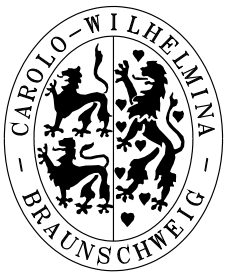
Untersuchungen an Fe-(18 bis 40 at.%)Al-Legierungen und an dünnen Schichten von Polyphenylenvinylen (PPV) mittels Mechanischer Spektroskopie

---

Diplomarbeit
von
Alexander Strahl



Institut für Metallpysik und Nukleare Festkörperphysik
der Technischen Universität Braunschweig

August 2002

Alexander Strahl:
Untersuchungen an Fe-(18 bis 40 at.%)Al-Legierungen und an dünnen Schichten von Polyphenylenvinylen (PPV) mittels Mechanischer Spektroskopie.

Die Diplomarbeit ist zusätzlich im Internet veröffentlicht.
www.strahl.info/diplom/

Die Physik erklärt die Geheimnisse der Natur nicht,
sie führt sie auf tiefer liegende Geheimnisse zurück.
(Carl F. von Weizsäcker)

Aus welchem Grund habe ich dieses Zitat am Anfang gewählt? Es war eine Widmung in einem Geschenk meiner Schwester zum Abitur. Das Geschenk war das wundervolle Buch „Die Kulturgeschichte der Physik“ von K. Simonyi [Sim90]. Dieses Zitat und dieses Buch sind zwei der Gründe, weshalb ich mich für das Studium der Physik entschlossen habe. Heute stehe ich dem Zitat mit gewisser Skepsis gegenüber, denn die Physik hat der Natur viele Geheimnisse abgerungen und einige der tiefliegenden entschlüsselt.
Glücklicherweise lässt sich alles bis heute entdeckte auf einfache Grundprinzipien zurückführen. Möglicherweise ist das Einfache im Komplexen nicht sofort zu erkennen, aber es ist vorhanden. Die Aufgabe der Physik mag die Erklärung der Natur sein. Die Aufgabe des Physikers, sogar eines jeden Menschen, sollte jedoch die Suche und das Verständnis des Einfachen im Komplexen sein. Frei nach Albert Einstein: «Jede Erkenntnis sollte so einfach wie möglich gestaltet sein, aber nicht einfacher.»
Wissen ist immer beschränkt und unvollständig, ob es unendlich ist, ist eine andere Frage. Wie alles in der Natur unterliegt auch das Wissen einem steten Wandel.
Mit dieser Arbeit möchte ich einen Versuch unternehmen, ein wenig mehr Licht und Einfachheit in die Bereiche zu bringen, die möglicherweise schon recht hell sind, aber immer noch genügend Dunkelheit und Komplexität besitzen, um interessant zu sein.

Braunschweig, August 2002

Alexander Strahl

Ich widme diese Arbeit meinen Eltern
Annegret und Hans Strahl

Danksagung

Zunächst möchte ich besonders Herrn Prof. Dr. Neuhäuser danken, der mir diese interessanten Themen für meine Diplomarbeit zur Verfügung gestellt hat und mir bei Fragen immer tatkräftig zur Seite stand.
Desweiteren möchte ich Dr. A. Nagy und F. Klose für die kompetente Einführung in die Thematiken, für das Beiseitestehen bei Fragen und Diskussionen und für ihren freundschaftlichen Umgang danken.
Den vier wissenschaftlichen Korrekturaten (Dr. A. Nagy, A. Brinck, F. Klose und Prof. Dr. H. Neuhäuser) möchte ich im Besonderen für ihre vielen Einfälle und Verbesserungsvorschlägen danken. Auch den Korrekturlesern für Rechtschreibung und Grammatik (M. Spieker, A. Bosse, S. Darragi, A. und H. Strahl) gebührt mein Dank.
Den ehemaligen und momentanen Arbeitsgruppenmitgliedern sei mein Dank für die angenehme Arbeitsatmosphäre zugesprochen.
Für die schnelle Hilfe möchte ich mich bei den Mitgliedern der Werkstatt bedanken, insbesondere bei Herrn Ellermann, der die Zuschneidung der Fe-Al-Proben übernahm.
Da diese Arbeit ohne die Zusammenarbeit mehrerer Institute nicht möglich gewesen wäre, möchte ich mich bei den folgenden Einrichtungen und Mitarbeitern bedanken:

- Beim Institut für Halbleitertechnik der TU Braunschweig (Prof. Dr. Schlachetzki, I. Behrens et al.) für die Herstellung der Si-Wafer;
- Beim Institut für Physik der Uni-Potsdam (insbesondere Dr. S. Schrader und Dr. S. Katholy, Dr. B. Grimm) für die Beschichtung und Charakterisierung der PPV-Substrate;
- Beim Institut für Technische Physik der TU Braunschweig (insbesondere Frau U. Baronick) für die DSC-Messungen;
- Beim Institut für Werkstoffe der TU Braunschweig (insbesondere Prof. Dr. I.S. Golovin) für die Bereitstellung der Fe40Al-Proben und die Diskussionen zum Fe-Al.

Es sei allen jenen gedankt, die hier nicht namentlich genannt sind, aber dennoch mein Dank gebührt.

Desweiteren möchte ich mich bei S. Darragi für ihre moralische Unterstützung während des Studiums bedanken.

Mein größter und innigster Dank gebührt meinen Eltern (Annegret und Hans Strahl) für ihre seelische und finanzielle Unterstützung während des gesamten Studiums, ohne sie wäre ich nie so weit gekommen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis **5**

1 Einleitung **8**

2 Theoretische Grundlagen **12**
2.1 Mechanische Eigenschaften 12
2.2 Mechanische Modelle 14
2.3 Innere Reibung 15
2.3.1 Modulberechnungen 19
2.4 Ursachen innerer Reibung in Metallen 20
2.4.1 Punktdefekte 21
2.4.2 Versetzungen 24
2.4.3 Korn- und Phasengrenzen 27
2.5 Ursachen innerer Reibung in Polymeren 27
2.5.1 Innere Effekte 28
2.5.2 Struktureffekte 29
2.6 Schwierigkeiten und Probleme 30

3 Experimenteller Aufbau **33**
3.1 Aufbau der Vibrating-Reed-Anlagen 33
3.1.1 Mechanischer Aufbau 34
3.1.2 Probe und Probenhalterung 38
3.1.3 Anregung und Detektion 39
3.1.4 Elektronischer Aufbau 41
3.1.5 Temperaturregelung 43
3.1.6 Ablauf der Messung 44
3.2 Schwingungsanalyse (Free-Decay) 46

4 Messungen an Eisen-Aluminium Legierungen 48
4.1 Struktur und Phasendiagramm von Fe-Al 49
4.1.1 Struktur 49
4.1.2 Phasendiagramm 50
4.2 Probenherstellung 51
4.3 Vibrating-Reed Messungen 53
4.3.1 Fe18Al 54
4.3.2 Fe24Al 55
4.3.3 Fe26Al 56
4.3.4 Fe30Al 57
4.3.5 Fe40Al 58
4.4 Diskussion Fe-Al 60

5 Messungen an dünnen Schichten von PPV 70
5.1 Si-Substrate 70
5.2 Leuchtende Polymere: PPV 71
5.2.1 Chemische Struktur des PPV 73
5.2.2 Probenherstellung mit dem LB-Verfahren 74
5.3 Mikroskopische Untersuchungen 76
5.4 VR-Untersuchungen an PPV 77
5.4.1 Dämpfungsmessungen 78
5.4.2 Modulmessung 86
5.4.3 Tabellarische Zusammenfassung 87
5.5 Schichtdickenmessung und TGA 88
5.6 DSC-Messungen 89
5.7 Diskussion der PPV-Messungen 91

6 Zusammenfassung und Ausblick 98

A Anhang 103
A.1 Frequenzquadrat Fe-Al 103
A.1.1 Fe18Al 103
A.1.2 Fe24Al 104
A.1.3 Fe26Al 105
A.1.4 Fe30Al 106
A.1.5 Fe40Al 107
A.2 (Relativer) Modul - PPV 109

Abbildungsverzeichnis **112**

Literaturverzeichnis **116**

Kapitel 1

Einleitung

Diese Arbeit befasst sich mit den Materialien Fe-Al und PPV, die mittels der Vibrating-Reed-Technik untersucht wurden.
Ein Material, das von außen einer mechanischen Spannung ausgesetzt ist, antwortet mit einer (verzögerten) Verformung. Der einfache Fall ist die elastische (instantane und reversible) Verformung. Dieses wurde schon im siebzehnten Jahrhundert von Robert Hooke (1635-1703) mathematisch erfasst. Bei der Vibrating-Reed-Technik (VR) wird eine periodisch vorgegebene mechanische Spannung auf die zu untersuchende Probe gegeben. Entspricht die Anregung der Resonanzfrequenz der Probe beginnt diese zu schwingen. Entfernt man die Anregung, so ist durch innere Reibung ein Abklingen der Schwingung (Dämpfung) zuregistrieren.
Durch die Messung der Dämpfung und der Resonanzfrequenz ist es möglich, Informationen über die Materialeigenschaften zu erhalten. Im Falle einer Änderung der Temperatur verändern sich die mechanischen Eigenschaften des Materials. Dies äußert sich in einer Änderung der Dämpfung und der Frequenz. Werden diese Messungen über der Temperatur aufgetragen, lassen sich einige dieser Veränderungen (Peaks) bestimmten Prozessen oder Mechanismen zuordnen. Diese Plots können als VR-Spektrum bezeichnen werden. Für balkenformige Proben ist das Frequenzquadrat proportional zum elastischen Modul, somit kann man mit der VR-Technik direkt auf die Veränderungen des Moduls schließen. Diese Untersuchungsmethode eignet sich gut für die materialwissenschaftliche Forschung und die (zerstörungsfreie) Materialprüfung.
Die Materialwissenschaft hat im Laufe der letzten Jahrzehnte stetig an Bedeutung gewonnen, da sie versucht, mit wissenschaftlichen Methoden neue Legierungen, Werkstoffe oder Materialien zu entwickeln und deren

Eigenschaften vorauszusagen, statt sie empirisch zu entdecken.
Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme unterscheiden sich völlig voneinander. Zum einen wurde eine intermetallische Phase (Fe-Al) als Bulk-Material, zum anderen ein Polymerfilm (Polyphenylenvinylen - kurz - PPV) untersucht.

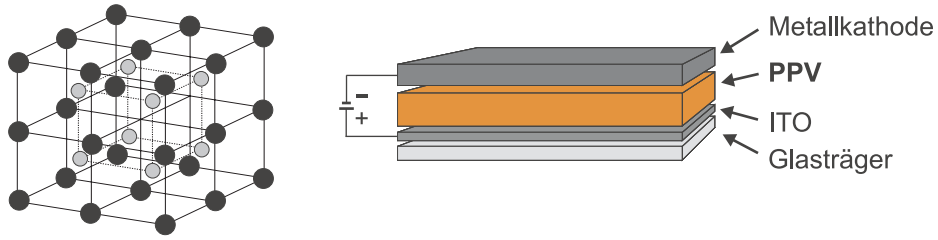


Abb. 1.1: FeAl-Struktur (B2) und OLED

Eisen und Aluminium hatten aufgrund ihrer preiswerten und einfachen Herstellung schon immer eine große Bedeutung in der Industrie. Der Vorteil von Eisen-Aluminium-Legierungen liegt darin, dass sie synergetisch positive Eigenschaften ihrer Ausgangsmaterialien aufweisen.
Fe-Al-Legierungen haben gegenüber reinem Eisen die Vorteile, eines niedrigeren spezifischen Gewichts, einer höheren Festigkeit und einer guten Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen, durch Bildung einer Al_2O_3 Deckschicht. Außerdem lassen sich die ferromagnetischen Eigenschaften des Eisens durch Aluminium unterdrücken.
Im Vergleich zu reinem Al besitzt die intermetallische Fe-Al-Phase einen höheren Schmelzpunkt und eine höhere Festigkeit. Durch Zugabe von „Stahl-Veredlern“ (z.B. C, Cr, Mn) können weitere mechanische, magnetische oder dissipative Eigenschaften günstig beeinflusst werden.
Zur binären Fe-Al-Legierung sind viele Untersuchungen gemacht worden, aber nur wenige Veröffentlichungen beschäftigen sich mit kurzreichweitigen Umordnungen. Das VR-Verfahren besitzt sehr gute Möglichkeiten genau diese Mechanismen zu untersuchen. Es lassen sich in Fe-Al-Systemen z.B. folgende Mechanismen analysieren: Der Snoek-Peak (S), der X-Peak (X) und der Zener-Peak (Z) hervorgerufen durch Punktdefekte; Effekte durch Versetzungen; Phasenübergänge (z.B. A2 nach B2, B3 nach $D0_3$) oder magnetische Effekte (z.B. Curie-Temperatur).
Ein Ziel dieser Arbeit ist es mit Hilfe der VR-Technik, einen Überblick über die Relaxationsphänomene in Fe-Al-Legierung in einem relativ breiten Al-Konzentrationsbereich (18 - 40 at.%) zu gewinnen und bereits

gefundene Ergebnisse zu überprüfen. Hierzu wurden die Legierungen in einem weiten Temperaturbereich (RT - 879 K) untersucht.

Ein erhöhtes Interesse an elektrischleitfähigen Polymeren wurde durch das dotierte Polyacetylen [CFPH77] geweckt, welches im Jahre 1977 gefunden wurde.
Diese Materialien besitzen die für eine organische Verbindung besondere Eigenschaft leitend zu sein. Mittlerweile sind viele leitende Polymere bekannt, einige von ihnen lassen sich technisch für die Herstellung von organischen Leuchtdioden (OLED oder auch PolyLED) nutzen. Das hier untersuchte PPV ist eines dieser Polymere, das bei Anlegen einer elektrischen Spannung Exzitonen erzeugt, deren Energien im sichtbaren Spektralbereich liegen. Mit OLED-Einheiten ist es möglich sehr große, flexible Bildschirme zu realisieren. Ein weiterer Vorteil bei Polymeren ist die relativ einfache Herstellung und Verarbeitbarkeit sowie die einfache elektronische Ansteuerung. Bei TFT-Bildschirmen (Thin Film Transistor) ist für jeden Farbpunkt ein eigener Transistor nötig, bei RGB-Farben (Rot/Grün/Blau) sind das pro Pixel drei Transistoren bei einer Gesamtauflösung von 1500 x 1400 Punkten, bei einem 15 Zoll TFT-Bildschirm sind das 6,3 Millionen Transistoren. Da es sich bei einer 15 Zoll Oberfläche nicht um einen hochintegrierten Chip handelt, ist nicht immer gewährleistet, dass alle Transistoren funktionieren. Eines der Hauptprobleme der TFT-Bildschirme ist, dass durch die benötigte (blaue) Hintergrundbeleuchtung, bei Ausfall nur eines Pixels, im Betrieb ein permanenter blauer Leuchtpunkt zu sehen ist. Der oben genannte Fehler kann ebenfalls bei OLED-Bildschirmen auftreten, wirkt sich aber durch die fehlende Hintergrundbeleuchtung weniger störend aus. Da das Licht in der Polymerschicht selbst erzeugt wird, bleibt dieser Pixel lediglich schwarz. Dieses wird vom Auge eher weggefiltert als ein permanent leuchtender Punkt. Dieser Fehler und die einfache Handhabung machen die OLED's für die Industrie interessant. Dabei sind aber noch einige Schwächen zu beheben, wie z.B. die kurze Lebensdauer (durch Alterung des Polymers) und der unterschiedliche Abgleich der Leuchtintensität.
Die mechanischen Eigenschaften dieser Polymere in Form von dünnen Schichten sind relativ unbekannt, weshalb sie in dieser Arbeit untersucht worden sind, in Nachfolge der Dissertation von A. Nagy [Nag02]. Im Gegensatz zur Arbeit von A. Nagy wurde hier das PPV in verschiedenen

Schichtdicken und mit einem anderen Verfahren (Langmuir-Blodgett) auf Si-Substrate aufgebracht. Für die VR-Untersuchungen an dünnen Schichten eignet sich das Trägermaterial Silizium besonders gut, da es eine geringe Eigendämpfung, eine theoretisch berechenbare Resonanzfrequenz (Modul) und eine gute Oberflächenbeschaffenheit aufweist. An den PPV-Schichten wurden die anelastischen Eigenschaften in einem großen Temperaturverlauf (100 bis 550 K) untersucht.
Das Fernziel dieser Studien ist die Messung der mechanischen Eigenschaften des PPVs im leuchtenden und nichtleuchtenden Zustand.

Zum besseren Verständnis der abschließenden Diskussionen ist den Messergebnissen ein ausführlicher Theorieteil (Kap. 2) vorangestellt. Hier wird auf die Grundlagen der mechanischen Eigenschaften über das theoretische Modell der inneren Reibung bis hin zu den physikalischen Eigenschaften eingegangen. Es wird versucht, die unterschiedlichen Relaxationseffekte in Legierungen sowie in langkettigen Polymeren zu benennen und anschaulich darzustellen.
Die beiden verwendeten VR-Apparaturen und ihre Unterschiede werden in Kapitel 3 vorgestellt.
In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der VR-Messung zur intermetallischen Verbindung Fe-Al in aufsteigender Al-Konzentration gezeigt und anschließend diskutiert. Ein besonderes Augenmerk in diesem Zusammenhang wurde auf den Snoek- und X-Peak gelegt.
In Kapitel 5 über das PPV werden neben den VR-Messungen und deren Diskussion auch AFM-Aufnahmen und DSC-Messungen gezeigt.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Mechanische Spektrometrie: Von mechanischer Spektrometrie zu sprechen erscheint zunächst ungewöhnlich, da normalerweise eine Spektroskopie oder Spektrometrie mit wellenartigen Erscheinungen (Optik, Akustik, Mikrowellen, usw.) in Zusammenhang gebracht wird. Wieso wird hier von *mechanischer Spektroskopie* gesprochen, da doch offensichtlich die Begriffe Mechanik und Optik nicht zusammen passen?
Bei der *mechanischen Spektrometrie* wird ebenfalls, wie in der Optik die Lichtfrequenz, eine Frequenz gemessen.
Das *Vibrating-Reed*-Verfahren ist der Resonanz-Spektroskopie zuzuordnen, dabei wird die Frequenz (Resonanzfrequenz der Schwingung) vorgegeben. Wenn thermisch aktivierte Prozesse untersucht werden sollen , so kann als Variable der Messung die Temperatur auftreten. Es werden die Veränderungen der Frequenz und der Dämpfung als Funktion der Temperatur gemessen. Ein Peak in der Dämpfung entspricht meistens einem thermisch aktivierten Prozess. Nicht thermisch aktivierte Prozesse können sich als Sprung oder Peak in der Dämpfung äußeren; eine Unterscheidung wird mit der gleichzeitigen gemessen Temperaturabhängigkeit der Frequenz (d.h. des Moduls) möglich, wie im Folgenden gezeigt wird.

2.1 Mechanische Eigenschaften

Falls nach Beendigung der Anregung von äußeren Kräften bzw. Momenten, keine Form- und Gestaltänderung am Körper zurückbleibt, so spricht man von reversibler elastischer Verformung.
Für kleine Werte von Spannung σ und Dehnung ε postuliert das Hooke-

sche Gesetz die Proportionalität dieser Größen.

$$\underline{\underline{\sigma}} = E\underline{\underline{\varepsilon}} \tag{2.1}$$

Im anisotropen Fall sind $\underline{\underline{\sigma}}$ und $\underline{\underline{\varepsilon}}$ Tensoren 2. Stufe. Ausführlichere Beschreibungen finden sich in [Har99], [NB72] und [LL59].
Zustandsänderungen von Werkstoffen kommen durch Energietransformationen zustande. Mechanische Energie wird in Wärme, kinetische Energie in potentielle Energie umgewandelt.
Der energetische Zustand eines Körpers kann mit Hilfe eines Dreiecks beschrieben werden (Abb. 2.1), dessen Ecken den Energiegehalt an kinetischer Energie E_{Kin}, potentieller Energie E_{Pot} und Wärmeenergie E_W angeben . Zusätzlich zur Umwandlung mechanischer Energie in Wärme, kann sie auch in z.B. Schallenergie oder magnetische Energie transformiert werden. Die Zustandsänderungen werden durch Änderungen der Dreieckskoordinaten des Zustandspunktes ausgedrückt. Die Energiebilanz lautet:

$$\dot{A} = \dot{E}_{Kin} + \dot{E}_{Pot} + \dot{E}_W.$$

A entspricht dabei der Arbeit, die von äußeren Kräften verrichtet wird.

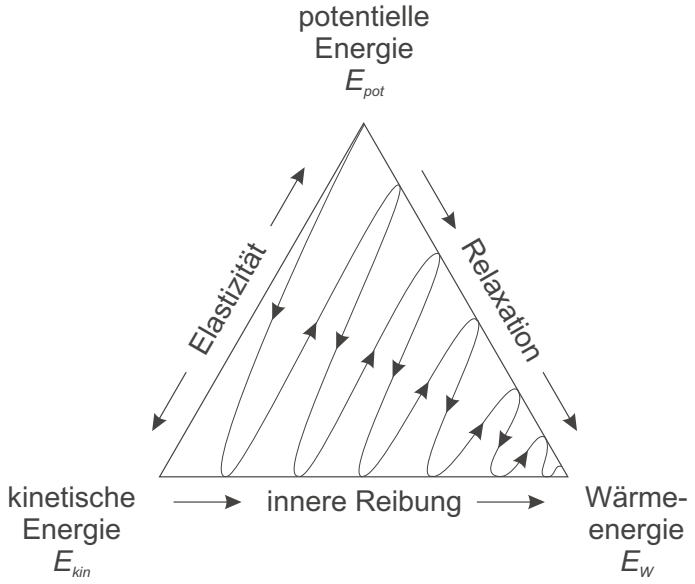


Abb. 2.1: Energieaustausch in einem Festkörper (nach Feudenthal) [Feu55], entnommen aus [BS92].

Die Kante ($E_{Kin} \longleftrightarrow E_{Pot}$) stellt den reversiblen Austausch zwischen potenzieller und kinetischer Energie dar (Gleichung 2.1). Der Schenkel ($E_{Kin} \rightarrow E_W$) gibt die Umwandlung kinetischer Energie in Wärme

infolge der inneren Reibung bzw. der Viskosität an. Längs der Kante ($E_{Pot} \rightarrow E_W$) erfolgt eine Umwandlung potentieller Energie in Wärme. Dieser Prozess wird als Relaxation bezeichnet, die Beschreibung des Modellprinzips folgt in Kapitel 2.2. Bei einer gedämpften Schwingung bewegt sich der Zustandspunkt längs des Linienzuges im Dreieck (Abb. 2.1), dieses Phänomen kann auch Anelastizität oder Inelastizität genannt werden [Zen48].

2.2 Mechanische Modelle

Durch eine endliche Anzahl von parallel oder in Reihe geschalteten Federn, Dämpfern und Reibungselementen kann das elastische, viskoelastische und plastische Verhalten von Werkstoffen formal dargestellt werden ($\hat{=}$ *Rheologisches Modell*). Die dazu verwendeten Elemente sind die *Feder nach Hooke* ($\sigma = E\varepsilon$), das Dämpfungsglied aus einem Kolben in einem mit zäher Flüssigkeit gefüllten *Zylinder nach Newton* ($\sigma = \eta \cdot \dot{\varepsilon}$, $\eta =$ Viskosität) und das *Trockenreibungselement nach St. Venant*, dieses Reibungselement besteht z.B. aus einem Stein auf ruhender Unterlage, dessen Gleiten bei σ einsetzt, d.h. $\dot{\varepsilon} = 0$ für $\sigma < \sigma_0$, $\dot{\varepsilon} \neq 0$ für $\sigma \geq \sigma_0$. Diese Modelle verhalten sich elastisch, viskos bzw. starrplastisch. Einige Kombinationen dieser Elemente haben besondere Namen. Im Folgenden werden (Abb. 2.2 und 2.3) dazu zwei Beispiele dargestellt.
Bei allen drei Dehnungsverläufen wird auf das System eine Rechteckspannung gegeben, wie in Abbildung 2.2 links gezeigt.

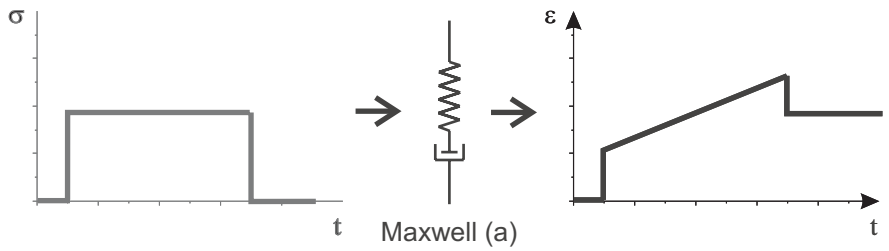


Abb. 2.2: (a) Maxwell-Körper; Reihenschaltung von Hookescher Feder und Newtonschem Dämpfungsglied.

Ein Maxwell-Körper (Abb.2.2) beschreibt viskoelastisches Verhalten, dabei sind die Dämpfungsglieder im Ersatzschaltbild in Reihe. Er ist für die Beschreibung von Polymeren geeignet, da diese sich in gewissen Temperatur- und Belastungsbereichen viskoelastisch verhalten.

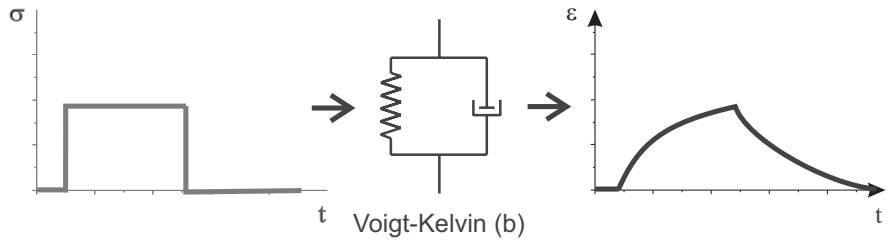


Abb. 2.3: (b) Voigt-Kelvin-Körper; Parallelschaltung von Hookscher Feder und Newtonschem Dämpfungsglied.

Es ist möglich beliebig viele Federn und Dämpfungsglieder zu kombinieren. Ein Voigt-Kelvin-Körper (Abb.2.3) beschreibt den anelastischen Fall, der jedoch keinen Realbedingungen entspricht. Um reales anelastisches Verhalten zu beschreiben, muss der Voigt-Kelvin-Körper um wenigstens eine Feder erweitert werden (Abb. 2.4) und man kommt zum sogenannten anelastischen Standardkörper [Zen48], [NB72].

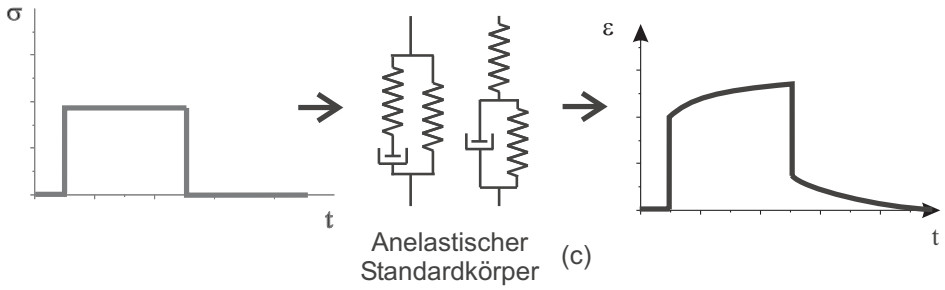


Abb. 2.4: (c) Anelastischer Standardkörper: zwei mögliche Darstellungen im Drei-Parameter-Modell: links mit Maxwell-Körper; rechts mit Voigt-Körper.

Ein Material verhält sich anelastisch, wenn es sich durch ein Feder-Dämpfer-Ersatzschaltbild beschreiben lässt, welches eine durchgehende Kette von Federn und ein Dämpfungsglied enthält. Dieses Modell ist gut geeignet das mechanische Verhalten von Metallen zu beschreiben. Beide in Abbildung 2.4 dargestellten Drei-Parameter-Modelle weisen das gleiche $\varepsilon(t)$ Verhalten auf.

2.3 Innere Reibung

Anstelle von quasi-statischen Belastungen (Abb. 2.2 - 2.4) erweist es sich oft als praktischer, das Werkstoffverhalten mit einer oszillierenden Belastung zu untersuchen. Bei einer periodischen Anregung wird eine harmonische Spannung vorgegeben (Abb. 2.5a) (bzw. Dehnung):

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t).$$

Das Resultat ist bei einem Material mit innerer Reibung eine verzögerte (harmonische) Antwort im Dehnungsverlauf (Abb. 2.5a) (bzw. Spannung):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cos(\omega t - \varphi).$$

Existiert im elastischen Idealfall zwischen Spannung und Dehnung kein Phasenwinkel φ, so spricht man von einer vollständig elastischen Schwingung.

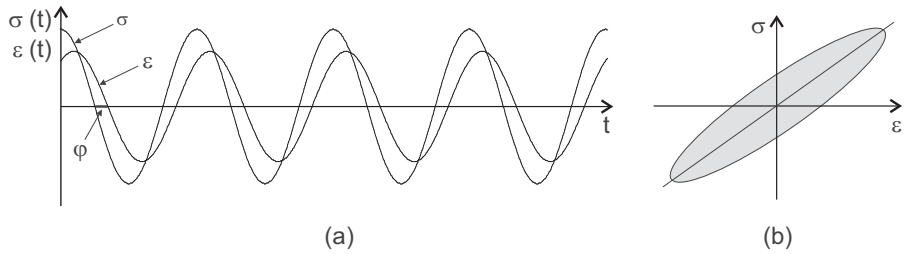


Abb. 2.5: Verlauf von Spannung und Dehnung:
(a) Spannungsanregung und zeitliche Antwort der Dehnung;
(b) $\sigma(\varepsilon)$-Diagramm (Die Ellipsenfläche entspricht dem Energieverlust)

Die Phasenverschiebung lässt sich in einem $\sigma(\varepsilon)$-Diagramm auftragen. Der Energieverlust während einer Periode entspricht der Ellipsenfläche im $\sigma(\varepsilon)$-Diagramm (Abb. 2.5b).

$$\Delta W = \oint \sigma d\varepsilon = \pi \sigma_0 \varepsilon_0 \sin(\varphi)$$

Die Energie berechnet sich durch:

$$W = \int_0^{2\pi} \sigma d\varepsilon$$

Bei einer harmonischen Anregung kann in die komplexe Notation[1] gewechselt werden. Der zeitliche Spannungsverlauf ist dann gegeben durch:

$$\sigma^{\oplus}(t) = \sigma_0 e^{i\omega t} = \sigma_0(\cos(\omega t) + i \sin(\omega t)).$$

Der Dehnungsverlauf kann ebenso komplex geschrieben werden:

$$\varepsilon^{\oplus}(t) = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \varphi)}$$

[1] Wird im folgenden mit $^{\oplus}$ gekennzeichnet.

Aus den Zeitverläufen und dem Hookeschen Gesetz folgt nun ein komplexer Elastizitätsmodul, der nicht nur das elastische, sondern auch das anelastische Verhalten eines Materials beschreibt:

$$E^{\oplus} = \frac{\sigma^{\oplus}}{\varepsilon^{\oplus}} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\varphi} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}(\cos\varphi + i\sin\varphi) = E' + iE''$$

Die hier erhaltenen Moduln heißen wie folgt: $E = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}$*: Absoluter dynamischer Modul*, E'*: Speichermodul* und E''*: Verlustmodul* [NB72]. Der Tangens des Phasenwinkels ist gleich dem Quotienten aus Imaginär- und Realteil des komplexen Elastizitätsmoduls:

$$\tan\varphi = \frac{E''}{E'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \approx \frac{1}{2\pi}\frac{\Delta W}{W} = Q^{-1}. \tag{2.2}$$

Die Näherung 2.2 gilt nur für kleine φ. Für Q^{-1} existieren verschiedene Ausdrücke: *Dämpfung, Verlustfaktor* oder *innere Reibung*. $Q = 2\pi\frac{W}{\Delta W}$ wird als *Gütefaktor* bezeichnet.
Der Speichermodul (Realteil) und der Verlustmodul (Imaginärteil) sind frequenzabhängig und über Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft. Es treten zwei Grenzfälle auf, der relaxierte Modul E_r, bei niedrigen Frequenzen bzw. nach langer Schwingzeit und der unrelaxierte Modul E_u, bei hohen Frequenzen. Die Differenz zwischen den Moduln wird Moduldefekt δE und die normierte Grösse Δ Relaxationsstärke genannt.

$$\Delta = \frac{E_u - E_r}{E_r} = \frac{\delta E}{E_r}$$

Beim anelastischen Standardmodell (Abb.2.4) antwortet das Dämpfungsglied auf die Beanspruchung verzögert. Bei beiden Drei-Parameter-Modellen ergibt sich nach [NB72], [Lak99] die gleiche Differentialgleichung des anelastischen Standardkörpers:

$$\sigma + \tau_\varepsilon\dot{\sigma} = E_r\varepsilon + E_u\tau_\varepsilon\dot{\varepsilon}$$

Der komplexe Elastizitätsmodul ist bei einer harmonischen Dehnungsanregung mit der Frequenz ω verknüpft:

$$E'(\omega) = E_r - \delta E\frac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau_\varepsilon^2} = E_u - \delta E\frac{1}{1+\omega^2\tau_\varepsilon^2}$$

$$E''(\omega) = \delta E\frac{\omega\tau_\varepsilon}{1+\omega^2\tau_\varepsilon^2}$$

In anelastischen Stoffen tritt wie oben gezeigt ein Phasenwinkel φ zwischen Spannung und Dehnung auf. Bei mechanischen Resonatoren lässt sich dieser Phasenwinkel als Dämpfung erkennen.

$$\tan\varphi = \frac{E''}{E'} \approx \Delta \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} = Q^{-1} \tag{2.3}$$

Die Funktion in Gleichung 2.3 wird Debye-Funktion genannt. Der Funktionsplot wird in Abbildung 2.6 dargestellt.

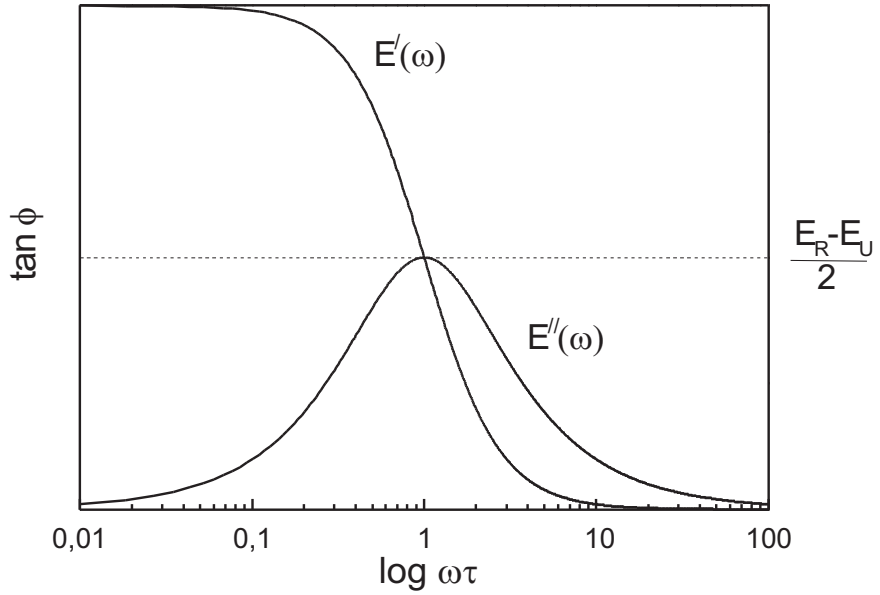


Abb. 2.6: Normierter Debye-Peak

Das Maximum in der Dämpfung wird bei der Frequenz erreicht, die der reziproken Relaxationsstärke entspricht ($\omega\tau = 1$). Dadurch kann aus der Frequenzabhängigkeit der Dämpfung auf die Relaxationszeit geschlossen werden.
Die Relaxationszeit ist in vielen Fällen eine Funktion der Temperatur; z.B. kann der Mechanismus eines thermisch aktivierten Prozesses durch die Gleichung

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{H}{k_B \cdot T}}, \tag{2.4}$$

beschrieben werden. Dabei entspricht H der Aktivierungsenthalpie und $\frac{1}{\tau_0} = \nu_0$ wird als Anlauffrequenz bezeichnet. Kommt es bei der Dämpfungsmessung, zu einer Verschiebung des Relaxationsmaximums der Frequenz bei unterschiedlichen Temperaturen (hier Temperatur-Frequenz-Verschiebungs-Verfahren, kurz TFV genannt), kann über einen Arrhenius-Plot auf die Aktivierungsenergie geschlossen werden. Es kann davon

ausgegangen werden, dass im Realfall nicht nur ein dämpfungserzeugender Relaxationsmechanismus vorliegt, sondern dass es zu einer Verteilung von Aktivierungsenergien kommt, was zu einer Verbreiterung des Dämpfungsmaximums führt. Bei einer Debye-Relaxation nach Abbildung 2.6 kommt es im Modulverlauf bei Auftragung über $\log \omega\tau$ zu einem Übergang, vom unrelaxierten zum relaxierten Modul ($E_r \rightarrow E_u$) bei $\omega\tau = 1$.

2.3.1 Modulberechnungen

Bei der VR-Methode werden die Resonanzfrequenzen der schwingenden Balken bestimmt. Über sie lassen sich direkt Aussagen über den elastischen Modul treffen. Verallgemeinert kann gesagt werden, dass der E-Modul im wesentlichen proportional zum Quadrat der Resonanzfrequenz ist ($E \sim f^2$), wenn die Probengeometrie balkenförmig ist.

Modulberechnungen bei Bulk-Proben

Bei massiven balkenförmigen Bulk-Materialien kann man den Modul mit der Formel (2.5) berechnen [Bot85] [Tim55].

$$E = \frac{\omega^2 \cdot 12 \cdot (1 - N^2) \cdot l^4 \cdot \rho}{h^2 \cdot z^4} \tag{2.5}$$

Dabei entsprechen die Variablen: $l \hat{=}$ Balkenlänge, $h \hat{=}$ Balkendicke, $z \hat{=}$ vom Schwingungsmode abhängiger Parameter, $N \hat{=}$ Querkontraktionszahl, $(\omega = 2\pi f) \hat{=}$ Resonanzkreisfrequenz und $\rho \hat{=}$ Dichte.
Der elastische Modul bei einkristallinen Proben hängt stark von der Kristallorientierung ab. Bei polykristallinen ist keine bestimmte Hauptkristallrichtung auszumachen, wenn die Orientierungen der einzelnen (angenäherte kugelförmigen) Kristallite im Gesamtsystem statistisch verteilt sind. Andernfalls wird bei vorhandener Textur die Situation entsprechend komplaexer.

Modulberechnungen bei dünnen Schichten

Dünne Schichten müssen zur Messung auf Träger aufgebracht werden. Der hier verwendete Schichtträger ist Silizium. Bei der VR-Messung wird die Resonanzfrequenz des Verbundensystems (Träger und Schicht) gemessen. Von Interesse ist aber nur der Modul der Schicht, daher muss der Träger für sich (ohne Schicht) ebenfalls gemessen und seine Effekte

subtrahiert werden. Hierzu existieren weitreichende Überlegungen z.B. bei [Kem96], [Har99]. Für den Verlustmodul des Films ($\hat{=}$ Schicht) benutzt man die Beziehung:

$$E_f^{Verlust} = E_s^{Speicher} \frac{d_s}{3d_f} (\tan \Phi_c - \tan \Phi_s) + E_f^{Speicher} \tan \Phi_c. \qquad (2.6)$$

Die Indizes bedeuten $f \hat{=}$ Film, $s \hat{=}$ Substrat und $c \hat{=}$ zusammengesetztes System aus Substrat und Schicht (composite). d entspricht der Dicke und $\tan \Phi$ dem Verlustwinkel (Dämpfung).
Der Speichermodul des Films wird aus der Frequenzverschiebung ($\omega_c - \omega_s$) und der Massenzunahme ermittelt.

$$E_f^{Speicher} = E_s^{Speicher} \left(\frac{\rho_f}{3\rho_s} + \frac{2d_s}{3d_f} \frac{\omega_c - \omega_s}{\omega_s} \right). \qquad (2.7)$$

Aus den beiden Beziehungen (2.6 und 2.7) erhält man:

$$\tan \Phi_f = \frac{E_f^{Verlust}}{E_f^{Speicher}} = \frac{E_s^{Speicher}}{E_f^{Speicher}} \frac{d_s}{3d_f} (\tan \Phi_c - \tan \Phi_s) + \tan \Phi_c. \qquad (2.8)$$

Um den Modul des Films zu ermitteln, muss eine Nullmessung des unbeschichteten Substrates bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Der temperaturabhängige Modul und die temperaturabhängige Dämpfung des Siliziums lassen sich theoretisch errechnen. Die genannten Beziehungen gelten für unverspannte Systeme. Notwendige Korrekturen für den Fall, dass die Proben aufgrund innerer Spannung (etwa bei T-Erhöhung und unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat) Krümmungen aufweisen, sind von Harms [Har99] berechnet worden.

2.4 Ursachen innerer Reibung in Metallen

Alle bekannten Arten von Kristallfehlern können innere Reibung hervorrufen. Als bedeutendste Defekte sind *Leerstellen, substitutionell und interstitiell gelöste Mischkristallatome, Versetzungen, Korn-, Zwillings-, und Phasengrenzen* sowie *Blochwände in Ferromagnetika (z.B. in Fe-Al*

mit niedriger Al Konzentration) zu nennen. Es treten zusätzlich *Thermoelastische Effekte* auf. Im Folgenden werden die in den Messungen in dieser Arbeit auftretenden Effekte kurz beschreiben.

2.4.1 Punktdefekte

Die anelastische Relaxation über Punktdefekte ist thermisch aktiviert und kann nur durch Umgruppierung von Symmetriedefekten verursacht werden, deren Symmetrie kleiner als die des Gitters ist. Die Relaxationsstärke ist umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur.

Snoek-Peak

Sind in einem kubischraumzentrierten (bcc) Kristall (z.B. K, Cr, Mn, Fe, Mo, W) interstitielle Fremdatome (z.B. H, C, N, O) gelöst, so führen diese zu anisotropen Gitterverzerrungen. Man spricht von einem Snoek-Effekt, wenn die Relaxation durch eine spannungsinduzierte Diffusion dieser Zwischengitteratome verursacht wird. Der Snoek-Effekt eignet sich sehr gut zur Analyse von interstitiell gelösten Fremdatomen und ist eine ausgezeichnete Methode zur Untersuchung von Ausscheidungs-, Alterungs- und Spannungsalterungsprozessen. Da der Effekt stark von der Orientierung des Kristalls abhängt, ist darauf zu achten, dass die kristallographische Ausrichtung eingehalten wird. Die interstitiellen Atome in kubischraumzentrierten Metallen erzeugen einen elastischen Dipol. Die Okta- oder Tetraederplätze (Abb. 2.7) können von den gelösten Atomen besetzt werden. Beide haben eine *tetragonale* Defektsymmetrie, d.h. dass die Anisotropie des Snoek-Effekts nicht zwischen den beiden interstitiellen Besetzungen unterscheiden kann. Beim Anlegen einer Zug- bzw. Druckspannung kommt es zu (thermisch aktivierten) Sprüngen der Zwischengitteratome auf solchen Nachbarplätzen, dass die mit ihnen verbundenen Gitterverzerung (elast. Dipol) einen Teil der aufgeprägten Versetzungen erfüllt.
Der Snoek-Effekt wird intensiv zur Messung interstitieller Diffusion in kubischraumzentrierten Metallen benutzt. Besonders zu beachten ist, dass sich nur in fester Lösung befindliche Anteile der Zwischengitteratome im Relaxationsprozess zeigen, also z.B. nicht die in Carbiden gebundenen Kohlenstoffatome.

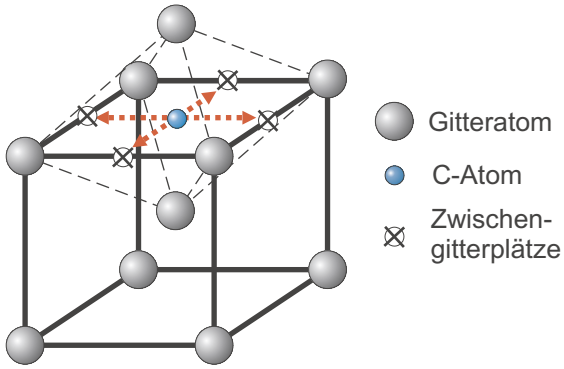


ABB. 2.7: Atomares Modell für die Snoek-Relaxation in kubischraumzentrierten Metallen mit Zwischengitteratomen auf Oktaederplätzen.

Es lässt sich zusätzlich die Konzentration und die Art der gelösten Atome mit sehr hoher Empfindlichkeit nachweisen. Die Relaxationsstärke Δ ist proportional zur Konzentration c. λ entspricht der „Dipolstärke“ (Versetzungstensor eines Punktdefektes) [Sin02].

$$\Delta \propto \frac{(\delta\lambda)^2 c}{k_B T} \tag{2.9}$$

Für die Relaxationszeit gilt gemäß der Wahrscheinlichkeit für den, wie bei der Diffusion, auftretenden Atomsprung:

$$\tau = \alpha \frac{a^2}{D} = \tau_0 e^{\frac{H}{k_B T}} \tag{2.10}$$

wobei $\alpha \mathrel{\hat{=}}$ Faktor ($\frac{1}{36}$ bei Oktaederplätzen oder $\frac{1}{72}$ bei Tetraederplätzen), $a \mathrel{\hat{=}}$ Gitterkonstante, $D \mathrel{\hat{=}}$ Diffusionskoeffizient, $\tau_0 \mathrel{\hat{=}}$ typische Relaxationszeit und $H \mathrel{\hat{=}}$ Aktivierungsenergie entspricht.

X-Peak

Es handelt sich um eine Art von Paarbildungsdefektkomplex zwischen einem Fremdatom und einer Leerstelle. Der hier X-Peak genannte Relaxationsprozess wird im experimentellen Teil der Arbeit genauer analysiert.

Zener-Relaxation

Der Zener[2]-Effekt wird durch die Ausrichtung von substitutionellen Mischkristallpaaren in Spannungsrichtung oder senkrecht dazu verur-

sacht, da hier ebenfalls ein elastischer Dipolmoment auftritt. Er ist kinetisch durch die Diffusion der Mischkristallatome bestimmt. Prinzipiell gehorcht die Relaxationsstärke ebenfalls der Gleichung (2.9). Da die Konzentration der Atompaare, für kleine Konzentrationen c_m der Mischkristallatome proportional c_m^2 ist, wird ebenso eine quadratische Abhängigkeit der Relaxationsstärke erwartet [Rie94]. Bei größeren Konzentrationen kann näherungsweise eine Abhängigkeit $\sim c_m^2(1-c_m)^2$ angenommen werden [SN61]. In hochlegierten Metallen spricht man nicht mehr von spannungsinduzierter Umordnung von Mischkristallen, sondern von einer spannungsinduzierten Nahordnung [CL54].

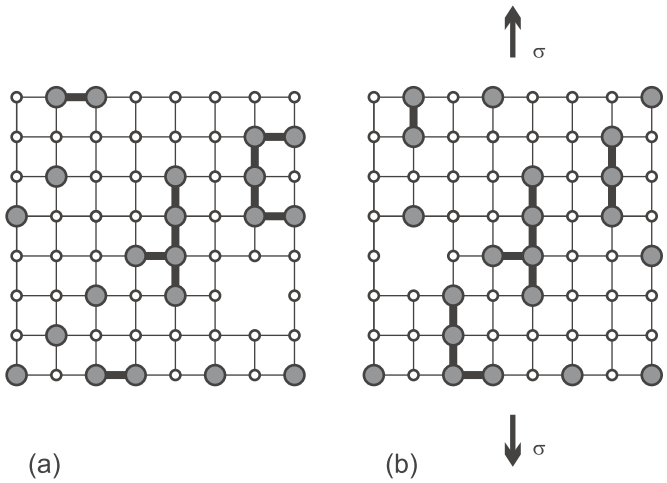


Abb. 2.8: Zener-Effekt in Legierungen: [Ege96]
(a) ohne Spannung
(b) mit Zugspannung in vertikaler Richtung

Hierzu entwickelten LeClaire und Lomer eine Theorie, die Gitteratome und Fremdgitteratome nicht mehr einzeln, sondern beide Elemente als gleichberechtigte Atomsorten einer binären Legierung betrachtet. Anstatt einzelne Atompaare zu verwenden, benutzt diese Theorie Nahordnungsparameter. Diese bestimmen sich durch die Anzahl der Bindungen zwischen nächsten Nachbarn der gleichen Atomsorte. Die Parameter ist unter Anwesenheit einer Spannung raumrichtungsabhängig: Im spannungsfreien Zustand tritt keine bevorzugte Richtung für die einzelnen Bindungen auf. Unter mechanischer Spannung können bestimmte Richtungen für die Bindung zwischen gleichen Nachbaratomen bevorzugt werden. Nach dem Prinzip von LeChatelier und Braun[3], werden

[2]Von Zener 1943 in α-Messing ($Cu_{70}Zn_{30}$) gefundener Peak, den er später durch eine Relaxation von Paaren gelöster Mischkristallatome erklären konnte.[Rie94]

sich die Atome so umordnen, dass sie die günstigeren Bindungen eingehen.
Die Abbildung (2.8) veranschaulicht diesen Sachverhalt für ein zweidimensionales Modell einer binären Legierung. Für die beiden Atomsorten werden dabei deutlich unterschiedliche Größen angenommen.[4] Betrachtet man die Bindungen zwischen den größeren, dunkel gezeichneten Atomen, so stellt man fest, dass im spannungsfreien Zustand (Abb.2.8a) etwa gleich viele Bindungen in horizontaler wie in vertikaler Richtung auftreten. Legt man nun eine Zugspannung in vertikaler Richtung an (Abb.2.8b), führt dies dazu, dass die Bindungen zwischen den größeren Atomen in der vertikalen Richtung energetisch günstiger werden. Infolgedessen bilden sich jetzt deutlich mehr Bindungen in vertikaler als in horizontaler Richtung aus. Die Mechanismen, die zu solch einer Umordnung beitragen können, sind unterschiedlichster Art. Als Beispiel können Leerstellenmechanismen auftreten, bei denen vorhandene Gitterleerstellen als Sprungvehikel dienen, wie in Abbildung 2.8 angedeutet. (Die rechte Leerstelle ist nach Anlegen einer Spannung nach links gelaufen und hat dabei zur Ausrichtung der Paarachsen beigetragen.)

2.4.2 Versetzungen

Neben den eben besprochenen Punktdefektrelaxationen beobachtet man häufig in realen Kristallen auch Relaxationen von Versetzungen, die als linienhafte Defekte angesehen werden können. Falls es in einem Festkörper zu einer Versetzungsbewegung kommt, ist diese immer mit einer mikroskopischen Dehnung verbunden. Auf Grund der Kristallperiodizität befinden sich Versetzungen in einem periodischen Potenzial, welches Peierlspotenzial genannt wird. Versetzungslinien können an unbeweglichen Ankerpunkten festgehalten werden. Wird eine Spannung an den Kristall angelegt, wirkt auf die Versetzung eine Kraft, deren zur Versetzungslinie senkrechte Komponente ein Ausbauchen der Versetzungsstücke zwischen den Ankerpunkten bewirkt.

[3] Prinzip des kleinsten Zwanges
[4] Atomradien:
$Fe \cong 124\,\text{pm}$; $Fe^{2+} \cong 74\,\text{pm}$; $Fe^{3+} \cong 64\,\text{pm}$
$Al \cong 143\,\text{pm}$; $Al^{2+} \cong 51\,\text{pm}$ [HMS97]

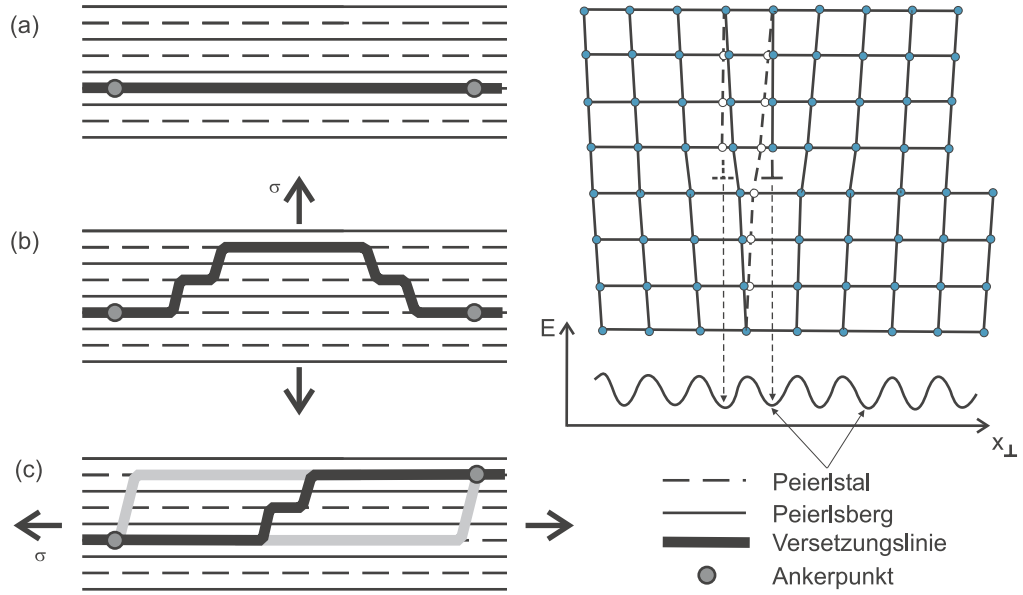


Abb. 2.9: Verlauf einer Versetzungslinie:
(a) ohne Spannung (b) und (c) mit äußerer Spannung

Im spannungsfreien Fall (Abb. 2.9a) kann eine Versetzung vollständig entlang eines Peierlstals verlaufen, sofern dies die Ankerpunkte zulassen. Dagegen verlaufen beim Anlegen einer Spannung (Abb. 2.9b) einzelne Segmente der Versetzungslinie in verschiedenen Peierlstälern. Eine Kinke bezeichnet den Übergang der Versetzungslinie von einem Peierlstal in ein benachbartes Tal. Ein Kinkpaar mit entgegengesetztem Vorzeichen wird erzeugt, wenn ein kurzes Versetzungsstück einen Peierlsberg überwindet. Unter dem Einfluss einer äußeren Spannung, bewegen sich die Kinken auseinander und wandern auf die Ankerpunkte zu, so dass es zu einer Ausbauchung der Versetzung kommt.
Die Bildung von Kinkpaaren erfolgt thermisch aktiviert, so dass bei endlichen Temperaturen stets Kinkpaare im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen. Einzelne Kinken ergeben sich, sofern die Ankerpunke in verschiedenen Peierlstälern liegen. Im spannungsfreien Zustand tritt keine bevorzugte Ausbauchungsrichtung auf. Beim Anlegen einer periodischen Spannung, erfolgt eine Ausbauchung der Versetzung in entgegengesetzten Richtungen. Bei Kristallen mit großen Peierlspotenzial (Diamant, kubischraumzentriert) ist demnach die Versetzungsbewegung als Erzeugung und Bewegung von Kinken zu beschreiben. Bei Kristallen mit kleinem Peierlspotenzial (kubischflächenzentriert) sind die Kinken so weit ausgeschmiert, dass eine Näherung ausreicht, in der die Versetzung als eine schwingende Saite (Linienspannung entspricht der Linienenergie

der Versetzung), aufgefasst werden kann. Nach diesem Modell [Hau93] [NB72] ergibt sich eine Relaxationsstärke Δ der Versetzung von:

$$\Delta \propto \Lambda L^2.$$

Λ entspricht der Versetzungslänge pro Volumeneinheit und L dem mittleren Abstand der Ankerpunkte. Bei sehr reinen Metallen, erhält man eine relativ große Relaxationsstärke, da sie proportional zum Quadrat des mittleren Abstandes der Ankerpunkte ist. In verdünnten substitutionellen Legierungen, in denen Fremdatome oft als Ankerpunkte fungieren, erwartet man nur sehr geringe Relaxationsstärken.

Bordoni/Niblett-Wilks-Peak

In verformten kubischflächenzentrierten Metallen treten im Temperaturverlauf zwei eng benachbarte Tieftemperaturdämpfungspeaks auf, die durch reine Versetzungsrelaxation verursacht werden. Der bei höheren Temperaturen gelegene Peak wird Bordoni-Peak[5] [Bor49], das Maximum bei tiefen Temperaturen wird Niblett-Wilks-Peak[6] [NW59] genannt.
Das Bordoni-Maximum wird der Relaxation von Schraubenversetzungen und das Niblett-Wilks-Maximum der Relaxation von Stufenversetzungen zugeordnet [Hau93]. Die Aktivierungsenergie ist sehr gering.

Snoek-Köster-Peak

Bei der Snoek-Köster-Relaxation[7] handelt es sich um eine kombinierte Relaxation von Versetzungen und Punktfehlern. Voraussetzung für eine solche Relaxation sind bewegliche Punktdefekte, z.B. interstitielle Verunreinigungen der leichten Elemente (z.B. H, C, N, O)[8]. Diese Punktdefekte wechselwirken über ihre lokalen Verzerrungen mit dem Spannungsfeld der Versetzung. In bestimmten Gebieten der Versetzung, wie z.B. unterhalb der eingeschobenen Halbebene bei Stufenversetzungen, hat die Wechselwirkung anziehenden Charakter. Hier kann eine Wolke von Punktdefekten (Cottrell-Cloud) entstehen. Wird eine äußere Spannung angelegt, kommt es zu einer Ausbauchung der Versetzung. Die

[5] Erstmals 1949 von Bordoni in Kupfer entdeckt. H = 0,1 bis 0,15 eV
[6] Erstmals 1956 von Niblett-Wilks in Kupfer entdeckt.
[7] Wird auch Kaltumformungseffekt (engl. cold-work-peak) genannt, nach einem Vorschlag von Nowick und Berry [NB72] als Snoek-Köster-Relaxation bezeichnet.
[8] Wie auch beim Snoek-Effekt

Versetzungsstücke bauchen zwischen den unbeweglichen Ankerpunkten aus. Dabei werden die Plätze der beweglichen Punktfehler energetisch ungünstiger, so dass sie nach dem Prinzip von LeChatelier und Braun, der Versetzung zu folgen versuchen. Falls die Punktfehlerbeweglichkeit kleiner als die der Versetzungsstücke ist, wird die Relaxation der Versetzung durch das Nachziehen der Cottrell-Wolke behindert.

2.4.3 Korn- und Phasengrenzen

Korngrenzen

Bei hinreichend hohen Temperaturen kann es durch das Gleiten der Korngrenzen in polykristallinen Materialien zu einer anelastischen Dämpfung kommen. Dieser Mechanismus kann als thermisch aktiviert angenommen werden. Korngrenzentripelpunkte sind als fest anzusehen. Dies führt bei einer Bewegung der Korngrenzen zu einer inhomogenen Spannungsverteilung. Sind die Körner hinreichende klein und sind ihre Korngrenzen uneben, so kann Diffusion durch das Innere der Körner bzw. Diffusion entlang der Korngrenzen zum Korngrenzgleiten beitragen.

Phasengrenzen

Bei einem Phasenübergang kann es zu einer Änderung der Dämpfung kommen. Ist der Phasenübergang mit einer Volumenänderung, z.B. Umwandlung der Kristallstruktur verbunden, kommt es zu einer Änderung des Moduls. Zusätzlich führt bei einer Volumenänderung die hydrostatische Spannungskomponente zu einer Änderung der Kinetik der Phasenumwandlung und damit zu einer Änderung der Dämpfung. Häufig ist ein Phasenübergang nicht thermisch aktiviert, dann wird der zugehörige Dämpfungspeak unabhängig von der Frequenz, bei der festen Übergangstemperatur auftreten.

2.5 Ursachen innerer Reibung in Polymeren

Polymere gehören zur Klasse der makromolekularen Festkörper und bestehen aus sehr langen Molekülketten. Polymere existieren nicht in der Gasphase. Makromolekulare Festkörper besitzen kovalente und Van-der-Waals-Bindungskräfte. Polymere werden durch chemische Reaktionen

(Aufbrechen von Bindungen) gebildet, wobei sich Monomere untereinander zu langen Ketten verbinden (Polymerisation). Es gibt sowohl teilkristalline z.B. (Polyphenylensulfid (PPS), Polyetherketonketon (PEKK) [Deu02b]) als auch amorphe Polymere wie z.B. (Polysulfon (PSU), Polyetherimid (PEI) [Deu02a]). Eine anschauliche Darstellung findet sich bei [Pol02]. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten PPV handelt es sich nach [Sch02b] um ein amorphes Polymer, da seine Ketten sehr lang sind und sie für ihre Größe nur eine geringe Dipolausrichtung besitzen. Die Relaxationsarten sind bei kristallinen und amorphen Polymeren ähnlich. Die Molekülmassenverteilung (Schwankung der Molekülmasse aufgrund unterschiedlicher Kettenlänge) bestimmt das Werkstoffverhalten. Je breiter die Molekülmassenverteilung, desto größer ist der Temperaturbereich in dem Polymere erweichen [Stö94].
Die mittlere relative Molekülmasse $M_r = \frac{m_M}{u}$ ist ein Maß für die Viskosität des Werkstoffes ($m_M \hat{=}$ Molekülmasse; $u \hat{=}$ Masse des Monomers). Die Ordnung eines Polymers kann statistisch (Knäuelstruktur) oder parakristallin, also mit in gewisser Ordnung zueinander ausgerichteter Kettenmoleküle, sein. Die Zugfestigkeit von Polymerwerkstoffen ist stark temperaturabhängig, wobei feste Polymere visko-elastisches Verhalten zeigen (Abb. 2.2).
Die folgenden bekannten Effekte sind in aufsteigender Temperaturreihenfolge beschrieben.

2.5.1 Innere Effekte

Unter inneren Effekten seien Relaxationen zusammengefasst, die innerhalb des Systems stattfinden, aber keine Änderung der Gesamtkonfiguration (Phasenübergänge oder chemische Reaktionen) beinhalten.

δ - Relaxation

Die δ-Relaxation kann mehrere Ursachen haben; Boyer [Boy73] nennt die folgenden: thermisch aktivierte Seiten- und Endgruppen-Prozesse, Kristallfehler oder quantenmechanische Tunneleffekte auf Grund von Bewegungen in den Seitengruppen. Diese Arten von Peaks sind nur bei sehr geringen Temperaturen zu beobachten. Es scheinen Translationsbewegungen der Molekülbausteine zu sein, da Rotationen ein höheres freies Volumen benötigen. Die δ-Relaxation soll nur vollständigkeitshalber ge-

nannt werden, da die minimal vorliegenden im Experiment erreichbaren Temperaturen noch zu hoch waren, um diese Art von Relaxation zu registrieren.

γ - Relaxation

Bei der γ-Relaxation handelt es sich um eine Dreh- oder Biegeschwingung linearer Kohlenstoffketten [Sin02], [MRW67], [Boy73] (Abb. 2.10). Sie wird auch „crankshaft“(„Kurbelwellenbewegungs“) - Mechanismus der Polymerkette genannt. Dieser Mechanismus tritt weit unterhalb der Glastemperatur auf. Nach [Boy73] sind hierfür mehr als drei $(-CH_2-)$-Gruppen Voraussetzung. Das eigentliche Restkettenstück bleibt eingefroren und nur ein oder mehrere Kohlenstoffglieder beginnen sich zu bewegen. Die γ-Relaxation tritt bereits bei kleinen freien Volumen, die bei niedrigen Temperaturen erreicht werden, auf.

β - Relaxation

Bei der β-Relaxation handelt es sich um Bewegungen der Seitenketten der Untergruppen der Hauptkette oder deren Seitengruppen [Sin02], [MRW67], [Boy73], [Nic01] (Abb. 2.10). Bei einer ausreichenden Temperatur besitzen die Polymersegmente eine genügend hohe Energie, um den Schwellwert für Rotation und Translation zu überwinden.

2.5.2 Struktureffekte

Unter dieser Gruppe sollen Effekte zusammengefasst werden, die die Struktur des Materials verändern, d.h. Phasenumwandlungen und chemische Reaktionen.

α - Relaxation

Bei der α-Relaxation handelt es sich um eine Bewegung der gesamten Molekülkette [Sin02], [MRW67], [Boy73] (Abb. 2.10). Bei der Temperatur des Maximums des α-Peaks erfolgt im allgemeinen der Übergang von einem glasartigen in einen lederartigen Zustand. Es kommt zu einer Art Phasenübergang. Die einzelnen Moleküle beginnen sich gegeneinander zu bewegen.

Chemischer Reaktions (C) - Effekt

Bei einer chemischen Reaktion kommt es ebenfalls zu Dämpfungsveränderungen und Moduländerungen, da hier Proben-Material ausdampft (abgestoßene Reaktionsglieder) oder das Polymer mit Gasmolekülen z.B. Sauerstoff (nicht im Vakuum) reagiert (Abb. 2.10). Das Material bekommt eine neue chemische und physikalische Struktur. Auch die Zersetzung des Materials bei hohen Temperaturen führt zu einer chemischen Reaktion, bei der das Polymer zusehends zerstört wird. Diese Art von Peaks sind natürlich nicht als echte Relaxationsmechanismen anzusehen. Sie sind zum Teil nicht thermisch aktiviert und zeigen daher keine Verschiebungen in der Frequenz.

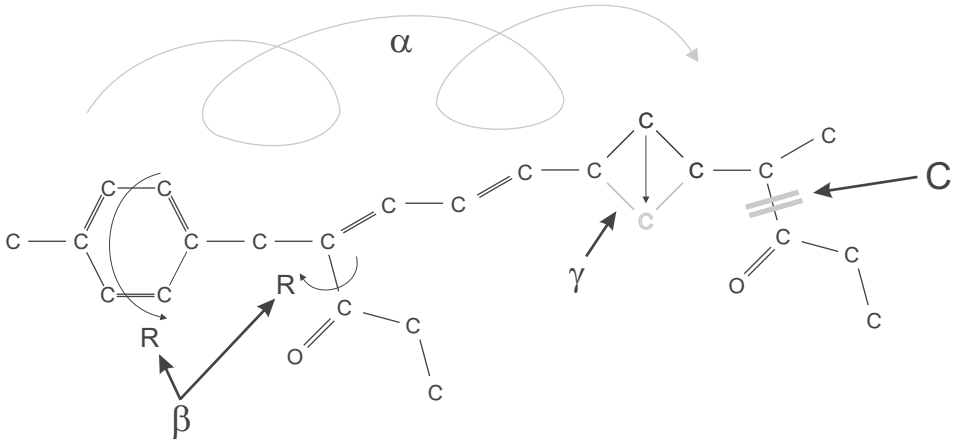


Abb. 2.10: Bewegung in einer makromolekularen Kette:
γ-Relaxation $\hat{=}$ crankshaft-Mechanisms;
β-Relaxation $\hat{=}$ Rotation einzelner Kettenglieder;
α-Relaxation $\hat{=}$ Gesamtbewegung des Moleküls;
C-Reaktion $\hat{=}$ Abspaltung einer Seitenkette.

Das in Abbildung 2.10 gezeigte Molekül ist ein fiktives Beispiel, an dem die einzelnen Mechanismen illustriert werden sollen. Es handelt sich nicht um das hier untersuchte PPV.

2.6 Schwierigkeiten und Probleme

Luftreibung

Die Luftreibung hat einen großen Einfluss, sowohl auf die Dämpfung (10^{-8} bei etwa 10^{-6} mbar), als auch auf den Modul. Zusätzlich kann

Luft zur Oxidation der Oberfläche beitragen. Deshalb wird im Vakuum gemessen. Veränderungen des Vakuums wirken sich sehr negativ auf das Messergebnis aus, da unter anderem starke Variationen der Dämpfung und der Frequenz auftreten.

Thermoelastische Dämpfung

Bei der thermoelastischen Anelastizität handelt es sich um einen Effekt, der durch einen Wärmefluss von der wärmeren, gestauchten Seite zur kälteren, gedehnten Seite des Probenträgers bei der Biegeschwingung zustande kommt [Rie94]. Beim Anlegen einer konstanten Spannung kommt es zu einer unrelaxierten „Momentan"-Dehnung, sie hat adiabatischen Charakter $\varepsilon_U = \varepsilon_{el}$. Zusätzlich kommt noch eine anelastische Zusatzdehnung hinzu $\varepsilon_R = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{an}$, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. In der Regel ist ε_{el} linear und proportional σ [Sin02]. Bei periodischer Anregung führt der Wärmefluss, der den adiabatischen Temperaturunterschied der Probenseite anzugleichen versucht, zu einer Dämpfung, da es zu einem Phasenunterschied zwischen Spannung und Dehnung kommt (Kap. 2.3). Die thermoelastische Dämpfung ist bei Biegeschwingungen stets als Untergrund vorhanden [Kem96], [Har99], er ist nur leicht temperatur- und frequenzabhängig [Sin02].

Der Hochtemperaturuntergrund

Mit zunehmender Temperatur wird bei allen Materialien ein ähnlicher exponentiell ansteigender Dämpfungsuntergrund beobachtet. Bei relativ hohen Temperaturen kann die Dämpfung sehr hohe Werte erreichen. Vor allem bei polykristallinen Metallen tritt der Hochtemperaturuntergrund verstärkt in den Vordergrund. Bei einkristallinen Metallen ist er um den Faktor drei bis vier kleiner. Der hohe Anstieg der Dämpfung kann sich mit Dämpfungspeaks (z.B. Zener-Peak, Korngrenzengleiten, usw.) überlagern und diese weitgehend verdecken. Es handelt sich hier nicht um einen Peak, sondern um einen kontinuierlichen Anstieg der Dämpfung bis zum Schmelzpunkt. Folglich handelt es sich nicht um einen einfachen thermisch aktivierten Prozess, da ein solcher Effekt einen Peak in der Temperatur zeigen sollte.

> «Phänomenologisch bedeutet das mit der Temperatur monoton ansteigende Relaxationsverhalten, dass ein extrem breites

Spektrum von Relaxationszeiten existiert, deren zugeordnete Relaxationsstärken zu größeren Zeiten (d.h. bei höheren Temperaturen) immer größer werden.≫

Zitat: Riehemann [Rie94] S.124

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die beiden Vibrating-Reed-Anlagen beschrieben, mit denen Untersuchungen an Fe-Al-Legierungen und an dünnen Schichten durchgeführt wurden. Da beide Anlagen im Prinzip sehr ähnlich aufgebaut sind, wird zunächst eine allgemeine Beschreibung gegeben und im nächsten Schritt auf die Besonderheiten beider Anlagen eingegangen.
Als erstes erfolgt ein kurzer Überblick über die Komponenten, danach wird der mechanische und optische Aufbau besprochen. Es folgt eine Darstellung des elektronischen Aufbaus und eine Schilderung des Messablaufes. Als letztes soll eine kurze Vorstellung des benutzten Schwingungsanalyseverfahrens vermittelt werden.

3.1 Aufbau der Vibrating-Reed-Anlagen

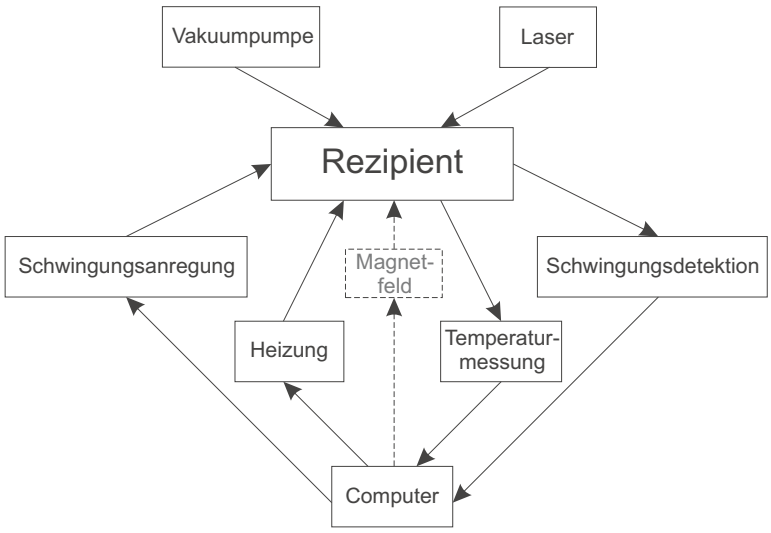


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau

Beide Anlagen können mit einem ähnlichen Flussdiagramm beschrieben werden, welches das Zusammenspiel der einzelnen Komponenten veranschaulicht (Abb. 3.1). Im Rezipienten befinden sich Probe, Ofen und Schwingungsanregung. Die Probe wird mit einem Laser beleuchtet und die Resonanzschwingung mittels Detektor erfasst. Zur Variation der Temperatur können zwei Heizungen angesteuert werden. Um eine gute Temperaturregelung zu gewährleisten, wird die Temperatur an drei unterschiedlichen Stellen abgegriffen. Bei der Anlage zur Untersuchung von Bulk-Materialien lässt sich zusätzlich noch ein Magnetfeld anlegen.

3.1.1 Mechanischer Aufbau

Wie in Kapitel 2.6 (Schwierigkeiten und Probleme) erwähnt, verfälscht Luftreibung die Dämpfungsmessung. Deshalb wird die gesamte Messung im Vakuum durchgeführt, dessen Druck höchstens 10^{-5} mbar betragen darf. Zusätzlich ist es wichtig, in einer KW(Kohlenwasserstoff) freien Umgebung zu messen, da sich schon geringste Mengen KW bei ihrer Kondensation als Dämpfungspeak bemerkbar machen. Desweiteren kommt es unter Normalatmosphäre und hohen Temperaturen zu einer Reaktion mit Fremdatomen, z.B. einer Oxidation, die sich sehr störend auswirken kann.
Für die Erzeugung des Vakuums wird ein Doppel- bzw. Dreifach-Pumpstand verwendet. Als Vorpumpe dient eine Drehschieberpumpe (VR-B) oder eine ölfreie Membranpumpe (VR-S). Für beide Apparaturen wird als Hauptpumpe eine Turbomolekularpumpe eingesetzt, die mechanisch vom Rezipienten über einen Wellschlauch entkoppelt ist. Mechanische Erschütterungen der Pumpen machen sich nur in einem kleinen Frequenzbereich bemerkbar. Zusätzlich kann bei Bedarf noch eine vibrationsfreie Ionenzerstäuberpumpe zugeschaltet werden.

Anlage zur Messung von Bulk Materialien (VR-B)

Die Anlage (VR-B)[1] ist geeignet *Vibrating-Reed* Messungen an massiven Proben, wie zum Beispiel Fe-Al-Legierungen oder metallischen Gläsern, durchzuführen.

[1] VR-B $\hat{=}$ **V**ibrating-**R**eed Anlage für **B**ulk Materialien

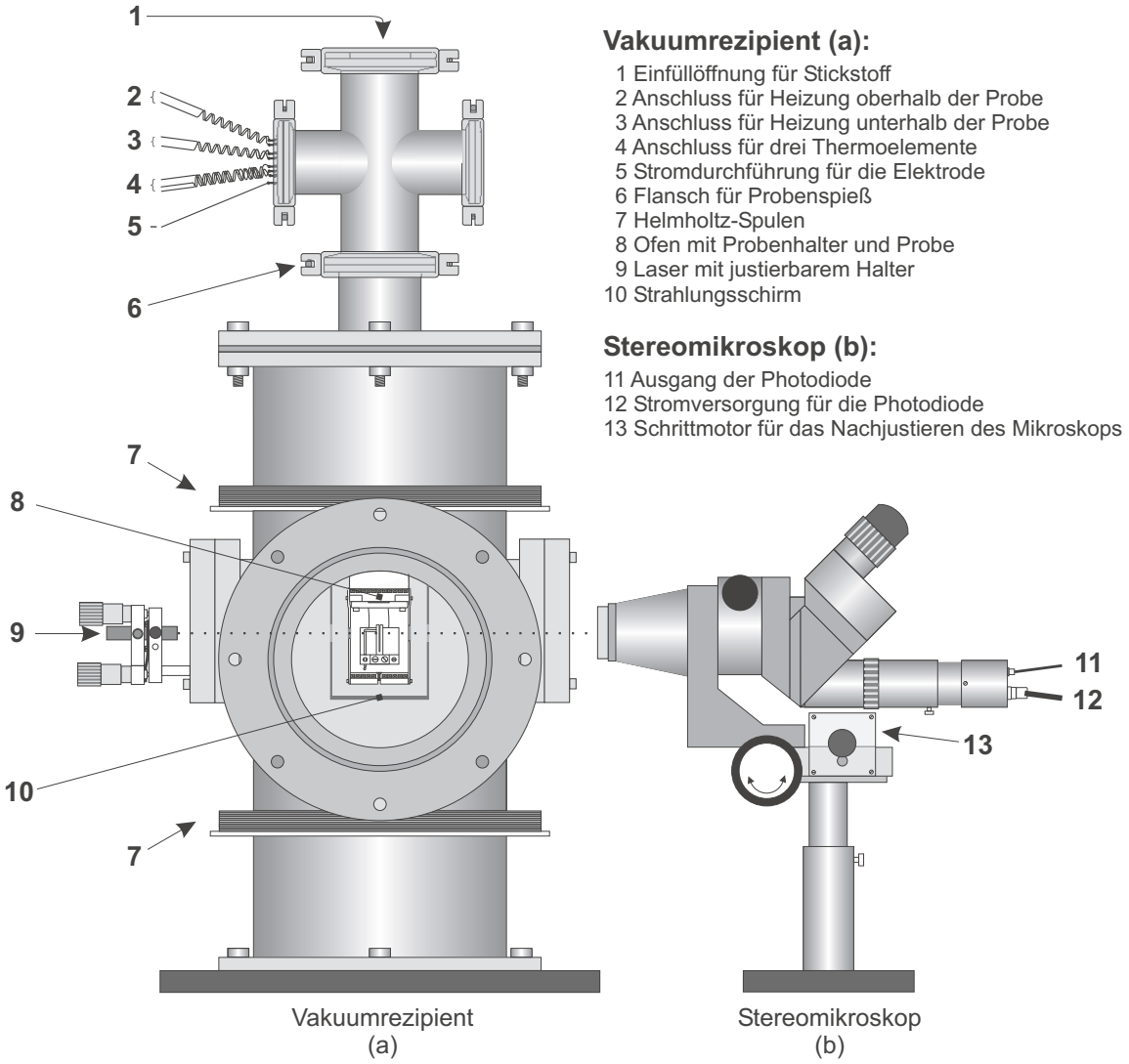


Abb. 3.2: (a) Vakuumrezipient; (b) Stereomikroskop [Nag02]

Die Anlage wurde von Bothe [Bot85] entwickelt und in mehreren Diplom- und Doktorarbeiten verbessert, u.a. durch Hoppe [Hop86], Obert [Obe88], Böwe [Böw92], Kabus [Kab97], Zimmermann [Zim97] und Nagy [Nag02]. Vom ursprünglichen Aufbau von Bothe ist nur noch der Vakuumrezipient geblieben. Bei Bothe befanden sich Probe, Probenheizung, Anregung und Mikroskopobjektiv innerhalb des Rezipienten. Heute ist die Detektion vollständig aus dem Rezipienten [Kab97] ausgelagert. Die alte Kühlfalle wurde von Nagy durch ein neues Kühlsystem ausgetauscht, wodurch es möglich wurde, den Probenspieß von oben mit flüssigem Stickstoff zu befüllen, um dadurch tiefere Temperaturen zu erreichen.
Der Vakuumrezipient (Abb. 3.2a) besteht aus einem fest installierten Teil mit Helmholtzspulen (3.2-7), Laser (3.2-9), Strahlungsschild (3.2-10) und

UHV-Fenstern und einem Probenspieß mit Heizung (3.2-2,3), drei Thermoelementen (3.2-4), Anregung (3.2-5), Ofen, Probenhaltern und Probe (3.2-8). Der herausnehmbare Teil des Systems, der Probenspieß, besteht aus einem Metallrohr, in dem oben der Einfüllstutzen für den flüssigen Stickstoff eingelassen ist (3.2-1). Am Ende befindet sich die Halterung für die Probe. Der abnehmbare Ofen wird über die Probe gesteckt und am Probenspieß angeschraubt. Durch eine Vakuumdurchführung werden die Anschlüsse für Heizungen, Thermoelemente und Anregungselektrode nach außen geführt. Der Spieß lässt sich durch einen Flansch am Rezipienten anbringen (3.2-6). Nachdem der Laserstrahl (3.2-9) die Probe passiert hat, trifft er auf ein Stereomikroskop bei dem nur ein optischer Weg benutzt wird. Zur Justierung ist das Mikroskop in alle Raumrichtungen beweglich.

Anlage zur Messung dünner Schichten (VR-S)

Die Vibrating-Reed-Anlage (VR-S)[2] ist insbesondere geeignet um Untersuchungen an dünnen Schichten durchzuführen. Sie wurde von Kempen [Kem96] und Harms [Har99] aufgebaut und von Klose [Klo99] und Nagy [Nag02] genutzt und verbessert.
Der Rezipient und das optische System der Anlage zur Messung dünner Schichten besteht aus einem Vakuumraum, in dem der Probenhalter mit Probe (3.3-10) auf die untere Heizung (3.3-11) geschraubt wird. Darüber wird ein Ofen gestülpt (3.3-9), der von drei Strahlungsschilden (3.3-8) umgeben ist. Die Strahlungsschilde sollen die Abgabe von Wärme an die Umgebung vermindern. Um den Vakuumraum zu schließen, wird über den Aufbau eine Edelstahlhaube (3.3-3) gestülpt. Auf der Edelstahlhaube ist ein Messinggewicht (3.3-2) angebracht, um den Anpressdruck für die Dichtung zwischen Haube und Bodenplatte zu erhöhen.
Durch vakuumdichte Fenster im Rezipient wird die Probe in einem Winkel von ca. 45° mit einem Laser (3.3-17) angestrahlt und der Intensitätsschwerpunkt des reflektierten Laserstrahls von einer PSD (position sensitve diode) (3.3-14) eingefangen.
Der Laser kann in X- und Z- Richtung manuell durch zwei Feinmechaniktriebe (3.3-18) oder elektrisch durch zwei Motoren (3.3-19) bewegt werden.

[2](VR-S) ≙ **V**ibrating-**R**eed Anlage für dünne **S**chichten

Die PSD kann mechanisch in Y- und Z- Richtung durch zwei Feinmechaniktriebe (3.3-15) oder in Z-Richtung elektrisch durch einen Motor (3.3-13) justiert werden. Am Kreuzstück ist an einem der vier Anschlüsse der Doppel-Pumpstand (Drehschieber- bzw. Turbomolekular-Pumpe) (3.3-6) angeschlossen. Am nächsten Anschluss kann, wenn benötigt, die Ionenzerstäuberpumpe (3.3-7) befestigt werden. Am dritten Anschluss ist ein Ventil (3.3-5) zur Belüftung des Rezipienten angebracht. Die Apparatur ist auf einer Granitplatte aufgebaut, um das System von der Umgebung mechanisch zu entkoppeln. Die Granitplatte gehört zu einem passiv schwingungsgedämpften Tisch der Firma Standa. Seine Resonanzfrequenz beträgt etwa 4 Hz.

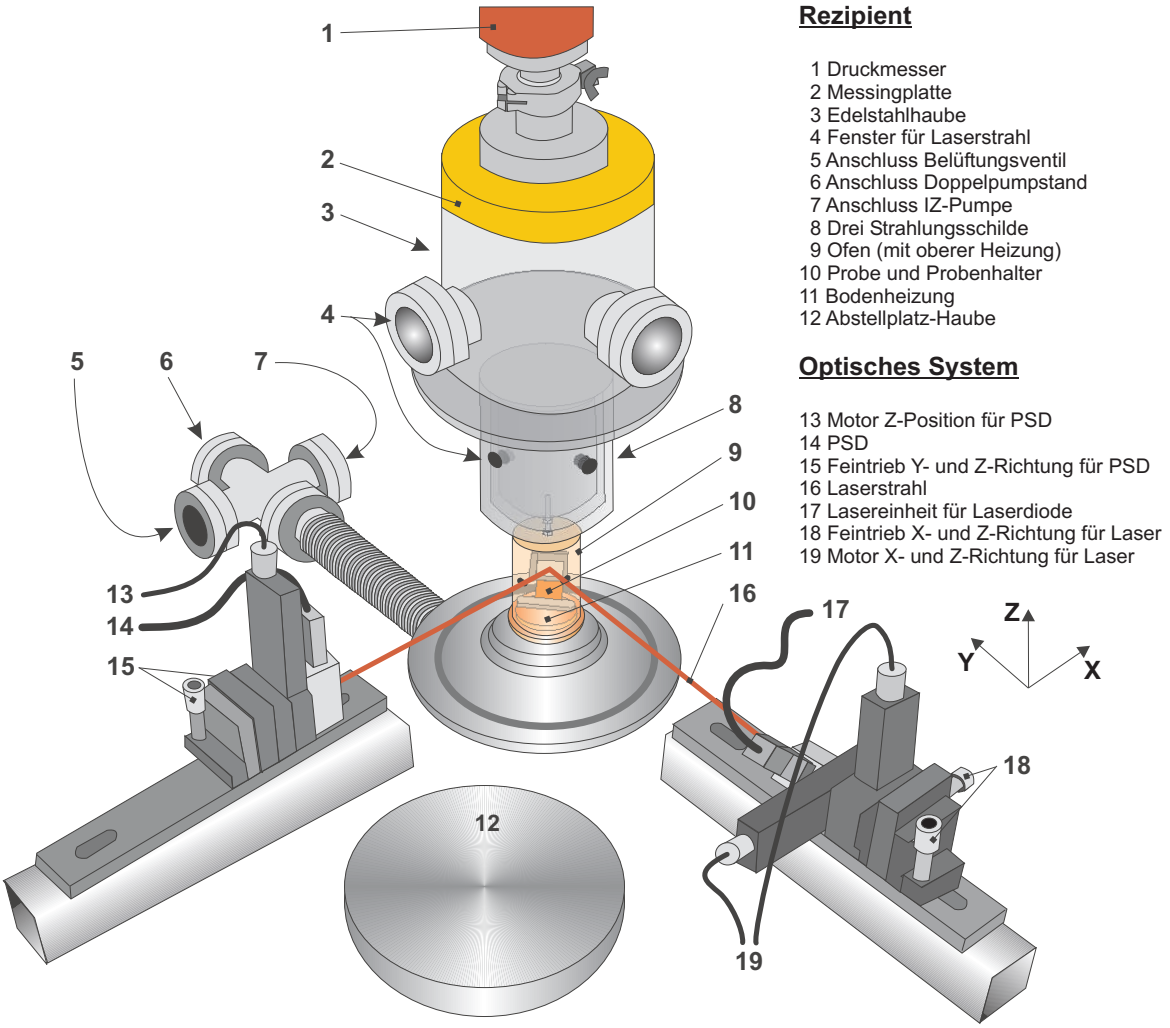


Abb. 3.3: Anlage zur Messung dünner Schichten

3.1.2 Probe und Probenhalterung

Probenhalter, Ofen und Probenspieß sind zum größten Teil aus Kupfer[3] und Edelstahl[4] gefertigt. Der Probenhalter wird durch den Ofen komplett umschlossen, nur für den Laser sind eine kleine Ein- bzw. Austrittsöffnung ausgespart. Die Befestigung des Probenhalters an der Heizungsgrundplatte erfolgt mit einem gebogenen Kupferblech, welches gleichzeitig als Störschwingungsdämpfer des Halters zur Anlage und als Justiermöglichkeit des Probenhalters dient. Sie ist aus Kupfer gefertigt, da lediglich Kupfer auch in dünnen Blechen eine ausreichende Wärmeleitfähigkeit besitzt, bei gleichzeitig leichter plastischer Verformbarkeit.

Ofen und Probe der VR-B

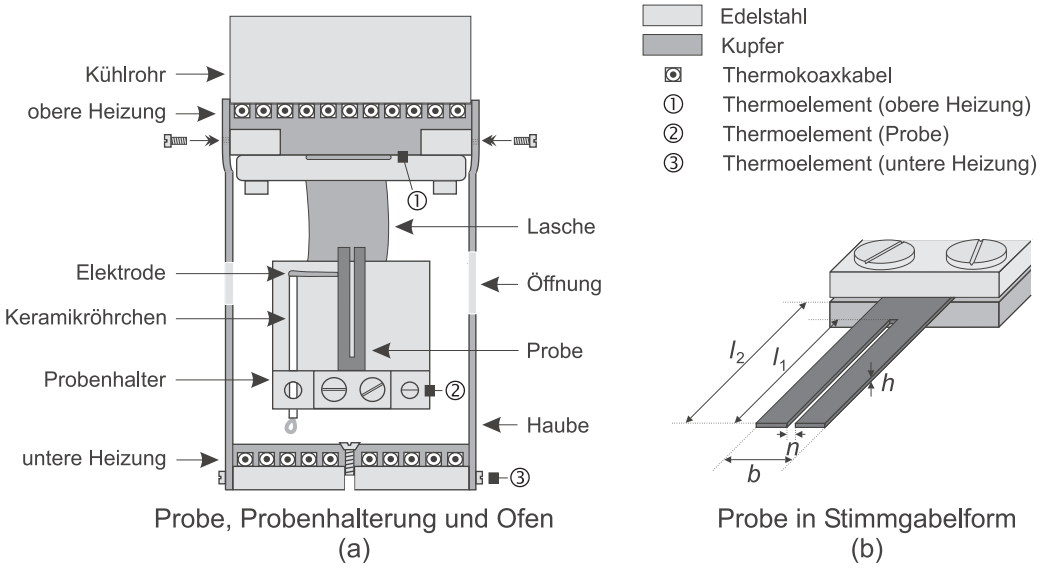


Abb. 3.4: (a) Probe, Probenhalterung und Ofen; (b) Probe [Nag02]

Typischerweise werden balken- oder stimmgabelförmige Proben[5] verwendet. Vorteilhaft bei der Stimmgabelform ist, dass sie zwei Resonanzfrequenzen besitzt, eine im Gleichschwingzustand und eine im Gegenschwingzustand. Im Gegenschwingzustand ist die Probenresonanz optimal von parasitären Systemschwingungen entkoppelt.

[3] Kupfer besitzt eine gute thermische Leitfähigkeit.

[4] Stahl ist sehr gut für Vakuumanlagen geeignet und hat einen sehr kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie eine geringe Wärmeleitfähigkeit.

[5] Übliche Probendimensionen:
$l_1 = 20\,\text{mm}$, $l_2 = 23\,\text{mm}$, $b = 4\,\text{mm}$, $h = 0.3\,\text{mm}$, $n = 0.45\,\text{mm}$

Ofen und Probe der VR-S

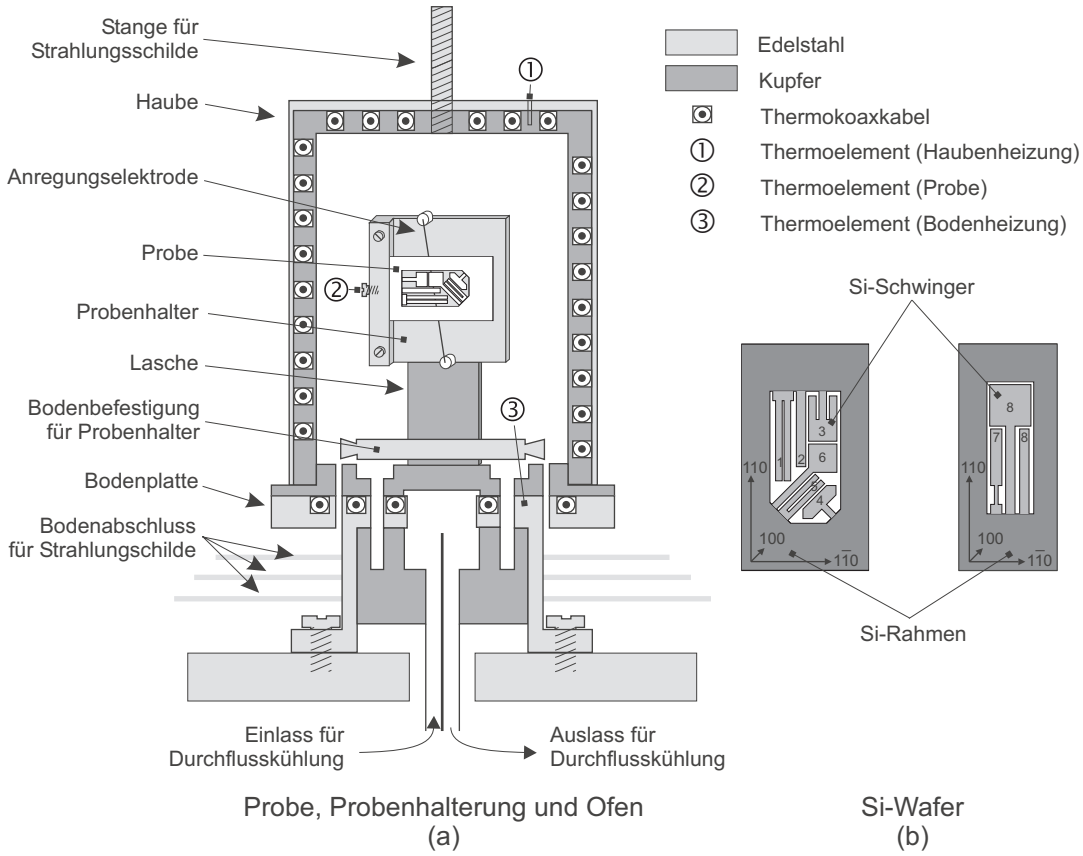


Abb. 3.5: (a) Probe, Probenhalterung und Ofen; (b) Probe

Dünne Schichten werden auf Si-Substrate aufgebracht, die verschiedene Formen haben können [6]. Zwei typische Si-Wafer sind in Abbildung 3.5b gezeigt. Die unterschiedlichen Formen werden gewählt, um möglichst viele verschiedene Schwingungsarten und -frequenzen anzuregen. Die balken- und stimmgabelförmigen Resonatoren (Abb. 3.5b (1,2,5,7,9)) schwingen hauptsächlich im Biegeschwingmodus. Die paddelförmigen Resonatoren (Abb. 3.5b (3,6,4,8)) können neben Biegeschwingungen zusätzlich besonders gut zu Torsionschwingungen angeregt werden.

3.1.3 Anregung und Detektion

Die Schwingung wird elektrostatisch angeregt. Die vom Frequenzgenerator erzeugte Wechselspannung wird mit einer Gleichspannung überlagert, um die Kraftwirkung auf die Probe zu erhöhen und um Fre-

[6] Sie wurden im Institut für Halbleitertechnik durch anisotropisches Ätzen (Ein nochmaliger Dank an I. Behrens et al.) hergestellt. (Genaueres zur Herstellung in Kapitel 5.1).

quenzverdopplung zu vermeiden, siehe Bothe (S.9 [Bot85]). Dieses Signal wird an eine seitlich zur Probe angebrachte Elektrode (Abstand Probe, Elektrode: einige mm) angelegt (Abb. 3.4a, 3.5a). Die Probe beginnt zu schwingen, sobald die Frequenz der angelegten Spannung der Resonanzfrequenz oder einer Oberschwingung entspricht.

Schattenwurfverfahren bei der VR-B

Um die Schwingung zu detektieren, wird bei der Anlage zur Messung von massiven Proben die Schattenwurfmethode verwendet (Abb. 3.6).

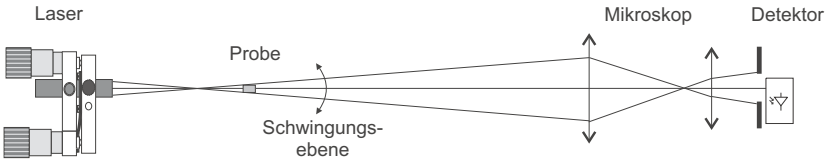


Abb. 3.6: Skizze des Schattenwurfverfahrens

Der Laserstrahl wird durch ein Mikroskop aufgeweitet und der Schatten der Probe wird auf einem Spalt abgebildet. Hinter dem Spalt befindet sich zur Detektion eine Photodiode. Die Schwingung des Schattens der Probe ändert die Intensität der auf der Photozelle auftreffenden Strahlung. Dadurch können die Frequenz und die Amplitude der Schwingung gemessen werden.

Lichtzeigerverfahren bei der VR-S

Bei der Anlage zur Messung dünner Schichten wird das Lichtzeigerprinzip verwendet.

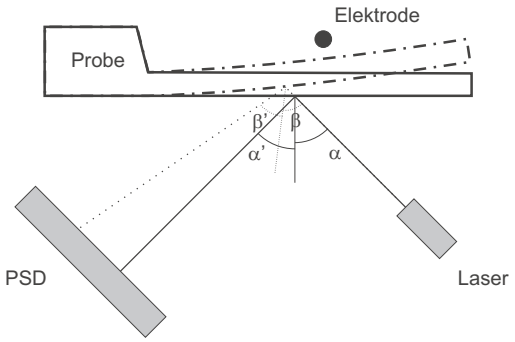


Abb. 3.7: Skizze des Lichtzeigerverfahrens

Der Laserstrahl wird von der Probe mittels Reflektion ($\alpha = \alpha$) auf die PSD abgebildet (Abb. 3.7). Durch die Auslenkung, die die Elektrodenspannung hervorruft, ändern sich die Winkel (α zu $\alpha' \Rightarrow \beta$ zu β') und es kommt zu einer Positionsänderung auf der PSD (Abb. 3.7). Diese wird in eine Spannung umgewandelt und vom Rechner ausgelesen.
Es ist möglich den Laser zu verschieben um erstens die Schwingungsmoden und zweitens die Krümmung feststellen zu können [Kem96], [Har99].

3.1.4 Elektronischer Aufbau

Schaltbild der VR-B

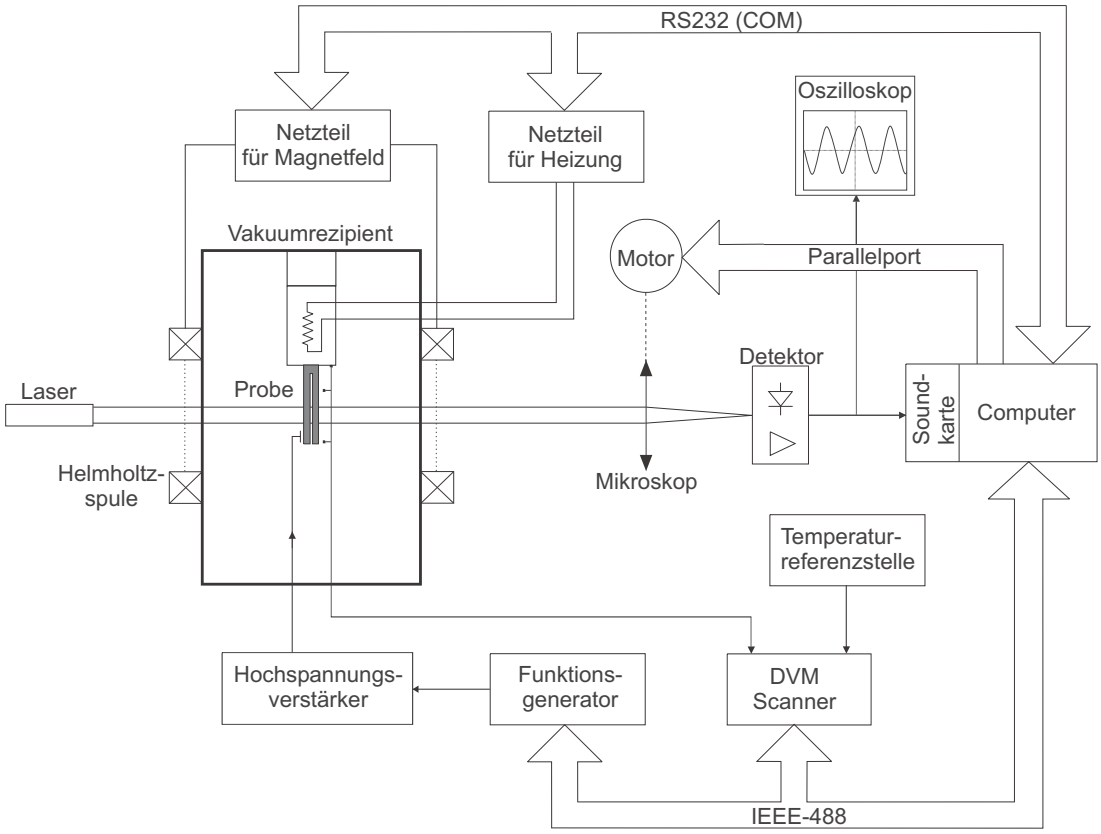


Abb. 3.8: Schaltbild des elektronischen Aufbaus der VR-B

Der Rechner regt mit einem aufmodulierten, etwa zweitausendmal höheren Gleichspannungssignal (LA10A Electro-Optics-Developments), die Probe mit einem Funktionsgenerator (DS335 Stanford Research System) zur Schwingung an. Die frei abklingende Schwingung wird von einer Soundkarte (AD 1816 AnalogDevices) erfasst und kann zur Einstellung bzw. Überprüfung der Resonanzfrequenz mit einem Oszilloskop angezeigt werden. Die Bestimmung der Frequenz und der Dämpfung erfolgt

unmittelbar. Der Rechner liest aus vier Thermoelementen (drei im Rezipienten, eine als Referenzstelle) über einen Scanner (Keithley 199) die Spannungen aus und rechnet sie in reale Temperaturen um. Falls Soll- und Ist-Wert der Temperatur nicht übereinstimmen, kann der Computer über eine PI-Regelung ein Netzteil (Digimess PN300 30V/2.3A Grundig) ansteuern, das die beiden Heizungen im Rezipienten mit Strom versorgt. Sollte eine magnetfeldabhängige Messung gewünscht werden, steuert der Rechner ein weiters Netzteil (TSX1820 P Thurlby Thandar) an, welches mittels Helmholtzspulen ein Magnetfeld erzeugt. Tritt der Schatten der Schwingung im Laufe der Messung aus dem Gesichtsfeld des Mikroskops, etwa durch thermische Ausdehnung oder Verbiegung der Probe, kann der Rechner über einen Schrittmotor das Mikroskop nachjustieren.

Schaltbild der VR-S

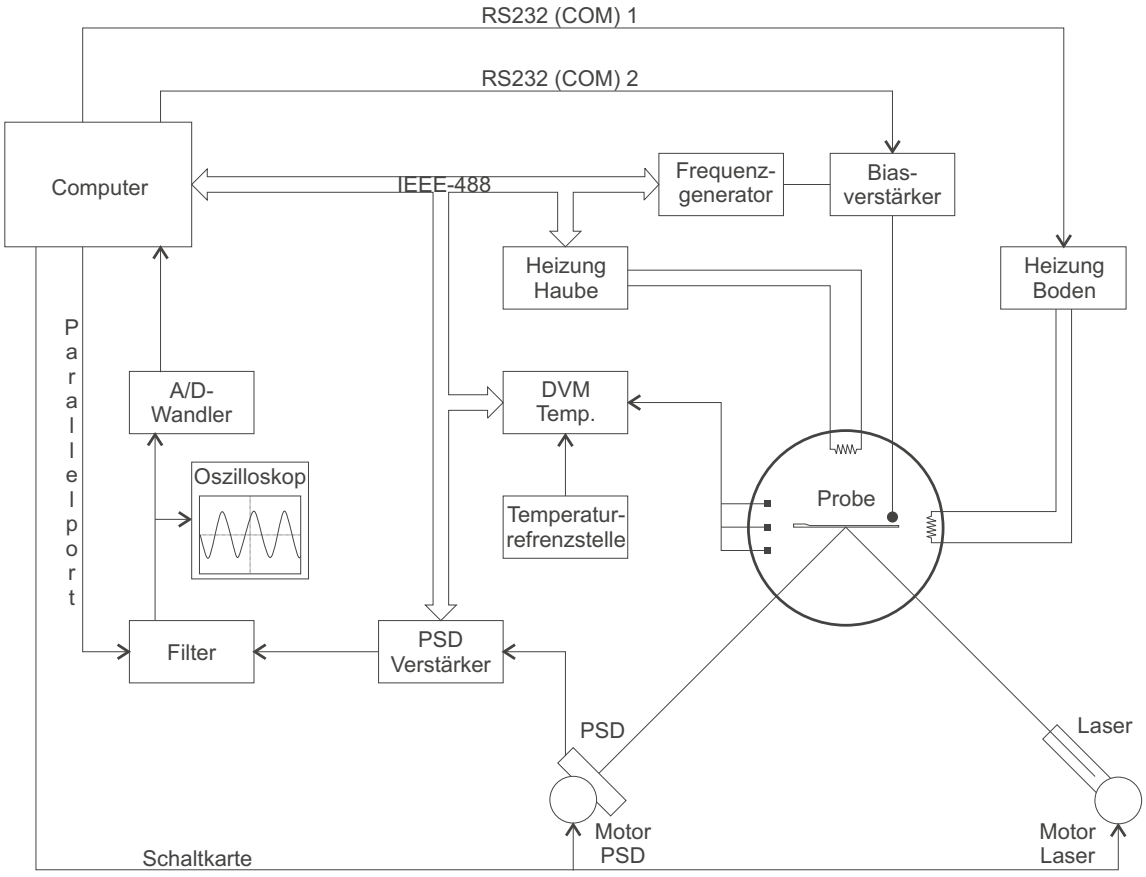


Abb. 3.9: Schaltbild des elektrischen Aufbaus der VR-S

Die Probe wird über einen Funktionsgenerator (DS335 Stanford Research System) in Schwingung gebracht, nachdem ein Gleichspannungsanteil von 0 bis 335 V (Verstärker, Selbstbau [Klo99]) hinzuaddiert wurde.

Die frei abklingende Schwingung wird von einem PSD aufgenommen und nach einer Verstärkung und Filterung vom Computer über eine A/D-Wandlerkarte (Fast TR1202) ausgelesen. Der Computer kann verschiedene Filterpässe einstellen, die störende Spiegel-, Rausch- und Lichtfrequenzen herausfiltern[7]. Die eingestellte Frequenz kann zur Einstellung bzw. Überprüfung der Resonanzfrequenz an ein Oszilloskop angeschlossen werden. Die Bestimmung der Frequenz und der Dämpfung erfolgt direkt durch den Computer. Der Rechner liest ebenfalls wie bei der VR-B aus drei Thermoelementen über ein Digitalvoltmeter die Spannungen aus und rechnet sie in reale Temperaturen um. Sollten Soll- und Ist-Wert voneinander abweichen, steuert der Rechner ein Netzteil (Grundig PN 300) für die Haubenheizung und ein Netzteil (Conrad Digi 35 CPU) für die Bodenplattenheizung an. Zur Messung der Krümmung kann der Laser in X- und Z-Richtung und die PSD in Z-Richtung mittels des Computers bewegt werden.

3.1.5 Temperaturregelung

Da die Temperatur eine der Hauptmessgrößen bei der Vibrating-Reed Messung ist, sollte auf ihre Steuerung, Messung und insbesondere Reproduzierbarkeit besonders geachtet werden. Um einem Verlust der Schwingungsmoden während der Messung durch Frequenzshift vorzubeugen und kleine Temperaturabweichungen zwischen Soll- und Ist-Wert zu erreichen, werden nur relativ langsame Temperaturänderungen zugelassen. Die Heizrate von mehr als 4 K pro Minute sollte nicht überschritten werden. Die Ohmsche Heizung besteht aus einem bifilar gewickelten Thermokoaxkabel, um die erzeugten Magnetfelder der Wicklungen auszugleichen. Beide Heizkreise sind elektrisch voneinander getrennt. Die Temperaturmessung wird mit drei Ni/CrNi- Thermoelementen durch geführt, deren genaue Lage sich aus Abbildung 3.4 bzw. 3.5 entnehmen lässt.

Besonderheiten der Temperaturregelung der VR-B

Die obere Wicklung ist ca. 35 cm lang und hat bei einem Widerstand von 4,75 Ω eine Heizleistung von 25 W. Die untere Wicklung ist ca. 50 cm lang

[7] Der Filter dient zur besseren Trennung der Frequenzen. Durch die kleinen Dämpfungen überlagern sich die einzelnen Frequenzen. Bei der Anlage zur Messung von Bulk Materialien werden solche Filter nicht benötigt, da hier die auftretenden Dämpfungen viel größer sind.

und hat bei einem Widerstand von 6,9 Ω eine Heizleistung von 36 W.
Bei einer Tieftemperaturmessung wird oben in den Probenspieß (Abb. 3.2-1) flüssiger Stickstoff gefüllt. Es kann so eine minimale Temperatur von 90 K erreicht werden. Die Messung während der Abkühlphase ist sehr schwierig, da das Verdampfen des Stickstoffs zu starken Erschütterungen der Anlage führt. Daher wird die langsamere Aufwärmphase zum Messen benutzt.

Besonderheiten der Temperaturregelung der VR-S

Die Wicklung der Bodenheizung ist ca. 30 cm lang und hat bei einem Widerstand von 4,5 Ω, eine Heizleistung von 28 W. Die Wicklung der Haubenheizung ist ca. 2 m lang und hat bei einem Widerstand von 25 Ω, eine Heizleistung von 126 W.
Bei einer Tieftemperaturmessung wird von unten durch eine Durchflusskühlung (Abb. 3.5a) flüssiger Stickstoff geleitet. So kann eine minimale Temperatur von 100 K erreicht werden. Erfolgt das Abkühlen vorsichtig mit kleiner Abkühlrate, ist es möglich die Messung auch während der Abkühlphase durchzuführen. Die Abkühlrate lässt sich mit der Durchflussmenge des Stickstoffs einstellen.

3.1.6 Ablauf der Messung

Bevor die Probe eingespannt wird, muss sie gegebenenfalls von Verunreinigungen der Oberfläche durch Fette oder andere Rückstände mit Alkohol oder Aceton gereinigt werden (VR-B). Nach dem Einspannen wird die Probe auf dem Probenhalter befestigt, die Spannungszuführung für die Elektrode eingehängt und das Probenthermoelement an den Halter geschraubt. Nun wird die Haubenheizung über die Probenhalterung gestülpt und das dritte Thermoelement gesichert. Der Probenspieß kann jetzt in den Rezipienten eingeführt (Abb. 3.2a) und mit einem Vakuumflansch gesichert (VR-B) bzw. die Edelstahlhaube über den Ofen (Abb. 3.3) gestülpt (VR-S) werden. Es sollte der Widerstand[8] (bzw. der Stromfluss) zwischen Elektrode und Rezipienten (Masse) gemessen werden, da es oft zu Kurzschlüssen zwischen Elektrode und Ofen kommt.
Der Widerstand der Heizungen ist zu überprüfen und der Laserstrahl

[8] Der Widerstand zwischen Rezipienten und Anregungselektrode sollte im Vakuum höher als 2.5 MΩ sein.

auf die Probe zu justieren. Nach Erreichen des Vakuums ist die Resonanzfrequenz zu suchen. Dabei kann sich eines kleinen Tricks bedient werden: Durch leichtes Klopfen gegen die Apparatur wird die Probe in Schwingung versetzt. Befindet sich der Detektor im Strahlengang, kann die Eigenfrequenz und damit die Resonanzfrequenz am Oszilloskop abgeschätzt werden.
Ist die Resonanzfrequenz am Funktionsgenerator eingestellt, kann mit der Feinjustage begonnen werden. Sobald die Anlage komplett justiert ist, können die Oberschwingungen gesucht werden. Dies ist entweder durch manuelles Durchfahren der Frequenzen am Funktionsgenerator oder mittels eines Programms möglich, welches automatisch einen vorgegebenen Frequenzbereich scannt.
Die ermittelten Frequenzen, die Heizrate, die Messzeit, eventuell Stromstärke für das Magnetfeld und einige zusätzliche Parameter sind in die Parameter-Datei PAR einzutragen.
Die Messung kann gestartet werden und läuft vollständig computergesteuert ab. Abhängig vom Temperaturintervall dauert eine Messung zwischen 20 und 40 Stunden.

Besonderheiten der Einstellung der VR-S

Als Probenträger wird ein Si-Wafer verwendet, da Silizium einen bekannten Modul und eine hohe Güte besitzt. Zu bemerken ist, dass für die Ermittlung des Moduls der Schicht zuvor eine Nullmessung (Referenzmessung) des Si-Substrates bei Raumtemperatur durchgeführt werden muss, um die Resonanzfrequenzen ohne Schicht genau zu bestimmen. Die Messung ist nur bei Raumtemperatur durchzuführen, da die Temperaturabhängigkeit des Moduls bekannt ist. Nach der Referenzmessung kann das Substrat beschichtet werden.
Da die Si-Strukturen extrem brüchig sind, ist es notwendig beim Einspannen der Probe mit äußerster Vorsicht zu arbeiten. Weiterhin muss die Isolation der Elektrode zum Gesamtsystem sichergestellt werden. Dies kann durch An- und Ausschalten der Anregung und Ablesen des Wertes auf einem Strommessgerät geschehen ($< 0{,}25$ mA).
Da die gemessenen Dämpfungen der VR-S sehr viel geringer sind als die der VR-B, werden hier Störsignale herausgefiltert. Dafür muss der Filter für die entsprechenden Frequenzen per Hand in die erforderliche Position

gebracht werden.
Bei der Suche nach Torsionsschwingungen ist der Filter auf 12 zu stellen und per Software SETPORT 3 92 auf den Torsionsfilter zu setzen. Die Frequenz der ersten Oberschwingung betragen bei rechteckigen Balken etwa das Siebenfache, bei paddelförmigen Balken etwa das Zehnfache der Grundschwingung [Klo99].
Zu Beginn der Messung ist der Filter auf 12 zu stellen, da er in dieser Position vom Computer angesteuert werden kann.
Durch einen Umbau des Halters ist es zusätzlich möglich massive Proben (z.B. Legierungen) wie mit der VR-B zu untersuchen.

3.2 Schwingungsanalyse (Free-Decay)

Zur Analyse der Dämpfung und Bestimmung der Frequenz, wird bei beiden Anlagen stark vereinfacht gesagt das Free-Decay-Verfahren verwendet. Hierbei wird elektrostatisch die Probe zur Resonanzschwingung gebracht. Danach die Anregung abgeschaltet und die frei abklingende Schwingung untersucht.

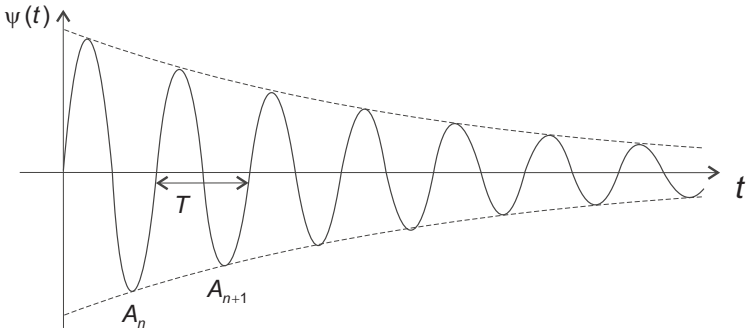


ABB. 3.10: Free-Decay-Verfahren

Aus der ermittelten Periodendauer T wird die Frequenz bestimmt. Für kleine Dämpfungen $\Phi \ll 1$ gilt:

$$\tan\Phi \approx \Phi \approx \frac{\delta}{\pi} \approx Q^{-1} \quad \text{mit} \quad \delta = \ln\left(\frac{A_n}{A_{n+1}}\right)$$

δ wird logarithmisches Dekrement genannt. Dies entspricht lediglich einer prinzipiellen Darstellung. Das durchgeführte Verfahren gestaltet sich im Detail komplizierter [HKN99] oder [Dol99][9].

[9] Es sei angemerkt: Die Notwendigkeit dafür wird darin deutlich, dass z.B. bei der Untergrunddämpfung des reinen Si-Balkens von $Q^{-1} \simeq 10^{-7}$ ein Abfall der Amplitude um 10 % erst nach 3300 sek, d.h. ca. 1 h erfolgt ist (bei typischen Frequenzen von 10^3 Hz).

Während einer Messung ändert sich ständig die Resonanzfrequenz, hervorgerufen durch thermische Veränderungen der Probe. Bei der nächsten Anregung, wird die zuvor gefundene neue Resonanzfrequenz an die Probe angelegt. Nach Beendigung der Messung können Frequenz (Modul) und Dämpfung als Funktion der Temperatur aufgetragen werden und gegebenenfalls weitere Analysen (Amplitude, Verlust-, Spreichermodul, usw.) durchgeführt werden.

Kapitel 4

Messungen an Eisen-Aluminium Legierungen

Eisen-Aluminium-Legierungen finden in der Technik eine große Verwendung, da sie mehrere positive Eigenschaften gegenüber ihren Ausgangselementen besitzen. Die Rohstoffe Eisen und Aluminium sind relativ preisgünstig und einfach zu handhaben. Durch geeignete Fe-Al-Konzentrationen und Zugabe bestimmter Veredelungsstoffe (wie z.B. C, Cr, Ti, usw.) kann das mechanische, magnetische und dissipative Verhalten verändert werden. Fe-Al-Legierungen haben im allgemeinen eine geringe Dichte, eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit gegenüber Sauerstoff und Schwefel und eine erhöhte Festigkeit, insbesondere bei hohen Temperaturen (Temperaturabhängigkeit der Fließspannung [BEN97] [SHM93]). Bei einer Al-Konzentration, die über 32% liegt ist bei Raumtemperatur kein ferromagnetischer Effekt mehr zu erwarten. Polykristalline Fe-Al-Legierungen beginnen ab dieser Konzentration allerdings mit der Bildung sehr großer Körner, die zu einer hohen Brüchigkeit und Rauhigkeit des Materials führen. Diese negativen Eigenschaften lassen sich durch Zugabe von Kohlenstoff wieder beseitigen.
Um eine Vorstellung von der Struktur zu erhalten und um zu zeigen bei welcher Konzentration und Temperatur sich welche Atomanordnung ausbildet, soll im Folgenden kurz auf die Ordnung der intermetallischen Verbindungen und das Phasendiagramm des Systems Fe-Al eingegangen werden.

4.1 Struktur und Phasendiagramm von Fe-Al

4.1.1 Struktur

Die Legierung $Fe_{100-x}Al_x$ kristallisiert als Mischkristall, dessen Struktur vom Mischungsverhältnis abhängig ist. Reines Eisen besitzt eine kubisch-raumzentrierte (krz $\hat{=}$ bcc) [HMS97], [Kop93], reines Aluminium hingegen eine kubisch-flächenzentrierte (kfz $\hat{=}$ fcc) Struktur [HMS97], [Kop93]. Wird eine intermetallische Phase aus beiden Atomsorten gebildet, können charakteristisch geordnete Strukturen entstehen.

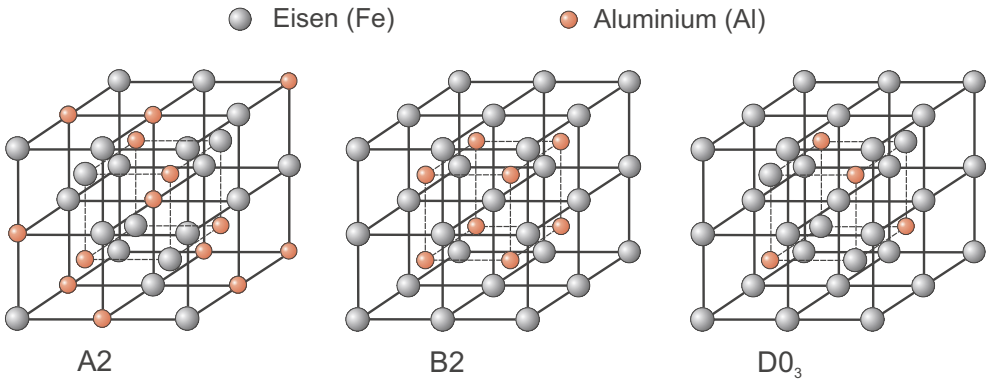


Abb. 4.1: Struktur der Legierung Fe-Al:
a) im geordneten $D0_3$ Zustand (Stöchiometrie: Fe_3Al)
b) im teilgeordneten B2-Zustand (Stöchiometrie: $FeAl$)
c) im ungeordneten A2-Zustand

Aus der raumzentrierten Zelle geht die für die intermetallische Phase Fe_3Al typische $D0_3$-Struktur (Abb. 4.1a) hervor, welche ein ferngeordnetes Supergitter besitzt. In diesem Supergitter erfolgt eine geordnete Verteilung der Fe- und Al-Atome auf Gitterplätzen der vergrößerten Einheitszelle. Eine maximale Anzahl von ungleichen nächsten und übernächsten Nachbarn wird angestrebt, so dass die Al-Atome größtmöglichen Abstand untereinander aufweisen.
Die $B2$-Struktur besteht aus zwei primitiv-kubischen (pk $\hat{=}$ sc) Untergittern, die in Richtung der Raumdiagonalen um einen halben Gittervektor gegeneinander verschoben sind, so dass sich wieder raumzentrierte Zellen ergeben. Im Gegensatz zur $D0_3$-Struktur geht hier beim Fe_3Al die Ordnung des teilbesetzten Al-Untergitters verloren. Vollständige Besetzung des Al-Untergitters ist nur im stöchiometrischen $Fe_{50}Al_{50}$ möglich (Abb. 4.1b).

Der *A*2-Zustand (Abb. 4.1c) ist vollständig ungeordnet; hier sitzen die Fe- und Al-Atome nicht mehr auf bestimmten Positionen, sondern sind statistisch verteilt.
Die Zusammensetzungen und Eigenschaften solcher Legierungen sind sehr anfällig in Bezug auf Wärmebehandlung, wie z.B. Abschrecken, Glühtemperatur, Glühdauer, Aufheiz- und Abkühlzeit.

4.1.2 Phasendiagramm

Das evaluierte Phasendiagramm [KB93] (Abb. 4.2) des Systems Fe-Al kann aus Simulationen [KB93] und mit verschiedenen experimentellen Methoden bestimmt werden (z.B. aus dilatometrischen, kalorimetrischen und Messungen des E-Moduls [KG80], aus thermodynamischen Zustandslinien [SK81] oder der thermischen Analyse [SK80]).

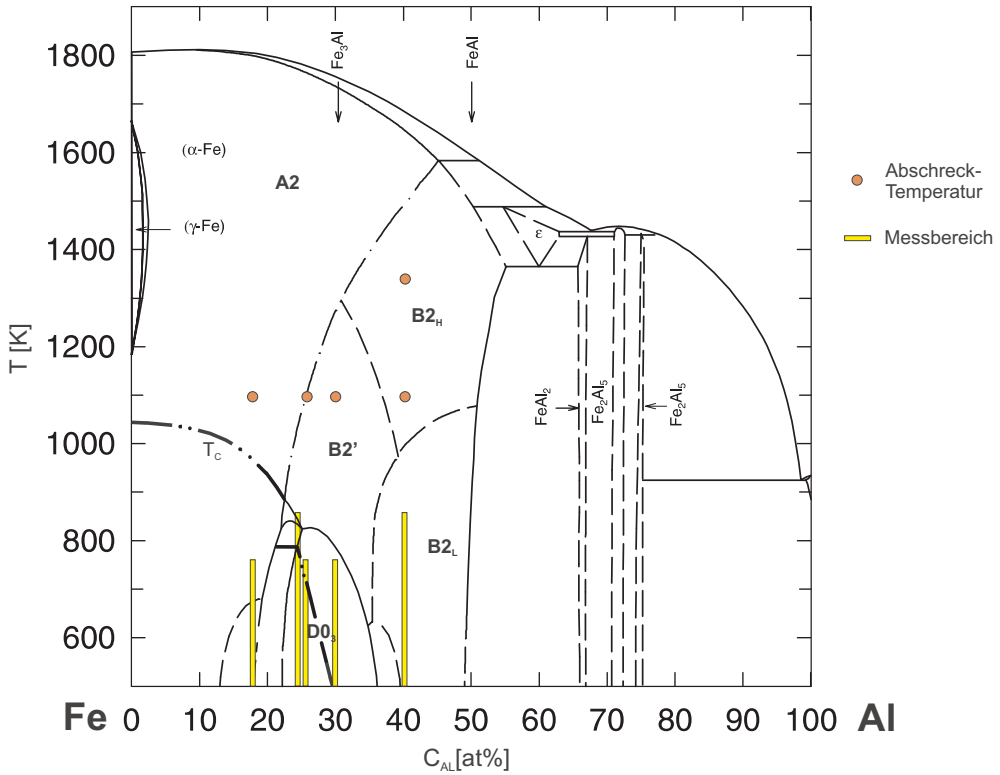


Abb. 4.2: Evaluiertes Fe-Al Phasendiagramm [KB93].
Die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen und die dabei überstrichenen Temperaturbereiche sind mit eingezeichnet worden.

Fe-Al Legierungen mit einer Al-Konzentration kleiner als 18 at.% zeigen keine langreichweitige Ordnung, die Atome sind statistisch verteilt, wie

in der A2-Struktur (Abb. 4.1 c). Zwischen 18 und 20 at.% Aluminium kommt es zu einer Mischung aus $D0_3$- und A2-Phasen.
Bei einer Al-Konzentration zwischen 20 und 38 at.% bildet Fe-Al eine geordnete $D0_3$-Struktur (Abb. 4.1 a), sie bleibt in der Stöchiometrie Fe_3Al am längsten thermisch stabil. Bei einer Temperatur oberhalb 781 K wird die geordnete $D0_3$-Struktur zur teilgeordneten B2-Struktur (Abb. 4.1 b), die Ordnung der Fe-Atome bleibt erhalten, die Ordnung der Al-Atome geht verloren. Das B2-Gebiet ist dabei möglicherweise nicht homogen, sonderen in eine Hoch- und eine Tieftemperaturmodifikation $B2_H$ bzw. $B2_L$ zu unterteilen, die sich in ihrem Ausdehnungskoeffizienten unterscheiden [KG80]. Zwischen 38 und 40 at.% existiert ein Mischgebiet, diesmal aus $D0_3$ und B2-Phasen. Oberhalb 30 at.% Al stellt sich nur noch die teilgeordnete B2-Struktur ein, bis sie zur geordneten Stöchiometrie $FeAl$ kommt.
Etwa ab einer 10%igen Al-Konzentration fällt die Curie-Temperatur-Kurve steil ab und erfährt bei einer 23%igen Al-Konzentration einen Knick, der zwischen 885K und 781K liegt. Die Curie Temperatur nimmt im $D0_3$-Bereich linear ab. Bei einer Al-Konzentration von 32% ($T_c = 60K$) kann davon ausgegangen werden, dass bei Raumtemperatur keine feromagnetischen Eigenschaften mehr vorhanden sind.

4.2 Probenherstellung

Es wurden für die Untersuchung fünf verschiedene $Fe_{100-x}Al_x$-Konzentrationen verwendet. Ihre einzelnen Zusammensetzungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst (s.a. Abb. 4.2).

	Fe_{100-x}	Al_x	sonstiges	Kristallart	Name
1	81,52	18,48	siehe Fußnote [1]	poly	Fe18Al
2	75,75	24,25	< 0,008 C	ein $[1\bar{1}2]$	Fe24Al
3	73,72	26,28	0,028 C	ein [310]	Fe26Al
4	70	30	siehe Fußnote [1]	poly	Fe30Al
5	80	40	0,4 C	poly	Fe40Al

TABELLE 4.1: Konzentrationen $Fe_{100-x}Al_x$ (alle Angaben in at.%)

Zwei der untersuchten Konzentrationen lagen als Einkristalle vor (Fe24Al, Fe26Al), die anderen drei sind polykristallin. Im weiteren werden die Proben vereinfacht so genannt, wie in der letzten Spalte der

Tabelle 4.1 angegeben. Die Zahl bezeichnet dabei die ungefähre atomare Al-Konzentration.

Fe18AL, Fe30Al: Die Rohlinge wurden durch Zusammenschmelzen von reinem Eisen (99.98 Gew.% Vacofer S2, Vakuumschmelze Hanau) mit reinem Aluminium (99.999 Gew.% VAW) unter Ar-Schutzgasatmosphäre in einer Vakuuminduktionsanlage und durch Abguss in eine Kupferkokille hergestellt. Die Rohlinge der beiden polykristallienen Proben hatten das Volumen 4 x 9 x 110 mm^3. Verunreinigungen sind nur in einem sehr geringen Maße[1] vorhanden.

Fe24Al: Die Legierung wurde ebenfalls mit einem induktiven Schmelzverfahren unter Ar-Schutzgas in einem Vakuumofen hergestellt. Der Einkristall wurde im Hochvakuum nach der Bridgman-Methode gezogen, unter Verwendung eins Aluminiumoxid-Tiegels. Der Kohlenstoffgehalt liegt unter der Nachweisgrenze von 0,008 at.% [Nag02]. Die Probe ist einkristallin ($[1\bar{1}2]$ Kristallorientierung längs der Probe).

Fe26Al: Die intermetallische Verbindung wurde am Institut für Materialphysik der Universität Münster mit einem induktiven Schmelzverfahren in einem Aluminiumoxid-Tiegel mit äußerem Graphitring zur Verstärkung der Heizleistung hergestellt. Der Kohlenstoffgehalt liegt bei etwa 0,028 at. % [Nag02] und auch diese Probe ist einkristallin ([310] Kristallorientierung längs der Probe).

Fe40Al: Der Rohling wurde von I.S. Golovin bereitgestellt und lag nicht wie bei den anderen Konzentrationen in zylindrischer Form vor, sondern als Blech. Es handelt sich um eine polykristalline $Fe_{60}Al_{40}$-Legierung der ein Anteil von 0,4 at.% Kohlenstoff hinzugefügt worden war, um die plastische Verformbarkeit zu verbessern. In dieser Zusammensetzung konnte die Probe in einem Walzverfahren auf eine Dicke von ca. 0,3 mm gewalzt werden. Genauere Angaben zur Herstellung der Fe40Al-Probe können nicht gemacht werden.

Alle Rohlinge wurden mit einer Diamantblattsäge in Stimmgabelform ausgesägt (Abb. 3.4)[2]. Durch eine solche Geometrie erhält man eine gu-

[1] Typische Konzentration von Fremdatomen bei Fe18Al / Fe30Al: [Bri03]

at. ppm								
Si	Cr	Ca	Cu	Ga	Na	O	C	N
160	20	9,2	8,6	4,3	2,2	5	5	< N

Die Konzentrationsmessungen wurden bei A. Brinck repräsentativ für eine Fe_3Al-Legierung durchgeführt. Da bei den Fe18Al und Fe30Al Proben dasselbe Ausgangsmaterial und Herstellungsverfahren benutzt wurde, ist davon auszugehen, dass sie die gleichen Konzentrationen von Fremdatomen besitzen.

te Entkopplung der störenden Wechselwirkungen an der Einspannstelle. Die Stimmgabel besitzt noch weitere Vorteile: Sie schwingt nicht nur mit einer Resonanzfrequenz, sondern mit zweien, nämlich dem Gleichschwingzustand und dem Gegenschwingzustand (und deren Oberschwingungen).

4.3 Vibrating-Reed Messungen

Die Vibrating-Reed-Messungen sind an allen fünf Proben einmal direkt nach dem Präparieren (Herstellungsprozess und Aussägen aus dem Rohling) und zum zweiten nach einer Abschreckbehandlung bei ca. 1100K durchgeführt worden. Durch diese Glühbehandlung mit anschießendem Abschrecken sollte vorher ausgeschiedener Kohlenstoff wieder in Lösung gebracht werden. Die beim Glühen erzeugten Leerstellen werden beim Abschrecken „eingefroren“. Daneben kann sich auch der Ordnungszustand des Materials ändern. Die Probe wurde bei der Abschreckbehandlung in einem beidseitig offenen Quarzglasröhrchen in eine Bunsenbrennerflamme gehalten und nach einer Minute des Rotglühens rasch in ein Wasserbad bei Raumtemperatur getaucht.
Die Heizrate bei der VR-Messung ist konstant in den Bereichen von 0,5 - 2 K/min gehalten worden, der Temperaturbereich der Messungen lag zwischen 293 K (Raumtemperatur) und 923 K. Um eine Vorstellung über die Temperaturbereiche zu vermitteln sind sie im Phasendiagramm (Abb. 4.2) eingezeichnet worden.
Alle Messungen wurden in der Resonanzmethode (Kap. 3.2) durchgeführt. Für die Fe40Al-Probe sind zum Vergleich Messungen mit einem Torsionspendel dargestellt, die von I.S. Golovin [Gol02a] durchgeführt wurden. Es konnten drei deutliche Dämpfungsmaxima zugeordnet werden: Der Snoek-Peak (S), der sog. X-Peak (X) und der Zener-Peak (Z). Im folgenden werden die Messungen in steigender Al-Konzentration vorgestellt.

[2]Normale Probendimensionen:
$l_1 = 20mm$, $l_2 = 23mm$, $b = 4mm$, $h = 0.3mm$, $n = 0.45mm$

4.3.1 Fe18Al

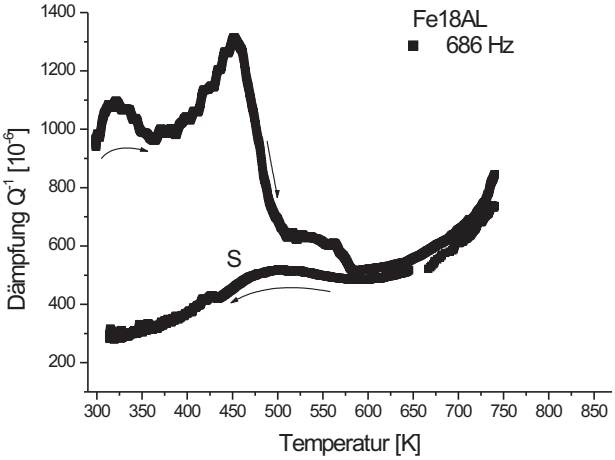


Abb. 4.3: Dämpfungsmessung von Fe18Al (wie bekommen)

Die beiden Peaks bei 318 und 453 K die bei der Aufwärmphase erscheinen sind Herstellungsbedingt, sie werden durch Verformungen und thermischen Behandlungen erzeugt (herstellungsbedingt). Sie verschwinden bei der Temperung bei 500 K fast völlig (siehe Abb. 4.3 Abkühlphase und Abb. 4.4). Die Ursache des Peaks bei 489 K beim Abkühlen ist noch ungeklärt, er wird noch einem S-Peak zugeordnet.

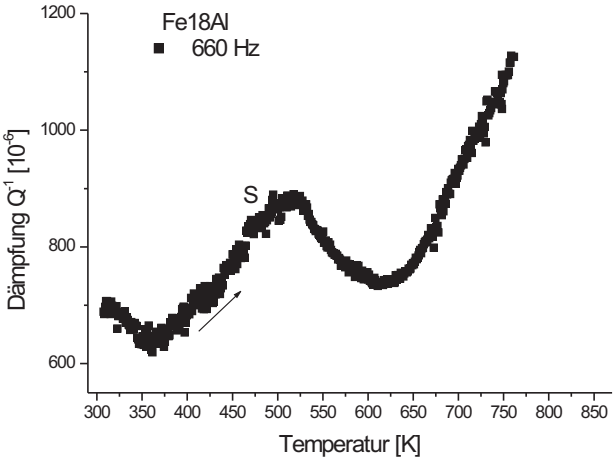


Abb. 4.4: Dämpfungsmessung von Fe18Al (quenched 1100 K)

In Abb. 4.4 kann keine Messung der Abkühlphase gezeigt werden, da die Frequenzen verloren gingen. Beim Aufheizen nach dem Abschrecken ist ein deutlicher S-Peak zu sehen, ein kleiner Peak nahe RT (noch nicht identifiziert) taucht verschoben wieder auf.

4.3.2 Fe24Al

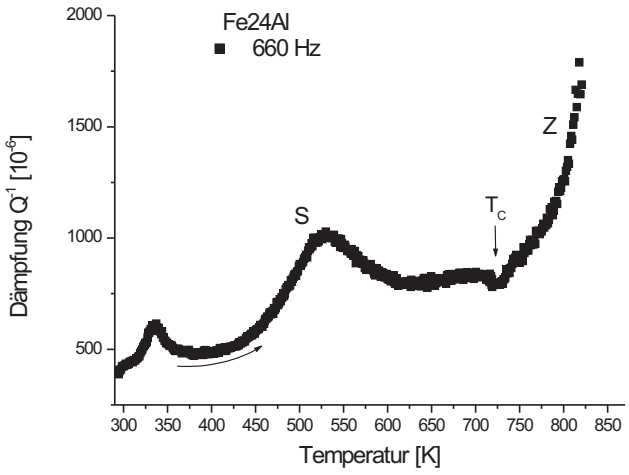


Abb. 4.5: Dämpfungsmessung von Fe24Al (wie bekommen)

Die Probe wurde ein Jahr vor der Messung (Abb. 4.5) abgeschreckt. Bei der Curie-Temperatur (T_c) ist eine Dämpfungsänderung zu sehen. Der nichtidentifizierte Peak bei 330 K ist, ebenso wie der Snoek-Peak bei 530 K ausgeprägt, bei hohen Temperaturen erscheint eine Schulter des Zener-Peaks.

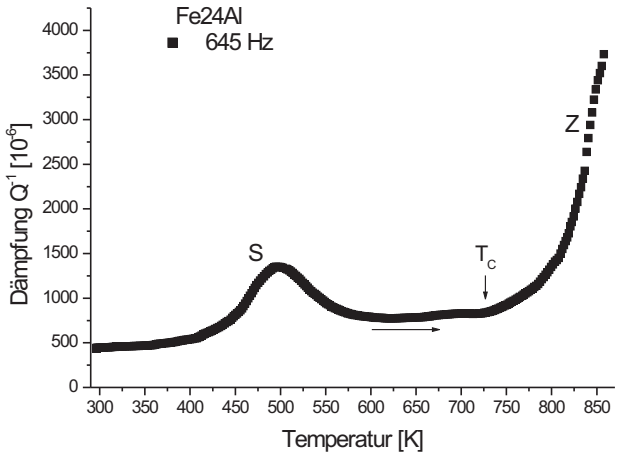


Abb. 4.6: Dämpfungsmessung von Fe24Al (quenched 1100 K)

Der Peak bei 330 K ist nach dem Abschrecken (Abb. 4.6) nicht mehr zu sehen. Der Snoek-Peak (S) ist nach dem Abschrecken etwa doppelt so hoch wie vorher (Untergrund abgezogen).

4.3.3 Fe26Al

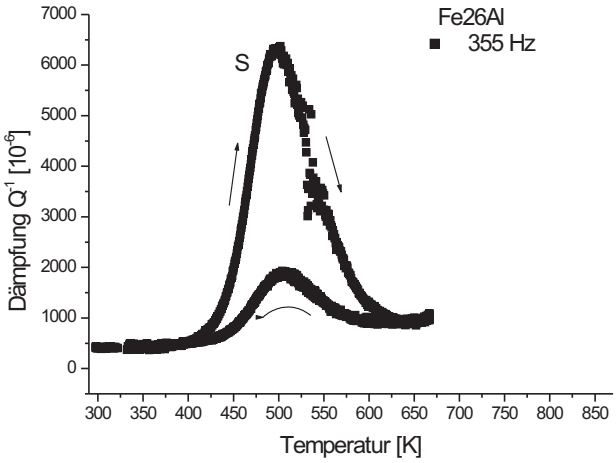


Abb. 4.7: Dämpfungsmessung von Fe26Al (wie bekommen) [Nag02]

Diese Messung (Abb. 4.7) wurde aus Vollständigkeitsgründen aus A. Nagy's Arbeit [Nag02] übernommen. Sie zeigt einen deutlichen S-Peak, der nach dem Aufheizen bis 650 K deutlich kleiner geworden ist.

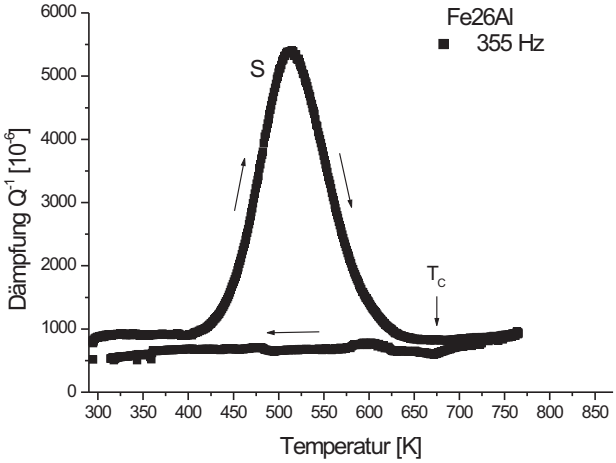


Abb. 4.8: Dämpfungsmessung von Fe26Al (quenched 1100 K)

Diese Messung (Abb. 4.8) wurde nach mehreren Temper- und Abschreckbehandlungen durchgeführt. Deutlich ist die weitere Abnahme des S-Peaks nach dem wiederholten Tempern zu erkennen.

4.3.4 Fe30Al

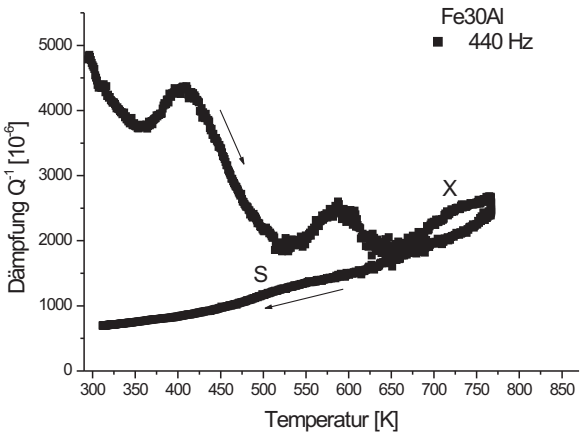


Abb. 4.9: Dämpfungsmessung von Fe30Al (wie bekommen)

Ebenso wie bei der Fe18Al-Probe (gleiche Herstellung) scheinen die Peaks bei 400 und 550 K beim Fe30Al (Abb. 4.9) in der Aufwärmphase herstellungsbedingt zu sein. Sie sind während der Abkühlphase nicht mehr zu sehen und wie erwartet (s. Diskussion) zeigt sich ein X-Peak bei 715 K. Bei der Abkühlphase ist der S-Peak nur noch schwach ausgeprägt. Tieftemperaturmessungen zeigen, dass der Anstieg nahe Raumtemperatur zu einem Peak gehört, der sich sowohl durch Temperbehandlungen, als auch durch Verformung erzeugen lässt.

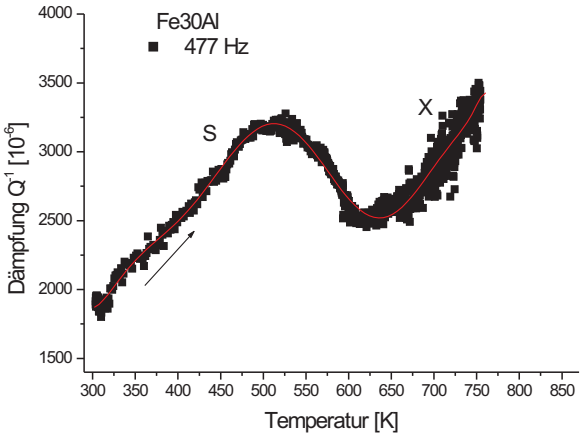


Abb. 4.10: Dämpfungsmessung von Fe30Al (quenched 1100 K)

Obwohl die Messung nach dem Abschrecken (Abb. 4.10) sehr verrauscht ist, sind trotzdem ein S-Peak und der Anstieg des X-Peaks deutlich zu erkennen, wesentlich stärker als vorher (Abb. 4.9).

4.3.5 Fe40Al

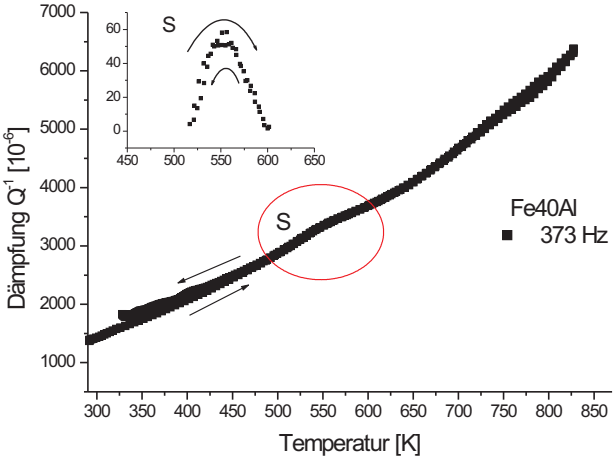


Abb. 4.11: Dämpfungsmessung von Fe40Al (wie bekommen)

Bei der Legierung Fe40Al erscheint der S-Peak bei der ersten Messung (Abb. 4.11) sowohl während des Aufheizens als auch während des Abkühlens unverändert bei ca. 550 K.

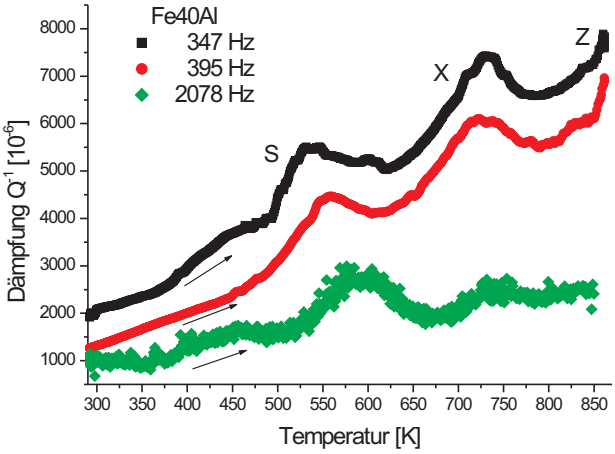


Abb. 4.12: Dämpfungsmessung von Fe40Al (quenched 1100 K)

Nach dem Abschrecken sind in Abbildung 4.12 der S-Peak bei 550 bis 570 K (frequenzabhängig) und ein X-Peak bei 720 bis 740 K zu sehen. Die ansteigende Flanke des Z-Peaks ist bei den beiden niedrigen Frequenzen auszumachen. Bei etwa 425 K ist eine Ausbuchtung im linear ansteigenden Hintergrund zu erkennen.

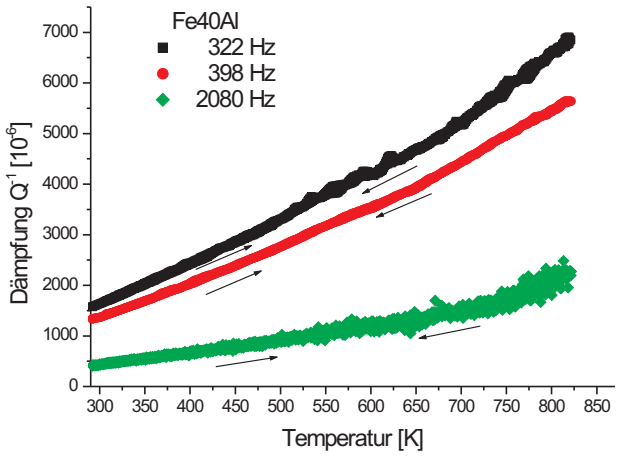


Abb. 4.13: Dämpfungsmessung von Fe40Al (getempert bis 870 K)

Ähnlich wie bei der Fe26Al Probe ist der S-Peak bei der Fe40Al-Probe (Abb. 4.13) nach mehrfachen Temper- und Abschreckbehandlungen verschwunden.

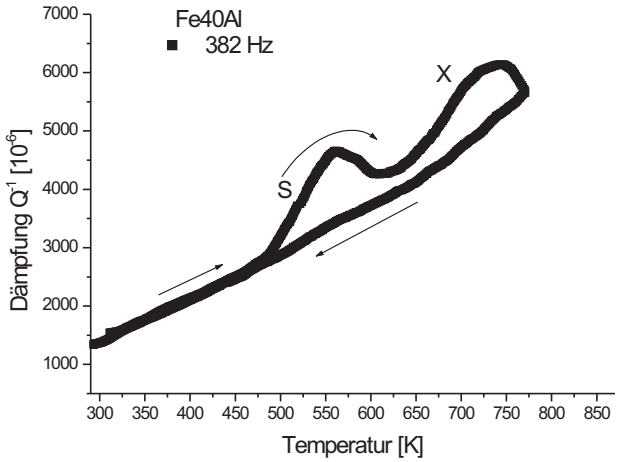


Abb. 4.14: Dämpfungsmessung von Fe40Al (requenched 1100 K)

Nach dem Abschrecken (Abb. 4.14) verschwinden der S- und X-Peak schon bei einer Temperung bis 760 K. Was darauf hindeuten könnte, das der X-Peak schon während des Messvorganges ausheilt, es gibt Hinweise darauf, da er bei Torsionsmessungen auch bei tieferen Al-Konzentrationen auftritt.

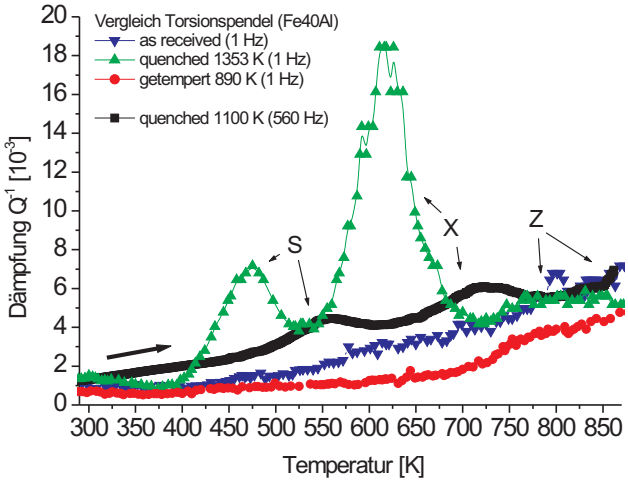


ABB. 4.15: Dämpfungsmessung von Fe40Al (Torsionspendel) [Gol02a] im Vergleich mit der VR-Messung (quenched 110 K)

Als Vergleich werden in Abbildung 4.15 Torsionsmessungen von I.S. Golovin [Gol02a] an demselben Fe40Al-Probenmaterial (as received, quenched und getempert) dargestellt. Hier liegt die Messfrequenz mit 1 Hz um einige Größenordnungen niedriger als beim VR-Verfahren. Beide Messmethoden zeigen qualitativ die selben Ergebnisse. Deutlich ist die Frequenzverschiebung des S-, X- und Z-Peaks zu sehen. Die Höhen der S- und X-Peaks hängen sehr von der Abschrecktemperatur ab.
Der Z-Peak, der bei dieser hohen Al-Konzentration relativ klein erscheint, bleibt unbeeinflusst von einer thermischen Behandlung. Die gleichzeitig mit der Dämpfungsmessung durchgeführten Messungen der Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz (d.h. der T-Abhängigkeit des E-Moduls) sind im Anhang (Abb. A.1 bis A.12) dargestellt. Sie sollen aber hier wegen ihrer Komplexität (z.B. magnetoelastische Effekte, vergleiche Nagy [Nag02]) nicht diskutiert werden.

4.4 Diskussion Fe-Al

Allgemeine Feststellungen

Zu sehen ist, dass sich die Herstellungsart bei einigen Proben (Fe18Al (Abb. 4.3) und Fe30Al (Abb. 4.9)) sehr auf das Messergebnis (wie bekommen) auswirkt, bei anderen weniger (Fe40Al (Abb. 4.11)). Diese Unterschiede lassen sich auf unterschiedliche innere Spannungen zurückführen,

die mit verschiedenen Versetzungsdichten und Leerstellenkonzentrationen verknüpft sind. Hervorgerufen wurde dieses durch die unterschiedlichen mechanischen und thermischen Behandlungen der Rohlinge während der Herstellung. Für diese Interpretation sprechen auch die Modulmessungen (Abb. A.1, Abb. A.7 und Abb. A.9).
Der Peak bei 330 K der Fe24Al-Messung (Abb. 4.5) und ähnlich bei Fe18Al (Abb. 4.4), scheint sich durch die Lagerung herausgebildet zu haben, da er sich bei einer sofortigen Messung nach dem Abschrecken (Abb. 4.6), nicht mehr zeigt. Es gibt Hinweise bei Rokhmanov [RA99], dass es sich um einen γ-Peak handelt. Der γ-Peak ist mit der Kinkpaarbildung auf Schraubenversetzungen verbunden; er ist eine „Bordoni-artige“ Relaxation der Schraubenversetzungen. Für den γ-Peak sind unverankerte Versetzungssegmente erforderlich. [Nag02]. Dieser Peak wird in dieser Arbeit nicht näher untersucht werden.
Recht deutlich sind in allen Messungen der Snoek-Peak (S), der X-Peak (die Zuordnung des X-Peaks ist noch in Diskussion) und wenn die Temperatur hinreichend hoch wurde, der Zener-Peak (Z), zu erkennen.

Dämpfungsuntergrund

Der Temperaturuntergrund steigt mit Zunahme der Aluminiumkonzentration. Ausgehend von den Messungen wurde in Abbildung 4.16 als erste Näherung eine lineare Steigung für den Temperaturhintergrund angenommen.

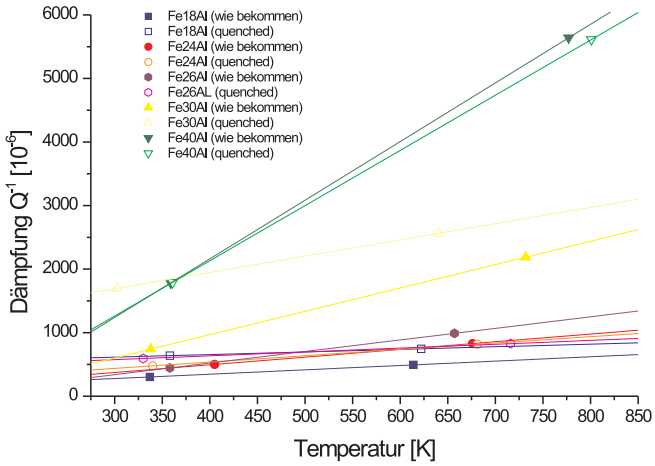


Abb. 4.16: Lineare Steigung des Temperaturuntergrundes

Der Temperaturuntergrund ist bei den polykristallinen Proben höher, als bei den einkristallinen. Dies spricht dafür, dass zumindest ein Teil des Untergrundes von atomaren Relaxationen in den Korngrenzenbereichen (insbesondere bei Tripelpunkten und im Kernbereich von Kristalldefekten (Versetzungen) herrühren kann, wo die Gitterbausteine auf relativ labilen Plätzen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien sitzen.
Die Steigung der Geraden ist nach dem Abschrecken bei allen Proben kleiner als die Steigung der Geraden bei der (wie bekommen) Messung. Dies passt in das soeben gezeichnete Bild: Im as-received-Zustand sind mehr großräumige Defekte vorhanden als im abgeschreckten Zustand, während nach dem Austempern (Ausheilung dieser Defekte) durch das Abschrecken nur noch kleinräumige Defekte (im wesentlichen Leerstellen und Zwischengitteratome) entstehen.
Bei der Fe40Al-Probe führt vermutlich der hohe Kohlenstoffgehalt (0,4 at%) eine zusätzliche Erhöhung des Temperaturuntergrundes herbei (Kohlenstoff zum Teil interstitiell gelöst).

Snoek-Peak

Der Snoek-Effekt wird durch eine spannungsinduzierte Diffusion von Zwischengitteratomen, hier im wesentlichen der C-Atome, verursacht (siehe Kap. 2.4.1).

Abhängigkeit von der Al-Konzentration: Die Wechselwirkung zwischen substitutionellen Al-Atomen und interstitiellen Kohlenstoffatomen ist zum einen eine spannungsinduzierte elastische Wechselwirkung. Zum anderen ist neben der Coulombschen Abstoßungen der Zwischengitteratome aber auch die chemische Wechselwirkung zwischen interstitiellen (C) und substitutionellen Atomen (Fe und Al) auf den benachbarten Plätzen um das unbewegliche substitutionelle Atom zu berücksichtigen [GBP+98], [Nag02]. Die chemische Wechselwirkung wird durch die Änderung der Elektronendichte der substitutionellen Atome infolge ihrer unterschiedlichen Nachbarn hervorgerufen. Diese chemische Wechselwirkung erstreckt sich, im Gegensatz zur elastischen Wechselwirkung, auf maximal zwei atomare Ebenen (bis zum übernächsten Nachbarn).

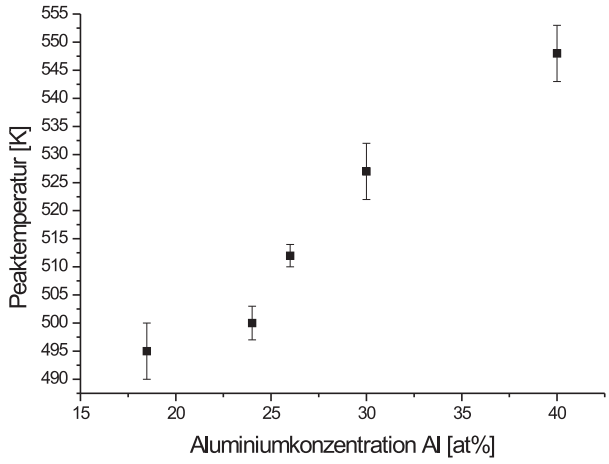


Abb. 4.17: Die Lage des Snoek-Peak-Maximums in Abhängigkeit der Aluminiumkonzentration

Die experimentellen Befunde decken sich mit den Daten von I.S. Golovin [GBP+98] und K.J. Tanaka [Tan71]. Die Zunahme der Peaktemperatur bei der Erhöhung der Aluminiumkonzentration ist, ähnlich wie z.B. bei der Fe-Cr Legierung [Gol00], eine Folge der atomaren Wechselwirkung. Durch die chemische Affinität werden C-Atome von Cr-Atomen angezogen und von Al-Atomen abgestoßen. Da das Al-Atom abstoßend auf das C-Atom wirkt, wirkt sich eine hohe Al-Konzentration „negativ“ auf die Sprünge der C-Atome aus. Aus der Summe der elastischen und chemischen Wechselwirkungen der interstitiellen und substitutionellen Atome ergibt sich der Gesamteffekt, der das Al-konzentrationsabhängige Relaxationsspektrum bestimmt. Durch die Zunahme der Al-Konzentration werden also die Sprünge der C-Atome beeinträchtigt, d.h. ihre notwendige Aktivierungsenergie und damit die Peaktemperatur erhöht sich.
Die Aktivierungsenergien werden am Ende dieses Kapitels in der Grafik 4.21 und einer Tabellen 4.2 gegenübergestellt. Sie passen zu den Ergebnissen von A. Nagy [Nag02] und anderen.

Abhängigkeit von der C-Konzentration: Die höchste Dämpfung ist bei der Fe26Al-Probe zu sehen. Die C-Konzentration in dieser Legierung liegt bei 0,028 at%. Bei der Fe40Al-Probe (Abb. 4.12) ist die Höhe des Dämpfungspeaks geringer, obwohl die Kohlenstoffkonzentration hier 0,4 at% beträgt. Dieses rührt wohl daher, dass für die Snoek-Relaxation nur der interstitiell gelöste atomare Kohlenstoff verantwortlich ist und nicht der etwa in Karbiden gebundene Kohlenstoff (z.B. Perowskit-Karbide $Fe_3Al - C$ [Her00], [Bos92]). Somit scheint die Höhe

des S-Peaks nicht direkt durch den prozentualen Kohlenstoffanteil beeinflusst zu werden. Dieses kann aber auch daran liegen, dass in dieser Arbeit sowohl polykristalline als auch einkristalline Proben verwendet wurden, denn im allgemeinen kann man sagen, dass die Höhe des S-Peaks bei polykristallinen Proben geringer ist als bei einkristallinen. Vermutlich weil der in Korngrenzen als Komplex gebundene Kohlenstoff nicht zur Relaxation beitragen kann.

Tempern: Nach einmaligem bzw. mehrfachem Tempern verschwindet der S-Peak völlig (vergleiche Abb. 4.7 und 4.8).

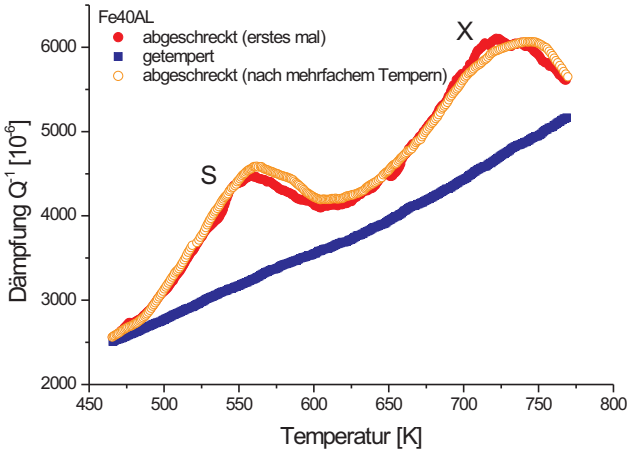


ABB. 4.18: Beeinflussung des Snoek-Peaks durch Tempern

Dieser Effekt kann auf eine Bewegung der interstitiell gelösten Kohlenstoffatome hinweisen. Bei jedem Tempervorgang bewegen sie sich auf Korngrenzen (oder anderen „Senken“ z.B. Versetzungen) zu oder bilden dort Ausscheidungen (Karbide oder gebundene Komplexe mit Leerstellen).

Bei der folgenden Abschreckbehandlung „verdampft“ nur ein Teil dieser gebundenen C-Atome ins Gitter und trägt dann zum Snoek-Effekt bei. Da die Höhe des S-Peaks nicht durch die Temperbehandlungen beeinflusst wird (Abb. 4.18), müssen nach einer gleichen Abschreckbehandlung immer ähnlich viele C-Atome in Lösung gehen; mehrfaches Tempern bringt immer mehr Kohlenstoff in permanente Ausscheidungen, aus denen dann beim Abschrecken immer dieselbe Menge an Kohlenstoff „abdampft“.

Abschreckbehandlung: Wird die Probe bei verschiedenen Temperaturen abgeschreckt, wirkt sich dies maßgeblich auf die Höhe des Dämpfungspeaks des Snoek-Effektes aus (Abb. 4.15 und [Nag02]). Bei einer

höheren Abschrecktemperatur werden mehr Leerstellen im Material erzeugt und es gehen mehr gebundene Atome in interstitielle Lösung.

X-Peak

Die Ursache für den Relaxationseffekt des X-Peaks[3] ist noch nicht vollständig geklärt. Es existieren drei verschiedene Hypothesen:
(1) nach Rokhmanov [Rok00]: Nach Rokhmanov handelt es sich um einen Snoek-Typ-Effekt (Sprünge von C-Atomen), der in der $B2$-Phase auftritt.
(2) nach Damson et al. [Dam98], [SDW97]: Nach Damson et al. handelt es sich um Reorientierungen von Leerstellen oder Fe-Leerstellen-Komplexen. Im System Fe-Al mit B2-Ordnung ist eine hohe thermische Leerstellen-Konzentration zu erwarten. Sie wird begünstigt durch die niedrigen Leerstellen-Bildungsenthalpien (0,85 eV bei 50 at.%Al - 1,12 eV bei 25 at.%Al [EM00]), die deutlich unter den Migrations-Enthalpien (1,75 eV bei 50 at.%Al - 1,3 eV bei 25 at.%Al [EM00]) liegen. Gestützt wird diese Hypothese durch die Beobachtung, dass die Bildungsenthalpie von Leerstellen in etwa der Aktivierungsenthalpie des X-Peaks ($\sim$ 1,7 eV siehe Abb. 4.21) entspricht.
(3) nach Golovin [GPRM02] [Gol02b]: Nach Golovin ist für den X-Peak ein spannungsinduzierter Sprung der C-Atome verantwortlich, die durch freie Leerstellen eingefangen würden oder durch ein Springen von Kohlenstoff-Leerstellen-Komplexen (in geordneter fester Lösung) entsteht. In der Tat entspricht der Unterschied zwischen der Aktivierungsenergie des X-Peaks und des Snoek-Peaks von ca. 0,4-0,5 eV gerade der Bindungsenergie zwischen C-Atom und Leerstelle in Eisen [BK78]. Für solche Leerstellen-Fremdatom-Komplexe spricht auch, dass sich die Leerstellenkonzentration im Fe-Al mit zunehmender Al-Konzentration erhöht [KWH99], die die Beobachtung des X-Peaks von A. Nagy [Nag02] erklärt. Die wahrscheinlichste Interpretation ist die nach I.S. Golovin (3); sie ist in gewisser Weise eine Synthese der von Rokhmanov (1) und Damson et al. (2) vorgeschlagenen Erklärungen.

[3]Der Name wurde von I.S. Golovin [GPRM02] übernommen.

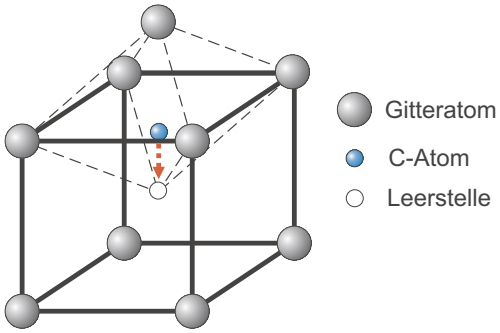


Abb. 4.19: Atomares Modell für X-Relaxation in kubischraumzentrierten Metallen mit Leerstellen auf Oktaederplätzen.

In Abbildung 4.19 ist ein Versuch für ein Atommodell der möglichen Relaxationssprünge beim X-Peak dargestellt. Weiterhin scheint es, als ob für das Auftreten eines X-Peaks sowohl Fremdatome, als auch Leerstellen vorhanden sein müssen.
Messungen an Fe27Al-2Cr und Fe27Al-4Cr-Ti von I.S. Golovin [Gol02b] zeigen, dass die Fe27Al-4Cr-Ti-Probe einen viel geringeren X-Peak aufweist, als die Fe27Al-2Cr-Probe ohne Ti. Die Titanatome lagern sich an den Positionen der Leerstellen an und verschliessen diese. Dies Ergebnis scheint eine weitere Bestätigung der Hypothese (3) zu sein.
In dieser Arbeit wurden zwei X-Peaks gefunden, bei Fe30Al und Fe40Al. Bei einer Konzentration unter 25 at.% Aluminium wurde kein X-Peak (Fe18Al, Fe24Al) entdeckt, dies deckt sich mit den Beobachtungen aus der Literatur, dagegen hat A.Nagy [Nag02] bereits bei Fe26Al einen X-Peak gefunden.

Zener-Peak

Die Theorie des Zenerpeaks ist in Kapitel 2.4.1 skizziert und in der Literatur (z.B. [Fis62], [Nag02]) ausführlich für das Legierungssystem Fe-Al beschrieben. Bei den hier durchgeführten Messungen ist er nicht weiter untersucht worden, da man an den Messergebnissen sehen kann, dass die maximal erreichte Temperatur meist zu gering war, um den Z-Peak vollständig durchlaufen zu können. Es sei nur erwähnt, das die Höhe des Z-Peaks erwartungsgemäß nicht durch thermische Behandlungen beeinflusst wird (Abb. 4.15), was die Deutung als spannungsinduzierte Reorientierung von Substititionsatompaaren bestätigt.

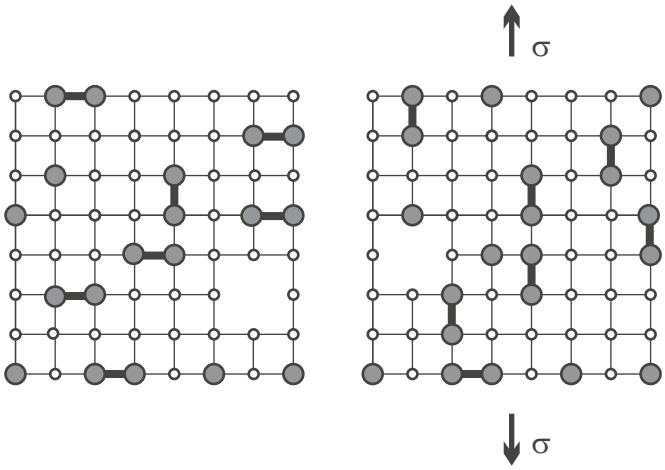


Abb. 4.20: Mechanismus des Zener-Peaks (hier mit Al-Paaren.)

Auch die geringe Höhe des Z-Peaks für die hoch konzentrierte Fe40Al-Legierung entspricht den Erwartungen: Die möglichen Plätze für die Reorientierung der Paare sind mit zunehmender Al-Konzentration bereits besetzt. Für den Z-Peak müssen eine gewisse Anzahl von Al-Atomen (> 10 %) zur Verfügung stehen. Alumiumatome bilden Paare, die dann einen spannungsinduzierten Reorientierungssprung, also einen Zener-Peak zeigen, solche Paare können sich nur in der ungeordneten $A2$-Phase ausbilden (Abb. 4.20), weshalb oberhalb von 40 % Al ein Z-Peak nur noch aufgrund thermischer Defekte zuerwartet ist.

Aktivierungsenergien

Zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpie wurden zwei Methoden verwendet. Das Temperatur-Frequenz-Verschiebungs-Verfahren (TFV) ist das Standard-Verfahren für die Bestimmung von Aktivierungsenergien und aus der Literatur bekannt [NB72] (siehe auch Kap. 2.3). Die Methode analysiert die Verschiebung der Peakmaxima bei verschiedenen Frequenzen und Temperaturen:

$$H = \frac{R \cdot T_{m1} T_{m2} \ln \frac{f_{m2}}{f_{m1}}}{T_{m2} - T_{m1}}, \tag{4.1}$$

wobei R die universelle Gaskonstante bezeichnet. Für diese Methode müssen mindestens zwei Frequenzen gemessen werden. Da dies nicht immer möglich war, wurde zusätzlich das Marx-Wert-Verfahren (MW) angewendet [GPRM02]:

$$H = R \cdot T_m \ln \frac{k_B T_m}{h \cdot f_m} + T_m \Delta S. \tag{4.2}$$

Hierbei stellt der Entropiebeitrag ΔS einen empirischen Faktor dar. Es wurde ein Wert von $\Delta S = 1,1 \cdot 10^{-4} \frac{\mathrm{eV}}{\mathrm{K}}$ aus [GPRM02] übernommen. Die Einschränkungen beider Verfahren (4.1 und 4.2) sind in [SFH01] diskutiert worden. Für Fe-Al-Legierungen scheinen sie brauchbare Ergebnisse zu liefern, die in Abbildung 4.21 und den Tabellen 4.2 und 4.3 zusammengestellt sind.

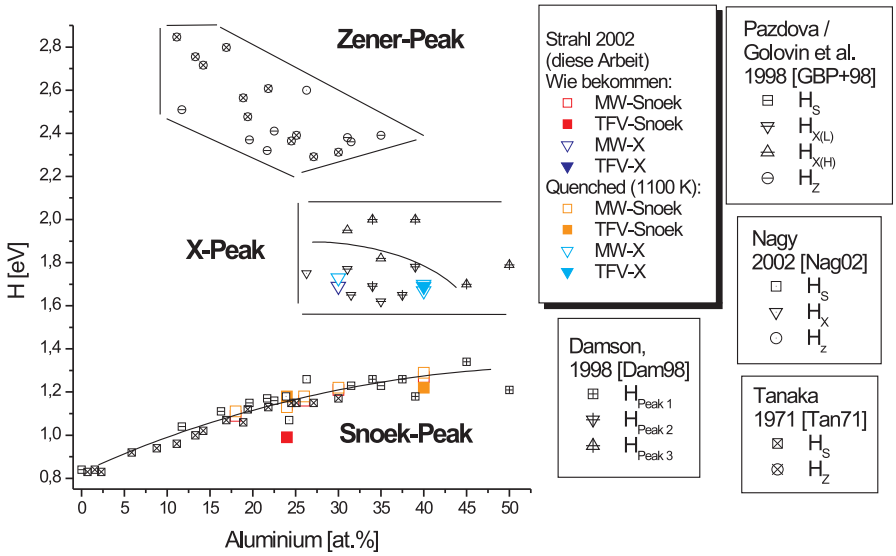


ABB. 4.21: Aktivierungsenergien Fe-Al

Snoek-Peak					
	wie bekommen		quenched (1100 K)		Rel. Zeiten
	(MW) [eV]	(TFV) [eV]	(MW) [eV]	(TFV) [eV]	τ_0 [s]
Fe18Al	1,09	-	1,11	-	$1{,}25 \cdot 10^{-15}$
Fe24Al	1,14	0,99	1,13	1,18	$1{,}22 \cdot 10^{-15}$
Fe26Al	1,16	-	1,18	-	$1{,}20 \cdot 10^{-15}$
Fe30Al	1,21	-	1,22	-	$1{,}14 \cdot 10^{-15}$
Fe40Al	1,27	-	1,29	1,22	$1{,}02 \cdot 10^{-15}$

TABELLE 4.2: Aktivierungsenergien: Snoek-Peak

Bei den Plätzen in Tabelle 4.2 und 4.3 bei denen ein „-“ steht, soll dies bedeuten, dass es mit diesem Verfahren nicht bestimmt werden konnte. In Tabelle 4.3 sind einige Positionen nicht ausgefüllt, dies soll veranschaulichen, dass der X-Peak bei diesen Konzentrationen nicht gefunden

wurde. Neue Messungen mittels Torsionspendel zeigen, dass ein X-Peak auch bei Konzentrationen unterhalb von 25 % Alumimium gefunden werden können. Dieses kann dadurch erklärt werden, dass bei tieferen Frequenzen (wie beim Torsionspendel) der Peak zu tieferen Temperaturen verschoben wird, somit der Effekt schon bei der „Messtemperatur“und langsamen Heizraten (1 K/min) verringert wird oder schon ganz Ausgeheilt ist. Der Fehler der angegebenen Werte, entsteht hauptsächlich durch die Unsicherheit des Bestimmens der Peaktemperatur und wird pauschal mit ca. 5 - 10 % veranschlagt.

X-Peak					
	wie bekommen		quenched (1100 K)		Rel. Zeiten
	(MW) [eV]	(TFV) [eV]	(MW) [eV]	(TFV) [eV]	τ_0 [s]
Fe18Al					
Fe24Al					
Fe26Al					
Fe30Al	1,69	-	1,73	-	$8{,}35 \cdot 10^{-16}$
Fe40Al			1,67	1,69	$8{,}53 \cdot 10^{-16}$

Tabelle 4.3: Aktivierungsenergien: X-Peak

Die Aktivierungsenergien der einzelnen Prozesse passen zu den Ergebnissen der Literatur, für die typischen Relaxationszeiten gilt dies ebenfalls, A.Nagy gibt z.B. für den S-Peak (bei einer Al-Konzentration zwischen 24 und 26 at.%) Werte von τ_0 zwischen $9 \cdot 10^{-15}$ und $9 \cdot 10^{-16}$ s an.
Wie aus Abbildung 4.21 zu entnehmen ist, steigt die Aktivierungsenergie des Snoek-Peaks mit Zunahme der Al-Konzentration. Die Sprünge der C-Atome werden durch das Aluminium behindert, wie oben diskutiert, während die Aktivierungsenergie des Zenerpeaks leicht abfällt (entspricht geringerer lokaler Gitterverzerrungen).
Unterhalb von 25 at.% Al tritt kein X-Peak auf, dies lässt darauf schließen, dass er sich in der $D0_3$-Phase nur schwer [Nag02] und in der $A2$-Phase überhaupt nicht ausbilden kann.
Die Übereinstimmung der mit den beiden Methoden bestimmten Aktivierungsenergien deutet an, dass (zumindest für die abgeschreckten Proben) der oben genannte Entropiebeitrag (ΔS) gut gewählt war. Bei der as-received-Probe scheint er etwas größer zu sein.

Kapitel 5

Messungen an dünnen Schichten von PPV

5.1 Si-Substrate

Zur Messung an dünnen Schichten wurden Si-Wafer als Träger der eigentlichen Schicht benutzt. Silizium wird als Basismaterial verwendet, da es folgende günstige Materialeigenschaften aufweist: eine sehr geringe Eigendämpfung, eine theoretische Berechenbarkeit des Moduls, eine gute Strukturier- und relativ einfache Herstellbarkeit und keine Relaxations-Peaks in dem untersuchten Temperaturbereich aufweist.
Die Herstellung erfolgte am Institut für Halbleitertechnik der TU Braunschweig.[1] Das Grundmaterial besteht aus einem <100> Si-Wafer der Dimension 25 x 25 x 0,5 mm^3.
Als erstes werden beide Seiten thermisch oxidiert, so dass eine SiO_2-Deckschicht entsteht. Danach wird eine Schicht Fotolack aufgeschleudert und mit der gewünschten Maske (gewollte Struktur) belegt. Nach dem Belichten des Fotolacks wird mittels Flusssäure die negative gewünschte Struktur in die beiden Deckschichten (Fotolack und SiO_2) geätzt. Die Fotolackschicht wird entfernt und es kann mit dem Ätzen der Resonatorstruktur begonnen werden. Dazu wird eine Kalilauge (KOH) verwendet. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass eine exakte Temperatur eingehalten wird, da die Ätzrate empfindlich von der Temperatur und der kristallographischen Orientierung abhängt. Die Dicke der Resonatoren kann über die Ätzzeit[2] kontrolliert werden. Schließlich wird die

[1] Für die Herstellung seien den Mitarbeitern des IHT und ins besonders Herrn Behrens gedankt.
[2] Es gibt auch die Möglichkeit mittels „Ätzstop“ durch Dotieren die Dicke einzustellen.

SiO_2-Schicht mittels Flusssäure entfernt[3]. Die exakte Dimensionierung der Resonatorstruktur findet sich bei Klose [Klo99].

5.2 Leuchtende Polymere: PPV

1979 entdeckte der Kodak-Wissenschaftler Chin Tang während seiner Arbeit an Solarzellen ein blaues Abstrahlen des verwendeten organischen Materials. 1990 wurde die Elektrolumineszenz in Polymeren nachgewiesen. PPV[4] ist eines der Polymere, das die überraschende Eigenschaft besitzt beim Anlegen einer elektrischen Spannung zu leuchten. Mit ihm lassen sich sogenannte OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) oder PolyLEDs (Polymere Light Emitting Diodes) herstellen. Die OLEDs haben einige sehr interessante Eigenschaften [Gos98]:

- Es wird kein Halbleiter zur Erzeugung von Licht benutzt, wie es bei herkömmlichen LED oder TFT (Thin Film Transistor) üblich ist, sondern ein organisches Molekül.
- Sie haben günstige mechanische Eigenschaften wie Flexibilität und geringes Gewicht.
- Die Herstellungskosten sind gering und das Material ist gut verarbeitbar.
- Sie haben eine große Energieausbeute[5], hohe Helligkeit sowie eine lange Lebensdauer.
- Sie können eine sehr hohe Punktdichte 300 dpi (dots per inch)[6] erreichen.
- Ihr Licht-Abstrahlwinkel kann nahezu 160° betragen.
- Sie sind bei Bedarf transparent und benötigen keine Hintergrundbeleuchtung wie etwa TFT's.
- Es lassen sich alle Farben herstellen insbesondere auch energiereicheres Licht (vgl. Herstellung blauer LED's).

[3] Eine genauere Beschreibung des Verfahrens befindet sich in [Sch97].
[4] Poly(1,4-phenylen-vinylen) oder einfacher Polyphenylenvinylen
[5] Die Lichtausbeute, abhängig von der Farbe, liegt bei einem bis sieben Lumen pro Watt. [Fuh01]
[6] Eine herkömmliche Kathodenstrahlröhre erreicht etwa 72 dpi.

Somit ist es nicht verwunderlich, dass sich mehr als 100 Firmen und Universitäten mit der Herstellung, Erforschung und Verbesserung der OLEDs beschäftigen. Mittlerweile gibt es schon einige wenige Produkte, die die OLED-Technik[7] verwenden. Es wird an der Herstellung von Großbildschirmen von mehr als 60 Zoll gearbeitet. Das hohe Ziel der Bildschirmtechnologie ist das flexible Display.
Weiterhin lassen sich möglicherweise OFETs (Organic Field Effect Transistor) herstellen, welche z.B. dazu genutzt werden könnten, den Teil des Displays flexibel zu machen, der im Moment noch auf normalen Halbleiter-Bausteinen beruht.
Die einzelnen Schichtarten einer modernen OLED soll in Abbildung 5.1 verdeutlicht werden.

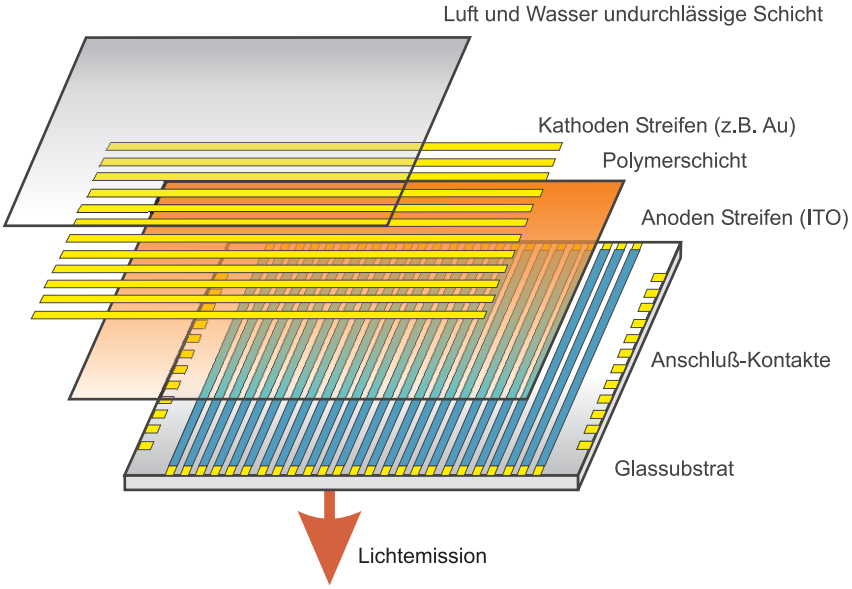


Abb. 5.1: Schichten einer modernen OLED.

Auf einen Glasträger wird eine ITO (Indium-Zinnoxid)-Schicht aufgebracht. Über diese wird mittels verschiedener Techniken[8] eine Schicht Polymer[9] gelegt. Als Kathode können verschiedene Materialien[10] dienen. Um die Diode vor Umwelteinflüssen zu schützen, wird als oberste Deckschicht eine für Luft und Sauerstoff undurchlässige Schicht verwendet.

[7] Das erste marktreife Produkt war das Display eines Autoradios von Pioneer.
[8] z.B. Spincoating, Siebdruck oder LB (Langmuir-Blodgett-Verfahren)
[9] z.B. Polyphenylenvinylen (PPV), Polythiophen oder Polyfluoren
[10] Durch die Art des Kathodenmaterials lassen sich über die Energieunterschiede im Termschema die Wellenlängen einstellen, in denen die OLED leuchtet. Es kann z.B. Au, Al oder Ca verwendet werden.

5.2.1 Chemische Struktur des PPV

Fast alle Polymere sind Isolatoren, es gibt nur wenige, die für die Lumineszenz-Anwendungen eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit besitzen. Voraussetzung hierfür ist ein konjugiertes Polymer, das in seiner Struktur abwechselnd Einfach- und Doppelbindungen hat. Diese Art von Aufbau kann leicht oxidiert oder reduziert werden und weist dann ähnlich einem anorganischen Halbleiter räumlich ungebundene Elektronen auf, welche dann im Material zur Leitung beitragen können.

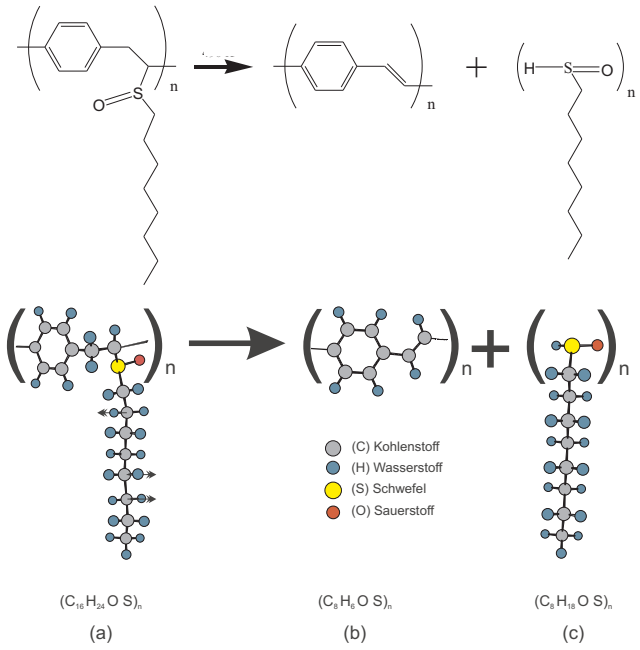


Abb. 5.2: Valenzformel und Polymerisationsvorgang des PPV's.
(a) Monomer-Precursor
(b) Monomer-PPV
(c) Abgespaltene Seitenkette

Das konvertierte PPV hat diese „freien“ Elektronen. Eine einfache PolyLED besteht aus den in Abbildung 5.1 gezeigten Schichten. Beim Anlegen einer elektrischen Spannung werden aus der Kathode Elektronen und aus der Anode Löcher in die Schicht injiziert. Diese Elektronen und Löcher bewegen sich durch die Schicht und bilden beim Zusammentreffen Exzitonen [Unt99], [Lüs98]. Das Exziton zerfällt unter Abgabe eines Photons. Die Verzögerung des Zerfalls ist stark spannungsabhängig, bei steigender Spannungsstärke sinkt die typische Lebensdauer des Exzitons [Sch99]. Die Exzitonenenergie wird durch die Bandlücke zwischen

Kathode und Anode bestimmt. Durch unterschiedliche Kathodenmaterialen (z.B. Au, Al, Ca) können unterschiedliche Bandlücken ermöglicht werden.
Das reine PPV ist aufgrund starker Wechselwirkungen zwischen den π-Elektronen unlöslich und damit nicht verarbeitbar. Um PPV in normalen Lösungsmitteln (z.B. Toluol, Chloroform) löslich zu machen, wird während der Herstellungsphase ein seitlicher Zweig angelagert, der als Weichmacher dient (Abb. 5.2 (a)). In dieser Precursor-Phase ist das PPV in bestimmten Lösungsmitteln löslich und kann aufgebracht werden, wie in Kapitel 5.2.2 erläutert. Die Precursor-Phase hat isolatorische Eigenschaften, ihre Seitenketten müssen entfernt werden, damit sich die geforderten Einfach- und Doppel-Bindungen ausbilden. Dieses geschieht während der Konvertierung. Es bleibt das reine PPV (Abb. 5.2 (b)) zurück, während die abgespaltene Kette (Abb. 5.2.(c)) aus der Schicht verdampft.

5.2.2 Probenherstellung mit dem LB-Verfahren

Die in dieser Arbeit untersuchten PPV Schichten wurden am Institut für Physik der Uni Potsdam im Langmuir-Blodgett-Verfahren (kurz LB-Technik) aufgebracht [Jon96], [Tha02].

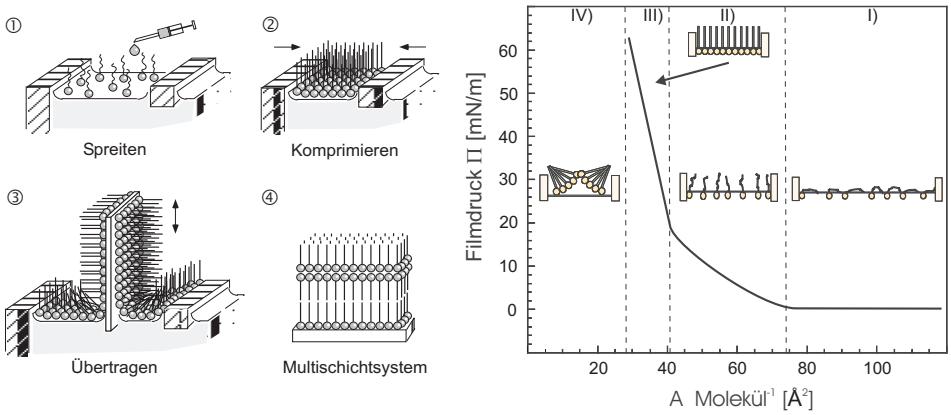


Abb. 5.3: Langmuir-Blodgett-Verfahren [Jon96], [Tha02]
(a) Schematische Darstellung
(b) Kompressionsverhalten (Π/A-Isotherme der Monoschicht):
I) gasanalog, II) flüssiganalog, II) festanalog und IV) kollabiert

Der Vorteil des LB-Verfahres liegt darin, dass eine homogene und definierbare Schichtdicke entsteht und dass die Schicht fast keine Rückstände durch Lösungsmittelreste hat, wie es z.B. beim Spin-Coating der Fall sein kann.
Zur Anwendung des LB-Verfahrens, muss das aufzubringende PPV in der Precursor-Phase in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel löslich sein. Es darf auf keinen Fall wasserlöslich sein, da es sonst in Wasser in Lösung gehen und sich nicht mehr an der Oberfläche ablagern würde[11]. Einige Tröpfchen des gelösten PPV werden mittels einer Mikropipette auf eine Subphase (mehrfach destilliertes und entionisiertes Wasser) gespreitet (Abb. 5.3 (a)①). Das Lösungsmittel verdunstet und hinterlässt die reine Precursor-Phase.
Zeichnet man die Oberflächenspannung Π (bzw. den lateralen Oberflächendruck) während des Kompressionsvorgangs gegen die Fläche pro Molekül A, erhält man ein Phasendiagramm, die sogenannte Π/A-Isotherme (Abb. 5.3 (b)).
Zur Kompression des Films werden zwei bewegliche Barrieren verwendet (Abb. 5.3 (a)②), die sich aufeinander zu bewegen und so den „Oberflächendruck“ des Films verändern. Dabei entstehen die vier verschiedenen Phasen I) bis IV), die in Abbildung 5.3 (b) dargestellt sind. Der Oberflächendruck wird mit einer Wilhelmi-Platte gemessen (Ein Plättchen, welches senkrecht zur Oberfläche eingetaucht wird). Es ist nur die an der Wasseroberfläche ausgebildete festanaloge Phase (Abb. 5.3 (b) III)) geeignet, um Schichten aufzutragen. Das zu beschichtende Substrat (Si-Wafer) wird senkrecht in den Trog getaucht. Bei jedem Tauchvorgang werden entweder ein oder zwei Monolagen auf den Träger aufgebracht[12].

Für diese Arbeit wurden an der Universität Potsdam vier Substrate beschichtet. Die einzelnen Schichtdicken sind in Tabelle 5.1 aufgestellt.
Die Schichtzahl ist in Tauchgängen angegeben (Abb. 5.3 (b)③). Die Bestimmung der Schichtdicke wurde mit zwei Verfahren durchgeführt: erstens mittels einer Ellipsometrie-Messung (`Plasmon EST 3/2`) und zweitens durch eine Analyse mittels Röntgenreflexion. Bei der Ellipsometrie-

[11] Wie z.B. ein Ölfilm, der sich an der Wasseroberfläche bildet.
[12] Es können drei verschiedene Monoschichten entstehen:
- eine Schicht während des Eintauchens (X-Typ).
- je eine während des Ein- und Austauchens (Y-Typ).
- eine während des Austauchens (Z-Typ).
Um welchen Typ es sich bei der aufgetragenen PPV-Schicht handelt, ist nicht bekannt.

Probe	Tauchgänge Schichtzahl	Schichtdicke (Ellipsometrie)	Schichtdicke (Röntgen)
409	9	16,5 - 16,8 nm	8,2 nm
408	39	33,5 - 33,6 nm	35,4 nm
413	39	35,2 - 36,0 nm	35,4 nm
407	79	69 nm	62,6 nm

TABELLE 5.1: PPV-Precursor beschichtete Proben (LB-Film)

Messung wurden mehrere Punkte (Positionen auf der Probe) zur Bestimmung herangezogen. Alle Messungen wurden in Potsdam durchgeführt.[13] Beide Ergebnisse stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit für die Proben 408, 413 und 407 gut überein. Bei der ersten Probe (409) ist möglicherweise ein Fehler unterlaufen, da die Schichtdicke etwa doppelt so hoch wie erwartet war, der Unterschied der Ellipsometrie und Röntgenmessung von 50 %, konnte nicht geklärt werden. Die Bestimmung der Schichtdicke durch die Röntgenmessung wird als sicherer angenommen, da bei der Ellipsometrie (Messung der reflektierten Intensität bei unterschiedlichen Polarisationen und Einfallswinkeln) ein anzunehmendes Schichtmodell eingeht.

5.3 Mikroskopische Untersuchungen

Um ein Verständnis der feinaufgelösten Oberflächenstruktur zu bekommen, wurden an den PPV-Schichten AFM-Messungen (Atomic Force Microscope) (`AFM Rasterscope 4000 - Denish Micro Engeneering`) durchgeführt. Die Probenoberfläche wird bei der AFM-Messung mit einer sehr feinen Spitze (Cantilever) abgetastet. Eine genaue Kontrolle der lateralen als auch der senkrechten Position der Spitze über der Probe wird durch eine piezoelektrische Verstellung möglich. Durch das AFM können Auflösungen im Atombereich verwirklicht werden. Ein genaue Beschreibung des Verfahrens findet sich bei A. Brinck [Bri96], [MW96] oder [HH91]. Es ist vor und nach der Konvertierung ein Ausschnitt von 3 x 3 μm^2 gescannt (Abb. 5.4) worden.

[13] Hier sei besonders Herrn Dr. S. Katholy für die Beschichtungen und die Dickenmessungen gedankt.

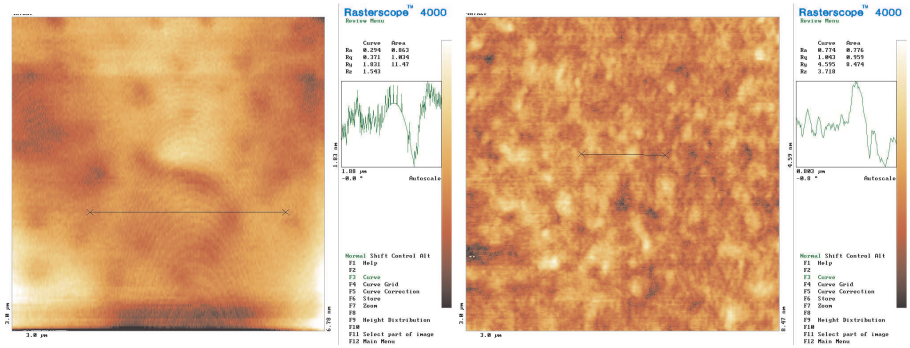


Abb. 5.4: AFM an PPV-Schicht (62 nm):vor und nach Konvertierung (links und rechts)

Vor der Konvertierung hat die Probe eine sehr geringe und langwellige (im μm-Bereich liegende Rauhigkeit). Die gröbsten Strukturen weisen eine Höhe von maximal 2 nm aufweisen, die der Rauhigkeit des Si-Substrates entspricht [Beh02].
Nach der Konvertierung ist die Oberfläche rauher geworden, eine typische Struktur besitzt eine Höhe von 2 bis 4 nm auf deutlich kleineren Wellenlängen (im Bereich von 0,1 bis 0,3 μm). Im Vergleich zur Schichtdicke (Tab. 5.1) kann aber davon ausgegangen werden, dass die Schicht für die VR-Messungen eine hinreichend glatte Oberfläche aufweist.

5.4 VR-Untersuchungen an PPV

In diesem Abschnitt werden Vibrating-Reed Messungen an PPV-Schichten mit drei verschiedenen Dicken dargestellt. Die Messungen zeigen qualitativ gleiche Ergebnisse.

Temperatur-Zeit-Verlauf

Die Messungen wurden in einem Temperaturintervall von 100 bis 520 K durchgeführt und die Heizraten bei allen drei Proben ähnlich gehalten. Während der Messung kam es zu leichten Schwankungen der Heizraten, z.B. durch äußere Einflüsse, wie die nicht immer gleiche Umgebungstemperatur. Um eine genauere Vorstellung zu vermitteln, wird in Abbildung 5.5 ein Überblick über ein typisches Temperaturprofil gegeben, welches in ähnlicher Weise für alle drei Proben benutzt wurde.

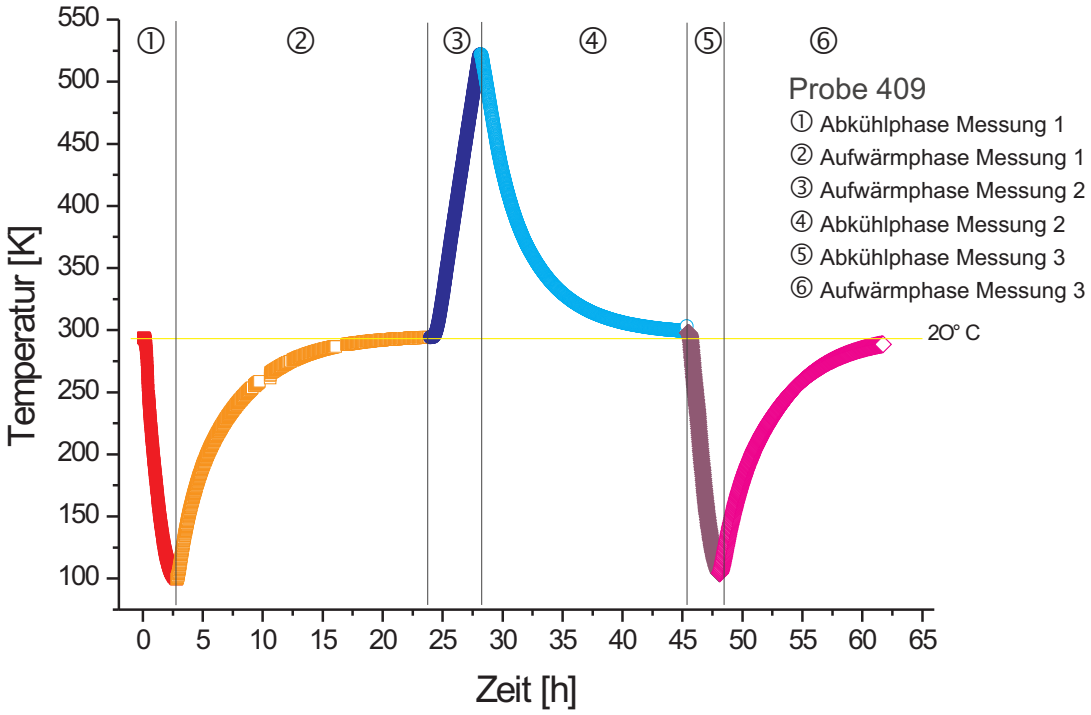


Abb. 5.5: Typischer Temperaturverlauf bei der PPV-Messung

In der Abbildung sind drei hintereinanderlaufende Messungen dargestellt. Die Proben wurden während der drei Messungen nicht ausgebaut. Die Phasen ① und ⑤ entsprechen der Abkühlung (1,5 K/min) mit flüssigem Stickstoff, die Phase ③ der Erwärmung (1 K/min) durch die Heizung und die Phasen ②, ④ und ⑥ dem teilweise freien Aufwärmen bzw. Abkühlen.

5.4.1 Dämpfungsmessungen

Bei der Darlegung der Dämpfungsmessergebnisse wird zuerst die Abhängigkeit des Dämpfungsverlaufes von der Schichtdicke gezeigt. Danach soll auf die einzelnen Peaks eingegangen werden. Die zugehörigen Modulmessungen sind im Anhang zusammengestellt.

8 nm Schichtdicke Probe 409

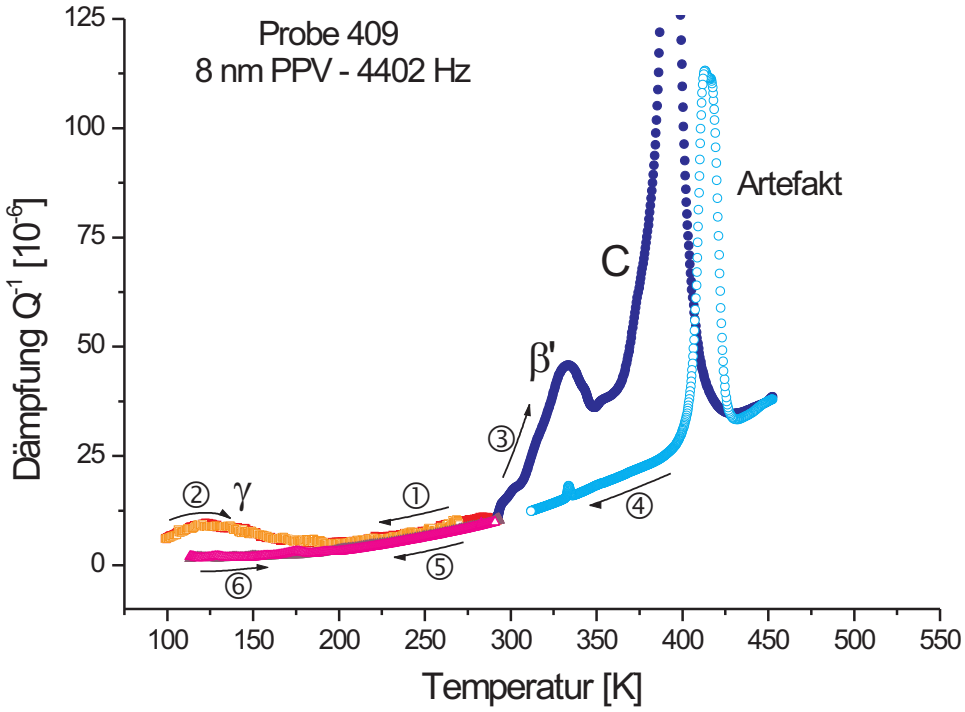


Abb. 5.6: Dämpfung des PPV bei einer Schichtdicke von 8 nm

Bei einer Schichtdicke von ca. 8 nm sind drei deutliche Peaks zu sehen. Ein breiter um 125 K (γ), ein schmaler bei 330 K (β') und ein sehr steiler bei 390 K (C).
Der Peak der Abkühlphase der zweiten Messung (Abb. 5.5 ④) bei 414 K rührt von einem parasitären Resonanzeffekt her. Auch der steile Ansteig des Peaks (C) bei 390 K ist teilweise auf eine Überlagerung von materialspezifischer und parasitärer Dämpfung zurückzuführen. Im Modul (Abb. A.13) lässt sich bei beiden Temperaturen ein Buckel erkennen, der darauf hindeutet, dass es sich bei diesen Kopplungsresonanzen um ein Artefakt handelt, das durch die Einspannung aufgetreten ist. Nach der Erwärmung (Konvertierung) sind die C, β' und γ Peaks nicht mehr vorhanden.

35 nm Schichtdicke Probe 408

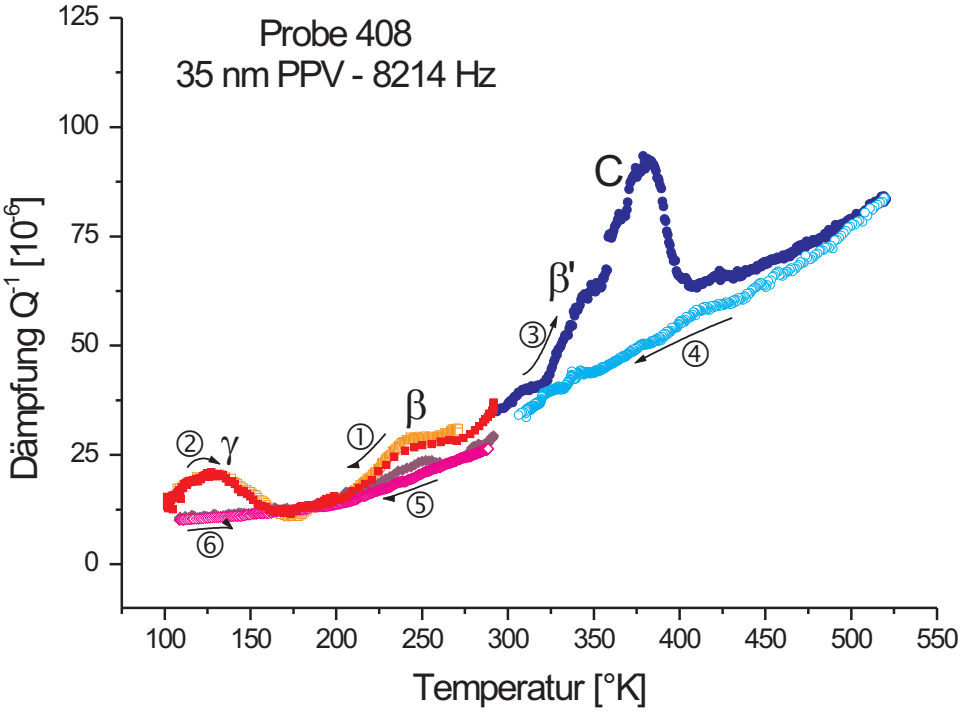


ABB. 5.7: Dämpfung des PPV bei einer Schichtdicke von 35 nm

Bei einer Schichtdicke von 35 nm sind drei bis vier deutliche Peaks auszumachen. Ein Peak während der ersten Tieftemperaturmessung um 125 K (γ), ein weiterer bei 240 K (β), der auch bei der zweiten Tieftemperaturmessung (Abb. 5.5 ⑤, ⑥) in verminderter Höhe wieder aufgetreten ist. Der β-Peak ist bei der geringsten Schichtdicke (8 nm, Abb.5.6) nicht vorhanden. Ein dritter Peak lässt sich bei 337 K (β') erahnen und ein steiler Peak bei 380 K (C). Wieder sind die Peaks (C, β' und γ) nach der Konvertierung verschwunden, dagegen bleibt der β-Peak in verminderter Form erhalten.

62 nm Schichtdicke Probe 407

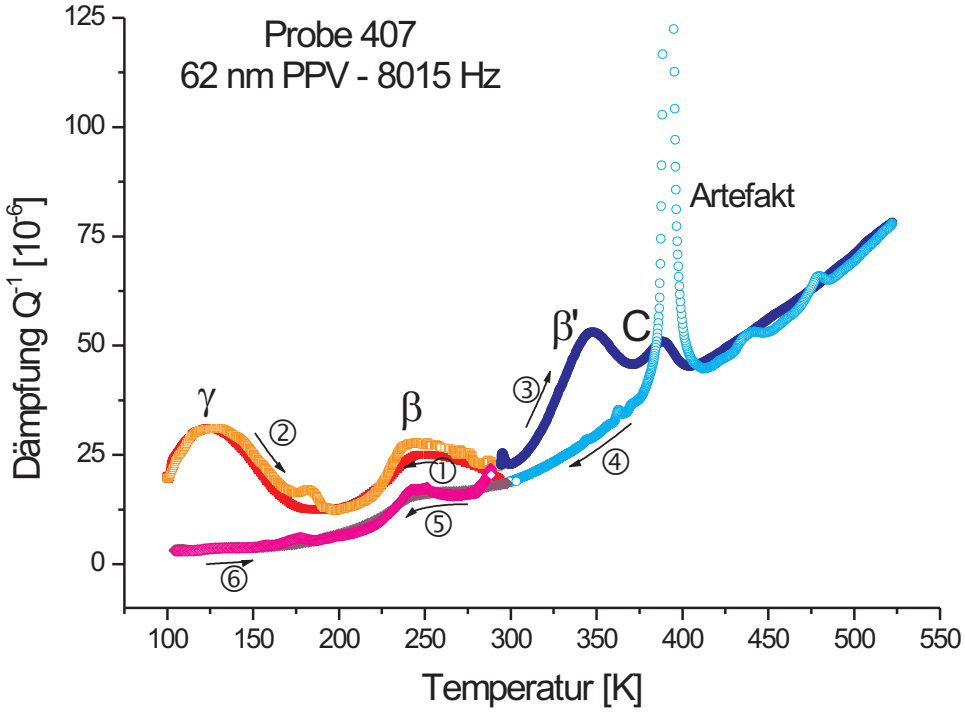


Abb. 5.8: Dämpfung des PPV bei einer Schichtdicke von 62 nm

Bei der größten Schichtdicke (62 nm) sind vier eindeutige Peaks zu erkennen. Der erste liegt bei etwa 125 K (γ), der zweite um 240 K (β). Dieser ist auch bei der zweiten Tieftemperaturmessung (Abb. 5.5 ⑤, ⑥) wieder vorhanden. Ein dritter Peak liegt bei 340 K (β') und ein kleiner bei 385 K (C). Während der Abkühlphase der zweiten Messung kommt es bei 393 K, wie bei Probe 409, zu einem parasitären Resonanzpeak. Dieser kann als echter PPV-Peak ausgeschlossen werden, da an dieser Stelle im Modulverlauf (Abb. A.15) eine charakteristische Verzerrung[14] auftritt. γ-, β'-, C-Peak sind nach der Konvertierung verschwunden.

[14] Eine solche Verzerrung im Modul führt zu einer Absorptionsbande (wie bei der anomalen Dispersion).

Die Peaks im einzelnen:

γ-Peak: Die Peaklage für den γ-Relaxationsprozess liegt bei allen drei Proben in der gleichen Temperaturgrößenordnung (Maxima bei etwa 125 K) und besitzt eine Halbwertsbreite von ca. $\Delta(T^{-1}) = 0{,}0026\,\mathrm{K}^{-1}$ (100 bis 175 K). Die Höhe des Dämpfungspeaks ist fast nicht frequenzabhängig, wie in Abbildung 5.9 erkennbar. Wenn der Dämpfungshintergrund der Peaks abgezogen wird, liegen alle ungefähr auf derselben Höhe.
Die Höhe des Dämpfungspeaks ist schichtdickenabhängig, ein in guter Näherung linearer Zusammenhang konnte festgestellt werden (Abb. 5.10).

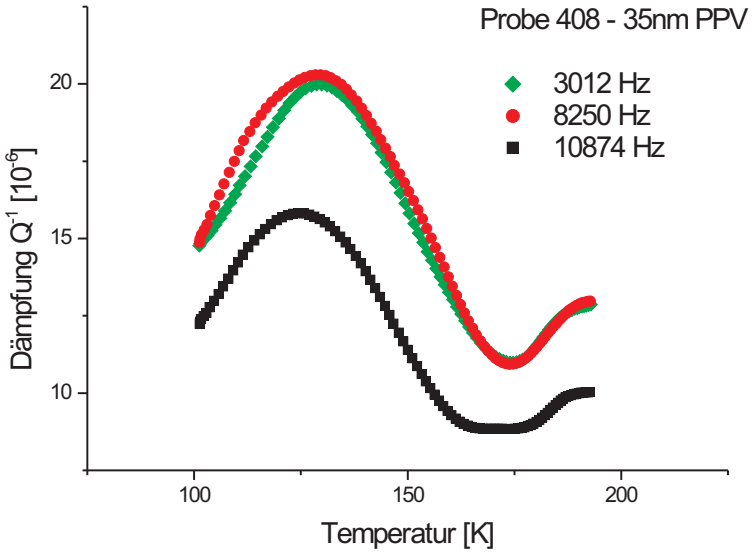


Abb. 5.9: Temperaturverschiebung des γ-Peaks

Zusätzlich zu den ermittelten Werten aus Abbildung 5.6, 5.7 und 5.8 wurde aus einer Abbildung der Arbeit von A. Nagy (S.85, Abb.48 [Nag02]) ein Wert ermittelt, der sich mit den gefundenen Werten deckt (Abb. 5.10).
Zur Bestimmung der Ausgleichsgeraden wurden nur die LB-Beschichtungen hinzugezogen. Der Achsenabschnitt (Q^{-1}-Achse) entspricht in guter Näherung der Untergrunddämpfung bei der Messung (thermoelastischer Effekt und andere Beiträge).

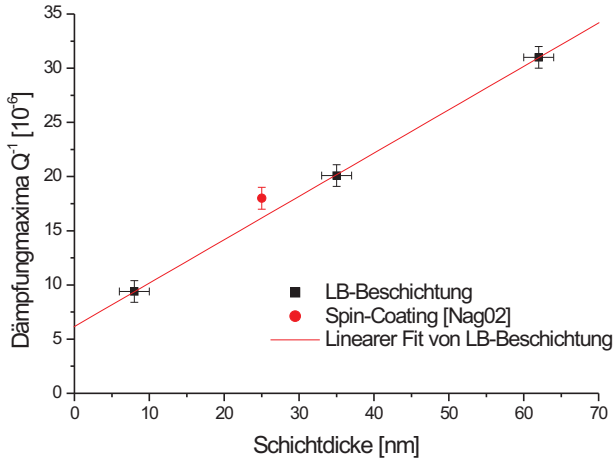


ABB. 5.10: Abhängigkeit der γ-Dämpfungsmaxima von der Schichtdicke

Die Temperatur-Frequenz-Verschiebung der γ-Peakmaxima (Abb. 5.9) lässt darauf schließen, dass es sich um einen thermisch aktivierten Prozess handelt (s. Kap. 2.3).

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{H}{k_B \cdot T}}.$$

Der γ-Prozess folgt nur annähernd einem Arrhenius-Gesetz, dessen Plot in Abbildung 5.11 dargestellt ist.

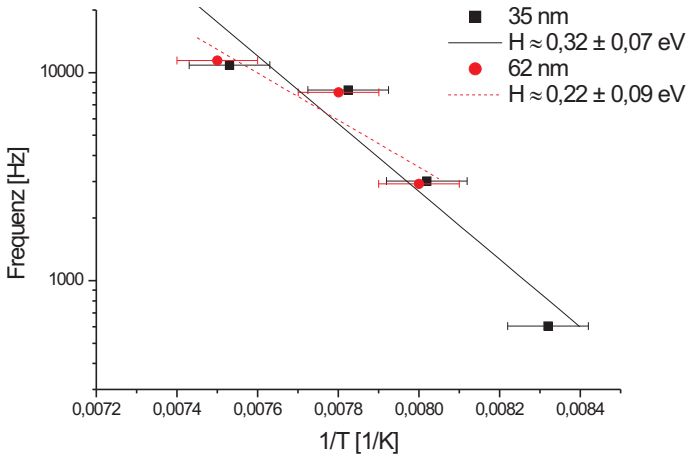


ABB. 5.11: Arrheniusplot für den γ-Peak

Mittelt man über den (nichtlinearen) Verlauf, so kann eine Aktivierungsenthalpie (AE) von $0{,}32 \pm 0{,}07\,\mathrm{eV}$ für eine Schichtdicke von 35 nm sowie $0{,}22 \pm 0{,}09\,\mathrm{eV}$ für eine Schichtdicke von 62 nm abgeschätzt werden. A.

Nagy [Nag02] gibt eine AE von $0{,}25 \pm 0{,}01\,\mathrm{eV}$ an, für eine mit Spincoating aufgebrachte Schicht von ca. 25 nm. Wird der Wert für die hohe Temperatur (Frequenz) weggelassen, so ergibt sich ein Wert von 0,44 eV ($\tau_0 = 7 \cdot 10^{-22}\,\mathrm{s}$).
Die typische Relaxationszeit τ_0 liegt in der Grössenordnung von $8,47 \cdot 10^{-18}\,\mathrm{s}$ (35 nm) bzw. $6,51 \cdot 10^{-14}\,\mathrm{s}$ (62 nm). Der Tieftemperaturpeak ist nach dem Tempern, d.h. nach der Hochtemperaturmessung, bei allen drei Probendicken nicht mehr vorhanden; seine Ursache wird also durch den Konvertierungsprozess eliminiert.

β und β'-Peak: Der β-Peak bei 240 K ist bei der ersten Tieftemperaturmessung ebenso wie bei der zweiten in verminderter Höhe zu finden, er wird durch die Konvertierung zwar vermindert, aber nicht eliminiert. Die frequenzabhängige Verschiebung in der Temperatur lässt wieder auf einen thermisch aktivierten Prozess schließen.

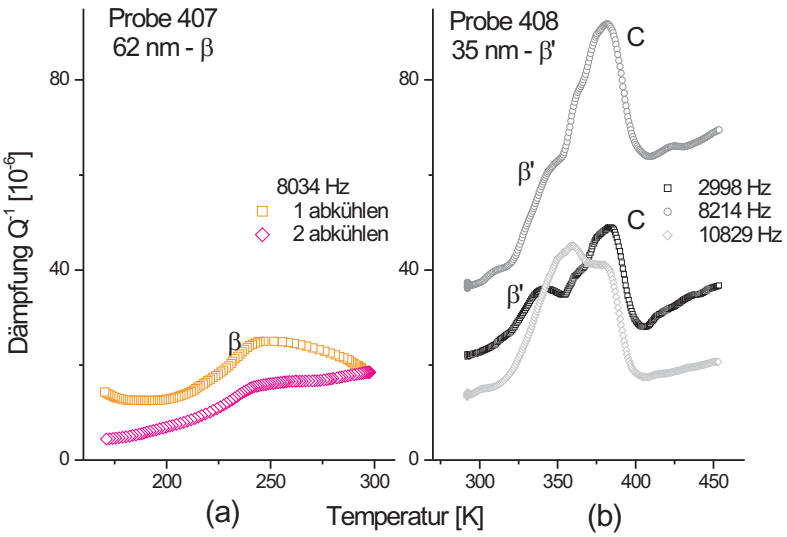


Abb. 5.12: β und β'-Peak

Für diesen Peak erhält man mittels Arrhenius-Ansatz eine Aktivierungsenthalpie von ca. $1{,}33 \pm 0{,}24\,\mathrm{eV}$ (Abb. 5.13) und eine typische Relaxaktionszeit von $2,95 \cdot 10^{-33}\,\mathrm{s}$. Die extrem kleinen Werte für die Relaxationszeit können durch Vogel-Fulcher-Temperatur-Abhängigkeiten, wie sie für kooperative Umlagerungsprozesse typisch ist, erklärt werden. Zur Untermauerung dieser These sind jedoch noch weitere Messungen (z.B. frequenz- und temperaturabhängige dielektrische Messungen) notwendig. Bei einer Schichtdicke von 8 nm ist kein β-Peak auszumachen; wahr-

scheinlich ist die Dicke, also die Stoffmenge der Schicht, nicht groß genug, um eine β-Relaxation im Dämpfungsspektrum zu zeigen. Dies lässt auf eine Dickenabhängigkeit der Dämpfung schließen, es wird kein Diagram gezeigt, weil eine genaue Aussage noch nicht möglich ist.

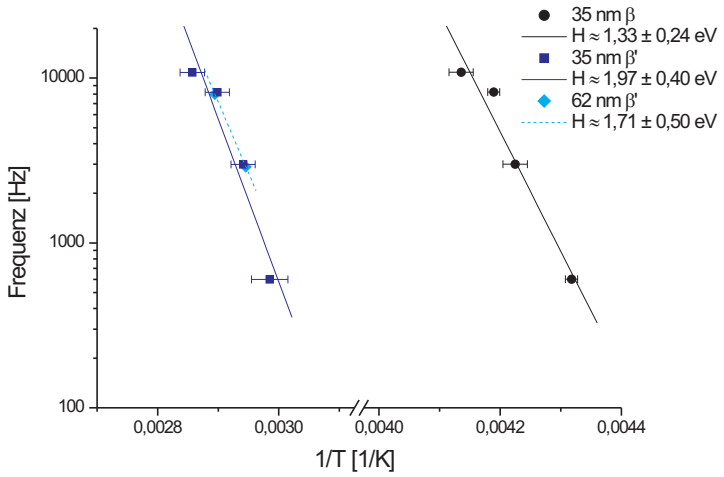


Abb. 5.13: Arrheniusplot für den β und β' Peak

Der β'-Peak bei 330 bis 340 K zeigt sich vor Erreichen der Maximaltemperatur, während des Abkühlvorganges der Hochtemperaturmessung (Abb. 5.5 ④) tritt er nicht mehr auf. Dieser Peak besitzt eine Frequenz-temperaturverschiebung (Abb. 5.12), was darauf schließen lässt, dass es sich hier um einen thermisch aktivierten Prozess handelt. Für ihn lässt sich eine Aktivierungsenthalpie von $1{,}97 \pm 0{,}40$ eV bei 35 nm Schichtdicke und $1{,}71 \pm 0{,}50$ eV bei 62 nm Schichtdicke (Abb. 5.13) abschätzen, die dazugehörigen Relaxationszeiten τ_0 betragen $5{,}67 \cdot 10^{-34}$ s. bzw. $2{,}64 \cdot 10^{-30}$ s.

Die großen Fehler, die bei der Bestimmung der Aktivierungsenthalpie auftreten, rühren daher, dass es sich nicht um lineare Arrheniusplots handelt (Abb. 5.13). Vermutlich kann nicht von einer AE ausgegangen werden, sondern es liegt ein breite Verteilung von Aktivierungsenthalpien (AE-Spektrum) vor. Auch die sehr niedrigen τ_0-Werte deuten (wie auch beim β-Peak) an, dass sie als Effektivwerte zu betrachten sind und nicht direkt den Bewegungsprozess charakterisieren. Eine eindeutige Schichtdickenabhängigkeit konnte nicht festgestellt werden.

***C*-Peak**: Eine Dickenabhängigkeit sowie eine Frequenztemperaturverschiebung konnten nicht eindeutig bestimmt werden. Es handelt sich nicht um eine Relaxation, sondern einen Effekt der durch eine chemische Reaktion hervorgerufen wird.

5.4.2 Modulmessung

Die Frequenzmessung, die während der Dämpfungsmessung durchgeführt wird, liefert nach Differenzbildung von Substrat und beschichtetem Resonator den Modul der Schicht [Har99]. Bei allen drei Messungen lassen sich ähnliche Modulverläufe feststellen. Repräsentativ ist in Abbildung 5.14 der Modul für eine Schichtdicke von 35 nm gezeigt. Die Module für die anderen beiden Schichtdicken sind im Anhang dargestellt (Abb. A.13 und A.15).

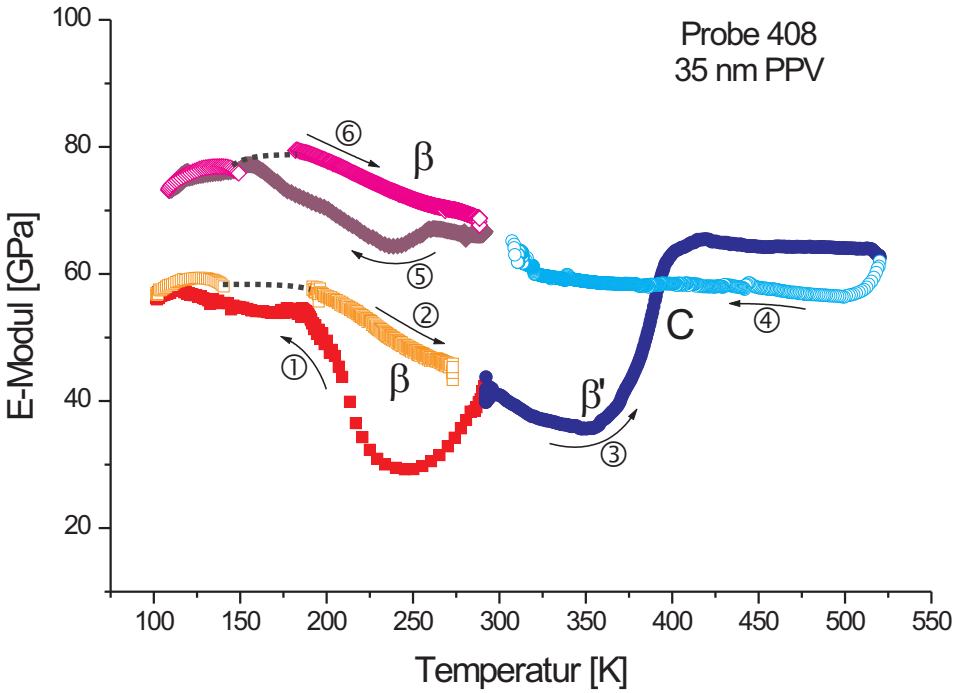


Abb. 5.14: Modulmessung PPV

In der Modulmessung lassen sich drei Effekte dem Dämpfungsverlauf zuordnen. Bei etwa 240 K kann der β-Peak, bei 340 K der β'-Peak und zwischen 360 und 400 K der C-Peak, lokalisiert werden.
Die gestrichelten Linien stellen den angenommenen Verlauf des Moduls

dar. Die Messwerte wurden aufgrund eines substrat- oder apparaturbedingten Fehlers (dessen Ursache noch nicht genau festgestellt werden konnte, vgl. S. 110) herausgenommen. Die Modulveränderungen während der Abkühlphasen zwischen 275 und 175 K sind nicht echt, sie werden durch apparative[15] Veränderungen während des Abkühlvorganges hervorgerufen.
Am deutlichsten hebt sich die Moduländerung beim C-Peak hervor. Die Ursache der Schlaufe bei 500 K ist noch ungeklärt. Es könnte sich um einen thermischen Effekt handeln, da sich hier die Heizrate umkehrt. Das System bekommt keine zusätzliche Energie mehr und die endotherme Reaktion des PPV's nimmt ab, es werden keine weiteren Prozesse mehr aktiviert.

5.4.3 Tabellarische Zusammenfassung

Als Übersicht soll eine tabellarische Zusammenfassung der Messungen gegeben werden.

Termperaturverlauf	Q^{-1} Dämpfung	E Modul
① Abkühlen RT → 100 K	γ-Peak bei 140 K β-Peak bei 240 K	γ schwer erkennbar Starker E(T)-Bogen überdeckt β-Effekt
② Aufwärmen 100 K → RT	γ-Peak bei 140 K β-Peak bei 240 K	γ-peak Abfall durch Fehler überdeckt β-Effekt (Abfall) erkennbar
③ Aufwärmen RT → 470 K	β'-Peak bei 320-340 K C-Peak bei 380 K	β'-Effekt erkennbar C-Effekt starker scheinbarer Anstieg zwischen 380-400 K (Massenverlust)
④ Abkühlen 470 K → RT	keine β' und C -Peaks mehr	kein Effekt mehr
⑤ Abkühlen RT → 100 K	β-Peak (kleiner) kein γ-Peak mehr	schwacher E(T)-Bogen kein γ-Peak mehr E(T) positiv bei 150-100 K
⑥ Aufwärmen 100 K → RT	β-Peak (kleiner) kein γ-Peak mehr	β-Effekt (Abfall) erkennbar kein γ-Peak

TABELLE 5.2: Tabellarische Zusammenfassung der Dämpfungs- und Modulmessungen der PPV-Schichten

[15] Die Größe des Abfalls bzw. des Anstiegs des Moduls ist wahrscheinlich von der Abkühlrate abhängig. Daraus könnte man schließen, dass sie durch ungleichmäßige Ausdehnungsänderungen, von Teilen der Apparatur (Probenhalter und Rahmen (Abb. 3.5)) infolge von Temperaturgradienten, Verspannungen hervorgerufen werden.

5.5 Schichtdickenmessung und TGA

Nach den VR-Messungen ist am Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (IST, Braunschweig) eine ellipsometrische Schichtdickenbestimmung (`SE800 - SENTECH`) durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt.

Probe	Schichtdicke (vor VR)	Schichtdicke (nach VR)	Abnahme
409	16,5 - 16,8 nm	11,3 nm	32 %
408	33,5 - 33,6 nm	18,6 nm	46 %
407	69 nm	29,9 nm	56 %

TABELLE 5.3: Schichtdickenunterschiede des PPV vor und nach der VR-Messung (ellipsometrische Schichtdickenbestimmung)

Die Tabelle zeigt, dass nach den VR-Messungen die Schichtdicke etwa um die Hälfte reduziert war (bei Probe 408/407), vergleiche Tabelle 5.1. Die geringe Abnahme der Schichtdicke bei Probe 409 ist darauf zurückzuführen, dass die Hochtemperaturmessung nur bis 450 K durchgeführt wurde, die beiden anderen Messungen aber bis 530 K.

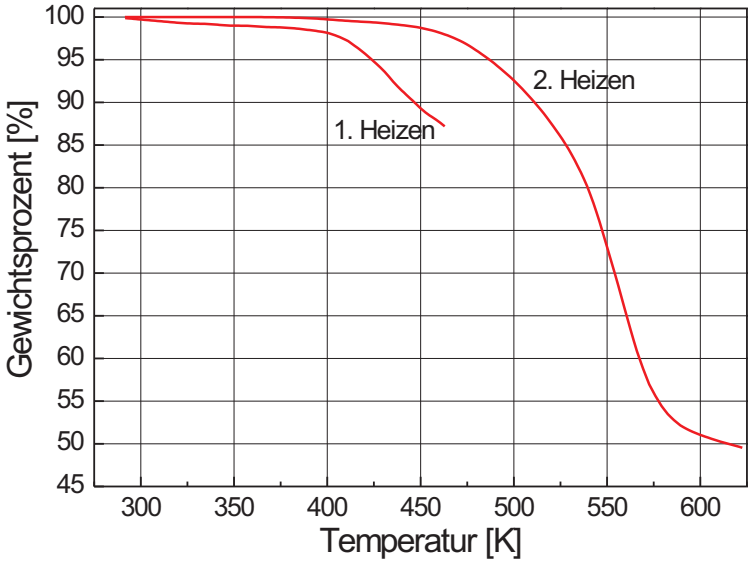


ABB. 5.15: TGA an PPV [Nag02], [Sch01] ($Heizrate = 10\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{min}}$)

Der Massenverlust (durch Konvertierung) bei dieser Probe scheint noch nicht endgültig abgeschlossen zu sein, da hier nur eine Abnahme von 32 % verzeichnet werden kann (siehe Abb. 5.15). Die Schichtdickenabnahme von ca. 50 % passt sowohl zu den Ergebnissen der Modulmessung (Abb. 5.14), bei der es zu einer starken Erhöhung des Moduls bei 360 K kam,

als auch zu den thermogravimetrischen Messungen (TGA) (Abb. 5.15), die an der Uni Potsdam durchgeführt wurden. Bei einer Temperatur von ca. 400 K beginnt das Material an Gewicht zu verlieren. Die erste Messung wurde bei 460 K abgebrochen (12 %-Materialverlust). Es wurde ein zweiter Lauf unternommen, diesmal bis 650 K. Diese Messung zeigt bei ca. 450 K den Anfang des Gewichtsverlustes, bei 560 K nimmt die Steigung stark zu und mündet bei T > 570 K in ein neues Plateau. Die Heizrate während der TGA-Messung (10 K/min) war wesentlich größer als die Heizrate der Modulmessung (1 K/min), infolgedessen sich der Gewichtsverlusteffekt bei der TGA-Messung zu höheren Temperaturen verschiebt.

5.6 DSC-Messungen

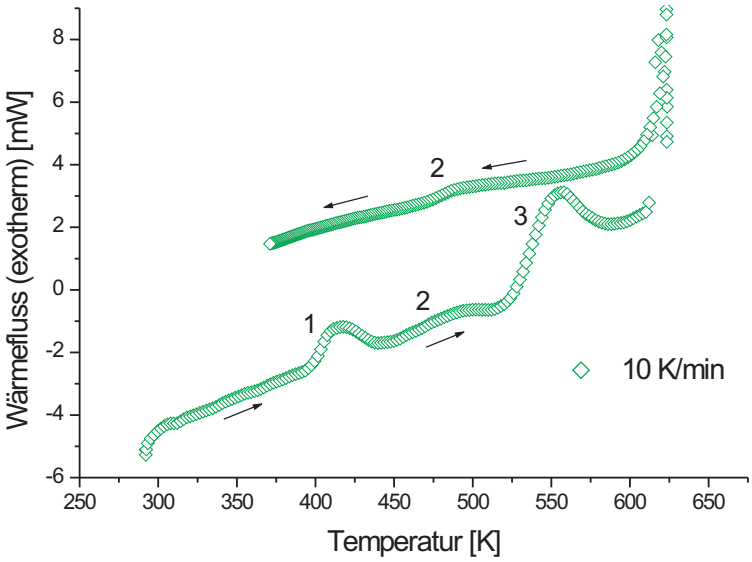


Abb. 5.16: DSC an PPV: Aufheiz- und Abkühlkurve bei 10 K/min

Um genauere Informationen über das Verhalten des PPV bei höheren Temperaturen zu erhalten, wurden DSC-Messungen (Differential-Scanning-Calorimetry) (`DSC 121 - Setaram`) [SET94], [Wol93] durchgeführt[16]. Das untersuchte PPV-Material lag in Precursorform vor (Abb. 5.2). Es wurde in einen Aluminiumbehälter hineingegeben und verdeckelt, wodurch kein bzw. nur sehr wenig Material während der Messung

[16] An dieser Stelle sei Frau U. Baronick vom Institut für Technische Physik der TU Braunschweig herzlich gedankt.

entweichen konnte.
Die Messungen wurden mit verschiedenen Heizraten (2, 5, 10 und 20 K/min) durchgeführt, bei jeder einzelnen Heizrate wurde neues Precursor-PPV verwendet, da es im Laufe der Messung zu einer Konvertierung kam. Alle Messungen zeigen qualitativ einen ähnlichen Verlauf. Es sind drei Peaks festgestellt worden (Abb. 5.16). Die beiden Peaks bei 414 K (1) und 556 K (3) treten während der Abkühlphase nicht wieder auf. Der Peak bei ca. 491 K (2) zeigt sich beim Abkühlvorgang erneut. Die Artefakte bei 615 K sind anlagenbedingt (Umstellen von Aufheizen auf Abkühlen) und somit nicht zu berücksichtigen. Dies konnte durch eine Messung (hier nicht gezeigt) bei gleicher Heizrate bis 573 K bestätigt werden, bei der ähnliche Artefakte am Ende der Heizphase auftreten.

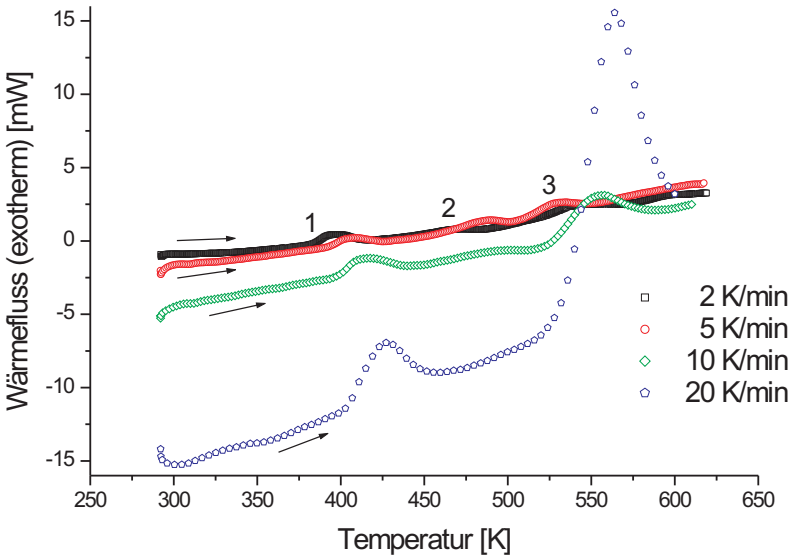


ABB. 5.17: DSC an PPV: Aufheizkurve bei verschiedenen Heizraten

Aus Übersichtsgründen sind die Abkühlphasen im folgenden Diagramm für verschiedene Heizraten (Abb. 5.17) herausgenommen. Während der Phasen des Abkühlens ist lediglich ein kleiner Peak bei ca. 491 K (2) zu sehen, die anderen fehlen.
Das Peakmaximum des ersten Peaks bei 414 K verschiebt sich mit Erhöhung der Heizrate zu höheren Temperaturen, ebenso das Maximum des dritten Peaks bei 556 K. Die Verschiebung des zweiten und dritten Peaks (2, 3) ist nicht eindeutig festzulegen. Es wurde versucht mittels der Kissinger-Methode [Kss57], [SW00] die Aktivierungsenergien der Peaks festzustellen.

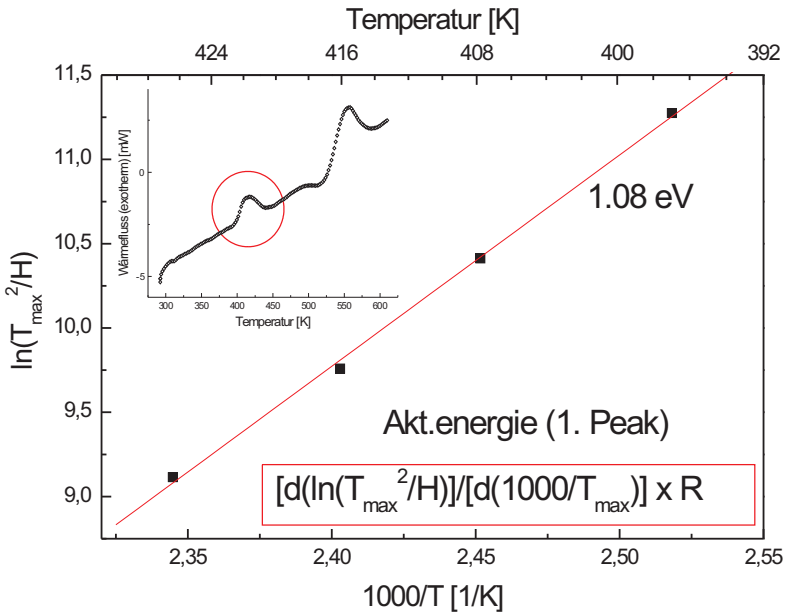


Abb. 5.18: DSC an PPV: Aktivierungsenergie des ersten Peaks

Nur für den ersten Peak (1) lässt sich eine AE von 1,08 eV errechnen, die anderen Peaks (2, 3) liegen im Arrheniusplot nicht auf einer Geraden.

5.7 Diskussion der PPV-Messungen

Nach den in den vorherigen Kapiteln vorgenommenen Darstellungen der einzelnen gemessenen Effekte, soll im folgenden der Versuch einer Interpretation auf Grundlage bekannter Relaxationen und des freien Volumens in amorphen Polymeren vorgenommen werden (siehe Kap. 2.5, [MRW67]).

γ-Relaxation

Der Peak bei ca. 125 K kann einer γ-Relaxation zugeordnet werden (Abb. 5.9). Diese Relaxation wird auch „crankshaft“-Mechanismus genannt. Es handelt sich um drei oder mehr C-Atome in Reihe, bei denen Biege- bzw. Rotationsschwingungen einsetzen (Abb. 5.19). Er ist nur während der ersten Messung, also nur vor der Konvertierung zu sehen (Abb. 5.7). Dies lässt darauf schließen, dass es sich um einen spezifischen Relaxationseffekt des Precursor-Materials handelt. In der Seitenkette der Precursorphase sind acht $(-CH_2-)$ Gruppen vorhanden.

In der Literatur wird davon gesprochen, dass Materialien mit vergleichbaren Ketten bei ähnlichen Temperaturen γ-Relaxationen aufweisen [MRW67]. Die Vorstellung des minimalen freien Volumens kann hier zur Einschätzung bzw. Einordnung beitragen. Bei der γ-Relaxation ist das benötigte freie Volumen sehr klein und dies weist darauf hin, dass der Peak bei relativ tiefen Temperaturen zu suchen ist.

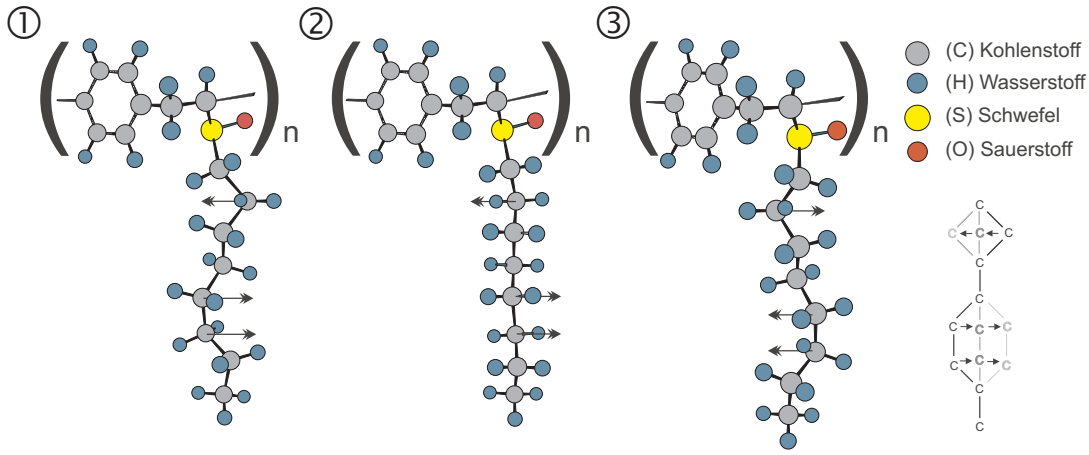


Abb. 5.19: Schematische Darstellung des „crankshaft“-Mechanismus (Biegeschwingungen in der Seitenkette)

Die drei Bilder ① → ② → ③ in Abbildung 5.19 sind als Momentaufnahmen einer Abfolge von Bewegungen zu verstehen. Die große Halbwertsbreite des Peaks kann darauf zurückgeführt werden, dass es Biegeschwingungen und Rotationen gibt und ein bis sechs Atome beteiligt sein können. Daraus resultiert eine gewisse Verteilung von Aktivierungsenergien. Dabei benötigt die Biegeschwingung ein kleineres freies Volumen als die Rotation.
Die lineare Schichtdickenabhängigkeit der Dämpfung (Abb. 5.10) deutet auf einen additiven Charakter (Volumenabhängigkeit) des crankshaft-Mechanismus hin, d.h. die beobachteten Dämpfungen sind proportional zu der Materialmenge.

β-Relaxation

Der Peak bei 240 K stellt eine β-Relaxation (Abb. 5.7, 5.8) dar. Die Bewegung muss im PPV-Anteil des Moleküls ablaufen und nicht in der Seitenkette, da der Peak sowohl bei der ersten als auch bei der zweiten

Messung nach dem Tempern vorhanden ist. Die Doppelbindung zwischen den beiden C-Atomen der Kette kann als starr angenommen werden, da sich zwei p-Orbitale überlappen.
Das freie Volumen für eine Rotation der Benzolringe ist größer als das des „crankshaft“-Mechanismus, jedoch kleiner als bei der Bewegung der Seitenkette. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich beim β-Peak um eine Rotation der Benzolringe um die eigene Achse handelt (Abb 5.20).

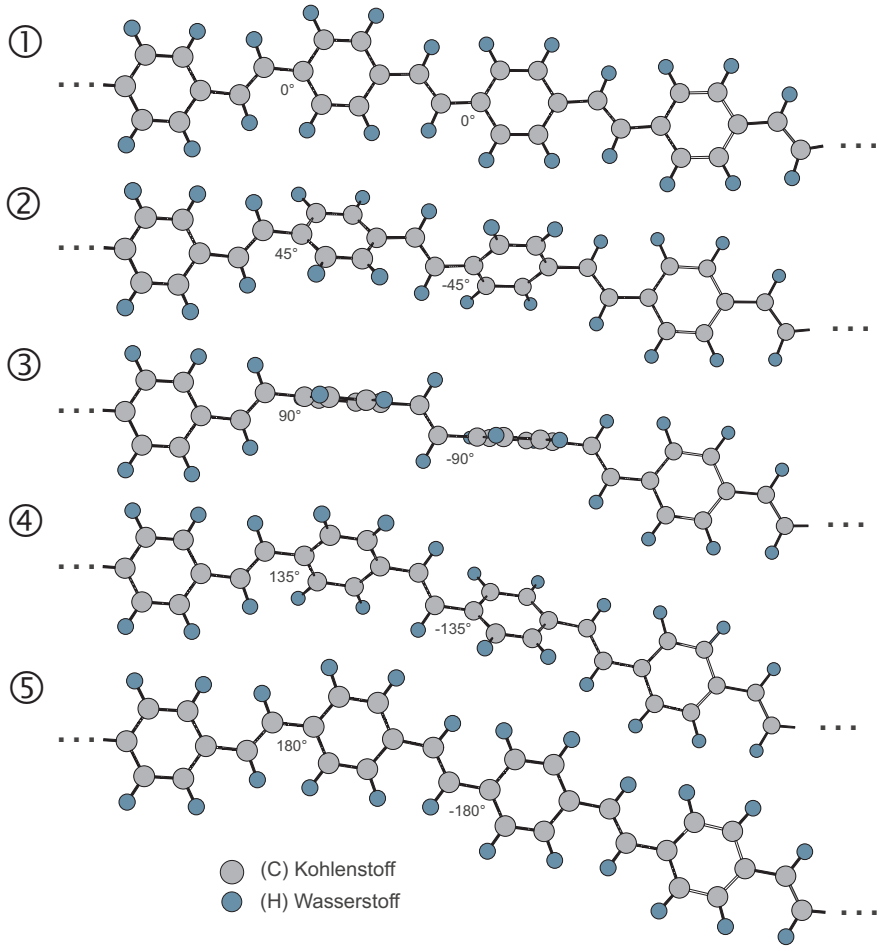


Abb. 5.20: Rotation der Benzolringe um +/- 180°

Abbildung 5.20 gibt zur Veranschaulichung einige Momentbilder dieser Molekülbewegung wieder.
Die mögliche Ursache für den nicht sichtbaren Peak bei einer Schichtdicke von 8 nm könnte darin liegen, dass die Schichtdicke (Materialmenge) nicht ausreicht, um einen sichtbaren Effekt in der Dämpfung hervorzurufen. Dieses bestätigt die Annahme, dass die Höhe des β-Peaks schichtdickenabhängig ist, was aber noch genauer untersucht werden muss.

β'-Relaxation

Der Peak bei 335 K (Abb. 5.12) kann ebenfalls einer β-Relaxation zugeordnet werden und wird aus Unterscheidbarkeitsgründen β' genannt. Da der Peak während der Abkühlphase der zweiten Messung nicht mehr auftritt, (Abb.5.7), muss es sich um einen Effekt des Precursor-Materials in seiner Seitenkette handeln. Die Bewegung bzw. die Rotation der Seitenkette (Abb. 5.21 mit einigen Momentaufnahmen für Bewegung ① bis ⑤ und Rotation) kann mit diesem Peak identifiziert werden, denn für diesen Effekt wird, der höheren Temperatur entsprechend, ein größeres freies Volumen benötigt, als bei der Rotation der Benzolringe (β-Peak).

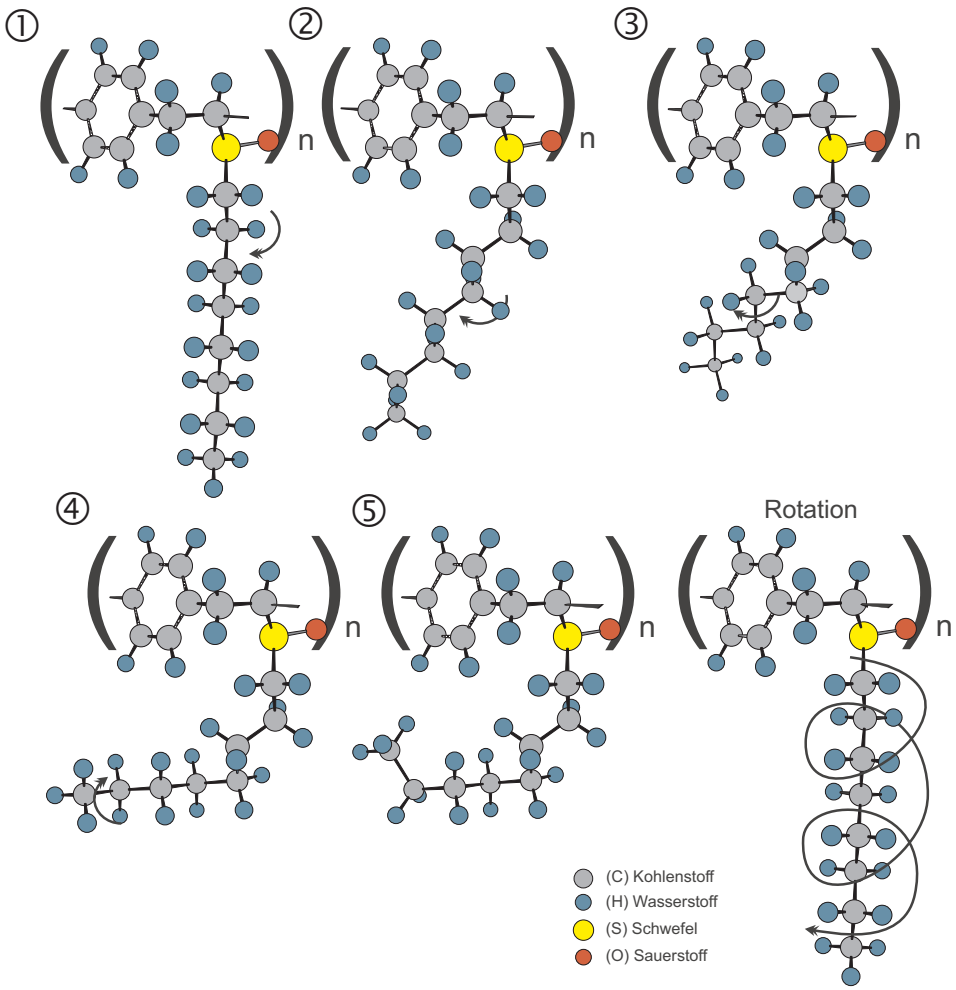


Abb. 5.21: Schematische Darstellung einer Bewegung und Rotation der Seitenketten

C-Peak

Der Peak bei 380 K (Abb. 5.7) ist einer chemischen Reaktion zuzuordnen. Während der chemischen Reaktion werden die Seitenketten abgespalten und verlassen das Material (Abb. 5.2). Hierbei handelt es sich um eine chemische Reaktion, was auch die drastische Zunahme des Moduls (Abb. 5.14) bei dieser Temperatur zeigt. Diese Moduländerung allerdings ist nur eine scheinbare; eigentlich wird die Frequenz gemessen, aus der mittels Formel (s. Kap. 2.3.1) auf den Modul geschlossen wird. Durch den Massenverlust erhöht sich die Eigenfrequenz der Probe, was in Abbildung 5.14 als Modulanstieg zu sehen ist. Die TGA-Messung (Abb. 5.15) und die Schichtdickenänderung (Tab. 5.3) unterstützen diese Aussage.
Die Änderung der Dichte zwischen Precursorform ($\rho_{Pre} = 1,1030 \pm 0,0051\,\mathrm{g/cm^3}$) und PPV ($\rho_{PPV} = 1,1530 \pm 0,00061\,\mathrm{g/cm^3}$) ist relativ gering [Sch02a]. Dies zeigt, dass es sich bei der Schichtdickenabnahme (Tab. 5.3) nicht um eine starke Verdichtung des Materials, die auch eine drastische Steigerung des Moduls zur Folge hätte, sondern vornehmlich um einen Materialverlust handelt.
Die beobachtete Größe der scheinbaren Moduländerung durch den Massenverlust erscheint auch quantitativ plausibel, wie die grobe Abschätzung zeigt:

$$\begin{aligned} f &\sim \tfrac{1}{\sqrt{m}} \\ E &\sim f^2 \sim \tfrac{1}{m} \end{aligned} \tag{5.1}$$

$$\begin{aligned} m &= \rho A d \\ \Delta m &= \rho A \Delta d + \Delta\rho A d \end{aligned} \tag{5.2}$$

$$\frac{\Delta E}{E} \approx -\frac{\Delta m}{m} = -\left(\frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta\rho}{\rho}\right) \tag{5.3}$$

Dabei entspricht m der Masse, A der Fläche und d der Dicke des Schwingers. Für die Probe 408 (35 nm): beim C-„Peak“ steigt der Modul von 35 auf 65 MPa, was einen Wert von $\frac{\Delta E}{E} = \frac{30}{(65+35)/2} = 0,60$ bezogen auf den Mittelwert liefert.

Die Dickenmessung ergibt einen Wert von $\frac{\Delta d}{d} = -\frac{15}{(33{,}6+18{,}6)/2} = -0,57$, und die Dichtemessung liefert $\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{0{,}05}{(1{,}1530+1{,}1030)/2} = 0,044$, bezogen auf das Mittel. Daraus erhält man einen Wert für die E-Moduländerung von: $\frac{\Delta E}{E} = -\left(-0,57 + 0,044\right) = 0,526$. Dieser Wert ist auch konsistent mit der TGA-Messung von $\frac{\Delta m}{m} \approx 50\%$. Bei dieser groben Annäherung wurde der komplexe Zusammenhang zwischen Frequenz des Composite und Substrates und der Steifigkeit und Massenbelegung vernachlässigt (s. [Kem96], [Har99]).

DSC-Messung

Die Bedeutung der DSC-Peaks ist noch ungeklärt. Der Peak in Abbildung 5.17 (1) ist der einzige, für den eine Aktivierungsenergie bestimmt werden konnte. Sie liegt bei 1,08 eV und passt nicht zu den Ergebnissen des β'-Peaks, dessen Aktivierungsenergie aus den VR-Messungen zu ca. 1,84 eV berechnet wurde.
Die gefundenen Energien sind also recht unterschiedlich, hier ist aber zu berücksichtigen, dass den beiden Messungen recht unterschiedliche Relaxationseffekte zugrunde liegen: Bei der Dämpfungsmessung handelt es sich um reversible Atombewegungen, die den im vorliegenden Temperaturbereich als Dämpfung registrierten Energieumsatz bewirken und deren Aktivierung durch äußere Spannungen unterstützt wird. Zugleich wird die Zahl solcher möglichen Atombewegungen beim allmählichen Aufheizen irreversibel abgebaut. Bei der DSC-Messung wird dagegen eine Energieabgabe oder -aufnahme infolge einer nicht spannungsunterstützten Aktivierung nur dieses irreversiblen Prozesses gemessen.
Beim Vergleich Dämpfungsmessung und DSC-Messung muss ferner berücksichtigt werden, dass die DSC-Messung nicht im Vakuum durchgeführt wurde, sondern an Luft bei Normaldruck, was die Peaks zu höheren Temperaturen verschieben könnte.
Eine heuristische Einteilung würde die Peaks wie folgt zuteilen: Der (1)-Peak (Abb. 5.17) entspricht dem C-Peak bei der Dämpfungsmessung, also der Umwandlung des Materials von der Precursor-Phase zur PPV-Phase. Dies passt auch zur TGA-Messung (Abb. 5.15).
Der (2)-Peak (Abb. 5.17) könnte ein Glasübergang sein. Da das PPV nicht kristallisiert, kann der Glasübergang auch während des Abkühlens erscheinen; jedoch ist die Zuordnung zu einem Glasübergang noch frag-

lich. Um die Reproduzierbarkeit zu testen müssen noch weitere Messungen durchgeführt werden.
Der (3)-Peak (Abb. 5.17) könnte zu einer Art Zersetzung des Materials bei höheren Temperaturen passen. Ein weiterer Hinweis für die Zersetzung ist der intensive Geruch der Probe nach der Messung, der von der Elimination der abgespaltenen Oktylsulfinyl-Gruppe beim Konvertieren herrühren kann.
Genauere Angaben können zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht gemacht werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden VR-Untersuchungen an Fe-Al-Legierungen durchgeführt. Die Zusammensetzung der Fe-Al-Verbindungen liegt zwischen 18 und 40 at.% Aluminium. Desweiteren wurde das Polymer (PPV) in Form dünner Schichten untersucht und neben den VR-Messungen sowohl Schichtdickenbestimmungen (vor und nach der Konvertierung), AFM-Aufnahmen als auch DSC-Messungen durchgeführt.

Bei der intermetallischen Legierung Fe-Al sind Messungen mit fünf verschiedenen Konzentrationen im Zustand „as received“ und nach einer Abschreckbehandlung (1100 K) ausgeführt worden.
Bei allen Messungen zeigt sich ein deutlicher Peak um 540 K (S-Peak), welcher der Snoek-Relaxation zugeordnet wird. Der Snoek-Effekt bezeichnet einen spannungsinduzierten Sprung von leichten Fremdatomen. Im Fe-Al sind dies herstellungsbedingt Kohlenstoffatome, die von einem Zwischengitterplatz auf einen anderen energetisch günstigeren springen. Mit Zunahme der Al-Konzentration, steigt die Aktivierungsenergie des S-Peaks; dieses zeigt, dass Aluminium aufgrund seiner abstoßenden Wechselwirkungen die Sprünge der C-Atome erschwert. Die höchste Relaxationsstärke für den Snoek-Peak wurde bei einkristallinen Proben beobachtet, bei den polykristallinen lag sie um einen Faktor drei bis vier niedriger. Es scheint, dass in polykristallinen Fe-Al-Legierungen der Kohlenstoff stärker gebunden ist, möglicherweise in den an Korngrenzen ausgeschiedenen Karbiden. Die Höhe des S-Peaks nimmt nach dem Tempern stark ab. Die interstitiell gelösten C-Atome bilden Ausscheidungen, die durch eine Abschreckbehandlung zum Teil wieder in Lösung gehen können. Nach mehrfachem Tempern verschwindet der S-Peak fast vollständig. Die Kohlenstoffatome bilden permanente Ausscheidungen,

aus denen bei gleicher Abschrecktemperatur immer dieselbe Menge an Kohlenstoff in das Gitter als interstitielle Einzelatome „ausdampft“. Sichtbar wird dies durch die sich nicht verändernde Höhe des S-Peaks unmittelbar nach dem Abschrecken. Wird die Abschrecktemperatur erhöht, erhöht sich auch die Stärke des Snoek-Peaks. Wobei durch neue Messungen sich ein neues Bild abzeichnet, welches aber erst in der Zukunft genauere formen annehmen wird.
Mit den durchgeführten Messungen kann zum weiteren Verständnis des X-Peaks beigetragen werden. Er tritt bei den untersuchten Proben nur bei hohen Al-Konzentrationen (30 und 40 at.%) bei 720 K auf. Unterhalb von 25 at.% konnte er bis jetzt nicht beobachtet werden.
Als momentane Deutung wird angenommen, dass es sich um C-Atomsprünge in der Nachbarschaft von Leerstellen oder um Sprünge von Kohlenstoff-Leerstellen-Komplexen handelt.
Die Messungen an Fe27Al-4Cr-Ti von I.S. Golovin zeigen, dass sich nur ein kleiner oder kein X-Peak mehr ausbildet. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass die Titanatome die Leerstellen annihilieren. Somit kann davon ausgegangen werden, dass zum Auftreten des X-Peaks sowohl gelöste Kohlenstoffatome, als auch Leerstellen vorhanden sein müssen.
Deutlich sind die Folgen der unterschiedlichen Herstellungsprozesse der einzelnen Legierungen zu sehen. Bei einigen Proben kommt es während der ersten Aufwärmphase zu sehr starken Dämpfungseffekten. Dieses kann auf eine Erzeugung einer hohen Zahl von Versetzungen bei der Herstellung hindeuten, die nach dem Tempern ausgeheilt sind. Solche Ausheilungen reduzieren oft die Festigkeit von Werkstoffen und können unter den Begriff des „Ausglühens“ zusammengefasst werden. Dementsprechend wird die Steigung der Hintergrunddämpfung nach dem Tempern kleiner.
Auf den Mechanismus des Zener-Peaks bei ca. 900 K wird nicht besonders eingegangen, da oft die maximal erlangte Temperatur nicht ausreichte um ihn vollständig registrieren zu können. Wie erwartet, zeigte der Zener-Peak entsprechend keine Veränderungen durch Temperbehandlungen und eine Abnahme der Aktivierungsenergie mit der Al-Konzentration im Bereich 18 bis 50 % Al.
Die in dieser Arbeit ermittelten Aktivierungsenergien von S-, X- und Z-Peak stimmen mit den bisher publizierten Werten gut überein.

Als weiteres Material wurde das PPV als dünne Schichten auf Si-Trägern untersucht. Es besteht aus einem organischen Material und nicht aus einer Legierung. Die ablaufenden Mechanismen sind völlig andere als bei Fe-Al.
Das Precursormaterial des PPV's wurde mittels LB-Verfahren auf Si-Träger aufgebracht und deren VR-Spektrum gemessen. Die verschiedenen Schichtdicken weisen prinzipiell alle ähnliche Ergebnisse auf.
Es lassen sich vier deutliche Peaks verzeichnen: Der erste ist ein Tieftemperatur-Peak, bei 125 K. Da er nach der Konvertierung nicht mehr auftritt, muss er der Seitenkette des Polymers zugeordnet werden. Das Auftreten bei tiefen Temperaturen spricht dafür, dass es sich um eine γ-Relaxation handelt, auch „crankshaft "-Mechanismus genannt. Dies ist eine Biegeschwingung der $-CH_3$- Gruppen der Seitenketten.
Der zweite Peak bei 240 K, der einer β-Relaxation des PPV's zugeordnet wird, tritt auch nach der Konvertierung, allerdings verkleinert, wieder auf. Es handelt sich hier wahrscheinlich um eine Rotation der Benzolringe der Hauptkette.
Ein weiterer Peak ist zwischen 320 und 340 K auszumachen und wird β'-Peak genannt. Er verschwindet nach der Konvertierung; dies lässt darauf schließen, dass es sich um eine Bewegung der Seitenketten handelt.
Ein vierter Peak bei 380 K entspricht der Konvertierung der Precursor-Phase in die PPV-Phase, die mit dem Abspalten der Seitenketten verbunden ist. Daher tritt er nach dem Tempern nicht mehr auf. Weiterhin zeigt die Frequenzmessung einen starken Anstieg, der aber nicht auf eine Verdichtung des Materials, sondern auf das Abdampfen der Seitenketten (Oktysulfinyl) zurückzuführen ist. Die TGA-Messungen weisen direkt auf einen solchen Materialverlust hin.
Die zusätzlichen DSC-Messungen zeigen drei deutliche Peaks, deren Zuordnung noch nicht eindeutig geklärt werden kann. Der erste Peak (bei 414 K) könnte zur Konvertierung gehören, der zweite (491 K) zu einer Art Glasübergang und der dritte (556 K) zu einer Zerstörung der Struktur, aufgrund hoher Temperaturen.
VR-Messungen in leuchtendem und nicht leuchtendem Zustand sind noch nicht durchgeführt worden, es wurden hierzu jedoch bereits weitreichende Überlegungen und Konstruktionen (z.B. einen Si-Wafer für Sandwich-Strukturen, also eine Art schwingenden OLED) angestellt, die hier noch nicht dargestellt werden sollen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Untersuchungen sowohl die intermetallische Fe-Al-Verbindung, als auch an dem Polymer (PPV) nicht nur eine Reihe neuer Ergebnisse gebracht, sondern auch einige Fragen aufgeworfen haben, deren Klärung noch aussteht. Einige interessante Fragen und Punkte sollen hier aufgeführt werden:

Fe-Al

- γ, β_2-Peak bei Fe-Al.
- Untersuchung bei verschiedenen Verformungsbehandlungen.
- S-Peak-Erhöhung bei verschiedenen Kohlenstoffkonzentrationen (wurde von A. Nagy [Nag02] untersucht) und Abschrecktemperaturen.
- Untersuchungen mit einem kleinen Anteil von Fremdatomen (z.B. Cr, Ti).
- Analysen des X-Peaks hinsichtlich Fremdatomen und Abschrecktemperaturen.

PPV

- Schichtdickenabhängigkeit des β-, β'- und C-Peaks.
- Untersuchungen zu einer möglichen α-Relaxation.
- Genauere Bestimmung und Auswertung der DSC-Messungen.
- Lumineszenz-Messungen vor und nach der Konvertierung, um die Güte der Konvertierung während der VR-Messung festzustellen.
- Untersuchung des Alterungsverhaltens des PPVs.
- Untersuchungen im leuchtenden und nicht leuchtenden Zustand.

Anhang A

A.1 Frequenzquadrat Fe-Al

A.1.1 Fe18Al

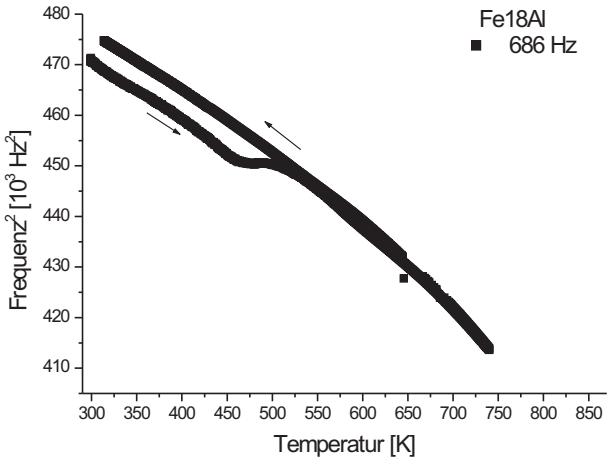


Abb. A.1: Frequenzquadrat von Fe18Al (wie bekommen)

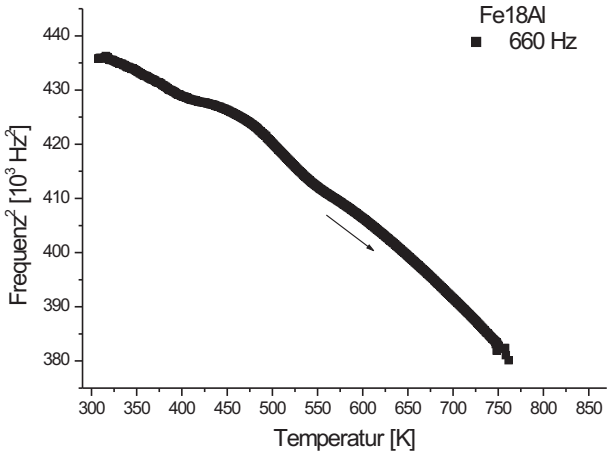


Abb. A.2: Frequenzquadrat von Fe18Al (quenched 1100 K)

A.1.2 Fe24Al

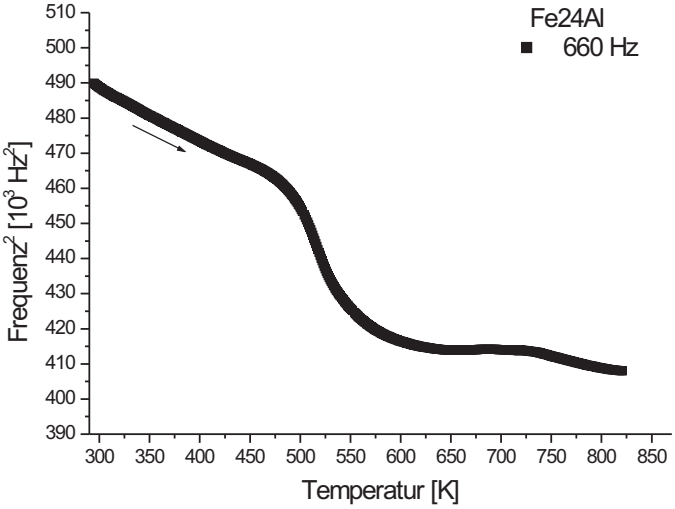


Abb. A.3: Frequenzquadrat von Fe24Al (wie bekommen)

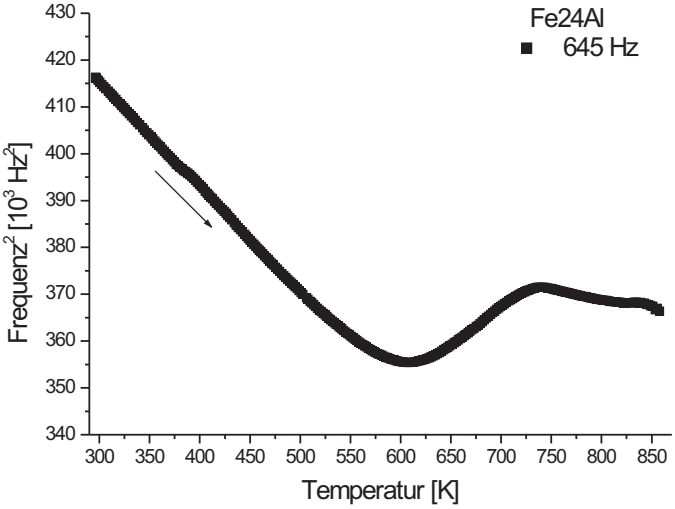


Abb. A.4: Frequenzquadrat von Fe24Al (quenched 1100 K)

A.1.3 Fe26Al

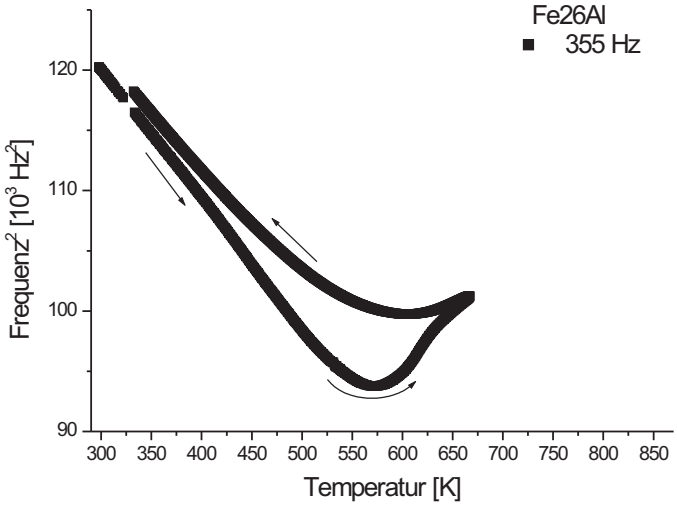


Abb. A.5: Frequenzquadrat von Fe26Al (wie bekommen) [Nag02]

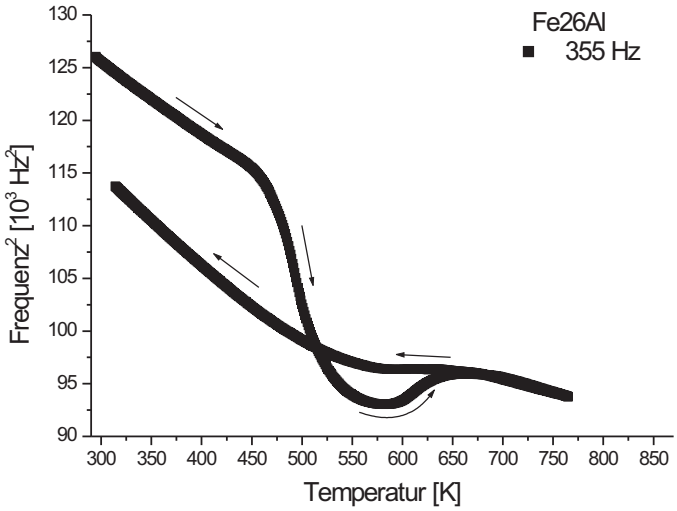


Abb. A.6: Frequenzquadrat von Fe26Al (quenched 1100 K)

A.1.4 Fe30Al

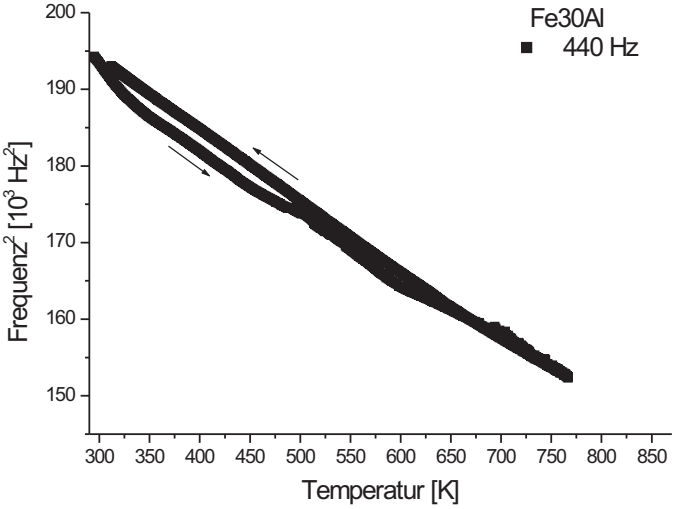


Abb. A.7: Frequenzquadrat von Fe30Al (wie bekommen)

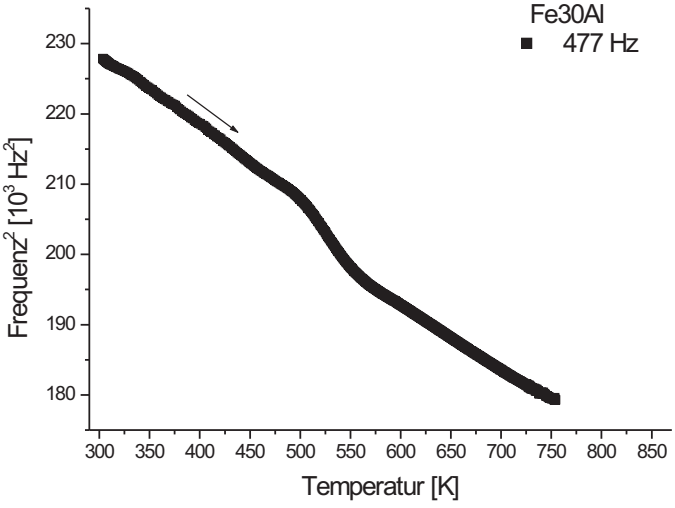


Abb. A.8: Frequenzquadrat von Fe30Al (quenched 1100 K)

A.1.5 Fe40Al

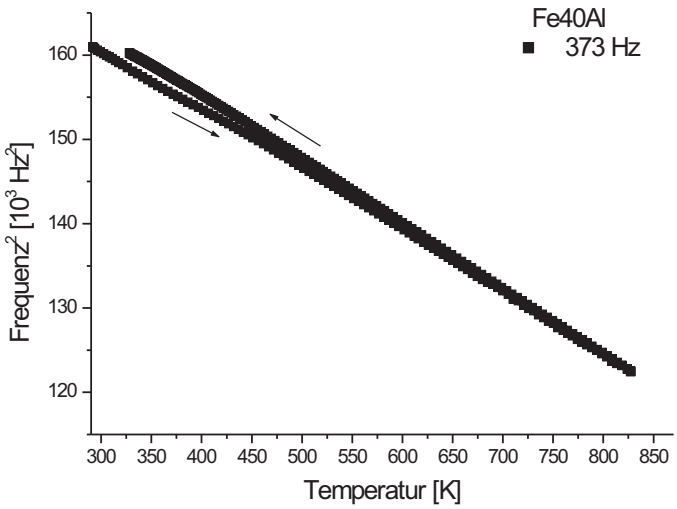


Abb. A.9: Frequenzquadrat von Fe40Al (wie bekommen)

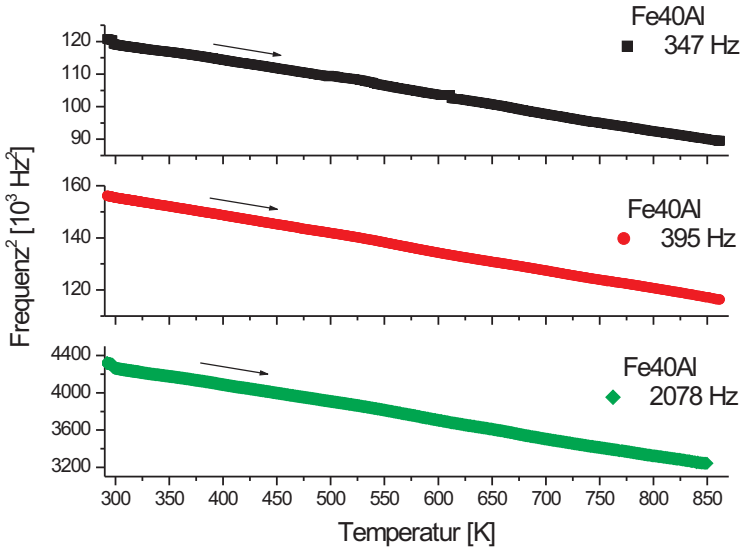


Abb. A.10: Frequenzquadrat von Fe40Al (quenched 1100 K)

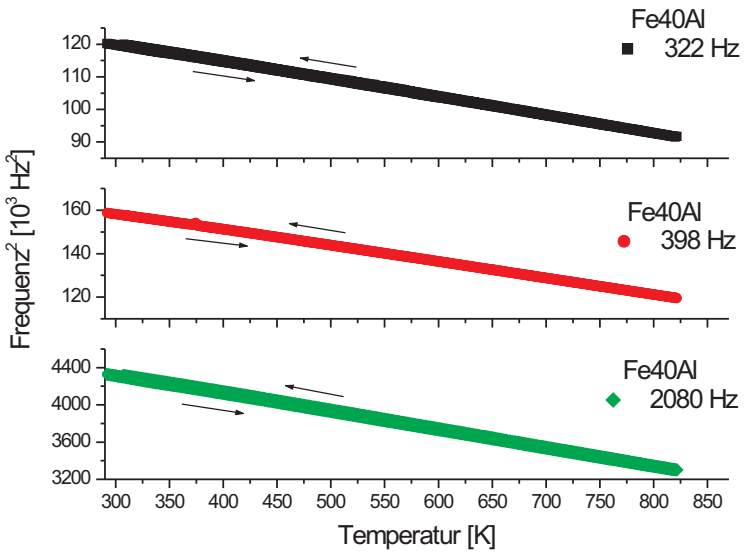


Abb. A.11: Frequenzquadrat von Fe40Al (getempert 870 K)

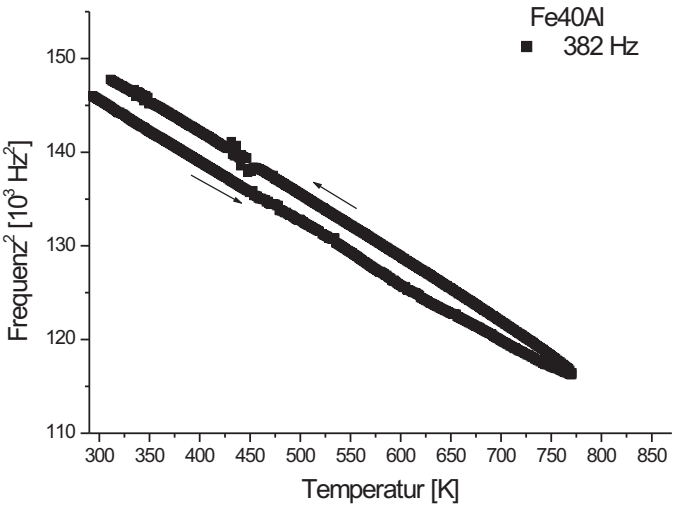


Abb. A.12: Frequenzquadrat von Fe40Al (requenched 1100 K)

A.2 (Relativer) Modul - PPV

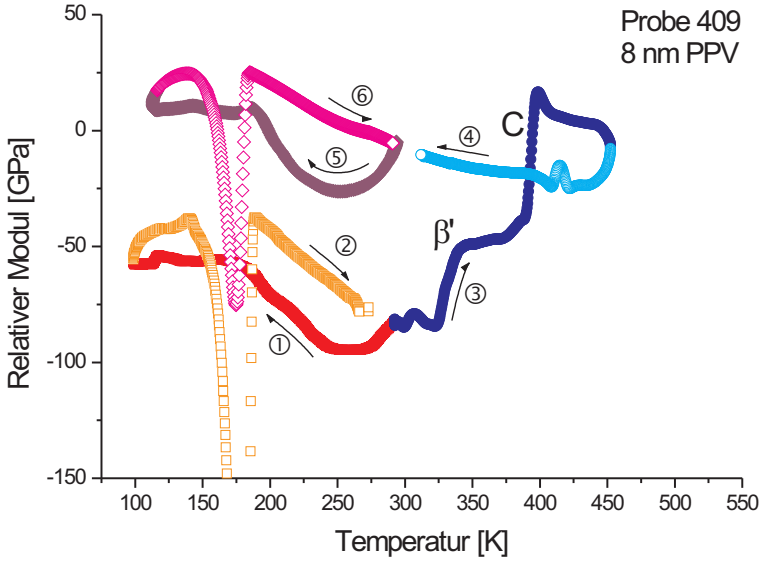


Abb. A.13: Relativer Modul für Probe 409 (8 nm)

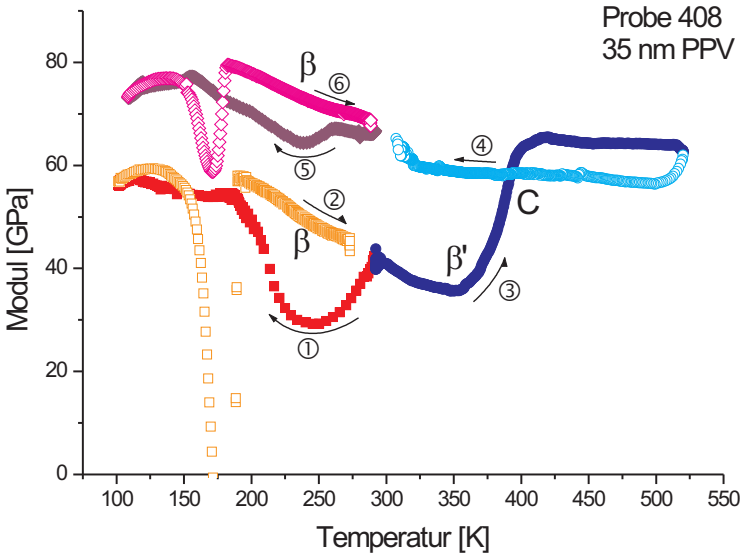


Abb. A.14: Modul für Probe 408 (35 nm)

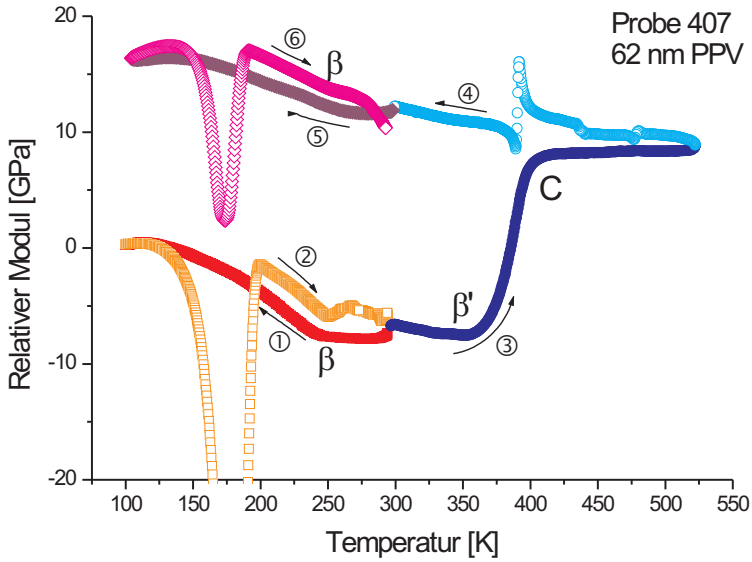


Abb. A.15: Relativer Modul für Probe 407 (62 nm)

Die Abbildungen A.13 und A.15 zeigen den relativen Modul, da es zu einem Fehler während der Nullmessung kam und so die Trennung zwischen Substratmodul und Schichtmodul nicht richtig bestimmt werden konnte.

Modulfehler bei 175 K

Bei allen drei Modulen tritt eine sehr starke Schwächung des Moduls bei 175 K auf. Diese wird nicht von der Beschichtung hervorgerufen, da ein ähnlicher Effekt auch ohne Schicht am Substrat beobachtet wurde.
Es wurden mehrfache Überlegungen und Messungen angestellt, die diesen Effekt zu erklären versuchen, bis jetzt ohne ein überzeugendes Ergebnis.
Es fällt auf, dass dieser Peak nur bei der Aufwärmphase der Tieftemperaturmessung auftritt und immer an der selben Position (175 K). Der Moduldefekt wurde auch schon von A. Nagy [Nag02] gefunden, der die selbe Apparatur verwendete. Eine Frequenzabhängigkeit konnte nicht festgestellt werden.
Zur Analyse des Effektes wurde der Probenhalter modifiziert und auch die Einspannung geändert. Diese zeigte keine Veränderung des Effektes, wodurch davon ausgegangen werden kann, dass es sich wahrscheinlich nicht um eine scheinbare Moduländerung durch unterschiedliche Aus-

dehnungskoeffizienten der Bauteile (Si, Cu, Stahl) handelt. Reines Silizium (wie auch die Metalle) zeigen keine anomalen Änderungen des Ausdehnungskoeffizienten in diesem Temperaturbereich.
Ein apparaturbedingter Effekt kann auch deshalb fast ausgeschlossen werden, da dieser nicht immer bei der selben Temperatur auftreten würde.
Auch unterschiedliche Gasdrücke wirken sich nicht unbedingt auf die Temperaturposition oder Höhe der Moduländerung aus und es kommt bei der betreffenden Temperatur auch nicht zu einer signifikanten Änderung des Gasdrucks. Dies spricht gegen eine Kondensation von Wasser (oder anderen Substanzen), da diese bei verschiedenen Drücken an verschiedenen Temperaturen auftreten würden.
Es scheint als ob der Effekt nach dem Tempern kleiner wird, dies kann aber nicht durch alle durchgeführten Messungen belegt werden.
Bei Kempen [Kem96] und [Har99] taucht der Effekt noch nicht auf, bei Klose [Klo99] wurde ein ähnlicher Effekt gefunden, bei Nagy [Nag02] taucht er an der selben Stelle wie auch hier auf.
Es ist möglich, dass dieser Effekt durch das Material des Si-Wafers oder die Präperation der Biegezungen hervorgerufen wird (z.B. Fremdatome, adsorbierte Schicht(en)).
Zu untersuchen ist z.B. ob die natürliche, nach der Herstellung auf dem Si verbleibende SiO_2-Schicht Auswirkungen auf den Defekt hat oder ob es bei sehr unterschiedlichen Gasdrücken zu einer Änderung des Effektes kommt.

Abbildungsverzeichnis

1.1 FeAl-Struktur (B2) und OLED 9

2.1 Energieaustausch in einem Festkörper (nach Feudenthal) [Feu55], entnommen aus [BS92]. 13

2.2 (a) Maxwell-Körper; Reihenschaltung von Hookescher Feder und Newtonschem Dämpfungsglied. 14

2.3 (b) Voigt-Kelvin-Körper; Parallelschaltung von Hookscher Feder und Newtonschem Dämpfungsglied. 15

2.4 (c) Anelastischer Standardkörper: zwei mögliche Darstellungen im Drei-Parameter-Modell: links mit Maxwell-Körper; rechts mit Voigt-Körper. 15

2.5 Verlauf von Spannung und Dehnung:
(a) Spannungsanregung und zeitliche Antwort der Dehnung;
(b) $\sigma(\varepsilon)$-Diagramm (Die Ellipsenfläche entspricht dem Energieverlust) 16

2.6 Normierter Debye-Peak 18

2.7 Atomares Modell für die Snoek-Relaxation in kubisch-raumzentrierten Metallen mit Zwischengitteratomen auf Oktaederplätzen. 22

2.8 Zener-Effekt in Legierungen: [Ege96]
(a) ohne Spannung
(b) mit Zugspannung in vertikaler Richtung 23

2.9 Verlauf einer Versetzungslinie:
(a) ohne Spannung (b) und (c) mit äußerer Spannung . . 25

2.10 Bewegung in einer makromolekularen Kette:
γ-Relaxation $\hat{=}$ crankshaft-Mechanisms;
β-Relaxation $\hat{=}$ Rotation einzelner Kettenglieder;
α-Relaxation $\hat{=}$ Gesamtbewegung des Moleküls;
C-Reaktion $\hat{=}$ Abspaltung einer Seitenkette. 30

3.1 Schematischer Aufbau 33
3.2 (a) Vakuumrezipient; (b) Stereomikroskop [Nag02] 35
3.3 Anlage zur Messung dünner Schichten 37
3.4 (a) Probe, Probenhalterung und Ofen; (b) Probe [Nag02] 38
3.5 (a) Probe, Probenhalterung und Ofen; (b) Probe 39
3.6 Skizze des Schattenwurfverfahrens 40
3.7 Skizze des Lichtzeigerverfahrens 40
3.8 Schaltbild des elektronischen Aufbaus der VR-B 41
3.9 Schaltbild des elektrischen Aufbaus der VR-S 42
3.10 Free-Decay-Verfahren 46

4.1 Struktur der Legierung Fe-Al:
a) im geordneten $D0_3$ Zustand (Stöchiometrie: Fe_3Al)
b) im teilgeordneten B2-Zustand (Stöchiometrie: $FeAl$)
c) im ungeordneten A2-Zustand 49
4.2 Evaluiertes Fe-Al Phasendiagramm. 50
4.3 Dämpfungsmessung von Fe18Al (wie bekommen) 54
4.4 Dämpfungsmessung von Fe18Al (quenched 1100 K) . . . 54
4.5 Dämpfungsmessung von Fe24Al (wie bekommen) 55
4.6 Dämpfungsmessung von Fe24Al (quenched 1100 K) . . . 55
4.7 Dämpfungsmessung von Fe26Al (wie bekommen) [Nag02] 56
4.8 Dämpfungsmessung von Fe26Al (quenched 1100 K) . . . 56
4.9 Dämpfungsmessung von Fe30Al (wie bekommen) 57
4.10 Dämpfungsmessung von Fe30Al (quenched 1100 K) . . . 57
4.11 Dämpfungsmessung von Fe40Al (wie bekommen) 58
4.12 Dämpfungsmessung von Fe40Al (quenched 1100 K) . . . 58
4.13 Dämpfungsmessung von Fe40Al (getempert bis 870 K) . . 59
4.14 Dämpfungsmessung von Fe40Al (requenched 1100 K) . . 59
4.15 Dämpfungsmessung von Fe40Al (Torsionspendel) [Gol02a]
im Vergleich mit der VR-Messung (quenched 110 K) . . . 60
4.16 Lineare Steigung des Temperaturuntergrundes 61

4.17 Die Lage des Snoek-Peak-Maximums in Abhängigkeit der Aluminiumkonzentration 63
4.18 Beeinflussung des Snoek-Peaks durch Tempern 64
4.19 Atomares Modell für X-Relaxation in kubischraumzentrierten Metallen mit Leerstellen auf Oktaederplätzen. . . 66
4.20 Mechanismus des Zener-Peaks (hier mit Al-Paaren.) . . . 67
4.21 Aktivierungsenergien Fe-Al 68

5.1 Schichten einer modernen OLED. 72
5.2 Valenzformel und Polymerisationsvorgang des PPV's.
(a) Monomer-Precursor
(b) Monomer-PPV
(c) Abgespaltene Seitenkette 73
5.3 Langmuir-Blodgett-Verfahren [Jon96], [Tha02]
(a) Schematische Darstellung
(b) Kompressionsverhalten (Π/A-Isotherme der Monoschicht): I) gasanalog, II) flüssiganalog, II) festanalog und IV) kollabiert 74
5.4 AFM an PPV-Schicht (62 nm):
vor und nach Konvertierung (links und rechts) 77
5.5 Typischer Temperaturverlauf bei der PPV-Messung . . . 78
5.6 Dämpfung des PPV bei einer Schichtdicke von 8 nm . . . 79
5.7 Dämpfung des PPV bei einer Schichtdicke von 35 nm . . 80
5.8 Dämpfung des PPV bei einer Schichtdicke von 62 nm . . 81
5.9 Temperaturverschiebung des γ-Peaks 82
5.10 Abhängigkeit der γ-Dämpfungsmaxima von der Schichtdicke 83
5.11 Arrheniusplot für den γ-Peak 83
5.12 β und β'-Peak 84
5.13 Arrheniusplot für den β und β' Peak 85
5.14 Modulmessung PPV 86
5.15 TGA an PPV [Nag02], [Sch01] ($Heizrate = 10\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{min}}$) . . . 88
5.16 DSC an PPV: Aufheiz- und Abkühlkurve bei 10 K/min . 89
5.17 DSC an PPV: Aufheizkurve bei verschiedenen Heizraten 90
5.18 DSC an PPV: Aktivierungsenergie des ersten Peaks . . . 91
5.19 Schematische Darstellung des „crankshaft"-Mechanismus (Biegeschwingungen in der Seitenkette) 92

5.20 Rotation der Benzolringe um +/- 180° 93
5.21 Schematische Darstellung einer Bewegung und Rotation der Seitenketten 94

A.1 Frequenzquadrat von Fe18Al (wie bekommen) 103
A.2 Frequenzquadrat von Fe18Al (quenched 1100 K) 103
A.3 Frequenzquadrat von Fe24Al (wie bekommen) 104
A.4 Frequenzquadrat von Fe24Al (quenched 1100 K) 104
A.5 Frequenzquadrat von Fe26Al (wie bekommen) [Nag02] . 105
A.6 Frequenzquadrat von Fe26Al (quenched 1100 K) 105
A.7 Frequenzquadrat von Fe30Al (wie bekommen) 106
A.8 Frequenzquadrat von Fe30Al (quenched 1100 K) 106
A.9 Frequenzquadrat von Fe40Al (wie bekommen) 107
A.10 Frequenzquadrat von Fe40Al (quenched 1100 K) 107
A.11 Frequenzquadrat von Fe40Al (getempert 870 K) 108
A.12 Frequenzquadrat von Fe40Al (requenched 1100 K) 108
A.13 Relativer Modul für Probe 409 (8 nm) 109
A.14 Modul für Probe 408 (35 nm) 109
A.15 Relativer Modul für Probe 407 (62 nm) 110

Literaturverzeichnis

[Beh02] I. Behrens. *AFM-Aufnahme Si-Wafer.* TU Braunschweig, 2002. Persönliche Mitteilung.

[BEN97] A. Brinck, C. Engelke, and H. Neuhäuser. On the temperature dependence of slip inhomogeneity in Fe_3 Al. *Mat. Su. Eng.*, A234-236:418–421, 1997. Paper.

[BK78] M.S. Blanter and A.G. Khachaturyan. *Met. Trans.*, 9A:753–762, 1978. Paper.

[Bor49] P.G. Bordoni. *Ric. Sic*, 19:851, 1949. Paper.

[Bos92] H. Bosse. *Untersuchungen der Konstitution und zum Verformungsverhalten von intermetallischen Phasen auf Basis von $Fe_3(AlSi)$.* TU Hamburg-Harburg, 1992. Dissertation.

[Bot85] K. Bothe. *Untersuchung der Strukturrelaxation metallischer Gläser mit Hilfe von Elastizitätsmodul und Dämpfung.* TU Braunschweig, 1985. Dissertation.

[Böw92] M. Böwe. *Untersuchung zur Strukturrelaxation amorpher Metalle anhand von Elastizitätsmodul und Dämpfung.* TU Braunschweig, 1992. Diplomarbeit.

[Boy73] R.F. Boyer. The anelastic spectra of amorphous and semicrystalline organic polymers. relationship between structure and mechanical behavior. *Metals Park, Ohio*, pages 277–368, 1973. Papers presented at a Seminar of the American Society for Metals.

[Bri96] A. Brinck. *Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zur Gleitlinienstruktur an der intermetallischen Phase Fe_3Al.* TU Braunschweig, 1996. Diplomarbeit.

[Bri03] A. Brinck. TU Braunschweig, 2003. Dissertation in Vorbereitung.

[BS92] Bergmann and Schäfer. *Lehrbuch der Experimentalphysik - Band 6 Festkörperphysik.* WdeG, 1992. Lehrbuch.

[CFPH77] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, and A.J. Heeger. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 3:1098–1101, 1977. Paper.

[CL54] A.D. Le Claire and W.M. Lomer. *Acta Met.*, 2, 1954. Paper.

[Dam98] B. Damson. *Innere Reibung in FeAl mit B2-Struktur.* Uni Stuttgart, 1998. Dissertation.

[Deu02a] RTP Deutschland. *Amorphe Polymere.* http://www.rtpcompany.com/de/produkte/hochtemp/amorphe.htm, 2002. Web.

[Deu02b] RTP Deutschland. *Teilkristalline Polymere.* http://www.rtpcompany.com/de/produkte/hochtemp/teilkristalline.htm, 2002. Web.

[Dol99] M. Doll. *Apparatur zur kombinierten Dilatometrie und Vibrating-Reed-Messung an massiven Proben.* TU Braunschweig, 1999. Diplomarbeit.

[Ege96] M. Ege. *Innere Reibung von Wasserstoffisotopen in Legierungen von Palladium mit Seltenerdmetallen.* Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart, 1996. Dissertation.

[EM00] M. Eggersmann and H. Mehrer. Diffusion in intermetallic phases of the FeAl System. *Phil. Mag.*, A 80:1219–1244, 2000. Paper.

[Feu55] A.M. Feudenthal. *Inelastisches Verhalten von Werkstoffen.* Verlag Technik, Berlin, 1955. Lehrbuch.

[Fis62] D.B. Fischbach. The Zener Relaxation and a new magnetic Relaxation Effect in Fe-rich Fe-Al Alloys. *Acta Met.*, 10:319, 1962. Paper.

[Fuh01] C. Fuhr. Effizienz mit Elekrolumineszenz. *Schott Info*, 99, 2001. Bericht.

[GBP+98] I.S. Golovin, M.S. Blanter, T.V. Pozdova, K. Tanaka, and L.B. Magalas. Effect of Substitutional Ordering on the Carbon Snoek Relaxation in Fe-Al-C Alloys. *Phys. Stat. Sol.*, 168:403–415, 1998. Paper.

[Gol00] I.S. Golovin. Interstitial disribution in Fe-Al and Fe-Cr quenched and aged alloys: Computer simulation and internal friction study. *Alloys and Compounds*, 310:356–362, 2000. paper.

[Gol02a] I.S. Golovin. *Torsionsmessungen $Fe-40\%Al$.* TU Braunschweig, 2002. Persönliche Mitteilung.

[Gol02b] I.S Golovin. Über die Frage der Natur des Relaxationspeaks hervorgerufen durch spannungsinduzierte Diffusion von Punktdefekten im System Fe-Al. *Nachrichten staatl. Uni Tula*, Serie Materialwissenschaften Ausgabe 2:47–54, 2002. Paper auf Russisch.

[Gos98] M. Gostick. Ultraflache Bildschirme. *Funkschau*, 13:60, 1998. Bericht.

[GPRM02] I.S. Golovin, T.V. Pozdova, N.Ya. Rokhmanov, and D. Mukherji. Relaxation mechanisms in fe-al-c alloys. 2002. Manuscript 01-578-A, submitted 1 Nov 2001, in revised - 31 Aug 2002.

[Har99] U. Harms. *Optimierung der mechanischen Spektroskopie zur Untersuchung dünner Schichten.* TU Braunschweig, 1999. Dissertation.

[Hau93] G. Hauptmann. Universität Stuttgart, 1993. Dissertation.

[Her00] J. Hermann. Untersuchungen zür Struktur und zum mechanischen Verhalten von Fe-reichen Fe-Al-Legierungen. *VDI-Verlag*, Reihe 5:Nr. 595, 2000. Forschungs-Bereicht VDI.

[HH91] C. Hamann and M. Hietschold. *Raster-Tunnel-Mikroskopie.* Akademie Verlag, 1991. Fachbuch.

[HKN99] U. Harms, L. Kempen, and H. Neuhäuser. Vibrating reed apparatus with optical detection and digital signal processing. Application to measrements on thin films. *Rev. Sci. Instr.*, 70:1751 – 1755, 1999.

[HMS97] E. Hering, R. Martin, and M. Stohrer. *Physik für Ingenieure.* Springer, 1997. Lehrbuch.

[Hop86] H. Hoppe. *Messung von Elastizitätsmodul und Dämpfung zur Bestimmung der Strukturrelaxation metallischer Gläser.* TU Braunschweig, 1986. Diplomarbeit.

[Jon96] U. Jonas. *Aufbau und Untersuchung von Schichtsystemen aus amphiphilen Fullerenderivaten, amphiphilen Triphenylenderivaten und selbstorganisierenden quartären Stickstoffverbindungen.* Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1996. Dissertation.

[Kab97] H. Kabus. *Magnetomechanische Effekte in amorphem und nanokristallinem* $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$. TU Braunschweig, 1997. Diplomarbeit.

[KB93] U.R. Kattner and B.P. Burton. *FeAl; Phase Diagrams of Binary Iron Alloys.* ASM International, 1993. Buchauszug.

[Kem96] L. Kempen. *Entwicklung eines dynamischen Meßverfahrens zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften dünner Schichten.* TU Braunschweig, 1996. Dissertation.

[KG80] W. Köster and T. Gödecke. Physikalische Messungen an Eisen-Aluminium-Legierungen mit 10 bis 50 at-% al. *Z. Metallk.*, 71:765–769, 1980. Paper.

[Klo99] F. Klose. *Innere Reibung und mechanische Spektroskopie in dünnen Schichten auf Siliziumsubstraten.* TU Braunschweig, 1999. Diplomarbeit.

[Kop93] K. Kopitzki. *Einführung in die Festkörperphysik.* Teubner Stuttgart, 1993. Lehrbuch.

[Kss57] H.E. Kssinger. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analyticl Chemistry*, 39:1702, 1957. Paper.

[KWH99] R. Kerl, J. Wolf, and Th. Hehenkamp. Equilibrium vacancy concentration in FeAl and FeSi investigated with an absolute technique. *Intermetallics*, 7:301–308, 1999. Paper.

[Lak99] R.S. Lakes. *Viscoelastic Solids.* CRC Press, New York, 1999. Fachbuch.

[LL59] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Course of Theoretical Physics Vol. 7.* Pergamon Press, 1959. Lehrbuch.

[Lüs98] G. Lüssen. *Strukturierung polymerer Systeme: Einfluß auf die Emissionseigenschaften organischer Leuchtdioden.* Uni Marburg, 1998. Dissertation.

[MRW67] N.G. McCrum, B.E. Read, and B.E. Williams. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids.* John Willey & Sons, 1967. Fachbuch.

[MW96] S.N. Magonov and M.H. Whangbo. *Surface Analysis with STM and AFM.* VCH, Weinheim, 1996. Fachbuch.

[Nag02] A. Nagy. *Mechanische Spektroskopie an Eisen-Aluminium und an Polymerschichten.* TU Braunschweig, 2002. Dissertation.

[NB72] A.S. Nowick and B.S. Berry. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids.* Materials Science Series, Academic Press, New York and London, 1972. Fachbuch.

[Nic01] T. Nicholson. *Modelling of solid state relaxations in Polymer Science and Technology.* http://www.irc.leeds.ac.uk/∼phy6tmn/research/relax.html, 2001. Web.

[NW59] D.H. Niblett and J. Wilks. *Phil. Mag.*, 1:415, 1959. Paper.

[Obe88] M. Obert. *Untersuchung zum Einfluß der Strukturrelaxation und des Magnetfeldes auf den Elastizitätsmodul und die Dämpfung von metallischen Gläsern.* TU Braunschweig, 1988. Diplomarbeit.

[Pol02] LS Polymermaterialien. *Organische Chemie.* http://www.tu-cottbus.de/BTU/Fak1/Polymer/vorlesung/grund/deut.html, 2002. Web.

[RA99] N.Ya. Rokhmanov and W.M. Andronow. Mechanismen des λ-Peaks der Inneren Reibung in ordnenden Fe-Al-Legierungen und Invar. *Nachrichten der staatl. Uni. Charkow*, No. 440 Ausg. 3:103–109, 1999. Paper auf Russisch.

[Rie94] W. Riehemann. *Metallische Werkstoffe mit extremer innerer Reibung und deren Messung.* ; Clausthal, 1994. Habilitationsschrift.

[Rok00] N.Ya. Rokhmanov. Relaxation spectrum of ordering carbon-containing alloys Fe-(25-31)% Al. *Functional Materials*, 7:235, 2000. Paper.

[Sch97] D. Scholz. *Mikromechanische Vibrationssensoren mit Faserauskopplung.* TU Braunschweig, 1997. Dissertation.

[Sch99] R. Scharf. Leuchtende Polymere - Displays mit Zukunft. *Physikalische Blätter 55*, 6:37–39, 1999. Paper.

[Sch01] S. Schrader. *TGA-Messungen an PPV.* Uni Potsdamm, 2001. Persönliche Mitteilung.

[Sch02a] S. Schrader. *Dichte PPV.* Uni Potsdamm, 2002. Persönliche Mitteilung.

[Sch02b] S. Schrader. *Private Mitteilung.* Uni Potsdam, 2002. Gespräch.

[SDW97] H.E. Schaefer, B. Damson, and M. Weller. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 160:531, 1997. Paper.

[SET94] SETARAM. *DSC 121 experiments.* SETARAM, 1994. Betriebsanleitung.

[SFH01] R. Schaller, G. Fantozzi, and G. Gremaud (Hrdg.). *Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001.* Trans Tech Publications LTD, 2001.

[SHM93] W. Schröer, C. Hartig, and H. Mecking. Platicity of $D0_3$-ordered Fe-Al and Fe-Al-Si single-crystals. *Z. Metallk.*, 84:294–300, 1993. Paper.

[Sim90] K. Simonyi. *Kulturgeschichte der Physik.* Urania-Verlag Leibzig Jena Berlin, 1990.

[Sin02] H.-R. Sinning. *Mechanische Spektroskopie.* TU Braunschweig, 1998 / 2002. Vorlesungsmitschrift.

[SK80] E. Schürmann and H.P. Kaiser. Beiträge zu den Schmelzgewichten der Eisen-Aluminium und Eisen-Phospor Legierungen. *Arch. Eisenhüttenw. Heft*, 51:325–327, 1980. Paper.

[SK81] E. Schürmann and H.P. Kaiser. Thermodynamik der Eisen-Aluminium-Legierungen. *Arch. Eisenhüttenw. Heft*, 52:127, 1981. Paper.

[SN61] D.P. Seraphim and A.S. Nowick. *Acta Met.*, 9, 1961. Paper.

[Stö94] H. Stöcker. *Taschenbuch der Physik.* Verlag Harri Deutsch, 1994. Lehrbuch.

[SW00] F. Scholz and E. Woldt. *Kalorische Messung der gespeicherten Energie von Eisen.* http://www.tu-bs.de/institute/ifw/ifw/deutsch/forschung/physik_mess/transformation/kalorimetrie/, 2000. Web.

[Tan71] K.J. Tanaka. *J. Phys. Soc. Japan*, 30:404, 1971. Paper.

[Tha02] F.S. Thannberger. *Zur Eignung der Impedanzspektroskopie für die Charakterisierung von polymeren Langmuir-Blodgett-Schichten.* TU München, 2002. Dissertation.

[Tim55] S. Timoshenko. *Vibration Problems in Engineering.* Van Nostrand, Princeton, 1955.

[Unt99] C. Unterlechner. *Systeme für organische Leuchtdioden: Elektronische Eigenschaften von diskotischen Flüssigkristallen und segmentierten Poly(arylenvinylen).* Uni Marburg, 1999. Dissertation.

[Wol93] E. Woldt. *Die kalorische Untersuchung der Transformationskinetik in Metallen und Legierungen.* TU Braunschweig, 1993. Habilitationsschrift.

[Zen48] C. Zener. *Elasticity of Metals.* The University of Chicago Press, Chicago, 1948.

[Zim97] A. Zimmermann. *Vibrating-Reed-Messung an Elinvar-Legierungen und an metallischen Gläsern.* TU Braunschweig, 1997. Diplomarbeit.