

**Bernd Lorenzoni**

**Zeitdifferentielle Dilatometrie zur  
Untersuchung von Leerstellen in  
hochdotiertem Silizium und interme-  
tallischen Verbindungen**

**DIPLOMARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Diplom-Ingenieur

Diplomstudium Technische Physik



**Technische Universität Graz**

Betreuer:

Univ.-Doz. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Wolfgang Sprengel  
Institut für Materialphysik

Graz, August 2010

# Kurzfassung

Gegenstand der Arbeit war die Untersuchung thermischer Leerstellen in mit Phosphor hochdotiertem Silizium ( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ ), intrinsischem Silizium und Eisen-Aluminium Legierungen (B2-Fe<sub>55</sub>Al<sub>45</sub> und B2-Fe<sub>61</sub>Al<sub>39</sub>) mit Hilfe der Dilatometrie. Zur Anwendung kamen dabei drei unterschiedliche Dilatometertypen: ein an der Universität Stuttgart entwickeltes Laserdilatometer und zwei kommerzielle Schubstangendilatometer unterschiedlicher Konstruktion (ein horizontales Einfach-Dilatometer und ein vertikales Doppeldilatometer). Die Ergebnisse werden sowohl hinsichtlich der absoluten Genauigkeit der unterschiedlichen Dilatometertypen sowie mit Ergebnissen aus Positronenlebensdauermessungen an diesen Materialien diskutiert.

Die Siliziumproben wurden mit allen drei Dilatometern untersucht und die Ergebnisse in Bezug auf Unterschiede bezüglich Materialzusammensetzung und Messprinzip verglichen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnten keine thermischen Leerstellen im hochdotierten Silizium nachgewiesen werden. Die Eisen-Aluminium Legierungen wurden ausschließlich mit dem Schubstangendilatometer mit vertikaler Anordnung untersucht. Die Ergebnisse bestätigen bzw. erweitern Ergebnisse vorangegangener Arbeiten mit Laserdilatometrie und Positronenlebensdauermessungen.

## Abstract

The aim of the work was the investigation of thermal vacancies in silicon with a high concentration ( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ ) of phosphorous as dopant, of intrinsic silicon, and of iron-aluminum intermetallic compounds (B2-Fe<sub>55</sub>Al<sub>45</sub> and B2-Fe<sub>61</sub>Al<sub>39</sub>) by dilatometry. For this purpose three different dilatometers were used: a laser dilatometer developed at the University of Stuttgart and two commercially available pushrod dilatometers of different construction (a horizontal single-dilatometer and a vertical double-dilatometer). The results are discussed regarding the accuracy of the different types of dilatometers and compared to results from positron life-time measurements of these materials.

The silicon samples were examined with all three types of dilatometers and the results were compared regarding the measurement principle and specimen composition. With respect to the accuracy which was the highest for the laser dilatometer no thermal vacancies in the doped silicon could be detected. The iron aluminum intermetallics were exclusively investigated with the pushrod dilatometer with vertical arrangement. The results confirmed and extended the results of earlier works done by laser dilatometry and positron life-time measurements.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen.....	2
2.1	Leerstellen in intermetallischen Verbindungen .....	2
2.2	Leerstellen in dotiertem Silizium.....	4
2.3	Leerstellen in intrinsischem Silizium .....	9
2.4	Zeitdifferentielle Dilatometrie zur Messung von Leerstellenkonzentrationsänderungen .....	10
3	Experimentelles Vorgehen .....	17
3.1	Konstruktion und Aufbau der Dilatometer .....	17
3.2	Herstellung und Präparation der Proben.....	26
3.3	Vorbereitungen zu den Messungen im Laserdilatometer.....	32
3.4	Vorgehensweise bei den Messungen.....	39
4	Auswertungen und Ergebnisse der Messungen .....	41
4.1	Messungen an phosphordotiertem und intrinsischem Silizium.....	41
4.2	Messungen an $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ und $\text{Fe}_{61}\text{Al}_{39}$ .....	57
5	Zusammenfassung.....	71
	Literaturverzeichnis .....	73
	Danksagung .....	75

# 1 Einleitung

Thermische Leerstellen tragen in vielen Materialien wesentlich zu deren physikalischen Eigenschaften bei. Die genaue Erforschung von Defekten dieser Art ist für das Verständnis der daraus resultierenden Materialeigenschaften von zentraler Bedeutung. Diffusionseigenschaften, wie beispielsweise die Diffusionsgeschwindigkeit, hängen in vielen Festkörpern neben der Temperatur auch stark von der Leerstellenkonzentration ab. In Folge der Diffusion können sich Materialeigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit, das Korrosionsverhalten oder die Bruchfestigkeit ändern. Neben der absoluten Leerstellenkonzentrationen sind auch die Art und Struktur dieser Defekte, die Entstehung und Vernichtung der Leerstellen in den Quellen und Senken als auch die Diffusion der Leerstellen im Kristall bzw. in den Kristalliten Gegenstand der Forschung.

Zur Erforschung von thermischen Leerstellen und der damit verbundenen Effekte stehen eine Reihe unterschiedlicher Messsysteme zur Verfügung. Neben Diffusions- und Beugungsuntersuchungen sind Messungen der Positronenlebensdauer, sowohl konventionell als auch mit Positronenstrahlen, für die Untersuchungen sehr gut geeignet. Über die Dopplerverbreiterung bei den Positronenlebensdauermessungen kann auch die chemische Umgebung der Leerstellen bestimmt werden, allerdings sind diese Untersuchungen unter normalen Laborbedingungen sehr zeitaufwendig. Schnelle Konzentrationsänderungen sind daher kaum messbar. Mittels dilatometrischer Messmethoden kann zwar die chemische Umgebung der Leerstellen nicht direkt bestimmt werden, aber schnelle Konzentrationsänderungen sind damit sehr gut messbar.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zur Untersuchung thermischer Leerstellen ausschließlich dilatometrische Messmethoden angewendet und die Ergebnisse werden sowohl im Bezug auf die unterschiedlichen Messmethoden als auch auf unterschiedliche Materialien bzw. Materialzusammensetzungen verglichen.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Leerstellen in intermetallischen Verbindungen

Geordnete intermetallische Verbindungen, wie TiAl, NiAl und FeAl, sind Legierungen, die aufgrund ihrer besonderen Materialeigenschaften ein hohes Anwendungspotenzial haben. Besonders FeAl Verbindungen können aufgrund ihrer guten Hochtemperatureigenschaften als Strukturmaterial bei hohen Temperaturen verwendet werden. Zu ihren besonderen Eigenschaften zählen auch die hohe Festigkeit, ihr relativ zu anderen Materialien geringes Gewicht und ihre hohe Korrosionsbeständigkeit [1-5].

Um makroskopische Eigenschaften der intermetallischen Verbindungen verstehen zu können, sind Kenntnisse über ihren atomaren Aufbau und das Verhalten atomarer Defekte unerlässlich. Zu diesen makroskopischen Eigenschaften zählen unter anderem die Bruchfestigkeit, die zeit- und temperaturabhängige, plastische Verformung unter Last (Kriechen), sowie Alterungs- und Diffusionsprozesse. Die Fließspannungsanomalie bei hohen Temperaturen von B2-FeAl lässt sich beispielsweise auf nicht im thermischen Gleichgewicht befindliche Leerstellen zurückführen [6,7].

Bei Leerstellen in intermetallischen Verbindungen müssen zwei Typen unterschieden werden. Neben konstitutionellen Leerstellen in geordneten intermetallischen Verbindungen, die aufgrund der Kompensation von un-stöchiometrischen Zusammensetzungen auftreten können um die geordnete Struktur aufrecht zu erhalten existieren auch thermische Leerstellen. Die Konzentration an konstitutionellen Leerstellen kann die Konzentration an thermischen Leerstellen übersteigen, wie zum Beispiel in aluminiumreichen NiAl Verbindungen [8]. Klar unterscheiden muss man auch zwischen konstitutionellen Leerstellen und eingeschreckten oder Rest-Leerstellen, die aufgrund ihrer geringen Mobilität bei tiefen Temperaturen nach raschem Abschrecken von hohen Temperaturen in der Verbindung bestehen bleiben. Auch diese können hohe Konzentrationen erreichen und sich so auf die mechanischen Eigenschaften des Materials auswirken [9, 10].

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Eisen Aluminium Legierungen ( $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$  und  $\text{Fe}_{61}\text{Al}_{39}$ ) kristallisieren in der B2-Struktur. Diese leitet sich aus der kubisch raumzentrierten Struktur ab, die eine geringere Packungsdichte als die kubisch flächenzentrierte Struktur aufweist. Die B2-Struktur besteht aus zwei kubisch primitiven Untergittern, die in [111] Richtung gegeneinander verschoben sind. Besteht ein Mischungsverhältnis von 1:1 besitzt ein Übergangsmetallatom (Eisen) auf einem dieser Untergitter als nächste Nachbarn (NN) nur Aluminiumatome des anderen Untergitters, sodass die Diffusion von Leerstellen oder Atomen nicht einfach über NN-Sprünge stattfinden kann ohne dass die Ordnung zerstört wird. Die Bewegung von Atomen der Untergitter muss in einer Weise korreliert sein, dass die Ordnung der B2-Struktur nicht gestört wird. Diskutiert werden Diffusionsmechanismen, bei denen übernächste Nachbarsprünge, eine Abfolge von 6 NN-Sprüngen („six jump cycle“) oder korrelierte Sprünge mehrerer Atome in antistructure-bridge Mechanismen [11] eine Rolle spielen.

Wegen der hohen Konzentration an thermischen Leerstellen können unter Umständen auch Doppel-leerstellen maßgeblich beteiligt sein [12].

Bei einer von der Stöchiometrie abweichenden Zusammensetzung der Legierung wird ein Überschuss der einen Komponente durch konstitutionelle Leerstellen der anderen Komponente oder durch Atome, die sich auf dem fremden Untergitter befinden (Antistrukturatome) ausgeglichen [13].

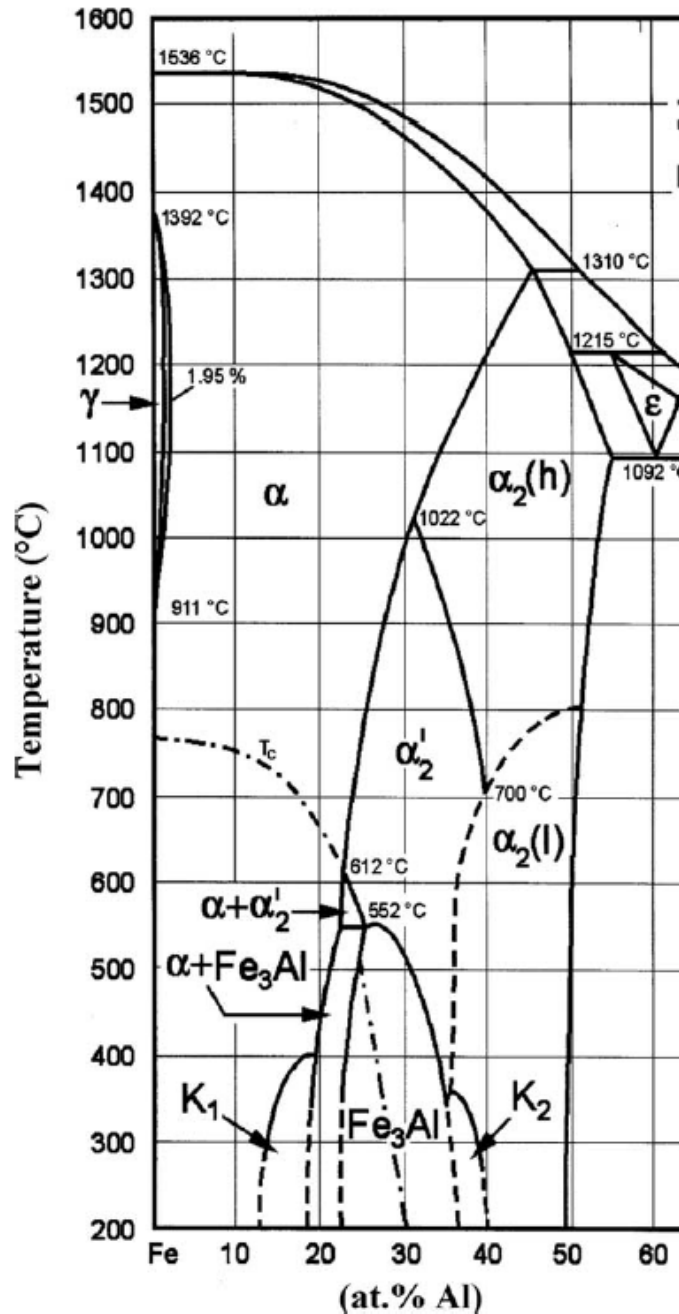


Abb. 1: Ausschnitt aus dem Eisen-Aluminium Phasendiagramm nach Kubaschewski [14 bzw. 15]. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Fe<sub>55</sub>Al<sub>45</sub> und Fe<sub>61</sub>Al<sub>39</sub> Proben waren demnach im Bereich der erreichten Messtemperaturen von 420°C bis 700°C keine Effekte aufgrund von Phasenübergängen zu erwarten.

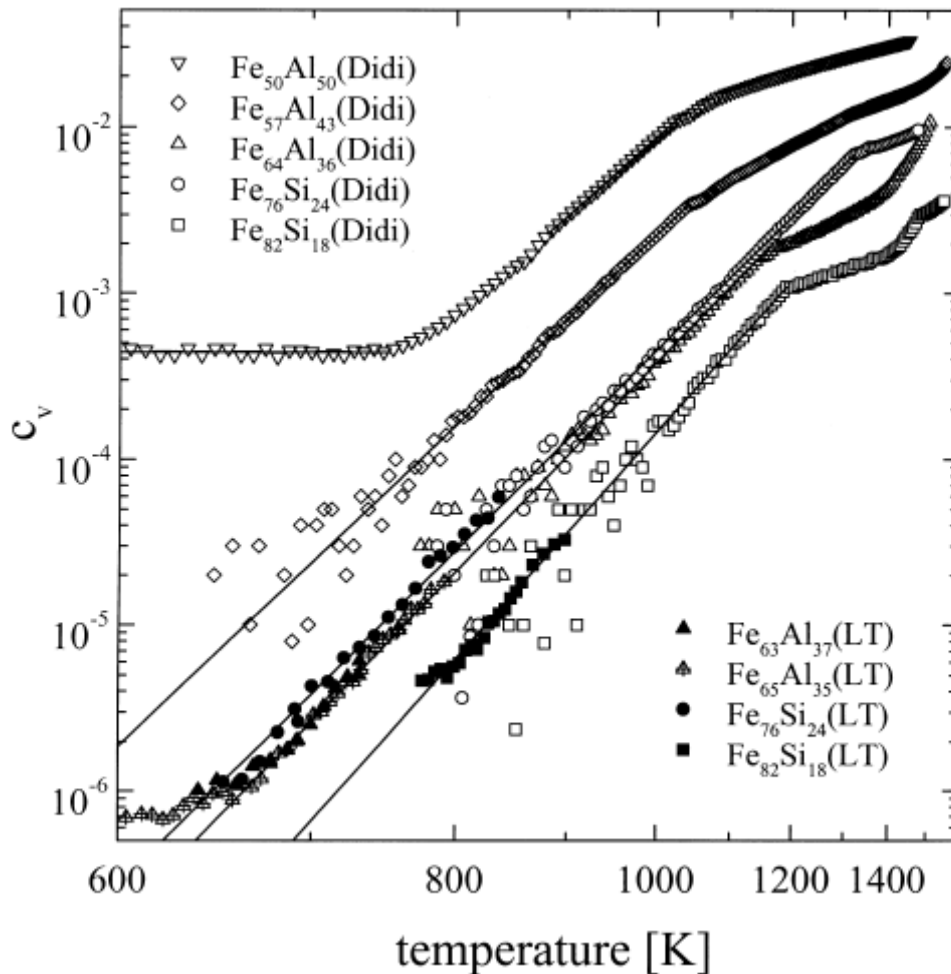


Abb. 2: Absolute Konzentration von Leerstellen in verschiedenen FeAl- und FeSi-Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Werte wurden mittels differentieller Dilatometrie (DiDi) und Positronenlebensdauermessungen (LT) ermittelt. Deutlich zu erkennen ist die starke Abhängigkeit der Leerstellenkonzentration von der Temperatur und der Legierungszusammensetzung [16].

## 2.2 Leerstellen in dotiertem Silizium

Eine wesentliche Verkleinerung von elektronischen Bauelementen wie siliziumbasierten Feldeffekttransistoren ist nur möglich, wenn die Konzentration der Dotierungsatome im Source und Drain Bereich drastisch erhöht wird, um so eine ausreichende Konzentration von freien Ladungsträgern zu gewährleisten. Allerdings treten ab Dotierungskonzentrationen von ca.  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  fundamentale Materialprobleme auf. Die Konzentration an freien Elektronen vergrößert sich dann nicht mehr linear mit der Dotierungskonzentration, was auf die Bildung von inaktiven Dotierungselement-Clustern oder anderen Kompensationseffekten zurückzuführen ist (elektrische Deaktivierung). Des Weiteren erhöht sich die Diffusion ab einer Konzentration von  $3 \cdot 10^{20}\text{cm}^{-3}$  drastisch, da neue Diffusionsmechanismen dominant werden [17].



Die erhöhte elektrische Deaktivierung in beispielsweise mit Arsen dotiertem Silizium und die verstärkte Diffusion von Arsen wird vermutlich durch die Entstehung von Leerstellen-Dotierungsatom Komplexen verursacht. Theoretische Berechnungen zeigen, dass eine Leerstelle umgeben von Dotierungsatomen eine negative Bildungsenergie aufweist und dass diese Komplexe bei allen Dotierungskonzentrationen auftreten können [18, 19]. Die Bildung dieser Defekte ist durch die Diffusion des Arsens beschränkt. Bei hohen Dotierungskonzentrationen wird allerdings die Diffusion eines Leerstelle-Arsenatom Paares (V-As) in der Nähe eines weiteren Arsenatoms deutlich verstärkt (vacancy percolation model) [20, 21]. Die V-As<sub>2</sub> Komplexe sind ebenfalls schon bei relativ niedrigen Temperaturen mobil, wodurch sich V-As<sub>n</sub> Komplexe höherer Ordnung bilden [19, 22]. Solche Defekte wurden mittels Positronenannihilation nachgewiesen [23], wobei V-As<sub>3</sub> Komplexe in nach dem Czochralski-Verfahren hergestelltem Silizium bis zu einer Dotierungskonzentration von  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  am häufigsten auftreten. Die Konzentration der V-As<sub>3</sub> Komplexe beträgt allerdings nur 0,1% der gesamten Arsenkonzentration im Material [24].

Auch in durch Molekularstrahl-Epitaxie hergestelltem Silizium konnten durch Positronenannihilations- und Hall-Effekt Widerstandsmessungen bei Dotierungskonzentrationen über  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  V-As<sub>3</sub> Komplexe als Hauptdefektart nachgewiesen werden [25], wobei deren Konzentration hinreichend groß für die elektrische Deaktivierung ist. Des Weiteren wurde die Existenz von V<sub>2</sub>-As<sub>5</sub> Komplexen nachgewiesen. Beide Defektarten zerfallen bei 1073 bzw. 1173K, eine rasche Abkühlung von oberhalb dieser Temperaturen führt zur niedrigsten Konzentration dieser Defekte im Material. Dies ist wiederum auf die verringerte Diffusion bei raschem Abkühlen zurückzuführen, bei verringerten Abkühlgeschwindigkeiten bilden sich die zuvor genannten Komplexe erneut. Auch die Möglichkeit einer elektrischen Deaktivierung aufgrund von Arsenpaaren ohne Leerstellen wurde untersucht [26, 27].

Positronenlebensdauer-messungen wurden auch an Silizium, das durch Molekularstrahlepitaxie mit Antimon-Dotierung hergestellt wurde, durchgeführt, wobei auch hier die Leerstellenkonzentration mit steigender Dotierungskonzentration zunimmt. Wurde die Molekularstrahlepitaxie unter 600K durchgeführt, zeigte sich eine elektrische Kompensation erst ab einer Dotierungskonzentration von  $10^{21}\text{cm}^{-3}$  [28]. Bei Glühen des Materials im Bereich von 400K bis 600K entstehen V-Sb<sub>2</sub> und V-Sb<sub>3</sub> Komplexe. V-Sb<sub>2</sub> Komplexe sind bis 700K stabil, V-Sb<sub>3</sub> Komplexe entstehen erst ab 600K. Letztere bilden sich direkt bei der Molekularstrahlepitaxie erst ab 700K [29].

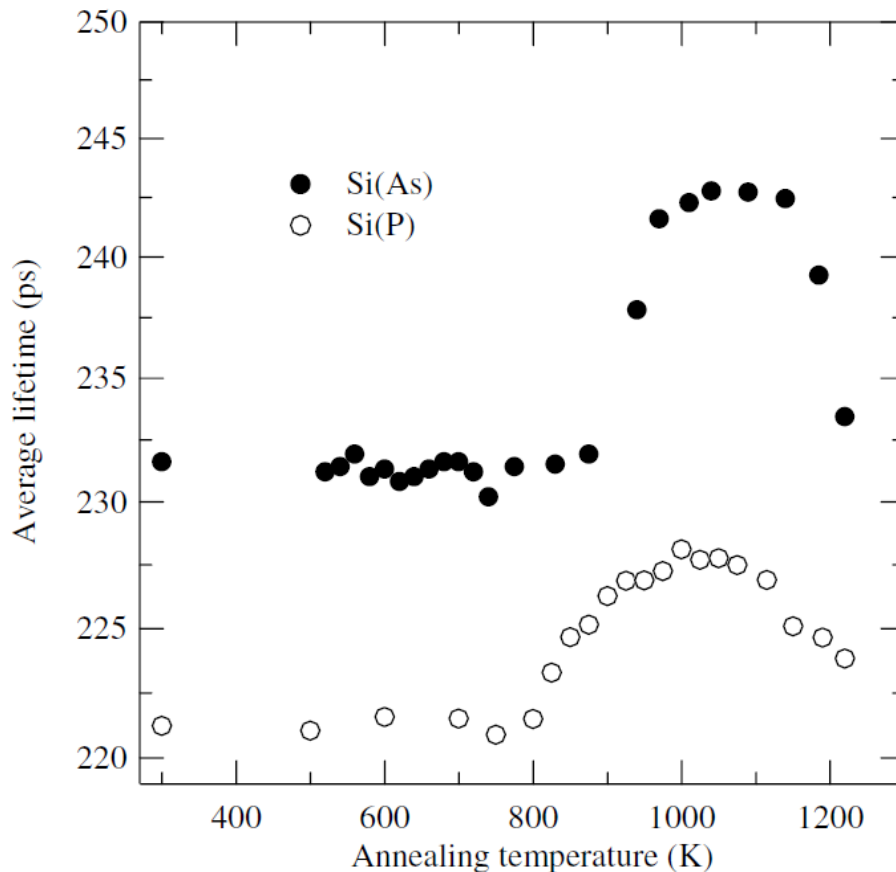


Abb. 3: Mittlere Positronenlebensdauer in Abhängigkeit von der Glüh­temperatur in mit Arsen (ge­füllte Kreise) und Phosphor (offene Kreise) dotiertem Silizium. Die Proben wurden für 30 Minuten bei der jeweiligen Temperatur gehalten (isochrone Glühung), die Lebensdauer­messung wurde im Anschluss daran bei Raumtemperatur durchgeführt [30].

In einer weiteren Arbeit wurden die Bildung und die Struktur von hoch Arsen- und Phosphor-dotiertem Silizium (jeweils  $10^{20}\text{cm}^{-3}$ ) mittels Positronenlebensdauer­messungen genauer untersucht [30]. In nach dem Czochralski-Verfahren her­gestelltem Silizium mit Arsen-Dotierung beträgt die natürliche Konzentration an V-As<sub>3</sub> Komplexen ca.  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ , in Phosphor-dotiertem Silizium weniger als  $10^{16}\text{cm}^{-3}$  [24]. Diese Materialien wurden isochron für 30 Minuten bei verschiedenen Temperaturen geg­löh­et und im Anschluss daran bei Raumtemperatur untersucht. Es zeigte sich, dass sich die mittlere Positronenlebensdauer in Phosphor-dotiertem Silizium ab einer Glüh­temperatur von 800K, in Arsen-dotiertem ab 900K erhöhte (Abb. 3). Diese Erhöhung der Lebensdauer ist auf die Bildung von Ein­fach­leerstellen zurückzuführen, die wiederum als V-As<sub>3</sub> bzw. als V-P<sub>3</sub> Komplexe identifiziert werden konnten. Ab ca. 1100K dissoziieren diese Komplexe, nach Abb. 3 auch schon ab 900K wieder. Stabile Leerstellenkomplexe können sich also erst beim Abkühlen von Temperaturen oberhalb dieser Tempe­raturen bilden, wie dies bereits für Proben gezeigt wurde, die durch Molekularstrahlepitaxie her­gestellt wurden.

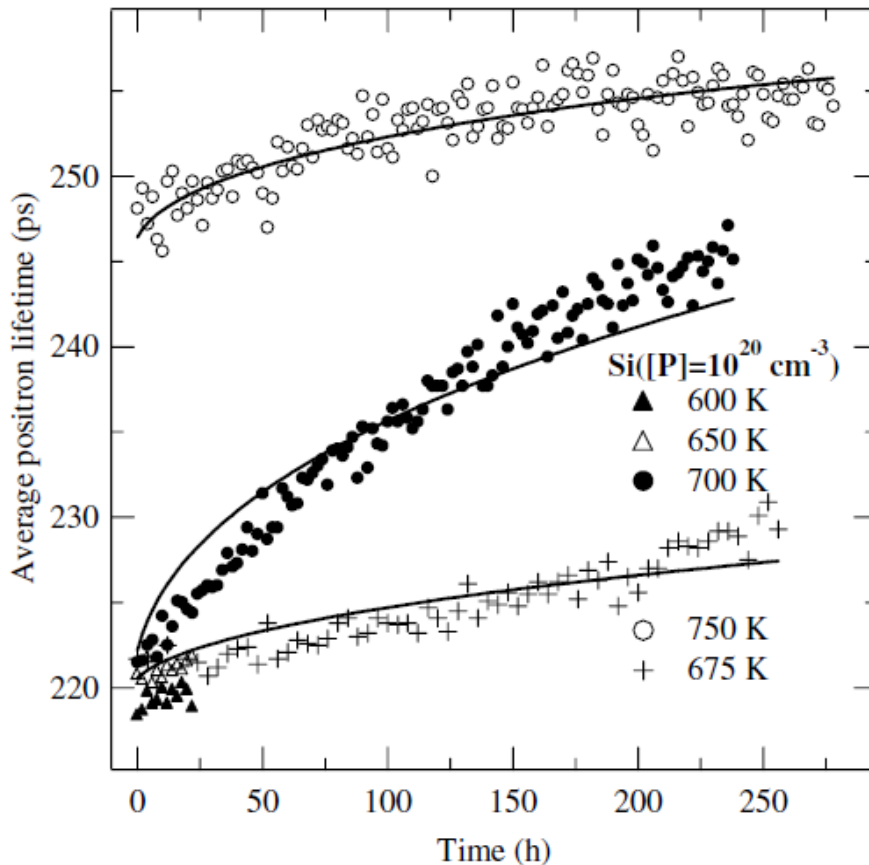


Abb. 4: Mittlere Positronenlebensdauer in Abhängigkeit von der Temperatur in phosphordotiertem Silizium (isotherme Messung). Die Messungen wurden während des Glühens bei den jeweiligen Temperaturen durchgeführt. Die durgezogenen Linien stellen Anpassungen an die Messwerte dar [30].

Um die Leerstellenbildung direkt beobachten zu können, wurden Positronenlebensdauermessungen während des Glühens bei konstanten Temperaturen durchgeführt [30]. Die Zunahme der mittleren Lebensdauer zeigt, dass sich Leerstellen schon ab 650K bilden. Bei 750K wird die Gleichgewichtskonzentration nach etwa 100 Stunden erreicht, bei niedrigeren Temperaturen wurde diese nach 300 Stunden noch nicht erreicht (Abb. 4). Bei Untersuchungen der Leerstellenbildung in der Oberfläche der Materialien bis in eine Tiefe von  $2\mu\text{m}$  bei 700K zeigt sich, dass sich hier das Gleichgewicht deutlich schneller einstellt (in weniger als einer Stunde) als im Inneren der Proben, wobei es sich bei den Leerstellen in der Oberfläche hauptsächlich um isolierte Einfachleerstellen handelt, in deren unmittelbarer Umgebung sich kein Dotierungsatom befindet.

Um die Umwandlung der isolierten Einfachleerstellen in Leerstellenkomplexe zu beobachten, wurden die Proben bei etwa 900K geglüht und im Anschluss daran bei Raumtemperatur untersucht, wobei hier das Leerstellenkonzentrationsgleichgewicht bereits nach 10 Stunden erreicht wurde (Abb. 5). In Arsen-dotiertem Silizium bildeten sich hierbei wiederum hauptsächlich V-As<sub>3</sub> Komplexe, während sich in der Phosphor-dotierten Probe auch Doppelleerstellenkomplexe bildeten.

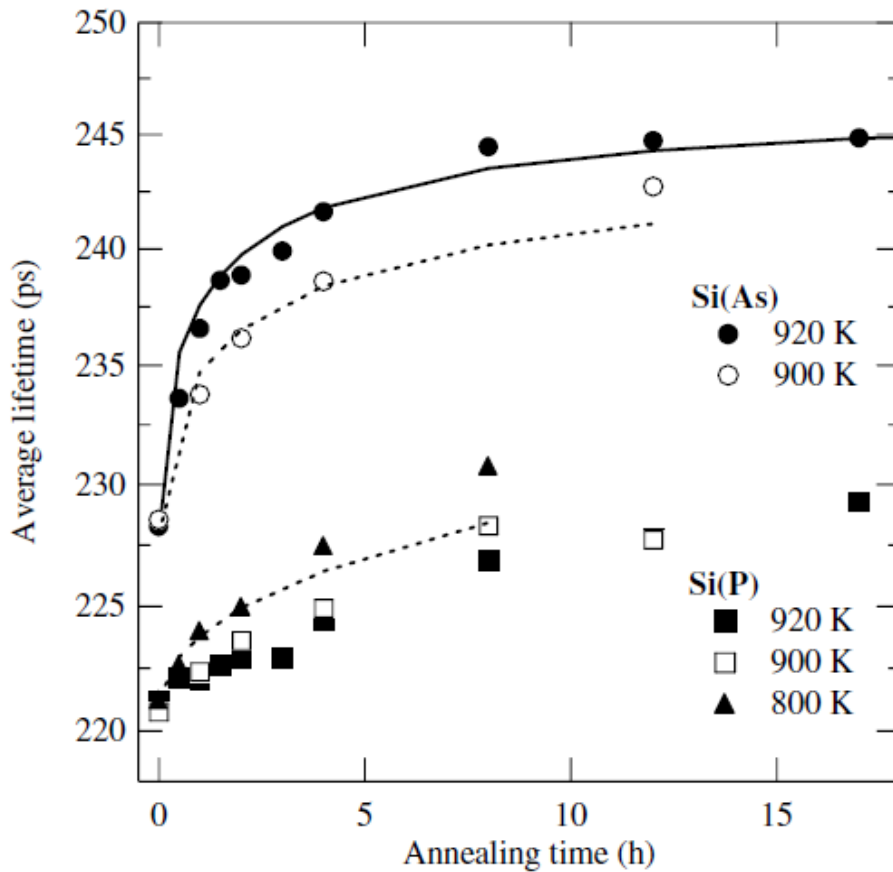


Abb. 5: Mittlere Positronenlebensdauer in Arsen- und Phosphor-dotiertem Silizium als Funktion der Anlasszeit für verschiedene Temperaturen. Die Linien stellen Anpassungen an die Messwerte dar. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt [30].

Um das Tiefenprofil der Leerstellen genauer untersuchen zu können, wurde eine Phosphor-dotierte Probe für eine Stunde bei 800K gegläht und danach 20-30µm der Oberfläche durch Ätzen entfernt. Lebensdauermessungen dieser Probe zeigten, dass sich durch das Ätzen mehr als 50% der Leerstellen entfernen ließen. Daraus ist ersichtlich, dass sich Leerstellen hauptsächlich an der Oberfläche bilden und die Abb. 3 und 4 die Diffusion dieser ins Innere der Proben zeigen. Außerdem zeigte sich, dass durch das Ätzen der Großteil der Doppelleerstellenkomplexe entfernt werden konnten, diese also hauptsächlich in den äußersten Bereichen der Probe vorhanden waren. Ein Einfluss der Orientierung der Probenoberfläche beim Glühen, also ob die jeweilige Oberfläche an einer weiteren Probe anlag oder nicht, konnte nicht festgestellt werden.

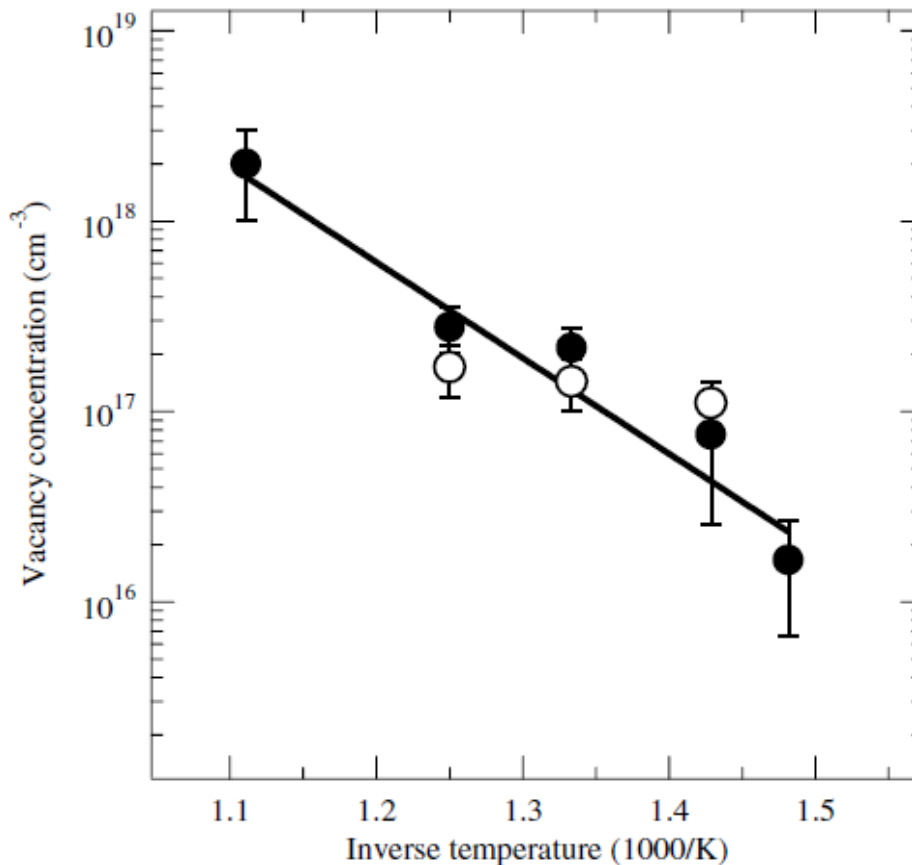


Abb. 6: Logarithmische Darstellung der Konzentration thermischer Leerstellen in hochdotiertem Silizium aufgetragen über der inversen Temperatur. Die Ergebnisse stammen einerseits aus konventionellen Positronenlebensdauer-messungen (gefüllte Symbole), andererseits aus Messungen der Dopplerverbreiterung mittels eines Positronenstrahls (offene Symbole) [30].

### 2.3 Leerstellen in intrinsischem Silizium

Die Existenz von thermischen Leerstellen in intrinsischem Silizium wird zwar vermutet, ihr Nachweis gestaltet sich allerdings als schwierig. Erste Ergebnisse, wonach sich Leerstellen ab 1450K bilden [31], konnten durch genauere Untersuchungen nicht bestätigt werden [32, 33]. Da mittels Positronenlebensdauer-messungen keine Hinweise für die Existenz von thermischen Leerstellen bis 1600K gefunden wurden, sind entweder bis zu dieser Temperatur keine vorhanden oder deren Konzentration liegt unterhalb der Nachweisgrenze von  $10^{16}\text{cm}^{-3}$  für diese Messmethode.

Indirekte Hinweise für die Existenz von Leerstellen stammen hauptsächlich aus Diffusionsexperimenten [34 - 36] und theoretischen Berechnungen [37, 38]. Diese Ergebnisse wurden mit Abschätzungen aus Ergebnissen von Messungen an dotiertem Silizium für intrinsisches Silizium verglichen [30], wobei sich Übereinstimmungen zeigten. Des Weiteren stehen diese Ergebnisse auch im Einklang mit den Ergebnissen der Positronenlebensdauer-messungen, sie sind aber dennoch mit größeren Unsicherheiten

behaftet. Aufgrund der geringen Konzentration ist also ein Nachweis von Leerstellen in intrinsischem Silizium mittels Dilatometrie höchst unwahrscheinlich.

## 2.4 Zeitdifferentielle Dilatometrie zur Messung von Leerstellenkonzentrationsänderungen

Bei der thermischen Ausdehnung von Materialien sind drei Prozesse zu unterscheiden. Aufgrund des anharmonischen Potentials der Atome ändert sich der Gitterparameter  $a$  mit der Änderung der Temperatur. Die mittleren Atompositionen verlagern sich aufgrund der Amplitudenänderung der anharmonischen Schwingungen, dies führt zu einer Volumenänderung  $\Delta V_{th}$  der Probe. Dieser Prozess tritt mit der Temperaturänderung gleichzeitig und ohne Verzögerung auf, da die thermische Energie und damit die Temperatur des Festkörpers durch die Besetzung der Phononenmoden bestimmt ist.

Des Weiteren wird die Anzahl der Gitterplätze bei konstanter Anzahl an Atomen durch die Bildung oder Verringerung von thermischen Leerstellen verändert. Zur Bildung von Leerstellen (Schottky-Defekte) muss die Bildungsenthalpie  $H_V^F$  aufgebracht werden. Man denkt sich die Leerstellen-Bildungsenthalpie als die Enthalpie, die notwendig ist, um ein Atom aus dem Inneren des Kristalls an die Oberfläche bzw. eine andere Senke, wie z.B. eine Korngrenze oder Versetzung zu bringen. An Versetzungen oder Korngrenzen im Material ist die Bindungsenergie der Atome schwächer, wodurch dort auch die Bildungs- und Wanderungsenthalpie für Leerstellen wesentlich geringer ist als im Inneren eines Kristalliten. Versetzungen und Korngrenzen fungieren also als Quellen und Senken für die Entstehung und Rückbildung von thermischen Leerstellen. Wegen der großen Leerstellenwanderungsenthalpie in den in dieser Arbeit untersuchten Materialien ist die Diffusion dieser relativ langsam, wodurch die daraus resultierende Volumenänderung  $\Delta V_{ls}$  von der Volumenänderung  $\Delta V_{th}$  klar unterschieden werden kann.

Um Leerstellen im Kristall relaxiert das Kristallgitter, was zu einer Änderung des Gitterparameters führt. Jede Fehlstelle verursacht bei ihrer Diffusion in den Kristall Gitterverzerrungen, die auch mit Beugungsexperimenten gezeigt werden können. Die Volumenänderung  $\Delta V_{rel}$  der Relaxation hat somit die gleiche Zeitabhängigkeit wie die Leerstellenkonzentrationsänderung.

Die gesamte relative Volumenänderung, verursacht durch alle drei Beiträge lässt sich also durch die Gleichung

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta V_{th}}{V_0} + \frac{\Delta V_{ls}}{V_0} + \frac{\Delta V_{rel}}{V_0} \quad (1)$$

darstellen, wobei  $V_0$  dem Probenvolumen bei einer bestimmten Temperatur (meist Raumtemperatur) entspricht. Bei kleiner Fehlstellenkonzentration und einem isotropen Festkörper ist die Volumenänderung mit der Längenänderung durch die Beziehung

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 3 * \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2)$$

verknüpft [13].

Durch Messungen der Leerstellenkonzentrationen  $C_V$  im thermodynamischen Gleichgewicht bei unterschiedlichen Temperaturen

$$C_V(T) = \exp(S_V^F / k_B) \exp\left(-\frac{H_V^F}{k_B T}\right) \quad (3)$$

kann die effektive Leerstellenbildungsenthalpie  $H_V^F$  bestimmt werden (Abb. 11), wobei  $S_V^F$  die effektive Leerstellenbildungsentropie und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist.

Aus der zeitabhängigen Änderung der mittleren Leerstellenkonzentration  $\overline{C_V}(t)$  nach schnellen Temperatursprüngen bei hohen Temperaturen

$$\frac{\overline{C_V}(t) - C_i}{C_V - C_i} \cong 1 - \exp(-\alpha^2 D_V t) = 1 - \exp(-t / t_E) \quad (4)$$

mit der Leerstellen-Diffusivität

$$D_V = \frac{1}{6} d^2 Z \nu_D \exp(S_V^M / k_B) \exp\left(-\frac{H_V^M}{k_B T}\right) \quad (5)$$

kann unter Annahme einer gleichmäßigen Verteilung von Quellen und Senken die effektive Leerstellenwanderungsenthalpie  $H_V^M$  bestimmt werden (Abb. 10). Dabei bezeichnen  $C_i$  und  $C_V$  die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen bei der Anfangs- und Endtemperatur  $T_i$  und  $T_f$  vor und nach dem Sprung,  $d$  bezeichnet die Leerstellen-Sprungdistanz,  $Z$  die Koordinationszahl,  $\nu_D$  die Debye-Frequenz,  $S_V^M$  die Leerstellenwanderungsentropie,  $\alpha$  charakterisiert die Dichte der Quellen/Senken, und  $t_E$  ist die Zeitkonstante für das Erreichen der Gleichgewichtskonzentration.

Ein weiterer charakteristischer Parameter thermischer Leerstellen ist das Leerstellenbildungsvolumen  $V_V^F$ , welches man aus der Abhängigkeit von  $C_V$  vom hydrostatischen Druck  $p$

$$V_V^F = \frac{d \ln C_V}{dp} \quad (6)$$

erhalten kann. Aus der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellungsrate kann das Leerstellenwanderungsvolumen

$$V_V^M = k_B T \frac{d \ln(t_{E,0} / t_{E,p})}{dp} \quad (7)$$

bestimmt werden, welches der Volumenänderung während eines Diffusionssprunges entspricht.

Will man die Konzentrationsänderung thermischer Leerstellen messen, sollte die verwendete Messapparatur folgende Kriterien möglichst gut erfüllen:

- 1) Die Art der Defekte sollte genau unterscheidbar sein, da sich in den meisten Materialien nicht nur eine Defektart bildet.
- 2) Die Genauigkeit der Messungen sollte hoch sein (Größenordnung  $10^{-5}$ ), da die Längenänderung aufgrund einer Konzentrationsänderung von Defekten gering ist.
- 3) Die Messungen sollten über einen weiten Temperaturbereich durchführbar sein.
- 4) Eine gute zeitliche Auflösung sollte vorhanden sein um auch rasche Gleichgewichtseinstellungen nach Temperatursprüngen feststellen zu können.

Diese Kriterien können bei der zeitdifferenziellen Dilatometrie erfüllt werden [40]. Die Messung der zeit- und temperaturabhängigen Längenänderung der Probe kann hierbei auf unterschiedliche Arten gemessen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Dilatometertypen für die Untersuchungen verwendet, wobei die Messung der Längenänderung nach zwei verschiedenen Prinzipien erfolgte.

Im ersten Dilatometer wird die Änderung der Probenlänge mithilfe eines Zwei-Strahl-Laserinterferometers gemessen. Zwei Laserstrahlen werden auf zwei planparallele Spiegelflächen der Probe gelenkt und von dort aus in das Interferometer zurückreflektiert (Abb. 7). Durch Temperatursprünge verschieben sich die Spiegelflächen relativ zum Interferometer, der optische Weg beider Strahlen ändert sich somit. Durch die dadurch entstehenden Interferenzeffekte kann die Probenlängenänderung gemessen werden. Durch Subtraktion der Position der hinteren Spiegelfläche von der Position der vorderen Spiegelfläche erhält man die relative Längenänderung des Materials zwischen den beiden Spiegelflächen, wodurch der Einfluss der Verschiebung der gesamten Probe aufgrund der Ausdehnung des Probenhalters eliminiert wird. Eine genaue Beschreibung des Laserdilatometers erfolgt in Abschnitt 3.1.1.



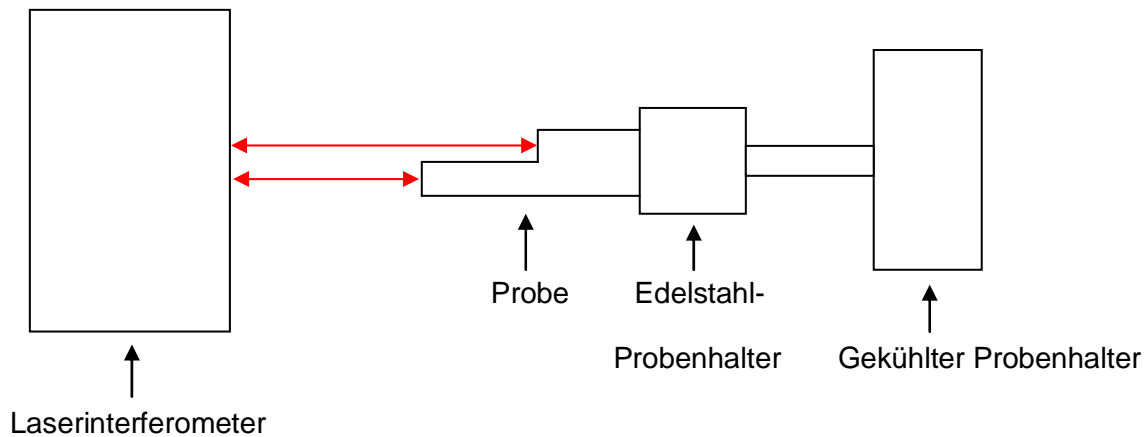


Abb. 7: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips des Laserdilatometers. Zwei Laserstrahlen werden auf die Spiegelflächen der Probe gelenkt und von dort aus in das Interferometer zurückreflektiert, wodurch sich die zeit- und temperaturabhängige Position der Spiegelflächen und somit die relative Längenänderung der Probe bestimmen lässt.

Des Weiteren wurden neben dem Laserdilatometer auch zwei Schubstangendilatometer, ein DIL 420 C der Firma Netzsch und ein L 75 VD 500 LT der Firma Linseis verwendet. Bei diesen Dilatometern wird die zeit- und temperaturabhängige Längenänderung der Probe mechanisch über eine Schubstange auf den Wegaufnehmer, der sich im Messkopf befindet, übertragen. Das Erfassen der Längenänderung erfolgt mit Hilfe eines hochsensiblen LVDT (Linear Variable Differential Transformer). Der Hauptunterschied dieser beiden Dilatometer besteht in der Anordnung der Messköpfe relativ zur Probe. Während sich beim DIL 420 C der Messkopf neben der Probe befindet und somit die Längenänderung horizontal gemessen wird, befindet sich beim L 75 der Messkopf oberhalb der Probe (vertikale Anordnung). Durch die vertikale Anordnung können Reibungseinflüsse durch die Unterlage (Probenhalterung) auf die Probe während der Längenänderung verhindert werden. Des Weiteren sind mit dem L 75 Doppelprobenmessungen (Differentialmessungen) durchführbar. Eine genaue Beschreibung der Schubstangendilatometer erfolgt in Abschnitt 3.1.2.

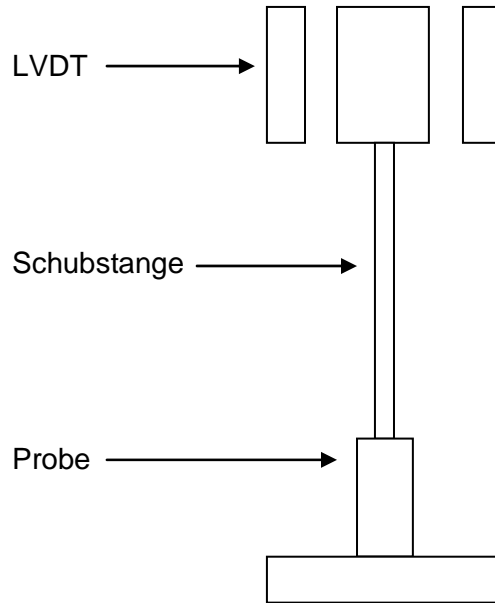


Abb. 8: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips des Schubstangendilatometers in vertikaler Anordnung. Die Änderung der Probenlänge wird mechanisch nach oben an den Wegaufnehmer (LVDT) übertragen.

Wegen der Zeitabhängigkeit kann die Längenänderung  $\Delta l(t, T_i, T_f)$  der Probe aufgrund von Leerstellenkonzentrationsänderungen von der instantanen Längenänderung  $\Delta l'$ , die durch das anharmonische interatomare Potential bedingt ist, leicht getrennt werden (Abb. 9). Geht man davon aus, dass Leerstellen an den Quellen und Senken gebildet und vernichtet werden und erst durch Diffusion in den Kristall gelangen, ergeben sich je nach geometrischer Anordnung dieser Zentren charakteristische Zeitverläufe der mittleren Leerstellenkonzentration im Material. Als mögliche Quellen und Senken kommen die Kristalloberfläche, Korngrenzen, Arrays von Versetzungen an Kleinwinkelkorngrenzen und freie Versetzungen in Betracht. Man muss daher zwei Arten von Quellen und Senken unterscheiden, je nachdem, ob diese homogen oder flächenhaft in der Probe verteilt sind [13].

Im einfachen Fall einer homogenen Verteilung kann die zeitabhängige Probenlänge nach schnellen Temperatursprüngen durch

$$l = l_0 + \Delta l(t, T_i, T_f) = l_0 + \Delta l_s(T_i, T_f)(1 - \exp(-t/t_E(T_f))) \quad (8)$$

mit

$$l_0 = l_0(T_i) + \Delta l' \quad (9)$$

in Analogie zu Gl. 4 dargestellt werden, wobei die Zeitkonstante  $t_E$  den Term  $D_V$  enthält. Aus der Zeitabhängigkeit erhält man in Analogie zu Gl. 4 und 5 die Leerstellenwanderungsenthalpie  $H_V^M$ . Der Wert  $l_0(T_i)$  entspricht der Länge der Probe im Gleichgewichtszustand bei der Temperatur  $T_i$ . Aus der Temperaturabhängigkeit der Längenänderung aufgrund der Leerstellenkonzentrationsänderung

$$3 \frac{\Delta l_s(T_i, T_f)}{l_0} \cong \frac{\Delta V}{V_0} (C_V(T_f) - C_i(T_i)) \quad (10)$$

erhält man die effektive Leerstellenbildungsenthalpie  $H_V^F$ , wobei hier  $\Delta V$  die Änderung des atomaren Volumens  $V$  aufgrund der Relaxation in der Nähe einer Leerstelle bezeichnet.

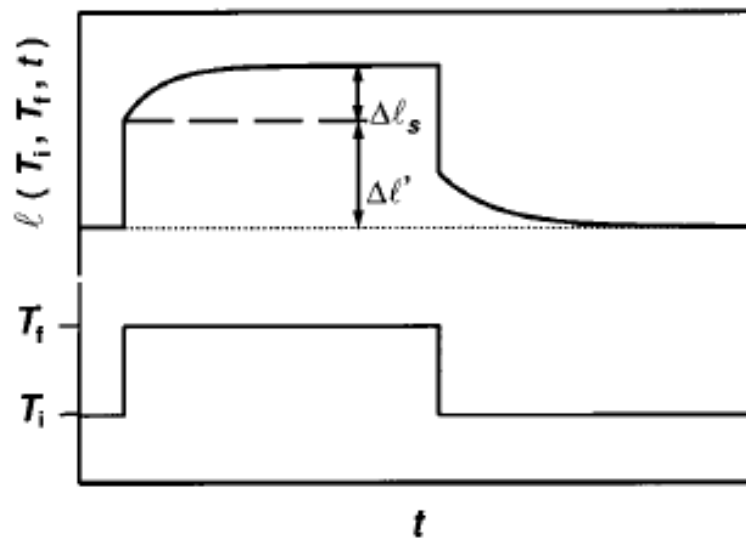


Abb. 9: Schematische Darstellung der zeitabhängigen Längenänderung  $\Delta l(t, T_i, T_f)$  durch die Einstellung der Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen nach Temperatursprüngen von  $T_i$  nach  $T_f$ . Die Längenänderung  $\Delta l'$  entspricht der Längenänderung aufgrund der Änderung der anharmonischen Gitterschwingungen [39]

Die durch Defekte verursachte zeitabhängige Längenänderung kann aufgrund komplexerer Quellen- und Senkenverteilungen und aufgrund der zeitgleichen Bildung von unterschiedlichen Defekttypen von der vorhergehenden Beschreibung abweichen, wodurch zur genaueren Feststellung dieser Prozesse alternative experimentelle Methoden notwendig sind [40].

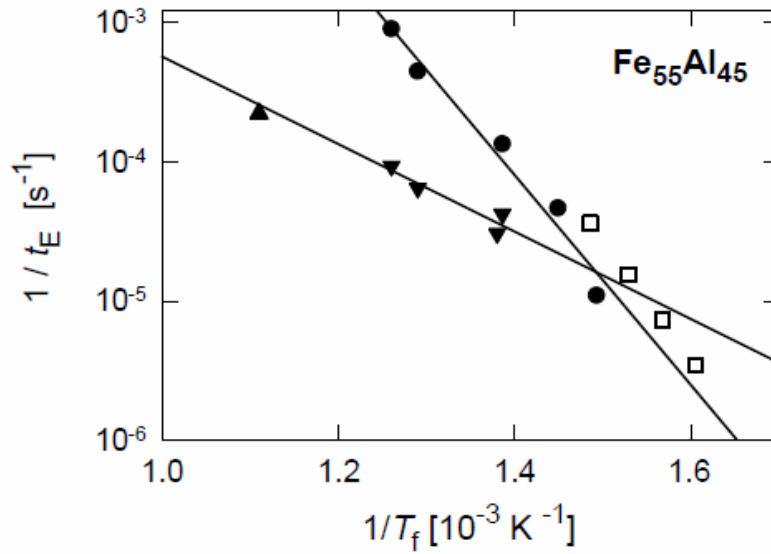


Abb. 10: Logarithmische Darstellung der temperaturabhängigen Zeitkonstanten  $t_{E,1}$  und  $t_{E,2}$  von Fe<sub>55</sub>Al<sub>45</sub> (gefüllte Symbole) und der Zeitkonstanten  $t_E$  von Fe<sub>61</sub>Al<sub>39</sub> [41]. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden lassen sich die Leerstellenwanderungsenthalpien  $H_V^M$  der jeweiligen Prozesse bestimmen [39].

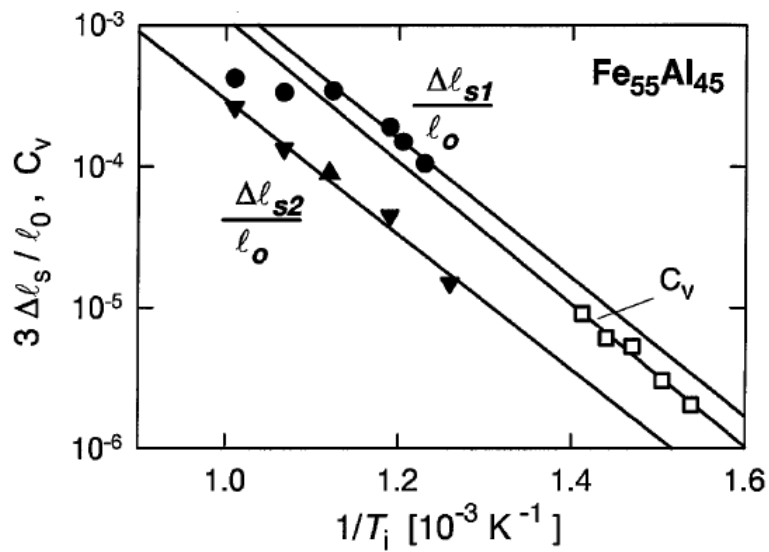


Abb. 11: Logarithmische Darstellung der temperaturabhängigen Werte der beiden Prozesse der Längenänderung von Fe<sub>55</sub>Al<sub>45</sub> (gefüllte Symbole) und der aus Positronenlebensdauerermessungen bestimmten Konzentrationen von Leerstellen in Fe<sub>61</sub>Al<sub>39</sub> [41]. Aus den Steigungen der der Ausgleichsgeraden lassen sich die Leerstellenbildungsenthalpien  $H_V^F$  für beide Prozesse bestimmen [39].

### 3 Experimentelles Vorgehen

#### 3.1 Konstruktion und Aufbau der Dilatometer

Tabelle 1: Vergleich der technischen Eigenschaften der verwendeten Dilatometer

Dilatometer	Methode	Genauigkeit	Temperaturbereich
Laserdilatometer	Optisch Laserinterferenz horizontal 1 Probe	$\Delta l = 50\text{nm}$	300K - 1200K
Netzsch DIL 420C	Mechanisch Schubstange horizontal 1 Probe	$\Delta l = 200\text{nm}$	90K - 2270K je nach verwendetem Ofen
Linseis L 75 VD 500 LT	Mechanisch Schubstange vertikal 2 Proben	$\Delta l = 150\text{nm}$	120K - 770K

##### 3.1.1 Laserdilatometer

Das Laserdilatometer besteht im Wesentlichen aus drei Baugruppen: Die Vakuumkammer mit dem Probenhalter und dem Ofen, das Laserinterferometer und die Elektronik zur Steuerung und Datenerfassung. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten genauer beschrieben.

##### Vakuumkammer

Die Vakuumkammer besteht aus einem Kreuzstück mit einem kugelförmigen Bereich in der Mitte. An den Enden befindet sich jeweils ein unterschiedlich genutzter Flansch. Am vorderen Flansch ist eine Glasscheibe eingebaut, durch die der Laser auf die Probe gerichtet wird. Am rechten seitlichen Flansch ist ein Wellenschlauch mit integriertem Dämpfungskörper angeschlossen. Somit ist es möglich, die Vakuumkammer mit dem Vakuumpumpstand, einer Turbomolekularpumpe mit einer vorgeschalteten Membranpumpe, zu verbinden, ohne dass die Schwingungen von der Membranpumpe im kHz-Bereich auf die Apparatur übertragen werden. Das nach hinten weisende Rohr ist mit einer Halterung versehen, die als einzige mit dem schwingungsgedämpften, optischen Tisch, auf dem sich die Vakuumkammer und der Sensorkopf des Interferometers befinden, fest verschraubt ist. Am hinteren Flansch befinden sich an der Außenseite die elektrischen Anschlüsse für den Ofen und für die Thermoelemente, die zur Bestimmung der Proben temperatur eingesetzt werden, außerdem die Durchführungen der Kühlwasserleitungen für die Probenhalterscheibe. An der Innenseite befinden sich die Haltestangen, die bis in den vorderen Bereich der Vakuumkammer reichen, und an deren Enden die Probenhalterscheibe befestigt ist. Allerdings konnten die Silizium-Proben aufgrund ihrer Geometrie nicht

direkt an der Probenhalterscheibe befestigt werden, da diese nur für runde Proben mit geringem Durchmesser ausgelegt ist. Die Silizium-Proben wurden in einem kleinen Stahlhalter mit einer Schraube fixiert, in dessen hinteres Ende ein Keramik-Stäbchen gesteckt wurde, welches ebenfalls mit einer Schraube fixiert wurde. Das andere Ende des Stäbchens konnte in der Probenhalterscheibe befestigt werden (Abb. 12).

An der Probenhalterscheibe sind drei weitere Haltestäbe angebracht, an denen der Ofen fixiert wird. Der Ofen kann daran entlang seiner Längsachse etwas verschoben werden, um seine Positionierung der jeweiligen Probenposition anpassen zu können.

An der Außenseite der Vakuumkammer sind ebenfalls Kühlleitungen angebracht, um einer nicht zu vermeidenden Aufheizung der Kammer selbst entgegen zu wirken.

### **Ofen**

Der Ofen besteht aus einem 80mm langen Keramikrohr mit 15mm Innendurchmesser und einer Wandstärke von 1,5mm. Es enthält parallel zur Längsachse 24 Bohrungen mit jeweils 0,3mm Durchmesser in der Rohrwand. Durch diese Bohrungen ist ein 0,25mm dicker Tantal-Draht gefädelt, wobei der Strom bei angelegter Spannung in zwei benachbarten Bohrungen jeweils in die entgegengesetzte Richtung fließt. Im Dauergebrauch lässt sich der Ofen im Hochvakuum bis auf 1700K aufheizen, was einer Leistung von 300 Watt entspricht. Durch seine geringe Masse kann der Ofen sehr schnell auf Änderungen des Heizstromes reagieren, wodurch auch schnelle, und für die Messungen notwendige Änderungen der Probentemperatur möglich sind.

Die Probe selbst steht in keinem direkten Kontakt zum Ofen, sie wird rein über die vom Ofen abgegebene Strahlung geheizt. Die Position des Ofens gegenüber der Probe lässt sich mit Hilfe von sechs Schrauben optimieren. So ist es möglich, dass der für die Messungen relevante Teil der Probe (zwischen den beiden Spiegelflächen) keinen allzu großen Temperaturgradient aufweist (Abb. 13).

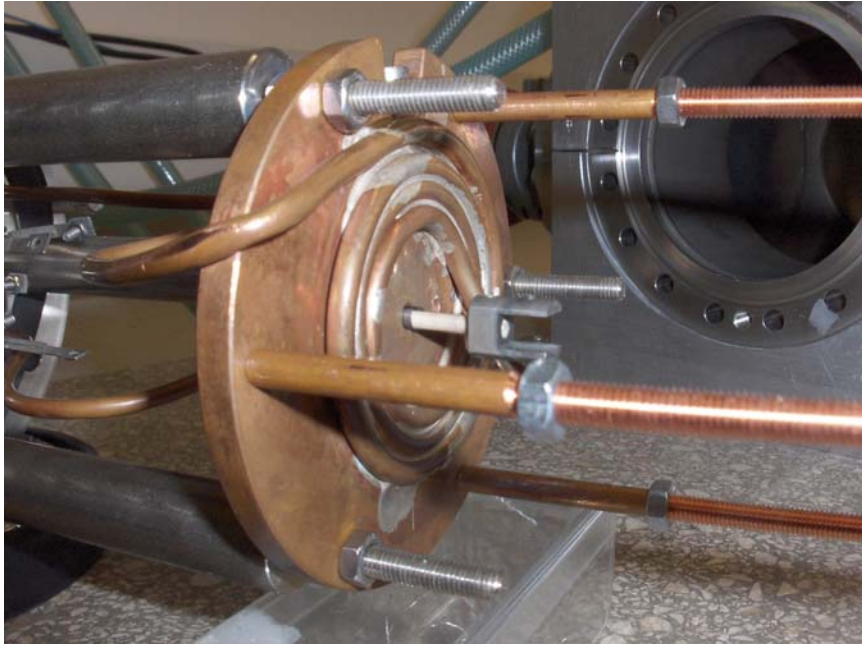


Abb. 12: Detailaufnahme des Dilatometereinsatzes. Zu sehen ist die Probenhalterscheibe mit den Kühlwasserleitungen aus Kupfer. In ihrer Mitte ist ein Keramik-Stäbchen eingesetzt, an dessen Ende sich der für die Silizium-Proben verwendete Stahlprobenhalter befindet. Die äußeren, teilweise mit Gewinde versehenen Kupferstäbe dienen zur Befestigung des Ofens.

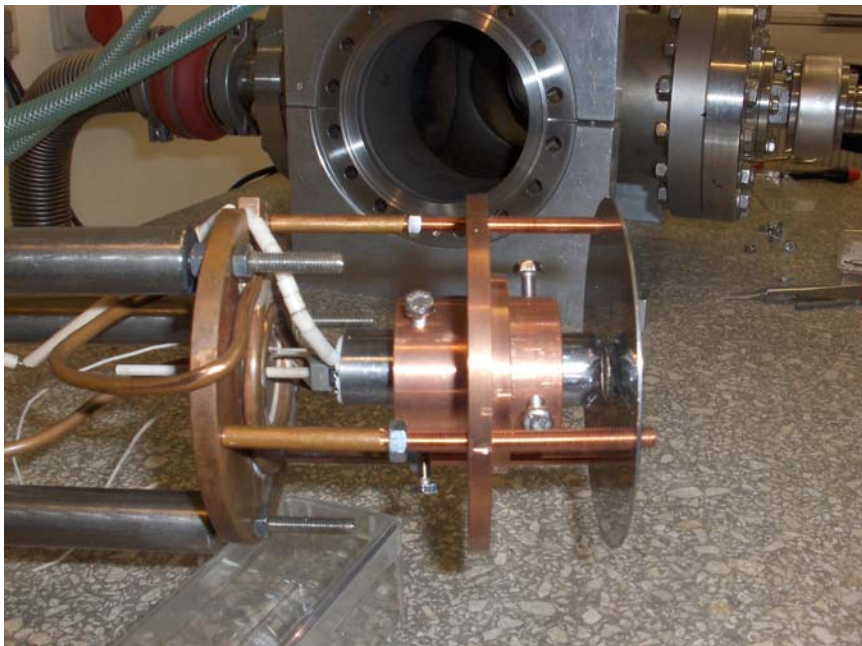


Abb. 13: Detailaufnahme des Dilatometereinsatzes mit eingebauter Probe und aufgeschobenem Ofen. Die Stromversorgungsdrähte für den Ofen verlaufen durch Keramik-Röhrchen isoliert über eine Ausnehmung am oberen Rand, die Thermoelement-Drähte durch Bohrungen im mittleren Bereich der Probenhalterscheibe zu ihren Anschlüssen. In dieser Anordnung wurden die Proben in die Vakuumkammer (im Hintergrund mit geöffnetem hinteren Flansch zu sehen) eingesetzt.

## **Laserinterferometer**

Bei dem Interferometer handelt es sich um ein SIOS Miniaturinterferometer SP 120D. Dieses arbeitet auf der Grundlage eines Michelson Inkrementalinterferometers und kann Verschiebungen der Messfläche bis zu 120mm mit einer Genauigkeit von  $\pm 5\text{nm}$  messen. Es besteht aus einer optisch – mechanischen Baugruppe und einer separaten Steuereinheit. Die Baugruppen sind durch ein Singlemode Glasfaserkabel verbunden, welche die Polarisationssebene des Laserlichts erhält. Über dieses Kabel wird das Interferometer mit frequenzstabilisiertem He-Ne Laserlicht mit einer Wellenlänge von 632,8nm versorgt.

Der Sensorkopf, der auf einer Justageeinheit befestigt ist, besteht aus zwei unabhängigen Michelson-Interferometern, deren Messstrahlen sehr nahe aneinander und teilweise durch die gleichen optischen Elemente laufen, wodurch sich der Einfluss mechanischer und thermischer Störgrößen minimieren lässt. Die aus der Glasfaser linear polarisiert austretende Laserstrahlung wird in einem Kollimator in einen Parallelstrahl aufgeweitet und danach in einem polarisierenden Strahlteiler in den Mess- und Referenzstrahl aufgespalten, wodurch nun die beiden Strahlen orthogonal zueinander polarisiert und mit gleicher Intensität weiterlaufen (der Referenzstrahl ist hier nicht der Strahl, der an die zweite Spiegelfläche der Probe geleitet wird). In weiterer Folge wird der Referenzstrahl an einem Referenzspiegel, der Messstrahl an der Probe in den Strahlteiler zurückreflektiert. Bevor die Strahlen in diesem interferieren, werden ihre Schwingungsebenen um  $90^\circ$  gedreht, da sie ein doppelbrechendes  $\lambda/4$  Plättchen zweimal durchlaufen. An der Strahlteilerschicht interferieren die beiden orthogonal polarisierten Strahlen, die nun im Allgemeinen aufgrund der unterschiedlichen Reflexionsvermögen des Mess- und Referenzspiegels unterschiedliche Intensitäten aufweisen, zu elliptisch polarisiertem Licht. In einem weiteren  $\lambda/4$  Plättchen wird daraus linear polarisiertes Licht, dessen Schwingungsebene durch den Phasenunterschied der beiden Strahlen festgelegt wird. Ändert sich der Phasenunterschied durch eine Verschiebung des Messspiegels, dreht sich dadurch die Polarisationssebene des resultierenden Strahls. Mit zwei Analysatoren wird das Interferogramm in zwei Komponenten mit orthogonaler Polarisationsrichtung aufgespalten. Deren Intensität wird gemessen und gibt den Sinus bzw. den Kosinus der Phase des Interferogramms an. So lässt sich der Polarisationssebene, und damit die Bewegungsrichtung des Messspiegels, eindeutig bestimmen [13].

In der Auswerteeinheit wird das Signal mehrstufig verstärkt und digital gefiltert. Über eine serielle Schnittstelle werden die Zählerstände des Interferometers vom Messrechner ausgelesen.

Schwankungen des Lasers mit der Raumtemperatur werden durch die Bestimmung der Raumtemperatur mittels eines externen Pt-100 Widerstandsthermoelementes korrigiert. Diese Temperatur wird auch als Referenztemperatur für die Thermoelemente an der Probe verwendet.



## **Elektronik zur Steuerung und Datenerfassung**

Für die Steuerung und Regelung der Temperaturprogramme, das Einlesen der Messdaten und die graphische Ausgabe aller wichtigen Parameter wurde ein leicht modifiziertes Programm verwendet, welches von Frenner für das Dilatometer in der Programmiersprache LABVIEW geschrieben wurde [13].

Die Regeleinrichtung ermöglicht eine schnelle, sprunghafte Temperaturänderung und verhindert bei längeren Perioden konstanter Temperatur störende Schwingungen um die Solltemperatur. Außerdem ist es möglich, bei Temperatursprüngen kurzzeitige Überschreitungen der Solltemperatur (Überschwinger) möglichst gering zu halten. Da man für schnelle Temperaturerhöhungen hohe Heizleistungen benötigt, wurden Schutzmechanismen integriert, um zum Beispiel bei Ausfall eines zur Steuerung verwendeten Thermoelements den Ofen nicht zu überlasten.

Um diese Anforderungen erfüllen zu können, wurde ein diskreter  $PIDT_1$ -Regler nichtlinear erweitert. Der PID-Anteil ist ein universeller Regler, der die beim Heizen auftretenden Verzögerungszeiten berücksichtigen kann. Um eine Probe durch die abgegebene Strahlung des Ofens aufheizen zu können, muss der Ofen eine hinreichend hohe Temperatur erreichen, bei der die nötige Strahlungsleistung vorhanden ist. Der PID-Regler enthält in Form seiner Regelparameter die linearisierten Systemeigenschaften der zu regelnden Größen, so ist es ihm möglich, aus den momentanen Temperaturen und Temperaturänderungen die folgenden Werte abzuschätzen und unter Berücksichtigung der Verzugszeiten zu beeinflussen. Da die Temperatur des Ofens mit seiner Strahlungsleistung nichtlinear zusammenhängt, sind die Regelparameter nur für einen gewissen Temperaturbereich optimierbar. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass die Temperaturänderung der Probe je nach Material und Geometrie anders verläuft. Daher ist es notwendig, je nach Temperaturbereich und Probe die PID-Parameter für das LABVIEW-Programm jeweils neu zu bestimmen (siehe Abschnitt 3.3.2).

### 3.1.2 Schubstangendilatometer

Im Rahmen der Messungen wurden neben dem Laserdilatometer auch zwei Schubstangendilatometer, ein DIL 420 C der Firma Netzsch und ein L 75 VD 500 LT der Firma Linseis verwendet. Hierbei wird die Längenänderung der Probe mechanisch über eine Schubstange auf den Wegaufnehmer, der sich im Messkopf befindet, übertragen. Das Erfassen der Längenänderung erfolgt mit Hilfe eines hochsensiblen LVDT-Sensors (Linear Variable Differential Transformer).

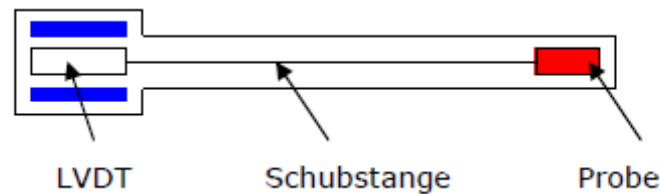


Abb. 14: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Schubstangendilatometers (Quelle: Linseis Bedienungsanleitung L75)

Ein LVDT-Sensor besteht in der Regel aus einer Primärspule (Erregerspule), an der eine konstante Wechselspannung anliegt und zwei Sekundärspulen, die sich symmetrisch parallel neben der Primärspule befinden. Die Sekundärspulen sind gegenphasig in Reihe geschaltet, wodurch sich die Spannungen an ihren Anschlüssen subtrahieren. Durch eine Bewegung der Schubstange wird ein Weicheisenkern innerhalb der Spulen verschoben. Befindet sich der Weicheisenkern in der Mittellage, ist die Anordnung symmetrisch und es entsteht kein Ausgangssignal. Wird er aus der Mittellage verschoben, so ändert sich die magnetische Kopplung und es entsteht eine Ausgangsspannung an den Sekundärspulen, die durch einen phasenkontrollierten Gleichrichter ausgewertet werden kann.

#### Netzsch DIL 420 C

Das DIL 420 C ist ein horizontales Schubstangendilatometer der NETZSCH-Gerätebau GmbH. Die maximal 50mm lange Probe mit einem Durchmesser von maximal 12mm wird in einer Rohrprobenhalterung aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  platziert und mit speziellen Auflagen zentriert. Der Fühlstempel liegt seitlich an der Probe an und überträgt die Längenänderung dieser horizontal zum LVDT im Messkopf. Die Anpresskraft des Fühlstempels kann zwischen 150mN und 450mN kontinuierlich gewählt werden. Zum Probenwechsel kann der austauschbare Ofen entlang einer Linearführung verschoben werden. Je nach verwendetem Ofentyp sind Heizraten von 0,01K/min bis 50K/min in einem Temperaturbereich von  $-180^\circ\text{C}$  bis  $2000^\circ\text{C}$  möglich. Der Probenraum ist bis zu  $10^{-4}$  mbar vakuumdicht. Messungen in reinen Gasatmosphären sind ebenfalls durchführbar. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Thermoelement in unmittelbarer Nähe zur Probe. Laut Hersteller beträgt die Längenauflösung  $\Delta l$  zwischen 0,125nm und 1,25nm.

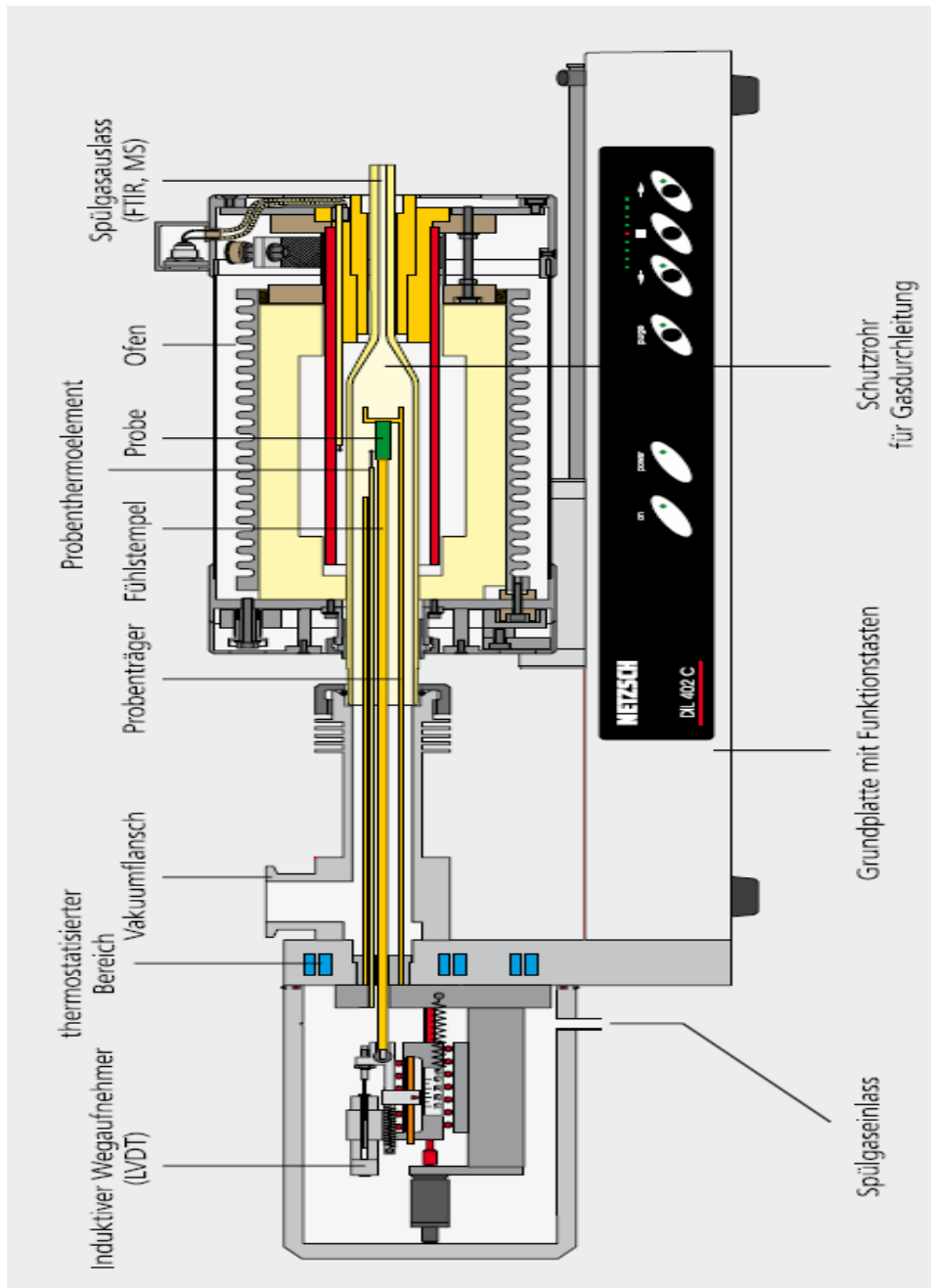


Abb. 15: Schematische Darstellung des Aufbaues des horizontalen Dilatometers Netzsch DIL 402 C (Quelle Netzsch)

### Linseis L 75 VD 500 LT

Das L 75 VD 500 LT ist ein vertikales Differenzialschubstangendilatometer der Linseis Messgeräte GmbH. Im Gegensatz zum DIL 402 C steht hier die Probe aufrecht in der Probenhalterung aus Quarzglas wobei der Fühlstempel an der Oberseite der Probe anliegt und es können zwei Proben gleichzeitig gemessen werden. Die Proben sollten eine Länge von 20mm nicht überschreiten, der maximale Probendurchmesser beträgt 8mm und die maximale Längenänderung sollte 2,5mm nicht über-

schreiten. Der Fühlstempel überträgt die Längenänderung der Probe vertikal zum LVDT im Messkopf, der sich oberhalb der Probenhalterung befindet. Die Anpresskraft des Fühlstempels kann zwischen 250mN und 500mN kontinuierlich gewählt werden. Im Gegensatz zu einem horizontalen Dilatometer ist das vertikale Dilatometer reibungsfrei. Zum Probenwechsel muss die Probenhalterung nach oben aus dem Ofen ausgefahren werden. Heizraten sind von 0,1K/min bis 50K/min in einem Temperaturbereich von -150°C bis 500°C möglich. Der Ofen kann mit kaltem Stickstoffgas gekühlt werden wodurch Kühlraten bis zu 20K/min möglich sind. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Thermoelement in unmittelbarer Nähe zur Probe. Das Dilatometer kann mit einer Vielzahl von Inertgasen und einigen Reaktionsgasen betrieben werden, welche durch die Gasöffnung im Messkopf und durch eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kapillare zur Probe geleitet werden. Der maximale Gasfluss während der Messung beträgt 6l/h. Des Weiteren ist es möglich am 40mm KF Standard Vakuumflansch eine Vakuumpumpe anzuschließen, wobei das System bis 10<sup>-5</sup> mbar ausgelegt ist. Laut Hersteller beträgt die nominelle Längenauflösung  $\Delta l \pm 0,125\text{nm/digit}$ , die Genauigkeit wird mit  $\pm 1\%$  full scale und die Wiederholbarkeit mit  $\pm 150\text{nm}$  angegeben. Messungen im Labor haben den Wert für die Wiederholbarkeit bestätigt.



Abb. 16: Gesamtansicht des vertikalen Doppeldilatometers Linseis L 75 VD 500 LT (Foto: Bernd Oberdorfer)

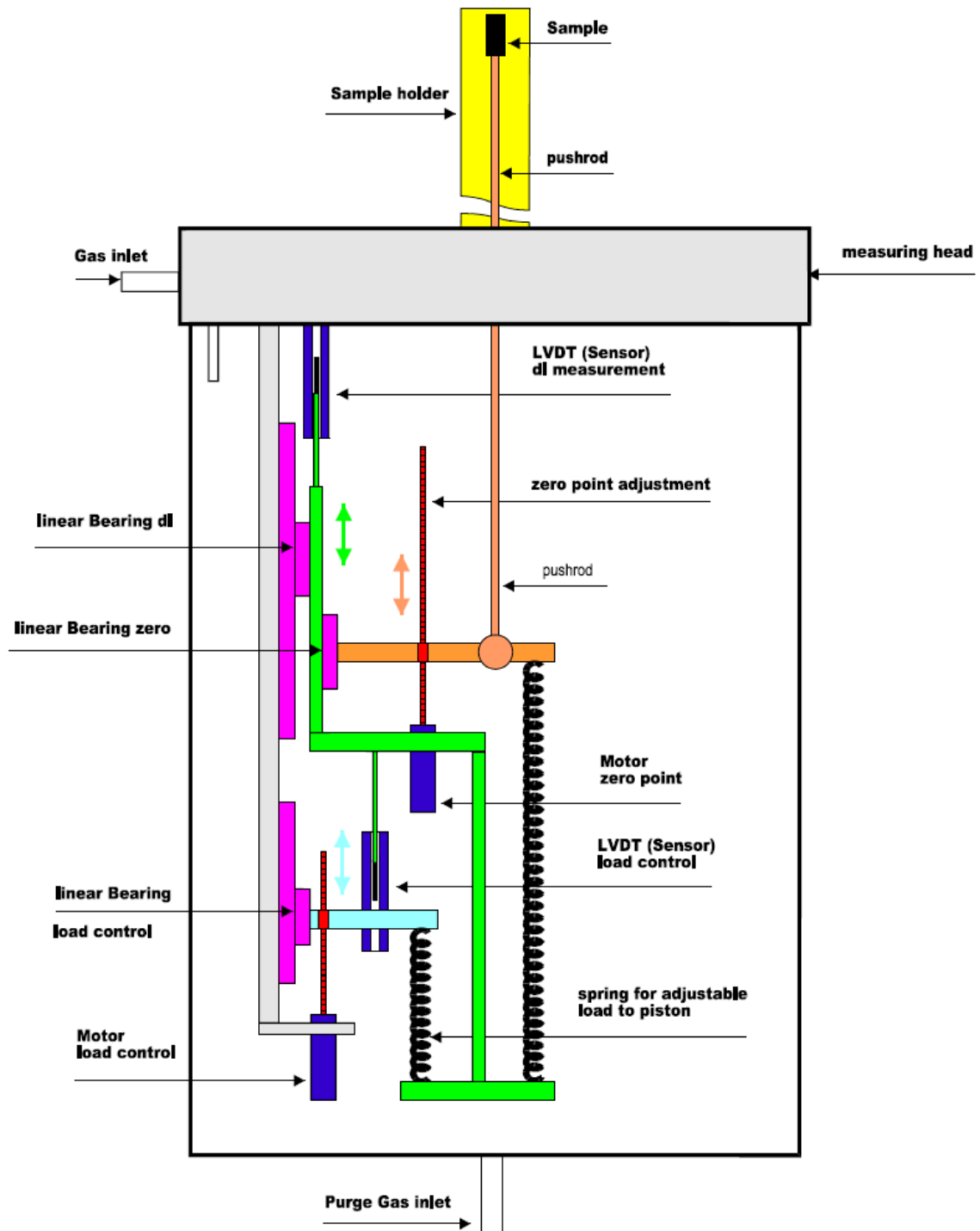


Abb. 17: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise des Messkopfes des L 75 VD 500 LT Dilatometers. Zusätzlich zum LVDT zur Längenänderungsmessung befinden sich ein weiterer LVDT zur Steuerung der Anpresskraft sowie diverse mechanische Bauelemente zur Nullpunktanpassung des Fühlstempels innerhalb des Messkopfes. Bei dem für diese Arbeit verwendeten Dilatometer sind die Anordnung von Probe und Messkopf um 180° vertauscht (der Messkopf befindet sich oberhalb der Probe). (Quelle: Linseis Bedienungsanleitung L75)

## **3.2 Herstellung und Präparation der Proben**

### **3.2.1 Herstellung der Proben**

#### **Phosphor dotiertes Silizium**

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der zur Dilatometrie verwendeten phosphordotierten Siliziumproben wurde von der Wacker Chemie AG ein 6 Zoll Wafer mit einer Dicke von 5mm und einer Phosphorkonzentration von  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  zur Verfügung gestellt. Dabei handelt es sich um das Endstück eines für die eigentliche Waferproduktion hergestellten Silizium Einkristalls, das aufgrund der hohen Phosphor- und Versetzungskonzentration nicht zur Weiterverarbeitung geeignet ist.

#### **Intrinsisches Silizium**

Beim Ausgangsmaterial zur Herstellung der für die Messungen benötigten Proben (Referenzproben) handelte es sich um einen zylindrischen Einkristall aus reinem Silizium mit einem Durchmesser von 50mm und einer Höhe von 12mm. Das Ausgangsmaterial stammt aus den „Vorräten“ des Instituts für Materialphysik der TU Graz.

#### **Fe<sub>55</sub>Al<sub>45</sub> und Fe<sub>61</sub>Al<sub>39</sub>**

Die stabförmigen Proben stammen aus den „Vorräten“ des Instituts für Materialphysik der TU Graz und wurden seiner Zeit am Max Planck Institut für Metallforschung Stuttgart hergestellt. Die Proben sind aus der der gleichen Charge, aus der auch die Proben in der Arbeit Frenners [13, 39] erstellt wurde.

### **3.2.2 Präparation der Proben**

#### **Zuschneiden der phosphordotierten Siliziumproben**

Aus diesem Wafer wurden aus der Mitte zwei rechteckige Stäbe (150x5x6,5mm) geschnitten. Dieser Zuschnitt erfolgte bei der Bartelt GesmbH in Graz. Insgesamt wurden drei Proben mit unterschiedlichen Abmessungen benötigt. Von einem dieser Stäbe wurde nun mit einer Low Speed Saw des Instituts für Festkörperphysik der TU Graz mit einem Diamantsägeblatt ein 45mm und ein 20mm langes Stück abgeschnitten. In den 45mm langen Stab wurde mit derselben Säge eine Stufe mit einer Höhe von 20mm und einer Tiefe von ca. 3mm heraus gesägt, wobei das heraus gesägte Stück ebenfalls für Messungen verwendet wurde.

Die 45mm lange Probe mit der Stufe wurde für das Laserdilatometer benötigt, die 20mm Probe, die aus der 45mm langen Probe gesägt wurde, für das Linseis-Dilatometer und die zweite 20mm Probe für das Netzsch-Dilatometer.

### **Zuschneiden der intrinsischen Siliziumproben**

Mit einer Bandsäge des Instituts für Elektronenmikroskopie und Feinstruktur Forschung der TU Graz wurde aus der Mitte des Siliziumzylinders ein näherungsweise prismatisches Stück herausgeschnitten, welches im Anschluss daran entlang der Längsachse mit derselben Säge halbiert wurde. So erhielt man zwei rechteckige Stäbe, die von ihren Abmessungen her, abgesehen von der Gesamtlänge, mit den 150mm Stäben des phosphordotierten Siliziums übereinstimmen. In weiterer Folge wurden aus diesen Stäben mit der Low Speed Saw wiederum drei Proben mit denselben Abmessungen wie die der drei Proben aus phosphordotierten Silizium gesägt.

### **Schleifen und Polieren der Siliziumproben für das Laserdilatometer**

Um eine Probe im Laserdilatometer messen zu können, benötigt diese zwei planparallele Flächen im Abstand von 20mm mit hoher Oberflächengüte. Aufgrund des geringen Strahldurchmessers sollten auch keine kleinen Kratzer oder Poren vorliegen, da diese zur Streuung des reflektierten Strahls und somit zu Intensitätsverlusten führen. Des Weiteren darf die Parallelität der Flächen maximal um  $0,1^\circ$  voneinander abweichen, da ansonsten die beiden reflektierten Strahlen nicht mehr gleichzeitig auf die Lochblende des Interferometers justiert werden können.

Um diesen Anforderungen zu genügen, wurde ein speziell entwickeltes Verfahren angewandt, welches eine hierfür konstruierte Probenhalterung erfordert. Die Halterung besteht aus einem Stahlblock, der zwei stufenförmig versetzte, exakt planparallel geschliffene Referenzflächen besitzt. Um die Proben in die Halterung einspannen zu können, und um bei der Bearbeitung auftretende Scherkräfte auf die Proben zu verhindern, ist ein Messingzylinder mit einer der Probengeometrie entsprechenden Ausnehmung erforderlich. Dieser wurde in Zusammenarbeit mit der Werkstatt des Instituts für Experimentalphysik hergestellt.

Zum Schleifen und Polieren muss die zu bearbeitende Probe in den Messingzylinder eingeklebt werden. Der Messingzylinder wird dann in die Halterung eingesetzt und kann darin mittels Mikrometerschraube sehr genau gegenüber den Referenzflächen verschoben werden.

Als Schleifmittelträger wurden Objektträger, wie sie für Lichtmikroskope verwendet werden, eingesetzt. Auf diese wurde Schleifpapier in den Körnungen P 180, P 400, P 600 und P 1000 aufgeklebt. Auf drei weitere Objektträger wurden Poliertücher (SCAN-DIA PLAN-O-GRIP) aufgeklebt, auf welche in weiterer Folge Diamantpasten mit den Korngrößen  $7\mu\text{m}$ ,  $2,5\mu\text{m}$  und  $1,25\mu\text{m}$  aufgetragen wurden.

Objektträger eignen sich insofern gut als Schleifmittelunterlage, da sie eine gute Oberflächenqualität haben, sie sind plan poliert und haben eine Oberflächenrauigkeit von unter 10nm.

Zu Beginn des Schleifens wird die jeweilige Probe mit der Mikrometerschraube im Halter so lange verschoben, bis die zu schleifende Fläche einen an die Referenzfläche gelegten Objektträger leicht berührt. Beim Schleifen wird, mit der niedrigsten Körnung beginnend, der mit Schleifpapier beklebte Objektträger auf der Referenzfläche des Halters in einer Richtung vorwärts und rückwärts bewegt, bis

die Oberfläche der Probe mit der Referenzfläche planparallel ist. Halter und Probe müssen vor Verwendung eines feineren Schleifmittels kurz gereinigt werden, da ansonsten Schleifpartikelrückstände des größeren Schleifmittels Kratzer verursachen können. Des Weiteren muss die Probe für das Schleifen mit dem nächst feinerem Schleifpapier leicht nach oben verschoben und die Schleifbewegung in einer anderen Richtung ausgeführt werden. So erkennt man anhand der Richtung der Riefen in der Oberfläche, ob der zur jeweiligen Körnung gehörender Schleifvorgang abgeschlossen ist. Die Änderung der Schleifrichtung ist konstruktionsbedingt nur an der oberen Referenzfläche möglich.

Nach dem Schleifen mit dem Schleifpapier mit der höchsten Körnung wird mit dem Polieren mit der gleichen Vorgehensweise die Oberfläche weiter bearbeitet. Nach der Politur mit der 1,25µm Diamantpaste wiesen die Oberflächen ein für die Messungen hinreichend gutes Reflexionsvermögen auf.

Die Proben wurden nun aus dem Messingzylinder gelöst und im Ultraschallbad mit Aceton von Kleberrückständen und anderen Verunreinigungen gereinigt. Danach konnte die zu messende Probe in das Laserdilatometer eingebaut werden.

### **Schleifen und Polieren der Siliziumproben für die Schubstangen-Dilatometer**

Für Untersuchungen in den beiden Schubstangen-Dilatometer ist es wichtig, dass die hierfür verwendeten Proben an zwei gegenüber liegenden Flächen, den Stirnflächen, möglichst planparallel zueinander geschliffen werden. Anderenfalls kann es während einer Messung zum Verdrehen, Verkippen oder Verrutschen der Probe kommen, was zu einem nicht unerheblichen Messfehler führen kann.

Die zu bearbeitenden Proben wurden wiederum in den Messingzylinder eingeklebt, dieser in den Probenhalter eingesetzt und die obere Fläche der jeweiligen Probe wie im vorigen Abschnitt beschrieben geschliffen und poliert. Im Gegensatz zu den für die Laserdilatometrie verwendeten Proben mussten diese Proben aber nach Abschluss der Bearbeitung der oberen Fläche aus dem Messingzylinder gelöst werden, um die untere Fläche bearbeiten zu können. Nachdem die Proben um 180° gedreht wieder im Messingzylinder eingeklebt waren, konnten die jeweiligen unteren Flächen geschliffen und poliert werden. Nach Abschluss der Bearbeitung wurden die Proben im Ultraschallbad in Aceton gereinigt.

### **Zuschneiden der Fe<sub>55</sub>Al<sub>45</sub> und Fe<sub>61</sub>Al<sub>39</sub> Proben**

Die Fe<sub>55</sub>Al<sub>45</sub> Probe wurde aus einem runden Stab mit einer Länge von 40mm und einem Durchmesser von 7mm hergestellt. Von diesem Stab wurde mit der Low Speed Saw ein 20mm langes Stück abgeschnitten. Das Ausgangsmaterial aus Fe<sub>61</sub>Al<sub>39</sub> stand in Form eines 40mm langen Stabes mit einem Kreissegment (Breite 8,5mm, Höhe 3,2mm) als Basis zur Verfügung. Bei diesem Stab handelte es sich um ein entlang der Längsachse abgesägtes Stück eines zylindrischen Stabes. Auch von diesem wurde mit der Low Speed Saw ein 20mm langes Stück abgesägt. Da die Eisen-Aluminium Proben ausschließlich im Linseis-Dilatometer untersucht wurden, wurden keine weiteren Proben anderer Geometrie benötigt.



### **Schleifen und Polieren der Fe<sub>55</sub>Al<sub>45</sub> und Fe<sub>61</sub>Al<sub>39</sub> Proben**

Zum Schleifen und Polieren der Proben wurde ebenfalls der für die Silizium Proben hergestellte Messingzylinder verwendet. Dieser entspricht zwar nicht der Geometrie der Eisen-Aluminium Proben, eignete sich aber dennoch hinreichend gut zur Fixierung im Halter. Die Arbeitsschritte bei der weiteren Bearbeitung entsprechen denen bei den Silizium Proben angewendeten, die für die Schubstangen-Dilatometer geschliffen und poliert wurden.

### **Vorbehandlung der Silizium Proben für das Linseis-Dilatometer**

Da die Proben im Linsens-Dilatometer konstruktionsbedingt nur bis etwa 773K aufgeheizt werden können, mussten die Silizium Proben teilweise in anderen Öfen geglüht werden, um in ihnen eine für die Messungen notwendige, hinreichend hohe Leerstellenkonzentration einzuschrecken.

Zum Glühen der Silizium Proben wurden diese in temperaturbeständige und reaktionsträge Keramikschiffchen gelegt und darin in ein einseitig offene Glasröhre geschoben. Die Glasröhre wurde an einer Vakuumpumpe befestigt und der Ofen darüber geschoben. Nachdem die Röhre evakuiert war ( $5 \cdot 10^{-6}$  mbar), wurden der Ofen aufgeheizt und die Proben für einige Stunden bei 750°C geglüht. Da diese Vorrichtung über keine aktive Kühlung verfügt, wurde nach Abschluss des Glühens der Ofen abgeschaltet und von der Glasröhre weggezogen und die Proben kühlten im Vakuum bis auf ca. 100°C ab (Abb. 18). Da unter dieser Temperatur keine chemischen Reaktionen der Proben zu erwarten waren, wurde die Vakuumpumpe abgeschaltet und die Proben auf Raumtemperatur weiter abgekühlt. Die Proben überstanden diese Prozedur problemlos und konnten danach in das Dilatometer eingesetzt werden.

Aufgrund der geringen Abkühlrate nach dem Glühen im ersten Ofen wurden die Silizium Proben alternativ auch in einem Ofen, bei dem die Möglichkeit zum Abschrecken der Proben vorhanden ist, temperaturbehandelt. Dieser Ofen hat an seiner Unterseite einen abnehmbaren Verschlussdeckel, worunter man mit Hilfe eines Gestells einen mit kaltem Wasser gefüllten Glasbecher positionieren kann. Die Proben wurden mit Platindraht an einem Metallbügel befestigt. Der Bügel wurde in die spezielle Halterung für den Ofen eingesetzt. Dabei handelt es sich um einen nach unten offenen Stahlbecher, der an seiner Oberseite ein zusätzliches kleines Loch aufweist. Durch das obere Loch ist eine dünne Metallstange geführt, an welcher am unteren Ende eine kegelförmige Verdickung angebracht ist, sodass der Stahlbecher daran aufgehängt werden kann. Der Kegel hat an seiner Schrägseite eine runde Ausnehmung, durch die der Metallbügel geführt werden kann. Da diese Ausnehmung etwas kleiner ist als der Bügel, kann so der Bügel zwischen dem Kegel und dem Becher eingeklemmt werden. Nachdem sich die Proben nun in diesem Halter befanden, wurde dieser nun von oben in den Ofen eingeführt. Durch die dünne Metallstange, an deren oberem Ende sich ein Haken befindet, und durch einhängen dieses Hakens an einer verstellbaren Halterung über dem Ofen, wurde die Position der Proben etwa in der Mitte des Ofens erreicht. Nach ausreichender Spülung des Innenbereiches des Ofens mit Argon wurden die Proben aufgeheizt und bei 750°C für einige Stunde gehalten. Zum Abschrecken

wurde im Anschluss daran der Verschluss für die untere Ofenöffnung entfernt und der Glasbecher mit dem kalten Wasser genau darunter positioniert. Durch das Lösen des Hakens von seiner Halterung fallen der Metallstab, und mit ihm der Becher und der Bügel im Ofen nach unten, bis der Becher an der inneren Unterseite des Ofens aufgefangen wird. Der Metallstab kann etwas weiter nach unten fallen, wodurch sich die Fixierung des Bügels zwischen Becher und Stab löst. Dadurch fällt der Bügel mit den Proben durch die Bodenöffnung des Ofens in das kalte Wasser und die Proben kühlen innerhalb von Sekundenbruchteilen auf die dadurch unwesentlich erhöhte Wassertemperatur ab.

Bei der anschließenden Untersuchung der Siliziumproben wurden allerdings feine Risse im Material festgestellt. Da dadurch die Möglichkeit bestand, dass eine Probe während einer Messung zerbricht und so Bruchteile in den kaum zugänglichen unteren Bereich des Linseis-Dilatometers fallen hätten können und Aufgrund der nicht abschätzbaren Einflüsse der Risse auf die Messungen wurden keine weiteren Messungen mit diesen Proben durchgeführt.

### **Vorbehandlung der Eisen-Aluminium Proben für das Linseis-Dilatometer**

Die  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$  und die  $\text{Fe}_{61}\text{Al}_{39}$  Probe wurden, um eine hohe Leerstellenkonzentration einzuschrecken, in dem Ofen mit der Möglichkeit zum Abschrecken gegläht. Die Vorgehensweise entsprach der Vorgehensweise bei den Silizium Proben, allerdings mit unterschiedlicher Endtemperatur und Glühdauer. Hierbei wurden die Proben, bei jedem Durchgang, im Ofen aufgeheizt, bis die Ofenregelung 993K ( $720^\circ\text{C}$ ) anzeigte. Messungen mit einem Thermoelement in Probenumgebung ergaben allerdings eine etwas niedrigere Temperatur von 968K ( $695^\circ\text{C}$ ). Die Proben wurden einzeln in den Ofen eingebaut und bis zum Abschrecken für etwa 100 Minuten auf konstanter Temperatur gehalten. Die runde  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$  Probe überstand dabei alle fünf Durchläufe ohne sichtbare Beschädigungen, die  $\text{Fe}_{61}\text{Al}_{39}$  Probe wies, wahrscheinlich aufgrund der ungünstigeren Probengeometrie, nach dem zweiten Durchlauf feine Risse auf, was auch diese für weitere Messungen unbrauchbar machte.

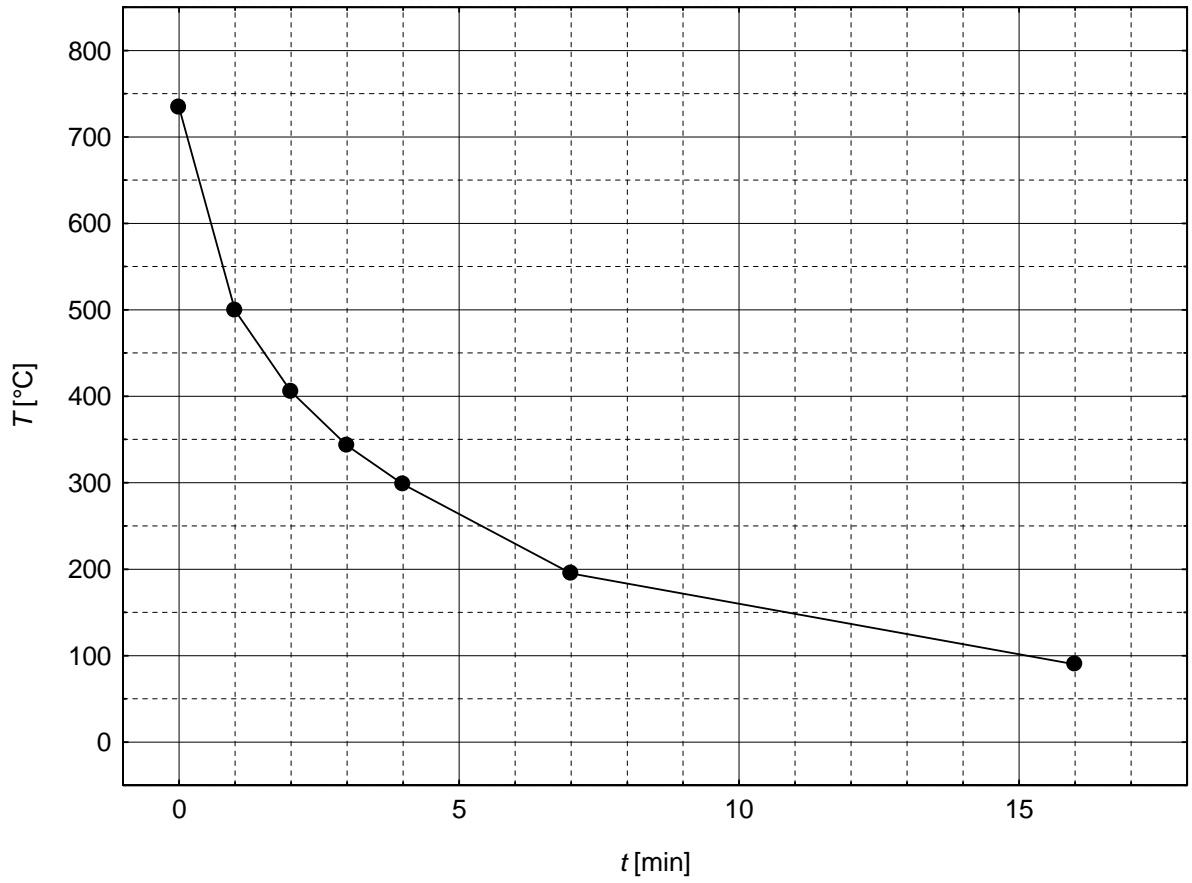


Abb. 18: Zeitabhängige Proben­temperatur (dotiertes und intrinsisches Silizium) beim Abkühlen nach dem Glühen im evakuierten Ofen bei 750°C.

### 3.3 Vorbereitungen zu den Messungen im Laserdilatometer

#### 3.3.1 Einbau der Probe

Die jeweilige Probe wurde nach gründlicher Reinigung (siehe Abschnitt 3.3.2) wie in der Arbeit von Baier [43] in den Probenhalter eingesetzt und durch Festziehen der Schraube an der Oberseite des Halters fixiert.

Zur Anbringung der Thermoelemente wurde ein Zwei-Komponenten-Keramikleber (Fa. Roth Thermokitt) verwendet. Dieser muss im Gewichtsverhältnis ein Teil Flüssigkomponente und zwei Teile Pulver vermengt werden. Um dies zu realisieren, wurde eine Feinwaage verwendet. Nachdem der Kleber fest war, wurde der Ofen über die Probe geschoben und mit den Justageschrauben so positioniert, dass die Probe in allen Bereichen den jeweils größtmöglichen realisierbaren Abstand von der Innenwand des Ofens hatte. Danach wurde die Anordnung in die Vakuumkammer eingeschoben, am hinteren Flansch fest verschraubt und die Turbomolekularpumpe und die Kühlung in Betrieb genommen.

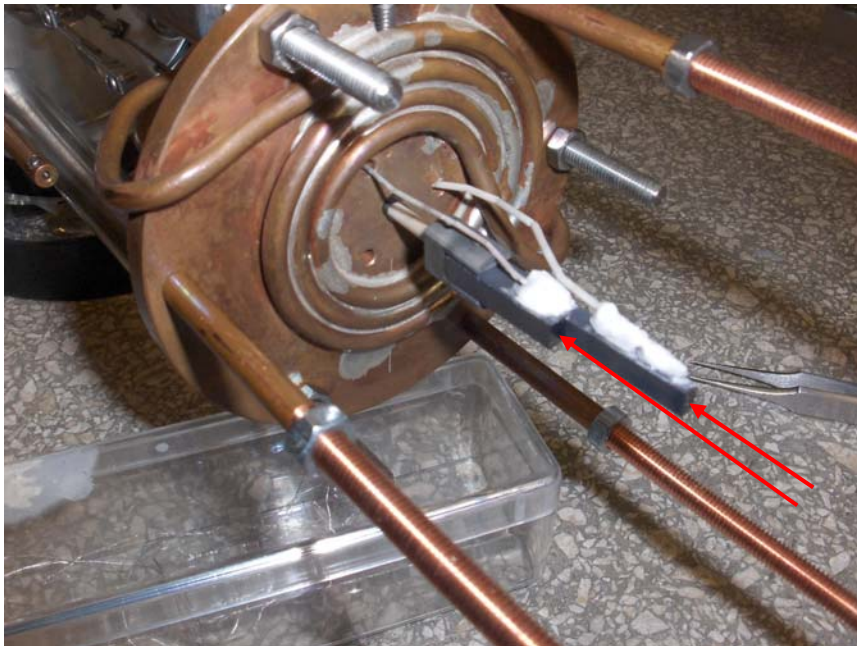


Abb. 19: Probenhalter mit eingesetzter Probe sowie die auf die Probe aufgeklebten Thermoelemente. Die Messpunkte der Thermoelemente liegen in unmittelbarer Nähe der beiden durch die Pfeile gekennzeichneten Spiegelflächen.

Vor dem ersten Aufheizen wurden die elektrischen Anschlüsse mit einem Multimeter überprüft, um eventuelle Beschädigungen der Anlage z.B. durch Kurzschlüsse oder fehlerhafte Thermoelemente zu verhindern.

### 3.3.2 Einstellung der PID-Parameter

Um Startwerte für die Einstellung der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen PID-Parameter zu erhalten eignen sich die Formeln von Takahashi [42]. Dazu wird die Antwort des Systems auf eine sprungförmige Änderung der Stellgröße gemessen. Aus der Form der Temperaturkurve kann man nun die Parameter  $T_u$ ,  $T_v$  und  $K_s$  bestimmen (Abb. 20). Setzt man diese Parameter in die Formeln ein, erhält man die Startwerte für  $K_{pr}$ ,  $T_n$  und  $T_v$ .

$$K_{pr} = \frac{1.2 * T_g}{K_s * (T_u + T_g)} * \left( 1 - \frac{T_g}{4 * (T_u + T_g / 2)} \right)$$

$$T_n = 2 * (T_u + T_g / 2) * \left( 1 - 0.75 * \frac{T_g}{T_u + T_g} \right)$$

$$T_v = 0.42 * (T_u + T_g) * \left( 1 - \frac{T_g}{4 * (T_u + T_g / 2)} \right)$$

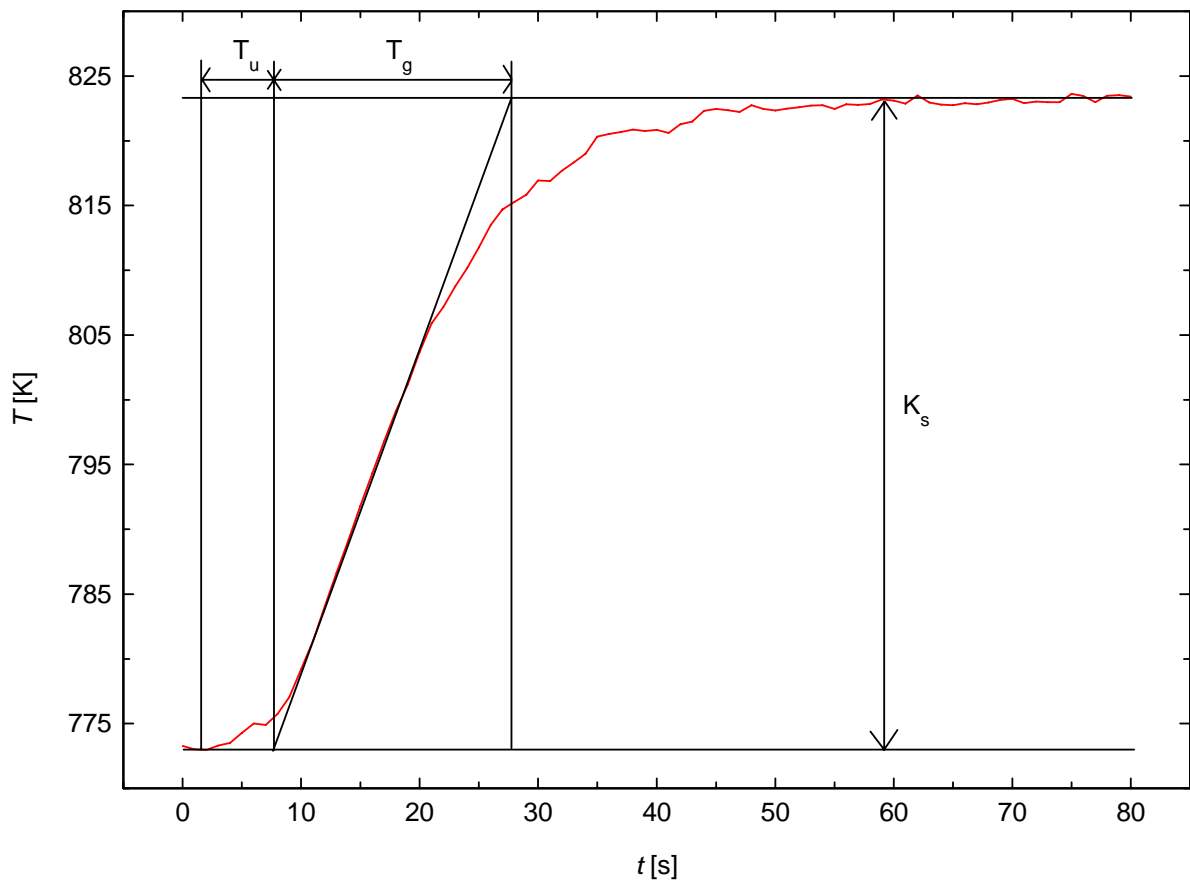


Abb. 20: Zeitabhängige Änderung der Probestemperatur infolge einer sprungförmigen Änderung der Solltemperatur zur Bestimmung der Parameter  $T_u$ ,  $T_v$  und  $K_s$ .

Zur weiteren Optimierung der PID-Parameter wurden zu verschiedenen, für die Messungen relevanten Solltemperaturen Temperatursprünge ausgeführt und der Verlauf der Probestemperatur hin zur Solltemperatur für die jeweils eingestellten Parameter beobachtet.

Erreicht die Probestemperatur die Solltemperatur nicht, muss der Parameter  $K_{pr}$  verringert werden, schwingt die Probestemperatur zu stark um den Sollwert, muss  $K_{pr}$  erhöht werden (Abb. 21).

Erreicht die Probestemperatur den Sollwert zu langsam, ist entweder  $T_u$  oder  $T_v$  zu niedrig eingestellt. Schwingt die Probestemperatur um den Sollwert, bis sie diesen nach einigen Zyklen erreicht, ist  $T_u$  bzw.  $T_v$  zu hoch gewählt (Abb. 22).

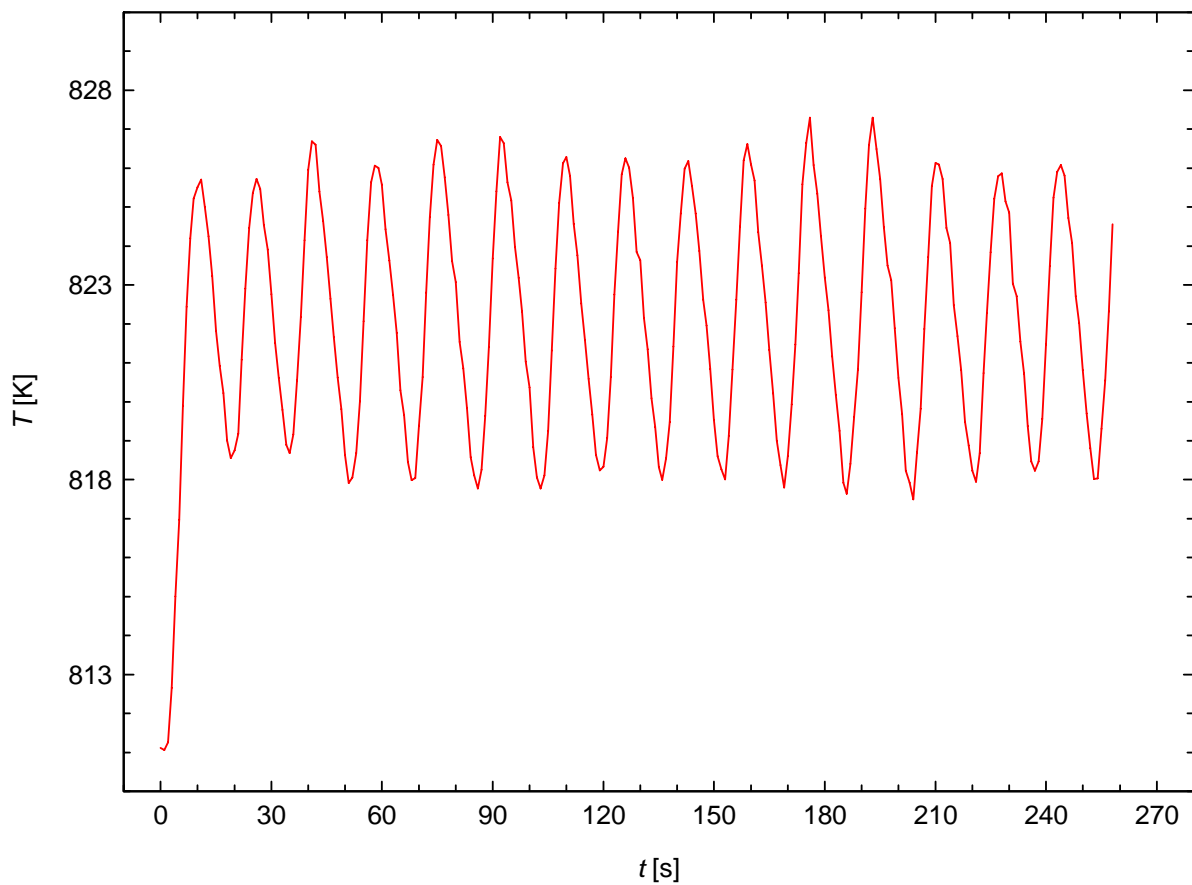


Abb. 21: Zeitabhängige Schwingungen der Probestemperatur um den Sollwert von 823K aufgrund des zu niedrig eingestellten PID-Parameters  $K_{pr}$ . Die Abweichungen zur Solltemperatur betragen bis zu  $\pm 5$ K.

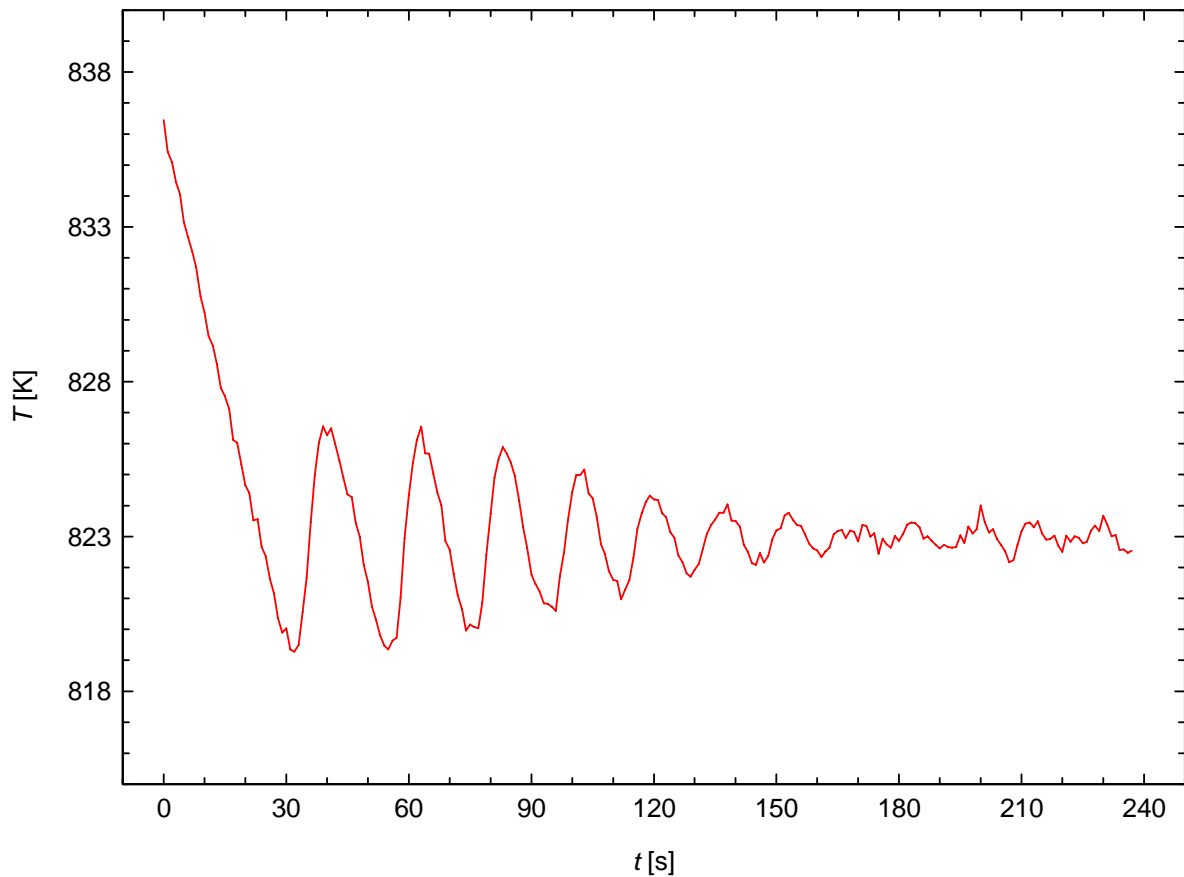


Abb. 22: Zeitabhängige Schwingungen der Probestemperatur um den Sollwert von 823K aufgrund eines zu hoch eingestellten PID-Parameters  $T_u$  bzw.  $T_v$ . Erst nach der siebenten Periode weicht die Probestemperatur nicht mehr um mehr als  $\pm 1\text{K}$  von der Solltemperatur ab.

Zur Optimierung der Ofensteuerung reicht die Beobachtung der Probestemperatur alleine nicht aus, sondern man muss zusätzlich die Längenänderungskurve der Probe betrachtet. Man sieht gelegentlich zu unterschiedlichen PID-Parametern, die sehr ähnliche Temperaturkurven liefern, unterschiedlich starke Schwankungen der gemessenen Länge um ihren Mittelwert (Abb. 23). Da die Thermoelemente an den Temperaturmesspunkten durch den Thermokitt an der Oberseite und der Probe selbst an der Unterseite gegenüber der direkten Ofenstrahlung isoliert sind, reagieren sie etwas langsamer auf kurzzeitig unterschiedliche Heizleistungen als die Oberfläche der Probe. Wenn man die Steuergröße des Ofenstromes selbst betrachtet (Abb. 24), sieht man sehr deutlich, dass in Bereichen, in der das Längensignal stärker verrauscht ist, auch der Heizstrom stärker schwankt, was man aber aufgrund der Trägheit der Thermoelemente in der Temperaturkurve eben nicht sehen kann.

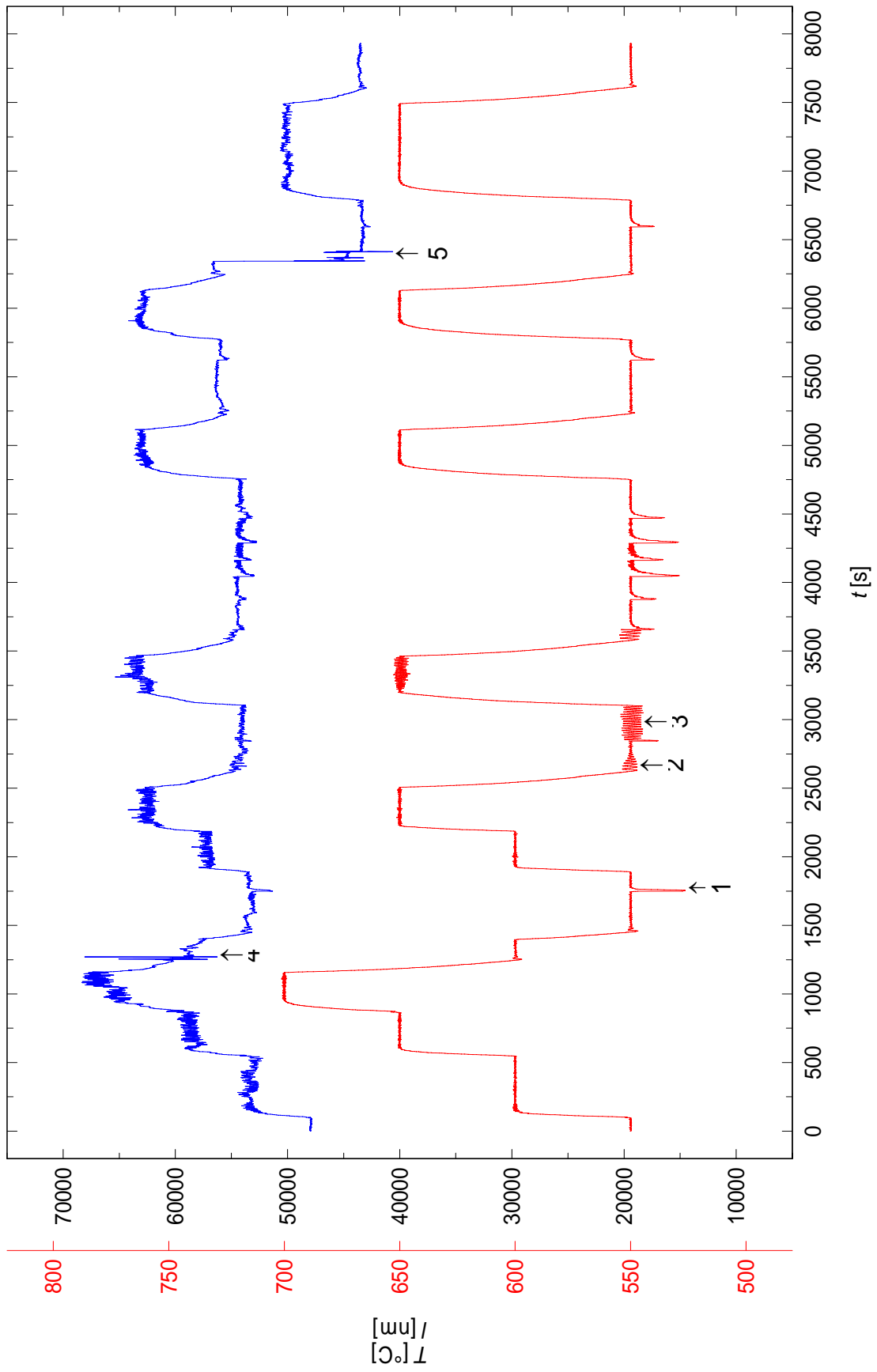




Abb. 23 (vorhergehende Seite): Auswirkung verschiedener PID-Parameter auf die Proben­temperatur (untere Kurve, äußere Skala) und die Probenlänge (obere Kurve, innere Skala). In den ersten 1500 Sekunden scheint die Temperaturregelung gut zu funktionieren, die Längenänderungskurve ist allerdings stark verrauscht. Bei den letzten Temperatursprüngen ist der Verlauf des Messsignals der Probenlänge deutlich schärfer. Da bei der Änderung der Parameter der Ofenstrom kurzfristig abgeschaltet werden muss, sieht man an diesen Zeitpunkten einen starken Abfall der Temperatur, sobald der Ofenstrom wieder eingeschaltet wird, wird die Probe wieder auf die zuletzt eingestellte Temperatur aufgeheizt, wie z.B. an der mit 1 markierten Position zu sehen ist. Diese Sprünge markieren so auch die Änderungszeitpunkte der Parameter. Die mit 2 und 3 markierten Bereiche der Kurve wurden in den Abb. 3 und 4 vergrößert dargestellt und erläutert. Eine gelegentlich notwendige Neujustierung des Lasers verursacht in der Längenmessung Sprünge wie an den mit 4 bzw. 5 markierten Positionen.

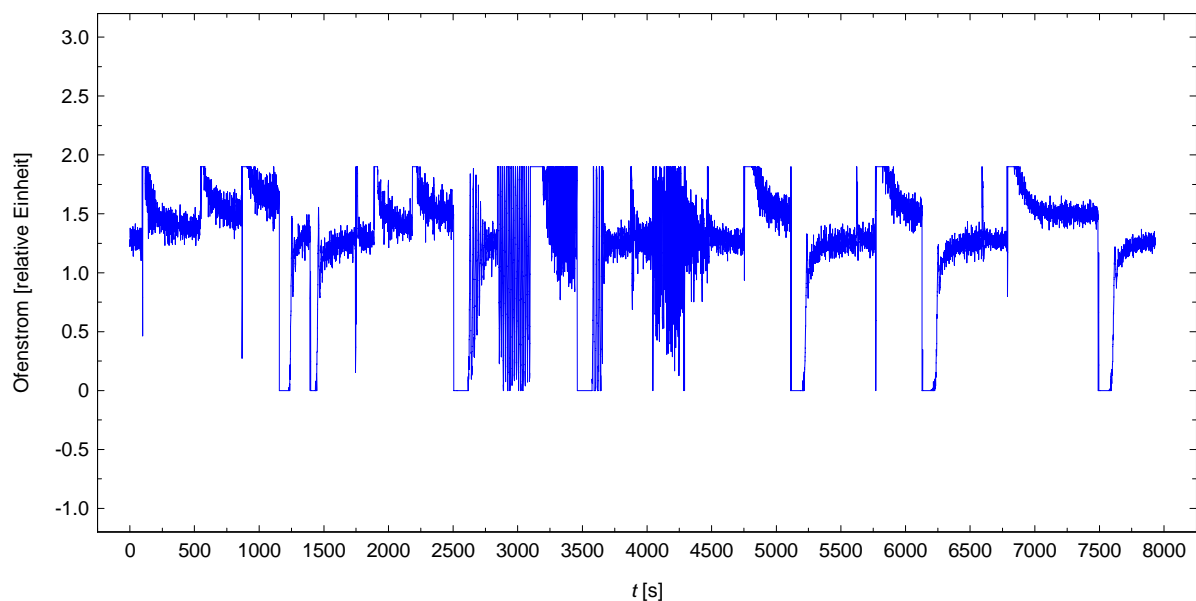


Abb. 24: Auswirkung verschiedener PID-Parameter auf die Stellgröße des Ofenstromes der in Abb. 23 dargestellten Messungen. Im Vergleich mit Abb. 23 sieht man, dass in Bereichen, in denen die Längenänderungskurve stärker verrauscht ist, auch der Ofenstrom stärker schwankt.

### 3.3.3 Einfluss der Raumtemperatur

Der Einfluss der Raumtemperatur auf die Messungen ist nicht zu vernachlässigen. Ändert sich die Raumtemperatur aufgrund der Aktivität der Klimaanlage um  $0,8^{\circ}\text{C}$ , scheint sich auch die Probenlänge um  $190\text{nm}$  zu ändern (Abb. 25). Das ist allerdings ein Messfehler, der vermutlich hauptsächlich durch die Erwärmung der Grundplatte des Interferometers verursacht wird. Dadurch verschieben sich die Referenzspiegel im Interferometer, wodurch sich der optische Weg für einen Referenzstrahl gegenüber dem anderen Strahl verlängert. (Laut Auskunft der Fa. SIOS werden die aktuellen Interferometer mit Grundplatten aus Invar gefertigt, um diesen Effekt zu minimieren.)

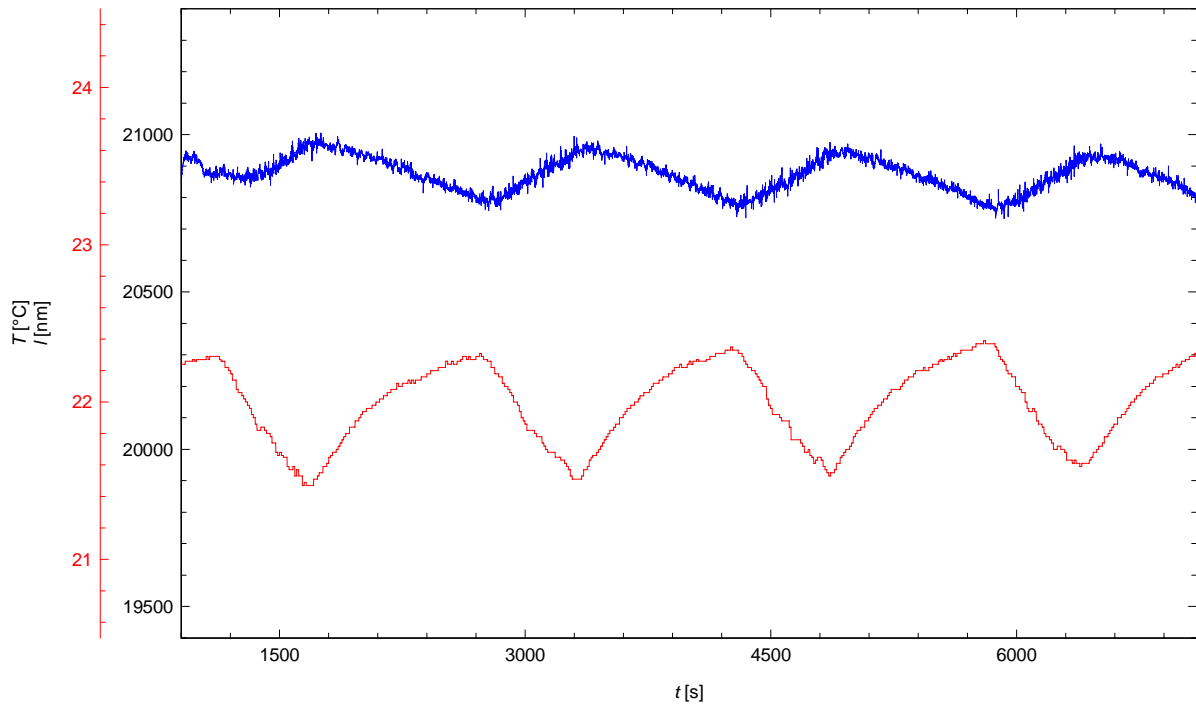


Abb. 25: Einfluss der Raumtemperaturschwankungen (untere Kurve, äußere Skala) auf die gemessene Probenlänge (obere Kurve, innere Skala). Sinkt die Raumtemperatur aufgrund der Klimaanlage um  $0,8^{\circ}\text{C}$ , scheint sich die Probenlänge um  $190\text{nm}$  zu vergrößern. Dabei handelt es sich aber um einen Messfehler, der durch eine temperaturbedingte Verschiebung der Spiegel im Interferometer verursacht wird.

Um den Einfluss der Raumtemperatur zu vermindern, wurde eine Vorrichtung zur thermischen Isolierung der Geräte auf dem optischen Tisch konstruiert. Dabei handelt es sich um ein leichtes Holzgerüst, welches mit Luftpolsterfolie umwickelt wurde und über die Apparaturen gestellt werden kann. Bei Messungen mit der Isolierung wurden zwar die Temperaturschwankungen aufgrund der Klimaanlage im Bereich des Interferometers weitestgehend verhindert, allerdings erhöhte sich die Temperatur in diesem Bereich bei Messungen über mehrere Stunden langsam um bis zu  $0,9^{\circ}\text{C}$ . Um dies zu verhindern wurde eine kleine Öffnung in die Luftpolsterfolie geschnitten. So konnte das Ansteigen der Temperatur verhindert werden, allerdings konnte nun der Einfluss der Klimaanlage nicht mehr vollständig abgeschirmt werden. Die dadurch reduzierten Temperaturschwankungen von  $\Delta T = \pm 0,15^{\circ}\text{C}$  verursachten aber keine für die Messungen wesentliche Messfehler mehr.

## **3.4 Vorgehensweise bei den Messungen**

### **3.4.1 Vorgehensweise bei den Messungen an dotiertem und intrinsischem Silizium**

#### **Vorgehensweise bei den Messungen von phosphordotiertem und intrinsischem Silizium mit dem Laser-Dilatometer**

Als erstes wurde die phosphordotierte Silizium-Probe untersucht. Hierfür wurde die Probe im Dilatometer auf unterschiedlich hohe Temperaturen aufgeheizt und diese für unterschiedlich lange Zeiträume konstant gehalten. Danach wurde die Temperatur sprunghaft erhöht oder verringert und wieder für unterschiedlich lange Zeiträume konstant gehalten. Die Längenänderung der Probe wurde während der gesamten Messdauer beobachtet und aufgezeichnet. Einige Messungen wurden zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit mehrfach durchgeführt, teils mit denselben zeitlichen Temperaturverläufen, teils mit leicht variierten Haltetemperaturen und Haltezeiten.

Um die Unterschiede der Messergebnisse der phosphordotierten Silizium-Probe mit denen für intrinsisches Silizium feststellen zu können, wurden die relevanten Messungen mit der Probe aus intrinsischem Silizium wiederholt.

#### **Vorgehensweise bei den Messungen von phosphordotiertem und intrinsischem Silizium mit dem Netzsch-Dilatometer**

Beide Silizium-Proben wurden zweimal ohne vorhergehende Temperaturbehandlung von Raumtemperatur aufgeheizt und abgekühlt, wobei ihre Längenänderung gemessen wurde. Bei der ersten Messung der phosphordotierten Silizium-Probe wurde diese mit 20K/min bis auf 1288K aufgeheizt und direkt im Anschluss daran wiederum mit 20K/min bis auf 427K abgekühlt. Bei der zweiten Messung wurde sie mit 10K/min bis auf 1251K aufgeheizt und wiederum mit 20K/min auf 427K abgekühlt. Die intrinsische Silizium-Probe wurde zweimal mit 20K/min bis auf 1288K aufgeheizt und direkt im Anschluss daran wiederum mit 20K/min bis auf 427K abgekühlt.

#### **Vorgehensweise bei den Messungen von phosphordotiertem und intrinsischem Silizium mit dem Linseis-Dilatometer**

Da es sich bei dem Linseis-Dilatometer um ein Doppel- (Differential) Dilatometer handelt, wurden die Messungen an der dotierten und an der intrinsischen Probe gleichzeitig durchgeführt. Vor der ersten und der dritten Messung wurden die Proben im Vakuum bei 1023K für mehrere Stunden geglüht und außerhalb des Ofens ohne zusätzliche Kühlung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Proben wurden im Dilatometer von Raumtemperatur mit 6K/min auf 743K aufgeheizt und bei der ersten und dritten Messung für 24 bzw. eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, wobei ihre Längenänderungen gemessen wurden. Die Zweite und die vierte Messung wurden im Anschluss an die erste bzw. dritte Messung

ohne zwischenzeitiges Glühen durchgeführt. Hierbei wurden die Längenänderungen der Proben während der Aufheiz- und Abkühlphase gemessen.

### **3.4.2 Vorgehensweise bei den Messungen an $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ und $\text{Fe}_{61}\text{Al}_{39}$**

Bei allen Messungen wurden jeweils zwei Messungen hintereinander an derselben Probe mit demselben Temperaturverlauf mit dem Linseis-Dilatometer vorgenommen. Für den ersten Durchlauf, in der die Abnahme des freien Volumens gemessen wurde, wurde die Probe nach dem Glühen bei 968 K und Abschrecken in das Dilatometer eingebaut und der Bereich, in dem sich die Probe befand mit Argon gespült. Nach ausreichender Spülzeit von 5 Stunden wurde der Argondurchfluss auf 5l/h reduziert und die Messung mit dem vorgegebenen Temperaturverlauf gestartet. Die Probe wurde von Raumtemperatur mit 6K/min bis zur jeweiligen Zieltemperatur ( $T_f$ ) aufgeheizt. Diese Temperatur wurde dann konstant gehalten, bis sich in etwa die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen für diese Temperatur eingestellt hatte. Danach wurde die Probe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Direkt im Anschluss daran wurde mit demselben Temperaturverlauf der zweite Durchlauf gestartet. Dieser hatte zum Zweck, eine Vergleichskurve (Referenzkurve) ohne eine weitere Änderung der Leerstellenkonzentration zu erhalten, um erstens die Längenänderung, die allein aufgrund der Leerstellenkonzentrationsänderung zustande kam, bestimmen zu können, und um zweitens eventuell durch den Versuchsaufbau gegebene Einflüsse eliminieren zu können.

## 4 Auswertungen und Ergebnisse der Messungen

### 4.1 Messungen an phosphordotiertem und intrinsischem Silizium

#### 4.1.1 Ergebnisse der Messungen mit dem Netzsch-Dilatometer

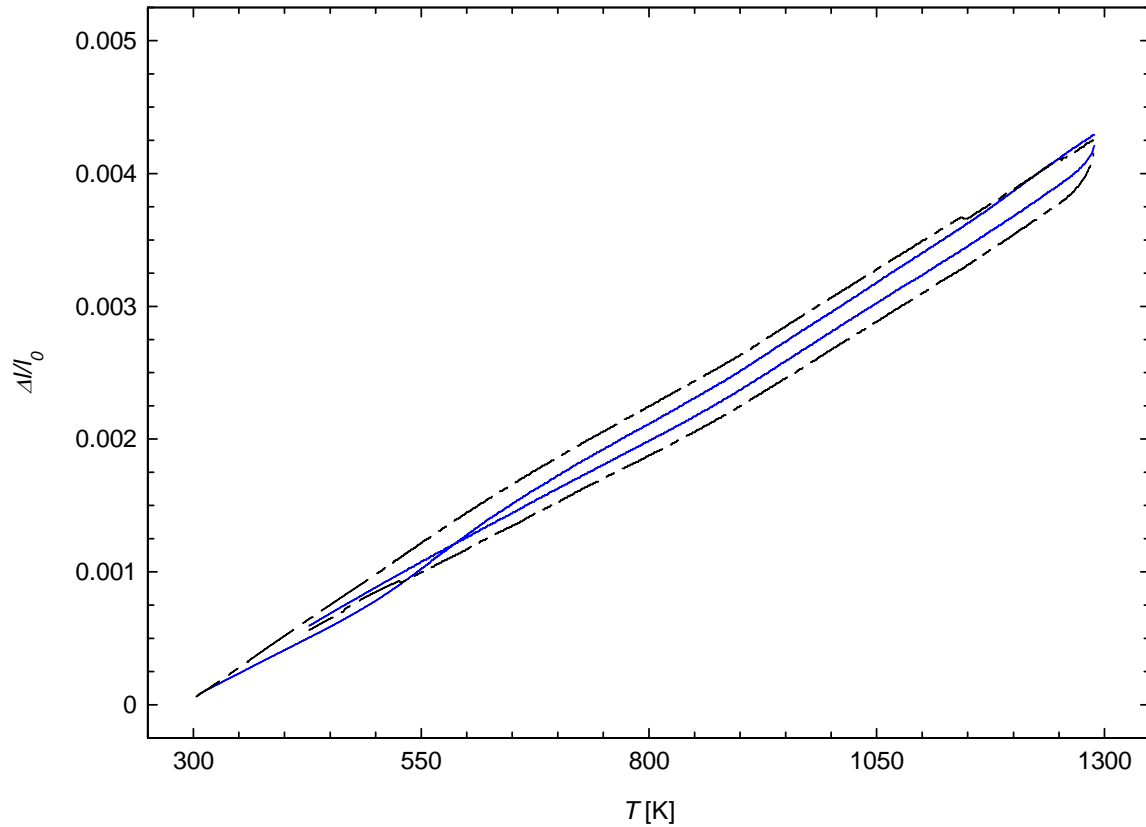


Abb. 26: Relative Längenänderungen der mit Phosphor hochdotierten (durchgezogene Kurve) und der intrinsischen Silizium-Probe (strichpunktierte Kurve) in Abhängigkeit von der Temperatur der ersten Messserie. Beide Proben wurden mit 20K/Min bis auf 1288K aufgeheizt und im Anschluss daran mit 20K/min auf 427K abgekühlt.

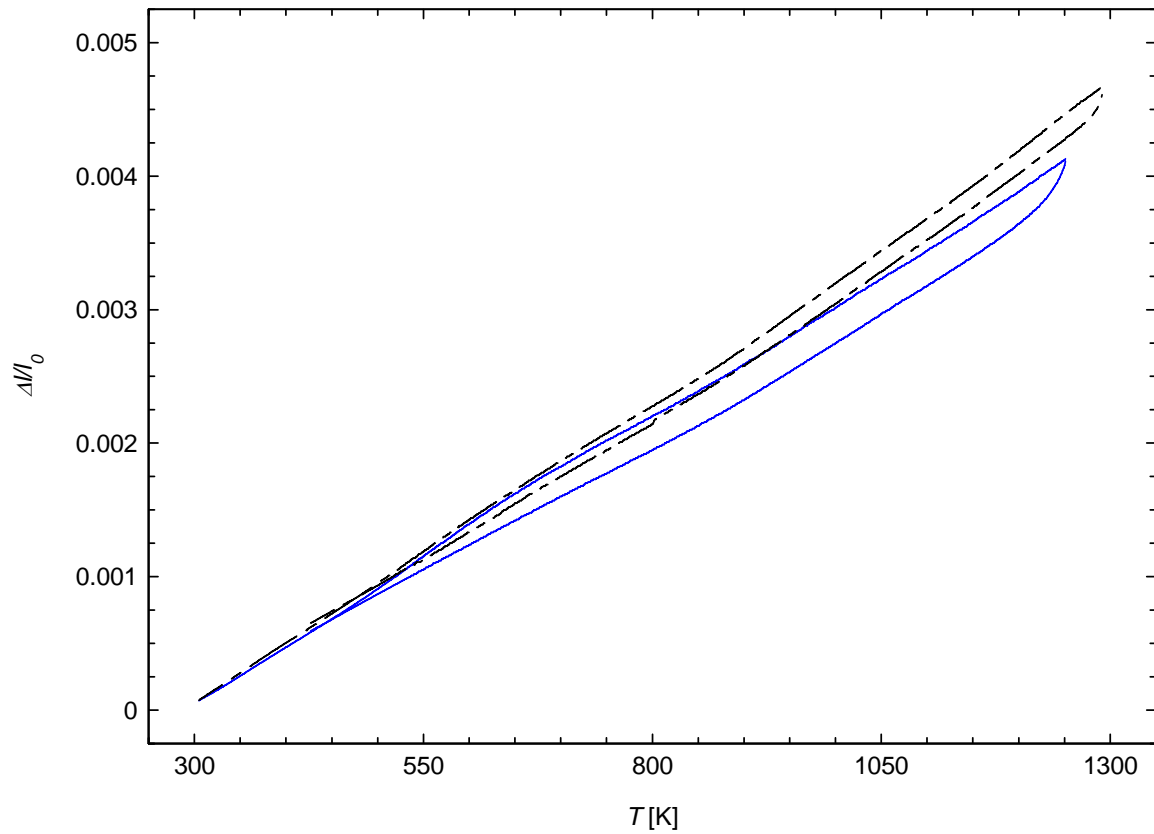


Abb. 27: Relative Längenänderungen der mit Phosphor hochdotierten (durchgezogene Kurve) und der intrinsischen Silizium-Probe (strichpunktierte Kurve) in Abhängigkeit von der Temperatur der zweiten Messserie. Die dotierte Probe wurde mit 10K/min bis auf 1251K aufgeheizt. Die hochreine Probe wurde wie bei ihrer ersten Messung mit 20K/min bis auf 1288K aufgeheizt. Beide Proben wurden im Anschluss daran mit 20K/min auf 427K abgekühlt.

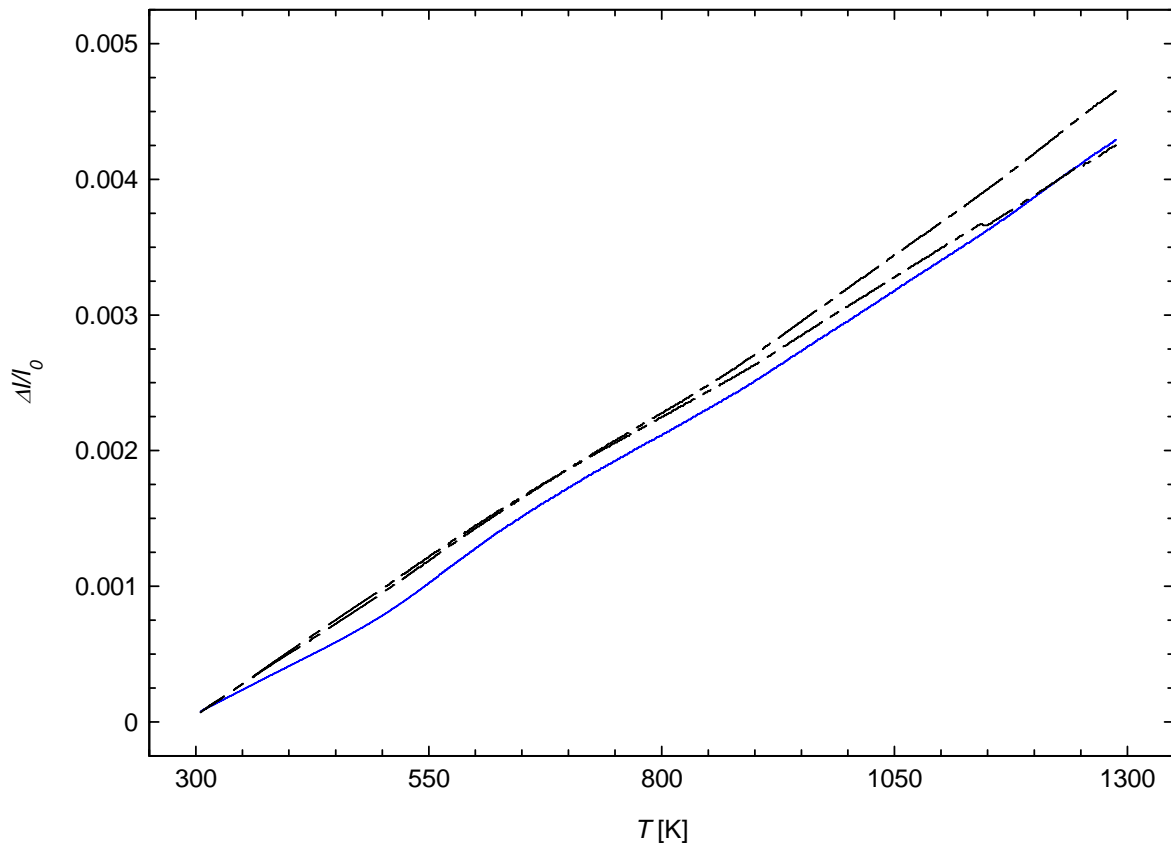


Abb. 28: Relative Längenänderungen der mit Phosphor hochdotierten (durchgezogene Kurve) und der intrinsischen Silizium-Probe (strichpunktierte Kurven) in Abhängigkeit von der Temperatur während der Aufheizphasen mit 20K/min. Deutlich zu sehen ist der große Unterschied der ersten und zweiten Messung für intrinsisches Silizium bei hohen Temperaturen während der Unterschied der relativen Längenänderung zwischen den ersten beiden Messungen für reines und dotiertes Silizium in diesem Bereich kaum feststellbar ist.

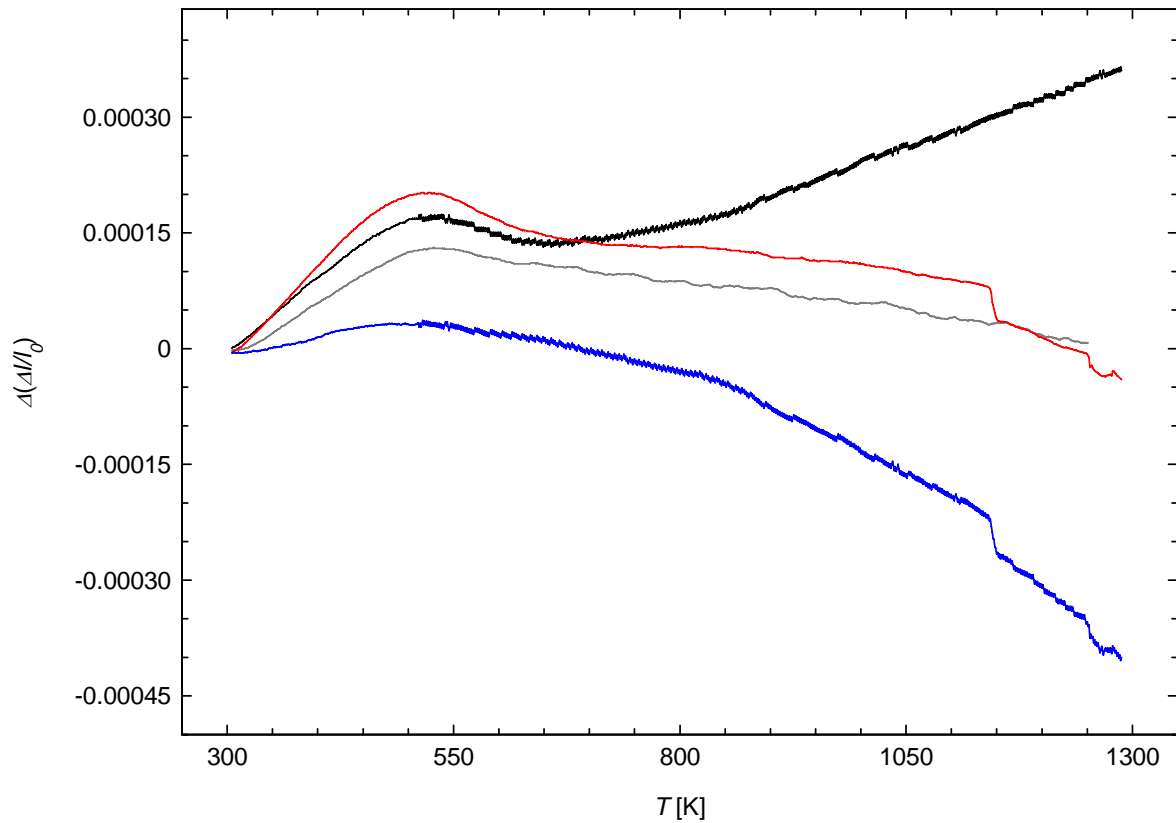


Abb. 29: Differenzen der relativen Längenänderung der mit Phosphor hochdotierten und intrinsischen Silizium-Probe während der Aufheizphasen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die blaue Kurve stellt die Differenz zwischen der ersten und der zweiten Aufheizphase der reinen Silizium-Probe, die rote Kurve die Differenz der ersten Aufheizphasen von dotiertem zu reinem Silizium dar. Die schwarze Kurve zeigt den Unterschied zwischen der ersten Aufheizphase der dotierten zur zweiten Aufheizphase der reinen Probe und die graue Kurve zeigt den Unterschied der relativen Längenänderung während der ersten und zweiten Aufheizphase der dotierten Probe.



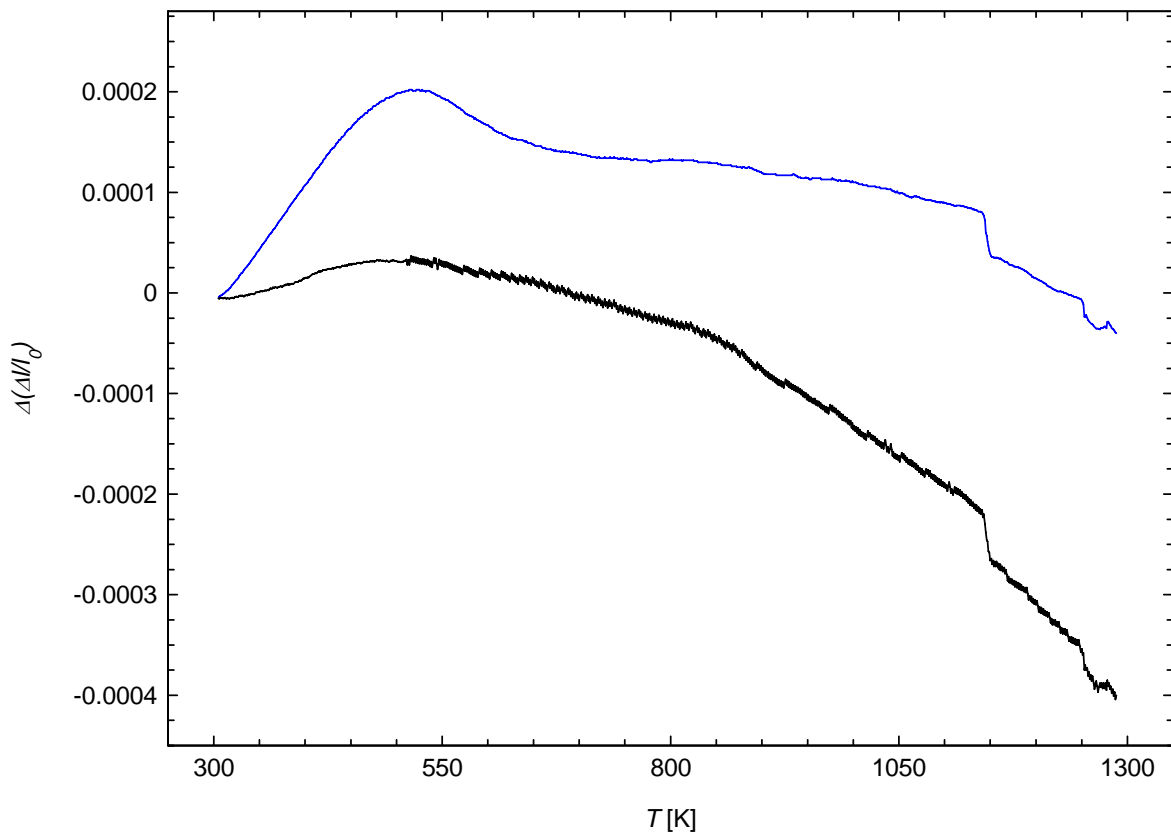


Abb. 30: Differenzen der relativen Längenänderung der mit Phosphor hochdotierten und intrinsischen Silizium-Probe während der Aufheizphasen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die obere Kurve zeigt den Unterschied zwischen den relativen Längenänderungen der dotierten zur reinen Probe während der ersten Aufheizphase, die untere Kurve stellt die Differenz der relativen Längenänderung der ersten und zweiten Aufheizphase der reinen Probe dar.

Da die beiden Messungen der relativen Längenänderung des hochreinen Siliziums mit demselben Temperaturverlauf und an derselben Probe durchgeführt wurden, kann man aus dem Vergleich beider Kurven Rückschlüsse auf die Genauigkeit der Messungen erlangen. Beide Messkurven sollten also möglichst deckungsgleich liegen. Vergleicht man die Abweichungen der beiden Kurven miteinander, und vergleicht diese zusätzlich z.B. mit den Abweichungen zur ersten Aufheizkurve der hochdotierten Silizium-Probe, stellt man fest, dass die Abweichungen zwischen den Messungen des reinen Siliziums weitaus ausgeprägter ausfallen, als die Unterschiede der Messungen der reinen und der dotierten Probe (Abb. 28 und 30). Besonders im hohen Temperaturbereich, der für eine Änderung der Leerstellenkonzentration relevant ist, zeigt sich so, dass aus diesen Messungen keine Rückschlüsse in irgendeiner Form auf die Entstehung oder auf das Ausheilen von Leerstellen gewonnen werden können. Die Auflösung (Reproduzierbarkeit) des Netzsch-Dilatometers ist also für die in dieser Arbeit zu behandelnde Fragestellung nicht ausreichend.

## 4.1.2 Ergebnisse der Messungen mit dem Linseis-Dilatometer

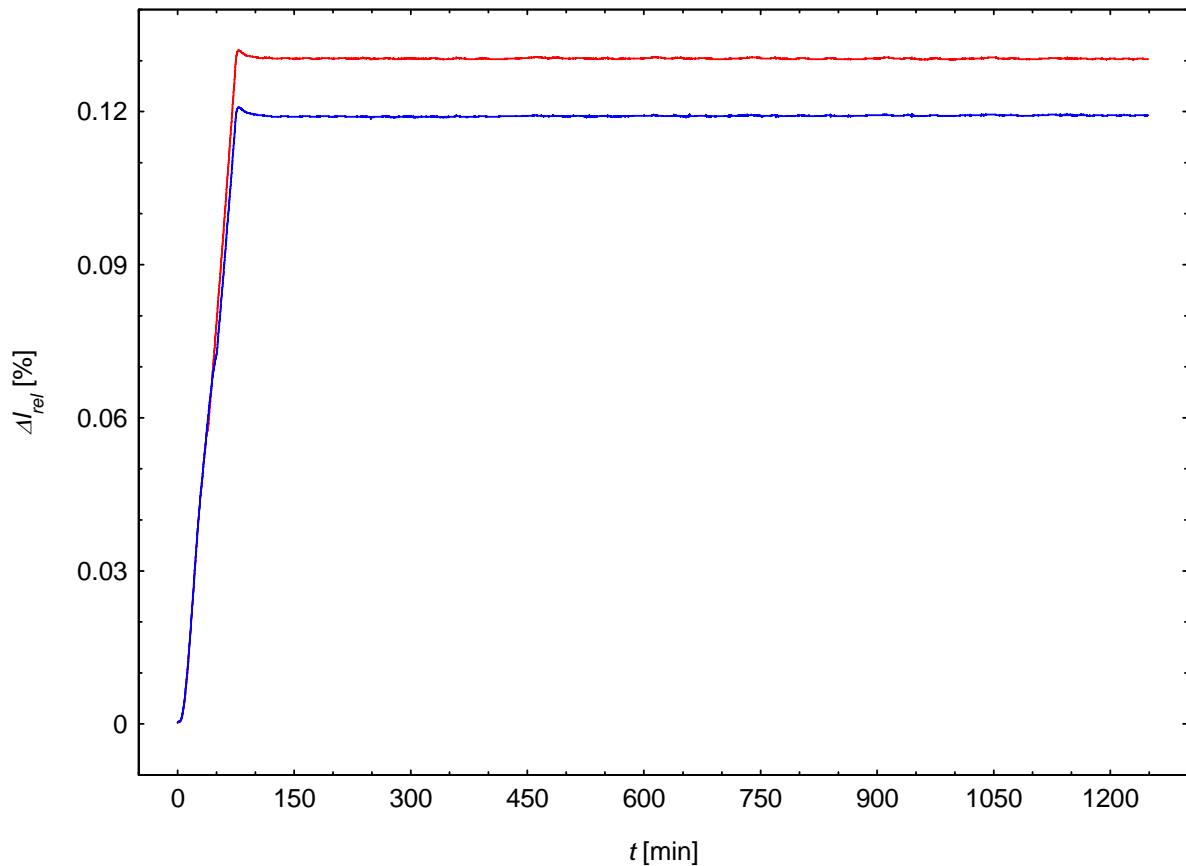


Abb. 31: Messung der relativen Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur von Phosphor-dotiertem und intrinsischem Silizium. Beide Proben wurden vor der Messung über mehrere Stunden bei 1023K im Vakuum geglüht und wie in Abb. 18 dargestellt auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Dilatometer wurden sie mit 6K/min auf 743K aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 24 Stunden gehalten. Eine Änderung der Leerstellenkonzentration im Bereich konstanter Temperatur ist nicht festzustellen, aber die intrinsische Probe scheint einen höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als die dotierte Probe zu besitzen.

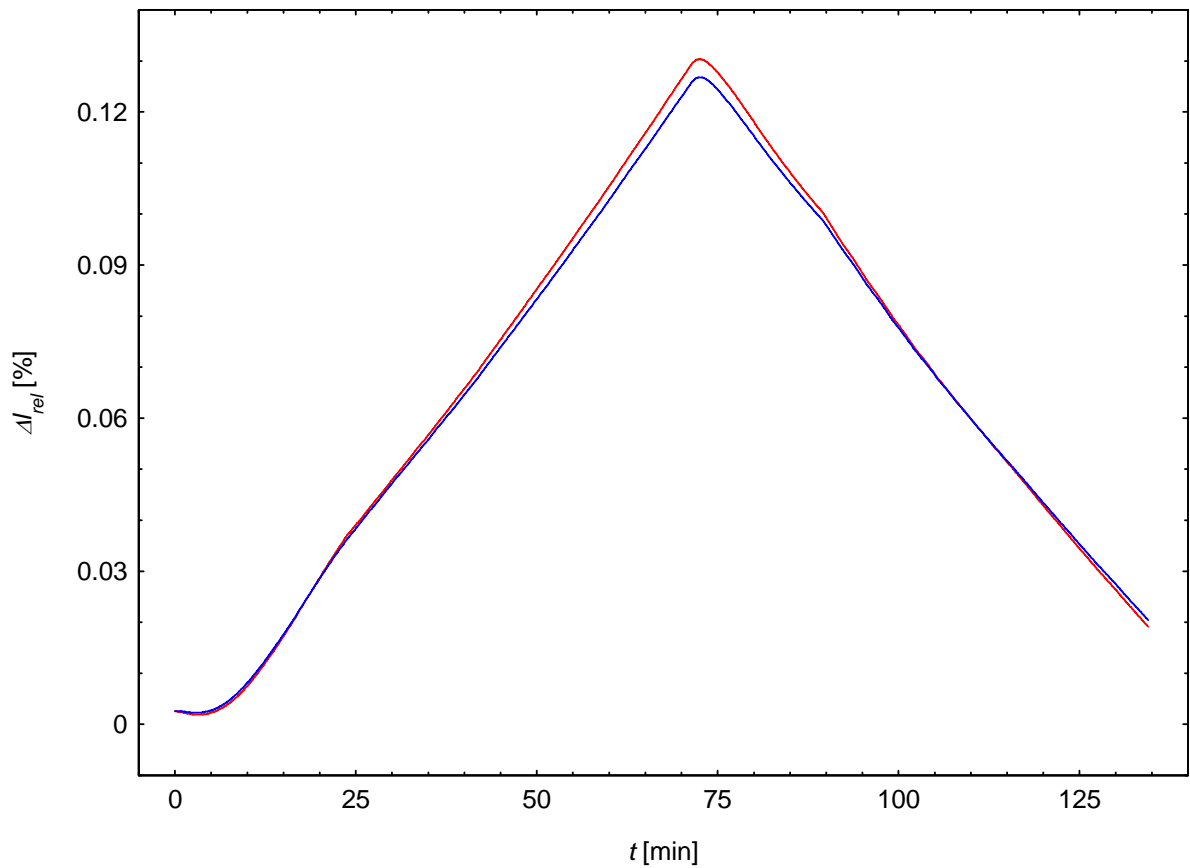


Abb. 32: Messung der relativen Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur von Phosphor-dotiertem und intrinsischem Silizium. Diese Messung wurde im Anschluss an die in Abb. 31 dargestellte Messung ohne vorhergehendes Glühender Proben durchgeführt, beide Proben wurden mit 6K/min auf 743K aufgeheizt. Auch hier zeigt die Probe aus intrinsischem Silizium eine stärkere Längenänderung als die dotierte Probe.

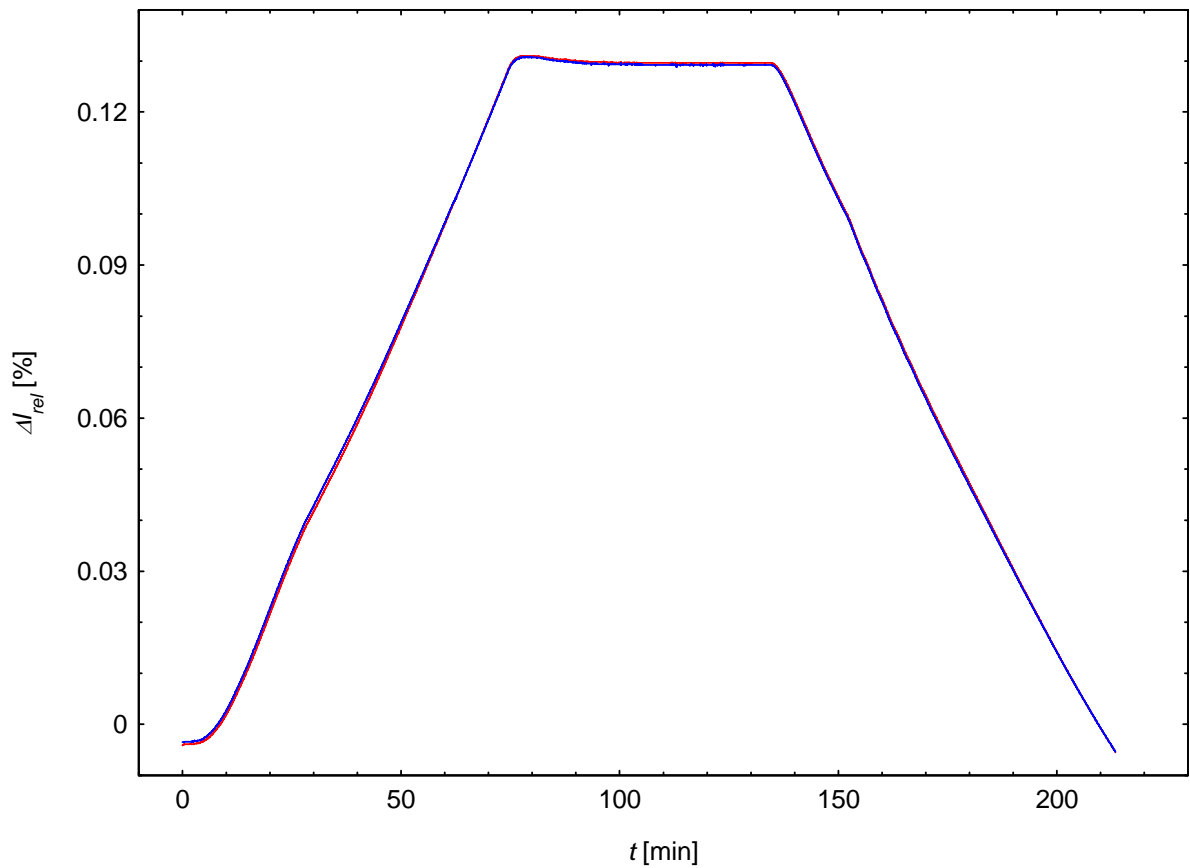


Abb. 33: Messung der relativen Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur von Phosphordotiertem und intrinsischem Silizium. Beide Proben wurden vor der Messung über mehrere Stunden bei 1023K im Vakuum geglüht und wie in Abb. 18 dargestellt auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Dilatometer wurden sie mit 6K/min auf 743K aufgeheizt und bei dieser Temperatur für eine Stunde gehalten. Eine Änderung der Leerstellenkonzentration im Bereich konstanter Temperatur ist auch hier nicht festzustellen. Im Gegensatz zur ersten und zweiten Messung ist hier kein Unterschied der Längenänderung beider Proben zu sehen, beide Kurven liegen annähernd deckungsgleich übereinander.

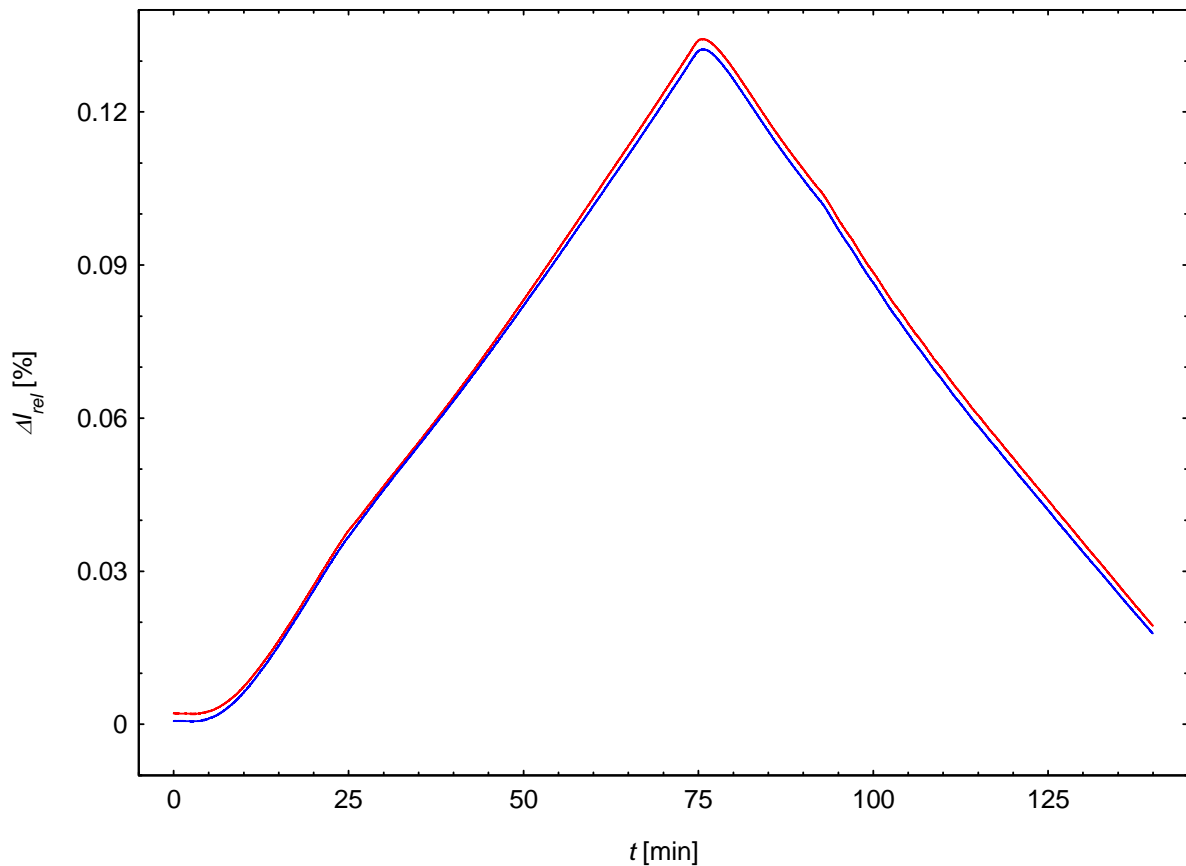


Abb. 34: Messung der relativen Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur von Phosphordotiertem und intrinsischem Silizium. Diese Messung wurde im Anschluss an die in Abb. 33 dargestellte Messung ohne vorhergehendes Glühender Proben durchgeführt, beide Proben wurden mit 6K/min auf 743K aufgeheizt. Eine Differenz zwischen den Längenänderungen beider Proben kann auch hier nicht festgestellt werden.

Bei den ersten beiden Messungen (Abb. 31 und 32) ist eine stärkere Ausdehnung der intrinsischen Silizium-Probe gegenüber der hochdotierten festzustellen. Auch in den Aufheizkurven mit dem Netzsch-Dilatometer ist diese Tendenz zu beobachten. Allerdings ist zu beachten, dass hier diese Unterschiede der Messwerte geringer ausfallen als die Unterschiede zwischen den Aufheiz- und Abkühlkurven derselben Probe, speziell bei höheren Temperaturen. Die Längenänderungsunterschiede bei den ersten beiden Messungen im Linseis-Dilatometer könnten auf eine leichte Verschiebung der dotierten Probe während der Aufheizphase zurückzuführen sein. Des Weiteren ist der Unterschied der Längenänderung bei der zweiten Messung weit geringer als bei der ersten, allerdings gleichen sich die Messwerte bei der zweiten Messung in der Abkühlphase wieder an, was gegen eine Verschiebung einer Probe spricht. Auffällig sind auch die beträchtlichen Unterschiede der Messwerte der relativen Längenänderung von Raumtemperatur bis 743K der beiden Dilatometer. Mit dem Linseis-Dilatometer beträgt diese bei allen Messungen in etwa 0,13% während mit dem Netzsch-Dilatometer Längenänderung von etwa 0,2% gemessen wurden. Ein geringfügiger Unterschied bei den Starttemperaturen führt zwar zu unterschiedlichen relativen Längenänderungen der Proben bis 743K, allerdings wären die Unterschiede auch bei einem Starttemperaturunterschied von 20K mit ca. 0,005% deutlich unter den

gemessenen Unterschieden. Bei der dritten und vierten Messung mit dem Linseis-Dilatometer konnte kein Unterschied der Ausdehnung zwischen der hochdotierten und der intrinsischen Probe mehr festgestellt werden, wobei vor der ersten und der dritten Messung die Proben dieselbe Temperaturbehandlung erhalten haben. Somit sind aufgrund der durchgeführten Messungen keine eindeutigen Aussagen über einen möglichen unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen dotiertem und reinem Silizium zu erhalten.

Vergleicht man in der ersten Messung (Abb. 31) die Kurven der beiden Proben im Bereich konstanter Temperatur (743K) über die gesamte Messdauer von 24 Stunden, sind keine Abweichungen beider Kurven zueinander zu erkennen. Es ist also keine mögliche Änderung der Leerstellenkonzentration im hochdotierten Silizium feststellbar. Auch in der zweiten, dritten und vierten Messung finden sich keine Hinweise auf die Entstehung oder die Verminderung von thermischen Leerstellen. In erster Linie dürfte dies auf die zu geringen erreichbaren Temperaturen im Linseis-Dilatometer und der damit verbundenen zu hohen Zeitkonstanten für die Änderung der Leerstellenkonzentration zurückzuführen sein.

### 4.1.3 Ergebnisse der Messungen mit dem Laser-Dilatometer

Bei Messungen der hochdotierten Silizium-Probe zeigten sich nach Temperatursprüngen im Bereich zwischen 850K und 1073K nach längeren Haltezeiten bei den Temperaturen vor und nach dem jeweiligen Sprung Längenänderungen der Probe. Im Gegensatz zu anderen Materialien wurden eine Verkürzung der Probe bei Sprüngen zu höheren Temperaturen und eine Verlängerung bei Sprüngen zu tieferen Temperaturen gemessen. Allerdings besteht eine gewisse Übereinstimmung dieser Messergebnisse mit der Arbeit von Ranki [30], die ein Maximum der Positronen-Lebensdauer in hoch phosphordotiertem Silizium bei 1000K zeigt, während die Lebensdauer oberhalb und unterhalb dieser Temperatur wieder abnimmt.

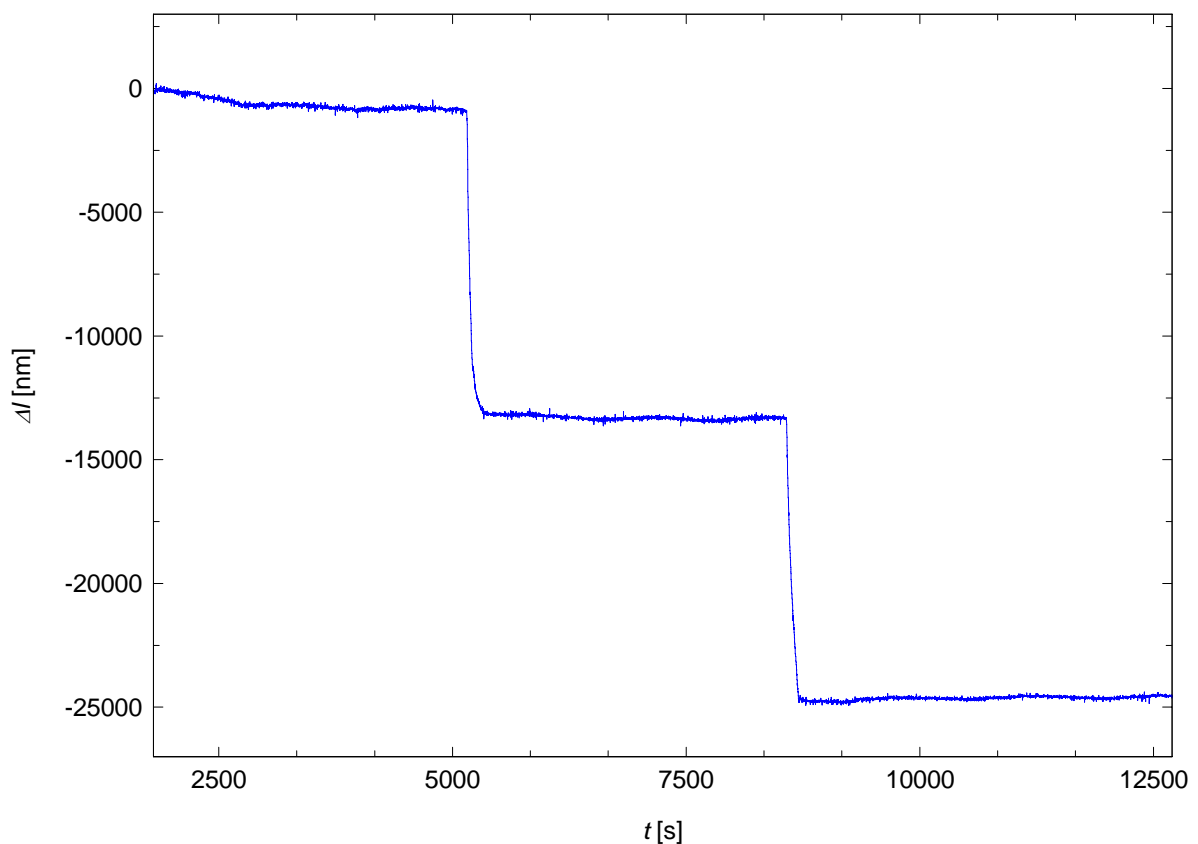


Abb. 35: Gemessene zeitabhängige Längenänderung der hochdotierten Silizium Probe nach zwei Temperatursprüngen. Die Probe wurde anfangs auf 1073K aufgeheizt und für 3600 Sekunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde ein Temperatursprung auf 973K durchgeführt und die Probe für 3300 Sekunden bei dieser Temperatur gehalten. In einem weiteren Temperatursprung wurde die Probe auf 853K abgekühlt und für weitere 3900 Sekunden bei dieser Temperatur gehalten. Bei 1073K ist eine Verringerung der gemessenen Probenlänge zu beobachten, bei 973K ändert sich die Probenlänge nicht, während sie bei 853K wieder zunimmt.

Aufgrund der in Abb. 35 dargestellten, zuerst gemessenen Längenänderung wurden weitere Messungen in diesem Temperaturbereich durchgeführt, wobei die Haltezeiten vor und nach den Temperatursprüngen auf einige Stunden erhöht wurden. In allen Messungen zeigte sich eine von der Temperaturdifferenz und Haltezeit abhängige Längenänderung der Probe, wobei bei Wiederholung der jeweiligen

Messung annähernd dieselben Längenänderungen mit den dazugehörigen Zeitkonstanten gemessen wurden. Die Ergebnisse der Messungen an der hoch phosphordotierten Silizium-Probe sind in den Abb. 36 und 37 zusammengefasst dargestellt.

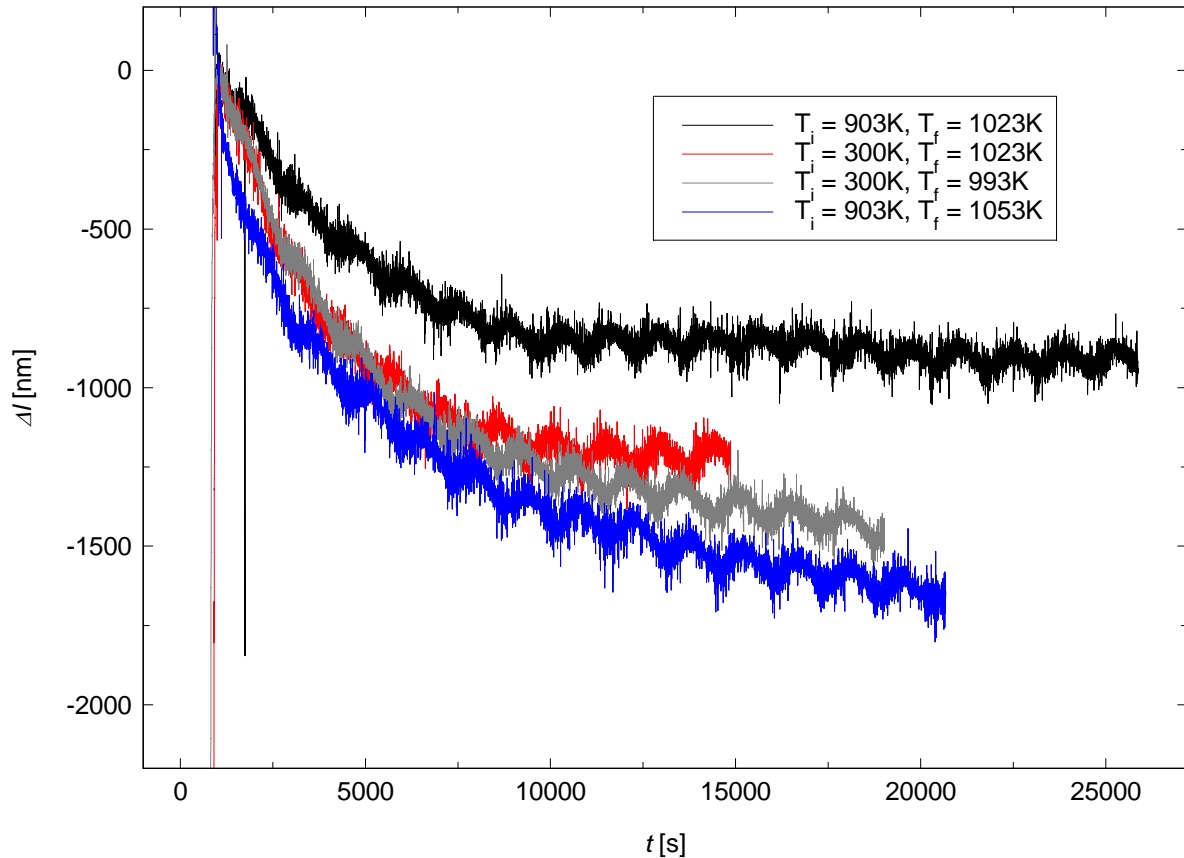


Abb. 36: Gemessene zeitabhängige Längenänderung der hoch phosphordotierten Silizium-Probe nach Temperatursprüngen von verschiedenen Anfangstemperaturen  $T_i$  zu höheren Temperaturen  $T_f$  (Aufschrecken bzw. upquenching). Die Probe wurde vor Temperatursprüngen von der Ausgangstemperatur von 903K für einige Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Bevor die Probe von Raumtemperatur aufgeheizt wurde, wurde sie nach mehrstündigem Glühen bei 923K auf 300K ohne zusätzliche Kühlung abgekühlt. Die periodischen Schwankungen (in der Größenordnung von ca. 20min) in den Messkurven von ca.  $\Delta l = \pm 60\text{nm}$  sind auf die durch die Klimaanlage des Labors verursachten Raumtemperaturänderungen mit gleicher Periode und deren Auswirkungen auf das Interferometer zurückzuführen (siehe Abschnitt 3.4.3).



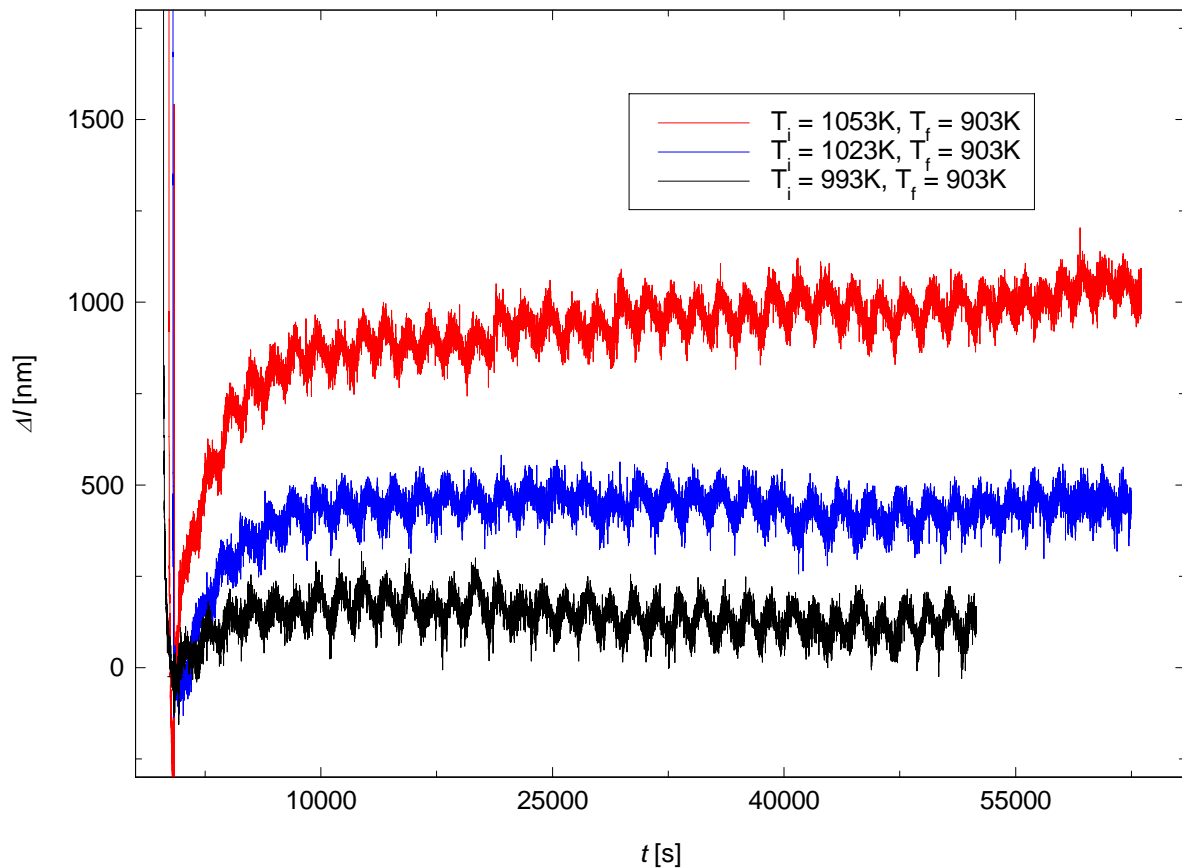


Abb. 37: Gemessene zeitabhängige Längenänderung der hoch phosphordotierten Silizium-Probe nach Temperatursprüngen von verschiedenen hohen Ausgangstemperaturen ( $T_i$ ) zur tieferen Temperatur (Abschrecken, downquenching) von 903K ( $T_f$ ). Vor den Temperatursprüngen wurde die Probe für mehrere Stunden bei der Ausgangstemperatur gehalten. Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der gemessenen Längenänderung von der Temperaturdifferenz vor und nach dem Sprung. Die periodischen Schwankungen in den Messkurven sind auf die durch die Klimaanlage des Labors verursachten Raumtemperaturänderungen und deren Auswirkungen auf das Interferometer zurückzuführen (siehe Abschnitt 3.4.3).

Um Rückschlüsse auf den Einfluss der Phosphordotierung im Silizium auf die gemessenen Längenänderungen zu erhalten, wurde eine Probe aus intrinsischem Silizium zum Vergleich mit den Messungen an der dotierten Probe untersucht. Es zeigte sich, dass die Messungen an der reinen Probe dasselbe Verhalten der Längenänderung lieferten wie die Messungen an der dotierten Probe.

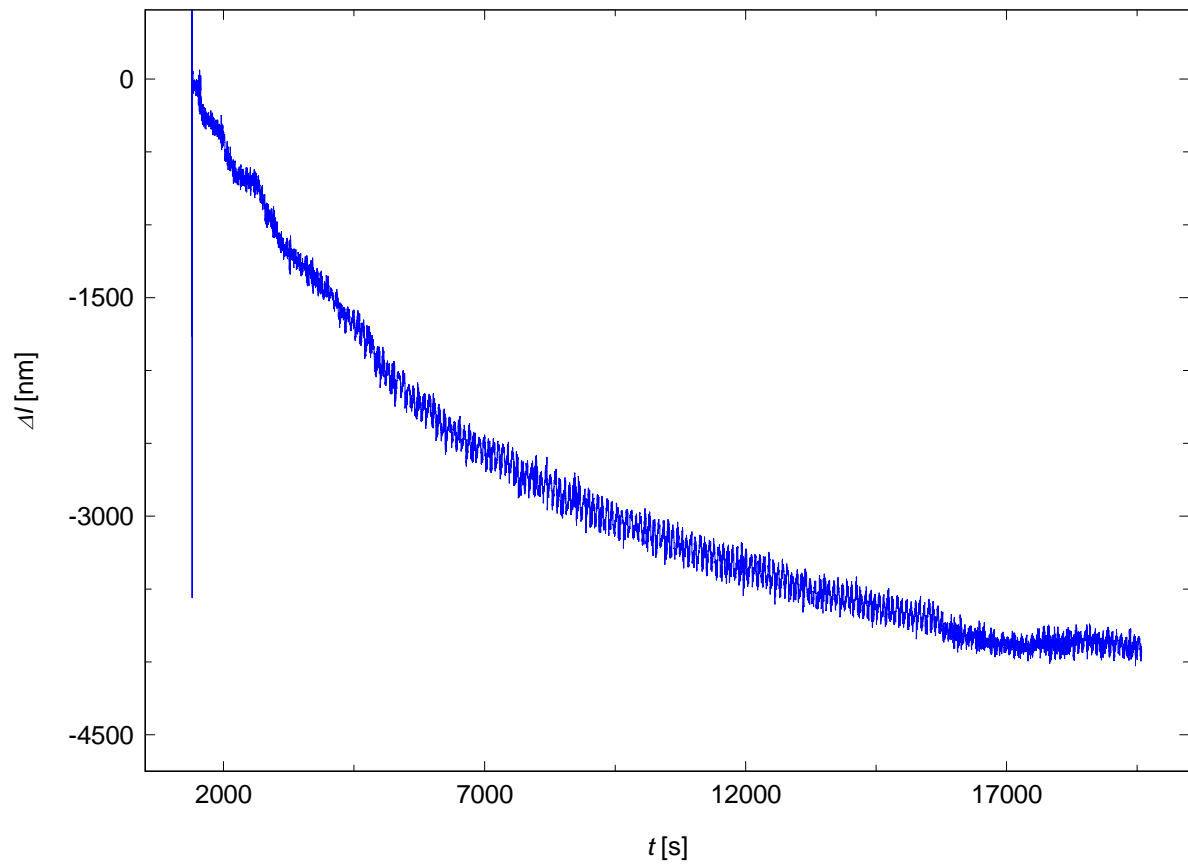


Abb. 38: Gemessene zeitabhängige Längenänderung nach Aufheizen der intrinsischen Silizium-Probe von Raumtemperatur auf 1023K. Obwohl es bei reinem Silizium nach Temperatursprüngen im Bereich konstanter Temperatur keine Längenänderungen geben sollte, zeigt sich hier wie bei den Messungen des hochdotierten Siliziums eine Verkürzung der Probe.

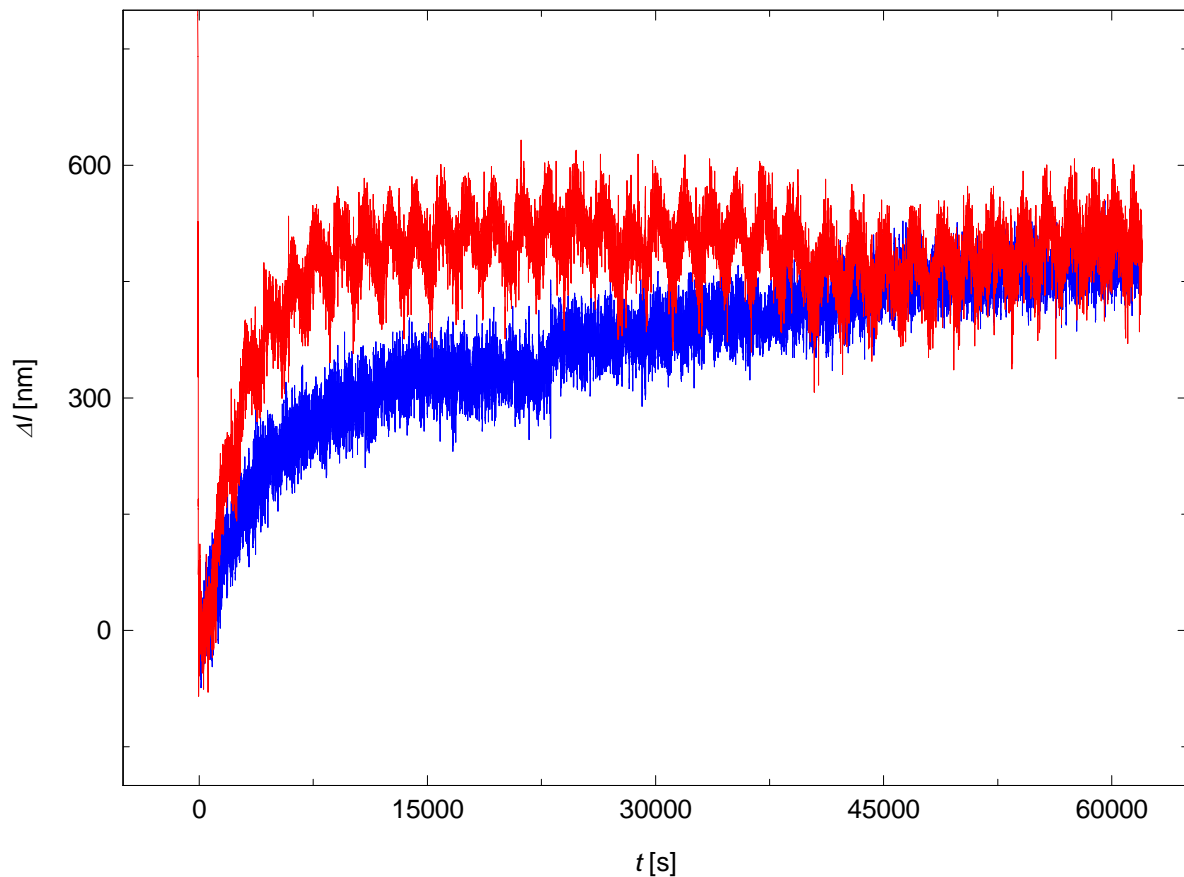


Abb. 39: Vergleich der gemessenen zeitabhängigen Längenänderung von dotiertem (obere Kurve) und intrinsischem Silizium (untere Kurve) nach Temperatursprung von 1023K auf 903K. Vor dem Temperatursprung wurden beide Proben für 6 Stunden bei 1023K gehalten.

Vergleicht man die Messungen der Temperatursprünge von 1023K auf 903K der dotierten und der intrinsischen Probe (Abb. 39), sieht man, dass sich beide Proben gegen Ende der Messung scheinbar um ca. 500nm verlängert haben. Da sich in intrinsischem Silizium nach bisherigen Erkenntnissen bei den bei den Messungen erreichten Temperaturen keine Leerstellen bilden bzw. deren Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze liegt, sind die gemessene Längenänderung bei beiden Proben höchstwahrscheinlich auf ein messtechnisches Artefakt zurückzuführen. Die Ursache dafür könnte zum Beispiel eine Verkippung der Probe in der Halterung sein. Diese Verkippung entsteht vermutlich durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Edelstahl-Halters und der Proben, möglicherweise wird auch durch die aufgeklebten Thermolemente ein Drehmoment auf die Proben übertragen.

Der unterschiedliche Verlauf der in Abb. 39 dargestellten Messungen lässt keine Rückschlüsse auf eine mögliche Konzentrationsänderung von Leerstellen zu, da bei beiden Proben am Ende der Messungen die durch die Verkippung gemessene Längenänderung annähernd übereinstimmt. Würde die gemessene Längenänderung der dotierten Probe aus zwei Anteilen bestehen, aus der scheinbaren Längenänderung durch die Verkippung und einer Änderung der Leerstellenkonzentration, sollten beide Kurven am Ende der Messungen eine unterschiedliche Längenänderung aufweisen. Dies ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festzustellen.

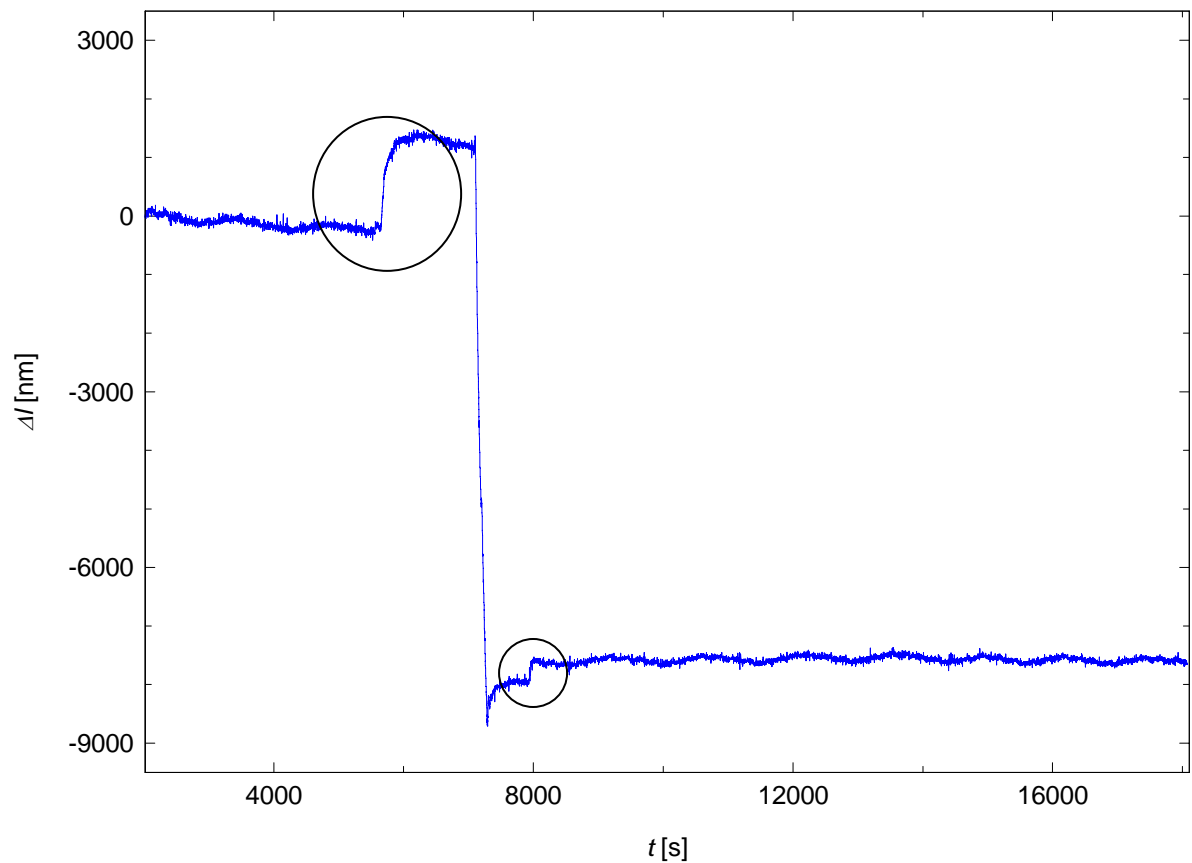


Abb. 40: Zeitabhängige Längenänderung der dotierten Silizium-Probe. Nach einer Haltezeit von 1160 Sekunden bei 923K wurde ein Temperatursprung auf 853K durchgeführt, nach weiteren 5400 Sekunden bei dieser Temperatur wurde die Probe auf 753K abgekühlt. Die Abbildung zeigt den Bereich der Messung, ab dem die Probe bei 853K gehalten wurde. Auffällig sind die mit den Kreisen gekennzeichneten plötzlichen Längenänderungen der Probe in Bereichen konstanter Temperatur. Die Ursache für diese Längenänderung ist höchstwahrscheinlich ein Steuerungs- oder Messfehler, dessen Ursache allerdings nicht identifiziert werden konnte.

## 4.2 Messungen an $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ und $\text{Fe}_{61}\text{Al}_{39}$

### 4.2.1 Vorgehensweise bei der Auswertung der Messungen an $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ und $\text{Fe}_{61}\text{Al}_{39}$

Im Anschluss an die Messungen wurden die Daten im Programm *tawin* (Steuerungs- und Auswertungsprogramm des Linseis-Dilatometers) geladen und eine x-Glättung wurde durchgeführt. Diese wurden dann im ASCII Format exportiert, um sie weiter bearbeiten zu können.

Das kurzzeitige Überschwingen der Temperatur am Ende der Aufheizphase bzw. zu Beginn der isothermen Haltephase ist auf nicht optimale Regelparameter der Ofensteuerung zurückzuführen. Durch die Differenzmessung kann dieser Effekt aber herausgerechnet werden.

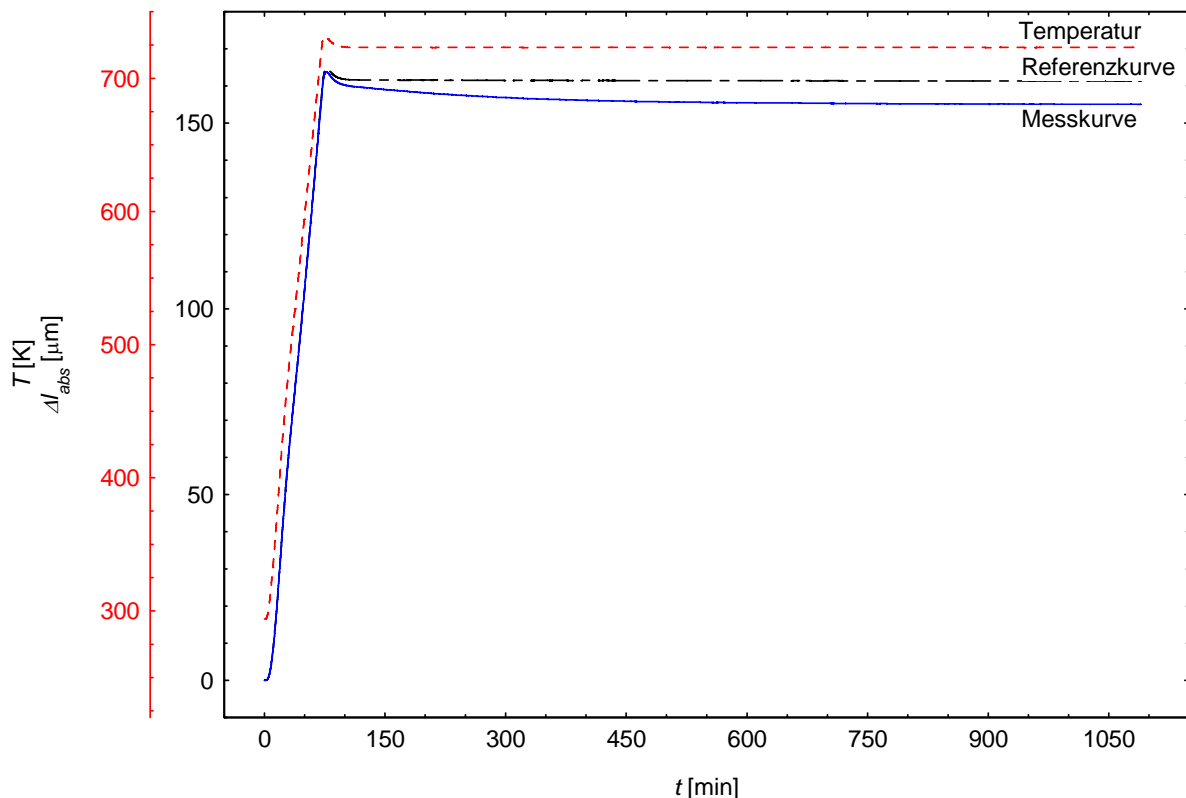


Abb. 41: Messkurve (blaue Kurve, innere Skala), Referenzkurve (schwarze strichpunktete Kurve, innere Skala) und Temperaturverlauf (rote Kurve, äußere Skala) inklusive der Aufheizphase bis  $T_f = 723\text{K}$  von  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ . Die Messkurve wurde direkt nach dem Glühen bei  $968\text{K}$  und Abschrecken der Probe, die Referenzkurve mit demselben Temperaturverlauf wie bei der Messkurve im Anschluss daran aufgenommen.

Es ist zu beachten, dass das Dilatometer-Auswerte Programm *tawin* nur die absolute Längenänderung ( $\Delta l_{abs}$ ) ohne die Ausgangslänge der Probe aufzeichnet und darstellt. Da die Probe aber nach dem Glühen und Abschrecken aufgrund der höheren Leerstellenkonzentration etwas länger ist als nach dem Ausheilen, muss dies zur weiteren Auswertung berücksichtigt werden. Am Ende beider Messungen zur selben Temperatur, unter der Voraussetzung, dass der erste Durchlauf lang genug war um die je-

weilige Gleichgewichtskonzentration zu erreichen, muss die Probe die selbe Gesamtlänge aufweisen. Daher wurde in nächsten Schritt die Messkurve soweit nach oben verschoben, bis am Ende beider Messungen die  $\Delta l_{abs}$  Werte übereinstimmten (Abb. 42).

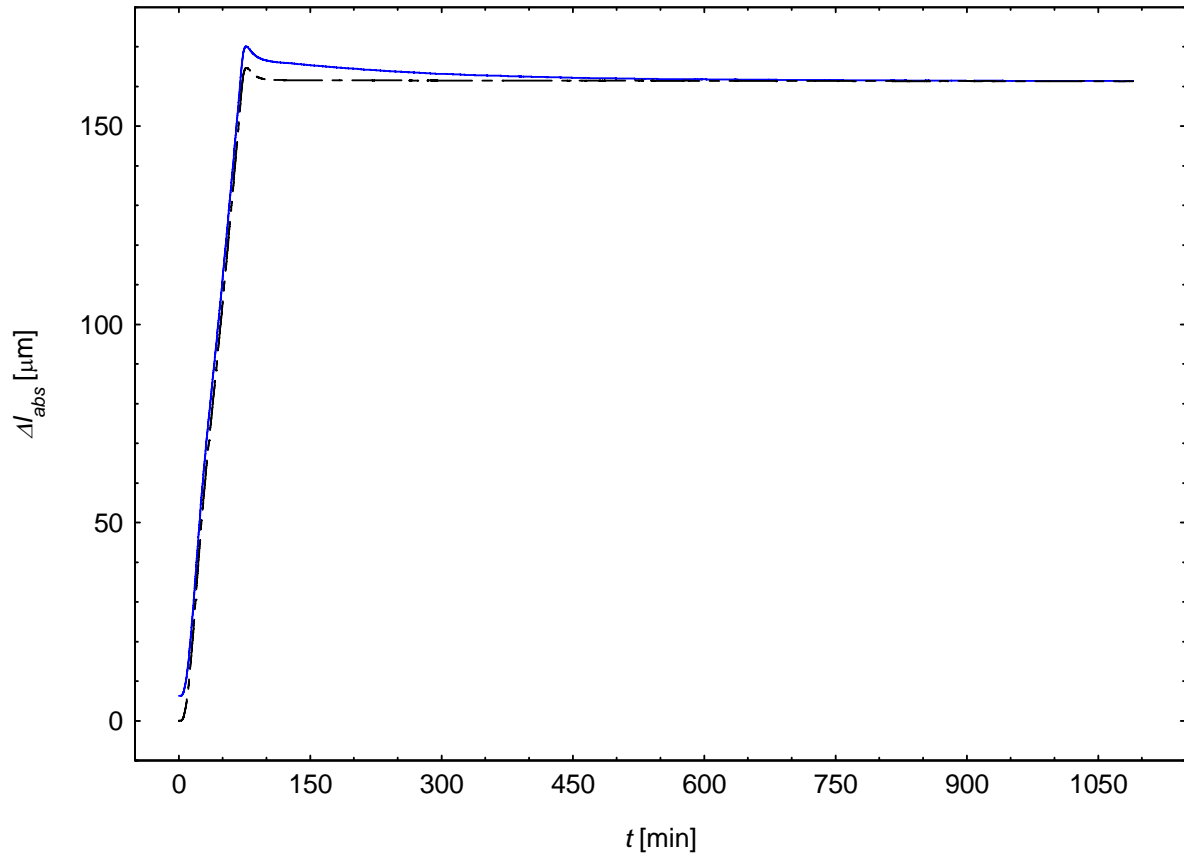


Abb. 42: Referenzkurve (schwarze, strichpunktierte Kurve) und um  $\Delta l$  nach oben verschobene Messkurve (blaue Kurve) ( $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ ,  $T_f = 723\text{K}$ ). Die Messkurve wurde direkt nach dem Glühen bei 968K und Abschrecken der Probe, die Referenzkurve mit demselben Temperaturverlauf wie bei der Messkurve im Anschluss daran aufgenommen.

Durch diesen Schritt konnte nun der Betrag der rein auf der Leerstellenkonzentrationsänderung basierenden Längenänderung ( $\Delta l$ ) bestimmt werden (Abb. 43).

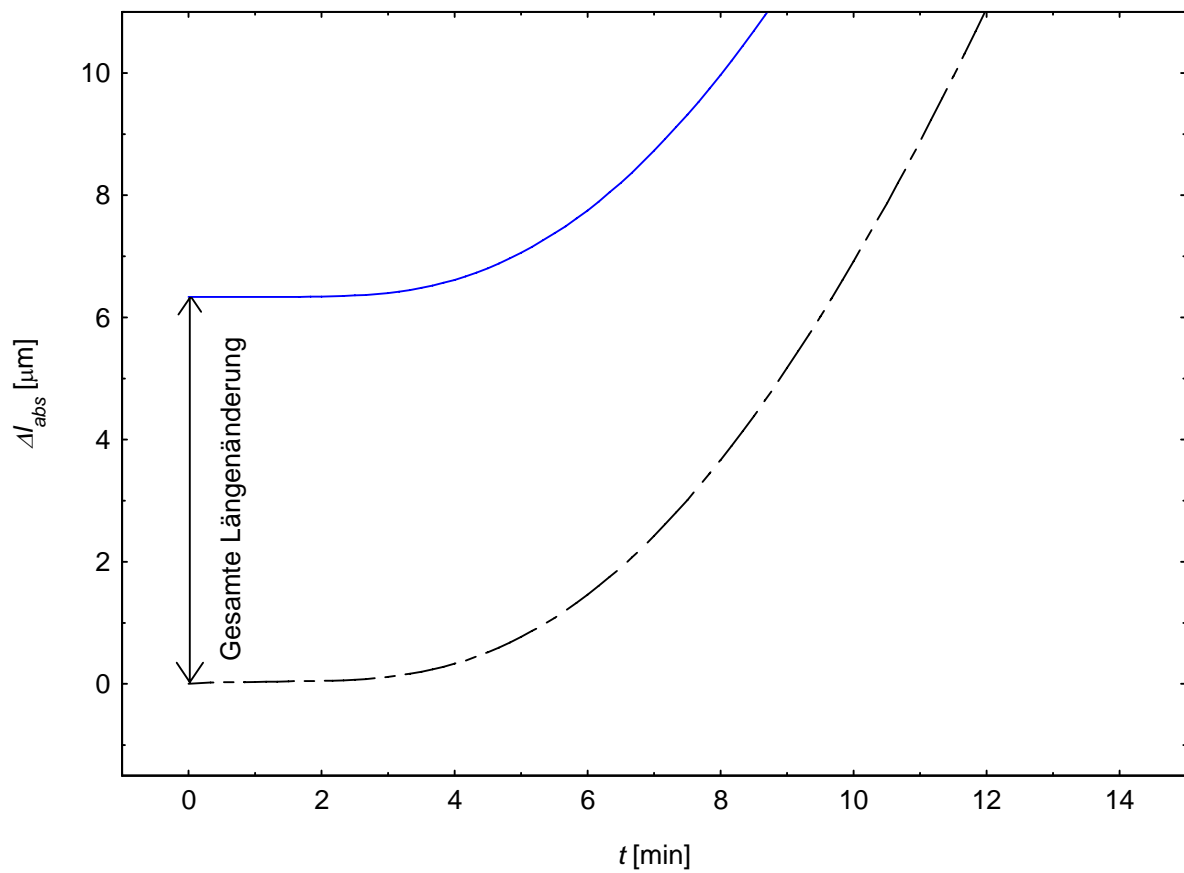


Abb. 43: Vergrößerung des Startbereiches (Abb. 42) der Referenzkurve und um  $\Delta l$  nach oben verschobene Messkurve zur Bestimmung der rein auf der Leerstellenkonzentrationsänderung basierenden Längenänderung ( $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ ,  $T_f = 723\text{K}$ ).

Nach Subtraktion der Referenzkurve von der Messkurve wurde die daraus resultierende Längenänderungskurve mit dem Temperaturverlauf graphisch dargestellt, um den Bereich dieser, ab der die Temperatur ( $T_f = 723 \text{ K}$ ) konstant war, bestimmen zu können (Abb. 44).

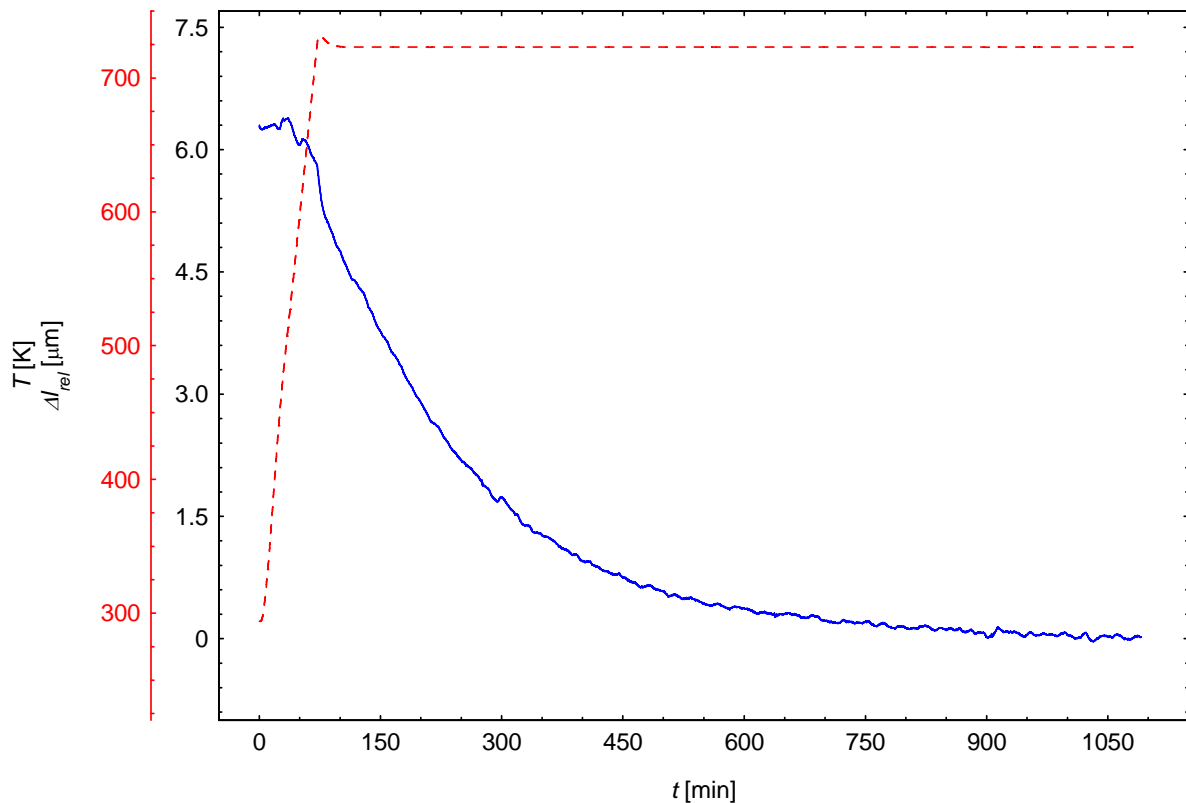


Abb. 44: Längenänderung  $\Delta l_{rel}$  (blaue Kurve, innere Skala) nach Subtraktion der Referenzkurve von der Messkurve und Temperaturverlauf (rote Kurve, äußere Skala) ( $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ ,  $T_f = 723 \text{ K}$ ). Aus dieser Abbildung wurde der Bereich der Längenänderungskurve bestimmt, ab der die Temperatur konstant war.

Der Bereich mit konstanter Temperatur der Längenänderungskurve wurde nun dazu verwendet, eine Exponentialfunktion zu bestimmen, die möglichst gut mit dieser übereinstimmt. Da es bereits während der Aufheizphase zum Ausheilen von Leerstellen kommt, muss dies bei den Anpassungen berücksichtigt werden. Hierfür wurde die Kurve entlang der Zeitachse verschoben, bis die Höhe der Anpassung bei  $t = 0$  möglichst genau mit dem Wert der aus Abb. 43 ermittelten Längenänderung aufgrund der Leerstellenkonzentrationsänderung übereinstimmte. Weiters zeigt sich, dass die resultierenden Messkurven entweder durch eine Exponentialfunktion (Gl. 11) oder durch Überlagerung von zwei Exponentialfunktionen (Gl. 12) dargestellt werden können, was auf das Vorhandensein von zwei unterschiedlichen (überlagerten) Prozessen hindeutet. Die Ergebnisse der Messungen bei 763K, 753K und 743K konnten mit Gl. 12 deutlich besser als mit Gl. 11 dargestellt werden, wie beispielsweise in Abb. 48 zu sehen ist. Die Ergebnisse der Messungen bei 723K und 693K konnten zwar auch mit Gl. 12 dargestellt werden, allerdings ergaben diese Anpassungen keine physikalisch sinnvollen Werte für  $\Delta l_f$ ,



$\Delta l_2$ ,  $t_{E,1}$  und  $t_{E,2}$ . Die Längenänderung  $\Delta l_1$  ist die Längenänderung, die durch den ersten Prozess verursacht wird,  $\Delta l_2$  wird durch den zweiten Prozess verursacht. Die Parameter  $t_{E,1}$  und  $t_{E,2}$  sind die Zeitkonstanten der jeweiligen Prozesse.

$$\Delta l(t) = \Delta l_1 \exp\left(-\frac{t}{t_{E,1}}\right) \quad (11)$$

$$\Delta l(t) = \Delta l_1 \exp\left(-\frac{t}{t_{E,1}}\right) + \Delta l_2 \exp\left(-\frac{t}{t_{E,2}}\right) \quad (12)$$

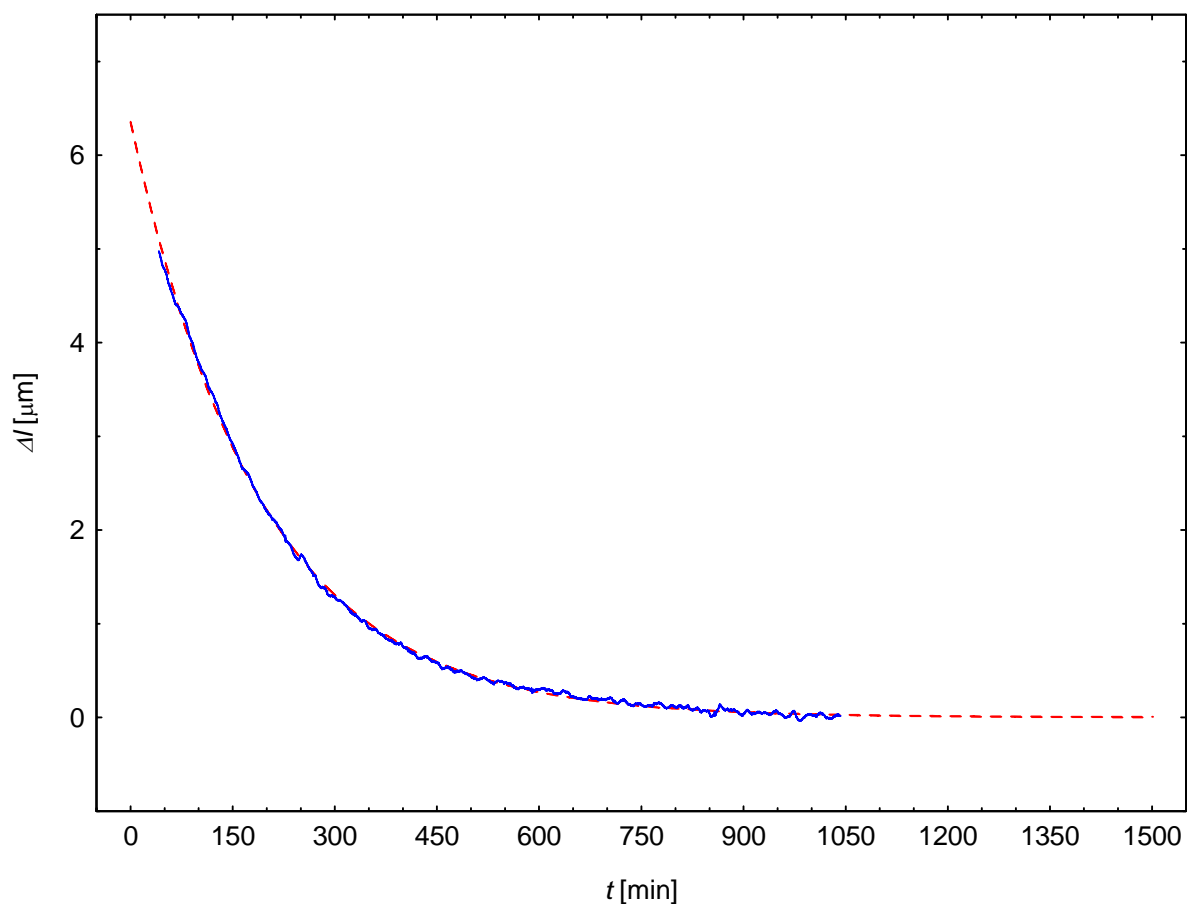


Abb. 45: Darstellung der Längenänderung (blaue Kurve) im Bereich konstanter Temperatur (723K) nach dem Glühen bei 968 K und die daran angepassten Exponentialfunktionen (Gl. 11 und 12, rote Kurven) von  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ . Beide Anpassungen liegen bei dieser Temperatur annähernd deckungsgleich übereinander.

## 4.2.2 Ergebnisse der Messungen von $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$

Tabelle 2: Ergebnisse der Messungen an  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ . Die Längenänderung  $\Delta l$  ist die gesamte Längenänderung der Probe aufgrund der Leerstellenkonzentrationsänderung. Die Längenänderung  $\Delta l_1$  ist die Längenänderung, die durch den ersten Prozess verursacht wird,  $\Delta l_2$  wird durch den zweiten Prozess verursacht. Die Parameter  $t_{E,1}$  und  $t_{E,2}$  sind die Zeitkonstanten der jeweiligen Prozesse.

$T$ [K]	$\Delta l$ [%]	$\Delta l_1$ [%]	$t_{E,1}$ [s]	$\Delta l_2$ [%]	$t_{E,2}$ [s]
763	0.06252	0.04023	1524	0.02264	13800
753	0.04568	0.04013	2400	0.00545	16260
743	0.04178	0.02954	4134	0.01199	17160
723	0.03173	0.03173	11400		
693	0.03618	0.03618	38700		

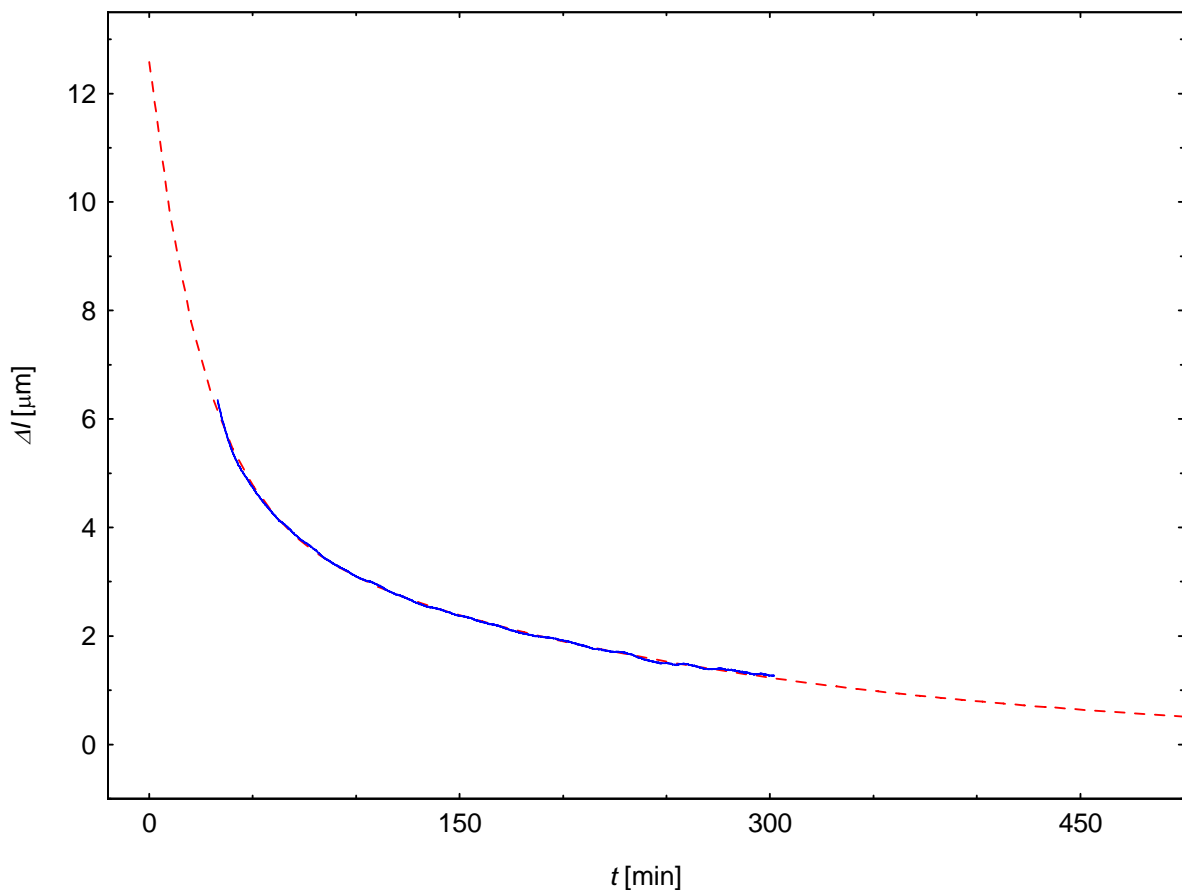


Abb. 46: Zeitabhängige Längenänderung (blaue Kurve) im Bereich konstanter Temperatur (763K) nach dem Glühen bei 968K und deren Anpassung (rote Kurve) durch zwei Exponentialfunktionen (Gl. 12) von  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ .

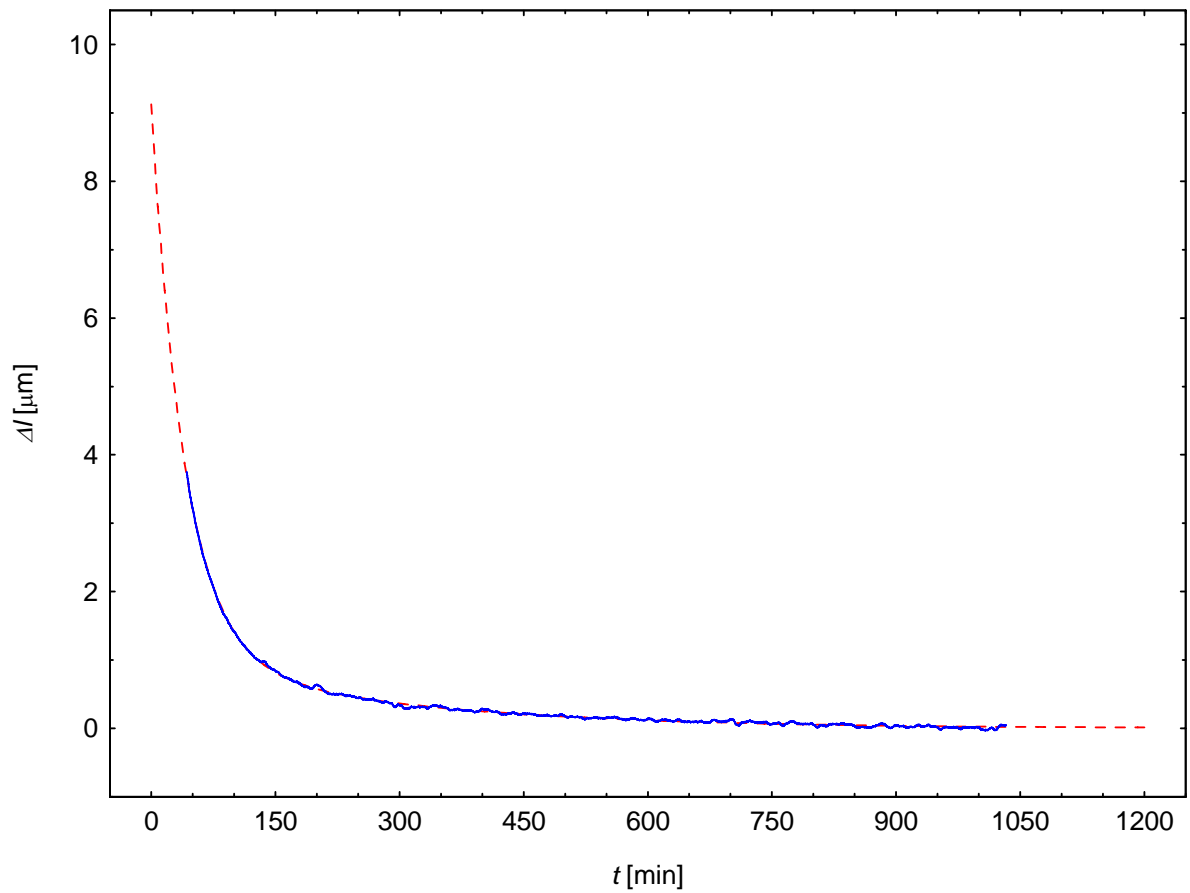


Abb. 47: Zeitabhängige Längenänderung (blaue Kurve) im Bereich konstanter Temperatur (753K) nach dem Glühen bei 968K und deren Anpassung (rote Kurve) durch zwei Exponentialfunktionen (Gl. 12) von  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ .

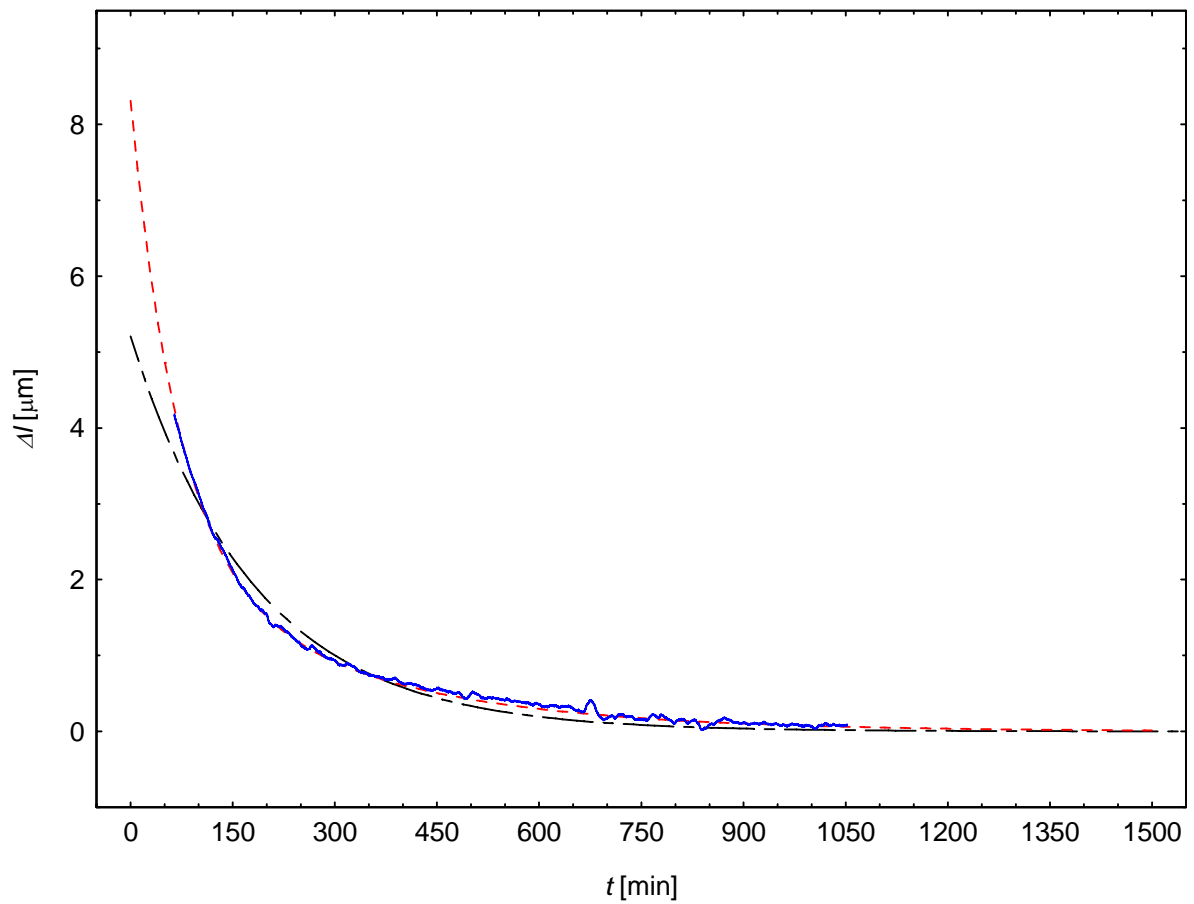


Abb. 48: Zeitabhängige Längenänderung (blaue Kurve) im Bereich konstanter Temperatur (743K) nach dem Glühen bei 968K und deren Anpassung durch eine (Gl. 11, strichpunktierte schwarze Kurve) bzw. zwei Exponentialfunktionen (Gl. 12, gestrichelte rote Kurve) von  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ . Deutlich zu sehen ist hier die weitaus schlechtere Übereinstimmung der Anpassung durch Gl. 11 mit der Längenänderung.

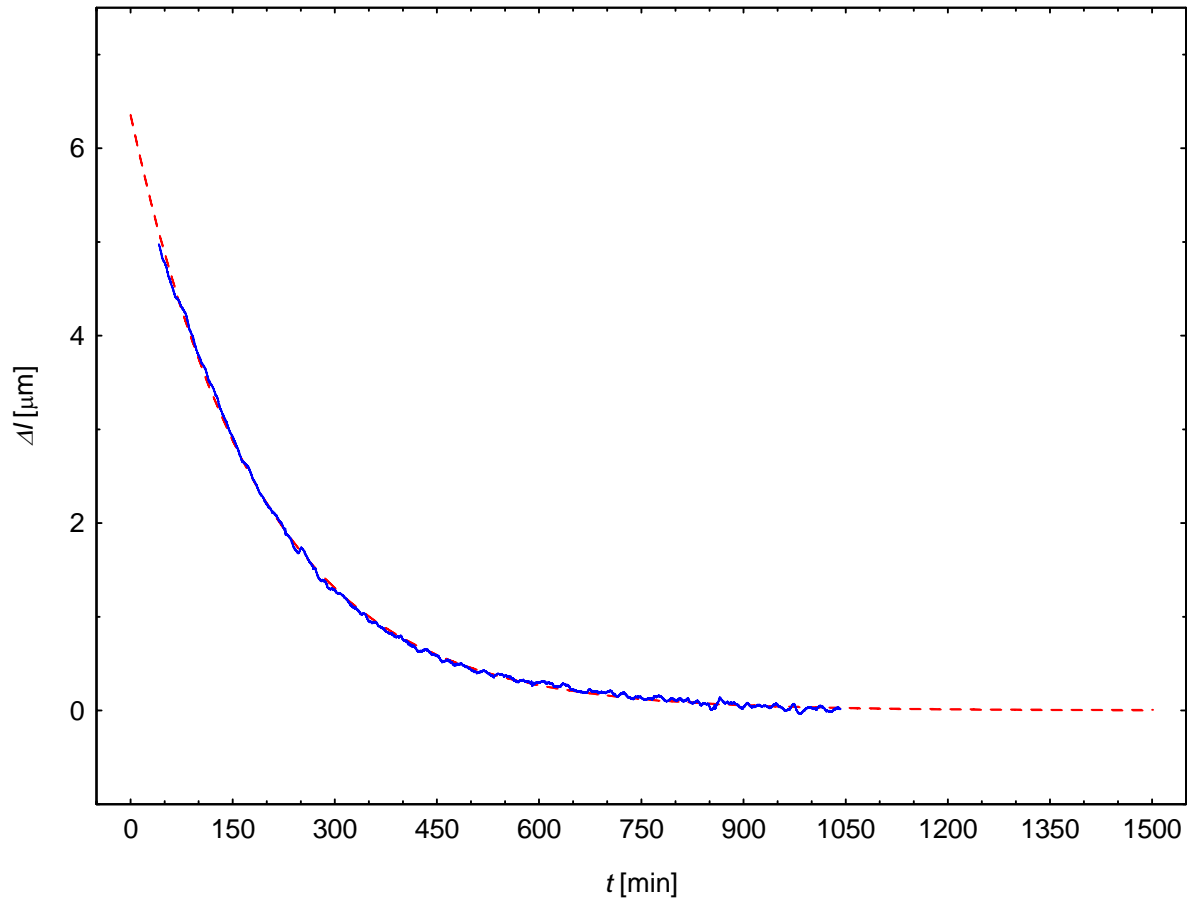


Abb. 49: Zeitabhängige Längenänderung (blaue Kurve) im Bereich konstanter Temperatur (723K) nach dem Glühen bei 968K und deren Anpassung durch eine (Gl. 11) bzw. zwei Exponentialfunktionen (Gl. 12, rote Kurven) von  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ . Beide Anpassungen liegen annähernd deckungsgleich und können daher in dieser Abbildung optisch kaum unterschieden werden.

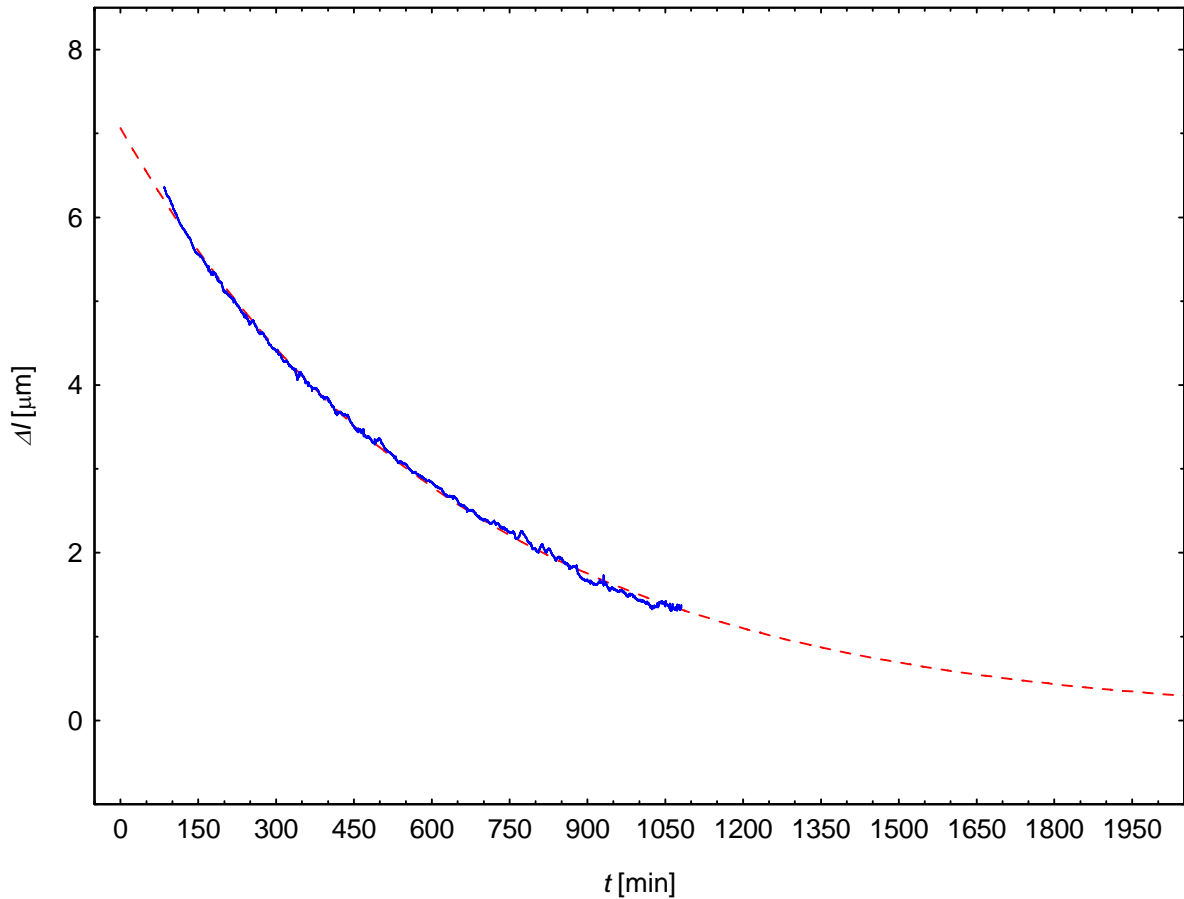


Abb. 50: Zeitabhängige Längenänderung (blaue Kurve) im Bereich konstanter Temperatur (693K) nach dem Glühen bei 968K und deren Anpassung (gestrichelte rote Kurve) mit einer Exponentialfunktion (Gl. 11) von  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ .

Trägt man die reziproken Zeitkonstanten in einer Arrheniusdarstellung gegen die reziproke Temperatur auf, so liegen die Messpunkte (annähernd) auf einer Geraden, wenn die Leerstellenwanderungsenthalpie temperaturunabhängig ist und die Quellen und Senken homogen im Material verteilt sind (Abb. 51) [13]. Das ist bei den untersuchten Eisen-Aluminium Proben der Fall. Da diese Geraden der Arrheniusdarstellung der Gleichung

$$\frac{1}{t_E} = \frac{1}{t_{E,0}} \exp\left(-\frac{H^E}{k_B T}\right) \quad (13)$$

entsprechen, können aus den Steigungen der Geraden den Aktivierungsenergien der jeweiligen Prozesse berechnet werden. Des weiteren können aus Gl. 13 die Aktivierungsparameter  $t_{E,0}$  bestimmt werden.

$$H^{E,1} = (2,1 \pm 0,2)\text{eV} \quad t_{E,01}^{-1} = (4,5 \pm 0,7) \cdot 10^{10} \text{s}^{-1}$$

$$H^{E,2} = (0,53 \pm 0,05)\text{eV} \quad t_{E,02}^{-1} = (0,23 \pm 0,1) \text{s}^{-1}$$

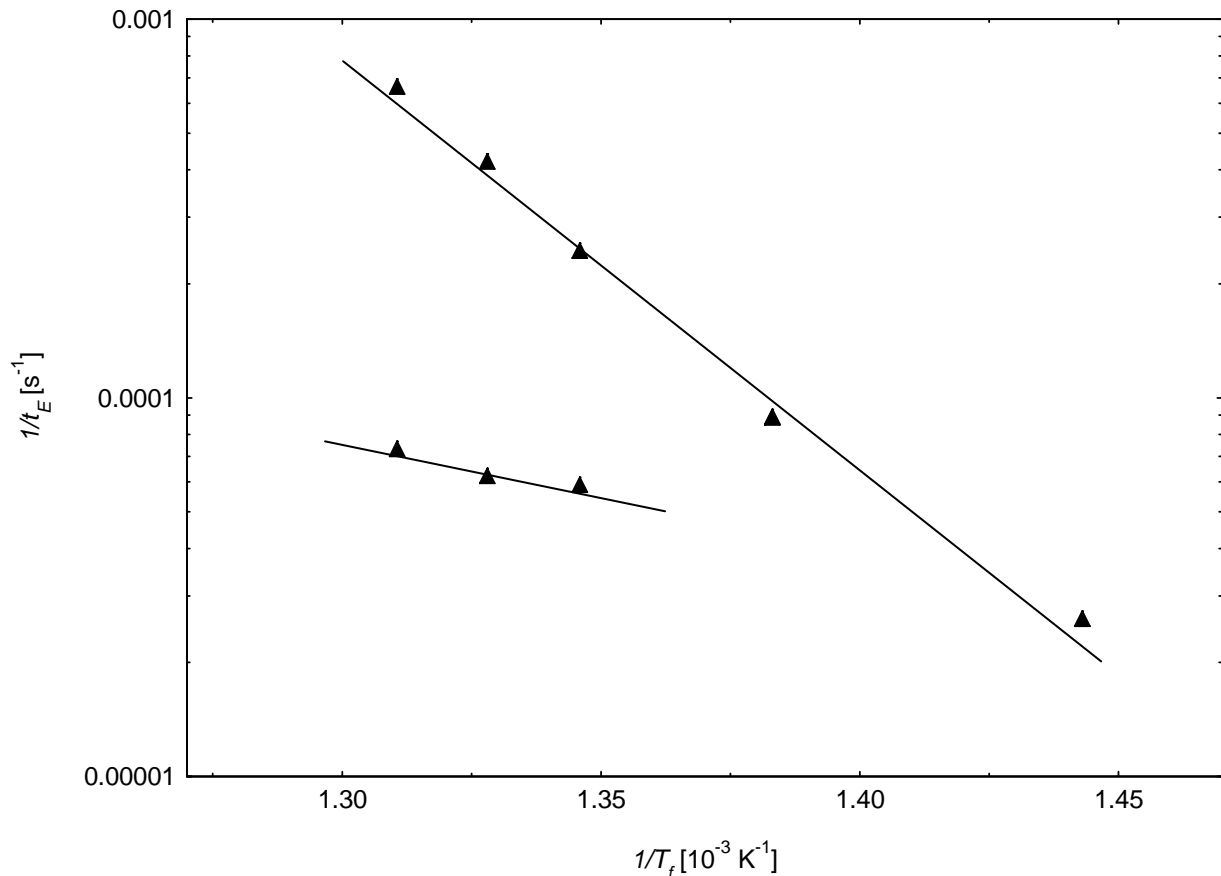


Abb. 51: Arrheniusdarstellung der aus den Anpassungen durch Exponentialfunktionen (Gl. 11 und 12) erhaltenen reziproken Zeitkonstanten für  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ . Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden wurden die Aktivierungsenergien für beide Prozesse errechnet. Die Aktivierungsenergie für den Hauptprozess beträgt  $(2,1 \pm 0,2)\text{eV}$ , für den Nebenprozess  $(0,53 \pm 0,05)\text{eV}$ .

Die Aktivierungsenergie des ersten Prozesses entspricht der Leerstellenwanderungsenthalpie für diesen Prozess, die Deutung des zweiten Prozesses ist nach wie vor unklar. Der Vergleich der Ergebnisse mit der Arbeit von Frenner [13 bzw. 39] (Abb. 10 und 52) zeigt gute Übereinstimmungen mit dem zweiten Prozess. Für den ersten Prozess wurde allerdings ein um  $0,6\text{eV}$  höherer Wert für die Leerstellenwanderungsenthalpie erhalten. Dieser Unterschied könnte durch die unterschiedlichen Vorbehandlungen der verwendeten Proben resultieren. Die für diese Arbeit verwendete Probe wurde in Gegensatz zu der im Laserdilatometer verwendeten Probe vor den Messungen nicht Zonengeschmolzen, Abweichungen in der Quellen- und Senkenstruktur sind daher anzunehmen. Ein Fehler in der Bestimmung der Leerstellenkonzentrationsänderung während der Temperatursprünge bei Frenner als auch eine etwas ungenaue Probentemperaturmessung aufgrund des Abstandes zwischen Probe und Thermoelement im Linseis-Dilatometer kommen als weitere mögliche Ursachen für die Abweichungen in Frage. Durch die höhere Leerstellenwanderungsenthalpie errechnet sich des Weiteren für den Aktivierungsparameter  $t_{E,01}$  ein von Frenner abweichender Wert.

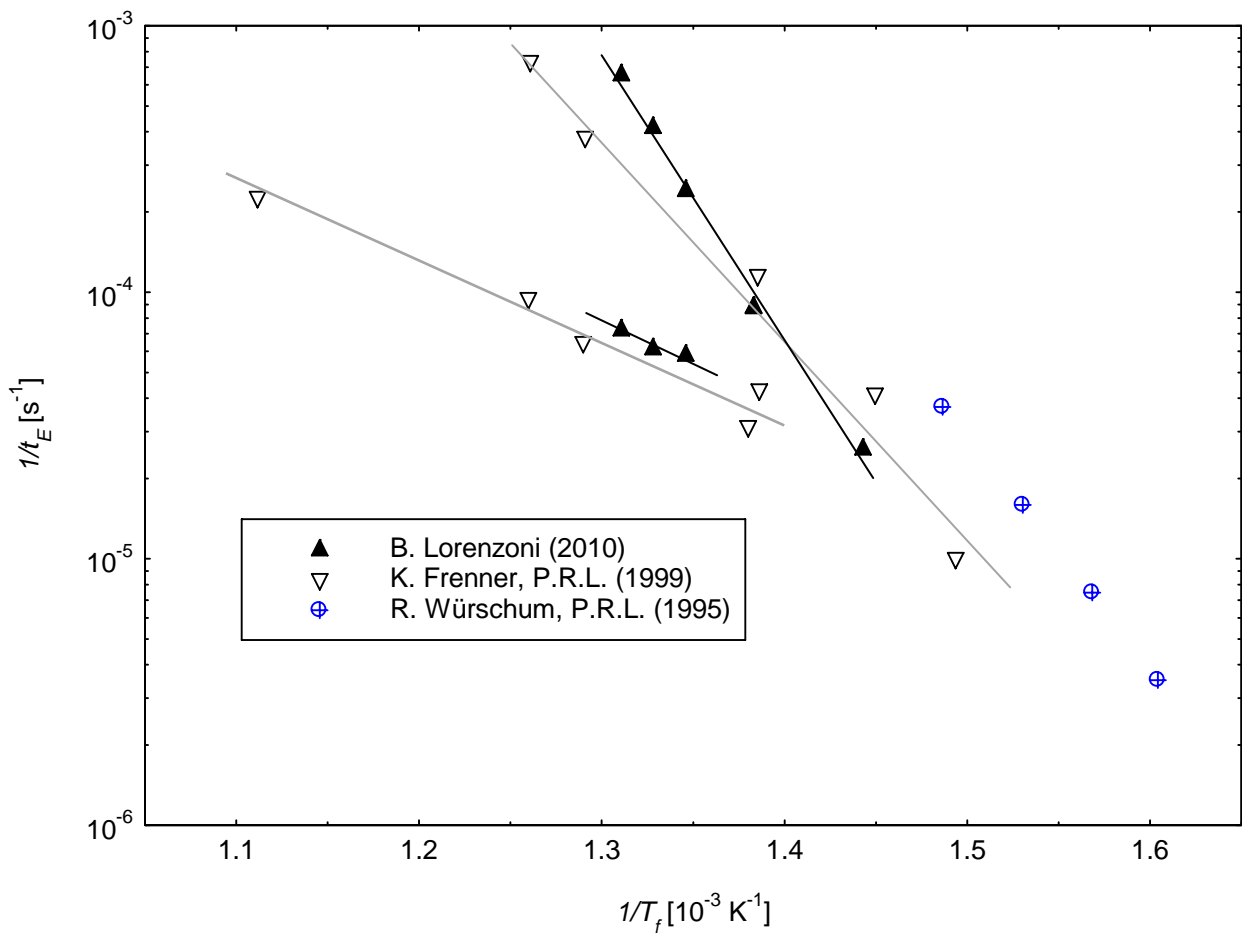


Abb. 52: Vergleich der reziproken Zeitkonstanten in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur in logarithmischer Darstellung der aus den Anpassungen durch Exponentialfunktionen (Gl. 11 und 12) ermittelten Zeitkonstanten mit den von Frenner [13] bestimmten Zeitkonstanten für  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$  und der mittels Positronenlebensdauermessungen bestimmten Zeitkonstanten für  $\text{Fe}_{61}\text{Al}_{39}$  [41]. Die für den Nebenprozess erhaltenen Zeitkonstanten stimmen gut mit den von Frenner bestimmten Zeitkonstanten für diesen Prozess überein, die Ausgleichsgerade für den Hauptprozess weist allerdings eine größere Steigung als die Ausgleichsgerade der von Frenner ermittelten Zeitkonstanten auf, wodurch sich für die damit verbundene Leerstellenwanderungsenthalpie im Vergleich zu Frenner ein um 0,6eV erhöhter Wert ergibt.



### 4.2.3 Ergebnisse der Messungen von $\text{Fe}_{61}\text{Al}_{39}$

Aufgrund der Beschädigung der Probe beim zweiten Abschrecken konnte nur eine Messung und eine Referenzmessung durchgeführt werden (siehe Abschnitt 3.2.2 bzw. 3.4.2). Die für den Hauptprozess ermittelte Zeitkonstante  $t_{E,1}$  zeigt eine gute Übereinstimmung mit den aus Positronenlebensdauermessungen ermittelten Zeitkonstanten [41] (Abb. 54).

Tabelle 3: Ergebnisse der Messungen an  $\text{Fe}_{61}\text{Al}_{39}$ . Die Längenänderung  $\Delta l$  ist die gesamte Längenänderung der Probe aufgrund der Leerstellenkonzentrationsänderung. Die Längenänderung  $\Delta l_1$  ist die Längenänderung, die durch den ersten Prozess verursacht wird,  $\Delta l_2$  wird durch den zweiten Prozess verursacht. Die Parameter  $t_{E,1}$  und  $t_{E,2}$  sind die Zeitkonstanten der jeweiligen Prozesse.

$T$ [K]	$\Delta l$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\Delta l_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$t_{E,1}$ [s]	$\Delta l_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$t_{E,2}$ [s]
723	6,7	4,45	2412	2,33	33780

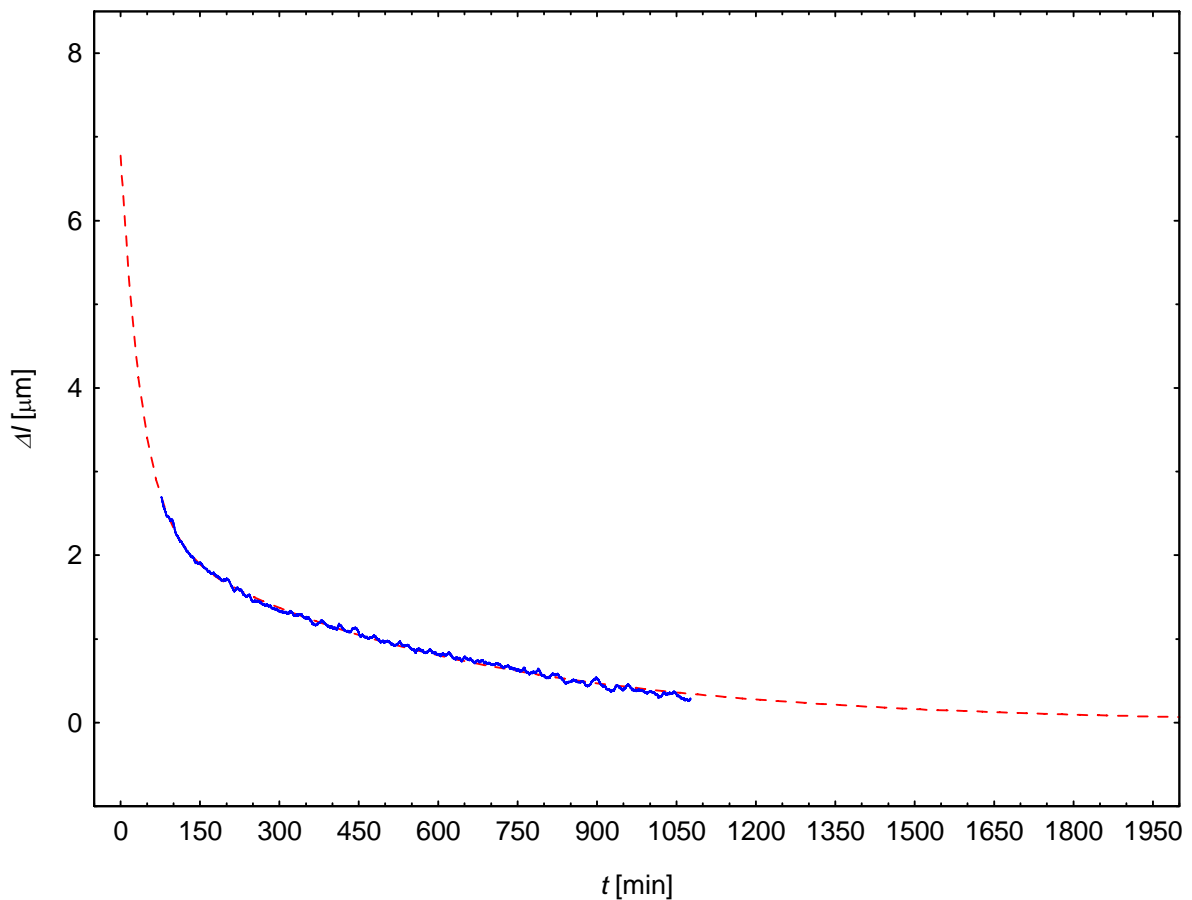


Abb. 53: Zeitabhängige Längenänderung (blaue Kurve) im Bereich konstanter Temperatur (723K) nach dem Glühen bei 968 K und deren Anpassung für zwei Prozesse (Gl. 12, gestrichelte rote Kurve) von  $\text{Fe}_{61}\text{Al}_{39}$ .

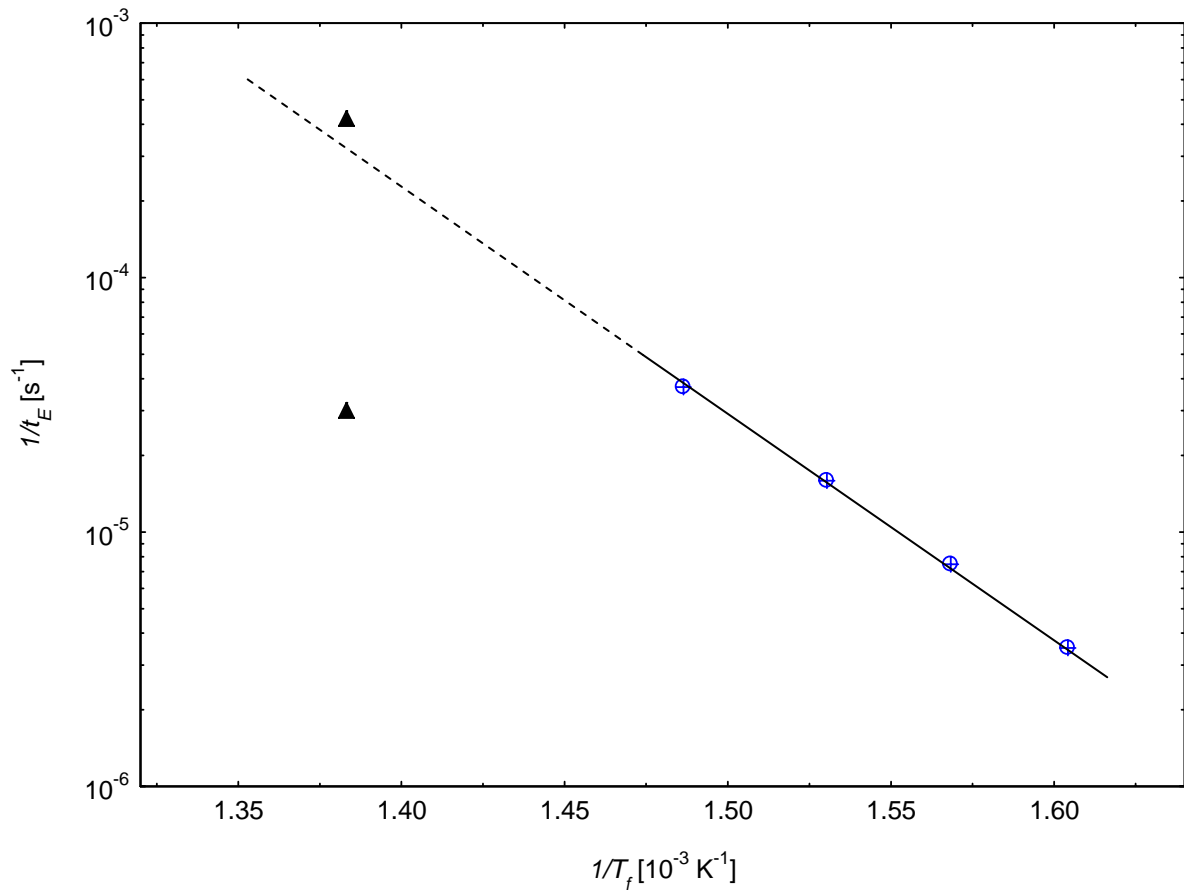


Abb. 54: Vergleich der reziproken Zeitkonstanten in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur in logarithmischer Darstellung der aus den Anpassungen ermittelten Zeitkonstanten mit den mittels Positronenlebensdauer messungen bestimmten Zeitkonstanten für  $\text{Fe}_{61}\text{Al}_{39}$  [41]. Die Zeitkonstanten aus den Lebensdauer messungen wurden unter der Annahme von einem Prozess ermittelt während die Berechnung der Zeitkonstanten aus der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen unter Annahme von zwei Prozessen ausgeführt wurde. Die gestrichelte Linie stellt die Extrapolation der Ausgleichsgerade in den Bereich der in dieser Arbeit gewählten Messtemperatur dar.

## 5 Zusammenfassung

Tabelle 4: Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit

Probe	Dilatometer	Ergebnis
Silizium	Laserdilatometer	Leerstellen aufgrund technischer Probleme nicht nachweisbar
Silizium	Netzsch DIL 420C	Leerstellen nicht nachweisbar, Auflösung des Dilatometers zu gering
Silizium	Linseis L 75 VD 500 LT	Leerstellen nicht nachweisbar, da die notwendigen Temperaturen nicht erreicht werden konnten
Fe <sub>55</sub> Al <sub>45</sub>	Linseis L 75 VD 500 LT	$H^{E,1} = (2,1 \pm 0,2)\text{eV}$ $t_{E,01}^{-1} = (4,5 \pm 0,7) \cdot 10^{10}\text{s}^{-1}$ $H^{E,2} = (0,53 \pm 0,05)\text{eV}$ $t_{E,02}^{-1} = (0,23 \pm 0,01)\text{s}^{-1}$
Fe <sub>61</sub> Al <sub>39</sub>	Linseis L 75 VD 500 LT	Probe wurde durch das zweite Abschrecken beschädigt (Risse)

Die Messungen an mit Phosphor hochdotiertem ( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ ) und intrinsischem Silizium wurden mit drei Verschiedenen Dilatomern durchgeführt. Mit dem Laserdilatometer konnten aufgrund technischer Probleme keine Rückschlüsse bezüglich Leerstellen in diesen Proben gewonnen werden. Vermutlich bewegten sich die Proben während der Messungen im Probenhalter, was zu einer fehlerhaften Längenänderungsmessung führte. Auch mit dem Netzsch-Dilatometer wurden keine relevanten Ergebnisse erzielt. Das Auflösungsvermögen bzw. die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse dieses Dilatometers sind für diese Aufgabenstellung vermutlich nicht ausreichend. Mit dem Linseis-Dilatometer konnten aufgrund der maximalen Messtemperatur von  $500^\circ\text{C}$  ebenfalls keine relevanten Ergebnisse bezüglich Leerstellen in hochdotiertem Silizium gewonnen werden. Vergleiche mit Positronenlebensdauer-messungen zeigen erst ab höheren Temperaturen Veränderungen des freien Volumens und somit Leerstellenkonzentrationsänderungen innerhalb für die verwendeten Messmethoden geeigneten Zeitrahmen

und Größenordnungen in diesem Material. (Des Weiteren wären höhere Dotierungskonzentrationen als die im verwendeten Phosphor-dotierten Silizium für die Untersuchungen in den Dilatometern zielführender.)

Die Messungen an den Eisen-Aluminium Legierungen wurden ausschließlich mit dem Linseis-Dilatometer durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit Ergebnissen aus vorangegangenen Untersuchungen mit dem Laserdilatometer und Positronenlebensdauermessungen verglichen. Die Messungen an  $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$  zeigen Großteils gute Übereinstimmungen mit den Messungen mit dem Laserdilatometer. Für die Aktivierungsenergie des Hauptprozesses wurde der Wert  $2,1\text{eV}$  berechnet. Dieser liegt  $0,6\text{eV}$  über dem Wert, der aus den Messungen im Laserdilatometer bestimmt wurde. Dieser Unterschied könnte durch die unterschiedlichen Vorbehandlungen der verwendeten Proben resultieren. Die für diese Arbeit verwendete Probe wurde in Gegensatz zu der im Laserdilatometer verwendeten Probe vor den Messungen nicht Zonengeschmolzen, Abweichungen in der Quellen- und Senkenstruktur sind daher anzunehmen. Ein Fehler in der Bestimmung der Leerstellenkonzentrationsänderung während der Temperatursprünge bei Frenner als auch eine etwas ungenaue Probentemperaturmessung aufgrund des Abstandes zwischen Probe und Thermoelement im Linseis-Dilatometer kommen als weiter mögliche Ursachen für die Abweichungen in Frage. Für die Aktivierungsenergien für den Nebenprozess konnten keine wesentlichen Abweichungen festgestellt werden. Allerdings konnte die genaue Ursache für den Nebenprozess nach wie vor nicht genau bestimmt werden. Sowohl eine Abweichung von einer homogenen Verteilung der Quellen und Senken der Leerstellen als auch Effekte durch Verunreinigungen der Proben könnten eine Rolle spielen. An der  $\text{Fe}_{61}\text{Al}_{39}$  Probe konnte nur eine Messung und eine Referenzmessung durchgeführt werden, da die Probe danach beschädigt wurde. Die ermittelte Zeitkonstante zeigt aber eine sehr gute Übereinstimmung mit den Zeitkonstanten, die aus der Auswertung von Positronenlebensdauermessungen erhalten wurden.

## Literaturverzeichnis

- [1] G. Sauthoff: *Intermetallics*, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim (1995)
- [2] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer (eds.): *Intermetallic Compounds Principles and Practice*, John Wiley & Sons, Chichester (1995)
- [3] N. S. Stoloff, *Mat. Sci Eng. A* **258**, 1-14 (1998)
- [4] P. J. Maziasz, G. M. Goodwin, C. T. Liu, U.S. Patent Nr. 5545373, (1996)
- [5] K. Yoshimi, S. Hanada, M. H. Yoo, *Intermetallics* **4**, 159 (1996)
- [6] H.-E. Schaefer, B. Damson, M. Weller, E. Arzt, E. P. George, *phys. Stat. Sol. A* **160**, 531 (1997)
- [7] M. Müller, *Aktivierungsvolumen und chemische Umgebung von thermischen Leerstellen in intermetallischen Verbindungen*, Dissertation, Universität Stuttgart (2000)
- [8] A. J. Bradley, A. Taylor, *Proc. Royal Soc.*, **A159**, 56 (1937)
- [9] Y. A. Chang, L. M. Pike, C. T. Liu, A. R. Bilbrey, D. S. Stone, *Intermetallics* **1**, 107 (1993)
- [10] L. M. Pike, Y. A. Chang, C. T. Liu, *Acta Mater.*, **45**, 3709 (1997)
- [11] C. R. Kao, Y. A. Chang, *Intermet.* **1**, 237 (1993).
- [12] D. B. Miracle, *Acta metall. Mater.*, **41**, 649 (1993)
- [13] K. Frenner, *Untersuchung Thermischer Fehlstellen in Festkörpern mit Messungen der Längenänderung*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, (1998)
- [14] M. Palm, *Intermetallics* **13**, 1286 (2005)
- [15] O. Kubaschewski: *Iron-binary phase diagrams*, Springer, Berlin (1982)
- [16] J. Wolff, M. Franz, A. Broska, R. Kerl, M. Weinhagen, B. Köhler, M. Brauer, F. Faupel, Th. Hehenkamp, *Intermetallics* **7**, 289 (1999)
- [17] V. Ranki, J. Nissilä, K. Saarinen, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 105506 (2002)
- [18] K. C. Pandey, A. Erbil, G. S. Cargill, III, R. F. Boehme, David Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1282 (1988)
- [19] M. Ramamoorthy, S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4753 (1996)
- [20] A. Nylandsted Larsen, K. Kyllèsbech Larsen, P.E. Andersen, B.G. Svensson, *J. Appl. Phys.* **73**, 691 (1993)
- [21] D. Mathiot, J. C. Pfister, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 1043 (1983)
- [22] Jianjun Xie, S. P. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1795 (1999)
- [23] D. W. Lawther, U. Myler, P. J. Simpson, P. M. Rousseau, P. B. Griffin, J. D. Plummer *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3575 (1995)
- [24] K. Saarinen, J. Nissilä, H. Kauppinen, M. Hakala, M. J. Puska, P. Hautojärvi, C. Corbel, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1883 (1999)
- [25] V. Ranki, K. Saarinen, *Phys. Rev. B* **67**, 041201 (2003)

- [26] D. J. Chadi, P. H. Citrin, C. H. Park, D. L. Adler, M. A. Marcus, H.- J. Gossmann, Phys. Rev. Lett. **79**, 4834 (1997)
- [27] P. M. Voyles, D. A. Muller, J. L. Grazul, P. H. Citrin, H.- J. L. Gossmann, Nature **416**, 826 (2002)
- [28] H.- J. Gossmann, F. C. Unterwald, H. S. Luftman, J. Appl. Phys. **73** 8237 (1993)
- [29] M. Rummukainen, I. Makkonen, V. Ranki, M. J. Puska, K. Saarinen, H.-J.L. Gossmann, Phys. Rev. Lett. **94**, 255502 (2005)
- [30] V. Ranki, K. Saarinen, Phys. Rev. Lett. **93**, 165501 (2004)
- [31] S. Dannefaer, P. Mascher, D. Kerr, Phys. Rev. Lett. **56**, 2195 (1986)
- [32] J. Throwe, T. C. Leung, B. Nielsen, H. Huomo, K. G. Lynn, Phys. Rev. B **40**, 12037 (1989)
- [33] R. Würschum, W. Bauer, K. Maier, A. Seeger, H.-E. Schaefer, J. Phys. Condens. Matter **1**, SA33 (1989)
- [34] H. Bracht, N. A. Stolwilk, H. Mehrer, Phys. Rev. B **52**, 16542 (1995)
- [35] H. Bracht, E. E. Haller, R. Clark-Phelps, Phys. Rev. Lett. **81**, 393 (1998)
- [36] H. Bracht, E. E. Haller, R. Clark-Phelps, Phys. Rev. Lett. **91**, 245502 (2003)
- [37] M. I. J. Probert, M. C. Payne, Phys. Rev. B **67**, 075204 (2003)
- [38] M. J. Puska, S. Pöykkö, M. Pesola, R. M. Niemen, Phys. Rev. B **58**, 1318 (1998)
- [39] H.-E. Schaefer, K. Frenner, R. Würschum, Phys. Rev. Lett. **82**, 948-951 (1999)
- [40] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer (eds.): *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, Vol.3, John Wiley & Sons (2002)
- [41] R. Würschum, C. Grupp, H.-E. Schäfer, Phys. Rev. Lett. **75**, 97-100 (1995)
- [42] H. Mann, H. Schiffelgen, R. Froriep, Einführung in die Regelungstechnik: Carl Hanser Verlag München (1997)
- [43] F. Baier, *Atomare Leerstellen in Quasikristallen: Eine spezifische Studie mit Positronen und Dilatometrie*, Dissertation, Universität Stuttgart, (2002)

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bedanken bei:

Herrn Prof. Dr. R. Würschum für die Möglichkeit an Institut für Materialphysik diese Arbeit verfassen zu dürfen und für alle geleistete Hilfe

Herrn Prof. Dr. W. Sprengel für die Betreuung der Arbeit, für alle geleistete Hilfe und für viele gute Gespräche

Herrn Dipl. Ing. B. Oberdorfer für alle geleistete Hilfe und das exzellente Arbeitsklima

Herrn Prof. Dr. O. Fruhwirt vom Institut für Chemische Technologie von Materialien für die Durchführung der Messungen mit dem Netzsch-Dilatometer

Herrn Prof. Dr. M. Leisch vom Institut für Festkörperphysik für die Möglichkeit der Benutzung der Low-Speed-Saw

Meiner Familie, ohne die mein Studium nicht möglich gewesen wäre