Aktivierungsvolumen und chemische Umgebung von thermischen Leerstellen in intermetallischen Verbindungen

Vorgelegt von Dipl.-Phys. Markus A. Müller aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. H.-E. Schaefer Mitberichter: Prof. Dr. U. Kneißl

Universität Stuttgart Institut für Theoretische und Angewandte Physik

Max-Planck Institut für Metallforschung, Stuttgart

2000

Für

Hannah

und

Jonathan

Inhaltsverzeichnis

Einl	eitung		1
Inte	rmetall	ische Verbindungen	3
2.1	Strukt	ur und Defekte	3
2.2	Die Sy	vsteme Fe-Al und Ni-Al	4
2.3	Wande	erungsmechanismen in geordneten binären Phasen	6
Lee	rstellen	bildung und Wanderung	7
3.1	Leerst	ellen im thermodynamischen Gleichgewicht	7
3.2	Leerst	ellenwanderung	7
3.3	Bildur	igs- und Wanderungsvolumen von Leerstellen	9
Mes	smetho	den zur Positronenzerstrahlung in Festkörpern	13
4.1	Verhal	ten des Positrons im Festkörper	14
4.2	Positro	onenquellen	14
4.3	Positro	onenlebensdauerspektroskopie	15
	4.3.1	Das einfache Haftstellenmodell	15
	4.3.2	Positronenlebensdauermessung	18
4.4	Die ko	oinzidente Dopplerspektroskopie	21
	4.4.1	Physikalische Grundlagen der Dopplerspektroskopie .	21
	4.4.2	Experimenteller Aufbau des Dopplerspektrometers	26
Vers	suchsau	fbau und Probenpräparation	31
5.1	Versuc von Te	chsaufbau zur Positronenzerstrahlung in Abhängigkeit emperatur und Druck	31
	5.1.1	Temperaturmessung unter Druck und Druckabhängig- keit der Thermospannung	33
	Einl Inte 2.1 2.2 2.3 Lee 3.1 3.2 3.3 Mes 4.1 4.2 4.3 4.4 Vers 5.1	EinleitungIntermetall2.1Struktu2.2Die Sy2.3WandeLeerst3.1Leerst3.2Leerst3.3BildurMesrmetho4.1Verhal4.2Positro4.3Positro4.3Die ko4.4Jie ko4.4Jie ko4.5Versu5.1Versu5.1.1	Einleitung Intermetallische Verbindungen 2.1 Struktur und Defekte 2.2 Die Systeme Fe-Al und Ni-Al 2.3 Wanderungsmechanismen in geordneten binären Phasen 2.3 Wanderungsmechanismen in geordneten binären Phasen 3.1 Leerstellenbildung und Wanderung 3.2 Leerstellen im thermodynamischen Gleichgewicht 3.3 Bildungs- und Wanderung svolumen von Leerstellen 3.3 Bildungs- und Wanderungsvolumen von Leerstellen 4.1 Verhalten des Positronenzerstrahlung in Festkörpern 4.1 Verhalten des Positrons im Festkörper 4.3 Positronenquellen 4.3.1 Das einfache Haftstellenmodell 4.3.2 Positronenlebensdauermessung 4.4.1 Physikalische Grundlagen der Dopplerspektroskopie 4.4.2 Experimenteller Aufbau des Dopplerspektroskopie 4.4.2 Experimenteller Aufbau des Dopplerspektrometers 5.1 Versuchsaufbau zur Positronenzerstrahlung in Abhängigkeit von Temperatur und Druck 5.1.1 Temperaturmessung unter Druck und Druckabhängig-

	5.2	Probenpräparation für Messungen der Positronenzerstrahlung bei hohen Temperaturen	34
6	Zeit konz	- und Druckabhängigkeit der Einstellung der Gleichgewichts- zentration der Leerstellen in Fe ₆₁ Al ₃₉	37
	6.1	Zeitverhalten der Gleichgewichtseinstellung der Leerstellen- konzentration nach schnellen Temperaturwechseln	37
	6.2	Druckabhängigkeit der Einstellung der Leerstellengleich- gewichtskonzentration	39
		6.2.1 Bildungsvolumen	41
		6.2.2 Wanderungsvolumen	42
	6.3	Diskussion der Experimente zur Einstellung der Leerstellen- gleichgewichtskonzentration	44
7	Unto koin	ersuchung der chemischen Umgebung von Leerstellen mit der zidenten Dopplerverbreiterung	51
	7.1	Fehlstellen in den Elementen Al, Fe und V	51
	7.2	Charakterisierung der atomaren Umgebung der Leerstelle in Fe ₆₁ Al ₃₉ im thermischen Gleichgewicht bei hohen Temperaturen	58
	7.3	Leerstellen in $Fe_{61}Al_{39}$ nach Elektronenbestrahlung	64
	7.4	Nanokristallines FeAl	67
	7.5	Leerstellen in NiAl Legierungen nahe der Stöchiometrie	69
	7.6	Nanokristallines (Fe ₃ Si) ₉₅ Nb ₅	72
	7.7	Quasikristallines i-AlPdMn	75
8	Zusa	ammenfassung	77
Ar	nhang		81
	А	Elementspezifische Abhängigkeiten in der koinzidenten Dopplerspektroskopie	81

А	1	Leichte Elemente: C, N, O				81	
А	2	Überga	ngsmetalle				83
		A.2.1	3d-Schale				83
		A.2.2	4d-Schale				86
Literaturv	erzeic	hnis					89
Abkürzun	gen u	nd Sym	bole				101
Danksagu	ng						105

Abbildungsverzeichnis

2.1	Kristallstrukturen binärer intermetallischer Verbindungen	3
2.2	Phasendiagramm des Systems Fe-Al	5
3.1	Schemabild der Leerstellenwanderung	9
4.1	Schema der verschiedenen Messgrößen bei der Positronenzer- strahlung	13
4.2	Zustandsdiagramm des einfachen Haftstellenmodells	16
4.3	Blockschaltbild des fast-slow Positronen-Lebensdauer- spektrometers	18
4.4	TemperaturabhängigePositronenlebensdauerspektrenin $Fe_{61}Al_{39}$	19
4.5	Impulsverteilung bei der Elektron-Positron-Zerstrahlung	21
4.6	Berechnete Dopplerverbreiterung der 511 keV Zerstrahlungs- linie in Al	23
4.7	Numerische Analyse der Dopplerverbreiterung von Al	24
4.8	Dopplerspektren von Si, mit und ohne Koinzidenz	28
4.9	Blockschaltbild des eindimensionalen koinzidenten Doppler- spektrometers	29
4.10	Schemabild der Korrelationsmessung beider Zerstrahlungs- quanten	30
5.1	Schemazeichung des Aufbaus der Druckzelle	31
5.2	Schematischer Experimentaufbau	32
5.3	Temperaturkorrektur der Thermospannung in Abhängigkeit vom Druck	34
5.4	Probe für die Hochtemperatur-Messungen	35
6.1	Erholungsmessungen an $Fe_{61}Al_{39}$	38

6.2	Arrhenius-Darstellung der Einstellungsraten der Leerstellen- gleichgewichtskonzentration für Fe ₆₁ Al ₃₉	39
6.3	Einstellung der Leerstellengleichgewichtskonzentration von Fe ₆₁ Al ₃₉ bei 610 K und 0,11 GPa	40
6.4	Gleichgewichtseinstellung der Leerstellen bei 610 K und dem hydrostatischen Druck von 0 sowie 0,11 GPa in Fe ₆₁ Al ₃₉	41
6.5	Leerstellenbildungsvolumen in Fe ₆₁ Al ₃₉ bei $T_a = 610 \text{ K} \dots$	42
6.6	Leerstellenwanderungsvolumen in $Fe_{61}Al_{39}$	43
6.7	Temperaturabhängigkeit der Positroneneinfangrate σ_{e_V} in $Fe_{61}Al_{39}$	45
6.8	Temperaturabhängigkeit der Einstellraten der Leerstellen- gleichgewichtskonzentration	46
6.9	Schema eines korrelierten Sprungs in FeAl	48
7.1	Dopplerspektren von Fe mit und ohne Leerstellen	51
7.2	Dopplerspektren von Fe auf Al normiert	52
7.3	Aus den Messungen bestimmtes Dopplerspektrum für eine Leerstelle in Al	54
7.4	Auf leerstellenfreies Al normierte Dopplerspektren für Leer- stellen in reinem Al und Fe	55
7.5	Auf leerstellenfreies Al normiertes Dopplerspektrum für Leer- stellen in Al	56
7.6	Bestrahlungsinduzierte Leerstellen in Vanadium	58
7.7	Auf Al normierte Dopplerspektren von Fe ₆₁ Al ₃₉ bei 770 K und 610 K	59
7.8	S und W Parameter sowie $\overline{\tau}$ in Fe ₆₁ Al ₃₉ im thermischen Gleichgewicht	60
7.9	Umgebung der Leerstelle im thermischen Gleichgewicht in Fe ₆₁ Al ₃₉ , Normierung auf reines, leerstellenfreies Fe	61

7.10	Vergleich der gemessenen Dopplerverbreiterung bei 770 K in Fe ₆₁ Al ₃₉ mit Modellkurven	62
7.11	Elektronendichte in FeAl (110-Ebene)	63
7.12	Temperprogramm für die Fe ₆₁ Al ₃₉ Proben $\ldots \ldots \ldots \ldots$	64
7.13	Dopplerspektren von elektronenbestrahltem $Fe_{61}Al_{39}$	65
7.14	Dopplerspektroskopie an nanokristallinen Fe-Al Legierungen .	67
7.15	Positronenlebensdauerspektren an Ni-Al Legierungen	69
7.16	Dopplerspektren für Ni-Al Legierungen nahe der stöchiome- trischen Zusammensetzung	71
7.17	Dopplerspektren bei Sättigungseinfang in Übergangsmetalla- luminiden	72
7.18	Dopplerspektren in $(Fe_3Si)_{95}Nb_5$ und Fe_3 sowie Nb und Fe $\ .$.	73
7.19	Gewichtete Summe aus Nb- und Fe ₃ Si-Dopplerspektren	74
7.20	Dopplerspektren von quasikristallinem i-AlPdMn und den rei- nen Komponenten	76
A.1	Dopplerspektren von C, N, O	81
A.2	Dopplerspektren in Diamant, Graphit und amorphem Kohlen- stoff	82
A.3	Dopplerspektren Ti, V, Mn, Fe, Co und Ni: Einfluss der Elek- tronen der 3 <i>d</i> -Schale	84
A.4	Numerische Analyse der Dopplerspektren der Elemente aus der 1. Nebengruppe	85
A.5	Elementspezifische Eigenschaften in der Dopplerspektren von Nb, Mo und Pd als Vertreter der 2. Nebengruppe	86

Tabellenverzeichnis

2.1	Effektive Leerstellenbildungsenthalpien aus <i>ab-initio</i> Rech- nungen	4
3.1	Aktivierungsvolumen für Leerstellenbildung V_V^{F} , Leerstellen- wanderung V_V^{M} und Selbstdiffusion V_V^{D} in reinen Metallen	11
4.1	Eigenschaften der Positronenquelle ²² Na	15
4.2	Relativer Anteil der Zerstrahlung mit Rumpfelektronen in Si	25
4.3	Zeitliche Entwicklung der koinzidenten Dopplerspektroskopie	27
6.1	Vergleich der Bildungs- und Wanderungsenthalpien in Fe-Al Legierungen	47
6.2	Vergleich der Leerstellenvolumen in intermetallischen Verbin- dungen	47
7.1	Positronenlebensdauern in Fe und Al	53
7.2	Positronenlebensdauern in Fe ₆₁ Al ₃₉ im thermischen Gleich- gewicht	60
7.3	Ergebnisse der Positronenlebensdauer-Messung an elek- tronenbestrahltem $Fe_{61}Al_{39}$	66
7.4	Positronenlebensdauern in nanokristallinen Fe-Al-Systemen .	68
7.5	Ergebnisse der Positronenlebensdauermessungen an NiAl- Legierungen	70
7.6	Positronenlebensdauern in (Fe ₃ Si) ₉₅ Nb ₅	72
A.1	Positronenlebensdauern in verschiedenen Kohlenstoff- Modifikationen	83

Kapitel 1

Einleitung

Intermetallische Verbindungen sind Legierungen, die für die Anwendung ein hohes Anwendungspotenzial haben. Insbesondere Fe-Al Legierungen sind, auch aufgrund der geringen Herstellungskosten, als Strukturmaterial bei hohen Temperaturen im Einsatz. Gegenüber herkömmlichen Materialien zeichnen sie sich durch eine hohe Festigkeit bei reduziertem Gewicht aus. Sie sind durch ihre Oxidationsbeständigkeit ebenso zum Einsatz in korrosiven Umgebungen geeignet [1–5].

Für das Verständnis vieler makroskopischer Eigenschaften wie Diffusion, Kriechen, Bruchfestigkeit, und Alterung sind Kenntnisse über den atomaren Aufbau, sowie im speziellen über das Verhalten atomarer Defekte notwendig. So konnte gezeigt werden, dass die Fließspannungsanomalie in FeAl bei hohen Temperaturen durch die Bildung thermischer Leerstellen zustande kommt [6].

Die in dieser Arbeit angewandten spezifischen physikalischen Untersuchungsmethoden auf atomarem Niveau gehören in den Bereich der nuklearen Festkörperphysik. In dieser Arbeit macht man sich die besonderen Eigenschaften des Positrons zunutze. Es ist eine hochmobile spezifische Sonde und kann im Festkörper an Gebieten verringerter Elektronendichte, wie Leerstellen oder Grenzflächen, eingefangen werden. Damit können Leerstellenkonzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-6} durch die beim Positroneneinfang veränderte Zerstrahlungscharakteristik nachgewiesen werden.

Mit der Positronenzerstrahlung stehen zerstörungsfreie Messmethoden zur Verfügung. Zudem sind spezifische Aussagen über Bildung und Wanderung von Leerstellen möglich. Die Positronenzerstrahlung wurde bereits auf viele Materialklassen angewandt. Durch Positronenlebensdauermessungen in Metallen [7], intermetallischen Verbindungen [8–12], Metalloxiden [13] und nanokristallinen Materialien konnten die thermodynamischen Parameter für die Bildung von Leerstellen bestimmt werden. Zudem kann mit einem Vergleich mit theoretisch berechneten β^+ -Lebensdauern [14] die Größe von Leerstellen ung von Leerstellen mit spezifischen Methoden direkt beobachtet [15]. Aus früheren eher makroskopischen Methoden mit weniger spezifischen Ergebnissen [16,17] waren erste Informationen zu diesen Defektfragen gewonnen worden.

Trotz aller spezifischen Untersuchungen zu den Eigenschaften thermischer Leerstellen in geordneten intermetallischen Verbindungen gab es bisher keinen direkten Nachweis dafür, auf welchem Untergitter diese Leerstellen gebildet werden, obwohl ab-initio Rechnungen auf thermische Leerstellenbildung hauptsächlich auf dem Übergangsmetalluntergitter hinweisen [18]. In der vorliegenden Arbeit wird nun für thermische Leerstellen in intermetallischen Verbindungen erstmals eine Methode eingesetzt, die in der Lage ist, diese Frage zu lösen. Mit dieser Methode können hohe Elektronenimpulse in der Umgebung der Leerstelle, das heißt die Rumpfelektronenverteilungen der umgebenden Atome spezifisch untersucht und damit eine Entscheidung über das Untergitter getroffen werden, auf dem die Leerstellenbildung stattfindet. In jüngster Zeit konnte die chemische Umgebung von Leerstellen, z.B. in InP [19–21], ZnS_x Se_{1-x} [22] und über die elementspezifische Rumpfelektronenverteilung charakterisiert werden. Ebenso gelang es, in CdSe Quantenpunkten die Zerstrahlung von Positronen mit den Elektronen im Quantenpunkt zu beobachten [23].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die thermodynamische, kinetische und chemische Charakterisierung von Leerstellen in binären Legierungen auf atomarem Niveau mit Positronen. Als Modellsystem steht die geordnete Legierung Fe₆₁Al₃₉ im Mittelpunkt der hier beschriebenen Untersuchungen. Zentraler Punkt hierbei sind Experimente zur Druckabhängigkeit der Einstellung des Leerstellengleichgewichts nach schnellen Temperaturwechseln in Kapitel 6 zur Bestimmung des Bildungs- und Wanderungsvolumens der Leerstelle. Den anderen Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Charakterisierung der chemischen Umgebung von Leerstellen in Kapitel 7. Ausgehend von der Zerstrahlungscharakteristik in den reinen Komponenten wird die chemische Umgebung von Leerstellen in geordneten binären und ternären geordneten Verbindungen angegeben.

Kapitel 2

Intermetallische Verbindungen

2.1 Struktur und Defekte



Abbildung 2.1: Kristallstrukturen binärer intermetallischer Verbindungen. Die B2 und D0₃ Strukturen gehören zu den offenen, kubischraumzentrierten Systemen, während L1₂ und L1₀ Vertreter der dichtest gepackten Strukturen sind. (TM: Übergangsmetall)

In diesem Kapitel werden in aller Kürze die im Mittelpunkt des Interesses stehenden Legierungen vorgestellt. Einen ausführlichen Überblick über die Grundlagen und Anwendungen von intermetallischen Verbindungen geben Sauthoff [1] sowie Westbrook und Fleischer [2]. Die intermetallischen Phasen kristallisieren als geordnete Mischkristalle. Die entstehende Struktur ist abhängig vom Mischungsverhältnis der beteiligten Elemente. Dabei besetzen die Atome einer Sorte jeweils ein eigenes Untergitter. Die *B*2 und *D*Q Strukturen bestehen aus kubisch flächenzentrierten Gittern und werden als offene Strukturen bezeichnet. Die sogenannten dichten Systeme sind die dichtest gepackten Strukturen wie $L1_2$ und $L1_0$.

In den binären Systemen $TM_xAl_{1-x}^{1}$ können verschiedene Defekttypen auftreten. Zum einen sind dies Leerstellen auf dem jeweiligen Untergitter, V_{TM} , V_{Al} und Antistrukturatome, also Atome die sich auf dem jeweils anderen Untergitter befinden. Bei Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung werden strukturelle Defekte gebildet.

2.2 Die Systeme Fe-Al und Ni-Al

Tabelle 2.1: Effektive Leerstellenbildungsenthalpien, berechnet mit der abinitio Methode [18, 25]. Die Größe der dabei benutzten Superzelle umfasst 54 Atome. Die vollständige Relaxation der Atome um die Leerstelle wird berücksichtigt. Mit α, β werden das TM, bzw. Al Untergitter bezeichnet.

		$ ilde{E}_V^{\alpha}[\mathrm{eV}]$	$ ilde{E}_V^{eta}$ [eV]	$\tilde{E}^{\beta}_{TM}[eV]$	$\tilde{E}^{\alpha}_{Al}[\text{eV}]$
Fe _x Al _{1-x}	x=0,5	1,06	3,46	0,99	0,99
	x>0,5	1,56	2,96	0,0	1,98
Ni _x Al _{1-x}	x=0,5	0,74	1,97	0,74	2,36
	x>0,5	1,11	1,60	0.0	4,19

In der geordneten B2 Phase sitzen die beiden Atomsorten auf zwei verschiedenen, um einen halben Gittervektor gegeneinander verschobenen, Untergit-

¹TM bedeutet Übergangsmetall



Abbildung 2.2: Phasendiagramm des Systems Fe-Al ([24]). Die eingezeichneten Punkte kennzeichnen den Bereich in der B2 Phase indem die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen durchgeführt wurden.

tern. Der Existenzbereich der *B*2 Phase erstreckt sich von ~ 61 at.% Fe bis ~ 43at.%Fe. Abbildung 2.2 zeigt das Phasendiagramm des Systems Fe-Al [24]. Alle in dieser Arbeit untersuchten Fe-Al Proben liegen in der geordneten kubisch-raumzentrierten *B*2 Phase (CsCl Struktur) vor. Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung Fe₅₀Al₅₀ sind die nächsten Nachbarn (NN) Atome der jeweils anderen Sorte. Erst die übernächsten Nachbarn (NNN) sind Atome derselben Sorte. Bei Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung zur Fe reichen Seite des Phasendiagramms werden Fe-Antistrukturatome auf dem Al-Untergitter gebildet [26]. Dies wird auch durch *ab-initio* Rechnun-

gen bestätigt. In Tabelle 2.1 werden die Ergebnisse für FeAl und NiAl aus der Arbeitsgruppe von Fähnle zitiert [18,25]. Rechnungen von Fu und Wang [27] ergeben, dass Fe-Leerstellen V_{Fe} in Fe reichen Legierungen der vorherrschende Leerstellentyp sind, während keine Hinweise auf Al Leerstellen gefunden werden [27].

In den geordneten Ni-Al Legierungen existiert bei Raumtemperatur in einem weiten Bereich von 45 at.% bis 58 at.% Ni die *B*2 Phase. Analog zu FeAl existieren auf der Ni-reichen Seite Ni-Antistrukturatome. Die aus *ab-inito* Rechnungen vorhergesagten Werte der Bildungsenthalpien für Leerstellen in NiAl sind ebenfalls in Tabelle 2.1 aufgeführt.

2.3 Wanderungsmechanismen in geordneten binären Phasen

In reinen Metallen findet die Wanderung von Atomen im wesentlichen über NN-Sprünge statt. In binären Systemen ist ein reiner NN-Mechanismus nicht mehr möglich, da dieser die geordnete Struktur zerstören würde. Eine ausgezeichnete Darstellung der zur Diskussion stehenden Sprung-Mechanismen findet sich in der Doktorarbeit von Eggersmann [28]. Der 6-Sprung-Mechanismus [29] erhält im zeitlichen Mittel die Ordnung aufrecht. Um eine Leerstelle um einen Gitterplatz zu bewegen, werden 6 NN Sprünge durchgeführt. Nach den 6 Sprüngen hat atomare Diffusion stattgefunden ohne die Ordnung im Kristall zu zerstören. Als weitere Mechanismen gibt es zum einen den Tripeldefekt-Mechanismus bei dem zwei Leerstellen auf einem Untergitter und ein Antistrukturatom auf dem anderen Untergitter gleichzeitig gebildet werden. Bei dem Anti-Struktur-Brücken-Mechanismus [30] wandert die Leerstelle nur über Antistrukturatom ohne die Beteiligung der anderen Atomsorte. Kapitel 3

Leerstellenbildung und Wanderung

3.1 Leerstellen im thermodynamischen Gleichgewicht

Befindet sich ein Festkörper im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur *T*, so enthält er unter Berücksichtigung der Konfigurationsentropie Leerstellen. Für die Gleichgewichtskonzentration der Defekte in Abhängigkeit von der Temperatur *T* gilt (Ausführliche Betrachtungen und weitere Referenzen in [31–33]):

$$c_{\rm V}(T) = \exp\left(-\frac{G_{\rm V}^{\rm F}}{k_{\rm B}T}\right) \tag{3.1}$$

wobei

$$G_{\mathrm{V}}^{\mathrm{F}} := H_{\mathrm{V}}^{\mathrm{F}} - T \cdot S_{\mathrm{V}}^{\mathrm{F}} \tag{3.2}$$

ist. Für Einzelleerstellen beschreibt $H_V^F \equiv H_{1V}^F$ die Bildungsenthalpie, wenn ein Atom von einem Gitterplatz entfernt und auf der Oberfläche des Festkörpers in "Halbkristalllage" angebracht wird. S_{1V}^F beschreibt dann die Bildungsentropie.

3.2 Leerstellenwanderung

Nach einem Modell von Seidman und Balluffi [34] kann die Einstellung des Gleichgewichts von thermischen Leerstellen nach schnellen Temperaturwechseln durch Leerstellenbildung an Versetzungen und diffusionsbegrenztes Eindringen in den Festkörper beschrieben werden. Die Anwendung dieses Modells auf die Einstellung der Gleichgewichtskonzentration von Leerstellen erfolgt wie in der Arbeit von Schaefer und Schmid [13]. Für den Anteil der im Festkörper gebildeten Leerstellen ergibt sich im Falle von Einzelleerstellen [34]:

$$f(t) = \frac{\Delta c_{1V}(t) - c_{i}}{c_{1V} - c_{i}} \simeq 1 - \exp\left(-\alpha_{1}^{2}D_{1V}t\right)$$
(3.3)

 c_i bedeutet hier die Konzentration der Leerstellen bei der unteren Temperatur. c_{1V} ist die Leerstellenkonzentration nach Gleichung (3.1) bei der oberen Temperatur. Die Diffusivität der Einzelleerstellen ist:

$$D_{1V} = D_{1V}^{0} \exp\left(-\frac{H_{1V}^{M}}{k_{\rm B}T}\right)$$
(3.4)

Wobei D_{1V}^0 folgende Abkürzung darstellt:

$$D_{1\mathrm{V}}^{0} = \frac{1}{6} d^{2} z \mathsf{v}_{d} \exp\left(\frac{S_{1\mathrm{V}}^{\mathrm{M}}}{k_{\mathrm{B}}}\right)$$
(3.5)

z heisst Koordinationszahl und bezeichnet die Zahl der nächsten Nachbarn der Einzelleerstelle, v_d ist die Debye-Frequenz, d.h. die Anlauffrequenz mit der die Atome gegen die Potenzialbarriere anlaufen, um in die Leerstelle zu springen. *d* ist der Nächste-Nachbar Abstand. Mit der mittleren Versetzungsdichte

$$N_{\rm D} = \frac{1}{4R^2} \tag{3.6}$$

ergibt sich für

$$\alpha_1^2 \simeq \frac{2}{R^2 \left[\ln(\frac{R}{r_0}) - 0, 6 \right]} \quad \text{mit } r_0 \sim 3 \,\text{\AA}.$$
(3.7)

Für den Fall dass die Konzentration c_i bei der unteren Temperatur vernachlässigt werden kann, vereinfacht sich Gleichung (3.3). Zudem hat $o_i^2 D_{1V}$ die Dimension einer Rate $1/t_E$. Für die zeitliche Änderung der Leerstellenkonzentration ergibt sich dann:

$$\Delta c_{1\mathrm{V}}(t) \simeq c_{1\mathrm{V}} \left[1 - \exp\left(-\alpha_1^2 D_{1\mathrm{V}} t\right) \right] = c_{1\mathrm{V}} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_{\mathrm{E}}}\right) \right]$$
(3.8)

Setzt man in Gleichung (3.8) (3.4) ein, lässt sich für $1/t_E$ folgende Beziehung angeben:

$$t_{\rm E}^{-1} = \alpha_1^2 D_{1\rm V} = t_{\rm E0}^{-1} \exp\left(-\frac{H_{1\rm V}^{\rm M}}{k_{\rm B}T}\right)$$
(3.9)

3.3 Bildungs- und Wanderungsvolumen von Leerstellen



Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Wanderung einer Leerstelle. Das Bildungsvolumen ist das freie atomare Volumen das bei der Bildung einer Leerstelle entsteht (a). Wandert ein Atom durch das Kristallgitter, wird die Volumenänderung des Kristalls während des Sprungs als Wanderungsvolumen bezeichnet (b). Bei (c) ist die Leerstelle um einen Gitterplatz nach links gewandert.

Für die Charakterisierung der Diffusionsmechanismen in Festkörpern ist es notwendig, den Wanderungsmechanismus zu kennen. Dieser kann aufgrund der Größe der charakteristischen Volumen bei der Leerstellenbildung und Wanderung unterschieden werden [33]. Liegt z.B. ein Leerstellenmechanismus vor, ist das Bildungsvolumen bei reinen Metallen typischerweise im Bereich von 0,4-0,8 Ω . Mit Ω wird das Atomvolumen bezeichnet. Es berechnet sich zu:

$$\Omega = \frac{\text{Anzahl der Atome in einer Einheitszelle}}{\text{Volumen der Einheitszelle}}$$
(3.10)

Bildungsvolumen, bzw. Diffusionsvolumen nahe null sind wiederum ein Indiz für einen Diffusionsmechanismus, der nicht über Leerstellen abläuft. So hat z.B. in dem metallischen Glas Co-Zr das Cobalt ein Diffusionsvolumen von ungefähr Null [35]. Mit dem hydrostatischen Druck p ergibt sich die Gleich-

gewichtskonzentration der Defekte in Abhängigkeit von der Temperatur und Druck zu [31]:

$$c_{\rm V}(T,p) = \exp\left(\frac{S_{\rm V}^{\rm F}}{k_{\rm B}}\right) \exp\left(-\frac{(E_{\rm V}^{\rm F} + p\Omega_{\rm V}^{\rm F})}{k_{\rm B}T}\right)$$
(3.11)

Zur Herleitung der Beziehung für das Bildungsvolumen gibt es ausführliche Darstellungen von Dickman et al. [36], Seeger [31, 33] und Rein [37]. Das Bildungsvolumen einer Leerstelle ist definiert als:

$$V_{\rm V}^{\rm F} := \left. \left(\frac{\partial G_{\rm V}^{\rm F}}{\partial p} \right) \right|_{T} \tag{3.12}$$

Die Gibbsche freie Energie G_V^F berücksichtigt die Druckabhängigkeit:

$$G_{\rm V}^{\rm F} = E_{\rm V}^{\rm F} + p\Omega_{\rm V}^{\rm F} - TS_{\rm V}^{\rm F}$$

$$(3.13)$$

Mit Gleichung (3.11) ergibt sich somit:

$$V_{\rm V}^{\rm F} = -k_{\rm B}T \left(\frac{\partial \ln c_{\rm V}}{\partial p}\right)\Big|_{T}$$
(3.14)

Indirekte Messungen zum Wanderungsvolumen in Au und Al gibt es von Emrick et al. [38,39], der die Konzentration der Leerstellen über die Änderung des elektrischen Widerstands nach Abschrecken bestimmt. Für das Wanderungsvolumen gilt mit der freien Enthalpie der Wanderung G^{M} :

$$V_{\rm V}^{\rm M} := \left. \left(\frac{\partial G_{\rm V}^{\rm M}}{\partial p} \right) \right|_{T} \tag{3.15}$$

Aus der Druckabhängigkeit der Einstellrate der Leerstellengleichgewichtskonzentration kann das Wanderungsvolumen experimentell bestimmt werden. Wie in den Arbeiten von Emrick et al. [38, 39] wird das Wanderungsvolumen aus der Druckabhängigkeit der Einstellungsrate $\Sigma_{\rm M} = 1/t_{\rm E}$ zu:

$$V_{\rm V}^{\rm M} = -k_{\rm B}T \left(\frac{\partial \ln \Sigma_{\rm M}}{\partial p}\right)\Big|_{T} + k_{\rm B}T \left(\frac{\partial \ln \nu_{0}}{\partial p}\right)\Big|_{T}$$
(3.16)

$V_{ m V}^{ m \scriptscriptstyle F}$ [Ω]	$V_{\mathrm{V}}^{\scriptscriptstyle\mathrm{M}}\left[\Omega ight]$	$V_{\mathrm{V}}^{\scriptscriptstyle\mathrm{D}}\left[\Omega ight]$
0,39 [36,41]		0,52 [42]
0,65 [39]	0,15 [38]	
0,72 [43]		
0,62 [43]	0,18 [44]	
	VVVF[Ω] 0,39 [36,41] 0,65 [39] 0,72 [43] 0,62 [43]	$V_V^F[\Omega]$ $V_V^M[\Omega]$ 0,39 [36,41]

Tabelle 3.1: Aktivierungsvolumen für Leerstellenbildung V_V^F , Leerstellenwanderung V_V^M und Selbstdiffusion V_V^D in reinen Metallen.

bestimmt. Unter der Annahme, dass v_0 keine wesentliche Druckabhängigkeit zeigt [40], wird das Wanderungsvolumen hauptsächlich von der Druckabhängigkeit von Σ_M bestimmt.

Untersuchungen über die getrennte Bestimmung des Wanderungs- und Bildungsvolumen sind insgesamt allerdings sehr rar. Gängiger sind Messungen aus der Druckabhängigkeit der Diffusionskonstanten das Diffusionsvolumen, bzw. Aktivierungsvolumen der Diffusion zu bestimmen. Dieses wird bei einfachen Metallen als Summe des Wanderungsvolumen und des Bildungsvolumen angenommen. Tabelle (3.1) zeigt eine Auswahl für reine Elemente. Eine ausführliche Zusammenstellung der Daten bis 1990 findet sich bei Mehrer und Stolica [45]. Für intermetallische Verbindungen existieren lediglich für das Leerstellenbildungsvolumen und Diffusionsaktivierungsvolumen Daten aus jüngerer Zeit. Diese Messungen werden in Kapitel 6 im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit ermittelten Werte für Fe₆₁Al₃₉ diskutiert. Für mehrkomponentige Phasen, insbesondere die binären Verbindungen weisen Mayer und Fähnle [46, 47] und Fähnle et al. [48] darauf hin, dass die Konzentration eines Defektes und die damit verbundenen thermodynamischen Größen nicht wie in monoatomaren Systemen von den Größen nur dieses einen Defekts abhängen. Die thermodynamischen Eigenschaften eines Defekts sind nun vielmehr abhängig von allen bei der Bildung dieses Defektes beteiligten zusätzlichen Defekte. Aus den Experimenten können demnach effektive Werte ermittelt werden. Die effektiven Größen haben also nicht die einfache physikalische Bedeutung wie in den monoatomaren Systemen.

Kapitel 4

Messmethoden zur Positronenzerstrahlung in Festkörpern

In diesem Kapitel sollen die für diese Arbeit relevanten Grundlagen der Untersuchungsmethode der Positronenzerstrahlung, insbesondere das Verhalten von Positronen in Festkörper und die dazugehörige kernphysikalische Messtechnik, vorgestellt werden.



Abbildung 4.1: Der Tochterkern des Positronenemitters (hier ²²Na) sendet nach der Emission des Positrons ein zeitlich korreliertes γ -Quant (γ_{Start}) aus. Zusammen mit dem 511 keV Zerstrahlungsquant (γ_{Stopp}) wird es für die Messung der Positronenlebensdauer verwendet. Weitere Messgrößen sind die Dopplerverbreiterung und die Winkelkorrelation. Bei den beiden letztgenannten Methoden wird der Einfluss der Elektronenimpulsverteilung auf den Zerstrahlungsvorgang des Positrons gemessen.

4.1 Verhalten des Positrons im Festkörper

Als leichte bewegliche Sonde [49] hat das Positron als das Antiteilchen zum Elektron in den letzten 2 Dekaden für die spezifische Untersuchung von Gitterleerstellen eine besondere Bedeutung erlangt. Grundlegend hierfür ist die Beobachtung des Einfangs von Positronen in metallischen Fehlstellen, wie er 1964 von MacKenzie [50] beschreiben wurde. Die Informationen aus dem Verhalten des thermalisierten Positrons werden ausschließlich aus dem Zerstrahlungsprozess

$$e^+ + e^- \implies 2\gamma$$
 (4.1)

gewonnen, wobei die Zerstrahlung in 3γ vernachlässigt werden kann [49]. Nach dem Implantieren des Positrons in den Festkörper gibt es sehr schnell seine kinetische Energie ab. Nach ungefähr 10^{-12} s ist es vollständig thermalisiert. Das bedeutet, dass seine mittlere kinetische Energie $3k_{\rm B}T/2$ beträgt. In Metallen erfolgt der Thermalisierungsprozess letztlich hauptsächlich über Phononenstreuung [49]. Der Positronenzustand im ungestörten Kristall kann als Blochwelle beschrieben werden. Wesentlich ist nun, dass das Positron an einer Leerstelle im Kristall aufgrund des fehlenden positiven Atomrumpfs eingefangen werden kann. Gleichzeitig ist in einer Leerstelle aufgrund der reduzierten mittleren Elektronendichte die Zerstrahlungswahrscheinlichkeit verringert. Dadurch wird eine höhere Positronenlebensdauer als im freien Zustand des Positrons gemessen. Zudem ist die Lebensdauer des Positrons mit der Größe der Leerstelle korreliert. Aus der Energieverteilung der 511 keV Zerstrahlungsquanten kann auf die chemische Umgebung des Zerstrahlungsortes des Positrons geschlossen werden. Die möglichen Messgrößen aus der Zerstrahlung eines Positrons mit einem Elektron sind in Abbildung 4.1 skizziert.

4.2 Positronenquellen

Bereits zu Beginn der intensiven Nutzung des Positrons als Festkörpersonde wurden diverse Isotope auf ihre Verwendbarkeit in unterschiedlichen experimentellen Voraussetzungen untersucht [51]. Für die Lebensdauermessung sind die gebräuchlichsten Isotope ¹¹C, ²²Na, ⁵⁸Co, ⁶⁸Ge und ⁴⁴Ti. Letzteres ist insbesondere für Messungen an Oxidkeramiken [52] geeignet. Die Daten für den in dieser Arbeit verwendeten Positronenemitter ²²Na sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

 Tabelle 4.1:
 Eigenschaften der Positronenquelle²²Na [53]

Halbwertzeit	Positronen pro	E _{max} der	Energie des	
[Tage]	Zerfall [%]	Positronen [MeV]	Startquants [MeV]	
950,4	90	0,545	1,275	

4.3 Positronenlebensdauerspektroskopie

Bei der Messung der Positronenlebensdauer nutzt man die Eigenschaft, dass die im vorigen Abschnitt genannten Positronenquellen bei der Emission eines Positrons zusätzlich ein zeitlich korreliertes γ -Quant emittieren. Die Messung dieses γ -Quants markiert den Startpunkt der sogenannten Positronenlebensdauermessung. Zur Beendigung der Messung dient eines der 511 keV Zerstrahlungsquanten. Um nun quantitative Aussagen aus der zeitlichen Zerstrahlungscharakteristik des Positrons zu treffen, wurde das im nächsten Abschnitt vorgestellte Haftstellenmodell entwickelt.

4.3.1 Das einfache Haftstellenmodell

Als Modell für die Beschreibung des Zerstrahlungsverhaltens eines Positrons im Festkörper wird das sogenannte einfache Haftstellenmodell verwendet. Die quantitative Beschreibung geht auf Conners und West [54] und Bergersen und Stott [55] zurück. Folgende Annahmen zur Vereinfachung werden im Falle des einfachen Haftstellenmodells verwendet:

• Es befindet sich immer nur ein Positron im Festkörper.



- **Abbildung 4.2:** Zustandsdiagramm des einfachen Haftstellenmodells. Das Positron zerstrahlt entweder im freien oder gebundenen Zustand mit den Zeitkonstanten τ_f , bzw. τ_t , κ ist die Einfangrate in die Haftstelle
 - Das Positron sei vollständig thermalisiert.

Abbildung 4.2 zeigt schematisch die Zerstrahlungsmöglichkeiten des Positrons. In diesem Modell ist ein Entweichen des Positrons aus der Haftstelle nicht möglich. Die Erweiterung auf den Fall dass das Entweichen berücksichtigt wird, wird von Seeger durchgeführt [56]. Bezeichnen n_f und n_t die Anzahl der Positronen im freien bzw. an einer Haftstelle gebundenen Positronen, gilt folgendes Ratengleichungssystem:

$$\frac{dn_f(t)}{dt} = -\frac{n_f(t)}{\tau_f} - \kappa \cdot n_f(t)$$
(4.2)

$$\frac{dn_t(t)}{dt} = -\frac{n_t(t)}{\tau_t} + \kappa \cdot n_f(t)$$
(4.3)

 κ ist das Produkt aus der spezifischen Einfangrate σ und der Konzentration q der Haftstelle des Typs *i*. Die Lösung der Ratengleichungen (4.2, 4.3) ergibt für die Gesamtintensität W(t):

$$W(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) + I_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)$$
(4.4)

Für die Zerstrahlungskomponenten τ_0 , τ_1 gilt:

$$\tau_0 = \left(\frac{1}{\tau_f} + \kappa\right)^{-1}; \qquad \tau_1 = \tau_t.$$
(4.5)

Für den Fall der Zerstrahlung aus einer Leerstelle schreibt man $\tau_t = \tau_V$. Aus (4.5) folgt für die freie Lebensdauer:

$$\tau_f = \left(\frac{I_0}{\tau_0} + \frac{I_1}{\tau_1}\right) \tag{4.6}$$

Hierbei sind die relativen Intensitäten $I_{1,2}$:

$$I_0 = \kappa \cdot \left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_1}\right)^{-1}, \qquad I_1 = 1 - I_0$$
 (4.7)

Als mittlere Lebensdauer definiert man:

$$\overline{\tau} = I_0 \cdot \tau_0 + I_1 \cdot \tau_1 \tag{4.8}$$

Mit den Gleichungen (4.5,4.7) folgt damit für die mittlere Positronenlebensdauer:

$$\overline{\tau} = \frac{\tau_{\rm f} + \tau_{\rm f} \tau_{\rm V} \sigma_{\rm V} c_{\rm V}}{1 + \tau_{\rm f} \sigma_{\rm V} c_{\rm V}} \tag{4.9}$$

 $\overline{\tau}$ ist ebenfalls dem 1. Moment des Lebensdauerspektrums bestimmbar:

$$\overline{\tau} = \frac{1}{N_0} \int_0^\infty t \cdot W(t) \, dt \tag{4.10}$$

Für σc_V ergeben sich letztlich dann folgende Beziehungen:

$$\sigma c_{\rm V} = I_{\rm V} \left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_{\rm V}} \right) \tag{4.11}$$

$$\sigma c_{\rm V} = \frac{\overline{\tau} - \tau_{\rm f}}{\tau_{\rm f} (\tau_{\rm V} - \overline{\tau})} \tag{4.12}$$

Die Verknüpfung der experimentell zugänglichen Messgrößen mit der thermodynamisch bestimmten Leerstellenkonzentration geschieht mit Gleichung 3.1 und 4.12 zu:

$$\sigma c_{\rm V} = \frac{\overline{\tau} - \tau_{\rm f}}{\tau_{\rm f} (\tau_{\rm V} - \overline{\tau})} \equiv \sigma \exp\left(\frac{TS_{\rm V}^{\rm F} - H_{\rm V}^{\rm F}}{k_{\rm B}T}\right)$$
(4.13)

4.3.2 Positronenlebensdauermessung



Abbildung 4.3: Blockschaltbild eines γγ-Positronenlebensdauerspektrometers. Die hierbei verwendete Methode ist die fast-slow Technik.

Zur Bestimmung der Positronenlebensdauern wurde ein sogenanntes fastslow $\gamma\gamma$ -Positronenlebensdauerspektrometer [57] verwendet. Fast-slow bedeu-



Abbildung 4.4: Positronenlebensdauerspektren in Fe₆₁Al₃₉ bei 770 K, 640 K und 610 K. Aufgetragen ist die auf das Maximum normierte Intensität. Die Halbwertsbreite (FWHM) der instrumentellen Auflösungsfunktion beträgt 237 ps. Der Anteil der²²Na-Quelle (τ_Q =462,7 ps, I_Q =3,0%) wurde aus dem Spektrum bei 770 K ermittelt. Die Gesamtereigniszahl pro Positronenlebensdauerspektrum beträgt ca. 2 · 10⁶ Ereignisse

tet, dass in einem schnellen Messzweig, die Zeitmessung vorgenommen wird. In einem zusätzlichen langsamen Messzweig findet die Energiemessung der γ -Quanten statt. Die beiden Messkreise sind jeweils Teil des Start- und Stoppkreises. Im Startkreis werden die hochenergetischen Startquanten mit einem Pilot-U Plastik Szintillator nachgewiesen. Im Stoppkreis wird das 511 keV Zerstrahlungsquant mit einem BaF₂ Kristall detektiert. Die Detektoren werden ungefähr kollinear mit der Probe aufgestellt. Diese Anordnung ist räumlich bedingt durch die gleichzeitige kollineare Messung der koinzidenten Dopplerverbreiterung. In der dritten Raumachse befindet sich der weitere Versuchsaufbau. Wie von Forster [58] gezeigt, treten in dieser Detektoranordung keine Fehler für die Positronenlebensdauermessung durch sogenannte,,Pile-Up" Ereignisse keine Fehler auf. Werden jedoch nur BaF₂ Kristalle verwendet, darf

die Probe nicht kollinear mit den Detektoren angeordnet sein. In dieser Arbeit wurden die sonst üblicherweise selbst hergestellten Basen für die Photomultiplier (PM) durch kommerziell erhältliche ersetzt. Zur Verwendung kommen Photomultiplier des Typs XP2020/URQ der Firma Photonis¹ mit den Basen S5632/04 der gleichen Firma. Die PM haben im Vergleich zu den bisher verwendeten PM XP2020RQ ein schnelleres Zeitverhalten an den Signalausgängen. Im Vergleich zu den üblicherweise verwendeten Basen/PM Paaren (siehe hierfür z.B.: [58]) kann mit diesen neuen PM/Basen Paaren eine Verbesserung der Auflösungsfunktion um $\approx 40 \,\mathrm{ps}$, gegenüber dem alten Zustand, auf jetzt 230-240 ps erreicht werden. Eine weitere Verbesserung erreicht man wenn der große Plastikszintillator durch einen kleineren ersetzt wird, oder ebenfalls ein BaF₂ Kristall zur Anwendung kommt. Neueste Lebensdauerspektrometer erreichen mittlerweile eine Auflösung von 139 ps [59]. Um eine hohe Langzeitstabilität der Elektronik zu gewähren ist die Lebensdauermessung elektronisch auf das symmetrische Spektrum stabilisiert². Durch ein entsprechendes Routing wird das symmetrische und das Lebensdauerspektrum parallel im gleichen Vielkanalanalysator aufgenommen. Die Spektren wurden üblicherweise mit eine Zählrate von ca. 30 Koinzidenzen pro Sekunde aufgenommen. Die Gesamtereigniszahl betrug ca. $1 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^6$ Ereignisse pro Spektrum.

Die numerische Auswertung der Lebensdauerspektren wird mit Hilfe des standardisierten Programmpakets PATFIT-88 durchgeführt. Mit dem Teilprogramm RESOLUTION [60, 61] wird aus einem einkomponentigem Lebensdauerspektrum mit bekannter Positronenlebensdauer wie von Al, Si oder bei Sättigungseinfang in Fe₆₁Al₃₉ die instrumentelle Auflösungsfunktion des Spektrometers bestimmt. Zu einer relativen Überprüfung der Zeitkonstanz der Positronenlebensdauermessung mit dem zur Messung verwendeten Positronenlebensdauerspektrometer werden zudem immer wieder die Positronenlebensdauern dieser Proben gemessen und als Vergleich herangezogen.

Diese Auflösungsfunktion wird zur Komponentenanalyse von Spektren mit verschiedenen Zerstrahlungsanteilen mit dem Programm POSFIT EXTEN-DED [61, 62] verwendet. Die angegebenen Fehler bei den Auswertungen sind die bei der numerischen Analyse ermittelten statistischen Unsicherheiten.

¹früher Philips Components, Hamburg

²symmetrisch heisst, dass die Spektren ohne Koinzidenzschaltung aufgenommen werden. Start-Stopp Ereignisse sind mit Stopp-Start Ereignissen gleichberechtigt.

4.4 Die koinzidente Dopplerspektroskopie

4.4.1 Physikalische Grundlagen der Dopplerspektroskopie



Abbildung 4.5: Impulsverteilung bei der Elektron-Positron-Zerstrahlung in 2γ Quanten.

Unter Dopplerspektroskopie bei der Elektron-Positron-Zerstrahlung versteht man die Messung der Energieverteilung der bei der Zerstrahlung emittierten γ -Quanten. Bei der Zerstrahlung werden meist zwei γ -Quanten emittiert, die entsprechend des Impulses des Elektron-Positron-Paares eine Dopplerverbreiterung aufweisen. Da bei den hier durchgeführten Experimenten die Positronen im Festkörper thermalisiert werden, ist in der Dopplerverbreiterung fast nur der Impuls der Elektronen maßgeblich und kann mit diesem Experiment gemessen werden. Die Messmethode kann zu Untersuchungen bei hohen Elektronenimpulsen verwendet werden, wenn der im γ -Detektor nachgewiesene Strahlungsuntergrund unterdrückt werden kann. Dies ist mit der koinzidenten Messung beider γ -Zerstrahlungsquanten in der Methode der koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung möglich. Im Schwerpunktsystem des Positrons erfolgt die Zerstrahlung mit einem Elektron unter dem Winkel von 180 zu jeweils 511 keV. Aufgrund der Impulserhaltung misst man im Laborsystem eine kleine Winkelabweichung von:

$$\theta \approx \frac{p_{\rm T}}{m_0 c}.\tag{4.14}$$

Da das Positron vollständig thermalisiert ist, bekommt man so Zugang zur Impulsverteilung der Elektronen, die am Zerstrahlungsprozess teilgenommen haben. In Abbildung 4.5 werden die Impulsbeziehungen graphisch dargestellt.

Gemessen wird bei der Dopplerverbreiterung die Energieverteilung des Zerstrahlungsquants, die sich aus der Dopplerverschiebung

$$\Delta E = \frac{1}{2}cp_{\rm L} \tag{4.15}$$

ergibt. Hier ist p_L der longitudinale Impuls in Richtung der γ -Emission des zerstrahlenden Elektron-Positron Paares. Wie beim freien Elektronengas sind die Impulse $p = p_L = p_T$ äquivalent. Der Impuls p kann entweder durch die Energieverschiebung ΔE oder den Winkel θ ausgedrückt werden [20]:

$$p = \frac{2\Delta E}{c} = \Theta m_0 c. \tag{4.16}$$

Quantenmechanisch lässt sich die Impulsdichte bei der Zerstrahlung des β^+e^- Paares aus den Wellenfunktionen für die Elektronenzustände $\Psi(\vec{r})$ und für das Positron $\Psi_+(\vec{r})$ darstellen als [64, 65]:

$$\rho(\vec{p}) = \pi r_e^2 c \sum_j \gamma_j \left| \int d\vec{r} \exp(-i\vec{p} \cdot \vec{r}) \psi_+(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) \right|^2$$
(4.17)

 \vec{p} ist dabei der Gesamtimpuls des Zerstrahlungspaares, r_e der klassische Elektronenradius. Der Faktor γ_j wird als "Enhancement" Faktor bezeichnet. Damit wird berücksichtigt, dass am Ort des Positrons die Elektronendichte aufgrund der Elektron-Positron Coulomb-Korrelation erhöht ist. Die Dopplerverbreiterung folgt aus der eindimensionalen Impulsverteilung [14]

$$\rho(p_z) = \iint \rho(\vec{p}) \, \mathrm{d}p_x \mathrm{d}p_y \tag{4.18}$$

mit $p_z = p_L$ als die longitudinale Impulskomponente.

Für den Vergleich mit den experimentellen Impulsverteilungskurven ist zu berücksichtigen, dass diese mit der instrumentellen Auflösungsfunktion gefaltet sind. Als Auflösungsfunktion kann eine Gaussfunktion angenommen.


Abbildung 4.6: Berechnete Dopplerverbreiterung der 511 keV Zerstrahlungslinie in Al [63]. Insbesondere in der linearen Auftragung rechts oben wird deutlich, dass aufgrund des geringen Anteils der Rumpfelektronen an der Positronenzerstrahlung es notwendig ist, bei hohen γ-Energien das Dopplerspektrum möglichst untergrundfrei zu messen.

Als Beispiel zeigt Abbildung 4.6 aus der Arbeit von Mijnarends et al. [63] den Vergleich einer Rechnung der Elektronenimpulsverteilung der einzelnen Schalen mit einem gemessenen Dopplerverbreiterungsspektrum. Daraus wird der Anteil der einzelnen Schalen an der gesamten Elektronenimpulsverteilung deutlich. Insbesondere sieht man deutlich, dass die elementspezifischen Rumpfelektronen nur einen geringen Anteil am gesamten Spektrum haben. Abbildung 4.7 zeigt nun die in dieser Arbeit gemessene Dopplerverbreiterung in Al. Zusätzlich aufgetragen ist die Zerlegung des Spektrums in eine inverse Parabel und 2 Gaussfunktionen, jeweils unter Berücksichtigung der instrumentellen Auflösungsfunktion. Diese Art der numerischen Spektrenanalsye ist



Abbildung 4.7: Experimentell bestimmte Dopplerverbreiterung in Al, nach Rempel et al. [66] mit einer Parabel und 2 Gaussfunktionen angepasst. Die Parabelform beschreibt die Impulsverteilung der Valenzelektronen, die Gaussfunktionen die Impulsverteilung der Rumpfelektronen. Die Fermienergie für Al ist hier $\theta_F = 11,8 \text{ eV}$. Die Bezeichnung der angepassten Kurven wird aus dem Vergleich mit Abbildung 4.6 gewonnen. In dieser einfachen Anpassung mit 2 Gausskomponenten kann die 2s nicht von der 2p Schale getrennt werden.

nach Rempel et al. [66] durchgeführt und wird im Anhang (A.2.1) auf Seite 83 anhand der Analyse der Spektren von reinen Elementen detaillierter ausgeführt. Die Parabel beschreibt in dieser Darstellung die Impulsverteilung der Valenzelektronen. Der Maximalwert der inversen Parabel ("cut-off angle") entspricht der Fermienergie θ_F . Für Al wird hier $\theta_F = (11,8\pm0,1)$ eV ermittelt (Literaturwert: 11,7 eV [57]). Das Positron zerstrahlt zum großen Teil mit den Elektronen des Valenzbandes. Die Zerstrahlung mit den Elektronen nahe am Kern, den sogenannten Rumpfelektronen, liefert eine elementspezifische Ver-

Tabelle 4.2:	Berechnete relative Anteile λ_c/λ der Zerstrahlung des Positrons
	mit Rumpfelektronen in defektfreiem Si und in Leerstellen (V)
	und Leerstellenagglomeraten bestehend aus 5 Leerstellen (V ₅)
	[14].

System	λ_c/λ [%]
defektfrei	2,19
V	1,48
V ₅	0,57

breiterung der 511 keV Zerstrahlungslinie. Tabelle (4.2) zeigt für Silizium die von Hakala et al. [14] berechneten Werte für die Anteile der Zerstrahlung des Positrons mit Rumpfelektronen. Daraus wird erkennbar, dass bei der Zerstrahlung des Positrons aus Leerstellen der Anteil der Zerstrahlung mit Rumpfelektronen noch weiter abnimmt.

Eine übliche Beschreibung der Impulsverteilungen, insbesondere bei Messungen ohne Koinzidenz, erfolgt über integrale Parameter (siehe auch Abb.: 4.8). Dazu werden die Flächen unter den Dopplerspektren in zwei Bereiche eingeteilt. Der "S" Parameter beschreibt den Anteil der Zerstrahlung mit Elektronen aus dem Valenzband, der "W" Parameter den Anteil der Rumpfelektronen. Es sind dimensionslose Parameter die wie folgt gebildet werden:

$$S = \frac{\text{Ereigniszahl zwischen 0 mrad} \le \theta \le 2,4 \text{ mrad}}{\text{Ereigniszahl zwischen 0 mrad} \le \theta \le 11 \text{ mrad}}$$
(4.19)

$$W = \frac{\text{Ereigniszahl zwischen 6 mrad} \le \theta \le 11 \text{ mrad}}{\text{Ereigniszahl zwischen 0 mrad} \le \theta \le 11 \text{ mrad}}$$
(4.20)

Bei ansteigendem Anteil der Positronenzerstrahlung in Haftstellen nimmt aufgrund dem höheren Anteil von Valenzelektronen bei der Zerstrahlung der *S* Parameter, bei gleichzeitiger Abnahme von *W*, zu.

4.4.2 Experimenteller Aufbau des Dopplerspektrometers

Herkömmliche Dopplerspektrometer messen nicht in dem Energiebereich, der für die Elementunterscheidung wichtig ist, da bei Zerstrahlungsereignissen mit hohen Elektronenimpulsen das Signal-Untergrundverhältnis zu schlecht ist. Eine elementspezifische Analyse der Kurvenform der Dopplerverbreiterung ist kaum oder gar nicht möglich.

Ein Ausweg aus dieser Situation ist die Erweiterung dieser Messmethode zu der sogenannten koinzidenten Dopplerspektroskopie. Diese wurde 1976 von Lynn und Goland [67] vorgeschlagen. Dabei konnte das Signal-Untergrundverhältnis um einen Faktor 30 reduziert werden. Der Name, Koinzident" deutet an, dass man beide 511 keV Zerstrahlungsquanten gleichzeitig misst. Dadurch erreicht man je nach apparativem Konzept ein Signal/Rausch-Verhältnis von $2 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-5} . Nachdem über diese Messmethode fast 20 Jahre nicht mehr in der Literatur berichtet wurde, wird seit den Arbeiten von Matsui [68] und Alatalo et al. [19] diese Methode vermehrt sehr erfolgreich zur Untersuchung der chemischen Umgebung von Leerstellen, sowie zur Identifizierung von Leerstellen-Fremdatomen Komplexen eingesetzt. Eine Übersicht über die zeitliche Entwicklung des Einsatzes der koinzidenten Dopplerspektroskopie zeigt Tabelle (4.3). Der Unterschied zwischen der herkömmlichen und der Koinzidenzmethode wird in Abbildung 4.8 deutlich. Abbildung 4.8 zeigt zwei Spektren von reinem Silizium, die mit dem gleichen Dopplerspektrometer einmal mit und einmal ohne die Koinzidenz aufgenommen wurden. Um eine Darstellung die von der Gesamtereigniszahl unabhängig ist, werden die Dopplerspektren flächennormiert aufgetragen. Die dazugefügte Koinzidenzschaltung bewirkt in diesem Aufbau eine deutliche Abnahme des Untergrunds auf der Seite rechts vom Maximum bei Energien > 511 keV. Die asymmetrische Form des Dopplerspektrums ist bedingt durch die unvollständige Ladungssammlung im Detektorkristall. Diese bewirkt auf der niederenergetischen Seite des Spektrums einen höheren Untergrund als auf der Seite bei Energien > 511 keV.

Die Messungen in dieser Arbeit wurden mit der sogenannten eindimensionalen Methode durchgeführt. Bei dieser Methode wird nur mit einem Detektor, normalerweise ein Reinstgermanium-Detektor, die Energie des Zerstrahlungsquants gemessen. Das dazugehörige zweite Zerstrahlungsquant wird ohne Energiemessung detektiert. Diese Messung kann mit einem Germanium

Tabelle 4.3: Zeitliche Entwicklung des Einsatzes der koinzidenten Doppler-
spektroskopie. Der Schwerpunkt liegt auf experimentellen Ar-
beiten. Auffällig ist die große Lücke zwischen den Jahren 1979
und 1992.

Jahr	Inhalt der Arbeit	Zitat
1976	Kurvenform der Dopplerverbreiterung von Ag, Cd, In,	Lynn und Goland [67]
	Sn und Be	
1977	Dopplerverbreiterung der 511 keV Zerstrahlungslinie	Lynn et al. [69]
	in Al, Vergleich mit Theorie	
1978	Grundlegende Beschreibung der 2-dim Methode	MacDonald et al. [70]
1979	Leerstellen in Al und Cu	Lynn et al. [71]
1992	Anteil der Rumpfelektronen der β^+e^- -Zerstr.	Matsui [68]
	in Al, 2-dim.	
1995	e^- bestrahltes InP, isolierte V _{In} und V _P , bei	Alatalo et al. [19]
	Zn Dotierung: VP mit Zn Atomen dekoriert	
1996	Volumendefekte in Si, Einfluss der Sb Dotierung	Szpala et al. [72]
1996	ZnS_xSe_{1-x} , bei N-Dotierung: V _{Se} ,	Saarinen et al. [22]
	bei Cl-Dotierung: V _{Zn}	
1996	Spezifische Elementeigenschaften von	Asoka-Kumar et al.
	Cu, Ni, Fe, W, Ge, C, Sn, Si	[73]
1997	Spezifische Elementeigenschaften von	Myler et al. [74]
	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Ir; SiO ₂ , MgO	
1997	Anisotrope β^+e^- Impulsverteilung in Diamant	Nielen et al. [75,76]
	Stickstoff-Defektzentren	
1997	V _{Cd} Komplexe in CdTe(In), CdTe(Cl) und CdTe(I)	Kauppinen et al. [77]
1998	Eigenschaften der Struktur: Diamant, Graphit, α/β -Sb	Alatalo et al. [78]
1999	Eingeschreckte Fehlstellen in Fe-Al	Somieski et al. [79]
1999	β^+ Zerstrahlung mit e ⁻ aus CdSe Quantenpunkten	Weber et al. [23]



Abbildung 4.8: Vergleich der Dopplerspektren von reinem Silizium mit und ohne Koinzidenzmessung. Das koinzident aufgenommene Spektrum hat einen deutlich reduzierten Untergrund, insbesondere bei E > 511 keV ist das Signal/Untergrund-Verhältnis auf ca. 10^{-4} reduziert. S und W charakterisieren als integrale Parameter die Zerstrahlung der Positronen mit Valenzelektronen (S) und mit Rumpfelektronen (W). (\blacktriangle ohne, • mit Koinzidenz)

oder NaI Detektor vorgenommen werden. Eine Koinzidenzschaltung korreliert die beiden unter einem Winkel von 180^o gemessenen Signale der 511 keV γ -Quanten und gibt bei Vorliegen einer Koinzidenz die Messung am Vielkanalanalysator frei (siehe Abb.:4.10).

In der zweidimensionalen Dopplerspektroskopie wird als zweiter γ -Detektor ebenfalls ein Ge-Detektor eingesetzt. Dieser registriert die Dopplerverschiebung der Energie des zweiten γ -Quants. Man erhält mit einer 2 dimensionalen Datenaufnahme dann die Intensitätsverteilung $N(E_1, E_2)$ in Abhängigkeit der Energie beider Zerstrahlungsquanten. Bei geeigneten Schnitten durch dieses



Abbildung 4.9: Blockschaltbild des in dieser Arbeit neu aufgebauten eindimensionalen koinzidenten Dopplerspektrometers. Im Unterschied zu einem herkömmlichen Dopplerspektrometer ist ein zweiter Detektorkreis (hier der Ge(Li)-Detektor hinzugefügt, der in einer Koinzidenzschaltung mit dem ersten Detektor beide γ₅₁₁-Quanten detektiert.

Spektrum läßt sich Signal-Untergrundverhältnis gegenüber der eindimensionalen Messung nochmals um einen Faktor Zehn verbessern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals ein eindimensionales Dopplerverbreiterungsspektrometer zur Identifizierung von Gitterleerstellen auf den Untergittern von geordneten mehrkomponentigen Festkörpern aufgebaut. Abbildung 4.9 zeigt den schematischen Aufbau des Spektrometers, mit dem die oben gezeigten Dopplerverbreiterungen in Si gemessen wurden. Für die Energiemessung dient ein Reinstgermanium-Detektor (HPGe). Als parallel geschalteter Detektor zur Koinzidenzmessung wird, um zukünftig zweidimensionale Messungen durchführen zu können, ein Lithium gedrifteter Germanium-Detektor (Ge(Li)) verwendet. Die Koinzidenz wird über die Korrelation der





Abbildung 4.10: Schema der Messung der zeitlichen Korrelation der beiden γ₅₁₁ Quanten. Als Zeit/Impulshöhenwandler wird das Modell 567 von EG & G der Firma Ortec verwendet. Als Start und Stopp dienen die Signale der Germanium-Detektoren. Mit dem integrierten Diskriminator wird der Korrelationspeak ausgewählt.

beiden γ_{511} -Quanten mit einem Zeit-Impulshöhenwandler realisiert. Zur Energieeichung und zur Messung der Energieauflösung des γ -Detektors wurden die Linien der beim Zerfall von ¹⁰³Ru emittierten γ -Quanten verwendet. Die Kanalbreite beträgt $\Delta E = 0,0615$ keV. Die Auflösung der 497 keV Linie ist 2,07 keV FWHM. Üblich sind eher 1,3 bis 1,7 keV. Die schlechtere Energieauflösung ist vermutlich auf eine leichte Verschmutzung der Kristalloberfläche des Detektors zurückzuführen. Die Koinzidenzrate beträgt ca. 20 Ereignisse pro Sekunde. Die Gesamtereigniszahl pro Messung eines Dopplerverbereiterungsspektrums betrug ca. $1, 2 \cdot 10^6 - 7 \cdot 10^6$ Ereignisse. Wenn im folgenden der Einfachheit halber von Dopplerspektren die Rede ist, so ist damit immer die Messung der Dopplerverbreiterung der 511 keV Zerstrahlungslinie gemeint.

Versuchsaufbau und Probenpräparation

5.1 Versuchsaufbau zur Positronenzerstrahlung in Abhängigkeit von Temperatur und Druck



Abbildung 5.1: Schemazeichnung der Druckzelle mit Verschraubungen

Um die Positronenzerstrahlung bei hohen Temperaturen und hohen hydrostatischen Drücken durchzuführen, war die Neukonstruktion einer speziellen Probenkammer notwendig. Der hydrostatische Druck ist notwendig, um eine plastische Verformung der Probe zu verhindern. Im wesentlichen sind folgende Besonderheiten zu beachten:

- Hohe Festigkeit des Kammermaterials bei hohen Temperaturen und Drücken,
- geringe γ-Absorption um die Signale aus der Positronenzerstrahlung zu detektieren,
- kleiner Durchmesser der Probenkammer und damit geringe Wanddicke um den Abstand der Photomultiplier untereinander so gering wie möglich zu halten, und um eine genügend hohe Zählrate bei der Positronenlebensdauermessung zu erhalten,
- Wärmeabschirmung zum Schutz der Szintillatoren des Positronenlebensdauerspektrometers.



Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau zur Messung der Positronenlebensdauer in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

Die üblichen Nickel oder Nickel-Beryllium Legierungen für solche Druckzellen kommen aufgrund der hohen Kernladungszahl, und damit der hohen γ Absorption nicht für eine Neukonstruktion in Frage. Als Material für die Druckzelle wurde wie in der Doktorarbeit von Stammler [80] eine Ti-6Al-4V Legierung¹ verwendet. Diese Legierung zeichnet sich durch eine hohe Festigkeit bei hohen Temperaturen aus [81]. Durch die deutlich geringere Kernladungszahl

¹TISTO Titan und Sonderlegierungen GmbH, Dinnendahlstr. 31, D-40235 Düsseldorf

von Ti im Vergleich zu Ni erwartet man zudem eine genügend hohe Zählrate bei der Positronenlebensdauermessung. Für eine tiefgreifende Betrachtung der Eignung dieses Materials für die durchgeführten Experimente unter Druck sei auf Stammler [80] verwiesen.

Die Heizung der Druckzelle erfolgt über eine auf die Außenwand bifilar aufgewickelte Mantelheizleitung², die mit einem Keramikkleber fixiert wird. Gleichzeitig wird dadurch der Wärmekontakt zur Druckzelle verbessert. Die Zelle befindet sich, zum Schutz der Photomultipier und Szintillatorkristalle vor thermischen Schädigungen, in einem dünnen doppelwandigen wassergekühlten Kühlzylinder. In diesem befindet sich zur thermischen Isolation ein Vakuum mit $\approx 10^{-6}$ mbar Restdruck. Damit erreicht man in diesem Aufbau einen Abstand der beiden Szintillatorkristalle von 45 mm.

Der Druck wird mit einer zweistufigen Druckanlage erzeugt, die vom Max-Planck Institut für Festkörperforschung zur Verfügung gestellt wurde. Als Druckmedium wird Helium verwendet. In der ersten Druckstufe wird mit einem Kompressor der Vordruck erzeugt. Im Hochdruckteil der Anlage arbeitet ein hydraulisch betriebener Kolbenverdichter mit einem Verdichtungsverhältnis von 16:1. Der Druck wird mit einer Manganinzelle gemessen.

5.1.1 Temperaturmessung unter Druck und Druckabhängigkeit der Thermospannung

Für diese Konstruktion der Druckzelle war es zusätzlich notwendig, ein spezielles Thermoelement zu entwerfen. Damit die Temperaturmessung am Ort der Probe erfolgen konnte, wurde ein kommerziell erhältliches Thermoelement entsprechend überarbeitet. Als Thermoelement wurde ein Standard NiCr-Ni Mantelthermoelement³ mit einem Außendurchmesser von 2 mm benutzt. Das Mantelmaterial besteht aus einer Inconel-Legierung. Dieses wurde in eine zentrale Bohrung einer Edelstahlhülse eingepasst und anschließend am Institut für Kernenergetik der Universität Stuttgart im Elektronenstrahl hermetisch verschweißt. Hierbei fungiert die Edelstahlhülse als Druckverschraubung. Die Wahl fiel auf dieses Thermoelement, da die Thermospannung von NiCr-Ni nur

²Philips Thermocoax

³Philips Thermocoax

eine geringe Druckabhängigkeit zeigt. Diese wird wie in der Arbeit von Rein und Mehrer [37], die die Korrekturfaktoren für NiCr-Ni Thermoelemente von Getting und Kennedy [82]verwenden, korrigiert. Für drei verschiedene Temperaturen ist in Abhängigkeit des Druckes in Abbildung 5.3 der Korrekturwert angegeben. Für die in der vorliegenden Arbeit angewandten Drücke von bis zu



Abbildung 5.3: Temperaturkorrektur für ein NiCr-Ni Thermoelement in Abhängigkeit vom Druck (nach [82]).

0,11 GPa bei maximal 640 K spielt die Druckabhängigkeit der Thermospannung jedoch keine große Rolle. Klugkist weist in seiner Doktorarbeit [83] darauf hin, dass es widersprüchliche Angaben zur Druckabhängigkeit der Thermospannung von NiCr-Ni gibt. Er schätzt bei der Bestimmung des Diffusionsaktivierungsvolumens in metallischen Gläsern einen Fehler von 0,05 Ω , bei Vernachlässigung der Korrektur, ab. Es wird sich zeigen, dass der statistische Fehler in dieser Arbeit bei der Bestimmung der Volumen deutlich größer sein wird.

5.2 Probenpräparation für Messungen der Positronenzerstrahlung bei hohen Temperaturen

Die Fe₆₁Al₃₉ Proben für die Hochtemperatur-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Metallforschung hergestellt. Dazu wurden die reinen Ausgangsmaterialien⁴ in einem Al₂O₃ Tiegel unter Schutz-

⁴Fe: Reinheit 4N85 Fa. Alfa, Al: Reinheit 6N Fa. Goodfellow

5.2 Probenpräparation für Messungen der Positronenzerstrahlung bei hohen Temperaturen 35



Abbildung 5.4: Links: Probe für Hochtemperatur-Messungen mit der Positronenzerstrahlung. Nach der Einbringung der Positronenquelle, hier²²NaCl, wird der Deckel mit dem Probentopf mit dem Elektronenstrahl verschweisst. Rechts: Herkömmliche Sandwich Anordnung für Messungen bei Raumtemperatur.

gas aufgeschmolzen und in Cu-Kokillen (ϕ 9mm) abgegossen. Um die Positronenzerstrahlungsexperimente bei hohen Temperaturen durchzuführen, müssen die Proben besonders präpariert werden. Bei der hier verwendeten Positronenquelle ²²NaCl ist zu beachten, dass bei Temperaturen deutlich unter 1000 K Quellenmaterial stark abdampft. Es ist daher nicht möglich, die Sandwich-Methode, bei der die Positronenquelle, in einer dünnen Al-Folie, zwischen zwei Probenplättchen liegt, zu verwenden. Zudem darf bei dem Einbau der Probe in die Druckapparatur durch die Positronenquelle keine Kontamination der Umgebung möglich sein. Deshalb wird hier die Methode der hermetischen Verschweissung angewandt [84, 85]. Dazu wurde ein Probentöpfchen mit zugehörigem Deckel aus einem Probenstab mit Funkenerosion am Max-Planck-Institut für Metallforschung angefertigt (Abb.: 5.4). Dieser wird zur Reinigung mit einer Lösung aus HNO_3 : HCl: H_2O im Verhältnis 2:5:6, wie sie auch für NiAl verwendet wird, bei ca. 350 K geätzt [11,86]. Mit einer Mikroliterspritze wird der Positronenemitter ²²Na eingebracht. Da dieser als ²²NaCl in wässriger Lösung vorliegt, muss die Quelle im Probentöpfchen unbedingt eingetrocknet werden, um ein Aufplatzen der Probe nach der Präparation bei den Hochtemperaturmessungen zu verhindern. Unter Vakuum wird der Deckel mit dem Probenzylinder am Institut für Kernenergetik der Universität Stuttgart mit dem Elektronenstrahl hermetisch verschweisst. Zur Dichtigkeitskontrolle wird die fertige Probe in einer Quarzampulle abgeschmolzen und für 2 Stunden bei 950 K geglüht. Tritt Radioaktivität aus der Probe aus, so kann man mit der Positronlebensdauer-Messung eine Zerstrahlung der Positronen im Quarzglas feststellen. Diese Lebensdauer liegt deutlich höher als in der Probe selbst. Dieser Test verlief für die polykristalline Fe₆₁Al₃₉ Probe negativ. Kapitel 6

Zeit- und Druckabhängigkeit der Einstellung der Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen in Fe₆₁Al₃₉

6.1 Zeitverhalten der Gleichgewichtseinstellung der Leerstellenkonzentration nach schnellen Temperaturwechseln

Versuche zur zeitabhängigen Positronenzerstrahlung in Fe₆₁Al₃₉ wurden bereits von Grupp [15] mit ⁵⁸Co als Positronenquelle gemacht. In dieser Arbeit wurde nun der Versuch mit verbesserter Zeitauflösung und eingeschweisster ²²Na-Positronenquelle durchgeführt. Diese Messungen dienen zum Vergleich mit den Messungen unter hydrostatischem Druck, um die Änderung der Einstellung der Leerstellenkonzentration an derselben Probe zu beurteilen.

Aus diesen Versuchen, bei einem hydrostatischen Druck p = 0 GPa, kann man die Wanderungsenthalpie der Leerstellen aus der Temperaturabhängigkeit der Einstellung des thermischen Gleichgewichts der Leerstellenkonzentration bestimmen.

Da bei der Methode der eingeschweissten Quelle mit derselben Quelle keine unabhängige Referenzmessung zur Bestimmung der Auflösungsfunktion des Positronenlebensdauerspektrometers möglich ist, wurde das Lebensdauerspektrum bei $T_i = 770$ K verwendet, um mit dem Auswerteprogramm RESO-LUTION die instrumentelle Auflösungsfunktion zu bestimmen. Dieses Spektrum ist dafür geeignet, weil es für diese Temperatur Vergleichsmessungen gibt [15] und bereits vollständiger Haftstelleneinfang des Positrons, was nur eine Komponente im Spektrum bedeutet, vorliegt. Bis auf die Messung bei T_a = 681 K konnte $\sigma c_V(t)$ mit einer Funktion aus zwei exponentiellen Anteilen der Leerstellengleichgewichtskonzentration von der Form

$$\sigma c_{\rm V} = \sigma c_{\rm V0} + a \cdot \exp\left(\frac{t}{t_{\rm E1}}\right) + b \cdot \exp\left(\frac{t}{t_{\rm E2}}\right)$$
(6.1)



Abbildung 6.1: Zeitabhängigkeit der Leerstellenkonzentration c_V nach schnellem Abkühlen in Fe₆₁Al₃₉. Die Temperaturänderungen erfolgten von der Ausgangstemperatur $T_i = 770$ K auf die Endtemperaturen $T_a = 681$ K(\mathbf{V}), 654 K ($\mathbf{\bullet}$), 640 K (\mathbf{A}) und 610 K ($\mathbf{\Box}$).

angepasst werden.

Die Zeitkonstanten der Gleichgewichtseinstellung t_{E1} , t_{E2} trägt man nach Gleichung (3.9), wie in Abbildung (6.2) geschehen, in einer Arrhenius-Darstellung auf. Aus der Steigung einer lineare Anpassung sind für die zwei Prozesse die



Abbildung 6.2: Arrhenius-Darstellung der Gleichgewichtseinstellungsraten für Fe₆₁Al₃₉. Aus den Steigungen der linearen Anpassung kann die effektive Leerstellenwanderungsenthalpie für zwei verschiedene Prozesse abgeleitet werden.

effektiven Wanderungsenthalpien und die exponentiellen Vorfaktoren $\underline{t}_{0,1}$ und $\underline{t}_{E0,2}$ erhältlich:

 $H_1^{\text{M}} = 1,7 \pm 0,3 \,\text{eV}; \ t_{E0,1}^{-1} = 3,6 \cdot 10^{10} \,\text{s}^{-1}$ $H_2^{\text{M}} = 0,8 \pm 0,2 \,\text{eV}; \ t_{E0,2}^{-1} = 47,0 \,\text{s}^{-1}$

6.2 Druckabhängigkeit der Einstellung der Leerstellengleichgewichtskonzentration

Aus der Änderung von $\sigma c_V(t)$ in Abhängigkeit vom hydrostatischen Druck *p* und der Endtemperatur T_a kann sowohl das Bildungsvolumen V_V^F als auch



Abbildung 6.3: Ausheilen von Leerstellen in Fe₆₁Al₃₉ bei $T_a = 610$ K und einem hydrostatischen Druck von 0,11 GPa. Messdauer pro Punkt (•) 30 Minuten. Der Wert für σ_{CV} wurde aus dem 1. Moment der Lebensdauerspektren ermittelt. Die durchgezogene Linie (–) ist die nach Gleichung 6.1 angepasste Funktion.

das Wanderungsvolumen von Leerstellen V_V^{M} bestimmt werden. Die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung, nach schnellen Temperaturänderungen der Probe, der Leerstellen in Fe₆₁Al₃₉ wurde bei hydrostatischen Drücken bis 0,11 GPa an immer derselben Probe untersucht.

In der Probe wurde vor jedem Versuch bei der Ausgangstemperatur $T_i = 770$ K dieselbe thermische Leerstellen-Gleichgewichtskonzentration eingestellt. Danach wird der Temperaturwechsel auf die untere Temperatur $T_a = 610$ K durchgeführt. Die Einstellung der neuen Temperatur erfolgte in ungefähr 15 Minuten. In demselben Zeitintervall wurde der hydrostatische Druck in der Probenzelle aufgebaut. Die Messungen der Positronenlebensdauer wurden wie bei den Messungen ohne hydrostatischen Druck mit demselben experimentellen Aufbau durchgeführt.



Abbildung 6.4: Vergleich der Modellkurven für die Zeitabhängigkeit von $\sigma_{C_V}(t)$ in Fe₆₁Al₃₉ nach Gleichung 6.1 bei der Endtemperatur T_a = 610 K und den hydrostatischen Drücken 0 und 0,11 GPa. Die Ausgangstemperatur T_i beträgt jeweils 770 K. Die Einstellung der Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen wird mit Druck erst nach deutlich längeren Zeiten als ohne Druck erreicht. Unter Druck ist der Gleichgewichtswert der Leerstellenkonzentration gegenüber dem Wert bei p = 0 erniedrigt.

6.2.1 Bildungsvolumen

In Abbildung 6.5 ist die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen in Abhängigkeit vom hydrostatischen Druck aufgetragen. Die Werte sind alle für $T_a = 610$ K ermittelt. Wie in Abbildung (6.4) zu sehen, ist der gemittelte Wert für σc_V unter dem Einfluss des hydrostatischen Drucks erniedrigt. Trägt man σc_V nach 3.12 auf, ergibt sich aus der Steigung der linearen Anpassung für das Bildungsvolumen in Fe₆₁Al₃₉ der absolute Wert



Abbildung 6.5: Logarithmus des Produktes aus Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen und Einfangrate, aufgetragen über dem hydrostatischen Druck. Die Erholungstemperatur T_a beträgt 610 K. Aus der Steigung der linearen Anpassung (–) lässt sich das Bildungsvolumen der Leerstelle bestimmen (Gleichung 3.12).

von: $(1,85\pm0,4\cdot10^{-29})$ m³, bzw. in Einheiten des mittleren Atomvolumen Ω :

$$V_{\rm V}^{\rm F} = (1, 5 \pm 0, 3) \,\Omega \tag{6.2}$$

6.2.2 Wanderungsvolumen

Das Wanderungsvolumen V_V^{M} der Leerstellen wird nach Gleichung 3.16 aus der Druckabhängigkeit der Einstellrate Σ_M der Leerstellengleichgewichtskonzentration bei konstanter Temperatur bestimmt. Es kann somit direkt aus den Messwerten bestimmt werden. Dazu wurden in Erweiterung der Versu-



Abbildung 6.6: Auftragung der druckabhängigen Einstellraten Σ_M für das Erreichen der Leerstellengleichgewichtskonzentration in Fe₆₁Al₃₉ nach Gleichung 3.16. Die Steigungen der linearen Anpassgeraden ergeben das Leerstellenwanderungsvolumen.

che zur Einstellung der Leerstellengleichgewichtskonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur T_a bei Umgebungsdruck erste Messungen zur Druckabhängigkeit der Ausheilkinetik der Leerstellenkonzentration vorgenommen. Der Druckbereich umfasst 0 bis 0,11 GPa. Das Zeitverhalten der Einstellung der Leerstellen Gleichgewichtskonzentration wurde bei einer Temperatur von $T_a = 610$ K nach schnellem Abkühlen von $T_i = 770$ K beobachtet.

Die Zeitkonstanten der beiden Prozesse zur Einstellung der Leerstellengleichgewichtskonzentration (siehe Abb.: 6.4) sind schon bei den bisher erreichten relativ moderaten Drücken von 0-0,11 GPa deutlich druckabhängig. Mit steigendem Druck wird das Gleichgewicht der Leerstellenkonzentration nach deutlich längeren Zeiten erreicht. Dies lässt auf ein deutlich von Null verschiedenes Wanderungsvolumen schließen. Die starke Druckabhängigkeit konnte bei beiden Einstellprozessen beobachtet werden. Aufgrund des relativ kleinen Druckbereichs sind die Ergebnisse allerdings noch mit beträchtlichen Unsicherheiten behaftet. Aus der numerischen Auswertung der vorliegenden Daten ergibt sich für den dominierenden ersten Einstellungsprozess das Wanderungsvolumen in Einheiten des mittleren Atomvolumens Ω in F \mathfrak{E}_1 Al₃₉:

$$V_{\rm V}^{\rm M} = (4, 6 \pm 1, 4)\,\Omega \tag{6.3}$$

Aus der Druckabhängigkeit des zweiten Prozesses (Nebenprozess) kann möglicherweise ein zweites, noch deutlich höheres Wanderungsvolumen $(11\pm 3\Omega)$ bestimmt werden. Bedingt durch den kleinen Druckbereich der durchgeführten Messungen kann dieser Wert jedoch noch nicht als endgültig angenommen werden.

6.3 Diskussion der Experimente zur Einstellung der Leerstellengleichgewichtskonzentration

Abbildung 6.7 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Positroneneinfangrate σc_V in Fe₆₁Al₃₉ im thermischen Gleichgewicht. Die Werte wurden für aus den mittleren Positronenlebensdauern nach Gleichung 4.13 bestimmt. Aus der Steigung der linearen Anpassung ergibt sich die Leerstellenbildungsenthalpie zu:

$$H_{\rm V}^{\rm F} = (0,92\pm0,12)\,{\rm eV}$$
 (6.4)

Für eine andere Probe der gleichen Zusammensetzung erhielten Grupp [15] und Würschum et al. [87] einen vergleichbaren Wert von $(0,98\pm0,07)$ eV.

Zu den Wanderungsenthalpien in intermetallischen Verbindungen liegen hauptsächlich für Fe-Al Legierungen Werte aus unterschiedlichen Arbeitsgruppen vor. In Tabelle 6.1 sind die in dieser Arbeit erhaltenen Werte für die Wanderungsenthalpien aufgelistet. Abbildung 6.8 zeigt den Vergleich der mit verschiedenen Methoden ermittelten Einstellraten $1/t_E$ für das Erreichen des Leerstellengleichgewichts.



Abbildung 6.7: Aus der mittleren Positronenlebensdauer $\overline{\tau}$ bestimmte Positroneneinfangrate σc_V in Fe₆₁Al₃₉ im thermischen Gleichgewicht (nach Gleichung 4.13 mit $\tau_V = 185$ ps und $\tau_V = 126$ ps).

Mit der Methode der Positronenzerstrahlung konnte von Grupp [15] und Würschum et al. [93] beim Erholen von Fe₆₁Al₃₉ die Bildung und Wanderung von Leerstellen gleichzeitig bestimmt werden. Im Gegensatz zu der vorliegenden Arbeit wurde dort beim Erholen nur ein Wert von 1,7 eV für die Wanderungsenthalpie bestimmt. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem in dieser Arbeit für den ersten Prozess bestimmten Wert überein. Das in jener Arbeit der zweite Prozess mit 0,8 eV nicht beobachtet wurde, kann an den zu großen Zeitabständen der einzelnen Messpunkte bei der früheren Messung liegen. Das kann auch aus dem bei Grupp [15] und Würschum et al. [93] um eine Größenordnung niedrigeren exponentiellen Vorfaktor abgelesen werden, $5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ im Gegensatz zu dem hier bestimmten Faktor von 3, $6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ für den Prozess mit $H_V^{M1} = 1,7 \text{ eV}$.



Abbildung 6.8: Zusammenstellung der reziproken Zeitkonstanten der Einstellung des thermischen Gleichgewichts der Leerstellen in Fe-Al Legierungen. •: Fe₆₁Al₃₉ aus dieser Arbeit, □: Fe₆₁Al₃₉ aus Messungen der Positronenlebensdauer und einer Anpassung mit nur einer Zeitkonstanten [87], ▲ Fe₅₅Al₄₅ aus Messungen der zeitdifferentiellen Dilatometrie [88–90]. Die Leerstellenwanderungsenthalpie ergibt sich aus der Steigung der Anpassgeraden (—). Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Bei zeitabhängigen Messungen der differentiellen Längenausdehnung konnten für die Verbindung $Fe_{55}Al_{45}$ ebenfalls zwei Einstellungsprozesse beobachtet werden [88–90, 94]. Die Werte für die Wanderungsenthalpien liegen nur wenig niedriger als in $Fe_{61}Al_{39}$.

Die sehr hohen Werte für die Bildungs- und Wanderungsvolumen deuten auf einen komplizierten Diffusionsmechanismus in Fe₆₁Al₃₉. Das in dieser Ar-

Verbindung	Struktur	Methode	$H_{\rm V}^{\rm F}$ [eV]	$H_{\rm V}^{\rm M}$ [eV]	Zitat
Fe ₆₁ Al ₃₉	<i>B</i> 2	PL	0,92±0,12	1,7±0,3 0,8±0,2	diese Arbeit
Fe ₆₁ Al ₃₉	<i>B</i> 2	PL	$0,\!98{\pm}0,\!07$	$1,7{\pm}0,2$	[15,87]
Fe ₆₀ Al ₄₀	<i>B</i> 2	R		1,61±0,02	[91]
Fe ₅₅ Al ₄₅	<i>B</i> 2	DILL		1,5±0,2 0,6±0,1	[88, 89]
Fe ₆₀ Al ₄₀	<i>B</i> 2	DB		1,2±0,2	[92]

Tabelle 6.1: Vergleich der Bildungsenthalpien $H_V^{\mathbb{F}}$ und Wanderungsenthalpien $H_V^{\mathbb{M}}$ in geordneten Fe-Al Legierungen

Tabelle 6.2: Effektive Werte f
ür das Bildungsvolumen V_V^F , Wanderungsvolu-
men V_V^M und Selbstdiffusionsvolumen V_V^D in Einheiten des mitt-
leren Atomvolumens in intermetallischen Legierungen und Al

Material	Struk.	<i>T</i> [K]	Methode	$V_{ m V}^{ m F}$ [Ω]	$V_{ m V}^{ m M}\left[\Omega ight]$	$V_{\mathrm{V}}^{\scriptscriptstyle\mathrm{D}}\left[\Omega ight]$	Zitat
Fe ₆₁ Al ₃₉	<i>B</i> 2	610	PL	1,5±0,3	4,6±1,4		diese Arbeit
Fe ₅₂ Al ₄₈	<i>B</i> 2		ab-initio	0,77			[18]
Fe ₆₀ Al ₄₀	<i>B</i> 2	685	DB	$1,44{\pm}0.12$			[95,96]
Fe ₃ Si	$D0_{3}$	934	DIFF, ⁵⁹ Fe			1,27	[97]
Fe _{74,5} Al _{25,5}	<i>B</i> 2	928	DIFF, ⁵⁹ Fe			1,6	[28,98]
Al			DIFF, ⁵⁹ Fe			2,9	[99]

beit gemessene Bildungsvolumen stimmt innerhalb der Unsicherheiten mit den Ergebnissen von Wolff et al. [95, 96] überein. Verglichen mit dem Wert von 0,77 Ω aus *ab-initio* Rechnungen für das Bildungsvolumen V_V^{F} einer Fe-Leerstelle kann möglicherweise auf das Vorliegen von Fe-Doppelleerstellen geschlossen werden. Auch Messungen der inneren Reibung von Damson werden so gedeutet. Dort wird aus der Relaxation von mechanischen Dipolen auf anisotrope V_{Fe}-V_{Fe} Komplexe geschlossen [6, 101]. Allerdings muss dar-



Abbildung 6.9: Gleichzeitiger korrelierter Sprung eines Al und Fe Atoms zu Beginn eines modifizierten 6-Sprungzyklus zur Wanderung einer Leerstelle in einer B2 Struktur. Nach Fähnle et al. [18, 100].

auf hingewiesen werden, dass in den ab-initio Rechnungen der Einfluss des Spins der Fe-Atome nicht berücksichtigt wird. Eine Mitnahme dieses Anteils bei der Berechnung sollte auf ein höheres Bildungsvolumen als $0,77 \Omega$ führen [18]. Aus den sehr hohen Werte für die Wanderungsvolumen muss auf einen komplizierten Wanderungsmechanismus geschlossen werden, bei dem mehrere Atome korreliert ihre Plätze verändern. Fähnle et al. [18, 100] schlagen als ersten Schritt eines modifizierten 6-Sprungzyklus den korrelierten Sprung eines Fe und Al Atoms vor (Abb.: 6.9). Dieser korrelierte Sprung bedeutet, dass kurzzeitig ein Fe Atom auf dem Al Untergitter und ein Al Atom auf dem Fe Untergitter sich befindet. Dies würde eine sehr große Volumenänderung während dieses Sprungs bedeuten und ein sehr großes Wanderungsvolumen ergeben, welches mehrere Ω betragen könnte. Bisherige Messungen der Druckabhängigkeit der 59Fe Diffusion in Fe-Al Legierungen ergeben, allerdings mit beträchtlichen Unsicherheiten [28, 98], Diffusionsaktivierungsvolumen, die etwas kleiner als das in dieser Arbeit bestimmte Wanderungsaktivierungsvolumen für den Hauptprozess sind. Wenn wie in monoatomaren Systemen $V_{\rm V}^{\rm D} = V_{\rm V}^{\rm F} + V_{\rm V}^{\rm M}$ gilt, dann würde man für $V_{\rm V}^{\rm D}$ einen Wert von ungefähr 6 Ω erwarten.

Hinweise auf weitere sehr große Aktivierungsvolumen gibt es durch die Arbeit von Rummel et al. [99]. Aus der Druckabhängigkeit der Diffusion von⁵⁹Fe in Al ergeben sich Werte für das Aktivierungsvolumen V_V^{D} von 2,7 Ω bzw. 2,9 Ω , die möglicherweise auf eine abstoßende Wechselwirkung von Fremdatom und Leerstelle zurückzuführen ist.

Kapitel 7

Untersuchung der chemischen Umgebung von Leerstellen mit der koinzidenten Dopplerverbreiterung

7.1 Fehlstellen in den Elementen Al, Fe und V



Abbildung 7.1: Einfluss der Leerstellen auf die Zerstrahlungscharakteristik von Positronen in Fe (einkristallin) und von um 15 % plastisch verformten Eisen. Als Vergleich ist das Al-Referenzspektrum aufgetragen. Die durchgezogenen Linien sind die geglätteten Spektren. Ab 519 keV dominiert der Untergrund.

Um ein Verständnis für die Unterscheidung der Umgebung des Zerstrahlungsortes des Positrons in intermetallischen Verbindungen zu bekommen, wird vorbereitend in diesem Abschnitt der Unterschied in den Dopplerspektren nur



Abbildung 7.2: Auf Al normierte Dopplerspektren von Fe und um 15 % plastisch verformtes Fe. Im verformten Fe zerstrahlen die Positronen mehr in Leerstellen. Dies bewirkt eine Verminderung der Zerstrahlung mit Rumpfelektronen. Die Intensität des Dopplerspektrums ist daher verringert.

in Abhängigkeit von der Leerstellenkonzentration für monoatomare Systeme gezeigt. Das Vorliegen einer Leerstelle kann mit der Positronenlebensdauer nachgewiesen werden. Mit gleichzeitig durchgeführten Messungen der koinzidenten Dopplerverbreiterung kann zusätzlich die chemische Umgebung der Leerstelle bzw. das Untergitter, auf dem sie sitzt, beurteilt werden.

Zunächst wird reines Eisen betrachtet. In Abbildung 7.1 werden die Spektren der Dopplerverbreiterung in einem Fe-Einkristall und einem um 15 % verformten Fe-Einkristall miteinander verglichen. Die Spektren sind alle flächennormiert aufgetragen. Es werden hier und im folgenden normalerweise immer die rechten Seiten der Dopplerspektren gezeigt, da mit der in dieser Arbeit verwendeten Messmethode der 1-dimensionalen Dopplerspektroskopie auf dieser Seite die Elektronenimpulsverteilung, aufgrund des stärker reduzierten Untergrunds, bei höheren Energien besser untersucht werden kann als auf der linken Seite der Spektren. Um die Unterschiede in der Dopplerverbreiterung, insbesondere bei hohen Energien, besser zu zeigen, werden die Dopplerspektren auf ein Referenzspektrum normiert. Zudem werden hier und in den folgenden Dopplerspektren vor der Normierung die ursprünglichen Dopplerspektren geglättet ¹, um die Darstellung der Unterschiede zu verbessern. In Abbildung 7.2 werden exemplarisch die Abweichungen von den nicht geglätteten Spektren als Fehlerbalken eingetragen.

Im Falle des Spektrums für Fe mit Leerstellen ist eine Zunahme der Intensität im Energiebereich 511 - 513 keV zu beobachten. Das bedeutet, dass bei Vorliegen von Leerstellen mehr Positronen mit Valenzelektronen als im ungestörten Fe-Einkristall zerstrahlen. Oberhalb von 513 keV verläuft die Kurve unterhalb derjenigen von unverformten Eisen. Obwohl, wie aus Tabelle 7.1 ersichtlich, kein vollständiger Einfang an Fe-Leerstellen stattfindet, ist im Dopplerspektrum von um 15 % plastisch verformten Fe eine deutliche Veränderung der Zerstrahlungscharakteristik zu sehen. Den Effekt der Einfügung von Leerstel-

Tabelle 7.1: Ergebnisse der parallel zur Dopplermessung durchgeführten
Messung der Positronenlebensdauer in Al und Fe vor und
nach der plastischen Verformung. Angegeben ist die mittle-
re Lebensdauer $\overline{\tau}$ sowie die Lebensdauern und Intensitäten der
Komponenten-Analyse.

Probe	τ <u>[ps]</u>	τ ₀ [ps]	I ₀ [%]	τ ₁ [ps]	I ₁ [%]
Fe	122,1	112,1±0,4	95,3±0,2	325,0±5,9	4,7±0,2
Fe (15 % verformt)	159,3	137,0±1,1	85,4±1,0	289,4±5,9	14,6±1,0
Al		163,0±1,0			
Al (50% verformt)	179,3	130,3±5,5	42,9±4,7	216,2±3,7	57,1±4,7

¹Die Glättung der Spektren erfolgte mit dem Savitzky-Golay Algorithmus in dem Programm PeakFit der Fa. SPSS Science (früher Jandel Scientific Software).



Abbildung 7.3: Rechte Seite der Dopplerspektren für reines defektfreies Aluminium (Al) und um 50% plastisch verformtes Aluminium (Al 15%). Mit (V_{Al}) ist das Dopplerspektrum für vollständigen Einfang der Positronen und Zerstrahlung in einer Leerstelle in Al bezeichnet. Dazu wurde von dem Spektrum (Al 50%) der Beitrag der Zerstrahlung im ungestörten Zustand abgezogen.

len oder Versetzungen in Eisen durch die plastische Verformung wird durch die Darstellung mit der Normierung auf Referenzspektren deutlicher sichtbar als bei der Auftragung der Dopplerspektren. Als Referenzspektrum wird normalerweise ein Spektrum mit einer geringen Verbreiterung gewählt. Der Einfluss der Normierung auf leerstellenfreies und reines Al wird in Abbildung 7.2 dargestellt. Zur Auftragung wird der Quotient n/n_{A1} aus den flächennormierten Spektren der zu vergleichenden Messungen und dem flächennormierten Spektrum für Al gebildet. Eine Vergrößerung der Dopplerverbreiterung-linie gegenüber dem Referenzspektrum ergibt für n/n_{A1} einen Wert größer



Abbildung 7.4: Auf leerstellenfreies Al normierte Dopplerspektren eines um 15 % verformten Fe-Einkristalls und von ca. 50 % verformten reinen Al.

als 1. Mit der Darstellung der Dopplerverbreiterungen als Quotientenspektren können insbesondere die Unterschiede bei hohen Impulsen deutlicher sichtbar gemacht werden.

In Abbildung 7.2 sind nun die beiden Dopplerspektren für Eisen aus Abbildung 7.1 in der soeben beschriebenen Weise aufgetragen. Die Quotientenspektren zeigen einen elementtypischen Verlauf mit einem charakteristischen Maximum. Auffällig ist, dass die Kurve für verformtes Eisen dieselbe Form aufweist wie praktisch leerstellenfreies Eisen. Die Lage des Maximums bleibt unverändert, jedoch ist die Höhe bei Vorliegen von Leerstellen gegenüber dem unverformten Zustand vermindert.

Um eine Unterscheidung der Umgebungen von Leerstellen auf den beiden Untergittern in geordneten FeAl-Legierungen treffen zu können, zeigt Abbildung 7.4 die auf Al normierten Dopplerspektren von um 15 % plastisch verform-



Abbildung 7.5: Hier sind nochmals die Dopplerspektren aus Abbildung (7.3) für Aluminium wiedergegeben. Um den Unterschied in der Elektronenimpulsverteilung, insbesondere bei höheren Energien, deutlicher zu machen, sind zur Normierung Verhältnisspektren mit einen Referenzspektrum gebildet worden. Als Standardreferenz wird hier defektfreies Aluminium gewählt. Mit V_{A1} wird das Dopplerspektrum bezeichnet das man nach Gleichung (7.1) erhält, wenn der Anteil der Positronenzerstrahlung aus dem ungestörten Gitter abgezogen wird.

tem Eisen, und von ca. 50 % plastisch verformten Al. Dabei wird deutlich, dass die Zerstrahlung in einer Al-Leerstelle zu einer leichten Absenkung unter die Impulsverteilung von defektfreiem Al führt. Dies folgt aus der geringeren Zerstrahlungswahrscheinlichkeit des Positrons mit Rumpfelektronen aus einem an Versetzungen gebunden Zustand. Mit der gezielten Normierung auf ein Referenzspektrum, hier leerstellenfreies Aluminium, lassen sich die spezifischen Unterschiede der Elektronenimpulsverteilung in verschiedenen Elementen sichtbar machen. Misst man dazu noch die Positronenlebensdauer, ist es möglich zu beurteilen, ob das Positron aus einer Leerstelle oder aus dem freien Zustand zerstrahlt.

Wie aus Tabelle 7.1 ersichtlich ist, zerstrahlt das Positron in verformten Al nur teilweise mit einer höheren Lebensdauer die einer Leerstelle zugeordnet werden kann. Das Dopplerspektrum P(E) besteht also aus zwei Anteilen:

$$P(E) = \eta_f P_f(E) + \eta_t P_t(E) \tag{7.1}$$

wobei $P_f(E)$ den Anteil des Dopplerspektrums im freien Zustand, und $P_t(E)$ dem im gebundenen Zustands entspricht. η_i sind die entsprechenden Intensitäten, wobei

$$\eta_f = (1 - \eta_t) \tag{7.2}$$

gilt. Wie von verschiedenen Autoren [72,77,102] vorgeschlagen, kann man die Intensitäten η_i mit den Intensitäten I_i aus der Komponentenauswertung der Positronenlebensdauer gleichsetzen. Ist somit ein Teilspektrum $P_i(E)$ bekannt, so kann mit Gleichung 7.1 das andere Dopplerspektrum aus den experimentellen Daten berechnet werden. Abbildung 7.3 verdeutlicht dieses Vorgehen anhand der Messungen an defektfreien und plastisch verformten Aluminium. Da die Konzentration der Leerstellen und Versetzungen in dieser plastisch verformten Al-Probe zu gering ist, findet kein vollständiger Einfang der Positronen an Haftstellen statt. Mit (V_{AI}) ist das Dopplerspektrum bezeichnet, das man nach Subtraktion des Anteils des freien Zustands erhält. Erzeugt man nun die auf leerstellenfreies Al normierten Verhältnisspektren, ergibt sich für die berechnete Kurve für vollständigen Einfang an Haftstellen in Al der in Abbildung 7.5 gezeigte Verlauf.

Zusammenfassend gilt für die Messungen an reinen Metallen, dass durch die Kombination der koinzidenten Dopplerspektroskopie mit der Positronenlebensdauermessung eine Leerstelle charakterisiert werden kann. Für die Diskussion der Leerstellen in FeAl folgt damit, dass die normierten Dopplerspektren, je nach Typ der Leerstelle, zwischen den in Abb.: 7.4 gezeigten Kurven liegen müssen. Damit kann unterschieden werden, ob die Umgebung der Leerstelle mehr von Al oder von Fe dominiert wird.



Abbildung 7.6: Dopplerspektren für Vanadium vor und nach Elektronenbestrahlung mit $E_{El} = 0,35$ MeV. Wie bei der plastischen Verformung bei Al und Fe wird die Lage des Maximums durch das Einbringen von Leerstellen durch die Bestrahlung mit Elektronen nicht verändert. Die absolute Intensität der Impulsverteilung ist abgesenkt.

7.2 Charakterisierung der atomaren Umgebung der Leerstelle in Fe₆₁Al₃₉ im thermischen Gleichgewicht bei hohen Temperaturen

Gleichzeitig mit der Einstellung der Leerstellengleichgewichtskonzentration unter Druck (Kapitel 6) mit der Positronenlebensdauerspektroskopie, wurden Messungen mit der koinzidenten Dopplerverbreiterung durchgeführt. Hier soll die chemische Umgebung der Leerstelle in Fe₆₁Al₃₉ im thermischen Gleichgewicht untersucht werden. Mit den Ergebnissen der Kompontenenanalyse der Lebensdauerspektren lässt sich beurteilen, ob das Positron in einer Leer-
7.2 Charakterisierung der atomaren Umgebung der Leerstelle in F&1Al₃₉ im thermischen Gleichgewicht bei hohen Temperaturen **59**



Abbildung 7.7: Vergleich der normierten Dopplerspektren von Fe₆₁Al₃₉ bei 770 K und 610 K mit den Spektren der reinen Elemente. Zudem ist der berechnete freie Zustand für 610 K aufgetragen.

stelle oder zum Teil auch im freien Zustand zerstrahlt. Aus Ergebnissen der Messungen der Positronenlebensdauer in Fe₆₁Al₃₉ (siehe Tab.: 7.2) folgt, dass bei 770 K vollständiger Einfang an Leerstellen vorliegt, da nur eine Positronenlebensdauer auftritt. In Abbildung 7.9 sind, alternativ zu den üblichen Normierung auf Al oder Si, die Dopplerspektren auf reines, praktisch leerstellenfreies Eisen normiert. In der gewählten Darstellung wird deutlich, dass beim Ausheilen der Leerstellen die Kurvenform der normierten Dopplerspektren von Fe₆₁Al₃₉ derjenigen von Eisen ähnlicher wird. Liegt Sättigungseinfang vor, ist die Kurvenform fast identisch mit der von Al. Das heisst, beim vollständigen Einfang des Positrons erfolgt die Zerstrahlung aus einer Aluminiumreichen Umgebung. Da aufgrund der Zusammensetzung der Probe, die von der stöchiometrischen Zusammensetzung der *B*2-Struktur abweicht, Fe-Atome auch teilweise auf dem Aluminium-Untergitter sitzen, ist die Intensität der Kurve bei 770 K geringer als bei der Zerstrahlung des Positrons in reinem **Tabelle 7.2:** Positronenlebensdauern in $Fe_{61}Al_{39}$ im thermischen Gleichgewicht, gleichzeitig zu den Dopplerspektren gemessen. Der Wert für $\overline{\tau}$ bei 770 K wurde mit dem Anpassungsprogramm Resolution ermittelt. Als weitere Lebensdauerkomponente wurde bei 770 K nur noch die Komponente für die Zerstrahlung in der Positronenquelle mit $\tau_Q = (467, 0 \pm 19, 5)$ ps und der Intensität $I_Q = (3.0 \pm 0.4)$ % identifiziert. Dies deutet auf einen vollständigen Einfang der Positronen an thermischen Leerstellen hin. Die Lebensdauerspektren finden sich in Abbildung 4.4.

T [K]	τ̄[ps]	τ ₀ [ps]	I ₀ [%]	τ ₁ [ps]	I ₁ [%]
770	185,1±1,4				
640	157,8	80,6±2,9	30.2±1.1	191,2±1.1	69,8±1,1
610	146,9	91,2±1,7	45,7±1,2	193,6±1,3	54,3±1,2



Abbildung 7.8: S und W Parameter sowie die mittlere Positronenlebensdauer $\overline{\tau}$ in Fe₆₁Al₃₉ im thermischen Gleichgewicht. Bei 770 K liegt Sättigungseinfang vor. Es ist sichtbar, dass mit der Zunahme von $\overline{\tau}$ der S Parameter abnimmt. Dies ist auf den geringeren Zerstrahlungsanteil der Positronen mit Rumpfelektronen in der Leerstelle zurückzuführen.

Aluminium. Als Hauptergebnis bleibt festzuhalten, dass in den FeAl Legierungen mit den Ergebnissen der koinzidenten Dopplerspektroskopie die che-

7.2 Charakterisierung der atomaren Umgebung der Leerstelle in F&1Al₃₉ im thermischen Gleichgewicht bei hohen Temperaturen **61**



Abbildung 7.9: Normierung der Dopplerspektren von $Fe_{61}Al_{39}$ auf ein Spektrum von reinem, leerstellenfreiem Fe. In dieser Darstellung nimmt mit steigender Intensität von n/n_{Fe} die Ähnlichkeit der Dopplerverbreiterung mit Aluminium zu, d.h. mit zunehmenden Einfang der Positronen an der Leerstelle nimmt die Positronenzerstrahlung mit Elektronen der Aluminiumatome zu.

mische Umgebung der thermischen Leerstelle sehr spezifisch beurteilt werden kann. Aus dem Vergleich mit den Spektren für reines Eisen und Aluminium kann auf eine Eisenleerstelle, die mehrheitlich mit Aluminiumatomen umgeben ist, geschlossen werden. Von Interesse ist ebenfalls der Vergleich der Messung bei 770 K in Fe₆₁Al₃₉ mit, aus den Einzelspektren für Fe und Al zusammengesetzten, simulierten Spektren (Abbildung 7.10). Nimmt man als Maßstab die Höhe des ersten Maximums bei den auf Al normierten Spektren, dann erhält man bei einem mit 43 % V_{Fe} und 57 % V_{Al} gewichteten Spektrum dieselbe Höhe. Allerdings ist das simulierte Maximum zu größeren Energien hin



Abbildung 7.10: Vergleich der gemessen Dopplerspektren bei 770 K in $Fe_{61}Al_{39}$ mit aus den Einzelspektren für die Leerstellen in Fe und Al zusammengesetzten Spektren.

verschoben. Eine Erklärung ist eine mögliche Änderung der Elektronenimpulsverteilung und der Positronwellenfunktion in der geordneten Legierung.

Abbildung 7.11 zeigt einen gerechneten Schnitt durch die 110 Ebene von Fe-Al [27]. Daraus wird ersichtlich, dass neben den nächsten Nachbarn der Fe-Leerstelle, die Al Atome, auch die übernächsten Nachbarn, Fe Atome, die chemische Umgebung des Potenzialtopfes der Fe-Leerstelle beeinflusst. Deshalb sind für die Dopplerspektren für eine Eisenleerstelle nicht exakt die Kurvenformen wie für die Leerstellen in den reinen Elementen zu erwarten.

Die Form der in dieser Arbeit bei hohen Temperaturen gemessen Dopplerspektren für die thermische Leerstelle in $Fe_{61}Al_{39}$ entspricht den Spektren wie sie Somieski et al. [79] für von hohen Temperaturen abgeschreckte Proben bei Raumtemperatur gemessen hat. Dort wird ebenfalls das Auftreten von Fe-Leerstellen mit Al-Umgebung diskutiert. In jener Arbeit ist das Maximum

7.2 Charakterisierung der atomaren Umgebung der Leerstelle in F&1Al39 im thermischen Gleichgewicht bei hohen Temperaturen
 63



Abbildung 7.11: Berechnete Elektronendichteverteilung in FeAl (110-Ebene). Gestrichelte Linien: Absenkung der Elektronendichte in der Fe-Leerstelle gegenüber der Elektronendichte im freien Zustand [27].

der Quotientenspektren etwas zu kleineren Energien verschoben. Dies kann auf eine schmälere Auflösungsfunktion des Ge-Detektors zurückgeführt werden. Die Lage des Maximums der Verhältnisspektren wird nach Ghosh et al. [103] durch die Breite der Auflösungsfunktion beeinflusst. Da insbesondere bei Energien ab ca. 515 keV die Impulsverteilung für Fe₆₁Al₃₉ bei 770 K deutlich mehr dem Zustand einer Al Umgebung als einer Fe Umgebung entspricht, kann also für die Messungen im thermischen Gleichgewicht auf eine Eisenleerstelle geschlossen werden. Dies wird unterstützt durch die Beobachtung, dass sich bei Verringerung der thermischen Leerstellenkonzentration bei Temperaturabsenkung die Dopplerspektren sich zunehmend der Impulsverteilung für Eisen angleichen. Dies gilt sowohl für die Intensität als auch für die Lage des ersten Maximums der auf Al normierten Impulsverteilung (Abb.: 7.9). Daraus folgt, dass die Zerstrahlungscharakteristik des Positrons im freien Zustand in Fe₆₁Al₃₉, im deutlichen Gegensatz zur Leerstelle, hauptsächlich von der Elektronenimpulsverteilung des Eisens bestimmt wird.

7.3 Leerstellen in Fe₆₁Al₃₉ nach Elektronenbestrahlung



Abbildung 7.12: Temperatur-Zeit Programm für die Temperung der Fe₆₁Al₃₉ Proben vor der Elektronenbestrahlung

Mit der Elektronenbestrahlung verfolgt man das Ziel, in Abhängigkeit von der Elektronenenergie Leerstellen auf dem einen oder anderen Untergitter des geordneten Systems FeAl zu erzeugen. Ergänzend zur Frage nach dem Platz der thermischen Leerstelle in $Fe_{61}Al_{39}$ sind Messungen an elektronenbestrahlten Proben durchgeführt worden. Diese Bestrahlungsexperimente wurden am Dynamitronbeschleuniger der Universität Stuttgart bei 77 K vorgenommen.

Die Positronenzerstrahlungsmessungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Vor dem Bestrahlen wurden die Proben einer speziellen Langzeitglühung zum weitgehenden Ausheilen der schwerbeweglichen verbliebenen Leerstellen [87] unterzogen. Das in dieser Arbeit verwendete Temperprogramm ist aus Abbildung (7.12) ersichtlich.



Abbildung 7.13: Dopplerspektren von $Fe_{61}Al_{39}$ nach Elektronenbestrahlung bei 77 K, $E_{Kin} = 0,5$ und 2,0 MeV, gemessen bei Raumtemperatur, sowie im Herstellungszustand und nach Temper-Behandlung. Zur Verhältnisbildung wird leerstellenfreies Al verwendet.

In Tabelle (7.3) sind die Ergebnisse der Positronlebensdauermessungen bei den verschiedenen Zuständen wiedergegeben. Danach findet im Herstellungszustand Sättigungseinfang statt, da hier nur eine lange Lebensdauer ermittelt wird. Diese mittlere Lebensdauer entspricht der Lebensdauer im thermischen Gleichgewicht bei 770 K. Durch das Tempern bei langen Zeiten konnte eine Abnahme der mittleren Lebensdauer $\overline{\tau}$ von über 30 ps bewirkt werden. Im Lebensdauerspektrum treten hier nun zwei Lebensdauerkomponenten auf. Im mit hier mit "erholt" bezeichneten Zustand der Probe, zerstrahlt zu 70 % das Positron nach dem Tempern noch in Leerstellen.

Aufgrund der Ergebnisse aus dem Abschnitt (7.2) liegt im Herstellungszustand eine Fe-Leerstelle vor. Dies ergibt sich aus dem Vergleich der Dopplerspektren. Abbildung 7.13 zeigt die auf Al normierten Dopplerspektren der elektronenbestrahlten Fe₆₁Al₃₉ Proben und den Einfluss des Temperns auf die Dopplerspektren. Das Spektrum bei Sättigungseinfang entspricht dem Dopplerspektrum bei Sättigungseinfang in einer thermischen Leerstelle. Nach der Bestrahlung bei 0,5 MeV, wo eine Verlagerung der Al Atome erwartet wird, ist $\overline{\tau}$ gegenüber dem erholten Zustand nur kaum erhöht. Ebenso weist das Dopplerspektrum keine signifikante Änderung auf. Das Dopplerspektrum weist jedoch bei niederen γ -Energien einen abgesenkten Wert und bei höheren γ -Energien einen erhöhten Wert auf, was beides auf die Beseitigung von Leerstellen und eine erhöhte Zerstrahlung mit Fe-Elektronen hinweist. Dies könnte z.B. durch die bestrahlungsinduzierte Besetzung schwer ausheilbarer Rest-Eisenleerstellen mit z.B. leicht verlagerbaren Al-Atomen geschehen, wobei die Al-Leerstellen aber die Positronen nicht stark lokalisieren, sodass die Positronenlebensdauer durch die Hochimpulskomponenten der Fe-Elektronen nur wenig erhöht wird.

Bei der hohen Bestrahlungsenergie von 2,0 MeV kann von einer Verlagerung beider Atomsorten ausgegangen werden. Die Impulsverteilung für die Elektron-Positron-Zerstrahlung deutet wiederum auf eine Fe-Leerstelle hin da sie in ihrer Intensität zwischen dem Ergebnis für den Herstellungszustand und dem für den erholten Zustand liegt. Ferner ergibt die Komponentenanalyse der Lebensdauermessung, dass zu 85 % Einfang an Leerstellen auf dem Fe-Untergitter vorliegt.

Zustand	τ [ps]	τ ₀ [ps]	I ₀ [%]	τ ₁ [ps]	I ₁ [%]
wie hergest.	186,0±1				
erholt	155,8	71,4±3,8	31,0±1,1	193,8±1,3	69,0±1,1
0,5 MeV	156,7	74,6±2,2	32,7±0,7	196,7±0,9	67,3±0,7
2,0 MeV	168,8	47,9±4.8	14,1±0,4	188,7±0,5	85,9±0,4

Tabelle 7.3: Ergebnisse der Positronenlebensdauer-Messung an elektronenbestrahltem Fe₆₁Al₃₉. Die Bestrahlung erfolgte bei 77 K, die Messung bei Raumtemperatur.

7.4 Nanokristallines FeAl



Abbildung 7.14: Auf Al normierte Dopplerspektren an n-Fe₆₀Al₄₀ und n-Fe₅₀Al₅₀, gemessen bei Raumtemperatur. Als Vergleich ist das Spektrum von grobkristallinem Fe₆₁Al₃₉ bei 770 K (Sättigungseinfang an thermischen Leerstellen) gezeigt.

Die Doktorarbeit von Reimann [104, 105] befasst sich mit der Ordnungseinstellung von nanokristallinem FeAl verschiedener Zusammensetzung. Dabei ist die Frage interessant, ob sich bei den nanokristallinen binären intermetallischen Verbindungen mit der koinzidenten Dopplerspektroskopie Unterschiede zu den grobkristallinen Festkörpern zeigen lassen. Zusammen mit der Messung der Positronenlebensdauer können Aussagen über die Größe und chemische Zusammensetzung von Leerstellenclustern (freie Volumen) in Grenzflächen in diesen Materialien getroffen werden. In Abbildung 7.14 sind die Messungen an den Systemen n-Fe₆₀Al₄₀ und n-Fe₅₀Al₅₀ mit grobkristallinem Fe₆₁Al₃₉ bei 770 K verglichen. Die Positronenlebensdauern sind in Tabelle 7.4 wiedergegeben. Die Dopplerspektren sind bei ähnlicher Stöchiometrie in den nanokristallinen Proben deutlich "Aluminium-artiger" als im grobkristal-

 Tabelle 7.4:
 Auswertungen der Positronenlebensdauermessungen an nanokristallinen Fe-Al Proben.

Probe	τ <u>[ps]</u>	τ ₀ [ps]	I ₀ [%]	τ ₁ [ps]	I ₁ [%]
$n-Fe_{60}Al_{40}$	220,3	208,2±1,4	93,6±1,2	398,6±20,2	6,4±1,2
kugelgemahlen, ungeord.					
n-Fe ₆₀ Al ₄₀	236,9	226,8±1,7	94,8±1,4	420,6±28,6	5,2±1,4
kugelgemahlen, geordnet					
n-Fe ₅₀ Al ₅₀	272,6	228,2±1,1	81,1±0,7	463,3±5,2	18,9±0,7
kristallitkondensiert					

linem Material mit Leerstellen. Nachdem n-Fe₆₀Al₄₀ bei $T_a = 1100$ K angelassen wurde, zeigt sich im Dopplerspektrum eine weitere Erniedrigung der Intensität. Die starke Intensitätsverringerung deutet auf einen Al- Anteil am Zerstrahlungsort des Positrons hin. Dieser Anteil erhöht sich leicht durch das Anlassen.

Die nanokristallinen Fe-Al Proben zeigen qualitativ ähnliche Impulsverteilungen wie die polykristallinen Proben vergleichbarer Zusammensetzung. Die Intensität der Zerstrahlungsanteile bei hohen Impulsen ist jedoch erniedrigt. Zusammen mit den erhöhten Positronenlebensdauern kann auf eine Positronenzerstrahlung aus leerstellenartigen freien atomaren Volumen wie Leerstellenclustern in Grenzflächen geschlossen werden. In n-Fe₆₀Al₄₀ ist die Intensität des 514,7 keV Maximums noch geringer als in der thermischen Leerstelle von Fe₆₁Al₃₉. Daraus kann auf Aluminium-Segregation in den Grenzflächen zwischen den Fe₆₀Al₄₀-Kristalliten bei der Herstellung geschlossen werden. In Fe₅₀Al₅₀ ist das Maximum bei 514,7 keV gegenüber den Messungen an den n-Fe₆₀Al₄₀ nochmals deutlich geringer. Das entspricht einer noch Al-reicheren Umgebung des Zerstrahlungsplatzes in der Grenzfläche des nanokristallinen Festkörpers, worauf die Impulsverteilung bei hohen Energien hinweist, die nahezu identisch mit derjenigen in Leerstellen in reinem Al ist. Aus den Positronenlebensdauern kann auf freie Volumen von ca. 1 Leerstelle in Al reicher Umgebung und wenige Agglomerate von ca. 10 fehlenden Atomen geschlossen werden.

7.5 Leerstellen in NiAl Legierungen nahe der Stöchiometrie



Abbildung 7.15: Positronenlebensdauerspektren für die zwei Zusammensetzungen $Ni_{49.5}Al_{50.5}$ und $Ni_{52}Al_{48}$. Nach der Erholung bei $T_a = 685$ K für 178 Tage treten bei $Ni_{52}Al_{48}$ zwei Komponenten im Spektrum auf. Die numerische Auswertung gibt Tabelle 7.5 wieder.

NiAl Legierungen nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung zeigen typischerweise eine hohe Konzentration an unbeweglichen Leerstellen. In Rahmen der Diplomarbeit von Rocktäschel [86] wurde eine Langzeiterholung von Ni₅₂Al₄₈ durchgeführt, um zu klären, ob es sich bei den beobachteten hohen Leerstellenkonzentrationen um eingeschreckte thermische Leerstellen oder um strukturelle Leerstellen handelt. Die Proben wurden nun in der vor**Tabelle 7.5:** Ergebnisse der numerischen Auswertung der Positronenlebensdauermessungen an Ni_{49.5}Al_{50.5} sowie an Ni₅₂Al₄₈ vor und nach einer Langzeiterholung, die gleichzeitig mit den Dopplermessungen vorgenommen wurden. Die Spektren sind in Abbildung 7.15 wiedergegeben.

Probe	τ [ps]	τ ₀ [ps]	I ₀ [%]	τ ₁ [ps]	I ₁ [%]
Ni _{49.5} Al _{50.5}	181,2±0,2				
Ni ₅₂ Al ₄₈	175,5±0,2				
Herstellungszustand					
Ni ₅₂ Al ₄₈	151,9	22,1±4,7	10.8±0,8	167,7±0,3	89,2±0.8
$T_{\rm a} = 685 {\rm K}; 178 {\rm Tage}$					

liegenden Arbeit nochmals mit der koinzidenten Dopplerspektroskopie untersucht um Aussagen über den Typ der Leerstelle zu treffen. Tabelle 7.5 zeigt die gleichzeitig zu den Dopplermessungen ermittelten Positronenlebensdauern. Ergänzend zu der Ni-reichen Legierung ist eine Messung auf der Ni-armen Seite der *B*2 Phase wiedergegeben. Details zu den Proben finden sich in der Doktorarbeit von Badura [11].

Anhand der Abnahme von $\overline{\tau}$ nach der Erholung, und des Auftretens einer zusätzlichen kürzeren Lebensdauer erkennt man, dass es möglich ist, die Leerstellen mit einer geeigneten Temperaturbehandlung zumindest teilweise auszuheilen. Es liegen also eingeschreckte thermische Leerstellen mit geringer Mobilität vor. Der Erholungseffekt ist in den Dopplerspektren sehr deutlich zu erkennen. Die Form der Dopplerspektren lässt den gleichen Schluss wie bei der Erholung von Fe₆₁Al₃₉ zu. Bei Sättigungseinfang in beiden Ni-Al Legierungen beobachtet man eine Impulsverteilung die auf eine Al Umgebung zurückzuführen ist.

In Abbildung 7.17 sind die Dopplerspektren für die Zerstrahlung aus Leerstellen in den drei geordneten Legierungen FeAl, NiAl und CoAl zusammengefasst. Während CoAl ein beinahe identisches Doppelerspektrum wie Fe₃₁Al₃₉ aufweist, zeigen die geordneten NiAl-Legierungen Dopplerspektren, die qua-



Abbildung 7.16: Dopplerspektren in $Ni_{49,5}Al_{50,5}$ sowie in $Ni_{52}Al_{48}$ vor und nach einer Erholungsbehandlung (Erholungstemperatur $T_a = 685$ K, Erholungsdauer: 178 Tage).

litative Ähnlichkeiten mit den Spektren der geordneten Fe₆₁Al₃₉ Legierung aufweisen. Es werden ebenfalls Spektren gemessen die nicht einer reinen Elementumgebung entsprechen. Da bei Ni die Intensität der Impulsverteilung aus der Positronenzerstrahlung, insbesondere bei höheren Energien deutlich höher als bei Fe (siehe Abschnitt A.2.1) ist, ist der Einfluss der übernächsten Nachbaratome auf die Elektronendichte in der Ni-Leerstellen höher anzunehmen als bei übernächsten Fe-Nachbarn. Deshalb zeigt der Verlauf der Dopplerspektren bei Haftstelleneinfang eine starke Übereinstimmung mit dem Verlauf in reinem Ni, bei gleichzeitig verminderter Intensität. Nach einer Langzeiterholung verändert sich das Dopplerspektrum von Ni₅₂Al₄₈ in die Richtung des Spektrums von Ni. Dies deutet darauf hin, dass analog zu Fe₆₁Al₃₉ in den geordneten Ni-reichen NiAl-Verbindungen thermische Leerstellen auf dem Übergangsmetall Untergitter der vorherrschende Defekttyp sind.



Abbildung 7.17: Dopplerspektren der Übergangsmetall-Aluminide FeAl, CoAl, NiAl bei vollständiger Zerstrahlung der Positronen aus Leerstellen. Die Leerstelle befindet sich jeweils auf dem Übergangsmetall-Untergitter.

7.6 Nanokristallines (Fe₃Si)₉₅Nb₅

Tabelle 7.6: Positronenlebensdauern in (Fe₃Si)₉₅Nb₅ vor und nach der Temperbehandlung bei 823 K (2 Stunden), gleichzeitig zu den Dopplermessungen bestimmt.

Behandlung	τ [ps]	τ ₀ [ps]	I ₀ [%]	τ ₁ [ps]	I ₁ [%]
Herstellungszustand	214,3	184,2±0,9	84,6±0,7	379,2±5,0	15,4±0,7
$T_{\rm a} = 823$ K; 2 Std.	224,6	201.5±0.7	89,1±0,5	413,4±5,6	10,9±0,5



Abbildung 7.18: Dopplerspektren in $(Fe_3Si)_{95}Nb_5$ vor und nach einer Anlassbehandlung bei $T_i = 823$ K, zum Vergleich sind die Messungen an Fe₃Si und an Fe mit und ohne Leerstellen sowie an Nb aufgetragen. Als Referenzspektrum für die Verhältnisbildung wird leerstellenfreies Si verwendet.

Als Beispiel für eine ternäre nanokristalline Verbindung wurde (Fe₃Si)₉₅Nb₅, das durch Kugelmahlen hergestellt wurde [106], untersucht. Die Dopplerspektren sind in diesem Fall auf ein Si-Spektrum normiert. (Fe₃Si)₉₅Nb₅ wurde vor und nach einer Temperbehandlung bei 823 K (2 Stunden) bei Raumtemperatur gemessen. Als Vergleich sind die Spektren von reinem, plastisch verformten Nb ($\tau_V = 176, 5 \pm 2, 6 \text{ ps}$), von Fe₃Si ($\overline{\tau} = 114 \text{ ps}, \tau_1 = 163,8 \text{ ps}$ mit $I_1 = 26,2\%$) und von Leerstellen in plastisch verformten, reinen Eisen aufgetragen. Die Impulsverteilungen der beiden letztgenannten Proben sind in Form und Lage sehr ähnlich. Die Dopplerverbreiterung in leerstellenfreiem Fe₃Si ist fast identisch mit der in reinem Fe. Was darauf hindeutet, dass die Positronenwellenfunktion wie bei FeAl (siehe Abschnitt 7.3) vermutet, in beträchtlichem Maße auf dem Fe-Untergitter konzentriert ist.



Abbildung 7.19: Gewichtetes Gesamtspektrum aus 24% Fe₃Si und 67% Nb zum Vergleich mit (Fe₃Si)₉₅Nb₅. Die Höhe des ersten Peaks wird nur mit einem überdurchschnittlichen Anteil an Nb erreicht, nicht aber die genaue Peaklage. Zudem ist der Verlauf des Summenspektrums zwischen 516 keV und 517 keV nicht reproduzierbar.

Zum Vergleich dazu ist die Impulsverteilung in den nanokristallinen Proben deutlich verschieden. Nach Anlassen der Probe wird ab 515,4 keV eine leicht verringerte Intensität beobachtet. Die Zerstrahlungsanteil mit Rumpfelektronen nimmt also ab. Gleichzeitig wird eine leichte Erhöhung von τ um 10 ps beobachtet. Aufgrund der hohen Lebensdauern kann man, wie im Fall der nanokristallinen Fe-Al Verbindungen (Abschnitt 7.4), auf Zerstrahlung der Positronen in freien Volumen von Grenzflächen schließen. Dabei scheint Nb hauptsächlich in den Grenzflächen angereichert zu sein wie Abbildung 7.19 zu verdeutlichen versucht. Dies geht aus einer Betrachtung anhand von Abbildung 7.19 hervor. Dort zeigt sich, dass das an n-(Fe₃Si)₉₅Nb₅ gemessene Spektrum am besten mit einem Zerstrahlungsanteil von 67 % an Nb erklärt werden kann, was über den mittleren atomaren Anteil von 5 at% im Material weit hinausgeht. Mit dem aus nur beiden an Fe₃Si und Nb gemessen Einzelspektren gebildeten Spektrum kann das gemessene Spektrum für n-(Fe₃Si)₉₅Nb₅ allerdings nicht genau reproduziert werden. Diese Abweichungen sind Veränderungen der Elektronimpulsverteilung und der Positronwellenfunktion zuzuordnen.

7.7 Quasikristallines i-AlPdMn

Positronen zerstrahlen in quasikristallinen Festkörpern mit Lebendauern die höher sind als in kristallinen defektfreien intermetallischen Verbindungen. Als Modellsystem wurde eine Messung an ikosaedrischem Ah_{0,2}Pd_{21,3}Mn_{8,5} (i-AlPdMn)² durchgeführt. Es ergab sich für dieses Probe eine Lebensdauer von $\tau = 210,2$ ps. Dieser Wert lässt auf Sättigungseinfang an Leerstellen schließen und ist vergleichbar mit anderen Messungen [107], auch dekagonalen Verbindungen [87, 108] überein.

Um die chemische Umgebung dieser Leerstelle zu charakterisieren, sind Messungen der koinzidenten Dopplerverbreiterung an den reinen Elementen Pd und Mn durchgeführt worden. Abbildung 7.20 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen normiert auf defektfreies Al. Ferner ist das für die Zerstrahlung in der Leerstelle in reinem Al bestimmte Spektrum aufgetragen worden.

Zwischen 513,0 keV und 515,0 keV verläuft das normierte Spektrum von i-AlPdMn ähnlich wie bei Sättigungseinfang in F e_{61} Al₃₉, d.h. es tritt ein schwaches Maximum, hier bei 514,5 keV auf. Im für die Rumpfelektronen charakteristischeren Bereich ab 515 keV ist, im Rahmen der Unsicherheit der Verlauf des Spektrums identisch mit dem Dopplerspektrum einer Al-Leerstelle.

Auffällig ist, dass bei der Positronenzerstrahlung in dieser Leerstelle fast nur eine Al-Umgebung sichtbar ist, obwohl bei einer atomaren Gleichverteilung der Komponenten und gleicher Affinität der Positronen zu allen Komponenten

²Die Probe wurde von B. Grushko, Jülich hergestellt und freundlicherweise von F. Baier für diese Messung zur Verfügung gestellt.



Abbildung 7.20: Auf Al normierte Dopplerspektren für quasikristallines i-AlPdMn, Pd, Mn und Al mit Leerstellen (V_{Al}). Ab 515,7 keV ist der Verlauf des Dopplerspektrums für i-AlPdMn nahezu identisch wie die Dopplerverbreiterung bei der Zerstrahlung der Positronen aus Leerstellen in Al (V_{Al}).

ein Anteil von 20 % für Pd und ca. 10 % für Mn zu erwarten wäre. Die Umgebung der Leerstelle besteht nach diesen Messungen aus einem überproportional großen Anteil von Al-Atomen.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Methoden der nuklearen Festkörperphysik, nämlich der Positronenzerstrahlung, der Positronenlebensdauerspektroskopie und der Dopplerverbreiterung der Elektron-Positron-Zerstrahlungsphotonen, Leerstellen in intermetallischen Verbindungen untersucht. Dabei konnten erstmals spezifisch die Aktivierungsvolumen für die Bildung und Wanderung thermischer Leerstellen und die chemische Umgebung, d.h. das Untergitter dieser Leerstellen bestimmt werden.

Für Fe₆₁Al₃₉ wurde im Temperaturbereich von $T_a = 681$ K bis 610 K die Gleichgewichtseinstellung der Leerstellenkonzentration beobachtet.

Dabei wurde eine Temperaturabhängigkeit der Leerstellengleichgewichtskonzentration $c_V(T)$ wie in früheren Messungen [87, 89, 91] gefunden. Die Leerstellenbildungsenthalpie H_V^{F} wurde zu $(0.92\pm0.12) \text{ eV}$ bestimmt. Bei der Gleichgewichtseinstellung wurden zwei Prozesse mit den Wanderungsenthalpien ($H_1^{\text{M}} = 1, 7\pm0, 3$) eV und ($H_2^{\text{M}} = 0, 8\pm0, 2$) eV identifiziert. Zudem ist es gelungen, aus Langzeitmessungen der Druckabhängigkeit (0 bis 0,11 GPa) der Änderung der Leerstellengleichgewichtskonzentration nach schnellen Temperaturänderungen, Werte für das Wanderungs- und das Bildungsvolumen der Leerstelle in Fe₆₁Al₃₉ anzugeben.

Für das Leerstellenbildungsvolumen V_V^{M} erhält man 1,5±0,3 Ω . Dieser Wert ist vergleichbar mit Literaturangaben (1.42 Ω [109],) während erste *ab-initio* Rechnungen, für Fe-reiche Zusammensetzungen nahe der Stöchiometrie für eine einfache Eisenleerstelle 0,77 Ω [18] erhalten.

Erstmals konnten Messungen des Leerstellenwanderungsvolumens bei hohen Temperaturen nahe des thermodynamischen Gleichgewicht vorgenommen werden. Die Zeitkonstanten der Einstellung der Leerstellengleichgewichtskonzentration in Fe₆₁Al₃₉ zeigen im genannten Druckbereich eine sehr starke Abhängigkeit. Dabei wird für den hauptsächlichen Einstellprozess ein relativ hohes Leerstellenwanderungsvolumen von $V_V^{M} = (4,6\pm1,4) \Omega$ und auch für einen zweiten Prozess ein relativ hohes Volumen gefunden.

Diese Werte erscheinen im Vergleich zu den Wanderungsvolumen in reinen Metallen (typischerweise $0,2 \Omega$) deutlich höher. Ebenfalls sehr hohe Werte für das Aktivierungsvolumen der ⁵⁹Fe Diffusion in Al (2,7 bzw. 2,9 Ω) wurden von

Rummel et al. [99] gemessen. Dies legt die Vermutung nahe, dass in $Fe_{61}Al_{39}$ die Fe Atome nicht nur über Fe Plätze diffundieren sondern ein korrelierter Mehrsprungzyklus vorliegt.

Die koinzidente Dopplerspektroskopie wurde als weitere Messmethode zur spezifischen Untersuchung der chemischen Umgebung von Leerstellen in Festkörpern eingeführt. Mit dem in dieser Arbeit neu aufgebauten koinzidenten eindimensionalen Dopplerspektrometer lassen sich Dopplerverbreiterungen bis zu $\Delta E = 8 \text{ keV}$ auflösen. Damit wurde es möglich, unterschiedliche chemische Umgebungen des in einer Leerstelle zerstrahlenden Positrons aus der elementspezifischen Impulsverteilung der Positronenzerstrahlung mit Rumpfelektronen zu identifizieren.

Danach besteht die Umgebung der Leerstelle in Fe₆₁Al₃₉ im thermischen Gleichgewicht bei 770 K vorwiegend aus Aluminiumatomen. Damit ist erstmals der direkte experimentelle Nachweis dafür erbracht, dass die thermische Leerstelle in Fe₆₁Al₃₉ auf dem Eisenuntergitter gebildet wird. Dies stimmt mit theoretischen Untersuchungen überein, wonach die Bildung von Al-Leerstellen energetisch ungünstiger ist [18].

In nanokristallinem FeAl zerstrahlt das Positron in Clustern, bzw. Grenzflächen, deren Größe aufgrund der hohen Positronenlebensdauer ein vielfaches der Größe einer Einzelleerstelle ist. Die Form der Dopplerspektren lässt hier auf eine Segregation von Aluminiumatomen an den Oberflächen der leerstellenartigen Volumen schließen.

Für geordnete *B*2-NiAl-Legierungen nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung (Ni_{49,5}Al_{50.5}, Ni₅₂Al₄₈) ergeben sich anhand der Dopplermessungen starke Hinweise dafür, dass, analog zu den Fe-Al Systemen, Leerstellen auf dem Nickel-Untergitter (V_{Ni}) vorliegen. Aufgrund der in der vorliegenden Arbeit gewonnen Ergebnissen, liegen die Leerstellen in den untersuchten intermetallischen Verbindungen in der geordneten *B*2 Phase auf dem Übergangsmetall-Untergitter vor.

Als ternäre Systeme wurden i-AlPdMn und (Fe₃Si)₉₅Nb₅ untersucht. Dabei ist in i-AlPdMn der Majoritätsanteil Al auch das dominierende Element in der Umgebung der Leerstelle, während bei (Fe₃Si)₉₅Nb₅ der Minoritätsanteil Nb den Hauptanteil in der Umgebung der Leerstelle darstellt. Es wurde in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass für die Charakterisierung der Leerstellen in verschiedenen geordneten binären und ternären Systemen die koinzidente Dopplerspektroskopie, als spezifische atomare Untersuchungsmethode ein geeignetes Instrument ist.

Anhang

A Elementspezifische Abhängigkeiten in der koinzidenten Dopplerspektroskopie

A.1 Leichte Elemente: C, N, O



Abbildung A.1: Dopplerspektren von C (Graphit), AlN und AbO₃, normiert auf Al. Durch die Normierung auf Al ist es möglich die Dopplerspektren von N und O zu erhalten. Die Zunahme der Elektronen in der 2p-Schale ist mit einer Verschiebung des Maximums zu höheren Energien verbunden. Zur besseren Vergleicnbarkeit sind die auf Al normierten Spektren zusätzlich auf das erste Maximum normiert.

Zum Vergleich der Dopplerspektren wird das Verhältnis mit dem Al-Referenzspektrum gebildet. Um einen elementtypischen Unterschied in der Reihe C, N, O zu erkennen, wurden Messungen an Graphit (isotroper Reaktorgraphit), AlN, und Al₂O₃ durchgeführt. Durch die Normierung auf Al kann



Abbildung A.2: Auf Al normierte Dopplerspektren für die drei verschiedene Kohlenstoffmodifikationen Diamant, Graphit und amorphem "glassy" Kohlenstoff (a-C). Während in der Positronenlebensdauer ein grosser Unterschied zu beobachten ist, ist das Dopplerspektrum von a-C nur geringfügig von Graphit verschieden. Für Diamant erhält man ein substantiell unterschiedliches Spektrum. Der Anteil von Rumpfelektronen ist deutlich höher als in den anderen Kohlenstoffmodifikationen.

eine Veränderung in den Spektren dem Einfluss von N, bzw. O zugeschrieben werden. Für Sauerstoff wurde die Unabhängigkeit vom Verbindungsmaterial von Myler und Simpson durch Messungen an MgO und SiQ gezeigt [74]. Um einen Vergleich unabhängig von dem Intensitätverlauf der Spektren durchzuführen, sind alle Dopplerspektren zusätzlich auf das erste Maximum normiert. In Abbildung (A.1) ist zu erkennen, wie mit der Auffüllung der 2*p*-Schale eine Verschiebung des Maximums zu höheren Energien verbunden ist.

Mod.	<u>τ</u> [ps]	τ_0 [ps]	<i>I</i> ₀ [%]	$\tau_1 \text{ [ps]}$	<i>I</i> ₁ [%]
Diamant		133±1	100		
isotr. Graphit	355,5	253,5±4,9	46,5±2,4	444,0±4,8	53,5±2,4
a-C	429,9	395,1±9,2	79,6±6,0	565,7±27,4	20,4±6,0

Tabelle A.1: Vergleich der Positronenlebensdauern in unterschiedlichen Ko-
hlenstoff-Modifikationen, gemessen bei Raumtemperatur.

Zusätzlich zu Graphit wurde Kohlenstoff in der amorphen Modifikation (a-C) gemessen. Die Positronenlebensdauern sind in Tabelle (A.1) angegeben. Während jedoch in den Lebensdauern eine drastische Änderung vorliegt, sind die Dopplerspektren nur marginal verschieden. Das Maximum der auf Al normierten Spektren liegt bei jeweils bei 514,0 keV. Ab 516 keV kann der sind die Spektren im Rahmen der Messgenauigkeit als gleich zu betrachten. Die stark erhöhte Lebensdauer deutet auf eine wesentlich verringerte Valenzelektronendichte in a-C gegenüber Graphit hin. Aus der Dopplerspektroskopie folgt, dass der Anteil der Positronen die mit Elektronen mit hohen Impulsen zerstrahlen im Rahmen dieser Messung gleich ist.

A.2 Übergangsmetalle

A.2.1 3d-Schale

Wie für die leichten Elemente, kann der Einfluss der Auffüllung einer Elektronenschale auf die Dopplerspektren ebenso bei den Übergangsmetallen nachgewiesen werden. Qualitativ erhält man hier das gleiche Ergebnis wie Myler [74]. Mit ansteigender Kernladungszahl Z verschiebt sich das erste Maximum stetig zu höheren Energien. Ferner entsteht mit steigendem Z ein zweites relatives Maximum bei einer höheren Energie. Diese Intensität ist geringer als beim ersten Maximum. Sie nimmt mit jedoch mit steigendem Z zu und erreicht bei Nickel fast die Intensität wie beim ersten Maximum. Eine



Abbildung A.3: Auf das Maximum normierte Dopplerspektren (Referenzspektrum ist Al) der Übergangsmetallelemente Ti, V, Mn, Fe, Co und Ni. Der Einfluss der Zunahme der Elektronen in der 3d Schale ist als kontinuierliche Verschiebung des Maximums zu höheren Energien sichtbar.

erste numerische Analyse dieser Dopplerspektren zeigt Abbildung A.4. Wie von Rempel [66] gezeigt, kann die Elektronenimpulsverteilung durch die numerische Anpassung einer inversen Parabel und mehreren Gausskomponenten beschrieben werden. Basierend auf dieser Beschreibungsmethode werden in dieser Auswertung 2 Gausskomponenten verwendet. In dieser Beschreibung wird der Anteil des Valenzbandes mit der Parabel beschrieben. Die Impulsverteilung der Rumpfelektronen wird mit den Gaussfunktionen angenähert. In Abbildung A.4 sind nun die maximalen Energien in Abhängigkeit der Kern-



Abbildung A.4: Numerische Analyse der Dopplerspektren der Elemente aus der 1. Nebengruppe und Ge. Dabei wird in einer 1. Näherung das Dopplerspektrum mit eine Funktion, bestehend aus einer Parabel und 2 Gausskomponenten, angepasst. Die Parabel entspricht der Impulsverteilung im Valenzband, der aufgetragene Maximalwert entspricht im wesentlichen der Fermienergie. Die Impulsverteilung der Rumpfelektronen wird mit den Gaussfunktionen angenähert. Die Funktion Gauss 1 gibt hierbei hauptsächlich die Elektronenimpulsverteilung der 3d-Schale wieder.

ladungszahl Z aufgetragen. Bei der inversen Parabelform wird die maximale Breite als maximale Energie bezeichnet. Bei den Gausskomponenten wird als maximale Energie die Breite $2\sigma^1$ angenommen, da bei einer Breite von 2σ , 97 % der Fläche der Kurve berücksichtigt wird. Aus der Z-Abhängigkeit der Impulsverteilung der Valenzelektronen lässt sich keine spezifische Elementabhängigkeit erkennen. Die 1. Gausskomponente zeigt jedoch umsomehr eine eindeutige Abhängigkeit der maximalen Energie von Z. Das bedeutet, dass mit steigender Kernladungszahl Z die Impulsverteilung in dieser Schale immer breiter wird. Diese Gaussfunktion beschreibt also sehr gut den Einfluss der 3*d*-Schale auf die Dopplerverbreiterung bei der Positronenzerstrahlung.

 $^{^{1}\}sigma$ wird hier als die Halbwertsbreite der Gaussfunktion verwendet.

A.2.2 4d-Schale



Abbildung A.5: Auf das Maximum normierte Dopplerspektren (Referenzspektrum ist Al) der Übergangsmetallelemente Nb, Mo und Pd. Wie bei den Elementen der 3d-Schale ist die Auffüllung der Schale mit Elektronen verbunden mit einer Verschiebung des charakteristischen 1. Maximums zu höheren Energien. Der Unterschied zur 3d-Schale zeigt der Vergleich von Nb und Pd mit den über ihnen stehenden Elementen der 1.Nebengruppe: V und Ni.

Abbildung (A.5) zeigt einen Vergleich der Elemente Nb und Pd als Vertreter der 2. Hauptgruppe. Man beobachtet gleichfalls eine Verschiebung des ersten Maximums zu höheren Energien mit steigendem Z. Zusätzlich sind als Vergleich der 1. und 2. Nebengruppe die Spektren der Elemente die genau eine Reihe über Nb und Pd, also V und Ni, wiedergegeben. Aus dem direkten Vergleich sieht man, dass die Maxima der Elemente der 2. Nebengruppe bei deutlich niedrigeren Energien sich befinden als es in der 1. Nebengruppe der Fall ist.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Sauthoff, *Intermetallics*, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, (1995)
- [2] J.H. Westbrook und R.L. Fleischer (eds.), Intermetallic Compounds Principles and Practice, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapure, (1995)
- [3] N.S. Stoloff, *Iron Aluminides: Present Status and Future Prospects*, Mat. Sci Eng. A **258**, 1–14 (1998)
- [4] P.J. Maziasz, G.M. Goodwin und C.T. Liu, U.S. Patent Nr. 5545373, (1996)
- [5] K. Yoshimi, S. Hanada und M. H. Yoo, *Tensile Properties of B2-Type Fe-39mol%Al Single Crystals at Elevated Temperatures*, Intermetallics 4, 159–168 (1996)
- [6] H.-E. Schaefer, B. Damson, M. Weller, E. Arzt und E.P. George, *Ther-mal Vacancies and High-Temperature Mechanical Properties of FeAl*, phys. stat. sol. A 160, 531–540 (1997)
- [7] H.-E. Schaefer, *Investigation of Thermal Equilibrium Vacancies in Metals by Positron Annihilation*, phys. stat. sol. **102**, 47 (1987)
- [8] H.-E. Schaefer, R. Würschum, M. Šob, T. Žàk, W.Z. Yu, W. Eckert und F. Banhart, *Thermal Vacancies and Positron-Lifetime Measurements in Fe*_{76.3}*Al*_{23.7}, Phys. Rev. B **41**, 11869–11874 (1990)
- [9] H.-E. Schaefer, R. Würschum und J. Bub, *Thermal Formation of Vacancies in Intermetallic Compounds*, Mater. Sci. Forum 105–110, 439 (1992)
- [10] K. Badura, U. Brossmann, R. Würschum und H.-E. Schaefer, *Thermal vacancy formation in Ni₃Al and γ–TiAl compounds studied by positron lifetime and nearest–neighbour bond models*, Mater. Sci. Forum **175–178**, 295–298 (1995)
- [11] K. Badura, Untersuchung atomarer Fehlstellen in geordneten intermetallischen Verbindungen mit der Positronenzerstrahlung und

nächste–Nachbarn–Bindungsmodellen, Dissertation, Universität Stuttgart, (1995)

- [12] H.-E. Schaefer und K. Badura-Gergen, Systematics of Thermal Defect Formation, Migration and of Self-Diffusion in Intermetallic Compounds, Defect Diffus. Forum 143, 193–208 (1997)
- [13] H.-E. Schaefer und G. Schmid, Vacancy Migration at High Temperatures in Au Studied by Positron Annihilation Measurements in Fast Pulse-Heating Experiments, J.Phys.: Condens. Matter 1, SA49–SA54 (1989)
- [14] M. Hakala, M.J. Puska und R.M. Nieminen, *Momentum Distributions* of Electron-Positron Pairs Annihilating at Vacancy Clusters in Si, Phys. Rev. B 57, 7621–7627 (1998)
- [15] Ch. Grupp, Untersuchung von atomaren Leerstellen in intermetallischen Phasen mit B2-Struktur, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, (1994)
- [16] D. Weber, M. Meurtin, D. Paris, A. Fourdeux und P. Lesbats, Vacancy Elimination in FeAl Alloys with B2 Structure, J. Physique C7, 332–336 (1977)
- [17] J.P. Rivière, Electrical Resistivity of B₂-Type Fe-Al Ordered Alloys, phys. stat. sol. (a) 45, 157–162 (1978)
- [18] M. Fähnle, J. Mayer und B. Meyer, *Theory of Atomic Defects and Diffuison in Ordered Compounds, and Application to B2-FeAl*, Intermetallics 7, 315–323 (1999)
- [19] M. Alatalo, H. Kauppinen, K. Saarinen, M. J. Puska, J. Mäkinen, P. Hautojärvi und R. M. Nieminen, *Identification of Vacancy Defects in Compound Semiconductors by Core-Electron Annihilation: Application to InP*, Phys. Rev. B **51**, 4176–4185 (1995)
- [20] K. Saarinen, H. Kauppinen, T. Laine und P. Hautojärvi, Identification of Vacancies by the Core Electron Momentum Distribution: Application to InP Based Compound Semiconductors, Appl. Surf. Sci. 116, 273–277 (1997)

- [21] Z.Q. Chen, X.W. Hu und S.J. Wang, Vacancies and Impurities in InP Studied Using Positron Lifetime and an Improved Doppler-Broadening Spectrometer, Appl. Phys. A: Mat. Sci. & Process. 66, 435–440 (1998)
- [22] K. Saarinen, T. Laine, K. Skog, J. Mäkinen und P. Hautojärvi, *Identification of the Native Vacancy Defects in Both Sublattices of ZnS* Se_{1-x} *by Positron Annihilation*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3407–3410 (1996)
- [23] M.H. Weber, K.G. Lynn und A. Denison, Positron Probing of Quantum Dots, Appl. Surf. Sci. 149, 264–268 (1999)
- [24] B. Predel, in: *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloxs*, O. Madelung (ed.), page 168. Springer Verlag, (1991)
- [25] B. Meyer und M. Fähnle, Atomic Defects in the Ordered Compound B2-NiAl: A Combination of Ab Initio Electron Theory and Statistical Mechanics, Phys. Rev. B 59, 6072–6082 (1999)
- [26] Y.A. Chang und J.P. Neumann, *Thermodynamics and Defect Structure of Intermetallic Phases with the B2 (CsCl) Structure*, Prog. Solid State Chem. 14, 221–301 (1982)
- [27] C.L. Fu und X. Wang, The Effect of Electronic Structure on the Defect Properties of FeAl, Mat. Sci. Eng. A 239-240, 761–768 (1997)
- [28] M. Eggersmann, *Diffusion in intermetallischen Phasen des Systems Fe-Al*, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, (1998)
- [29] R. Drautz und M. Fähnle, *The Six-Jump Diffusion Cycles in B2 Compounds Revisited*, Acta Mater. **47**, 2437–2447 (1999)
- [30] I.V. Belova und G.E. Murch, *The Anti-Structural Bridge Mechanism for Diffusion in Ordered Alloys of the B2 Type*, Intermetallics 6, 115–119 (1998)
- [31] A. Seeger, The Study of Point Defects in Metals in Thermal Equilibrium I. The Equilibrium Concentration of Point Defects, Crystal Lattice Defects 4, 221–253 (1973)

- [32] K. Maier, in: *Positron Solid-State Physics*, W. Brandt und A. Dupasquier (eds.), page 265. North–Holland Publishing Company, Amsterdam, (1983)
- [33] A. Seeger, *Diffusion and Point–Defect Properties*, Diffusion in Materials (DIMAT-92) **95-98**, 147–170 (1993)
- [34] D.N. Seidman und R.W. Balluffi, Sources of Thermally Generated Vacancies in Single-Crystal and Polycrystalline Gold, Phys. Rev. 139, 1824–1840 (1965)
- [35] K. Ratzke, P. Klugkist und F. Faupel, On the Role of Thermal Defects in Diffusion in Metallic Glasses, Defect and Diffusion Forum 166, 43–51 (1999)
- [36] J.E. Dickman, R.N. Jeffery und D.R. Gustafson, Vacancy Formation Volume in Indium from Positron-Annihilation Measurements, Phys. Rev. B 16, 3334 (1977)
- [37] G. Rein und M. Mehrer, Effect of Hydrostatic Pressure and Temperature on the Self-Diffusion Rate in Single Crystals of Silver and Gold, Phil. Mag. A 45, 467–492 (1982)
- [38] R.M. Emrick, *Pressure Effect on Vacancy Migration Rate in Gold*, Phys. Rev. **122**, 1720 (1961)
- [39] R.M. Emrick und P.B. McArdle, Effect of Pressure on Quenched-In Electrical Resistance in Gold and Aluminium, Phys. Rev. 188, 1156– 1162 (1969)
- [40] H. Mehrer und A. Seeger, Analysis of the Pressure Dependence of Self-Diffusion with Applications to Vacancy Properties in Lead, Crystal Lattice Defects 3, 1–12 (1972)
- [41] J.E. Dickman, R.N. Jeffery und D.R. Gustafson, Vacancy Formation Volumes in Metals from Positron Annihilation Measurements, J. Nucl. Mat. 69 & 70, 604–606 (1978)
- [42] A. Ott und Nordén-Ott, Effect of Hydrostatic Pressure on Self-Diffusion in Single Crystals of Indium, J. Appl. Phys. 42, 3745–3749 (1971)

- [43] R.M. Emrick, The Formation Volume and Energy of Single Vacancies in Platinum, J. Phys. F: Met. Phys. 12, 1237–1344 (1982)
- [44] B.J. Buescher und R.M. Emrick, Pressure Effect on Defect Migration in Aluminium, Phys. Rev. B 1, 3922–3928 (1970)
- [45] H. Mehrer und N. Stolica, in: *Landolt-Börnstein, New Series*, H. Mehrer (ed.), Vol. III/26. Springer, (1990)
- [46] J. Mayer und M. Fähnle, On the Meaning of Effective Formation Energies, Entropies and Volumes for Atomic Defects in Ordered Compounds, Acta mater. 45, 2207–2211 (1997)
- [47] J. Mayer und M. Fähnle, Ab-Initio Calculation of Effective Formation Volumes for Atomic Defects in B2-FeAl, Scipta Mater. 37, 131–134 (1997)
- [48] M. Fähnle, G. Bester und B. Meyer, On the Meaning of Effective Formation Entropies for Atomic Defects in Ordered Compounds, Scripta Mater. 39, 1071–1075 (1998)
- [49] A. Seeger und F. Banhart, Defect Studies by Positron Annihilation Techniques, Achievements, Problems, Perspectives, Hevetica Physica Acta 63, 403–428 (1990)
- [50] I.K. MacKenzie, G.F.O. Langstroth, B.T.A. McKee und C.G. White, Some Temperature Effects on Positron Annihilation in Metals, Can. J. Phys. 42, 1837–1846 (1964)
- [51] J. L. Campbell, T. E. Jackman, I. K. MacKenzie, C. W. Schulte und C. G. White, *Radionuclide emitters for positron–annihilation studies of condensed matter*, Nucl. Instr. Meth. **116**, 369 (1974)
- [52] M.A. Müller, Untersuchung der thermischen Leerstellenbildung in und Metalloxiden und Titanaten mit der Positronenzerstrahlung, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, (1993)
- [53] C.M. Lederer und V.S. Shirley, *Table of Isotopes*, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chixhester, Brisbane, Toronto, (1978)

- [54] D.C. Conners und R.N. West, Positron Annihilation and Defects in Metals, Phys. Lett. 30A, 24–25 (1969)
- [55] B. Bergersen und M. J. Stott, *The Effect of Vacancy Formation on the Temperature Dependence of the Positron Lifetime*, Solid State Commun. 7, 1203–1205 (1969)
- [56] A. Seeger, The Study of Defects in Crystals by Positron Annihilation, Appl. Phys. 4, 183–199 (1974)
- [57] P. Hautojärvi (ed.), *Positrons in solids*, Vol. 12 of *Topics in current physics*, Springer–Verlag, Berlin, (1979)
- [58] M. Forster, Untersuchung atomarer Leerstellen in Metalloxiden mit der Positronenzerstrahlung, Dissertation, Universität Stuttgart, (1991)
- [59] F. Bečvář, J. Čížek, L. Lešták, I. Novotný, I. Procházka und F. Šebesta, A High-Resolution BaF₂ Positron-Lifetime Spectrometer and Experience with its Long-Term Exploitation, Nucl. Instr. and Meth. A 443, 557–577 (2000)
- [60] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O. E. Mogensen und D. J. Pedersen, Program System for Analysing Positron Lifetime Spectra and Angular Correlation Curves, Comp. Phys. Comm. 23, 307–335 (1981)
- [61] P. Kirkegaard, N. J. Pedersen und M. Eldrup, *Patfit–88: A data–processing system for positron annihilation spectra on mainframe and personal computers*, (1989)
- [62] P. Kirkegaard und M. Eldrup, Positron Extended New Version of a Program for Analyzing Positron Lifetime Spectra, Comp. Phys. Comm. 7, 401–409 (1974)
- [63] P.E. Mijnarends, A.C. Kruseman, A. van Veen, H. Schut und A. Bansil, *Two-Detector Doppler Broadening Study of Enhancement in Al*, J.Phys.: Condens. Matter 10, 10383–10390 (1998)
- [64] M. Alatalo, B. Barbiellini, M. Hakala, H. Kauppinen, T. Korhonen, M. J. Puska, K. Saarinen, P. Hautojärvi und R. M. Nieminen, *Theoretical and Experimental Study of Positron Annihilation with Core Electrons in Solids*, Phys. Rev. B 54, 2397–2409 (1996)
- [65] B. Barbiellini, M.J. Puska, M. Alatalo, M. Hakala, A. Harju, T. Korhonen, S. Siljamaki, T. Torsti und R.M. Nieminen, *Correlation Effects for Positron Annihilation with Core and Semicore Electrons*, Appl. Surf. Sci. **116**, 283–286 (1997)
- [66] A. A. Rempel, A. P. Druzhkov und A. I. Gusev, Angular Correlation of Annihilation Radiation in Transition Metals and their Carbides, Soviet Physics - Solid State 32, 779–782 (1990)
- [67] K.G. Lynn und A.N. Goland, Observation of High Momentum Tails of Positron-Annihilation Lineshapes, Sol. Stat. Comm. 18, 1549–1552 (1976)
- [68] S. Matsui, Precise Radiation Energy and Core Electron Contribution of Positron Annihilation in Al Studied with Two Ge(Li) Detectors, J. Phys. Soc. Japan 61, 187–198 (1992)
- [69] K.G. Lynn, J.R. MacDonald, R.A. Boie, L.C. Feldman, J.D. Gabbe, M.F. Robbins, E. Bonderup und J. Golovchenko, *Positron-Annihilation Momentum Profils in Aluminum: Core Contribution and the Independent-Particle Model*, Phys. Rev. Lett. **38**, 241–244 (1977)
- [70] J.R. MacDonald, K.G. Lynn, R.A. Boie und M.F. Robbins, A Two-Dimensional Doppler Broadened Technique in Positron Annihilation, Nucl. Instr. Meth. 153, 189–194 (1978)
- [71] K.G. Lynn, J.E. Dickman, W.L. Brown, M.F. Robbins und E. Bonderup, Vacancis Studied by Positron Annihilation with High-Momentum, Phys. Rev. B 20, 3566–3572 (1979)
- [72] S. Szpala, P. Asoka-Kumar, B. Nielsen, J.P. Peng, S. Hayakawa, K.G. Lynn und H.J. Gossmann, Defect Identification Using the Core-Electron Contribution in Doppler-Broadening Spectroscopy of Positron-Annihilation Radiation, Phys. Rev. B 54, 4722–4731 (1996)
- [73] P. Asoka-Kumar, Chemical Identity of Atoms Using Core Electron Annihilations, Mater. Sci. Forum 255, 166–170 (1997)
- [74] U. Myler und P.J. Simpson, *Survey of Elemental Specificity in Positron Annihilation Peak Shapes*, Phys.Rev. B **56**, 14303–14309 (1997)

- [75] R.W.N. Nilen, S.H. Connell, D.T. Britton, C.G. Fischer, E. J. Sendezera,
 P. Schaaff, W.G. Schmidt, J.P.F. Sellschop und W.S. Verwoerd, *The Anisotropic Electron-Positron Momentum Distribution in Diamond*, J. Phys.: Condens. Matter 9, 6323–6333 (1997)
- [76] R.W.N. Nilen, S.H. Connell, C.G. Fischer, P. Schaaff, J.P.F. Sellschop, D.T. Britton und E.J. Sendezera, *Investigation of Lattice Impurities and Photochromic Centres in Diamond with High Resolution Positron Annihilation Spectroscopy*, Diamond and Related Materials 6, 1777–1783 (1997)
- [77] H. Kauppinen, L. Baroux, K. Saarinen, C. Corbel und P. Hautojärvi, Identification of Cadmium Vacancy Complexes in CdTe(In), CdTe(Cl) and CdTe(I) by Positron Annihilation with Core Electrons, J. Phys.: Condens. Mat. 9, 5495–5505 (1997)
- [78] M. Alatalo, P. Asoka-Kumar, V.J. Ghosh, B. Nielsen, K.G. Lynn, A.C. Kruseman, A. van Veen, T. Korhonen und M.J. Puska, *Effect of Lattice Structure on the Positron Annihilation with Inner Shell Electrons*, J. Phys. Chem. Sol. **59**, 55–59 (1998)
- [79] B. Somieski, J.H. Schneibel und L.D. Hulett, *Defects in Iron Aluminides Probed with Positrons*, Phil. Mag. Lett. **79**, 115–123 (1999)
- [80] Th. Stammler, Hochdruck-μ⁺SR-Untersuchungen in Nickel und Eisen, Dissertation, Universität Stuttgart, (1995)
- [81] Titanium Metals Corporation of America, *Properties of Ti–6Al–4V*, Titanium Engineering Bulletin No. 1 (1957)
- [82] I.C. Getting und G.C. Kennedy, Effect of Pressure on the Emf of Chromel-Alumel and Platinum-Platinum 10% Rhodium Thermocouples, J Appl. Phys. 41, 4552–4562 (1970)
- [83] P. Klugkist, Aktivierungsvolumen der Diffusion in Metallischen Gläsern, Dissertation, Christians-Albrechts-Universität Kiel, (1998)
- [84] D. Herlach und K. Maier, Integrated Source–Specimen system for High–Temperature Positron Annihilation Experiments, Appl. Phys. 11, 197 (1976)

- [85] K. Maier, M. Peo, B. Saile, H.-E. Schaefer und A. Seeger, *High-Temperature Positron Annihilation and Vacancy Formation in Refrac*tory Metals, Phil. Mag. A40, 701–728 (1979)
- [86] M. Rocktäschel, Untersuchung Thermischer Fehlstellen in Intermetallischen Verbindungen mit Dilatometrischen Messungen, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, (1996)
- [87] R. Würschum, T. Troev und B. Grushko, Structural Free Volumes and Systematics of Positron Lifetimes in Quasicrystalline Decagonal and Adjacent Crystalline Phases of Al-Ni-Co, Al-Cu-Co, and Al-Ni-Fe Alloys, Phys. Rev. B 52, 6411–6416 (1995)
- [88] K. Frenner, Untersuchung Thermischer Fehlstellen in Metallen mit Messungen der Längenänderung, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, (1998)
- [89] H.-E. Schaefer, K. Frenner und R. Würschum, High-Temperature Atomic Defect Properties and Diffusion Processes in Intermetallic Compounds, Intermetallics 7, 277–287 (1999)
- [90] H.-E. Schaefer, K. Frenner und R. Würschum, *Time-Differential Length Change Measurements for Thermal Defect Investigations: Intermetallic B2-FeAl and B2-NiAl Compounds, a Case Study*, Phys. Rev. Lett. 82, 948–951 (1999)
- [91] J.P. Rivière, H. Zonon und J. Grilhé, Annealing Kinetic of Quenched-in Vacancies in a Fe-40 Al% Al Ordered Alloy, phys. stat. sol. 16, 545– 552 (1973)
- [92] B. Köhler, J. Wolff, M. Franz, A. Broska und Th. Hehenkamp, Investigation of Point Defect Migration in Fe-Al Alloys by Means of Fast Doppler Broadening Technique, Intermetallics 7, 269–276 (1999)
- [93] R. Würschum, C. Grupp und H.-E. Schaefer, Simultanious Study of Vacancy Formation and Migration at High Temperatures in B2–Type Fe Aluminides, Phy. Rev. Lett. 75, 97–100 (1995)
- [94] H.-E. Schaefer, K. Frenner und R. Würschum, Atomic Defects in Intermatallic Compounds and Diffusion Processes, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 527, 123–133 (1998)

- [95] J. Wolff, M. Franz, A. Broska und Th. Hehenkamp, Defect Types and Diffusion Mechanism in FeAl Compounds - A Positron Annihilation Study, Defect Diffus. Forum 143, 239–244 (1997)
- [96] J. Wolff, M. Franz und Th. Hehenkamp, Defect Analysis with Positron Annihilation Applications to Fe Aluminides, Mikrochimica Acta 125, 47 (1997)
- [97] A. Gude, K. Freitag, B. Sepiol und G. Vogl, *Diffusion in the Intermetallic Phase Fe₃Si under Hydrostatic Pressure*, phys. stat. sol. (b) **197**, 299–307 (1996)
- [98] M. Eggersmann und H. Mehrer, *Diffusion in Fe-Al Intermetallics*, Metallofizika i Noveishie Tekhnologii **21**, 70–75 (1999)
- [99] G. Rummel, T. Zumkley, Martin Eggersmann, K. Freitag und H. Mehrer, Diffusion of Implanted 3d-Transition Elements in Aluminum Part II: Pressure Dependence, Z. Metallkd. 86, 131–140 (1996)
- [100] M. Fähnle, Average Gibbs Free Energy Per Thermally Excited Atomic Defect in Ordered Compounds, phys. stat. sol. RRN-98-004, 1–2 (1998)
- [101] B. Damson, *Innere Reibung in FeAl mit B2-Struktur*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1998)
- [102] D.D. Perovic, G.C. Weatherly, P.J. Simpson, P.J. Schultz, T.E. Jackman, G.C. Aers, J.-P. Noël und D.C. Houghton, *Microvoid Formation in Low-Temperature Molecular-Beam-Epitaxy-Grown Silicon*, Phys. Rev. B 43, 14257–14260 (1991)
- [103] V.J. Ghosh, B. Nielsen, A.C. Kruseman, P.R. Mijnarends, A. van Veen und K.G. Lynn, *The Effect of the Detector Resolution on the Doppler Broadening Measurements of Both Valence and Core Electron-Positron Annihilation*, Appl. Surf. Sci. **149**, 234–237 (1999)
- [104] K. Reimann und H.-E. Schaefer, Ordering of Nanocrystalline FeAl Produced by Cluster Condensation, Nanostructured Materials 12, 633–636 (1999)

- [105] K. Reimann, Ordnungs Unordungsphänomene in Den Nanokristallinen Intermetallischen Verbindungen FeAl und NiAl, Dissertation, Universität Stuttgart, (2000), in Vorbereitung
- [106] Z. Gao und B. Fultz, *The Thermal Stability of Nanocrystalline Fe-Si-Nb Prepared by Mechanical Alloying*, Nanostructured Materials 2, 231– 240 (1993)
- [107] F. Baier, M.A. Müller, B. Grushko und H.-E. Schaefer, *Atomic Defects* in Quasicrystals: An Approach with Positron Annihilation Spectroscopy and Time-Differential Dilatometry, Mat. Sci. Eng. A, to be published
- [108] R. Würschum, B. Grushko, K. Urban und H.-E. Schaefer, Free Volumes in the Quasicrystalline Decagonal Al-Cu-Co Phase and in the Adjacent Crystalline Phases Studied by Positron Lifetime Annihilation Measurements, Phil. Mag. B 70, 913–617 (1994)
- [109] J. Wolff, M. Franz, A. Broska, B. Kohler und Th. Hehenkamp, *Defect Types and Defect Properties in FeAl Alloys*, Mat. Sci. Eng. A 240, 213–219 (1997)

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Erklärung
DB	Dopplerverbreiterung
CDB	Koinzidente Dopplerverbreiterung
CDF	Constant Fraction Discriminator
DILL	Differentielle Längenänderungsmessung
FC	Fast Coincidence
FWHM	Halbwertsbreite
NN	Nächster Nachbarplatz
PL	Positronenlebensdauermessung
R	Restwiderstandsmessung
TAC	Time Amplitude Converter
ADC	Analog Digital Converter
C	Lichtgeschwindigkeit
c_{1V}	Konzentration von Einzelleerstellen
e^+	Positron
e ⁻	Elektron
D_{1V}	Diffusivität einer Einzelleerstelle
f(t)	zeitabh. Anzahl der gebildeten Leerstellen
$G_{ m V}^{\scriptscriptstyle m F}$	freie Enthalpie der Leerstellenbildung
$H_{ m V}^{ m F}$	Fehlstellenbildungsenthalpie
I_i	relative Intensität der β^+ -Zerstrahlung aus dem Zustand <i>i</i>
I_Q	Intensität der Zerstrahlungskomponente aus der β^+ Quelle
k_{B}	Boltzmann-Konstante
m_0	Ruhemasse de Elektrons
$G_{ m V}^{\scriptscriptstyle m M}$	freie Enthalpie der Leerstellenwanderung
$H_{ m V}^{ m M}$	Wanderungsenthalpie
N_0	Gesamte Ereigniszahl
N/N_0	normierte Ereigniszahl
n	Flächennormierte Ereigniszahl
$n_{\rm EL}$	Flächennormiertes Dopplerverbreiterungsspektrum
	des Elements EL
	Fortsetzung nächste Seite

Abkürzung	Erklärung
n _f	Zeitabh. Anzahl von Positronen im freien Zustand
n _t	Zeitabh. Anzahl von Positronen im gebunden Zustand
$S_{{f V}}^{\scriptscriptstyle m F}$	Fehlstellenbildungsentropie
$S_{ m V}^{\scriptscriptstyle m M}$	Fehlstellenwanderungsentropie
V	Leerstelle
$V_{ m V}^{ m D}$	Aktivierungsvolumen der Diffusion
$V_{ m V}^{ m \scriptscriptstyle F}$	Bildungsvolumen
$V_{ m V}^{ m \scriptscriptstyle M}$	Wanderungsvolumen
P(E)	Gesamte Verteilung eines Dopplerspektrums
$P_f(E)$	Dopplerverbreiterung im freien Zustand
$P_t(E)$	Dopplerverbreiterung im gebundenen Zustand
$ec{p}$	3-dimensionaler Impuls
$p_{x,y,z}$	Impuls in <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> -Richtung
р	hydrostatischer Druck
$p_{ m L}$	longitudinaler Elektronenimpuls
p_{T}	transversaler Elektronenimpuls
RT	Raumtemperatur
r_e	klassischer Elektronenradius
t	Zeit
$1/t_{\rm E}$	Ausheilrate
T	Temperatur
W(t)	Gesamte Positronenzerstrahlungsrate
Z	Koordinationszahl
Ζ	Kernladungszahl
α	Versetzungsdichte
ΔE	Dopplerverschiebung
к	Positroneneinfangrate
γ	Gamma-Quant
YStart	Startquant für die Positronenlebensdauermessung
γ_{Stopp}	Stoppquant für die β^+ -Lebensdauermessung
γ_j	Verstärkungsfaktor in der <i>j</i> -ten Schale
λ	Zerstrahlungsrate
λ_c	Rate der Positronenzerstrahlung mit Rumpfelektronen
	Fortsetzung nächste Seite

Abkürzung	Erklärung
$\nu_{\rm D}$	Debye-Frequenz
$ ho(ec{p})$	Impulsdichte der Elektron-Positron-Zerstrahlung
Σ	Einstellraten der Leerstellen-Gleichgewichtskonzentration
σ	spezifische Positroneneinfangrate
σ_{C_V}	Positroneneinfangrate
θ_{F}	Fermienergie
θ	durch Elektronenimpuls bedingte Winkelabweichung
ψ_+	Wellenfunktion des Positrons
Ψ_j	Wellenfunktion des Elektrons in der <i>j</i> -ten Schale
τ	mittlere Positronenlebensdauer
$ au_f$	Positronenlebensdauer im freien Zustand
τ_t	Positronenlebensdauer im gebunden Zustand (t:,, trapping")
$ au_{ u}$	Positronenlebensdauer in einer Leerstelle
$ au_Q$	Positronenlebensdauer in der β^+ -Quelle
Ω	mittleres Atomvolumen

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bedanken bei:

Bei meiner Frau Katja und meinen Eltern

Herrn Prof. Dr. A. Seeger und Herrn Prof. Dr. H.-R. Trebin für die freundliche Aufnahme am Institut für Theoretische und Angewandte Physik

Herrn Prof. Dr. H.-E. Schaefer für die Vergabe des interessanten Themas, die zahlreichen Anregungen und die stetige Diskussionsbereitschaft sowie für die jahrelange freundschaftliche Zusammenarbeit

Herrn Prof. Dr. U. Kneißl für die Übernahme des Mitberichts

Frau Dr. K. Badura-Gergen für die lange und schöne Zusammenarbeit auf dem Gebiet der intermetallischen Verbindungen und für viele gute Gespräche

Herrn Dr. J. Major vom Max-Planck Institut für Metallforschung, Stuttgart für die Hilfe beim Aufbau des Spektrometers für die Messung der Doppler-Verbreiterung

Herrn Mayer und Herrn Feierabend vom Institut für Kernenergetik und Energiesysteme der Universität Stuttgart für die Durchführung der Elektronenstrahlschweißungen

Dr. Syassen, Herrn Dietrich und Herrn Engelhardt vom MPI für Festkörperforschung für die Überlassung der Hochdruckanlage Jumbo HD 2, sowie die Unterstützung bei der Durchführung der Hochdruckexperimente

Herrn Dr. Mayer vom MPI für Metallforschung für die Durchführung der Untersuchungen der Probenzusammensetzungen

Herrn Henes, Herrn Maisch und Herrn Keppler vom Max-Planck Institut für Metallforschung für die Anfertigung und Bearbeitung vieler Proben

Herrn Wiederoder und Herrn Schäfer, sowie allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt für die präzise und prompte Anfertigung vieler Bauteile Frau B. Rank, Frau D. Stammler und Frau O. Mantovanelli für die immer freundliche und sofortige Erledigung aller bürokratischen Arbeiten

den Herren F. Baier, Dr. U. Brossmann, K. Reimann, K. Reichle, Dr. A. Siegle, Dr. W. Sprengel und W. Straub für alle geleistete Hilfe und das exzellente Arbeitsklima

sowie allen Mitgliedern des Instituts für die fortwährende Kooperationsbereitschaft

Lebenslauf

Markus Amadeus Müller geboren am 11. April 1967 in Stuttgart-Sonnenberg, verheiratet, zwei Kinder

n
I