

(Abb. 14). Aus diesen Druckabhängigkeiten sind die in Tab. 4 angegebenen mittleren Wirkungsquerschnitte für die Zerstörung der Ausrichtung bestimmt worden.

	$\bar{\sigma}^{(2)} \text{ (cm}^2\text{)}$	$\bar{\sigma}^{(2)} \text{ (cm}^2\text{)}^{25}$	$\bar{\sigma} \text{ (cm}^2\text{)}^{24}$
$3^1\text{D}$	$6 \cdot 10^{-14}$		
$4^1\text{D}$	$4 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-14}$	
$5^1\text{D}$	$7 \cdot 10^{-14}$		
$6^1\text{D}$			$5,7 \cdot 10^{-14}$
$7^1\text{D}$			$8,5 \cdot 10^{-14}$

Tab. 4.

Diese Wirkungsquerschnitte sind verhältnismäßig groß, aber mit den für höhere  $n^1\text{D}$ -Zustände bestimmten Wirkungsquerschnitten  $\bar{\sigma}$  für den „desexcitation“-Prozeß<sup>24</sup> angeregter Zustände durch Stöße mit anderen Atomen in der Größenordnung vergleichbar. Auch hier ist der oben diskutierte Einfluß des Kaskadenüberganges aus dem  $4^1\text{F}$ -Zustand deutlich erkennbar. Der in Tab. 4 angegebene Wirkungsquerschnitt ist für den  $3^1\text{D}$ -Zustand als Summe der Wirkungsquerschnitte des  $3^1\text{D}$ - und  $4^1\text{F}$ -Zustandes mit verschiedenen Gewichten anzusehen.

Dem Direktor des I. Physikalischen Institutes, Herrn Prof. Dr. W. HANLE, der mir diese Arbeit ermöglichte, möchte ich an dieser Stelle für seine stete Förderung danken. Meinem Kollegen Herrn Dipl.-Phys. K. BUCHHAUPT danke ich für seine Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

<sup>25</sup> W. JANKE, Universität Gießen, private Mitteilung.

## Zufallswege und Reaktionen atomarer Gitterfehler in Modellkristallen

### I. Die Simulationsmethode und ihre Anwendung auf die Ausscheidung von Leerstellen \*

HELMUT MEHRER

Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart  
und Institut für Physik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforsch. **24a**, 358—367 [1969]; eingegangen am 15. November 1968)

A Monte-Carlo method for the simulation of random walks and reactions of point defects in a lattice has been developed. It allows a physically more realistic treatment of point defect annealing than rate equations of diffusion theory. In this paper (I) the simulated annealing of monovacancies at an inexhaustible sink is compared with the results of the diffusion theory. Subsequently the method is applied to the precipitation of mono- and divacancies in an fcc lattice.

Überschüssige atomare Gitterfehler können aus einem Kristallgitter entweder durch gegenseitige Rekombination oder durch Annihilation an einer Senke verschwinden. In jedem Fall spielt für die physikalische Interpretation der zeitliche Verlauf der Reaktion, die sogen. Erholungskinetik, eine entscheidende Rolle. Üblicherweise<sup>1</sup> wird zu ihrer Deutung eine der beiden folgenden Näherungen herangezogen:

(i) *Ratengleichungen*, wie sie sich bei der Untersuchung der Kinetik von Gasreaktionen bewährt haben. Mit ihrer Hilfe ergibt sich beispielsweise für die Ausscheidung von Leerstellen an einer Senke mit unerschöpflicher Kapazität eine Reaktion erster Ordnung und für die Rekombination von Zwischengitteratomen und Leerstellen eine Reaktion zweiter

Ordnung. Die Anwendbarkeit von Ratengleichungen ist an eine ganze Reihe von Voraussetzungen geknüpft, deren Einfluß auf das Endergebnis schwer abzuschätzen ist. In die Ratengleichungen gehen nur räumliche Konzentrationsmittelwerte ein. Es wird also eine homogene Anfangsverteilung vorausgesetzt und es wird angenommen, daß die Verteilung während der Reaktion homogen bleibt. Eine Ortsabhängigkeit der Konzentrationen sowie eine Korrelation des Reaktionsgeschehens bleibt unberücksichtigt. Trotz solch einschneidender Vereinfachungen erhält man nur in wenigen Fällen geschlossene Lösungen.

(ii) Die *Diffusionstheorie* arbeitet mit ortsabhängigen Konzentrationen. HAM<sup>2</sup> untersucht mit Hilfe der Diffusionsgleichung die Ausscheidung aus einer übersättigten Lösung an Senken. FLYNN<sup>3</sup> diskutiert

\* Dissertation, Teil I, Universität Stuttgart 1968.

<sup>1</sup> A. C. DAMASK u. G. J. DIENES, Point Defects in Metals, Gordon & Breach Sci. Publ., Inc., New York 1963.

<sup>2</sup> F. S. HAM, J. Phys. Chem. Solids **6**, 335 [1958].

<sup>3</sup> C. P. FLYNN, Phys. Rev. **133**, A 587 [1964].



den Übergang vom diskontinuierlichen Gitter zum Kontinuum für diesen Fall. Er kommt zu dem Schluß, daß die Diffusionsgleichung mit Ausnahme der Umgebung sehr kleiner Senken gültig sein sollte. Die WAITESche Theorie<sup>4</sup> gibt eine Beschreibung einer diffusionsgehemmten, bimolekularen Reaktion in einem Kontinuum.

Sowohl die Hamsche als auch die Waitesche Theorie sind Kontinuumstheorien. Bei Fehlstellenreaktionen, die sich in atomaren Dimensionen abspielen, kann aber sehr wohl die Kinematik der Sprünge im Gitter von Bedeutung sein. Der Einfluß von Fluktuationen der Defektverteilung wird ebenfalls nicht erfaßt. Hinzu kommt, daß eine Verallgemeinerung auf kompliziertere Fälle, wie z. B. die Berücksichtigung von Doppel leerstellen in den Hamschen Theorie oder derjenigen einer Wechselwirkung der Reaktionspartner in der Waiteschen Theorie, zwar prinzipiell möglich ist, daß sie aber auf sehr unhandliche Gleichungen führt, deren Lösung nur in ganz speziellen Fällen<sup>5</sup> gelingt.

Eine vorteilhafte Möglichkeit, die skizzierten Schwierigkeiten der „klassischen“ Theorien zu überwinden, bietet die Simulation von Zufallswegen und Reaktionen von Punktfehlern mit Hilfe eines Computers. Das Simulationsverfahren erlaubt eine exakte Beschreibung der Zufallswege in einem Gitter. Fluktuationen der Defektverteilung werden automatisch berücksichtigt. Schließlich ist das Verfahren im Prinzip auf beliebig komplizierte Fälle anwendbar. Seine Grenzen sind allein durch die Rechengeschwindigkeit und Speicherkapazität des verfügbaren Computers bestimmt.

KRISEMENT<sup>6</sup> hat erstmals mit einer ähnlichen Methode Ausscheidungsvorgänge von Gitterfehlern in zweidimensionalen Gittern von 625 Gitterplätzen verfolgt. Realistische Verhältnisse erhält man aber erst in dreidimensionalen Gittern, da Arbeiten von VINEYARD<sup>7</sup>, MONTROLL<sup>8</sup> sowie POLYA<sup>9</sup> zeigen, daß wichtige Eigenschaften des Zufallsweges in einem Gitter von dessen Dimensionalität abhängen. Reaktionen von Gitterlücken in einem dreidimensionalen Gitter von 32 000 Gitterpunkten wurden von SCHOLZ<sup>10</sup> für zwei spezielle Modelle untersucht.

In der vorliegenden Arbeit (Teil I) wird die Ausscheidung leerer Gitterplätze einer Senke behandelt.

Die Rekombination von Zwischengitteratomen und Leerstellen ist Gegenstand der folgenden Arbeit (Teil II) in diesem Heft.

## 1. Die Simulationsmethode

### 1.1 Symmetrische und asymmetrische Zufallswege

Die Bewegung einer Fehlstelle ist eine Irrfahrt in einem dreidimensionalen Gitter (Brownsche Bewegung); wir werden im folgenden von einem Zufallsweg sprechen. Sein geometrisches Abbild ist ein räumlicher Polygonzug (vgl. Abb. 1). Dieser setzt sich zusammen aus den Sprungvektoren  $\mathbf{s}[h_i]$ . Im allgemeinen kann ein Gitterfehler nur Sprünge zu den nächsten Nachbarpositionen ausführen. Es exi-

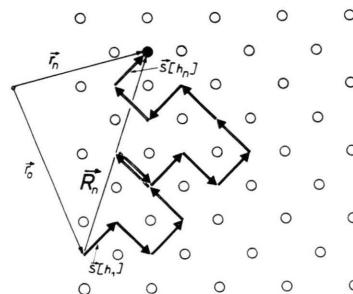


Abb. 1. Zufallsweg eines Zwischengitteratoms in einem zweidimensionalen Gitter.

stiert daher nur eine endliche Anzahl  $H_0$  verschiedener Sprungvektoren. Jedem von ihnen ordnen wir eine ganze Zahl  $h_i$  ( $h_i = 1, 2, \dots, H_0 - 1, H_0$ ) zu. Für einige Gitterfehler sind die Sprungvektoren in Tab. 1 für Sprünge auf nächste Nachbarplätze zusammengestellt.

Fehlstelle	$h$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	$H_0$
L <sub>1</sub> und Z im kfz Gitter	$s_x$	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	1	1	12
	$s_y$	0	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	
	$s_z$	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	
L <sub>1</sub> im kpr Gitter	$s_x$	2	2	0	0	0	0							6
	$s_y$	0	0	2	2	0	0							
	$s_z$	0	0	0	0	2	2							
L <sub>1</sub> im krz Gitter	$s_x$	1	1	1	1	1	1	1	1	1				8
	$s_y$	1	1	1	1	1	1	1	1	1				
	$s_z$	1	1	1	1	1	1	1	1	1				

Tab. 1. Sprungvektoren für verschiedene Fehlstellen in Einheiten  $a/2$  und ihre Zuordnung zu Zufallszahlen.

<sup>7</sup> G. H. VINEYARD, J. Math. Phys. **4**, 1141 [1963].

<sup>8</sup> E. W. MONTROLL, J. Soc. Indust. Appl. Math. **4**, 241 [1956].

<sup>9</sup> G. POLYA, Math. Ann. **84**, 149 [1921].

<sup>10</sup> A. SCHOLZ, Phys. Status Solidi **14**, 169 [1966].

<sup>4</sup> T. R. WAITE, Phys. Rev. **107**, 463, 471 [1957]; J. Chem. Phys. **28**, 103 [1958].

<sup>5</sup> W. FRANK, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1963.

<sup>6</sup> O. KRISEMENT, Phys. Kondens. Materie **1**, 326 [1963].

Somit ist der Weg der Fehlstelle mit Nummer  $j$  ( $j = 1, 2, \dots, N^0$ ) durch eine Folge von ganzen Zahlen  $\{h_1^{(j)}, h_2^{(j)}, \dots, h_{n_j}^{(j)}\}$  charakterisierbar. Der Verschiebungsvektor  $\mathbf{R}_{n_j}^{(j)}$  nach  $n_j$  Sprüngen ist gegeben durch

$$\mathbf{R}_{n_j}^{(j)} = \mathbf{r}_{n_j}^{(j)} - \mathbf{r}_0^{(j)} = \sum_{i=1}^{n_j} \mathbf{s}[h_i^{(j)}]. \quad (1.1)$$

Bei einem *symmetrischen* Zufallsweg ist die Folge  $\{h_i^{(j)}\}$  eine regellose Folge von Zufallszahlen und die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in der Zufallsfolge die Zahl  $h_i$  auftritt, ist

$$p(h_i) = 1/H_0. \quad (1.2)$$

Verharrt die Fehlstelle zwischen zwei Sprüngen die Zeit  $\tau_i^{(j)}$  auf einem Platz, so ist die mittlere Verweilzeit durch

$$\bar{\tau} = \lim_{n_j \rightarrow \infty} \frac{1}{n_j} \sum_{i=1}^{n_j} \tau_i^{(j)} = \lim_{N^0 \rightarrow \infty} \frac{1}{N^0} \sum_{j=1}^{N^0} \tau_i^{(j)} \quad (1.3)$$

gegeben.

Der Zufallsweg wird *asymmetrisch*, wenn eine Wechselwirkung zwischen zwei Fehlstellen stattfindet. Sowohl  $p(h_i)$  als auch  $\bar{\tau}$  hängt dann von der gegenseitigen Lage der Gitterfehler ab.  $\{h_i^{(j)}\}$  ist keine regellose Folge mehr. Wir verzichten an dieser Stelle auf die Beschreibung des methodischen Vorgehens für diesen Fall. Sie erfolgt zweckmäßiger beim jeweiligen Modell.

## 1.2 Pseudozufallszahlen

Folgen von Pseudozufallszahlen, die alle praktisch wichtigen Eigenschaften echter Zufallsfolgen besitzen, können mit Hilfe von Rechenautomaten hergestellt werden. Der einzige wichtige Unterschied zu einer echten Zufallsfolge besteht darin, daß sich die Pseudozufallsfolge nach einer endlichen, wenn auch sehr großen Zahl von Folgegliedern wiederholt. Die Zykluslänge der in dieser Arbeit ausschließlich benutzten Standardprozedur RANDOM des TR4 beträgt  $2^{36}$  Folgeglieder.

Pseudozufallszahlen wurden u. a. benutzt, um symmetrische Zufallswege gemäß Gl. (1.1) zu simulieren. Um ihre Brauchbarkeit für diesen Zweck zu testen, wurde das mittlere Verschiebungsquadrat

$$\langle \mathbf{R}_{n_{1L}}^2 (N_{1L}^0) \rangle = \frac{1}{N_{1L}^0} \sum_{j=1}^{N_{1L}^0} [\mathbf{R}_{n_{1L}}^{(j)}]^2 \quad (1.4)$$

von  $N_{1L}^0$  Leerstellen im kubisch-flächenzentrierten Gitter nach  $n_{1L}$  Sprüngen aus den Verschiebungs-

vektoren der einzelnen Leerstellen ermittelt und mit dem Wert

$$\lim_{N_{1L}^0 \rightarrow \infty} \langle \mathbf{R}_{n_{1L}}^2 (N_{1L}^0) \rangle = \frac{1}{2} a^2 n_{1L} \quad (1.5)$$

verglichen, den man für unendlich große Teilchenzahl erhält. Dieser Vergleich ist für  $N_{1L}^0 = 100$  in Abb. 2 durchgeführt. Die dabei auftretenden statistischen Schwankungen sind eine Folge der endlichen Teilchenzahl (siehe 1.5).

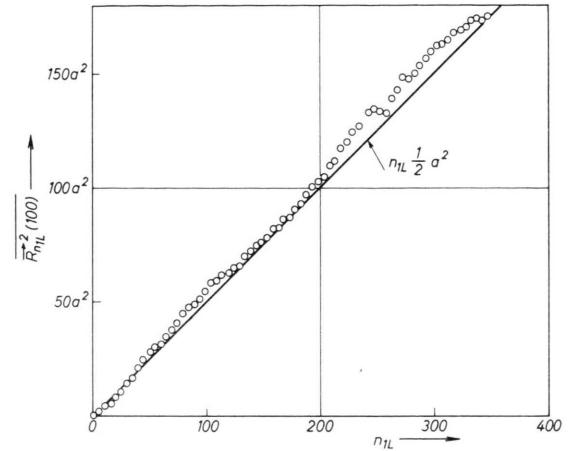


Abb. 2. Mittleres Verschiebungsquadrat  $\langle \mathbf{R}_{1L}^2 (100) \rangle$  einer Gruppe von 100 Leerstellen im kfz Gitter. Die Zufallswege der Leerstellen wurden mit Pseudozufallszahlen simuliert.

## 1.3 Modellkristall und Randbedingungen

Grundsätzlich ist es möglich, das Reaktionsgeschehen in einem Makrokristall zu simulieren. Rechenzeit und Speichergröße bedingen aber eine Beschränkung auf Ausschnitte des Kristallgitters. Wir nennen diese Ausschnitte Modellkristalle. In dieser Arbeit werden ausschließlich würfelförmige Modellkristalle betrachtet (Kantenlänge  $L$ ). Der kleinste Modellkristall enthielt  $N_A = 365$ , der größte  $N_A = 1,135 \cdot 10^5$  Gitterplätze.

Der Modellkristall wird durch Randbedingungen in den Makrokristall eingebettet. Zweierlei Randbedingungen erwiesen sich als praktikabel:

Die von KRIEMENT<sup>6</sup> vorgeschlagenen *periodischen Randbedingungen* besagen, daß dann, wenn eine Fehlstelle den Modellkristall verlassen würde, ihre Koordinaten modulo  $L$  zu reduzieren sind. Gilt also für den Ortsvektor einer Fehlstelle  $\mathbf{r}^{(j)} = (x^{(j)}, y^{(j)}, z^{(j)})$  nach einem Sprung beispielsweise

$$|y^{(j)}|, |z^{(j)}| < \frac{1}{2} L; x^{(j)} > \frac{1}{2} L, \quad (1.6)$$

so ist dieser durch  $(x^{(j)} - L, y^{(j)}, z^{(j)})$  zu ersetzen.

Ebenfalls leicht zu handhaben sind *reflektierende Wände*. Im Falle der Ungleichungen (1.6) wäre der neue Fehlstellenort durch  $(x^{(j)} - a, y^{(j)}, z^{(j)})$  gegeben.

Beiden Randbedingungen ist gemeinsam, daß sich die Teilchenzahl nicht dadurch verringern kann, daß Fehlstellen den Modellkristall verlassen. Sie erweisen sich als gleich brauchbar und führen im Rahmen statistischer Schwankungen zu übereinstimmenden Resultaten. Abb. 3 möge diese Behauptung belegen. Die Abbildung zeigt die in Kapitel 2 ausführlich behandelte Ausscheidung von Leerstellen an einer Senke für die Variante LS<sub>30</sub> des Modells LS. Variante LS<sub>30</sub> wurde sowohl mit periodischen Randbedingungen als auch mit reflektierenden Wänden durchgespielt.

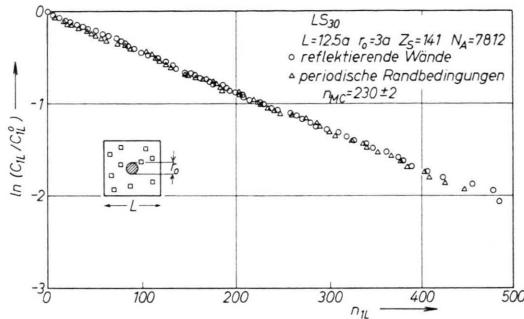


Abb. 3. Vergleich von periodischen Randbedingungen und reflektierenden Wänden für Variante LS<sub>30</sub> von Modell LS.  $N_A=7812$ ;  $Z_S=141$ ; Reaktion erster Ordnung.

#### 1.4 Modellexperimente und physikalische Zeitskala

Wir untersuchen in der vorliegenden (Teil I) und in der folgenden Arbeit (Teil II) verschiedene Simulationsmodelle. Jedes Modell wird in einer Anzahl Varianten durchgespielt. Das Durchspielen einer Variante bezeichnen wir als Modellexperiment. In einem Modellexperiment wird stets das Verhalten einer Gruppe von Gitterfehlern untersucht. Hierzu wird durch Markierung der  $N_F^0$  Ausgangsorte  $\mathbf{r}_0^{(j,F)}$  [ $j=1, 2, \dots, N_F^0$ ;  $F$  = Leerstelle ( $L_1$ ), Zwischengitteratom  $Z$ , Doppel leerstelle ( $L_2$ )] eine Anfangskonstellation vorgegeben. In der Regel gehen wir dabei von einer statistischen Anfangsverteilung aus, die mit Hilfe von Pseudozufallszahlen erzeugt werden kann. Gelegentlich werden jedoch auch korrelierte Verteilungen betrachtet (Modell LZK in Teil II).

Sodann werden die Zufallswege und Reaktionen dieser Gruppe verfolgt. Sowohl die Reihenfolge, in

der die Gitterfehler der Sorte F Sprünge ausführen, als auch die Sprungvektoren, mit denen diese Sprünge erfolgen, werden durch Pseudozufallszahlen bestimmt. Sind mehrere Gitterfehler gleichzeitig beweglich, so wird ihre relative Sprunghäufigkeit durch Gewichtsfaktoren, die bei den jeweiligen Modellen diskutiert werden, festgelegt. Die Sprungzahl  $n_F^{(j)}$  einer jeden Fehlstelle wird registriert und kann zur Ermittlung der gemittelten Sprungzahl

$$n_F = \frac{1}{N'_F} \sum_{j=1}^{N'_F} n_F^{(j)} \quad (1.7)$$

benutzt werden. Gemittelt wird dabei nur über diejenigen  $N'_F$  Gitterfehler, die bis zum Zeitpunkt der Mittelung keinerlei Reaktion erfahren haben. Durch dieses Vorgehen wird gewährleistet, daß man mit Hilfe der gemittelten Sprungzahl gemäß

$$t = \Gamma_F n_F \quad (1.8)$$

zu einer physikalischen Zeitskala  $t$  übergehen kann.  $\Gamma_F$  ist die Sprunghäufigkeit der Fehlstelle und durch

$$\Gamma_F = Z_F \nu_F^0 \exp(S_F^M/k) \exp(-E_F^M/kT) \quad (1.9)$$

mit der Aktivierungsenergie für die Wanderung  $E_F^M$ , der Aktivierungsentropie  $S_F^M$ , einem Frequenzfaktor  $\nu_F^0$  von der Größenordnung der Debye-Frequenz und einem geometrischen Faktor  $Z_F$  ( $Z_F=12$  für  $L_1$  im kfz Gitter) verknüpft.  $T$  ist die absolute Temperatur und  $k$  die Boltzmann-Konstante.

#### 1.5 Statistische Schwankungen

Die mittlere statistische Schwankung  $\delta$  bezogen auf die Gesamtzahl von  $N_F$  Teilchen ist durch

$$\delta/N_F = (N_F)^{-1/2} \quad (1.10)$$

gegeben. Sie wird um so kleiner, je mehr Teilchen man unter gleichen Bedingungen zählt. Die Forderung praktikabler Rechenzeit begrenzt jedoch die Teilchenzahl einer Gruppe nach oben sehr stark. Wir beginnen ein Modellexperiment in der Regel mit  $N_F^0 = 100$  und brechen es ab, wenn  $N_F < N_F^0/10$  geworden ist. Um die Schwankungen zu verkleinern, wurde jede Variante eines Modells viermal mit verschiedenen Pseudozufallszahlen durchgespielt. Angegeben werden in den Abbildungen stets Mittelwerte aus sämtlichen Spielen. Im ungünstigsten Falle sind daher die eingezeichneten Punkte Mittelwerte von 40, im günstigsten von 400 Teilchen.

## 2. Ausscheidung von Leerstellen an Senken unveränderlicher Größe

Die Hamsche Theorie<sup>2</sup> der Ausscheidung aus einer übersättigten festen Lösung an einer unveränderlichen Senke ist ein Standardbeispiel für die Anwendung der Diffusionstheorie auf Ausscheidungsvorgänge in Festkörpern. Wir vergleichen in diesem Kapitel die Resultate der Modellexperimente mit denjenigen der Diffusionstheorie.

### 2.1 Modell LS

In kubisch-flächenzentrierten und kubisch-primitiven Modellkristallen wurden die Zufallswege einer Gruppe von Einfachleerstellen ( $L_1$ ) verfolgt. Hierzu geben wir zu Beginn jedes Modellexperiments eine statistische Anfangsverteilung der  $L_1$  im Kristall vor, indem wir ihre Ortskoordinaten durch je 3 ganze Pseudozufallszahlen markieren.

Die Zufallswege von irgend zwei  $L_1$  werden als voneinander unabhängig behandelt. Dies bedeutet physikalisch, daß von der Bildung von Agglomeraten abgesehen wird. (Der Einfluß der Doppel leerstellen auf die Ausscheidungskinetik ist Gegenstand der Untersuchungen von Modell LDS.) Damit beschränken wir uns in Modell LS auf die Untersuchung von Ausscheidungsvorgängen bei sehr kleinen Konzentrationen.

In der Mitte des Modellkristalls befindet sich eine Senke, bestehend aus  $Z_s$  Gitterpunkten. Eine volumengleiche Einfangkugel besitzt den Radius

$$r_0 = (\frac{3}{4} \pi Z_s \Omega)^{1/3}. \quad (2.1)$$

Dabei bedeutet  $\Omega$  das Atomvolumen. Gelangt eine  $L_1$  während ihres symmetrischen Zufallsweges auf einen Gitterplatz der Senke, so wird sie ausgeschieden. Eine Wechselwirkung zwischen Senke und  $L_1$ , die sich durch eine Modifizierung der Sprungwahrscheinlichkeiten in der Umgebung der Senke modellmäßig erfassen ließe, lassen wir unberücksichtigt, ebenso wie eine Veränderung der Senke durch die ausgeschiedenen  $L_1$ .

Mit diesem Modell untersuchen wir bei verschiedenen Senkengrößen und in verschiedenen Modellkristallen den Verlauf der Relativkonzentration  $C_r = N_{1L}/N_{1L}^0$  als Funktion der gemittelten Sprungzahl  $n_{1L}$ .

### 2.2 Ergebnisse des Modells LS

Die Ausscheidung läßt sich für alle untersuchten Varianten im gesamten Konzentrationsbereich

durch eine Reaktion erster Ordnung beschreiben. Es gilt also für die Relativkonzentration

$$C_r(n_{1L}) = \exp(-n_{1L}/n_{MC}). \quad (2.2)$$

Wir bezeichnen  $n_{MC}$  (MC für Monte Carlo) im folgenden als mittlere Sprungzahl<sup>11</sup>. Eine Abweichung von diesem Verlauf wurde auch im Anfangsstadium der Ausscheidung  $n_{1L} \ll n_{MC}$  nicht gefunden. Wir belegen diese Feststellungen durch zwei Diagramme. Abb. 4 zeigt die Reaktion erster Ordnung in einem kubisch-flächenzentrierten Modellkristall von  $N_A = 4631$  Atomen für die Varianten  $LS_{12}$ ,  $LS_{13}$ ,  $LS_{14}$  und  $LS_5$ , die sich durch verschiedene Senkengröße unterscheiden. Denselben Sachverhalt spiegelt Abb. 3 für einen Modellkristall von 7812 Atomen und eine Senke von  $Z_s = 141$  Gitterpunkten (in dieser Abbildung ist zudem der bereits besprochene Vergleich

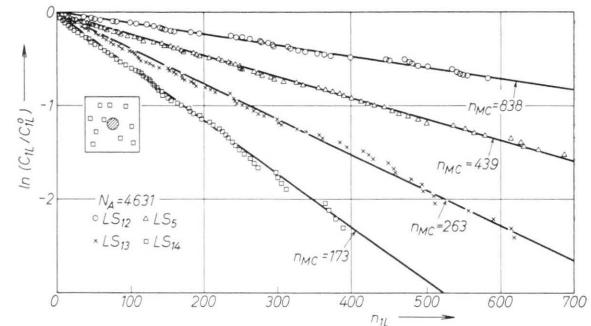


Abb. 4. Ausscheidung von Leerstellen an Senken verschiedener Größe in einem kfz Modellkristall. Reaktion erster Ordnung.  $N_A = 4631$ .

der Randbedingungen ausgeführt). Somit können wir das Ergebnis eines Modellexperiments durch die mittlere Sprungzahl  $n_{MC}$  charakterisieren, wie dies in den Tab. 2, 3 und 4 geschehen ist. Die beiden Tab. 2 und 3 enthalten die Resultate für kubisch-flächenzentrierte Modellkristalle, die vierte diejenigen für das kubisch-primitive Gitter.

### 2.3 Vergleich mit der Kontinuumstheorie

Die Hamsche Theorie liefert für den zeitlichen Verlauf des Mittelwerts der Konzentration

$$C(t) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \exp(-t/\tau_i), \quad (2.3)$$

wobei  $\tau_i \equiv 1/D \lambda_i^2$  (2.4)

<sup>11</sup> Eine Verwechslung der mittleren Sprungzahl mit der durch Gl. (1.7) definierten gemittelten Sprungzahl ist wohl nicht zu befürchten.

Variante	$L[a]$	$Z_s$	$N_A$	$n_{MC}$	$n_K$
LS <sub>1</sub>	4,5	55	365	14,6	30
LS <sub>2</sub>	5,5	55	665	37,5	60,2
LS <sub>3</sub>	6,5	55	1098	72	107
LS <sub>4</sub>	7,5	55	1687	126	172
LS <sub>5</sub>	10,5	55	4631	439	530
LS <sub>6</sub>	15,5	55	14900	1845	1990
LS <sub>7</sub>	20,5	55	34500	4590	4560
LS <sub>8</sub>	30,5	55	113500	17100	17030
LS <sub>9</sub>	5,5	13	665	105,5	117
LS <sub>10</sub>	5,5	19	665	79,7	98,7
LS <sub>11</sub>	5,5	43	665	45,2	67,5
LS <sub>12</sub>	10,5	19	4631	838	825
LS <sub>13</sub>	10,5	141	4631	263	349
LS <sub>14</sub>	10,5	201	4631	173	296
LS <sub>15</sub>	20,5	453	34500	1920	1920
LS <sub>16</sub>	20,5	1072	34500	1160	1365
LS <sub>17</sub>	20,5	2094	34500	540	960

Tab. 2. Leerstellausscheidung an Senken in kubisch-flächenzentrierten Modellkristallen verschiedener Größe (Modell LS).

Variante	$Z_s$	$n_{MC}$	$n_K$	$n_K/n_{MC}$	$r_0/R_s$
LS <sub>20</sub>	1	9400	4380	0,466	0,0502
LS <sub>21</sub>	4	3420	2630	0,77	0,0798
Tetraeder					
LS <sub>22</sub>	6	2740	2270	0,83	0,0915
Oktaeder					
LS <sub>23</sub>	13	1810	1672	0,92	0,1185
LS <sub>24</sub>	19	1470	1438	0,98	0,1340
LS <sub>25</sub>	38	1125	1092	0,97	0,1686
LS <sub>26</sub>	68	850	855	1,01	0,205
LS <sub>27</sub>	141	610	626	1,03	0,2615
LS <sub>28</sub>	188	510	548	1,07	0,2885
LS <sub>29</sub>	266	373	469	1,26	0,323
LS <sub>30</sub>	453	230	367	1,59	0,386
LS <sub>31</sub>	763	136	291	2,14	0,453

Tab. 3. Ausscheidung von Leerstellen an Senken verschiedener Größe in einem kubisch-flächenzentrierten Modellkristall von  $N_A = 7812$  Atomen (Modell LS).

Variante	$L [a]$	$Z_s$	$n_{MC}$	$n_K$
LS <sub>40</sub>	5	19	6,3	18,4
LS <sub>41</sub>	7	19	35,5	58,6
LS <sub>42</sub>	9	19	98,7	136,5
LS <sub>43</sub>	11	19	224	268
LS <sub>44</sub>	13	19	415	462
LS <sub>45</sub>	15	19	700	736
LS <sub>46</sub>	17	19	1120	1100
LS <sub>47</sub>	21	19	2180	2190
LS <sub>48</sub>	31	19	7480	7400
LS <sub>49</sub>	9	57	40,5	82,6
LS <sub>50</sub>	11	57	119	164
LS <sub>51</sub>	13	57	237	287
LS <sub>52</sub>	15	57	424	463
LS <sub>53</sub>	17	57	711	695

Tab. 4. Ausscheidung von Leerstellen an Senken in kubisch-primitiven Modellkristallen (Modell LS).

gilt.  $D$  ist die Diffusionskonstante;  $\lambda_i$  sind die Eigenwerte des zugehörigen Eigenwertproblems (Diffu-

sionsgleichung plus Randbedingungen). Die  $a_i$  sind durch die Anfangskonzentration festgelegt. Für große Zeiten überwiegt das Glied mit der größten Relaxationszeit  $\tau_0$ . Hingegen wird das Anfangsverhalten durch die Anlaufterme mit kürzeren Relaxationszeiten  $\tau_i$  mitbestimmt.

Für eine kugelförmige Senke vom Radius  $r_0$  im Zentrum eines ebenfalls kugelförmigen Senkeneinzugsgebiets vom Radius  $R_s$  ergibt sich der niedrigste Eigenwert zu

$$\lambda_0^2 = \frac{3}{R_s^3} \left( 1 + \frac{9}{5} \frac{r_0}{R_s} \right). \quad (2.5)$$

Da in den Modellexperimenten keinerlei Anzeichen für Anlaufvorgänge gefunden wurden, ziehen wir zum Vergleich mit der Kontinuumstheorie deren niedrigsten Eigenwert heran. Hierzu identifizieren wir das Volumen des Senkeneinzugsgebietes mit demjenigen des Modellkristalls

$$\frac{4}{3} \pi R_s^3 = N_A \Omega \quad (2.6)$$

und ordnen über die Einsteinsche Beziehung der Relaxationszeit  $\tau_0$  eine kontinuumstheoretische mittlere Sprungzahl

$$n_K = 6/\lambda_0^2 s_0^2 \quad (2.7)$$

zu, die unmittelbar mit  $n_{MC}$  vergleichbar ist.  $s_0$  ist der Betrag des Sprungvektors ( $s_0 = a\sqrt{2}$  im kfz Gitter). In den Tab. 2 und 4 sind die Werte  $n_K$  mit angegeben. Einen Vergleich von  $n_{MC}$  und  $n_K$  enthalten die Abb. 5 und 6. Abb. 5 gilt für feste Senkengröße ( $r_0 = 1,48 a$  beim kfz Modellkristall;  $r_0 = 1,655 a$  beim kpr Modellkristall) und variable

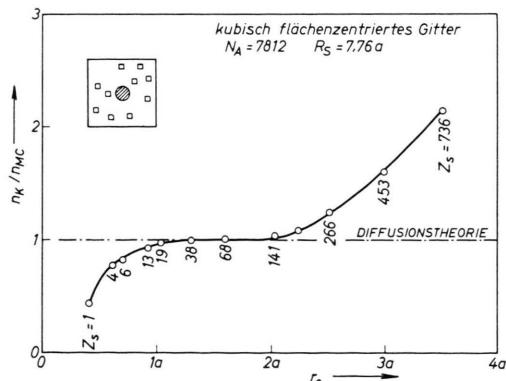


Abb. 5. Vergleich der mittleren Sprungzahlen, die sich für Leerstellausscheidung aus Modellexperimenten ( $n_{MC}$ ) und aus der Kontinuumstheorie ( $n_K$ ) ergeben.  $Z_s$  ist die Zahl der Gitterpunkte in der Senke. Erschwerte Ausscheidung bei kleinen Senken ( $Z_s < 19$ ).

Größe des Modellkristalls. Der Abb. 6 liegt bei variabler Senkengröße ein Modellkristall von  $N_A = 7812$  Atomen zugrunde.

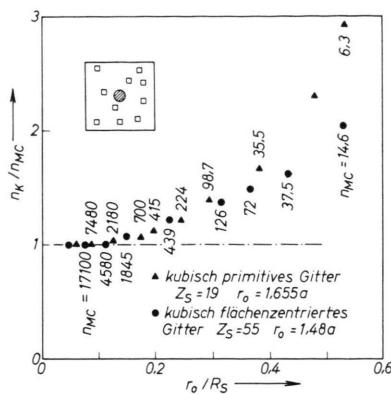


Abb. 6. Beschleunigte Ausscheidung für kleine mittlere Sprungzahlen (Vergleich von  $n_{MC}$  und  $n_K$ ).

Bei quantitativem Vergleich von  $n_{MC}$  und  $n_K$  lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

#### a) Erschwerte Ausscheidung bei sehr kleinen Senken

Bei Senken, welche nur wenige Gitterpunkte enthalten, wird die kontinuumstheoretisch zu erwartende Sprungzahl  $n_K$  im Modellexperiment beträchtlich überschritten. Abb. 6 zeigt dieses Verhalten bei Senken von  $Z_s = 1, 4, 6, 13$  und  $19$  Gitterpunkten. Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit Modellexperimenten von STREDA<sup>12</sup>.

Für den Fall der Punktsenke ( $Z_s = 1$ ) ist ein direkter Vergleich mit einer analytischen Untersuchung möglich. Nach VINEYARD<sup>7</sup> ist die Zahl verschiedener Gitterpunkte  $S_n$ , die von einem Zufallsweg von  $n$  Sprüngen besucht werden, bei großem  $n$  durch  $S_n = b \cdot n$  gegeben.  $b$  ist eine durch die Gitterstruktur bestimmte Konstante ( $b = 0,7437$  für kfz Gitter). Damit gilt für die mittlere Sprungzahl zum Erreichen der Punktsenke

$$n_p = N_A / b. \quad (2.8)$$

Die Diskrepanz zur Kontinuumstheorie  $n_K/n_p = 0,418$  stimmt mit derjenigen gut überein, die im Modellexperiment LS<sub>20</sub> (Fall der Punktsenke) beobachtet wird (siehe Tab. 3). Sie ist eine direkte Folge der diskreten Natur des Gitters.

<sup>12</sup> P. STREDA, JüL-Conf 2 (Vol. II) 1968 (S. 659).

<sup>13</sup> J. R. BEELER, JR., Phys. Rev. **134**, A 1396 [1964].

#### b) Beschleunigte Ausscheidung bei kleinen mittleren Sprungzahlen

Eine weitere Einschränkung der Gültigkeit der Kontinuumstheorie ergibt sich, wenn die Ausscheidung mit kleinen mittleren Sprungzahlen erfolgen kann. Hierbei tritt eine beschleunigte Ausscheidung auf, die für  $n_{MC} < 10^3$  an sämtlichen Varianten beobachtet wurde (siehe Abb. 6). Bereits BEELER<sup>13</sup> hat auf diese Erscheinung hingewiesen. Sie ist nicht, wie man vermuten könnte, durch höhere Eigenwerte der Diffusionstheorie erklärbar, sondern eine direkte Folge statistischer Schwankungen in der Defektverteilung, die von der Diffusionstheorie nicht erfaßt werden.

### 3. Ausscheidung von Leerstellen und Doppel leerstellen

Schreckt man Metalle von hohen Temperaturen ab, so werden im allgemeinen nicht nur Einfachleerstellen ( $L_1$ ), sondern auch Doppel leerstellen ( $L_2$ ) und eventuell höhere Agglomerate von Leerstellen im Gitter eingefroren. Von entscheidender Bedeutung für die Erholungskinetik sind die  $L_2$ , die nach DAMASK, DIENES und WEIZER<sup>14</sup> sowie SCHOTTKY<sup>15</sup> in kfz Metallen als beweglichstes aller Leerstellenagglomerate anzusehen sind.

Die Modelluntersuchungen dieses Kapitels sind dem Einfluß der  $L_2$  auf die Ausscheidungskinetik gewidmet.

#### 3.1 Modell LDS

In einem kubisch-flächenzentrierten Modellkristall ( $N_A = 7812$ ) wird eine statistische Anfangsverteilung von  $N_{1L}^0$  Einfachleerstellen und  $N_{2L}^0$  Doppel leerstellen vorgegeben. Als Randbedingungen wählen wir reflektierende Wände, um Komplikationen zu vermeiden, die bei periodischen Randbedingungen mit der  $L_2$  auftreten würden.

Wir charakterisieren den symmetrischen Zufalls weg der  $L_1$  durch ihre Sprunghäufigkeit

$$T_{1L} = 12 v_1^0 \exp(S_1^M/k) \exp(-E_1^M/kT) \quad (3.1)$$

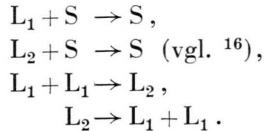
und denjenigen der  $L_2$  durch

$$T_{2L} = 8 v_2^0 \exp(S_2^M/k) \exp(-E_2^M/kT), \quad (3.2)$$

<sup>14</sup> A. C. DAMASK, G. J. DIENES u. A. C. WEIZER, Phys. Rev. **113**, 781 [1959].

<sup>15</sup> G. SCHOTTKY, Z. Phys. **160**, 16 [1960].

wobei  $S_i^M$  Wanderungsentropien,  $E_i^M$  Wanderungsenergien und  $\nu_i^0$  Frequenzfaktoren bedeuten. Im Zentrum des Modellkristalls befindet sich eine unveränderliche Senke  $S$  ( $Z_s = 141$ ). Folgende Reaktionen werden zugelassen:



Die Zerfallswahrscheinlichkeit der  $L_2$  ist über

$$\Gamma_{2L}^{(Z)} = 14 \nu_1' \exp\{- (E_1^M + B_2) / kT\} \quad (3.3)$$

mit ihrer Bindungsenergie  $B_2$  verknüpft. Zerfällt eine  $L_2$ , so wird angenommen, daß sich nach dem Zerfallssprung die Einfachleerstellen sofort frei bewegen. Eine Bindung, die über nächste Nachbarplätze im Gitter hinausreicht, tritt also nicht auf. Fernerhin vernachlässigen wir die Bildung höherer Aggregate.

Den Zustand des Modellkristalls kennzeichnen wir durch die Zahl  $N_{1L}$  und  $N_{2L}$  der im jeweiligen Moment vorhandenen  $L_1$  bzw.  $L_2$ . Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein  $L_1$ - bzw. ein  $L_2$ -Sprung erfolgt, ist durch

$$W_{1L, 2L} = \frac{N_{1L, 2L} \Gamma_{1L, 2L}}{N_{1L} \Gamma_{1L} + N_{2L} \Gamma_{2L} + N_{2L} \Gamma_{2L}^{(Z)}}, \quad (3.4)$$

diejenige für einen  $L_2$ -Zerfall durch

$$W_{2L}^{(Z)} = \frac{N_{2L} \Gamma_{2L}^{(Z)}}{N_{1L} \Gamma_{1L} + N_{2L} \Gamma_{2L} + N_{2L} \Gamma_{2L}^{(Z)}} \quad (3.5)$$

gegeben. Die  $W_j$  sind nach jeder Reaktion neu zu berechnen. Eine geeignete Zeitskala der Modellexperimente LDS ist die gemittelte Sprungzahl

$$n_{1L} = \frac{1}{N'_{1L}} \sum_{i=1}^{N'_{1L}} n_{1L}^{(i)} \quad (3.6)$$

der  $L_1$ , die durch Mittelung über diejenigen  $N'_{1L} L_1$ , die niemals an ein zweite  $L_1$  gebunden waren, entsteht. Durch dieses Vorgehen wird gewährleistet, daß man mittels Gl. (1.8) sofort zu einer physikalischen Zeitskala übergehen kann.  $n_{1L}$  hängt gemäß

$$\Gamma_{2L} n_{1L} = \Gamma_{1L} n_{2L} \quad (3.7)$$

mit der gemittelten  $L_2$ -Sprungzahl  $n_{2L}$  zusammen.

<sup>16</sup> Eine  $L_2$  wird ausgeschieden, sobald eine der beiden  $L_1$  auf einen Gitterplatz von  $S$  springt.

### 3.2 Ergebnisse von Modell LDS

Parameter der Modellexperimente LDS enthält Tab. 5. Sie sind auf die Verhältnisse bei kfz Me-

Variante	$10^3 \cdot C_{1L}^0$	$2 \cdot 10^3 \cdot C_{2L}^0$	$\Gamma_{1L}$	$\Gamma_{2L}$	$\Gamma_{2L}^{(Z)}$
LDS <sub>1</sub>	8,72	1,28	1	20	0,05
LDS <sub>2</sub>	8,72	1,28	1	100	0,01
LDS <sub>3</sub>	8,72	1,28	1	500	0,01
LDS <sub>4</sub>	8,84	1,16	1	2000	0,01
LDS <sub>5</sub>	8,84	1,16	1	500	0,2
LDS <sub>6</sub>	8,84	1,16	1	500	1

Tab. 5. Parameter der Varianten von Modell LDS;  $N_A = 7812$ ,  $Z_s = 141$ ,  $C_g^0 = C_{1L}^0 + 2 C_{2L}^0 = 10^{-2}$ .

tallen zugeschnitten, wo die  $L_2$  wesentlich beweglicher ist als die  $L_1$  (vgl. <sup>17</sup>). Wir messen die Sprunghäufigkeiten  $\Gamma_{1L}$ ,  $\Gamma_{2L}$  sowie die Zerfallswahrscheinlichkeit  $\Gamma_{2L}^{(Z)}$  in Einheiten  $\Gamma_{1L}$ . Die Anfangskonzentration  $C_{1L}^0$  ist diejenige Konzentration von  $L_2$ , die bei Erzeugung einer statistischen Anfangsverteilung von  $L_1$  zufällig entsteht.

Ergebnisse der Varianten LDS<sub>3</sub> bis LDS<sub>6</sub> enthält die Abb. 7. Die Ausscheidung erfolgt nach einer Reaktion zweiter Ordnung, deren Reaktionskonstante  $K_{LDS}$  von der Variante abhängt. Komplizierter liegen die Verhältnisse bei LDS<sub>1</sub> und LDS<sub>2</sub>, wie die Analyse dies für Variante LDS<sub>2</sub> in Abb. 8 zeigt.

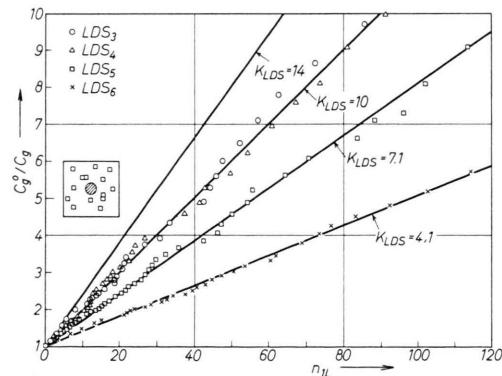


Abb. 7. Ausscheidung von Einfach- und Doppelleerstellen an einer Senke in einem kfz Modellkristall ( $N_A = 7812$ ,  $Z_s = 141$ ). Reaktion zweiter Ordnung.

Weitere Resultate enthält Tab. 6.  $\gamma_{1L}$  ist der Anteil von Gitterlücken, die als  $L_1$  ausgeschieden werden;  $\gamma_{2L}$  derjenige, der in Form von  $L_2$  ausgeschie-

<sup>17</sup> Siehe z. B.: A. SEEGER u. D. SCHUMACHER, Lattice Defects in Quenched Metals, herausgegeben von R. M. J. COTTETTILL, M. DOYAMA, J. J. JACKSON u. M. MESHII, Academic Press Inc., New York 1965.

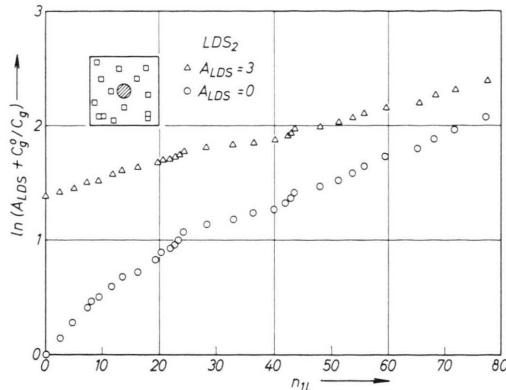


Abb. 8. Ausscheidung von Einfach- und Doppel leerstellen an einer Senke in einem kfz Modellkristall ( $N_A=7812, Z_s=141$ ). Quadratisch plus lineares Zerfallsgesetz.

den wird. In allen Varianten werden über 75% der Gitterlücken als  $L_2$  in die Senke transportiert, obwohl in jedem Zeitpunkt der Ausscheidung  $C_{1L} \gg C_{2L}$  gilt. Die Größen  $\gamma_{1L}$  und  $\gamma_{2L}$  können einer reaktionskinetischen Behandlung nicht entnommen werden.

Variante	$K$	$\gamma_{1L}$	$\gamma_{2L}$	$K_{LDS}$
LDS <sub>1</sub>	4,25	0,233	0,767	
LDS <sub>2</sub>	12,75	0,148	0,852	
LDS <sub>3</sub>	13,8	0,127	0,873	10
LDS <sub>4</sub>	13,93	0,091	0,909	10
LDS <sub>5</sub>	10,22	0,197	0,803	7,1
LDS <sub>6</sub>	4,93	0,114	0,866	4,1

Tab. 6. Vergleich von Reaktionskinetik und Modell LDS;  $K=B/n_{MC, 1L}$ .

### 3.3 Vergleich mit Ratengleichungen

Eine reaktionskinetische Behandlung des beschriebenen Modells haben DAMASK und DIENES<sup>1</sup> versucht. Die Ratengleichungen lassen sich in der folgenden Weise anschreiben:

$$\frac{dC_{1L}}{dn_{1L}} = -14 C_{1L}^2 + \frac{1}{n_{MC, 1L}} C_{1L}, \quad (3.8)$$

$$\frac{dC_{2L}}{dn_{1L}} = 7 C_{1L}^2 - \frac{\Gamma_{2L}^{(Z)}}{\Gamma_{1L}} C_{2L} - \frac{1}{n_{MC, 2L}} \cdot \frac{\Gamma_{2L}}{\Gamma_{1L}} C_{2L}. \quad (3.9)$$

Dabei ist  $n_{MC, 1L}$  die mittlere Sprungzahl der  $L_1$  und  $n_{MC, 2L}$  diejenige der  $L_2$ . Variante LS<sub>30</sub> von Modell LS entnimmt man  $n_{MC, 1L} = 230$ . Außerdem gilt

$$n_{MC, 2L} = 4 n_{MC, 1L}. \quad (3.10)$$

Die Abnahme der Gesamtkonzentration

$$C_g = C_{1L} + 2 C_{2L} \quad (3.11)$$

ist durch

$$\frac{dC_g}{dn_{1L}} = -\frac{1}{n_{MC, 1L}} \cdot C_{1L} - \frac{1}{2 n_{MC, 1L}} \cdot \frac{\Gamma_{2L}}{\Gamma_{1L}} C_{2L} \quad (3.12)$$

gegeben.

Eine geschlossene Lösung dieses nichtlinearen Systems von Differentialgleichungen erster Ordnung ist nicht möglich. Man muß sich mit der Diskussion von Näherungslösungen begnügen. Wir greifen zwei der interessantesten Grenzfälle heraus und vergleichen sie mit Modellexperimenten:

#### a) Quadratischer plus linearer Zerfall

Einen wichtigen Spezialfall erhält man, wenn man die „steady-state“-Bedingung  $dC_{2L}/dn_{1L} = 0$  zugrunde legt. Sie besagt, daß genau so viel  $L_2$  neu gebildet werden wie durch Zerfall und Ausscheidung verloren gehen. Als Reaktionsgleichung ergibt sich für  $C_g$  ( $C_g \approx C_{1L}$ )

$$\frac{dC_g}{dn_{1L}} = -\frac{1}{n_{MC, 1L}} (C_g + B C_g^2) \quad (3.13)$$

mit einem quadratischen und einem linearen Teil mit einem quadratischen und einem linearen Term in  $C_g$ , wobei

$$B = 14 \frac{\Gamma_{2L}/4 \Gamma_{1L}}{\Gamma_{2L}^{(Z)}/\Gamma_{1L} + \Gamma_{2L}/4 n_{MC, 1L} \Gamma_{1L}} \quad (3.14)$$

gilt. Die Integration liefert mit  $A = B C_g^0$

$$\ln\left(\frac{C_g^0}{C_g} + A\right) = \frac{1}{n_{MC, 1L}} n_{1L} + \ln(1 + A). \quad (3.15)$$

Qualitative Übereinstimmung mit Gl. (3.15) zeigt die Kinetik der Varianten LDS<sub>1</sub> und LDS<sub>2</sub>. Abb. 8 möge für LDS<sub>2</sub> diese Behauptung belegen. Vergleichsweise geringe Beweglichkeit der  $L_2$  ( $100 \Gamma_{1L} > \Gamma_{2L} > \Gamma_{1L}$ ) ist, man vergleiche Tab. 5, die Bedingung des Zustandekommens eines quadratisch plus linearen Zufallsgesetzes. Ein quantitativer Unterschied zwischen Modellexperiment und Gl. (3.15) zeigt sich darin, daß  $A_{LDS} < A$  gilt.

#### b) Quadratischer Zerfall

Erfolgt die  $L_2$ -Bewegung sehr viel schneller als die Wanderung der  $L_1$  ( $\Gamma_{2L} > 100 \Gamma_{1L}$ ), so läßt sich aus den Gln. (3.8) und (3.9) ein quadratischer Zerfall (Reaktion zweiter Ordnung) der Gitterlückenübersättigung gemäß

$$\frac{dC_g}{dn_{1L}} = -K C_g^2 \quad (3.16)$$

ableiten mit der Reaktionskonstante

$$K = 14 \frac{\Gamma_{2L}/4 \Gamma_{1L} n_{MC, 1L}}{\Gamma_{2L}^{(Z)}/\Gamma_{1L} + \Gamma_{2L}/4 \Gamma_{1L} n_{MC, 1L}}. \quad (3.17)$$

Die Varianten  $LDS_3$  bis  $LDS_6$  (Abb. 7) sind Beispiele für einen in Modellexperimenten beobachteten quadratischen Zerfall. Die Reaktionskonstante hingegen wird vom reaktionskinetischen Ansatz nicht richtig wiedergegeben.  $K_{LDS} = 10$  stellte für sämtliche Varianten eine obere Grenze dar. Obwohl von  $LDS_3$  nach  $LDS_4$  die Beweglichkeit der  $L_2$  vervierfacht wurde (bei Beibehaltung aller übrigen Parameter), ergab sich keine weitere Steigerung von  $K_{LDS}$  mehr.

Qualitativ richtig wiedergegeben wird der Einfluß des  $L_2$ -Zerfalls durch Gl. (3.17) (s. Tab. 6). Zunehmende Zerfallswahrscheinlichkeit ( $LDS_3 \rightarrow LDS_5 \rightarrow LDS_6$ ) verkleinert  $K_{LDS}$ . Jedoch ist in jedem Falle die reaktionskinetisch vorhergesagte Reaktionskonstante größer als diejenige, die sich aus den physikalisch realistischeren Modellexperimenten ergibt ( $K_{LDS} < K$ ). Diese Aussage gilt sowohl für quadratischen als auch für quadratisch plus linearen Zerfall.

Herrn Professor Dr. A. SEEGER danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle Diskussionen herzlich.

## Zufallswege und Reaktionen atomarer Gitterfehler in Modellkristallen

### II. Rekombination von Zwischengitteratomen und Leerstellen \*

HELMUT MEHRER

Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart  
und Institut für Physik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforsch. **24 a**, 367—376 [1969]; eingegangen am 15. November 1968)

Random walks and reactions of point defects in face-centered cubic lattices have been simulated by means of a Monte-Carlo method described in the preceding paper (I). In this paper the method is applied to the recombination of vacancies and interstitials. Equal or different numbers as well as random or correlated initial distribution of vacancies and interstitials are considered. The interaction between the defects is taken into account by a model for the pair volume surrounding a vacancy.

In Teil I<sup>1</sup> wurde ein Monte-Carlo-Verfahren zur Simulation der Erholungskinetik atomarer Gitterfehler beschrieben und auf die Ausscheidung von leeren Gitterplätzen angewendet. Seine Vorteile gegenüber Ratengleichungen und Diffusionstheorie wurden diskutiert. Beispielsweise gestattet die Methode eine exakte Behandlung der Zufallswege in einem Kristallgitter und berücksichtigt Fluktuationseffekte der Defektverteilung automatisch.

Der vorliegende Teil II ist der Behandlung der Rekombination von Zwischengitteratomen (Z) und Leerstellen ( $L_1$ ) in kubisch-flächenzentrierten Modellkristallen gewidmet.

Dabei soll generell vorausgesetzt werden, daß die  $L_1$  unbeweglich sind. Diese Annahme bedeutet so lange keinen Verlust an Allgemeinheit, wie man unkorrelierte Bewegungen betrachtet, da sich dann die

Einzelbeweglichkeiten einfach addieren würden. Zudem trifft sie auf die Verhältnisse bei Metallen sehr gut zu, wo sich in allen untersuchten Fällen die Wanderungsenergie der Z kleiner als diejenige der  $L_1$  erwies.

Die Umgebung einer  $L_1$  teilen wir in drei Bereiche ein:

1. Bei kleinen Abständen ist das von  $L_1$  und Z gebildete Frenkel-Paar instabil. Spontane Rekombination führt zu seiner Vernichtung. Die Gesamtheit aller instabilen Zwischengitterplätze in der Umgebung einer  $L_1$  bezeichnen wir als *Annihilationsvolumen*. Rechnungen von GIBSON et al.<sup>2</sup> führten für ein auf Cu zugeschnittenes Modell auf einen Wert von  $\alpha_0 = 71$  instabilen Plätzen. Mit einem ähnlichen Modell für Ni fand JOHNSON<sup>3</sup>  $\alpha_0 = 32$ . Die Analyse der Bestrahlungserholung<sup>4</sup> führte für Cu

\* Dissertation, Teil II, Universität Stuttgart 1968.

<sup>1</sup> H. MEHRER, Z. Naturforsch. **24 a**, 358 [1969]; voranstehende Arbeit. Im folgenden mit I bezeichnet. Siehe auch:

JüL-Conf 2 (Vol. II) 1968 (S. 643).

<sup>2</sup> J. G. GIBSON, A. N. GOLAND, M. MILGRAM u. G. H. VINEYARD, Phys. Rev. **120**, 1229 [1960].

<sup>3</sup> R. A. JOHNSON, Phys. Rev. **145**, 423 [1966].

<sup>4</sup> G. BURGER, H. MEISSNER u. W. SCHILLING, Phys. Status Solidi **4**, 281 [1964].