

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 Zerfallen.

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 I¹ 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.² führten für ein auf Cu zugeschnittenes Modell auf einen Wert von $\alpha_0 = 71$ instabilen Plätzen. Mit einem ähnlichen Modell für Ni fand JOHNSON³ $\alpha_0 = 32$. Die Analyse der Bestrahlungserholung⁴ führte für Cu

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

³ R. A. JOHNSON, Phys. Rev. **145**, 423 [1966].

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

* Dissertation, Teil II, Universität Stuttgart 1968.

¹ 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).



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

auf größere Werte ($\alpha_0 \approx 300$). Weder α_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 Sprungswahrscheinlichkeit 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, L_Z, L_{ZU}, L_{ZK}) 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 Theorie⁵ 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 L_{ZU}). Der Einfluß einer korrelierten Anfangsverteilung ist Gegenstand der Untersuchungen des dritten Abschnitts (Modell L_{ZK}). 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 L_{ZW}).

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 Hantelstellung (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.². 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

⁵ T. R. WAITE, Phys. Rev. **107**, 463 [1957].

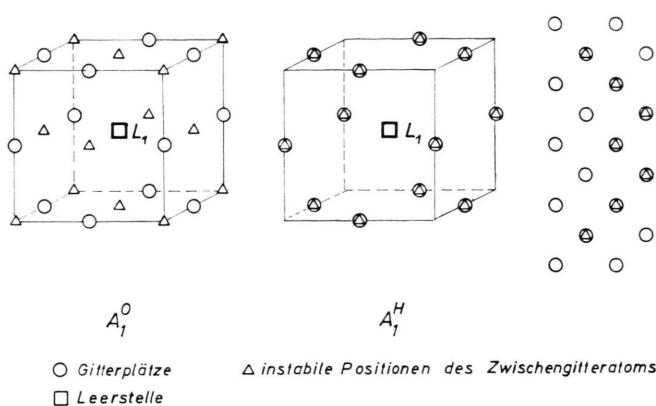


Abb. 1. Annihilationsvolumina A_1^0 und A_1^H sowie ein (100)-Schnitt durch das von GIBSON et al.² berechnete Annihilationsvolumen A_G^H .

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.

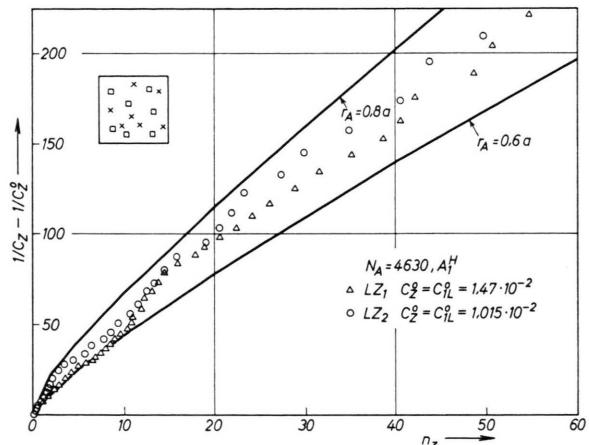


Abb. 2. Rekombination in einem Modellkristall von 4630 Gitterplätzen. Waite-Kinetik für $r_A = 0,6 \text{ \AA}$ und $0,8 \text{ \AA}$.

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

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

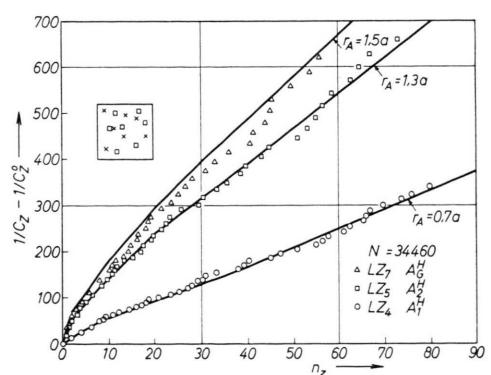


Abb. 3. Rekombination für verschiedene Annihilationsvolumina in einem Modellkristall von 34460 Gitterplätzen. Waite-Kinetik für 3 verschiedene Einfanggradien.

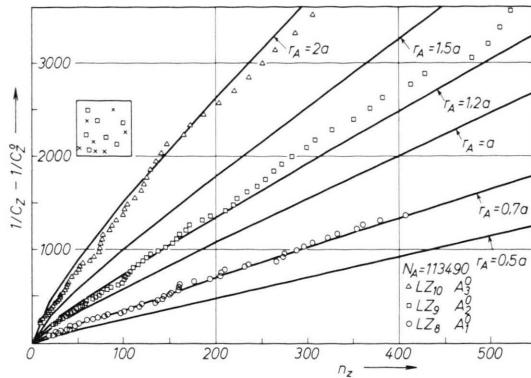


Abb. 4. Rekombination für verschiedene Annihilationsvolumina in einem Modellkristall von 113 490 Gitterplätzen. Waite-Kinetik für verschiedene Einfangradien.

1.3 Vergleich mit der Reaktionskinetik und der WAITESchen Theorie

Für die Rekombination von Z und L₁ liefert die Reaktionskinetik

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

wobei α 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 WAITESche Theorie⁵. 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

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

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 Waitesche 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 Modelleinfangradius⁶ r_A^{MC} ermittelt werden. Er ist in einer Rubrik der Tab. 1 aufgeführt. Ordnet man jedem Annihilationsvolumen eine volumengleiche Einfangkugel vom Radius

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

zu (Ω 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 LZ₁, LZ₄ und LZ₁₁. Die Überlapptung macht sich zwar beim kleinsten Modellkristall in einer Erniedrigung von r_A^{MC} bemerkbar. Andererseits ist bei Variante LZ₁₁ 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^K um 25% unter r_A^{MC} .

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 Waiteschen Theorie jedoch nicht enthaltene Konzentrationsabhängigkeit. Die Konsequenz für die Kinetik zeigt am deutlichsten Abb. 4, deren Varianten realistische Konzentrationen erreichen. Zumindest LZ₉ und LZ₁₀ weichen mit abnehmender Konzentration deutlich von der Waite-Kinetik ab. Durch diesen Effekt wird die Krümmung der Waiteschen 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 L₁ und Z in gleicher Anzahl erzeugt. Jedoch wird häufig ein Teil der gebildeten Defekte von Verunreinigungen

⁶ Wir bezeichnen den für eine bestimmte Variante durch Vergleich mit Gl. (1.2) ermittelten Einfangradius als Modell-einfangradius 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 STALS⁷ 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 $N_A = 34460$, 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).

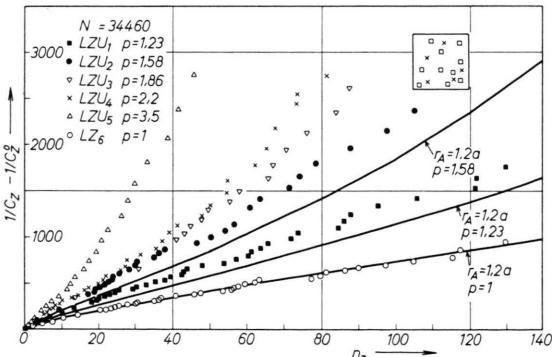


Abb. 5. Rekombination ungleicher Konzentrationen in einem Modellkristall von 34 460 Gitterplätzen. Waite-Kinetik für die Fälle $p=1, 1,23$ und $1,58$.

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

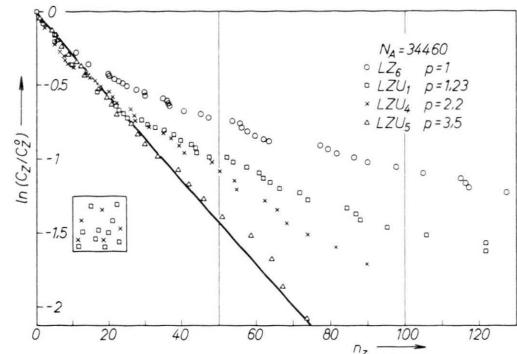


Abb. 6. Rekombination ungleicher Konzentrationen in einem Modellkristall von 34 460 Gitterplätzen. Reaktion erster Ordnung für Variante LZU₅.

bzw. 1 angewendet. Für $p > 1$ ist die Reaktionsordnung keine Konstante. Sie variiert mit fort schreitender Reaktion von 2 nach 1 (siehe auch NIHOUL und STALS⁷). Es lassen sich jedoch 2 Grenzfälle unterscheiden:

1. Reaktion zweiter Ordnung ergibt sich nach Ausweis von Abb. 5 für die Varianten LZU₁ und LZU₂, 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 $p = 1$ 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 Sprungzahl definiert werden. Sie ist durch die Konzentration des überschüssigen Defekts bestimmt. (Für LZU₅ beträgt sie nach Abb. 6 ca. 35 Sprünge.)

	LZU 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.

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

Aus der Waiteschen Theorie⁵ entnimmt man für den Fall ungleicher Konzentrationen

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

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

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

Ein Vergleich von Gl. (2.1) mit den Varianten LZU₁ und LZU₂ ist in Abb. 5 durchgeführt, wobei der Berechnung der aus LZ₆ ermittelte Wert des Modell-einfangradius von 1,2 a zugrundegelegt wurde. Während LZ₆ die Waite-Kinetik Gl. (1.3) gleicher Konzentrationen ($p=1$) bestätigt, ist die Übereinstimmung bei LZU₁ und LZU₂ 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 L₁ 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 L₁ und Z durch Verlagerungsstöße in Paaren erzeugt. Wir werden in diesem Abschnitt vereinfachend Anfangsverteilungen einheitlicher Paardistanz r_{LZ} voraussetzen, r_{LZ} 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^0 Frenkel-Paaren durch Zufallsmarkierung der L₁-Orte $\mathbf{r}_{1L}^{(i)}$ und bestimmen die Positionen $\mathbf{r}_Z^{(i)}$ der Z mit Hilfe von Pseudozufallszahlen h aus der Gleichung

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

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

jede der möglichen Achsenrichtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftritt.

Jede L₁ 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 LZK₄ in Abb. 7, wo der Bruchteil γ_P rekombinierter korrelierter Paare bezogen auf die Gesamtzahl N^0 aller Paare wiedergegeben ist. Bei großen Sprungzahlen erreicht γ_P einen konstanten Endwert γ_P^∞ , der für sämtliche Varianten Tab. 3 zu entnehmen ist.

Variante	N_A	C^0	r_{LZ} $\cdot \sqrt{2}/a$	γ_P^∞	n'_Z	f_0
LZK ₁	34 460	$2.36 \cdot 10^{-3}$	3	0,274		
LZK ₂	34 460	$2.36 \cdot 10^{-3}$	4	0,156		
LZK ₃	34 460	$2.36 \cdot 10^{-3}$	5	0,094		
LZK ₄	113 490	$8.4 \cdot 10^{-4}$	3	0,432	50	2300
LZK ₅	113 490	$8.4 \cdot 10^{-4}$	4	0,196	35	1100
LZK ₆	113 490	$8.4 \cdot 10^{-4}$	5	0,130	10	500

Tab. 3. Anfangskonzentration C^0 , Paardistanz, Anteil γ_P^∞ 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^0 ist, da bei kleinem C^0 die Wahrscheinlichkeit des Konkurrenzprozesses „Rekombination der L₁ mit einem anderen Z“ geringer wird.

Die Kinetik der Gesamtreaktion läßt sich nach Abb. 8 für kleine Sprungzahlen $n_Z < n'_Z$ 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_{LZK} von der Paardistanz abhängt. Die Sprungzahl n_Z 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 WAITE⁸, wobei er für die anfängliche Paarkorrelationsfunktion eine Gauß-Verteilung und nicht wie wir eine

⁸ T. R. WAITE, Phys. Rev. **107**, 471 [1957].

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

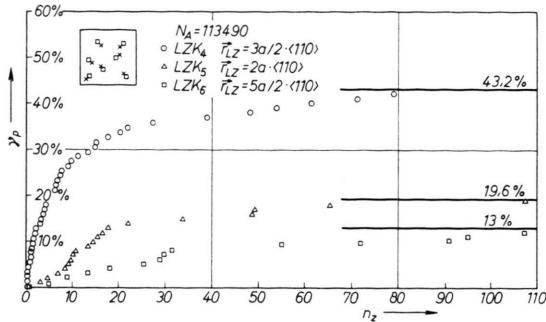


Abb. 7. Anteil korrelierter Paare an der Rekombination für 3 verschiedene Paardistanzen.

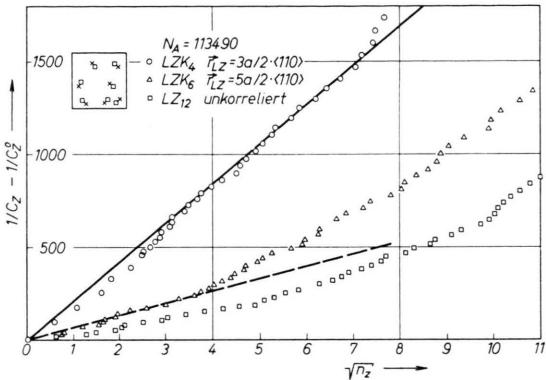


Abb. 8. Wurzelgesetz für die korrelierte Rekombination bei kleinen Sprungzahlen.

3.2 Verhalten bei großen Sprungzahlen

Die Kinetik der Gesamtreaktion vergleichen wir in Abb. 9 mit dem Verhalten von Variante LZ₁₂ 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^{MC} ist dabei der für LZ₁₂ 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.

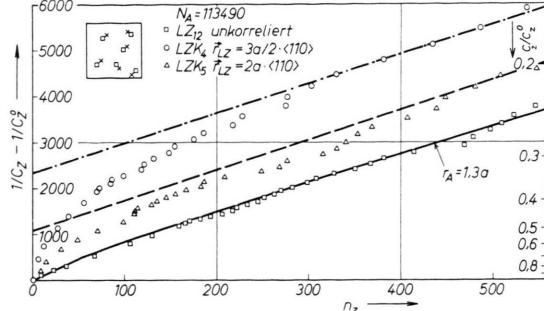


Abb. 9. Reaktion zweiter Ordnung für die Rekombination nach korrelierter Anfangsverteilung bei großen Sprungzahlen.

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 L₁ herum existieren muß, kann aus Erholungsexperimenten nach Tieftemperaturbestrahlung geschlossen werden (z. B. ^{9, 10}). VON JAN ¹¹ hat seine Größe abgeschätzt und für den Radius 10 a erhalten. Es enthielt dann etwa 10^4 Gitterplätze.

Die Existenz des Paarvolumens kann nicht ohne Einfluß auf die Rekombinationskinetik sein. Der Waitesche Ansatz ⁵ 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 L₁ ist beschreibbar durch Sprungfrequenzen v_{ij} , mit

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

¹¹ R. V. JAN, Phys. Status Solidi **17**, 361 [1966].

⁹ J. W. CORBETT, R. B. SMITH U. R. W. WALKER, Phys. Rev. **114**, 1452, 1460 [1959].

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

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

mit der Nebenbedingung

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

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

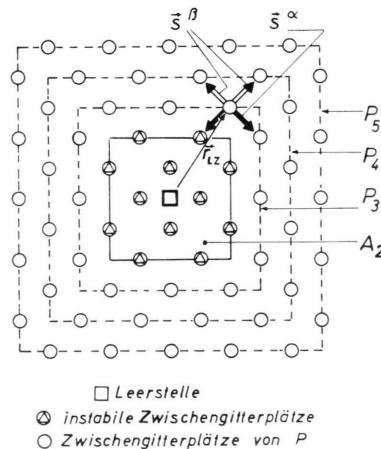


Abb. 10. Modell des Paarvolumens. Erläuterung der Vorwärts- und Rückwärtssprünge.

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 $z_0 = 64$. 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 Γ_5 , Γ_4 und Γ_3 . Die Bewegung des freien Z werde durch Γ_0 beschrieben. Sprünge von Z im Paarvolumen teilen wir in jeder Schale ein in zwei Typen:

1. Sprünge vom Typ α , deren Sprungvektoren einen stumpfen Winkel mit \mathbf{r}_{LZ} bilden („Vorwärts-sprünge“).

2. Sprünge vom Typ β , deren Sprungvektoren spitze oder rechte Winkel mit \mathbf{r}_{LZ} bilden („Rückwärts-sprünge“).

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 Γ_5 , Γ_4 , Γ_3 sowie $q_5^{(x)}$, $q_4^{(x)}$, $q_3^{(x)}$ und Γ_0 vollständig charakterisieren. Entsprechende Vorgabe der selben 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:

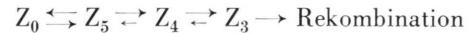
Z_0 = freies Zwischengitteratom,

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

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

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,

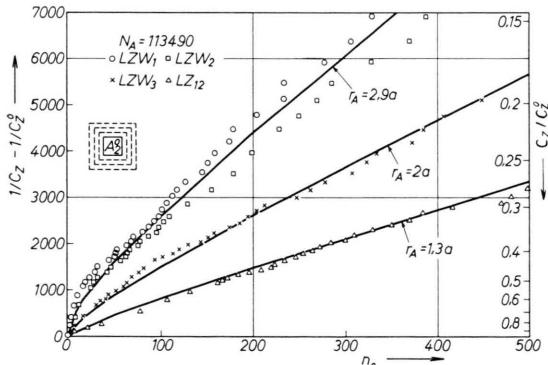


Abb. 11. Rekombination mit (Varianten LZW_1 , LZW_2 , LZW_3) und ohne (Variante LZ_{12}) weitreichende Wechselwirkung der Defekte. $N_A = 113\,490$. Waite-Kinetik für 3 verschiedene Einfangradien.

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.

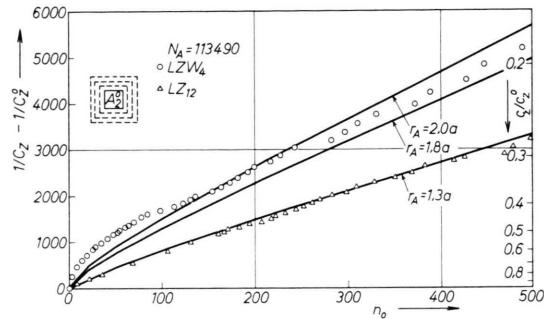


Abb. 12. Rekombination mit (Variante LZW_4) und ohne (Variante LZ_{12}) weitreichende Wechselwirkung. $N_A = 113\,490$. Waite-Kinetik für 3 verschiedene Einfangradien.

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}
Γ_0	1	1	1	1	
Γ_5	1	1	1	2	
Γ_4	1	1	1	5	
Γ_3	1	1	1	20	
$q_5^{(x)}$	1	0,75	0,6	0,6	
$q_4^{(x)}$	1	0,75	0,6	0,7	
$q_3^{(x)}$	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}	$3,08 \cdot 10^{-4}$	$3,08 \cdot 10^{-4}$	$3,08 \cdot 10^{-4}$	$2,99 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$
ε	0,80	0,71	0,52	0,62	0,35
r_A^{WW}	$3,0 a$	$2,8 a$	$2,0 a$	$1,9 a$	$r_A^{MC} = 1,3 a$

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 εC_{FP}^0 , der schließlich mit seinem ursprünglichen Partner rekombiniert. Variante LZ₁₂ von Modell LZ entnimmt man den Bruchteil, der auf Grund eines symmetrischen Zufallsweges allein zur Rekombination gelangt, zu $\varepsilon = 0,35$. Bei Variante LZ₁ 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 Theorie⁵ nicht mehr möglich. Darüber hinaus bestehen zwischen den Varianten LZ_{1,2,3} einerseits und LZ₄ andererseits charakteristische Unterschiede:

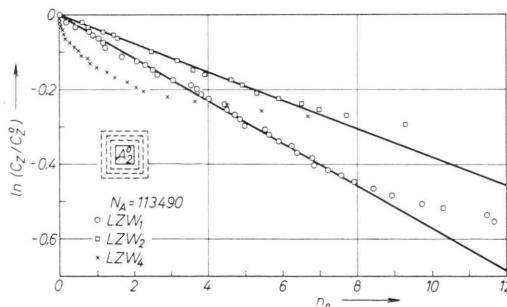


Abb. 13. Reaktion erster Ordnung bei kleinen Sprungzahlen für die Varianten LZ₁ und LZ₂. $N_A = 113 490$.

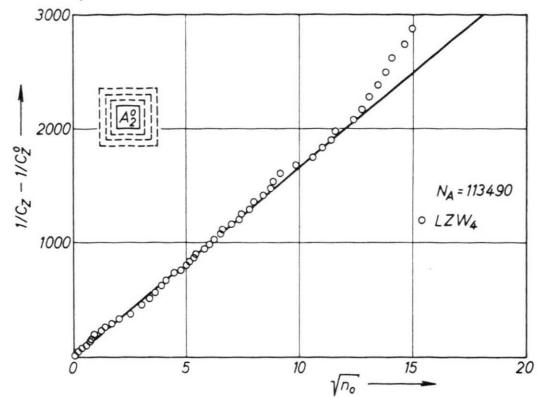


Abb. 14. Wurzelgesetz für die Rekombination mit weitreichender Wechselwirkung bei Vorgabe eines Spektrums von Sprunghäufigkeiten (Variante LZ₄). $N_A = 113 490$.

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 LZ₄ 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.