtenergie der Elektronen abhängt. Bei der charakteristischen Strahlung schlägt der Primärelektronenstrahl kernnahe Elektronen aus dem Probenmaterial heraus. Nimmt man sich das Schalenmodell aus der Abbildung 3.6 zur Hilfe, so entstehen bei diesem Vorgang Leerstellen innerhalb der Atomhülle, welche von Elektronen höherer Schalen aufgefüllt werden [Rus84]. Der Übergang des Elektrons von einem höheren (M- oder L-Schale) zu einem niedrigeren Energieniveau (K-Schale) wird durch die gleichzeitige Energieabgabe realisiert, welche genau der Energiedifferenz beider Niveaus entspricht. Dies resultiert in der Erzeugung von charakteristischer Röntgenstrahlung, wobei die Übergänge für jedes Material unterschiedlich und somit spezifisch sind. Wenn also die Wellenlänge bzw. Energie dieser Strahlung bekannt ist, können Aussagen über die Materialzusammensetzung der Probe getroffen werden.

Sehr wichtig bei dieser Analysemethode ist die Positionierung des TEM-Grids. Dadurch, dass es sich bei dem Substrat um ein Kupfernetz mit einem 10 nm bis 20 nm dicken amorphen Kohlenstoff-Trägerfilm handelt, kann dies beim Durchstrahlen mit Elektronen und beim Emittieren von Röntgenstrahlung zur Absorption führen (Abbildung 3.7). Die resultierende Intensität nimmt ab und verfälscht die atomaren Verhältnisse der Elemente einer Mehrkomponentenlegierung. Aus diesem Grund sollten die Partikel, wie es im ersten Bildbereich der Abbildung 3.7 aufgezeigt ist, ohne jegliche Hindernisse zur Elektronenquelle und zum EDX-Detektor zeigen.



**Abbildung 3.7:** Schematische Darstellung der Positionierung des TEM-Grids, wobei die Strahlengänge und die Bauteile (Elektronenquelle und EDX-Detektor) ebenfalls beinhaltet sind. Aus dem Bild lässt sich erkennen, dass die Partikel zur einfallenden Strahlung zugewandt sind, während im Bild zwei die Partikel in die entgegengesetzte Richtung zeigen.

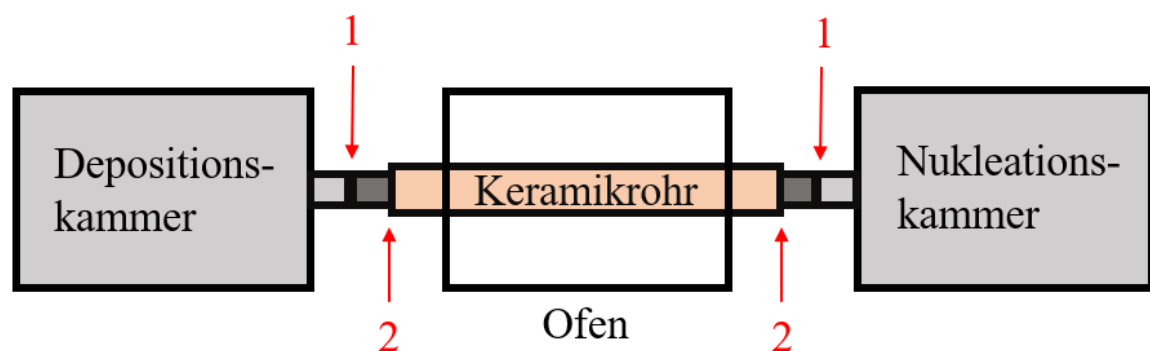
## 4. Vorbereitungen zur Synthese

Dadurch, dass die Anlage seit mehreren Jahren nicht in Betrieb genommen wurde, mussten die elektronischen Geräte, die Pumpen gewartet sowie Undichtigkeiten gefunden und behoben werden.

Wichtig ist zu erwähnen, dass die Anlage neben der Nukleationskammer und der Depositionskammer eine Heizeinheit zwischen beiden Kammern besaß (Abbildung 4.1), die jedoch für diese Arbeit entfernt werden musste. Der Ofen diente ursprünglich dazu, Partikel während des Flugs zur Depositionskammer einer Hitzebehandlung von bis zu 1200 °C auszusetzen und somit das Formen von Kristallstrukturen zu ermöglichen. Der Grund für das Ausbauen dieser Einheit wird im Folgenden erläutert.

### 4.1 Inbetriebnahme der Synthese-Anlage

Obwohl die Synthese der Nanopartikel nicht im Hochvakuumzustand (kurz: „HV“) stattfindet, ist es trotz allem notwendig, dass diese Bedingungen im System herrschen, um jegliche Sauerstoffkontamination während des Syntheseprozesses zu vermeiden. Der Druck der Nukleationskammer wurde bereits unabhängig vom Gesamtsystem vermessen, wodurch man davon ausgehen konnte, dass die Depositionskammer oder die Heizeinheit Undichtigkeiten aufweisen musste. Da sich der Druck der gesamten Anlage in der Größenordnung von  $10^{-2}$  mbar befand, galt es also die Problemstellen zu kontrollieren.



*Abbildung 4.1:* Skizze der Anlage mit der Nukleations- und Depositionskammer, sowie der Heizeinheit. Die rot markierten Bereiche deuten auf die Problemstellen 1 und 2 der Anlage.

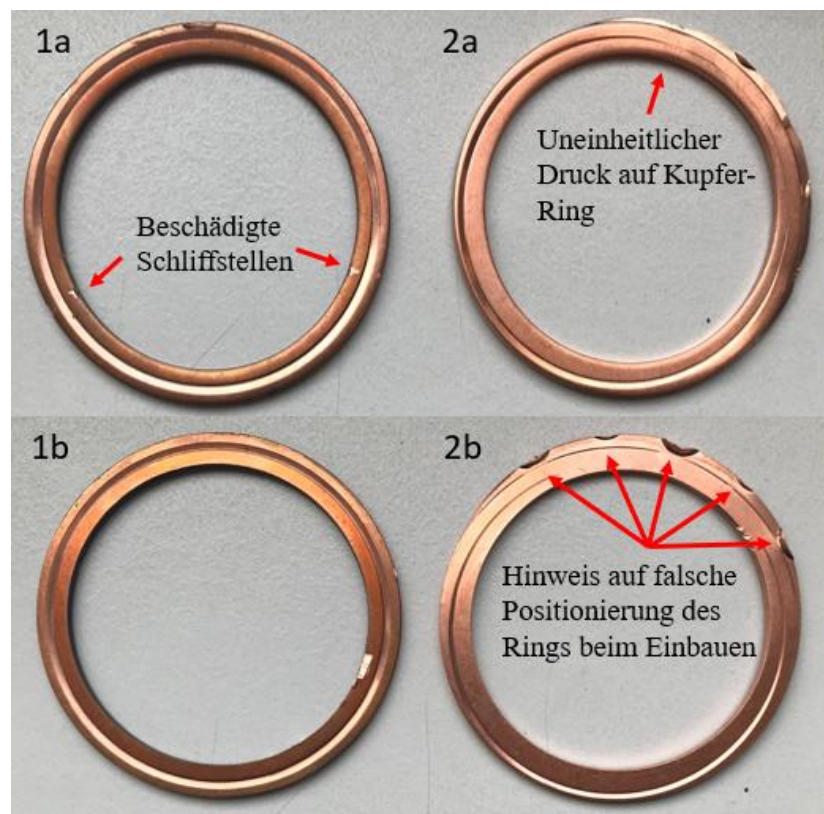
Dazu wurden die Metallverbindungsstellen Nummer 1 aufgeschraubt, die deformierten Kupfer-O-Ringe entfernt und durch neue ausgewechselt. Die Kammern konnten zwar zusammengefügt, jedoch konnte keine Verbesserung des Drucks festgestellt werden. Aus

diesem Grund wurde die Metall-Keramik-Schnittstelle überarbeitet. Dazu ist 10g schwarzes Epoxidharz mit 8 g Katalysator 24LV angemischt und auf die Stelle 2 (siehe Abbildung 4.1) verstrichen worden, sodass das Harz über Nacht aushärten konnte. Durch die Abdichtung wurde eine minimale, aber nicht ausreichende Verbesserung des Vakuums beobachtet.

Im nächsten Schritt wurde das Keramikrohr ausgebaut, um die Metall-Keramik Verbindung vollständig aufzubrechen und durch neue Verbindungselemente zu ersetzen. Dadurch kam es zum Bruch des Rohres und die Heizeinheit musste ausgebaut werden.

Die Nukleationskammer wurde mit der Depositionskammer verbunden und ein erneuter Drucktest wurde durchgeführt. Der Druck befand sich nun bei ca.  $10^{-4}$  mbar. Aus vorherigen Arbeiten (Sonja Stappert [Sta03], Anna Elsukova [Els14]) ging jedoch hervor, dass Basisdrücke bis zu  $10^{-7}$  mbar erreicht werden konnten. Dadurch wurde ein Aceton-Test sowohl an der Verbindungsstelle beider Kammern aber auch an der Depositionskammer vorgenommen, indem Aceton auf diese Stellen getropft und die Druckänderung beobachtet wurde.

Die Kammern mussten erneut zur Kontrolle getrennt werden. Die Spuren an den Kupfer-Ringen, die in Abbildung 4.2 zu sehen sind, wiesen die Probleme auf, die dann das weitere Verfahren mit der Anlage bestimmten.



**Abbildung 4.2:** Fotos von zwei beschädigten Kupferingen Nummer 1 und 2 von der Vorderseite a und der Rückseite b.

Die Schliffstellen wurden dementsprechend überarbeitet, die Kammerpositionen neu ausgerichtet und der Kupfer-Ring mit größter Vorsicht richtig platziert.

Mit Hilfe eines Lecksuchers wurden weitere Undichtigkeiten an der Depositionskammer gefunden und behoben.

Die Druckmessgeräte für den Hochvakuumbereich, die auch Ionisations-Vakuummeter genannt werden, mussten ebenfalls gewartet werden. Dadurch, dass diese Geräte auf der Ionisation des Restgases in der Kammer basiert, wodurch sich die Ladungen am Faraday-Käfig ansammeln, baut sich eine Oxidschicht auf. Diese Schicht behindert den Stromfluss und kann somit zu verfälschten Druckergebnissen führen. Aus diesem Grund wurden die Oxidschichten mit Schleifpapier manuell entfernt.

Final wurde der Ölstand aller Pumpen kontrolliert und nachgefüllt.

Im Grundzustand beträgt der Druck der Depositionskammer  $p_{\text{Depo}} = 1,7 \cdot 10^{-7}$  mbar und der Nukleationskammer  $p_{\text{Nuk}} = 1,4 \cdot 10^{-6}$  mbar.



# 5. Partikelanalyse: Morphologie, Größenverteilung, Ausbeute, Zusammensetzung, Kristallstruktur

In diesem Kapitel soll die Herstellung der High Entropy Alloy Nanopartikel bewertet werden. Die vier unterschiedlich synthetisierten Proben, dessen genaue Prozessparameter aus Kapitel 3.1.4 zu entnehmen sind, müssen zu diesem Zweck auf ihre Struktur und Morphologie, ihre Größe, ihr Agglomerationsverhalten, ihre Kristallinität und ihre Zusammensetzung analysiert werden. Abschließend gilt es die gewonnenen Erkenntnisse im 6. Kapitel zusammenzufassen.

## 5.1 Einfluss des Argon-Helium-Gasgemisches

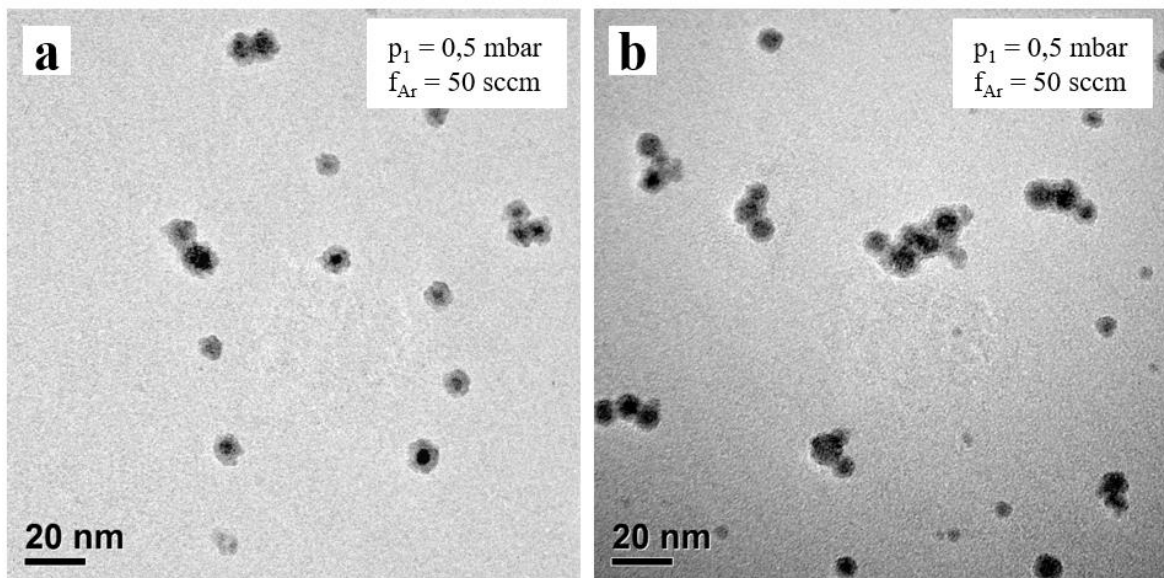
Durch die Tatsache, dass die Synthese-Anlage mehrere Jahre nicht im Einsatz war und eine CrMnFeCoNi- High Entropy Alloy- Nanopartikelherstellung in dieser Form zum ersten Mal realisiert werden würde, wurde eine Testprobe, welche als Probe 1 bezeichnet wird, synthetisiert. Da bis zu diesem Zeitpunkt keine Syntheseparameter bekannt waren, orientierte man sich an der Arbeit von Sonja Stappert, die im Rahmen ihrer Dissertation FePt- Metallnanopartikel herstellte.

Die Partikelsynthese für die Probe 1 und 2 wurde unter folgenden Bedingungen realisiert:

Ein Argongasfluss von  $f_{Ar} = 50$  sccm und ein Synthesedruck von  $p_{synt.} = 0,5$  mbar wurde eingestellt. Das Kühlschild wurde nicht eingesetzt, sodass die Nanopartikelherstellung bei Raumtemperatur ( $T = 293$  K) stattgefunden hat. Wie für alle Proben, wurde die Sputterleistung mit  $P_{Sputter} = 250$  W und die Synthesedauer mit  $t = 5$  min konstant beibehalten.

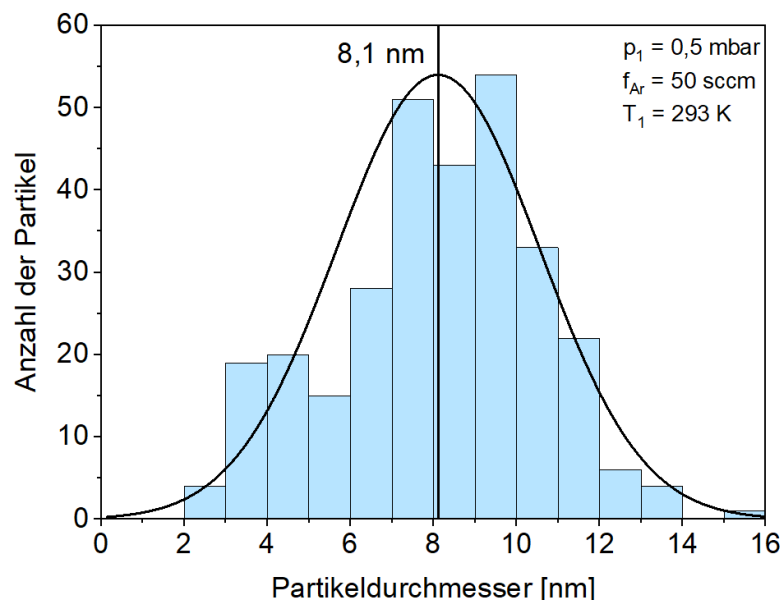
Für die Probe 2 hingegen wurde die Gaszusammensetzung bei gleichbleibendem Druck umgeändert. Hierbei ist jeweils ein Argon- bzw. Heliumvolumenfluss von  $f_{Ar} = f_{He} = 50$  sccm eingesetzt worden.

Wichtig ist zu erwähnen, dass das Heliumgas **nicht** zum Sputterprozess des Targets beiträgt. Denn während das Heliumgas auf direktem Weg in die Nukleationskammer eingedüst wird, leitet man das Argongas in die Sputterquelle, wo das Plasma gezündet wird (Abbildung 3.2). Insgesamt wird unter diesen Bedingungen für die Probe 2 die Menge an Argonatomen minimiert und es ist eine geringere Sputterausbeute zu erwarten.



**Abbildung 5.1:** TEM-Aufnahmen von der Probe 1 mit  $p_{\text{Synth.}} = 0,5 \text{ mbar}$ ,  $f_{\text{Ar}} = 50 \text{ sccm}$ ,  $P_{\text{Sputter}} = 250 \text{ W}$ ,  $t = 5 \text{ min}$  und  $T = 293 \text{ K}$ .

Die Auswertung der Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen ergibt zumal, dass die übernommenen Syntheseparameter aus der Dissertation von Sonja Stappert erfolgreich zur High Entropy Alloy Nanopartikelherstellung beigetragen haben. Es sind eindeutig sphärische Einzelpartikel und Agglomerate zu erkennen. Interessanterweise sind deutlich kleinere Nanopartikel auffindbar, die in Abbildung 5.1.b am rechten Rand der Aufnahme zu sehen sind. Dabei handelt es sich um die Nukleationskeime, bei denen während der Synthese keine Koagulation stattgefunden hat.



**Abbildung 5.2:** Normalverteilung und Partikelgrößenverteilung von insgesamt 300 ausgezählten Nanopartikeln für die Probe 1 ( $p_{\text{Synth.}} = 0,5 \text{ mbar}$ ,  $f_{\text{Ar}} = 50 \text{ sccm}$ ,  $P_{\text{Sputter}} = 250 \text{ W}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ).

Zur Bestimmung der Größenverteilung ist die Auszählung von 300 Partikeln mittels ImageJ erfolgt. Aus dem Balkendiagramm in Abbildung 5.2 wird ersichtlich, dass keine eindeutige Neigung zu kleinen oder großen Partikelgrößen festzustellen ist, weshalb eine

Normalverteilungskurve (Gaußsche-Glockenkurve) mit der Formel

$$f(d_p, \bar{d}_p, \sigma^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{d_p - \bar{d}_p}{\sigma}\right)^2}$$
 ausgewählt und mit Origin geplottet wurde.

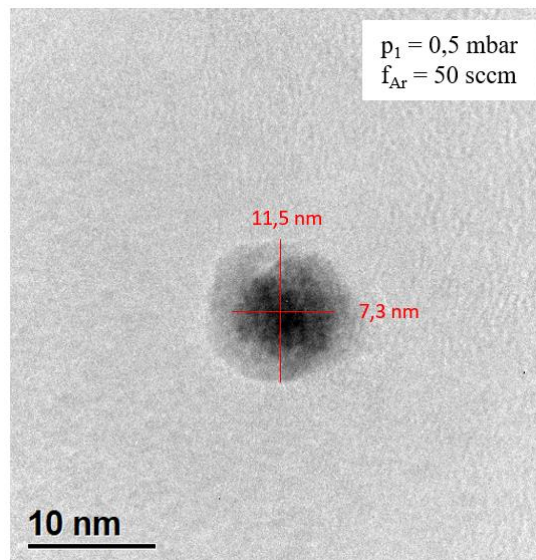
Hierbei liegt der Mittelwert der Verteilung bei einem Partikeldurchmesser von  $\bar{d}_p = 8,1$  nm, und die Standardabweichung beträgt  $\sigma = 2,09$  nm. Das gleichzeitige Auftreten von sehr kleinen Nukleationskeimen und großen Partikeln verbreitert die Kurve stark, wodurch man von keiner Monodispersen Größenverteilung sprechen kann.

Zur Abschätzung der Bedeckung wurde zusätzlich die Anzahl der Partikel pro Bild mit einem Wert von 18,1 bestimmt. Da die Fläche eines Bilds einen Bereich von  $0,035589 \mu\text{m}^2$  darstellt, lässt sich daraus ein Bedeckungsgrad von ungefähr  $\frac{510 \text{ Partikel}}{1 \mu\text{m}^2}$  entnehmen. Diese Bedeckung des TEM-Grids liegt deutlich unter einer Monolage. Der Gedanke liegt bereits hier sehr nahe, dass die Änderung der Gaszusammensetzung einen bedeutenden Einfluss auf die Probe 2 haben könnte.

Bei der Erstellung von den TEM-Aufnahmen für die Probe 2 hat sich herausgestellt, dass sich keine Nanopartikeln gebildet haben. Vor jeder Synthese wird mithilfe des Probenshutters bzw. des Spiegels das Zünden des Argonplasmas festgestellt (Abbildung 3.1), um sicher zu gehen, dass der Sputterprozess stattfindet. Aus diesem Grund sind Synthesefehler auszuschließen. Ausgehend von der Erwartung einer geringeren Sputterausbeute lässt dieses Verhalten darauf schließen, dass die Anzahl der herausgelösten Targetatome derartig gering gewesen sein muss, dass es bei Raumtemperatur zu keinem Übersättigungszustand des Metaldampfes gekommen ist. Somit haben sich keine Nukleationskeime und dadurch auch keine Partikel gebildet.

Zur Herstellung von Nanopartikeln bei einer Synthesetemperatur von  $T = 293$  K sollte deshalb unbedingt die Gaszusammensetzung beachtet oder der Druck dementsprechend angehoben werden.

Eine weitere Auffälligkeit ist das Auftreten einer Oxidationsschicht, welche in Abbildung 5.1 und vergrößert in Abbildung 5.3 zu sehen ist. Hierbei ummantelt die in der Aufnahme hell erscheinende Oxidationsschale den dunklen High Entropy Alloy Kern, welcher offensichtlich noch keiner Oxidation ausgesetzt wurde.



**Abbildung 5.3:** TEM-Aufnahmen eines Partikels der Probe 1 zur Verdeutlichung der Oxidationsschale ( $p_{\text{Synth.}} = 0,5 \text{ mbar}$ ,  $f_{\text{Ar}} = 50 \text{ sccm}$ ,  $P_{\text{Sputter}} = 250 \text{ W}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ).

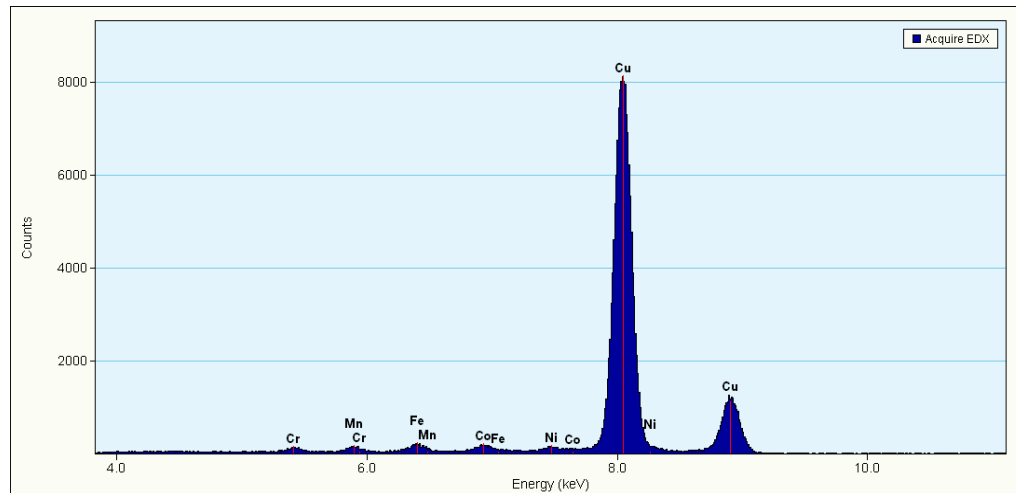
Weiterhin zeigen 50 grobe Abmessungen von Oxidschichtdicken (Tabelle im Anhang) einen Durchschnittswert von  $d_{\text{oxid}} = 2,3 \text{ nm}$  auf, während kleine Partikel mit einem Durchmesser unter  $6 \text{ nm}$  vollständig durchoxidiert zu sein scheinen. Da während der Synthese eine Sauerstoffkontamination ausgeschlossen ist, liegen diese Beobachtungen in dem Ausbau der Substrate aus der Anlage und Lagerung an der Luft begründet, wodurch Oxidationsreaktionen stattfinden.

Diese Reaktionen führen auf das Diffusionsverhalten der Sauerstoff- und der Metallatome zurück, wobei der Einbau des Sauerstoffs besonders häufig in Kristallbaufehlern, beispielsweise an Grenzflächen und Versetzungen, auftritt [Hor19]. Zur genaueren Analyse der Kristallstruktur sollten deshalb hochauflösende Aufnahmen erstellt werden, was sich für diese Probe als schwierig erwies. Aus diesem Grund liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei den Partikeln um amorphe Strukturen handelt, weshalb die Korrosion der Partikeloberflächen besonders begünstigt ist. Die thermodynamische Instabilität von Metallen gegenüber von Sauerstoff und Wasser trägt ebenfalls zu diesem Verhalten bei [Hor19].

Aus der Literatur ist das Oxidationsverhalten von High Entropy Alloy- Nanopartikeln nicht bekannt, jedoch können zu Vergleichszwecken Eisen Nanopartikel in Betracht gezogen werden. Diese wurden wie die Probe 1, bei Raumtemperatur der Umgebungsluft ausgesetzt. Partikeldurchmesser von  $20 \text{ nm}$  bis  $50 \text{ nm}$  wiesen ein größenunabhängiges Oxidschichtwachstum auf und besaßen eine konstante Schichtdicke von  $3,5 \text{ nm}$ . Partikel mit einer Größe unterhalb von  $8 \text{ nm}$  sind dabei vollständig durchoxidiert [Che06]. Die HEA-

Probe hingegen zeigt keinen Metallkern unter einem Partikeldurchmesser von ca. 6 nm auf, was an den Literaturwert erstaunlich nahe heranreicht.

Neben den morphologischen Eigenschaften ist es ebenso wichtig, die Zusammensetzung der Nanopartikeln zu analysieren. Dazu wurde das EDX-Spektrum der Probe erstellt, das in Abbildung 5.4 zu sehen ist. Die Atomverhältnisse der einzelnen Komponenten sowie die Unsicherheit kann aus der Tabelle darunter entnommen werden. Der besonders dominante Kupferpeak entstand durch die Tatsache, dass besonders nah am Kupfergitter gemessen worden ist.



**Abbildung 5.4:** EDX-Spektrum der Probe 1. Hierbei ist die Intensität gegen die Energie aufgetragen, sodass die  $K_{\alpha}$  bzw.  $K_{\beta}$  Strahlung der Elemente Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer anhand der Peaks entnommen werden können.

Im Allgemeinen stellt sich heraus, dass die Partikel sich fast zu je 20 % zusammensetzen, wobei die zwei leichtesten Elemente Chrom bzw. Mangan und das schwerste Element Nickel die geringsten Anteile mit ca. 18 % bis 19 % ausmachen. Eisen und Cobalt können zu jeweils 22 % nachgewiesen werden. Somit weichen die Werte für ein äquiatomares Verhältnis lediglich um  $\pm 2\%$  ab. Die geringe Unsicherheit der Messung ist auf das EDX-Auswertungsprogramm zurückzuführen, welches eigentlich für die Detektion von glatten und gleichmäßig dicken Schichten konzipiert wurde. Die Vermessung einer gering konzentrierten Nanopartikel-Probe, die dazu eine raue Oberfläche aufweist, eignet sich somit weniger. Realistische Werte für die Unsicherheit dieser Probe lägen bei  $\pm 2\%$  bis  $3\%$ .

	<b>Atomarer Anteil</b>
Chrom	18,9 %
Mangan	18,2 %
Eisen	22,0 %
Cobalt	22,2 %
Nickel	18,7 %
<b>Unsicherheit</b>	0,3%

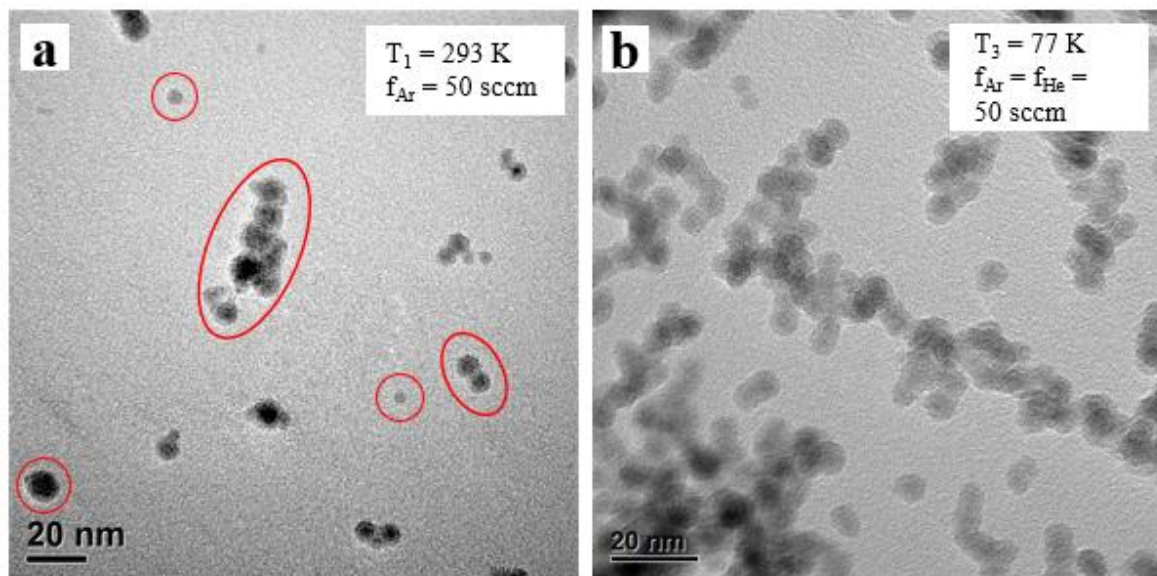
## 5.2 Einfluss der Synthesetemperatur

Der Effekt der Synthesetemperatur auf die Partikelbeschaffenheit kann nicht anhand des Probenvergleichs von Probe 2 und 3 analysiert werden. Aus diesem Grund erfolgt die Bewertung in diesem Teilkapitel durch den Vergleich der Partikel aus der Probe 1 und 3. Auch wenn sich in diesem Fall zwei Parameter (die Gaszusammensetzung und die Synthesetemperatur) ändern, können wichtige Informationen über die Ausbeute und das Agglomerationsverhalten gewonnen werden.

Die Syntheseparameter für die Probe 1 sind bereits aus dem vorherigen Unterkapitel mit folgenden Werten bekannt:  $p_{\text{Synt.}} = 0,5 \text{ mbar}$ ,  $f_{\text{Ar}} = 50 \text{ sccm}$ ,  $P_{\text{Sputter}} = 250 \text{ W}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .

Die Probe 3 wurde bei einem Druck von  $p_{\text{Synt.}} = 0,5 \text{ mbar}$  hergestellt. Der Volumenfluss des Sputtergases Argon und des Kühlgases Helium wurde jeweils auf  $f_{\text{Ar}} = f_{\text{He}} = 50 \text{ sccm}$  eingestellt, wobei das Kühlschild mit flüssigem Stickstoff durchflutet wurde. Somit konnte die Synthesetemperatur auf  $T = 77 \text{ K}$  gesenkt werden. Die Sputterleistung und die Sputterzeit wurden nicht variiert und besitzen deshalb denselben Wert mit  $P_{\text{Sputter}} = 250 \text{ W}$  bzw.  $t = 5 \text{ min}$ .

Aus der Abbildung 5.5 lässt sich die Änderung des Bedeckungsgrads bei einer Temperatursenkung um  $\Delta T = 216 \text{ K}$  deutlich erkennen. In Bild 5.5.a können sowohl Einzelpartikel mit Durchmessern von 4 nm bis 6 nm als auch 11 nm identifiziert werden.



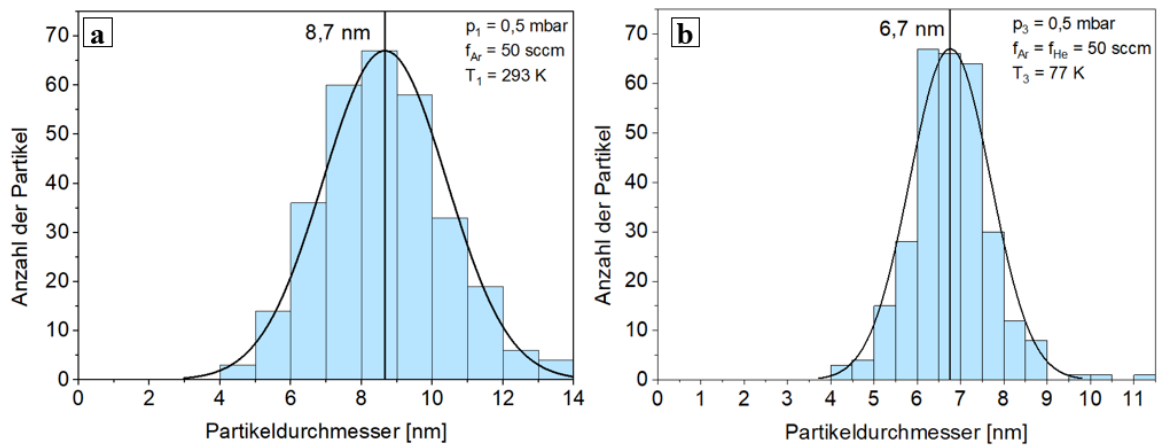
**Abbildung 5.5:** TEM-Aufnahmen der Nanopartikel von der Probe 1 (a) mit  $p_{\text{Synt.}} = 0,5 \text{ mbar}$ ,  $f_{\text{Ar}} = 50 \text{ sccm}$ ,  $P_{\text{Sputter}} = 250 \text{ W}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $T = 293 \text{ K}$  und der Probe 3 (b) mit  $p_{\text{Synt.}} = 0,5 \text{ mbar}$ ,  $f_{\text{Ar}} = f_{\text{He}} = 50 \text{ sccm}$ ,  $P_{\text{Sputter}} = 250 \text{ W}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $T = 77 \text{ K}$ .

Neben vielen kleinen Partikelanhäufungen ist auch ein größeres Agglomerat festzustellen. Im Vergleich dazu sind in der Aufnahme 5.5.b kaum Einzelpartikel zu sehen, stattdessen erstrecken sich hier lange Partikelgefüge oder Agglomerate bestehend aus zwei Partikeln, die keine eindeutigen Oxidschalen aufweisen.

Obwohl für die Probe 1, aufgrund der höheren Argon-Konzentration, eine höhere Sputterausbeute erwartet wird, zeigt die Probe 3 einen größeren Bedeckungsgrad auf. Diese Beobachtung ist auf die Änderung bzw. Steigerung der Sättigung durch die Temperatursenkung zurückzuführen. Die im Vergleich zu Probe 1 höhere Übersättigung des Metaldampfes bildet eine Vielzahl von Nukleationskeimen aus, sodass durch Koaleszenz mehr Partikel und im weiteren Verlauf Agglomerate entstehen. Nimmt man sich die bereits im Kapitel 2.2.1 eingeführte Gleichung 2.11 zur Hilfe, die die Nukleationsrate pro Volumeneinheit beschreibt, so ist festzuhalten, dass die Steigerung der Sättigung  $S$  ebenfalls zur Zunahme der Nukleationsrate führt. Die Oberflächenspannung  $\gamma$  und das Atomvolumen  $\Omega$  wird hierbei als konstant angenommen.

Der Einfluss der Temperatur darf jedoch nicht außer Acht gelassen werden. Denn dieser bewirkt eine Abnahme der Nukleationsrate. Es scheint, dass beide Parameter  $S$  und  $T$  miteinander konkurrieren, jedoch zeigen die TEM-Aufnahmen deutlich, dass der Einfluss der Sättigung stärker gewichtet sein muss.

Wenn diese Vermutung stimmen sollte, müssten dieselben Beobachtungen für den kritischen Partikeldurchmesser  $d^*$  (Gl. 2.10) gelten. Jedoch ist eine Vermessung für die Probe 3 aufgrund des Fehlens der Keime nicht möglich. Stattdessen kann der kritische Partikeldurchmesser  $d_{\text{Agg}}^*$  ermittelt werden, bei dem die Agglomeration eintritt. Aus Kapitel 2.2.2 ist bekannt, dass die Temperatursenkung eine Umorientierung des Kurvenschnittpunkts (Abbildung 2.7) zu kleineren Durchmessern hervorruft. Zu diesem Zweck wird die Größenverteilung der Probe 3 (Abbildung 5.5b) sowie eine Größenverteilung der Probe 1 (Abbildung 5.5a) benötigt, indem lediglich die agglomerierten Partikel ohne die Berücksichtigung von einzelnen Nukleationskeimen oder Einzelpartikeln ausgewertet werden. Insgesamt wurden jeweils 300 Partikeldurchmesser vermessen und ausgezählt, sodass die Balkendiagramme erneut mit einer Normalverteilungsfunktion angeglichen werden konnten. Der durchschnittliche Durchmesser der Probe 1 bzw. 3 beträgt  $d_{\text{Agg},1}^* = 8,7 \text{ nm}$  bzw.  $d_{\text{Agg},3}^* = 6,7 \text{ nm}$  und die Standardabweichungen besitzen einen Wert von  $\sigma_1 = 1,70 \text{ nm}$  bzw.  $\sigma_3 = 0,78 \text{ nm}$ . Tatsächlich lässt sich durch den Vergleich die Abnahme der Partikelgröße mit der Senkung der Temperatur feststellen.



**Abbildung 5.6:** Normalverteilung und Partikelgrößenverteilung von insgesamt 300 ausgezählten Nanopartikeln für (a) die Probe 1 ( $p_{\text{Synth.}} = 0,5 \text{ mbar}$ ,  $f_{\text{Ar}} = 50 \text{ sccm}$ ,  $P_{\text{Sputter}} = 250 \text{ W}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ), indem nur Agglomerat-Partikel berücksichtigt worden sind und (b) für die Probe 3. ( $p_{\text{Synth.}} = 0,5 \text{ mbar}$ ,  $f_{\text{Ar}} = f_{\text{He}} = 50 \text{ sccm}$ ,  $P_{\text{Sputter}} = 250 \text{ W}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $T = 77 \text{ K}$ )

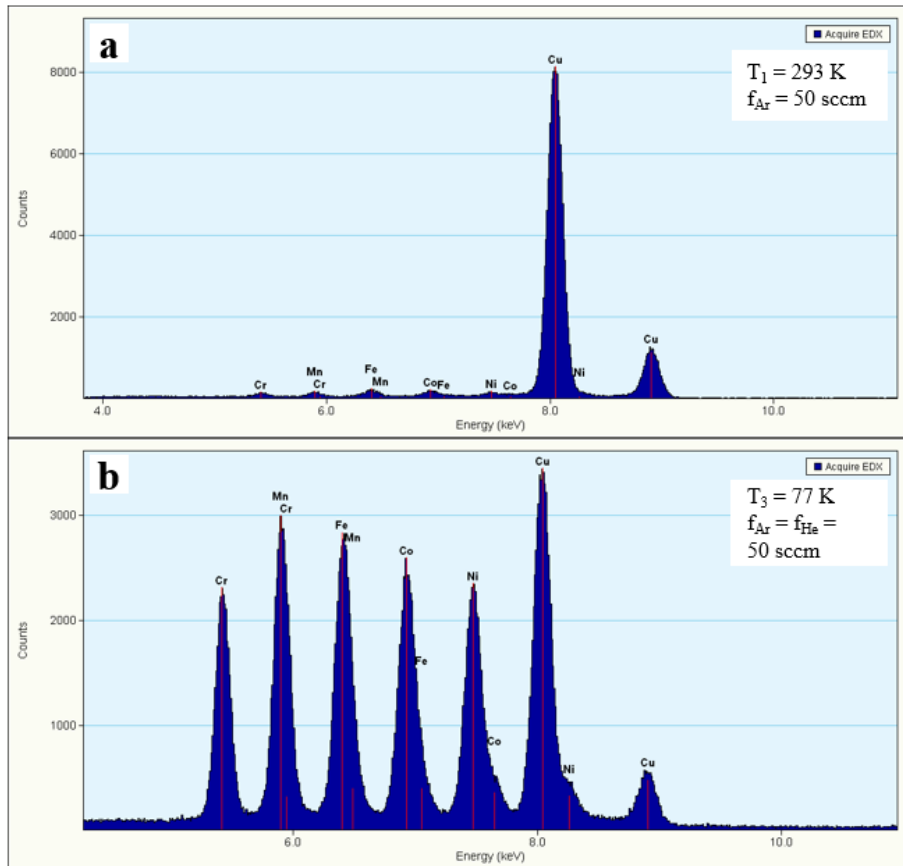
Interessant ist ebenfalls die Tatsache, dass selbst nach der Vernachlässigung von einzelnen Nukleationskeimen die Größenverteilung für die Probe 1 immer noch breiter ist als die unter Kühlbedingungen hergestellte Probe. Dies liegt daran, dass die Partikel in den Aufnahmen 5.1 und 5.5.a in unterschiedlichen Wachstumsstadien vorzufinden sind. Es können koagulierende und agglomerierende Einzelpartikel festgestellt werden, die jedoch während der Ausmessung der Partikeldurchmesser gleichermaßen zu behandeln sind. Es resultiert eine verbreiterte Größenverteilung. Mit der Senkung der Temperatur und Steigerung der Sättigung konnten keine Keime auf dem Substrat auffindig gemacht werden. Alle Keime koagulieren zu Nanopartikeln, was sich dann selbstverständlicher Weise in einer schmaleren Verteilungskurve widerspiegelt.

Im nächsten Schritt stellt sich die Frage, ob sich die Materialzusammensetzung oder die Kristallstruktur mit der Senkung der Temperatur ändert.

Betrachtet man die EDX-Spektren in Abbildung 5.7, so ist ein deutlicher Unterschied in den Intensitäten wiederzufinden. Für die Probe 1 (Abbildung 5.7.a) kristallisiert sich ein dominanter  $K_{\alpha}$  Kupferpeak heraus, wobei die High Entropy Alloy Elemente eine Intensität unter 1000 Counts anzeigen. Für die Probe 3 (Abbildung 5.7.b) hingegen sind nahezu ausgeglichene Zustände zu beobachten. Die Intensitätsunterschiede für die Legierungselemente führen auf die Bedeckungsgrade zurück, wobei der Unterschied bezüglich des Kupfers ortsabhängig ist. Werden die EDX-Messungen in der Nähe des Kupfergitters vorgenommen, so erscheint der Peak verständlicherweise dominanter im Spektrum.



Glücklicherweise hat dies keinen Einfluss auf die Werte. Unter Berücksichtigung der realistischen Unsicherheit mit 2 % bis 3 % zeigen beide Proben fast identische atomare Verhältnisse auf. Die Synthesetemperatur beeinflusst somit nicht die Zusammensetzung der Partikel.



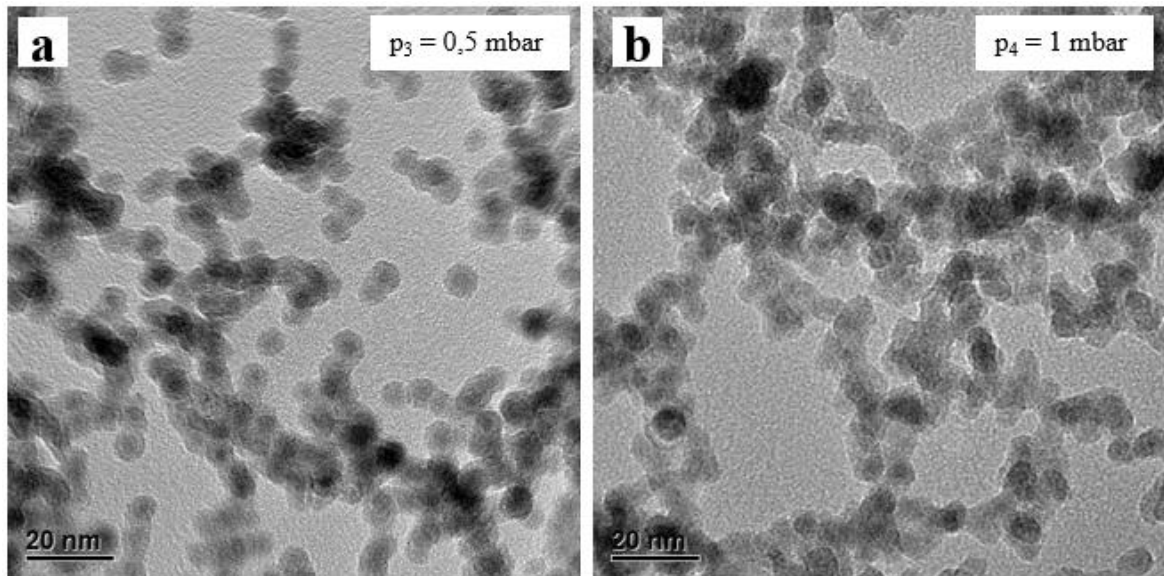
**Abbildung 5.7:** EDX-Spektrum der Probe 1 (a) und 3 (b). In beiden Fällen ist die Intensität gegen die Energie aufgetragen und die  $K_{\alpha}$  bzw.  $K_{\beta}$  Strahlung der Elemente Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer ist in Form der blauen Peaks verdeutlicht.

Element	Atomarer Anteil (Probe 1)	Atomarer Anteil (Probe 3)
Chrom	18,9 %	17,2 %
Mangan	18,2 %	19,2 %
Eisen	22,0 %	22,2 %
Cobalt	22,2 %	22,5 %
Nickel	18,7 %	18,9 %
<b>Unsicherheit</b>	0,3 %	0,2 %

Da für die Probe 1 keine hochauflösenden TEM-Bilder aufgenommen werden konnten, ist ein Vergleich der Kristallstrukturen nicht möglich. Die Diskussion der Struktur für die Probe 3 erfolgt deshalb im nächsten Unterkapitel.

### 5.3 Einfluss der Gasströmung

Um den Einfluss der Gasströmung zu analysieren, werden die Probe 3 und 4 miteinander verglichen. Dabei wurde die Probe 3 unter folgenden Bedingungen synthetisiert:  $p_{\text{Synt.}} = 0,5 \text{ mbar}$ ,  $f_{\text{Ar}} = f_{\text{He}} = 50 \text{ sccm}$ ,  $P_{\text{Sputter}} = 250 \text{ W}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $T = 77 \text{ K}$ . Die Probe 4 hingegen wurde unter den gleichen Bedingungen hergestellt, jedoch wurde der Druck auf  $p_{\text{Synt.}} = 1 \text{ mbar}$  erhöht und somit die Gasströmung gesteigert.

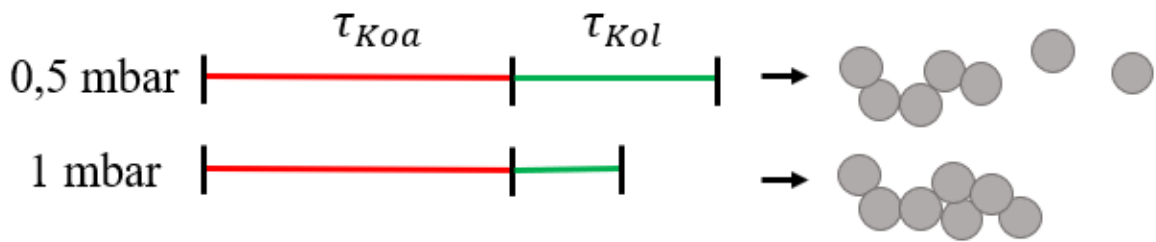


**Abbildung 5.8:** TEM-Aufnahmen von Probe 3 (a) und der Probe 4 (b) bei unterschiedlichen Synthesedrücken, wobei die Partikel im Bild a bei einem Druck von 0,5 mbar und die Partikel in Bild b bei einem Druck von 1 bar jeweils bei einer Synthesetemperatur von  $T = 77 \text{ K}$  hergestellt worden sind

Die Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen (Abbildung 5.8.a) für die Probe 3 weisen neben den langen Partikelverkettungen noch vereinzelte Nanopartikel oder kleinere Agglomerate auf, während in Bild b stark verbundene Partikel zu sehen sind.

Ausgehend von den Erkenntnissen, die aus dem Teilkapitel 2.2.2 gewonnen wurden, ist zu erwarten, dass die Erhöhung des Drucks zu einer ebenfalls erhöhten Sputterrate und Sputterausbeute führt. Mit der erhöhten Partikeldichte im Metallgas verringert sich die mittlere freie Weglänge und damit auch unweigerlich die Kollisionszeit. Die Stoßwahrscheinlichkeit während der Synthese steigt somit deutlich an. Dadurch, dass für beide Proben gleichartige Temperaturverhältnisse geschaffen worden sind und mit der Annahme der unveränderlichen Koaleszenzzeit, sollten Agglomerate entstehen, die sich im Vergleich zu Probe 3 aus Partikeln mit kleinerem Durchmesser zusammensetzen.

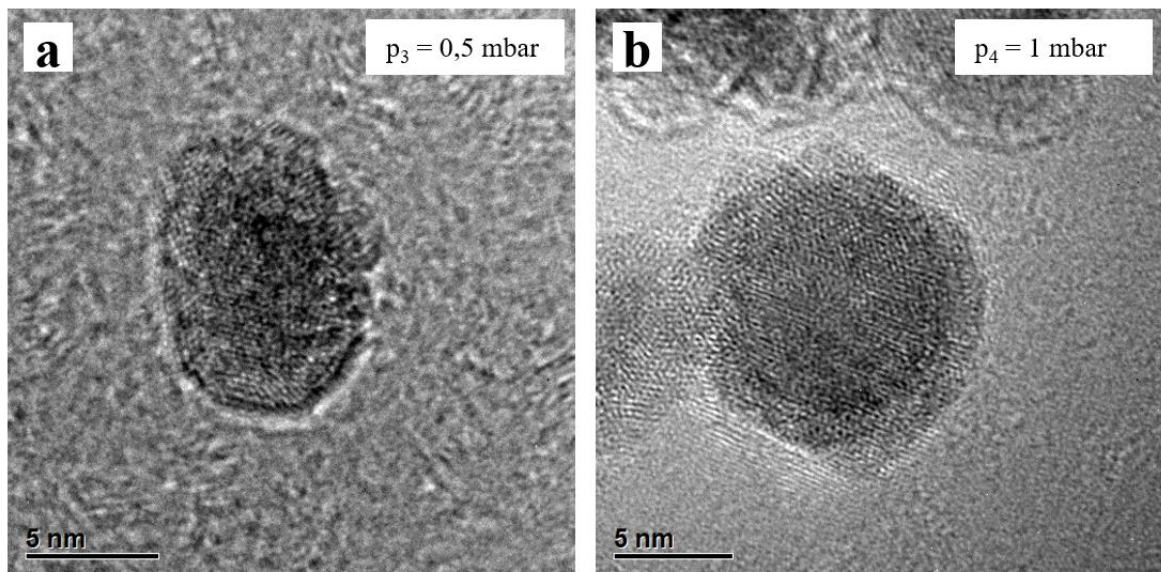
Das Verschwinden der Einzelpartikel durch eine Druckerhöhung kann folglich mit der benannten Theorie und der in Abbildung 5.9 aufgezeigten Darstellung bestätigt bzw.



**Abbildung 5.9:** Schematische Darstellung des Agglomerationsverhaltens für 0,5 mbar und 1 mbar, bei gleichbleibender Koaleszenzzeit und verkürzter Kollisionszeit.

verdeutlicht werden. Die sinkende Kollisionszeit bewirkt, dass Stoßprozesse vermehrt auftreten und damit die Wahrscheinlichkeit sinkt, auf Einzelpartikel anzutreffen. Die deutlich erkennbaren Unterschiede in der Verkettungsart der Agglomerate sind ebenfalls auf diesen Effekt zurückzuführen.

Um die letzte Vermutung bezüglich des kleineren kritischen Partikeldurchmessers zu bestätigen bzw. zu widerlegen, müssen erneut die Größenverteilungen beider Proben verglichen werden. Während die Größenverteilung der Probe 3 aus der Abbildung 5.6.b zu entnehmen ist, erschwerte und behinderte die starke Agglomeration der Probe 4 die Auswertung der Partikeldurchmesser derartig, dass keine Daten aus den TEM-Aufnahmen gewonnen werden konnten.



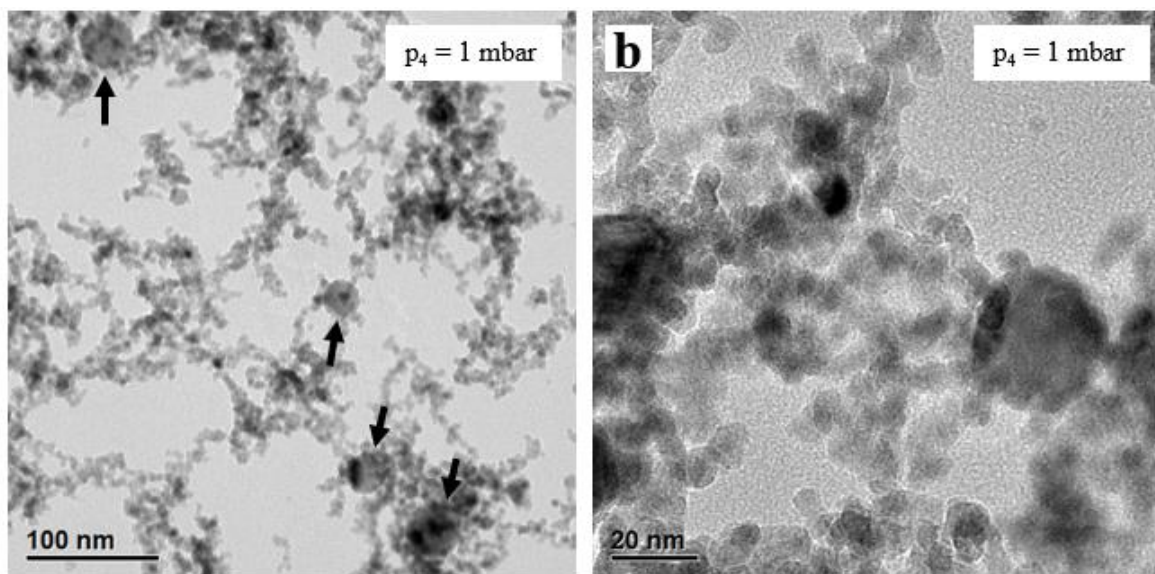
**Abbildung 5.10:** Hochauflösende TEM-Aufnahmen der Probe 3 (a) ( $p_{\text{Syn.}} = 0,5 \text{ mbar}$ ,  $f_{\text{Ar}} = f_{\text{He}} = 50 \text{ sccm}$ ,  $P_{\text{Sputter}} = 250 \text{ W}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $T = 77 \text{ K}$ ) und der Probe 4 (b) mit  $p_{\text{Syn.}} = 1 \text{ mbar}$ .

Um zusätzlich die Kristallstruktur zu analysieren, wurden hochauflösende Transmissionselektronenmikroskop-Bilder für Partikel ähnlicher Größen erzeugt. Für beide Synthesedrucke stellt sich heraus, dass gleichartige nanokristalline Bereiche innerhalb des Partikels entdeckt werden können. Der Gasfluss bzw. der Druck scheint somit keine Auswirkungen auf die Agglomeratpartikeln beider Proben zu haben.

Element	Atomarer Anteil (Probe 3)	Atomarer Anteil (Probe 4)
Chrom	17,2 %	20,0 %
Mangan	19,2 %	21,3 %
Eisen	22,2 %	20,5 %
Cobalt	22,5 %	19,2 %
Nickel	18,9 %	19,0 %
<b>Unsicherheit</b>	0,2 %	0,1 %

Die Materialzusammensetzung beider Proben können aus der Tabelle entnommen werden. Mit der Steigerung des Drucks ist ebenfalls der prozentuale Anstieg der leichten Komponenten (Chrom, Mangan) auf Kosten der schwereren Elemente wie Eisen und Cobalt festzustellen. Warum dieses Verhalten nur bei der Probe 4 beobachtet wurde, ist fragwürdig. Es lässt sich vermuten, dass die EDX-Messung der Probe 4 für einen konzentrierteren Partikelbereich stattfand, weshalb die Signalauswertung möglicherweise eindeutiger Werte liefern konnte.

Interessanterweise konnten neben den Agglomeraten für die Probe 4, zusätzlich Partikel mit einem deutlich größeren Durchmesser festgestellt werden, die in Abbildung 5.11 zu sehen sind. Die Ausmessung von 50 solcher Partikel (Tabelle im Anhang) ergibt eine Durchschnittsgröße von  $\bar{d}_p = 37,5 \text{ nm}$ . Merkwürdig erscheint jedoch, dass diese Partikel für

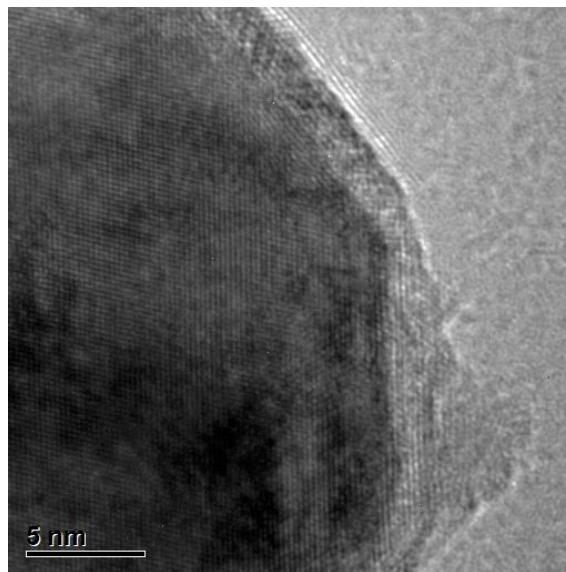


**Abbildung 5.11:** TEM-Aufnahmen der Probe 4 ( $p_{\text{Synth.}} = 1 \text{ mbar}$ ,  $f_{\text{Ar}} = f_{\text{He}} = 50 \text{ sccm}$ ,  $P_{\text{Sputter}} = 250 \text{ W}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $T = 77 \text{ K}$ ), zur Verdeutlichung der großen Partikel.

ihre Größe zu durchsichtig erscheinen. Aus dem Kapitel 3.2.2 ist bekannt, dass ein hohes Streupotenzial für ein dunkles Erscheinungsbild in der TEM-Aufnahme verantwortlich ist. Dabei kann es sich um Kristallstrukturen handeln, die die Bragg-Bedingung erfüllen. Die Streuung kann durch Partikel verursacht werden, die aus schweren Elementen bestehen, oder die dunkle Färbung kann ebenfalls auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass sich mehrere Monolagen an Nanopartikel ausgebildet haben.

Nimmt man an, dass die kleinen Partikel einen ähnlichen Durchmesser wie die Probe 3 mit ca.  $d_p = 7$  nm besitzen, so erkennt man, dass bereits drei bis vier Partikellagen (ca. 21 nm bis 27 nm), (Abbildung 5.11.b unten) den ähnlichen Farbkontrast wie die großen Partikel aufweisen. Dabei sollten diese mit einer Größe von 37,5 nm deutlich dunkler erscheinen. Möglicherweise besitzen die Partikel keine kugelhähnliche Form und sind stattdessen abgeflacht. Um eindeutiger Aussagen darüber treffen zu können, müssten 3-dimensionale Tomographie Aufnahmen angefertigt werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt betrifft die Kristallstruktur der Partikel. Im Gegensatz zu den Agglomeratpartikeln sind sie nicht nanokristallin und besitzen stattdessen ein durchgehendes Kristallgitter, was in der Abbildung 5.12 und 5.13 verdeutlicht wurde.

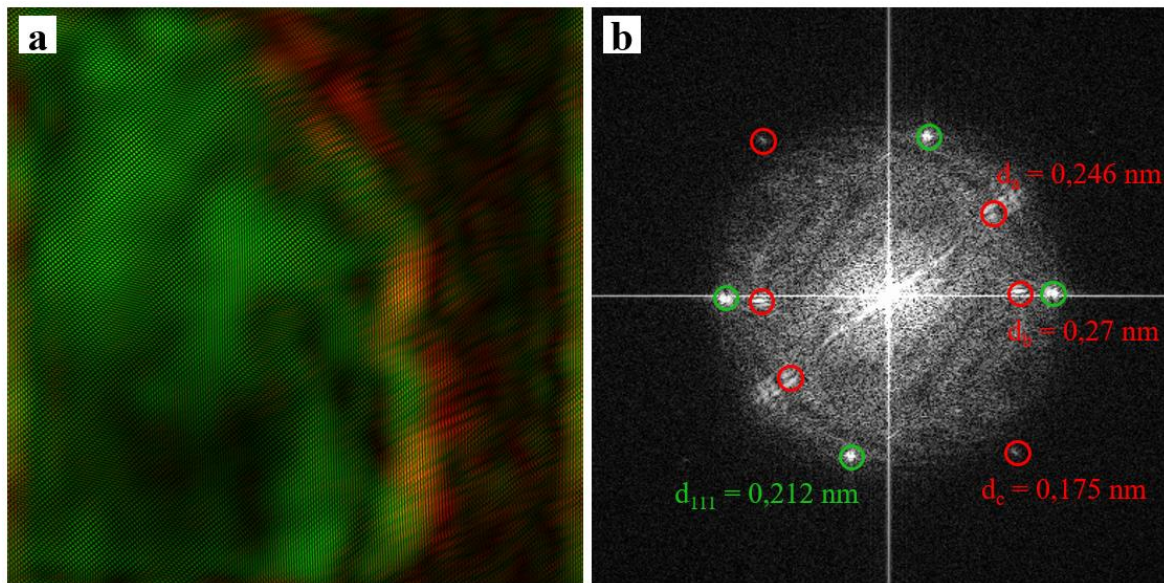


**Abbildung 5.12:** Hochauflösende TEM-Aufnahme der großen Partikel der Probe 4 zu Verdeutlichung der Kristallstruktur.

EDX-Messungen zur Identifizierung des Materials erwiesen sich als besonders schwierig, da die großen Partikel von HEA-Partikelverkettungen umgeben sind und keine Einzelmessungen durchgeführt werden konnten. Kleinflächige Messungen ergaben trotzdem keine Auffälligkeiten. Der Verdacht liegt nahe, dass es sich entweder um die von dem Programm herausgefilterten Elemente Kohlenstoff und Kupfer oder tatsächlich um High Entropy Alloy Nanopartikel handeln könnte.

Um Genaueres herauszufinden, soll die Kristallstruktur untersucht werden. Dazu wurde die TEM-Aufnahme aus Abbildung 5.12 bearbeitet, indem das FFT-Muster (Eng: „fast Fourier transform“) erzeugt wurde (Abbildung 5.13.b). Mit diesem Verfahren kann die Kristallstruktur im reziproken Raum anhand von Reflexen abgebildet werden, sodass die Identifizierung einzelner Netzebenen und die Bestimmung der Netzebenenabstände ermöglicht wird. Durch selektive Rücktransformation (invers-FFT) der grün und rot

markierten Bereiche (Abbildung 5.13.b), wird die Gitterstruktur der Oxidschicht und des Partikelkerns aufgezeigt (Abbildung 5.13.a, größer im Anhang).



**Abbildung 5.13:** (a) Invers-FFT des großen Partikels der Probe 4, wobei das rote Gebiet die Gitterstruktur der Oxidschale und das grüne Gebiet die Gitterstruktur des Partikelkerns verdeutlicht. (b) FFT-Muster des großen Partikels. Die Markierungen stellen die Netzebenen der Gitterstrukturen des Kerns und der Schale dar. (Beide Bilder wurden von Benjamin Zingsem mittels Mathematica erzeugt.)

Das FFT-Muster der Probe weist paarweise Reflexe auf, die der Gitterstruktur der Oxidschale (rot) und des Kerns (grün) zuzuordnen sind. Während der Elektronenstrahl in die  $\langle 011 \rangle$  Richtung zeigt, können die Partikelkern-Reflexe einem fcc-Gitter und der  $\langle 111 \rangle$  Netzebene mit einem Netzebenenabstand von  $d_{111} = 0,21 \text{ nm} \pm 0,008 \text{ nm}$  zugewiesen werden. Die Gitterkonstante des Partikelkerns ergibt sich durch folgende Beziehung:

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 0,21 \text{ nm} \cdot \sqrt{3} \approx 3,6 \text{ \AA}$$

Dieser Wert stimmt nahezu perfekt mit der Gitterkonstante des CrMnFeCoNi- High Entropy Alloy Volumenmaterials bei Raumtemperatur überein [Sch17]. Die anfänglichen Bedenken bezüglich dieser großen Partikel könnten somit widerlegt werden. Denn sowohl der fcc-Gittertyp als auch die Gitterkonstante gleichen dem Literaturwert. Sollte es sich also tatsächlich um die HEA-Partikel handeln, stellt sich die Frage, warum sich bei der Synthese neben den Agglomeraten derartig unterschiedliche Partikel ausbilden und warum dies nur bei der Probe 4 mit einer erhöhten Gasströmung vorzufinden ist.

Die Bestimmung der Gitterstruktur ist für die Schale auf diesem Weg nicht möglich. Die Punkte im FFT-Muster erscheinen unscharf und verschwommen, was auf die im Vergleich zum Partikelkern kleineren Kristallitgrößen und ihre unterschiedlichen Orientierungen

zurückzuführen sind. Dadurch nimmt zum einen die Intensität der Reflexe im Beugungsbild ab und zum anderen können nicht alle Reflexe eines Gittertyps aufgedeckt werden. Zudem ist anzumerken, dass für High Entropy Alloy- Systeme das Oxidationsverhalten nicht bekannt ist, was die Identifizierung zusätzlich erschwert. Um also die Netzebenen und die Gitterstruktur bestimmen zu können, muss zuvor die Zusammensetzung und der Aufbau der Oxidationsschale abgeschätzt werden. Dazu eignet sich die Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (Eng: „STEM“) mit ihrem räumlichen Auflösungsvermögen besonders gut.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist mithilfe einer Magnetronsputterquelle und der Inertgaskondensationsmethode erfolgreich die Synthese von CrMnFeCoNi- High Entropy Alloy Nanopartikel gelungen. Die vier unterschiedlichen Proben wurden mit dem Ziel erzeugt, den Einfluss der Syntheseparameter auf die Partikel aufzudecken und somit ein genaueres Verständnis über ein quinäres Nanopartikelsystem zu erlangen. Diese Vorarbeit soll dazu dienen, die Herstellung von magnetischen High Entropy Alloy Partikeln zu vereinfachen und experimentelle Richtgrößen festzuhalten.

Zur Analyse der morphologischen und strukturellen Eigenschaften und Identifizierung der Zusammensetzung der hergestellten Partikel wurde das Transmissionselektronenmikroskop und die energiedispersive Röntgenspektroskopie eingesetzt. Folgende Erkenntnisse wurden dadurch gewonnen:

Um den **Einfluss der Gaszusammensetzung** verdeutlichen zu können, wurde die Probe 1 bzw. 2 synthetisiert, wobei bis auf den Volumenfluss die folgenden Parameter nicht variiert wurden:  $p_{\text{Synt.}} = 0,5 \text{ mbar}$ ,  $P_{\text{Sputter}} = 250 \text{ W}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ . Für die Probe 1 ist ein Argongasfluss von  $f_{\text{Ar}} = 50 \text{ sccm}$  und die Probe 2 ein Argon-Helium-Gasgemisch von  $f_{\text{Ar}} = f_{\text{He}} = 50 \text{ sccm}$  eingesetzt worden.

Für die Probe 1 konnten Einzelpartikel, Agglomerate und Nukleationskeime festgestellt werden, wobei die durchschnittliche Partikelgröße bei  $d_p = 8,1 \text{ nm}$  liegt. Die breite Größenverteilung, welche einen Bereich von 2 nm bis 16 nm abdeckt, ist hierbei auf die unterschiedlichen Wachstumsstadien der Probenpartikel zurückzuführen. Auffällig ist der geringe Bedeckungsgrad mit  $\frac{510 \text{ Partikel}}{1 \mu\text{m}^2}$  und die deutlich erkennbare durchschnittlich 2,3 nm dicke Oxidschicht, die den Metallkern ummantelt. Es hat sich herausgestellt, dass Partikel unter einem Durchmesser von 6 nm vollständig durchoxidiert waren. Dieses Verhalten wurde ebenfalls an Eisennanopartikeln unter einer Partikelgröße von 8 nm beobachtet.

EDX-Messungen konnten eine nahezu äquiatomare Zusammensetzung der Probe bestätigen, wobei die Unsicherheitsangabe mit 0,2 % für Nanopartikelproben nicht realistisch ist und deshalb auf 2 % bis 3 % geschätzt wird. Zur Bestimmung der Kristallstruktur konnten leider keine hochauflösenden TEM-Aufnahmen durchgeführt werden. Es wird vermutet, dass es sich bei den Partikeln um amorphe Strukturen handelt.



Für die Probe 2 wurde aufgrund des gleichbleibenden Drucks und Zugabe des Heliums eine geringere Sputterausbeute erwartet. Wie sich erkenntlich machte, wurden unter diesen Bedingungen keine Partikel hergestellt. Fehler bei der Synthese sind hierbei auszuschließen, da Kontrollmaßnahmen vorgenommen wurden. Es lässt sich also vermuten, dass die geringe Ausbeute zu keinem übersättigten Metaldampf führte, weshalb die Nukleation von Keimen ausblieb.

Zur Analyse des **Temperatureinflusses** wurde die Probe 1 und 3 ( $p_{\text{Synt.}} = 0,5$  mbar,  $f_{\text{Ar}} = f_{\text{He}} = 50$  sccm,  $P_{\text{Sputter}} = 250$  W,  $t = 5$  min,  $T = 77$  K) miteinander verglichen. Sofort ist ein Unterschied im Bedeckungsgrad und dem Agglomerationsverhalten zu sehen. Die Temperatursenkung bewirkt die Steigerung der Sättigung, wodurch mehr Nukleationskeime und Partikel erzeugt wurden. Zusätzlich bewirkt die Übersättigung, dass die Agglomeration bereits bei kleineren Partikeldurchmessern beginnt. Zur Bestätigung wurden die Größenverteilungen des kritischen Durchmessers für beide Proben erstellt. Die Mittelwerte betragen  $d_{\text{Agg.1}}^* = 8,7$  nm bzw.  $d_{\text{Agg.3}}^* = 6,7$  nm. Weiterhin ist zu benennen, dass die Temperatur keinen Einfluss auf die Partikelzusammensetzung hat. Hochauflösende TEM-Aufnahmen zeigten für die Probe 3 nanokristalline Strukturen auf.

Schlussendlich wurde der **Einfluss der Gasströmung** analysiert. Dazu wurde die Probe 3 und 4 mit  $f_{\text{Ar}} = f_{\text{He}} = 50$  sccm,  $P_{\text{Sputter}} = 250$  W,  $t = 5$  min,  $T = 77$  K synthetisiert, wobei die Drücke bei  $p_3 = 0,5$  mbar und  $p_4 = 1$  mbar lagen. Mit dem Anstieg des Drucks konnte das Verschwinden von kleinen Agglomeraten und die Bildung von stark verbundenen langkettigen Partikelgefügen beobachtet werden. Dieses Verhalten ist auf die höhere Partikeldichte und Stoßwahrscheinlichkeit für die Probe 4 zurückzuführen.

Die Kristallstruktur der kleinen Agglomeratpartikeln beider Proben sind nanokristallin. Jedoch sind Unterschiede in der Zusammensetzung festzustellen. Die Probe 4 zeigt deutlich nähere Werte eines äquiatomaren Verhältnisses als die Probe 3 auf. Dies liegt trotzdem im Rahmen der abgeschätzten Unsicherheit von 2 %. Vermutlich wurde ein konzentrierterer Partikelbereich zur EDX-Messung analysiert.

Wichtig ist ebenfalls zu erwähnen, dass Partikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von  $\overline{d_p} = 37,5$  nm vorgefunden wurden, die sich deutlich von den kleinen Agglomeratpartikeln unterscheiden. Ihre homogene Kristallstruktur, Größe und ihr durchsichtiges Erscheinungsbild in den TEM-Aufnahmen, lassen anfangs vermuten, dass es sich um Fremdpartikel oder organische Verschmutzungen handeln muss. Jedoch wurde durch die Erzeugung des FFT-Musters der Gittertyp als fcc und die Gitterkonstante mit  $a \approx 3,6$  Å

bestimmt. Diese Eigenschaften der Partikel gleichen dem Literaturwert für das CrMnFeCoNi-Volumenmaterialien. Wenn es sich tatsächlich um HEAs handeln sollte, stellt sich die Frage, warum eine Druckerhöhung die Entstehung von solchen Partikeln hervorruft. Ergebnisse der Oxidschicht-Kristallstruktur konnten aufgrund der unzureichenden Daten nicht erlangt werden, weshalb die Raster-Transmissionselektronenmikroskopie zur Analyse der Zusammensetzung der Oxidschale vorgeschlagen wird.

Interessant ist zu sehen, dass die außergewöhnlichen Eigenschaften von High Entropy Alloys, bis auf vereinzelt in Probe 4, nicht beobachtet wurden. Weder sind die Partikel korrosionsbeständig, noch hat sich eine einphasige Legierung mit einheitlicher Kristallstruktur gebildet. Trotz allem entsprechen die hergestellten Proben der zusammensetzungs-basierten Definition und können auch als solches kategorisiert werden.

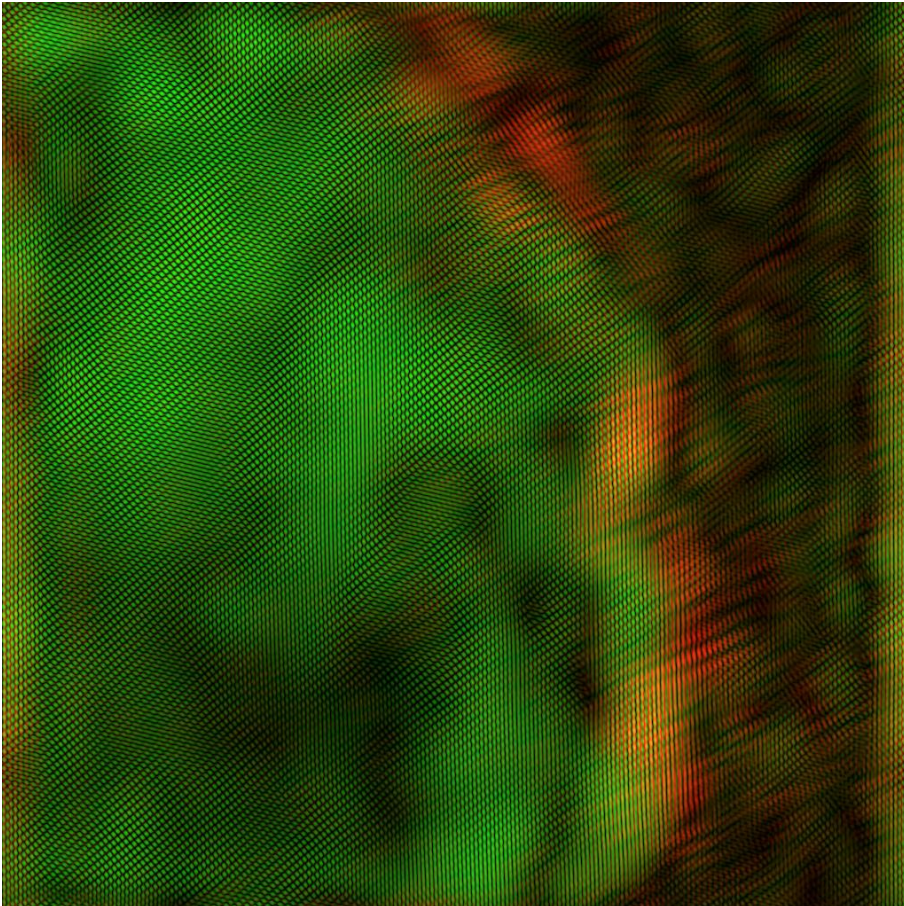
Zur Analyse der im Kapitel 2.1 benannten willkürlichen Gitterbesetzung der Metallatome, konnte erfreulicherweise eine Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung begonnen werden. Hierbei ermöglicht die Atome Probe Tomography die Identifikation jedes einzelnen Gitterpunkts der Probe 3 ( $p_3 = 0,5$  mbar,  $f_{Ar} = f_{He} = 50$  sccm,  $P_{Sputter} = 250$  W,  $t = 5$  min,  $T = 77$  K). Jedoch steht dieses Analyse noch bevor, wodurch keine Ergebnisse in dieser Arbeit vorgestellt werden konnten.

Das nächste mögliche Ziel wäre die gezielte Dotierung des CrMnFeCoNi-Nanopartikel mit Stickstoffatomen, um anknüpfend an Prof. Dr. Mehmet Acets [Ace19] Entdeckung bezüglich des Anti-Invar Effekts in High Entropy Alloys, ferromagnetische Eigenschaften hervorzurufen. Jedoch stellt sich die Frage, welche Probe sich dafür besser eignet. Aus diesem Grund ist eine genauere Analyse der vermeidlich großen HEA-Partikel notwendig. Dazu muss die Probe 4 auf ihre Reproduzierbarkeit, Zusammensetzung (mithilfe des STEMs) und Gestalt (mithilfe der 3D-Tomographie) überprüft werden, um weiteres Handeln dementsprechend festzulegen. Selbst wenn sich diese Partikel als HEA-Partikel bewahrheiten, ist ihre Isolation mit der verwendeten Syntheseanlage nicht möglich. Ist das Gegenteil festzustellen, so eignen sich die Prozessbedingungen der Probe 3 ( $p_{Synt.} = 0,5$  mbar,  $f_{Ar} = f_{He} = 50$  sccm,  $P_{Sputter} = 250$  W,  $t = 5$  min,  $T = 77$  K) besser. Die schmale Größenverteilung und das Agglomerationsverhalten liefern die besten Ergebnisse unter allen vier Proben.

# Anhang

Anzahl	Probe 1: Oxidschichtdicke [nm]	Probe 4: Partikeldurchmesser der großen Partikel [nm]
1	2,7	29,4
2	2,9	38,9
3	2,4	22,1
4	2,5	21,8
5	3,6	27,2
6	2,5	34,1
7	2,7	39,9
8	2,2	27,0
9	2,5	46,6
10	2,4	55,4
11	1,9	31,6
12	1,4	40,0
13	2,8	29,3
14	1,7	55,6
15	1,9	39,3
16	2,4	49,3
17	1,6	59,3
18	2,0	24,2
19	2,1	30,0
20	2,5	44,0
21	1,7	29,1
22	2,7	46,0
23	2,2	40,0
24	2,3	29,3
25	3,6	46,0
26	2,5	35,5
27	1,9	54,8
28	2,6	25,6
29	2,6	28,3
30	1,9	59,0
31	1,6	54,2
32	2,1	58,4
33	2,5	37,3
34	2,2	46,1
35	2,2	39,7
36	2,0	43,5
37	3,1	28,2
38	2,3	19,1
39	1,9	28,7
40	2,8	35,5
41	2,1	23,9
42	1,6	24,9
43	1,8	42,4
44	3,1	37,8

45	2,8	19,4
46	2,6	45,5
47	2,2	38,0
48	2,0	24,7
49	1,8	51,5
50	1,9	21,7



*Abbildung 5.13.a: Invers-FFT der großen Partikel der Probe 4. Erstellt von Benjamin Zingsem.*

# Literaturverzeichnis

- [Ace19] M. Acet: *Inducing strong magnetism in Cr<sub>20</sub>Mn<sub>20</sub>Fe<sub>20</sub>Co<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub> high-entropy alloys by exploiting its anti-Invar property*. AIP Advances, Band 9 (2019), S. 095037, ISSN 2158-3226
- [Ale97] H. Alexander: *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. Stuttgart: Teubner, DOI: 10.1007/978-3-663-12296-8
- [Bau17] J. Bauch, R. Rosenkranz: *Physikalische Werkstoffdiagnostik. EDX-Energiedispersive Röntgenspektroskopie*. Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017, DOI: 10.1007/978-3-662-53952-1\_30
- [Can04] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent: *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*. Elsevier, DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257
- [Che06] P. A. Chernavskii, N. V. Peskov, A. V. Mugtasimov, V. V. Lunin: *Oxidation of metal nanoparticles: Experiment and model*. Russian Journal of Physical Chemistry B, DOI: 10.1134/S1990793107040082
- [Els14] A. Elsukova: *Phase segregation in Fe-Cu(Ag) and diffusion enhancement in FePt-Cu gas-phase nanoparticles prepared by DC magnetron sputtering*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen
- [Fed06] J. Feder, K.C. Russell, J. Lothe, G.M. Pound: *Homogeneous nucleation and growth of droplets in vapours*. Advances in Physics, DOI: 10.1080/00018736600101264
- [Fla95] R.C. Flagan, M.M. Lunden: *Partikle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase*. Elsevier, DOI: sättigung
- [Gra16] P. Grammatikopoulos, S. Steinhauer, J. Vernieres, V. Singh: *Nanoparticle design by gas-phase synthesis*. Advances in Physics: X, DOI: 10.1080/23746149.2016.1142829
- [Guo11] S. Guo, C. Ng, J. Lu, C. T. Liu: *Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys*. Journal of Applied Physics, DOI: 10.1063/1.3587228

- [He15] J.Y. He, H. Wang, H.L. Huang, X.D. Xu, M.W. Chen, Y.Wu, X.J. Liu, T.G. Nieh, K. An, Z.P. Lu: *A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties*. Elsevier, DOI: 10.1016/j.actamat.2015.08.076
- [Hor09] E. Hornbogen, B. Skrotzki: *Elektronenbeugung*. Springer-Verlag Auflage 3, DOI: 10.1007/978-3-540-89946-4\_3
- [Hor19] E. Hornbogen, H. Warlimont, B. Skrotzki: *Metalle: Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen*. Springer-Verlag Auflage 7, DOI: 10.1007/978-3-662-57763-9
- [Hut18] Y. Huttel, L. Martínez, A. Mayoral, I. Fernández: *Gas-phase synthesis of nanoparticles: present status and perspectives*. MRS Communications, DOI: 10.1557/mrc.2018.169
- [Jos05] M. Jose-Yacaman, C. Gutierrez-Wing, M. Miki, D.Q. Yang, K.N. Piyakis, E. Sacher: *Surface Diffusion and Coalescence of Mobile Metal Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B, DOI: 10.1021/jp0509459
- [Kel00] P.J. Kelly, R.D. Arnell: *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Elsevier, DOI: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X
- [Mar09] M. Gracia-Pinilla, E. Martínez, G. Silva Vidaurri, E. Pérez-Tijerina: *Deposition of Size-Selected Cu Nanoparticles by Inert Gas Condensation*. Nanoscale Research Letter, DOI: 10.1007/s11671-009-9462-z
- [Mir17] D.B. Miracle: *High-Entropy Alloys: A Current Evaluation of Founding Ideas and Core Effects and Exploring “Nonlinear Alloys”*. The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, DOI: 10.1007/s11837-017-2527-z
- [Mur14] B.S. Murty, J.W. Yeh and S. Ranganathan: *High-Entropy Alloys*. Elsevier, DOI: 10.1016/C2013-0-14235-3
- [Pic16] E.J. Pickering, N.G. Jones: *High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects*. International Materials Reviews, DOI: 10.1080/09506608.2016.1180020

- [Rei08] L. Reimer, H. Kohl: *Transmission Electron Microscopy*. Springer-Verlag, DOI: 10.1007/978-0-387-34758-5
- [Rus84] J.C. Russ: *Fundamentals of Energy Dispersive X-Ray Analysis*. Elsevier; DOI: 10.1016/C2013-0-04162-X
- [Sch17] O. Schneeweiss, M. Friák, M. Dudová, D. Holec, M. Šob, D. Kriegner, V. Holý, P. Beran, E.P. George, J. Neugebauer, A. Dlouhý: *Magnetic properties of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy*. Physical Review B, DOI: 10.1103/PhysRevB.96.014437
- [Sen17] D.B. Miracle, O.N. Senkov: *A critical review of high entropy alloys and related concepts*. Elsevier, DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081
- [Sla04] J.C. Slater: *Atomic Radii in Crystals*. The Journal of Chemical Physics, DOI: 10.1063/1.1725697
- [Sta03] S. Stappert: *FePt-Nanopartikel aus der Gasphase: Herstellung, Struktur und Magnetismus*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen
- [Stö02] P. Stöckel: *Homogene Nukleation in levitierten Tröpfchen aus stark unterkühltem H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O*. Dissertation, Freie Universität Berlin, DOI: 10.17169/refubium-11954
- [Tod15] I. Toda-Caraballo, J.S. Wróbel, S.L. Dudarev, D. Nguyen-Manh, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo: *Interatomic spacing distribution in multicomponent alloys*. Elsevier, DOI: 10.1016/j.actamat.2015.07.010
- [Tsa13] K.Y. Tsai, M.H. Tsai, J.W. Yeh: *Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys*. Elsevier, DOI: 10.1016/j.actamat.2013.04.058
- [Wu18] Q. Wu, Z. Wang, F. He, L. Wang, J. Luo, J. Li, J. Wang: *High Entropy Alloys: From Bulk Metallic Materials to Nanoparticle*. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2018, DOI: 10.1007/s11661-018-4802-1
- [Ye16] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang: *High-entropy alloy: challenges and prospects*. Elsevier, DOI: 10.1016/j.mattod.2015.11.026

- [Yeh04] J.W. Yeh, S. Chen, S. Lin, et al.: *Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes*. Advanced Engineering Materials, DOI: 10.1002/adem.200300567
- [Yeh05] J.W. Yeh, Y.L. Chen, S.J. Lin, S.K. Chen: *High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation*. Material Science and Engineering, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1
- [Yeh13] J.W. Yeh: *Alloy Design Strategies and Future Trend in High-Entropy Alloys*. The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, DOI: 10.1007/s11837-013-0761-6
- [Zha08] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, P. K. Liaw: *Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys*. Advanced Engineering Materials, DOI: 10.1002/adem.200700240
- [Zha18] W. Zhang, P. K. Liaw, Y. Zhang: *Science and technology in high-entropy alloys*. Science China Materials, DOI: 10.1007/s40843-017-9195-8
- [Zhd17] Vladimir P. Zhdanov: *Oxidation of metal nanoparticles with the grain growth in the oxide*. Elsevier, DOI: 10.1016/j.cplett.2017.02.042



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen besonderen Dank an diejenigen aussprechen, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zuerst bedanke ich mich herzlichst bei Herrn Prof. Dr. Michael Farle für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe sowie die Ermöglichung der Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf.

Dr. Paraskevas Kontis am Max-Planck-Institut danke ich für die Annahme des Angebots der Zusammenarbeit und die noch bevorstehende Analyse der im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Partikel.

Mein Dank gilt auch Dr. Natalia Shkodich am Merzhanov Institut für strukturelle Makrokinetik und Materialwissenschaften, die mit ihrem Team das High Entropy Alloy Target produziert hat.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Dr. Marina Spasova und Prof. Dr. Mehmet Acet, die mich während dieser Arbeit begleitet haben und mir mit Rat und Tat zu meiner Seite standen. Zusätzlich bedanke ich mich für ihre hilfreichen Einweisungen, die ich für die Syntheseanlage, das Transmissionselektronenmikroskop und die energiedispersive Röntgenspektroskopie erhalten habe.

Dr. Detlef Spoddig, Dipl. Phys. Ing. Michael Vennemann und Phillip Kükenbrink danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei den Wartungsarbeiten an der Syntheseanlage.

Zuletzt möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Farle bedanken, die mich herzlich aufgenommen und mir stets ihre Hilfsbereitschaft angeboten haben.

# Eidesstaatliche Versicherung

„Ich versichere an Eides statt durch meine Unterschrift, dass ich die vorstehende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und alle Stellen, die ich wörtlich oder annähernd wörtlich aus Veröffentlichungen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht habe, mich auch keiner anderen als der angegebenen Literatur oder sonstiger Hilfsmittel bedient habe. Die Arbeit hat in dieser oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.“

Oberhausen, den 10.02.2020

---

(Inci Nur Sahin)