

Ausscheidungen in Aluminium- Legierungen: Temperaturabhängigkeit des Positroneneinfangs

von

Christiane Rieke

Diplomarbeit in Physik
angefertigt am
Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik

vorgelegt der
Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich–Wilhelms–Universität Bonn

im August 2008

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate als solche kenntlich gemacht habe.

Referent: PD Dr. Torsten E.M. Staab
Koreferent: Prof. Dr. Karl Maier

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Defekte in Kristallen und Aushärtung	8
2.1	Einleitung	8
2.2	Punktdefekte	8
2.3	Liniendefekte	9
2.4	Flächendefekte	9
2.5	Aushärtung	11
3	Aluminium und seine Legierungen	14
4	PAS - Positronenannihilationsspektroskopie	18
4.1	Einleitung	18
4.2	Lebensdauerermessung	22
4.2.1	Allgemein	22
4.2.2	PALS bei tiefen Temperaturen	27
5	Aufbau des Experiments	31
5.1	Der Kryostat	31
5.2	Messanordnung	35
5.3	Die Proben	38
6	Vorabmessungen zur Eichung	40
6.1	Eichung des Zeitkanals	40
6.2	Quellkorrektur	41
7	Ergebnisse	42
8	Diskussion	45
9	Zusammenfassung	49
10	Danksagung	50
	Literaturverzeichnis	51

1 Einleitung

Aluminium wird in der Industrie besonders aufgrund seiner geringen Dichte und seines großen Vorkommens in der Erdkruste eingesetzt. Es konnte jedoch erst mit der Entdeckung der Aushärtung von Aluminiumlegierungen mit Stahl als Konstruktionswerkstoff konkurrieren. Alfred Wilm konnte als erster und zwar an einer AlCu-Legierung im Jahre 1906 eine Festigkeitssteigerung beobachten. Es zeigte sich, dass nach einer Wärmebehandlung die Legierung an Härte gewinnt, jedoch erst nach einer Auslagerungszeit bei Raumtemperatur. Der Vorgang, der im AlCu dabei abläuft, konnte erst 1938 erklärt werden und beruht auf der sog. Ausscheidungshärtung. Bald wurden weitere aushärtbare Legierungstypen hergestellt.

Ein großes Einsatzgebiet von aushärtbaren Aluminiumlegierungen findet sich in der Luftfahrtindustrie. So wurde schon 1915 von Hugo Junkers das erste Ganzmetallflugzeug entwickelt und bei den heutigen Flugzeugen wird soviel Aluminium verbaut wie möglich, um Gewicht und damit Treibstoff zu sparen.

Es bestehen jedoch noch viele Unklarheiten bzgl. der Ausscheidungshärtung vieler Legierungen. So ist die Erforschung der einzelnen Ausscheidungen und ihrer Strukturen der AlCu-Legierungen zumindest zufrieden stellend erforscht. Andere Legierungen werfen jedoch speziell hinsichtlich ihrer Frühstadien viele Fragen auf. Diese Frühstadien sind sehr kleine Ausscheidungen, die sich zu Beginn des Auslagerns bilden und für die Aushärtung besonders wichtig sind. Sie bestehen teilweise aus nur ein paar Atomen. Deswegen können sie nur mit wenigen Messmethoden untersucht werden.

Eine Möglichkeit bietet die Positronenannihilationsspektroskopie (PAS), da Positronen - die Antiteilchen des Elektrons - als Sonden im Material verwendet werden und dort sehr sensitiv auf Kristallfehler reagieren. Die bei der Annihilation eines Positrons mit einem Elektron erzeugten γ -Quanten liefern Informationen über den Zerstrahlungsort und seiner Umgebung.

Neben Fremdatomen spielen Leerstellen eine sehr wichtige Rolle bei der Ausscheidungshärtung von Legierungen. Aufgrund des fehlenden positiven Kernpotentials fangen sie bevorzugt Positronen ein. Diese können dann nicht mehr aufgrund ihrer im Vergleich zum Leerstellenpotential geringen thermischen Energie entkommen - man spricht von einer tiefen Falle. Legierungsatome aufgrund einer im Vergleich zu Aluminium erhöhten Positronenaffinität können auch Positronen einfangen, die Fallen sind jedoch weitaus weniger tief, so dass die Positronen bei ausreichend großer thermischer Energie aus ihnen wieder entweichen können - man spricht dann von einer flachen Falle.

Ziel dieser Diplomarbeit bestand darin mit Hilfe der Positronenlebensdauerspektroskopie AlCu-, AlCuMg- und AlMgSi-Legierungen hinsichtlich dem Auftreten flacher Fallen zu untersuchen. Da dazu tiefe Temperaturen erreicht werden müssen, war damit die Konstruktion und der Aufbau eines Kryostaten verbunden.

Es sollen dann die Frühstadien untersucht werden, zu denen schon einige Arbeiten in der Literatur zu finden sind (s. beispielsweise [Klo07] zu Frühstadien in AlMgSi-Legierungen), jedoch noch zu viele Fragen hinsichtlich ihrer Struktur und Bildung offen sind.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in einen Theorieteil, in ein Kapitel über den Aufbau des Kryostaten, dem Messaufbau und die verwendeten Proben. Anschließend werden die Messergebnisse vorgestellt, in einer Diskussion interpretiert und ein Fazit in Form einer Zusammenfassung gegeben. Der Theorieteil beinhaltet die zum Verständnis der Aushärtung wichtigen Kristalldefekte, ein Kapitel über Aluminiumlegierungen und abschließend eins über die verwendete Messmethode der Positronenannihilationsspektroskopie. Dort wird dann auch genauer auf die tiefen und flachen Fallen eingegangen.

2 Defekte in Kristallen und Aushärtung

2.1 Einleitung

Die Eigenschaften eines Kristalls resultieren nicht nur aus seiner chemischen Zusammensetzung (so bestehen z.B. sowohl Graphit als auch Diamant beide aus Kohlenstoff, unterscheiden sich jedoch in ihrem Äußerem, ihren Eigenschaften und besonders ihrem Preis erheblich), sondern auch aus seiner Struktur sowie absichtlich hinzugefügten oder unvermeidbaren Kristalldefekten. Diese lassen sich hinsichtlich ihrer Dimension unterteilen.

2.2 Punktdefekte

Zu den nulldimensionalen Fehlern werden Leerstellen, Fremdatome und Zwischengitteratome gezählt. Eine Leerstelle entsteht, indem ein Gitteratom durch thermische Anregung oder Bestrahlung aus dem Gitter herausgelöst wird und ein „Loch“, also eine Leerstelle hinterlässt. Speziell an der Materialoberfläche treten viele Gitteratome aus, wobei dann die zurückgelassenen Leerstellen sich im Kristall durch Nachrücken von Nachbaratomen verteilen. Fremdatome im Kristall resultieren aus praktisch unvermeidbaren Verschmutzungen des Kristalls mit anderen Elementen oder durch beabsichtigtes Legieren des Metalles bzw. Dotieren des Halbleiters. Diese Fremdatome können nicht nur einen Gitterplatz, sondern auch einen Zwischengitterplatz einnehmen. Letzteres geschieht allerdings aufgrund der Abstoßung der Elektronenhüllen im Wesentlichen nur dann, wenn sie weitaus kleiner als die Matrixatome sind. So besetzen Kohlenstoffatome im α -Eisen (kubischraumzentriert) Zwischengitterplätze und tragen dadurch im Wesentlichen zur Härtung des Stahles bei. Ein Bulk- oder Fremdatom kann ebenfalls einen Zwischengitterplatz einnehmen und am ursprünglichen Ort eine Leerstelle hinterlassen, was man dann als Frenkel-Paar bezeichnet. Als letztes sollten der Schottky-Defekt (in Ionengittern oder dotierten Halbleitern entstehen beim Verlassen von Kationen/Anionen bzw. Donatoren/Akzeptoren negativ und positiv geladene Leerstellen) und die Bildung eines Farbzentrens (ein Elektron besetzt eine Leerstelle und führt zu einem veränderten Linienspektrum) nicht unerwähnt bleiben, wobei Farbzentren in Aluminium keine Relevanz besitzen. Das Bild 2.1 zeigt die verschiedenen Defekte, wobei zu beachten ist, dass das Gitter sich eigentlich in der Nähe der Defekte aufgrund unterschiedlicher Ladungsdichten verzerrt. Zu betonen sei hier, dass die Anzahl der Fremdatome natürlich je nach Legierung unterschiedlich ist, aber nicht mit der Temperatur variiert, während für die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen folgender Zusammenhang aus den Gesetzen der Thermodynamik ableitbar ist: $c_v = \exp\left(\frac{S_{IV}^F}{k_B}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H_{IV}^F}{k_B T}\right)$ [Got07]. Dabei gibt H_{IV}^F

die Bildungsenthalpie für Leerstellen und S_{1V}^F die Änderung der Schwingungsentropie pro Leerstelle an. Die Konzentration der Leerstellen steigt mit der Temperatur. Sie beträgt in etwa 10^{-4} kurz unter dem Schmelzpunkt für die meisten Metalle [Hor06]. Trotz des (theoretischen) Exponentialgesetzes sinkt die Leerstellenkonzentration während des Abkühlens für $T \rightarrow 0$ nicht auf Null, sondern die Leerstellen werden eingefroren, da die Teilchenbewegung zu gering ist, d.h.: Jeder reale Kristall enthält Leerstellen. Außerdem gibt es selbst bei reinen Metallen Verschmutzungen, also einen Anteil an Fremdatomen.

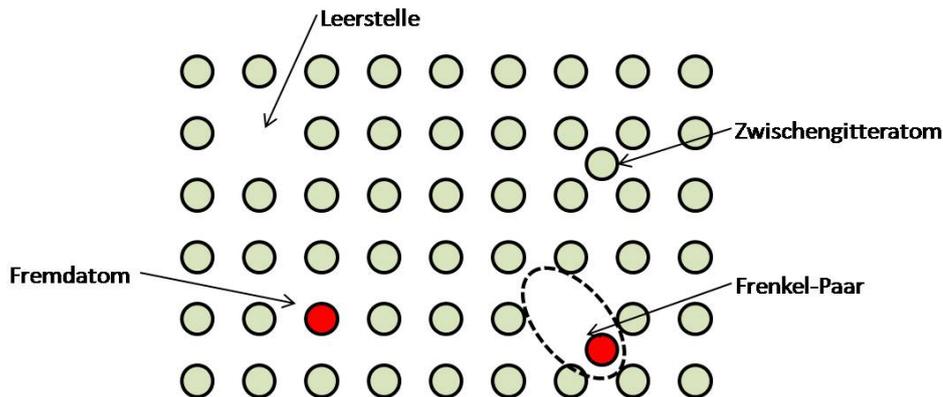


Abbildung 2.1: Leerstellen, Zwischengitteratome, Fremdatome und Frenkelpaare sind die wichtigsten Punktdefekte. Ein Frenkelpaar kann allerdings auch aus einer Leerstelle und einem Zwischengitteratom (Bulkatom) bestehen. Die weiteren Punktdefekte sind hier nicht eingezeichnet.

2.3 Liniendefekte

Fehler können auch eindimensional entlang einer Linie durch Versetzen zweier Kristallebenen entstehen. Dabei unterscheidet man Schrauben- und Stufenversetzungen (siehe Bild 2.2), die entweder an Oberflächen oder anderen Defekten enden oder aber in sich selbst enden, also Ringe bilden. Sie entstehen durch mechanische Beanspruchung des Werkstoffes. Zur Beschreibung der Verzerrungen verwendet man einerseits den Burgersvektor \vec{b} (s. Bild 2.2) und andererseits die Richtung der Versetzungslinie \vec{s} . Damit kann man die beiden Fälle $\vec{b} \perp \vec{s}$ (Stufenversetzung) und $\vec{b} \parallel \vec{s}$ (Schraubenversetzung) unterscheiden. Mehrere Versetzungen können sich als Überlagerung je nach Art und Richtung verstärken oder aufheben [Hor06].

2.4 Flächendefekte

Als zweidimensionale Defekte bezeichnet man im Wesentlichen Klein- und Großwinkelkorngrenzen, Phasengrenzen und Stapelfehler. Besitzen zwei Kristalle gleicher Kristallstruktur eine unterschiedliche Orientierung - also sind die Kristalle um einen Winkel

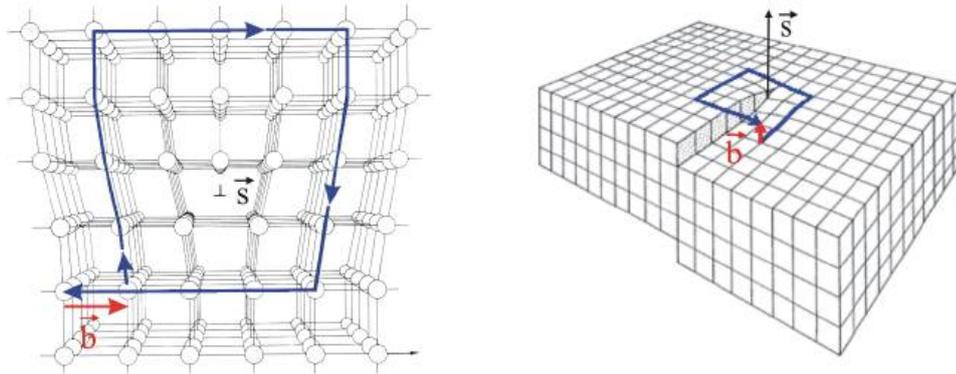


Abbildung 2.2: Gezeigt ist eine Stufen- (links) und eine Schraubenversetzung (rechts). Man erkennt deutlich, dass bei einer Stufenversetzung der Burgersvektor \vec{b} senkrecht zur Versetzungslinie \vec{s} steht und bei einer Schraubenversetzung dagegen parallel [Son02].

θ verdreht - so trennt eine sog. Korngrenze diese beiden Bereiche. Ab $\theta \geq 15^\circ$ spricht man nicht mehr von einer Kleinwinkel- sondern von einer Großwinkelkorngrenze [Hor06]. Sind benachbarte Kristalle nicht nur anders orientiert, sondern besitzen sie zudem noch

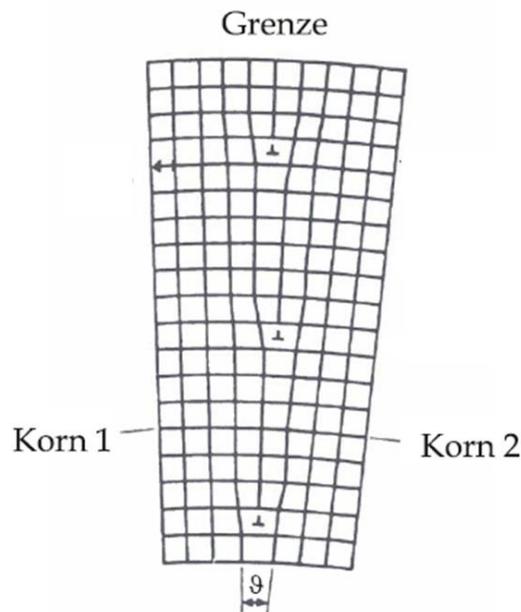


Abbildung 2.3: Eine Korngrenze zwischen Korn 1 und Korn 2, die um θ gegeneinander verdreht sind. Da der Winkel relativ klein ist, handelt es sich hierbei um eine Kleinwinkelkorngrenze [Got07].

eine andere Phase (z.B. eine unterschiedliche Struktur mit evtl. auch anderen Elementen

oder einfach nur eine andere Gitterkonstante), so spricht man von einer Phasengrenze. Man unterteilt sie in kohärent, teilkohärent und inkohärent, was ich im nächsten Kapitel weiter erläutern werde. Stapelfehler bezeichnen Unregelmäßigkeiten in der Stapelfolge. So kann z.B. ein kubisch flächenzentrierter Kristall mit der Stapelfolge ABC ABC... vorübergehend in eine neue Stapelfolge AB AB... übergehen, so dass man folgende Kristallebenen erhält: ABC ABC AB AB ABC ABC..., wobei die neue Stapelfolge beliebig oft vorkommen kann. Stapelfehler entstehen zum Beispiel, wenn Versetzungen durch einen Kristall gleiten [Dom87].

2.5 Aushärtung

Wirken äußere Kräfte auf einen Festkörper, so kann sich dieser plastisch verformen. Das bedeutet, dass er seine Form ändert, die auch nach der Krafteinwirkung erhalten bleibt. Je härter ein Material beschaffen ist, desto schlechter lässt es sich verformen bzw. desto mehr Kraft ist dazu nötig. Speziell in der Luftfahrt- und Automobilindustrie ist eine Verformung der Materialien unerwünscht. Bei dieser kommt es zu einer Verschiebung von Gitterebenen. Da dazu viele Atombindungen aufgebrochen werden müssten, geschähe dies eigentlich nur unter Anliegen einer sehr großen Schubspannung σ . Diese wird aber

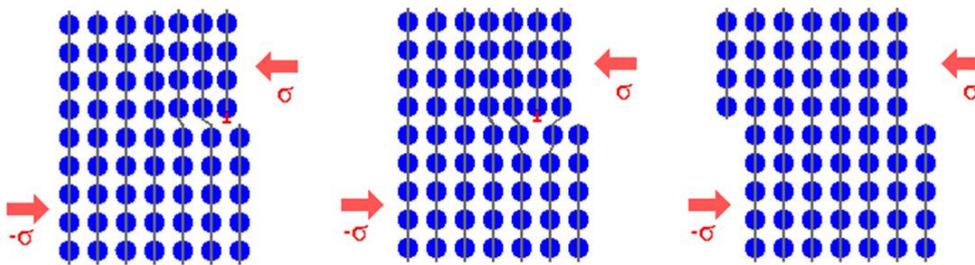


Abbildung 2.4: Das Versetzungswandern einer Stufenversetzung durch einen Kristall bei Anliegen einer Schubspannung σ . Es wird nacheinander immer nur eine Atombindung aufgebrochen. Schließlich bleibt der Kristall verformt [Fol07].

aufgrund der in jedem realen Kristall vorhandenen Versetzungen deutlich erniedrigt, da diese wie in Abbildung 2.4 dargestellt durch den Körper wandern und dazu immer nur eine Bindung aufgebrochen werden muss. Werden die Versetzungen am Wandern behindert, so hat dies eine größere Härte des Materials zur Folge. Dies kann durch Mischkristall-, Dispersions- und Ausscheidungshärtung erfolgen [Got07]:

- **Mischkristallhärtung:** Hierfür ist die Wechselwirkung der Versetzungen mit den Legierungsatomen verantwortlich. Man spricht hier von einer par elastischen, dielastischen und chemischen Wechselwirkung. Erstere beschreibt die Wechselwirkung zwischen der Versetzung und dem Fremdatom, welche aus der Verzerrung der Versetzung und des im Vergleich zum Matrixatom kleinere oder größere Fremdatom resultiert. Stoßen beide Defektarten aufeinander, so muss (elastische) Energie aufgebracht werden, wenn beide wieder voneinander getrennt werden sollen. Die

dielastische Wechselwirkung resultiert aus dem veränderten Schubmodul aufgrund der Legierungsatome. Diese materialabhängige Größe beschreibt das Verhalten eines Stoffes bei anliegender Schubspannung. Die chemische Wechselwirkung rührt daher, dass Fremdatome bevorzugt zu Versetzungen wandern, weil dadurch die Stapelfehlerenergie verringert werden kann. Das wirkt sich positiv auf die Energiebilanz im Kristall aus, jedoch erhöht es die Energie, die zur Aufspaltung von Versetzungen bei Hindernissen nötig ist.

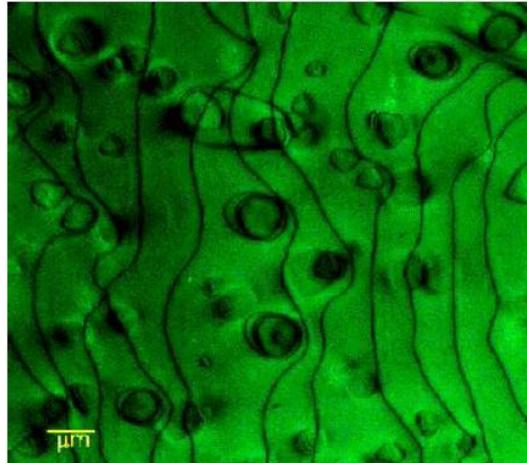


Abbildung 2.5: Diese TEM-Aufnahme zeigt Versetzungen, die sich um Hindernisse wölben und Versetzungsringe hinterlassen. Diese Aufnahme wurde an Nickel am Manchester Materials Science Center aufgenommen [Slu06].

- Dispersionshärtung: Bei der Dispersionshärtung können Versetzungen die (im Allgemeinen nichtmetallischen) Hindernisse nicht durchschneiden, so dass die Versetzungen sich - wie in der TEM-Aufnahme 2.5 gezeigt - um diese wölben und nach Verlassen des Hindernisses Versetzungsringe hinterlassen. Diese Ringe sind gut mikroskopisch zu beobachten. Dieser Prozess wird als Orowan-Mechanismus bezeichnet [Got07].
- Ausscheidungshärtung: Wie schon im Kapitel der Flächendefekte angesprochen wurde, können Phasen als kohärent, semikohärent und inkohärent vorliegen. Dabei besitzen inkohärente Phasen eine in allen Richtungen von der umgebenden Phase (z.B. dem Bulk) verschiedene Gittergeometrie, während sich bei kohärenten Ausscheidungen die Gitterebenen in beiden Phasen fortsetzen. Bei semikohärenten Phasen stimmen sie in mindestens einer Richtung nicht überein [Got07]. Die inkohärenten Phasen wirken als Hindernisse, die ausschließlich mit Hilfe des Orowan-Mechanismus überwunden werden können. Durch die anderen beiden Ausscheidungsphasen können sich Versetzungen wie in Abbildung 2.7 hindurchbewegen. Da sich durch das Schneiden der Teilchen die Phasengrenzfläche vergrößert, wird hierzu ebenfalls eine Kraft benötigt.

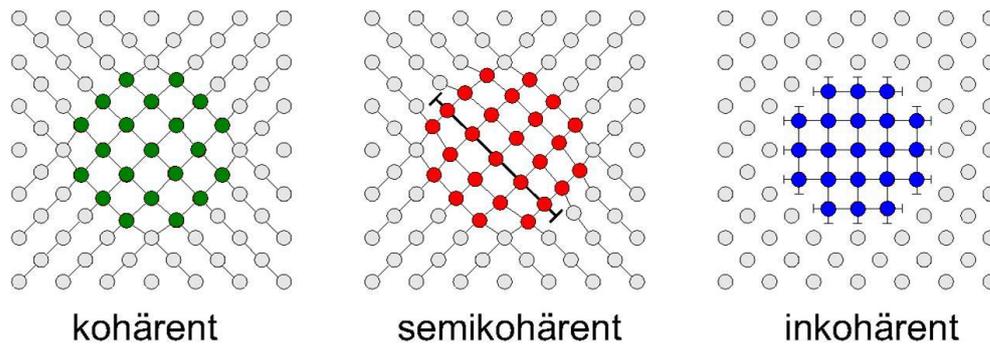


Abbildung 2.6: Bei einer kohärenten Ausscheidung unterscheiden sich die Gitterkonstante von Betrag und Richtung kaum, während die semi- bzw. inkohärente Ausscheidungen in nur einer bzw. keiner Richtung die gleiche Gittergeometrie besitzen.

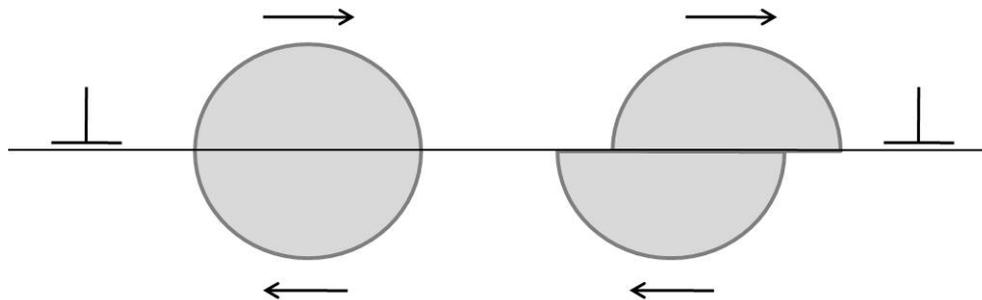


Abbildung 2.7: Eine Versetzung schneidet von links kommend eine Phase, wodurch sich deren Phasengrenzfläche vergrößert [Got07].

In Aluminiumlegierungen spielt im Wesentlichen die Ausscheidungs- und Mischkristallhärtung eine Rolle. Ausscheidungen bilden sich in Legierungen aufgrund einer Übersättigung von Legierungselementen: Wird die Legierung bei hohen Temperaturen (500°C bei Aluminium) für eine Zeit geglüht, so verteilen sich die Fremdatome homogen in dem Kristall. Nach Abschrecken (schnelles Abkühlen unter den für die Legierungsatome löslichen Bereich) liegt dieser dann als übersättigter Mischkristall vor (SSSS: super saturated solid solution). Die Legierungsatome versuchen nach Abkühlen in den Zustand geringster Energie, welcher im nächsten Kapitel als (inkohärenter) Gleichgewichtszustand bezeichnet wird, zu gelangen. Es lässt sich dann eine Ausscheidungssequenz angeben. Mit Hilfe der für die Bildung einer bestimmten Ausscheidung notwendigen Zeit und Temperatur - der sog. Auslagerungszeit und -temperatur - lassen sich die gewünschten Zustände einer Legierung gezielt einstellen.

3 Aluminium und seine Legierungen

Aluminium gehört zu den Leichtmetallen und besitzt unlegiert eine kubischflächenzentrierte (fcc) Kristallstruktur mit einer Gitterkonstante von 405 pm . Was die Häufigkeit der Elemente in der Erdkruste angeht, steht Aluminium (Ordnungszahl 13, Schmelzpunkt bei 660°C) mit 8% Vorkommen an dritter Stelle, nach Sauerstoff (46%) und Silizium (28%). Während jedoch Metalle wie Eisen, Kupfer, Gold und andere schon seit Jahrtausenden abgebaut werden, wurde Aluminium erst Anfang des 19. Jahrhunderts (1807) von Sir Humphrey Davy postuliert und von M. P. Berthier 1821 im Bauxit, einem Mineral, entdeckt. 1925-27 hatten Christian Ørstedt und Friedrich Wöhler erste kleine Mengen von Reinaluminium erzeugt. Die späte Entdeckung resultierte aus der Tatsache, dass Aluminium nicht als Metallader in Gesteinen, sondern nur als (nicht metallisch-aussehende) Verbindung vorkommt. Die relativ geringe Dichte von $2,7 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ (vgl. Eisen mit $7,86 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) motivierte zur weiteren Erforschung des Materials. Als im Jahre 1887 von K. J. Bayer ein Verfahren entwickelt worden war, mit dem man Al_2O_3 aus Bauxit und daraus nach Schmelzelektrolyse reines Aluminium gewinnen konnte, stieg die Nachfrage an diesem Material rasant. Besonders, weil 1906 Alfred Wilm die Aushärtung einer Aluminium-Kupfer-Legierung beobachten konnte - die geringe Härte von Aluminium war bis dahin ein Nachteil gewesen - und dadurch Aluminium-Legierungen mit Stahl konkurrieren konnten. Noch bevor dieser Mechanismus der Aushärtung durch Guinier und Preston 1938 erklärt werden konnte, hatte Aluminium schon einen hohen Stellenwert in der Industrie eingenommen [Dom87]. So wurde 1915 von Hugo Junkers das erste Ganzmetallflugzeug entwickelt, aber auch in der Automobil-, Verpackungs- und Elektroindustrie wurde Aluminium (und seine Legierungen) schon früh aufgrund folgender Vorteile verwendet (aus [Ost07]):

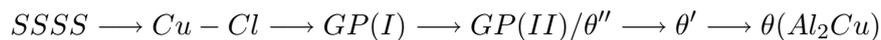
1. Geringes spezifisches Gewicht: $1/3$ so hoch wie Stahl
2. Vielfältige Herstellungsmöglichkeit: Gießen, Walzen, Strangpressen, Schmieden, Kaltfließpressen, Ziehen
3. Vielseitige Formgebungsmöglichkeiten: Spannen, Tiefziehen, Streckziehen, Biegen, Stanzen u.a.
4. Gute Korrosionsbeständigkeit: durch Anodisieren und Beschichten noch zu verbessern
5. Großes Festigkeitsspektrum: von 70 bis 800 N/mm^2
6. Ungiftig: verwendbar als Verpackungstoff für Lebensmittel

7. Hohe elektrische Leitfähigkeit: doppelt so hoch wie Kupfer, wenn bezogen auf das gleiche Gewicht

8. Hohe Wärmeleitfähigkeit: dreifach so hoch wie Stahl

Zur guten Korrosionseigenschaft sei noch zu sagen, dass Aluminium zwar schon korrodiert (Al_2O_3), diese Korrosionsschicht aber das Aluminium vor weiterer Korrosion schützt. Bei Eisen oder Stahl ist diese Schicht sehr porös, so dass sich der Rost ins Innere des Materials ausbreiten kann [Ost07]. Al-Legierungen lassen sich in Guss- und Knetlegierungen unterteilen und diese beiden wiederum in aushärtbare und nichtaushärtbare. Knetwerkstoffe entstehen durch Warmverformen, da erst dann das größere spröde Korngrenzgefüge zerkleinert wird und beim späteren Kaltverformen knetbar wird [Dom87]. Wie schon erwähnt kann die Härte von Aluminium durch Hinzugabe von Legierungselementen (hauptsächlich Cu, Mg, Si, Mn, Zn) erheblich gesteigert werden. Ich werde im Folgenden auf die Prozesse in den AlCu-, AlCuMg- und AlMgSi-Legierungen eingehen:

- AlCu: Das binäre System Al-Cu ist aufgrund seiner frühen Entdeckung bzw. Verwendung sehr gut untersucht. Als Ausscheidungssequenz kann



seit längerem unumstritten angegeben werden. Dabei entstehen nach Cu-Clustern erst die kohärenten GP(I)-Zonen, die aus 2-5nm großen monoatomaren Cu-Schichten bestehen. Die Zahl der Zonen nimmt mit zunehmender Auslagerungszeit zu. Die kohärenten GP(II)-Zonen, auch θ'' -Phase genannt, bestehen aus drei Al- und zwei bis drei Cu-Schichten auf den 100-Flächen des fcc-Gitters und sind im Wesentlichen für die Festigkeit verantwortlich. Die Phase geht bei zeitweiser Koexistenz mit der θ' -Phase in diese über. Die ebenfalls plättchenförmige jedoch teilkohärente θ' -Phase bildet sich zudem auch an Versetzungen aus dem Mischkristall. Sie sind aber längst nicht so feinkörnig wie die θ'' -Phase und somit für die Festigkeit der Legierung nicht so produktiv. Die θ -Phase trägt aufgrund ihrer noch größeren Struktur keinen Anteil zu der Festigkeit bei. Diese intermetallische Phase Al_2Cu macht den Gleichgewichtszustand der AlCu-Legierung aus [Ost07]. Bild 3.1 zeigt TEM-Aufnahmen von GP-Zonen, der θ' - und der θ -Phase einer Al-Cu-Legierung mit einem Kupfer-Gehalt von 4,5-Gewichtsprozent. Deutlich ist zu sehen wie die einzelnen Ausscheidungen grobkörniger werden. Dabei wurde das Bild der GP-Zonen achtmal so groß dargestellt wie das der anderen.

- AlCuMg: Fremdatome aufgrund von nicht vermeidbaren Verunreinigungen stören die Diffusion der Kupferatome in AlCu-Legierungen und behindern somit die Bildung der für die Festigkeit wichtigen GP-Zonen. Jedoch hebt die Zugabe von Mg diese unerwünschte Wirkung auf [Dom87]. Das Resultat besteht in der Beschleunigung und Verbesserung der Aushärtung. Bei nicht zu geringem bzw. vernachlässigbarem Mg-Gehalt tritt ein neuer Gleichgewichtszustand, die S-Phase,

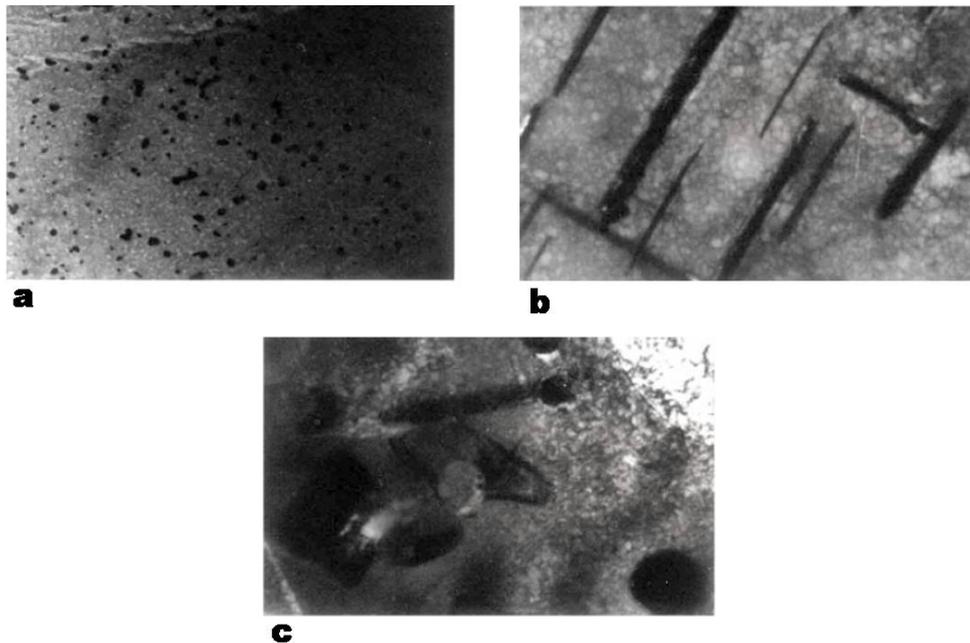
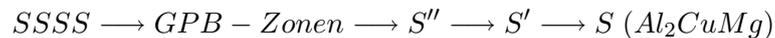


Abbildung 3.1: TEM-Aufnahmen einer Al-Cu-Legierung mit einem Kupfer-Gehalt von 4,5-Gewichtsprozent von (a) GP-Zonen für 2h bei 403K, (b) der θ' -Phase für 1h bei 503K und (c) der θ -Phase für 1h bei 703K ausgelagert. Man erkennt deutlich die feinkörnigen GP-Zonen und die gröber strukturierten anderen beiden Ausscheidungen [Mah05].

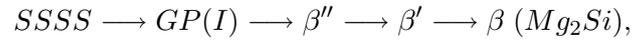
auf, ansonsten nur die Θ -Phase oder eine Überlagerung von beiden. Die Ausscheidungssequenz lautet nach Bagaryatsky (1952):



wobei GPB für die kohärenten Guinier-Preston-Bagaryatsky-Zonen stehen, da Bagaryatsky als erster diesen Legierungstyp untersuchte [Bag52]. Dazu muss aber gesagt werden, dass seitdem verschiedene Ausscheidungsvorschläge für diesen Legierungstyp veröffentlicht wurden und über die atomare Struktur der einzelnen Ausscheidungen noch heute diskutiert wird. Diese sollen hier jedoch nicht alle angegeben werden. Als Beispiele seien zwei neuere Vorschläge erwähnt: Wang und Starink [Wan07] schlagen vor, dass es anstelle von einer S'' - und S' -Phase zwei S -Phasen mit jedoch anderer Orientierung im Raum gibt. Und Starink stellte die Vermutung auf, dass die Co-Cluster wichtig für die Aushärtung seien und nicht die GPB-Zonen oder die S'' -Phase [Sta06]. Bei dieser Legierung besteht also noch Erklärungsbedarf.

- AlMgSi: Diese AlMgSi-Legierungen weisen speziell gegenüber AlCuMg-Legierungen u.a. gute Schweißbarkeit auf und werden in der Automobil- und Flugzeugindustrie schon eingesetzt. Obwohl diese Legierung recht gut untersucht worden ist, treten

bei der Frage nach den einzelnen Ausscheidungen mehr Unklarheiten auf als bei den AlCu-Legierungen. Eine Ausscheidungssequenz wurde von Edwards aufgestellt [Edw98], [Buh04]:



wobei nicht ganz geklärt ist, aus welchen kleinen Ausscheidungen (hier GP(I) genannt) sich die β'' -Phase bildet. Womöglich bilden sich Mg- und Si-Cluster und daraus Mg-Si-Co-Cluster [Edw98]. Die β'' -Phase, die ebenso wie die GP(I)-Zonen aus nadelförmigen Ausscheidungen besteht, liefert mit ihren feinverteilten, dichten Ausscheidungen den größten Beitrag zur Härtung. Speziell bei dieser Legierungsart muss der sog. negative Effekt erwähnt werden, der auch noch Erklärungen bedarf. So zeigt es sich, dass vor einer Warmauslagerung bei etwa 180°C ein Vorauslagern bei Raumtemperatur bzw. Temperaturen bis 67°C die Härte im Vergleich zu keiner bzw. einer wärmeren Vorauslagerung verringert wird. Ein Vorschlag von Saga [Sag96] besteht in der Vermutung, dass sich bei niedriger Temperatur gröbere GP(I)-Zonen bilden, die beim darauf wärmeren Auslagern mit den GP(II)-Zonen bzw. der nadelförmigen β'' -Phase konkurrieren und somit für letztere weniger Mg und Si für die Bildung zur Verfügung stehen. Bei höheren Temperaturen wird jedoch vorzugsweise eher die β'' -Phase und weniger die GP(I)-Zonen gebildet. Letztlich bildet sich bei Überalterung die Gleichgewichtsphase Mg_2Si , welche gröbere plattenförmige Strukturen aufweist [Sag96].

4 PAS - Positronenannihilationsspektroskopie

4.1 Einleitung

Im Jahre 1928 postulierte Paul Dirac das erste Antiteilchen, nämlich das Positron als Antiteilchen zum Elektron [Dir28]. Schon 1932 wurde dann ein unbekanntes Teilchen in Nebelkammer-Aufnahmen von Anderson entdeckt [And32], welches schnell als das von Dirac postulierte Teilchen identifiziert wurde. Nur wenige Jahre später wurde der Bindungszustand aus Positron und Elektron - das Positronium - von Mohorovicic (1934) postuliert und später von Deutsch (1951) entdeckt. Nachdem in den Jahren nach der Entdeckung des Positrons die Annihilation mit dem Elektron untersucht worden war, erkannten Wissenschaftler wie zum Beispiel de Benedetti [Deb50], dass die Untersuchung der Vernichtungsstrahlung Informationen über das Material liefert, in dem das Positron mit einem Elektron zerstrahlt. Daraufhin wurden drei Messmethoden, die Lebensdauer-(PALS), die Dopplerverbreitungs- (DOBS) und die Winkelkorrelationsmessung (ACAR), entwickelt. Diese beruhen alle auf dem Prinzip, dass bei der Annihilation von einem Elektron und einem Positron zwei γ -Quanten entstehen, deren Eigenschaften von dem Annihilationsort abhängig sind. So variieren ihre Energie und der Winkel, unter dem sie auseinander fliegen, im Laborsystem im Vergleich zum Schwerpunktsystem, in welchem beide nach Energie- und Impulserhaltung eine Energie von $E_0 = m_e \cdot c^2 = 511 \text{ keV}$ und einen Winkel von $\Theta = 180^\circ$ zueinander haben (s. Bild 4.1). Beides resultiert daraus, dass das Annihilationselektron Impuls und kinetische Energie mit sich bringt. Hier sei noch zu erwähnen, dass der Zerfall in drei γ -Quanten prinzipiell auch stattfinden, aber mit einem Anteil am Zerfallsprozess von $\alpha \approx \frac{1}{137}$ vernachlässigt werden kann. Die Aussendung von nur einem Quant benötigt ebenfalls keine weitere Beachtung, da ein drittes Teilchen den Rückstoß des Quants aufnehmen müsste [Sme83]. Grundlegend für PAS als Untersuchungsmethode ist die Diffusion der Positronen in sog. Positronenfallen wie z.B. Leerstellen oder Versetzungen vor der Annihilation. Die Abbildung 4.2 zeigt skizzenhaft das Prinzip der drei Verfahren der PAS:

- DOBS: Das Annihilationselektron besitzt einen Impuls und sorgt dafür, dass im Laborsystem die Energien der beiden γ -Quanten nicht 511 keV betragen. Durch Messung der Energie lassen sich Informationen über die chemische Umgebung des Annihilationsortes gewinnen, wobei bei der „single detector“-DOBS nur ein Annihilationsquant und bei der Koinzidenz-DOBS beide detektiert werden.
- ACAR: Der Impuls des Elektrons hat nicht nur einen Einfluss auf die Energie der

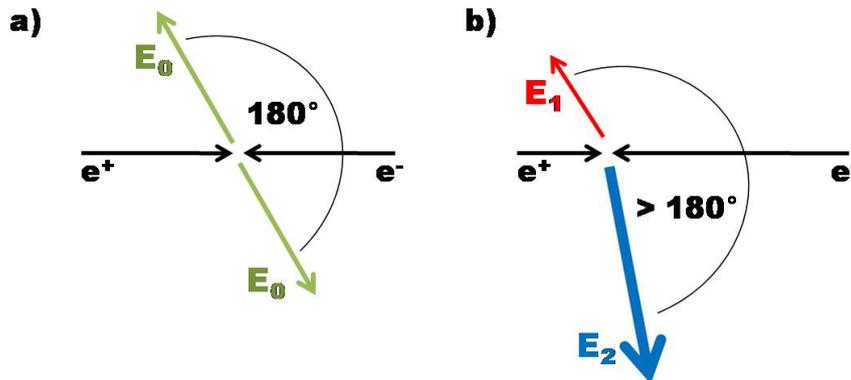


Abbildung 4.1: Annihilation eines Positrons mit einem Elektron im a) Schwerpunktsystem und im b) Laborsystem, wobei $E_1 \neq E_0$ und $E_2 \neq E_0$. Der Winkel θ beträgt im Laborsystem nicht 180° .

γ -Quanten, sondern auch auf den Winkel, unter dem die beiden Quanten auseinanderfliegen.

- PALS: Bei der Lebensdauermessung wird ausgenutzt, dass je nach Umgebung und Annihilationsort eine bestimmte Zeit bis zur Annihilation des Positrons vergeht. Im Gegensatz zu DOBS und ACAR liefert die Lebensdauer Informationen über die Elektronendichte und daraus über die Defektart. Da ich im nächsten Kapitel genauer auf PALS eingehen werde, soll das als kleine Vorbemerkung reichen.

Für das Verständnis der drei Verfahren muss man sich das Verhalten eines Positrons in einem Festkörper genauer verdeutlichen. Die Prozesse, die dort ablaufen, bestehen im Wesentlichen in der Thermalisation mit darauf folgender Diffusion und anschließendem Einfang (englisch: trapping) des Positrons.

- Thermalisation: Bei der Thermalisation verliert das Positron nach Eintritt in den Festkörper seine Energie von mehreren 100 keV bis zu $1 - 2 \text{ MeV}$ je nach Quelle bis zur thermischen Energie (etwa 40 meV bei Raumtemperatur). Dies geschieht erst durch Bremsstrahlung (bei Energien im Bereich von MeV), später durch inelastische Streuung an Elektronen und schließlich bei Energien von weniger als 1 eV durch Anregung von Plasmonen und Phononen. Die Thermalisationszeit liegt mit wenigen Picosekunden um zwei Größenordnungen unter der typischen Lebensdauer, was speziell für die Lebensdauermessung wichtig ist (s. auch nächstes Kapitel). Es ergibt sich außerdem eine gewisse Eindringtiefe, die je nach Material und Quelle unterschiedlich ist und in der Größenordnung von $100 \mu\text{m}$ liegt. Dieser auf den ersten Blick kleine Wert ist um mehrere Größenordnungen höher als ein Atomabstand, so dass die meisten Positronen nicht an der Oberfläche sondern „mitten“ im Kristall zerstrahlen [Kra99].

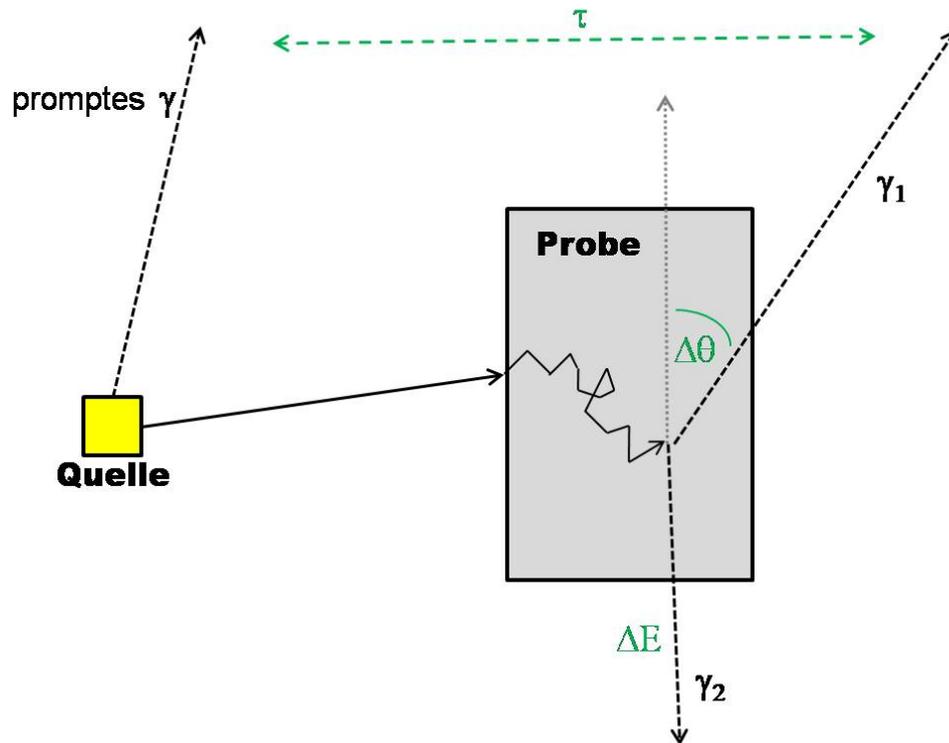


Abbildung 4.2: Das Prinzip der PAS-Verfahren besteht darin, dass die γ -Quanten eine Energieverschiebung besitzen (DOBS), nicht im Winkel von 180° auseinanderfliegen (ACAR) und die Positronen erst nach ihrer Lebensdauer (PALS), also der Zeit zwischen Detektieren des prompten Quants und eines der Anihilationsquanten, zerstrahlen.

- Diffusion: Nach Erreichen der thermischen Energie diffundieren die Positronen durch den Kristall bis sie zerstrahlen (s. Abbildung 4.3). Dabei werden sie von den Kernen abgestoßen und versuchen sich zwischen diesen aufzuhalten. Die Positronen legen dabei während ihrer Lebensdauer τ in der Größenordnung von 10^2 ps einen bestimmten Weg zurück, den man Diffusionslänge nennt und folgendermaßen berechnen kann:

$$L = \sqrt{6D_+\tau}.$$

Die Diffusionskonstante D_+ ist dabei material- und temperaturabhängig ($D_+ \propto T^{-1/2}$) [Nie81]. Mit zunehmender Temperatur wird aufgrund größeren Wechselwirkungen zwischen dem Positron und den Atomen die Diffusionslänge kleiner. PAS funktioniert nur deshalb, weil sich die Positronen ihren Zerfallsort „aussuchen“ können. Leerstellen sind aufgrund des dort fehlenden (positiven) Kernpotentials die prominentesten Positronenfallen. Das Potential der Leerstelle und der umgebenen Kerne ist in Abbildung 4.4 skizziert. Aber auch andere Kristallfehler wie Versetzungen oder bestimmte Fremdatome können Positronen einfangen. Bei

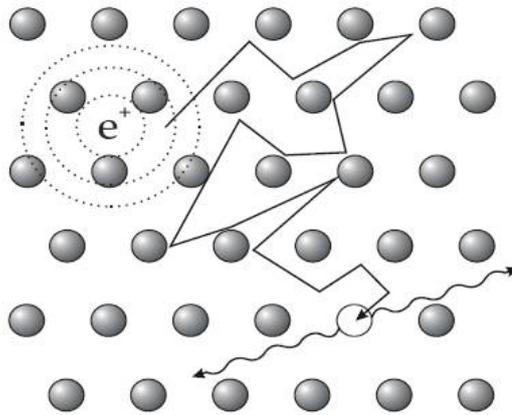


Abbildung 4.3: Nach der Thermalisation diffundiert das Positron ggf. in eine Positronenfalle - hier eine Leerstelle - und zerstrahlt dort nach einer für den jeweiligen Fallentyp charakteristischen Lebensdauer [Zam02].

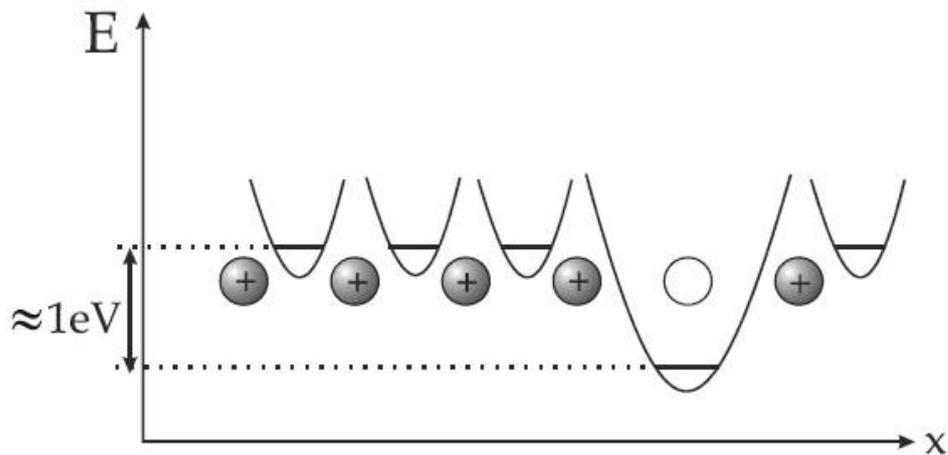


Abbildung 4.4: Potentialverlauf des Gitters mit einer Leerstelle. Die Positronen halten sich zwischen den Kernen aufgrund deren positiven Ladung auf und können dann im defektfreien Gitter zerstrahlen. Wahrscheinlicher tritt aber die Annihilation in einer Leerstelle auf, deren Potential sich in der Größenordnung von 1 eV von dem des Gitters unterscheidet. [Zam02].

Fremdatomen kommt es auf die sog. Positronenaffinität verglichen mit derjenigen der Matrixatome an, ob Positronen dort lokalisiert werden können. In Abbildung 4.5 sind die den kohärenten, teil- und inkohärenten Ausscheidungen zugehörigen Potentiale abgebildet.

- Trappingmodell: Das Trappingmodell beschreibt den Einfang von Positronen in den jeweiligen Fallen durch Ratengleichungen. Dabei kommt es dann nach dem Einfang zur Zerstrahlung. Auf das Modell werde ich im nächsten Kapitel näher eingehen.

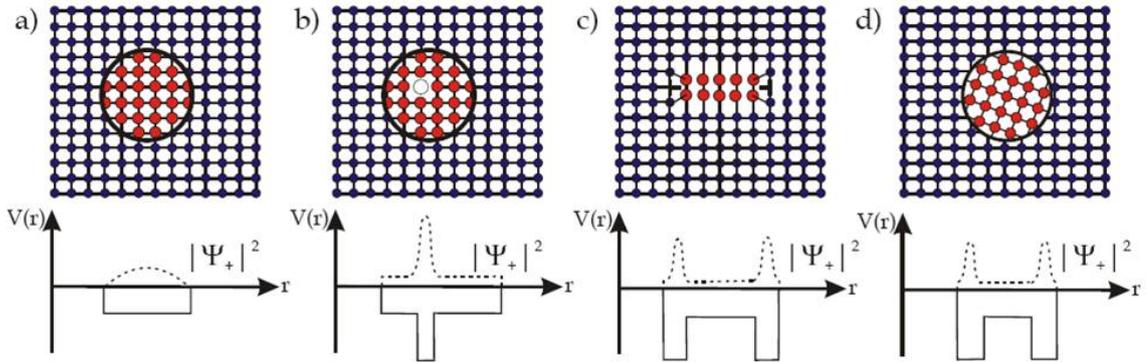


Abbildung 4.5: Potentialverlauf V und Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi_+|^2$ des Positrons einer kohärenten (mit (a) und ohne (b) enthaltender Leerstelle), semikohärenten (c) und inkohärenten (d) Ausscheidung [Dlu86].

Als Positronenquellen kommen β^+ -Strahler ($p \rightarrow n + e^+ + \nu_e$), der Zerfall eines Antimyons ($\mu^+ \rightarrow e^+ + \bar{\nu}_\mu + \nu_e$) und die Paarerzeugung ($\gamma \rightarrow e^- + e^+$) in Frage, wobei β^+ -Strahler die größte Anwendung finden. Üblich ist bei PALS oder der Koinzidenz-DOBS die Sandwichgeometrie wie in Bild 4.6 dargestellt. Durch diese wird gewährleistet, dass

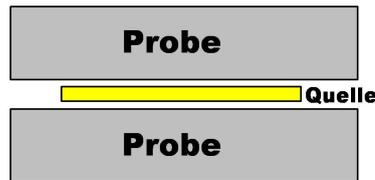


Abbildung 4.6: Darstellung des Sandwich-Aufbaus: Probe-Quelle-Probe. Dieses ermöglicht, dass annähernd alle Positronen in der Probe zerstrahlen.

annähernd alle Positronen im Probenmaterial zerfallen (s. dazu Kapitel 6.2).

4.2 Lebensdauermessung

4.2.1 Allgemein

Die Lebensdauer eines Positrons in einem Festkörper hängt von der Elektronendichte am Zerstrahlungsort ab. Sie steigt mit abnehmender Elektronendichte - ist somit in Fehlstellen höher als im Bulk - und lässt sich anhand des Überlapps von Positronen- und Elektronenwellenfunktion berechnen, wobei für den Kehrwert, der Annihilationsrate λ , dann gilt:

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \pi r_0^2 c \int n^+(\vec{r}) n^-(\vec{r}) \gamma(\vec{r}) d^3 r$$

Dabei wird durch die Korrelationsfunktion $\gamma = 1 + \frac{\Delta n_-}{n_-}$ der Anstieg der Elektronendichte bei Anwesenheit eines Positrons aufgrund der Coulomb-Anziehung berücksichtigt

[Kra99].

Bei der Lebensdauermessung ist ein Start- und ein Stoppsignal nötig, deren Zeitdifferenz der Lebensdauer des Positrons entspricht. Wie schon gesagt, kann man die Thermalisationszeit vernachlässigen. Das Stoppsignal entspricht der Detektion eines der beiden 511 keV -Quanten. Für das Startsignal könnte man das entstandene Positron selbst detektieren, üblicher ist jedoch das Verwenden eines β^+ -Strahlers, der neben dem Positron auch ein promptes γ -Quant, welches dann als Startsignal dient, aussendet. Oft und wie in dieser Arbeit wird eine ^{22}Na -Quelle verwendet, deren Zerfallsschema in Abbildung 4.7 gezeigt ist. ^{22}Na zerfällt in über 90% der Fälle über einen β^+ -Zerfall, wobei als

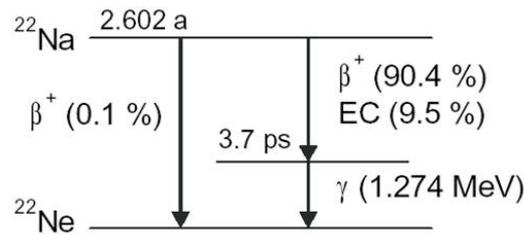


Abbildung 4.7: ^{22}Na , mit einer Lebensdauer von $2,6\text{ a}$, zerfällt über β^+ -Zerfall in den Grundzustand von ^{22}Ne , wobei der Zerfall über Elektroneneinfang auch möglich ist.

Zerfallsprodukt ein angeregter ^{22}Ne -Zustand vorliegt, der ein $1,27\text{ MeV}$ -Quant aussendet. Der direkte β^+ -Zerfall in den Neon-Grundzustand ist vernachlässigbar. Die durch den Elektroneneinfang entstandenen $1,27\text{ MeV}$ -Quanten werden jedoch irrtümlich als Startsignale detektiert. ^{22}Na kann relativ bequem in Form von z.B. NaCl kommerziell geliefert werden. Die Herstellung erfolgt dabei durch Kernreaktionen in Beschleunigern wie z.B. $^{23}\text{Na}(p,d)^{22}\text{Na}$ oder $^{24}\text{Mg}(d,\alpha)^{22}\text{Na}$ mit typischen Quellstärken von $4 \cdot 10^8\text{ Bq}$ [Her99]. Der weitere Vorteil besteht neben der für Laborzwecke günstigen Halbwertszeit darin, dass die statistische Zeit von $3,7\text{ ps}$ zwischen Aussenden des Positrons und des $1,27\text{ MeV}$ -Quants gegenüber der Lebensdauer vernachlässigbar ist. Ansonsten wäre diese Quelle unbrauchbar. Die Messung liefert also die Zeit zwischen Detektieren des $1,27\text{ MeV}$ -Quants und des 511 keV -Quants. Die beiden Quanten werden mit Szintillationszählern detektiert. Trifft ionisierende Strahlung auf einen anorganischen Szintillationskristall (der organische soll hier nicht beschrieben werden), so erzeugen sie dort mit einem verbundenen Energieverlust Elektronen, Löcher und Exzitonen, also Elektron-Loch-Paare. Diese wandern im Gitter zu den Aktivator-Zentren, mit denen der Kristall dotiert ist. Die auch als Farbzentren bezeichneten Aktivatoren werden angeregt und erzeugen Lichtblitze. Dadurch wird das hochenergetische Eingangsteilchen in viele Photonen aus dem Bereich von $200 - 500\text{ nm}$ umgewandelt, die dann aus der Photokathode des Photomultipliers Elektronen herauslösen. Diese werden, um ein zu messendes Signal zu erzeugen, vervielfacht, indem sie auf nacheinander angeordneten Dynoden treffen und dort 3-5 Sekundärelektronen auslösen, die wiederum an der nächsten und auf einem um $50 - 200\text{ V}$ höheren Potential liegenden Dynode wieder mehrere Elektronen

herauslösen. Dadurch entsteht eine Kaskade mit einer Vervielfachung der Elektronen von bis zu 10^8 [Kle05]. Diese werden über eine Anode als Signal abgeführt. Die Amplitude des Signals ist dabei proportional zur im Szintillationskristall deponierten Energie. Während bei der DOBS die Energieauflösung im Vordergrund steht, kommt es bei der PALS auf die genaue Bestimmung der Zeit an. Hier bietet sich eine Fast-Fast- oder eine Fast-Slow-Koinzidenz mit einem TAC (Time-to-Amplitude-Converter) an. In Bild 4.8 ist der Fast(grün)-Slow(rot)-Kreis gezeigt. Dabei dient der Slow-Kreis der Energiebes-

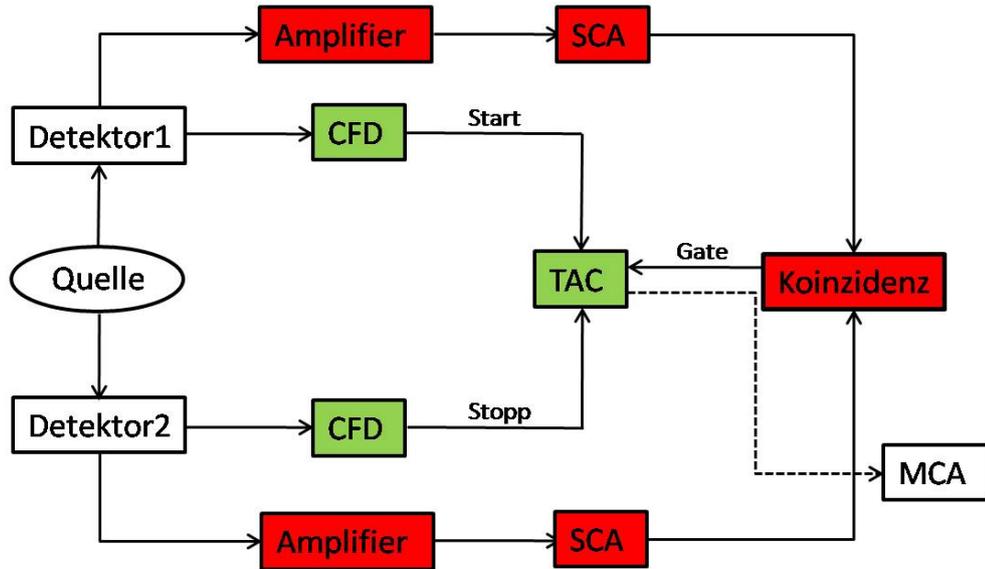


Abbildung 4.8: Der Slow(rot)-Kreis überprüft die Energie der Quanten und öffnet bei Koinzidenz das Gate zum TAC. Dieser ist in dem Fast(grün)-Kreis integriert und misst die Zeitdifferenz zwischen dem Startsignal des einen CFD und dem Stoppsignals des anderen CFD und schickt diese an den MCA.

timung und der Fast-Kreis der Messung der Zeitdifferenz. Der Fast-Kreis wird durch CFDs (Constant-Fraction-Discriminators) so eingestellt, dass im Wesentlichen nur die 511 keV - bzw. die $1,27\text{ MeV}$ -Signale registriert werden. Der TAC erhält durch den CFD, der auf das $1,27\text{ MeV}$ -Quant eingestellt ist, ein Startsignal und lädt sich solange auf bis ihn das 511 keV -Quant stoppt. Die Ladung, die daraufhin abfließt, ist proportional zur Zeit zwischen den Signalen. Allerdings muss dazu der Slow-Kreis die genaue Energie mit Hilfe der SCAs (Single-Channel-Analyser) überprüfen und erst bei Koinzidenz beider SCAs den TAC freischalten. Dieser schickt dann ein Signal an den MCA (Multi-Channel-Analyser), der das digitalisierte Signal speichert. Die Ausgabe besteht dann aus Zeiten mit den jeweiligen Counts (Zählraten). Das Zerfallsspektrum enthält die Lebensdauer τ_0 des Bulks und k weitere Lebensdauern mit jeweiligen Intensitäten, die zu k Defekten gehören:

$$D(t) = \sum_{i=0}^k I_i \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}}. \quad (4.1)$$

Die Ableitung gibt das eigentliche Lebensdauerspektrum, also die Anzahl der Positronen, die nach einer bestimmten Zeit zerfallen sind, an:

$$N(t) = \sum_{i=0}^k \frac{I_i}{\tau_i} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}}. \quad (4.2)$$

Das reale Spektrum enthält noch einen Untergrund aufgrund von zufälligen Koinzidenzen. Außerdem besitzt die Messapparatur eine Auflösungsfunktion, mit der das Lebensdauerspektrum noch gefaltet werden muss. Diese besitzt die Form einer bzw. eine Überlagerung von mehreren Gauß-Funktionen (siehe [Kra99]). Man erhält also die Lebensdauern des Bulks und der vorkommenden Defekten. Zusätzlich zum Defekttyp, der eine charakteristische Lebensdauer hervorruft, kann man die jeweilige Defektkonzentration berechnen. Diese lässt sich mit Hilfe des sog. Trappingmodells beschreiben. Dabei wird hier davon ausgegangen, dass die Positronen erst nach der Thermalisation eingefangen werden, die Defekte homogen verteilt sind und keine Wechselwirkungen zwischen den Positronen und den Defekten besteht (s. [Haa03]). Das Modell beschreibt die Zusammenhänge zwischen Annihilationsraten, deren Intensitäten, Defektkonzentrationen und deren jeweiligen Einfangraten. Bild 4.9 zeigt den einfachsten Fall, das Vorliegen von nur

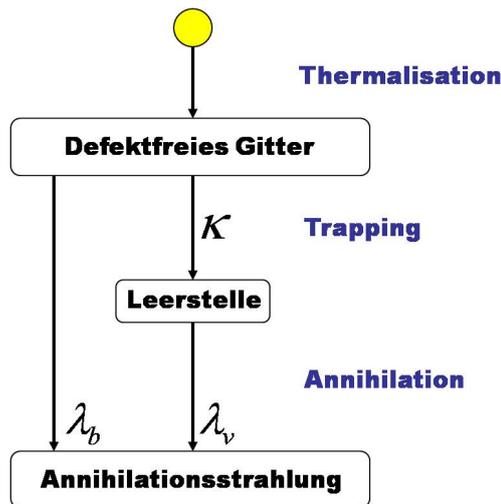


Abbildung 4.9: Das Schema des Trappingmodells am Beispiel von einer Leerstelle als einzigstem Defekttyp: Nach der Thermalisation zerfällt das Positron mit der Rate λ_b im Bulk oder aber es zerfällt in einer Leerstelle mit λ_v , nachdem es mit der Rate κ von dieser eingefangen worden ist (nach [Kra99]).

einem Defekt, hier eine Leerstelle. Das Positron thermalisiert und diffundiert im Kristall und annihiliert entweder im Bulk bzw. der Matrix mit der Annihilationsrate λ_b oder wird mit der Rate κ in eine Leerstelle eingefangen. Dort annihiliert es mit der Rate λ_v , wobei aufgrund der dort vorliegenden geringeren Elektronenkonzentration gilt: $\lambda_b \geq \lambda_v$. Folgende Ratengleichungen beschreiben die zeitliche Änderung der Positronenanzahl im

Bulk n_b und in der Leerstelle n_v [Sme83]:

$$\frac{dn_b}{dt} = -\lambda_b n_b - \kappa n_b, \quad (4.3)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = -\lambda_v n_v + \kappa n_b. \quad (4.4)$$

Wobei sich die Anfangsbedingungen zu $n_b(t=0) = N_0$ und $n_v(t=0) = 0$ ergeben, da sich vor der Thermalisation alle N_0 Positronen im Bulk befinden und noch nicht von einer Leerstelle eingefangen werden konnten. Die Lösung des Gleichungssystems lässt sich folgendermaßen angeben [Sme83]:

$$D(t) = I_1 \cdot e^{-\Lambda_1 t} + I_2 \cdot e^{-\Lambda_2 t} \quad (4.5)$$

und liefert die Wahrscheinlichkeit ein Positron in dem System zur Zeit t anzutreffen. Dabei gilt für die Parametern:

$$\begin{aligned} I_1 + I_2 &= 1 \\ I_2 &= \frac{\kappa}{\lambda_b + \kappa - \lambda_v} \\ \Lambda_1 &= \lambda_b + \kappa, \Lambda_2 = \lambda_v \end{aligned}$$

und es ergeben sich

$$\tau_0 = \frac{1}{\lambda_b + \kappa}$$

und

$$\tau_v = \frac{1}{\lambda_v}$$

für die reduzierte Bulklebensdauer und die Lebensdauer in einer Leerstelle [Sme83]. Geht man nun davon aus, dass die Einfangrate proportional zur Defektkonzentration C ist:

$$\kappa = \mu \cdot C,$$

so kann man diese bei Kenntnis des Proportionalitätsfaktors μ bestimmen. Die Einfangrate lässt sich dabei durch Kombination der Gleichungen für die Parameter berechnen und es gilt [Kra99]:

$$\kappa = \frac{I_2}{I_1 \cdot \left(\frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_v} \right)} = \mu \cdot C.$$

Der Proportionalitätsfaktor μ wird spezifische Einfangrate genannt und hängt sowohl von dem Defektyp als auch der Temperatur ab. Als Größenordnung lässt sich für Leerstellen in Metallen $10^{14} - 10^{15} \frac{1}{s}$ angeben [Sme83]. Abschließend sei noch zu bemerken, dass die obigen Gleichungen noch nicht beinhalten, dass die Positronen je nach thermischer Energie und Potentialtiefe der Falle aus dieser auch wieder entkommen können.

Dies wird als „Detrapping“ bezeichnet und wird in den Ratengleichungen durch einen zusätzlichen Term $\pm\delta \cdot C \cdot n_v$ berücksichtigt. Dabei bezeichnet δ die Rate für das „Detrapping“.

Oft interessiert man sich nur für die Änderungen der Kristalldefekte wie ihre Konzentration und betrachtet dann die mittlere Positronenlebensdauer:

$$\bar{\tau} = \sum_{i=0}^k I_i \cdot \tau_i.$$

Der Grund liegt in der geringeren Empfindlichkeit gegenüber den Prozessen beim Fitten.

4.2.2 PALS bei tiefen Temperaturen

Die (mittlere) Positronenlebensdauer ist eine temperaturabhängige Größe, wobei die Abhängigkeit und die Gründe dafür erstmals in den 60er Jahren untersucht wurden. Ich werde kurz allgemein auf die Temperaturabhängigkeit eingehen bevor ich das Verhalten der mittleren Lebensdauer bei tiefen Temperaturen im Bezug auf tiefe und flache Fallen eingehen werde. MacKenzie et al. untersuchten mehrere reine Metalle in einem Temperaturbereich hinsichtlich ihrer Lebensdauer und schlugen vor, dass die Leerstellen für den in Abbildung 4.10 gezeigten Verlauf verantwortlich seien [Ken67]. Nur wenig später lieferten Bergersen und Stott die zugehörige Erklärung [Ber69]: Erst steigt die mittlere Lebensdauer aufgrund von Leerstellenbildung proportional zur Leerstellenkonzentration, die folgendem Gesetz folgt: $C = B \cdot e^{-\frac{\phi}{k_B T}}$. Dabei bezeichnet B einen materialabhängigen Vorfaktor und beträgt ungefähr eins für Metalle und ϕ die Leerstellenbildungsenergie, die für z.B. Aluminium 0,77 eV beträgt. Damit wird jedoch nicht das Abflachen der Messwerte erklärt. Dies wurde jedoch damit begründet, dass ab einer kritischen Leerstellenkonzentration schon so viele Positronen in Leerstellen und entsprechend nur noch wenige im defektfreien Gitter eingefangen werden und eine weitere Bildung von Leerstellen somit keinen Einfluss mehr ausübt (Sättigungseffekt). Bei sehr tiefen Temperaturen würde man auch einen Verlauf nach dem obigen Gesetz erwarten, jedoch zeigten Messungen von Schultz et al. an reinem Aluminium von 85 mK bis 77 K keine Temperaturabhängigkeit. Dort herrscht keine Temperaturabhängigkeit, da die thermische Gitterausdehnung, die zu einer Erhöhung der Lebensdauer führt, in diesem Temperaturbereich viel zu gering bzw. vernachlässigbar ist [Sch83].

In Legierungen spielen jedoch neben Leerstellen auch Fremd- bzw. Legierungsatome eine Rolle als Positronenfalle. Dabei können prinzipiell auch Kombinationen zwischen Leerstellen und Fremdatomen auftreten. Cluster bezeichnen dabei kleine ungeordnete Ausscheidungen, die aus Leerstellen und Fremdatomen bestehen. Abbildung 4.11 zeigt das Potential einer Leerstelle, einem Cluster aus Fremdatomen und einem Cluster mit enthaltender Leerstelle. Dabei können natürlich auch unterschiedliche Atomsorten ein Cluster bilden und außerdem mehrere Leerstellen im Cluster enthalten sein. Das Potential einer Leerstelle liegt im Bereich 1 eV, weswegen es den Positronen bei niedrigen thermischen Energien nicht möglich ist diese nach Einfang wieder zu verlassen. Fremdatome erzeugen dagegen Potentiale in der Größenordnung von 10 meV. Die Positronen

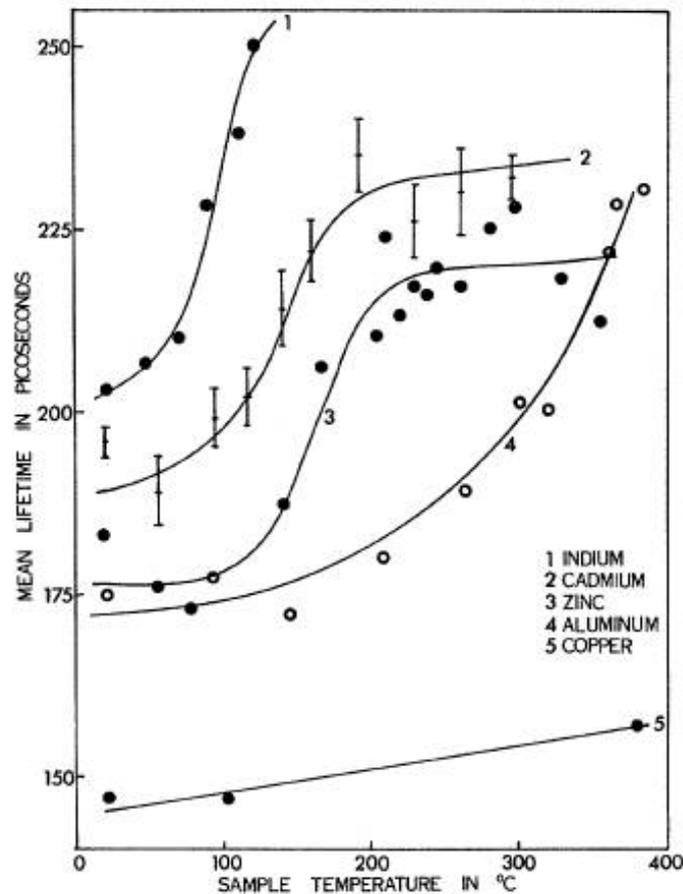


Abbildung 4.10: Temperaturabhängigkeit der mittleren Lebensdauer verschiedener Metalle in Abhängigkeit der Temperatur gemessen von MacKenzie et al. Deutlich zu sehen ist der exponentielle Anstieg der Lebensdauern aufgrund der Bildung von Leerstellen. Das spätere Abknicken der Kurve könnte als Sättigungseffekt des Einfangs erklärt werden. Bei Aluminium tritt dieser Effekt erst außerhalb des Messbereiches auf. [Ken67].

können bei nicht zu kleinen Temperaturen aus ihnen entkommen („Detrapping“). Fallen, deren Potential weitaus größer als die thermische Energie des Positrons ist, werden als tiefe Fallen bezeichnet. Leerstellen bieten einem Positron immer eine tiefe Falle, da ihr Potential über $\frac{3}{2}k_B T$ einer thermischen Temperatur von 7700 K entspricht. Fremdatome dienen als flache Fallen, falls eine Messung nicht bei sehr niedrigen Temperaturen durchgeführt wird (bei 10 meV wären das Temperaturen unter 77 K). Dann werden sie nämlich zu flachen Fallen. Wie in der Einleitung schon gesagt wurde, besteht das Ziel dieser Diplomarbeit zu untersuchen, ob flache Fallen in den jeweiligen Proben mit Hilfe der Lebensdauerermessung zu entdecken sind. Dazu muss man sich überlegen wie die mittlere Lebensdauer sich in Abhängigkeit der Temperatur bei Vorliegen von flachen

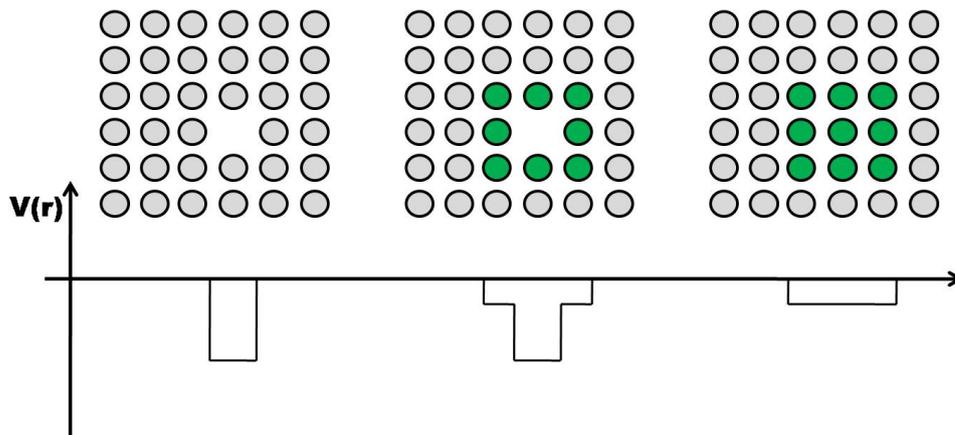


Abbildung 4.11: Das Potential einer Leerstelle (a), einer Leerstelle mit Fremdatomen umgeben (b) und eines Clusters aus Fremdatomen (c). Die Fremdatome sind in grün, die Matrixatome in grau gekennzeichnet. Eine Leerstelle erzeugt aufgrund der großen Potentialtiefe von etwa 1 eV eine tiefe Falle, während die Fremdatome mit einigen meV bei nicht zu tiefen Temperaturen eine flache Falle hervorrufen.

Fallen verhält. Die Abbildung 4.12 zeigt diesen zu erwarteten Verlauf der mittleren Le-

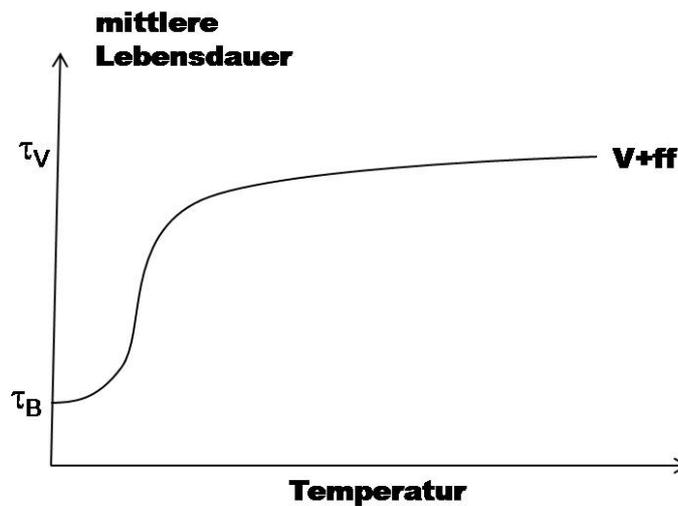


Abbildung 4.12: Der Verlauf der Lebensdauer bei Existenz flacher Fallen und Leerstellen. Bei höheren Temperaturen tragen hauptsächlich die Leerstellen zum Positroneneinfang bei. Bei niedrigen Temperaturen werden aus flachen Fallen aufgrund der immer kleiner werdenden thermischen Energie der Positronen tiefe Fallen. Da die Fremdatome eine kleinere Lebensdauer als Leerstellen besitzen, sinkt die mittlere Lebensdauer und man beobachtet dadurch die abgeflachte Stufe in dem Graphen.

bensdauer, wenn sich sowohl Leerstellen als auch flache Fallen in der Probe befinden. Bei höheren Temperaturen tragen hauptsächlich die Leerstellen mit ihrer im Vergleich zum Bulk recht hohen Lebensdauer zum Positroneneinfang bei. Geht man dann zu niedrigen Temperaturen über, so werden aus flachen Fallen aufgrund der immer kleiner werdenden thermischen Energie der Positronen tiefe Fallen. Da die Fremdatome eine kleinere Lebensdauer als Leerstellen besitzen, sinkt die mittlere Lebensdauer und man beobachtet dadurch die abgeflachte Stufe in dem Graphen. Bei Halbleitern wurden flache Fallen schon oft untersucht und auch gefunden (s. z.B. [Saa89]). Über Aluminium-Legierungen ist darüber in der Literatur nichts zu finden.

Im nächsten Kapitel werde ich den Aufbau des Kryostaten beschreiben, da zu diesen Messungen sehr tiefe Temperaturen benötigt werden.

5 Aufbau des Experiments

5.1 Der Kryostat

Ein Kryostat dient der Kühlung, wobei es möglich ist, sehr tiefe Temperaturen längere Zeit konstant zu halten. Der hier verwendete Kryostat wird mit flüssigem Helium, was eine Temperatur von $4,2\text{ K}$ besitzt, gespeist. Es handelt sich dabei um einen Verdampfungskryostaten, der über die abgeleitete Verdampfungsenergie des Heliums eine Kühlung ermöglicht. Auf dem Foto 5.1 sieht man den Kaltkopf des Kryostaten, im unteren Bildbereich den Heliumeingang und -ausgang. Zur Erhöhung der Temperatur ist eine Gegenheizung nötig, die mit dem im Foto sichtbaren 25 W -Lastwiderstand realisiert wurde. Durch Wärmeaustausch mit der Umgebung (Raumtemperatur) des Kryostaten war eine möglichst gute Abschirmung desjenigen sehr wichtig. Dazu dienten die fünf Kupferstäbe, die mit Superisulationsfolie umwickelt wurden. Stets wurde Kupfer wegen seiner guten Wärmeleitfähigkeit für Bauteile verwendet, wenn dort ein Wärmeaustausch erforderlich war. Außerdem wurde der Kaltkopf mit einem Isolierkessel (s. Abbildung 5.2) umgeben und ein Vakuum von $\approx 10^{-5}\text{ mbar}$ mit Hilfe einer Vorvakuum- und einer Turbopumpe erzeugt, was einerseits ebenfalls der Isolierung diente und andererseits dadurch auch die Feuchtigkeit abgepumpt wurde, um ein Vereisen der einzelnen Bauteile zu vermeiden. Der in den oberen Bildrand des Fotos 5.1 herausragende Kupferstab enthielt eine Gewindebohrung, in die der Probenhalter reingeschraubt werden konnte. Dieser ist auf dem Bild 5.3 schematisch dargestellt. Dabei wurde in einen Kupferzylinder eine Aussparung für das Probensandwich gefräst und auf den Zylinder ein weiterer Zylinder gelötet, in welchem ein Loch gebohrt wurde. In dieses wurde ein glasfaserverstärkter Kunststoffstab geklebt, der zum einführen des Probenhalters diente. Da der Kleber bei tiefen Temperaturen zerbröckeln würde, wurde er mit Metallspäne vermengt.

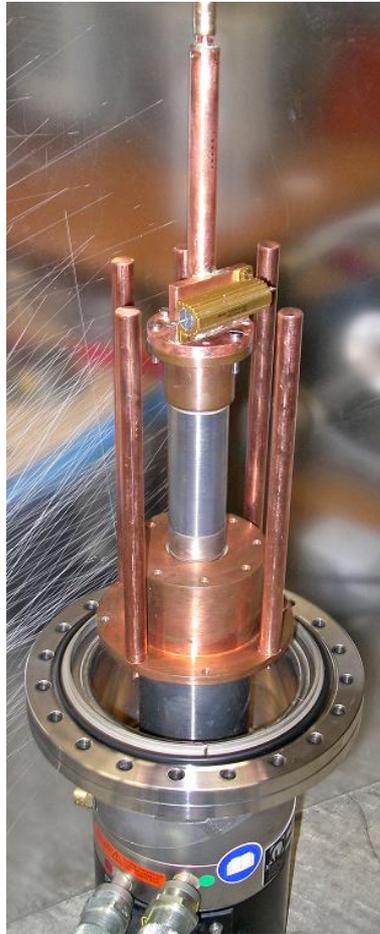


Abbildung 5.1: Das Foto zeigt den Kaltkopf des Kryostaten, wobei unten auf dem Bild der Heliumeingang und -ausgang zu sehen ist. Um die fünf angeschraubten Kupferstäbe wurde anschließend Superisulationsfolie gewickelt, was beides der Abschirmung diente. Zwischen ihnen sieht man den zum Heizen verwendeten 25W-Leistungswiderstand (goldfarben) und in das in den oberen Bildrand herausragende Kupferrohr wurde der in Abbildung 5.3 dargestellte Probenträger geschraubt.



Abbildung 5.2: Der Kaltkopf wurde mit einem Isolierkessel umgeben und zur weiteren Isolierung und dem Entziehen der Feuchtigkeit (verhindert die Vereisung der einzelnen Bauteile) ein Vakuum von $\approx 10^{-5}$ mbar mit einer Vorvakuumpumpe und einer Turbopumpe erzeugt. Diese wurden auf der auf dem Foto abgewandten Seite des Kessels angebracht, an der sich ebenfalls die Elektrodurchführung für die Spannungsversorgung des Leistungswiderstandes befand.



Abbildung 5.3: Der Probenhalter besteht aus einem Kupferzylinder (2), in dem eine Aussparung für das Probensandwich geätzt wurde. Dieser ist mit einem weiteren Kupferzylinder (3) über eine Schweißnaht verbunden, wobei dieser eine mit Kleber-Metallspäne-Mischung gefüllte Bohrung besitzt, in der ein glasfaserverstärkter Kunststoffstab (1) befestigt ist. Diese Anordnung kann über ein Schraubengewinde (4) in den Kryostaten eingebracht werden.

5.2 Messanordnung

Die Messanordnung ist in der Abbildung 5.4 schematisch wiedergegeben. Die Heizspan-

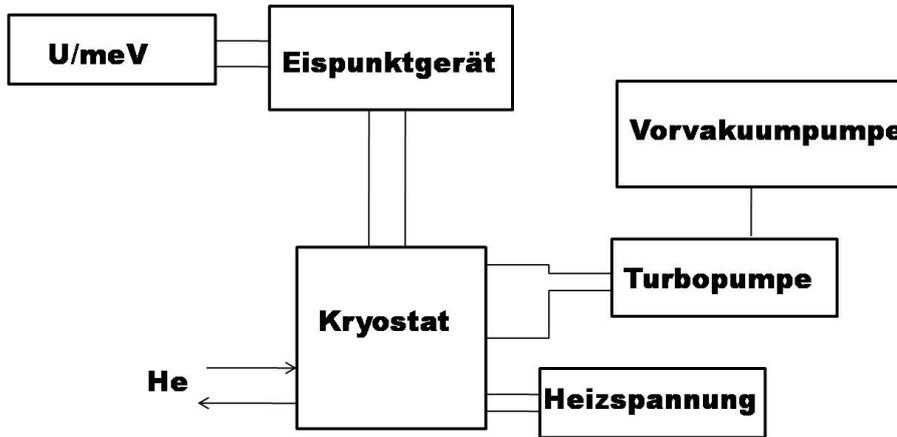


Abbildung 5.4: Der Kryostat wird mit flüssigem Helium gespeist. Die gewünschte Temperatur wird mit Hilfe der Heizspannung (Lastwiderstand) eingestellt und in Form einer Thermospannung am Messgerät in meV abgelesen. Zwischen diesem und den Thermoelementen wurde ein Peltier-Eispunktgerät zwischengeschaltet, das die für die Thermoelemente nötige Vergleichstemperatur von 0°C liefert. Zwei Pumpen sorgen für das nötige Vakuum zur Isolierung und zum Entziehen von z.B. Feuchtigkeit. Nicht eingezeichnet sind die beiden Detektoren und die Elemente des Fast-Slow-Kreises

nung versorgt den Lastwiderstand mit Strom und dient somit der Einstellung der jeweiligen Messtemperatur. Diese wurde über eine Thermospannung gemessen, wobei Gold-Eisen-Thermoelemente verwendet wurden. Ein Thermoelement wurde am Kaltkopf angebracht und eins um den Probenhalter gewickelt. Dabei wurde ein Peltier-Eispunktgerät zwischen den Thermoelementen und einem Spannungsmessgerät zwischengeschaltet, welches die nötige Vergleichstemperatur lieferte. Diese betrug 0°C mit einer Genauigkeit von $0,01^{\circ}\text{C}$ laut Hersteller. Die Thermospannung musste stets in eine Temperatur umgerechnet werden. Dazu wurde sie in Abhängigkeit von drei bekannten Temperaturen gemessen (0°C , die das Eispunktgerät liefert, Wasser mit einer Temperatur von 24°C und 196°C flüssiger Stickstoff) und linear gefittet. Das Diagramm 5.5 zeigt die Thermospannung in Abhängigkeit der Temperatur. Die Spannung und die Temperatur lassen sich folgendermaßen umrechnen:

$$T = -52,864 \frac{\text{K}}{\text{mV}} \cdot U + 273,111\text{K}. \quad (5.1)$$

Die beiden Detektoren sind in der schematischen Abbildung ?? nicht eingezeichnet, jedoch auf dem Bild 5.6 abgebildet. Sie stehen in einem 90° -Winkel zueinander, um die Detektion von rückgestreuten Quanten zu vermeiden. Die Signale der Anode und einer der Dynoden wird dann zum Fast-Slow-Kreis, der gemäß Abbildung 4.8 aufgebaut

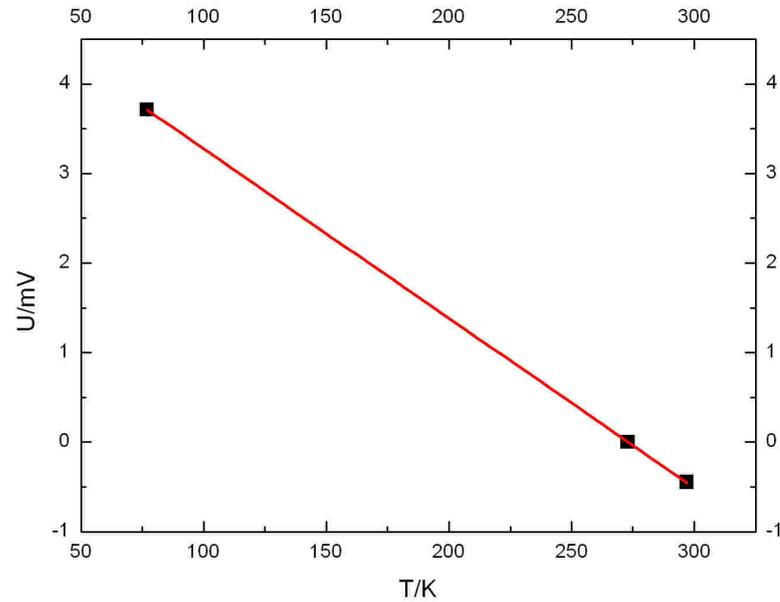


Abbildung 5.5: Die Thermospannung U wurde in Abhängigkeit bekannter Temperaturen T zur Eichung des Thermoelements gemessen. Als Temperaturen wurden 0°C (273K) des Eispunktgerätes, die 196°C (77K) von flüssigem Stickstoff und Wasser mit einer Temperatur von 24°C (297K) betrachtet. Die Messpunkte wurden dann linear gefittet.



Abbildung 5.6: Das Foto zeigt die beiden Detektoren. Sie bilden einen rechten Winkel, damit keine rückgestreuten Annihilationsquanten detektiert werden. Der Kryostat wurde derart erhöht, dass sich die Probe auf gleicher Höhe mit den Detektoren befand.

ist. Über einen PC lassen sich die jeweiligen Messungen starten und stoppen sowie die Spektren speichern.

5.3 Die Proben

Von den einzelnen Legierungen wurden jeweils zwei Proben mit der Geometrie von $10 \cdot 5 \cdot 1 \text{ mm}^3$ zugeschnitten und geschliffen. Diese Proben wurden dann im Ofen unter Argondurchfluss eine halbe Stunde lösungsgeglüht und ausgelagert. Die Auslagerungszeit und Temperatur wurde dabei so gewählt, dass sich die Phase der höchsten Härte bildet. Der Prozess des Glühens und Auslagerns ist der Abbildung 5.7 zu entnehmen. Dabei

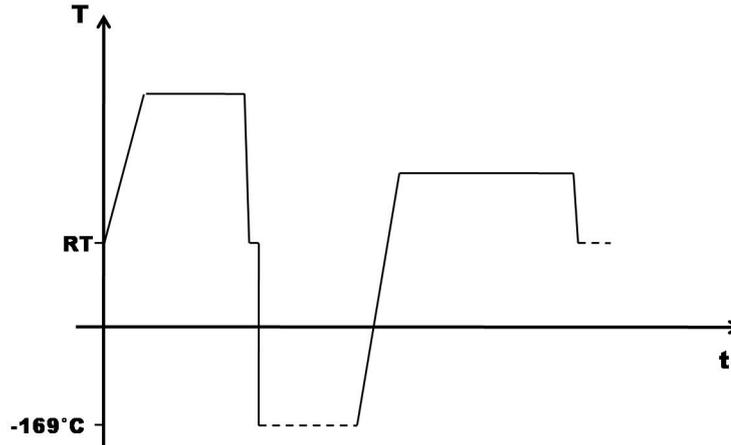


Abbildung 5.7: Die Temperaturbehandlung der Proben war abhängig vom Legierungstyp, jedoch wurden alle Proben erst eine halbe Stunde ausgeglüht, auf Raumtemperatur (RT) abgeschreckt und möglichst schnell in flüssigem Stickstoff zwischengelagert. Die Auslagerung folgte dann mit abschließendem Abschrecken und weiterem Lagern in Stickstoff. Die Temperatur- und Zeit-Achse sind nicht maßstabsgerecht gezeichnet.

wurde stets die Probe ausgeglüht, in Wasser abgeschreckt und bis zum Auslagern in flüssigem Stickstoff zwischengelagert um unkontrollierte Aushärtung zu vermeiden. Nach dem Auslagern wurde die Probe bis zur Messung entweder bei Raumtemperatur oder in flüssigem Stickstoff aufbewahrt. In Tabelle 5.1 sind die einzelnen Vorbehandlungen

Legierung	T_{Glueh}	T_{Lag}	t_{Lag}	Phase
AlCu _{4,0}	495°C	100°C	2h	GP(II)
AlCu _{2,0} Mg _{1,8} (2024)	495°C	180°C	1/2h	GPB
AlMg _{0,42} Si _{0,41} (H)	560°C	190°C	4h	β''

Tabelle 5.1: Die Tabelle zeigt die Vorbehandlung der drei verwendeten Proben und zwar Temperaturen des Lösungsglühens T_{Glueh} und des Auslagerns T_{Lag} sowie die Auslagerungszeiten t_{Lag} . Dabei wurden die in der letzten Spalte angegebenen Ausscheidungen eingestellt, die die höchste Härte zeigen.

aufgelistet. Die tiefgestellte Zahl hinter dem chemischen Element bezeichnet dabei den

atomaren Anteil des Elementes in Prozent. Die AlCuMg-Legierung war eine technische Legierung - enthält also auch noch andere Legierungselemente, aber in sehr geringer Konzentration - und wird mit „2024“ bezeichnet. Wenn im weiteren von der „H-Probe“ die Rede ist, so ist die AlMgSi-Probe gemeint.

6 Vorabmessungen zur Eichung

6.1 Eichung des Zeitkanals

Im Spektrum, welches ausgegeben wird, wird nicht die Zählrate in Abhängigkeit von der Zeit angegeben sondern in Abhängigkeit vom Kanal. Das bedeutet, dass man eine Zuordnung der Kanäle zu den jeweiligen Zeiten braucht bzw. die Kanalbreite in Einheiten von Sekunden. Dazu werden $\gamma - \gamma$ -Koinzidenzen der 511 keV-Quanten gemessen und verschiedene Verzögerungskabel (5,16 ns, 10,24 ns und 15,28 ns) zwischen Start- und Stoppeingang des TAC geschaltet. Dadurch erhält man Peaks an verschiedenen Punkten des Spektrums. Das Diagramm 6.1 zeigt den (linearen) Zusammenhang. Die Steigung

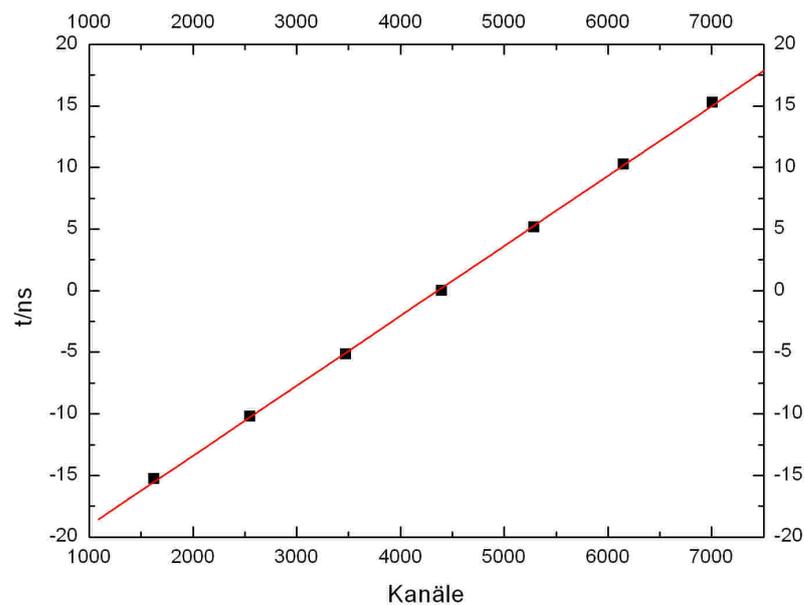


Abbildung 6.1: Eichung der Zeitkanäle: Mit Hilfe von Verzögerungskabeln wurde der (lineare) Zusammenhang zwischen Kanal und Zeit bestimmt und mit einer Geraden gefittet.

von 5,68 ps wurde in das zur Auswertung der Lebensdauer verwendete Programm eingegeben, welches dann automatisch die Zeitachse ausgibt.

6.2 Quellkorrektur

Die Quellkorrektur ist nötig, da nicht alle Positronen in der zu untersuchenden Probe zerstrahlen. Denn es existieren noch andere Zerfallsorte, die aufgrund ihres Anteils am Lebensdauerspektrum berücksichtigt werden müssen. So kann das Positron direkt in der Quelle, also in dem hier verwendeten NaCl annihilieren oder auch in der Folie (hier: Aluminium), in der die Quelle eingebettet ist. Die dritte Möglichkeit besteht darin, dass Positronen in Zwischenräumen (Quelle-Probe) bzw. an Grenzflächen zerstrahlen. Dabei kommt es vorher zur Bildung eines Positroniums [Sta96]. Diese drei Prozesse besitzen unterschiedliche Lebensdauern mit unterschiedlichen Intensitäten. Der Arbeitsvorgang besteht in der Aufnahme von Lebensdauerspektren mehrerer Proben, deren Lebensdauern gut bekannt sind (reine Metalle), mit der jeweiligen Quelle. Hier wurden drei Messungen durchgeführt mit Aluminium (160 ps), Kupfer (110 ps) und Nickel (100 ps). Die jeweiligen Lebensdauerspektren wurden mit den Parametern der drei die Quelle betreffenden Zerstrahlungsmöglichkeiten gefittet, wobei die (Quell-)Parameter so lange variiert wurden bis die Fit-Funktion die Lebensdauer des Probenmaterials lieferte. Diese Quellparameter unterscheiden sich von Probe zu Probe, da speziell die Rückstreuung materialabhängig ist. Deshalb werden die Parameter so gewählt, dass sie zu allen drei untersuchten Metallen einen möglichst guten Fit liefern.

	τ [ps]	I
Folie	160	0,15
Salz	314	0,08
Positronium	1300	-

Tabelle 6.1: Die Quellparameter τ und I, die für Al, Cu und Ni für die drei Quellkorrekturen bestimmt worden sind. Die Intensität des Positroniumanteils wurde als freier Parameter offen gelassen.

Dabei wurden die in der Tabelle 6.1 stehenden Werte ermittelt. Die Intensität des Positroniumanteils wird dabei als freier Parameter offen gelassen, da speziell dieser sehr von der Probenoberfläche abhängt, jedoch meist kleiner als 0,5% ist.

7 Ergebnisse

Es wurden die Spektren über einen Temperaturbereich bis 300 K aufgenommen, wobei die niedrigste Temperatur, die der Kryostat liefern konnte, 43 K betrug. Da die Thermospannung stets ein wenig schwankte, wurde der Fehler der Temperatur großzügig auf $2,5\text{ K}$ gesetzt. Der Fehler der mittleren Lebensdauer wurde auf 2 ps geschätzt.

Hier nun die Messergebnisse der drei Legierungen:

- AlCu-Legierung: Die AlCu-Legierung wurde bei neun Temperaturen gemessen. Die Werte der Lebensdauern sind im Diagramm 7.1 graphisch dargestellt. Die Lebens-

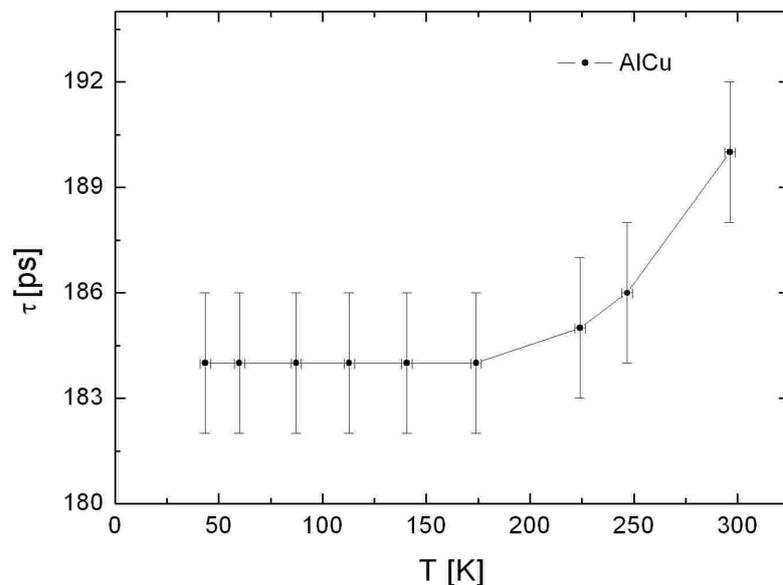


Abbildung 7.1: Die mittlere Lebensdauer der AlCu-Probe beträgt bis 150 K konstante 184 ps und steigt dann auf 190 ps bei Raumtemperatur. Zumindest der Bereich bis 170 K zeigt nicht den Temperaturverlauf einer flachen Falle.

dauer bleibt bis etwa 150 K konstant bei 184 ps , steigt dann leicht an auf 190 ps bei Raumtemperatur. Dabei sind die Fehlerbalken jedoch zu beachten, weswegen man erst durch den letzten Messpunkt wirklich auf einen Anstieg schließen kann. Der im Bild 4.12 gezeigte Verlauf, den man bei Anwesenheit flacher Fallen erwarten würde, kann man in diesem gemessenen Temperaturbereich nicht erkennen.

- AlCuMg-Legierung: Da das Aufnehmen der Lebensdauerspektren der AlCu-Legierung bei neun Temperaturen recht viel Zeit in Anspruch nahm, wurden bei der AlCuMg-Legierung nur drei Messpunkte gewählt, um anhand derer schon abzuschätzen, ob flache Fallen sichtbar sein würden. Das Ergebnis zeigt das Diagramm 7.2. Bei

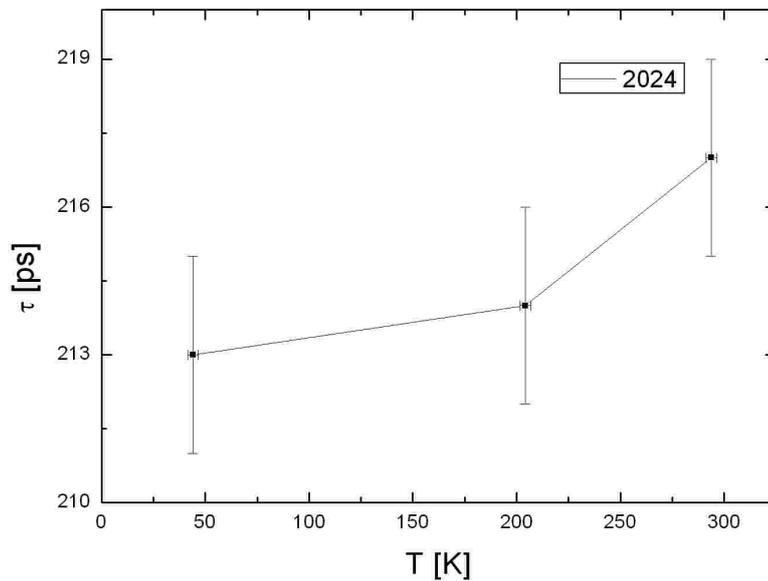


Abbildung 7.2: Bei der AlCuMg-Legierung wurden nur drei mittlere Lebensdauern aufgenommen und man erkennt wie bei der AlCu-Probe erst zu Raumtemperatur hin einen Anstieg der Lebensdauer, der aber geringer ausfällt.

44 K wurde die Lebensdauer zu 213 ps bestimmt, bei 200 K zu 214 ps. Diese beiden Zeiten liegen viel zu nah beieinander, um dazwischen einen Übergang von tiefen zu flachen Fallen zu erwarten. Der dritte Messpunkt von 217 ps bei Raumtemperatur könnte wie bei der AlCu-Legierung auf einen Anstieg der Lebensdauer hinweisen.

- AlMgSi-Legierung: Da die beiden zuvor untersuchten Legierungen keinen direkten Hinweis auf flache Stellen geben, wurde die ausgelagerte AlMgSi-Legierung nochmal gegläht und direkt nach Abschrecken und Zwischenlagern in Stickstoff vermessen, in der Hoffnung, dass im abgeschreckten Zustand etwas zu erkennen sein würde. Es wurden wieder drei Temperaturen ausgewählt und es ergaben sich die in Diagramm 7.3 dargestellten Lebensdauern. Hier erkennt man einen recht großen Anstieg und zwar schon bei sehr niedrigen Temperaturen. Die Positronenlebensdauer steigt dabei von 211 ps bei 45 K um 4 ps auf 215 ps bei 69 K und danach auf 223 ps bei 200 K. Anscheinend handelt es sich hier um eine flache Falle.

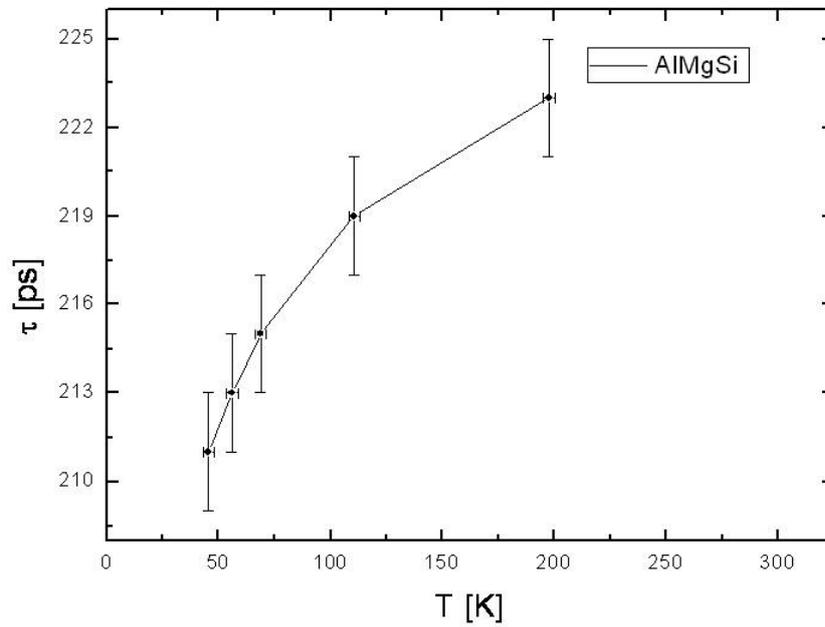


Abbildung 7.3: Bei der AlMgSi-Probe erkennt man einen recht großen Anstieg und zwar schon bei sehr niedrigen Temperaturen. Die Positronenlebensdauer steigt dabei von 211 ps bei 45 K um 4 ps auf 215 ps bei 69 K und danach auf 223 ps bei 200 K. Hier scheint also eine flache Falle vorzuliegen.

Im nächsten Kapitel werde ich auf die Interpretation dieser Ergebnisse eingehen.

8 Diskussion

Im Temperaturbereich von $40 - 200\text{ K}$ sieht man im Gegensatz zu der AlCu- und der AlCuMg-Legierung bei der AlMgSi-Legierung einen recht großen Anstieg. Man muss sich also überlegen, warum man dort den Übergang von tiefen zu flachen Fallen beobachten konnte, bei den anderen die Lebensdauer jedoch konstant blieb. Dies könnte einerseits an den unterschiedlichen Legierungsatomen liegen, andererseits an der Temperaturbehandlung, da die AlMgSi-Legierung nicht ausgehärtet wurde, sondern direkt nach Abschrecken gemessen wurde. Möglicherweise haben auch beide Unterschiede einen Einfluss auf die Messungen gehabt. Ich werde später darauf noch weiter eingehen.

Des Weiteren erfordert der Anstieg der Lebensdauern der AlCu- und der AlCuMg-Legierung zu Raumtemperaturen hin Erklärungsbedarf. Könnte der Anstieg ein Hinweis auf flache Fallen sein oder ist er durch einen anderen Effekt zu erklären? Auf diese Möglichkeiten werde ich in diesem Kapitel noch zu sprechen kommen.

Die erste Feststellung, die man treffen kann, besteht darin, dass die Werte der gemessenen Lebensdauern unabhängig vom Temperaturverlauf erst einmal realistisch sind. Die mit Hilfe numerischen Simulationen berechneten Werte der reinen Metalle sind der Tabelle 8.1 zu entnehmen. Dabei sind die Lebensdauern von Al, Cu, Mg und Si jeweils

Material	Lebensdauer ohne Leerstelle	Lebensdauer mit Leerstelle	Gitterkonstante	Gitterstruktur
Aluminium (Al)	167,70 ps	244,24 ps	$7,6524 a_0$	fcc
Kupfer (Cu)	108,75 ps	170,04 ps	$6,8308 a_0$	fcc
Magnesium (Mg)	233,02 ps	298,88 ps	$a = b = 6,0649 a_0$ $c = 9,8470 a_0$	hpc
Silizium (Si)	217,51 ps	251,58 ps	$10,2574 a_0$	Diamant

Abbildung 8.1: Berechnete Lebensdauern in reinem Al, Cu, Mg, Si, jeweils ohne und mit Leerstellen und die zugehörigen Gitterkonstanten und -strukturen aus [Kor07].

ohne und mit Leerstelle angegeben.

Um einen Hinweis zu finden, warum man in den ersten beiden untersuchten Legierungen eine konstante Lebensdauer im Bereich $40 - 200\text{ K}$ gemessen hat und die Lebensdauer der AlMgSi-Legierung dagegen stark anstieg, ist die Betrachtung der Bindungsenergien

der Positronen mit verschiedenen möglichen Fallen unumgänglich. Berechnet man die Differenz der einzelnen Bindungsenergien von der des defektfreien Aluminiumgitters, so erhält man die Potentialtiefe und über $\Delta E_{Bind} = \frac{3}{2}k_B T$ die zugehörige thermische Energie. Die Werte sind der Tabelle 8.1 zu entnehmen. Für Fallen, die Silizium enthalten,

Falle	$\Delta E_{Bind}/\text{eV}$	E_{therm}
Al-bulk	0	0
Al-vac	2,129	16479
0V1Cu	0,011	85
0V4Cu	0,056	433
0V5Cu	0,073	565
GP2	0,628	4861
GP1	0,612	4737
0V1Mg	0,010	77
0V1Mg1Cu	0,030	232
Mg-Cu-Co-Cl.	0,404	3127
0V2Mg2Cu	0,056	433
S'' -Bulk	1,413	10937
S-Bulk	1,657	12825
β -Bulk	4,276	33097
β'' -Bulk	2,912	22539

Tabelle 8.1: Die Differenz der Bindungsenergie mit entsprechender thermischer Energie für einige Fallen. Die Werte entstammen numerischen Simulationen [Kor08].

wurden noch keine Werte berechnet. Deswegen können nur Aussagen über einzelne Mg-Atome als Fallen getroffen werden. Diese müssten sich nach den 10 *meV* aus der Tabelle bei etwa 77 *K* zu flachen Fallen umwandeln. Aufgrund der geringen Anzahl von Messpunkten kann dies nicht sicher bestätigt werden, jedoch wäre es eine Erklärung für den Anstieg der Lebensdauer in diesem Temperaturbereich. Da diese Legierung direkt nach Abschrecken gemessen worden war, deutet dies auf die Anwesenheit von Magnesium-Clustern hin, die sich zusammen mit Silizium-Clustern auf Vorschlag von beispielsweise [Edw98] und [Buh04] nach Abschrecken bilden. Interessant wäre es, diese Legierung weiter zu untersuchen und dabei den Magnesium- und Silizium-Gehalt zu variieren.

Aufgrund der thermischen Gitterausdehnung verringert sich der Atomabstand in einem Gitter und somit die Elektronendichte im Kristall. Deshalb vergrößert sich die Lebensdauer unabhängig von anderen Effekten. Auch in reinen Metallen lässt sich dieser Effekt beobachten. So ergaben die Lebensdauerermessungen von Schultz et al. wie in Abschnitt 4.2.2 schon beschrieben, dass mit Hilfe des linearen Ausdehnungskoeffizienten die aufgenommenen Messwerte sehr gut fitten lassen [Sch83]. Da man bei der AlCu-Legierung und (ansatzweise) bei der AlCuMg-Legierung einen Anstieg der Lebensdauer beobach-

ten kann, stellt sich die Frage, ob dieser auch mit Hilfe der thermischen Ausdehnung des Gitters erklärt werden kann. Dazu ist es nötig sich erst zu überlegen wie groß dieser Einfluss auf die Lebensdauer ist. Er lässt sich numerisch berechnen, wobei ein Ausdehnungskoeffizient von $20 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$ angenommen wurde. Das Ergebnis besagt, dass man eine aufgrund der thermischen Gitterausdehnung erhöhte Lebensdauer von 2,4 ps zwischen 0 K und 300 K erhält ([Kor08]). Nun beträgt der Anstieg der Lebensdauer von AlCu in dem Bereich 6 ps, d.h. dieser ist nicht alleine mit der thermischen Ausdehnung des Gitters zu erklären, was im Diagramm 8.2 graphisch dargestellt ist. Deswegen könn-

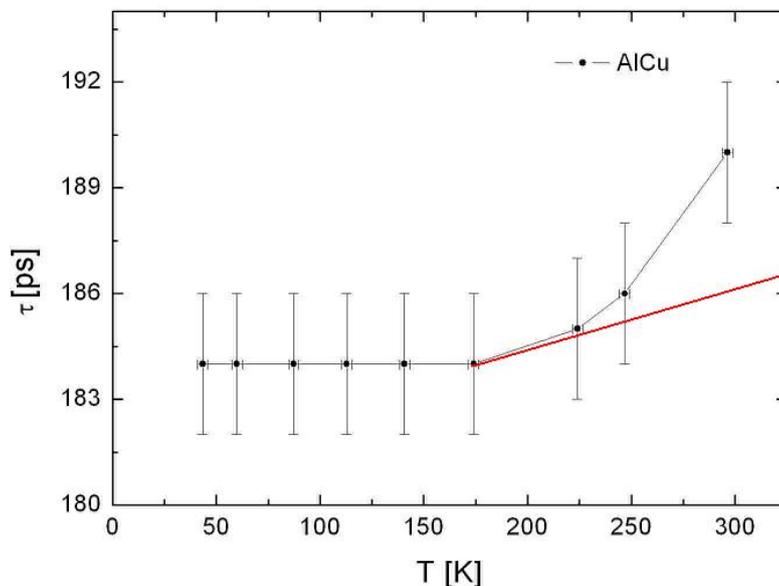


Abbildung 8.2: In das Diagramm von AlCu wurde eine rote Gerade gezeichnet, die angibt, um wieviel sich die mittlere Lebensdauer aufgrund der thermischen Gitterausdehnung erhöht. Dies sind nach Berechnungen 2,4ps, was jedoch den gemessenen Anstieg von 6ps nicht erklären kann. Es muss sich also noch um einen zusätzlichen Effekt handeln.

te der Anstieg der Lebensdauer auf eine flache Falle deuten, die das Positron erst bei Temperaturen ab 300 K sieht. Wie der Tabelle 8.1 zu entnehmen ist, entspricht eine thermische Energie von 433 K der Bindungsenergie von einer Ausscheidung aus vier Kupfer-Atomen ohne Leerstelle. Dies ist nach der Literatur auch zu erwarten, da nach Abschrecken Leerstellen-Kupfer-Paare vorliegen und die Leerstellen dann durch Auslagern gelöst werden und sich nach und nach Kuperplättchen bilden, die keine Leerstelle mehr enthalten (s. z.B. [Som02]).

Für weitere und sicherere Aussagen sind jedoch weitere Messungen nötig, ebenfalls bei der AlCuMg-Legierung. Diese müssten über Raumtemperatur hinausgehen, auch wäre

es sinnvoll bei noch tieferen Temperaturen Messungen durchzuführen, wozu jedoch eine Optimierung des Kryostaten bzgl. der Wärmeabschirmung verlangen würde. Auch müsste man mal nach direkt nach Abschrecken die Proben einbauen und die Legierungsanteile verändern.

9 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Untersuchung von Aluminiumlegierungen mit Hilfe der Positronenannihilationsspektroskopie unter dem Aspekt, ob deren Frühstadien flache Positronenfallen enthalten. Die genauen Strukturen der Frühstadien sind nämlich teilweise noch unverstanden und werden in der Literatur kontrovers diskutiert. Deswegen könnten Messungen bzgl. flacher Fallen dazu beitragen weitere Informationen über die Ausscheidungen zu erhalten. Solche Untersuchungen wurden bisher im Wesentlichen nur an Halbleitern durchgeführt.

Die Messungen waren auch mit der Konstruktion und dem Aufbau eines Kryostaten verbunden, da der Übergang der Fallen von tiefen zu flachen bei sehr niedrigen thermischen Energien der Positronen zu erwarten war. Nach dem Aufbau des Kryostaten waren Lebensdauermessungen ab einer Temperatur von 43K möglich.

Es wurden jeweils eine AlCu-, eine AlCuMg- und eine AlMgSi-Legierung untersucht und mittlere Lebensdauern bei verschiedenen Temperaturen bis hin zu Raumtemperatur ermittelt. Dabei deuteten die Messergebnisse der AlMgSi-Probe auf flache Fallen hin. Da diese Probe direkt nach Abschrecken gemessen worden war, könnte es sich dabei um Magnesium- und Silizium-Cluster handeln. Die anderen beiden Legierungen zeigten einen Anstieg der Positronenlebensdauer erst zu Raumtemperatur hin, der jedoch nicht alleine mit der thermischen Gitterausdehnung erklärt werden konnte. Auch hier scheint es sich um flache Fallen zu handeln.

Um genauere Aussagen über die Fallen zu treffen, sind Messungen bei weiteren Temperaturen und Legierungen nötig. Auch die Dopplerverbreitungsspektroskopie würde sich hier noch anbieten, da sie Informationen über die chemische Umgebung der Falle liefert. Aufgrund dessen, dass derartige Untersuchungen zu flachen Fallen in Aluminiumlegierungen in der Literatur nicht zu finden sind, war es vor dieser Arbeit unklar, ob man überhaupt flache Fallen beobachten würde. Diese Arbeit hat also gezeigt, dass es sich lohnt hier weiter zu forschen.

10 Danksagung

Ich danke PD Torsten Staab für die Vergabe dieser interessanten Diplomarbeit und die gute Betreuung, die selbst die Entfernung Bonn-Würzburg überbrücken konnte, was nicht selbstverständlich ist und ihn sicherlich auch Mühen und Zeit gekostet hat.

Des Weiteren danke ich Prof. Karl Maier für die Übernahme des Koreferats, für die Hilfe bei der Konstruktion und dem Bau des Kryostaten und für die Atmosphäre, die er in seiner Arbeitsgruppe geschaffen hat.

Ich danke allen Gruppenmitgliedern, besonders Benedikt Klobes, ohne dessen Hilfe ich diese Arbeit nicht geschafft hätte. Speziell danke ich ihm für seine Geduld, mit der er mir alles Wichtige erklärt und gezeigt hat.

Weiterer Dank gilt Iris Kohlbach für die Hilfe beim Konstruieren des Kryostaten und beim Korrektur-Lesen, sowie Björn Korff für die benötigten theoretischen Werte und ebenfalls der Korrektur dieser Arbeit. Sven-Martin Hühne sei Dank für die Fotos vom Kryostaten.

Ich danke ebenso allen weiteren Mitarbeitern des Helmholtz-Instituts für Strahlen- und Kernphysik, die zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen haben, besonders denen der Feinmechanik, der E-Werkstatt und der Schreinerei.

Des Weiteren danke ich allen Verwandten, Freunden und Bekannten, die mich im letzten Jahr unterstützt haben. Hier seien meine Schwester Julia Stüttgen, mein Schwager Oliver Stüttgen sowie mein Neffe Florian Stüttgen stellvertretend zu nennen.

Der größte Dank gilt meinen Eltern Ursula und Klaus Rieke, die mir eine wundervolle Kindheit beschert haben und mich in jeglicher Weise stets unterstützt haben, sei es auf fachlicher oder nichtfachlicher Art.

Meiner Mutter wünsche ich alles Gute für die Zukunft, in der wir weiterhin stets füreinander da sein werden.

Literaturverzeichnis

- [And32] C.D. Anderson: Science 76, p. 238, 1932
- [Bag52] Y.A. Bagaryatsky: Dokl. Akad. Nauk SSSR 87, 1952
- [Ber69] B. Bergersen, M.J. Stott: Solid State Communications, Vol. 7, pp. 1203-1205, 1969
- [Buh04] J. Buha, P.R. Munroe, R.N. Lumley, A.G. Crosky, und A.J. Hill: Materials Forum, Vol. 28, 2004
- [Deb50] S. deBenedetti, C.E. Cowan, W.R. Konnecker, H. Primakoff: Phys. Rev. 77, No. 2, 1950
- [Dir28] P.A.M. Dirac: Proc. Roy. Soc. 117, p. 610, 1928
- [Dlu86] G. Dlubek: Proc. Of the 4th Int. Conf., Balatonfüred, Hungary, 1986
- [Dom87] W. Domke: Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung; Cornelsen-Verlag, 1987
- [Edw98] G.A. Edwards, K. Stiller, G.L. Dunlop, M.J. Couper: Acta Mater. 46, Vol. 11, pp. 3893-3904, 1998
- [Fol07] H. Föll: Defekte in Kristallen, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, <http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/defge/makeindex.html>, 2007
- [Got07] G. Gottstein: Physikalische Grundlagen der Materialkunde; Springer-Verlag, 2007
- [Haa03] M. Haaks: Positronenspektroskopie an Ermüdungsrissen und Spanwurzeln, Dissertation, Uni Bonn, 2003
- [Her99] W.T. Hering: Angewandte Kernphysik, Teubner Studienbücher, 1999
- [Hor01] E. Hornbogen, H. Warlimont: Metallkunde; Springer-Verlag, 2001
- [Hor06] E. Hornbogen: Werkstoffe; Springer-Verlag, 2006
- [Ken67] I.K. MacKenzie, T.L. Khoo, A.B. McDonald, B.B.A. McKee: Phys. Rev. Letters, Vol. 19, No. 17, pp. 946, 1967
- [Kle05] K. Kleinknecht: Detektoren für Teilchenstrahlung, Teubner-Verlag, 200

- [Klo07] B. Klobes: Untersuchungen zu Frühstadien der Ausscheidungsbildung in AlMgSi-Legierungen, Diplomarbeit, Uni Bonn, 2007
- [Kor07] B. Korff: Simulation von Parametern der Positronenannihilation in Aluminium-Legierungen, Diplomarbeit, Uni Bonn, 2007
- [Kor08] B. Korff: Berechnung der Erhöhung der Lebensdauer aufgrund der thermischen Gitterausdehnung und Berechnung der Bindungsenergie zwischen Positronen und einiger Fallen, persönliche Mitteilung, 2008
- [Kra99] R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner: Positron Annihilation in Semiconductors; Springer-Verlag, 1999
- [Mah05] M.A. Mahmoud, A.F. Abd El-Rehim, A.M. Abd El-Khalek, A.H. Ashry, G. Graiss: Cryst. Res. Technol. 40, No. 7, pp. 665-671, 2005
- [Nie81] R.M. Nieminen: Defect und Surface Studies with Positrons, Fermi School, 1981
- [Ost07] F. Ostermann: Anwendungstechnologie Aluminium; Springer-Verlag, 2007
- [Saa89] K. Saarinen, P. Hautojaervi, A. Vehanen, R. Krause, G. Dublek: Phys. Rev. B, Vol. 39, No. 8, 1989
- [Sag96] M. Saga, Y. Sasaki, M. Kikuchi, Z. Yan, M. Matsuo: Materials Science Forum Vols. 217-222, pp. 821-826, 1996
- [Sch83] P. Schultz, A. Vehanen, W. Thomlinson, K.G. Lynn, I.K. MacKenzie: J. Phys. F: Met. Phys. 13, pp. 265-268, 1983
- [Slu06] V. Slugen: What kind of Information we can Obtain from Positron Annihilation Spectroscopy; Directorate-General Joint Research Centre, Institute für Energie, 2006
- [Sme83] L.C. Smedskjaer, M.J. Fluss: Experimental Methods of positron annihilation for the study of defects in metals, Methods of experimental physics, Vol. 21, Academic Press, 1983
- [Som02] A. Somoza, M.P. Petkov, K.G. Lynn, A. Dupasquier: Phys. Rev. B, Vol. 65, 2002
- [Son02] S. Sonneberger: Verformungsverhalten von technischen Aluminiumlegierungen, Diplomarbeit, Uni Bonn, 2002
- [Sta06] M.J. Starink, A. Cerezo, J.L. Yan, N. Gao: Philosophical Magazine Letters 86, pp. 243-252, 2006
- [Sta96] T.E.M. Staab, B. Somieski, R. Krause-Rehberg: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 381, pp. 141-151, 1996

- [Wan07] S.C. Wang, M.J. Starink: *Acta Materialia*, 55, pp. 933-941, 2007
- [Zam02] C. Zamponi: *Positronenspektroskopie an plastischen Zonen in Al-Legierungen und GaAs-Wafern*, Dissertation, Uni Bonn, 2002