

ableiten mit der Reaktionskonstante

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

Die Varianten LDS<sub>3</sub> bis LDS<sub>6</sub> (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 LSD<sub>3</sub> nach LDS<sub>4</sub> die Beweglichkeit der L<sub>2</sub> vervierfacht wurde (bei Beibehaltung aller übrigen Parameter), ergab sich keine weitere Steigerung von  $K_{LDS}$  mehr.

Qualitativ richtig wiedergegeben wird der Einfluß des L<sub>2</sub>-Zerfalls durch Gl. (3.17) (s. Tab. 6). Zunehmende Zerfallswahrscheinlichkeit (LDS<sub>3</sub> → LDS<sub>5</sub> → LDS<sub>6</sub>) 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 Vorzüge gegenüber Ratengleichungen und Diffusionstheorie wurden diskutiert. Beispielsweise gestattet die Methode eine exakte Behandlung der Zufallswege in einem Kristallgitter und berücksichtigt Fluktuations-effekte der Defektverteilung automatisch.

Der vorliegende Teil II ist der Behandlung der Rekombination von Zwischengitteratomen (Z) und Leerstellen (L<sub>1</sub>) in kubisch-flächenzentrierten Modellkristallen gewidmet.

Dabei soll generell vorausgesetzt werden, daß die L<sub>1</sub> unbeweglich sind. Diese Annahme bedeutet solange 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<sub>1</sub> erwies.

Die Umgebung einer L<sub>1</sub> teilen wir in drei Bereiche ein:

1. Bei kleinen Abständen ist das von L<sub>1</sub> und Z gebildete Frenkel-Paar instabil. Spontane Rekombination führt zu seiner Vernichtung. Die Gesamtheit aller instabilen Zwischengitterplätze in der Umgebung einer L<sub>1</sub> 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-Confer 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].



auf größere Werte ( $\alpha_0 \approx 300$ ). Weder  $\alpha_0$  noch die Form des im allgemeinen anisotropen Annihilationsvolumens sind demnach genau bekannt. Es erscheint daher sinnvoll, die Größe des Annihilationsvolumens als Parameter einzuführen.

2. Das Annihilationsvolumen wird umschlossen vom *Paarvolumen*. In Paarvolumen besteht eine Wechselwirkung zwischen  $L_1$  und Z. Die Sprungwahrscheinlichkeit eines Z hängt von seiner jeweiligen Position ab. Der resultierende Zufallsweg ist asymmetrisch (vgl. I).

3. Für hinreichend große Abstände von  $L_1$  und Z bewegt sich das Z vollkommen frei. Sein Zufallsweg ist symmetrisch.

Wir werden zunächst in den Abschnitten 1 bis 3 (Modelle LZ, LZU, LZK) eine weitreichende Wechselwirkung zwischen den  $L_1$  und Z außer Acht lassen, hingegen verschiedene Größen und Gestalt des Annihilationsvolumens ins Auge fassen. Abschnitt 1 beinhaltet einen ausführlichen Vergleich mit der WAITESchen Theorie<sup>5</sup> einer diffusionsgehemmten, bimolekularen Reaktion, wobei von einer statistischen Anfangsverteilung von  $L_1$  und Z gleicher Konzentration ausgegangen wird (Modell LZ). In Abschnitt 2 wird die Voraussetzung gleicher Ausgangskonzentrationen fallen gelassen, jedoch weiterhin eine statistische Anfangsverteilung vorausgesetzt (Modell LZU). Der Einfluß einer korrelierten Anfangsverteilung ist Gegenstand der Untersuchungen des dritten Abschnitts (Modell LZK). Schließlich wird in Abschnitt 4 versucht, die Wechselwirkung von  $L_1$  und Z innerhalb eines Paarvolumens modellmäßig zu erfassen und ihren Einfluß auf die Kinetik zu diskutieren (Modell LZW).

Alle Untersuchungen werden an kubisch-flächenzentrierten, würfelförmigen Modellkristallen durchgeführt ( $N_A$  Gitterplätze). Als Randbedingungen wählen wir die in I beschriebenen periodischen Randbedingungen.

## 1. Rekombination nach statistischer Anfangsverteilung

### 1.1 Modell LZ

Im Modellkristall wird eine statistische Verteilung von  $L_1$  und Z durch Zufallsmarkierung von  $N_{1L}^0$  Gitterplätzen und  $N_Z^0$  Zwischengitterplätzen vorgegeben. Wir wählen in Modell LZ gleiche Konzentra-

tion der Reaktionspartner, also  $N_{1L}^0 = N_Z^0$ . Symmetrische Zufallswege der Z wurden mit Hilfe von Pseudozufallszahlen simuliert. Gelangt ein Z im Laufe seines Zufallsweges auf einen Zwischengitterplatz, der sich im Annihilationsvolumen irgend einer  $L_1$  befindet, so tritt spontane Rekombination ein. Für das Annihilationsvolumen machen wir verschiedene Annahmen, wobei aber stets vorausgesetzt wird, daß es kubische Symmetrie besitzt:

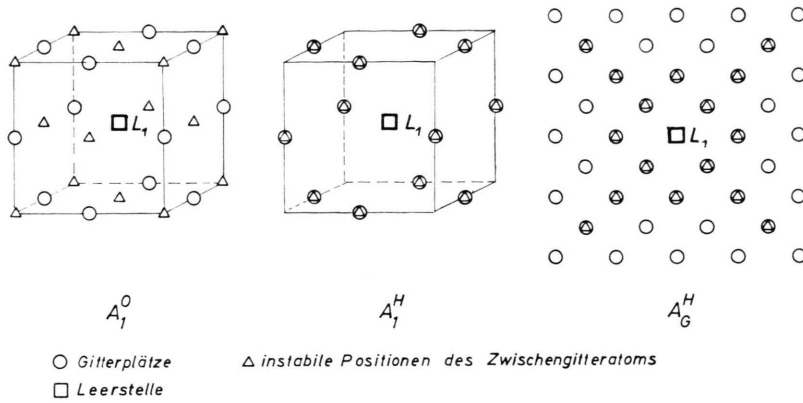
- $A_1^0$ : Würfel mit der Kantenlänge  $a$  um die  $L_1$ . Zwischengitterplätze sind die Oktaederlücken;  $\alpha_0 = 14$  (s. Abb. 1).
- $A_2^0$ : Würfel mit der Kantenlänge  $2a$  um die  $L_1$ . Zwischengitterplätze sind die Oktaederlücken;  $\alpha_0 = 64$ .
- $A_3^0$ : Würfel mit der Kantenlänge  $3a$  um die  $L_1$ . Zwischengitterplätze sind die Oktaederlücken;  $\alpha_0 = 197$ .
- $A_1^H$ : Würfel mit der Kantenlänge  $a$  um die  $L_1$ . Zwischengitterplätze und Gitterplätze sind identisch; dies gilt formal für das Z in der Hantellage ( $Z_H$ ), da der Schwerpunkt von  $Z_H$  ein regulärer Gitterplatz ist;  $\alpha_0 = 12$  (s. Abb. 1).
- $A_2^H$ : Würfel mit der Kantenlänge  $2a$  um die  $L_1$ . Zwischengitterplätze und Gitterplätze identisch;  $\alpha_0 = 63$ .
- $A_G^H$ : Annihilationsvolumen nach GIBSON et al.<sup>2</sup>. Dieses Annihilationsvolumen ist stark anisotrop (siehe Abb. 1). Zwischengitterplätze und Gitterplätze sind identisch;  $\alpha_0 = 75$ .

Je nach der Größe des Annihilationsvolumens und der  $L_1$ -Konzentration wird im Modellkristall eine mehr oder weniger starke Überlappung verschiedener Annihilationsvolumina eintreten. Gelangt ein Z in ein derartiges Überlappungsgebiet, so bleibt es dem Zufall überlassen, mit welcher der  $L_1$  die Rekombination eintritt. Eine Wechselwirkung der  $L_1$  untereinander sowie der Z untereinander wollen wir vernachlässigen.

### 1.2 Ergebnisse von Modell LZ

Rekombinationsexperimente wurden in Modellkristallen von  $N_A = 113\,490$ ,  $34\,460$  und  $4630$  Gitterplätzen durchgeführt, so daß die Anfangskonzentration in weiten Grenzen zwischen  $C^0 = 1,47 \cdot 10^{-2}$  und  $C^0 = 8,3 \cdot 10^{-4}$  variiert werden konnte. Zwar erlaubt damit allein der größte Kristall die Verwendung realistischer Defektkonzentrationen, jedoch

<sup>5</sup> T. R. WAITE, Phys. Rev. **107**, 463 [1957].


 Abb. 1. Annihilationsvolumina  $A_1^0$  und  $A_1^H$  sowie ein (100)-Schnitt durch das von GIBSON et al.<sup>2</sup> berechnete Annihilationsvolumen  $A_G^H$ .

zeigt die gute Übereinstimmung der Resultate verschiedener Modellkristalle, daß der Einfluß der Randbedingungen vernachlässigbar ist (siehe auch I.1.3).

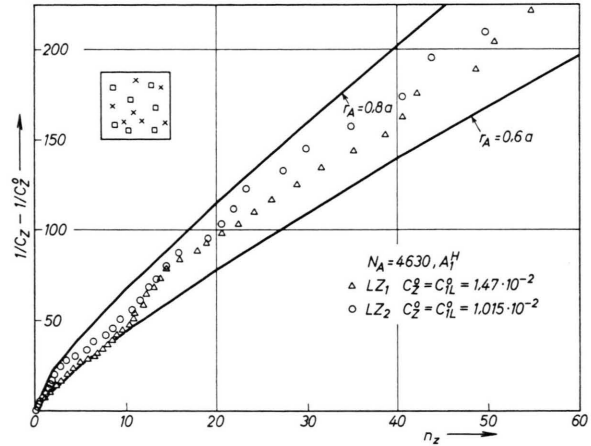
Wir geben einen Ausschnitt der Ergebnisse in drei Abbildungen wieder, wobei als Abszisse stets die gemittelte Sprungzahl  $n_Z$  unrekombinierter Z als Ordinate der Größe

$$\frac{1}{C_Z} - \frac{1}{C_Z^0} = \frac{N_A}{N_Z} - \frac{N_A}{N_Z^0} \quad (1.1)$$

aufgetragen ist.

Ergebnisse für den kleinsten Modellkristall ( $N_A = 4630$ ) und das Annihilationsvolumen  $A_1^H$  sind in Abb. 2 dargestellt. Die beiden Kurven unterscheiden sich durch die Anfangskonzentration. Ergebnisse für  $N_A = 34460$  Gitterplätze und die Annihilationsbereiche  $A_1^H$ ,  $A_2^H$  und  $A_G^H$  zeigt Abb. 3. Schließlich enthält Abb. 4 die Resultate, die unter Verwendung der

Annihilationsvolumina  $A_1^0$ ,  $A_2^0$  und  $A_3^0$  mit dem größten Modellkristall von  $N_A = 113490$  Atomen erhalten wurden. Eine Zusammenstellung sämtlicher Varianten des Modells entnimmt man Tab. 1.


 Abb. 2. Rekombination in einem Modellkristall von 4630 Gitterplätzen. Waite-Kinetik für  $r_A = 0,6 a$  und  $0,8 a$ .

Variante	$N_A$	$C_Z^0$	Annihilationsvol.	$r_A^K [a]$	$r_A^{MC} [a]$
LZ <sub>1</sub>	4630	$1,47 \cdot 10^{-2}$	$A_1^H$	0,895	0,68
LZ <sub>2</sub>	4630	$1,015 \cdot 10^{-2}$	$A_1^H$	0,895	0,7
LZ <sub>3</sub>	4630	$1,81 \cdot 10^{-2}$	$A_1^0$	0,93	0,6
LZ <sub>4</sub>	34460	$2,845 \cdot 10^{-3}$	$A_1^H$	0,895	0,71
LZ <sub>5</sub>	34460	$2,41 \cdot 10^{-3}$	$A_2^H$	1,555	1,3
LZ <sub>6</sub>	34460	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$A_2^0$	1,56	1,1 bis 1,2
LZ <sub>7</sub>	34460	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$A_G^H$	1,654	1,4 bis 1,45
LZ <sub>8</sub>	113490	$8,72 \cdot 10^{-4}$	$A_1^0$	0,93	0,7
LZ <sub>9</sub>	113490	$8,63 \cdot 10^{-4}$	$A_2^0$	1,56	1,1 bis 1,25
LZ <sub>10</sub>	113490	$8,28 \cdot 10^{-4}$	$A_3^0$	2,27	1,8 bis 1,9
LZ <sub>11</sub>	113490	$8,72 \cdot 10^{-4}$	$A_1^H$	0,895	0,72
LZ <sub>12</sub>	113490	$8,40 \cdot 10^{-4}$	$A_2^H$	1,555	1,3

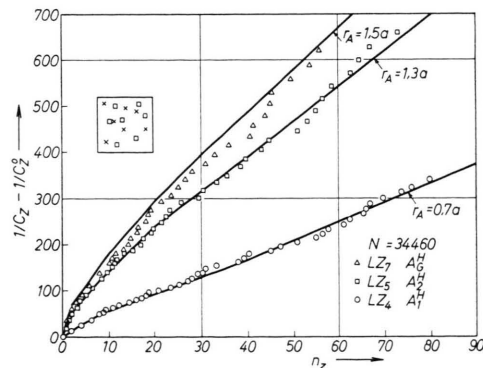
 Tab. 1. Anfangskonzentrationen  $C_Z^0$ , Annihilationsvolumina und Einfangradien  $r_A^K$  und  $r_A^{MC}$  für die Varianten des Modells LZ.


Abb. 3. Rekombination für verschiedene Annihilationsvolumina in einem Modellkristall von 34460 Gitterplätzen. Waite-Kinetik für 3 verschiedene Einfangradien.

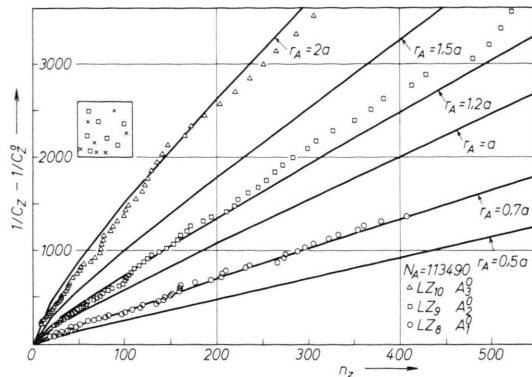


Abb. 4. Rekombination für verschiedene Annihilationsvolumina in einem Modellkristall von 113 490 Gitterplätzen. Waite-Kinetik für verschiedene Einfangradien.

### 1.3 Vergleich mit der Reaktionskinetik und der Waite'schen Theorie

Für die Rekombination von Z und L<sub>1</sub> liefert die Reaktionskinetik

$$\frac{dC_Z}{dn_Z} = -\alpha(s_0^2/6a^2) C_Z C_{1L}, \quad (1.2)$$

wobei  $\alpha$  den Einfangquerschnitt,  $s_0$  die Länge des Sprungvektors und  $a$  die Gitterkonstante bedeutet. Für  $C_Z = C_{1L}$  führt Gl. (1.2) auf eine reine Reaktion zweiter Ordnung.

Eine Verbesserung des reaktionskinetischen Ansatzes gibt die Waite'sche Theorie<sup>5</sup>. Für die Rekombination einer anfänglich homogenen Verteilung erhält Waite

$$\frac{1}{C_Z} - \frac{1}{C_Z^0} = \frac{4}{3}\pi(r_A/a) n_Z + 32(\pi/12)^{1/2}(r_A/a)^2 n_Z^{1/2}; \quad (1.3)$$

$r_A$  ist der sogenannte Einfangradius und  $a$  die kubische Gitterkonstante. Bei großen gemittelten Sprungzahlen  $n_Z \gg (48/\pi)(r_A/a)^2$  stimmt Gl. (1.3) mit Gl. (1.2) überein, wenn man die Identifizierung

$$\alpha = (8a/s_0^2)\pi r_A \quad (1.4)$$

vornimmt. Hingegen treten bei kleinen gemittelten Sprungzahlen Abweichungen von der Reaktionsordnung 2 auf.  $r_A$  ist ein freier Parameter der Theorie, der durch Anpassung an Modellexperimente bestimmt werden kann.

In den Abb. 2, 3 und 4 ist außer den Modellexperimenten auch die Waite-Kinetik Gl. (1.3) mit dem Einfangradius als Parameter angegeben. Ein Vergleich mit den Monte-Carlo-Daten läßt folgende Schlußfolgerungen zu:

1. Modellexperimente und Waite'sche Theorie liefern qualitativ übereinstimmende Resultate. Hingegen gibt die Reaktionskinetik das Verhalten bei kleinen Sprungzahlen nicht richtig wieder (siehe die Abb. 2 und 3).

2. Aus den Modellexperimenten kann für jede Variante ein Modelleinfangradius<sup>6</sup>  $r_A^{MC}$  ermittelt werden. Er ist in einer Rubrik der Tab. 1 aufgeführt. Ordnet man jedem Annihilationsvolumen eine volumengleiche Einkugelfunktion vom Radius

$$r_A^K = \left(\frac{3\alpha_0}{4\pi}\Omega\right)^{1/3} \quad (1.5)$$

zu ( $\Omega$  ist das Atomvolumen), so gilt für sämtliche Varianten  $r_A^K > r_A^{MC}$ . Diese Diskrepanz ist nicht die alleinige Folge der Überlappung der Annihilationsvolumina. Man erkennt dies am deutlichsten an den Varianten LZ<sub>1</sub>, LZ<sub>4</sub> und LZ<sub>11</sub>. Die Überlappung macht sich zwar beim kleinsten Modellkristall in einer Erniedrigung von  $r_A^{MC}$  bemerkbar. Andererseits ist bei Variante LZ<sub>11</sub> die Überlappung praktisch vernachlässigbar, da nur maximal  $N_{1L}^0 \alpha_0 = 1200$  instabile Plätze gegenüber 113 490 Gitterplätzen des Modellkristalls vorhanden sind. Trotzdem liegt  $r_A^{MC}$  um 25% unter  $r_A^K$ .

3. Aus dem Bisherigen geht bereits hervor, daß man aus den Modellexperimenten nur Mittelwerte für  $r_A^{MC}$  erhält. Infolge Überlappung ergibt sich eine zwar relativ geringe, in der Waite'schen Theorie jedoch nicht enthaltene Konzentrationsabhängigkeit. Die Konsequenz für die Kinetik zeigt am deutlichsten Abb. 4, deren Varianten realistische Konzentrationen erreichen. Zumindest LZ<sub>9</sub> und LZ<sub>10</sub> weichen mit abnehmender Konzentration deutlich von der Waite-Kinetik ab. Durch diesen Effekt wird die Krümmung der Waite'schen Kurve teilweise kompensiert. Dadurch kommt über weite Konzentrationsbereiche praktisch reine Reaktion zweiter Ordnung zustande.

## 2. Rekombination bei ungleicher Konzentration von Leerstellen und Zwischengitteratomen (Modell LZU)

Die Bedingung gleicher Konzentrationen wird in Strenge nur selten erfüllt sein. Zwar werden bei Bestrahlung mit energiereichen Teilchen L<sub>1</sub> und Z in gleicher Anzahl erzeugt. Jedoch wird häufig ein Teil der gebildeten Defekte von Verunreinigungen

<sup>6</sup> Wir bezeichnen den für eine bestimmte Variante durch Vergleich mit Gl. (1.2) ermittelten Einfangradius als Modelleinfangradius  $r_A^{MC}$ , um ihn von  $r_A^K$  zu unterscheiden.



eingefangen oder er bildet Agglomerate und steht dann für die Rekombination nicht mehr zur Verfügung. Bei der plastischen Verformung werden  $L_1$  und  $Z$  ohnehin nicht in genau gleichen Konzentrationen erzeugt.

Der Einfluß des Verhältnisses der Anfangskonzentrationen  $p = C_{1L}^0/C_Z^0$  soll daher Gegenstand der folgenden Untersuchungen sein. Dabei genügt es, Modellexperimente für  $p > 1$  durchzuführen. Wäre  $C_Z^0 > C_{1L}^0$ , so müßte man lediglich  $p = C_Z^0/C_{1L}^0$  setzen. Die Zahl der möglichen Rekombinationen wird nämlich, wie bereits NIHOUL und STALS<sup>7</sup> bemerkt haben, stets durch den in kleinerer Konzentration vorhandenen und nicht durch den beweglicheren Defekt bestimmt.

Wir gehen aus von einer statistischen Anfangsverteilung in einem Modellkristall mit  $N_A = 34\,460$ , wobei möglichst für alle Varianten ein konstantes  $C_{1L}^0$  angestrebt wird.  $C_Z^0$  durchläuft die in Tab. 2 angegebenen Werte. Annihilationsvolumen ist  $A_2^0$  (siehe 1.1).

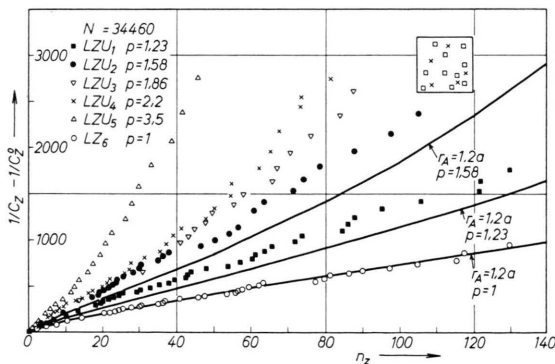


Abb. 5. Rekombination ungleicher Konzentrationen in einem Modellkristall von 34 460 Gitterplätzen. Waite-Kinetik für die Fälle  $p=1, 1,23$  und  $1,58$ .

Eine Analyse der Monte-Carlo-Daten ist in den Abb. 5 und 6 enthalten. Es wurde die übliche Auftragung zur Prüfung auf Reaktionsordnung 2

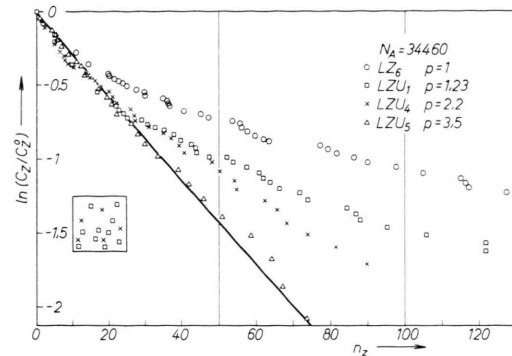


Abb. 6. Rekombination ungleicher Konzentrationen in einem Modellkristall von 34 460 Gitterplätzen. Reaktion erster Ordnung für Variante  $LZU_5$ .

bzw. 1 angewendet. Für  $p > 1$  ist die Reaktionsordnung keine Konstante. Sie variiert mit fortschreitender Reaktion von 2 nach 1 (siehe auch NIHOUL und STALS<sup>7</sup>). Es lassen sich jedoch 2 Grenzfälle unterscheiden:

1. Reaktion zweiter Ordnung ergibt sich nach Ausweis von Abb. 5 für die Varianten  $LZU_1$  und  $LZU_2$ , sofern man den nicht wiedergegebenen „Schwanz“ der Kurven ( $C_Z < C_Z^0/10$ ) außer Acht läßt. Man kann somit, solange sich die Anfangskonzentrationen nicht um mehr als 50% unterscheiden, an Hand der Reaktionsordnung allein nicht entscheiden, ob der Fall  $p=1$  oder  $p \neq 1$  vorliegt. Bei der Bestimmung des Einfangradius aus Gl. (1.4) ist daher Vorsicht am Platze. Bei scheinbarer Reaktion zweiter Ordnung können um den Faktor 2 bis 3 zu große Einfangradien vorgetäuscht werden, wenn die Bedingung gleicher Konzentrationen nicht erfüllt ist.

2. Reaktion erster Ordnung findet man, wenn die Reaktionspartner in stark unterschiedlichen Konzentrationen (in Abb. 6 für  $p \geq 3,5$ ) vorliegen. Es kann eine mittlere Sprunghöhe definiert werden. Sie ist durch die Konzentration des überschüssigen Defekts bestimmt. (Für  $LZU_5$  beträgt sie nach Abb. 6 ca. 35 Sprünge.)

	$LZ_6$	$LZU_1$	$LZU_2$	$LZU_3$	$LZU_4$	$LZU_5$
$C_Z^0$	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,855 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$9,28 \cdot 10^{-4}$
$C_{1L}^0$	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$3,45 \cdot 10^{-3}$	$3,19 \cdot 10^{-3}$	$3,25 \cdot 10^{-3}$
$p$	1	1,23	1,58	1,86	2,20	3,50

Tab. 2. Anfangskonzentrationen und Konzentrationsverhältnis  $p$  der Varianten von Modell  $LZU$ .

<sup>7</sup> J. NIHOUL u. L. STALS, Phys. Status Solidi **17**, 295 [1966].

Aus der Waiteschen Theorie<sup>5</sup> entnimmt man für den Fall ungleicher Konzentrationen

$$\frac{1}{C_Z} = \frac{1}{C_Z^0} \cdot \frac{1}{p-1} \{p \exp[K_1 n_Z + K_2 n_Z^{1/2}] - 1\} \quad (2.1)$$

mit  $K_1 = \frac{4}{3} \pi (r_A/a) C_Z^0 (p-1), \quad (2.2)$

$$K_2 = (32\sqrt{\pi}/\sqrt{12}) (r_A/a)^2 C_Z^0 (p-1). \quad (2.3)$$

Ein Vergleich von Gl. (2.1) mit den Varianten LZU<sub>1</sub> und LZU<sub>2</sub> ist in Abb. 5 durchgeführt, wobei der Berechnung der aus LZ<sub>6</sub> ermittelte Wert des Modell-einfangradius von 1,2 *a* zugrundegelegt wurde. Während LZ<sub>6</sub> die Waite-Kinetik Gl. (1.3) gleicher Konzentrationen (*p* = 1) bestätigt, ist die Übereinstimmung bei LZU<sub>1</sub> und LZU<sub>2</sub> mit Gl. (2.1) weniger gut. Sie ließe sich nur dann verbessern, wenn man die physikalisch unrealistische Annahme machen würde, daß für *p* > 1 ein größerer Einfangradius maßgebend wäre als für *p* = 1.

### 3. Rekombination nach korrelierter Anfangsverteilung (Modell LZK)

Den bisherigen Untersuchungen lag stets zugrunde, daß L<sub>1</sub> und Z zu Beginn des Modellexperimentes statistisch im Gitter verteilt sind. Diese Annahme trifft auf Defektverteilungen, die durch Bestrahlung mit energiereichen Teilchen erzeugt werden, nicht zu.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse nach Elektronenbestrahlung mit nicht zu hohen Bestrahlungsenergien. Dabei werden L<sub>1</sub> und Z durch Verlagerungsstöße in Paaren erzeugt. Wir werden in diesem Abschnitt vereinfachend Anfangsverteilungen einheitlicher Paardistanz *r*<sub>LZ</sub> voraussetzen, *r*<sub>LZ</sub> jedoch von Variante zu Variante variieren. Kompliziertere Abstandsverteilungen könnten jedoch mit der Simulationsmethode jederzeit behandelt werden.

Die Untersuchungen wurden an Modellkristallen von 34 460 und 113 490 Atomen durchgeführt. Hierin geben wir eine statistische Verteilung von *N*<sup>0</sup> Frenkel-Paaren durch Zufallsmarkierung der L<sub>1</sub>-Orte **r**<sub>1L</sub><sup>(i)</sup> und bestimmen die Positionen **r**<sub>Z</sub><sup>(i)</sup> der Z mit Hilfe von Pseudozufallszahlen *h* aus der Gleichung

$$\mathbf{r}_Z^{(i)} = \mathbf{r}_{1L}^{(i)} + \Delta \cdot \mathbf{s} [h]. \quad (3.1)$$

$\Delta$  hängt mit dem Paarabstand gemäß  $r_{LZ} = \Delta a / \sqrt{2}$  zusammen. **s** [*h*] ist der in I definierte Sprungvektor. Wir nehmen also an, daß die Achse des Frenkel-Paares eine  $\langle 110 \rangle$ -Richtung ist und daß

jede der möglichen Achsenrichtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftritt.

Jede L<sub>1</sub> ist von einem Bereich instabiler Zwischen-gitterplätze umgeben; in allen LZK-Varianten wird als Annihilationsvolumen  $A_2^H$  (siehe Abschnitt 1.1) verwendet.

#### 3.1 Rekombination korrelierter Paare und Verhalten bei kleinen Sprungzahlen

Zu Beginn der Reaktion findet man bei starker Korrelation in erster Linie Rekombinationen korrelierter Paare. Besonders deutlich zeigt dies Variante LZK<sub>4</sub> in Abb. 7, wo der Bruchteil  $\gamma_P$  rekombinierter korrelierter Paare bezogen auf die Gesamtzahl *N*<sup>0</sup> aller Paare wiedergegeben ist. Bei großen Sprungzahlen erreicht  $\gamma_P$  einen konstanten Endwert  $\gamma_P^\infty$ , der für sämtliche Varianten Tab. 3 zu entnehmen ist.

Variante	<i>N</i> <sub>A</sub>	<i>C</i> <sup>0</sup>	<i>r</i> <sub>LZ</sub> · $\sqrt{2}/a$	$\gamma_P^\infty$	<i>n</i> <sub>Z</sub> '	<i>f</i> <sub>0</sub>
LZK <sub>1</sub>	34460	$2,36 \cdot 10^{-3}$	3	0,274		
LZK <sub>2</sub>	34460	$2,36 \cdot 10^{-3}$	4	0,156		
LZK <sub>3</sub>	34460	$2,36 \cdot 10^{-3}$	5	0,094		
LZK <sub>4</sub>	113490	$8,4 \cdot 10^{-4}$	3	0,432	50	2300
LZK <sub>5</sub>	113490	$8,4 \cdot 10^{-4}$	4	0,196	35	1100
LZK <sub>6</sub>	113490	$8,4 \cdot 10^{-4}$	5	0,130	10	500

Tab. 3. Anfangskonzentration *C*<sup>0</sup>, Paardistanz, Anteil  $\gamma_P^\infty$  der korrelierten Rekombination sowie weitere Größen der Varianten des Modells LZK.

Der Anteil der korrelierten Rekombination am Gesamtumsatz der Reaktion ist um so größer, je kleiner die Paardistanz und je kleiner die Anfangskonzentration *C*<sup>0</sup> ist, da bei kleinem *C*<sup>0</sup> die Wahrscheinlichkeit des Konkurrenzprozesses „Rekombination der L<sub>1</sub> mit einem anderen Z“ geringer wird.

Die Kinetik der Gesamtreaktion läßt sich nach Abb. 8 für kleine Sprungzahlen *n*<sub>Z</sub> < *n*<sub>Z</sub>' durch

$$\frac{1}{C_Z} - \frac{1}{C_Z^0} = K_{LZK} n_Z^{1/2} \quad (3.2)$$

näherungsweise beschreiben, wobei die Konstante *K*<sub>LZK</sub> von der Paardistanz abhängt. Die Sprungzahl *n*<sub>Z</sub>' ist um so größer, je enger die Paardistanz zu Beginn ist. Sie gibt ein Maß dafür, wieviel Sprünge nötig sind, um die anfängliche Korrelation zu zerstören. Ebenfalls ein Wurzelgesetz für das Anlaufverhalten korrelierter Rekombination fand WAITE<sup>8</sup>, wobei er für die anfängliche Paarkorrelationsfunktion eine Gauß-Verteilung und nicht wie wir eine

<sup>8</sup> T. R. WAITE, Phys. Rev. **107**, 471 [1957].

$\Delta$ -Funktion annahm. Ein Wurzelgesetz scheint daher typisch für die Rekombination nach korrelierter Anfangsverteilung zu sein.

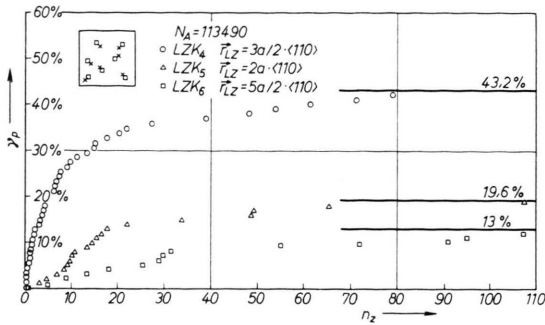


Abb. 7. Anteil korrelierter Paare an der Rekombination für 3 verschiedene Paardistanzen.

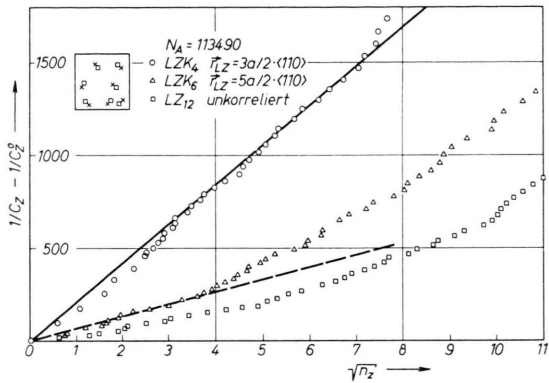


Abb. 8. Wurzelgesetz für die korrelierte Rekombination bei kleinen Sprungzahlen.

### 3.2 Verhalten bei großen Sprungzahlen

Die Kinetik der Gesamtreaktion vergleichen wir in Abb. 9 mit dem Verhalten von Variante LZ<sub>12</sub> des Modells LZ, das die Rekombination nach statistischer Anfangsverteilung beinhaltet. Bei großen Sprungzahlen läßt sich die Rekombination durch

$$\frac{1}{C_Z} - \frac{1}{C_Z^0} = f_0 + \frac{4}{3} \pi (r_A^{\text{MC}}/a) n_Z \quad (3.3)$$

beschreiben.  $r_A^{\text{MC}}$  ist dabei der für LZ<sub>12</sub> ermittelte Einfangradius, den man Tab. 1 entnehmen kann. Seine Bestimmung ist demnach auch bei einer korrelierten Anfangsverteilung möglich, wenn man nur genügend große Sprungzahlen betrachtet. Nachdem einmal die Korrelation zerstört ist, bestimmt allein

der Einfangradius die Rekombinationsrate und die Reaktion mündet in ein reines Verhalten zweiter Ordnung ein. Die Größe  $f_0$  ist ein Maß für die Korrelation zu Beginn der Rekombination. Große Werte bedeuten eine kleine Paardistanz.

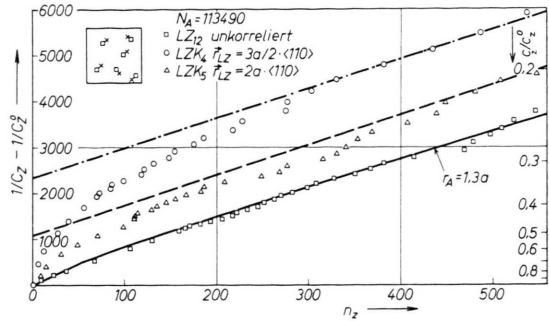


Abb. 9. Reaktion zweiter Ordnung für die Rekombination nach korrelierter Anfangsverteilung bei großen Sprungzahlen.

## 4. Weitreichende Wechselwirkungskräfte bei der Rekombination von Zwischengitteratomen und Leerstellen

Bisher haben wir von einer weitreichenden Wechselwirkung der Defekte abgesehen. Wir haben also angenommen, daß das Zwischengitteratom bis zum Augenblick der Rekombination völlig frei wandert. Daß aber ein Paarvolumen beträchtlicher Größe um die  $L_1$  herum existieren muß, kann aus Erholungs-experimenten nach Tieftemperaturbestrahlung geschlossen werden (z. B. <sup>9, 10</sup>). VON JAN<sup>11</sup> hat seine Größe abgeschätzt und für den Radius  $10a$  erhalten. Es enthielte dann etwa  $10^4$  Gitterplätze.

Die Existenz des Paarvolumens kann nicht ohne Einfluß auf die Rekombinationskinetik sein. Der Waitesche Ansatz<sup>5</sup> aber berücksichtigt weitreichende Wechselwirkungen nicht. In diesem Abschnitt soll versucht werden, deren Einfluß modellmäßig zu erfassen. In den Bereichen des Modellkristalls, die nicht von Paarvolumina überdeckt werden, beschreiben die  $Z$  nach wie vor symmetrische Zufallswege. Im Innern eines Paarvolumens hingegen werden die Wege in noch zu besprechender Weise verändert.

### 4.1 Modell des Paarvolumens

Die Sprungkinetik eines  $Z$  im Paarvolumen einer  $L_1$  ist beschreibbar durch Sprungfrequenzen  $\nu_{ij}$ , mit

<sup>9</sup> J. W. CORBETT, R. B. SMITH u. R. W. WALKER, Phys. Rev. **114**, 1452, 1460 [1959].

<sup>10</sup> P. PERETTO, J. L. ODDOU, C. MINIER-CASSAYRE, D. DAUTREPPE u. P. MOSER, Phys. Status Solidi **16**, 281 [1966].

<sup>11</sup> R. V. JAN, Phys. Status Solidi **17**, 361 [1966].

denen dasselbe von einem Zwischengitterplatz  $i$  zu einem benachbarten  $j$  springt. An Stelle der Sprungfrequenzen können zur Beschreibung auch die mittlere Sprunghäufigkeit  $\Gamma_i$  vom Zwischengitterplatz  $i$  aus und die Sprungwahrscheinlichkeiten  $p_{ij}$  herangezogen werden, wobei

$$v_{ij} = p_{ij} \Gamma_i \quad (4.1)$$

mit der Nebenbedingung

$$\sum_{j=1}^{12} p_{ij} = 1 \quad (4.2)$$

gilt. Durch Vorgabe der  $\Gamma_i$  und  $p_{ij}$  ist es prinzipiell möglich, jede Wechselwirkung in einem Simulationsmodell zu erfassen.

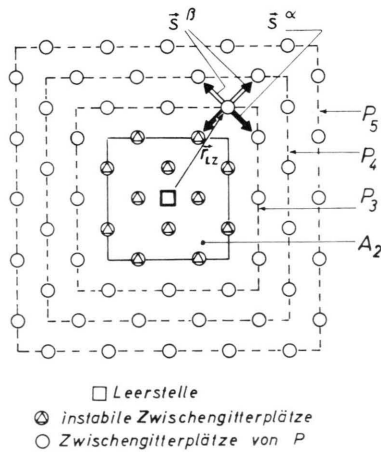


Abb. 10. Modell des Paarvolumens. Erläuterung der Vorwärts- und Rückwärtssprünge.

Jedoch sind die  $v_{ij}$  weder experimentell noch theoretisch für irgendein Metall vollständig bekannt. Wir benutzen daher eine Modellvorstellung für das Paarvolumen: Es habe, wie dies der (100)-Schnitt in Abb. 10 zeigt, die Gestalt eines Würfels mit  $5a$  Kantenlänge. Annihilationsvolumen ist  $A_2^0$  (siehe 1.1) mit  $\alpha_0 = 64$ . Paarvolumen und Annihilationsvolumen umfassen zusammen 665 Atomvolumina. Die Zwischengitterplätze von P fassen wir zu drei würfelförmigen Schalen  $P_3$ ,  $P_4$  und  $P_5$  zusammen und charakterisieren die Plätze jeder Schale durch einheitliche mittlere Sprunghäufigkeiten  $\Gamma_5$ ,  $\Gamma_4$  und  $\Gamma_3$ . Die Bewegung des freien Z werde durch  $\Gamma_0$  beschrieben. Sprünge von Z im Paarvolumen teilen wir in jeder Schale ein in zwei Typen:

1. Sprünge vom Typ  $\alpha$ , deren Sprungvektoren einen stumpfen Winkel mit  $\mathbf{r}_{LZ}$  bilden („Vorwärtssprünge“).

2. Sprünge vom Typ  $\beta$ , deren Sprungvektoren spitze oder rechte Winkel mit  $\mathbf{r}_{LZ}$  bilden („Rückwärtssprünge“).

Ein Vorwärtssprung bedeutet nicht notwendig, daß das Z in die nächst innere Schale überwechselt. Ebenso wenig bedeutet ein Rückwärtssprung notwendig, daß ein Rücksprung in die nächst äußere Schale erfolgt. Man macht sich diesen Sachverhalt an Hand der Geometrie des Paarvolumens leicht klar.

Da ein Sprung entweder ein Vorwärts- oder ein Rückwärtssprung sein muß, gilt für die Vorwärts- bzw. Rücksprungwahrscheinlichkeiten  $q_i^{(\alpha)}$  und  $q_i^{(\beta)}$

$$q_i^{(\alpha)} + q_i^{(\beta)} = 1. \quad (4.3)$$

Das Modellpaarvolumen läßt sich durch die Parameter  $\Gamma_5$ ,  $\Gamma_4$ ,  $\Gamma_3$  sowie  $q_5^{(\alpha)}$ ,  $q_4^{(\alpha)}$ ,  $q_3^{(\alpha)}$  und  $\Gamma_0$  vollständig charakterisieren. Entsprechende Vorgabe derselben gestattet sowohl die Realisierung einer Anziehung als auch die einer Abstoßung.

#### 4.2 Modell LZW

Eine statistische Anfangsverteilung von Z und  $L_1$  gleicher Konzentration wird vorgegeben. Durch Einführung des Modellpaarvolumens erreichen wir eine Einteilung der Z in vier Gruppen:

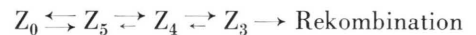
$Z_0$  = freies Zwischengitteratom,

$Z_5$  = enges Frenkel-Paar mit Z in  $P_5$ ,

$Z_4$  = enges Frenkel-Paar mit Z in  $P_4$ ,

$Z_3$  = enges Frenkel-Paar mit Z in  $P_3$ .

Unter diesen Umständen sind im Modellkristall die Reaktionen



möglich. Sein momentaner Zustand ist durch die Teilchenzahlen  $N_0$ ,  $N_5$ ,  $N_4$  und  $N_3$  zu beschreiben.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Sprung irgendeines Z der Gruppe  $j$  erfolgt, ist durch

$$W_j = \frac{N_j \Gamma_j}{\sum N_j \Gamma_j} \quad (4.4)$$

gegeben ( $j = 0, 3, 4, 5$ ).  $W_j$  muß nach jeder Reaktion neu berechnet werden. Die Reihenfolge der Sprünge innerhalb einer Gruppe wird durch Pseudozufallszahlen bestimmt.

Praktisch kann man dabei folgendermaßen vorgehen. Im Intervall  $(0, 1)$  wird jeder der vier Gruppen ein Teilintervall der Länge  $W_j$  zugeordnet. Eine reelle, in  $(0, 1)$  gleichverteilte Pseudozufallszahl bestimmt die Gruppe  $j$ , in der ein Sprung erfolgen soll. Danach entscheidet eine ganze, auf der Menge  $1, 2, \dots, N_j$  gleichverteilte Pseudozufallszahl, welches Z der Gruppe zum Sprung kommt.



Als Zeitskala verwenden wir die gemittelte Sprungzahl

$$n_0 = \frac{1}{N_0'} \sum_{i=1}^{N_0'} n_0^{(i)} \quad (4.5)$$

der  $Z_0$ , wobei nur über diejenigen  $N_0'$  freien Zwischengitteratome  $Z_0$  gemittelt werden darf, die niemals in Wechselwirkung mit einer  $L_1$  getreten sind. Durch diese Art der Sprungzählung wird gewährleistet, daß man mittels  $t = \Gamma_0 n_0$  unmittelbar zu einer physikalischen Zeitskala übergehen kann.

Neue mittlere Sprunghäufigkeiten und Sprungwahrscheinlichkeiten für den Überlappungsbereich verschiedener Paarvolumina werden nicht eingeführt. Gelangt ein  $Z$  in einen solchen Überlappungsbereich, so betrachtet es nach einer Zufallsentscheidung eine der  $L_1$  als Partner.

### 4.3 Ergebnisse und Diskussion

Tab. 4 enthält eine Zusammenstellung der untersuchten Varianten. Die Monte-Carlo-Daten der Varianten  $LZW_1$ ,  $LZW_3$  und  $LZW_6$  sind in Abb. 11,

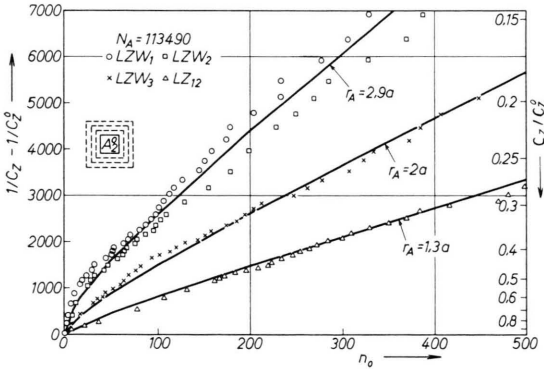


Abb. 11. Rekombination mit (Varianten  $LZW_1$ ,  $LZW_2$ ,  $LZW_3$ ) und ohne (Variante  $LZ_{12}$ ) weitreichende Wechselwirkung der Defekte.  $N_A = 113\,490$ . Waite-Kinetik für 3 verschiedene Einfangradien.

diejenigen für  $LZW_4$  in Abb. 12 wiedergegeben. Zum Vergleich wird  $LZ_{12}$  herangezogen, das bei gleicher Größe des Modellkristalls und des Annihilationsvolumens die Rekombination ohne Wechselwirkung beinhaltet. Die Varianten  $LZW_1$ ,  $LZW_2$  und  $LZW_3$  tragen nur einer erhöhten Wahrscheinlichkeit der Vorwärtssprünge Rechnung. Die mittleren Sprunghäufigkeiten auf den Zwischengitterplätzen im Paarvolumen sind noch identisch mit derjenigen des  $Z_0$ . Hingegen berücksichtigt Variante  $LZW_4$  eine Drift des  $Z$  sowohl durch bevorzugte Vorwärtssprünge als auch durch erhöhte mittlere Sprunghäufigkeiten.  $LZW_4$  ist damit die realistischste der 4 Varianten.

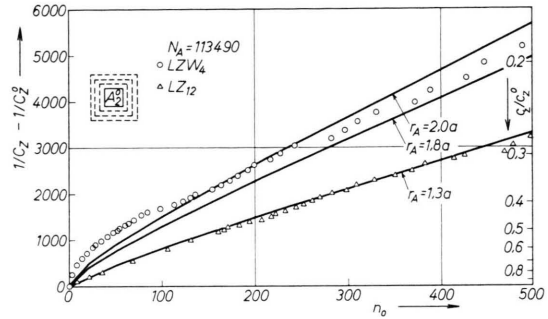


Abb. 12. Rekombination mit (Variante  $LZW_4$ ) und ohne (Variante  $LZ_{12}$ ) weitreichende Wechselwirkung.  $N_A = 113\,490$ . Waite-Kinetik für 3 verschiedene Einfangradien.

#### a) Verhalten bei großen Sprungzahlen

Die Einschaltung der Wechselwirkung bedingt eine Erhöhung der Rekombinationsrate gegenüber  $LZ_{12}$ . Bei großen Sprungzahlen läßt sich die Rekombination jedoch nach wie vor durch eine Reaktion zweiter Ordnung und damit durch einen effektiven Einfangradius  $r_A^{ww}$  gemäß

$$\frac{1}{C_Z} - \frac{1}{C_Z^0} = f_0 + \frac{4}{3} \pi \frac{r_A^{ww}}{a} n_0 \quad (4.6)$$

	$LZW_1$	$LZW_2$	$LZW_3$	$LZW_4$	$LZ_{12}$
$\Gamma_0$	1	1	1	1	
$\Gamma_5$	1	1	1	2	
$\Gamma_4$	1	1	1	5	
$\Gamma_3$	1	1	1	20	
$q_5^{(2)}$	1	0.75	0.6	0.6	
$q_4^{(2)}$	1	0.75	0.6	0.7	
$q_3^{(2)}$	1	0.75	0.6	0.9	
$C^0$	$8,28 \cdot 10^{-4}$	$8,28 \cdot 10^{-4}$	$8,28 \cdot 10^{-4}$	$8,54 \cdot 10^{-4}$	$8,40 \cdot 10^{-4}$
$C_{FP}$	$3,08 \cdot 10^{-4}$	$3,08 \cdot 10^{-4}$	$3,08 \cdot 10^{-4}$	$2,99 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$
$\varepsilon$	0.80	0.71	0.52	0.62	0.35
$r_A^{ww}$	$3,0a$	$2,8a$	$2,0a$	$1,9a$	$r_A^{MC} = 1,3a$

Tab. 4. Parameter und Resultate der Varianten von Modell LZW.  $N_A = 113\,490$ .

beschreiben.  $r_A^{WW}$  und  $f_0$  hängen von den Einzelheiten der Wechselwirkung ab. Bereits eine geringe Anziehung des Z durch die  $L_1$  erhöht  $r_A^{WW}$  gegenüber  $r_A^{MC}$  nicht unerheblich, wie Tab. 4 zeigt.

*b) Rekombination primärer Paare;  
Kinetik bei kleinen Sprungzahlen*

Als primäre Paare bezeichnen wir diejenigen Paare der Konzentration  $C_{FP}^0$ , die bereits zu Beginn des Modellexperimentes als enge Paare vorliegen. Die Wechselwirkung bewirkt eine Erhöhung desjenigen Bruchteils primärer Paare  $\varepsilon C_{FP}^0$ , der schließlich mit seinem ursprünglichen Partner rekombiniert. Variante  $LZ_{12}$  von Modell LZ entnimmt man den Bruchteil, der auf Grund eines symmetrischen Zufallsweges allein zur Rekombination gelangt, zu  $\varepsilon = 0,35$ . Bei Variante  $LZW_1$  sind Rücksprünge unmöglich. Man könnte daher  $\varepsilon = 1$  erwarten. In Wirklichkeit gilt (siehe Tab. 4)  $\varepsilon < 1$ , da die  $L_1$  auch durch ein anderes Z vernichtet werden kann.

Eine befriedigende Beschreibung der Kinetik bei kleinen Sprungzahlen ist (vgl. insbesondere Abb. 12) mit der Waiteschen Theorie<sup>5</sup> nicht mehr möglich. Darüber hinaus bestehen zwischen den Varianten  $LZW_{1,2,3}$  einerseits und  $LZW_4$  andererseits charakteristische Unterschiede:

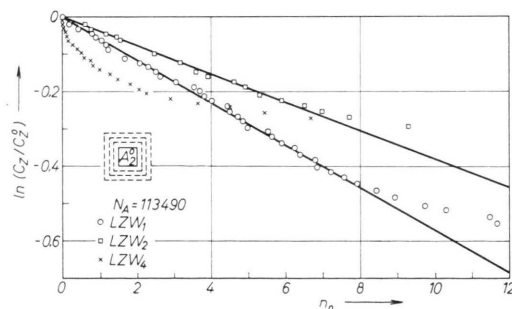


Abb. 13. Reaktion erster Ordnung bei kleinen Sprungzahlen für die Varianten  $LZW_1$  und  $LZW_2$ .  $N_A = 113\,490$ .

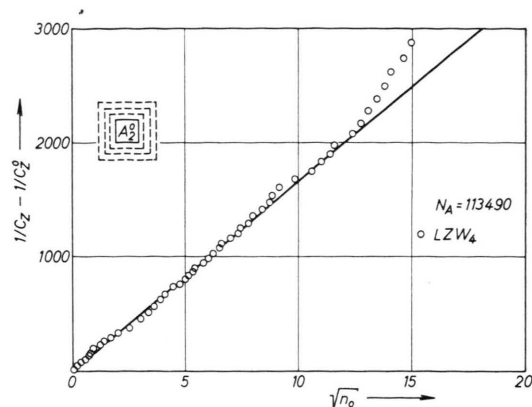


Abb. 14. Wurzelgesetz für die Rekombination mit weitreichender Wechselwirkung bei Vorgabe eines Spektrums von Sprunghäufigkeiten (Variante  $LZW_4$ ).  $N_A = 113\,490$ .

Die Kinetik der ersten drei Varianten läßt sich, wie Abb. 13 zeigt, durch eine Reaktion erster Ordnung darstellen. Sie erstreckt sich zu um so größeren Sprungzahlen je größer die Wahrscheinlichkeit der Vorwärtssprünge ist. Sie endet dort, wo  $C_{FP} < C_{FP}^0 (1 - \varepsilon)$  geworden ist. Physikalisch ist Variante  $LZW_4$  von besonderem Interesse, weil hier ein Spektrum von mittleren Sprunghäufigkeiten vorgegeben wird. Es kann in keiner Phase der Rekombination eine Reaktion erster Ordnung nachgewiesen werden. Hingegen läßt sich nach Ausweis von Abb. 14 die Rekombination durch

$$\frac{1}{C_Z} - \frac{1}{C_Z^0} = K_{LZW} \cdot n_0^{1/2} \quad (4.7)$$

bis zu relativ hohen Sprungzahlen gut beschreiben. Die Konstante  $K_{LZW}$  hängt von den Sprungfrequenzen ab, die die Wechselwirkung beschreiben. Bemerkenswert ist, daß das Wurzelgesetz (4.7) über 60% der Gesamterholung beschreibt.

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