

KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

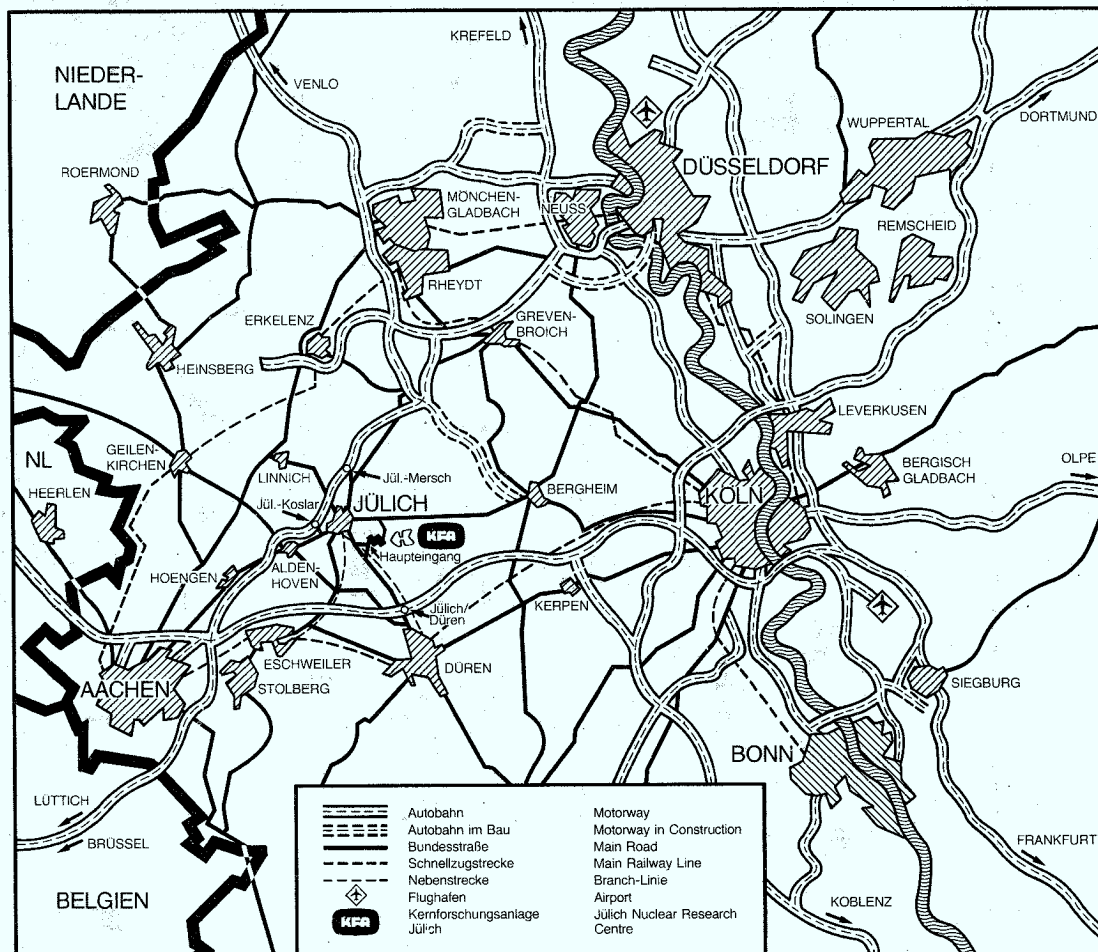
Institut für Festkörperforschung

**Diffusion der Einzelzwischengitteratome
in Molybdän**

von

H. Jacques

**Jül - 1758
Januar 1982
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1758

Institut für Festkörperforschung Jülich - 1758

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/610 · Telex: 833 556 kfa d

Diffusion der Einzelzwischengitteratome in Molybdän

von

H. Jacques

D 82 (Diss. T.H. Aachen)

ABSTRACT

Careful elastic after effect measurements have been performed in Mo after electron irradiation at 5K and after isochronal annealing in search for a reorientation process of $\langle 110 \rangle$ -dumbbell self-interstitial-atoms. From previous measurements of the Huang scattering on identically irradiated Mo-samples the expected magnitude of the relaxation strength of this process was known. However, a process of this magnitude does not appear in the relaxation spectra. This means, that a reorientation of the $\langle 110 \rangle$ -dumbbell self-interstitial-atom does not occur, neither as a rotation in place nor during the free migration of the $\langle 110 \rangle$ -dumbbells. It is proposed to explain this observation by a two dimensional migration of the $\langle 110 \rangle$ -dumbbell during which the orientation of the dumbbell axis is conserved. This two dimensional diffusion explains without further assumptions the peculiar behaviour of resistivity recovery observed in earlier studies.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1 Resonanzmoden und Sprungmodelle	4
2.2 Paraelastische Moduländerung	6
2.3 Diaelastische Moduländerung	14
3. Experiment	15
3.1 Meßapparatur	15
3.1.1 Proben	15
3.1.2 Kryostat	17
3.1.3 Torsionspendel	18
3.1.4 Datenerfassung	20
3.2 Meß- und Auswerteverfahren	24
3.2.1 Statische Messungen	24
3.2.2 Dynamische Messungen	26
4. Meßergebnisse	28
4.1 Überblick über die Relaxationsprozesse	28
4.2 Aktivierungsenergien und Anisotropien	32
4.3 Anlaßverhalten	36
4.4 Dosisabhängigkeit	37
4.5 Diaelastische Moduländerung	39
5. Ergebnisse anderer Meßmethoden	40
5.1 Diffuse Röntgenstreuung	40
5.2 Restwiderstandserholung	42
5.3 Mößbauerspektroskopie	44
5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse	45
6. Diskussion	46
6.1 Vergleich mit anderen Messungen	46
6.2 Deutung der Ergebnisse	47
6.2.1 Schnelle Reorientierung unterhalb von 4,5K	47

	Seite
6.2.2 Ausheilen vor Beobachtung einer Reorientierung	48
6.2.3 Elastische Wechselwirkung der Zwischengitteratome untereinander	49
6.2.4 Translationssprung	51
6.2.5 Zweidimensionale Wanderung	53
6.3 Deutung der beobachteten Relaxationsprozesse	57
6.4 Deutung der Diaelastischen Moduländerung	60
 7. Interpretation anderer Meßergebnisse	 62
7.1 Erholungskinetik	62
7.2 Andere kubisch raumzentrierte Metalle	71
 8. Zusammenfassung	 73
 Literaturverzeichnis	 75

1. Einleitung

Bei der Bestrahlung mit hochenergetischen Teilchen verändern sich viele physikalische Eigenschaften der bestrahlten Materialien. Durch den Einsatz von Reaktoren in der Energiewirtschaft und Bestrahlungseinrichtungen in der Technik ist das Studium der bestrahlungsinduzierten Defekte von besonderer Bedeutung, um die unerwünschten Eigenschaftsänderungen in den Griff zu bekommen. Zum grundlegenden Verständnis der Defekteigenschaften und der von ihnen verursachten Veränderungen der Materialeigenschaften tragen vor allem Untersuchungen an einfachen Punktdefekten wie Zwischengitteratome und Leerstellen in Metallen bei. Diese Punktdefekte werden unter anderem durch Bestrahlung mit Elektronen im MeV-Bereich und durch schnelle bzw. thermische Neutronen erzeugt.

Ziel solcher Untersuchungen ist es, Struktur, elastische Anisotropie, Wanderungstemperatur, Sprungmechanismus, Reaktionspartner usw. der Defekte zu bestimmen. Dieses Ziel wird nicht allein durch eine einzelne Messung, sondern nur durch Zusammenfassung und Vergleich mehrerer Messungen mit verschiedenen Meßmethoden erreicht.

Einen Überblick über einige solcher Meßmethoden und über den Stand der Forschung bis zum Jahre 1977 gibt ein Übersichtsartikel von Schilling /1/.

Danach ergibt sich für die Zwischengitteratome in den kubisch flächenzentrierten Metallen ein einheitliches Bild. Sie liegen in Form sogenannter $\langle 100 \rangle$ -Hanteln vor, die in der sogenannten Erholungsstufe I_E bei tiefen Temperaturen frei wandern und dabei mit Leerstellen rekombinieren oder mit anderen Zwischengitteratomen bzw. Fremdatomen agglomerieren. Der Diffusionsprung bei der freien Wanderung wurde von Spirić /2/ in Al als sogenannter kombinierter Sprung identifiziert, eine Überlagerung eines reinen Translationssprunges mit einer Rotation der Hantel.

Die Vorstellungen über die Zwischengitteratome in den kubisch raumzentrierten Metallen sind nicht so eindeutig und teilweise noch unvollständig. So ist es z.B. in Mo bisher nicht gelungen, den Sprungmechanismus der Zwischengitteratome zu bestimmen.

Messungen der Erholung des elektrischen Restwiderstandes in Mo nach Neutronen-/3,4/ und Elektronenbestrahlung /5-10/ zeigen mehrere Erholungsstufen bei tiefen Temperaturen. Erstmals gelang es Kugler /10/, an hochreinem Mo eine dosisabhängige Stufe bei 37K-41K zu identifizieren, die er der langreichweitigen Wanderung der Einzel-Zwischengitteratome zuordnete.

Die Wanderung der Zwischengitteratome in diesem Temperaturbereich wurde durch Messungen der Mößbauerspektroskopie an elektronenbestrahltem Mo /11/ bestätigt. In diesen Messungen wurde der Aufbau von Zwischengitteratom-Fe-Komplexen bei etwa 35K beobachtet. Diese Komplexe wurden durch die Anlagerung der wandernden Zwischengitteratome an die unbeweglichen Fe-Atome gebildet.

Messungen der diffusen Röntgenstreuung an elektronenbestrahltem Mo von Ehrhart /12/ ergaben eine $\langle 110 \rangle$ -orthorhombische Symmetrie der Zwischengitteratome. Die in diesen Messungen bestimmte Anisotropie des elastischen Verzerrungsfeldes ist für Zwischengitteratome ungewöhnlich groß. Sie zeigt, daß die Zwischengitteratome das Gitter besonders stark in der $\{110\}$ -Ebene aufweiten, in der die Achse der $\langle 110 \rangle$ -Hantel liegt.

Aufgrund der großen Anisotropie ist man in Messungen der mechanischen Relaxation in der Lage, die Diffusion der Zwischengitteratome nachzuweisen, wenn die Zwischengitteratome während der Wanderung reorientieren. In diesem Fall erwartet man in elastischen Nachwirkungsexperimenten eine sehr große Relaxation im Temperaturbereich der freien Wanderung bei etwa 30K-35K.

Die bisher durchgeführten Messungen der elastischen Nachwirkung an Mo nach Neutronenbestrahlung von Mizubayashi et al /13/ ergaben jedoch keinerlei Hinweis auf einen Relaxationsprozeß der erwarteten Größenordnung. Es ist ungeklärt, ob das Ausbleiben einer solchen Relaxation in diesen Messungen eventuell auf eine Behinderung der Reorientierung durch die während der Neutronenbestrahlung erzeugte hohe, lokale Defektdichte zurückgeführt werden kann.

Die im folgenden beschriebenen Messungen der elastischen Nachwirkung wurden deshalb nach Elektronenbestrahlung bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Durch Vergleich mit den unter identischen Bestrahlungsbedingungen durchgeführten Messungen der Restwiderstandserholung /10/, der Mößbauerspektroskopie /11/ und der diffusen Röntgenstreuung /12/ wurde versucht, den Sprungmechanismus der Zwischengitteratome in Mo zu ermitteln.

Die theoretischen Grundlagen werden in Kap. 2 gegeben. Die verwendete Meßapparatur sowie die Meß- und Auswerteverfahren werden in Kap. 3 beschrieben. Die Meßergebnisse werden in Abschnitt 4 vorgestellt. In Kap. 5 folgt eine Darstellung der o.g. Meßergebnisse. Diese werden in Kap. 6 mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen. Es wird ein neues Modell für den Diffusionsprung der Zwischengitteratome in Mo in Kap. 6 vorgeschlagen. Die Auswirkungen dieses Diffusionsmodells auf die Interpretation der Ergebnisse aus anderen Meßmethoden wird in Abschnitt 7 diskutiert. Kap. 8 gibt eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Punkte.

2. Theoretische Grundlagen

Bringt man ein Zwischengitteratom in einen Kristall ein, so übt es Kräfte auf benachbarte Atome aus, die zu statischen Verschiebungen der Nachbaratome aus den regulären Gitterlagen in neue Gleichgewichtslagen des defekten Kristalls führen. Diese Verschiebungen führen zu einer makroskopischen Dehnung des Kristalls und geben Anlaß zur sogenannten Paraelastischen Moduländerung.

Durch die geänderten Nachbarabstände der Atome in der Nähe der Zwischengitteratome treten auch Änderungen der Atombindungen auf. Die geänderten Kopplungsparameter führen zu niederfrequenten Resonanzschwingungen der Zwischengitteratome und geben Anlaß zur sogenannten Diaelastischen Moduländerung. Diese beiden Effekte werden in den folgenden Abschnitten näher beschrieben.

2.1 Resonanzmoden und Sprungmodelle

Abb. 1 zeigt eine $\langle 110 \rangle$ -Hantel in einem kubisch raumzentrierten Metall. Die Bindungen der Atome zu ihren nächsten Nachbaratomen sind durch Spiralfedern symbolisiert.

Im ungestörten Kristall ohne Defekte sind die Spiralfedern im entspannten Zustand, weil sich die Atome praktisch in den Minima des Gitterpotentials befinden. In der Nähe der Zwischengitteratome sind die gegenseitigen Abstände der Atome gegenüber den regulären Gitterabständen verringert. Das bedeutet im Federmodell, daß die Spiralfedern vorgespannt sind. Werden diese vorgespannten Spiralfedern senkrecht zu ihrer Achse ausgelenkt, so werden sie diese Auslenkungen unterstützen und vergrößern. Dies wirkt sich so aus, daß die effektiven Rückstellkräfte bei Verschiebungen senkrecht zur Federachse reduziert werden. Aufgrund dieser reduzierten Rückstellkräfte können die Zwischengitteratome resonante Eigenschwingungen mit niedrigen Frequenzen ausführen.

Diese Resonanzmoden werden von Dederichs et al /14/ am Beispiel der $\langle 100 \rangle$ -Hantel in den kubisch flächenzentrierten Metallen eingehend beschrieben. In Analogie hierzu erwartet man auch für die $\langle 110 \rangle$ -Hantel in den kubisch raumzentrierten Metallen weiche Schwingungsmoden /1/. Drei dieser Moden sind für das Folgende wichtig. Es sind die sogenannte Translationsschwingung und zwei Librationsschwingungen, die in Abb. 1 durch Pfeile angedeutet sind.

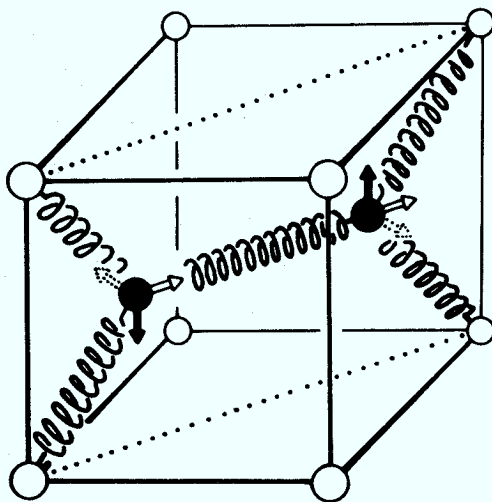


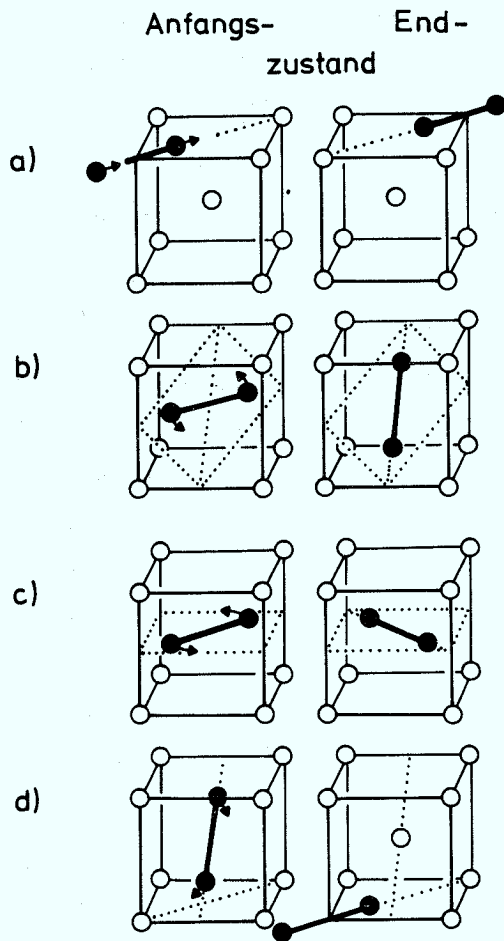
Abb. 1: Resonanzmoden der $\langle 110 \rangle$ -Hantel in kubisch raumzentrierten Metallen /1/

- ⇒ Translations-Mode
- ➡ Librations-Mode I
- ⋯⇒ Librations-Mode II

Bei der Translationsmode werden die Federn zwischen den Hantelatomen und ihren nächsten Nachbaratomen hauptsächlich senkrecht zu ihrer Achse ausgelenkt. Bei den Librationsmoden werden die Auslenkungen durch die vorgespannte Spiralfeder zwischen den beiden Hantelatomen verstärkt. Es treten zwei verschiedene Librationsmoden auf, weil der Abstand der Hantelatome zu den nächsten Nachbaratomen in der $\{110\}$ -Ebene (Librations-Mode I) etwas geringer ist als in der $\{100\}$ -Ebene (Librations-Mode II), in der die Achse der

Hantel liegt. Bei allen drei Schwingungsmoden folgen die benachbarten Atome der Schwingung der Hantel in Phase.

Die Frequenz der resonanten Schwingungsmoden ist sehr viel kleiner als die maximale Gitterfrequenz $\omega_{\max}$. Sie beträgt z.B. für die $\langle 100 \rangle$ -Hantel in den kubisch flächenzentrierten Metallen $\omega_{\text{res}} = (0.1-0.2) \omega_{\max}$ /14/. Die Amplituden der resonanten Schwingungen sind deshalb bei gegebener thermischer Anregung dementsprechend groß und führen dazu, daß ein Hantelatom den Sattelpunkt zu einem Nachbarplatz häufig überspringt.



Für den Diffusionssprung der Zwischengitteratome wurden bisher die in Abb. 2 gezeigten Sprungmodelle entwickelt /1/. Der reine Translationssprung (Abb. 2a) und die 90° Rotation (Abb. 2c) entsprechen dabei direkten Sprüngen über die thermische Anregung der Translations- bzw. Librations-Mode II. Die 60° Rotation (Abb. 2b) entspricht einer Überlagerung aus der Librations-Mode I und II. Der kombinierte Sprung (Abb. 2d) ergibt sich in Analogie zum Diffusionssprung der $\langle 100 \rangle$ -Hantel in den kubisch flächenzentrierten Metallen /2/ aus einer Kombination der 60° Rotation und des Translations-sprunges.

Abb. 2: Sprungmodelle der $\langle 100 \rangle$ -Hantel in den kubisch raumzentrierten Metallen /1/;
a) Translationssprung,
b) 60° Rotation,
c) 90° Rotation und
d) kombinierter Sprung

2.2 Paraelastische Moduländerung

Die Überlagerung der statischen Verzerrungsfelder der Zwischengitteratome führt bei einer homogenen Verteilung der Zwischengitteratome zu einer makroskopischen Dehnung ϵ_{ij}^d des Kristalls,

die beschrieben wird durch /15/:

$$\epsilon_{ij}^d = \sum_{v=1}^n c^v \lambda_{ij}^v \quad \sum_{v=1}^n c^v = c_0 \quad (1)$$

λ_{ij}^v ist das mittlere Verzerrungsfeld pro Defekt. Ist die Symmetrie des Verzerrungsfeldes λ_{ij}^v niedriger als die des Kristalls, so existieren n voneinander verschiedene Orientierungen der Zwischengitteratome im Gitter. Z.B. hat die in Abb. 1 dargestellte $\langle 110 \rangle$ -Hantel 6 mögliche Orientierungen, in denen die Hantelachse in einer der 6 möglichen $\langle 110 \rangle$ -Richtungen liegt. Deshalb wird in Gl. (1) über alle möglichen Defektorientierungen v summiert. c^v ist die atomare Konzentration der Defekte in der Orientierung v bei einer Gesamtkonzentration c_0 an Defekten.

In einem Kristall ohne äußere Kräfte liegt im allgemeinen eine Gleichverteilung der verschiedenen Defektorientierungen vor mit:

$$c^v = \frac{1}{n} c_0 \quad (2)$$

Beim Anlegen einer äußeren Spannung σ_{ij}^a kommt es zu einer Wechselwirkung mit dem Verzerrungsfeld der Defekte, wobei die Wechselwirkungsenergie pro Defekt gegeben ist durch /15/:

$$E^v = -v_0 \sum_{i,j=1}^3 \sigma_{ij}^a \lambda_{ij}^v \quad (3)$$

v_0 ist das Atomvolumen. Im allgemeinen sind die verschiedenen Defektlagen energetisch nicht mehr äquivalent, wobei die Energieaufspaltung $E^v - E^\mu$ bei homogenen Spannungen unabhängig von der Defektkonzentration und vom Ort ist. Als Folge dessen werden die Defekte versuchen, in die energetisch günstigeren Lagen umzuorientieren, um einen neuen Gleichgewichtszustand einzustellen. Die Konzentrationen in diesem neuen thermodynamischen Gleichgewichtszustand werden durch eine Boltzmannverteilung beschrieben /15/:

$$c^v = \frac{\exp(-E^v/kT)}{\sum_{\mu=1}^n \exp(-E^\mu/kT)} \cdot c_0 \quad (4)$$

Durch die Umverteilung der Defekte ändert sich die Dehnung des Kristalls gemäß Gl. (1) um $\Delta \epsilon_{ij}^d$

$$\Delta \epsilon_{ij}^d = \epsilon_{ij}^d(\sigma^a \neq 0) - \epsilon_{ij}^d(\sigma^a = 0) = \sum_{v=1}^n (c^v - \frac{1}{n} c_0) \lambda_{ij}^v \quad (5)$$

Die Abweichung der Konzentration c^v von der Gleichverteilung ist im allgemeinen viel kleiner als die Gesamtkonzentration, weil bei üblichen Spannungen von $\sigma^a = 10^{-5}$ eV/Å³ (entspricht elastischen Dehnungen von $\epsilon_0 = 10^{-5}$) und üblichen Werten des λ -Tensors von $\lambda_{ij} \approx 0.5-1.0$ die Energieaufspaltung $\Delta E^{v\mu} \ll kT$ ist. Die Entwicklung der Exponentialfunktionen in Gl. (4) liefert dann:

$$c^v - \frac{1}{n} c_0 = \frac{c_0 v_0}{nkT} \sum_{i,j=1}^3 \{ \sigma_{ij}^a \lambda_{ij}^v - \frac{1}{n} \sum_{\mu=1}^n \sigma_{ij}^a \lambda_{ij}^\mu \} \quad (6)$$

Setzt man dies in Gl. (5) ein, so ergibt sich:

$$\Delta \epsilon_{ij}^d = \frac{c_0 v_0}{nkT} \sum_{v=1}^n \sum_{k,l=1}^3 \{ \sigma_{kl}^a \lambda_{kl}^v \lambda_{ij}^v - \frac{1}{n} \sum_{\mu=1}^n \sigma_{kl}^a \lambda_{kl}^\mu \lambda_{ij}^v \} \quad (7)$$

Diese Dehnung tritt zusätzlich zu der elastischen Dehnung ϵ_{ij}^a auf. Man kann sie formal mit in die Spannungs-Dehnungs-Beziehung $\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}$ aufnehmen:

$$\sigma_{ij}^a = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} (\epsilon_{kl}^a + \Delta \epsilon_{kl}^d) \quad (8)$$

Phänomenologisch kann man diese Zusatzdehnungen auch als eine Absenkung der elastischen Moduln darstellen. Der Kristall mit Defekten verhält sich dann so, als ob er um ΔC_{ijkl} geringere, elastische Moduln besitzt mit:

$$\sigma_{ij}^a = \sum_{k,l=1}^3 (C_{ijkl} - \Delta C_{ijkl}) \epsilon_{kl}^a \quad (9)$$

$$-\sum_{k,l=1}^3 \Delta C_{ijkl} \epsilon_{kl}^a = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \Delta \epsilon_{kl}^d \quad (10)$$

Unter Benutzung von Gl. (7) folgt dann:

$$\Delta C_{ijkl} = \frac{c_o v_o}{nkT} \sum_{v=1}^n \sum_{\substack{o,p=1 \\ q,r=1}}^3 C_{ijop} C_{klqr} \{ \lambda_{op}^v \lambda_{qr}^v - \frac{1}{n} \sum_{\mu=1}^n \lambda_{op}^{\mu} \lambda_{qr}^{\mu} \} \quad (11)$$

Man nennt ΔC_{ijkl} die Paraelastische Moduländerung, weil sie von der Umorientierung permanenter elastischer Dipole herrührt. In kubischen Kristallen existieren drei voneinander unabhängige Basisverformungen /16/, für die sich aus Gl. (11) folgende Änderungen der elastischen Moduln ergeben /15/:

Kompression:

$$\Delta K \equiv \frac{1}{3} \Delta (C_{11} + 2C_{12}) = 0$$

<110>-Scherung:

$$\Delta C' \equiv \frac{1}{2} \Delta (C_{11} - C_{12}) = \frac{1}{3} \frac{c_o v_o}{kT} C'^2 \{ (\lambda_{11} - \lambda_{22})^2 + (\lambda_{22} - \lambda_{33})^2 + (\lambda_{33} - \lambda_{11})^2 \}$$

<100>-Scherung:

$$\Delta C \equiv \Delta C_{44} = \frac{4}{3} \frac{c_o v_o}{kT} C^2 \{ \lambda_{12}^2 + \lambda_{23}^2 + \lambda_{31}^2 \} \quad (12)$$

Bei der Kompression tritt keine Moduländerung auf, weil ein hydrostatischer Druck die Energieentartung der verschiedenen Defektorientierungen nicht aufhebt. Die Änderungen der Schermoduln sind proportional zur Defektkonzentration und zum Qua-

drat der Komponenten des Verzerrungstensors λ_{ij} . In Tabelle 1 sind in Spalte 4 und 5 die Schermoduländerungen für vier verschiedene Defekttypen explizit angegeben. Die Symmetrie dieser Defekte mit ihren Hauptachsen und der Form des λ -Tensors sind in den Spalten 1 und 2 aufgeführt.

In Torsionsexperimenten wird die Änderung des Schubmoduls ΔG beobachtet, die sich aus den beiden Schermoduln zusammensetzt zu /15/:

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{\Delta(1/C) + 2\{\Delta(1/C') - \Delta(1/C)\} \cdot \Gamma}{1/C + 2\{1/C' - 1/C\} \cdot \Gamma} \quad (13)$$

Der Geometriefaktor Γ ist gegeben durch:

$$\Gamma = \cos^2 \gamma_1 \cos^2 \gamma_2 + \cos^2 \gamma_2 \cos^2 \gamma_3 + \cos^2 \gamma_3 \cos^2 \gamma_1 \quad (14)$$

wobei γ_i den Winkel zwischen den kubischen Achsen und der Torsionsachse des Kristalls angibt. Für Mo-Kristalle mit $\langle 111 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ Orientierung entlang der Torsionsachse gilt:

$$\begin{aligned} \Gamma^{\langle 111 \rangle} &= \frac{1}{3} & \frac{\Delta G}{G}^{\langle 111 \rangle} &= 0,41 \frac{\Delta C}{C} + 0,59 \frac{\Delta C'}{C'} \\ \Gamma^{\langle 110 \rangle} &= \frac{1}{4} & \frac{\Delta G}{G}^{\langle 110 \rangle} &= 0,58 \frac{\Delta C}{C} + 0,42 \frac{\Delta C'}{C'} \end{aligned} \quad (15)$$

Die Paraelastische Moduländerung kann experimentell auf zweierlei Weise bestimmt werden:

a) In einem elastischen Nachwirkungsexperiment wird die Zusatzdehnung $\Delta \epsilon^d$ nach Gl. (7) direkt nachgewiesen. Hierzu beobachtet man die Dehnung ϵ des Kristalls beim Einschalten (Belastung) und nach dem Abschalten (Entlastung) einer konstanten äußeren Spannung σ^a (s. Abb. 3a). Bei einem einfachen Relaxationsprozeß mit Relaxationszeit τ relaxiert die Dehnung unter Belastung wie:

$$\epsilon_{Be}(t) = \epsilon_0 + \Delta \epsilon^d \{1 - \exp(-t/\tau)\} \quad (16)$$

1	2	3	4	5
Defektsymmetrie Hauptachsen x_i und deren $\bar{\lambda}$ -Komponente	Verzerrungstensor $\bar{\lambda}$ in kubischen Achsen	mögliche Orientierung der Hauptachse x_1 und mögliche Sprung- frequenzen v_{ij}	Relaxationsstärke $\bar{\lambda}(C')$ Sprungrate $1/\tau (C')$	Relaxationsstärke $\bar{\lambda}(C)$ Sprungrate $1/\tau (C)$
tetragonale $x_1 : \langle 100 \rangle, \lambda_1$ $x_2 : \langle 010 \rangle, \lambda_2$ $x_3 : \langle 001 \rangle, \lambda_2$	$\begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_2 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 \langle 100 \rangle \\ 2 \langle 010 \rangle \\ 3 \langle 001 \rangle \end{vmatrix} \quad v_{12} = v_{13}$	$\frac{2}{3} \frac{C_0 v_0}{kT} \cdot C' \cdot (\lambda_1 - \lambda_2)^2$ $3v_{12}$	0 -
trigonale $x_1 : \langle 111 \rangle, \lambda_1$ $x_2 : \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle, \lambda_2$ $x_3 : \langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle, \lambda_2$	$\frac{1}{3} \begin{vmatrix} \lambda_1 + 2\lambda_2 & \lambda_1 - \lambda_2 & \lambda_1 - \lambda_2 \\ \lambda_1 - \lambda_2 & \lambda_1 + 2\lambda_2 & \lambda_1 - \lambda_2 \\ \lambda_1 - \lambda_2 & \lambda_1 - \lambda_2 & \lambda_1 + 2\lambda_2 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 \langle 111 \rangle \\ 2 \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle \\ 3 \langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle \\ 4 \langle 11\bar{2} \rangle \end{vmatrix} \quad v_{12} = v_{13} = v_{14}$	0 -	$\frac{4}{9} \frac{C_0 v_0}{kT} \cdot C \cdot (\lambda_1 - \lambda_2)^2$ $4v_{12}$
$\langle 100 \rangle$ orthorhombische $x_1 : \langle 100 \rangle, \lambda_1$ $x_2 : \langle 010 \rangle, \lambda_2$ $x_3 : \langle 001 \rangle, \lambda_3$	$\begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 \langle 100 \rangle, \langle 010 \rangle \\ 2 \langle 100 \rangle, \langle 001 \rangle \\ 3 \langle 010 \rangle, \langle 001 \rangle \\ 4 \langle 010 \rangle, \langle 100 \rangle \\ 5 \langle 001 \rangle, \langle 100 \rangle \\ 6 \langle 001 \rangle, \langle 010 \rangle \end{vmatrix} \quad v_{13} = v_{15} \neq v_{12} \neq v_{14} \neq v_{16}$	$\frac{1}{3} \frac{C_0 v_0}{kT} \cdot C' \cdot ((\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\lambda_2 - \lambda_3)^2 + (\lambda_3 - \lambda_1)^2)$ $v_{12} + 3v_{13} + v_{14} + v_{16}$ $\pm (v_{12}^2 + v_{14}^2 + v_{16}^2 - v_{12}v_{14} - v_{12}v_{16} - v_{14}v_{16}) \cdot 0.5$	0 -
$\langle 110 \rangle$ orthorhombische $x_1 : \langle 110 \rangle, \lambda_1$ $x_2 : \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle, \lambda_2$ $x_3 : \langle 001 \rangle, \lambda_3$	$\frac{1}{2} \begin{vmatrix} \lambda_1 + \lambda_2 & \lambda_1 - \lambda_2 & 0 \\ \lambda_1 - \lambda_2 & \lambda_1 + \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & 2\lambda_3 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 \langle 110 \rangle, v_{12} \neq v_{13} \\ 2 \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle, v_{12} \neq v_{13} \\ 3 \langle 011 \rangle, v_{14} = v_{15} \\ 4 \langle 01\bar{1} \rangle, v_{14} = v_{15} \\ 5 \langle 101 \rangle, v_{16} \\ 6 \langle 10\bar{1} \rangle, v_{16} \end{vmatrix}$	$\frac{2}{3} \frac{C_0 v_0}{kT} \cdot C' \cdot (0.5(\lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_3)^2)$ $6v_{13}$	$\frac{1}{3} \frac{C_0 v_0}{kT} \cdot C \cdot (\lambda_1 - \lambda_2)^2$ $2v_{12} + 4v_{13}$

Tabelle 1: Struktur des Verzerrungstensors (Sp.2), Relaxationsstärken und Sprungraten (Sp. 4 u. 5) für verschiedene Defekt-Symmetrien (Sp. 1) in kubischen Kristallen. Die v_{ij} (Sp. 3) sind die Sprungfrequenzen für den Übergang der Hauptachse x_1 (Sp. 1) des Verzerrungstensors von der Lage i in die Lage j (Sp. 3).

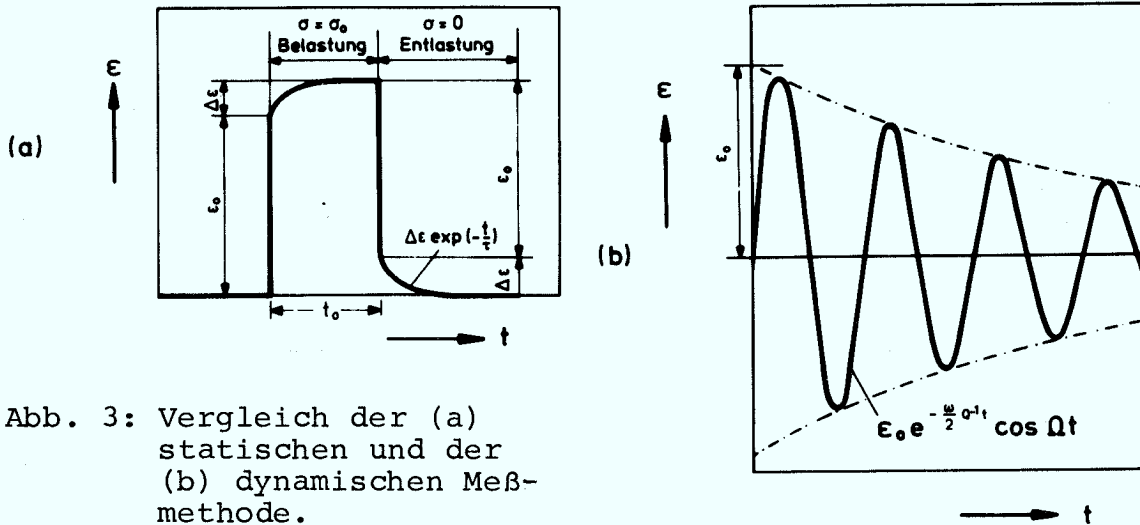


Abb. 3: Vergleich der (a) statischen und der (b) dynamischen Meßmethode.

ϵ_0 ist die rein elastische Dehnung, die sich instantan aufbaut. Die Größe $\Delta\epsilon^0/\epsilon_0 \equiv \Delta$ heißt Relaxationsstärke und entspricht nach Gl. (10) der relativen Moduländerung $\Delta = \Delta G/G$. Nach Abschalten der Belastung stellt sich die Gleichverteilung der Defekte wieder ein mit:

$$\epsilon_{Ent}(t) = \Delta\epsilon \exp(-t/\tau) \quad (17)$$

$\Delta\epsilon$ ist hier die Zusatzdehnung, die sich während der Belastungsdauer t_0 ausgebildet hat, so daß für kleine Relaxationszeiten $\tau \ll t_0$ gilt:

$$\Delta\epsilon(\tau \ll t_0) = \Delta\epsilon^d \quad (18)$$

b) Bei der dynamischen Methode (Abb. 3b) wird die Moduländerung indirekt aus der beim Umorientierungsprozeß absorbierten Energie (Innere Reibung) gemessen. Hierzu werden die Frequenz und die Dämpfung einer frei abklingenden Schwingung des Kristalls nach einer periodischen Anregung gemessen. Für einen einfachen Relaxationsprozeß gilt:

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \exp(-\frac{\omega}{2} Q^{-1} t) \cos \omega t \quad (19)$$

Es ergeben sich daraus Dämpfungsmaxima bei $\omega\tau = 1$ der Form:

$$Q^{-1} = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (20)$$

Bei beiden Meßmethoden werden die Relaxationsstärke Δ und die Relaxationszeit τ bestimmt. Bei thermisch aktivierten Prozessen, die einer Arrheniusbeziehung

$$\tau = \tau_0 \exp(H_R/kT) \quad (21)$$

genügen, können aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit die Reorientierungsenergie H_R und der Vorfaktor τ_0 bestimmt werden.

In den Spalten 4 und 5 der Tabelle 1 ist der Zusammenhang der atomaren Sprungfrequenzen ν_{ij} und der Relaxationszeiten τ dargestellt. Die ν_{ij} beschreiben die Frequenzen beim Übergang der Hauptachse der Zwischengitteratome aus der Lage i in die Lage j (Spalte 3). Die Sprungraten $1/\tau$ sind Summenausdrücke der Sprungfrequenz und daher immer von der Größenordnung dieser atomaren Sprungfrequenzen.

Die für die Beobachtung der Relaxation benötigte Meßzeit (Abklingzeit) ist bei der statischen Methode von der Größe der Relaxationszeit τ (siehe Abb. 3a). Es können deshalb auch solche Relaxationsprozesse beobachtet werden, die mit einer Defektwanderung und -ausheilung gekoppelt sind. Das liegt daran, daß die Messung der Dehnungsrelaxation bereits nach einem Umorientierungssprung abgeschlossen ist, während die Defekte viele Sprünge benötigen, um einen Reaktionspartner zu finden. Bei der Inneren Reibung ist die Meßzeit um einen Faktor $4/\Delta$ größer (s. Abb. 3b). Bei üblichen Werten von $\Delta \sim 10^{-3}$ müssen bei der Messung also mehrere hundert Schwingungen ausgewertet werden. Wandernde Defekte können deshalb nicht beobachtet werden.

2.3 Diaelastische Moduländerung

Die geänderten Kopplungsparameter in der Nähe eines Zwischen-
gitteratoms verändern das Verzerrungsfeld beim Anlegen einer
äußeren Spannung. Der Unterschied dieses Verzerrungsfeldes
gegenüber dem im ungestörten Kristall führt analog zu Gl. (1)
zu einer makroskopischen Zusatzdehnung der Form /15/:

$$\Delta \epsilon_{ij}^{\text{ind}} = c_o \Delta \lambda_{ij}^{\text{ind}} \quad (22)$$

Diese zusätzliche Dehnung führt wiederum zu einer scheinbaren
Moduländerung des Kristalls mit Defekten gegenüber dem defekt-
freien Kristall mit:

$$\sigma_{ij}^a = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} (\epsilon_{kl}^a + \Delta \epsilon_{kl}^{\text{ind}}) = \sum_{k,l=1}^3 (C_{ijkl} + \Delta C_{ijkl}^{\text{ind}}) \epsilon_{kl}^a \quad (23)$$

$$\Delta C_{ijkl}^{\text{ind}} = c_o C_{ijkl} \cdot \frac{\partial \lambda_{ij}^{\text{ind}}(\sigma_{kl}^a)}{\partial \epsilon_{kl}^a} \quad (24)$$

$$\Delta C_{ijkl}^{\text{ind}} = c_o C_{ijkl} \alpha_{ijkl} \quad (25)$$

α_{ijkl} wird in Analogie zur Elektrostatik die diaelastische Po-
larisierbarkeit der Defekte genannt. In kubischen Kristallen
existieren drei unabhängige Komponenten dieses Tensors:

$$\alpha_K = \frac{1}{c_o} \frac{\Delta K}{K}; \quad \alpha_C = \frac{1}{c_o} \frac{\Delta C}{C}; \quad \alpha_{C'} = \frac{1}{c_o} \frac{\Delta C'}{C'} \quad (26)$$

Da sich die induzierten Atomverschiebungen mit einer Zeitkon-
stanten von etwa 10^{-12} sec /17/ einstellen, werden sie bei
der statischen Messung im instantanen Teil als Änderung von
 ϵ_o bzw. bei der dynamischen Messung als Änderung des unrelaxier-
ten Moduls bemerkbar. Im Gegensatz zur Paraelastischen Modul-
änderung ist die Diaelastische Moduländerung nahezu tempera-
turunabhängig /19/ und kann so leicht von ihr unterschieden
werden.

3. Experiment

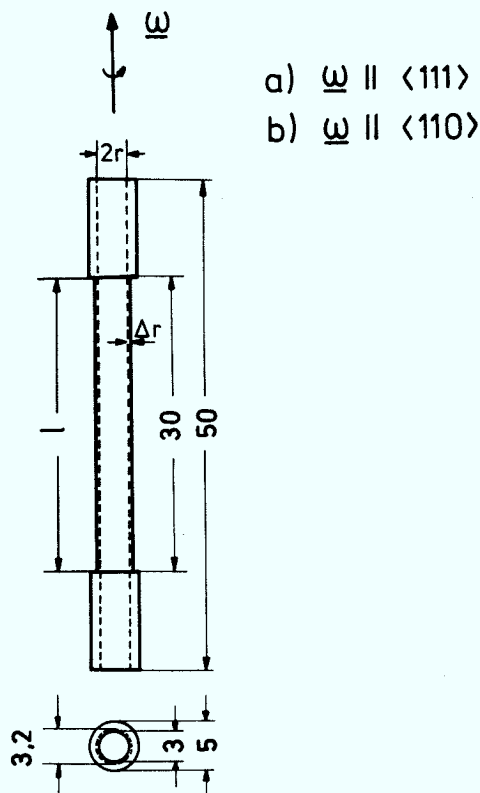
3.1 Meßapparatur

Der Kryostat und das Torsionspendel wurden in Anlehnung an eine bereits bestehende Apparatur entwickelt, die von Robrock /20/ ausführlich beschrieben wurde. Besonderer Wert wurde hierbei auf eine hohe Temperaturstabilität und eine möglichst homogene Bestrahlung der Proben gelegt. Im einzelnen ergaben sich daraus folgende Konstruktionen.

3.1.1 Proben

Die Torsionsproben waren röhrenförmige Mo-Einkristalle der in Abb. 4 gezeigten Geometrie. Diese Geometrie wurde gewählt, um einerseits während der Bestrahlung eine effektive He-Kühlung

und andererseits eine große mechanische Stabilität zu gewährleisten /20/. Um eine homogene Bestrahlung der Proben zu erreichen, mußten die Wandstärken weniger als 0.1 mm betragen.



Die Mo-Einkristalle der Firma MRC wurden zuerst auf der Drehbank mit geringem Spanabhub bis zu den in Abb. 4 angegebenen Außenabmessungen bearbeitet. Eine etwas kleinere Mittelbohrung ($\phi = 2,5$ mm) wurde mit einer speziellen Zentriervorrichtung eben-

Abb. 4: Probengeometrie der Torsionsproben, Maße in mm.

falls auf der Drehbank mit einem Bohrer mit Diamantspitze angebracht. Anschließend wurden die Proben in der in Abb. 5 gezeigten Halterung in der Funkenerosion zentriert und mit eigens auf Maßhaltigkeit und Linearität ausgesuchten stabförmigen Elektroden auf den endgültigen Innendurchmesser (Abb. 4) aufgebohrt. Die Lagerung der Proben in der konusförmigen Halterung (Abb. 5) ermöglichte eine genaue und reproduzierbare Zentrierung der Innenbohrung in Bezug auf die Außenwand der Proben in dem eingeschnürten Bereich. Abweichungen des Innendurchmessers aufgrund des Abbrandes der Elektroden wurden durch mehrmaliges Durchfahren der Proben von beiden Seiten weitgehend reduziert. Röntgenaufnahmen (Transmission) und Messungen der Wandstärke mit einem Kathetometer an aufgeschnittenen Proben zeigten Waddickenunterschiede $\delta(\Delta r)$ von weniger als 10 μm .

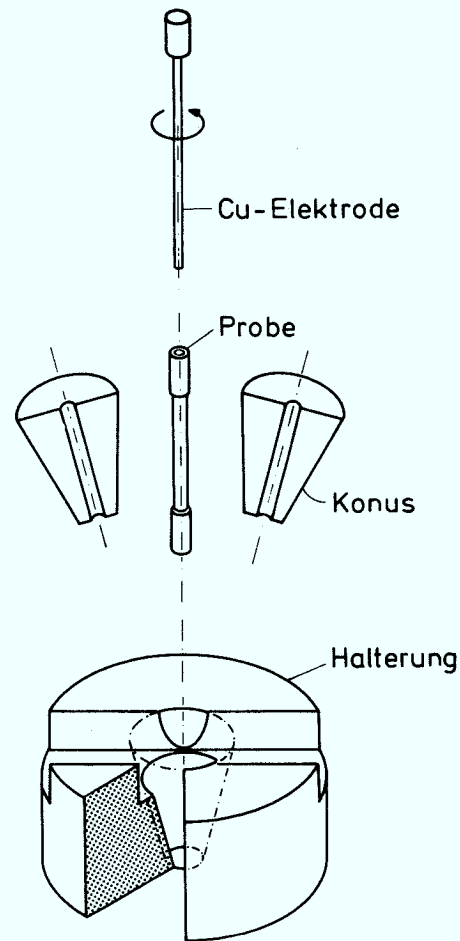


Abb. 5: Probenhalterung für die Präparation in der Funkenerosion.

Anschließend wurde durch Ätzen in Königswasser eine Schicht von 15-20 μm innen und außen abgetragen, so daß die Proben letztlich eine Wandstärke von 60-70 μm aufwiesen. Nach Glühen bei 1000°C in Vakuum von $p \lesssim 10^{-7}$ Torr für 10 Std. hatten die Torsionsproben ein Restwiderstandsverhältnis $R_{300\text{K}}/R_{4,2\text{K}} = 4000-6000$. Die Qualität der so präparierten Einkristalle wurde vor und nach Bestrahlung an mehreren, über die Probenlänge ver-

teilten Stellen mittels Laueaufnahmen und Rockingkurven getestet.

Die Defektkonzentration wurde mit Hilfe zweier Widerstandsproben aus 40 μm dicker Folie gleichen Materials bestimmt. Hierzu wurden in der Funkenerosion Scheiben von 0,4 mm Dicke aus dem Ausgangsmaterial geschnitten und auf 0,2 mm planerodiert. Anschließend wurden sie mechanisch auf 80 μm poliert und in Königswasser auf 40 μm geätzt. Nach einer Glühbehandlung, wie oben beschrieben, lag das Restwiderstandsverhältnis dieser Proben bei $R_{300\text{K}}/R_{4,2\text{K}} = 1800$. Die Defektkonzentration wurde mit einem Frenkelpaarwiderstand von $\rho_{\text{FD}} = 13 \mu\Omega\text{cm/at\%FD} / 11/$ berechnet.

3.1.2 Kryostat

In Abb. 6 ist ein Schnitt durch den Bestrahlungs- und Meßkryostaten gezeigt. Die Wirkungsweise der beiden He-Kühlkreisläufe wurde bereits ausführlich von Robrock /20/ beschrieben.

Um die Inhomogenitäten im Temperaturprofil der Probe während der Messung zu verringern, ist der He-Wärmetauscher (9) oberhalb der Bestrahlungskammer (15) angebracht. Die Probe ist damit rundherum auf einer Länge von 150 mm von einer konstanten Temperatur umgeben. Das aus dem He-Tank (4) über ein Regulierventil (10) durch den Wärmetauscher (9) abgepumpte He (11) kann durch eine konzentrisch gewickelte Heizung auf dem Wärmetauscher auf jede Temperatur zwischen 4K-400K eingestellt werden. Wird der Wärmetauscher immer auf einer Temperatur gehalten, die ca. 5K niedriger ist als die Probentemperatur (s. Abschnitt 3.1.3), so sind die Temperaturgradienten entlang der Probe kleiner als 0,05K bei 5K und 0,5K bei 400K.

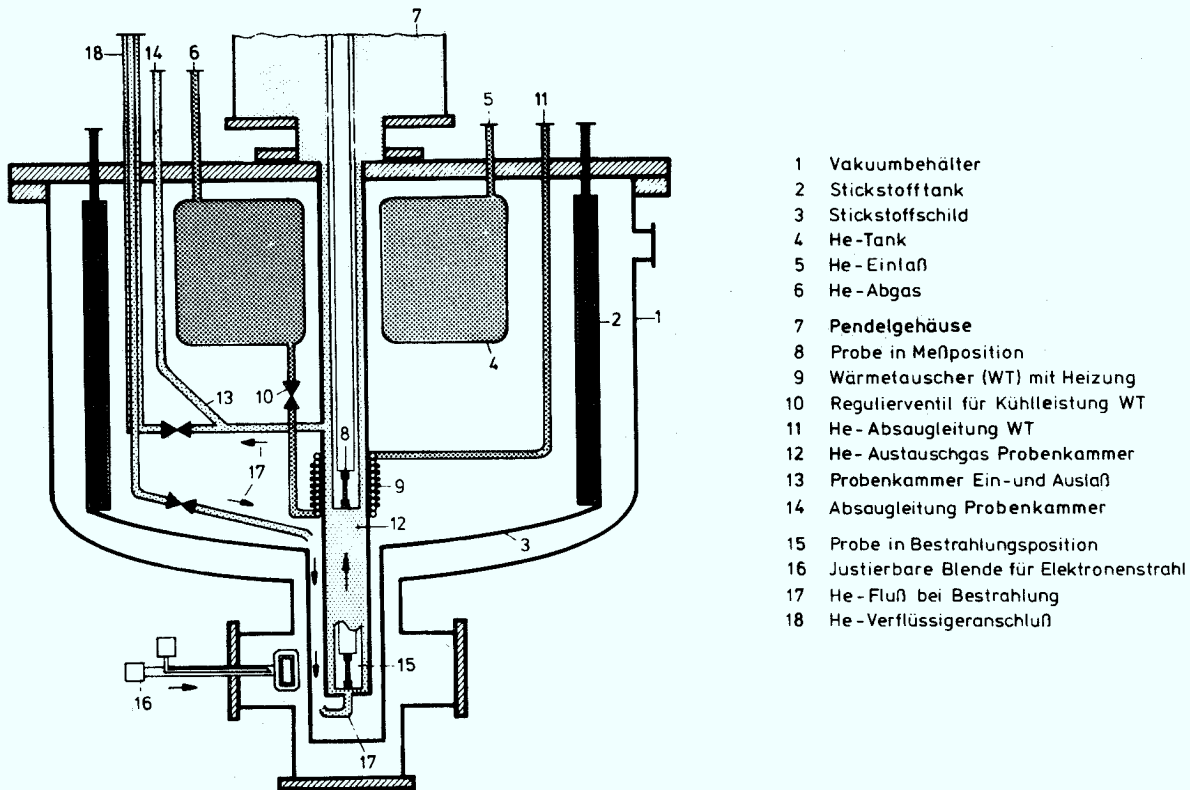


Abb. 6: Schnitt durch den Meß- und Bestrahlungskryostaten.

3.1.3 Torsionspendel

Der Aufbau des Torsionspendels ist schematisch in Abb. 7 gezeigt. Er ist gegenüber dem von Robrock /20/ beschriebenen Aufbau leicht modifiziert.

Der gesamte Pendelaufbau ist auf einer Hubvorrichtung montiert, mit deren Hilfe die Probe zwischen der Bestrahlungs- und Meßposition im Kryostaten auf- und abgefahren werden kann. Die genaue Position der Probe im Kryostaten (18) wird durch ein Zählwerk (19) bestimmt.

Während der Bestrahlung kann der gesamte Pendelaufbau in dem Kugellager (9) um 180° gedreht werden, so daß die Probe von zwei Seiten bestrahlt wird. Die so bestrahlten Proben weisen dadurch eine praktisch homogene Strahlenschädigung auf. Der Aufbau bleibt dabei durch die O-Ringe (10) vakuumdicht abgeschlossen.

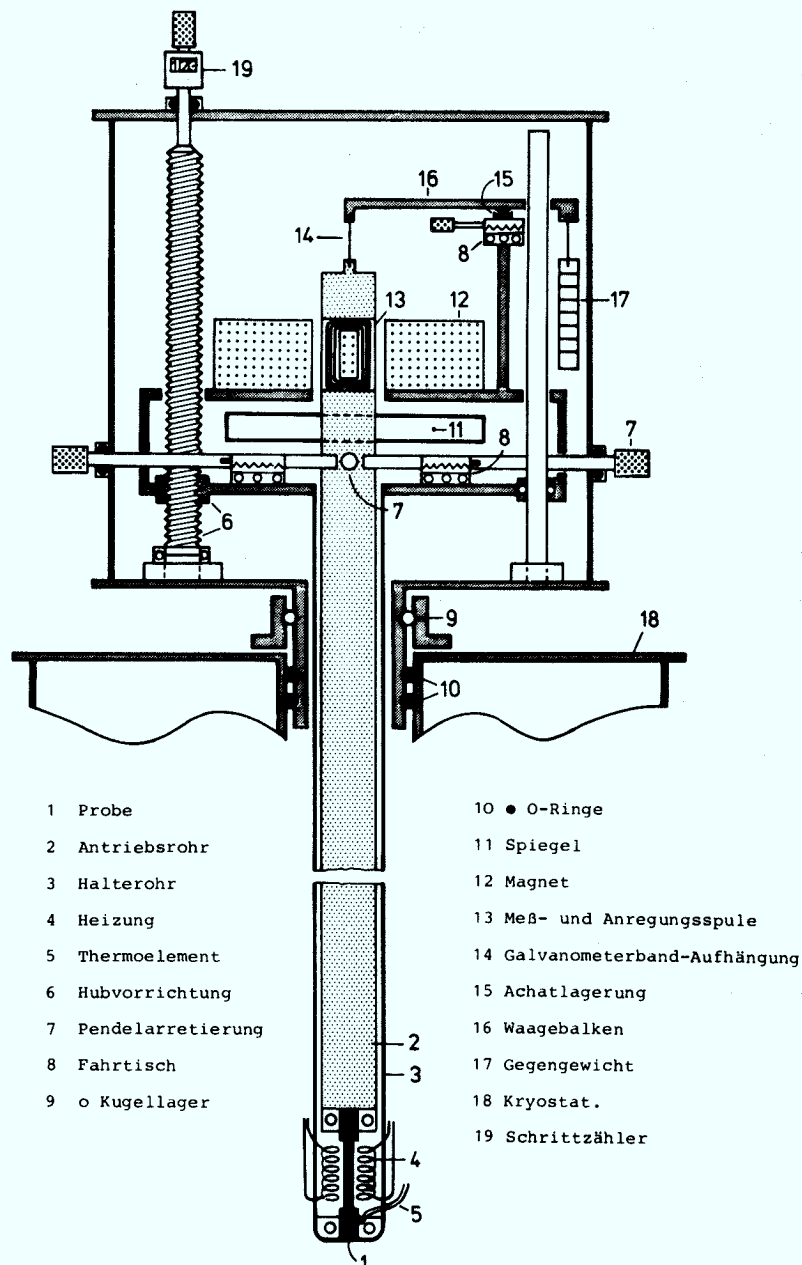


Abb. 7: Schnitt durch die Pendelapparatur.

Der in das Antriebsrohr (2) integrierte Spiegel (11) dient zur Messung der elastischen Nachwirkung. Die für den Transport des Kryostaten notwendige Arretiervorrichtung (7) ist gegenüber dem in /20/ beschriebenen Aufbau verbessert worden.

Die Probentemperatur wird mit einem in unmittelbarer Nähe der Probe angebrachten AuFe(3%)-NiCr Thermoelement (5) gemessen. Die Probentemperatur wird grob durch die Temperatur des He-Wärmetauschers eingestellt. Die Feinregulierung erfolgt durch die von einem PID-Regler gespeiste Probenheizung (4). Die Schwankungen der Temperatur waren kleiner als 0,1K/15 Min. bei 4,5K und 0,5K/15 Min. bei 300K.

3.1.4 Datenerfassung

Statische Messungen

Die zur Messung der elastischen Nachwirkung notwendige Elektronik ist als Blockdiagramm in Abb. 8 dargestellt. Der von dem Laserkopf (HP 5526 A) ausgesandte Laserstrahl passiert das Interferometer und wird von dem am Antriebsrohr befestigten Spiegel ((11) in Abb. 7) in den Laserkopf zurückreflektiert. Als Meßsignal dient die durch die Bewegung des Spiegels bedingte Dopplerverschiebung der Laserfrequenz. Eine detaillierte Beschreibung des Laser-Systems findet sich bei Spirić /21/. In der nachgeschalteten Laserelektronik wird die Frequenzverschiebung aufintegriert, so daß der Drehwinkel ϕ des Spiegels als Funktion der Zeit angegeben wird. Die mit dem System erreichte Auflösung entspricht $\delta(\Delta\phi) = 10^{-8}$ rad. Entsprechend der Probengeometrie der Torsionsproben ergibt sich daraus eine Dehnungsauflösung von $\delta(\Delta\epsilon) = 5 \cdot 10^{-10}$, wobei die Umrechnung $\phi = \frac{l}{r} \cdot \epsilon$ (l = Länge der Probe; $2r$ = Durchmesser der Probe) gilt.

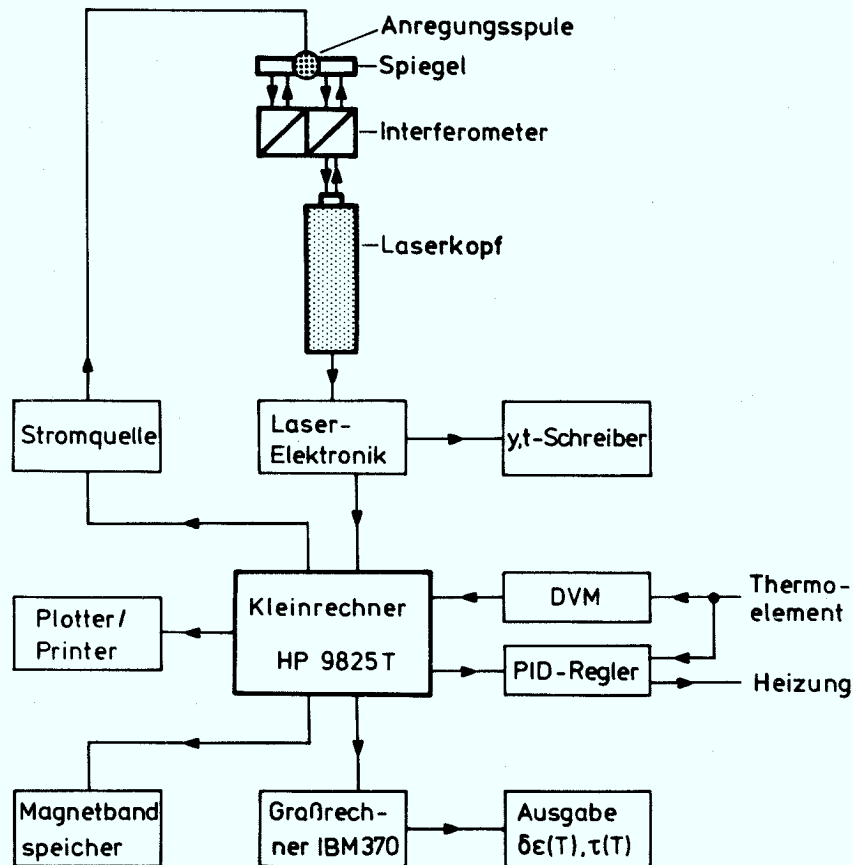


Abb. 8: Blockdiagramm des Signalverlaufes bei Messungen der elastischen Nachwirkung.

Der Drehwinkel ϕ wird alle zwei Sekunden abgefragt und einem y,t-Schreiber und einem Kleinrechner vom Typ HP 9825 T zugeführt. Der Rechner übernimmt neben der Speicherung der Daten auch die Anregungs- und Temperatursteuerung.

Durch einen konstanten Strom I , der durch die am Antriebsrohr montierte Spule ((13) in Abb. 7) fließt, wird die Probe statisch ausgelenkt. Der Strom wird durch einen Widerstandsteiler so eingestellt, daß sich eine elastische Dehnung der Probe von $\epsilon_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ ergibt. Der Strom wird durch ein Signal vom Rechner eingeschaltet und nach der Belastungszeit t_0 wieder abgeschaltet. Als Zeitbasis dient dem Rechner ein hochstabiler Quarzgenerator in der Laserelektronik.

Neben der Temperaturmessung dient die vom Thermoelement an der Probe gelieferte Spannung auch zum Vergleich mit der vom Rechner vorgegebenen Sollspannung im PID-Regler. Nach Beendigung eines Meßvorganges gibt der Rechner eine andere Sollspannung vor und startet den nächsten Meßvorgang, wenn sich erneut ein Temperaturgleichgewicht eingestellt hat. Die Temperatur wird aus dem Mittelwert der alle zwei Sekunden gemessenen Thermospannungen während eines Meßvorganges berechnet.

Über einen Online-Anschluß können die Daten auf einen Großrechner vom Typ IBM 370 überspielt und von diesem direkt verarbeitet werden.

Dynamische Messungen

Abb. 9 zeigt den Signalverlauf bei der Messung der Inneren Reibung mit einem elektromagnetischen System. Parallel zu der oben beschriebenen Anregungsspule ist eine zweite Spule mit 6000 Windungen 25 μm dünnen lackisolierten Cu-Drahtes als Aufnehmer-spule am Antriebsrohr befestigt. Diese liefert bei 70 Hz und einer Dehnungsamplitude von $\epsilon_0 = 10^{-5}$ ein Meßsignal von 10 mV. Dieses Signal wird in einem Notchfilter von den unvermeidbaren Netzfrequenzspannungen (50 Hz) befreit, verstärkt und in einem nachgeschalteten Bandpaßfilter vom Rauschen abgetrennt. Hierdurch lassen sich Signalrauschverhältnisse von 100-500 erzielen. Über eine Anregungsautomatik und einen Phasenschieber wird das Signal auf die Anregungsspule zurückgeführt. Mit einer positiven Rückkopplung zwischen der Meß- und Anregungsspule werden die Eigenschwingungen der Probe bis zu einer maximalen Amplitude von $\epsilon_0 = 10^{-5}$ angeregt. Diese Rückkopplung wird durch ein Signal vom Rechner ausgelöst.

Nach der Abschaltung der Kopplung durch die Anregungsautomatik führt das Pendel frei abklingende Schwingungen durch. Der Impulsflächen-Breitenmesser mißt in zwei alternierend arbeitenden Zählern die Fläche unter der Abklingkurve und die Zeit, die die

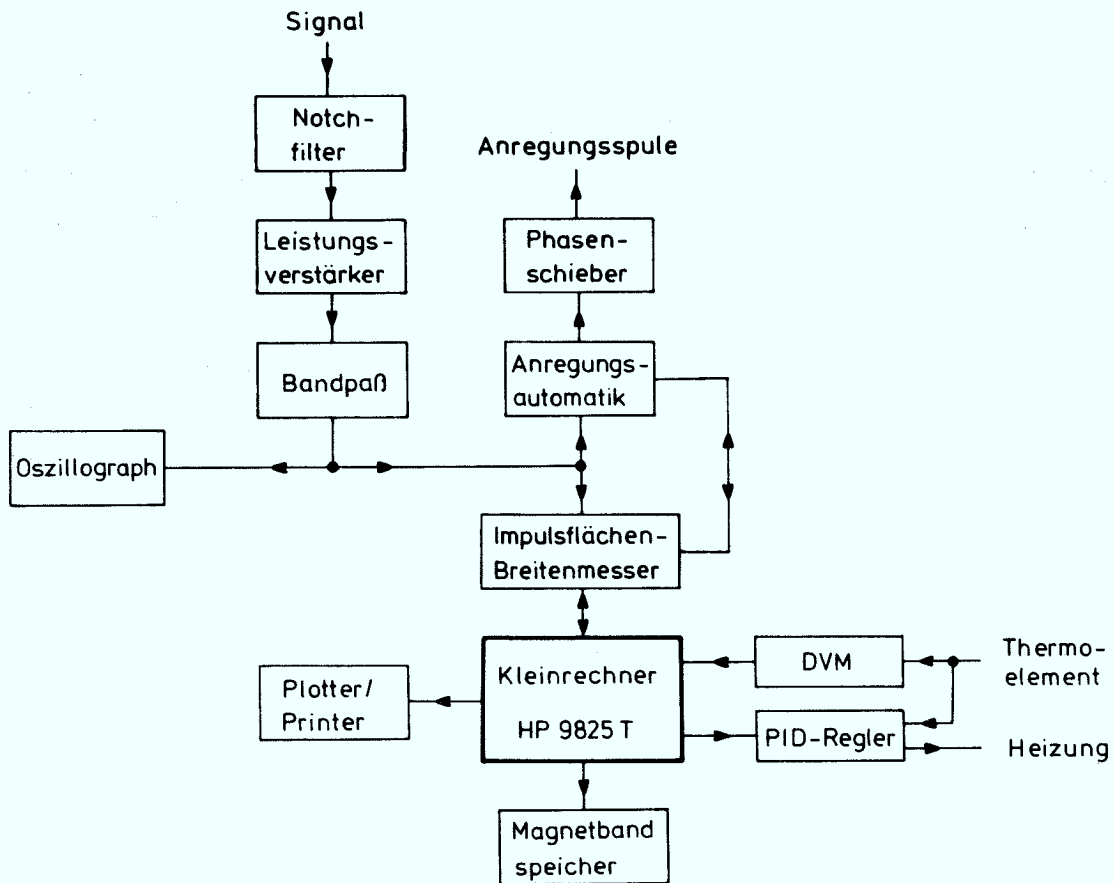


Abb. 9: Blockdiagramm des Signalverlaufes bei Messungen der Inneren Reibung.

Probe für eine vorgegebene Zahl von Nulldurchgängen benötigt. Der Rechner speichert den Inhalt dieser Zähler und berechnet daraus die Frequenz und Dämpfung der Schwingung. Diese Werte werden auf Magnetband gespeichert und auf einem Plotter/Printer sowohl ausgedruckt als auch in ein $Q^{-1}(T)$ und $f(T)$ Diagramm eingetragen. Die Temperatursteuerung erfolgt wie bei der statischen Methode.

3.2 Meß- und Auswerteverfahren

3.2.1 Statische Messungen

Diese Messungen erfolgten nach der Bestrahlung in einem temperaturstabilisierten Labor, um die durch zeitlich veränderliche Temperaturdifferenzen bedingten Wärmeausdehnungen der gesamten Apparatur gering zu halten. Die sich daraus ergebenden Driften des Meßsignals lagen typisch bei $\pm 10^{-7}$ rad/5 Min.

Die Meßzeit bei einer Temperatur betrug 15 Min. Die ersten 5 Min. dienten der Einstellung des neuen Temperaturgleichgewichts, wobei noch vorhandene Effekte des vorhergehenden Meßvorganges abklingen konnten. Während der nächsten 5 Min. erfolgte die konstante Belastung mit einer elastischen Dehnung von $\epsilon_0 = 5 \cdot 10^{-5}$. Während der letzten 5 Min. wurde die Dehnungsrelaxation nach Abschalten der Belastung gemessen.

Die Temperatur wurde schrittweise bis zu einer vorgegebenen Maximaltemperatur erhöht. Danach wurde die Probe wieder auf 4,5K abgekühlt. Nach einer Widerstandsmessung wurde eine Messung der Inneren Reibung bis zu einer etwas niedrigeren Maximaltemperatur durchgeführt. Danach wurde die Probe erneut auf 4,5K abgekühlt und der Restwiderstand gemessen. Darauf folgte ein neuer Zyklus der statischen Messungen bis zu einer etwas höheren Maximaltemperatur. Auf diese Weise ließ sich die Relaxationsstärke als Funktion dieser Maximaltemperatur bestimmen.

Isochrone Nachwirkungskurven

Die Methode der isochronen Nachwirkungskurven hat sich bereits früher /21/ als einfaches und schnelles Auswerteverfahren bei der Messung der elastischen Nachwirkung gut bewährt. Man trägt hierbei die Differenzen der Dehnung $\epsilon(t)$ zwischen zwei vorgegebenen Zeiten t_1 und t_2 als Funktion der Meßtemperatur auf.

Nach Gl. (17) erhält man für die Entlastung:

$$\delta\epsilon(t_1, t_2) = \Delta\epsilon^d (1 - e^{-t_0/\tau}) (e^{-t_1/\tau} - e^{-t_2/\tau}) \quad (27)$$

t_0 ist die Belastungszeit. Diese Kurven haben ein Maximum als Funktion von τ bzw. von der Temperatur (nach Gl. (21)), welches für $t_1 = 30$ Sek. und $t_0 = t_2 = 300$ Sek. bei $\tau = 100$ Sek. liegt.

Anhand der isochronen Nachwirkungskurven läßt sich das Auftreten von Relaxationsprozessen leicht erkennen. Die Höhe eines Maximums und seine Temperaturlage ermöglichen eine direkte und einfache Abschätzung der Relaxationsstärke und der Aktivierungsenergie.

Exponential-Fit

Eine genaue quantitative Analyse der Relaxationszeiten und -stärken erfolgte in einem Exponential-Fit an die Entlastungskurven für jede Meßtemperatur. Wie die Ergebnisse in Abschnitt 4 zeigen werden, wurden mehrere Relaxationen mit nur wenig verschiedenen Relaxationszeiten (Faktor 3-5) beobachtet, so daß sich die gemessenen Entlastungskurven aus einer Summe von mehreren Entlastungskurven nach Gl. (27) zusammensetzten.

Aus diesen Kurven wurden die verschiedenen Relaxationszeiten zuerst von Hand nach der konventionellen Abschälmethode bestimmt. Hierzu wurden sukzessive, beginnend bei großen Zeiten, Regressionsgeraden an die logarithmierten Entlastungskurven angepaßt. Dabei konnten mehrere Prozesse getrennt und die Relaxationszeiten jedes Prozesses auf einen Faktor 2 genau bestimmt werden.

Anschließend wurden die Relaxationszeiten in ein Arrheniusdiagramm übertragen und daraus die Aktivierungsenergien H und Vorfaktoren τ_0 berechnet. Aufgrund der Vielzahl der Meßdaten (s. Abschnitt 4) ist der Fehler bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie nur etwa $\pm 20\%$.

Zum Schluß wurden die verschiedenen Relaxationsstärken Δ durch einen Least Square Fit an die isochronen Nachwirkungskurven bestimmt. Die Relaxationszeiten τ für diesen Fit wurden mit den zuvor bestimmten Werten von H und τ_0 nach Gl. (21) berechnet. Je nach Stärke des einzelnen Relaxationsprozesses führten Änderungen der Zusatzdehnung $\delta(\Delta \epsilon^d)$ um $\pm 10^{-8}$ im Fit bereits zu starken Abweichungen von der optimalen Kurve, so daß ein Fehler von $\delta(\Delta) = \pm 10^{-4}$ bei der Bestimmung der Relaxationsstärken ange-
setzt wurde.

Zur Kontrolle wurden die Entlastungskurven zusätzlich vom Großrechner mit einem nichtlinearen Golub-Pereyra Least Square Fit /23/ angepaßt. Als Startwerte wurden vom Rechner die Zahl der Relaxationen und der nichtlinearen Parameter τ nach der oben genannten Abschälmethode mit gewichteten Regressionsgeraden bestimmt. Die Minimierung im Least Square Fit erfolgte mit dem Osborne-Marquardt Algorithmus /24/.

Die durch diese Fitprozedur bestimmten Relaxationszeiten stimmten im Rahmen der Fehlergrenzen mit denen aus dem Handfit überein und bestätigten so die zuvor ermittelten Resultate.

3.2.2 Dynamische Messungen

Die Messungen der Inneren Reibung wurden jeweils im Anschluß an einen Meßzyklus der elastischen Nachwirkung und einer Restwiderstandsmessung durchgeführt. Die Meßtemperatur wurde dabei schrittweise erhöht bis zu der durch die zuvor erfolgte statische Messung vorgegebenen Maximaltemperatur.

Der Kryostat stand während der Messungen auf einem schallisolierenden Fundament, das den Gebäude- und Trittschall je nach Frequenz um einen Faktor 10-100 abschwächte. Die hierdurch erreichte Frequenzauflösung war $\delta(\Delta f/f) = 10^{-5}$.

Die Dämpfung Q^{-1} wurde nach Gl. (19) aus dem Abklingverhalten der Fläche unter der Schwingungskurve bestimmt. Um einen mög-

lichen Einfluß eines Signaluntergrundes (Rauschen) zu verringern, wurde Q^{-1} in einem mit dem Quadrat der gemessenen Amplituden gewichteten Least Square Fit berechnet. Die hierdurch erreichte Auflösung betrug

$$\frac{\delta(Q^{-1})}{Q^{-1}} \leq 10^{-2} \quad \text{für} \quad Q^{-1} \leq 10^{-3}$$

3.2.3 Diaelastische Moduländerung

Die Diaelastische Moduländerung wurde während der Bestrahlung aus der Änderung der Eigenfrequenz der Probe bestimmt. Der Zusammenhang zwischen dem Schubmodul G und der Eigenfrequenz ist /22/:

$$G \propto \frac{1}{d^3 w} \cdot f^2, \quad \frac{\Delta G}{G} = 2 \frac{\Delta f}{f} \quad (28)$$

l ist die Probenlänge, d der mittlere Probendurchmesser und w die Wandstärke. Die diaelastische Polarisierbarkeit läßt sich dann aus der Dosisabhängigkeit der Frequenzänderung berechnen zu:

$$\alpha_G = \frac{1}{c} \frac{\Delta G}{G} = \frac{1}{c} \left(2 \frac{\Delta f}{f} - 3 \frac{\Delta a}{a} \right) \quad (29)$$

Der zweite Term $3 \Delta a/a$ berücksichtigt die Änderung des Schubmoduls aufgrund der Geometrieänderung der Probe, wobei $\Delta a/a$ die Gitterparameteränderung angibt mit $\Delta a/a = \Delta l/l = \Delta d/d = \Delta w/w$. Für die Rechnungen wurde der von Ehrhart /12/ in Mo bestimmte Wert von $3 \Delta a/a = 1,1$ benutzt.

Wegen der unvermeidbaren Erschütterungen durch die Ankopplung an den Beschleuniger sowie durch den ständigen He-Fluß durch die Probe war die Frequenzauflösung mit $\delta(\Delta f/f) = 2 \cdot 10^{-4}$ relativ gering.

4. Meßergebnisse

Die Bestrahlungen erfolgten an der Tieftemperaturbestrahlungsanlage der KFA Jülich /25/. Die Kristalle wurden in mehreren Bestrahlungen mit Elektronen der Energie 3 MeV bei einer Strahlstromdichte von $10-12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bestrahlt.

Die dabei erzielten Defektkonzentrationen sowie Angaben über Kristallorientierung, Anlaßtemperatur und Restwiderstandsverhältnis der Torsionsproben vor der Bestrahlung und der spezifische Restwiderstand ρ_0 der Widerstandsproben sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Der Anstieg von ρ_0 in der $\langle 110 \rangle$ -orientierten Widerstandsprobe in der 3., 5. und 6. Bestrahlung ist bedingt durch eine von den Torsionsproben abweichende Anlaßbehandlung. Die Widerstandsproben waren fest in das Torsionspendel eingebaut, so daß entsprechend der für das Pendel maximal zulässigen Temperatur von 550K diese Proben jeweils nur in Stufe III angelassen werden konnten.

4.1 Überblick über die Relaxationsprozesse

Abb. 10 zeigt die isochronen Nachwirkungskurven für einen $\langle 111 \rangle$ - und einen $\langle 110 \rangle$ -Kristall nach Anlassen bei den angegebenen Temperaturen. Die jeweils obersten Diagramme zeigen für eine Anlaßtemperatur die nach dem in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Auswerteverfahren ermittelten Relaxationsstärken, die hier schematisch bei der Temperatur aufgetragen sind, bei der die Relaxationszeiten $\tau = 100$ Sek. betragen. Die elastische Nachwirkung wurde jeweils auch zwischen 4,5K und 20K sowie oberhalb von 40K bis 80K gemessen. In diesen Temperaturbereichen treten jedoch keine Relaxationen auf. Es wurde deshalb auf die Darstellung dieser Temperaturintervalle verzichtet.

Bei beiden Kristallorientierungen treten vier verschiedene Relaxationsprozesse in einem engen Temperaturintervall von 23K bis 27K ($\tau = 100$ Sek.) auf, die nach steigender Temperaturlage mit Prozeß 1 bis 4 bezeichnet werden.

Torsionsproben			Widerstandsproben				
Bestrahlungs-	Kristall	Anlaßtemp.	$R_{300K}/R_{4,2K}$	Kristall	$\rho_O/n\Omega cm$	c_O/ppm	c_{Dot}/ppm
Nr.	Orient.-Nr.			Orient.-Nr.			
1	<111>-4	1000°C	6000	poly	98,5	300	-
2	<111>-III	1000°C	4400	<110>-II	3,0	100	-
3	<111>-III	400°C	-	<110>-II	19,6	850	-
4	<111>-III	20°C	-	<110>-II	176,4	115	120
5	<110>-II	1000°C	4000	<110>-II	53,2	300	-
6	<111>-4	1000°C	-	<110>-II	55,6	12	-

Tabelle 2: Angaben über Kristallorientierung, Anlaßtemperatur und Restwiderstandsverhältnis der Torsionsproben vor der Bestrahlung, sowie Nummer und ρ_O der Widerstandsproben; c_O gibt die einbestrahlte Konzentration an Zwischengitteratomen an; c_{Dot} gibt die Zahl der durch die Bestrahlung-Nr. 3 zusätzlich in der Probe vorliegenden Leerstellen an.

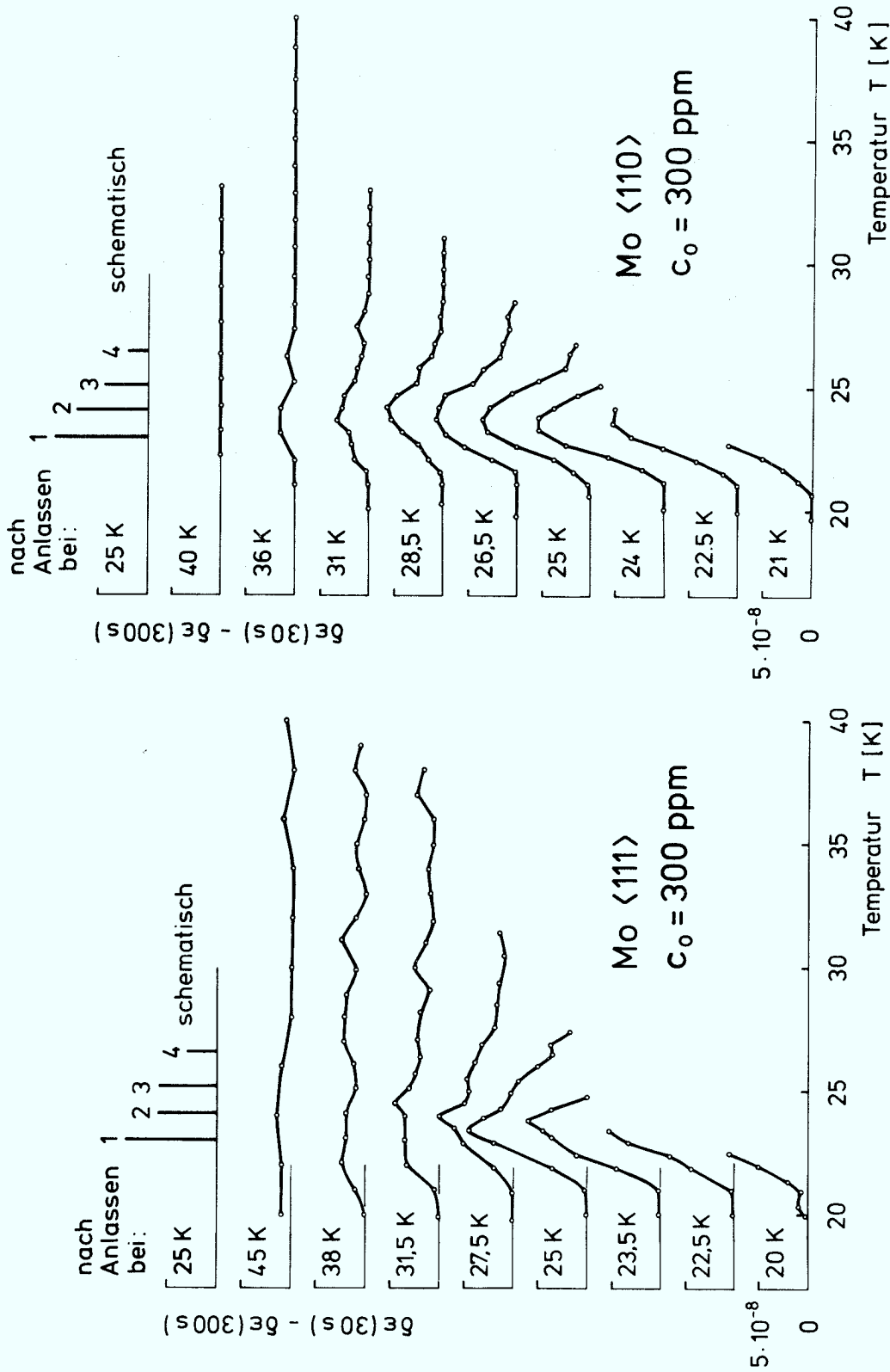


Abb. 10: Isochrone Nachwirkungskurven eines $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Kristalls nach Anlassen bei den angegebenen Temperaturen; die Anfangskonzentration beträgt $c_o = 300$ ppm. Die oberen Kurven zeigen schematisch die Relaxationsstärken bei der Temperatur, bei der $\tau = 100$ Sek. ist.

Abb. 11 zeigt die Spektren der Inneren Reibung des $\langle 110 \rangle$ -Kristalls nach Anlassen bei den angegebenen Temperaturen bei einer Meßfrequenz von $f_0 = 79$ Hz. Der Anstieg der Dämpfung zwischen 32K und 40K wird von den Prozessen 1 bis 4 hervorgerufen. Die verschiedenen Prozesse können hier nicht voneinander getrennt und quantitativ ausgewertet werden, weil die Relaxationsstärken in diesem Temperaturbereich bereits stark abnehmen (s. Kap. 4.3).

Bei 7,8K und 11,5K treten zusätzlich zwei weitere Reibungsmaxima auf. Sie sollen im folgenden mit 8K- und 12K-Maximum bezeichnet werden. Ihre geringen Relaxationsstärken von $\Delta_{8K} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ und $\Delta_{12K} = 8 \cdot 10^{-5}$ machen eine genaue Analyse dieser Prozesse sehr schwierig. Es wird deshalb auf eine Bestimmung der Aktivierungsenergien und Anisotropien verzichtet. Man erkennt, daß die Relaxationsstärken in etwa dem statistischen Meßfehler in der elastischen Nachwirkung entsprechen, so daß sie in diesen Messungen nicht beobachtet werden konnten.

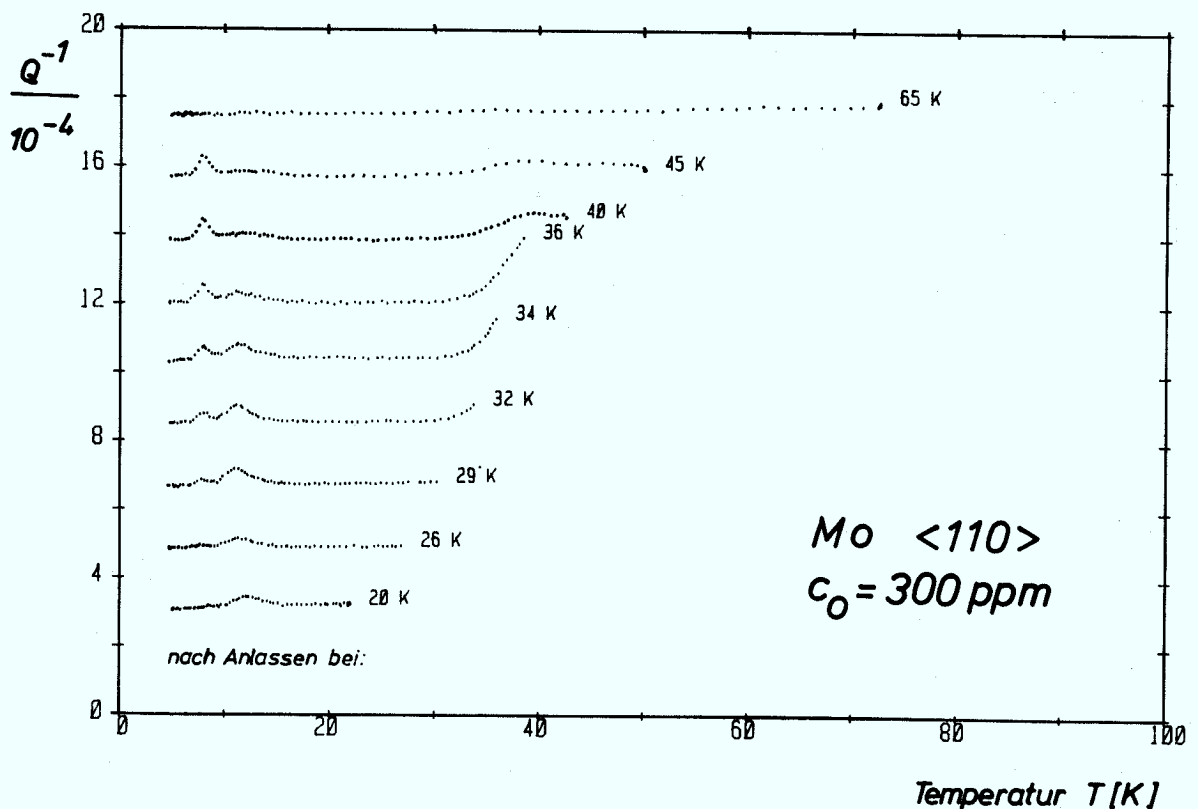


Abb. 11: Spektren der Inneren Reibung des $\langle 110 \rangle$ -Kristalls bei $f_0 = 79$ Hz nach Anlassen bei den angegebenen Temperaturen.

4.2 Aktivierungsenergien und Anisotropien

Die aus dem Handfit bestimmten Relaxationszeiten sind in Abb. 12 für mehrere Anlaßzyklen und alle Meßtemperaturen für den $\langle 111 \rangle$ -Kristall als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Die gute Reproduzierbarkeit bei der mehrmaligen Bestimmung der Relaxationszeiten in den verschiedenen Anlaßzyklen ermöglicht die Trennung von vier Relaxationsprozessen und die Bestimmung der Aktivierungsenergien H mit relativ kleinen Fehlern. Die Aktivierungsenergien H und Vorfaktoren τ_0 sind in Tabelle 3 für alle Relaxationen angegeben. Diese Werte liegen in der Größenordnung, die man für atomare Sprungprozesse erwartet.

Aus den Relaxationsstärken der verschieden orientierten Einkristalle wurden nach Gl. (15) die Moduländerungen ΔC und $\Delta C'$ berechnet. Unter Berücksichtigung der in Tabelle 1 angegebenen Auswahlregeln ergibt sich daraus die ebenfalls in Tabelle 3 angegebene Struktur der beobachteten Defekte.

Aus den Relaxationsstärken Δ_C und $\Delta_{C'}$ lassen sich unter Berücksichtigung der Struktur die Anisotropien $|\lambda_1 - \lambda_2|$ und $|(\lambda_1 + \lambda_2)/2 - \lambda_3|$ des elastischen Verzerrungsfeldes bestimmen. Problematisch für eine quantitative Angabe dieser Werte ist die Bestimmung der Defektkonzentration der an der jeweiligen Reorientierung beteiligten Defekte. Man kann hier wie allgemein üblich /21/ eine obere und untere Grenze aus dem Erholungsverhalten des elektrischen Restwiderstandes abschätzen. Da aber nicht bekannt ist, wie sich diese Konzentration auf die beobachteten Prozesse verteilt, muß hier auf eine solche Abschätzung verzichtet werden. Als Maß für die Anisotropie der Defekte sind in Tabelle 3 Ausdrücke der Form $A = \sqrt{\frac{c}{c_0}} |\lambda_1 - \lambda_2|$ und $B = \sqrt{\frac{c}{c_0}} |(\lambda_1 + \lambda_2)/2 - \lambda_3|$ angegeben. Diese Werte sind nur dann gleich der Anisotropie des Verzerrungsfeldes, wenn alle Defekte reorientieren, d.h. wenn $c = c_0$ (c_0 = Anfangskonzentration) gilt. Die angegebenen Fehler ergeben sich allein aus der Meßungenauigkeit.

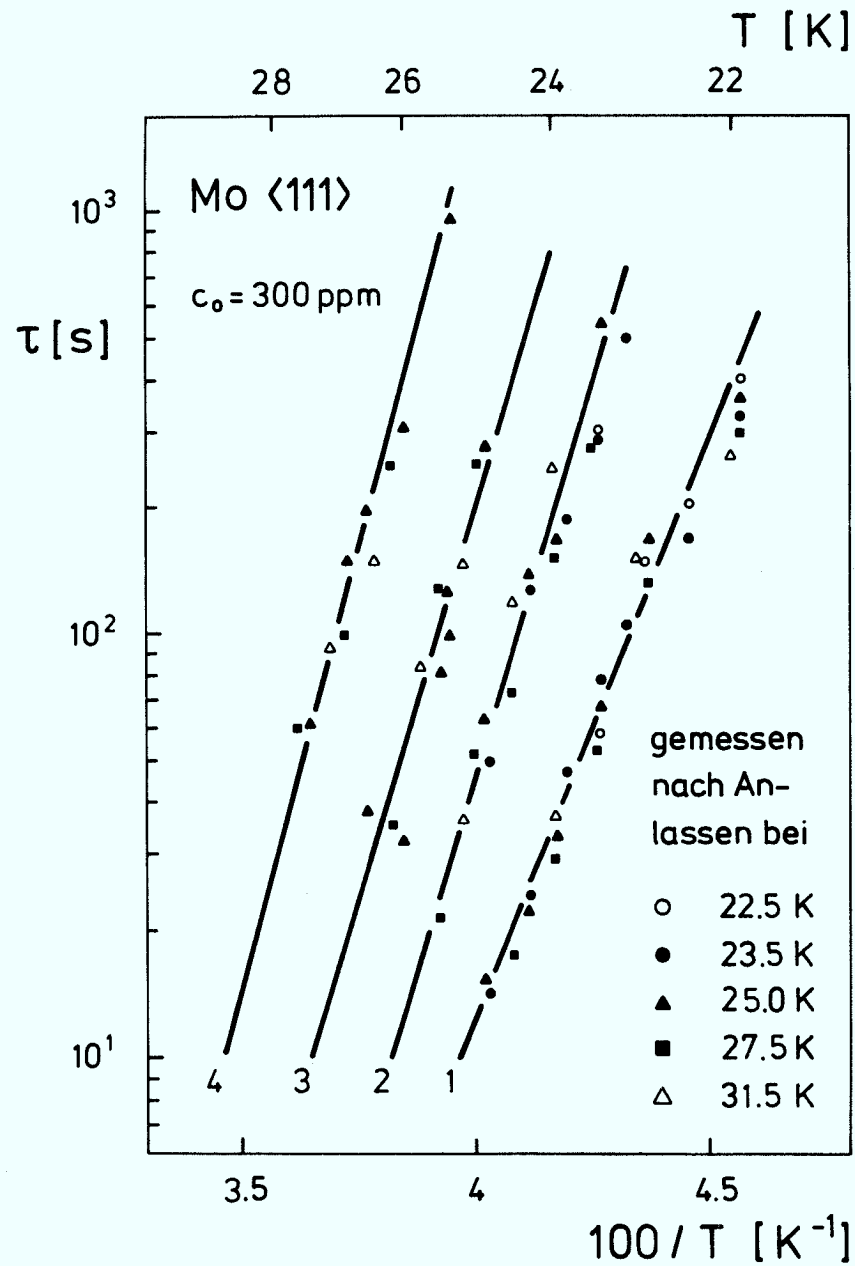


Abb. 12: Arrheniusdiagramm des <111>-Kristalls.

Prozeß	H/mev	τ_o /Sek.	Struktur	$A = \sqrt{\frac{c}{c_o}} \lambda_1 - \lambda_2 $	$B = \sqrt{\frac{c}{c_o}} \left \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} - \lambda_3 \right $
1	75 ± 15	$3 \cdot 10^{-15 \pm 2}$	<110>-orthorhom.	$0,10 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$
2	85 ± 15	$2 \cdot 10^{-16 \pm 2}$	tetragonal	$0,06 \pm 0,01$	0
3	90 ± 15	$1 \cdot 10^{-16 \pm 2}$	<110>-orthorhom.	$0,02 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,01$
4	90 ± 15	$1 \cdot 10^{-15 \pm 2}$	tetragonal	$0,03 \pm 0,01$	0

Tabelle 3: Aktivierungsenergie H, Vorfaktor τ_o und Struktur der Relaxationsprozesse 1-4;
für die Anisotropien A und B siehe Text.

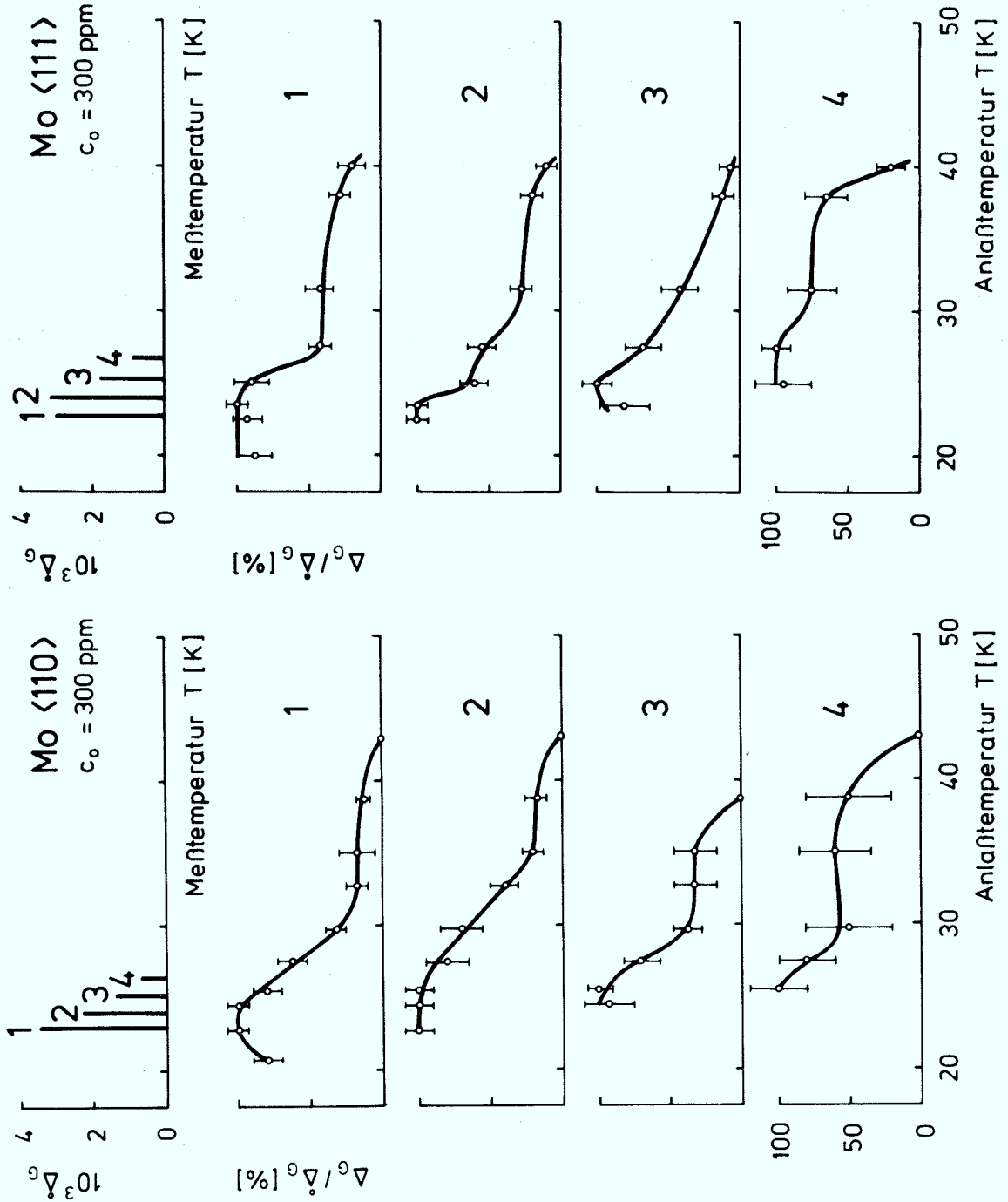


Abb. 13: Anlaßverhalten der Relaxationsstärken des <111>- und <110>-Kristalls; im obersten Diagramm ist die maximal auftretende Relaxationsstärke gezeigt.

4.3 Anlaßverhalten

Abb. 13 zeigt das Anlaßverhalten der Relaxationsstärken der Prozesse 1-4 für den $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Kristall nach Bestrahlung bis $c_0 = 300$ ppm. Im oberen Teil sind die während der Anlaßbehandlung maximal auftretenden Relaxationsstärken $\bar{Q}$ schematisch wie in Abb. 10 ($\tau = 100$ Sek.) über der Meßtemperatur aufgetragen. Im unteren Teil sind die Relaxationsstärken Δ , normiert auf $\bar{Q}$ als Funktion der Anlaßtemperatur aufgetragen. Bei gleichbleibender Anisotropie der Defekte geben diese Kurven die Änderungen der Defektkonzentration für jeden Prozeß an.

Alle vier Relaxationsprozesse erholen in einem breiten Temperaturintervall von etwa 15K, jedoch nicht in einer einheitlichen Stufe. In allen Fällen deuten sich zwei Erholungsstufen bei 27K-30K und 38K-42K an, in denen die Konzentration der reorientierenden Defekte abnimmt. Diese Stufen entsprechen in etwa den bekannten Erholungsstufen des elektrischen Restwiderstandes in Mo /5-10/.

Das Anlaßverhalten der Dämpfungsmaxima ist in Abb. 14 gezeigt. Während das 12K-Maximum bereits bei tiefen Temperaturen vorliegt, wird das 8K-Maximum erst oberhalb von 30K gebildet. In

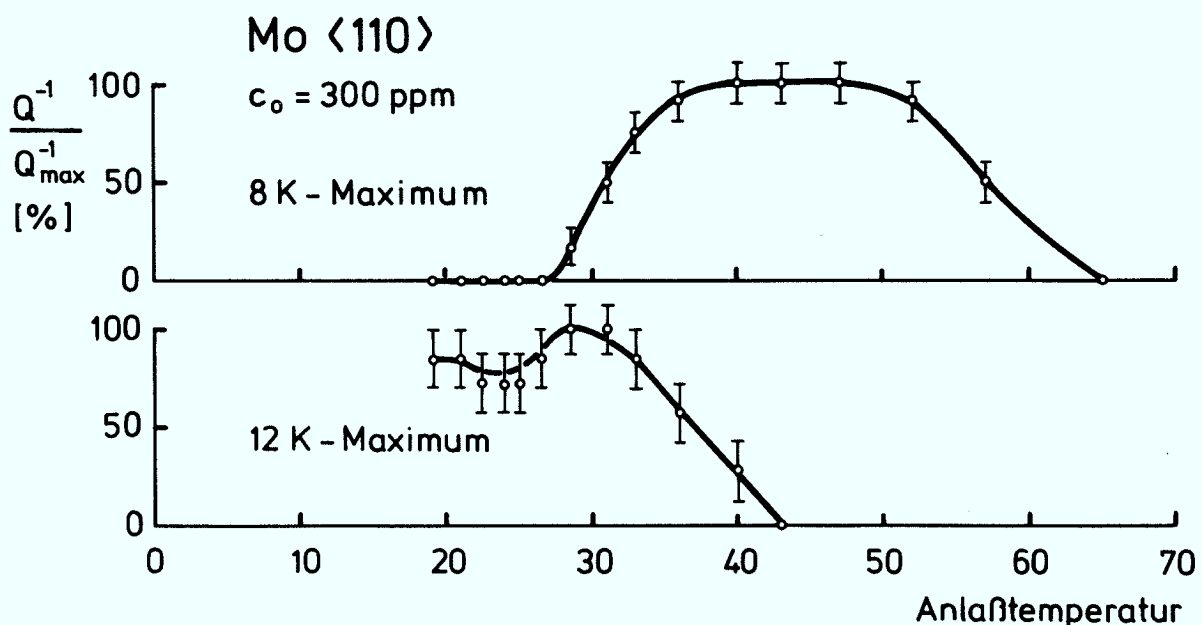


Abb. 14: Anlaßverhalten der Dämpfungsmaxima des $\langle 110 \rangle$ -Kristalls.

diesem Temperaturbereich von 30K-40K heilt das 12K-Maximum bereits wieder aus. Das 8K-Maximum bleibt zwischen 40K und 50K stabil und heilt erst danach bis 65K wieder aus.

4.4 Dosisabhängigkeit

Abb. 15 zeigt die Abhängigkeit der Relaxationsstärken des $\langle 111 \rangle$ -Kristalls von der Bestrahlungsdosis. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergibt sich für alle Prozesse 1-4 ein linearer Zusammenhang. Lediglich bei Prozeß 2 und 3 zeigt sich in der vordotierten Probe eine etwas größere Relaxationsstärke, was auf einen größeren Anteil dieser reorientierenden Defekte an der Gesamtkonzentration hinweist.

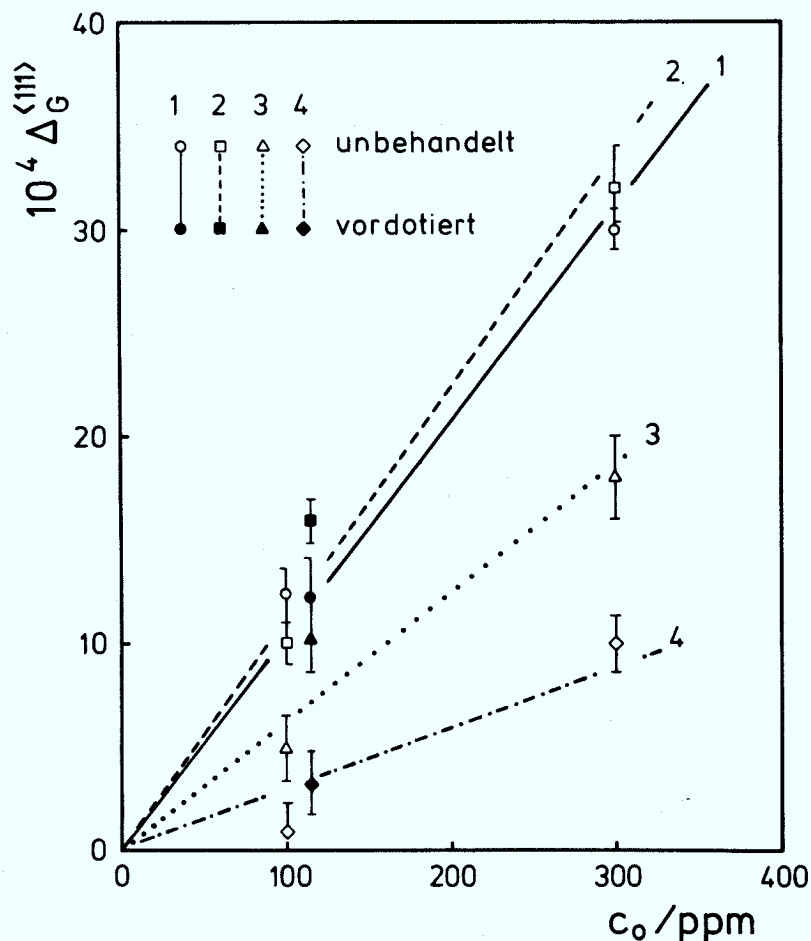


Abb. 15: Dosisabhängigkeit der Relaxationsstärken der Prozesse 1-4 in dem $\langle 111 \rangle$ -Kristall; die Geraden wurden durch die Meßpunkte der unbehandelten Proben gelegt.

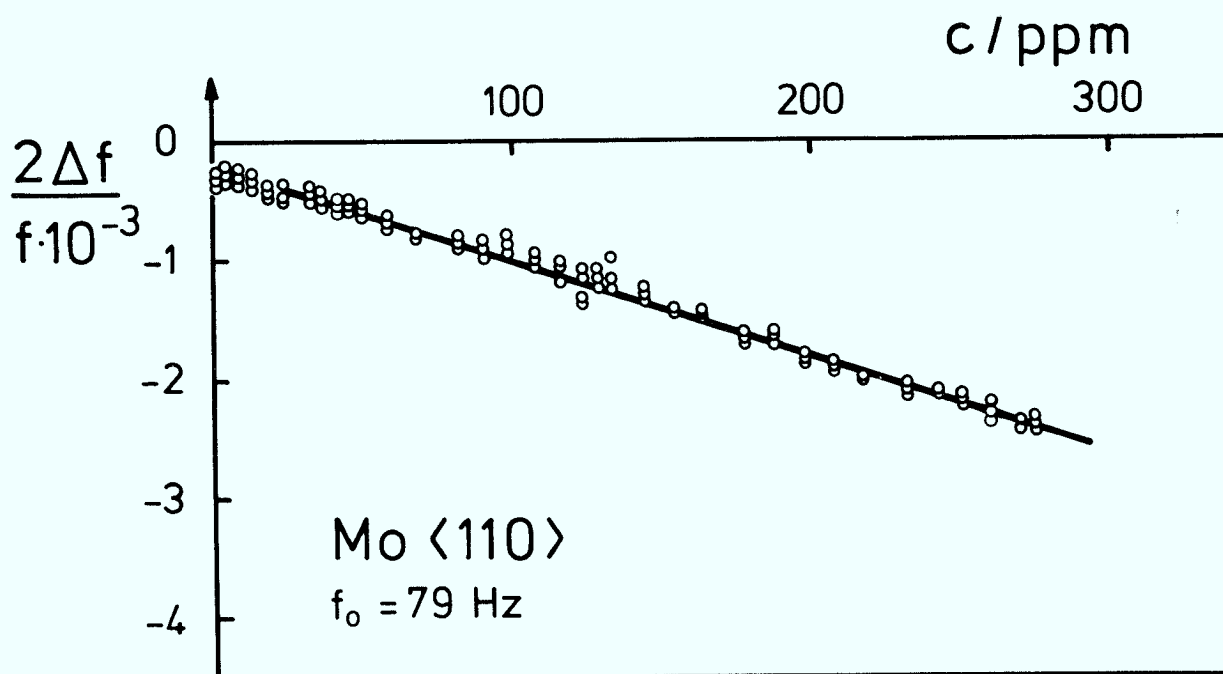
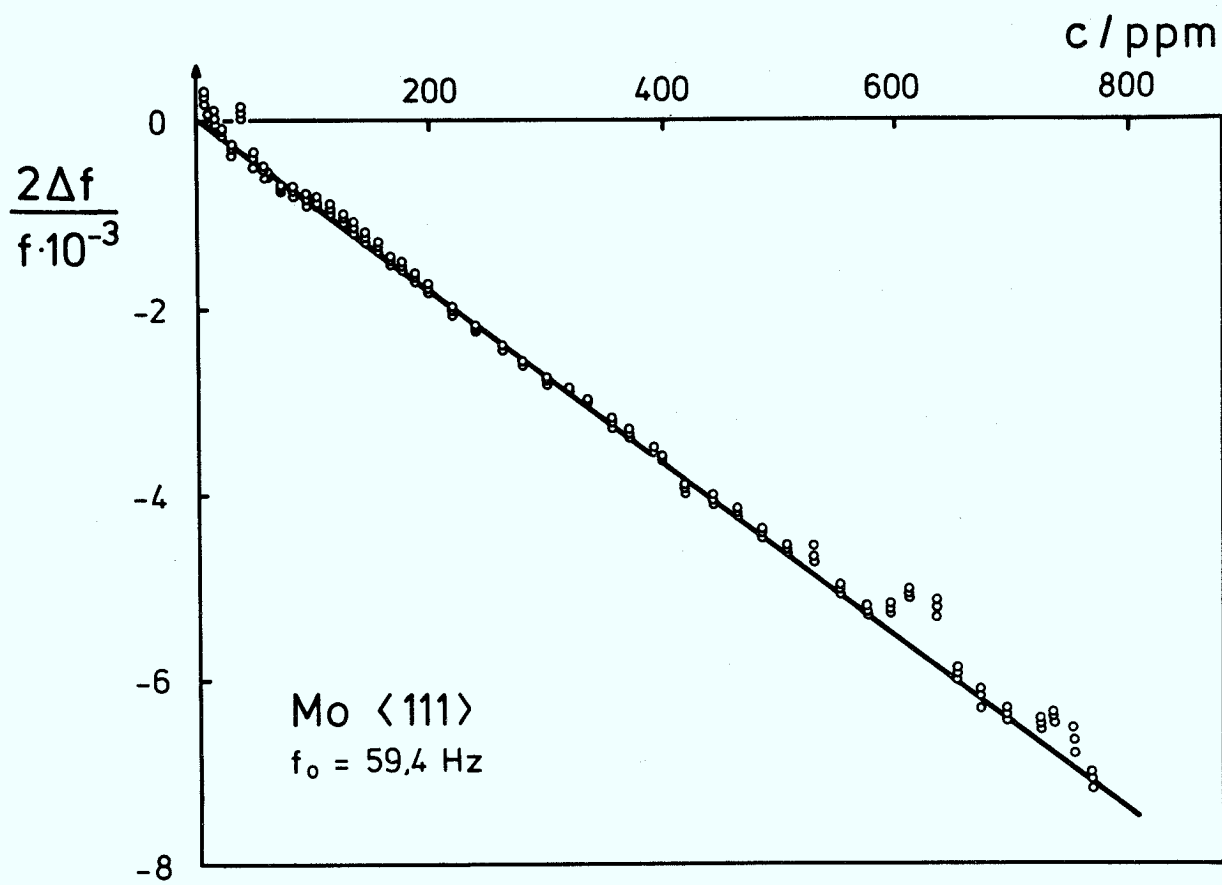


Abb. 16: Relative Änderung der Meßfrequenz bei 4,5K während der Bestrahlung als Funktion der Bestrahlungsdosis für den $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Kristall.

4.5 Diaelastische Moduländerung

Abb. 16 zeigt die relative Änderung der Meßfrequenz während der Bestrahlung als Funktion der Bestrahlungsdosis für den $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Kristall. Aus dem linearen Abfall der Frequenzen berechnen sich die elastischen Polarisierbarkeiten nach Gl. (29) und Gl. (15) zu:

$$\alpha_{C'} = -14 \pm 2$$

$$\alpha_C = -5,5 \pm 2$$

5. Ergebnisse anderer Meßmethoden

Die wichtigsten Schlüsse aus den oben beschriebenen Ergebnissen folgen, wie bereits früher erwähnt, aus dem Vergleich mit den mit anderen Meßmethoden gewonnenen Ergebnissen. Im Zusammenhang mit der Diffusion der Einzel-Zwischengitteratome sind besonders die Messungen interessant, die Aufschluß über die Struktur und die Temperatur der freien Wanderung der Zwischengitteratome geben. In diesem Abschnitt werden deshalb die Ergebnisse der diffusen Röntgenstreuung, der Restwiderstandserholung und der Mößbauerspektroskopie an elektronenbestrahltem Mo vorgestellt.

5.1 Diffuse Röntgenstreuung

Das langreichweitige Verzerrungsfeld (λ -Tensor) der Defekte kann auch durch Messung der diffusen Röntgenstreuung in der Nähe der Braggreflexe, auch Huang-Streuung genannt, bestimmt werden. Durch geeignete Auswahl der Braggreflexe und des Streuvektors lassen sich aus den Huang-Streuintensitäten drei verschiedene Ausdrücke der Form /26/

$$\begin{aligned}c \cdot \Pi^{(1)} &= \frac{c}{3} (\lambda_{11} + \lambda_{22} + \lambda_{33})^2 \\c \cdot \Pi^{(2)} &= \frac{c}{6} \{ (\lambda_{11} - \lambda_{22})^2 + (\lambda_{22} - \lambda_{33})^2 + (\lambda_{33} - \lambda_{11})^2 \} \\c \cdot \Pi^{(3)} &= \frac{c}{3} (\lambda_{12}^2 + \lambda_{23}^2 + \lambda_{31}^2)\end{aligned} \quad (30)$$

ermitteln. Ein Vergleich mit den Formeln für die Paraelastischen Moduländerungen in Gl. (13) zeigt, daß mit beiden Methoden die gleichen physikalischen Größen gewonnen werden. Beide Meßmethoden sollten deshalb für die Anisotropie des elastischen Verzerrungsfeldes der Zwischengitteratome den gleichen Wert ergeben, sofern die Zwischengitteratome reorientieren.

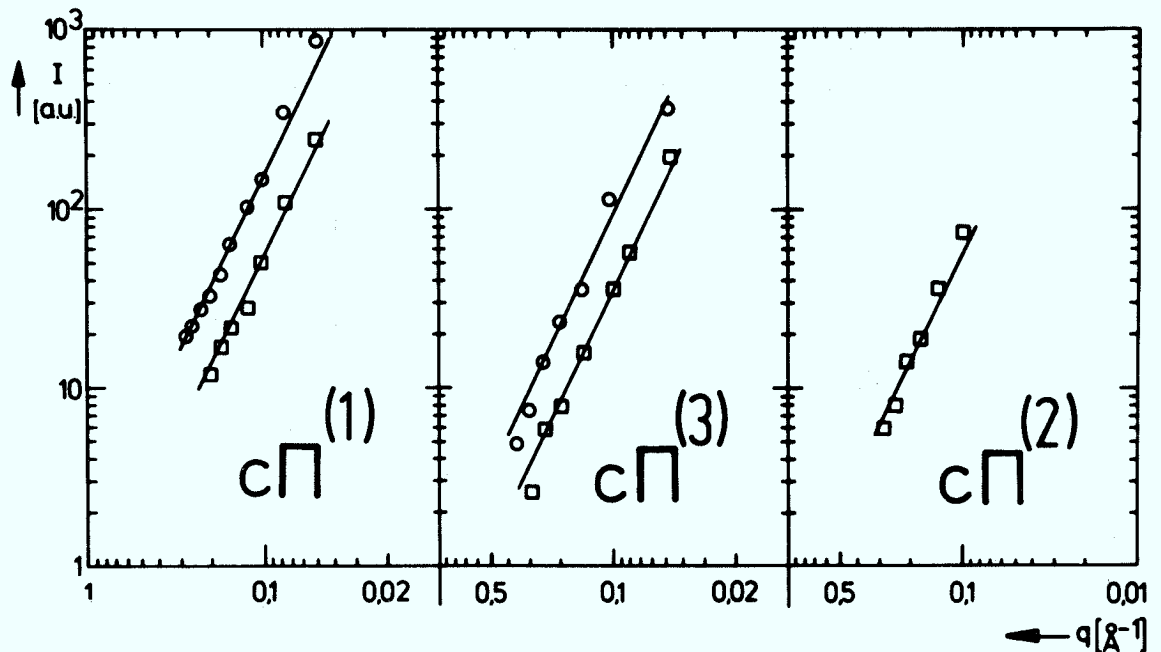


Abb. 17: Intensitäten der Huang-Streuung nach e^- -Bestrahlung bis $\square$ 120 ppm bzw. $\circ$ 260 ppm nach Ehrhart /2/.

Abb. 17 zeigt die von Ehrhart an Mo /12/ nach Elektronenbestrahlung gemessenen Streuintensitäten. Diese sind direkt proportional zu den in Gl. (30) angegebenen Werten. Da sowohl $c \cdot \Pi^{(2)} \neq 0$ als auch $c \cdot \Pi^{(3)} \neq 0$ sind, ergibt sich nach Tabelle 1 eine $\langle 110 \rangle$ -orthorhombische Symmetrie der Zwischengitteratome. $c \cdot \Pi^{(1)}$ gibt die Volumenaufweitung des Kristalls durch die Defekte an.

Bei der Röntgenstreuung tragen alle in der Probe vorliegenden Defekte zur Streuintensität bei. Unter der Annahme einer einheitlichen Defektstruktur ist daher deren Konzentration c bekannt. Die bei 6K gemessene Anisotropie des Verzerrungsfeldes der $\langle 110 \rangle$ -Hantel in Mo beträgt /12/:

$$|\lambda_1 - \lambda_2| = 1,1 \pm 0,3$$

$$\left| \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} - \lambda_3 \right| = 0,65 \pm 0,2$$

Verglichen mit den Zwischengitteratomen in den kubisch flächenzentrierten Metallen ist diese Anisotropie ungewöhnlich groß. Sie beträgt z.B. nur $|\lambda_1 - \lambda_2| = 0,2$ für Al und $|\lambda_1 - \lambda_2| = 0,3$ für

Cu /1/. Anisotropien der Größenordnung 1 sind jedoch von interstitiellen Verunreinigungen in den kubisch raumzentrierten Metallen wie z.B. C und N in α -Fe mit $|\lambda_1 - \lambda_2| = 0,9$ und C in Ta mit $|\lambda_1 - \lambda_2| = 1,0$ /15/ bekannt.

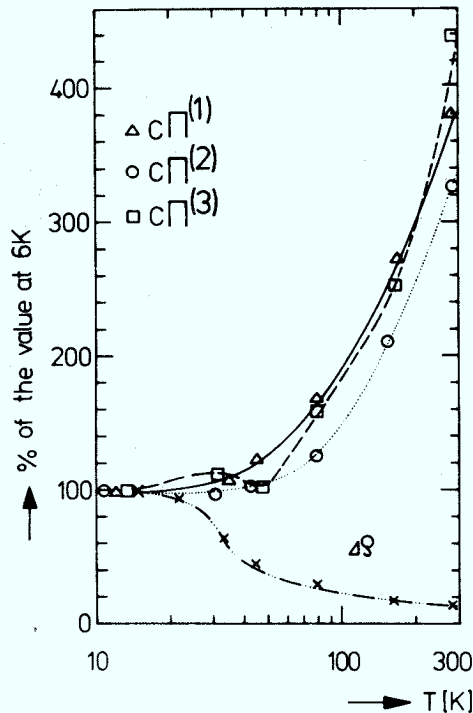


Abb. 18: Anlaßverhalten der Streuintensitäten ($c \cdot \Pi(i)$) aus Abb. 17 und des Restwiderstandes $\Delta\rho$.

Über die Struktur und die Anisotropie der Defekte hinaus liefert die diffuse Röntgenstreuung noch Aussagen über die Temperatur, bei der die ZGA beweglich werden. Man kann nämlich zeigen, daß die Streuintensitäten proportional zur Zahl n der Atome in einem Streuzentrum sind /26/. Der in Abb. 18 dargestellte Anstieg der Streuintensitäten relativ zu der Defektkonzentration (dargestellt durch den Restwiderstand $\Delta\rho$) nach Anlassen bei 33K zeigt, daß die Zwischengitteratome bei dieser Temperatur wandern und agglomerieren.

5.2 Restwiderstandserholung

Bisher wurden mehrere Messungen der Restwiderstandserholung an elektronen- und neutronenbestrahltem Mo durchgeführt /3-10/. Das reinste Material mit einem Restwiderstandsverhältnis von 80.000 wurde von Kugler /10/ verwendet. Die an diesem Material gewonnenen Ergebnisse sind in Abb. 19 in Form von differenzierten isochronen Erholungskurven dargestellt. Maxima in diesen Kurven entsprechen Stufen in den Erholungskurven des elektrischen

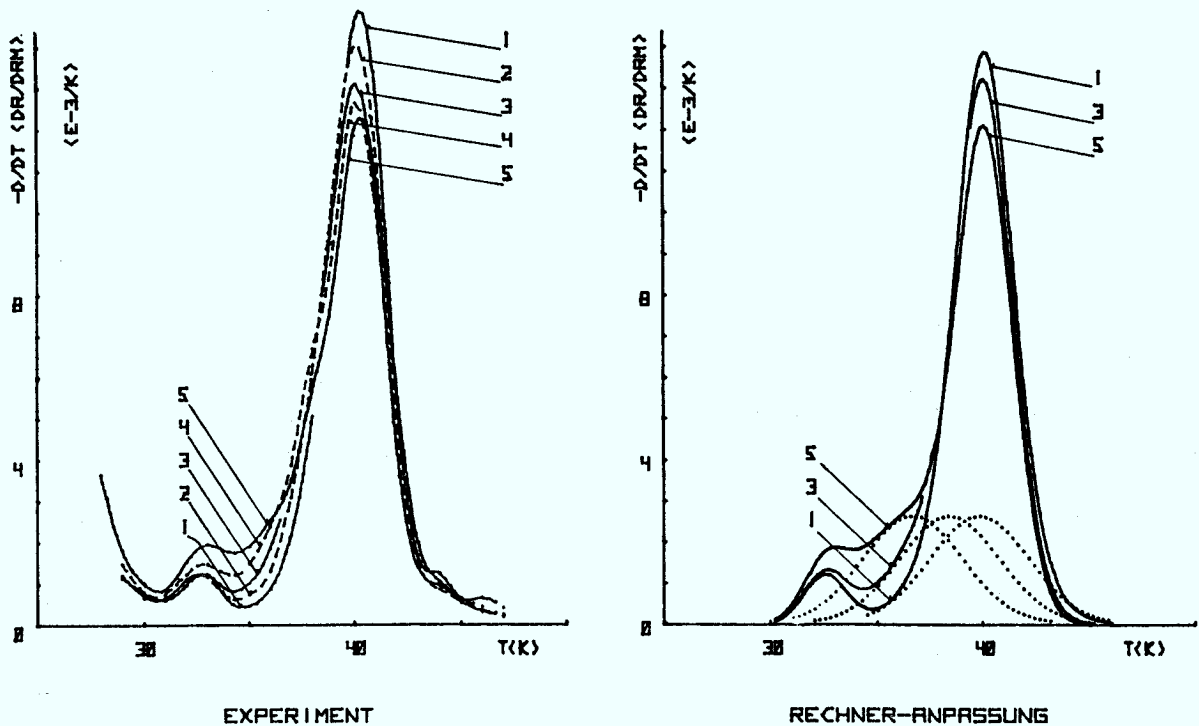


Abb. 19: Differenzierte Erholungskurven des elektrischen Restwiderstandes nach Kugler /10/; Anpassung der experimentellen Daten (linkes Bild) durch drei Erholungsvorgänge (rechtes Bild); $c_0 = 0,6$ ppm (1); 3,1 ppm (2); 7,6 ppm (3); 15,7 ppm (4); 39,3 ppm (5).

Restwiderstandes. Die verschiedenen Kurven wurden nach Bestrahlung mit Elektronen von 1,7 MeV bis zu den angegebenen Anfangskonzentrationen gemessen.

Neben einigen Nahe-Paar Erholungsstufen bei 23K und 27K wurden die in Abb. 19 (linke Figur) gezeigten Erholungsstufen im Temperaturbereich von 30K bis 45K beobachtet. In einem Rechner-Fit wurde die Dosisabhängigkeit dieser Stufen optimal durch zwei dosisunabhängige Stufen bei 33K und 41K und eine dosisabhängige Stufe bei 37K-41K angepaßt (rechte Figur).

Diese dosisabhängige Stufe wird in Analogie zur Stufe I_E in den kubisch flächenzentrierten Metallen der unkorrelierten Rekombination der frei wandernden Einzel-Zwischengitteratome zugeordnet. Die gemessene Wanderungsenergie beträgt $H^M = 83$ meV.

Extrapoliert man die Dosisabhängigkeit der Stufe I_E bis zu einer Defektkonzentration von 260 ppm, so ergibt sich in Übereinstimmung mit den Messungen der diffusen Röntgenstreuung eine Wanderungstemperatur von 33K.

5.3 Mößbauerspektroskopie

Die langreichweitige Wanderung der Einzel-Zwischengitteratome im genannten Temperaturbereich wird durch Messungen der Mößbauerspektroskopie /11/ bestätigt.

Bei diesen Messungen wurden neben der idealen Mößbauerabsorptionslinie weitere Linien mit einer Quadrupolaufspaltung beobachtet. Zwischengitteratome in unmittelbarer Nähe der Mößbaueratome verändern die Gitterstruktur und bauen so einen elektrischen Feldgradienten V_{zz} auf. Dadurch treten weitere Absorptionslinien mit evtl. anderer Isomerieverschiebung und einer Quadrupolaufspaltung auf. Die Größe der Defektlinien (Fläche) gibt die Zahl der Mößbaueratome an, die Zwischengitteratome angelagert haben. Da die Fe^{57} -Atome bei tiefen Temperaturen unbeweglich sind, können solche Zwischengitteratom-Fe-Komplexe nur gebildet werden, wenn die Zwischengitteratome wandern und zu den Fe-Atomen laufen. Der Aufbau solcher Komplexe zeigt damit an, bei welcher Temperatur die Zwischengitteratome beweglich werden.

Messungen der Mößbauerspektroskopie an $Mo-Co^{57}$ wurden von Marangos /11/ nach Elektronenbestrahlung bis $c_0 = 500$ ppm durchgeführt. Es wurden mehrere Defektlinien mit unterschiedlicher Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung gefunden. Abb. 20 zeigt den Anteil F aller Fe^{57} -Atome, die Zwischengitteratome eingefangen haben als Funktion der Anlaßtemperatur. Die Bildung der Komplexe oberhalb von 30K zeigt, daß die Zwischengitteratome bei dieser Temperatur beweglich werden und mit Fe-Atomen reagieren.

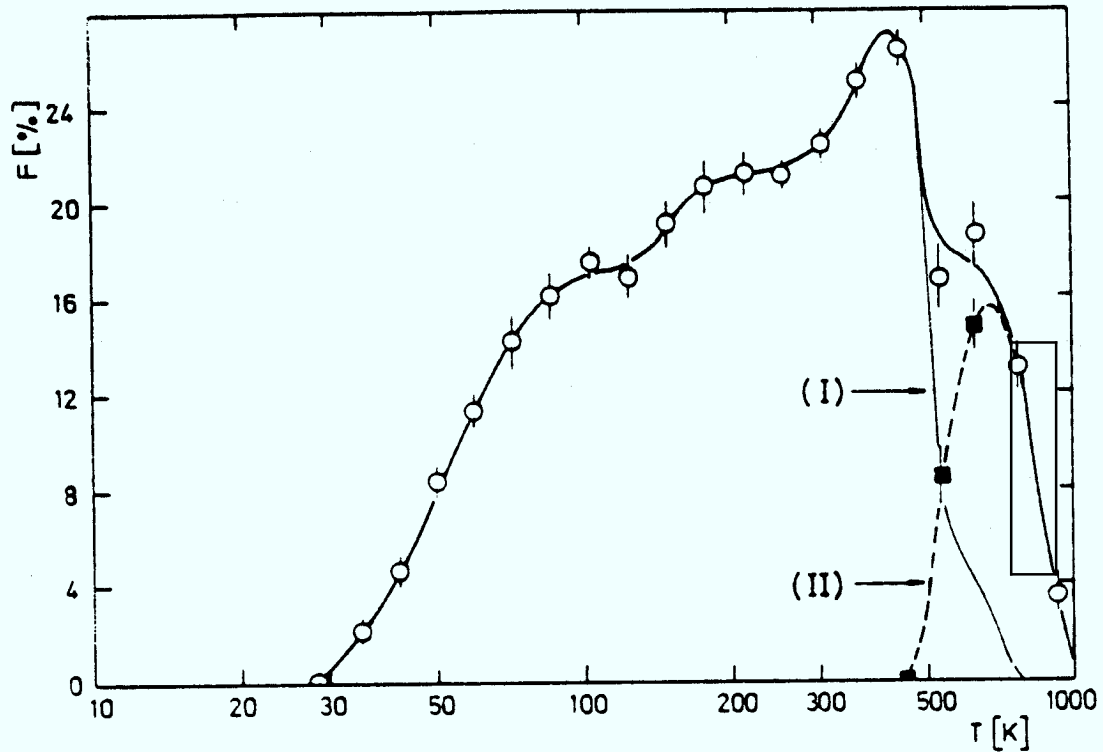


Abb. 20: Anteil der Fe^{57} -Atome, die ein Zwischengitteratom eingefangen haben /11/.

5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Faßt man diese Ergebnisse zusammen, so ergibt sich folgendes Bild für die Einzel-Zwischengitteratome in Mo:

Die Struktur ist $\langle 110 \rangle$ -orthorhombisch; das elastische Verzerrungsfeld hat eine sehr große Anisotropie von $|\lambda_1 - \lambda_2| = 1,1$; die Wanderung tritt bereits bei 33K ($c_0 = 260$ ppm) ein; die Wanderungsenergie beträgt $H^M = 83$ meV.

6. Diskussion

6.1 Vergleich mit anderen Messungen

Im folgenden werden die vorstehend beschriebenen Meßergebnisse mit den hier vorliegenden neuen Ergebnissen der mechanischen Relaxation verglichen.

Beim Vergleich der Messungen der diffusen Röntgenstreuung und der elastischen Nachwirkung muß man berücksichtigen, daß zur diffusen Streuung alle in der Probe vorliegenden Defekte beitragen, während in den Relaxationsexperimenten nur der Bruchteil der Defekte beobachtet wird, die reorientieren. Man muß sich deshalb hier noch einmal die in Abb. 2 gezeigten Sprungmodelle vor Augen führen. Bei den Sprüngen b), c) und d) treten Reorientierungen der Hantelachse auf, so daß in diesen Fällen die Zwischengitteratome sowohl in der diffusen Röntgenstreuung als auch in den elastischen Nachwirkungsexperimenten nachgewiesen werden.

Der kombinierte Sprung (Abb. 2 d) ist nach Modellrechnungen von Dederichs et al /14/ für α -Fe und nach Rechnungen von Guinan et al /27/ für Wolfram der Sprung mit der niedrigsten Aktivierungsenergie H_R . Mit der für die freie Wanderung der Zwischengitteratome bei 33K bestimmten Wanderungsenergie von $H^M = 83$ meV /10/ erwartet man für Mo einen Relaxationsprozeß bei etwa 30K ($\tau = 100$ Sek.). Aufgrund der Ergebnisse der diffusen Röntgenstreuung hätte die zu erwartende Relaxationsstärke den großen Wert von $\Delta^{<111>} = 5 \cdot 10^{-1}$ bei einer Defektkonzentration von $c_0 = 300$ ppm.

Die in den elastischen Nachwirkungsexperimenten beobachteten Relaxationsstärken (Abb. 13 und 15) von $\Delta = (1-4) \cdot 10^{-3}$ sind zwei Größenordnungen kleiner als die für die Reorientierung der Einzel-Zwischengitteratome erwartete Relaxationsstärke. Da die Messungen der elastischen Nachwirkung und der diffusen Röntgenstreuung unter identischen Bestrahlungsbedingungen bei praktisch gleichen Defektkonzentrationen durchgeführt wurden, sollten

auch gleiche Defektverteilungen in den Proben vorliegen. Die um einen Faktor 100 zu kleinen Relaxationsstärken in der elastischen Nachwirkung können deshalb nicht durch unterschiedliche Defektanordnungen erklärt werden.

Da eine Relaxation der oben genannten Größenordnung im Temperaturbereich von 4,5K - 80K nicht auftritt, kommt man zu folgendem Schluß: Die Reorientierung der Einzel-Zwischengitteratome in Mo wird in den Messungen der elastischen Nachwirkung nicht beobachtet. Dies gilt sowohl für eine Reorientierung mit gleichzeitiger Wanderung bei ca. 30K als auch für eine lokale Rotation ohne Schwerpunktsverschiebung bei $T < 30K$.

6.2 Deutung der Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden einige Mechanismen diskutiert, die für das Fehlen der Reorientierung der Einzel-Zwischengitteratome in den elastischen Nachwirkungsexperimenten verantwortlich sein könnten.

6.2.1 Schnelle Reorientierung unterhalb von 4,5K

Es wäre denkbar, daß die Zwischengitteratome sehr schnell unterhalb von 4,5K reorientieren. Dies wäre möglich, wenn die Umorientierung über einen thermisch aktivierten Prozeß mit $H_R < 10$ meV oder über einen Tunnelprozeß ablaufen würde. In diesem Fall würde kein Dämpfungsmaximum bzw. keine Dehnungsrelaxation beobachtet, wenn die Sprungrate bei der niedrigsten Meßtemperatur (4,5K) bereits größer als die Meßfrequenz ist.

Bei einem Relaxationsprozeß tritt simultan mit einem Dämpfungsmaximum eine stufenförmige Erniedrigung des Schubmoduls und damit auch der Torsionsfrequenz um die Relaxationsstärke Δ auf. Nach Gl. (13) ist die Relaxationsstärke $\Delta \propto 1/T$, d.h. oberhalb

der Temperatur der Relaxationsumordnung ($\omega\tau = 1$) wird die Modulerniedrigung (Frequenzerniedrigung) mit steigender Temperatur wie $1/T$ zurückgebildet. Daher würde man den Relaxationsprozeß auch dann durch die Temperaturabhängigkeit der Meßfrequenz beobachten, wenn das Innere Reibungs-Maximum und die dazugehörige Modulstufe unterhalb der niedrigsten Meßtemperatur lägen. In den statischen Messungen würde diese schnelle Relaxation in der instantanen Dehnung ϵ_0 mitgemessen. Die Abnahme der Relaxationsstärke mit steigender Temperatur würde ein Absinken der instantanen Dehnung hervorrufen.

Beide Effekte hätten wegen der großen Anisotropie des Verzerungsfeldes der $\langle 110 \rangle$ -Hanteln in Mo (Kap. 5.1) im vorliegenden Fall beobachtet werden müssen. In keiner der vorliegenden Messungen wurde eine Temperaturabhängigkeit der Frequenz bzw. der instantanen Dehnung beobachtet, die auf einen Relaxationsprozeß unterhalb von 4,5K hinweisen würde.

6.2.2 Ausheilen vor Beobachtung einer Reorientierung

Bei dem kombinierten Sprung tritt simultan mit der Reorientierung eine langreichweitige Wanderung der Zwischengitteratome auf. Durch Reaktionen der wandernden Zwischengitteratome mit anderen Gitterstörungen (Leerstellen, Fremdatome, Zwischengitteratome, Versetzungen) nimmt die Konzentration der Einzel-Zwischengitteratome und damit auch die Stärke der Relaxation während des Meßvorganges ab. Man kann diesen isothermen Ausheilprozeß näherungsweise durch eine Exponentialfunktion der Form

$$\Delta_M = \Delta_G \cdot \exp(-t_m/n\tau) \quad (31)$$

beschreiben. t_m ist die Meßzeit, die in den Nachwirkungsexperimenten $t_m = 900$ Sek. betrug; n ist die mittlere Zahl von Sprüngen, die ein Zwischengitteratom gewandert sein muß, um mit anderen Defekten zu reagieren; $n\tau$ ist die dafür benötigte Zeit.

Um den Faktor 10^{-2} zwischen den gemessenen Relaxationsstärken Δ_M und der nach der Anisotropie der Zwischengitteratome erwarteten Δ_G erklären zu können, muß man eine Sprungzahl von $n \leq 2$ annehmen. Eine solch geringe Sprungzahl wäre nur so zu verstehen, daß praktisch alle Zwischengitteratome in Form von Nahen Paaren vorliegen. Diese Zwischengitteratome würden dementsprechend nur mit Leerstellen in den "Nahe-Paar"-Erholungsstufen rekombinieren.

Dies steht im Widerspruch zu der von Kugler /10/ gefundenen unkorrelierten Erholung bei 37K - 41K, dem von Marangos /11/ beobachteten Aufbau von Zwischengitteratom-Fe-Komplexen bei 35K und der von Ehrhart /12/ nachgewiesenen Bildung von Mehrfach-Zwischengitteratomen bei 33K. Diese Beobachtungen zeigen, daß ein Großteil der Zwischengitteratome langreichweitig wandern und viele Sprünge ($n = 10-100$ /21/) bis zu ihrer Reaktion mit anderen Defekten ausführen.

6.2.3 Elastische Wechselwirkung der Zwischengitteratome untereinander

Die Reorientierung der Zwischengitteratome könnte auch durch eine Wechselwirkung der Zwischengitteratome untereinander beeinflusst werden. Kontinuumstheoretische Berechnungen zeigen /28/, daß anisotrope Punktdefekte elastisch miteinander wechselwirken. Die Wechselwirkungsenergie ist abhängig vom Abstand und damit auch von der Konzentration der Zwischengitteratome. Bei einer statistischen Verteilung der Zwischengitteratome kann der mittlere Abstand der Zwischengitteratome untereinander aus der Konzentration berechnet werden.

Die elastische Wechselwirkung ist in Mo je nach Richtung der Verbindungslinie der Zwischengitteratome zueinander in Bezug auf die Richtungen ihrer Hantelachsen entweder anziehend oder abstoßend /28/. Bei einem mittleren Abstand von $12 a_0$ (a_0 = Gitterkonstante) entsprechend einer Defektkonzentration von $c_0 = 300$ ppm ist die maximale Wechselwirkungsenergie 3 meV /29/.

Bei der niedrigsten Defektkonzentration von $c_O = 12$ ppm ist der mittlere Abstand $35 a_O$, woraus sich die maximale Wechselwirkungsenergie zu $0,1$ meV ergibt /29/.

Diese Wechselwirkungsenergien sind klein im Vergleich zur Wanderungsenergie $H^M = 83$ meV. Deshalb werden die atomaren Sprungfrequenzen ν_{ij} nur unwesentlich verändert. Die Wanderung der Zwischengitteratome wird also durch die Wechselwirkung nicht beeinflusst.

Bei der Hochdosismessung ($c_O^{\text{Hoch}} = 300$ ppm) ist die Wechselwirkungsenergie von der Größe der thermischen Energie ($3 \text{ meV} \hat{=} 35\text{K}$) und größer als die durch das äußere Spannungsfeld erzeugte Energieaufspaltung der verschiedenen Defektorientierungen von $0,7$ meV. Die genaue Auswirkung dieser Wechselwirkung auf die Relaxationsstärke ist nur schwer vorhersehbar. Einerseits könnte man argumentieren, daß sich die Zwischengitteratome gegenseitig in ihrer Reorientierung behindern und so die Zahl der relaxierenden Zwischengitteratome und damit die Relaxationsstärke verringern. Andererseits kann die Wechselwirkung auch dazu führen, daß die Zwischengitteratome in Gruppen relaxieren und somit die Relaxationsstärke erhöhen (Ferro-Elastizität). In den bekannten Fällen, wie z.B. H in Nb /30/ wurde stets die zuletzt genannte Vergrößerung des Meßeffektes beobachtet.

Wegen des nicht eindeutig abschätzbaren Einflusses der Wechselwirkung wurde eine Messung bei einer sehr niedrigen Defektkonzentration von $c_O^{\text{Nieder}} = 12$ ppm durchgeführt mit dem Ziel, den eventuell vorhandenen Einfluß der Wechselwirkung um den Faktor $c_O^{\text{Hoch}}/c_O^{\text{Nieder}} = 25$ zu reduzieren. In diesem Fall ist die Wechselwirkungsenergie sehr viel kleiner als die thermische Energie im Bereich der erwarteten Relaxation ($30\text{K} \hat{=} 2,6 \text{ meV}$) und insbesondere auch kleiner als die Energieaufspaltung durch das äußere Spannungsfeld ($0,7 \text{ meV}$). Ein möglicher Einfluß der elastischen Wechselwirkung auf die gemessenen Relaxationsstärken sollte deshalb vernachlässigbar sein. Auch in diesen Messungen wurde keine Relaxation der erwarteten Größenordnung von

$\Delta^{<111>} = 2 \cdot 10^{-2}$ (Meßgenauigkeit $\delta(\Delta) = 10^{-4}$) beobachtet.

Eine Reduktion der Relaxationsstärken durch die elastische Wechselwirkung in den vorliegenden Messungen ist aus diesen Gründen auszuschließen und kann nicht zur Erklärung für den fehlenden Relaxationsprozeß der Zwischengitteratome herangezogen werden.

Nachdem weder eine schnelle Relaxation, eine begrenzte Sprungzahl oder eine elastische Wechselwirkung der Zwischengitteratome für das Ausbleiben des Relaxationsprozesses verantwortlich sein kann, muß angenommen werden, daß die Gründe hierfür in der Art des Sprungmechanismus selber liegen. Während die in Abb. 2b) - 2d) gezeigten Sprünge einen Relaxationsprozeß der erwarteten Größe hervorrufen müßten, ist bei dem in Abb. 2a) gezeigten Translationssprung ein solcher Relaxationsprozeß a priori ausgeschlossen. Dieser und ein weiterer, bisher noch nicht gezeigter Sprung der Hantel, werden daher in den folgenden Abschnitten eingehender diskutiert.

6.2.4 Translationssprung

Der in Abb. 2a) gezeigte Translationssprung der Zwischengitteratome führt zu einer eindimensionalen, langreichweitigen Wanderung ohne Reorientierung. Im Prinzip würde dieser Sprung also die vorliegenden Messungen erklären, weil keine Orientierungsrelaxation dabei auftritt. Problematisch ist jedoch die große Wanderungsenergie dieses Sprunges.

In den Modellrechnungen /14/ wurden auch die Energien berechnet, die man benötigt, um die Resonanzschwingungen bis zu einer bestimmten Amplitude anzuregen. Diese Energie ist bei gleicher Amplitude bei der Translationsmode etwa 2,5 - 3 mal größer als bei den beiden Librationsmoden /31/. Bei vorgegebener thermischer Anregung ist die Amplitude der Translationsschwingung deshalb nur etwa halb so groß wie die der Librationsmoden. Bei dem Translationssprung wird der Schwerpunkt der Hantel entlang einer

<110>-Richtung auf einen 3. nächsten Nachbarplatz verlagert, so daß eines der Hantelatome über eine große Entfernung springen muß. Beides zusammen läßt eine große Aktivierungsenergie für den Translationssprung erwarten.

Dies wird in der Tat durch die Modellrechnungen /14/ bestätigt. Man kann die Aktivierungsenergie nämlich direkt aus der Differenz der Bildungsenergien der stabilen Hantelkonfiguration und der Sattelpunktskonfiguration abschätzen. Die Sattelpunktslage für den Translationssprung ist der Oktaederplatz, für den die Bildungsenergie in /14/ angegeben ist. Daraus ergibt sich für die Wanderungsenergie des Translationssprunges in α -Fe /14/:

$$H_{\text{Trans}}^M = E_{\text{Oktaeder}}^f - E_{\langle 110 \rangle}^f = 1,1 \text{ eV}$$

Diese Energie ist wesentlich größer als die nach demselben Verfahren abgeschätzte Energie der Sprünge in Abb. 2b) - 2d) von 0,2 - 0,3 eV /14/ und als die experimentell bestimmte Wanderungsenergie der Zwischengitteratome in α -Fe von $H^M = 0,3 \text{ eV}$ /32/. Es erscheint unwahrscheinlich, daß eine Energie von 1,1 eV, die aus dem α -Fe Potential /18/ folgt, aufgrund des eventuell anders gearteten Potentials des Mo nur 0,08 eV betragen sollte, wie sie für die Wanderung der Zwischengitteratome in Mo /10/ bestimmt wurde. Obwohl der Translationssprung im Prinzip das Fehlen der Hantelreorientierung erklärt, muß er wegen der zu erwartenden hohen Aktivierungsenergie für die Begründung der vorliegenden Messungen ausscheiden.

Es wird deshalb ein neues Modell für den Diffusionssprung der Zwischengitteratome in Mo vorgeschlagen. Dieses Modell baut ebenfalls auf den Resonanzmoden auf, ergibt aber eine niedrigere Aktivierungsenergie und steht im Einklang mit allen bisher erwähnten Messungen. Dieses Sprungmodell wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

6.2.5 Zweidimensionale Wanderung

Bei dem kombinierten Sprung (Abb. 2d) wird die thermische Anregung aller drei Resonanzmoden (Abb. 1) ausgenutzt. Die niedrige Aktivierungsenergie im α -Fe Potential /18/ von $H_{\text{komb}}^M = 0,21 \text{ eV}$ /14/ folgt deshalb direkt aus der Energiebilanz dieser drei Resonanzmoden. Dabei zeigte sich in den Rechnungen, daß die Anregungsenergie der Librations-Mode II um 30% günstiger ist als die der Librations-Mode I /31/. Änderungen des Potentials könnten diese Energiebilanz aber auch umkehren und die Librations-Mode I am günstigsten gestalten.

Ausgangspunkt für die folgenden Überlegungen ist deshalb die Annahme, daß in Mo die Librations-Mode I energetisch am günstigsten ist, d.h. sie kann gegenüber den beiden anderen Resonanzmoden besonders leicht zu großen Amplituden angeregt werden. Ist die Anregung genügend groß, so kann eines der Hantelatome zum nächsten Nachbarplatz überspringen. Die Achse der mit dem dort vorhandenen Atom neu gebildeten Hantel ist wieder parallel zu der Hantelachse vor dem Sprung. Bei diesem Sprung tritt also keine Reorientierung der Hantel auf, so daß auch keine Relaxation in den elastischen Nachwirkungskurven erwartet werden kann. Der Sprung ist in Abb. 21 dargestellt. Er wird zur Unterscheidung gegenüber den anderen Sprüngen in Abb. 2 Verschiebungssprung genannt.

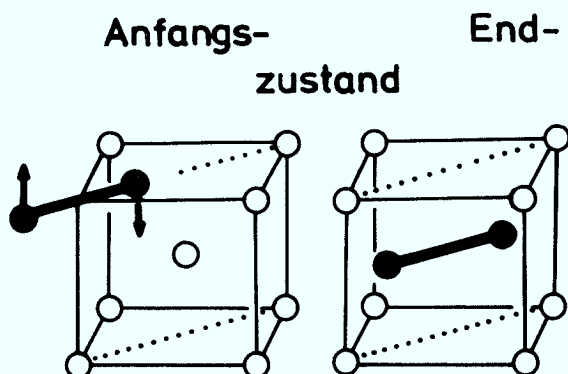


Abb. 21: Verschiebungssprung der $\langle 110 \rangle$ -Hantel in Mo.

Bei dem Verschiebungssprung wird der Schwerpunkt der Hantel um einen nächsten Nachbarabstand verschoben. Die Zwischengitteratome können deshalb über den Verschiebungssprung langreichweitig wandern. Tritt während dieser Wanderung keine Umorien-

tierung auf, wie man es zur Erklärung der vorliegenden Messungen fordern muß, so liegen sowohl die Hantelachsen als auch die Hantelschwerpunkte immer in derselben $\{110\}$ -Ebene (Abb. 21, punktierte Umrandung). Die Zwischengitteratome können diese $\{110\}$ -Ebene nicht verlassen und diffundieren deshalb zweidimensional.

Die Wanderungsenergie für diesen Sprung kann wieder aus den Bildungsenergien abgeschätzt werden. Die Sattelpunktslage für den Verschiebungssprung ist die $\langle 111 \rangle$ -Hantelkonfiguration, für die sich im α -Fe Potential /18/ ergibt /14/:

$$H_{\text{Versch.}}^M \approx E_{\langle 111 \rangle}^f - E_{\langle 110 \rangle}^f = 0,28 \text{ eV}$$

Diese Energie ist wesentlich kleiner als die des Translationspringes (im gleichen Potential). Deshalb ist der Verschiebungssprung plausibler als der Translationssprung.

Die abgeschätzte Wanderungsenergie des Verschiebungssprunges in α -Fe ist nur um 0,07 eV größer als die des kombinierten Sprunges. Man kann sich leicht vorstellen, daß sich für ein etwas anders geartetes Potential die Verhältnisse umkehren können und damit der Sprung über die Librations-Mode I energetisch günstiger ist als über die Kombination der Resonanzmoden. Es liegen jedoch noch keine Modellrechnungen für Mo vor, aus denen der Verschiebungssprung tatsächlich als der energetisch günstigste folgt.

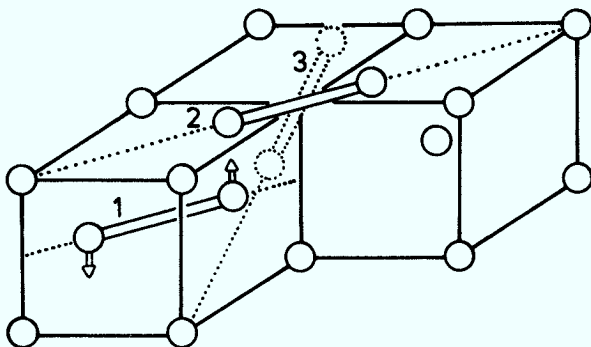


Abb. 22: Verschiebungssprung der $\langle 110 \rangle$ -Hantel in Mo ($1 \rightarrow 2$) und konkurrierender Drehsprung ($1 \rightarrow 3$).

Da der Sattelpunkt eine $\langle 111 \rangle$ -trigonale Symmetrie hat, treten in Konkurrenz zu dem Verschiebungssprung (Abb. 22, $1 \rightarrow 2$) auch Sprünge mit der gleichen Aktivierungsenergie zu dem selben nächsten Nachbarplatz auf, bei

denen die Hantelachse eine andere $\langle 110 \rangle$ -Orientierung besitzt als die Hantel vor dem Sprung, z.B. Hantel 3 in Abb. 22. Um das Fehlen des Relaxationsprozesses in den Nachwirkungsexperimenten erklären zu können, muß man annehmen, daß der Verschiebungssprung etwa 100 mal häufiger auftritt als der Sprung mit Umorientierung. Eine solche Anisotropie der Diffusion ist im Prinzip möglich und kann folgendermaßen erklärt werden:

In der Theorie von Flynn und Stoneham /33/ ist die Übergangswahrscheinlichkeit vom Anfangs- in den Endzustand gegeben durch:

$$w_{pp'}(v, v') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle p'v' | H - E_{pv} | pv \rangle|^2 \delta(E_{pv} - E_{p'v'}) \quad (32)$$

$\langle pv |$ und $|p'v'\rangle$ beschreiben die Auslenkungen im Anfangs- und Endzustand, die durch die Lage und Orientierungen p und p' der Hantelatome und durch die Besetzungszahlen der Schwingungszustände v und v' bestimmt sind. H ist der Hamiltonoperator des Kristalls mit Defekten, E_{pv} und $E_{p'v'}$ sind die Eigenwerte.

Die Übergangswahrscheinlichkeit wird dann besonders groß sein, wenn der "Überlapp" der Auslenkungen im Anfangs- und Endzustand groß ist, d.h. wenn die statischen Verschiebungen und die Schwingungsamplituden der Atome bei der Resonanzschwingung im Anfangs- und Endzustand besonders ähnlich sind.

Das Schwingungsmuster der Atome bei der Librations-Mode I der $\langle 110 \rangle$ -Hantel zeigt Abb. 23. Dargestellt ist die $\{110\}$ -Ebene, in der die Hantelachse liegt. Man erkennt besonders große Schwingungsamplituden der Nachbaratome in den dicht gepackten $\langle 111 \rangle$ -Richtungen, die 60% der Amplitude der Hantelatome erreichen. Die Atome in den $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtungen werden kaum ausgelenkt. Dies gilt in gleicher Weise für Atome außerhalb der $\{110\}$ -Ebene, so daß die Atombewegungen bei der Librations-Mode I im wesentlichen auf die $\{110\}$ -Ebene beschränkt sind, in der die Achse der Hantel liegt.

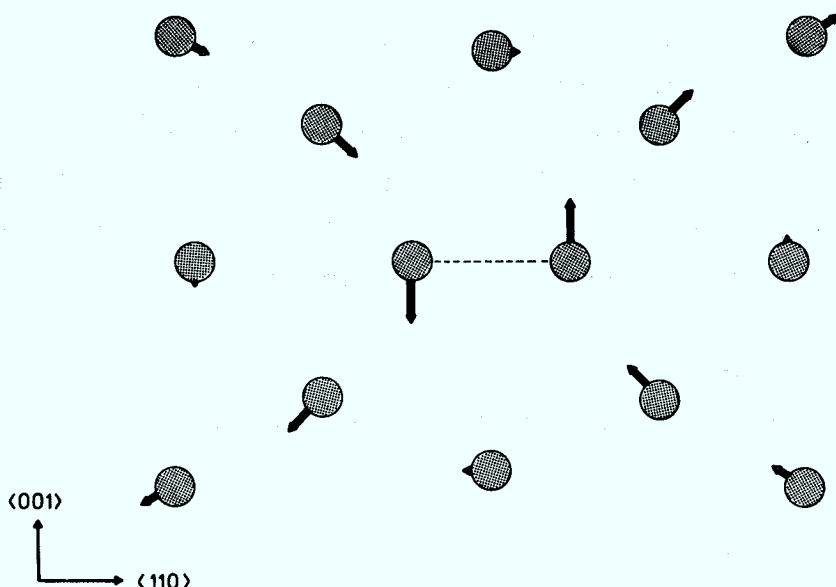


Abb. 23: Auslenkungen der Atome in der $\{110\}$ -Ebene während der Schwingung der Hantel in der Librations-Mode I.

Bei dem Verschiebungssprung liegen die Hantelachsen vor und nach dem Sprung in dieser $\{110\}$ -Ebene, so daß die Auslenkungen der Atome im Anfangs- und Endzustand in derselben Ebene erfolgen. Man kann deshalb einen großen Überlapp erwarten. Demgegenüber erfolgen die Auslenkungen der Atome bei einer Umorientierung der Hantelachse (Abb. 22, Übergang 1 $\rightarrow$ 3) in verschiedenen Ebenen, so daß nur ein geringer Überlapp erwartet werden kann. Obwohl die Aktivierungsenergien für die Sprünge in die verschiedenen Orientierungen der Hantel gleich sind, wird die Diffusion anisotrop, weil der Vorfaktor in der Übergangswahrscheinlichkeit für Sprünge ohne Reorientierung (Abb. 22, 1 $\rightarrow$ 2) groß wird verglichen mit dem für Sprünge mit Umorientierung (Abb. 22, 1 $\rightarrow$ 3). Es liegen jedoch keine quantitativen Abschätzungen vor, aus denen eine Diffusionsanisotropie von 99% für Sprünge ohne Reorientierung der Zwischengitteratome in Mo hervorgeht.

Wie bereits erwähnt, führt der Verschiebungssprung zu einer zweidimensionalen Diffusion der Zwischengitteratome in einer $\{110\}$ -Wanderungsebene. Das verändert die Erholungskinetik der Defekte gegenüber einer dreidimensionalen Wanderung. In Kap. 7.1 wird näher erläutert, wie die beobachtete Erholung des elektrischen Restwiderstandes und die Ergebnisse der Mößbauerspektroskopie durch den für eine zweidimensionale Diffusion charakteristischen Reaktionsprozeß verstanden werden können.

6.3 Deutung der beobachteten Relaxationsprozesse

Die vorstehend genannten Überlegungen zeigen, daß der Großteil der Einzel-Zwischengitteratome in Mo nicht reorientieren. Es stellt sich deshalb die Frage, wie die beobachteten Relaxationen zu erklären sind. Zum besseren Verständnis dieser Prozesse werden die vorliegenden Ergebnisse mit denen der mechanischen Relaxation nach Neutronenbestrahlung /13/ verglichen.

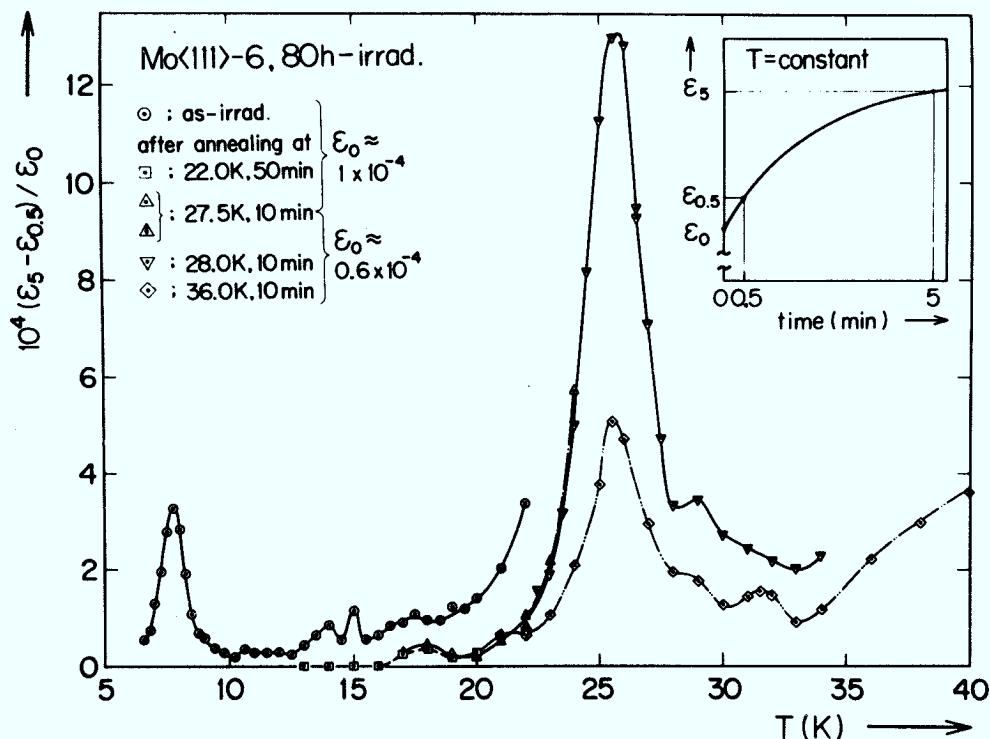


Abb. 24: Isochrone Nachwirkungskurven eines $\langle 111 \rangle$ -Kristalls nach Bestrahlung mit schnellen Neutronen bis $c_0 = 55$ ppm nach /34/.

Abb. 24 zeigt die von Mizubayashi et al /34/ gemessenen isochronen Nachwirkungskurven eines $\langle 111 \rangle$ -Kristalls nach Bestrahlung mit schnellen Neutronen. Die Defektkonzentration beträgt $c_0 = 55$ ppm. Es treten zwei Relaxationsmaxima bei 8K und 26K auf. Diese Maxima setzen sich aus einer Überlagerung mehrerer Teilprozesse zusammen.

Die Relaxation bei 8K ($\tau = 100$ Sek.) kann entsprechend der Aktivierungsenergie für diesen Prozeß dem 12K-Maximum in der Inneren Reibung in Abb. 11 zugeordnet werden. Die Relaxationen bei 24K - 28K entsprechen den Relaxationsprozessen 1 bis 4. Messungen der Inneren Reibung nach Neutronenbestrahlung /35/ zeigen qualitativ denselben Verlauf wie die Spektren nach Elektronenbestrahlung in Abb. 11.

Einen quantitativen Vergleich der gemessenen Relaxationsstärken nach Elektronen- und Neutronenbestrahlung gibt Tabelle 4. Bei den Prozessen 1-4 ist nur die Summe der Relaxationsstärken angegeben. Wegen der unterschiedlichen Bestrahlungsdosen wurden alle Relaxationsstärken auf die Anfangskonzentration c_0 normiert.

Die Maxima bei 8K entstehen bei beiden Bestrahlungsarten zwischen 30K und 40K, also im Bereich der freien Wanderung der Einzel-Zwischengitteratome. Es liegt deshalb nahe, sie der Reorientierung von Zwischengitteratom-Fremdatom-Komplexen (oder Mehrfach-Zwischengitteratomen) zuzuordnen, die im Bereich der Stufe I_E gebildet wurden. Die Relaxationsstärken und vor allem das Erholungsverhalten der Prozesse weichen jedoch bei beiden Bestrahlungsarten voneinander ab. Gerade die unterschiedliche Temperaturstabilität bis 65K bzw. 300K zeigt, daß die nach Elektronen- bzw. Neutronenbestrahlung beobachteten Relaxationen von verschiedenen Defekten verursacht werden, die zufällig beide bei 8K reorientieren. Da die verwendeten Proben sicher in ihren Restverunreinigungen voneinander abweichen, ist es möglich, beide Relaxationen verschiedenen Zwischengitteratom-Fremdatom-Komplexen zuzuordnen. Reorientierungen solcher Zwischengitteratom-Fremdatom-Komplexe bei so tiefen Tem-

Relaxations- prozeß	Bestrahlungs- teilchen	Mess- methode	Relaxationsstärken		Ausheil- temperatur
			Δ_C/c_0	$\Delta_{C'}/c_0$	
8K-Maximum	e^- n / 35/	IR	0,2	0,6	65K
		IR		1,6	300K
12K-Maximum	e^- n / 35/ n / 13/	IR	0,1	0,5	40K
		IR		12,6	30K
		EAE	3,5	26,9	30K
1+2+3+4	e^- n / 13/	EAE	17,0	38,0	30K/40K
		EAE	9,0	43,0	30K-40K

Tabelle 4: Vergleich der Relaxationsstärken nach Elektronen- (e^-) und Neutronenbestrahlung (n) aus Messungen der Elastischen Nachwirkung (EAE) und der Inneren Reibung (IR).

peraturen sind von den kubisch flächenzentrierten Metallen her wohl bekannt /36/.

Das Maximum bei 12K ($\tau \approx 1$ mSek.) wird von Mizubayashi et al /13/ der Reorientierung ohne simultane Wanderung der Einzel-Zwischengitteratome zugeordnet. Diese Interpretation steht im Widerspruch zu dem bisher Gesagten. Auch bei den Maxima bei 12K weichen die Relaxationsstärken und das Erholungsverhalten bei beiden Bestrahlungsarten voneinander ab. Die um einen Faktor 25-50 größere Relaxationsstärke nach Neutronenbestrahlung zeigt, daß während der Neutronenbestrahlung eine viel größere Zahl dieser reorientierenden Defekte gebildet wird. Messungen der diffusen Röntgenstreuung von Grasse et al /37/ nach Neutronenbestrahlung zeigen, daß bereits während der Bestrahlung Agglomerate von 2-3 Zwischengitteratomen aufgebaut werden, während nach Elektronenbestrahlung im wesentlichen einzelne Zwischengitteratome vorliegen und nur sehr wenige Mehrfach-Zwischengitteratome /12/. Wir schlagen deshalb vor, die Relaxationen bei 12K der Reorientierung verschiedener kleiner Zwischengitteratom-Agglomerate zuzuordnen.

Die Relaxationsprozesse 1-4 zeigen nach beiden Bestrahlungsarten eine weitgehende Übereinstimmung in den Relaxationsstärken und ihrem Erholungsverhalten. Nach Vordotierung mit zusätzlichen Leerstellen wird auch in den Messungen nach Neutronenbestrahlung ein Anstieg der Relaxationsstärken beobachtet. Wir schlagen deshalb vor, die Relaxationsprozesse 1-4 der Reorientierung von Zwischengitteratom-Leerstellen-Komplexen (eng benachbarte Paare) zuzuordnen.

6.4 Deutung der Diaelastischen Moduländerung

Die aus den Messungen der Diaelastischen Moduländerung berechneten negativen Polarisierbarkeiten zeigen, daß die Zwischengitteratome das Kristallgitter elastisch aufweichen. Dies ist damit indirekt eine Bestätigung für die Existenz der

in Kap. 2.1 eingeführten Resonanzmoden der Zwischengitteratome. Die Anisotropie der Polarisierbarkeiten von $-\alpha_{C'} > -\alpha_C$ zeigt, daß eine $\langle 110 \rangle$ -Scherung sehr große Auslenkungen der Hantelatome zur Folge hat. Dies ist eine weitere Bestätigung der $\langle 110 \rangle$ -orthorhombischen Struktur der Zwischengitteratome in Mo.

Messungen der elastischen Polarisierbarkeit an Mo während Neutronenbestrahlung /38/ geben Werte von

$$\alpha_{C'} = -25$$

$$\alpha_C = -9$$

die fast doppelt so groß sind, wie die hier gemessenen. Solche Abweichungen der gemessenen Polarisierbarkeit nach Elektronen- und Neutronenbestrahlung treten auch in Al und Cu /20/ auf. Dort wurden diese Unterschiede auf wesentlich größere Polarisierbarkeiten von Mehrfach-Zwischengitteratomen gegenüber Einzel-Zwischengitteratomen zurückgeführt. Die schon erwähnte Bildung von kleineren Agglomeraten während der Neutronenbestrahlung legt diese Deutung deshalb auch für Mo nahe.

7. Interpretation anderer Meßergebnisse

7.1 Erholungskinetik

In den verschiedenen Messungen der Erholung des elektrischen Restwiderstandes in Mo /3-10/ treten mehrere Erholungsstufen im Bereich der Stufe I auf. Die Abhängigkeit dieser Erholungsstufen von der Bestrahlungsenergie, Bestrahlungsdosis und Vordotierung wurde nach Elektronenbestrahlung besonders eingehend von Antesberger et al /9/ und Kugler /10/ untersucht. Diese Messungen werden im folgenden kurz dargestellt und mit dem Modell der zweidimensionalen Diffusion der Zwischengitteratome in Mo verglichen.

In Abb. 25 sind die Messungen der Restwiderstandserholung von Antesberger et al /9/ in Form von differenzierten Erholungskurven dargestellt. Abb. 25a) zeigt in Kurve 1 das Erholungsverhalten nach Bestrahlung mit Elektronen von 3 MeV bis zu einer Konzentration von $c_0 = 0,8$ ppm. Die beiden anderen Kurven 2 und 3 zeigen den Einfluß, den durch Vordotierung zusätzlich eingebrachte Leerstellen auf die Erholung der Zwischengitteratome haben. Diese Leerstellen-Vordotierung wurde in einer Vorbestrahlung bis zu hohen Defektkonzentrationen von 30-300 ppm und anschließendem Anlassen für 30 Min. unterhalb der Stufe III bei 300K durchgeführt. c_d ist die Konzentration der zusätzlichen Leerstellen zu Beginn der Testbestrahlung.

In der nicht vordotierten Probe (Abb. 25a, Kurve 1) treten drei Stufen bei 23K, 27K und 41K auf. Mit zunehmender Leerstellen-Konzentration c_d (Abb. 25a, Kurve 2 und 3) bildet sich eine zusätzliche Erholungsstufe bei 33K. Außerdem wird die Erholung bei 27K und 41K vergrößert. Abb. 25b) zeigt die in gleicher Weise durchgeführten Messungen nach einer Testbestrahlung mit Elektronen von 1 MeV. In diesen Messungen tritt die Stufe bei 33K bereits ohne Vordotierung (Abb. 25b, Kurve 1) in Erscheinung. Der Einfluß der Dotierung mit zu-

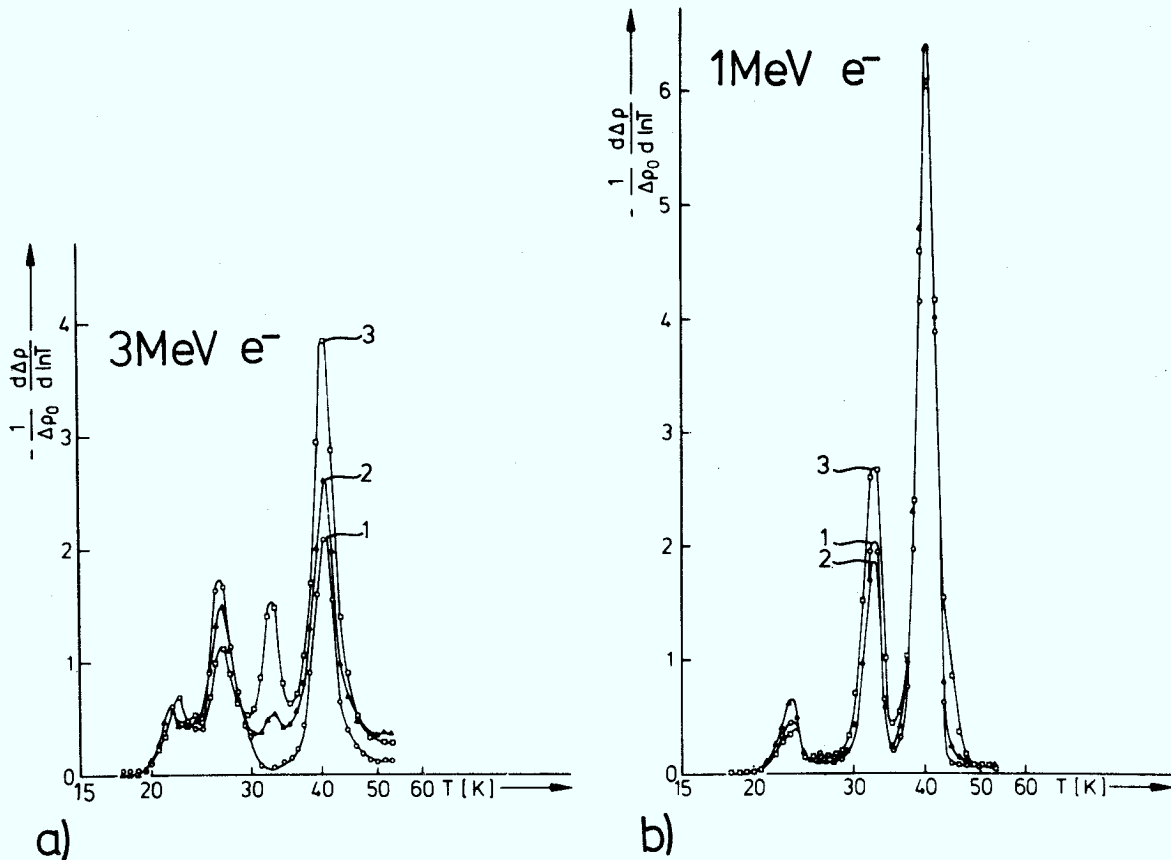


Abb. 25: Differenzierte Erholungskurven des elektrischen Restwiderstandes nach /9/. Die Zwischengitteratom-Konzentration ist $c_0 = 0,8$ ppm. Die Konzentration der durch Vordotierung erzeugten Leerstellen ist: $\circ$ Kurve 1, $c_d = 0$ ppm, Δ Kurve 2, $c_d = 20$ ppm, $\square$ Kurve 3, $c_d = 65$ ppm.

sätzlichen Leerstellen auf die Erholung bei 33K und 41K ist sehr klein (Abb. 25b, Kurve 2) und führt erst bei sehr hohen Dotierungskonzentrationen von $c_d = 65$ ppm zu einem Anstieg der Stufe bei 33K (Abb. 25b, Kurve 3). Die gesamte Erholung im Bereich der Stufen bei 33K und 41K ist nach der 1 MeV-Bestrahlung etwa 2-3 mal größer als nach der 3 MeV-Bestrahlung. Die nach Stufe I verbleibende Restschädigung ist 20% der Anfangsschädigung nach der 1 MeV-Bestrahlung und 40% nach der 3 MeV-Bestrahlung /9/.

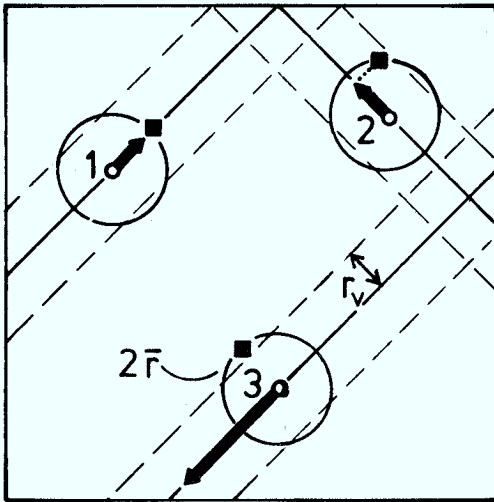
Die Messungen der Restwiderstandserholung von Kugler /10/ nach Bestrahlung mit Elektronen von 1,7 MeV wurden bereits in Kap. 5.2 vorgestellt. Es wurde besonders die Dosisabhängig-

keit der Erholungsstufen zwischen 30K und 45K untersucht (Abb. 18). Neben der in Kap. 5.2 diskutierten dosisabhängigen Stufe bei 37K - 41K treten weitere dosisunabhängige Stufen bei 23K, 27K, 33K und 41K auf. Um Verwechslungen mit der grossen Erholungsstufe bei 41K zu vermeiden, wird die dosisabhängige Stufe im folgenden kurz 37K-Stufe genannt. Die Aktivierungsenergie des Erholungsprozesses bei 33K beträgt $H_{33K} = 83 \text{ meV}$, genau wie die Wanderungsenergie in der dosisabhängigen Stufe bei 37K.

Antesberger et al /9/ und Kugler /10/ haben ihre Messungen im Rahmen einer dreidimensionalen Wanderung der Zwischengitteratome interpretiert. Antesberger et al /9/ ordnen die 23K-, 27K- und 33K-Stufe der Rekombination verschiedener eng benachbarter Paare zu und die 41K-Stufe der korrelierten Rekombination. Sie schlagen mehrere alternative, komplexe Erholungsmodelle vor, um die Abhängigkeit der 33K- und 41K-Stufe von der Bestrahlungsenergie und von der Vordotierung zu erklären. Kugler /10/ schreibt die dosisabhängige 37K-Stufe der unkorrelierten Rekombination der Zwischengitteratome zu. In Analogie zu den kubisch flächenzentrierten Metallen werden die 23K- und 27K-Stufe durch Rekombination eng benachbarter Paare und die 33K-Stufe durch korrelierte Rekombination der Zwischengitteratome hervorgerufen /10/. Die 41K-Stufe entsteht ebenfalls durch Rekombination eng benachbarter Paare. Die Erholung von nahen Paaren bei Temperaturen oberhalb der freien Wanderung der Zwischengitteratome erklärt Kugler damit, daß eine abstossende Wechselwirkung zwischen Leerstellen und Zwischengitteratomen in bestimmten Gitterrichtungen existiert, die die Rekombination verhindert und zur Bildung von eng benachbarten Paaren führt /10/.

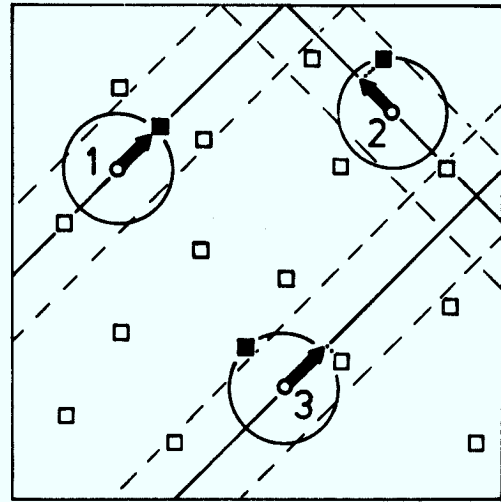
Das hier vorgeschlagene Modell der zweidimensionalen Diffusion der Zwischengitteratome macht die Existenz einer Erholungsstufe eng benachbarter Paare oberhalb der Temperatur der freien Wanderung plausibel. Dies ist in Abb. 25a) schematisch dargestellt. Die Abb. zeigt die drei möglichen Zwischengitteratom-Leerstellen-

1 MeV e^- unbehandelt



a)

vordotiert



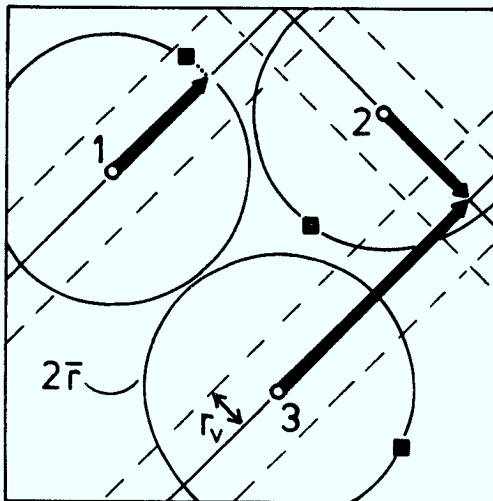
b)

○ ZGA

■ eigene LS

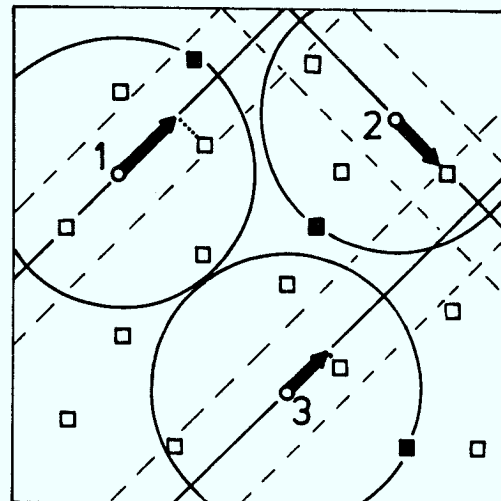
□ dotierte LS

3 MeV e^- unbehandelt



c)

vordotiert



d)

Abb. 26: Schematische Darstellung der verschiedenen Reaktionsprozesse der Zwischengitteratome bei einer zweidimensionalen Diffusion; $\bar{r}$ = mittlerer Abstand der Zwischengitteratome und Leerstellen, r_v = Einfangradius der Leerstellen, — Schnitt durch die {110}-Wanderungsebene der Zwischengitteratome, ===== Schicht der Dicke $2r_v$ um die Wanderungsebene, in der die Zwischengitteratome und Leerstellen reagieren können.

Reaktionen, die zu den Erholungsstufen bei 33K, 37K und 41K führen. Die ausgezogenen Linien stellen einen Schnitt durch die {110}-Wanderungsebenen der Zwischengitteratome dar. Die Anfangsverteilung der Zwischengitteratome und ihrer eigenen Leerstellen ist in Abb. 26 durch die Kreise mit Radius $\bar{r}$ symbolisiert. Dieser Radius $\bar{r}$ entspricht dem mittleren Abstand der Zwischengitteratome und Leerstellen, der sich aus der während der Bestrahlung erzeugten Anfangsverteilung berechnen läßt /39,40/.

Die korrelierte Rekombination (Abb. 26a, Frenkel-paar 1) erfolgt immer dann, wenn die Leerstellen so nahe an der Wanderungsebene der Zwischengitteratome liegen, daß diese Ebenen das spontane Rekombinationsvolumen der Leerstellen schneiden. Dies ist der in der 33K-Stufe beobachtete Prozeß.

Ein weiterer Reaktionsprozeß, der spezifisch ist für die zweidimensionale Diffusion, ist der Einfang der Zwischengitteratome an ihren eigenen Leerstellen, der zunächst ohne Rekombination erfolgt (Abb. 26a, Frenkel-paar 2). Dieser Prozeß soll in Analogie zur korrelierten Rekombination im folgenden korrelierter Einfang genannt werden. Er tritt immer dann auf, wenn die Leerstellen zwar außerhalb der Wanderungsebene der Zwischengitteratome liegen, aber innerhalb einer Schicht zu beiden Seiten der Wanderungsebene, deren Dicke dem Einfangradius r_v der Leerstellen entspricht. Der Einfangradius r_v ist definiert durch den Abstand, bei dem die Absenkung des Gitterpotentials um die Leerstellen herum gleich der thermischen Energie kT ist /41/. Zwischengitteratome mit einem Abstand $r < r_v$ können der Anziehung durch die Leerstellen nicht mehr entkommen. Die Schicht der Dicke r_v ist in Abb. 26 durch die gestrichelten Linien dargestellt. Bei dem korrelierten Einfang werden die Zwischengitteratome in Höhe der Leerstellen auf ihren Wanderungsebenen eingefangen und bilden stabile "eng benachbarte" Paare. Zur endgültigen Rekombination dieser Paare müssen die Zwischengitteratome aus ihrer Wanderungsebene herausspringen. Dazu ist eine etwas höhere thermische Aktivierung erforderlich. Aus diesem Grunde tritt die dazugehörige Erholungsstufe erst ober-

halb der Temperatur der freien Wanderung auf. Da die 41K-Stufe genau dieses Verhalten zeigt, ordnen wir sie der Rekombination der bei dem korrelierten Einfang gebildeten "eng benachbarten" Paare zu.

Die Zwischengitteratome haben darüber hinaus eine endliche Wahrscheinlichkeit, ihrer eigenen Leerstelle zu entkommen und mit anderen Zwischengitteratomen, Fremdatomen, Versetzungen oder fremden Leerstellen zu reagieren. Dies tritt dann ein, wenn die Leerstellen außerhalb der Einfangschicht der Zwischengitteratome liegen (Abb. 26a, Frenkelpaar 3). Außerdem haben nach Gösele /42/ auch diejenigen Zwischengitteratome eine endliche Wahrscheinlichkeit, der Reaktion mit ihren eigenen Leerstellen zu entkommen, deren Leerstellen in der Einfang- bzw. Rekombinationsschicht der Zwischengitteratome liegen. Die unkorrelierte Rekombination solcher Zwischengitteratome führt zu der dosisabhängigen Stufe bei 37K.

Der korrelierte Einfang, der bei etwa derselben Temperatur wie die korrelierte Rekombination auftritt, wird in den Erholungskurven direkt nicht sichtbar. Er wird jedoch indirekt auf zwei Arten beobachtet. Zum einen ist der korrelierte Einfang die Ursache dafür, daß der an sich kontinuierliche Übergang von der korrelierten Rekombination bei 33K zu der unkorrelierten Rekombination bei 37K /42/ auf der Hochtemperaturseite der Stufe der korrelierten Rekombination abgeschnitten wird. Dies ist der Grund dafür, daß die Erholungsstufe bei 33K immer scharf ist, unabhängig von den Bestrahlungsbedingungen. Zweitens führt er, wie bereits erwähnt, zur Bildung der großen Zahl "eng benachbarter" Paare, die in der Erholungsstufe bei 41K rekombinieren.

Die von Antesberger et al /9/ beobachtete Abhängigkeit der 33K- und 41K-Stufe von der Bestrahlungsenergie kann man wie folgt erklären. In Übereinstimmung mit der Annahme von Antesberger et al /9/ gehen wir davon aus, daß der mittlere Abstand $\bar{r}$ der Zwischengitteratome und Leerstellen mit zunehmender Bestrah-

lungensenergie größer wird. Dies ist in Abb. 26c) durch Kreise mit größerem Radius $\bar{r}$ gegenüber Abb. 26a) dargestellt. Diese Annahme wird durch die Beobachtung unterstützt, daß die nach Stufe I verbleibende Restschädigung nach der 3 MeV-Bestrahlung doppelt so groß ist wie nach der 1 MeV-Bestrahlung (40%/20%). Dieses Ergebnis besagt nämlich, daß die Zwischengitteratome nach der 3 MeV-Bestrahlung eine größere Wahrscheinlichkeit haben, ihrer Leerstelle zu entkommen, als nach der 1 MeV-Bestrahlung. Dies erkennt man unmittelbar aus der Abb. 26c). Die Wahrscheinlichkeit für die korrelierte Rekombination und den korrelierten Einfang der Zwischengitteratome ist nach der 3 MeV-Bestrahlung (Abb. 26c) kleiner als nach der 1 MeV-Bestrahlung (Abb. 26a). Dies ist in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund /9/ (Abb. 25a) und 25b)), wonach bei der 3 MeV-Bestrahlung die 33K-Stufe praktisch vollständig unterdrückt ist und die 41K-Stufe um einen Faktor 3 gegenüber der 1 MeV-Bestrahlung reduziert ist.

Der Einfluß der durch die Vordotierung zusätzlich eingebrachten Leerstellen ist in Abb. 26b) und 26d) dargestellt. Die offenen Quadrate symbolisieren die zusätzlichen Leerstellen. Bei der 1 MeV-Bestrahlung (Abb. 26b) ist die Wahrscheinlichkeit sehr gering, eine dieser zusätzlichen Leerstellen in einem kleineren Abstand als $\bar{r}$ von den Zwischengitteratomen zu finden. Der Einfluß der zusätzlichen Leerstelle sollte erst bei hohen Dotierungskonzentrationen merklich werden. Dies entspricht genau dem experimentellen Befund (Abb. 25b). Dagegen ist bei größeren Bestrahlungsenergien (Abb. 26d) und damit größerem mittleren Abstand $\bar{r}$ ein deutlicher Einfluß zu erwarten. Dementsprechend wird nach der 3 MeV-Bestrahlung mit Vordotierung ein Anwachsen der 33K- und 41K-Stufe mit zunehmender Dotierungskonzentration (Abb. 25a, Kurven 2 und 3) beobachtet. Insgesamt ist die Erholung in Stufe I aber trotz der Vordotierung in der 3 MeV-Bestrahlung geringer als nach der 1 MeV-Bestrahlung /9/.

Zusammenfassend kann man festhalten: Die Beobachtung einer Rekombinationsstufe eng benachbarter Paare oberhalb der Temperatur der freien Wanderung wird im Bild der zweidimensionalen Diffusion verständlich durch den für diese Diffusion spezifischen Prozeß des korrelierten Einfanges. Die Abhängigkeit von der Bestrahlungsenergie und Vordotierung ergibt sich aus der Tatsache, daß die Zwischengitteratome nur innerhalb einer gewissen Schicht auf beiden Seiten ihrer Wanderungsebenen überhaupt mit Leerstellen reagieren können und aus der Energie- und Dotierungsabhängigkeit der Konzentration der Leerstellen in dieser Schicht.

Die vorhergehenden Überlegungen zur Erholung des elektrischen Restwiderstandes lassen sich in analoger Weise auch auf die Erholung der Relaxationsprozesse 1-4 in zwei Stufen bei 27K - 30K und 38K - 42K übertragen. In Kap. 6.3 wurden diese Relaxationen der Reorientierung eng benachbarter Paare zugeordnet. Dementsprechend sollte man erwarten, daß ihre Relaxationsstärken im Temperaturbereich der Rekombination eng benachbarter Paare bei 27K abnehmen. Bei einer dreidimensionalen Wanderung der Zwischengitteratome wäre diese Erholung vollständig, so daß die Relaxationen bei Temperaturen oberhalb dieser Erholungsstufe nicht mehr beobachtet werden dürften. Im Bild der zweidimensionalen Diffusion der Zwischengitteratome setzt der korrelierte Einfang aber bei Temperaturen knapp oberhalb dieser Stufe ein, so daß erneut "eng benachbarte" Paare gebildet werden. Die Relaxationen 1-4 werden deshalb auch bei Anlaßtemperaturen oberhalb der 27K-Stufe beobachtet und verschwinden dann endgültig in der 41K-Stufe.

In den bereits zitierten Mößbauerexperimenten von Marangos /11/ enthalten die bestrahlten Mo-Proben zusätzliche Fe^{57} -Fremdatome. Die Reaktion der zweidimensional-diffundierenden Zwischengitteratome mit den Fe^{57} -Fremdatomen verläuft in analoger Weise, wie die oben beschriebene Reaktion der Zwischengitteratome mit Leerstellen. Der korrelierten Rekombination entspricht die Bildung von stabilen Zwischengitteratom- Fe^{57} -Komplexen bei 33K. Diese Komplexe rufen eine Defektlinie im Mößbauerspektrum hervor.

Dem korrelierten Einfang entspricht die Bildung eines metastabilen Komplexes aus Zwischengitteratomen und solchen Fe^{57} -Fremdatomen, die außerhalb der Wanderungsebene, aber in einem Abstand kleiner als der Einfangradius r_t der Fe^{57} -Atome liegen. Diese metastabilen Komplexe tragen zunächst nicht zur Defektlinie bei. Dies können nur Zwischengitteratome in unmittelbarer Nähe der Fe^{57} -Atome /11/. Bei einer größeren thermischen Aktivierung können die Zwischengitteratome aus ihrer Wanderungsebene herausspringen, zu den Fe^{57} -Atomen laufen und zusätzlich stabile Zwischengitteratom- Fe^{57} -Komplexe bilden. Dies führt zu einer nachträglichen Vergrößerung der Mößbauerlinie bei höheren Temperaturen. Dieses Verhalten wird bei der zuerst auftretenden Defektlinie 1 beobachtet /11/. Den Anteil F_1 der Fe^{57} -Atome, die ein Zwischengitteratom eingefangen haben, zeigt Abb. 27 als Funktion der Anlaßtemperatur. Die Bildung der Zwischengitteratom-Fe-Komplexe bei ca. 35K entspricht dem Einfang der

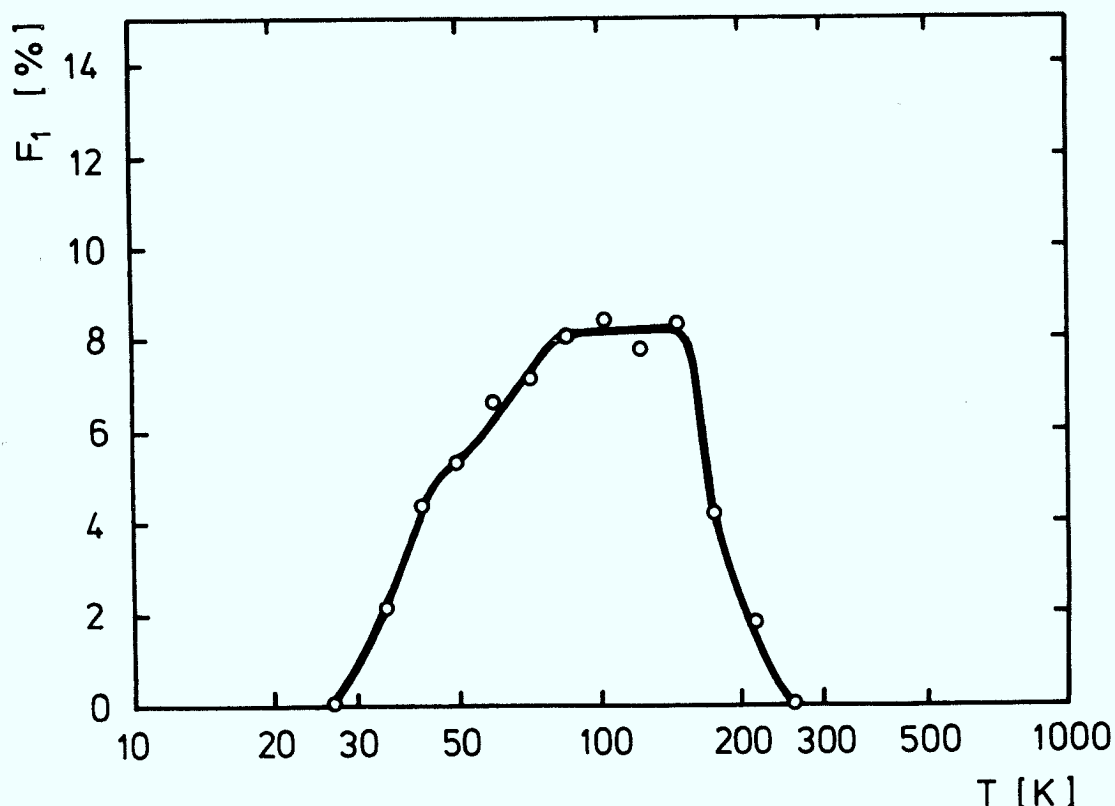


Abb. 27: Flächenanteil F_1 der Mößbauerdefektlinie 1 nach /11/; F_1 gibt den Anteil der Fe^{57} -Atome an, die ein Zwischengitteratom in einer bestimmten Konfiguration eingefangen haben.

Zwischengitteratome an Fe-Atomen in der Wanderungsebene. Die Diffusion der Zwischengitteratome aus der Wanderungsebene heraus zu den außerhalb der Wanderungsebene liegenden Fe-Atomen führt zu der Vergrößerung der Defektlinie 1 bei etwa 60K. Das Anwachsen der Mößbauerlinie in zwei Stufen wird so durch die beiden unterschiedlichen Einfangprozesse bei der zweidimensionalen Diffusion verständlich.

7.2 Andere kubisch raumzentrierte Metalle

Messungen der Erholung des elektrischen Restwiderstandes an elektronenbestrahltem W /43/ zeigen ein dem Mo sehr ähnliches Verhalten. Oberhalb der Wanderungstemperatur tritt ebenfalls eine große Erholungsstufe eng benachbarter Paare auf. Das Relaxationsspektrum von W nach Neutronenbestrahlung /44/ ähnelt ebenfalls sehr stark den in Mo gemessenen Spektren. Die aus den Relaxationen in W bestimmten Anisotropien sind noch kleiner als die in Mo beobachteten. Messungen der diffusen Röntgenstreuung an W liegen bisher nicht vor. Obwohl ein direkter Vergleich der Anisotropien daher nicht möglich ist, deuten die genannten Messungen an, daß die Zwischengitteratome in W über den zweidimensionalen Verschiebungssprung diffundieren.

Messungen der Schädigungsraten /7/ und der Restwiderstandserholung /45/ an α -Fe zeigen ein Verhalten, das analog zu dem in den kubisch flächenzentrierten Metallen verläuft. Messungen der magnetischen Nachwirkung und der Inneren Reibung von Weller et al /32/ nach Neutronenbestrahlung und von Hivert et al /46/ nach Elektronenbestrahlung von α -Fe zeigen mehrere Relaxationsprozesse. Dabei wurde die mit I_E bezeichnete Relaxation nach ihrem Anlaßverhalten und der gemessenen Aktivierungsenergie der Reorientierung mit simultaner Wanderung der Einzel-Zwischengitteratome zugeordnet /32,46/. Aus den Inneren Reibungs-Spektren konnten Anisotropien von $|\lambda_1 - \lambda_2| = 0,4$ /32/ bzw. $|\lambda_1 - \lambda_2| = 0,2$ /46/ entnommen werden. Diese Anisotropien sind als untere Grenze zu verstehen, weil die Relaxationsprozesse in der Inneren

Reibung bereits während der Messung stark ausheilen. Messungen der diffusen Röntgenstreuung an α -Fe liegen zur Zeit noch nicht vor. Ein Vergleich der Anisotropien ist jedoch mit dem aus den Rechnungen von Dederichs et al /14/ bestimmten Wert von $|\lambda_1 - \lambda_2| = 0,8$ möglich. Obwohl die aus den Messungen der Inneren Reibung berechneten Anisotropien etwas kleiner sind, deuten diese Messungen auf eine dreidimensionale Wanderung der Zwischengitteratome mit Reorientierung in α -Fe hin.

8. Zusammenfassung

In Mo-Einkristallen wurden Messungen der elastischen Nachwirkung und der Inneren Reibung nach Elektronenbestrahlung bei tiefen Temperaturen durchgeführt.

In den elastischen Nachwirkungsexperimenten werden vier Relaxationsprozesse bei 23K - 27K ($\tau = 100$ Sek.) beobachtet, die der Reorientierung von Nahen Paaren zugeordnet werden können.

In den Inneren Reibungs-Spektren treten zwei weitere Relaxationen bei 8K und 12K ($\tau = 2$ mSek.) auf, die der Reorientierung von Zwischengitteratom-Fremdatom-Komplexen und kleineren Mehrfach-Zwischengitteratomen zugeordnet werden.

Die diaelastischen Polarisierbarkeiten geben einen Hinweis auf die $\langle 110 \rangle$ -orthorhombische Struktur der Zwischengitteratome.

Ein kritischer Vergleich der gemessenen Relaxationsstärken mit den aus Messungen der diffusen Röntgenstreuung bekannten Anisotropien des Verzerrungsfeldes der Zwischengitteratome zeigt, daß der Großteil der bestrahlungsinduzierten Zwischengitteratome ausheilt ohne zu reorientieren. Daraus folgt, daß der Diffusionssprung dieser Zwischengitteratome, entgegen den bisherigen Vorstellungen, mit keiner Umorientierung der $\langle 110 \rangle$ -Hantelachsen verbunden ist.

Für diese Wanderung ohne Reorientierung wird ein neues Sprungmodell vorgeschlagen. In diesem Modell wird angenommen, daß die Zwischengitteratom-Hantel besonders leicht zu resonanten Eigenschwingungen in der $\{110\}$ -Ebene angeregt werden kann, in der die Hantelachse liegt. Bei dem Sprung des Zwischengitteratoms auf einen nächsten Nachbarplatz in der Ebene bleibt die Orientierung der Hantelachse in dieser $\{110\}$ -Ebene erhalten. Dabei wird angenommen, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für den im Prinzip auch möglichen Sprung mit Umorientierung der Hantelachse mindestens 100 mal kleiner ist. Diese starke

Anisotropie der Hantelsprünge kann durch eine genaue Betrachtung der Auslenkungen der beteiligten Atome beim Sprung plausibel gemacht werden.

Da bei aufeinanderfolgenden Diffusionssprüngen sowohl die Hantelachse als auch der Hantelschwerpunkt immer in derselben $\{110\}$ -Ebene bleiben, ist die Diffusion der Zwischengitteratome auf diese $\{110\}$ -Ebene beschränkt. Diese zweidimensionale Diffusion hat wichtige Konsequenzen für die Reaktionskinetik der Zwischengitteratome. Während der Diffusion reagieren die Zwischengitteratome mit solchen Defekten (Leerstellen, Zwischengitteratomen, Fremdatomen, Versetzungen), die nahe genug an der Wanderungsebene liegen, d.h. in einer Schicht zu beiden Seiten der Wanderungsebene, deren Dicke durch den Reaktionsradius bestimmt ist. Die Reaktion der Zwischengitteratome mit Leerstellen führt nur dann zur Rekombination, wenn die Leerstelle nicht weiter von der Wanderungsebene entfernt liegt, als es der linearen Ausdehnung (Lineardimension) des spontanen Rekombinationsvolumens entspricht. Liegen die Leerstellen weiter entfernt, jedoch noch innerhalb eines Abstandes zur Wanderungsebene, der kleiner ist als der Einfangradius, so werden die diffundierenden Zwischengitteratome von der Leerstelle eingefangen. Die Zwischengitteratome bleiben dabei in ihrer Ebene liegen. Sie können erst bei höheren Temperaturen aus der Ebene herausspringen und mit den Leerstellen rekombinieren. Die Beobachtung eng benachbarter Paare in der elastischen Nachwirkung und der Erholung des elektrischen Restwiderstandes bei Temperaturen oberhalb der freien Wanderung der Zwischengitteratome wird so im Bild der zweidimensionalen Diffusion erklärt. Dies gilt in analoger Weise auch für den mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie beobachteten Aufbau von Zwischengitteratom-Fe-Komplexen in zwei Stufen bei verschiedenen Temperaturen.

Literaturverzeichnis

- /1/ W. Schilling, J. of Nucl. Mat. 69&70 (1978), 465.
- /1a/ W. Schilling, Indo German Seminar on Radiation Damage, Kalpakkam (1977).
- /2/ V. Spirić, L.E. Rehn, K.-H. Robrock und W. Schilling, Phys. Rev. B15 (1977), 672.
- /3/ R. Hanada, S. Takamura, S. Okuda und H. Kimura, Trans. JIM 11 (1970), 434.
- /4/ R.R. Coltman, C.E. Klabunde und J.K. Redman, Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, ERDA report Conf. - 751006 (1975), 445.
- /4a/ R.R. Coltman, C.E. Klabunde und J.K. Redman, Phys. Rev. 156 (1967), 715.
- /5/ H.B. Afman, phys. stat. sol. (a) 11 (1972), 705.
- /6/ R. Rizk, P. Vajda, F. Maury, A. Lucasson und P. Lucasson, phys. stat. sol. (a) 14 (1972), 135.
- /7/ M. Biget, P. Vajda, A. Lucasson und P. Lucasson, Rad. Eff. 21 (1974), 229.
- /8/ G. Antesberger, H. Schroeder, K. Sonnenberg, U. Dedek, in Zitat /4/, 575.
- /9/ G. Antesberger und K. Sonnenberg, Rad. Eff. 38 (1978), 239 und in Zitat /1/, 698.
- /10/ H. Kugler, Dissertation, Universität Stuttgart (1980).
- /11/ J. Marangos, Dissertation, TU München (1980).
- /12/ P. Ehrhart in Zitat /1/, 200 und in Zitat /4/, 302.
- /13/ H. Mizubayashi und S. Okuda, Rad. Eff. 33 (1977), 221.

- /14/ P.H. Dederichs, C. Lehmann, H.R. Schober, A. Scholz und R. Zeller, in Zitat /1/, 176.
- /15/ A.S. Nowick und B.S. Berry, Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press, New York and London, 1972.
- /16/ G. Leibfried, N. Breuer, Point Defects in Metals I, Springer Tracts in Modern Physics, 1977.
- /17/ P.H. Dederichs, C. Lehmann, A. Scholz, Z. Physik B20 (1975), 155.
- /18/ R.A. Johnson, Phys. Rev. 134 (1964), A1329.
- /19/ J. Holder, A.V. Granato und L.E. Rehn, Phys. Rev. B10 (1974), 363.
- /20/ K.-H. Robrock, JÜL-1088-FF, 1974.
- /21/ V. Spirić, JÜL-1270, 1976.
- /22/ Hütte, Bd. I Mechanik, Verlag Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin, München, Düsseldorf, 1971.
- /23/ G.H. Golub und V. Pereyra, SIAM J. Numer. Anal. 10 (1973), 413 und Stanford C.S. Report 72-261, Feb. 1972.
- /24/ Jennings and Osborne, Australian Nat. University Computer Centre Tech. Report 37 (1970).
- /25/ J. Hemmerich, JÜL-579-FN, 1969.
- /26/ P.H. Dederichs, J. Phys. F: Metal Phys. 3 (1973), 471.
- /27/ M.W. Guinan, R.N. Stuart und R.J. Borg, Phys. Rev. B15 (1977), 699.
- /28/ P.H. Dederichs, J. Deutz, JÜL-1600, 1979.
- /29/ J. Deutz, private Mitteilung.

- /30/ J. Völkl und G. Alefeld, Diffusion in Solids, Academic Press Inc., San Francisco (1975), 231 und G. Alefeld, J. Völkl und G. Schaumann, phys. stat. sol. 37 (1970), 337.
- /31/ H.R. Schober, private Mitteilung.
- /32/ M. Weller und J. Diehl, 6th ICIFUAS, University of Tokyo Press (1977), 425.
- /33/ C.P. Flynn und A.M. Stoneham, Phys. Rev. B1 (1970), 3966.
- /34/ H. Mizubayashi und S. Okuda, in Zitat /32/, 419.
- /35/ S. Okuda und H. Mizubayashi, Cryst. Lat. Def. 4 (1973), 75.
- /36/ K.-H. Robrock, wird veröffentlicht in Phase Transformations and Solute Redistributions in Alloys during Irradiation, F.V. Nolfi, Jr., ed., Res Mechanica Monograph, Elsevier's Applied Science Publishers Ltd. (1981).
- /37/ D. Grasse, B. v. Guerard und J. Peisl, Verhandl. DPG (VI), 14 (1979), 238.
- /38/ S. Okuda, in Zitat /4/, 361.
- /39/ W. Schilling, G. Burger, K. Isebeck und H. Wenzl, Vacancies and Interstitials in Metals, North-Holland, Amsterdam (1969), 255.
- /40/ H.M. Simpson und A. Sosin, Rad. Eff. 3 (1970), 1.
- /41/ K. Schroeder und K. Dettmann, Z. Physik B22 (1975), 343.
- /42/ U.M. Gösele, Dissertation, Universität Stuttgart (1975) und U.M. Gösele und A. Seeger, Phil. Mag. 34 (1976), 177.
- /43/ F. Dausinger und H. Schultz, Phys. Rev. Lett. 35 (1975), 1773.

- /44/ H. Mizubayashi und S. Okuda, Rad. Eff. 54 (1981), 201
und Phys. Rev. B13 (1976), 4207.
- /45/ P. Vajda, Rev. Mod. Phys. 49 (1977), 481.
- /46/ V. Hivert, R. Pichon, H. Bilger, P. Bichon, J. Verdone,
D. Dautreppe und P. Moser, J. Phys. Chem. Sol. 31
(1970), 1843.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut IX (Gitterfehlordnung) des Instituts für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich GmbH durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Schilling danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die klärenden und fördernden Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. K.-H. Robrock für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente, seine aktive Hilfe bei allen auftretenden Problemen und für viele klärende Diskussionen bei der Auswertung der Meßergebnisse und der Entwicklung des Diffusionsmodells.

Zu Dank verpflichtet bin ich Herrn Dr. H.R. Schober und Herrn Dr. K. Schroeder für Diskussionen, Frau Dr. Ch. Schroeck-Pauli für die Rechnungen auf dem Großrechner, der Beschleunigergruppe für ihren Einsatz bei den Bestrahlungen, Frau I. Serpikian für die Unterstützung bei der Durchführung der Bestrahlungen und Messungen und Frl. G. Koll für das Schreiben des Manuskripts.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern, die auf irgendeine Art zur Durchführung dieser Arbeit beigetragen haben.

