

# Diffusionsuntersuchung im System Pd–Ta mittels Mikrosonde

A. BRUNSCH und S. STEEB

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, Stuttgart

(Z. Naturforsch. **26 a**, 274–279 [1971]; eingegangen am 12. November 1970)

Diffusion processes were investigated by means of quantitative electron-probe microanalysis in the system Pd–Ta. The annealing temperature amounted from 700 °C up to 1030 °C. In the diffusion zone the phases Pd<sub>2</sub>Ta, Pd<sub>3</sub>Ta, Pd<sub>5</sub>Ta, Pd<sub>6</sub>Ta, Pd<sub>10</sub>Ta and Pd<sub>17</sub>Ta<sub>2</sub> were observed. The phase diagram only shows the phases PdTa, Pd<sub>2</sub>Ta, and Pd<sub>3</sub>Ta. From the law  $d = k\sqrt{t}$  it can be concluded for the growing process of the total diffusion zone, that volume diffusion predominates within this system. The values of  $\log k^2$  as well as the values of  $\log D$  versus  $1/T$  yield an Arrhenius plot. The corresponding values are given in tables for the total diffusion zone as well as for the single phases. The discussion of a scanning-picture shows greater diffusion velocity for the Palladium atoms than for the Tantalum atoms.

In Fortsetzung einer früheren Arbeit<sup>1</sup> über die Systeme Mo–Nb, Mo–Al und Nb–Al soll im folgenden über Diffusionsuntersuchungen am System Pd–Ta berichtet werden. Dabei wird die Ermittlung der chemischen Diffusionskoeffizienten, deren Temperaturabhängigkeit und die Bildung verschiedener neuer Phasen behandelt.

## I. Quantitative Mikroanalyse

Für das Verhältnis der in der Mikrosonde gemessenen Intensitätswerte  $I_{A(\text{Probe})}/I_{A(\text{Standard})}$  der Strahlung eines bestimmten Elementes A gilt:

$$(I/I_0)_A = c_A F_1 F_2 F_3. \quad (1)$$

Dabei sind  $c_A$  die Gewichtsbruchteile der die Strahlung emittierenden Elemente A;  $F_1$ ,  $F_2$  und  $F_3$  die Atomnummer-, Absorptions- und Fluoreszenzkorrekturfaktoren.

$F_1$  wurde in vorliegender Arbeit nach POOLE und THOMAS<sup>2</sup>,  $F_2$  nach PHILIBERT<sup>3</sup> sowie DUNCUMB und SHIELDS<sup>4</sup> und  $F_3$  nach REED<sup>5</sup> berechnet. Die Massenabsorptionskoeffizienten wurden den Tabellen von THEISEN und VOLLATH<sup>6</sup> entnommen. Eine Fluoreszenzkorrektur war wegen der Anregung von Pd–L<sub>α</sub>-Strahlung durch die Ta–L<sub>α</sub>-Strahlung notwendig, jedoch war der entsprechende Korrekturfaktor nahezu gleich eins.

Nach Gl. (1) wurden die zu erwartenden Intensitätsverhältnisse  $(I/I_0)_A$  für verschiedene  $c_A$ -Werte

berechnet, wobei sich die durchgezogenen Linien in den Eichkurven von Abb. 1 ergaben. In dieser Darstellung ist für die beiden oberen Kurven A = Ta und für die beiden unteren Kurven A = Pd zu setzen.

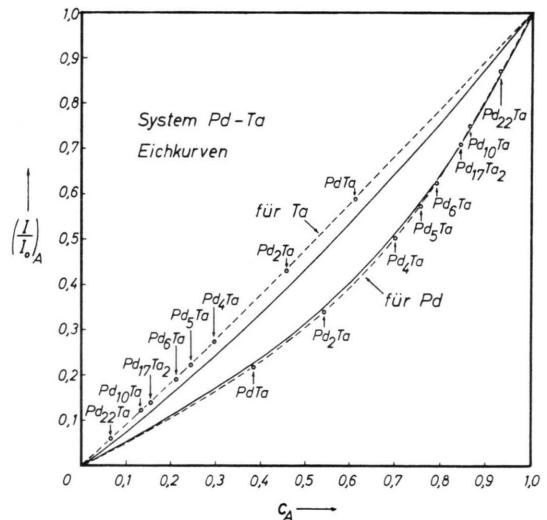


Abb. 1. System Pd–Ta: Gemessene bzw. berechnete  $(I/I_0)_A$ -Werte als Funktion von  $c_A$  (= Gewichtsbruchteile).

## II. Diffusionsgesetze

Bezüglich der zur Auswertung der Messungen in vorliegender Arbeit herangezogenen Grundlagen auf dem Gebiete der Diffusion sei auf den entsprechenden Absatz in<sup>1</sup> hingewiesen.

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. S. STEEB, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, D-7000 Stuttgart I, Seestraße 92.

<sup>1</sup> S. STEEB u. R. KEPPELER, Z. Naturforsch. **24 a**, 1601 [1969].

<sup>2</sup> D. M. POOLE u. P. M. THOMAS, Trans. AIME **90**, 228 [1962].

<sup>3</sup> J. PHILIBERT, Métaux, Corrosion, Industries **40**, 157, 216 325 [1964].

<sup>4</sup> P. DUNCUMB u. P. K. SHIELDS, Brit. J. Appl. Phys. **14**, 617 [1963].

<sup>5</sup> S. J. B. REED, Brit. J. Appl. Phys. **16**, 913 [1965].

<sup>6</sup> R. THEISEN u. D. VOLLATH, Massenschwächungskoeffizienten von Röntgen-Strahlen, Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1967.

### III. Versuchsdurchführung

Aus Ta und Pd wurden Quader der Größe  $3 \times 5 \times 8 \text{ mm}^3$  hergestellt und jeweils eine der großen Flächen geschliffen, poliert und mit Alkohol gereinigt. In einer Schraubzwinde aus Thermax wurden nun die Pd-Ta-Paare so stark zusammengepreßt, bis sich das Pd zu verformen begann. Dadurch war gewährleistet, daß jedesmal ungefähr derselbe Druck vorhanden war. Die so zusammengespannten Stücke wurden mitsamt der Schraubzwinde der Diffusionsglühung unterworfen. Diese fand unter einem Vakuum von etwa  $10^{-5}$  Torr statt. Es wurde bei  $1030^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$  geglüht. Die Temperatur wurde auf  $\pm 3^\circ\text{C}$  genau konstant gehalten. Gemessen wurde sie mit einem Ni-CrNi-Thermoelement. Für weitere Diffusionsglühungen derselben Probe wurde diese nicht wieder in die Schraubzwinde gespannt, sondern in ein Pythagoras-Schiffchen gelegt und ohne Druck bei derselben Temperatur weitergeglüht. Die Proben wurden dann parallel zur Diffusionsrichtung angeschliffen, poliert und danach mit der Mikrosonde (Modell JXA 3 der Fa. JEOL, Tokio) untersucht. Die Diffusionsglühung und die Mikrosondenuntersuchung erfolgte wie in<sup>1</sup> angegeben. Für die Auswertung wurden die mit kontinuierlichem Probenvorschub registrierten Konzentrationsprofile herangezogen. Eine punktweise Auszählung ergab nach<sup>7</sup> wegen der ohnehin großen Strahlungsintensitäten kein genaueres Ergebnis.

Zur Kontrolle der in Abb. 1 wiedergegebenen Eichkurven wurden aus den reinen Komponenten im Lichtbogenofen unter Schutzgas verschiedene Legierungen hergestellt.

### IV. Versuchsergebnisse

#### 1. Konzentrationsprofile

Da die nach Gl. (1) berechneten und in Abb. 1 (durchgezogene Kurven) dargestellten Eichkurven üblicherweise auf Grund ungenügend ausgearbeiteter Theorien nicht die wahren Konzentrationen liefern, wurden zur Auswertung der Intensitätsprofile experimentell ermittelte Eichkurven verwendet. Diese sind in Abb. 1 gestrichelt eingezeichnet. Die Meßpunkte sind markiert mit Bruttoformeln, welche lediglich zur Angabe der chemischen Zusammensetzung eingetragen wurden und zunächst nicht die Existenz entsprechender intermetallischer Verbindungen andeuten sollen. Wie ersichtlich, weichen die experimentellen Kurven maximal um 4% von den durch die Korrekturrechnung bestimmten Eichkurven ab, d. h. die Korrekturrechnungen sind trotz des großen Unterschiedes in den Ordnungszahlen der beiden Komponenten recht genau. Es sei noch bemerkt, daß die Gewichtsverluste der Proben durch den Schmelz-

prozeß jeweils unter 1 Gew.-% lagen, so daß von einer chemischen Analyse derselben abgesehen werden konnte.

In Abbildung 2 ist das Zustandsschaubild des Systems Pd–Ta wiedergegeben. Danach liegen in dem hier gewählten Temperaturbereich zwischen  $700^\circ\text{C}$  und  $1030^\circ\text{C}$  neben den Löslichkeitsbereichen der reinen Elemente die Phasen  $\text{Pd}_3\text{Ta}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Ta}$  und  $\text{PdTa}$  vor. Tatsächlich konnten in der Diffusionszone folgende Phasen beobachtet werden:  $\text{Pd}_2\text{Ta}$ ,  $\text{Pd}_3\text{Ta}$ ,  $\text{Pd}_{15}\text{Ta}_4$ ,  $\text{Pd}_5\text{Ta}$ ,  $\text{Pd}_6\text{Ta}$  und  $\text{Pd}_{17}\text{Ta}_2$ .

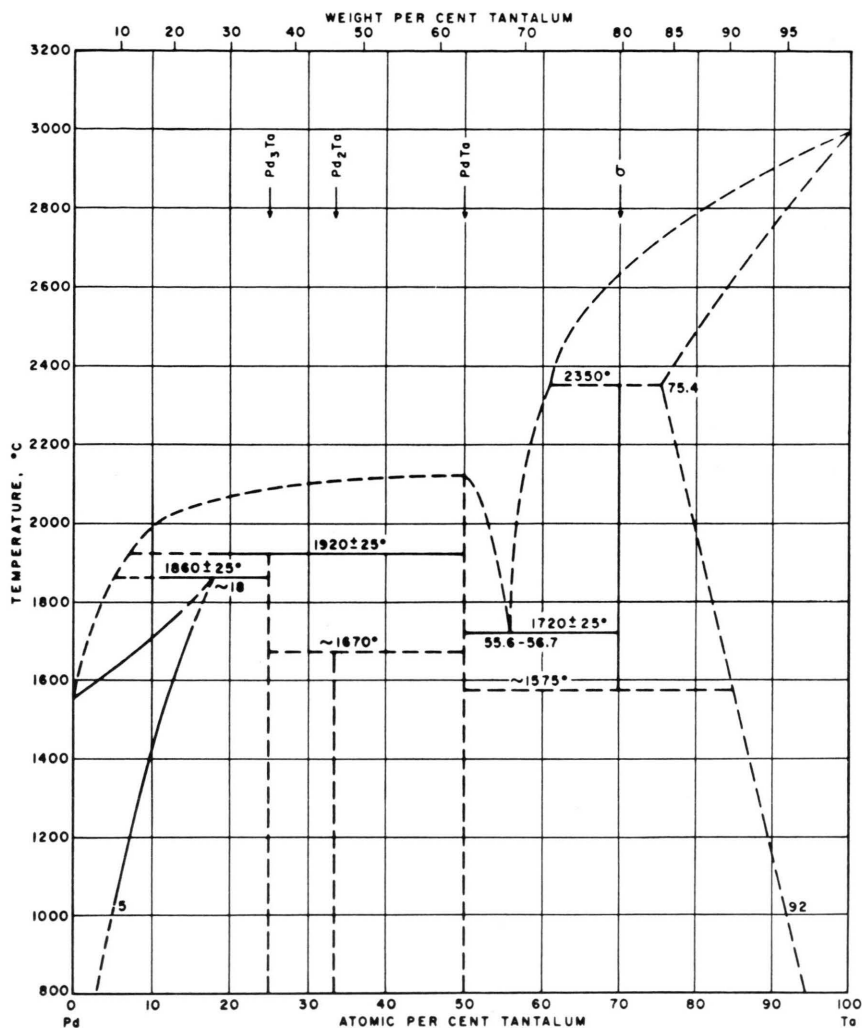
Mit Hilfe der Eichkurven (vgl. Abb. 1) wurden die Intensitätsverhältnisse dieser Phasen jeweils in Gewichtsprozent ermittelt und diese dann nach den üblichen Beziehungen in Atomprozent umgerechnet. Die Phase  $\text{Pd}_2\text{Ta}$  konnte nur nach Glühung bei  $1030^\circ\text{C}$  erhalten werden, bei den niedrigeren Temperaturen dagegen nicht. Die Phasen  $\text{Pd}_{15}\text{Ta}_4$  und  $\text{Pd}_6\text{Ta}$  traten nicht in allen Proben auf. Die Abbildungen 3 ( $1030^\circ\text{C}$ ) und 4 ( $900^\circ\text{C}$ ) zeigen Beispiele für die  $I_A(x)$ -Kurven, wie man sie auf dem Schreiber erhält.

Diese beiden Bilder sind, wenn dazu noch die entsprechenden Aufnahmen von anderen Proben herangezogen werden, folgendermaßen zu interpretieren: Bei  $1030^\circ\text{C}$  (vgl. Abb. 3) folgen auf das reine Tantal mit seinem Löslichkeitsbereich die Phasen  $\text{Pd}_2\text{Ta}$ ,  $\text{Pd}_3\text{Ta}$ ,  $\text{Pd}_4\text{Ta}$  und – bei der Ta– $L_\alpha$ -Strahlung deutlich zu erkennen – die Phase  $\text{Pd}_5\text{Ta}$ . Zu bemerken ist, daß außerdem in anderen Proben auch noch die Phasen  $\text{Pd}_{15}\text{Ta}_4$  und  $\text{Pd}_6\text{Ta}$  beobachtet werden konnten.

Nach Glühung bei  $900^\circ\text{C}$  (vgl. Abb. 4) folgen auf das Ta mit seinem Löslichkeitsbereich die Phasen  $\text{Pd}_3\text{Ta}$ ,  $\text{Pd}_4\text{Ta}$ ,  $\text{Pd}_5\text{Ta}$  und  $\text{Pd}_{17}\text{Ta}_2$ . Hinzuweisen ist auch auf den Verlauf des absorbierten Elektronenstromes, der in beiden Abbildungen stufenweise mit steigender Pd-Konzentration zunimmt. Um Verfälschungen des Konzentrationsprofils bei der Messung zu vermeiden, wurde die Diffusionszone parallel zu der Ebene gelegt, welche von dem Auftreffpunkt des Primärstrahles und den Richtungen der beiden zu analysierenden Röntgen-Strahlen festgelegt wird.

Die Untersuchung der erwähnten Eichlegierungen ergab, daß die in Abb. 1 eingetragenen Meßpunkte Proben zugeschrieben werden können, die im  $\mu$ -Bereich alle homogen, d. h. einphasig sind. Daraus folgt zusammen mit den Ergebnissen aus Abb. 3 und 4, daß in das Zustandsdiagramm der Abb. 2

<sup>7</sup> A. BRUNSCH, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1969.

Abb. 2. System Pd-Ta: Zustandsschaubild nach SHUNK<sup>8</sup>.

noch die Phasen Pd<sub>4</sub>Ta, Pd<sub>5</sub>Ta, Pd<sub>6</sub>Ta und Pd<sub>17</sub>Ta<sub>2</sub> aufgenommen werden sollten. (Die den Bruttoformeln Pd<sub>10</sub>Ta und Pd<sub>22</sub>Ta entsprechenden Zusammensetzungen liegen im Löslichkeitsbereich.)

## 2. Wachstumsgesetze für die Diffusionsschichten

Bei Volumendiffusion gilt für die Dicke  $d$  der gesamten Diffusionszone und die Dicken der einzelnen Phasen das Wachstumsgesetz

$$d = k \sqrt{t}. \quad (2)$$

In Abb. 5 sind die Dicken der gesamten Diffusionszone bei verschiedenen Glühtemperaturen gegen  $\sqrt{t}$  aufgetragen.

Die Kurven für 1030 °C und 900 °C zeigen zu Beginn des Diffusionsvorganges einen etwas steileren Verlauf, bedingt durch den erhöhten Druck und die dadurch beschleunigte Diffusion.

Weiterhin zeigt die 1030 °C-Kurve bei  $\sqrt{t} = 14$ , entsprechend etwa 200 h Glühdauer, eine verminderte Wachstumsgeschwindigkeit, welche durch Löcherbildung innerhalb der Diffusionszone bedingt wird. Aus den Geraden in Abb. 5 ergeben sich folgende  $k$ -Werte für das System Pd-Ta:

| Temperatur in °C              | 1030 | 900 | 800  | 700 |
|-------------------------------|------|-----|------|-----|
| $k$ in $\mu\text{m}/\sqrt{s}$ | 7,5  | 5,1 | 3,85 | 2,7 |

Es liegt nun nahe, auch für  $k$  oder besser für  $k^2$  ebenso eine exponentielle Temperaturabhängigkeit

<sup>8</sup> F. A. SHUNK, Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, McGraw-Hill Book Company, New York 1969, S. 610.

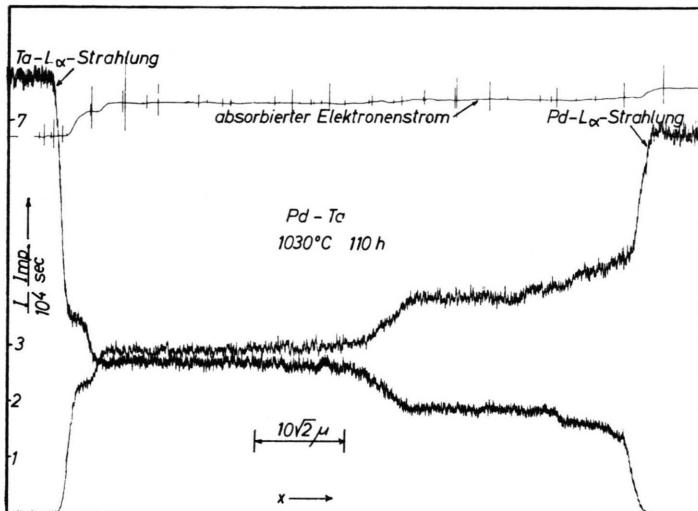


Abb. 3. System Pd-Ta: Verlauf der gemessenen Intensitäten  $I_{Pd}$  bzw.  $I_{Ta}$  über der Ortskoordinate  $x$ . Glühtemperatur 1030 °C; Zeit: 110 h.

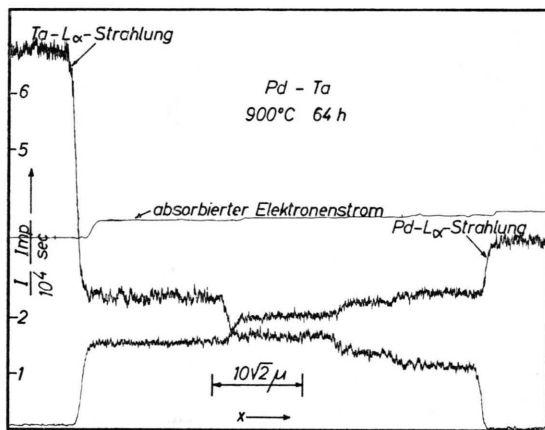


Abb. 4. System Pd-Ta: Verlauf der gemessenen Intensitäten  $I_{Pd}$  bzw.  $I_{Ta}$  über der Ortskoordinate  $x$ . Glühtemperatur 900 °C; Zeit 64 h.

anzunehmen, wie sie bei den Diffusionskoeffizienten  $D$  auftritt:

$$D = D_0 \exp\{-Q/RT\}, \quad (3)$$

$$k^2 = k_0^2 \exp\{-\bar{Q}/RT\}. \quad (4)$$

Die Auftragung von  $\log k^2$  gegen  $1/T$  ergibt eine Gerade mit folgender Gleichung

$$k^2 = 1,86 \cdot 10^{-3} \exp\{-19,9/RT\} \text{ cm}^2/\text{sec}. \quad (5)$$

Der Wert für die hier eingeführte Aktivierungsenergie  $\bar{Q}$  des Wachstums stimmt mit den später gewonnenen Aktivierungsenergien  $Q$  der Diffusion für die einzelnen Phasen recht gut überein (vgl. Tab. 2). Somit ist es möglich, mit Hilfe der Gl. (4) auch die Größenordnung der Aktivierungsenergie  $Q$  für die

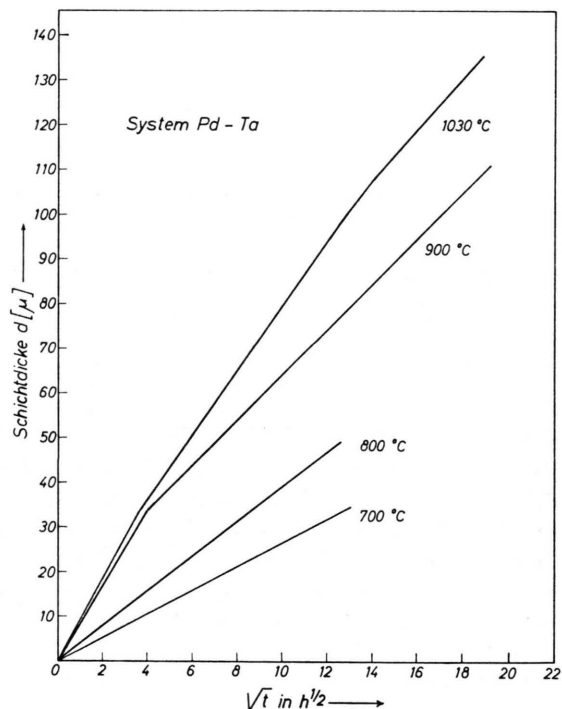


Abb. 5. System Pd-Ta: Dicke der Diffusionszone über  $\sqrt{t}$  für verschiedene Glühtemperaturen.

Diffusion aus den recht einfach zu erhaltenden Werten von  $k$  abzuleiten. Es ist noch darauf hinzuweisen, daß die Aktivierungsenergie  $\bar{Q}$  im System Pd-Ta größer ist als diejenige im System Pd-Nb<sup>7,9</sup>, das selbe gilt entsprechend auch für die  $Q$ -Werte.

<sup>9</sup> A. BRUNSCH u. S. STEEB, Z. Metallkunde **62**, Heft 3 [1971].

Die Dicke der verschiedenen Pd—Ta-Phasen in Abhängigkeit von  $\sqrt{t}$  geht für zwei Glühtemperaturen aus Abb. 6 hervor.

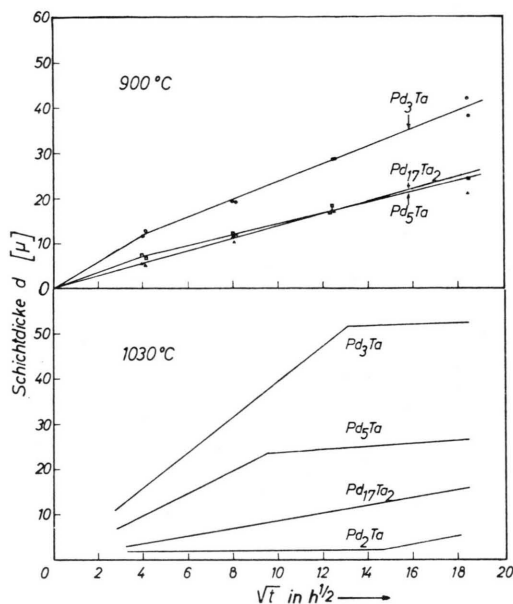


Abb. 6. System Pd—Ta: Dicke der einzelnen Schichten in der Diffusionszone über  $\sqrt{t}$  bei 1030 °C bzw. 900 °C.

Die einzelnen Werte streuen bei 1030 °C stark, deshalb soll dieses Bild nur als Übersicht dienen. Es ist bemerkenswert, daß die Phasen  $\text{Pd}_3\text{Ta}$  und  $\text{Pd}_5\text{Ta}$  bei 1030 °C am Anfang wesentlich schneller wachsen als bei 900 °C. Umgekehrt verhält sich das Wachstum der Phase  $\text{Pd}_{17}\text{Ta}_2$ : Diese wächst bei 900 °C schneller als bei 1030 °C. Weiterhin ist bemerkenswert, daß sich die Phase  $\text{Pd}_2\text{Ta}$ , die sowieso nur bei 1030 °C auftritt, lediglich bis zu einer Dicke von etwa 2  $\mu\text{m}$  ausbildet und während der ersten 200 Stunden Glühzeit nicht weiter wächst. Die Phasen  $\text{Pd}_3\text{Ta}$  und  $\text{Pd}_5\text{Ta}$  wachsen bei höheren Glühzeiten, hauptsächlich bei 1030 °C, nicht mehr proportional zu  $\sqrt{t}$ , was auf die oben erwähnte Löcherbildung zurückzuführen ist. Diese Löcher bilden sich ausschließlich auf der Palladium-reichen Seite der Diffusionszone (vgl. Abb. 7). Deshalb wächst die Phase  $\text{Pd}_2\text{Ta}$ , welche auf der Tantal-reichen Seite liegt, mit zunehmender Behinderung des Wachstums der übrigen Phasen stärker.

### 3. Chemische Diffusionskoeffizienten

Im System Pd—Ta kann bei allen während der Diffusion gebildeten Phasen ein geringer Konzentra-

tionsgradient festgestellt werden (vgl. Abb. 3 und Abb. 4). Deshalb konnten für diese Phasen und für vier Konzentrationen in den Löslichkeitsbereichen die Diffusionskoeffizienten nach der Heumannschen bzw. der Matano-Methode bestimmt werden<sup>10</sup>. Die in Tab. 1 angegebenen Werte sind als Mittelwerte aus etwa zehn verschiedenen  $c(x)$ -Kurven gebildet.

Wie oben erwähnt, ist die Dicke der Schicht von  $\text{Pd}_2\text{Ta}$  für Glühzeiten bis zu 200 Stunden zeitlich konstant, außerdem liegen die Konzentrationen an beiden Seiten dieser Schicht fest, da sie durch den Löslichkeitsbereich der Phase gegeben sind, d. h. der Konzentrationsgradient bleibt ebenfalls zeitlich kon-

Tab. 1. System Pd—Ta: Chemische Diffusionskoeffizienten der intermetallischen Phasen und verschiedener Konzentrationen im Löslichkeitsbereich in  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

|                             | 1030 °C              | 900 °C               | 800 °C               | 700 °C               |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\text{Pd}_2\text{Ta}$      | $1,8 \cdot 10^{-11}$ |                      |                      |                      |
| $\text{Pd}_3\text{Ta}$      | $4,0 \cdot 10^{-10}$ | $3,1 \cdot 10^{-10}$ | $1,3 \cdot 10^{-10}$ | $1,9 \cdot 10^{-11}$ |
| $\text{Pd}_{15}\text{Ta}_4$ | $3,9 \cdot 10^{-11}$ |                      |                      | $5,2 \cdot 10^{-12}$ |
| $\text{Pd}_5\text{Ta}$      | $2,4 \cdot 10^{-10}$ | $2,0 \cdot 10^{-10}$ | $4,9 \cdot 10^{-11}$ | $2,1 \cdot 10^{-11}$ |
| $\text{Pd}_{17}\text{Ta}_2$ | $4,5 \cdot 10^{-11}$ | $1,0 \cdot 10^{-10}$ | $2,5 \cdot 10^{-11}$ | $8,2 \cdot 10^{-12}$ |
| 1,7 At.-% Ta                | $1,1 \cdot 10^{-12}$ | $9,5 \cdot 10^{-13}$ | $3,8 \cdot 10^{-13}$ | $2,8 \cdot 10^{-13}$ |
| 4,1 At.-% Ta                | $1,9 \cdot 10^{-12}$ | $1,1 \cdot 10^{-12}$ | $4,4 \cdot 10^{-13}$ | $2,8 \cdot 10^{-13}$ |
| 92,4 At.-% Ta               | $3,4 \cdot 10^{-13}$ | $1,9 \cdot 10^{-13}$ | $4,0 \cdot 10^{-14}$ | $5,6 \cdot 10^{-14}$ |
| 96,1 At.-% Ta               | $3,3 \cdot 10^{-13}$ | $1,7 \cdot 10^{-13}$ | $7,1 \cdot 10^{-14}$ | $7,0 \cdot 10^{-14}$ |

stant. Damit kann in diesem speziellen Fall zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten auch das 1. Ficksche Gesetz herangezogen werden.

Da die Diffusionskoeffizienten für die Phasen  $\text{Pd}_3\text{Ta}$ ,  $\text{Pd}_5\text{Ta}$  und  $\text{Pd}_{17}\text{Ta}_2$  sowie für die Löslichkeitsbereiche im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 1030 °C gemessen wurden, kann mit Hilfe der Gl. (3) die Aktivierungsenergie  $Q$  und die Größe  $D_0$  berechnet werden, was zu den Zahlenwerten der Tab. 2 führt:

Tab. 2. System Pd—Ta:  $D_0$ -Werte und Aktivierungsenergie  $Q$  der Diffusion.

|                             | $D_0$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] | $Q$ [kcal/Mol] |
|-----------------------------|----------------------------------|----------------|
| $\text{Pd}_3\text{Ta}$      | $4,4 \cdot 10^{-6}$              | 23,0           |
| $\text{Pd}_5\text{Ta}$      | $7,0 \cdot 10^{-7}$              | 20,0           |
| $\text{Pd}_{17}\text{Ta}_2$ | $2,5 \cdot 10^{-8}$              | 14,8           |
| 1,7 At.-% Ta                | $5,5 \cdot 10^{-11}$             | 10,6           |
| 4,1 At.-% Ta                | $1,6 \cdot 10^{-10}$             | 12,8           |
| 92,4 At.-% Ta               | $1,2 \cdot 10^{-10}$             | 16,0           |
| 96,1 At.-% Ta               | $3,7 \cdot 10^{-11}$             | 13,1           |

<sup>10</sup> W. SEITH, Diffusion in Metallen, Springer-Verlag, Berlin 1955.

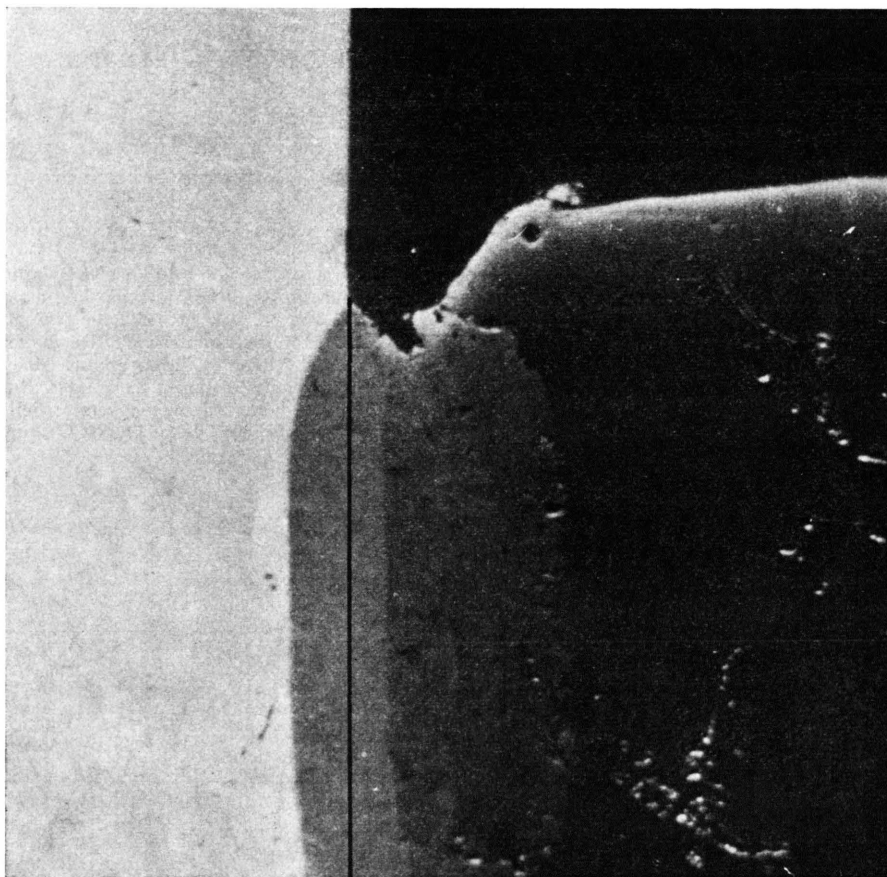


Abb. 7. System Pd—Ta: Bild der rückgestreuten Elektronen; Glühtemperatur 900 °C, 154 h; 350×.

Abb. 7 gibt eine anschauliche Darstellung des Aufbaus der Diffusionszone wieder. Es handelt sich um das Bild der rückgestreuten Elektronen bei 350-facher Vergrößerung. Die oben sichtbare Grenzfläche des links befindlichen Tantals ist durch einen Strich verlängert und stellt die Spur der Schweißebene dar. Die Spur liegt in der Phase  $\text{Pd}_3\text{Ta}$  und es folgen nach rechts die Phasen  $\text{Pd}_4\text{Ta}$ ,  $\text{Pd}_5\text{Ta}$  und  $\text{Pd}_{17}\text{Ta}_2$  entsprechend Abb. 4.

Es sei darauf hingewiesen, daß die eingetragene Spur gerade derjenigen der Matano-Ebene entspricht, daß dagegen die ursprünglich dort gelegene Spur der Schweißebene sich im Laufe der Diffusionsglühung verschoben hat. Durch die Matano-Ebene ist soviel Tantal von links nach rechts und soviel Pal-

ladium in umgekehrter Richtung gewandert, daß auf beiden Seiten dieser Ebene das Materialvolumen konstant geblieben ist. Auf der Palladium-Seite sind Löcher sichtbar, was bedeutet, daß offenbar das Palladium rascher abdiffundiert ist, als die Tantalatome nachgeliefert wurden, d. h. die Diffusionsgeschwindigkeit von Palladium ist bei 900 °C und 1030 °C größer als die von Tantal. Das bedeutet weiterhin, daß die ursprüngliche Schweißebene gegenüber der Matano-Ebene nach rechts gewandert ist (Kirken-dall-Effekt).

Der Fraunhofer-Gesellschaft sei für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Untersuchung bestens gedankt.