



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

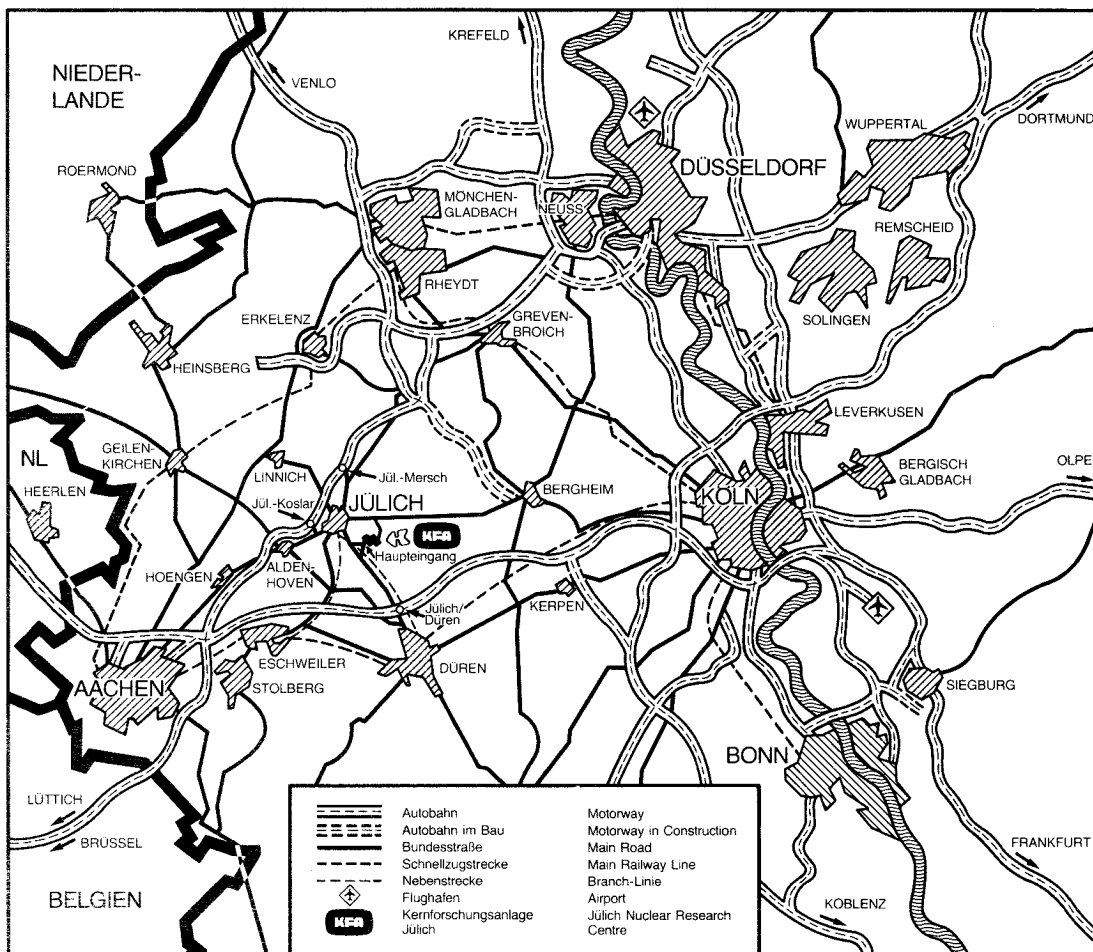
Institut für Festkörperforschung

**PRÄZISIONS-DICHTEMESSVORRICHTUNGEN:
AUFBAU, AUSGEWÄHLTE BEISPIELE**

von

T. Karasinski
K. Patzelt
C. Dieker
H. Hansen
H. Wenzl
T. Schober

Jül-2136
Juni 1987
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2136
 Institut für Festkörperforschung Jül-2136

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 19 13 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

PRÄZISIONS-DICHTEMESSVORRICHTUNG: AUFBAU, AUSGEWÄHLTE BEISPIELE

T. Karasinski, K. Patzelt, C. Dieker, H. Hansen, H. Wenzl, T. Schober

Juni 1987

DANKSAGUNG

Die Autoren bedanken sich für die freundliche Unterstützung
bei:

Dr. R. Lässer, L. Gain, Bruno Bischof, A. Fattah, A. Dahlen
H.J. Bierfeld, F.J. Bremer

INHALTSVERZEICHNIS

1.0	Einleitung	1
2.0	Methoden zur Dichtebestimmung	3
2.1	Pyknometer	3
2.2	Die hydrostatische Waage	4
2.3	Schwebemethode	5
3.0	Herleitung der Beziehungen	6
4.0	Fehlerquellen	10
4.1	Einflüsse auf Waage und Probe	10
4.2	Dichte der Luft	11
4.3	Dichte der Eintauchflüssigkeit	12
4.4	Oberflächenspannung	13
4.5	Eintauchtiefe	15
4.6	Feuchtigkeitsadsorbatschichten	15
5.0	Apparativer Aufbau	16
6.0	Fehlerrechnung	20
7.0	Dichtebestimmung eines Standardkörpers	22
8.0	Dichtemessung an einkristallinem Germanium	24
9.0	Bestimmung der Gitteraufweitung durch Wasserstoffisotope	26
10.0	Reinheitsbestimmungen von H-D Gemischen	35
11.0	Dichteänderung eines Tritids mit dem Alter	37
12.0	Ergebnisse der Dichtemessungen an Ni_3Al und Ge-Si	39
13.0	Ergebnisse der Dichtemessungen an Galliumarsenid	43
14.0	Literatur	48

1.0 EINLEITUNG

Die Dichte ist eine der charakteristischen Eigenschaften eines Festkörpers und kann daher zu seiner Charakterisierung oder Identifizierung benutzt werden. Änderungen in der Isotopenzusammensetzung, chemische Verunreinigungen und Punktdefektkonzentrationen können über die Dichte bestimmt werden.

Bei der Dichtebestimmung unterscheidet man zwischen der sogenannten Röntgendichte, die über den Gitterparameter, das Molekulargewicht und die Avogadrozahl berechnet wird, und der Dichte bestimmt aus Masse und Volumen. Die beiden Dichten stimmen nur in Idealkristallen überein. Wenn die Röntgendichte größer ist als die reale Dichte sind Leerstellen, wenn sie kleiner ist, Zwischengitteratome die dominierende Defektart im reinen Kristall. Verunreinigungen können die Dichte, abhängig von Ionenradius, Atomgewicht, und Position im Kristallgitter, sowohl vergrößern als auch verkleinern. Im Falle einer kubischen Elementarzelle ergibt sich die Röntgendichte zu:

$$\rho_X = n M / N_A a^3$$

Hierbei steht N_A für die Avogadrozahl, n für die Anzahl der Atome pro Elementarzelle, M für das Atomgewicht und a für den Gitterparameter.

Da die Avogadrozahl mittlerweile hinreichend genau bekannt ist, beeinflussen hauptsächlich die Ungenauigkeit des Gitterparameters und des Atomgewichts (unterschiedliche Isotopenzusammensetzungen) die Genauigkeit der Röntgendichte.

Aus der Differenz zwischen Röntgendichte und realer Dichte läßt sich nun die Nettopunktdefektkonzentration (Differenz

zwischen Zwischengitteratom- und Leerstellenkonzentration) berechnen.

$$\Delta N = (n M/N_A a^3 - \rho) N_A/M$$

Ebenfalls sehr geeignet erweist sich die Präzisionsdichtemessung zur Bestimmung der Gitteraufweitung durch die Einlagerung von Wasserstoffisotopen in Metallen, sowie zur Ermittlung der zeitlichen Dichteabnahme durch Bildung von Heliumhöchst- und Druckbläschen durch den Zerfall von Tritium in Metalltritiden.

2.0 METHODEN ZUR DICHTEBESTIMMUNG

Die Dichte von Festkörpern ist definiert als das Verhältnis von Masse zu Volumen:

$$\rho = m/V \quad (1)$$

Wird die Masse in [g] und das Volumen in [cm³] gemessen, so ist die Einheit der Dichte [g/cm³]. Während die Masse der Körper mittels moderner elektronischer Waagen mit relativen Genauigkeiten $<10^{-6}$ bestimmt werden kann, macht es große Schwierigkeiten das Volumen auch nur mit annähernd gleicher Präzision zu ermitteln. Die genaueste Methode zur Dichtebestimmung ist daher die, bei der die Volumenbestimmung auf die Wägung der vom Körper verdrängten Flüssigkeitsmenge zurückgeführt wird. Nach diesem Prinzip arbeiten die Dichtebestimmung mit dem Pyknometer und die hydrostatische Waage.

2.1 PYKNOMETER

Die Dichtebestimmung mit dem Pyknometer ist für feste Stoffe zweckmäßig, die in zerkleinerter Form vorliegen. Es werden relative Genauigkeiten $<10^{-3}$ erreicht.

Wenn das Pyknometervolumen (V) und die Dichte der verwendeten Flüssigkeit hinreichend genau bekannt sind, erhält man die Dichte der Probe nach folgender Prozedur:

Das Pyknometer wird leer (Wägewert G_P), mit dem Stoff so weit wie möglich gefüllt (G_S) und schließlich das restliche Volumen mit Flüssigkeit bis zur Volumenbegrenzung aufgefüllt gewogen. Die Dichte des Stoffes ist, hinreichende Übereinstimmung der Luftdichte ρ_L bei allen Wägungen vorausgesetzt,

$$\rho = \{ G_S - G_P \} / \{ V - (G_{SF} - G_S) / (\rho_F - \rho_L) \} + \rho_L \quad (2)$$

Es muß eine Flüssigkeit gewählt werden, die die Probe gut benetzt und nicht angreift oder auflöst.

2.2 DIE HYDROSTATISCHE WAAGE

Bei der Dichtebestimmung mit der hydrostatischen Waage sind relative Genauigkeiten $<10^{-5}$ erreichbar (1). Sie ist die genaueste Methode für große, homogene Körper (0,1 - 100)g. Die Dichte ρ ergibt sich aus den Wägewerten des Probenkörpers in Luft und an einem Faden hängend in der Flüssigkeit und der Dichte ρ_F der Flüssigkeit. Denn nach dem Archimedischen Prinzip kann über den Auftrieb A das Volumen V der Probe berechnet werden.

$$A = V \rho_F g \quad g = \text{Erdbeschleunigung} \quad (3)$$

Eine eingehendere Behandlung der physikalischen Beziehungen erfolgt in den nächsten Abschnitten.

2.3 SCHWEBEMETHODE

Die Schwebemethode ist eine genaue Methode (relative Genauigkeit $<10^{-4}$) für Substanzen, die in kleinen Stücken - günstige Teilchengröße (0,1 → 1)mm Durchmesser - vorliegen.

Bei dieser Methode werden zwei Flüssigkeiten unterschiedlicher Dichte so miteinander vermischt, bis die Probe darin schwebt. Die Feineinstellung der Schwebebedingung kann über die Temperatur, den Druck oder die Erzeugung eines Dichtegradienten in der Flüssigkeitsmischung erfolgen. Die Dichte der Probe und der Flüssigkeit stimmen dann überein, so daß man jetzt nur noch die Dichte der Flüssigkeit z.B. mit einem Ärometer bestimmen muß.

3.0 HERLEITUNG DER BEZIEHUNGEN

Nach dem Archimedischen Prinzip¹ ist die Auftriebskraft, die ein in eine Flüssigkeit eingetauchter Körper erfährt, gleich dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeitsmenge. Aber ein Körper erfährt nicht nur in Flüssigkeiten einen Auftrieb, sondern auch in Gasen. Dieser ist bei genauen Wägungen ($\Delta m/m < 10^{-3}$) mit zu berücksichtigen. Die bei der Dichtebestimmung verwendete Waage (Satorius R160 P) arbeitet nach dem Prinzip der elektromagnetischen Kraftkompensation. Beim Kalibrieren legt die Waage ein geeichtes Gewichtsstück aus unmagnetischem, korrosionsbeständigem Stahl ($m = 100\text{mg}$, $\rho_s = 8,000\text{g/cm}^3$) auf, dessen Massewert im Mikroprozessor der Waage abgespeichert ist. Sie vergleicht nun die gemessene Gewichtskraft mit dem gespeicherten Wert und berechnet einen Korrekturfaktor, mit dem von nun an alle Meßwerte multipliziert werden, um die Waagenanzeige zu erhalten.

$$m_E (1 - \rho_L(t_K)/\rho_S) g_{Loc}(t_K) K = m_E, \quad (4)$$

¹ Archimedes (um 287 bis 212 v. Chr.) zu Syrakus war von König Hiero mit der Untersuchung einer goldenen Krone auf ihren Goldgehalt beauftragt worden. Er entdeckte anlässlich eines Bades das Gesetz vom Auftrieb, mit dessen Hilfe er den Goldgehalt bestimmen konnte, ohne die Krone zu beschädigen.

m_E	Masse des Eichgewichts
$\rho_L(t_K)$	Dichte der Luft zum Zeitpunkt des Kalibrier- vorgangs
$g_{Loc}(t_K)$	lokale Erdbeschleunigung zum Zeitpunkt des Kalibriervorgangs
K	Korrekturfaktor
ρ_S	Dichte des Eichgewichts
$m_{E'}$	im Mikroprozessor abgespeicherter Massewert des Eichgewichts
t_K	Zeitpunkt des Kalibriervorgangs

Man muß davon ausgehen, daß zum Zeitpunkt des Kalibriervorgangs die Masse des Eichgewichts und der abgespeicherte Wert mit ausreichender Genauigkeit übereinstimmen.

$$m_E = m_{E'} \quad (5)$$

K ergibt sich so zu:

$$K = \frac{1}{(1 - \rho_L(t_K)/\rho_S) g_{Loc}(t_K)} \quad (6)$$

Der von der Waage berechnete Korrekturfaktor hängt also nicht nur von der lokalen Erdbeschleunigung, sondern auch noch von der Luftdichte zum Zeitpunkt des Kalibriervorgangs ab. Außerdem beeinflussen noch weitere nicht quantitativ erfaßbare Einflüsse, wie Temperatur (Längenänderungen im Wägesystem),

Luftfeuchtigkeit (Adsorption) und Staubabscheidungen den Korrekturfaktor. Wägt man nun eine Probe in Luft, so ergibt sich die Waagenanzeige G_L zu:

$$G_L = m_P (1 - \rho_L(t_1)/\rho_P) g_{Loc}(t_1) K \quad (7)$$

Wird nun die Probe, auf einem Korb liegend, in die Flüssigkeit eintauchend, gewogen, so gilt:

$$G_F = \{ m_P(1 - \rho_F(t_2)/\rho_P) + m_K(1 - \rho_F(t_2)V_K) \} g_{Loc}(t_2) K \quad (8)$$

Da man aber zur Dichtebestimmung das Gewicht der Probe in der Flüssigkeit ohne den Korb benötigt, muß dieser noch ohne Probe in der Flüssigkeit gewogen werden.

$$G_{KF} = m_K(1 - \rho_F(t_3)V_K) K g_{Loc}(t_3) \quad (9)$$

m_P	Masse der Probe
m_K	Masse des Korbs
t_{1-3}	Zeitpunkte der Wägungen
V_K	eingetauchtes Volumen des Korbs
G_L, G_F, G_{KF}	angezeigte Wägewerte
ρ_P	Dichte der Probe

Setzt man nun voraus, daß sich Luftdichte, Flüssigkeitsdichte, Erdbeschleunigung und die Bedingungen für die Wägemechanik nur unwesentlich ändern, was konstante Luft und Flüssigkeitstemperaturen vom Kalibriervorgang bis zur letzten Wägung beinhaltet, so folgt, wenn man Gleichung (7) durch die Differenz von Gleichung (8)-(9) dividiert:

$$\frac{(1 - \rho_L/\rho_P)}{(1 - \rho_F/\rho_P)} = \frac{G_L}{(G_F - G_{KF})} \quad (10)$$

Die Dichte des Probekörpers ergibt sich so zu:

$$\rho_P = \frac{G_L \rho_F - (G_F - G_{KF}) \rho_L}{G_L - (G_F - G_{KF})} \quad (11)$$

Dies ist die exakte auf Luftauftrieb korrigierte Beziehung zur Bestimmung der Dichte einer Probe bei bekannter Flüssigkeitsdichte. Ebenso kann, wenn man einen Körper mit bekanntem Volumen bzw. bekannter Dichte besitzt, über den gleichen Zusammenhang die Dichte einer unbekannten Flüssigkeit bestimmt werden.

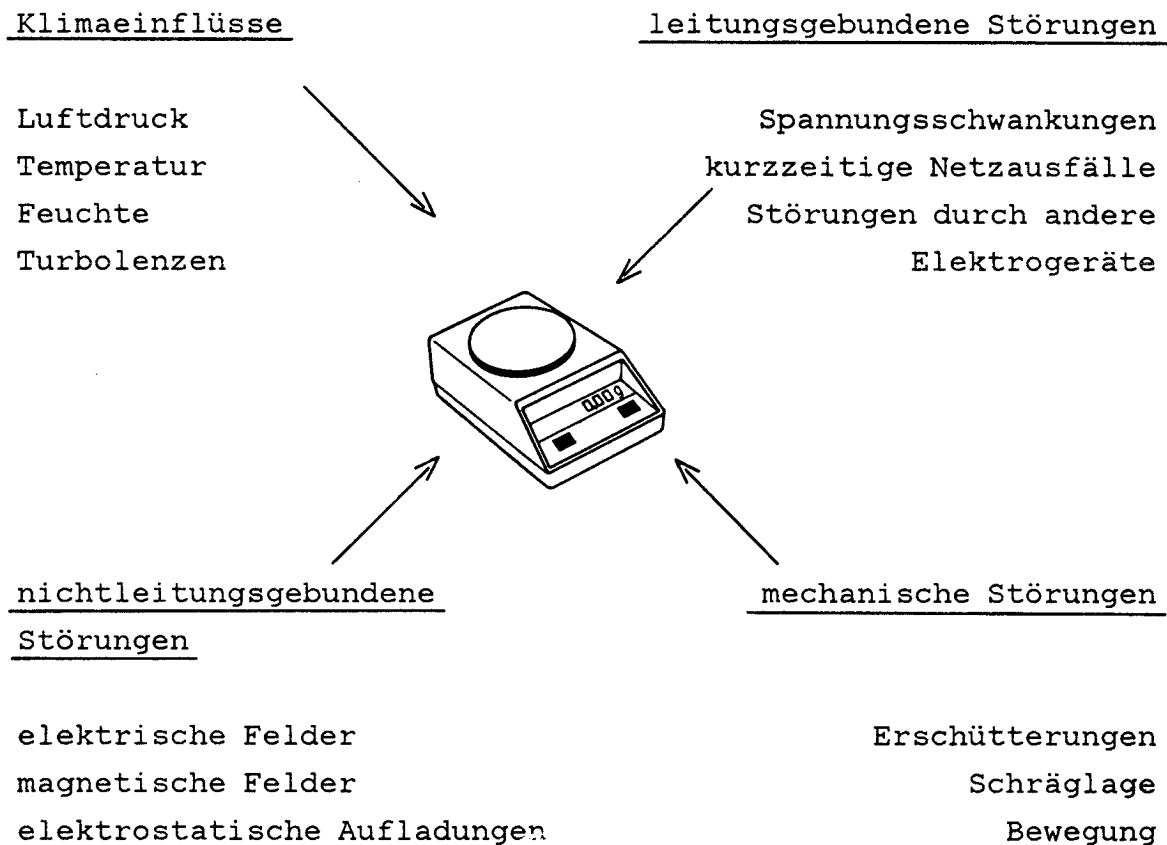
$$\rho_F = \rho_P - \frac{(\rho_P - \rho_L) \cdot (G_F - G_{KF})}{G_L} \quad (12)$$

4.0 FEHLERQUELLEN

Gemäß des im vorigen Kapitel hergeleiteten Zusammenhangs zur Ermittlung der Dichte einer Probe beeinflussen die verschiedensten Faktoren die Genauigkeit der Dichtemessung.

4.1 EINFLÜSSE AUF WAAGE UND PROBE

Abb.1: Störeinflüsse auf Waage und Probe (2)



Im einzelnen sind nach Abb.1 zu beachten: Schwankungen von

- Temperatur (Längenänderungen im Wägesystem)
- Luftdruck (Kraftwirkung im Wägesystem, Luftauftrieb)
- relativer Luftfeuchte (Adsorption auf Probe und Waageteilen)
- dem Reinheitsgrad der Luft (CO_2 -Gehalt, Luftauftrieb, Masseänderung der Probe, Staubabscheidungen im Wägesystem)

4.2 DICHTEN DER LUFT

Die Dichte von Luft mit einer rel. Luftfeuchte von 50% und dem normalen CO_2 -Gehalt von 0,04vol.% wird gegeben durch (3):

$$\rho_L = 1,2761 \cdot 10^{-8} (P - 0,1889 P_w) / (1 + 0,00367 t) \text{ g/cm}^3 \quad (13)$$

Hierbei bedeuten:

P Luftdruck in Pa

P_w Sättigungsdampfdruck von Wasser bei Temperatur t in Pa

t Lufttemperatur in $^{\circ}\text{C}$

Unter normalen atmosphärischen Bedingungen ($P=101\text{kPa}$, $t=25^\circ\text{C}$, 50% rel. Luftfeuchte) bewirkt jede der folgenden Schwankungen eine Änderung der Luftdichte um $1\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

- Δt von $0,25^\circ\text{C}$
- ΔP von 100 Pa
- der relativen Luftfeuchte von 7%

4.3 DICHTEN DER EINTAUCHFLÜSSIGKEIT

Die Dichte der Eintauchflüssigkeit ist temperaturabhängig. Die verwendeten organischen Flüssigkeiten haben einen typischen Volumenausdehnungskoeffizienten von $\gamma = 1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Wasser hat einen Volumenausdehnungskoeffizienten von $\gamma = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ bei 25°C . Daher beträgt die nötige Temperaturkonstanz, um relativ auf $1 \cdot 10^{-5}$ genau messen zu können, in Wasser $\pm 0,04^\circ\text{C}$, in den organischen Flüssigkeiten $\pm 0,01^\circ\text{C}$.

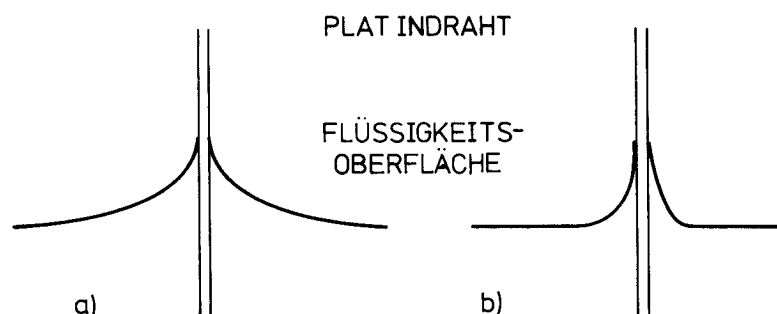
Tab.1: Dichte und Volumenausdehnungskoeffizient

Flüssigkeit	Dichte bei 25°C [g/cm ³]	γ bei 25°C [10 ⁻⁴ K ⁻¹]
Wasser	1,00	2,5
Dijodmethan	3,30	8,1 (6)
Dibromäthan	2,17	8,75 (6)
Methanol	0,79	14 (6)

4.4 OBERFLÄCHENSpannung

Durch die Adhäsion der Flüssigkeit am Aufhängedraht ist eine Unsicherheit in der Einstellung des Wägewertes bedingt, da sich am Faden nicht immer der gleiche Benetzungswinkel einstellt.

Abb.2: Qualitative Form des Flüssigkeitsmeniskus bei großer (a) bzw. kleiner (b) Oberflächenspannung



Bei kleiner Oberflächenspannung stellt sich der Zustand vollständiger Benetzung mit größerer Sicherheit ein, so daß der Wägewert geringeren Schwankungen unterworfen ist.

Tab.2: Unsicherheit im Wägewert und Oberflächenspannung bei 20°C (4)

Flüssigkeit	Unsicherheit [mg]	Oberflächenspannung(20°C) [10 ⁻⁵ N/cm]
Wasser	≤ 0,5	72,15
Dijodmethan	≤ 0,2	50,76
Dibromäthan	≤ 0,1	38,37
Methanol	≤ 0,05	22,61

Tab.2 zeigt die maximalen Differenzen, die zwischen zwei Wägewerten in der Flüssigkeit für die verwendeten Flüssigkeiten und einen Drahtdurchmesser von 0,1mm auftreten können.

Der durch die Schwankung des Benetzungszustandes am Draht bedingte Fehler kann durch eine genügend große Anzahl von hintereinander ausgeführten Wägungen ausreichend klein gemacht werden, vorausgesetzt die Flüssigkeitstemperatur ändert sich nicht. Die Oberflächenspannung ist auch von der Temperatur an der Flüssigkeitsoberfläche abhängig. So beobachtet man, daß, wenn nur der Korb in eine Flüssigkeit eingetaucht wird, bei steigender Temperatur der Wägewert abnimmt. Dies bedeutet, daß die Gewichtszunahme durch die abnehmende Flüssigkeitsdichte von der Gewichtserniedrigung durch geringer werdenden Flüssigkeitsmeniskus am Faden übertroffen wird.

4.5 EINTAUCHTIEFE

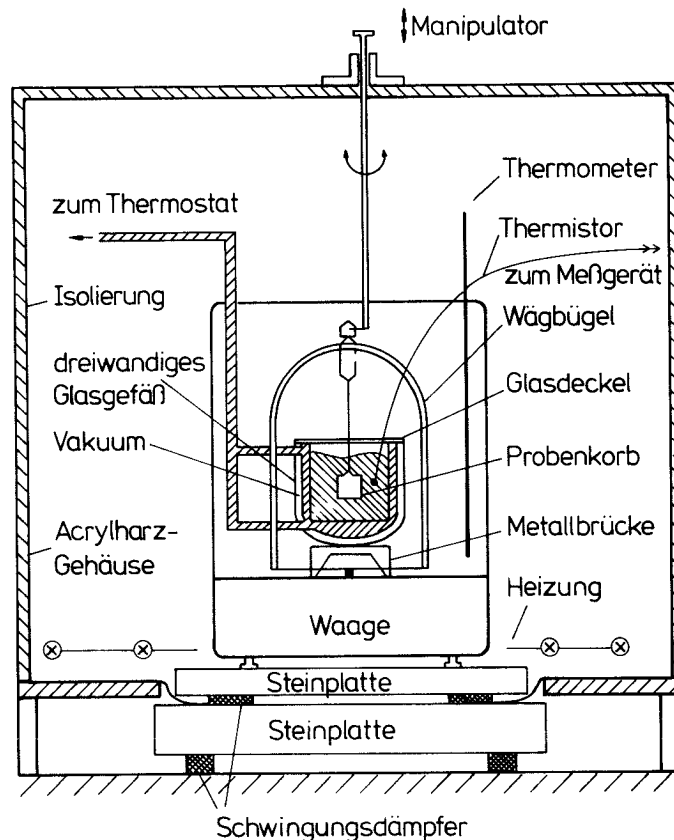
Wird die Eintauchtiefe verändert, so ändert sich der Auftrieb bei Verwendung eines Aufhängedrahtes von 0,1mm Durchmesser und einer Flüssigkeitsdichte von $2,2\text{g/cm}^3$ (Dibromäthan) um 0,02mg pro Millimeter Eintauchtiefeänderung. Damit dieser Fehler von der Waage nicht mehr aufgelöst werden kann, muß die Eintauchtiefe auf einige 0,1mm konstant gehalten werden.

4.6 FEUCHTIGKEITSADSORBAT-SCHICHTEN

Luftfeuchte bildet eine Wasserhaut auf fast allen Stoffen von etwa $1\mu\text{g/cm}^2$ bei 60% relativer Luftfeuchte (7). Bei der aufgebauten Dichtemeßeinrichtung befindet sich das Gefäß mit der Eintauchflüssigkeit in der Wägekammer. Verwendet man Wasser, so erniedrigt sich nach kurzem Öffnen der Waagentür der Wägewert um bis zu 1 mg. Da es im Wägeraum durch die Heizleistung der Waagenelektronik etwa 1°C wärmer ist als außerhalb der Waage, kommt es beim Öffnen der Waagentür zu einem starken Luftaustausch. Durch die trockenere Außenluft werden die Adsorbatschichten teilweise entfernt, so daß es zu der beobachteten Gewichtsabnahme kommt. Verwendet man andere Flüssigkeiten (Dijodmethan, Dibromäthan...) oder deckt den Flüssigkeitsbehälter ab, so zeigt sich dieser Effekt nicht mehr. Eine bessere Lösung des Problems wäre die Verwendung einer Waage mit Unterflurwägeeinrichtung, bei der sich die Eintauchflüssigkeit außerhalb der Wägekammer befindet.

5.0 APPARATIVER AUFBAU

Abb.3: Aufbau der Anlage



Mit der in Abb.3 dargestellten Dichtemeßeinrichtung kann die Dichte von Festkörpern ($V \geq 1\text{cm}^3$) und Flüssigkeiten mit einer Unsicherheit $\leq 2 \cdot 10^{-5}$ bezogen auf einen Standardkörper und einer absoluten Unsicherheit $\leq 4 \cdot 10^{-5}$ gemessen werden. Die Anlage besteht aus einer Waage der Firma Sartorius Modell R160 P (geeichte Version) mit hydrostatischer Einrichtung. Die Waage arbeitet nach dem Prinzip der elektromagnetischen Kraftkompensation. Die Auflösung beträgt 0,01mg im Bereich von (0,05 → 30)g. Die Bedienung der Waage (Kalibrieren, Tarieren,

Wägewert ausdrucken) erfolgt über einen angeschlossenen Rechner (Epson HX20). Dies hat den Vorteil, daß die Waage durch Tastendruck nicht erschüttert wird.

Der Probenkorb hängt an einem 0,1mm starken Platindraht, der an einem Drahhaken befestigt ist, in der Eintauchflüssigkeit. Der Drahhaken kann zum Be- und Entlasten des Wägebügels mit Hilfe des Manipulators angehoben und wieder abgesenkt werden, ohne daß die Wägekammer geöffnet werden muß.

Die Eintauchflüssigkeit befindet sich in einem dreiwandigen Glasgefäß. In der inneren Hülle um die Eintauchflüssigkeit fließt von einem Thermostaten (RMS6 MGW LAUDA) auf $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ temperiertes Wasser mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 8 l/min. Zur Isolierung ist die innere Hülle von einem Vakuummantel (10^{-3} Pa) umgeben. Wenn man den Glaskolben während der Messungen noch mit einer Glasscheibe teilweise abdeckt, sind die Temperaturschwankungen in der Eintauchflüssigkeit $\leq \pm 0,01^{\circ}\text{C}$.

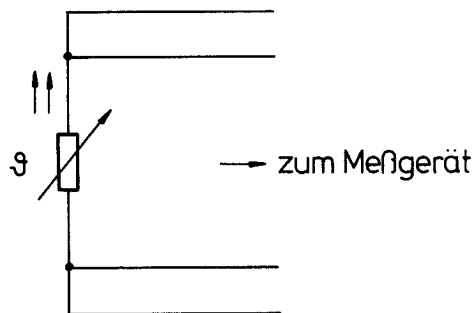
Zur Schwingungsdämpfung (Gebäudeschwingungen durch Belüftungsventilatoren, Vakuumpumpen...) steht die Waage auf einem Wägetisch aus Massivholz, der zwei Steinplatten (50 und 20kg) trägt. So werden Schwingungen, die eine unruhige Flüssigkeitsoberfläche und damit einen sich ändernden Flüssigkeitsmeniskus am Platinfaden bewirken, soweit gedämpft, daß sie den Wägewert nicht mehr beeinflussen.

Die Waage wird von einem Gehäuse aus Akrylharzplatten ($120 \times 80 \times 80 \text{ cm}^3$, LxBxH), das außer an der Frontwand und am Boden mit 15mm starken Styroporplatten versehen ist, umgeben. Das Gehäuse steht auf einem fahrbaren Metallgestell, ist aber mechanisch von Wägetisch und Waage entkoppelt, so daß keine Schwingungen übertragen werden.

Die Temperatur im Gehäuse wird mit einem Kontaktthermometer, das eine Heizung aus 12 Glühlampen à 15W steuert, geregelt. Die 12 auf dem Gehäuseboden verteilten Glühlampen sorgen für eine gleichmäßige Erwärmung der Gehäuseluft mit einer Gesamtheizleistung von 123W. Auf diese Weise wird die Temperatur im Gehäuse punktuell auf $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten, und so für geeignete Wägebedingungen gesorgt.

Die Messung der Temperatur in der Eintauchflüssigkeit erfolgt mit einem Thermistor in Vierleiterschaltung in der Nähe der Probe.

Abb.4: Vierleiterschaltung



Aufgrund des hohen Temperaturkoeffizienten benötigt der Thermistor nur einen geringen Meßstrom für eine hohe Temperaturauflösung. Auf diese Weise kann die Heizleistung des Meßwiderstands und dadurch eine Beeinträchtigung der Flüssigkeitstemperatur klein gehalten werden. Das Thermistorthermometer besteht aus einem Präzisionsstromgeber ($1\mu\text{A} \rightarrow 20\text{mA}$, Knick) und einem Digitalmultimeter (Hewlett-Packard 3468A). Mit der Auflösung des Spannungsmeßgeräts von $1\mu\text{V}$ können so noch Temperaturänderungen von $0,003^{\circ}\text{C}$ im Bereich um 25°C gemessen werden. Da der Widerstand des Thermistors bei 25°C ca. 106Ω beträgt, ergibt sich eine Heizleistung von $P=R \cdot I^2 \approx 10^{-6}\text{W}$.

Diese geringe Wärmezufuhr führt zu keiner merklichen Beeinflussung der Flüssigkeitstemperatur.

Die Lufttemperatur in der Wägekammer wird mit einem üblichen Quecksilberthermometer auf $0,1^{\circ}\text{C}$ genau abgelesen.

Für die Bestimmung der Luftdichte zur Berechnung der Luftauftriebskorrektur benötigt man ebenfalls den Luftdruck. Dieser wird mit einem Barometermodul (BA1 RIM Elektronik) über ein Spannungsmeßgerät mit einer Auflösung von $\pm 0,25\text{hPa}$ gemessen.

6.0 FEHLERRECHNUNG

Gemäß der Beziehung zur Berechnung der Dichte einer Probe ergibt sich der Fehler nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz zu:

$$\begin{aligned} \Delta\rho_P/\rho_P = \pm \{ & (1/G_L - 1/(G_L - (G_F - G_{KF})))^2 \Delta G_L^2 \\ & + (1/(G_L - (G_F - G_{KF})))^2 \cdot (\Delta G_F^2 + \Delta G_{KF}^2) \\ & + (\Delta\rho_F/\rho_F)^2 \\ & + ((G_F - G_{KF})/(G_L \cdot \rho_F))^2 \Delta\rho_L^2 \}^{1/2} \end{aligned} \quad (14)$$

Bei der Dichtemessung werden einzelne Wägungen so oft wiederholt (bis zu 8 mal), bis der statistische Fehler des Wägewertes $\leq \pm 10\mu\text{g}$ ist.

$$\Delta G = \pm \left[\sum_{n=1}^k (G_m - G_n)^2 / (k(k-1)) \right]^{1/2} \leq \pm 10\mu\text{g} \quad (15)$$

Für eine typische Dichtemessung in Dibromäthan ($\rho = 2,2\text{g/cm}^3$, $\gamma = 8,75\text{K}^{-1}$) mit einer Schwankung der Flüssigkeitstemperatur von $\pm 0,01^\circ\text{C}$ und einem Fehler bei der relativen Luftfeuchtig-

keit von $\pm 20\%$, bei der Lufttemperatur von $\pm 0,5^\circ\text{C}$, beim Luftdruck von $\pm 100\text{ Pa}$, ergibt sich ein Fehler in der Flüssigkeitsdichte von $\Delta\rho_F/\rho_F = \pm 9 \cdot 10^{-6}$ und ein Fehler in der Luftdichte von $\Delta\rho_L = \pm 6\mu\text{g}/\text{cm}^3$. Für einen Körper mit einem Volumen von 1cm^3 und einer Dichte, die dreimal so groß ist wie die Flüssigkeitsdichte, erhalten wir daher einen Fehler von:

$$\begin{aligned}\Delta\rho_P/\rho_P &= \pm (9,2 \cdot 10^{-12} + 4,1 \cdot 10^{-11} + 8,1 \cdot 10^{-11} + 3,3 \cdot 10^{-12})^{1/2} \\ &= \pm 1,2 \cdot 10^{-5}\end{aligned}$$

Die Unsicherheit der Flüssigkeitsdichte liefert den Hauptbeitrag. Große Sorgfalt ist daher der Kontrolle der Flüssigkeitstemperatur während der Messungen zu schenken.

7.0 DICHTEBESTIMMUNG EINES STANDARDKÖRPERS

Wasser als Eintauchflüssigkeit hat die Nachteile einer großen Oberflächenspannung, geringen Dichte und der Bildung von Luftblasen an der Probe bereits einen Tag nach der Entgasung. Will man sich den Vorteil einer über einen großen Temperaturbereich auf $\Delta\rho/\rho = 2 \cdot 10^{-6}$ bekannten Dichte zunutze machen, so muß ständig neues, zuvor in Quarz- oder Edelstahlgefäßen abgekochtes, tripeldestilliertes Wasser verwendet werden, wobei dann ein längerer Zeitraum gewartet werden muß bis sich ein Temperaturgleichgewicht in der Flüssigkeit eingestellt hat. Daher ist es einfacher, Dichtebestimmung in anderen Flüssigkeiten mit geringerer Oberflächenspannung und höherer Dichte durchzuführen. Dies hat den Nachteil, daß die Dichte dieser Flüssigkeiten über einen geeigneten Standardkörper bekannter Dichte ständig kontrolliert werden muß, und daß diese Flüssigkeiten häufig einen größeren Volumenausdehnungskoeffizienten haben als Wasser. Dennoch überwiegen die Vorteile, da ohne die Flüssigkeit zu erneuern oder auf Temperaturengleich zu warten, mit der Messung begonnen werden kann. Daher wurde zunächst unter erhöhtem Aufwand in Wasser die Dichte eines Standards aus korrosionsbeständigem Edelstahl bestimmt. Zur Messung der Absoluttemperatur des Wassers wurde das Thermistortermometer mit einem Quarzthermometer (Sensortyp HP 18112 A, Gerätetyp HP 2804), das zuvor über den Eispunkt von tripeldestilliertem Wasser kalibriert worden war, bei einer Temperatur von 25°C kalibriert. Die Reproduzierbarkeit für den Eispunkt von Wasser beträgt $\pm 0,003^\circ\text{C}$. Das Quarzthermometer hat eine Auflösung von $(0.01 \rightarrow 0.0001)^\circ\text{C}$ bei einer Integrationszeit von $(0,1 \rightarrow 10)\text{sek.}$

Das Ergebnis der Dichtemessung zeigt Tab.3 .

Tab.3: Dichte des Standards in g/cm^3 bei 25°C bezogen auf die Dichte von Wasser (8)

Messung		Dichte	stat. Fehler
1		7,89680	0,00023
2		7,89704	0,00016
3		7,89704	0,00023
Mittelwert	stat. Fehler	syst. Fehler	total
7.89696	0,00008	0,00007	0,00015

Der systematische Fehler ergibt sich aus der Unsicherheit der Absolutdichte von Wasser und der Unsicherheit bei der Absolutbestimmung der Wassertemperatur am Probenort.

8.0 DICHTEMESSUNG AN EINKRISTALLINEM GERMANIUM

Zur Überprüfung der Absolutgenauigkeit der Anlage wurde die Dichte eines nach dem Czochralskiverfahren gezogenen Germaniumeinkristalls ($V = 0,7\text{cm}^3$) gemessen. Das Rohmaterial bestand aus 99.9999% reinem Germanium (Oboken). Der Kristall wurde zunächst zur Beseitigung von Kanten geschliffen und dann in einer Lösung aus Fluß- und Salpetersäure (Volumenverhältnis 1:1) ca. eine Minute geätzt, wodurch er eine völlig glatte, glänzende Oberfläche erhielt.

Die Tabellen 4 und 5 zeigen die Ergebnisse der Dichtemessung in Dijodmethan bzw. Dibromäthan.

Tab.4: Dichte in g/cm^3 von einkristallinem Germanium gemessen in Dijodmethan bei 25°C

Messung	Dichte	stat. Fehler	
1	5,32676	0,00010	
2	5,32734	0,00010	
3	5,32700	0,00011	
4	5,32699	0,00016	
Mittelwert	stat. Fehler	syst. Fehler	total
5,32702	0,00012	0,00011	0,00023

Tab.5: Dichte in g/cm^3 von einkristallinem Germanium gemessen in Dibromäthan bei 25°C

Messung	Dichte	stat. Fehler	
1	5,32707	0,00006	
2	5,32690	0,00006	
3	5,32696	0,00006	
Mittelwert	stat. Fehler	syst. Fehler	total
5,32698	0,00005	0,00011	0,00016
A.Smakula V.Sils 1955			
5,32674	0,000005	0,000045	0,00005

Die Meßwerte dieser Arbeit sind in guter Übereinstimmung mit dem von A.Smakula und V.Sils 1955 an nach dem Czochralskiverfahren gezüchteten, einkristallinem Germanium gemessenen Wert. Die Abweichung beträgt nur $\Delta\rho/\rho = 5 \cdot 10^{-5}$. Die Diskrepanz zwischen den Werten muß nicht unbedingt von einer mangelnden Absolutgenauigkeit der Anlage herrühren, sondern kann durchaus in der unterschiedlichen Isotopenzusammensetzung bzw. Reinheitsgrad des in dieser Arbeit und des 1955 verwendeten Materials begründet sein. Weiterhin zeigt sich, daß durch die Verwendung von Dibromäthan der statistische Fehler gegenüber Dijodmethan als Eintauchflüssigkeit halbiert werden konnte.

9.0 BESTIMMUNG DER GITTERAUFWERTUNG DURCH WASSERSTOFFISOTOPE

Bringt man ein Wasserstoffisotop mit der Konzentration c ($c =$ Zahl der Wasserstoffatome/Zahl der Metallatome) in ein Metall wie Nb, Ta oder V ein, so wird sich bei kleinen Werten von c zunächst eine verdünnte Hydridphase bilden, bei der die H-Atome statistisch verteilt sind (die sogenannte α -Phase). Ist Δv die Volumenzunahme der Probe bei Einlagerung eines einzigen Wasserstoffatoms, so ist allgemein die Volumenänderung einer Hydridprobe in der α -Phase gegeben durch:

$$\Delta V/V_0 = c (\Delta v/\Omega) \quad \Omega = \text{Atomvolumen} \quad (16)$$

Die Dichte einer solchen Probe erhält man aus:

$$\rho_H = \frac{m_0 + \Delta m}{V_0 + \Delta V} = \frac{m_0 (1 + c A_H/A_M)}{V_0 (1 + c (\Delta v/\Omega))} \quad (17)$$

wobei m_0 = Masse vor der H-Beladung

A_H = Atomgewicht des Wasserstoffisotops

A_M = Atomgewicht des Metalls

Da $A_H/A_M \ll \Delta v/\Omega$ ist, erhält man üblicherweise eine Abnahme der Dichte mit zunehmendem Wasserstoffgehalt.

Betrachten wir nun den allgemeinen Fall, daß wir eine Mischung aus allen 3 Isotopen H, D und T in der α -Phase in ein Metall wie Nb, Ta oder V einführen.

Es sei c' die Gesamtkonzentration:

$$c' = \sum_{i=1}^3 c_i \quad (i=1 \text{ für H, } i=2 \text{ für D, } i=3 \text{ für T}) \quad (18)$$

$$= \sum_{i=1}^3 N_i / N_o$$

N_i = Zahl der Atome

N_o = Zahl der Metallatome

Gleichung (18) kann man wie folgt ausdrücken:

$$c' = \frac{\Delta m}{m_o} \cdot \frac{A_M}{\sum_{i=1}^3 a_i A_i} \quad (19)$$

wobei a_i = Konzentration des Isotops i in at.%

A_i = Atomgewicht des Isotops i

Damit erhält man die folgenden relativen Massen- und Volumendifferenzen bei einer gemischten Isotopenbeladung:

$$\Delta m/m_o = c' \sum_1^3 a_i A_i / A_M \quad (20)$$

$$\Delta V/V_o = c' \sum_1^3 (a_i \Delta v_i / \Omega) \quad (21)$$

und letztendlich die Dichtebeziehung

$$\rho = \frac{m_o}{V_o} \cdot \frac{1 + c' \sum_1^3 a_i A_i / A_M}{1 + c' \sum_1^3 a_i \Delta v_i / \Omega} \quad (22)$$

Meist interessiert man sich für die Gitteraufweitung durch die 3 Isotope H, D, T. Diese ist:

$$\sum_{i=1}^3 (a_i \Delta v_i / \Omega) = (\rho_0 / \rho) \cdot \left[1/c' + \sum_{i=1}^3 (a_i A_i / A_M) \right] - 1/c' \quad (23)$$

In (22) und (23) erhält man die a_i aus einer gaschromatographischen Analyse des Gases vor der Beladung. Z.B. erhielten wir für unser Tritiumgas:

$$\begin{aligned} a_1 &= 0,02 \\ a_2 &= 0,03 \\ a_3 &= 0,95 \end{aligned}$$

Betrachtet man nur das Isotop i , so können wir (22) in eine Reihe entwickeln und nicht-lineare Terme vernachlässigen:

$$\rho / \rho_0 = 1 - [(\Delta v / \Omega)_i - A_i / A_M] c \quad (24)$$

Man sieht, daß die Dichte linear mit c abnehmen sollte.

ERGEBNISSE

Abb. 5, 6 und 7 zeigen nun den experimentell mit unserer Dichtewaage gemessenen Dichteverlauf in der α -Phase für Nb (Abb. 5), Ta (Abb. 6) und V (Abb. 7). Dabei hatte das verwendete Wasserstoff- und Deuteriumgas eine Reinheit von $> 99,5\%$. Die Reinheit des Tritiums war oben diskutiert worden.

Abb.5: Dichteverlauf in der α -Phase für Niob

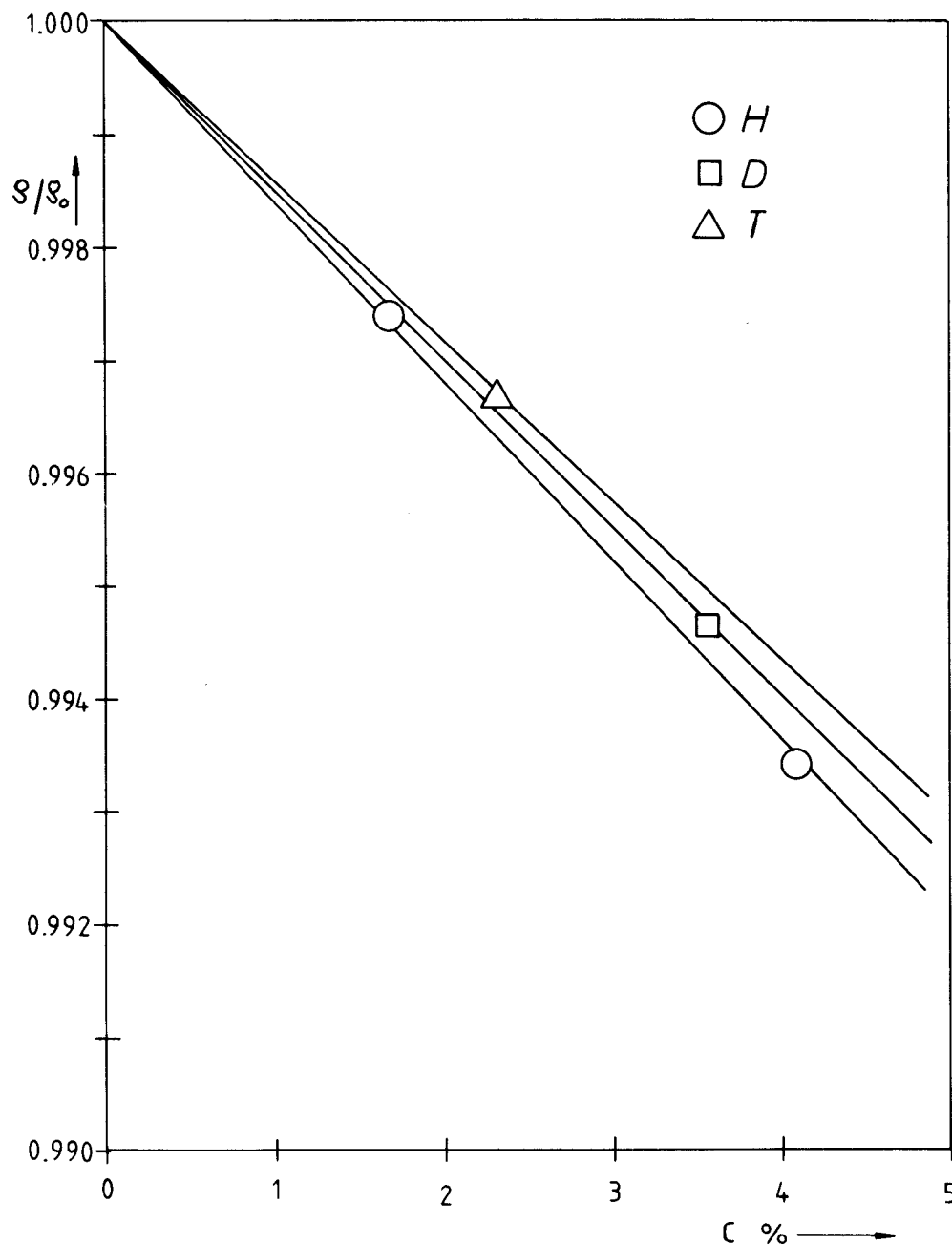


Abb.6: Dichteverlauf in der α -Phase für Tantal

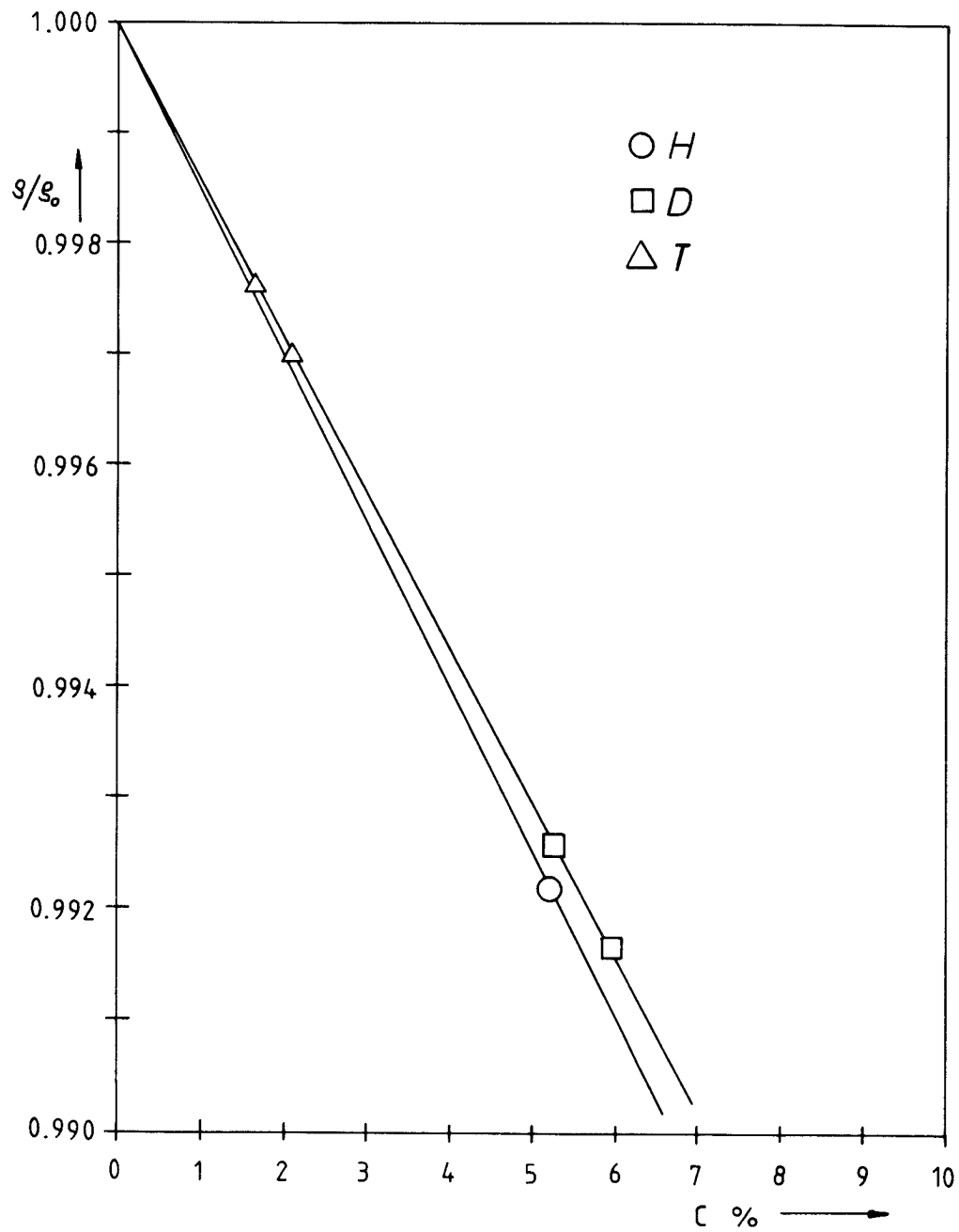
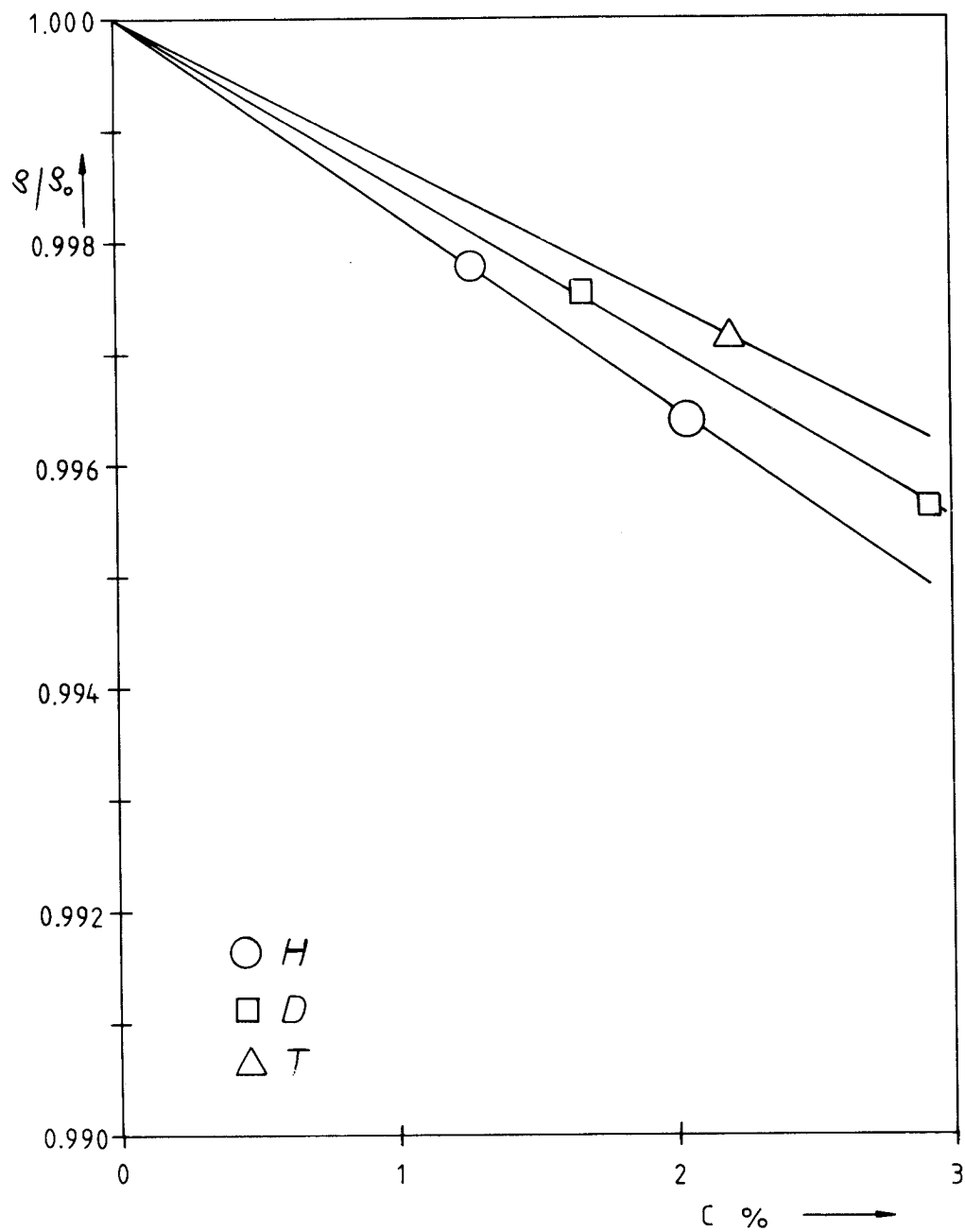


Abb.7: Dichteverlauf in der α -Phase für Vanadium



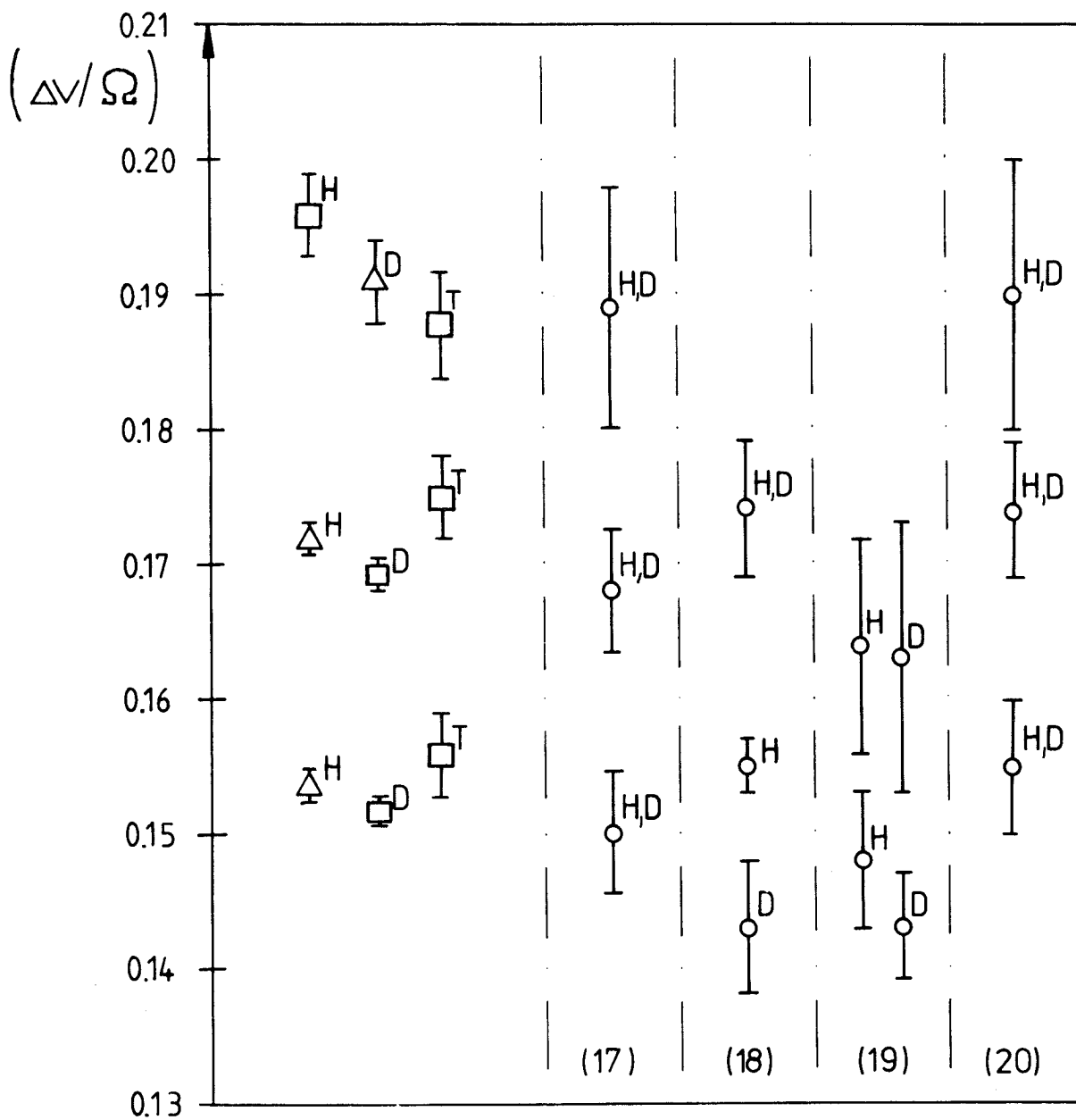
Man sieht, daß in allen Fällen die Dichte linear mit c' abfällt, wobei jeweils die Steigung bei Tritium wegen des Termes A_i/A_M am kleinsten ist. Aus den Kurven in Abb. 5-7 kann man unschwer die wesentlichen Größen, nämlich die Gitteraufweitungen $(\Delta v/\Omega)_i$, extrahieren. Wir erhielten folgende Werte:

Tab.6: Ergebnisse der Gitteraufweitungsmessungen

	H	D	T
V	$0,196 \pm 0,003$	$0,191 \pm 0,003$	$0,188 \pm 0,004$
Nb	$0,172 \pm 0,001$	$0,1695 \pm 0,001$	$0,175 \pm 0,003$
Ta	$0,154 \pm 0,001$	$0,152 \pm 0,001$	$0,156 \pm 0,003$

Graphisch sind die Werte mit Fehlergrenzen in Abb.8 aufgetragen. Diese Daten stellen den genauesten Satz von Gitteraufweitungsmessungen dar, der momentan existiert. Unsere Fehlerbalken sind wesentlich enger gezogen, als bei diversen Röntgenmessungen. Der Grund für diese Präzision ist zum einen die Schaffung geeigneter Wägebedingungen für die Waage und der Genauigkeit der Waage R160 P, besonders aber darin zu sehen, daß man bei Dichtemessungen die Probe 3-dimensional "abtaestet".

Abb.8: Ergebnisse der Gitteraufweitungsmessungen



10.0 REINHEITSBESTIMMUNGEN VON H-D GEMISCHEN

Läßt man eine Nb, Ta oder V Probe eine H-D Mischung mit unbekannten Konzentrationen a_1 und a_2 aufnehmen, so kann man aus der Dichteänderung und dem Massenzuwachs a_1 und a_2 bestimmen:

Es ist nämlich

$$\Delta m/m_0 = c_1 A_1/A_M + c_2 A_2/A_M \quad (25)$$

und

$$\Delta V/V = c_1 (\Delta v/\Omega)_1 + c_2 (\Delta v/\Omega)_2 \quad (26)$$

Die Dichte ergibt sich zu

$$\rho/\rho_0 = \frac{1 + c_1 A_1/A_M + c_2 A_2/A_M}{1 + c_1 (\Delta v/\Omega)_1 + c_2 (\Delta v/\Omega)_2} \quad (27)$$

Gleichungen (25) und (27) sind 2 lineare Gleichungen mit den unbekannten c_1 und c_2 . Rechnet man c_1 und c_2 noch in at.% um, so erhält man:

$$a_1 = ([(\Delta m \cdot A_M)/(m_0 c')] - A_2)/(A_1 - A_2) \quad (28)$$

$$a_2 = (A_1 - [(\Delta m \cdot A_M)/(m_o \cdot c')]) / (A_1 - A_2) \quad (29)$$

So erhielten wir für angeblich "sauberes" Deuteriumgas, das allerdings in FeTi zwischengespeichert worden war:

$$\text{H: } a_1 \approx 0,03$$

$$\text{D: } a_2 \approx 0,97$$

Für die Analyse war es also nur erforderlich, ein Stück Nb oder Ta etwas mit der Mischung zu beladen und präzise $\Delta\rho$ und Δm zu messen.

11.0 DICHTÄNDERUNG EINES TRITIDS MIT DEM ALTER

Tritide nehmen zeitlich an Dichte ab, da sich in ihnen kleine ^3He -Bläschen bilden. Bestrahlte Proben mit He-Bläschen zeigen ja auch so eine Dichteabnahme. Theoretisch ergibt sich der Dichteverlauf mit der Zeit t zu (siehe auch Schober et al.(16)):

$$\rho(t) = \frac{m_o}{V_o [1 + c_{T,0} \lambda t \{ (\Delta v_{\text{He}}/\Omega) \cdot (\Delta \tilde{v}_I/\Omega) - (\Delta v_T/\Omega) \}]} \quad (30)$$

$c_{T,0}$ = Tritiumkonz. für $t=0$

λ = Zerfallskonstante = $0,17787 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$

$\Delta v_{\text{He}}/\Omega$ = Raumbedarf eines ^3He -Atoms in einem Hochdruckbläschen pro Atomvolumen

$\Delta \tilde{v}_I/\Omega$ = interstitielles Relaxationsvolumen / Atomvolumen

$\Delta v_T/\Omega$ = Raumbedarf eines T-Atoms / Atomvolumen

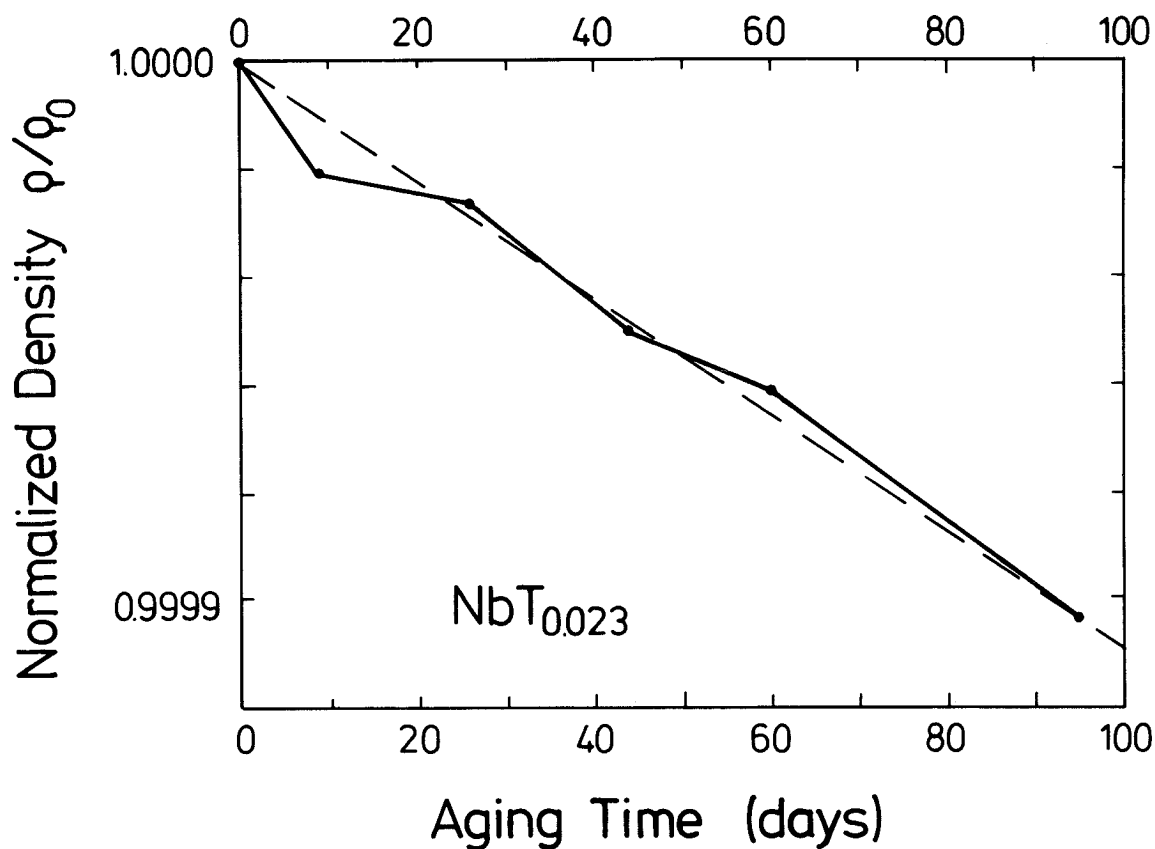
Wir haben bei einer 70 Ci NbT_{0,02} Probe die Dichte in Funktion der Zeit gemessen. Die Anfangsergebnisse zeigt Abb.9. Man erkennt einen deutlichen Dichteabfall in der betrachteten Meßzeit. Die beobachtete Steigung ist innerhalb $\pm 5\%$ vergleichbar mit den Resultaten einer früheren Arbeit (16), wo nur eindimensional die Längenänderung einer ähnlichen Probe gemessen wurde. Im wesentlichen gibt die Steigung den Platzbedarf von ^3He -Atomen in den Höchstdruckbläschen ($p \approx 100 \text{ kbar}$!)

an, die sich im Tritid bilden. Aus unseren Anfangsdichtewerten erhalten wir

$$v_{\text{He}} \approx 7 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3.$$

Man sieht, daß Dichtemessungen erfolgreich auch bei Tritidproben eingesetzt werden können und auf ähnliche Werte wie dilatometrische Messungen führen.

Abb.9: Dichteverlauf eines Tritids mit dem Alter



12.0 ERGEBNISSE DER DICHTEMESSUNGEN AN Ni_3Al UND GE-SI

Abb.10 zeigt den Dichteverlauf in nach dem Bridgmanverfahren gezüchtetem Ni_3Al , γ' -Phase in Abhängigkeit von der Kristalllänge. Die Züchtungsgeschwindigkeit war 11mm/h und die Schmelzzusammensetzung 76at.% Ni. Um den Dichteverlauf zu messen, wurde das Material funkenerosiv in 5 Teile zerschnitten, deren Dichtewerte in dem Diagramm aufgetragen sind. Die Abbildung zeigt eine abnehmende Dichte mit zunehmender Kristalllänge. Dies ist auf eine Zunahme der Al-Konzentration zurückzuführen. Die Dichtemessung konnte so einen Beitrag zur Klärung des Phasendiagramms von Ni-Al im Bereich der γ' -Phase leisten. Sie bestätigt das Vorzeichen der Steigung der Liquiduslinie nach dem Phasendiagramm von Schramm.

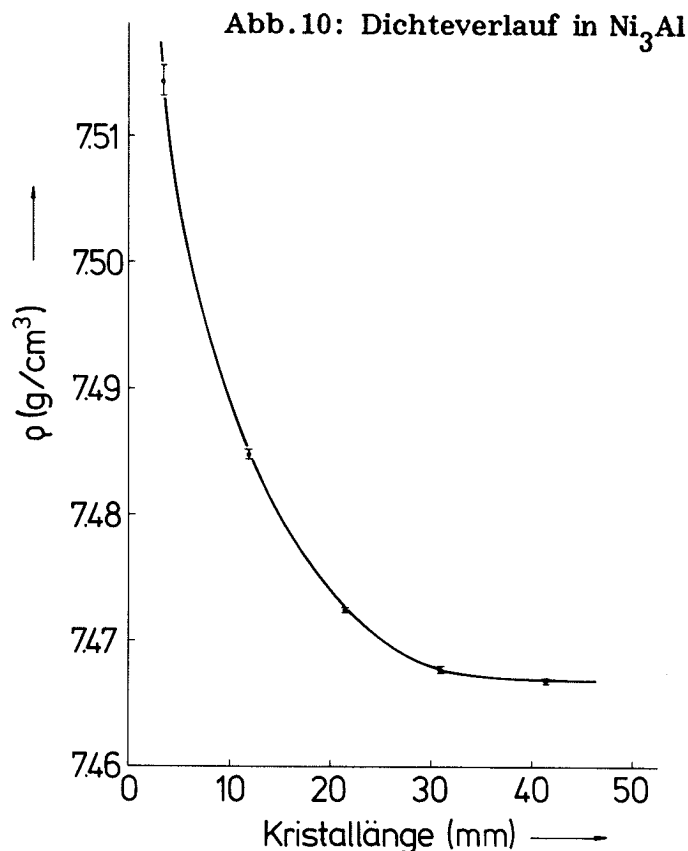
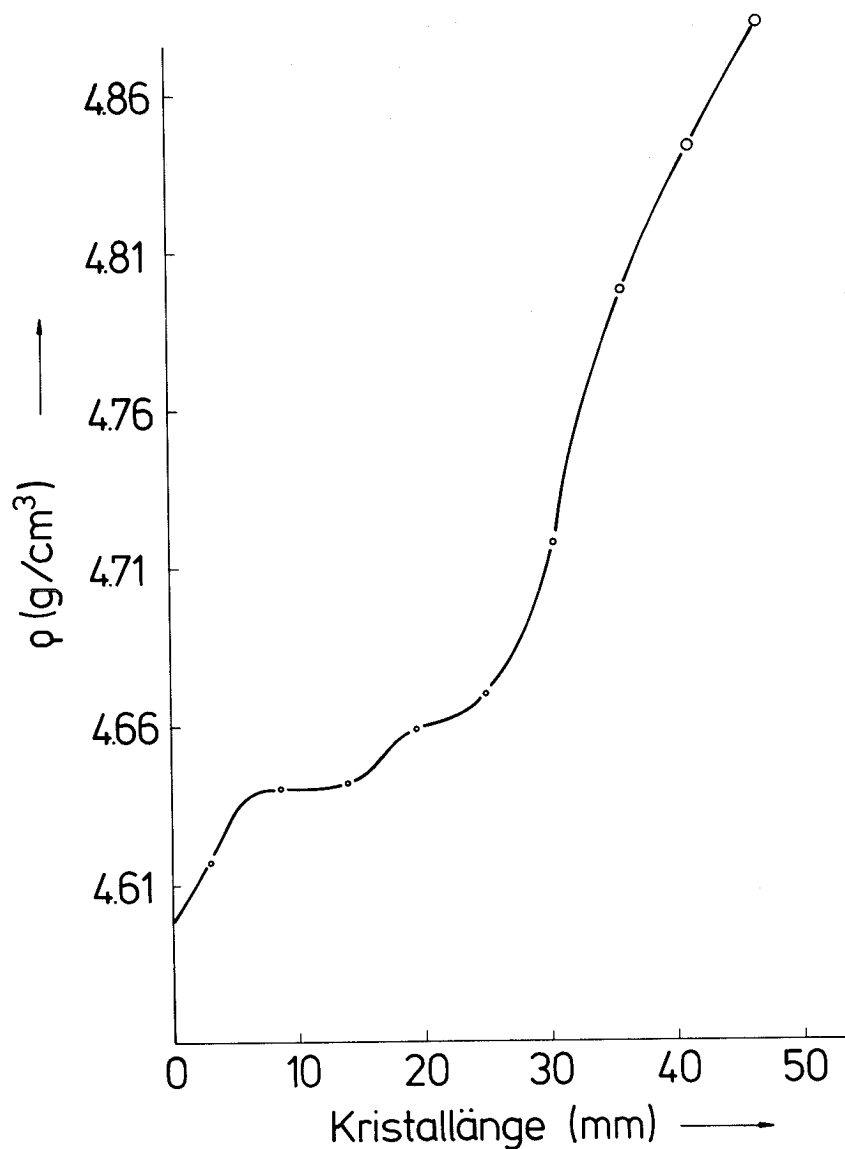


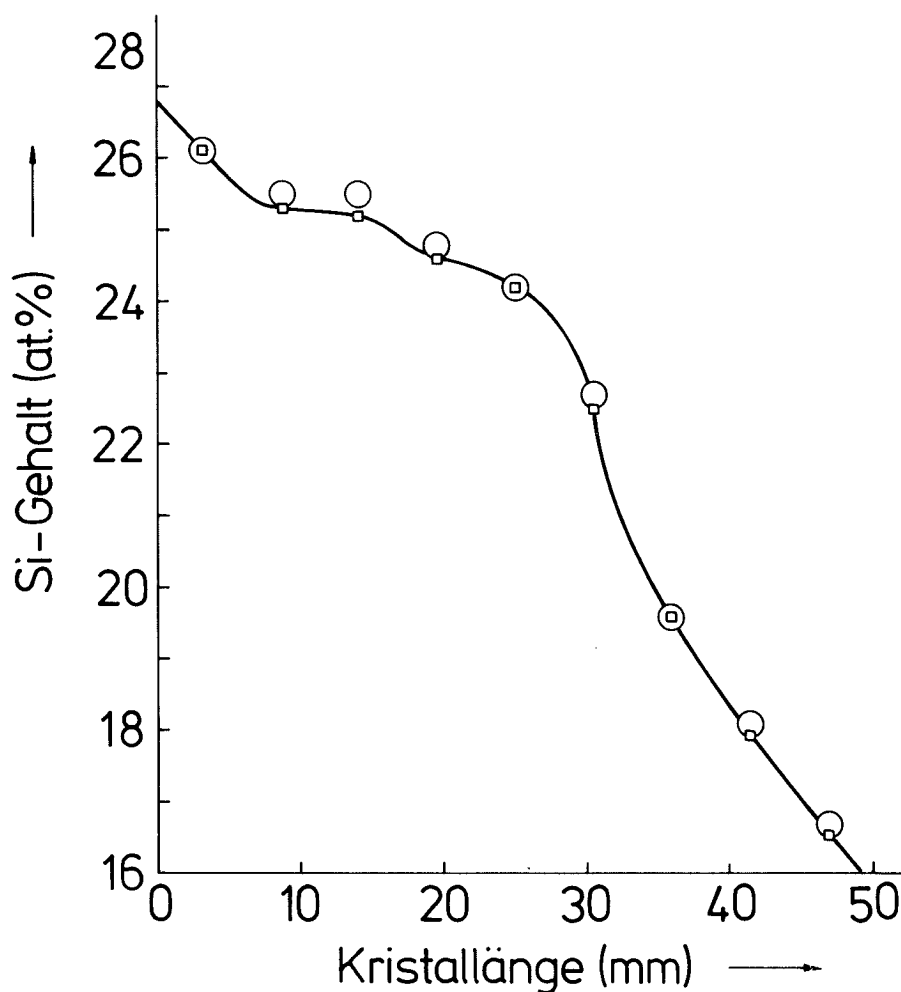
Abb.11 zeigt den Dichteverlauf in nach dem Czochralskiverfahren gezogenem Ge-Si. Hierzu wurde das Material in 9 Teile zerschnitten, deren Dichtewerte in Abhängigkeit von der Kristalllänge in dem Diagramm aufgetragen sind. Die Züchtungsgeschwindigkeit betrug 2mm/h und die Schmelzzusammensetzung war 10at.% Si.

Abb.11: Dichteverlauf in Ge-Si



Vernachlässigt man Leerstellen und Zwischengitteratome und geht davon aus, daß sich die Ge und Si-Atome substitutionell ersetzen, so kann man, da sich der Gitterparameter in guter Näherung linear mit der Si-Konzentration ändert, aus dem Dichteverlauf einen Konzentrationsverlauf berechnen. Abb.12 zeigt den aus der Dichtemessung theoretisch ermittelten Konzentrationsverlauf (Symbol $\square$) im Vergleich zu dem aus der chemischen Analyse (Symbol $\circ$) bestimmten Konzentrationsverlauf.

Abb.12: Konzentrationsverlauf in Ge-Si



Die hervorragende Übereinstimmung macht deutlich, daß für das System Ge-Si die chemische Analyse wegen ihrer größeren Fehleranfälligkeit vollständig durch Dichtemessungen ersetzt werden kann, und daß die Dichtemessung eine gute, einfache Methode ist Makrosegregationserscheinungen in binären Systemen zu messen.

13.0 ERGEBNISSE DER DICHTEMESSUNGEN AN GALLIUMARSENID

Stöchiometrieabweichungen beeinflussen die elektronischen Eigenschaften von III-V-Halbleitern. Um Information über die Art der Defekte, die die Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung verursachen, zu erhalten, wurde die reale Dichte mit der Röntgendichte verglichen. Es wurde sowohl die Dichte als auch der Gitterparameter an zwei GaAs-Würfeln ($V=1\text{cm}^3$) und einem GaAs-Wafer der Firma Wacker-Chemie GmbH gemessen. Die Würfel sind aus einem LEC-Kristall an benachbarter Stelle herausgeschnitten worden. Der Wafer stammt von einem anderen ebenfalls nach dem LEC-Verfahren gezogenen Kristall. Die Dichte- und Gitterparametermessungen erfolgten bei 25°C . Zur Dichtemessung an den Würfeln wurde Dijodmethan, an dem Wafer Dibromäthan verwendet. Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse der Dichtemessungen an den Würfeln.

Tab.7: Dichte der GaAs-Würfel in g/cm^3

Messung	Würfel	Dichte
1	a	$5,31653 \pm 0,00005$
1	b	$5,31667 \pm 0,00005$
2	a	$5,31596 \pm 0,00005$
2	b	$5,31617 \pm 0,00005$
3	a	$5,31669 \pm 0,00011$
3	b	$5,31657 \pm 0,00005$

Messung 1 zeigt die Dichte der unbehandelten Würfel, die zur Dichtemessung lediglich in Methanol gereinigt worden waren.

Die Fehlergrenzen geben den statistischen Fehler einer Messung an, die sich aus jeweils 8-10 Wägungen zusammensetzte. Nach 16 Tagen erfolgte eine erneute Messung. Infolge von Oberflächenreaktionen liegt die Dichte in Messung 2 bei beiden Würfeln um etwa $\Delta\rho/\rho = 1 \cdot 10^{-4}$ niedriger als bei der ersten Messung.

Um den Einfluß der Oberflächenveränderung auf die Dichtemessung auszuschließen wurden beide Proben abgeschliffen, in Methanol gereinigt und die Dichte erneut bestimmt. Messung 3 zeigt, daß die Dichte im Rahmen der Messgenauigkeit wieder auf den ursprünglichen Wert ansteigt. Das Abschleifen der Proben ist also eine geeignete Art der Probenpräparation für die Dichtemessung.

Als Mittelwert für die Dichte der beiden Proben, bei denen sich im Rahmen der Fehler kein Unterschied feststellen läßt, erhält man nun:

Tab.8: Dichte der GaAs-Würfel bei 25°C in g/cm³

Dichte	stat. Fehler	syst. Fehler	total
5,31662	0,00004	0,00008	0,00012

Die Dichtemessung des GaAs-Wafers erfolgte nach Reinigung des Wafers mit Methanol in Dibromäthan. Das Ergebnis zeigt Tabelle 9.

Tab.9: Dichte des GaAs-Wafers bei 25°C in g/cm³

Messung	Dichte	stat. Fehler	
1	5,31614	0,00013	
2	5,31641	0,00009	
3	5,31653	0,00013	
Mittelwert	stat. Fehler	syst. Fehler	total
5,31636	0,00012	0,00008	0,00020

Die Gitterparametermessungen (21) an den Würfeln und an dem Wafer ergaben übereinstimmende Werte. Es wurde mit Cu K_β-Strahlung ($\lambda = 1,39225 \text{ \AA}$) nach der Bondmethode der Braggwinkel des (800)-Reflexes gemessen. Der Gitterparameter ergab sich zu:

Tab.10: Gitterparameter der GaAs-Proben bei 25°C in Å

Mittelwert	stat. Fehler
5,653520	0,000005

Mit Hilfe des Gitterparameters läßt sich nun gemäß Formel (31)

$$\rho_x = 4 M/a^3 N_A \quad (31)$$

die Röntgendichte berechnen. Hierbei bedeutet M das Molekulargewicht von GaAs ($144,644 \pm 0,002$) (9), a die Git-

terkonstante und N_A die Avogadrozahl ($6,0220978 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) (22). Damit ergibt sich für die Röntgendichte:

$$\rho_x = (5,31687 \pm 0,00008) \text{ g/cm}^3$$

Aus der Differenz zwischen Röntgen- und realer Dichte läßt sich nun die Nettopunktdefektkonzentration berechnen:

$$\Delta N = (\rho_x - \rho) N_A / \bar{A} \quad (32)$$

Hierbei steht $\bar{A}$ für das mittlere Atomgewicht der Atome, die Zwischengitterplätze besetzen bzw. Leerstellen verursachen. Die Werte für ΔN zeigt Tabelle 11.

Tab.11: Differenz der Zwischengitteratom- und Leerstellenkonzentration ΔN

	$\rho_x - \rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\Delta N \text{ (cm}^{-3}\text{)}$
Würfel	$0,00025 \pm 0,00015$	$(2 \pm 3) \cdot 10^{18}$
Wafer	$0,00051 \pm 0,00022$	$(4 \pm 2) \cdot 10^{18}$

Nehmen wir an, daß die Kristalle As-reich sind und die Ga-Leerstellen dominieren, so läßt sich der As-Gehalt berechnen.

Tab.12: Aus der Dichte berechneter As- bzw. Ga-Gehalt in at.%

Würfel	$50,002 \pm 0,002 \text{ at.}\%$
Wafer	$50,005 \pm 0,002 \text{ at.}\%$

Da keine Angaben über die Züchtungsbedingungen (ob aus As-reicher oder Ga-reicher Schmelze) vorliegen, können die Kristallteile genausogut Ga-reich sein. Der in Tab.12 angegebene Konzentrationswert entspricht dann der Ga-Konzentration. Als Ergebnis läßt sich festhalten, daß wenn man nur Leerstellen als einzige Defektart zuläßt, die chemische Zusammensetzung der untersuchten Kristallteile der stöchiometrischen sehr nahe kommt (Abweichung ≤ 0.005 at.%), und daß die Leerstellenkonzentrationen in stöchiometrischem GaAs kleiner $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ sind.

Nimmt man an, daß Umbesetzungen die einzige Defektart im reinen Kristall darstellen, so kann die Tatsache, daß die Röntgendichte die reale Dichte übertrifft nur vom Austausch Ga-Atome auf As-Gitterplätzen (Ga_{As}) herrühren. Die Konzentration der Ga_{As} -Atome berechnet sich gemäß Formel (33).

$$[\text{Ga}_{\text{As}}] = (\rho_x - \rho) N_A / \Delta A \quad 33$$

Hierbei bedeutet $\Delta A = 5,198 \pm 0.002$ die Atomgewichtsdifferenz zwischen As- und Ga-Atomen. Tabelle 13 zeigt die aus der Dichte berechnete Ga_{As} -Konzentration und den damit verbundenen Ga-Gehalt.

Tab.13: Aus der Dichte berechnete Ga_{As} -Konzentration und Ga-Gehalt

	$[\text{Ga}_{\text{As}}] \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	Ga at. %
Würfel	$(3 \pm 2) \cdot 10^{19}$	$50,03 \pm 0,02$
Wafer	$(6 \pm 3) \cdot 10^{19}$	$50,07 \pm 0,03$

14.0 LITERATUR

- 1) I.Henins, Precision density measurement of silicon, J.Res.Nat.Bur.Stand. 68A, 529, (1964)
- 2) F.Kohlrausch, Praktische Physik 1, Teubner Verlag 1985
- 3) G.W.C.Kaye, T.H.Laby, Tables of Physical and Chemical Constants, 14th. Edition
- 4) Handbook of chemistry and physics (1984 - 1985), Pergamon Press N.Y.
- 5) Landolt-Börnstein, 6.Aufl. Bd.2/1
- 6) H.Craubner, Rev.Sci.Instrum. 57, 2817-2826, (1986)
- 7) E.Robens, Wägefehler durch Adsorbtion an den Gewichten, wägen und dosieren 12, 188-193, (1981)
- 8) H.A.Bowman, R.M.Schoonover, J.Res. NBS 71c, 179, (1967)
- 9) A.N. Morozov, V.T. Bublik, Use of precision density and lattice parameter measurements for study of point defects in single crystals of semi conductors, J. Crystal Growth 75, 491-496, (1986)
- 10) G.Strübel, Mineralogie und Kristallographie, Kamprath-Helene Verlag Darmstadt
- 11) L.R. Weisberg, J. Blanc, Measurements of the Density of GaAs, J.Appl.Phys. 34, 1002, (1963)

- 12) A.Smakula, J. Kalnajs, V.Sils, Densities and Imperfections of Single Crystals, Phys.Rev. 99, 1744-1746, (1955)
- 13) A.Smakula, V.Sils, Precision Density Determination of Large Single Crystals by Hydrostatic Weighing, Phys.Rev. 99, 1744-1746, (1955)
- 14) Bergmann-Schaeffer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 1, Walter de Gruyter Verlag
- 15) H.Pick, H.Weber, Dichteänderung von KCl-Kristallen durch Einbau zweiwertiger Ionen, Z.Physik 128, 409-413, (1950)
- 16) T.Schober, R.Lässer, C.Dieker, H.Trinkaus, J.Less-Comm.Met. 131, 293, (1987)
- 17) A.Magerl, B.Berre, G.Alefeld, phys.stat.sol. (a) 36, 161, (1976)
- 18) H.Pfeifer, H.Peise, Phys.Lett. 60A, 363, (1977)
- 19) D.T.Peterson, H.M.Herro, Met.Trans. 14A, 17, (1983)
- 20) H.Peisl, Topic in Appl.Phys. 28, 53, (1978)
- 21) K.Bickmann, private Mitteilung
- 22) R.D.Deslattes, in: Metrology and Fundamental Constants, Eds. A.Ferro Milone et al. (North-Holland, Amsterdam), S.38, (1980)
- 23) R.A.Stein, Über die Lösungszonenzüchtung von GaAs- und InP-Einkristallen und deren Charakterisierung mit besonderer

Berücksichtigung der Eigendefekte in GaAs, Thesis, (1986),
Universität Erlangen Nürnberg

