

KfK 2639
Juni 1978

Einfluß substitutionell gelöster Fremdatome auf die Porenbildung in binären Kupferlegierungen

P. Giesecke
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 2639

Einfluß substitutionell gelöster Fremdatome auf
die Porenbildung in binären Kupferlegierungen

von

P. Giesecke^{*}

Kernforschungszentrum Karlsruhe, GmbH, Karlsruhe

^{*} von dem Fachbereich Maschinenbau der Technischen
Hochschule Darmstadt genehmigte Dissertation

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird der Einfluß substitutionell gelöster Fremdatome auf die strahlungsinduzierte Porenbildung untersucht. Zu diesem Zweck wurden Reinstkupfer und vier verschiedene Kupferlegierungen mit 150 KeV-Cu⁺ -Ionen bestrahlt.

In weiteren Untersuchungen werden die Bindungsenergie zwischen gelösten Fremdatomen und Gitterleerstellen, das Ausheilverhalten der Poren unter Temperatureinfluß und die Eigensputterrate von Kupfer bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Reduzierung der Porenbildung in den Systemen Kupfer-Indium und Kupfer-Magnesium und eine außergewöhnlich starke Zunahme der Porenbildung in den Systemen Kupfer-Gold und Kupfer-Palladium.

Abstract

The influence of substitutionally dissolved impurity-atoms on radiation-induced void-formation in binary copper-alloys.

The influence of substitutionally dissolved impurity-atoms on radiation-induced void-formation is dealt with in this work. For this reason highly pure copper and four copper-alloys were exposed to radiation of 150-KeV-Cu⁺-ions.

In additional experiments the binding-energy between dissolved impurity-atoms and lattice-vacancies, the annealing of voids and the self-sputter-rate were determined.

The result shows a clear reduction of void-formation in copper-indium and copper-magnesium-alloys and an extraordinarily strong increase of void-formation in copper-gold and copper-palladium-alloys.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
Verzeichnis der wichtigsten Symbole	
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1 Bestimmung der Defekt- erzeugungsrate	4
2.2 Bestimmung der Punktdefekt- konzentration	13
2.3 Bestimmung der Keimbildungsrate	18
2.4 Einfluß der reduzierten Leerstellen- konzentration auf das Porenwachstum	25
3. Auswahl geeigneter Legierungen	29
4. Experimentelle Durchführung	32
4.1 Folienherstellung	32
4.2 Präparationstechnik	35
4.3 Bestrahlungseinrichtung	39
4.3.1 Mechanischer Aufbau	39
4.3.2 Temperaturregelung	42
4.3.3 Messung der Strahlstromdichte	45
4.4 Testinjektor	45
5. Berücksichtigung der Sputter- wirkung	47
5.1 Einfluß des Sputtereffektes auf die Dosisbestimmung	47

		Seite
5.2	Berechnung der Sputterraterate	50
5.3	Zusammenfassung	51
6.	Experimentelle Bestimmung der Bindungsenergie	53
6.1	Theoretische Grundlagen	53
6.2	Experimentelle Durchführung	56
6.3	Auswertung und Diskussion	59
7.	Übersicht über das durchgeführte Bestrahlungsprogramm	66
8.	Auswertung der bestrahlten Proben	69
8.1	Elektronenmikroskopische Auswertung	69
8.2	Zusammenstellung typischer Porenbilder für die wichtigsten Parameter	70
8.3	Stereoauswertung zur Bestimmung der Porenschichtdicke	76
8.4	Ausheilversuche	77
8.5	Statistische Auswertung	79
8.6	Experimentelle Untersuchungen zum Sputtereffekt	99
9.	Diskussion der Ergebnisse	102
9.1	Einfluß der Bestrahlungstemperatur	102
9.2	Einfluß der Defekterzeugungsrate	106
9.2.1	Temperaturverschiebung	108
9.2.2	Volumenschwellen für verschiedene Defekterzeugungsraten bei gleicher Bestrahlungsdosis	111
9.3	Einfluß der gelösten Atome	119

III

	Seite	
9.3.1	Übersicht	119
9.3.2	Beschreibung des Systems Kupfer-Magnesium bzw. Kupfer-Indium	122
9.3.3	Beschreibung des Systems Kupfer-Gold bzw. Kupfer-Palladium	126
10.	Zusammenfassung und kritische Betrachtung der Ergebnisse	132

Anhang

A 1	Bestrahlung "dünner Targets"	135
A 2	Verbesserungsvorschläge und Kritik	137
A 3	Zusammenstellung der Phasendiagramme für die diskutierten Legierungen	138

<u>Literaturverzeichnis</u>	140
-----------------------------	-----

Verzeichnis der wichtigsten Symbole

k	Defekterzeugungsrate
σ_D	Verlagerungsquerschnitt
σ_{el}	elastischer Wirkungsquerschnitt
$n_\alpha(E)$	Kaskadenfaktor
E_0	Primäre Ionenenergie
λ	Eindringtiefe
E_I	Ionisierungsenergie
T	Übertragene Energie
$R(E)$	Radius der "Harte-Kugel-Näherung"
R	Reichweite der implantierten Ionen
ν_v^T	Sprungfrequenz der gefangenen Leerstellen
ν_v^F	Sprungfrequenz der freien Leerstellen
E_B	Bindungsenergie zwischen Leerstellen und gelösten Fremdatomen
c_v^F	Konzentration der freien Leerstellen bezogen auf Zahl der Gitterplätze
c_v^T	Konzentration der gefangenen Leerstellen
c_i	Konzentration der Zwischengitteratome
α	Zahl der nächsten Nachbarplätze zu einem Punktdefekt
c_s	Konzentration der gelösten Fremdatome
\dot{n}_{pv}	Produktionsterm für Leerstellen
\dot{n}_{pi}	Produktionsterm für Zwischengitteratome
n^{th}	Produktionsterm für thermisch erzeugte Punktdefekte
J_n	Keimbildungsrate
$\beta(n)$	Ankunftsrate für Punktdefekte
$\alpha(n)$	Verlustrate für Punktdefekte
$\varrho(n)$	Volumenkonzentration für Porenkeime

E_F	Bildungsenergie für Punktdefekte
J_K	Keimbildungsrate für Keime der kritischen Größe
$\Delta G_n'$	Änderung der freien Energie bei der Bildung einer Pore der Größe n
ΔG_n^0	Differenz der freien Energie zwischen einer Pore der Größe n und n+1 ohne Zwischengitteratomübersättigung
$\Delta G_n'$	Differenz der freien Energie zwischen einer Pore der Größe n und n+1 mit Zwischengitteratomübersättigung
σ	Oberflächenspannung einer Pore
V	Atomvolumen
R_V	Senkenverlustrate für Leerstellen
R_i	Senkenverlustrate für Zwischengitteratome
$\Delta V/V$	Schwellen in %
p	Wahrscheinlichkeit, daß der Sprung eines Punktdefektes in einer Senke endet
Δ	biased faktor
v	"Vorschubgeschwindigkeit" beim sputtern
S	Sputterrate
j, ϕ	Strahlstromdichte
ρ	elektrischer Widerstand
ρ_i	Anteil der Verunreinigungen
ρ_s	Anteil der Gitterschwingungen
$\Delta \rho$	Anteil der Leerstellen

1.) Einleitung

Ein wesentlicher Effekt bei dem Beschuß metallischer Werkstoffe mit Teilchen genügend hoher Energie ist die Bildung von Frenkeldefekten durch Herausschlagen einzelner Metallatome aus ihren Gitterplätzen. Bei genügend hohem Energieübertrag sind die herausgeschlagenen Atome in der Lage, nun ihrerseits weitere Atome zu verlagern und so ganze Stoßkaskaden zu bilden. Die so gebildeten Gitterleerstellen sind unter gewissen Voraussetzungen in der Lage, durch das Gitter zu diffundieren und zu sogenannten Poren zusammenzuwachsen. Die strahlungsinduzierte Porenbildung wurde zuerst entdeckt in neutronenbestrahltem austenitischem Stahl / 1 /.

Das mit der Porenbildung verbundene Volumenschwellen, je nach Bestrahlungsparametern bis zu einigen Prozent, wurde als ein ernsthaftes Problem bei der Entwicklung schneller Brutreaktoren erkannt. Das ist der Grund für das starke Interesse, das die Porenbildung seither gefunden hat und für die intensiven Bemühungen an vielen Forschungseinrichtungen, das Phänomen der Porenbildung experimentell zu untersuchen und theoretisch zu erklären. Der technische Hintergrund all dieser Bemühungen ist, porenresistente Werkstoffe zu finden, die im Core - Bereich der "Schnellen Brüter" eingesetzt werden können.

Die experimentellen Untersuchungen lassen sich grob in drei Gruppen einteilen:

- Bestrahlung mit a) Neutronen
- b) Ionen
- c) Elektronen.

Die Neutronenbestrahlung erfordert auf Grund des geringen elastischen Wirkungsquerschnittes sehr lange Bestrahlungszeiten bis zu einigen Jahren. Der Vorteil der Neutronenbestrahlung liegt in der homogenen Porenbildung über das gesamte Volumen der Probe, die direkte Messungen der Dichteänderung erlaubt.

Bestrahlungen mit Ionen erfordern dagegen nur wesentlich kürzere Bestrahlungszeiten der Größenordnung Minuten bzw. Stunden, da der Verlagerungswirkungsquerschnitt rund fünf Zehnerpotenzen höher liegt als bei Neutronen, führt aber nur

zu einer relativ dünnen geschädigten Zone, die auf Grund der geringen Eindringtiefe nahe an der Oberfläche liegt. Dichtemessungen sind praktisch unmöglich, man ist auf elektronenmikroskopische Untersuchungen angewiesen mit allen ihren Nachteilen (hoher präparativer Aufwand, relativ ungenaue Bestimmung der Volumenänderung). Die der geschädigten Zone benachbarte Oberfläche führt zu Diffusionsverlusten von Gitterleerstellen, die das Ergebnis unkontrollierbar verfälschen. Eine weitere wesentliche Schwierigkeit bei Ionenbestrahlung liegt in der unsicheren Bestimmung der Defekterzeugungsrate (= Verlagerungen pro Gitteratom und Zeiteinheit), für die eine Vielzahl von theoretischen Modellen existiert.

Die Elektronenbestrahlung im Hochvolt-Elektronenmikroskop / 2 / erfordert vor allem wegen der hohen Strahlstromdichte, ebenso wie die Ionenbestrahlung, nur relativ kurze Bestrahlungszeiten und bietet weiterhin den Vorteil, daß das Porenwachstum direkt beobachtbar ist.

Der Nachteil dieser Methode liegt vor allem in der geringen übertragenen Energie beim Stoß zwischen Elektronen und Gitteratomen, die zur Bildung von Stoßkaskaden, wie sie bei Neutronen- und Ionenbestrahlungen auftreten, nicht ausreicht.

Die theoretischen Arbeiten befassen sich vor allem mit den Problemen: Defekterzeugungsrate, Punktdefektdiffusion, Porenkeimbildung und Porenwachstum. Eine Theorie, die all die mannigfaltigen Erscheinungen erklären kann, die bei den experimentellen Untersuchungen zur Porenbildung aufgetreten sind, gibt es noch nicht.

Relativ gut untersucht und erklärt ist der Temperatureinfluß auf das Schwellen und der Einfluß der Defekterzeugungsrate. Mögliche Methoden zur Reduzierung des Schwellens sind:

- a) Kaltverformung
- b) fein verteilte koherente Ausscheidungen
- c) auf Zwischengitterplätzen oder substitutionell gelöste Fremdatome.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß von übergroßen, substitutionell gelösten Fremdatomen auf die Porenbildung untersucht.

Hinweise darauf, daß gelöste Fremdatome die Porenbildung merklich reduzieren können, gibt es in Veröffentlichungen seit 1973; z.B. weisen Smidt und Spargue vor allem auf eine Unterdrückung der Porenkeimbildung hin, die dadurch zustande kommt, daß diffundierende Gitterleerstellen vorübergehend an gelösten Fremdatomen festgehalten werden / 3 /.

In ihrer systematischen Aufzählung von experimentellen Ergebnissen benutzen sie als Kriterium für die Größe der Bindungsenergie zwischen Gitterleerstellen und Fremdatomen den Unterschied in den Radien zwischen den Atomen des Wirtgitters und den Fremdatomen.

Der Einfluß von interstitiell gelösten Fremdatomen wird deutlich z.B. in einer Studie der Oak - Ridge - Gruppe / 4 /, die in austenitischem Stahl vom Typ 316 eine Reduzierung der Porenbildung um etwa eine Größenordnung erhielten durch Zulegieren von 100 bis 1 000 ppm Kohlenstoff und Stickstoff.

In dieser Arbeit wird durch Ionenbestrahlung verschiedener Legierungen mit jeweils zwei verschiedenen Fremdatomkonzentrationen untersucht, welchen Einfluß die Variation des Durchmesserverhältnisses d^R/R und die Konzentration auf die Porenbildung hat.

Wie im theoretischen Teil gezeigt wird, ist eine Verschiebung des Schwellmaximums zu tieferen Temperaturen und eine gleichzeitige Reduzierung der Keimbildungsrate und des Porenwachstums zu erwarten.

Technisch interessant dürfte die Temperaturverschiebung werden, wenn sie so groß ist, daß das Schwellmaximum in einen Temperaturbereich genügend weit unterhalb der wirtschaftlichen Betriebstemperatur des schnellen Brüters gedrückt wird.

2.) Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten der zur Beschreibung der Porenbildung bestehenden Theorien kurz skizziert und auf das System "Kupfer - gelöste Fremdatome" angewendet, soweit es für die Auswertung und Erklärung der erhaltenen Bestrahlungsergebnisse notwendig ist.

2.1) Bestimmung der Defekterzeugungsrate

Da die Porenbildung primär von der Zahl der versetzten Atome abhängt, ist die Defekterzeugungsrate $K = \sigma_D \cdot \phi$ (Zahl der durch Stoßprozesse erzeugten Frenkeldefekte pro Gitteratom und sek.) die wichtigste Größe beim Vergleich zwischen verschiedenen Bestrahlungsarten. Sie ist abhängig vom elastischen Wirkungsquerschnitt $\sigma_{el}(E)$, von der bei einem Stoß zwischen einfallenden Ionen und Gitteratomen maximal übertragbaren Energie T_{max} , von der zur Verlagerung eines Gitteratoms erforderlichen Verlagerungsenergie E_d vom Kaskadenfaktor $n_d(E)$ (durchschnittliche Zahl der Verlagerungen in einer Stoßkaskade, die ein von einem Ion herausgeschlagenes Gitteratom in den Folgestößen verursacht), und von der Flußdichte ϕ der Ionenstrahlung. Der Vorgang ist in Abb. 2.1 vereinfacht dargestellt.

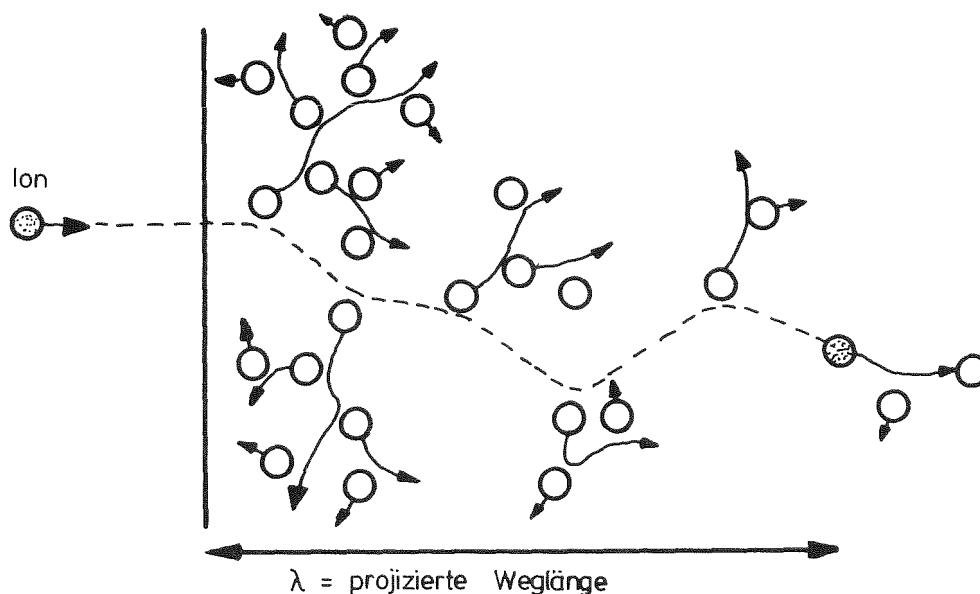


Abb.2.1: Bildung von Stoßkaskaden bei Teilchenbestrahlung

Ein mit der Energie E_0 auf das Target treffende Ion stößt auf ein Gitteratom, überträgt einen Teil seiner Energie und führt so lange weitere Stoßprozesse aus, bis es nach der Eindringtiefe λ zur Ruhe kommt. Bei genügend hohem elastischen Energieübertrag sind die angestoßenen Atome in der Lage, nun ihrerseits weitere Atome aus Gitterplätzen herauszuschlagen.

Voraussetzung für die Berechnung der Defekterzeugungsrate ist die Kenntnis über das den Stoßprozess zwischen Ion und Gitteratom beschreibende Potential und die Energieabhängigkeit des Kaskadenfaktors n_d . Für sehr hochenergetische Ionen ($E > 1 \text{ MeV}$) gilt im ersten Teil der Wegstrecke im Targetmaterial das Rutherford-Gesetz. Ab einer gewissen Eindringtiefe, wenn das Ion auf mittlere Energien abgebremst ist, wird der Abschirmeffekt der Elektronenhülle wirksam, und man ist auf Näherungslösungen angewiesen (z.B. Inverspotential / 5 /).

Nach weiteren Abbremsungen kommt das Ion am Ende der Wegstrecke schließlich in den Gültigkeitsbereich der "Harten-Kugel-Näherung" $E < 50 \text{ KeV}$, die sich mathematisch besonders einfach behandeln lässt. Für die Abschätzung des Kaskadenfaktors gibt es verschiedene Modelle, Grundlage ist im allgemeinen das Modell von Kinchin und Pease / 6 / .

T	$n_d (T)$
$T < E_d$	0
$E_a < T < 2 E_d$	1
$2 E_d < T < E_I$	$T / 2 E_d$
$T > E_I$	$E_I / 2 E_d$

T ist die beim Stoß auf das Gitteratom übertragene Energie. E_I wird in diesem Modell als eine Grenze angenommen, oberhalb der keine elastische Wechselwirkung mehr auftritt; unterhalb E_I wird dagegen von einer vollständig elastischen Energieübertragung ausgegangen. Dieses Modell stellt in Verbindung mit dem "Harte-Kugel-Potential" für Neutronenbestrahlung eine gute Näherung dar. Für die Bestrahlung mit

hochenergetischen Ionen dagegen bietet das T R N -Modell (Torrens-Robinson-Norgett-Simulation) eine wesentlich bessere Grundlage / 7 /:

$$n_d(E) = \frac{\kappa \cdot E_{\text{Damage}}}{2 E_p}$$

κ ist hierbei ein Korrekturfaktor, der vom verwendeten Streugesetz abhängt und die Abweichung vom "Harte-Kugel-Potential" berücksichtigt. Für Neutronenbestrahlung ist κ definitionsgemäß 1, für hochenergetische Ionenbestrahlung ab 10 KeV nähert sich κ einer Grenze von 0.8.

In der Schadensenergie E_{Damage} kommt zum Ausdruck, daß nur der elastische Energieanteil zur Verlagerung von Gitteratomen beiträgt.

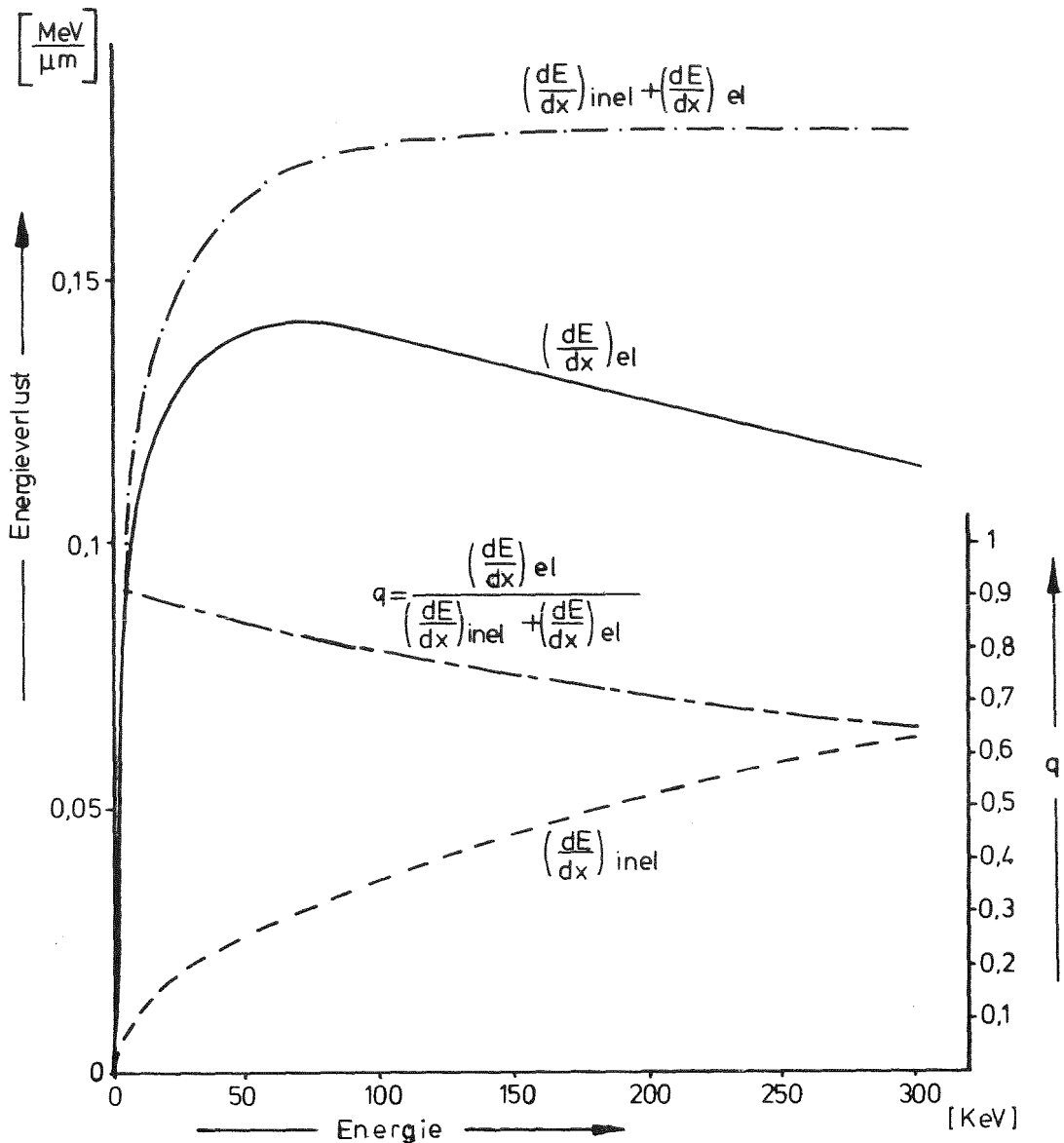


Abb 2 2: Energieverlustrate für Kupferionen in Kupfer als Funktion der Ionenenergie

In Abb. 2.2 sind die Energieverluste als Funktion der Ionenenergie dargestellt, die Input-Daten für das System $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$ sind nach Lindhard, Scharf und Schiott / 8 / ein Thomas - Fermi - Potential

$$V(r) = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{r} f_{TF} \left(\frac{r}{a_{TF}} \right)$$

und der übliche geschwindigkeitsproportionale inelastische Energieverlust

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{inel} = k_e \cdot E_0^{1/2}$$

Die Berechnung dieser Werte erfolgte nach einem Programm von Kaletta, die Rechnungsprozedur ist in / 9 / näher erläutert. Für den Kaskadenfaktor erhält man somit nach dem K.F.Modell bzw. dem N.R.T.Modell

$$n_D = \frac{\alpha \cdot E \cdot q}{2 E_D}$$

mit dem elastischen Energieanteil

$$q = \frac{(dE/dx)_{el}}{(dE/dx)_{inel} + (dE/dx)_{el}}$$

die in Abb.2.3 dargestellte Energie-Abhängigkeit.

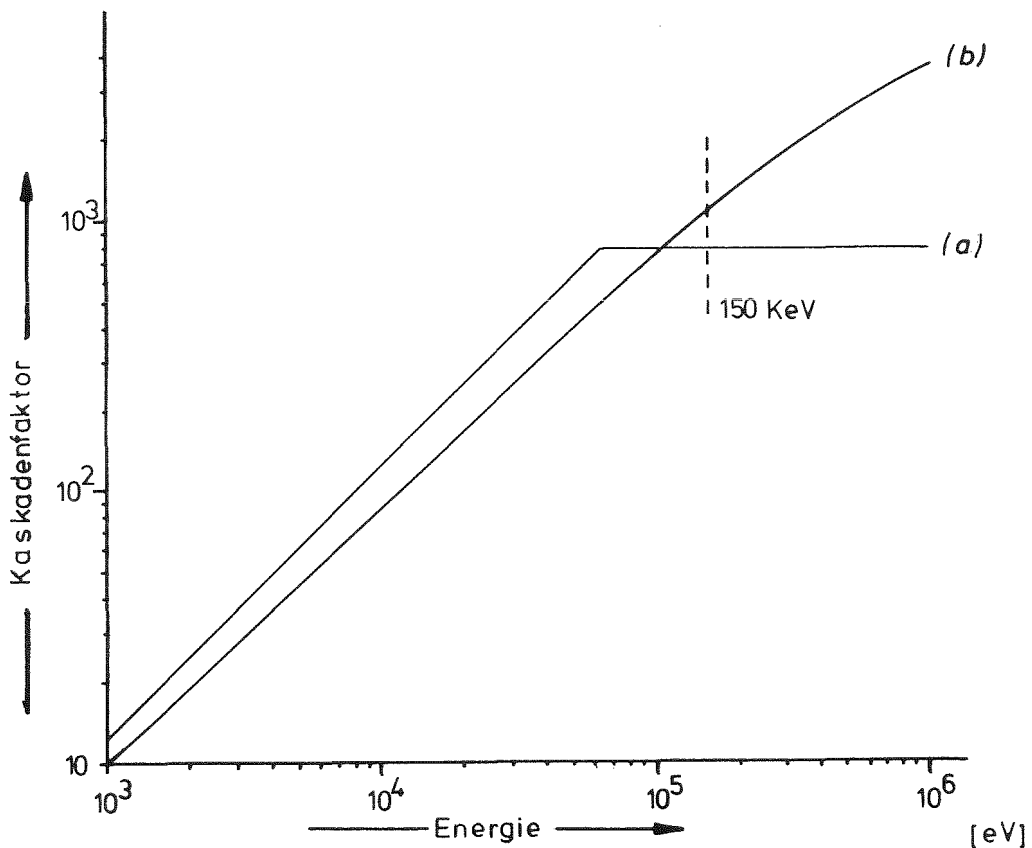


Abb.2.3: Kaskadenfaktor als Funktion der Energie
 a, Kinchin - Pease
 b, NRT - Modell

Die Berechnung des Verlagerungsquerschnitts σ_D erfolgt nach / 5 /:

$$\sigma_D = \int_{E_d}^{T_{max}} n_D(T) dG(E, T)$$

Da in der vorliegenden Arbeit nur mit einer Ionenenergie von 150 KeV gearbeitet wird (Abb.2.3), wird σ_D unter Zugrundelegung eines "Harte-Kugel-Potentials"

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{für } r > R \\ \infty & \text{für } r < R \end{cases} \quad dG = \frac{\pi R^2(E)}{T_{max}} \quad R(E) = \text{H.K. Radius}$$

mit Kinchin-Pease Kaskadenfaktor gerechnet. Diese Näherungen haben den Vorteil, daß das Integral geschlossen lösbar ist und liefern ein für den vorliegenden Fall ausreichendes Ergebnis.

In Abb.2.4 ist das Ergebnis für σ_D als Funktion der Energie dargestellt.

σ_D ist empfindlich abhängig von der Verlagerungsenergie E_d . Die experimentellen Daten basieren normalerweise auf Elektronenbestrahlungen im 1 MeV-Bereich /10/. Da E_d stark orientierungsabhängig ist, (z.B. wurden für Ni in $\langle 110 \rangle$ Richtung 21 eV und in $\langle 111 \rangle$ Richtung 60 eV Verlagerungsenergie gefunden), muß ein geeigneter Mittelwert definiert

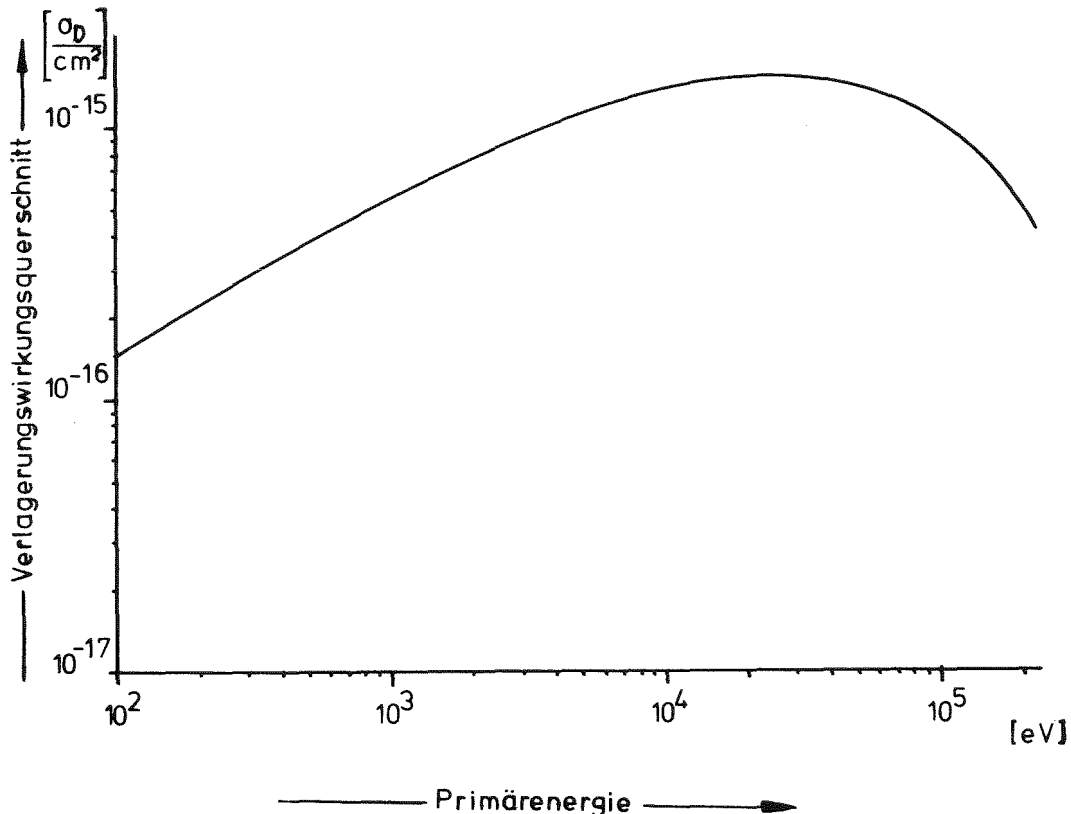


Abb.2.4: Verlagerungswirkungsquerschnitt als Funktion der Primärenergie für Cu^+ - Cu nach der "Harte - Kugel - Näherung" mit Kaskadenfaktor nach Kinchin - Pease

werden; in dieser Arbeit wird mit $E_d = 40$ eV gerechnet. Interessanter als die Energieabhängigkeit von σ_D ist für die Interpretation der Bestrahlungsergebnisse der Verlauf des Verlagerungswirkungsquerschnitts über der Eindringtiefe des einfallenden Ions. Die projizierte Reichweite für Ionen der Energie E_0 läßt sich nach Nielson /11 / überschlägig berechnen:

$$\text{Reichweite } R = \frac{0,6 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} (A_1 + A_2) A_2 \cdot 10^{-6} E \text{ (eV)}}{Z_1 Z_2 \gamma \cdot A_1}$$

$$\text{Eindringtiefe } \lambda = \frac{3 A_1 R}{3 A_1 + A_2}$$

Da in dieser Näherung jedoch nur der elastische Energieverlust berücksichtigt wird, wird die Eindringtiefe stark überschätzt, genauere Rechnungen unter Berücksichtigung des in Abb. 2.2 gezeigten inelastischen Energieverlustes ergeben eine um etwa 30 % geringere Reichweite : Abb. 2.5

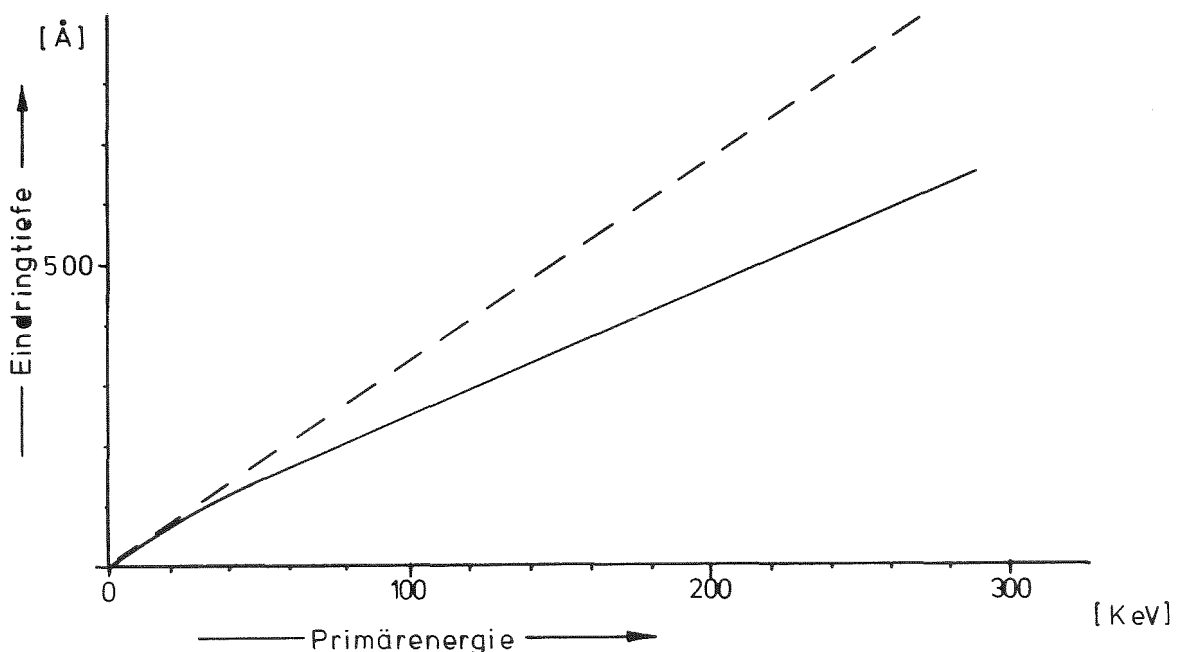


Abb.2.5: Eindringtiefe von Kupferionen in Kupfer als Funktion der Ionenenergie E_0 ohne [---] und mit [—] Berücksichtigung des inelastischen Energieverlustanteils

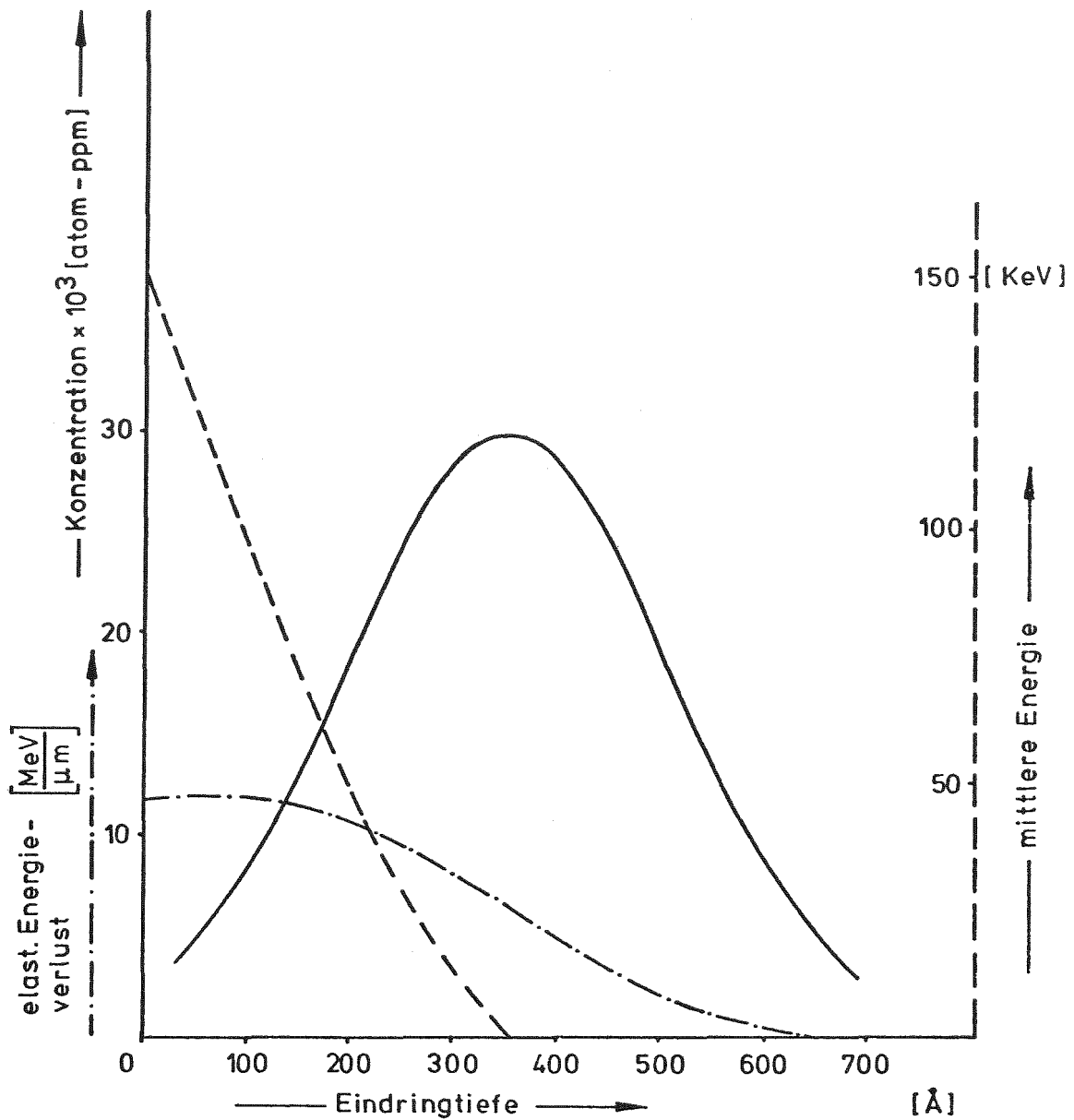


Abb.2.6: a, Mittlere Energie des 150 KeV Cu^+ Ions als Funktion der Eindringtiefe -----
b, Verteilung der Kupferionen für eine Bestrahlungsdosis von 10^{16} Ionen/cm² ———
c, Verteilung der elastischen Energie ----- unter Berücksichtigung der Gaußverteilung der implantierten Kupferionen

In Abb 2.6 sind für eine Ionenenergie von 150 KeV die wesentlichen Abhängigkeiten als Funktion der zurückgelegten Wegstrecke der eindringenden Ionen zusammengefasst. Durch Kombination der Energieabhängigkeit des Verlagerungswirkungsquerschnittes σ_D aus Abb.2.4 und der Wegabhängigkeit der Ionenenergie aus Abb. 2.5 erhält man den gesuchten Verlauf von $\sigma_D(x)$:

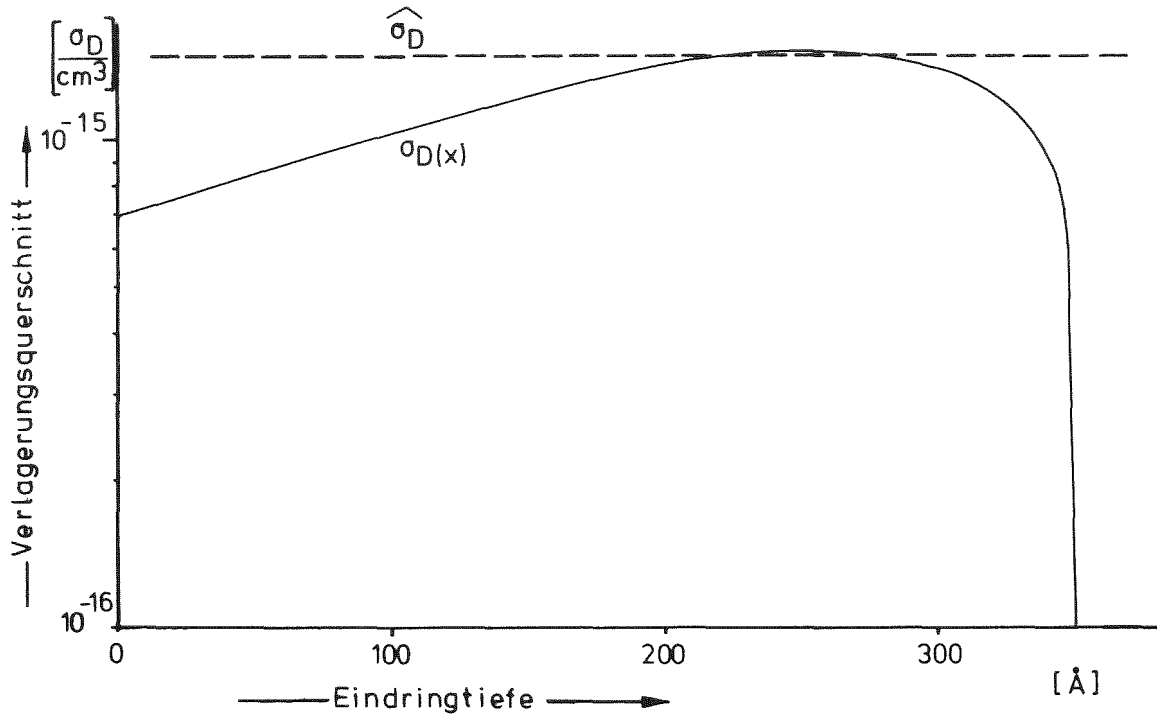


Abb.2.7: Verlagerungswirkungsquerschnitt als Funktion der Eindringtiefe für $150 \text{ Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$

σ_D steigt also von ca $7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ an der Targetoberfläche bis etwa zum doppelten Wert im letzten Drittel der projizierten Reichweite, dies entspricht z.B. bei einer Strahlstromdichte von $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ einer Defekterzeugungsrate $K = \sigma_D \cdot \phi$ von 0.044 bis 0.095 Verlagerungen pro Atom und sek. Eine einfache Methode, die Defekterzeugungsrate bei bekanntem Kaskadenfaktor n_D ohne Integration zu bestimmen, wird von Kaletta / 9 / angegeben:

$$K = \frac{n_D \cdot \phi}{N_0 \cdot x} \quad \text{mit} \quad n_D = \frac{0.8 \cdot E_{\text{damage}}}{2E_D}$$

In dieser Näherung wird das Ion wie ein Gitteratom behandelt, das die Energie E_0 übernommen hat, und die vielen einzelnen Stoßkaskaden werden damit zu einer

einzigem zusammengefasst. Damit erhält man K als Mittelwert aller $\phi \cdot n_D(E)$ Verlagerungen, bezogen auf alle Atome in der geschädigten Zone der Dicke x .

Wie bei Kaletta wird hier die Dicke der geschädigten Zone mit $x = 3.92 \sigma$ angenommen (σ = Varianz der Gaußverteilung der implantierten Ionen), d.h. 95 % aller Ionen kommen in der geschädigten Zone zur Ruhe.

Die Schadensenergie E_{Damage} für ein 150 KeV Kupferion in Kupfer erhält man aus der Abb. 2.6 c zu 90 KeV. Für einen Strahlstrom von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erhält man damit die über das Schädigungsvolumen gemittelte Defekterzeugungsrate $K = 0.094 \text{ s}^{-1}$.

Der diesem Wert entsprechende mittlere Verlagerungswirkungsquerschnitt $\sigma_D = 1.5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ ist in Abb. 2.7 gestrichelt eingezeichnet. Er ist etwas größer, als man aus der Mittelung des wegabhängigen Wirkungsquerschnitts erwarten würde, ein Hinweis darauf, daß die Annahme des "Harte-Kugel-Potentials" in diesem Energiebereich den Wirkungsquerschnitt bereits etwas unterschätzt.

Im folgenden wird mit einer Defekterzeugungsrate von $K = 0.094 \text{ s}^{-1}$ pro $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ Strahlstromdichte gearbeitet.

2.2) Bestimmung der Punktdefektkonzentration

Während der Bestrahlung mit Ionen stellt sich nach einer kurzen Übergangszeit ein Gleichgewicht ein zwischen der Erzeugung und Vernichtung von Punktdefekten. Vernichtung kann erfolgen durch wechselseitige Rekombination von Leerstellen und Zwischengitteratomen oder durch Verlust in sogenannten Senken, z.B. Korngrenzen, Oberflächen, Versetzungen, Poren u.s.w.: Abb2.8.

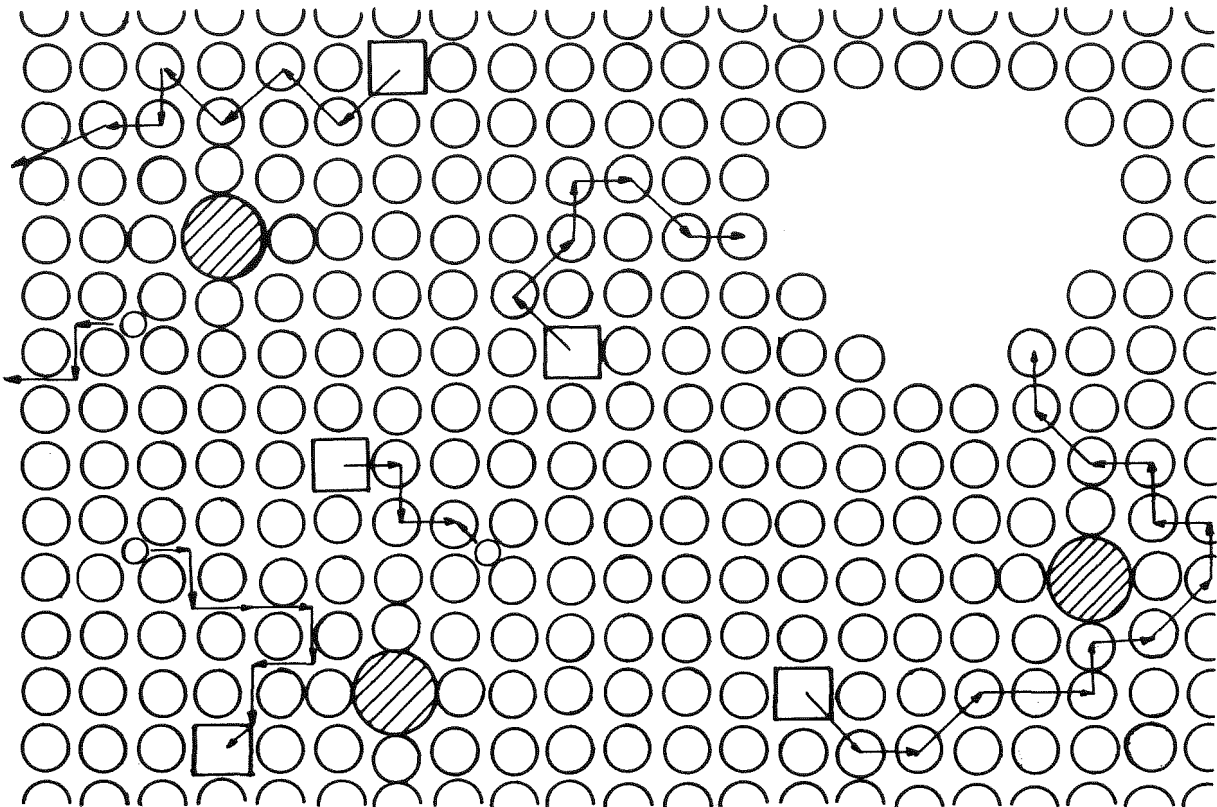


Abb.2.8: Vernichtungsmechanismen für Punktdefekte

Im folgenden wird angenommen, daß die Konzentration der Punktdefekte über die gesamte geschädigte Zone gleichmäßig verteilt ist.

Gradienten existieren nur in unmittelbarer Umgebung der Punktdefektsenken. Bei dem zusätzlichen Vorhandensein von gelösten Fremdatomen ist weiterhin der Effekt des Leerstelleneinfangs zu beachten, man unterscheidet zwischen freien und gefangenen Leerstellen. Wie lange die Leerstellen im zeitlichen Mittel an ein Fremdatom gebunden sind, wird bestimmt durch die Bindungsenergie zwischen

Leerstellen und Fremdatomen:

$$v_v^T = v_v^F e^{-\frac{E_B}{kT}}$$

d.h. die Leerstelle hat nur während des Bruchteils $e^{-\frac{E_B}{kT}}$ der Gesamtzeit genügend thermische Energie, um die Potentialschwelle E_B zu überwinden.

Die Sprungfrequenz v_v^F der freien Leerstellen ergibt sich aus der Wanderungsenergieschwelle E_M und einem Entropievorfaktor zu

$$v_v^F = v_0 e^{\frac{S_M}{kT}} e^{-\frac{E_M}{kT}}$$

Damit lassen sich die Zustandsgleichungen für den Erzeugungs- und Vernichtungsprozess der Punktdefekte folgendermaßen schreiben:

$$\frac{dN_v^F}{dt} = N_{p_v} - \frac{\alpha N_i}{N_0} v_v^F N_v^F - \frac{\alpha N_v^{F+T}}{N_0} v_i N_i - v_v^F p_v N_v^F \quad (a)$$

$$\frac{dN_i}{dt} = N_{p_i} - \frac{\alpha N_i}{N_0} v_v^F N_v^F - \frac{\alpha N_v^{F+T}}{N_0} v_i N_i - v_i p_i N_i \quad (b)$$

$$\frac{dN_v^T}{dt} = \frac{\alpha N_s - N_v^T}{N_0} v_v^F N_v^F - v_v^T N_v^T - \frac{\alpha_i N_i}{N_0} v_i N_v^T \quad (c)$$

Die beiden ersten Gleichungen entsprechen im wesentlichen dem Wiedersich-Ansatz /12 /, die dritte Gleichung stammt von Sprague /3 / und beschreibt das Gleichgewicht zwischen Eingang und Verlust von Leerstellen an gelösten Fremdatomen. Hochstehende Indizes bezeichnen freie (Free) und gefangene (Trapped) Leerstellen, tiefstehende Indizes stehen für Zwischengitteratome (Interstitial), Leerstellen (Vacancies) und gelöste Fremdatome.

dN/dt ist die zeitliche Änderung der Punktdefektkonzentration pro Einheitsvolumen.

N_p ist der Produktionsterm für thermisch erzeugte und strahlungsinduzierte Punktdefekte.

α ist die Zahl der zu einem Punktdefekt benachbarten Gitterplätze.

wird $a = 12$ gesetzt.

p ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Einzelsprung eines Punktdefektes in einer Senke endet.

Gleichung / c / lässt sich mit folgenden Annahmen vereinfachen:

- a) thermisches Befreien überwiegt gegenüber Rekombinationen, d.h.

$$v_v^T N_v^T \gg \frac{\alpha_i N_i}{N_0} v_i N_v^T$$

- b) Zahl der freien Einfangplätze viel größer als Zahl der durch gefangene Leerstellen besetzten Plätze, d.h.

$$\alpha N_s \gg N_v^T$$

Damit ergibt sich im Gleichgewicht die Konzentration der gefangenen Leerstellen zu

$$N_v^T = \alpha N_v^F c_s e^{\frac{E_B}{kT}} \quad \text{mit } c_s = N_s/N_0$$

Einsetzen in die Gleichung / a / und / b / und dividieren durch N_0 ergibt

$$dc_v^F/dt = \dot{n}_{pv} - c_v^F c_i [a_v v_v^F + \alpha_i v_i (1 + \alpha c_s e^{\frac{E_B}{kT}})] - v_v^F p_v c_v^F$$

$$dc_i/dt = \dot{n}_{pi} - c_v^F c_i [a_v v_v^F + \alpha_i v_i (1 + \alpha c_s e^{\frac{E_B}{kT}})] - v_i p_i c_i$$

Im thermischen Gleichgewicht ohne strahlungsinduzierte Defekte gilt :

$$dc_v^{F+T}/dt = 0 ; \quad \dot{n}_{pv} = \dot{n}_v^{th}$$

Damit ist der thermische Anteil der Leerstellenproduktion bestimmt:

$$0 = \dot{n}_v^{th} - c_v^{F+T} c_i^{th} [a_v v_v^F + \alpha_i v_i (1 + \alpha c_s e^{\frac{E_B}{kT}})] + v_v^F p_v c_v^{F+T}$$

Entsprechend läßt sich auch \dot{n}_i^{th} ermitteln, und bei gleichzeitiger Erzeugung von strahlungsinduzierten Punktdefekten

$$\dot{n}_{pv} = K + \dot{n}_v^{th} \quad \text{bzw.} \quad \dot{n}_{pi} = K + \dot{n}_i^{th}$$

gilt das Gleichungssystem:

$$\frac{dc_v^{F+T}}{dt} = K - [a_v \nu_v^F + a_i \nu_i (1 + a_s c_s e^{\frac{E_B}{kT}})] (c_v^F c_i - c_v^{Fth} c_i^{th}) - \nu_v^F p_v (c_v^F - c_v^{Fth})$$

$$\frac{dc_i}{dt} = K - [a_v \nu_v^F + a_i \nu_i (1 + a_s c_s e^{\frac{E_B}{kT}})] (c_v^F c_i - c_v^{Fth} c_i^{th}) - \nu_i p_i (c_i - c_i^{th})$$

Mit den Annahmen $p_v \approx p_i$ und vernachlässigbare thermische Zwischengitteratom-Konzentration $c_i^{th} \approx 0$ ergibt sich eine quadratische Gleichung für die Konzentration der freien Leerstellen mit der Lösung:

$$(c_v^F - c_v^{th}) = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{p}{a(1 + a c_s e^{\frac{E_B}{kT}})} + c_v^{Fth} \right) \left(\sqrt{1 + \frac{4K}{a \nu_v^F (1 + a c_s e^{\frac{E_B}{kT}})} \frac{p}{a(1 + a c_s e^{\frac{E_B}{kT}})}} - 1 \right) \right]$$

$$\text{mit } c_v^{Fth} = \frac{c_v^{th}}{1 + a c_s e^{\frac{E_B}{kT}}} \quad \text{und } c_v^{th} = e^{\frac{S}{k}} e^{-\frac{E_F}{kT}}$$

Um den Einfluß des Einfangeffektes auf die Leerstellenkonzentration zu verdeutlichen, wurden in den Abbildungen 2.9a und 2.9b die Bindungsenergie E_B und die Konzentration c_s der gelösten Fremdatome getrennt variiert. Entscheidenden Einfluß hat auf Grund der exponentiellen Abhängigkeit der Sprungfrequenz ν_v^T die Bindungsenergie zwischen Leerstellen und gelösten Fremdatomen. Bei Bindungsenergien kleiner als 0.1eV ist kein meßbarer Einfluß mehr zu erwarten.

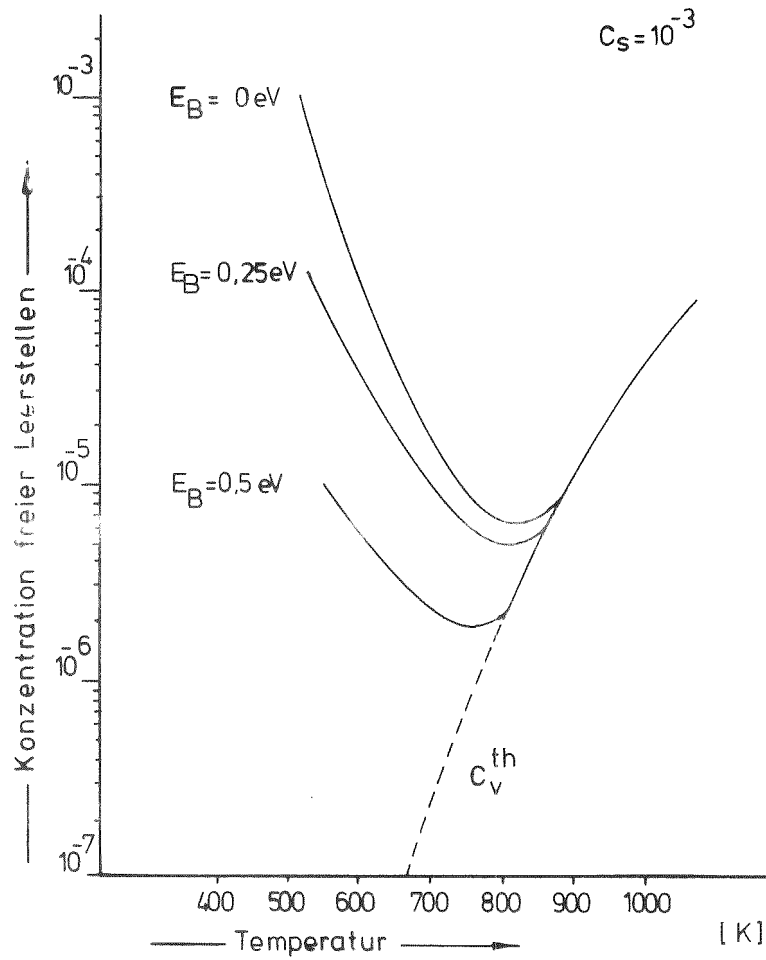


Abb.2.9a: Einfluß der Bindungsenergie E_B auf die Konzentration freier Leerstellen

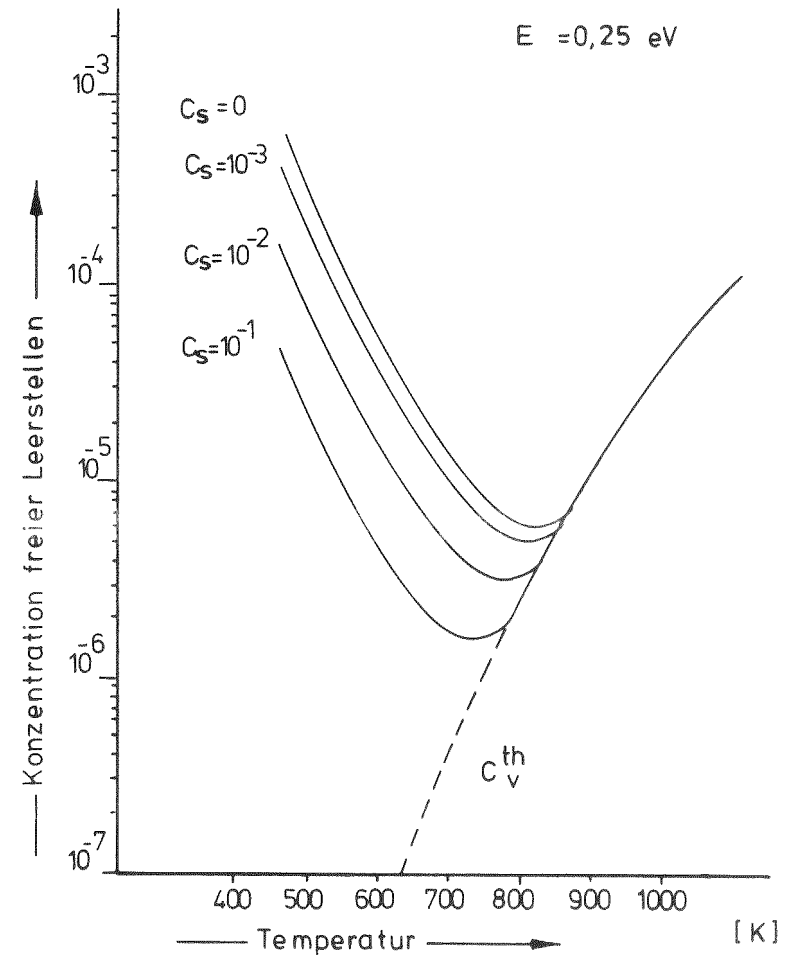


Abb.2.9b: Einfluß der Fremdatomkonzentration C_S auf die Konzentration freier Leerstellen

2.3 Bestimmung der Keimbildungsrate

Zur Erklärung der Porenkeimbildung gibt es mehrere Vorstellungen: homogene Keimbildung, Einfluß von Displacementspikes, Keimbildung an Gasblasen u.s.w.

Aus der Vielzahl von experimentell beobachteten Tatsachen kommt man zu dem Schluß, daß ein Einzelmechanismus unmöglich alle beobachteten Erscheinungen erklären kann. Fest steht lediglich, daß Gasatome, vor der Bestrahlung implantiert oder während der Bestrahlung durch (n, α) -Prozesse erzeugt, die Keimbildung unterstützen. Dabei ist noch offen, ob sich zunächst kleine Gasblasen bilden, die anschließend auf Grund des Leerstellen-Überschusses zu Poren anwachsen, oder ob sich zuerst Leerstellen willkürlich (homogen) treffen und die so entstandenen Cluster anschließend durch Gasatome stabilisiert werden.

Am wahrscheinlichsten ist wohl ein konkurrierender Prozess zwischen Leerstellen und Gasatomen; theoretische Modelle existieren jedoch bis jetzt nur für die homogene Porenbildung in Abwesenheit von Gasatomen.

Da in der vorliegenden Arbeit nicht mit vorimplantierten Gasatomen gearbeitet wurde, wird im folgenden von einer homogenen Keimbildung ausgegangen.

Die beiden wichtigsten Arbeiten zu diesem Thema stammen von Russel /13 /, /14 / und Wiedersich und Katz /15 /. Beide bauen auf der Grundlage der klassischen Keimbildungstheorie /16 / auf, die entsprechend der simultanen Übersättigung von Leerstellen und Zwischengitteratomen modifiziert wurde. Es soll nun versucht werden, die Theorie von Russel zur qualitativen Diskussion des Einflusses gelöster Fremdatome auf die homogene Porenkeimbildung anzuwenden.

In ihren Grundzügen lässt sich diese Theorie folgendermaßen skizzieren:

In einem "Phasenraum der Keimgröße n " ist der Nettofluß von Porenkeimen der Größe n zu Keimen der Größe $n + 1$ pro Volumen und Zeiteinheit darstellbar durch

$$J_n = \beta v(n) S(n) - \alpha v(n+1) S(n+1) - \beta i(n+1) S(n+1) + \alpha_i(n) S(n)$$

$\beta_v(n)$ bzw. $\beta_i(n+1)$ sind die Ankunftsraten von Leerstellen bzw. Zwischengitteratomen an einem Porenkeim bestehend aus n bzw. $n + 1$ Leerstellen.

$\alpha_v(n+1)$ bzw. $\alpha_i(n)$ sind die entsprechenden Verlustraten von einem Porenkeim der Größe $n + 1$ bzw. n .

$\rho(n)$ bzw. $\rho(n+1)$ sind die Volumenkonzentrationen für Porenkeime der Größe n bzw. $n + 1$.

Die Ankunftsraten β_v und β_i lassen sich aus Plausibilitätsbetrachtungen gewinnen oder werden als Parameter variiert. Unbekannt sind zunächst die Verlustraten α_v und α_i und die Keimgrößenverteilungen $\rho(n)$.

Da die Bildungsenergie für Zwischengitteratome ($E_F^i = 4-5 eV$), verglichen mit der Bildungsenergie für Leerstellen ($E_F^v = 1 eV$), ziemlich hoch ist (exponentieller Einfluß auf die Gleichgewichtskonzentration), ist die Zwischengitteratom-Emission sicher vernachlässigbar:

$$\alpha_i(n) = 0$$

Die unbekannt Emissionsrate α_v erhält man aus dem Gleichgewichtszustand $J_n = 0$ in einem System ohne Zwischengitteratome

$$\alpha_v(n+1) = \frac{\beta_v(n) \rho^0(n)}{\rho^0(n+1)}$$

Einsetzen in obige Gleichung ergibt:

$$J_n = \beta_v(n) \left\{ \rho(n) - \rho(n+1) \left[\frac{\rho^0(n)}{\rho^0(n+1)} + \frac{\beta_i(n+1)}{\beta_v(n)} \right] \right\}$$

Mit

$$\frac{\rho^0(n)}{\rho^0(n+1)} = e^{\frac{\Delta G_n^0}{kT}} \quad \text{und} \quad \frac{\rho'(n)}{\rho'(n+1)} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\rho^0(n)}{\rho^0(n+1)} + \frac{\beta_i(n+1)}{\beta_v(n)} = e^{\frac{\Delta G_n'}{kT}}$$

erhält man die bereits aus der klassischen Keimbildungstheorie bekannte Differentialgleichung

$$J_n = -\beta_v(n) \rho'(n) \frac{\partial \rho(n+1)}{\partial n}$$

mit der Lösung $J_k = z' \cdot \beta_k \cdot N_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G_k'}{kT}}$
im stationären Fall

$\rho'(n)$ ist die Gleichgewichtsverteilung für Porenkeime der Größe n bei Leerstellen- und Zwischengitteratom-Übersättigung.

J_K ist die Keimbildungsrate für Keime der kritischen Größe, d.h. Porenkeime, die gleiche Wahrscheinlichkeit für Weiterwachsen und Zerfallen haben. Den Zeldowich-Faktor Z erhält man aus der Kurvenform von $\Delta G_n'$ in der Nähe des Maximums.

$\Delta G_n'$ ist die Änderung der freien Energie bei Bildung einer Pore der Größe n bei gleichzeitiger Leerstellen- und Zwischengitteratom-Übersättigung:

$$\frac{\Delta G_n'}{KT} = \sum \frac{\delta G_n'}{KT} = \sum_0^{n-1} \ln \left(e^{\frac{\delta G_n^0}{KT}} + \frac{\beta_i(n+1)}{\beta_v(n)} \right)$$

δG_n^0 ist die Differenz der freien Energie zwischen einer Pore der Größe $(n+1)$ und (n) ohne Zwischengitteratom-Übersättigung.

Die Änderung der freien Energie bei Bildung eines Porenkeims der Größe n aus einer vorgegebenen Leerstellen-Übersättigung erhält man aus dem Kapillaritätsmodell zu:

$$\Delta G_n^0 = -nKT \cdot \ln \frac{c_v}{c_v^{th}} + (\pi \cdot 4)^{1/3} (3V)^{2/3} n^{2/3} \cdot \sigma$$

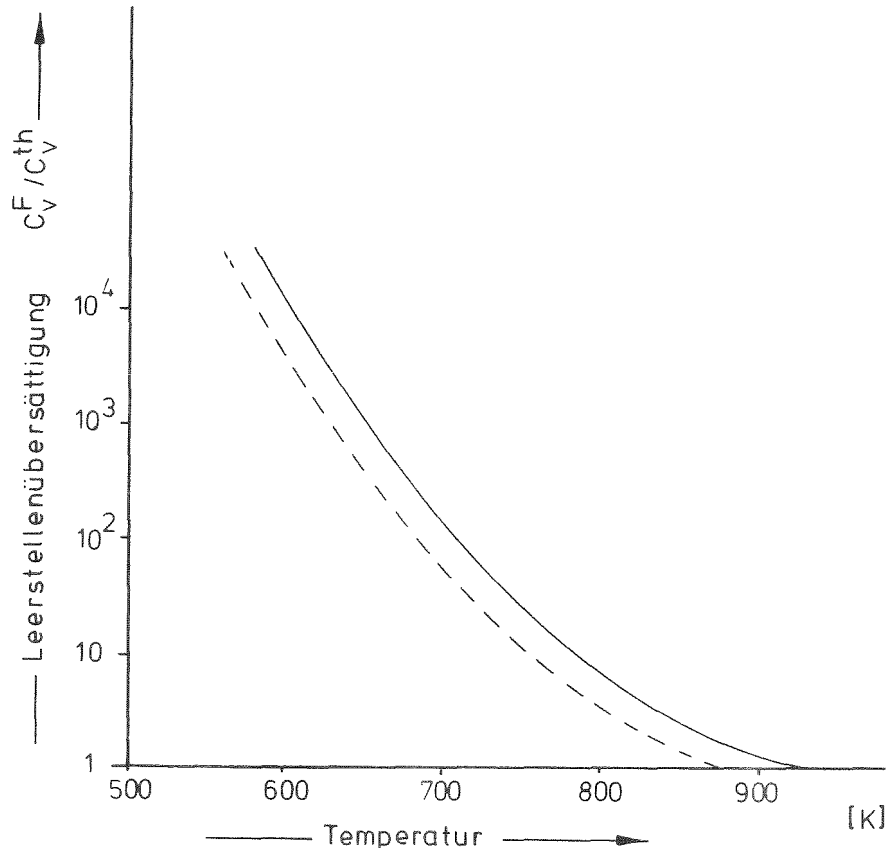


Abb.2.10: Leerstellenübersättigung für
 a, Reinstkupfer ———
 b, Kupfer + 1% Fremdatome mit $E_B = 0,25$ eV - - - - -

mit V als Atomvolumen und σ als Oberflächenspannung. Den entscheidenden Einfluß der gelösten Atome auf die Porenkeimbildung bringt also die Reduzierung der Leerstellenübersättigung c_v/c_v^0 bei konstanter Temperatur: Abb 2.10 . Die Ergebnisse für die Abhängigkeit der freien Energie als Funktion der Keimgröße sind in Abb. 2.11 dargestellt, Alle Kurven gelten für eine Bestrahlungstemperatur von 700 K.

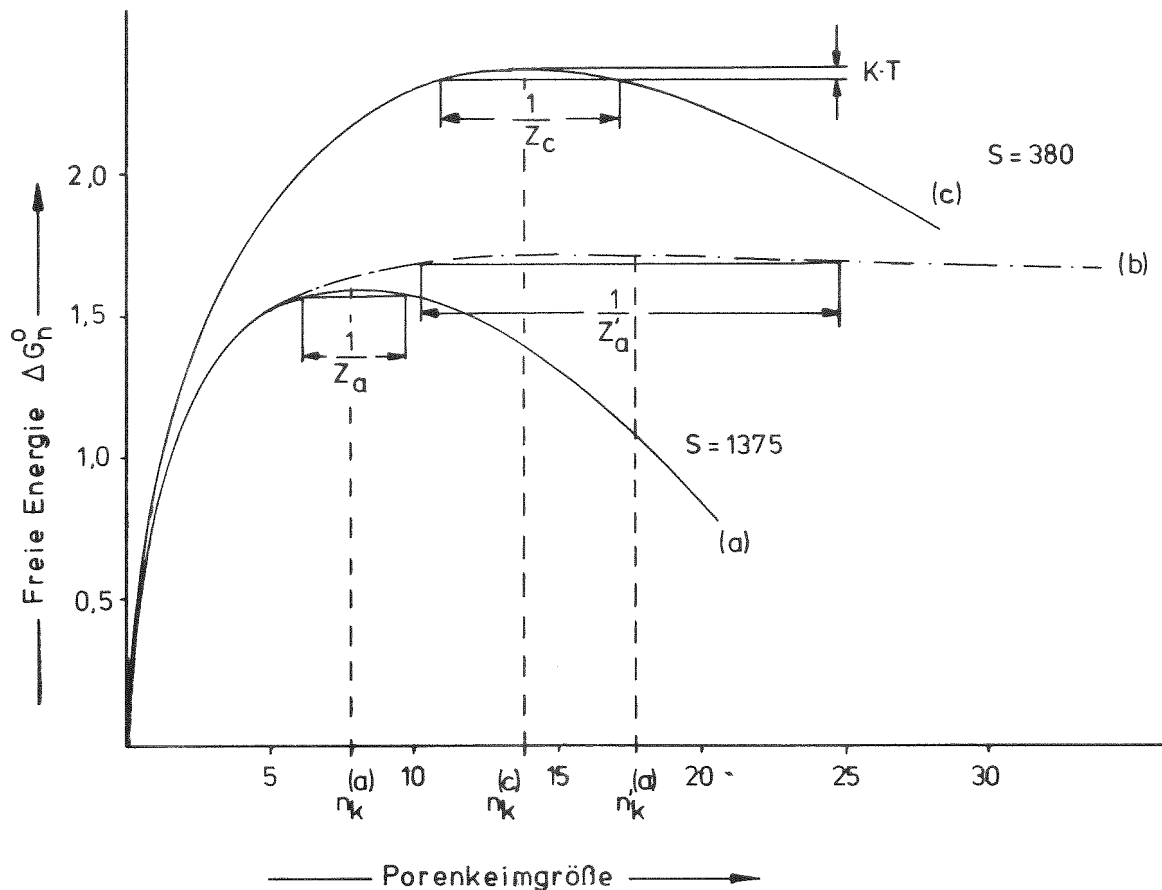


Abb.2.11: Einfluß der Zwischengitteratome und der gelösten Atome auf die freie Energie

- a) Reinstkupfer ohne ZGA Übersättigung
- b) " " mit " "
- c) Kupfer + 1% FA ohne ZGA - "

Durch den Einfluß der Fremdatome werden also kritische Keimgröße und freie Energie vergrößert und der Zeldowich - Faktor verkleinert. Alle drei Einflüsse führen theoretisch zu einer wesentlichen Reduzierung der Keimbildungsrate, wie in Abb 2.12 gezeigt wird.

Die starke Abhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit von der Übersättigung, die bereits in der klassischen Keimbildungstheorie eine wesentliche Tatsache darstellt, ändert sich auch nicht für große Ankunftsratenverhältnisse $\beta_i/\beta_v \rightarrow 1$. Theoretisch führt ein Ansteigen der Übersättigung um den Faktor 10 zu einer Erhöhung der Keimbildungsrate um ca. 15 Zehnerpotenzen.

Beispielsweise erhält man bei 650 K durch Zulegieren von 1 % Fremdatomen mit 0.25 eV Leerstellenbindungsenergie eine Reduzierung der Keimbildungsrate von sechs Zehnerpotenzen gegenüber Reinstkupfer.

Daß ein derart starker Einfluß in der Praxis bei weitem nicht erreicht werden wird, zeigt sich deutlich, wenn

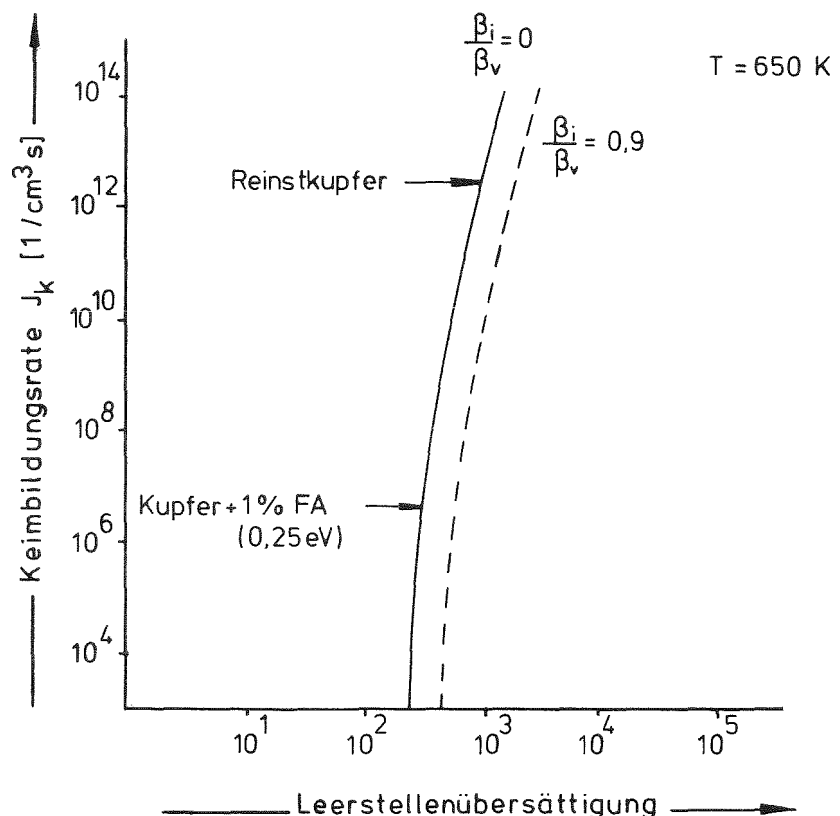


Abb.2.12: Einfluß der Zwischengitteratome und der gelösten Atome auf die Keimbildungsrate

man die Russel - Theorie z.B. auf die Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsrate anwendet: Die gemessenen Porendichten ändern sich zwischen der unteren und der oberen Temperaturgrenze für Porenbildung um etwa 2 bis 3 Zehnerpotenzen (z.B. / 17 /), während die Theorie eine Konzentrationsänderung um mehr als 6 Zehnerpotenzen voraussagt. Versuche, das theoretische Ergebnis durch eine temperaturabhängige Oberflächenspannung und durch Berücksichtigung der Reduzierung der möglichen Porenkeimplätze während der Porenbildung ($N_0 \rightarrow N_0 - \sum_n s(n) \cdot n$) zu verbessern, brachten keine entscheidende Änderung und werden deshalb hier nicht weiter diskutiert.

Um einen anschaulichen Vergleich zu ermöglichen, werden in Abb. 2.13 die Einflüsse von Fremdatomkonzentration, Defekterzeugungsrate und Kaltverformung auf die Keimbildung getrennt diskutiert: Die nach rechts ansteigenden Kurven sind die erforderlichen Leerstellenkonzentrationen als Funktion der Temperatur, um eine vorgegebene Keimbildungsrate zu erhalten. Die geforderte Keimbildungsrate tritt immer dann auf, wenn sich vorhandene und erforderliche Leerstellenkonzentrationen schneiden. Am bekanntesten ist der Einfluß der Defekterzeugungsrate: eine Erhöhung von K ist immer mit einer Verschiebung des Schwellmaximums zu höheren Temperaturen verbunden. Im vorliegenden Fall bewirkt eine Erhöhung der Defekterzeugungsrate von 10^{-6} (schneller Brüter) auf 10^{-2} dpa/s (Ionen) eine Verschiebung von ca. 150 K bei konstanter Keimbildungsrate $J = 10^{12}$ / sek cm^2 . Ebenfalls schon experimentell nachgewiesen ist der Einfluß der Kaltverformung auf die Keimbildungsschwelle.

Kaltverformte Materialien zeigen bei gleichen Bestrahlungsbedingungen eine deutlich geringere Porendichte als ge-
glühte Werkstoffe / 18/.

Obwohl also die Russel'sche Keimbildungstheorie für homogene Keimbildung einen unrealistisch hohen Einfluß der Leerstellen-Übersättigung auf die Keimbildungsrate voraussagt, sei es, daß die Keimbildung nicht statistisch sondern an bevorzugten Plätzen auftritt (inhomogen), oder daß die Theorie mit Mängeln behaftet ist, läßt sich

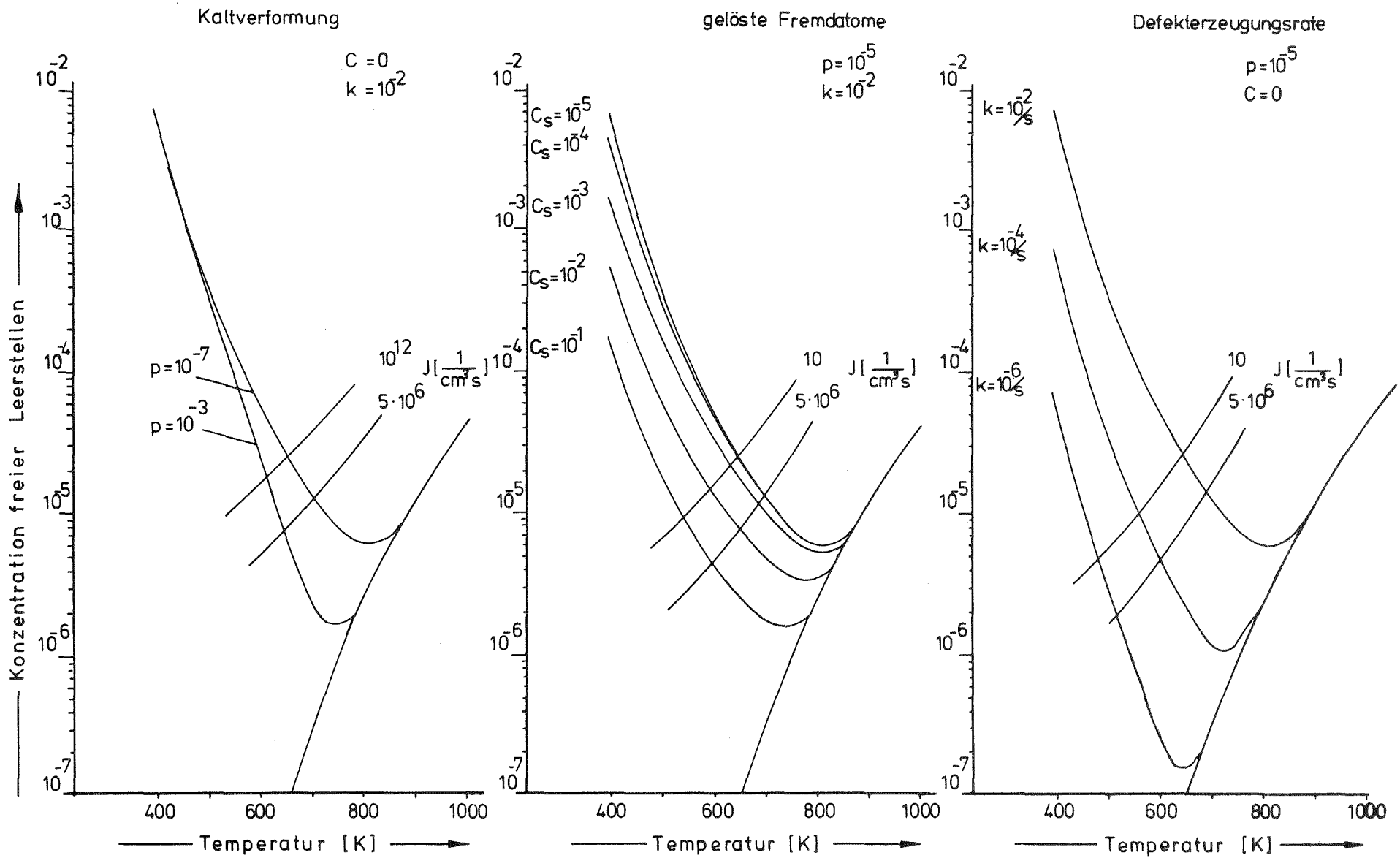


Abb.2.13: Einfluß von
 a, Kaltverformung
 b, gelöste Fremdatome
 c, Defekterzeugungsrate
 auf Leerstellenkonzentration und Keimbildung als Funktion der Temperatur

aus dem Vergleich der Abb. 2.13 a mit Abb. 2.13 b der Schluß ziehen, daß der Einfluß der gelösten Fremdatome bei genügend hoher Bindungsenergie E_B in die gleiche Größenordnung kommen kann wie der Einfluß der Kaltverformung.

2.4) Einfluß der reduzierten Leerstellenkonzentration auf das Porenwachstum

Porenwachstum kann nur auftreten, wenn mehr als ein Senkentyp für Punktdefekte vorhanden ist. Weiterhin muß mindestens ein Senkentyp unterscheiden zwischen Zwischengitteratomen und Leerstellen, indem er vorwiegend Zwischengitteratome vernichtet. Das folgt unmittelbar aus der Tatsache, daß gleichviel Zwischengitteratome wie Leerstellen erzeugt werden und deshalb im Gleichgewicht auch gleichviele Punktdefekte in Senken vernichtet werden. Diese Aufgabe wird z.B. von Versetzungen erfüllt. Die totalen Senkenverlustraten (in Senken vernichtete strahlungsinduzierte Punktdefekte pro Gitteratom und sek) sind:

$$R_v = \nu_v \Delta c_v p_v = \nu_v (c_v - c_v^{th}) p_v^v + \nu_v (c_v - c_v^{th}) \sum_{k \neq v} p_v^k$$

$$R_i = \nu_i \Delta c_i p_i = \nu_i (c_i - c_i^{th}) p_i^i + \nu_i (c_i - c_i^{th}) \sum_{k \neq i} p_i^k$$

p_v^v bzw. p_i^i sind die Wahrscheinlichkeiten, daß ein Sprung einer Leerstelle bzw. eines Zwischengitteratoms in einer Pore endet. Die p^k -s sind die Verlustwahrscheinlichkeiten für alle übrigen Senkentypen.

Die Differenz der letzten Terme der beiden Gleichungen ergibt die Nettorate an Ausscheidungen von Zwischengitteratomen an allen Senken außer Poren und ist die eigentliche Ursache für das Schwellen:

$$\frac{d \frac{\Delta v}{v}}{dt} \stackrel{\text{def}}{=} \delta = \nu_i \Delta c_i \sum_{k \neq v} p_i^k - \nu_v \Delta c_v \sum_{k \neq v} p_v^k$$

Da die totale Senkenverlustrate für Leerstellen und Zwischengitteratomen gleich sein muß, folgt:

$$\delta = \nu_v \Delta c_v p_v^v - \nu_i \Delta c_i p_i^v$$

Die Differenz δ ist die gesuchte Schwellrate $d\frac{\Delta v}{dt}$, d.h. das Porenwachstum pro Zeiteinheit. Durch Definition des Senkenverlustanteils (Anteil der strahlungsinduzierten Punktdefekte, der in Senken vernichtet wird):

$$S = \frac{\nu_v \Delta c_v p_v^v}{K} = \frac{\nu_i \Delta c_i p_i^v}{K}$$

läßt sich umformen in die übersichtliche Form

$$S = K \cdot \Delta \quad \text{mit} \quad \Delta = \frac{p_v^{\text{vers.}}}{p_v} - \frac{p_i^{\text{vers.}}}{p_i}$$

als dem sog. "biased-Faktor", der die bevorzugte Vernichtung von Zwischengitteratomen an "biased-sinks" beschreibt.

Δ wird durch gelöste Fremdatome nicht beeinflusst und deshalb an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.

Der Temperatureinfluß auf die Schwellrate ist in S enthalten. Abb. 2.14 zeigt den Einfluß von Fremdatomkonzentrationen und Leerstellenbindungsenergie auf die Wachstumsrate, auch hier wird wieder der dominierende Einfluß der Bindungsenergie deutlich.

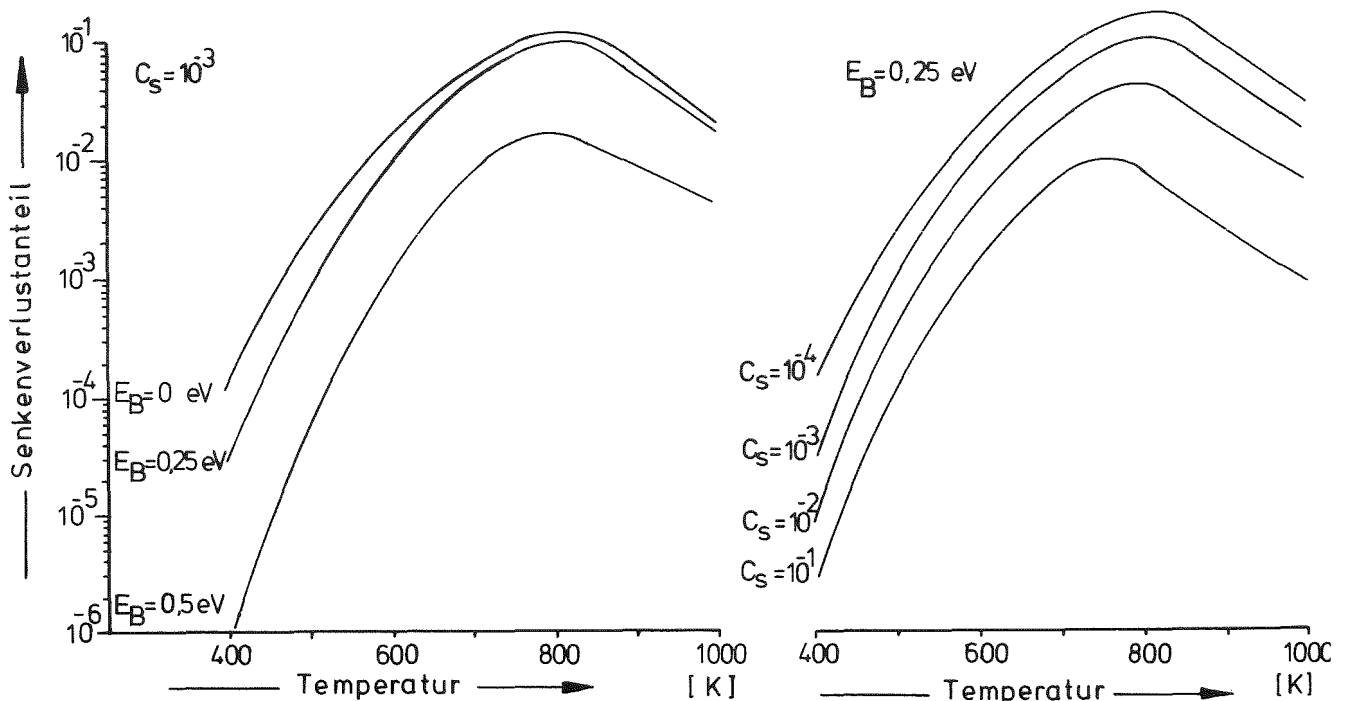


Abb. 2.14: Einfluß der gelösten Atome auf den Senkenverlustanteil der Punktdefekte

Die folgende Abb. 2.15 vergleicht wieder den Einfluß der Fremdatome mit der Kaltverformung und der Defekterzeugungsrate. Das Maximum von S wandert bei der Variation der Defekterzeugungsrate mit fallenden k -Werten entsprechend der Situation bei der Keimbildung zu kleineren Temperaturwerten in Übereinstimmung mit experimentellen Erfahrungen. Die Kaltverformung dagegen bewirkt keine Verschiebung des Maximums, d.h. mit steigendem Kaltverformungsgrad rücken die günstigen Bedingungen für Wachstum und Porenbildung weiter auseinander. Bei der Variation des Anteils gelöster Atome zeigt sich mit steigender Konzentration wieder eine Verschiebung des Maximums zu tieferen Temperaturen, analog zur Keimbildung.

Ein qualitativer Vergleich mit dem Einfluß der Kaltverformung auf die Reduzierung der Schwellrate ist nicht möglich, da im Gegensatz zu den gelösten Atomen der Kaltverformungsgrad den "biased-Faktor" entscheidend beeinflusst.

Theoretisch läßt sich der Einfluß der gelösten Atome also wie folgt voraussagen:

- 1.) Temperaturverschiebung des Schwellmaximums mit steigenden E_B - und C_S -Werten zu tieferen Temperaturen.
- 2.) Reduzierung des Schwellens vor allem auf Grund des mit E_B und C_S abnehmenden Senkenverlustanteils S .

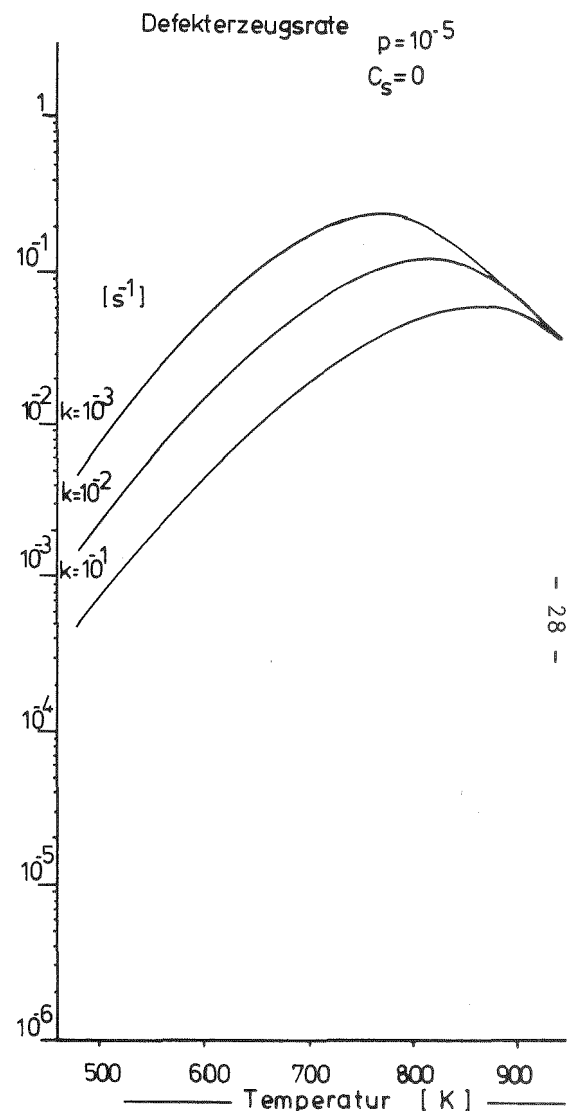
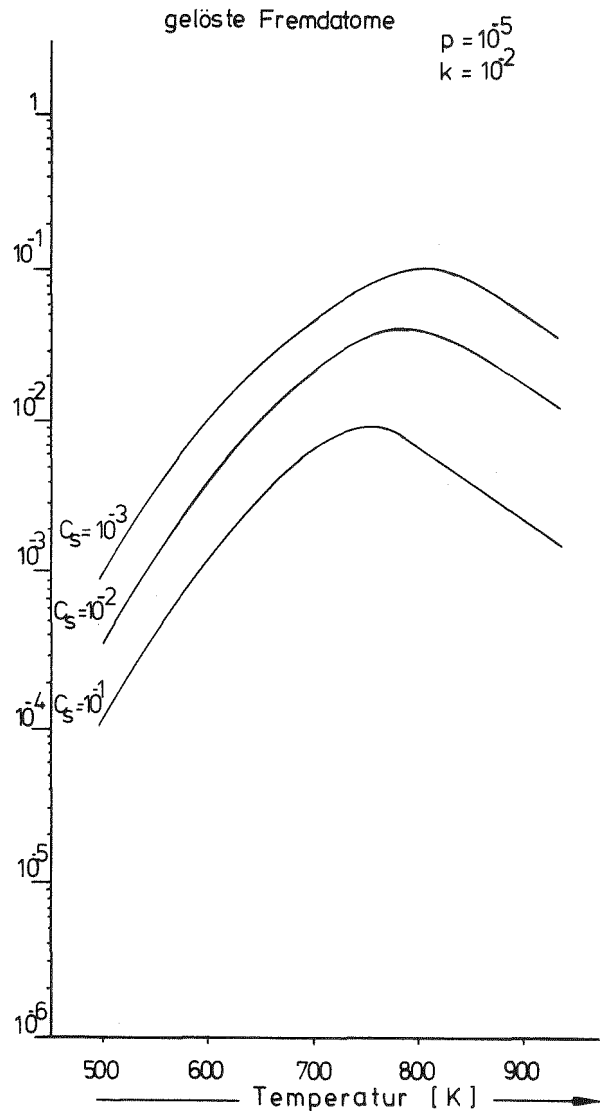
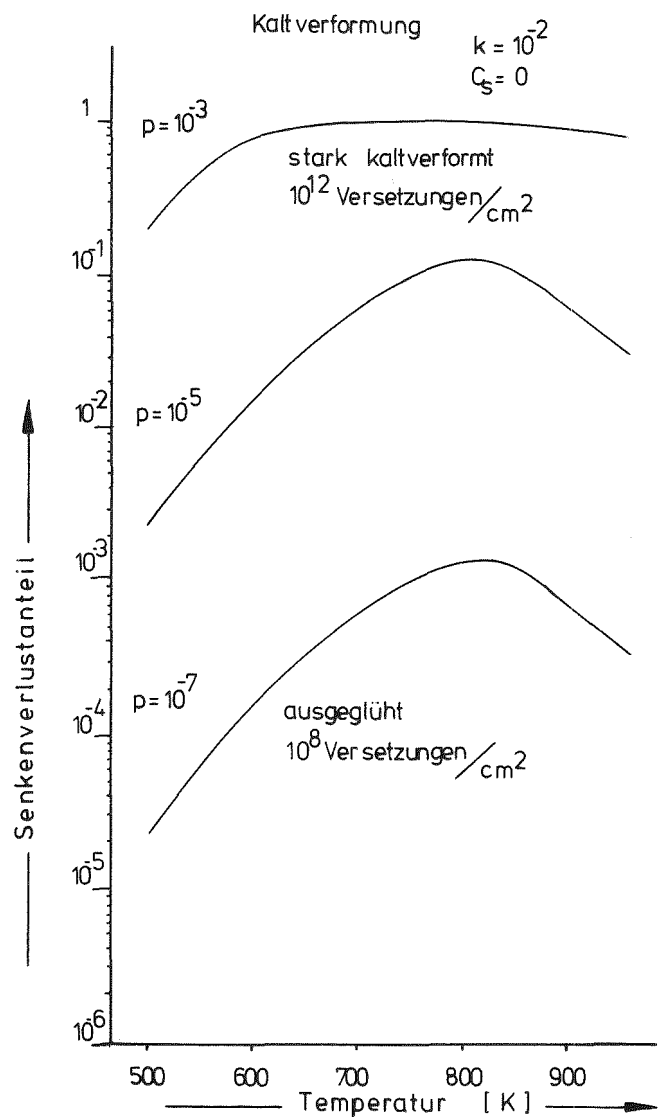


Abb.2.15: Einfluß der a, Kaltverformung
b, gelöste Fremdatome
c, Defekterzeugungsrate auf den Senkenverlustanteil als Funktion der Temperatur

3.) Auswahl geeigneter Legierungen

Wie in Kap. 2 gezeigt wurde, ist in Legierungen mit gelösten Fremdatomen eine um so größere Reduzierung des Porenwachstums zu erwarten, je größer die Bindungsenergie E_B zwischen Fremdatomen und Leerstellen ist. In erster Näherung ist zwischen E_B und dem Durchmesser-Verhältnis d_R/R ein linearer Zusammenhang zu erwarten. Zum experimentellen Nachweis dieser Annahme müssen ein Reinstmaterial und verschiedene Legierungen mit dem Reinstmaterial als Wirtgitter und unterschiedlichen Durchmessern der gelösten Fremdatome auf Porenbildung untersucht werden. Zur Bestimmung des Einflusses des prozentualen Mengenanteils sind pro Legierungstyp mindestens zwei verschiedene Konzentrationen erforderlich. Ein geeignetes Wirtgitter muß also einen relativ kleinen Atomradius besitzen, um möglichst viele Kombinationen mit gelösten übergroßen Fremdatomen zu ermöglichen; die maximale Löslichkeit sollte bei Raumtemperatur mindestens in der Größenordnung von 1 at - % liegen. Aus technologischen und präparativen Gründen wird die Auswahl an geeigneten Wirtgitteratomen weiter eingeschränkt (Beryllium z.B. mit einem ideal kleinen Atomradius von 1.13 \AA scheidet aus wegen der gesundheitlichen Gefährdung, die mit der Präparation verbunden ist). Hochschmelzende Metalle sind für die vorhandene Bestrahlungseinrichtung nicht geeignet (max. Temperatur ca. 530°C), da Porenbildung je nach Defekterzeugungsrate bis zu Bestrahlungstemperaturen von $0.6 T_S$ beobachtet wird. Die Schmelztemperatur des Wirtgittermaterials sollte also den Bereich von 1000 bis 1100 C nicht überschreiten. Einen Kompromiß, der allen Forderungen weitgehend gerecht wird, stellt Kupfer dar mit einem Atomradius von 1.276 \AA und 1083°C Schmelztemperatur.

Die Auswahl geeigneter Legierungspartner erfolgt nach den Kriterien:

- 1.) Atomdurchmesser merklich größer als bei Kupfer

- 2.) möglichst hohe substitutionelle Löslichkeit
- 3.) keine Nahentmischung der gelösten Atome
- 4.) keine intermetallischen Verbindungen im unteren Löslichkeitsbereich.

Die Forderungen 1 und 2 widersprechen sich, da die Löslichkeit eines Wirtgitters für substitutionell gelöste Atome mit wachsendem Durchmesser Verhältnis abnimmt. Durch die Forderungen 3 und 4 wird die Zahl der Kombinationen weiter eingeschränkt, sie sind notwendig, da die Berechnung der Punktdefektkonzentration in Kap.2.2 von einer statistischen Verteilung der gelösten Atome im Wirtgitter ausgeht.

Die Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über alle Legierungspartner, die in Kupfer löslich sind.

Kreuze in den entsprechenden Spalten bedeuten, daß die gestellte Forderung erfüllt ist.

Alle vier Forderungen werden erfüllt nur durch die Elemente:

Pd ($\Delta R/R = 7.4$) Ge (8.9) Al (12.9)

As (16) Mg (25.4) und In (29.3).

Eine optimale Durchmesserstufung wird erreicht durch Pd, Au, Mg, das folgende Durchmesser Verhältnis ist jeweils etwa doppelt so groß wie das vorangegangene. Wegen erwarteter Schwierigkeiten bei der Herstellung der Mg-Legierung (hohe Abdampf rate beim Schmelzen unter Hochvakuum) wird auch noch Indium ausgewählt, so daß schließlich die in Tabelle 3.2 aufgeführten Legierungen hergestellt wurden:

Legierung	at. %		$\Delta R/R$ %
Cu - Pd	0,1 (I)	0,75 (II)	7,4
Cu - Au	"	"	12,9
Cu - Mg	"	"	25,4
Cu - In	"	"	29,3

Tabelle 3.2 : Ausgewählte Legierungen

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der möglichen Kupferlegierungen

gelöstes Element	max.Lösl.bei R.T. in at %	Atomrad. in Å	in &	Forderungen			
				1	2	3	4
Gallium Ga	18	1.22 1.41	-4.3 +10.5		+	+	+
Germanium Ge	9	1.39	+8.9	+	+	+	+
Indium In	0.8	1.65	+29.3	+	+	+	+
Magnesium Mg	1.2	1.60	+25.4	+	+	+	+
Mangan Mn	22	1.31	+2.7		+	+	+
Nickel Ni	100 %	1.24 1.32	-2.8 +3.4		+		+
Phosphor	0.3	1.84 1.94	+48.9	+		+	+
Palladium Pd	100 %	1.37	+7.4	+	+	+	+
Platin Pt	100 %	1.38	+8.15	+	+	+	
Antimon Sb	0.2 0.1	1.61	+26.1	+		+	+
Silizium Si	4	1.34	+5.0		+	+	+
Zinn Sn	0.1 %	1.58	+23.8	+		+	+
Titan Ti	0.8	1.46	+14.4	+	+	+	
Zink Zn	30 %	1.32 1.47	+3.4 +15.2	+	+	+	+
Silber Ag	0.1	1.44	+12.9	+		+	+
Gold Au	100 %	1.44	+12.9	+	+	+	+
Beryllium Be	0.1 %	1.13	-11.4			+	+
Bor B	0.06 %	0.95	-25.6			+	+
Aluminium Al	15	1.43	+12.1	+	+	+	+
Scandium Sc	0.3	1.62	+27.0	+		+	+
Yttrium Y	0.02	1.80	+41.1	+		+	+
Lanthan La	0.04	1.87	+46.6	+		+	+
Arsen As	5.9	1.48	+16.0	+	+	+	+
Cadmium Cd	0.3	1.48 1.65	+16.0 +29.3	+		+	+
Chrom Cr	0.01	1.25 1.35	-2.0 +5.8			+	+

4.) Experimentelle Durchführung

4.1 Folienherstellung

Reinstkupfer in Folienform konnte fertig von der Firma Materials - Research in München bezogen werden. Die Foliendicke wurde zu 0.127 mm gewählt, die Reinheit beträgt 99.999 %, d.h. der Anteil an Verunreinigungen ist kleiner als 10 ppm. Bei einer Konzentration von 0.1 % Fremdatomen entsprechend 1000 ppm ist der zulegierte Anteil also 100 mal größer als der Anteil an Verunreinigungen. Zum Entfernen der Oxydhaut wurde die Folie einige Minuten in auf 130°C erhitzte 15 % ige Schwefelsäure getaucht. Anschließend erfolgte ein zweistündiges Glühen im Hochvakuum (besser als 10^{-5} Torr) bei 720°C, um definierte Korngrößen zu erhalten.

Das Schmelzen der in Kap. 3 ausgewählten Legierungen muß im Hochvakuum erfolgen, um Verunreinigungen auszuschließen, die sich auf die Porenbildung ähnlich auswirken könnten wie der zu messende Effekt.

Versuche, die Legierungen der gewünschten Reinheit in der Kupferindustrie zu bekommen, waren erfolglos. Ein Angebot der Fa. Science - Trading war indiskutabel teuer (ca DM 20.000 für die ausgewählten acht Legierungen) und mit langen Lieferfristen verbunden.

Freundlicherweise erklärte sich das Max - Planck - Institut in Stuttgart bereit, die Legierungen gegen Selbstkostenerstattung herzustellen. Der Schmelzprozess erfolgte im Hochfrequenzofen unter Hochvakuum von ca 10^{-6} Torr. Anschließend wurden die Abgüsse mit einer Folienwalze in sechs Arbeitsgängen auf etwa 0.125 mm abgewalzt. Der Grad der Kaltverformung wurde bei allen Legierungen gleich gewählt, um auf möglichst gleiche Korngrößen zu kommen; das Zwischenglühen im Hochvakuum erfolgte jeweils eine halbe Stunde bei 720°C. Eventuelle Chromatome, die beim Walzprozess in die Oberfläche der Folien gelangt sind, wurden spätestens beim Elektropolieren der Oberfläche mit abgelöst.

Die Gelegenheit zur genauen Bestimmung der Legierungs-

konzentrationen ergab sich bei der Fa. Varian, Darmstadt, die diese Aufgabe kostenlos übernahm. Die Konzentrationswerte werden bestimmt nach der Methode der Atomabsorption: Eine Probe der zu untersuchenden Legierung wird in Säure aufgelöst, parallel dazu werden Reinstmaterialien der einzelnen Legierungsbestandteile in der etwa zu erwartenden Konzentration ebenfalls gelöst. Diese Eichlösung und anschließend die Lösung unbekannter Konzentration wird in einer Gasflamme verdampft. Durch diese Gasflamme wird der Lichtstrahl einer Hohlkathodenlampe geleitet, der die dem zu untersuchenden Element entsprechende Spektrallinie enthält. Der Lichtstrahl wird proportional zum Anteil des gesuchten Elements in der Flamme abgeschwächt, die Lichtabsorption wird in einem Fotomultiplier registriert. Durch Vergleich mit der Eichlösung läßt sich damit die Konzentration des untersuchten Legierungsanteils bis zu einer Genauigkeit von einigen ppm bestimmen.

Das Ergebnis für die Gold- und Magnesium-Legierungen ist in Tab.4.3 zusammengefasst, die Palladium- und Indium-Legierungen konnten mangels der entsprechenden Spektrallampen nicht analysiert werden.

atom %	I	II
Cu - Au	0,11	0,77
Cu - Mg	0,03	0,60

Tabelle 4.3 Gemessene Konzentrationswerte der verwendeten Legierungen.

Wie erwartet, sind die Anteile für Magnesium viel kleiner als vorgesehen, ein großer Teil ist während des Schmelzprozesses im Hochvakuum verdampft. Die Proben wurden trotzdem im nachfolgenden Programm bestrahlt wie vorgesehen, um festzustellen, ob bei solch niedrigen Konzentrationen bereits ein Einfluß auf die Porenbildung zu beobachten ist.

Die Bestimmung der mittleren Korngröße ist notwendig, um für alle Legierungen gleiche Voraussetzungen bezüglich der Senkenverluste an Korngrenzen zu schaffen. Die Oberflächen der Proben wurden einige Minuten angeätzt und im Lichtmikroskop untersucht: Abb. 4.1



Abb. 4.1 Korngrenzen in Reinstkupfer.

Zum Vergleich zeigt Abb. 4.2 eine Oberfläche, auf der die Korngrenzen durch Elektropolieren sichtbar gemacht wurden.

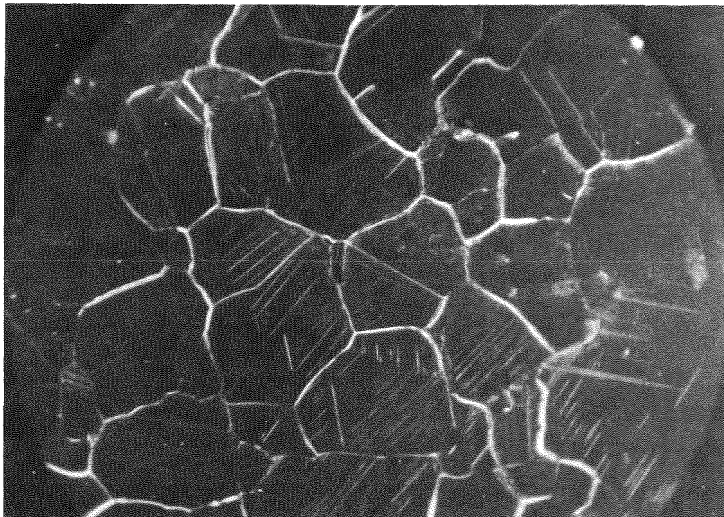


Abb. 4.2 Korngrenzen in Cu - Pd I

Es zeigt sich, daß auf Grund der gleichen Walz- und Glühbedingungen die mittlere Korngröße bei allen Legierungen in der gleichen Größenordnung lag; sie schwankte im Bereich von 0.008 bis 0.015 mm².

4.2) Präparationstechnik

Die zu bestrahlende Oberfläche muß möglichst eben sein, um die Senkenwirkung für diffundierende Leerstellen klein zu halten, und sie darf vor allem nicht angeätzt sein, sonst ist eine spätere elektronenmikroskopische Auswertung nicht möglich, bzw. mit großen Unsicherheiten behaftet.

In ersten Versuchen wurden Scheiben mit 1 cm Durchmesser durch Vibrationspolieren mechanisch vorgearbeitet und die Oberfläche anschließend durch Elektropolieren geglättet. Dieses Verfahren hat sich zwar präparativ gut bewährt, wurde aber nicht weiter angewendet, weil sich bei ersten Bestrahlungsversuchen am Testinjektor der GSI herausstellte, daß der Strahlfleck außerordentlich inhomogen ist (bei guter Fokussierung etwa 2 x 50 mm). Damit war es nicht mehr möglich, Targets von 1 cm Durchmesser zu bestrahlen, um dann pro Target vier 2.3 mm Durchmesser - Proben entsprechend der Größe des E.M.-Halters zu bekommen.

Die Proben wurden deshalb schon vor der Bestrahlung in der Größe präpariert, in der sie auch im Elektronenmikroskop untersucht werden.

Zu diesem Zweck wurden sie etwa 30 Sek. im "Jet-polisher" der Fa. Struers einseitig geglättet; damit war auch für eine gute Unterscheidbarkeit zwischen der bestrahlten Oberfläche und der Rückseite gesorgt. Nach erfolgter Bestrahlung wurde die bestrahlte Seite mit einem säurefesten Lack abgedeckt. Anschließend wurde die Probe im "Jet - polisher" von der unbestrahlten Seite soweit abgedünnt, bis eine Lichtschranke in dem Gerät den ersten Durchbruch anzeigte. Bei richtiger Wahl von Spannung und Elektrolyttemperatur ist der Rand des entstehenden Loches flach genug, um im E.M. durchstrahlbar zu sein. Bei nicht zu großer Eindringtiefe der Ionen liegt dann die durch Porenbildung geschädigte Zone in dieser keilförmigen Schicht.

Die Abb 4.3 zeigt diese in der Literatur unter dem Namen "backthinning" bekannte Methode.

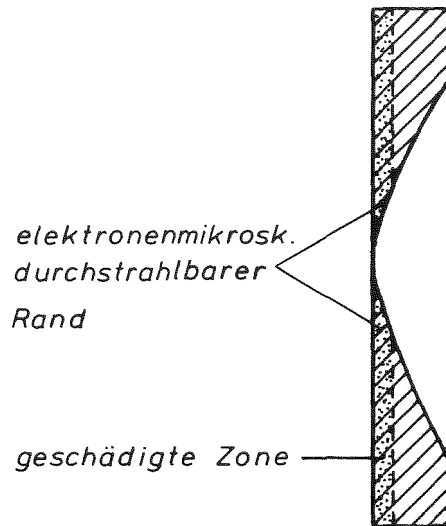


Abb. 4.3 Back- thinning

Als besonders wichtig erwies sich, daß die Probe nach erfolgtem Abdünnvorgang möglichst schnell mit Alkohol abgespült wird, um Anätzen durch Säurereste zu vermeiden. Nach dem Ablösen der Lackschicht mit Aceton war die Probe dann fertig zur elektronenmikroskopischen Untersuchung.

Die häufigsten Ätzfehler waren zu steiler Rand des beim Abdünnen entstandenen Loches, Ätzriefen (Abb.4.4) und im Falle der Legierung Cu - Au II auch annähernd kreisförmige Ätzgruben, die in einigen Fällen etwa denselben mittleren Durchmesser hatten wie Poren (einige hundert Angström). Diese Ätzgruben, die glücklicherweise nur in der einen Legierung gefunden wurden, sind von Poren durch ihre etwas unregelmäßige Form und den unscharfen Rand unterscheidbar: Abb.4.5

Problematisch ist bei Kupfer die Haltbarkeit präparierter Proben. Bei Raumtemperatur und bei trockener Luft bildet sich auf Kupfer innerhalb einer Stunde eine ca. 90 Å dicke Oxydschicht. Dies ist etwa der Zeitraum, den die Probe von der ersten Präparation bis zur Untersuchung im Mikroskop der Atmosphäre ausgesetzt ist (nach dem einseitigen Abdünnen: Bestrahlungseinrichtung bestücken, in Strahlposition montieren, demontieren, entladen, mit Lack abdecken, fertig abdünnen).

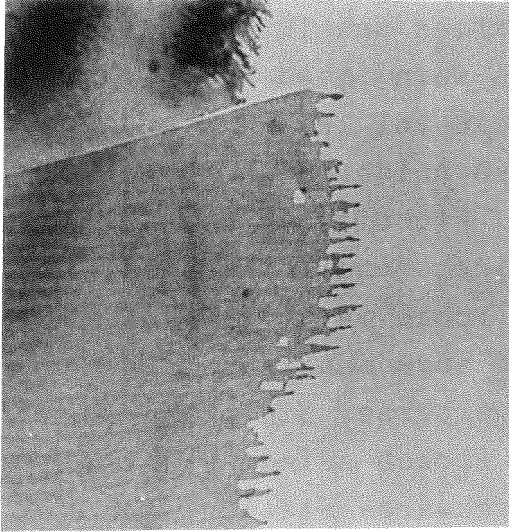


Abb. 4.4 Ätzriefen in Kupfer



Abb. 4.5: Ätzgruben in Cu - Au II

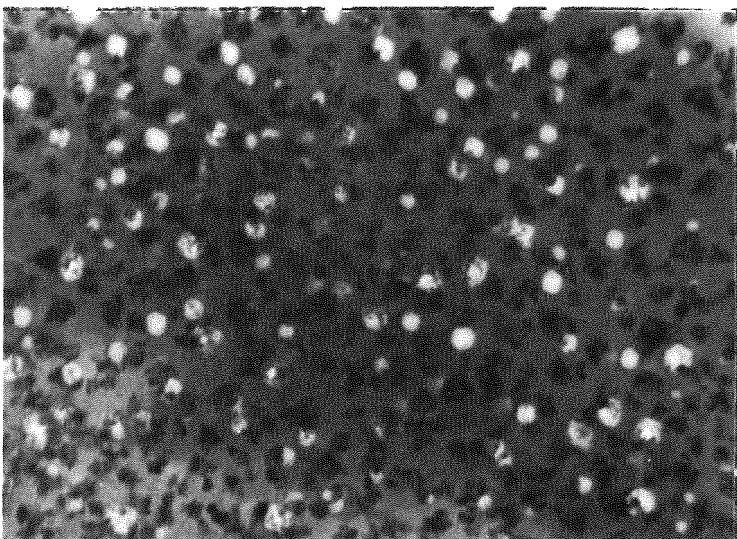


Abb. 4.6: Kontamination einer Cu - Pd II Probe

Noch schädlicher als Oxydation scheint der Einfluß von Schwefelwasserstoff H_2S zu sein. Nach Dietz /19/ bewirkt schon eine kleine Menge (ein Vol Teil H_2S in ca 10^4 Vol Teilen Luft) ein merkliches Anlaufen der Oberfläche (Bildung von Cu I-Sulfid). Wichtig ist deshalb bei der Arbeit mit Kupferproben eine schnelle Arbeitsweise und sorgfältige Lagerung der Proben in gut evakuierten Exikatoren. Es stellt sich heraus, daß abgedünnte Oberflächen um so widerstandsfähiger sind, je besser sie präpariert wurden. Auf schlecht präparierten Proben zeigen sich im Mikroskop bereits nach kurzer Zeit schwarze Flecken: Abb.4.6.

Dies trifft besonders auf die Legierungen Cu - Au II und auf Cu - Pd II zu, die bei der Präparation auch eine wesentlich größere Ausschußquote (etwa 50%) aufwiesen als Reinstkupfer und die Legierungen Cu - In und Cu - Mg.

4.3 Bestrahlungseinrichtung

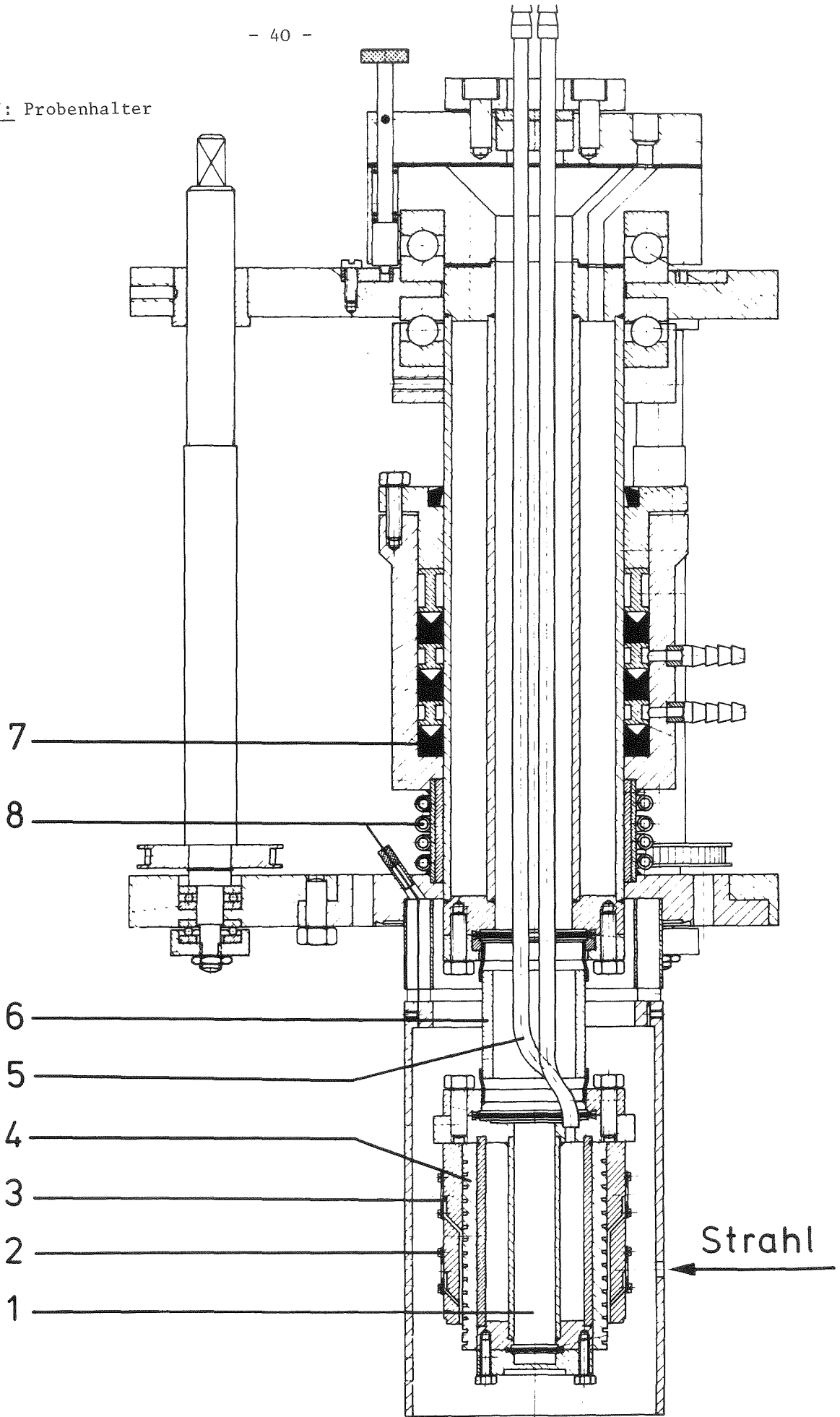
Für die Bestrahlung am Testinjektor wurde eine Bestrahlungseinrichtung entwickelt und gebaut, mit der 24 Proben pro Charge bestrahlt werden können. Der Probenhalter ist in seinen Abmessungen den Maßen der "Diagnosebox" angepasst, einer Kammer, die bei der GSI auch am UNILAC an mehreren Stellen des Strahlführsystems eingebaut ist.

4.3.1 Mechanischer Aufbau

Abb 4.7 zeigt eine Übersichtszeichnung mit den hauptsächlichsten Details. Der Probenhalterkopf (1) ist zwölf-eckig und hat zwei Bestrahlungsebenen. Die Targets (3mm) werden mit Masken aus Edelstahl (2) (Lochdurchmesser 2.7 mm) befestigt. Zur Befestigung wurden M3- Tantal-schrauben verwendet, die sich wegen ihrer geringen Temperaturausdehnung auch nach Bestrahlungstemperaturen über 500°C wieder gut lösen. Unter jeder Probenmaske ist ein Mantelthermoelement angebracht (3), um die örtliche Aufheizung durch den Ionenstrahl mit zu erfassen. Die elektrische Heizung erfolgt im Inneren des Probenhalterkopfes über zwei Coax-Heizleiter(4). Zur Kühlung bei höheren Strahlleistungen und zum schnellen Abkühlen ist eine Kühlschlange aus Kupferrohr (5) im Probenhalterkopf untergebracht. Um die Teilchenstromdichte des Ionenstrahls messen zu können, sind alle Anschlüsse (Thermo-elemente, Heizleiter, Kühlschlange) elektrisch isoliert nach außen geführt. Der Probenhalterkopf selbst ist nur durch ein Keramikrohr (6) der Fa. Ceramasil U.S.A., mit der Vakuumdurchführung verbunden. Zur Abdichtung der Dreh- Schiebedurchführung ins Hochvakuum dienen drei hintereinanderliegende Nutringe kombiniert mit O- Ringen (7).

Über eine Stopfbüchse werden die O- Ringe in Nutringe gepresst und sorgen so für ein festes Anliegen der Dichtlippen an der Wandung. Zur Verringerung der Leckrate wird der Raum zwischen den Nutringen über eine Vorvakuum-pumpe evakuiert. Um bei höheren Bestrahlungstemperaturen

Abb. 4.7: Probenhalter



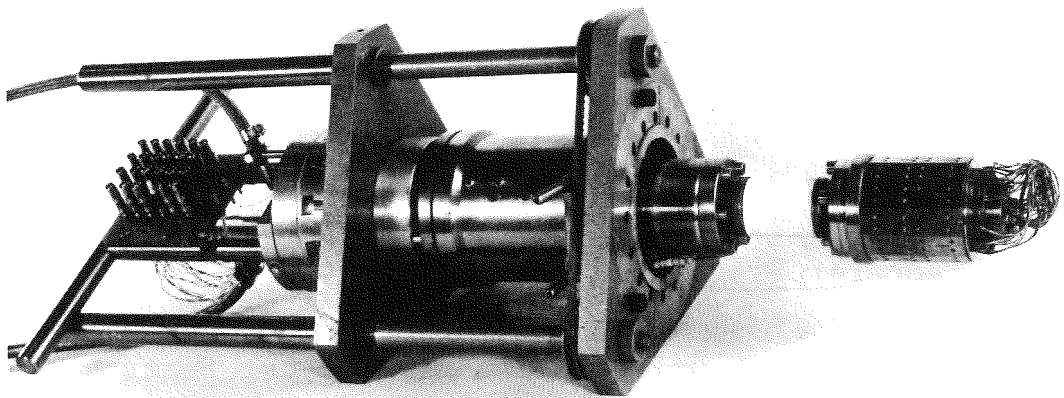


Abb. 4.8: Foto des Probenhalters

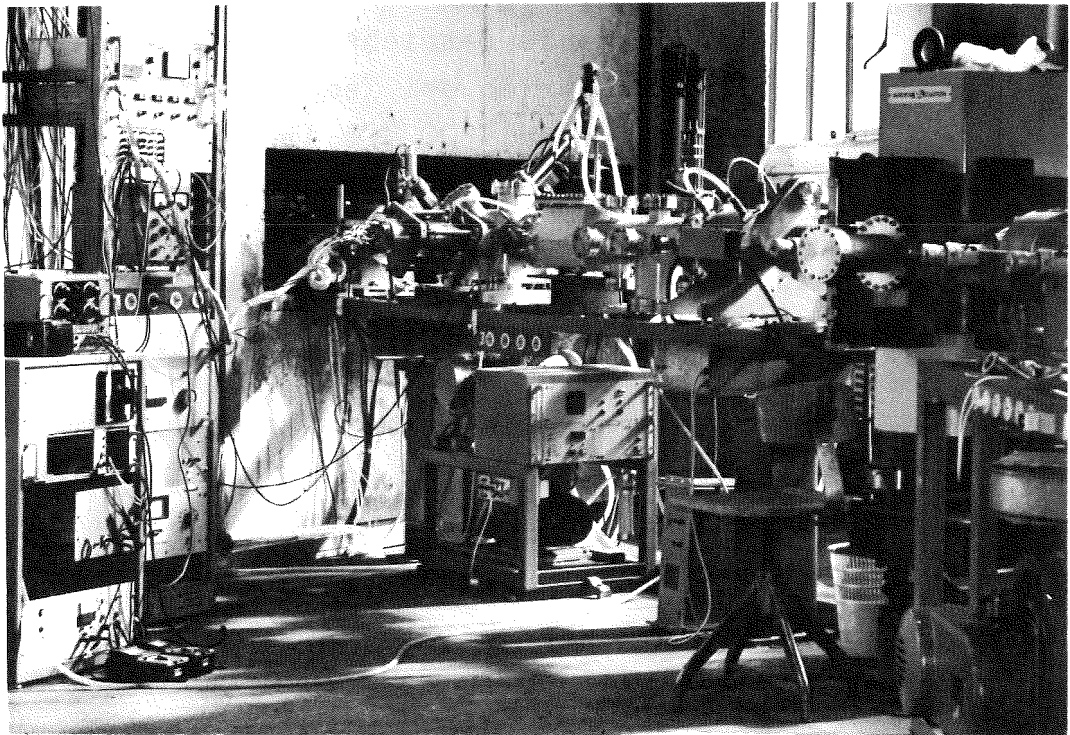


Abb. 4.9: Testinjektor

eine unzulässige Erwärmung an dieser Stelle zu vermeiden, wird die Vakuumdurchführung über eine separate Kühlschlange auf Temperaturen unter 50°C gehalten (8). Der Probenhalterkopf kann bis zu einer Temperatur von ca. 530°C aufgeheizt werden; höhere Temperaturen sind auf Grund der Hartlötstellen nicht möglich.

Weitere Einzelheiten sind der Diplom-Arbeit Weber zu entnehmen /20/.

4.3.2 Temperaturregelung

Um einen möglichst universellen Einsatz der Bestrahlungseinrichtung sicher zu stellen, wurde die Temperaturregelung aus zwei verschiedenen, wahlweise gekoppelt oder separat arbeitenden Regelkreisen aufgebaut.

Der erste, mit vergleichsweise großer Trägheit behaftete Regelkreis arbeitet über die Kühlschlange im Inneren des Probenhalterkopfes mit einem flüssigen Wärmeträger.

Der zweite, wesentlich schnellere und empfindlichere Regelkreis, regelt den Heizstrom in den beiden Coax-Heizleitern. Damit sind folgende Betriebszustände möglich:

- a) gekoppelter Betrieb bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 300°C . Als Wärmeträger im ersten Regelkreis dient hitzebeständiges Öl (z.B. Shell - Thermia 27). Die Öltemperatur wird über ein Mischventil auf einem einstellbaren Wert konstant gehalten und bewirkt so eine Grobregelung, die die Probenhaltertemperatur gegen langsame Störgrößen (Umgebungstemperatur) weitgehend unempfindlich macht. Diesem Regelkreis unterlagert ist die Feinregelung über Coax-Heizleiter.
- b) Regelung nur über Heizleiter: Das Shell-Thermiaöl ist nur bis zu Temperaturen von etwa 320°C verwendbar, deshalb muß im Temperaturbereich von 300°C bis 530°C mit dem elektrischen

Regelkreis allein gearbeitet werden. In der Praxis stellte sich heraus, daß das Regelverhalten dadurch nur unwesentlich beeinflusst wird. Die Oelkühlung ist in diesem Fall nützlich zum schnellen Abkühlen des Probenhalterkopfes nach erfolgter Bestrahlung.

- c) Regelung über Kühlmittel: Bei Bestrahlungstemperaturen unterhalb Raumtemperatur muß die Wärme über ein geeignetes Kühlmittel abgeführt werden. Je nach gewünschter Temperatur kann der Wärmeaustausch über einen separaten Kühltermostaten erfolgen; bei noch tieferen Temperaturen kann z.B. mit flüssiger Luft gearbeitet werden. Im Programm dieser Arbeit waren Bestrahlungen unterhalb Raumtemperatur nicht nötig; das Regelverhalten wurde in diesem Bereich bisher nicht getestet. Eventuell kann auch hier der elektrische Regelkreis zur Feinregelung dienen.

Kurze Beschreibung der Grobregelung:

Die Einheiten des Oelkreislaufes sind in dem Übersichtsschaltbild Abb. 4.10 dargestellt. Die Temperatur des erhitzten Oels wird über einen Regel- und Schaltverstärker digital geregelt. In einem Mischventil wird das durch den Probenhalter fließende Oel durch Beimischung von Kalt-oel auf die gewünschte Temperatur von ca. 10°C unterhalb Bestrahlungstemperatur abgekühlt. Die Regelung am Mischventil erfolgt über einen Zweipunktregler mit nachgeschaltetem Schmitt-Trigger; die Messung der Oeltemperatur erfolgt mittels Thermoelemente am Probenhalterkopfausgang.

Kurze Beschreibung der Feinregelung:

Der elektrische Regelkreis ist ebenfalls in Abb. 4.10 dargestellt. Die Regelung arbeitet in diesem Falle analog, um Induktionsspannungen im Probenhalterkopf zu vermeiden, die die Messung des Ionenstroms am Target unzulässig beeinflussen würden. Die Temperatur am jeweils bestrahlten Target wird über einen thermokraftfreien Meßstellen-

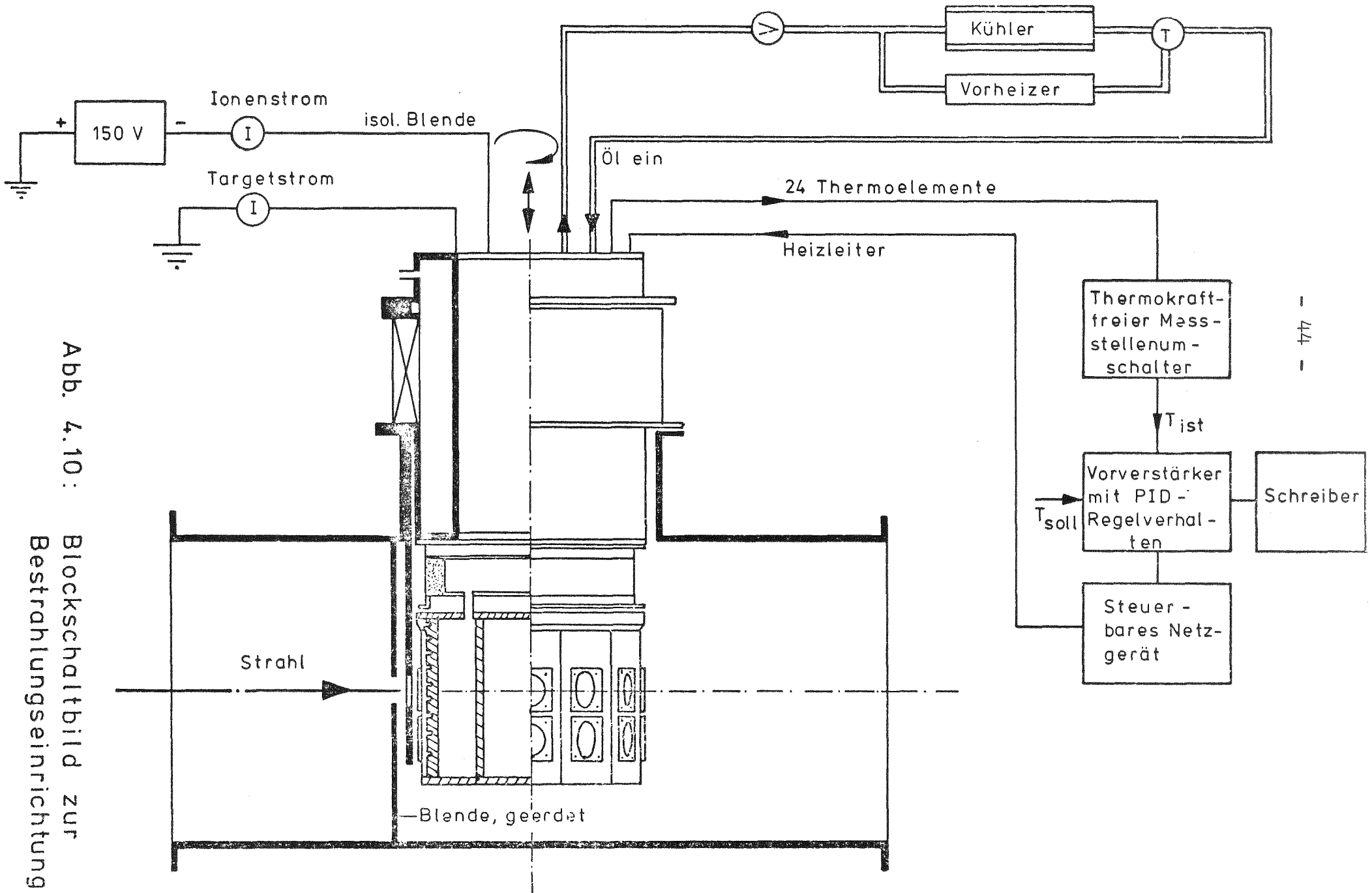


Abb. 4.10: Blockschaltbild zur Bestrahlungseinrichtung

umschalter einem Vorverstärker zugeführt. Der Vorverstärker vergleicht die Ist-Temperatur mit dem eingestellten Sollwert und regelt die Ausgangsspannung des Gleichstromnetzgerätes für die Coax-Heizleiter. Die Temperatur am Target wird über einen Kompensationsschreiber laufend registriert, die beobachteten Temperaturschwankungen liegen unter einem Grad. Die Störgrößen sind vergleichsweise klein, die Strahlleistung ist mit 0.5 W um ca. 2 Zehnerpotenzen kleiner als die erforderliche Heizleistung. Die Absolutmessung der Temperatur ist mit einer Ungenauigkeit von $\pm 3^\circ\text{C}$ behaftet, Temperaturänderungen werden genauer als 0.1°C angezeigt. Schaltbilder und weitere Einzelheiten sind in der Studienarbeit Pitt /21/ enthalten.

4.3.3 Messung der Strahlstromdichte

Der Strahlstrom wird analog über ein URI-Vielfach Meßinstrument gemessen, die Genauigkeit liegt bei $\pm 5\%$. Um eine Meßverfälschung (die etwa den Faktor 3-4 bewirkt) durch beim Ionenbeschuß herausgelöste Sekundärelektronen zu vermeiden, ist der Probenhalterkopf von einer rohrförmigen Blende mit - 150 V Vorspannung umgeben, (ab etwa -60 V ist im vorliegenden Fall nur noch ein unwesentlicher Einfluß der Sekundärelektronen auf die Strommessung feststellbar). Eine weitere Fehlerquelle bei der Strommessung sind die abgesputterten Kupferionen. Dieser Anteil des Strahlstromes wurde in dem Vorspannungskreis der Blende gemessen: Abb. 4.10

4.4 Testinjektor

Alle Bestrahlungen erfolgten am Testinjektor der GSI in Wixhausen (Duopigatron - Ionenquelle mit max. 300 kV Nachbeschleunigung). Das Duopigatron ist eine Weiterentwicklung des GSI- Standard- Duoplasmatron /22/. In der

Duopigatronquelle wird die Ionisationsausbeute der Elektronen im Brenngas dadurch erhöht, daß die Elektronen, die im Duoplasmatron ohne Ausführung von inelastischen Stößen zu Anoden gelangen würden, durch eine zusätzliche Reflektionselektrode hinter der Anode solange von der Anode fern gehalten werden, bis sie genügend inelastische Stöße ausgeführt haben /23/. Die mit einer Energie zwischen ca. 50 und 120 eV auf den Einsatz der Reflektorelektrode auftreffenden Gasionen tragen dort durch Zerstäubung Material ab und bewirken somit, daß Ionen dieses Materials in der Entladung auftreten. Auf diese Weise lassen sich Metallionenströme bis zu 1 mA erzeugen. Als Hilfsgas wurde in allen Fällen Argon verwendet, die Strahlstromdichte für Kupfer 1^+ -Ionen lag bei guter Fokussierung in der Größenordnung $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, zeitweise wurden aber auch Strahlstromdichten von $30 - 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ auf dem Target registriert. Alle Bestrahlungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 150 kV durchgeführt, die einen durch Überschläge weitgehend ungestörten Betrieb ermöglicht.

Bei guter Konditionierung der Quelle wurden Brenndauern von 30 Stunden und mehr erreicht, sodaß bis max. 3-4 Chargen bestrahlt werden konnten, ohne den Reflektoreinsatz auszutauschen. Als schwaches Glied in der "Zeitkette" stellte sich also in diesem Fall die Bestrahlungseinrichtung heraus, da nach erfolgter Bestrahlung Abkühlzeiten bis zu 5 Stunden nötig waren. Bei einer Konstruktion mit entsprechend kürzeren Montage- und Abkühlzeiten könnte der Bestrahlungszyklus wesentlich verkürzt werden. Während der ca. 30 Bestrahlungen mit Cu^+ -Ionen haben sich folgende Werte am Testinjektor als günstig herausgestellt:

Entladespannung	:	60 - 80 V
Entladestrom	:	6 - 7 A
Magnetfeld	:	1 kG
Katodenheizleistung:		350 W
Quellendruck	:	2×10^{-2} bar
Hilfsgas	:	Argon
Extraktionsfeld	:	100 kV / cm.

5.) Berücksichtigung der Sputterwirkung

5.1 Einfluß des Sputtereffektes auf die Dosisbestimmung

Beim Beschuß metallischer Werkstoffe mit Ionen werden pro einfallendem Ion eine bestimmte Zahl von Atomen aus der Oberfläche herausgeschlagen; das Verhältnis von einfallenden Ionen zu herausgeschlagenen Atomen wird als Sputterrate S definiert. Trägt man die Sputterrate für Eigenionen (selfsputtering) bei konstanter Ionenenergie über dem Atomgewicht auf, ergibt sich eine periodische Abhängigkeit von S über A /24/.

Die Sputterrate schwankt über zwei Zehnerpotenzen, und es ist verständlich, daß bei Metallen mit hoher Sputterrate bei der Auswertung und Interpretation von Bestrahlungsexperimenten die Sputterwirkung entsprechend zu berücksichtigen ist. Im vorliegenden Fall hat der Sputtereffekt drei wichtige Konsequenzen:

- 1.) Die Messung des auf das Target auftreffenden Ionenstroms wird verfälscht, wenn ein Teil der abgesputterten Atome ionisiert sind; diese werden mit Sicherheit von der zur Unterdrückung von Sekundärelektronen negativ vorgespannten Blende aufgenommen:

$$I_{\text{Target}} = I_{\text{Ionenstrahl}} - I_{\text{Sputterionen}}.$$

Im Falle von Kupfer mit einer Sputterrate der Größenordnung $S = 10$ würde z.B. ein 1%iger Anteil von einfachgeladenen Kupferionen in den gesputterten Atomen zu einem Messfehler von ca. 10% führen. Im vorliegenden Fall wurde dieser Einfluß meßtechnisch korrigiert. (Kap. 4.3.3)

- 2.) Die Schädigungsdosis $K \cdot t$ (Zahl der verlagerten Atome pro Gitteratom) muß durch einen kleineren Effektivwert ersetzt werden, da die "geschädigte Zone" während der Bestrahlung mit der "Vorschubgeschwindigkeit" $v = \frac{S \cdot \phi}{N_0}$ in dem Material wandert.

- 3.) Es gibt für vorgegebene Ionenenergien eine maximale effektive Schädigungsdosis, die nach einer bestimmten Zeit t_{\max} nicht weiter ansteigt, d.h. länger dauernde Bestrahlungen bringen keine Erhöhung der Porenbildung.

Zur Bestimmung der effektiven Defekterzeugungsrate wird in der geschädigten Zone näherungsweise eine von der Oberfläche bis zur Eindringtiefe konstante Defekterzeugungsrate angenommen: Abb. 5.1

Die einzelnen Phasen während der Bestrahlung sind in der Abb. 5.2 dargestellt.

Zur Zeit t_1 ist die Oberfläche um den Betrag $v \cdot t_1$ in das Material vorgerückt, die effektive Schädigungsdosis beträgt

$$K \cdot t_1^{\text{eff}} = K \cdot t_1 \left(1 - \frac{v \cdot t_1}{2\lambda} \right)$$

Die hier durchgeführte Mittelung über der Eindringtiefe ist sinnvoll, da sich bei der späteren Beobachtung der Porenbildung im Elektronenmikroskop ebenfalls ein über die Tiefe gemitteltes Bild ergibt.

Zur Zeit $t_{\max} = \lambda/v$ ist die Oberfläche bis zur "Eindringtiefe bei Bestrahlungsbeginn" vorgerückt, und die maximale Schädigungsdosis ist örtlich erreicht: $K \cdot t_{\max}$.

Über die Eindringtiefe gemittelt ergibt sich damit die effektive maximale Schädigungsdosis zu

$$K \cdot t_{\max}^{\text{eff}} = \frac{K \cdot t_{\max}}{2}$$

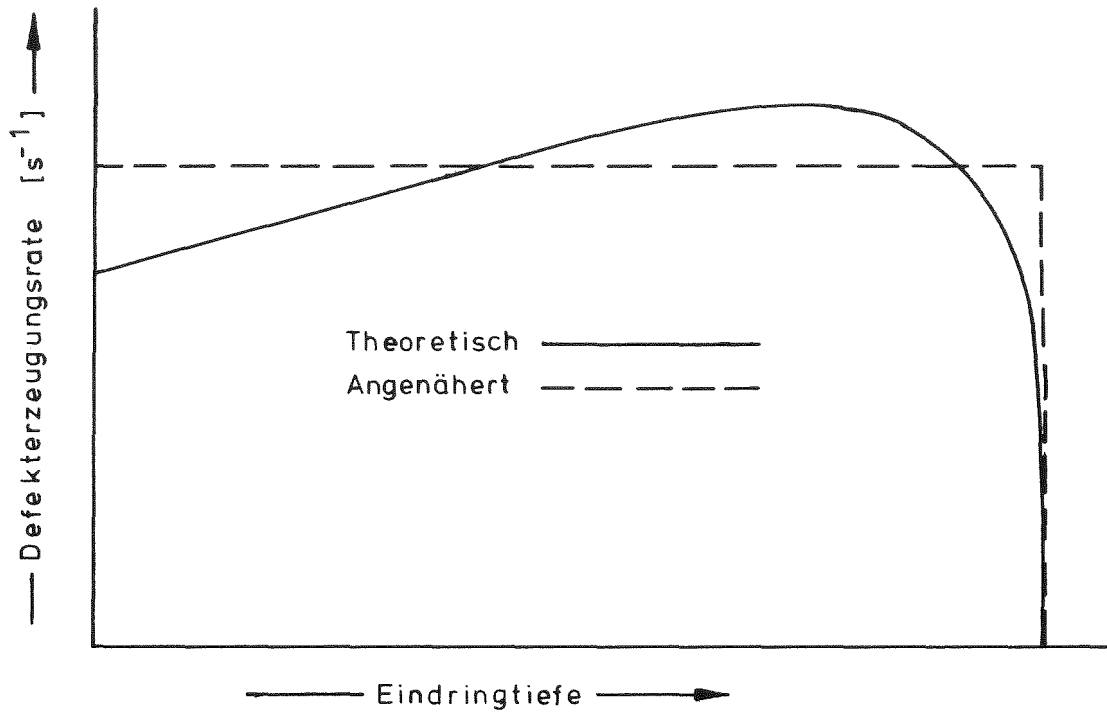


Abb. 5.1 : Defekterzeugungsrate K über der Eindringtiefe

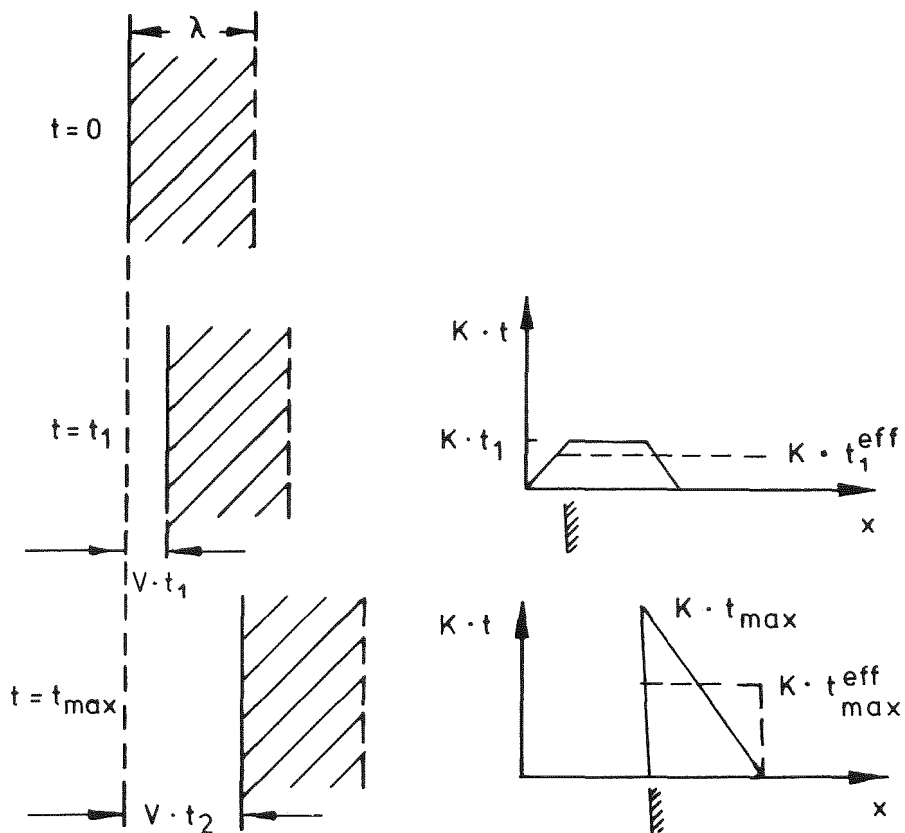


Abb. 5.2 : Zur Definition der effektiven Bestrahlungsdosis

5.2 Berechnung der Sputterrate

Da experimentelle Ergebnisse der Sputterrate von 150 KeV Cu⁺ auf Cu nicht bekannt waren (Die Messungen von Almen /24/ gehen nur bis 45 KeV), wird S für den vorliegenden Fall nach einer Theorie von Sigmund /25/ berechnet:

$$S(E) = \frac{0,042 \alpha S_n(E)}{u_0 \cdot \dot{A}^2}$$

$$S_n(E) = 4\pi Z_1 Z_2 e^2 a_{12} \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2} \right) S_m(E)$$

$$\xi = \frac{M_2}{M_1} \cdot E \frac{0,8853 \cdot a_0}{\sqrt{Z_1^{4/3} + Z_2^{4/3}}} \cdot \frac{1}{Z_1 Z_2 e^2}$$

Die Funktionen $\alpha (M_1/M_2)$ und $S_n(E)$ sind aus /25/ entnommen, u_0 ist die Sublimationsenergie für Kupfer und beträgt 3.51 eV.

Mit den oben genannten Beziehungen erhält man die in Abb. 5.3 gezeigte Abhängigkeit der Sputterrate von der Energie der einfallenden Ionen:

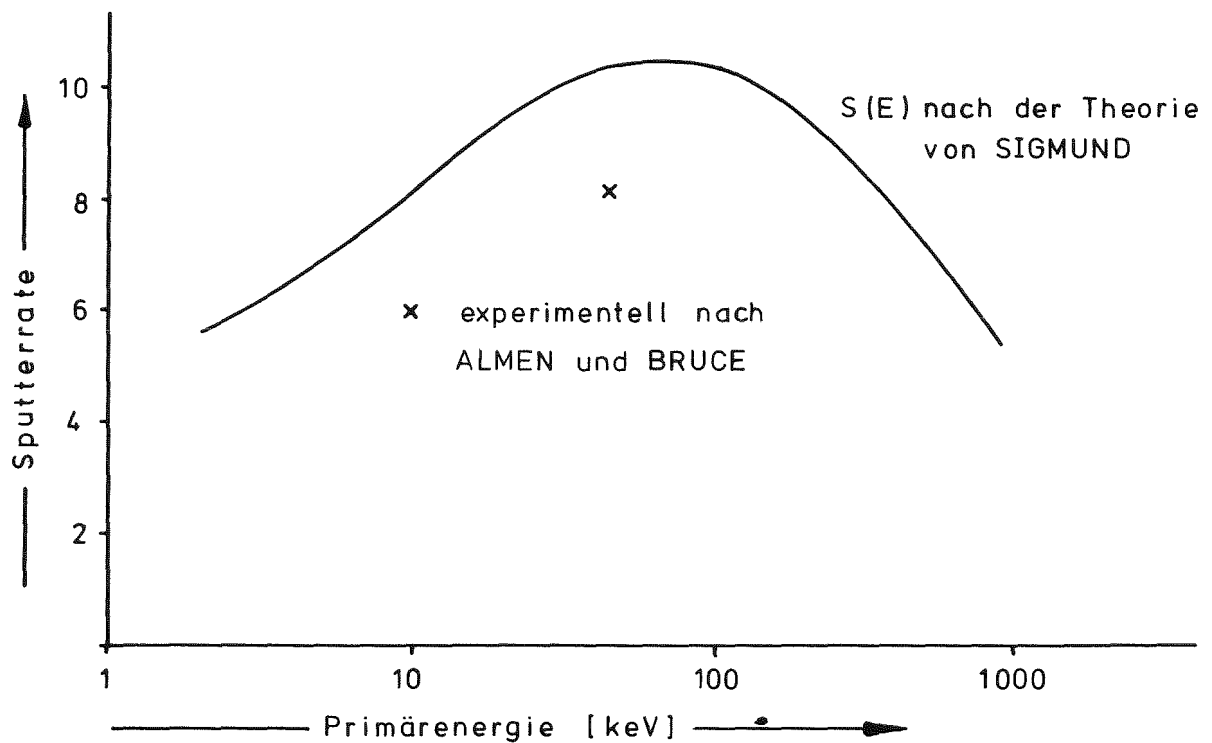


Abb. 5.3: Sputterrate von Kupferionen als Funktion der Ionenenergie nach SIGMUND

Die Abnahme der Sputterrate ab etwa 100 KeV ist auf den wachsenden Anteil von inelastischen Stoßprozessen zurückzuführen. Für 150 KeV Kupferionen wird im folgenden mit einer Sputterrate $S = 10$ gerechnet. Dieser Wert ist nach oben abgeschätzt, da die Theorie von Reinstkupfer als Targetmaterial ausgeht. Diese Annahme ist sicher ungerechtfertigt, da zumindest die ursprüngliche Oberfläche stark mit Gasen verunreinigt ist und selbst während der Bestrahlung unter etwa 10^{-6} Torr immer noch $1.8 \cdot 10^{15}$ Gasatome pro cm^2 und sek. auf die Targetoberfläche auftreffen, die bei Absorption den Sputterprozess behindern.

Dieser Restgaseffekt kann dazu führen, daß die Sputterrate bei niedriger Strahlstromdichte (nach Kaminski /26/ etwa $j < 30 \mu\text{A}$) mit abnehmender Strahlstromdichte abnimmt. Weiterhin kann auch die Target-Temperatur die Sputterrate beeinflussen. Da diese Abhängigkeiten für den vorliegenden Fall nicht bekannt waren, wird in dieser Arbeit versucht, zumindest qualitative experimentelle Ergebnisse zu liefern.

5.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt sind die wesentlichsten mit dem Sputterprozess verbundenen Daten zusammengefasst. Die zugrunde gelegte Energie für Cu^+ Ionen beträgt 150 KeV mit einer Eindringtiefe von 350 Å in Kupfer und einer Sputterrate von $S = 10$ Atomen/Ionen. Tabelle 5.1 enthält für eine Targetstromdichte von 1 bzw $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ die von der Sputterrate unabhängige Defekterzeugungsrate k , die "Vorschubgeschwindigkeit" der Oberfläche, die Bestrahlungsdosis t_{max} , ab der keine Erhöhung des Schwellens mehr möglich ist, die örtlich maximale Schädigungsdosis $k \cdot t_{\text{max}}$ und die über der Eindringtiefe gemittelte maximale Schädigungsdosis $k \cdot t_{\text{eff}}^{\text{max}}$.

In Abb. 5.4 ist für $j = 1$ bzw $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ der Zusammenhang

zwischen Bestrahlungsdauer t und effektiver Schädigungszeit t_{eff} dargestellt.

j [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	k [dpo/s]	v [$\text{\AA}/\text{s}$]	t_{max} [min]	$(\phi \cdot t)_{\text{max}}$ [$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]	$k \cdot t_{\text{max}}$ [dpo]	$k \cdot t_{\text{max}}^{\text{eff}}$ [dpo]
1	0.0094	0.07	80	$3 \cdot 10^{16}$	45	22.5
10	0.094	0.7	8	$3 \cdot 10^{16}$	45	22.5

Tabelle 5.1: Einfluß des "sputterns" auf die Bestrahlungsdosis

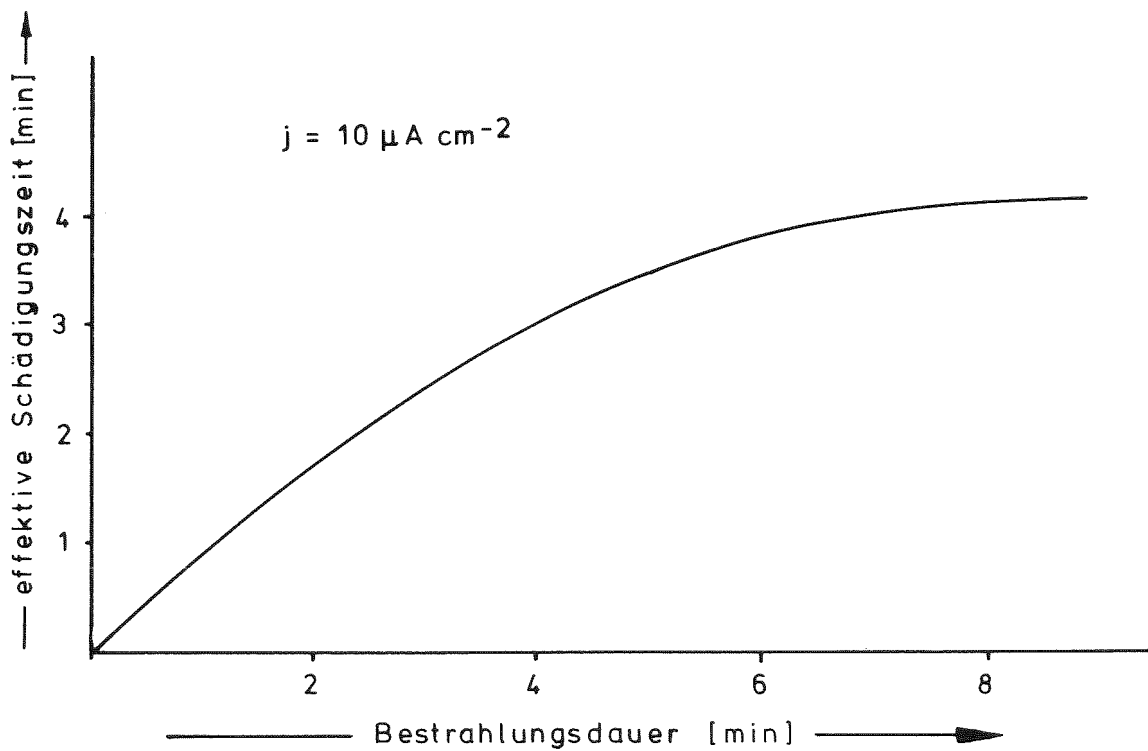


Abb. 5.4 : Effektive Schädigungszeit als Funktion der Bestrahlungsdauer

6.) Experimentelle Bestimmung der Bindungsenergie

6.1) Theoretische Grundlagen

Grundlage der experimentellen Ermittlung der Bindungsenergie ist der Einfluß der Leerstellen auf den elektrischen Widerstand des untersuchten Metalls. Der Widerstand setzt sich nach der Matthiessen-Regel zusammen aus einem Anteil ϱ_i , der auf Verunreinigung zurückzuführen ist, aus dem Gitteranteil ϱ_0 und dem Beitrag $\Delta \varrho$ der Gitterleerstellen:

$$\varrho = \varrho_i + \varrho_0(T) + \Delta \varrho(T)$$

Zur experimentellen Bestimmung des Leerstellenbeitrags wird zunächst der Gesamtwiderstand als Funktion der Temperatur bestimmt. Ascoli u.a. /27/ haben gezeigt, daß der Verlauf von $\ln \frac{\varrho}{T}$ über der Temperatur in dem Bereich zwischen Raumtemperatur und Schmelztemperatur, in dem der Beitrag der Gitterleerstellen noch vernachlässigbar ist, als Gerade verläuft; für reine Metalle gilt also:

$$\ln \frac{\varrho_0}{T} = c_1 T + c_2$$

Abb.6.1 zeigt die gemessene Abhängigkeit für Reinstkupfer ($\varrho_i = 0$), wie man sieht, ist der lineare Teil genügend lang, um eine sichere Extrapolation bis zum Schmelzpunkt zu gestatten.

Die Abweichung der gemessenen Kurve bei hoher Temperatur ist auf den wachsenden Beitrag der Leerstellen zurückzuführen. Die Differenz zwischen der gemessenen Kurve und der extrapolierten Geraden läßt sich im Arrhenius - Diagramm übersichtlich darstellen: Abb.6.2

Die Neigung der so erhaltenen Geraden entspricht der Bildungsenergie (E_F), wie die folgende Überlegung zeigt: Der Widerstandsanteil der Leerstellen ist mit guter Genauigkeit proportional zur Leerstellenkonzentration,

$$\Delta \varrho \sim c_v^F.$$

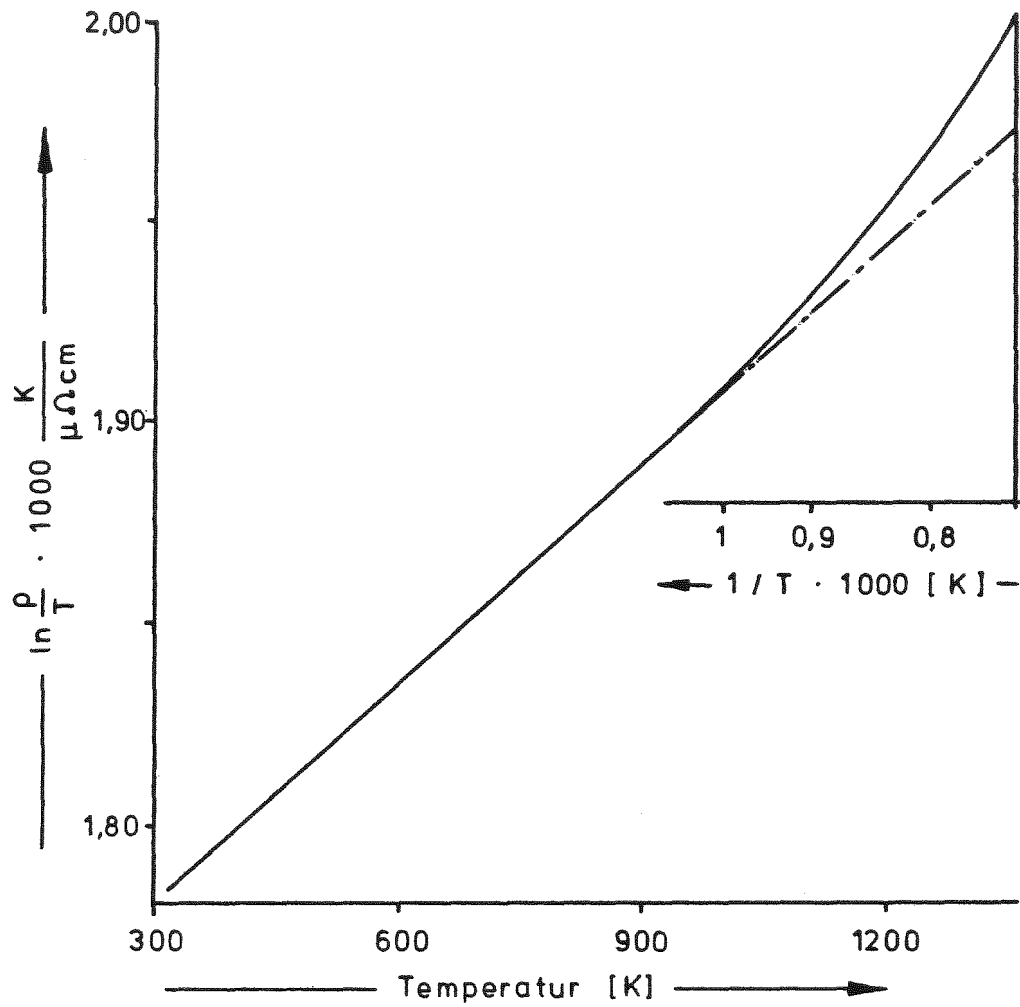
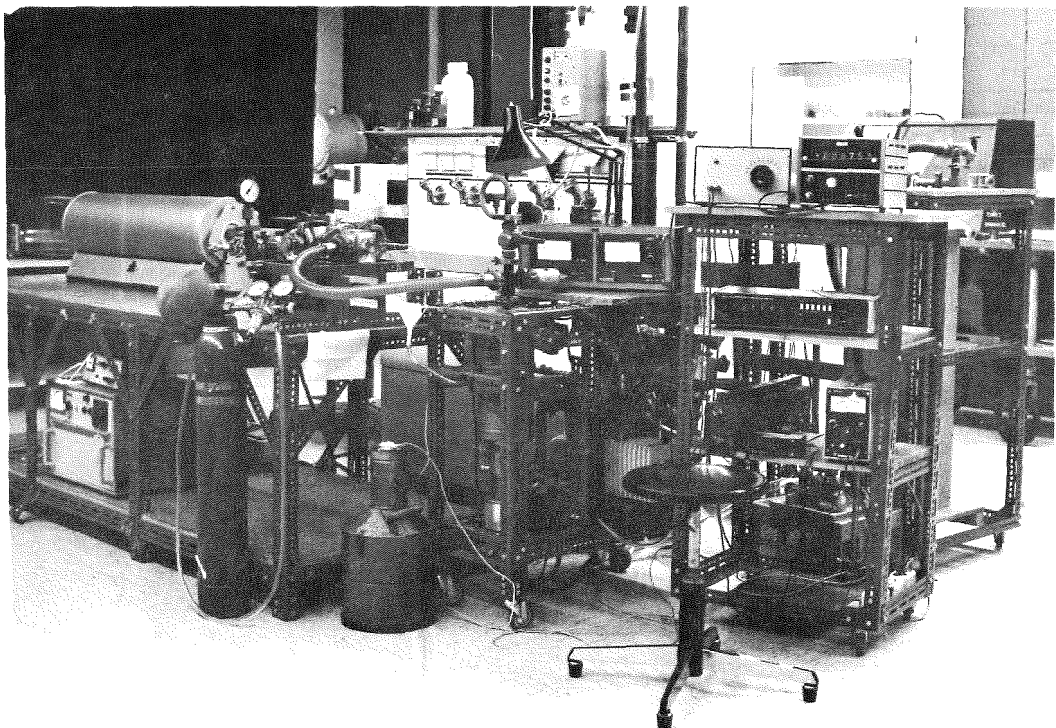


Abb 6.1 : Widerstand als Funktion der Temperatur für Reinstkupfer



6.5: Versuchsaufbau zur Widerstandsmessung

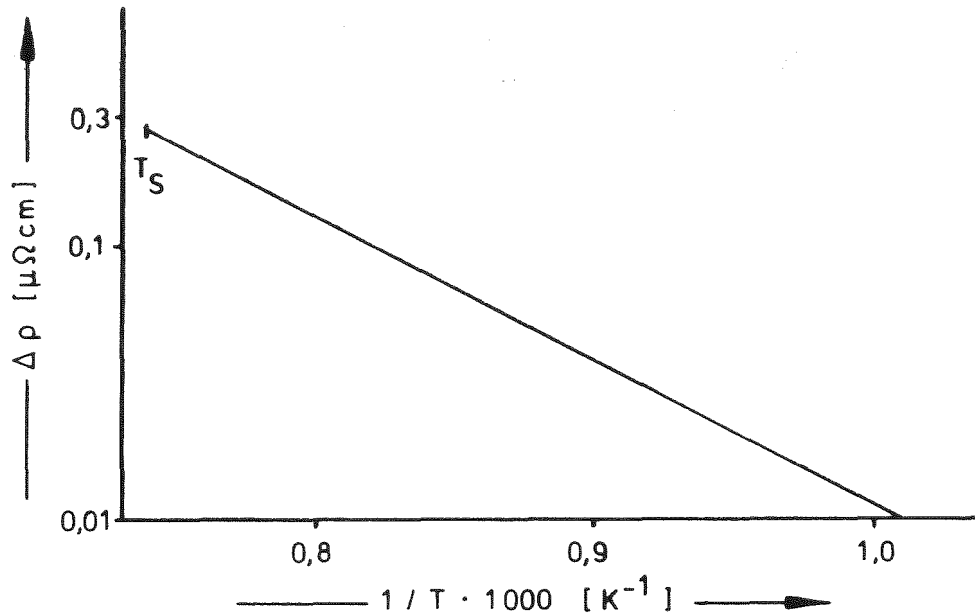


Abb. 9.18: Leerstellenanteil des elektrischen Widerstandes für Reinstkupfer

Mit der Leerstellenkonzentration $c_v^F = \frac{N_v^F}{N_0} \sim e^{-\frac{E_F}{kT}}$ (E_F = Bildungsenergie für Leerstellen) erhält man somit:

$$\Delta \rho \sim e^{-\frac{E_F}{kT}} \quad \text{q. e. d.}$$

Erhält das Material Fremdatome, dann führen diese Verunreinigungen im Bereich der Raumtemperatur zu einer beträchtlichen Abweichung der $\ln\left(\frac{\rho}{T}\right)$ -Kurve vom linearen Verlauf. Bei Existenz einer positiven Bindungsenergie zwischen Leerstellen und Fremdatomen muß weiterhin im oberen Temperaturbereich unterschieden werden zwischen vorübergehend gefangenen (c_v^T) und freien (c_v^F) Leerstellen.

Für nicht zu hohe Fremdatomkonzentrationen ($c_s \leq 1 \text{ at\%}$) betragen diese Konzentrationen:

$$c_v^T = 12 c_s e^{-\frac{E_F - E_B}{kT}} \quad \text{bzw.} \quad c_v^F = (1 - 12 c_s) e^{-\frac{E_F}{kT}}.$$

Sind P^F bzw P^T die Proportionalitätskonstanten für die Widerstandsbeiträge der freien bzw. gefangenen Leerstellen, ergibt sich der Gesamtbeitrag der Leerstellen zu:

$$\Delta S_{imp}(c_s) = (1 - 12c_s) P^F e^{-\frac{E_F}{kT}} + 12c_s P^T e^{-\frac{E_F - E_B}{kT}}$$

Der Vergleich mit dem reinen Metall $\Delta S_{pure} = P^F e^{-\frac{E_F}{kT}}$ ergibt:

$$F_1 = \frac{\Delta S_{imp}}{\Delta S_{pure}} - 1 + 12c_s = 12c_s \frac{P^T}{P^F} e^{\frac{E_B}{kT}}$$

Trägt man wie im Falle des Reinstmaterials den linken Teil der Gleichung auf über $\frac{1}{T}$, erhält man aus der Steigung der so erhaltenen Geraden die gesuchte Bindungsenergie zwischen Leerstellen und Fremdatomen.

Sind für einen Legierungstyp zwei Konzentrationen an gelösten Fremdatomen verfügbar, deren Widerstandsgerade eine Extrapolation des linearen Anteils bis zum Schmelzpunkt erlaubt, kann aus dem Vergleich der entsprechenden Arrheniusdiagramme die Bildungsenergie ermittelt werden.

Aus dem Verhältnis $\frac{\Delta S_2(T) - \Delta S_1(T)}{\Delta S_1(T)}$ erhält man durch Umformen die Gleichung:

$$F_2 = \frac{(1 - 12c_{s1}) \left(\frac{\Delta S_2}{\Delta S_1} - 1 \right) + 12(c_{s2} - c_{s1})}{c_{s2} - \frac{\Delta S_2}{\Delta S_1} c_{s1}}$$

Auch hier ist die Bindungsenergie wieder direkt aus der Steigung der Geraden ablesbar. Ascoli gibt bei einer optimalen Versuchsdurchführung für die Bindungsenergie einen Fehler von ± 0.05 eV an.

6.2 Experimentelle Durchführung

Gemessen wurde der elektrische Widerstand als Funktion der Temperatur von ausgeglühten (2 Stunden bei 750°C) Folienstreifen aus Reinstkupfer bzw. Kupferlegierungen. Die Abmessungen der Folienstreifen betragen ca $0.1 \times 2 \times 60$ mm.

Die Proben sind U-förmig auf einem keramischen Probenhalter angeordnet, um Spannungen unter Wärmeausdehnung und den Einfluß von Temperaturgradienten möglichst gering zu halten:

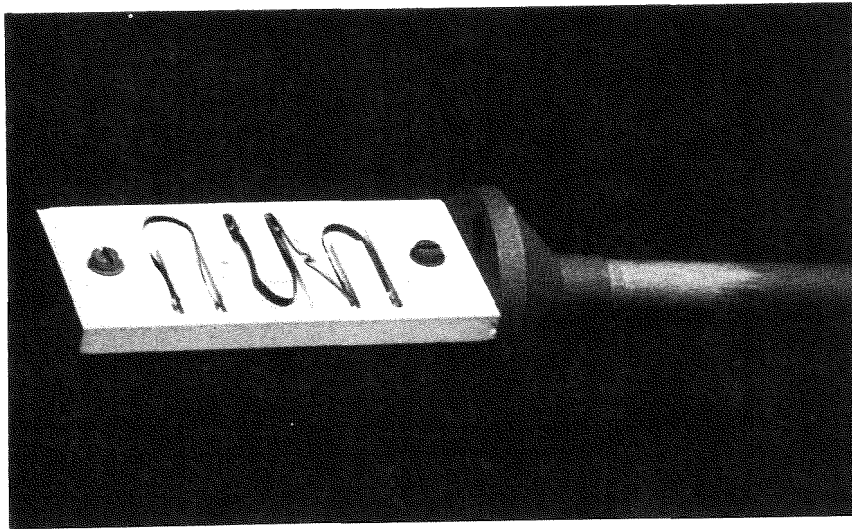


Abb. 6.3: Probenhalter

Die Drahtanschlüsse wurden plasmageschweißt ohne Verwendung eines Fremdlotes, um unnötige Thermospannungen zu vermeiden.

Aus dem gleichen Grunde waren auch alle Klemm- und Steckverbindungen im Messkreis aus Kupferkontakten hergestellt.

Abb 6.4 zeigt das Blockschaltbild für den gesamten Versuchsaufbau. Die Temperatur wurde über ein Mantelthermoelement gemessen, die Meßspitze ist in unmittelbarer Nähe der Probe angeordnet. Die Absolutgenauigkeit der Temperaturmessung beträgt $\pm 3^{\circ}\text{C}$, Temperaturänderungen werden auf $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ genau angezeigt.

Bei allen Messreihen wurde mit einer Konstantstromquelle von 0.5 A gearbeitet; für jeden Messpunkt wurden beide Stromrichtungen erfaßt, um den Restanteil an Thermospannungen zu eliminieren. Der Spannungsabfall an den einzelnen Proben wurde mit einem integrierenden Digitalvoltmeter "Prema 5020" gemessen, die Auflösung im verwendeten Messbereich beträgt $1 \mu\text{V}$, die Messgrößen lagen zwischen 1000 bis $10000 \mu\text{V}$. Die Proben wurden unter einer hochreinen Argonatmosphäre aufgeheizt, um die Sublimation möglichst gering zu halten. Der Glühofen wurde schrittweise um jeweils ca. 40°C hochgeheizt, vor jeder Messung wurde gewartet, bis Temperatur- und Spannungsanzeige konstante Werte erreichten.

Abb 6.5 zeigt ein Foto des gesamten Versuchsaufbaues.

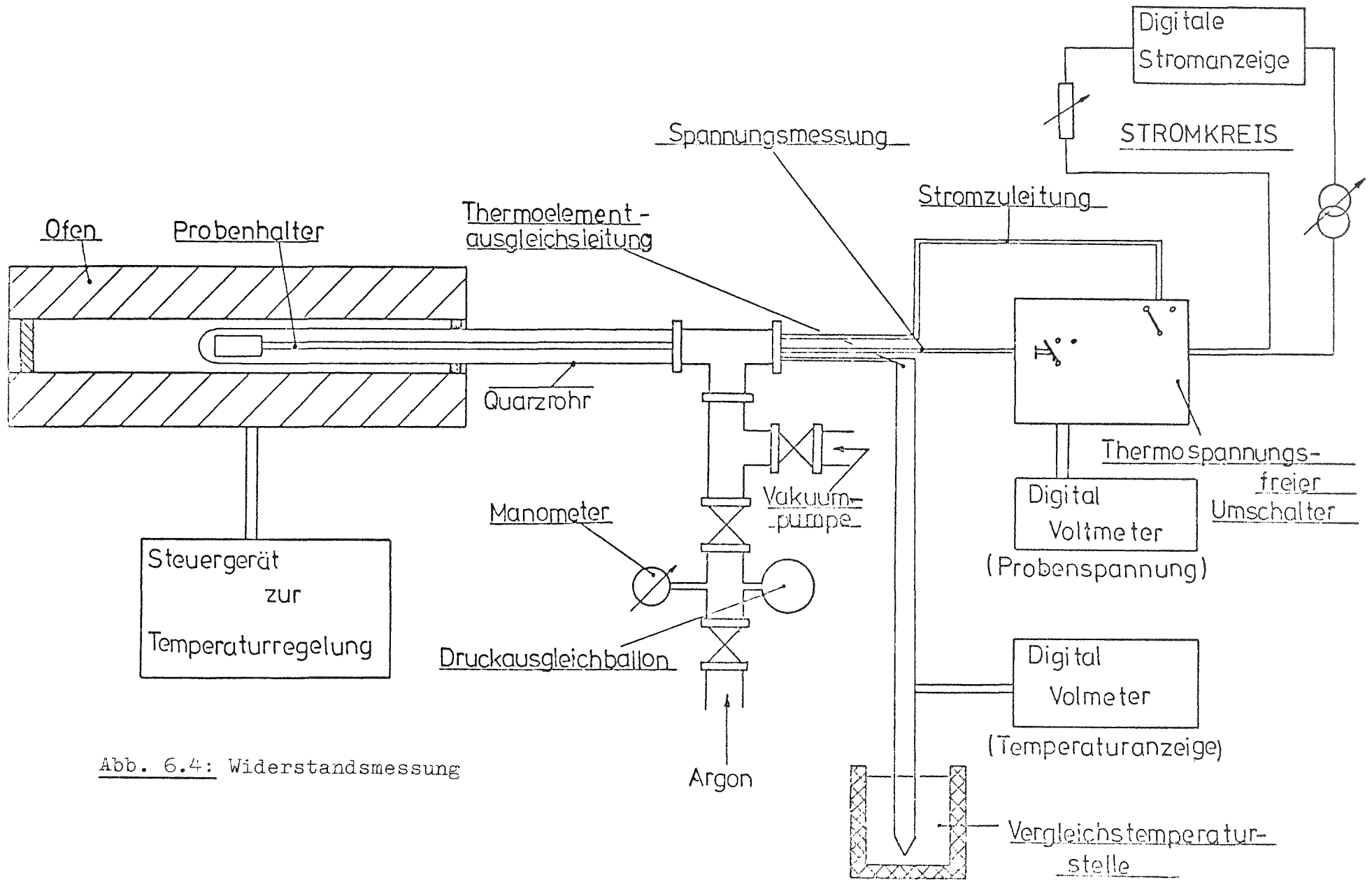


Abb. 6.4: Widerstandsmessung

6.3) Auswertung und Diskussion

Die Abbildungen 6.6 bis 6.9 enthalten die experimentell ermittelten Funktionen des Widerstandes über der Temperatur für Reinstkupfer und die einzelnen Legierungen. Die Kurven wurden bezüglich der Wärmeausdehnung nicht korrigiert, da diese Korrektur im Vergleich mit anderen Fehlerquellen nur unwesentlich in das Ergebnis für die Bindungsenergie eingeht. Die Messpunkte zeigen sehr geringe Schwankungen; die Absolutwerte sind allerdings nur ungenau bestimmbar, da die Dickenbestimmung der Folie stark in das Ergebnis eingeht; ein Messfehler von 0.01 mm verschiebt die $\ln \frac{\rho}{T}$ -Kurven um mehr als 0.05. Dieser Fehler wirkt sich jedoch bei der Differenzbestimmung im oberen Teil der Kurve nicht störend aus. Die Widerstandskurve für Reinstkupfer und für die niedrig legierten Werkstoffe ($c_s \approx 0.1$ at%) zeigen einen deutlich linearen Verlauf im mittleren Temperaturbereich, während der lineare Anteil bei den höher legierten Stoffen ($c_s \approx 0.5$ at%) im Falle des Cu/Pd II und Cu/Au II der lineare Bereich schon wesentlich kürzer ist. Bei den Legierungen Cu/Mg II und Cu/In II ist der Einfluß der Fremdatome bereits so groß, daß die Kurven nicht mehr auszuwerten sind.

Nicht erklärt werden konnte für die beiden letztgenannten Legierungen der leichte Abfall der Widerstandskurve vor Erreichen des Schmelzpunktes.

Die Abbildungen 6.6 bis 6.9 enthalten jeweils das den einzelnen Legierungen zugehörige, aus der Extrapolation des linearen Anteils gewonnene Arrhenius-Diagramm.

Die Bildungsenergie für Leerstellen in Kupfer erhält man aus der Steigung des Diagramms 6.2 zu $E_F = 1.05 \pm 0.05$ eV, sie ist damit in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen anderer Autoren: Tabelle 6.1

Autor	E_F
Huntington and Seitz	1 - 1.2 eV
Fumi	0.9 eV
Seeger and Bross	0.81 eV
Seeger and Mann	1.0 eV

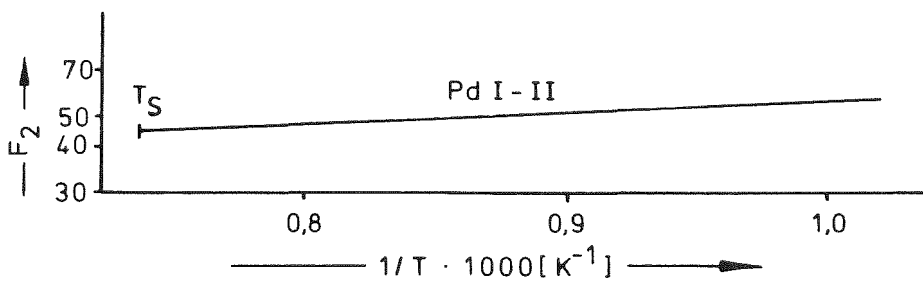
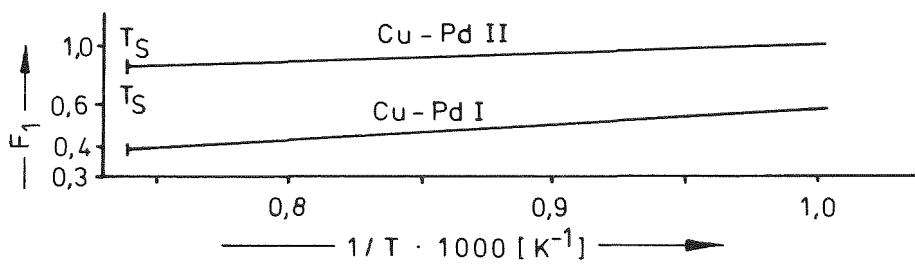
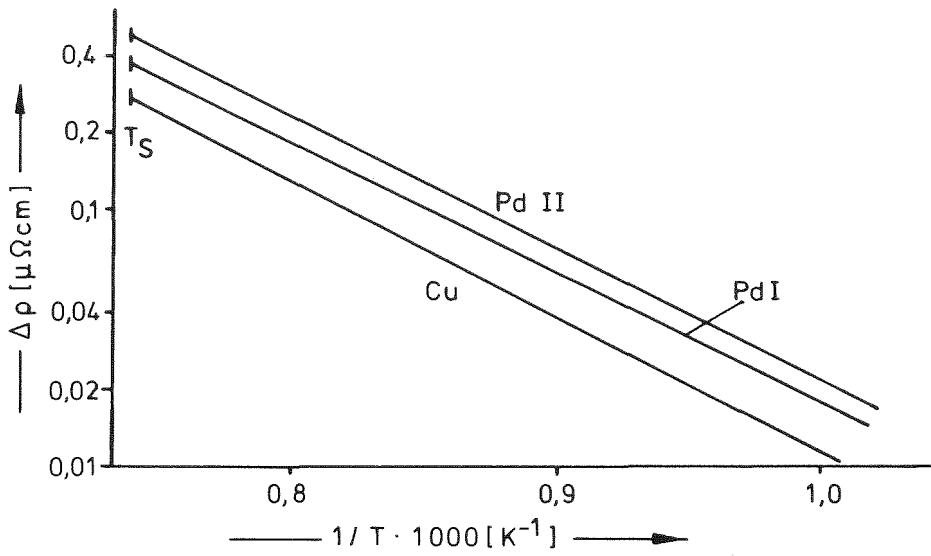
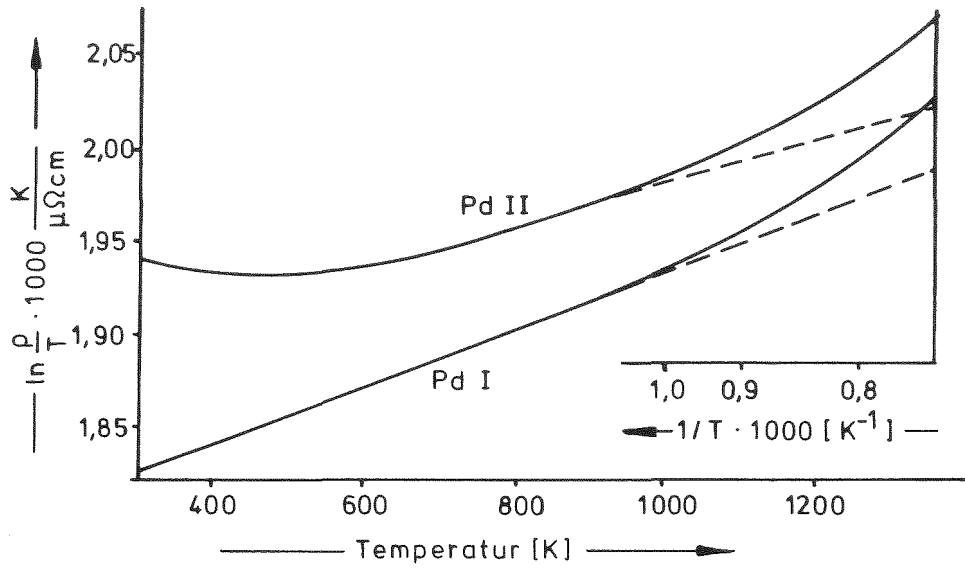


Abb. 6.6 : Ergebnisse der Widerstandsmessung für Kupfer - Palladium

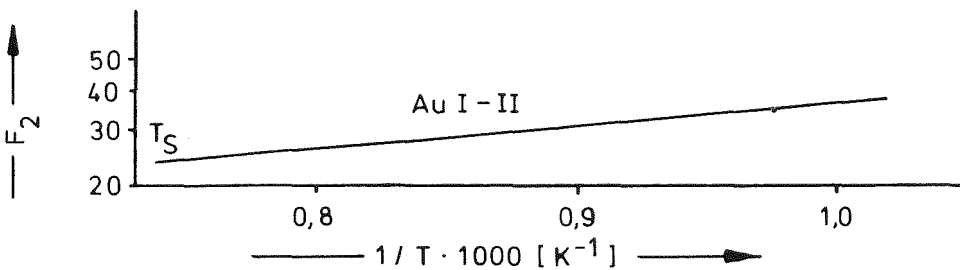
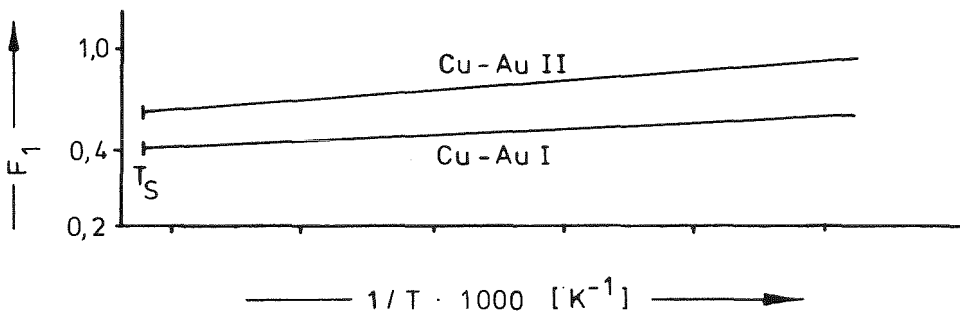
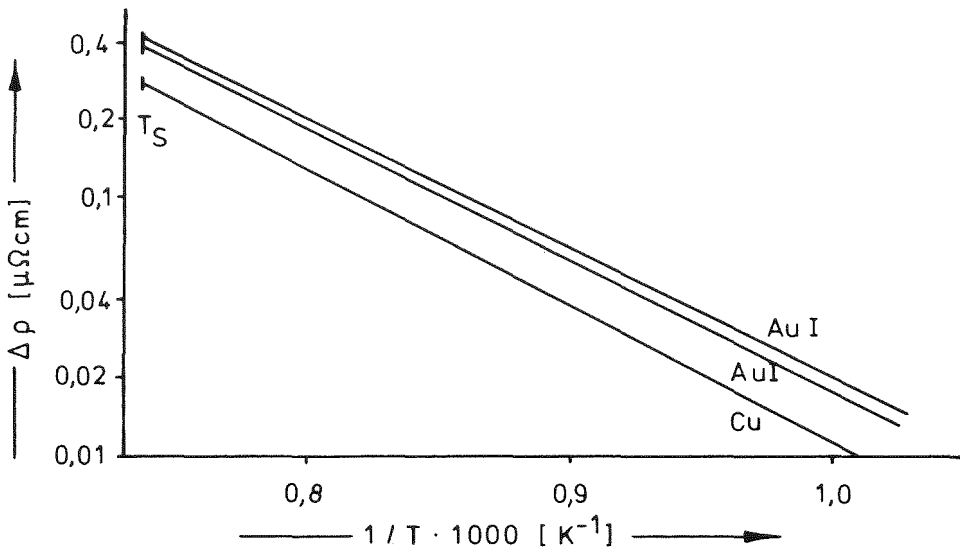
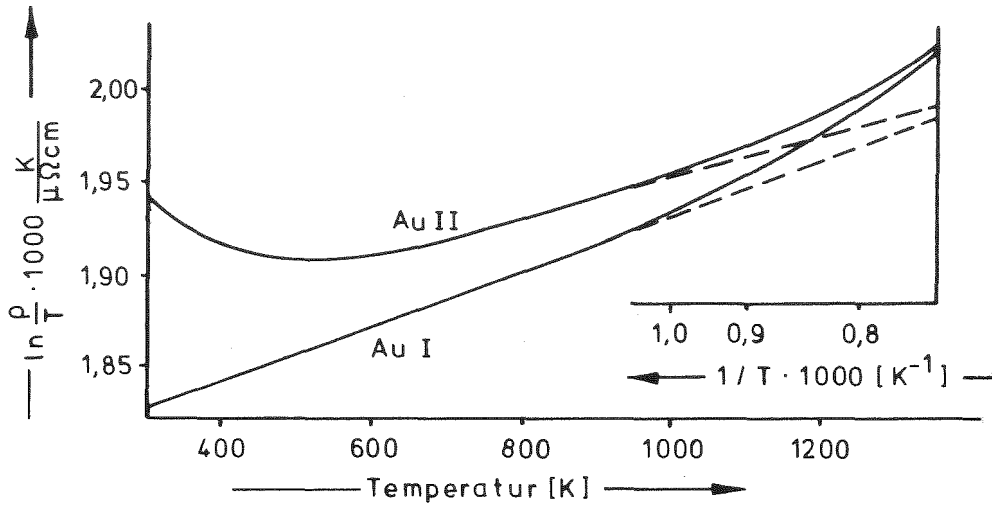


Abb. 6.7 : Ergebnisse der Widerstandsmessung für Kupfer - Gold

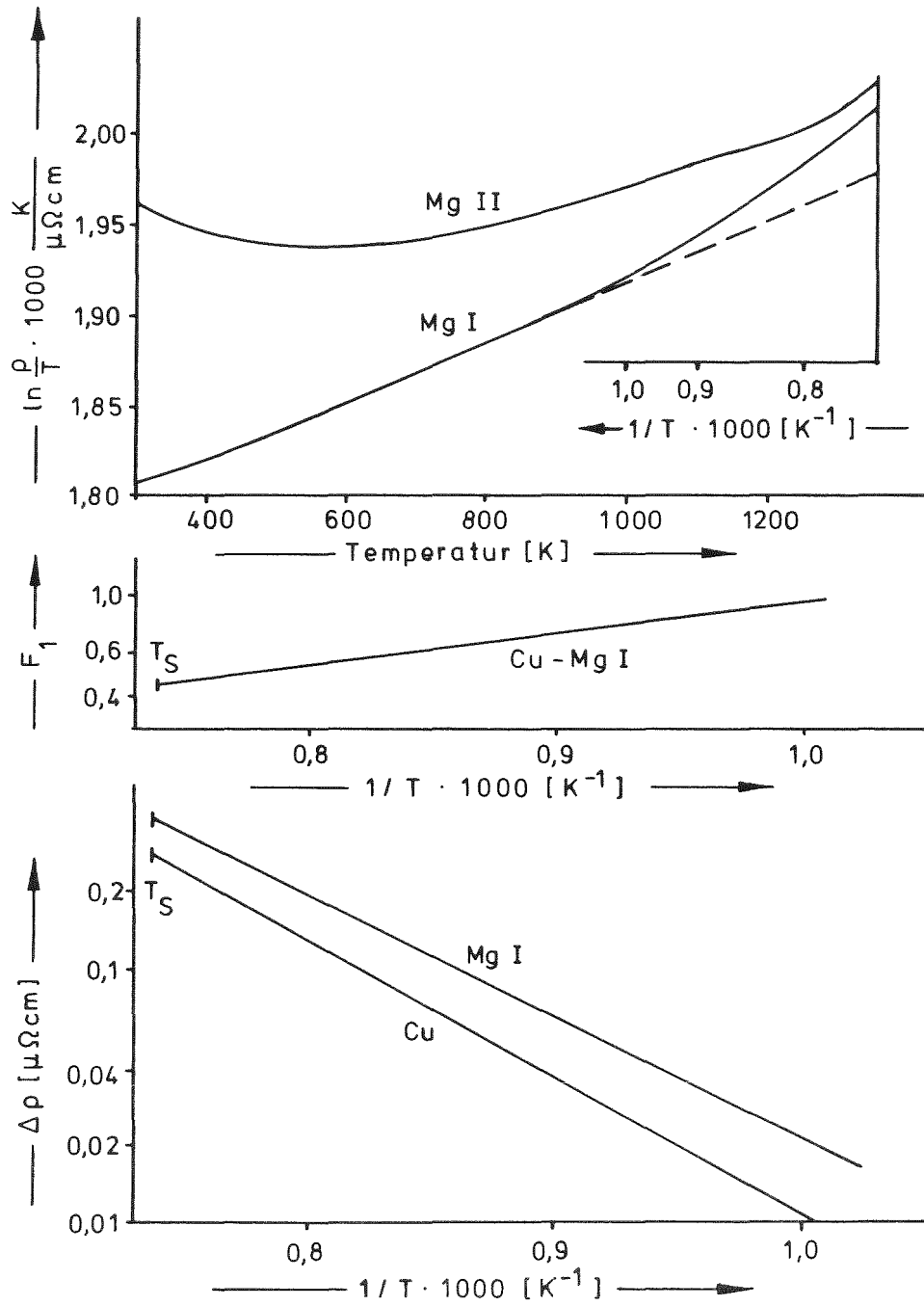


Abb. 6.8 : Ergebnisse der Widerstandsmessung für Kupfer - Magnesium

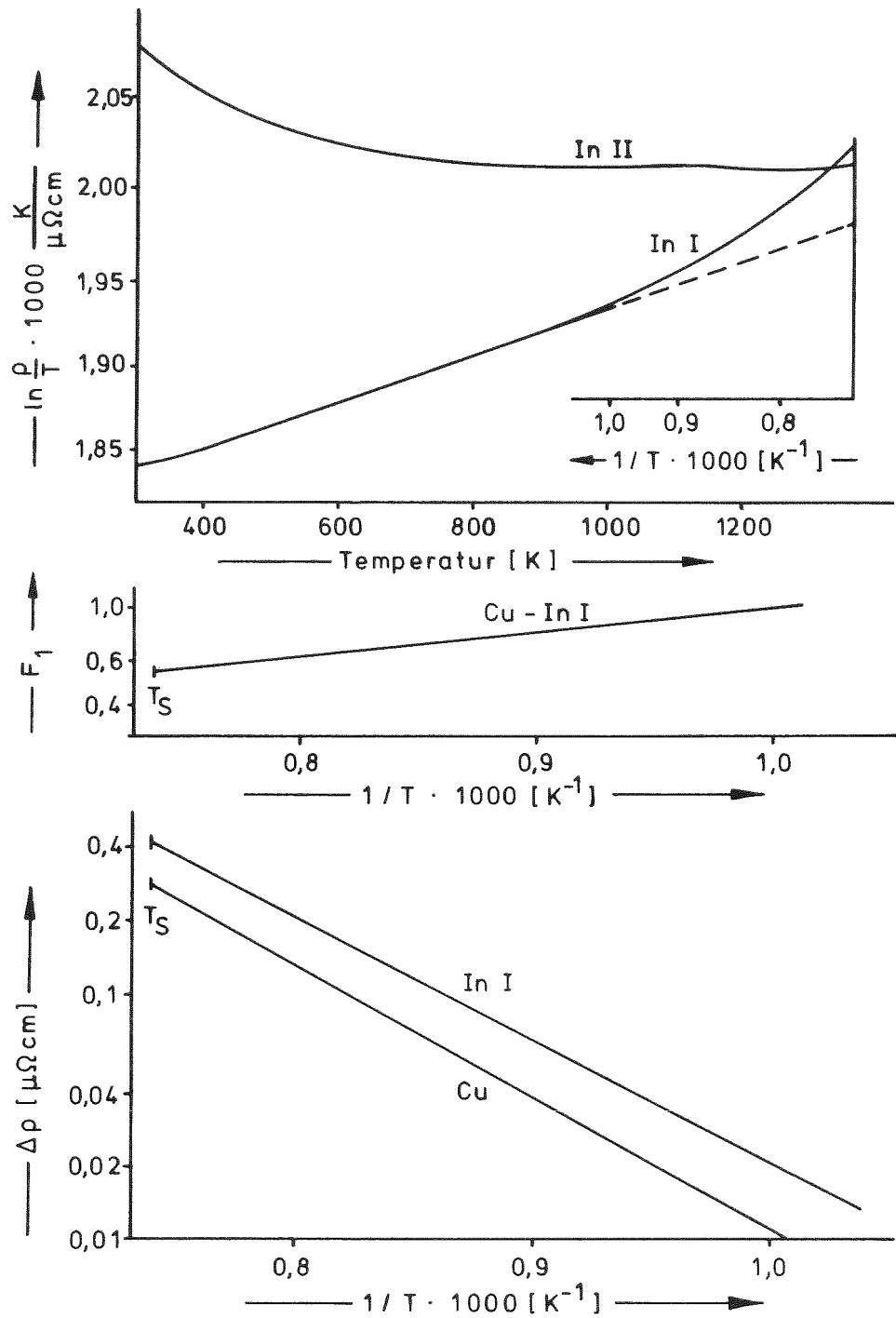


Abb. 6.9 : Ergebnisse der Widerstandsmessung für Kupfer - Indium

Eine weitere Kontrolle der Genauigkeit des Verfahrens läßt sich aus der Steigung der Geraden ableiten: Die Theorie des harmonischen Oszillators für den Beitrag des Gitterwiderstandes führt im fcc - Gitter auf folgenden Ausdruck:

$$\frac{d}{dT} \left(\ln \frac{\rho_0}{T} \right) = 2 \alpha \gamma$$

mit α als Wärmeausdehnungszahl und γ als Grüneisenparameter. Die Steigung der Widerstandsgeraden für Reinstkupfer ergibt einen Wert von $1.95 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (hierbei wurde der Effekt der Wärmeausdehnung korrigiert) und liegt damit in guter Übereinstimmung mit anderen Autoren:

1.82 /28 /, 1.90 /29 /, 2.00 /30 /, 2.10 /31 /, 2.10 /32 /,

Die Bindungsenergie zwischen Leerstellen und Fremdatomen ergibt sich aus der Steigung in den Abbildungen 6.6 bis 6.9, die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt:

Legierung	Kombination		I - II	Mittelwert
	I- Cu-reinst	II- Cu-reinst		
Cu - Pd	0.12	0.11	0.09	0.11 ± 0.07
Cu - Au	0.10	0.14	0.13	0.12 ± 0.07
Cu - Mg	0.24	- -	- -	0.24 ± 0.07
Cu - In	0.20	- -	- -	0.20 ± 0.07

Tabelle 6.2 Zusammenstellung der Bindungsenergie zwischen Gitterleerstellen und Fremdatomen für die untersuchten Legierungen.

Die relativ große Fehlertoleranz von $\pm 0.07 \text{ eV}$ ergibt sich vor allem aus dem Fehler bei der Extrapolation des linearen Anteils: schon eine geringe Drehung der Geraden bewirkt eine merkliche Änderung der Bindungsenergie; die Unsicherheit ist vor allem bei den höher legierten Werkstoffen Cu/Pd II und Cu/Au II störend. Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar. Um eine bessere Genauigkeit zu erzielen, müßte jede Messreihe mehrmals aufgenommen und ausgewertet werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Ergebnisse im Rahmen der Genauigkeit einen Anstieg der Bindungsenergie mit größer werdendem Fremdatomdurchmesser voraussagen. Daß dieser Anstieg wie vermutet linear verläuft, kann in Folge der großen Fehlerbalken nicht bewiesen werden: Abb 6.10

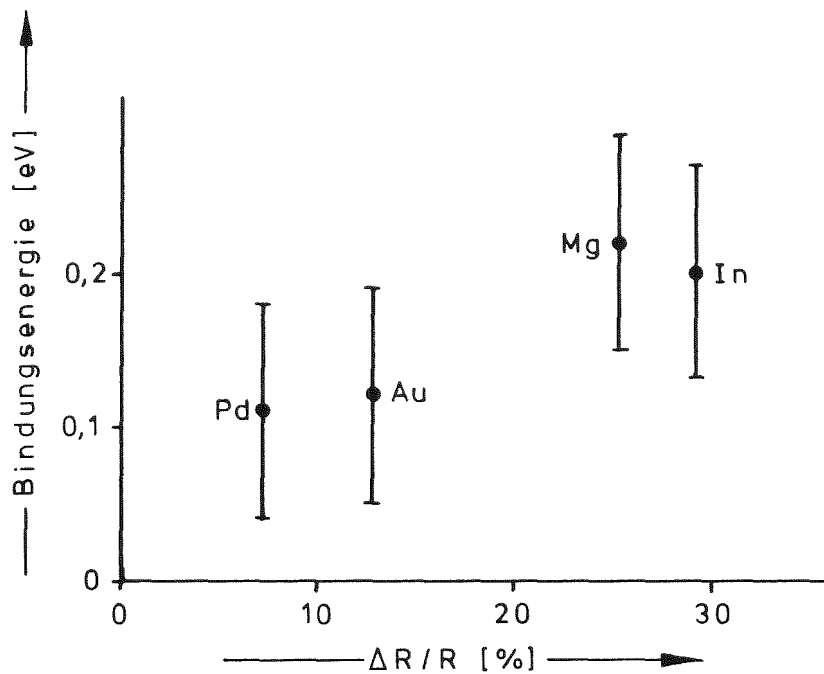


Abb. 6.10 : Bindungsenergie zwischen gelösten Fremdatomen und Leerstellen als Funktion des Durchmesserverhältnisses

7.) Übersicht über das durchgeführte Bestrahlungsprogramm

In ersten Versuchen wurden Reinstkupferproben untersucht, die bereits vor der Bestrahlung beidseitig bis zur elektronenmikroskopischen Durchstrahlbarkeit abgedünnt wurden.

Diese Bestrahlungen dienten lediglich dazu, mit möglichst wenig Aufwand die geeigneten Bestrahlungsparameter zu finden (Temperatur, Dosis, Beschleunigungsspannung u.s.w.).

Der Vorteil dieser Methode lag in der Vermeidung von Ausschuß. Es wurden nur Proben bestrahlt, bei denen die Präparation zu einem befriedigenden Ergebnis geführt hat (die Ausschußquote zu Beginn der Versuche lag bei 1 : 10).

Dieses Verfahren ist zwar mit weniger Aufwand verbunden als die in Kap. 4.2 beschriebene Back - thinning - Methode, kann jedoch nur qualitative Ergebnisse bringen, da sie mit zwei wesentlichen Nachteilen verbunden ist.

- 1.) Die zwei Oberflächen der verhältnismäßig dünnen Schicht (Größenordnung 1 000 Å) führen dazu, daß ein großer Teil der Leerstellen zur Oberfläche diffundiert und damit für die Porenbildung verloren geht.
- 2.) Die örtliche Aufheizung der Folie durch den Ionenstrahl ist unkontrollierbar; damit ist die in der geschädigten Zone vorliegende Temperatur nur näherungsweise bestimmt.

Nach diesen Vorversuchen wurde schließlich das in den Abbildungen 7.1 und 7.2 in Temperatur - Dosis - Feldern dargestellte Bestrahlungsprogramm zusammengestellt.

Wichtigstes Ziel der Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Legierungsbestandteile, über 90% der Bestrahlung dienten deshalb zur Auffüllung des Parameterfeldes der Abb. 7.1.

Um die erwartete Temperaturverschiebung bei den Legierungen gegenüber Reinstkupfer (Kap. 2.2) möglichst genau zu erfassen, wurde eine relativ enge Temperaturabstufung von 20 - 25°C gewählt, der untersuchte Temperaturbereich liegt zwischen 400 und 600°C.

Um den Ausheilprozess von bereits bestrahlten Poren zu unterdrücken, wurde die Bestrahlungstemperatur während einer Charge von Probe zu Probe um jeweils $3 - 10^{\circ}\text{C}$ gesenkt. Als mittlere Bestrahlungsdosis wurde $\varnothing \cdot t = 3 \cdot 10^{16}$ Ionen/cm² gewählt, also die Dosis, ab der unter den in Kap. 5 beschriebenen Voraussetzungen keine Erhöhung der Porenbildung mehr auftritt. Zur Überprüfung dieser Voraussage wurde eine wesentlich höhere obere Bestrahlungsdosis von 10^{17} Ionen/cm² gewählt. Durch die untere Dosis von 10^{16} Ionen/cm² wird der untersuchte Dosisbereich auf eine Zehnerpotenz ausgedehnt. Mit den 9 verschiedenen Materialien (Reinstkupfer und vier verschiedene Legierungen mit jeweils zwei Konzentrationen) ergeben sich damit ca. 90 verschiedene Messpunkte. Um die Dosisabhängigkeit klar herauszustellen, wurden im vermuteten Schwellmaximum bei ca. 500°C für Reinstkupfer, Cu - Pd II und Cu - Mg II weitere Zwischenabstufungen in der Dosis gewählt.

Die der Abb. 7.2 entsprechenden Bestrahlungen bei einer Strahlstromdichte von $1^{\mu\text{A}}/\text{cm}^2$ dienen der Überprüfung des Einflusses der Defekterzeugungsrate auf die Porenbildung bei gleichen Bestrahlungszeiten und zum Nachweis der Temperaturverschiebung bei Änderung der Defekterzeugungsrate.

Da diese Messungen für das eigentliche Ziel der Arbeit nicht wesentlich sind, wurden nur drei repräsentative Materialien bestrahlt und eine relativ grobe Temperaturabstufung gewählt.

Um auszuschließen, daß Temperatur und Strahlstromdichte in den untersuchten Bereichen einen unzulässig großen Einfluß auf die Sputterrate haben, wurde ein relativ einfaches Verfahren entwickelt, das es gestattet, den Sputterprozess unter verschiedenen Bestrahlungsbedingungen zu vergleichen und bei entsprechendem messtechnischem Aufwand auch qualitativ auszuwerten.

Die Sputterwirkung wurde untersucht bei Raumtemperatur und bei 500°C ; in beiden Fällen wurde mit zwei verschiedenen Strahlströmen bei jeweils gleicher Bestrahlungsdosis gearbeitet.

Insgesamt wurden 23 Chargen mit jeweils 24 Targets bestrahlt, ca 75 %, also etwa 400 der bestrahlten Proben, waren auswertbar.

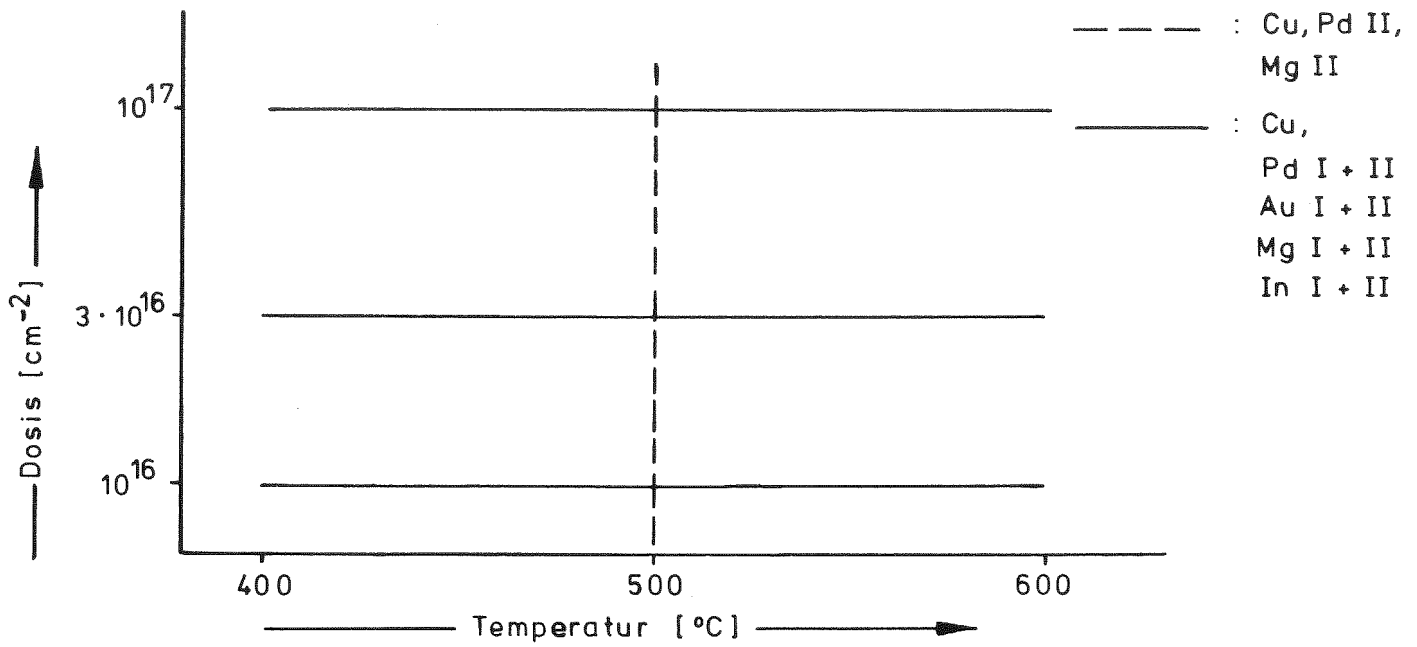


Abb. 7.1: Bestrahlungsparameter bei einer Strahlstromdichte von $10 \mu\text{A cm}^{-2}$

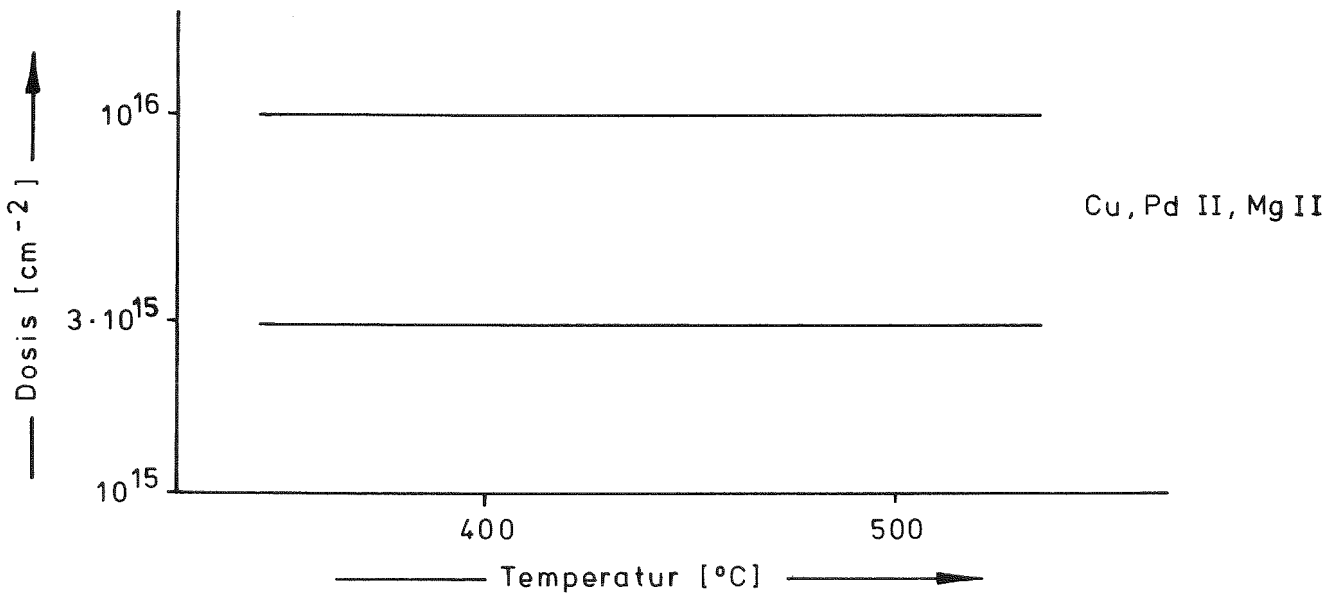


Abb. 7.2: Bestrahlungsparameter bei einer Strahlstromdichte von $1 \mu\text{A cm}^{-2}$

8.) Auswertung der bestrahlten Proben

8.1 Elektronenmikroskopische Auswertung

Der größte Teil der elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde am Elmiskop I der Firma Siemens durchgeführt. Auf die speziellen Techniken bei der Abbildung von Poren wird hier nicht weiter eingegangen; ein guter Übersichtsartikel von Rühle zu diesem Thema ist in / 33 / zu finden.

Das verwendete Mikroskop war eines der ersten produzierten Geräte dieser Serie. Nachteilig ist die etwas geringe Strahlstromspannung von 100 kV, die in Kupfer nur die Durchstrahlung von Schichtdicken bis maximal 2 000 Å erlaubte.

Oft waren Belichtungszeiten von über 10 Sekunden notwendig, die schon bei geringfügigen Verschiebungen der Abbildung zu unscharfen Bildern führte.

Die Untersuchungen wurden weiterhin durch das Fehlen einer geeigneten Kühlvorrichtung erschwert, nach längerer Beobachtung einer Stelle führte die örtliche Aufheizung der Probe zu einer "Kontamination" des Bildes. Als Standardvergrößerungen wurden vor allem die Originalvergrößerungen 20 000 und 40 000 gewählt, in Sonderfällen wurde auch mit Originalvergrößerungen von 4 000 und 60 000 gearbeitet (Übersichtsaufnahmen bzw. kleine Poren). Etwa 75 % aller Aufnahmen wurden mit Rollfilmnegativmaterial (Panatomic X) aufgenommen, für qualitativ hochwertigere Aufnahmen wurde mit Plattennegativmaterial gearbeitet. Die Aufnahme von Stereo- und Beugungsaufnahmen ist am Elmiskop I mit großen Schwierigkeiten verbunden. Entsprechende Aufnahmen wurden deshalb an einem japanischen Gerät im Institut für Materialforschung des Kernforschungszentrums Karlsruhe gemacht (JEOL 200 A), das mit Goniometerkopf und Kühlvorrichtung ausgestattet ist.

8.2 Zusammenstellung typischer Porenbilder für die wichtigsten Parameter

Insgesamt wurden ca. 1 500 Bilder aufgenommen. Etwa die Hälfte dieser Aufnahmen wurde nachvergrößert und statistisch ausgewertet. An dieser Stelle sollen nur wenige Abbildungen gezeigt werden, die vor allem den Temperatureffekt und den Einfluß der gelösten Fremdatome verdeutlichen.

Die Abbildungen 8.1 bis 8.3 zeigen das Wachsen des mittleren Durchmessers mit der Temperatur bei gleichzeitiger Abnahme der Porendichte in Reinstkupfer, die Bestrahlungsdosis beträgt in allen Fällen 160 dpa (theoretischer Wert ohne Berücksichtigung der Sputterrate).

Auf den Abbildungen 8.4 bis 8.6 wird der Einfluß gelöster Fremdatome deutlich. Die Bestrahlungstemperatur entspricht jeweils etwa dem Schwellmaximum, die Bestrahlungsdosis beträgt in allen Fällen 160 dpa. Bei 400°C Bestrahlungstemperatur und einer Defekterzeugungsrate von 0.1 dpa/s wurden in Reinstkupfer keine Poren entdeckt, lediglich eine deutlich ausgeprägte Versetzungsstruktur: Abb. 8.7.

Die Aufnahmen a und b stammen von der gleichen Probe in verschiedenen Körnern mit unterschiedlicher kristallografischer Achse. Die Ursache für das unterschiedliche Erscheinungsbild sind die verschiedenen Richtungen der Versetzungslinien zur Bildebene. Auf Abb. 8.8 ist die typische Verbindung zwischen Versetzungen und Poren zu erkennen, die in allen Temperaturbereichen beobachtet wird (siehe auch Abb. 8.1)

Die Bestimmung der Versetzungsdichte als Funktion der Temperatur wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt, sie ist besonders zeitaufwendig; zu jeder ausgewerteten Aufnahme muß durch eine Beugungsaufnahme die entsprechende kristallografische Achse bestimmt werden.

In Abb. 8.9 wird der Einfluß der Korngrenze als Leerstellen-senke demonstriert, in der Nähe der Korngrenzen ist die Porenbildung deutlich geringer.

Die Abbildungen 8.10 bis 8.12 sollen auf die in Kupfer besonders oft beobachteten Inhomogenitäten in der Porenbildung hinweisen. Die Porenschlangen in Abb. 8.10 kommen vermutlich durch bevorzugte Porenbildung entlang Versetzungslinien zustande.

Abb 8.11 zeigt die Schwierigkeiten, die inhomogene Porenbilder bei der statistischen Auswertung bereiten: Die großen Porendurchmesser im rechten unteren Teil des Bildes entsprechen der typischen Porenverteilung für diese Probe. Auf diese Weise kommen oft überraschende Schwankungen bei den ausgewerteten Messpunkten zustande.

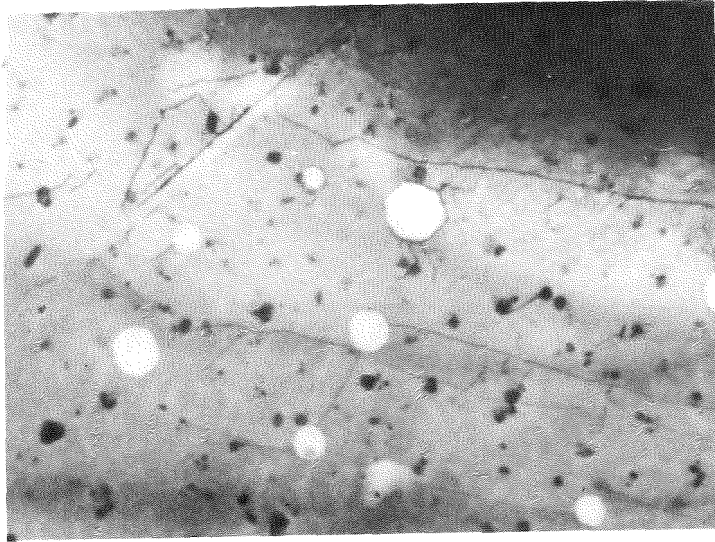


Abb. 8.1: Kupfer, 160 dpa, 600°C

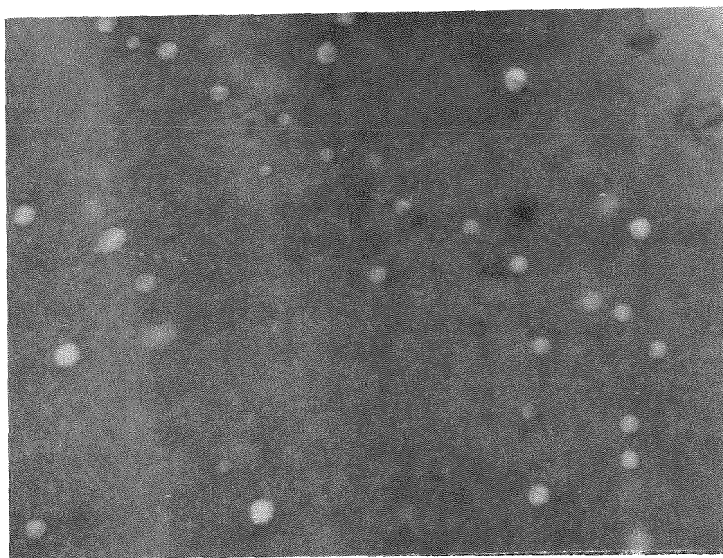


Abb. 8.2: Kupfer, 160 dpa, 500°C

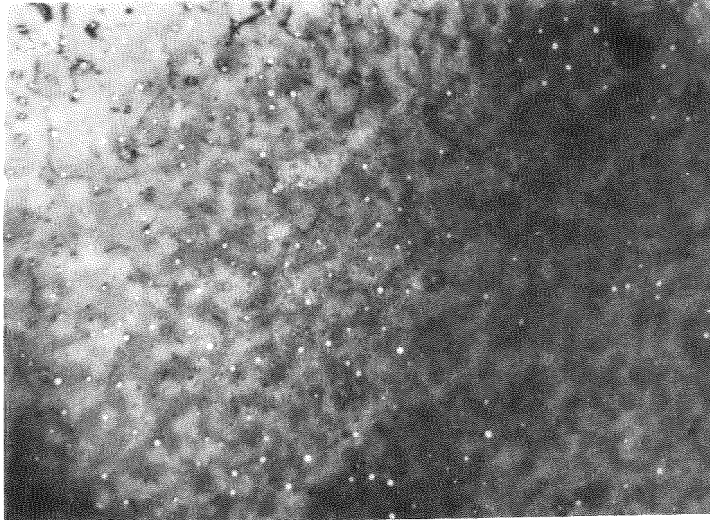


Abb. 8.3: Kupfer, 160 dpa, 425°C

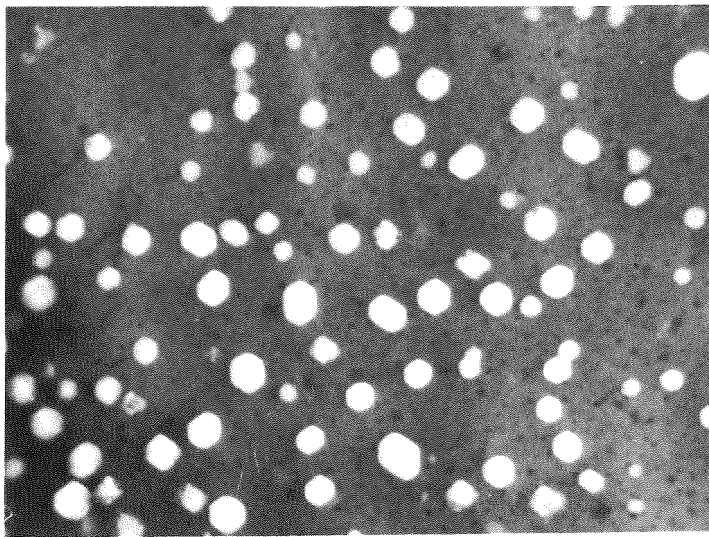


Abb. 8.4: Cu - Au II, 160 dpa, 530°C

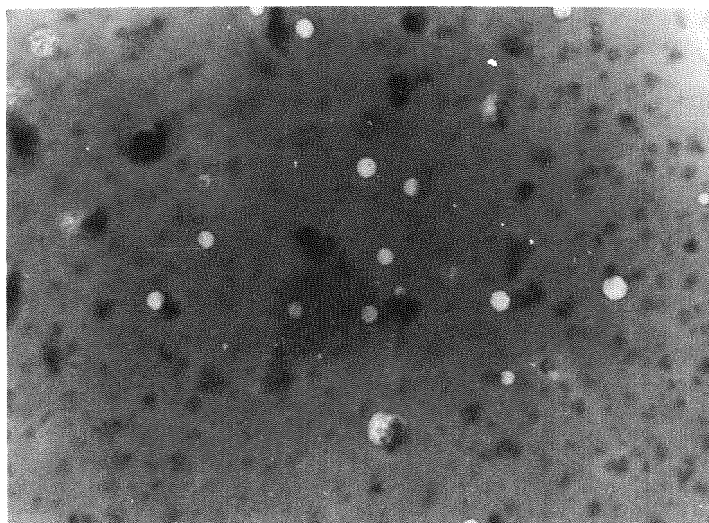


Abb. 8.5: Kupfer, 160 dpa, 510 C

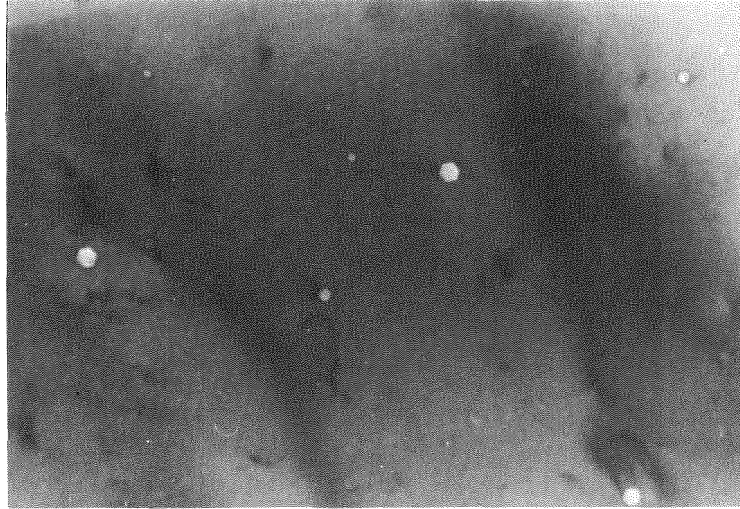


Abb. 8.6: Cu - In II 160 dpa, 480°C

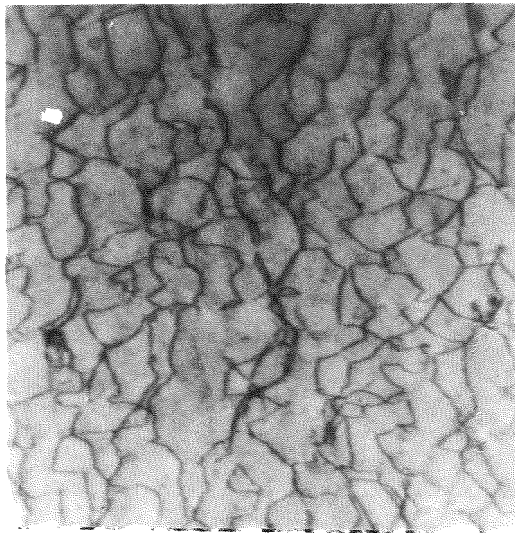


Abb. 8.7a: Kupfer, 160 dpa, 400°C

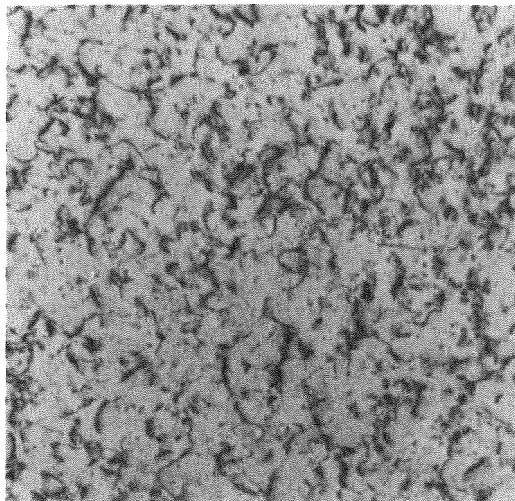


Abb. 8.7 b: Kupfer, 160 dpa, 400 C

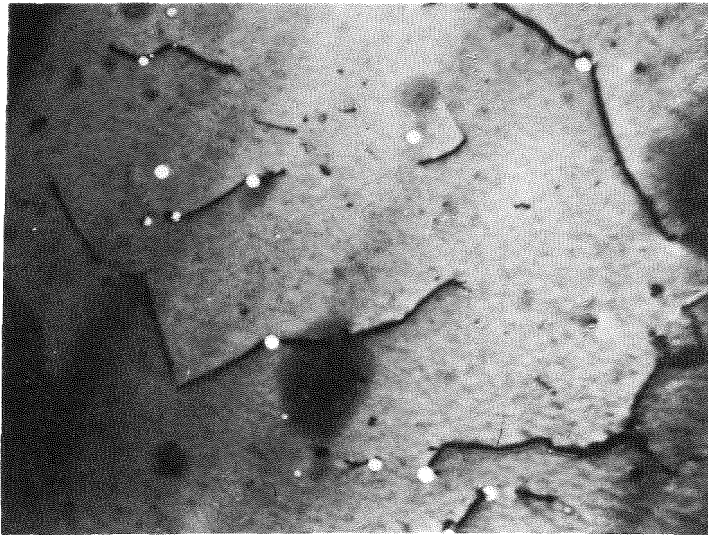


Abb. 8.8: Kupfer 50 dpa, 500 °C

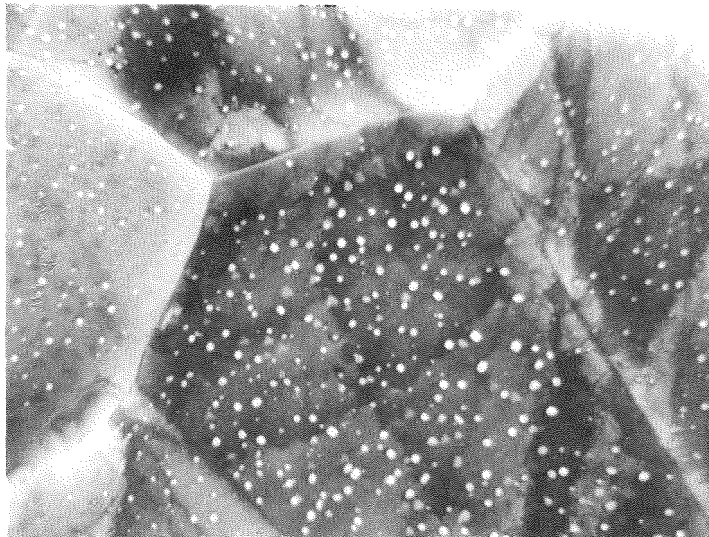


Abb. 8.9: Cu - Pd II 160 dpa, 500°C

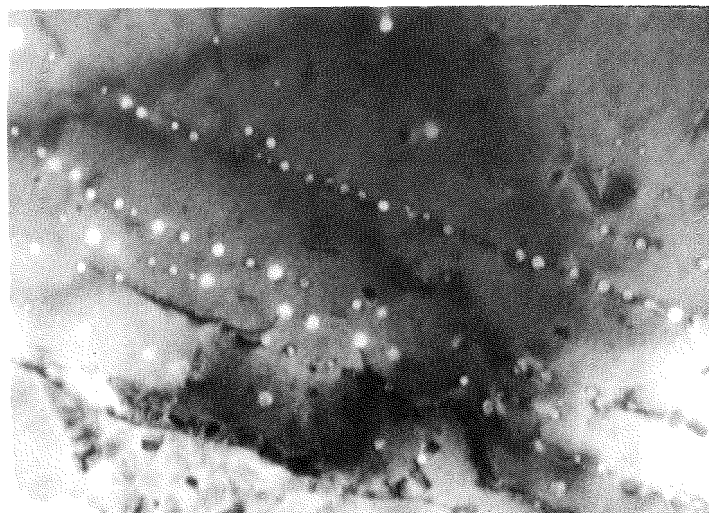


Abb. 8.10: Cu - In I 160 dpa, 500°C

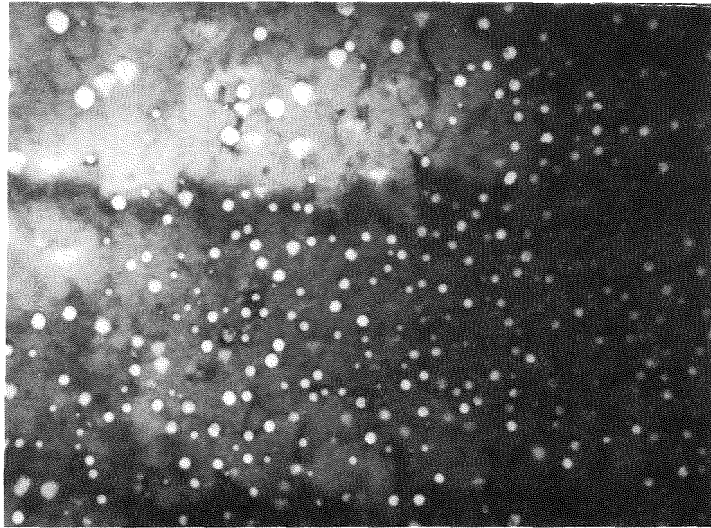


Abb. 8.11: Cu - Pd II 160 dpa, 490°C

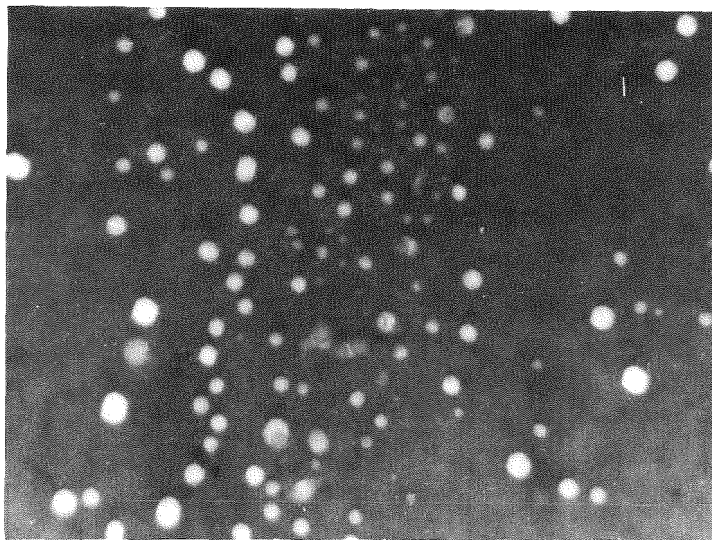


Abb. 8.12: Kupfer 160 dpa, 510°C

8.3 Stereoauswertung zur Bestimmung der Porenschichtdicke

Zur quantitativen Bestimmung des Volumenschwellens und der Porendichte ist die Bestimmung der Dicke der porengeschädigten Zone notwendig. Eine mögliche Methode, die Schichtdicke angenähert zu bestimmen, besteht in der Ermittlung der Zahl der angeätzten Poren pro Flächeneinheit. Unter der Voraussetzung homogener Porenverteilung über die gesamte Schicht läßt sich aus dem Vergleich der "Flächendichte" von angeätzten und unbeschädigten Poren über den mittleren Porendurchmesser eine Beziehung zur Schichtdicke herleiten.

Dieses Verfahren kann aber nur dann vernünftige Ergebnisse liefern, wenn genügend viel angeätzte Poren erkennbar sind und eine Verwechslung mit etwaigen Ätzgruben ausgeschlossen ist. Ein genaueres, allerdings auch wesentlich aufwendigeres Verfahren besteht in der Aufnahme von Stereobildern.

Zu diesem Zweck wird die Probe im Strahlengang des Elektronenmikroskopes zwischen zwei Aufnahmen um einen Winkel von etwa 5° gekippt. Aus der Parallaxe zwischen markanten Punkten in verschiedenen Schichttiefen (z.B. Poren, kontaminierte oder angeätzte Oberflächen) läßt sich dann der senkrechte Abstand dieser Punkte ermitteln: /34/ und /35/:

$$\Delta h \approx \frac{p}{2 v_0 \sin \Theta}$$

Δh = Höhenunterschied zwischen zwei Punkten

p = Parallaxe zwischen den beiden Punkten

v_0 = Vergrößerung

Θ = halber Kippwinkel.

Die angegebene Beziehung gilt nur annähernd, Glieder höherer Ordnung werden vernachlässigt (Kippfehler und perspektivischer Fehler). Weitere instrumentelle Fehler (Kippwinkel, ungleiche Halbwinkel u.s.w.) und die Bestimmung der Parallaxe erhöhen die Messunsicherheit soweit, daß bestenfalls mit einer Messgenauigkeit von 30 % gerechnet werden kann.

Als Beispiel zeigt Abb.8.13 ein Stereopaar für Cu - Pd II.

Die in Kupfer gemessenen Schichtdicken liegen in der Größenordnung 1000 \AA .

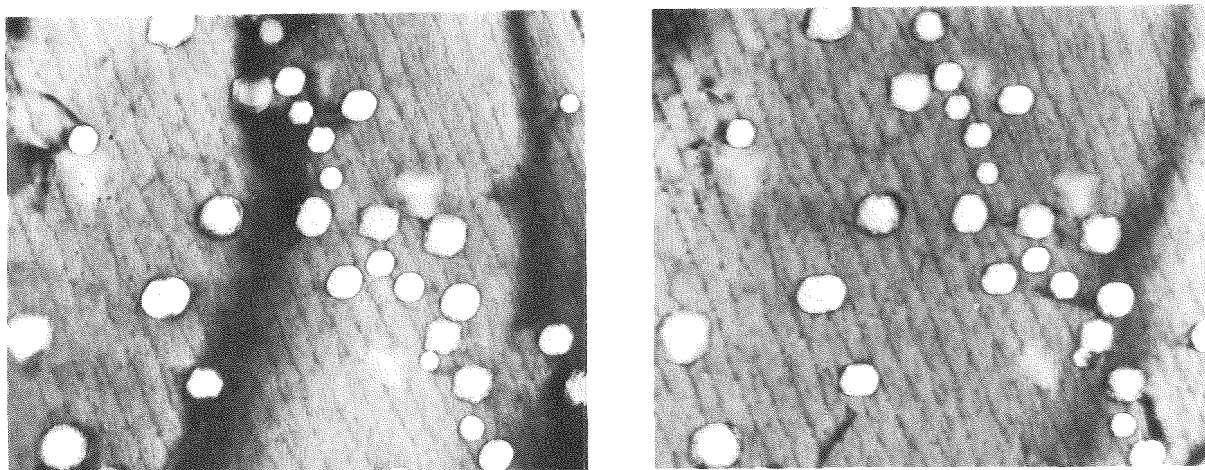


Abb. 8.13: Stereopaar für Cu - Pd II, 500°C, 160 dpa

8.4 Ausheilversuche

Ausheilprozesse (Schrumpfung von Poren durch Emission von Leerstellen) sind bei der statistischen Auswertung von Bestrahlungsversuchen von Bedeutung, da sie ein geringeres Volumenschwellen und eine wesentlich geringere Porendichte vortäuschen, als ohne Ausheilung vorhanden wäre.

Theoretische und experimentelle Arbeiten zu diesem Thema, die vor allem in Aluminium durchgeführt wurden, finden sich in /36/ und /37/.

In dieser Arbeit wurde ein Verfahren angewendet, daß den Ausheilprozess quantitativ ermittelt, ohne daß die Auswertung mit statistischen Unsicherheiten behaftet ist:

Eine Stelle der Probe mit möglichst starker Porenbildung wird fotografiert, die Umgebung wird skizziert, wobei möglichst viele markante Punkte registriert werden. Anschließend wird die Probe mit Probenhalter im Vakuum bei vorgegebener Temperatur und Zeit geglüht.

Beim Einsetzen des Probenhalters in das Mikroskop ist die Lage der Probe wieder die gleiche wie bei der ersten Aufnahme, andernfalls wäre ein Wiederfinden der fotografierten Stelle praktisch unmöglich.

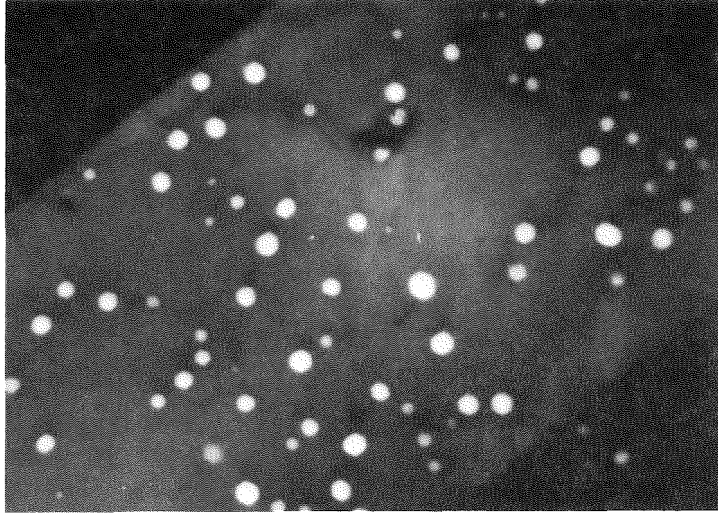


Abb. 8.14 a: Ausgangszustand

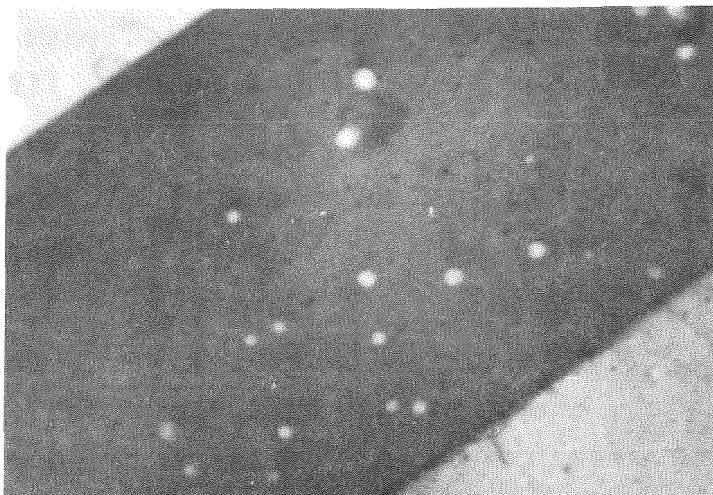


Abb. 8.15 b: Porenverteilung nach einstündigem Glühen bei 550°C

Die Abb. 8.14 zeigt ein Beispiel für ein so gewonnenes Bildpaar: Abb. 8.14 a vor dem Glühen, Abb. 8.14 b nach einstündigem Glühen bei 550°C . Die meisten Poren sind ausgeheilt, die nicht vollständig ausgeheilten bis auf wenige Ausnahmen geschrumpft. Insgesamt wurden vier solcher Bildpaare ausgewertet; das Ergebnis ist in Tabelle 8.1 zusammengefasst:

Ausgangszustand			nach einstündigem Glühen (550°C)		
$\frac{\Delta V}{V}$	ρ [cm^{-3}]	\bar{d} Å	$\frac{\Delta V}{V}$	ρ [cm^{-3}]	\bar{d} Å
4,2 %	10^{14}	880	0,7	$0,2 \cdot 10^{14}$	770

Tabelle 8.1: Ausheilversuch in Cu - Pd II

Der Ausheileffekt ist überraschend groß, sehr wahrscheinlich eine Folge der beiden dicht benachbarten Oberflächen: Die Senkenwirkung der Oberflächen bewirkt einen starken Gradienten der Leerstellenkonzentration im Bereich der Poren, der die Abwanderung von Leerstellen entsprechend begünstigt. Da die Proben bei der Bestrahlung noch nicht abgedünnt sind, dürfte der Ausheileffekt in der Abkühlphase nach erfolgter Bestrahlung wesentlich geringer sein.

8.5 Statistische Auswertung

Die Elektronenmikroskop - Aufnahmen wurden zur statistischen Auswertung auf $24 \times 30 \text{ cm}$ vergrößert. Bei der großen Menge der anfallenden Vergrößerungen hat sich das Positiv-Material "Ilfo - Speed" gut bewährt, das nur kurze Wässerungszeiten benötigt und ohne Verwendung einer Trockenpresse an der Luft trocknet. Verwendet wurden im allgemeinen die Papiergradationen Hart und Extrahart, um möglichst guten Kontrast der Grautöne zu erreichen. Die Vergrößerungen wurden ausge-

wertet an einem Teilchengrößen - Zählgerät der Firma Zeiss (TGZ 3). Bei diesem Zählgerät wird ein kreisrunder Leuchtfleck auf das Positiv projiziert, der Durchmesser des Leuchtflecks wird über eine Blende mit der Kontur des zu registrierenden Objektes auf gleichen Flächeninhalt abgestimmt. Nach erfolgtem Abgleich wird die gemessene Größe in einem der 48 Kanäle registriert. Der Abgleich ist natürlich um so ungenauer, je mehr die Form des Objektes von der Kreisform abweicht. Da im vorliegenden Fall die Porenquerschnitte meistens sechseckig vorlagen, ist der Fehler nicht sehr gravierend. Registriert wurden nur die Poren, die eine deutlich abgegrenzte Form aufwiesen, da die angeätzten Poren an der Oberfläche nicht mehr die ursprüngliche Größe haben und somit die Statistik der Porendurchmesser und des Volumenschwellens verfälschen. Alle Positive wurden soweit vergrößert, daß die Porendurchmesser im Bereich von 1.2 und 27.7 mm lagen. Das Zählgerät TGZ 3 erlaubt wahlweise eine lineare oder eine exponentielle Registrierung der Teilchengröße; da die Porendurchmesser eine vergleichsweise schmale Verteilung aufwiesen, wurde im linearen Bereich gearbeitet. Nach erfolgtem Zählvorgang wurden die Werte der einzelnen Zählkanäle notiert, zur Kontrolle wurde zusätzlich der Wert des Summenzählwerks eingetragen. Bei genügend großer Anzahl von Messwerten wurde ein annähernd gaussförmige Verteilung der Häufigkeiten gefunden. Die erhaltenen Werte wurden anschließend in einem Rechenprogramm weiter verarbeitet. Folgende Eingabewerte wurden eingelesen:

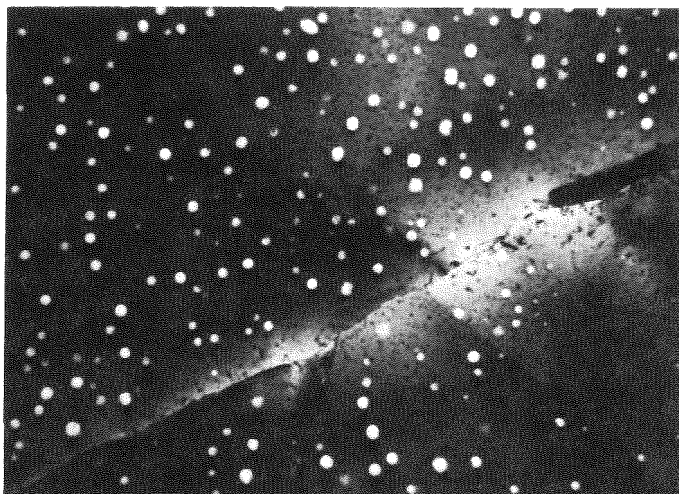
- 1.) 48 verschiedene fest vorgegebene Durchmesserintervalle.
- 2.) Die zugehörigen Häufigkeiten; bei gleichen Proben und gleichem Vergrößerungsmaßstab wurden die Ergebnisse mehrerer Vergrößerungen zusammengefaßt.
- 3.) Maße des ausgewerteten Positivs; falls das Positiv stellenweise nicht auswertbar war, wurden die Maße entsprechend korrigiert.
- 4.) Vergrößerungsfaktor.
- 5.) Dicke der geschädigten Schicht.

Berechnet und ausgedruckt wurden die Werte:

- 1.) Reale Durchmesser-Verteilung
- 2.) Reale Volumen-Verteilung
- 3.) Mittlerer realer Durchmesser (arithmetisches Mittel)
- 4.) Mittleres reales Volumen
- 5.) Volumenzuwachs in %
- 6.) Porendichte (Zahl der Poren pro cm^3)
- 7.) Streuung der Durchmesser-Verteilung
- 8.) Ausdruck eines Histogramms der Durchmesser-Verteilung.

Die errechneten Werte für Schwellrate und Porendichte waren nicht unmittelbar zu verwenden. Sie mußten auf Grund der besonders in Reinstkupfer und den Mg- und In- Kupferlegierungen stark ausgeprägten inhomogenen Porenbildung zunächst entsprechend der prozentualen Häufigkeit korrigiert werden. Dazu wurde bei der Aufnahme von Stellen mit überdurchschnittlicher Porendichte jeweils eine Prozentzahl notiert, die angab, welchen Anteil der örtlichen Porendichte in etwa dem mittleren Wert entspricht. D.h. war die örtliche Porendichte z.B. doppelt so groß wie der vermutliche Mittelwert, wurde der Wert 50% notiert und die berechnete Volumenschwellung $\frac{4}{3}$ und Porendichte ρ mit 0.5 multipliziert. Wegen der subjektiven Festlegung des typischen Prozentsatzes ist diese Methode natürlich mit unvermeidlichen Fehlern behaftet. Bei genügend großen Porendurchmessern wurde deshalb mit Übersichtsaufnahmen gearbeitet (etwa 2 - 4 000fache Originalvergrößerung). Da die Materialdichte bei derart geringen Vergrößerungen im Bildbereich große Unterscheidungen aufwies (Abb: 8.15), erforderte die Nachvergrößerung wegen den Helligkeitsschwankungen besondere Geschicklichkeit.

Die Ergebnisse der Auswertung für das gesamte Bestrahlungsprogramm sind in den Abbildungen 8.16 bis 8.28 zusammengefasst. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf eine tabellarische Zusammenstellung der etwa 140 Messpunkte verzichtet. In den Abbildungen 8.16 bis 8.24 sind der mittlere Porendurchmesser, das Volumenschwellen und die Porendichte als Funktion der Bestrahlungstemperatur für jeweils drei



Abb, 8.15: Übersichtsaufnahme

Bestrahlungsdosen aufgetragen. Der Temperaturbereich für Reinstkupfer, Cu - Pd II, Cu - Au II, Cu - Mg II und Cu - In II erstreckt sich von 400 bis 600 C, für die niedriglegierten Materialien Cu - Pd I, Cu - Au I, Cu - Mg I und Cu - In I liegen oberhalb 540°C keine Messpunkte vor.

Die Bestrahlungsergebnisse der Abbildungen 8.16 bis 8.24 gehören zu einer Strahlstromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, entsprechend 0.094 Verlagerungen pro Gitteratom und Sekunde (dpas).

Allgemein läßt sich sagen, daß die Messpunkte für den mittleren Porendurchmesser die geringsten Schwankungen aufweisen.

Dies ist zu erwarten, da hier in die Auswertung nur vergleichsweise unbedeutende Fehlerquellen eingehen. Die stärksten Schwankungen treten bei den geringen Dosiswerten von 16 dpa auf, dies ist wahrscheinlich auf die noch außerordentlich inhomogene Porenbildung zurückzuführen. Generell wurde in fast allen Fällen ein etwas überproportionaler Anstieg des mittleren Porendurchmessers über der Bestrahlungstemperatur gefunden; die größten beobachteten Porendurchmesser lagen über 1 500 Å.

Relativ starke Schwankungen der Messpunkte ergaben sich bei dem Volumenschwellen und der Porendichte. Hauptfehlerquellen sind die ungenaue Schichtdickenbestimmung und der Fehler bei der oben besprochenen Abschätzung der typischen Poren-

dichte. Der relativ niedrige Schwellwert von 0.5 - 0.6 % für Reinstkupfer im Schwellmaximum bei 160 dpa Schädigungsdosis läßt einen spürbaren Senkeneinfluß der Oberfläche vermuten, d.h. bei einer Erhöhung der Beschleunigungsspannung ist in allen Legierungen eine weitere Verstärkung des Volumenschwellens zu vermuten.

Die Abb. 8.25 dient zur Diskussion des Einflusses der Bestrahlungsdosis auf das Volumenschwellen im Bereich des Schwellmaximums bei 500°C. Für Reinstkupfer und alle untersuchten Legierungskombinationen sind die gemittelten Werte bei 16, 50 und 160 dpa eingetragen, weiterhin wurden die Kurven für Reinstkupfer, Cu - Pd II und Cu - Mg II auf weitere Messpunkte erweitert.

Die Abbildungen 8.26 und 8.27 zeigen die Ergebnisse für mittlere Porendurchmesser, Volumenschwellen und Porendichte für einen Strahlstrom von $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ entsprechend einer Defekterzeugungsrate von 0.0094 dpa für Reinstkupfer und Cu - Pd II.

Einen weiteren Zusammenhang mit der Bestrahlungstemperatur zeigt die Streuung des mittleren Porendurchmessers. In allen Fällen stieg die Streuung von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ bei niedrigen Bestrahlungstemperaturen auf etwa $5 \cdot 10^{-6}$ bei 600 °C. Zur Verdeutlichung dienen die beiden Histogramme der relativen Durchmesserhäufigkeit. Abb. 8.28.

Die wesentlichen Resultate aus den besprochenen Abbildungen sind in den Tabellen 8.2 und 8.3 übersichtlich zusammengestellt (Schwellmaximum, mittlerer Porendurchmesser, Porendichte und Bestrahlungstemperatur im Schwellmaximum).

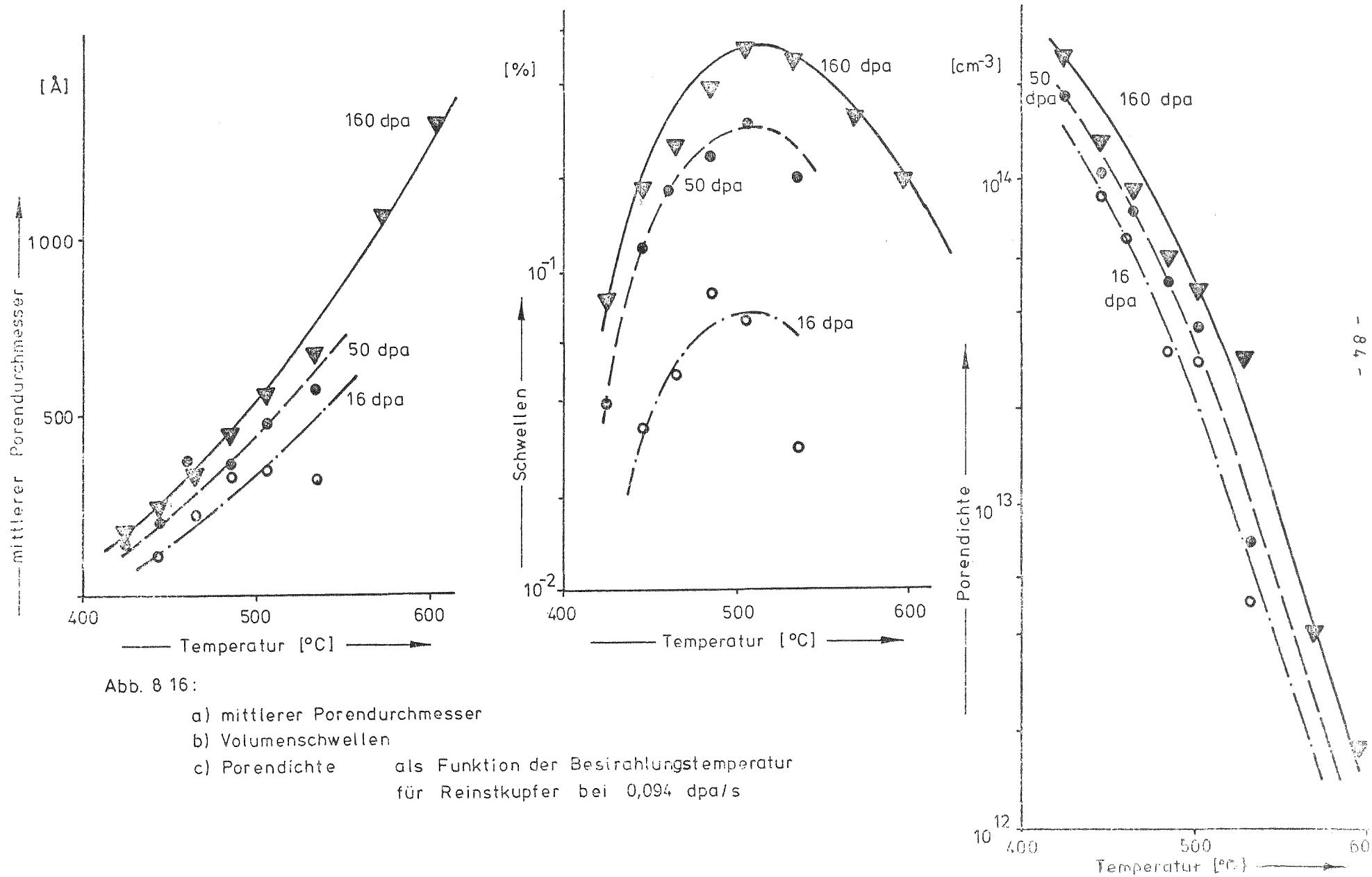


Abb. 8 16:

- a) mittlerer Porendurchmesser
 - b) Volumenschwellen
 - c) Porendichte
- als Funktion der Besirahlungstemperatur
für Reinstkupfer bei 0,094 dpa/s

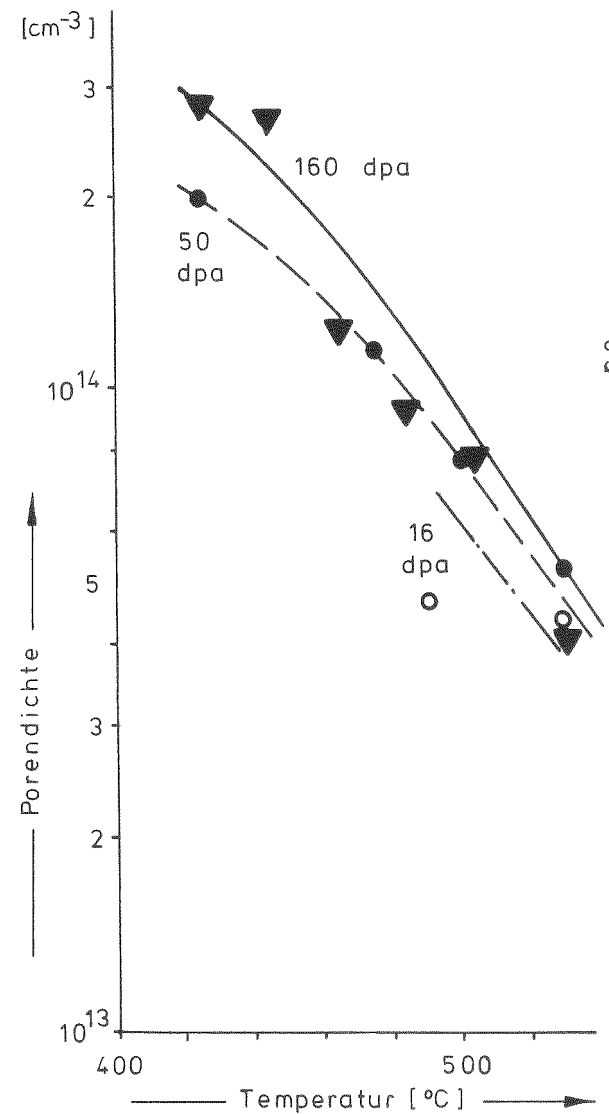
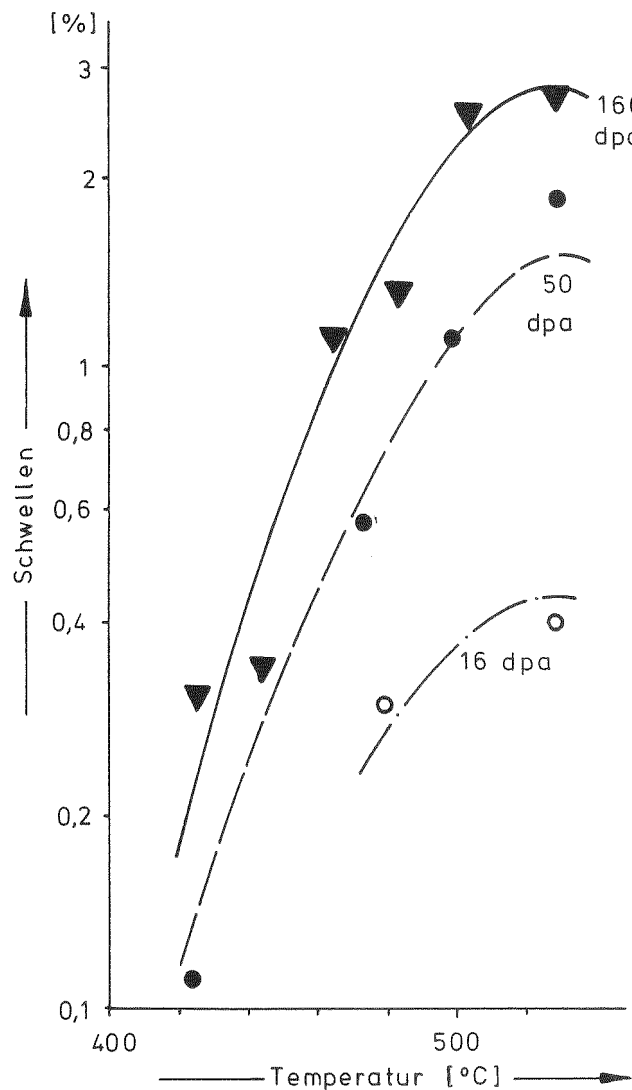
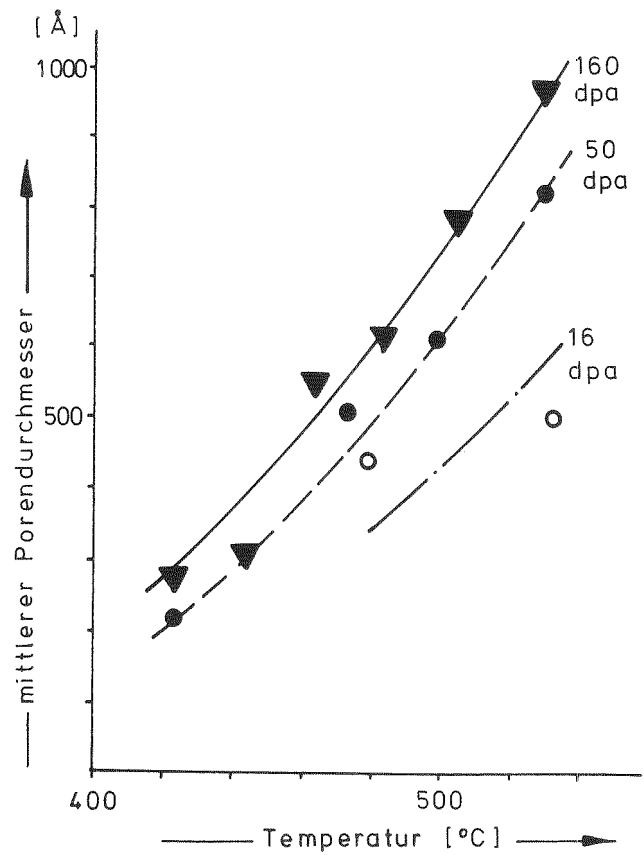


Abb. 8.17 :

- a) mittlerer Porendurchmesser
- b) Volumenschwellen
- c) Porendichte

als Funktion der Bestrahlungstemperatur für Cu - Pd I bei 0,094 dpa/s

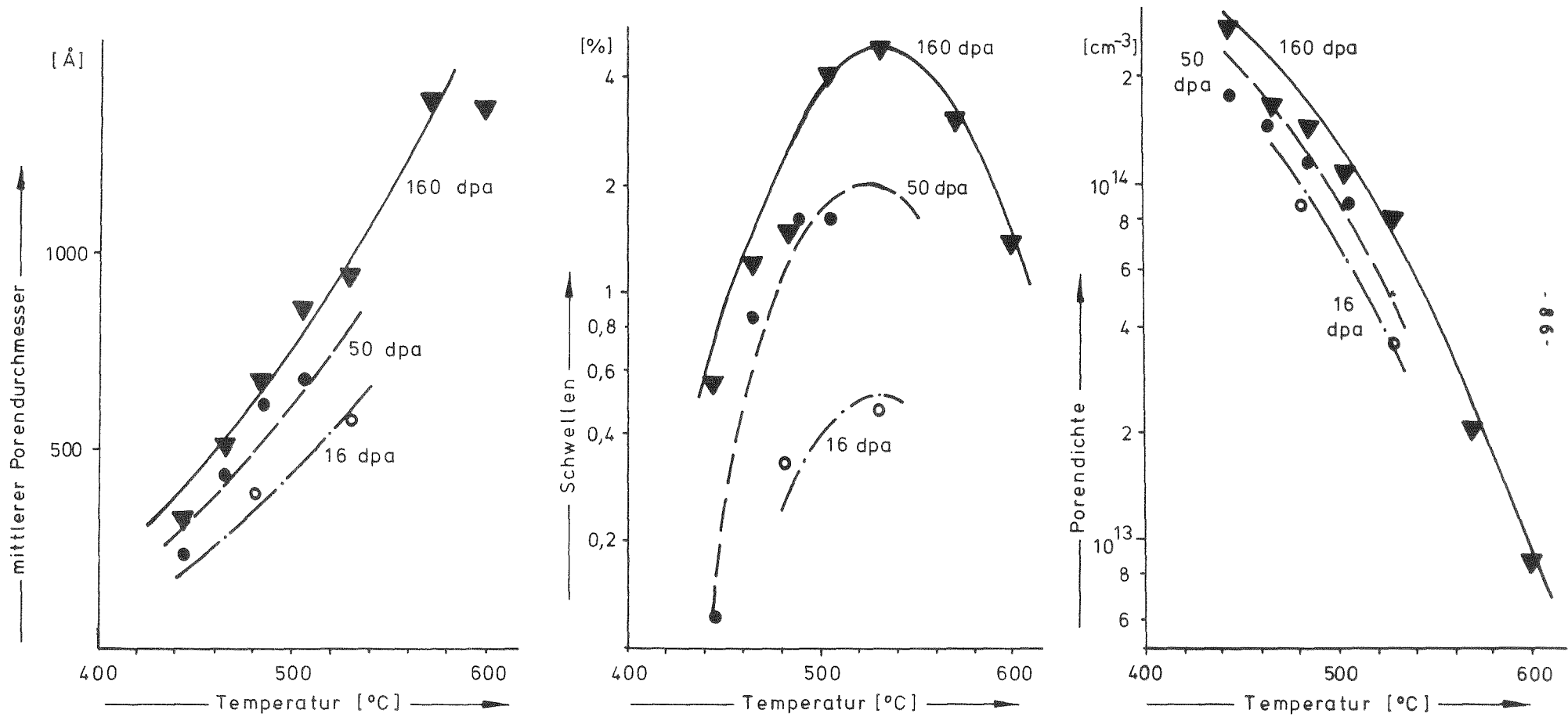


Abb. 8.18:

- a) mittlerer Porendurchmesser
- b) Volumenschwellen
- c) Porendichte

als Funktion der Bestrahlungstemperatur in Cu-Pd II bei 0,094 dpa/s

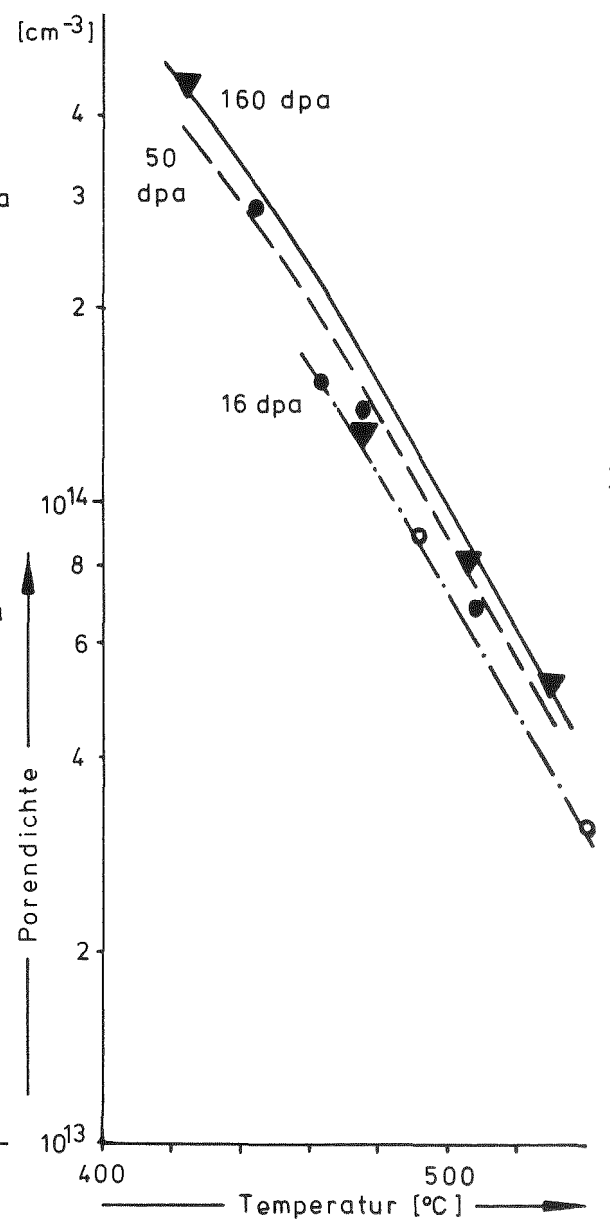
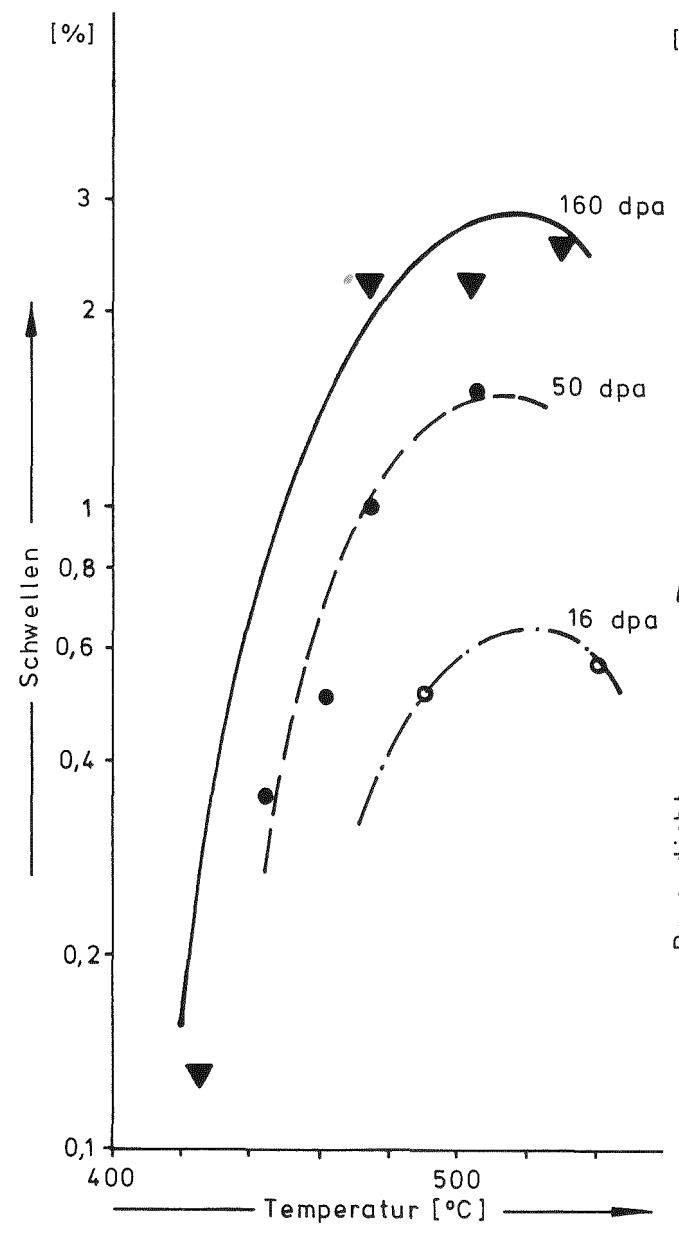
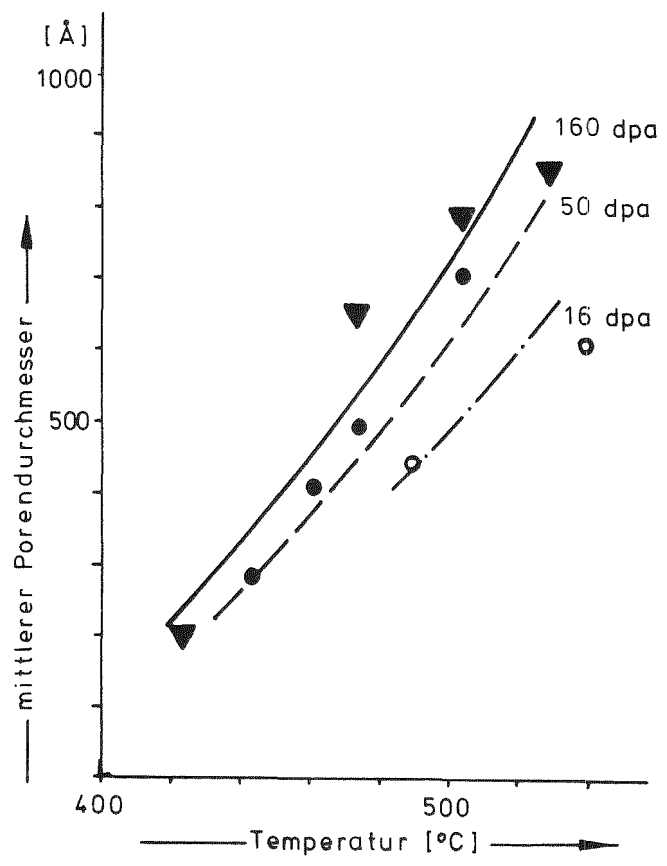
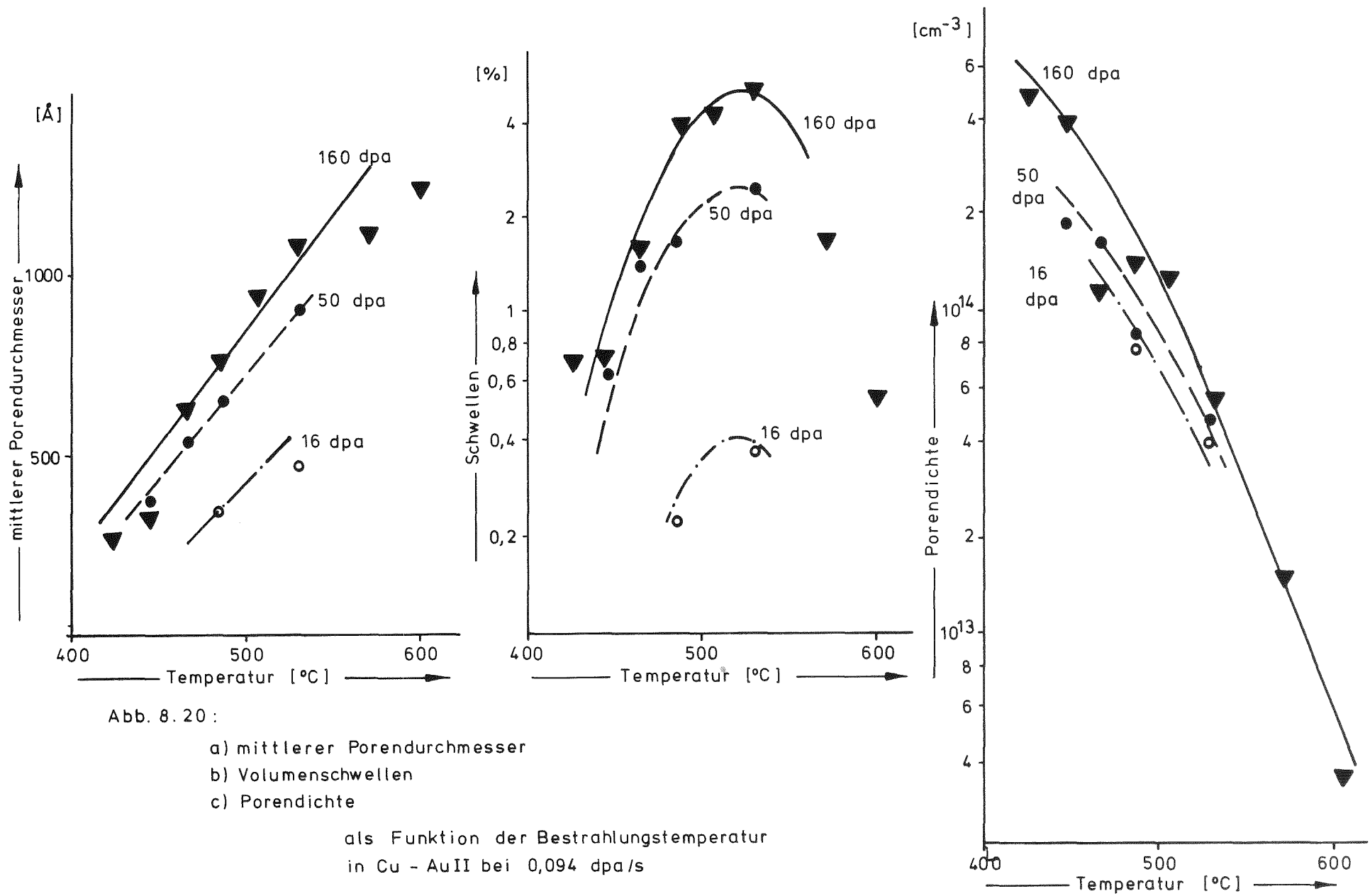


Abb. 8.19 :
 a) mittlerer Porendurchmesser
 b) Volumenschwellen
 c) Porendichte
 als Funktion der Bestrahlungstemperatur
 für Cu - Au I bei 0,094 dpa/s



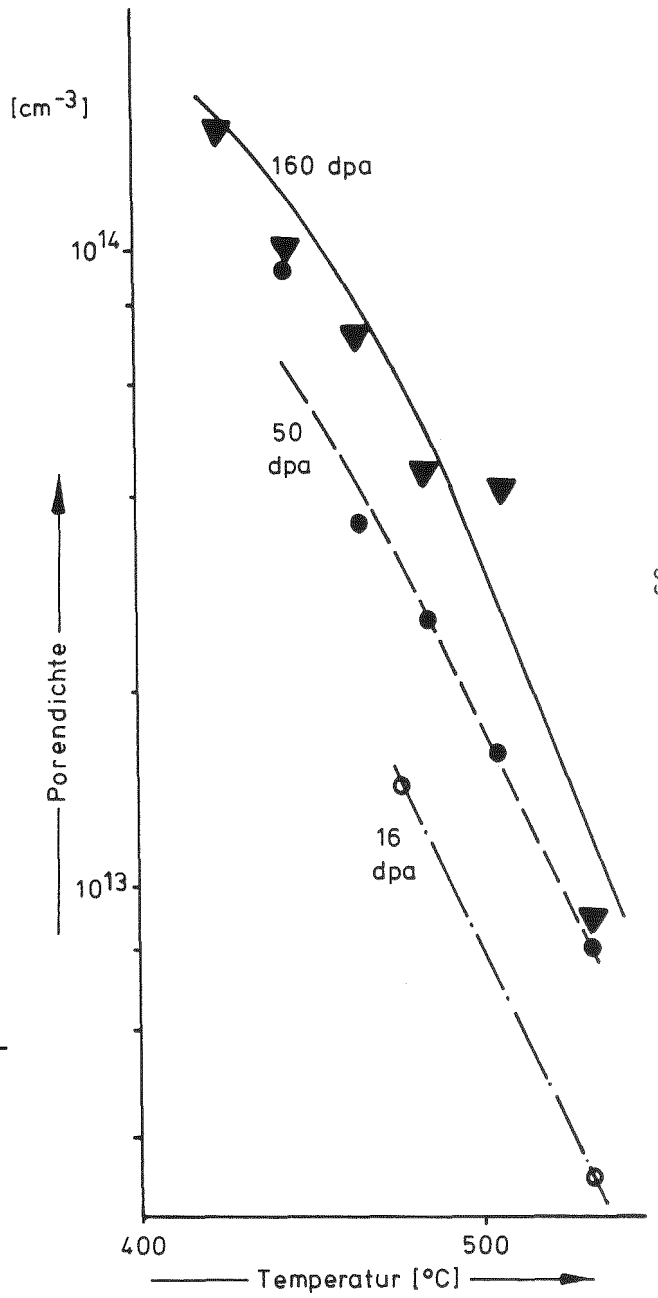
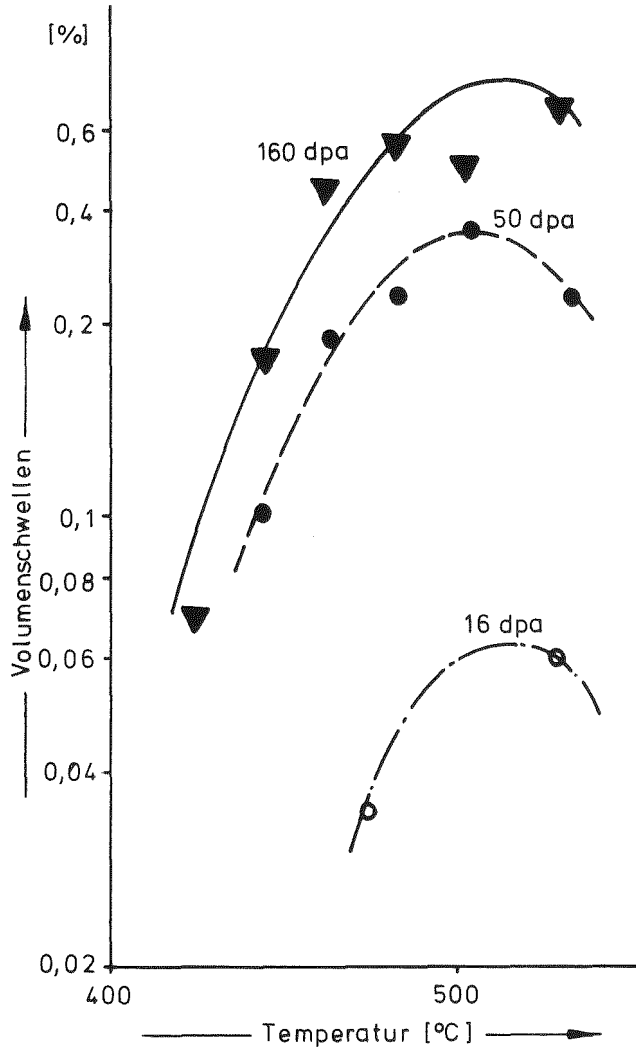
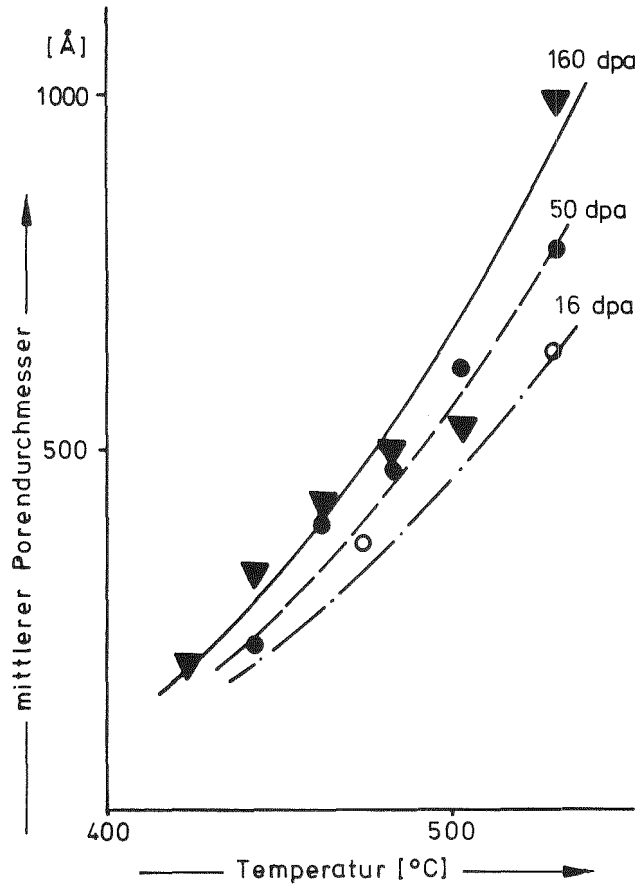
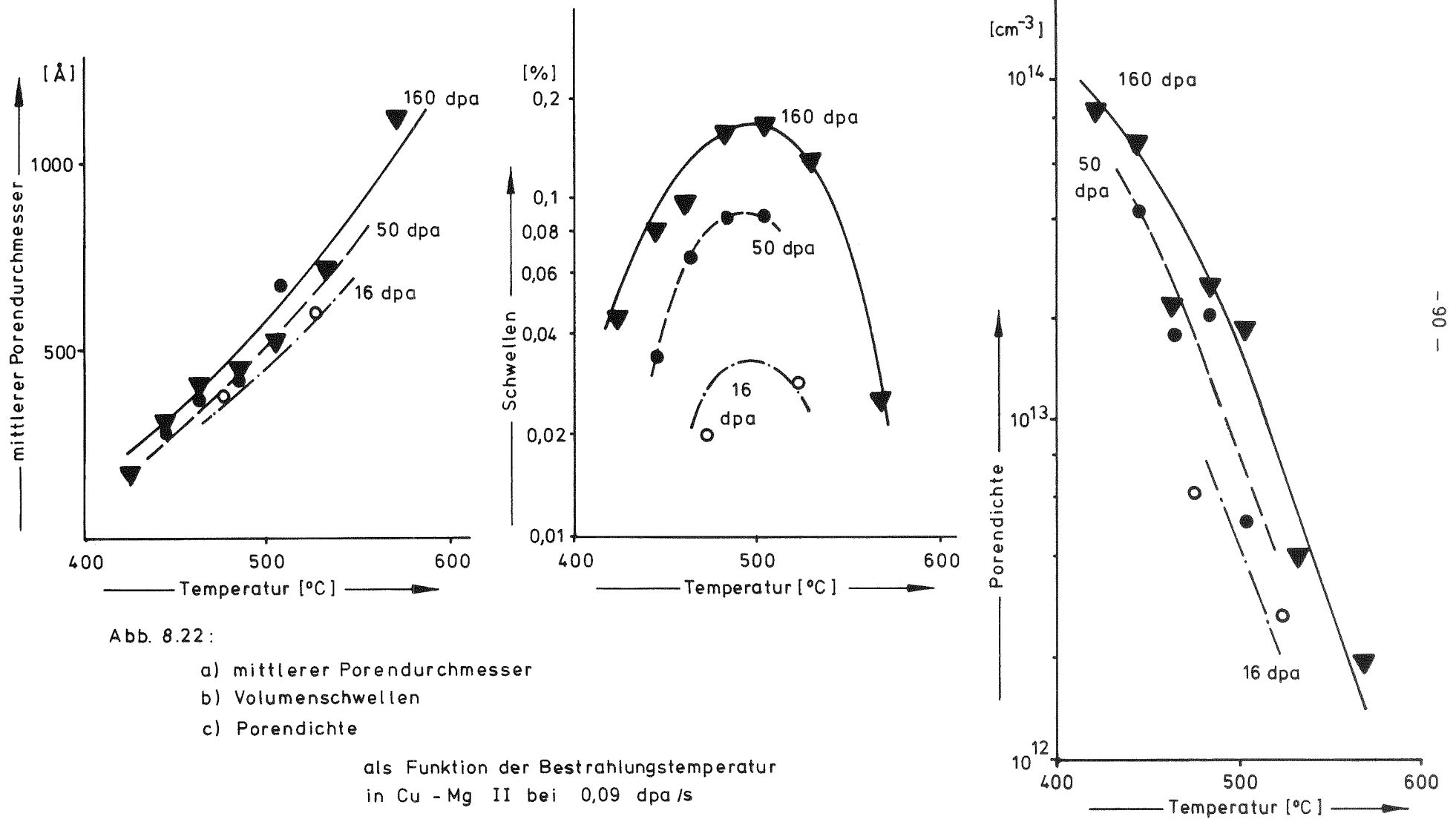


Abb. 8.21 :

- a) mittlerer Porendurchmesser
 - b) Volumenschwellen
 - c) Porendichte
- als Funktion der Bestrahlungstemperatur in Cu-Mg I bei 0,094 dpa/s



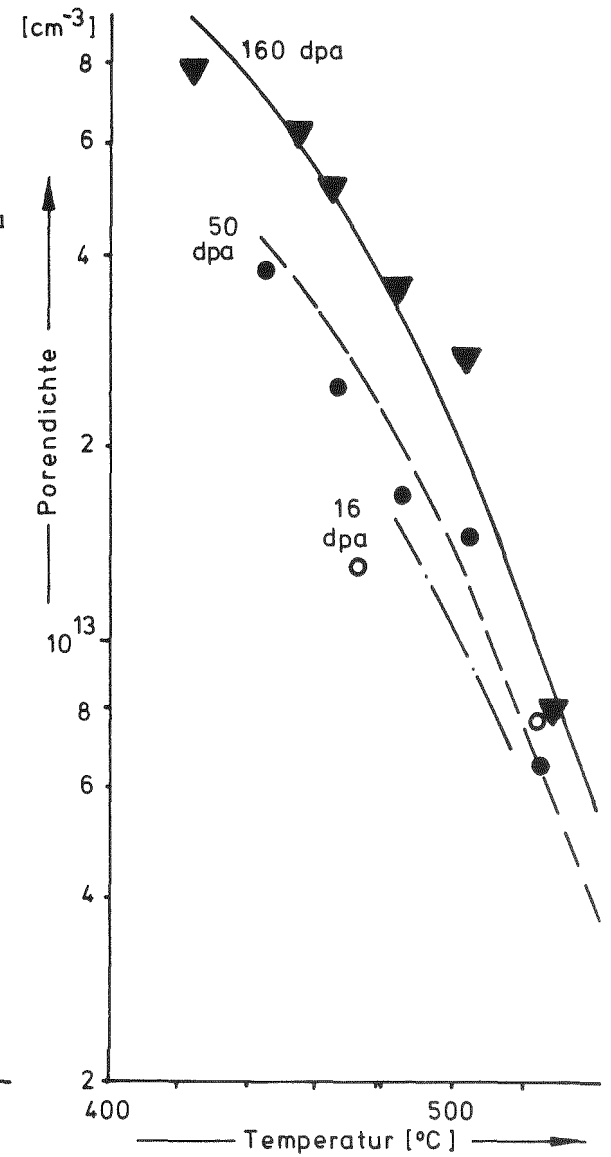
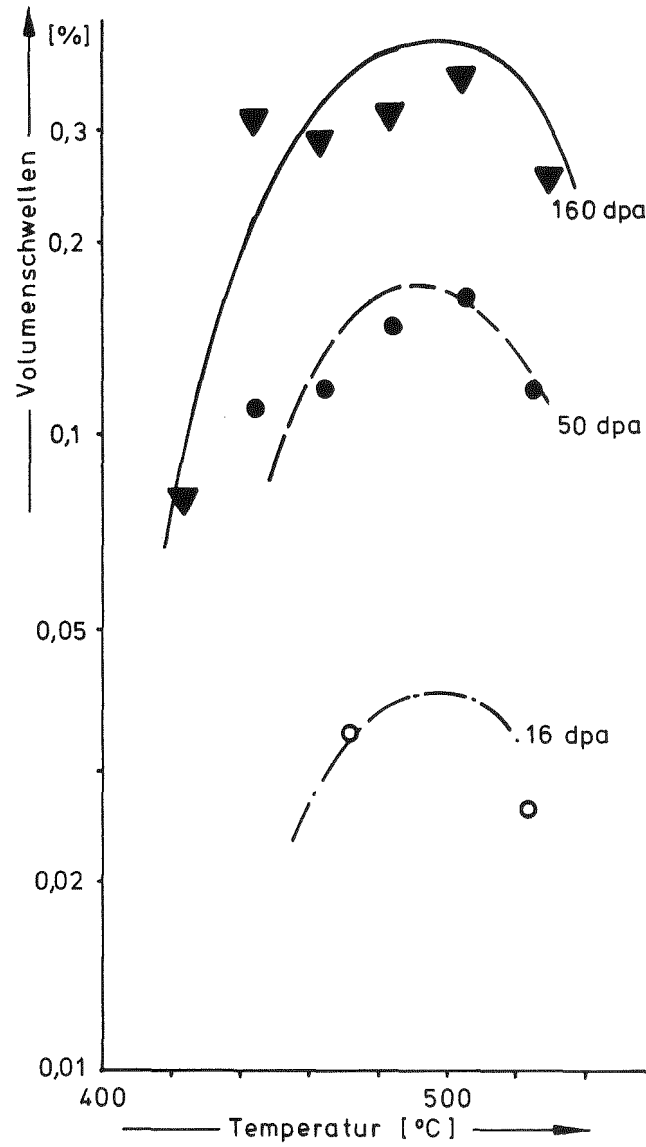
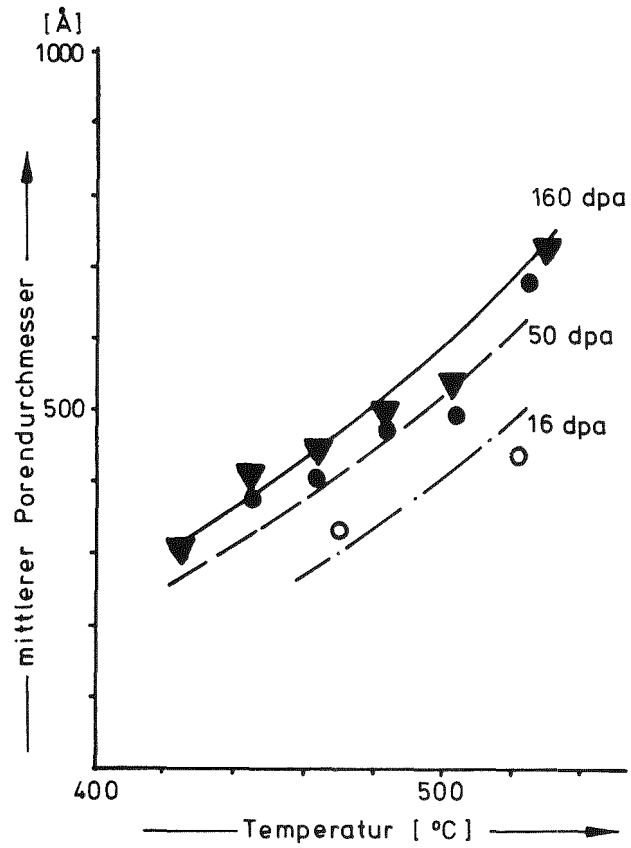


Abb. 8.23 :
 a) mittlerer Porendurchmesser
 b) Volumenschwellen
 c) Porendichte
 als Funktion der Temperatur in Cu - In I
 bei 0,094 dpa/s

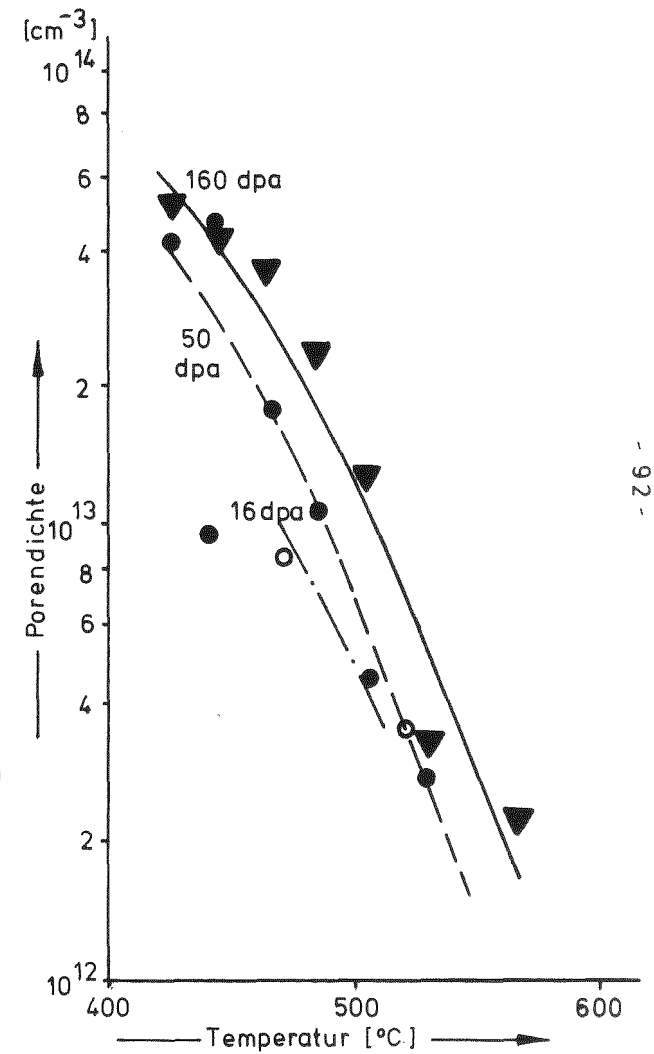
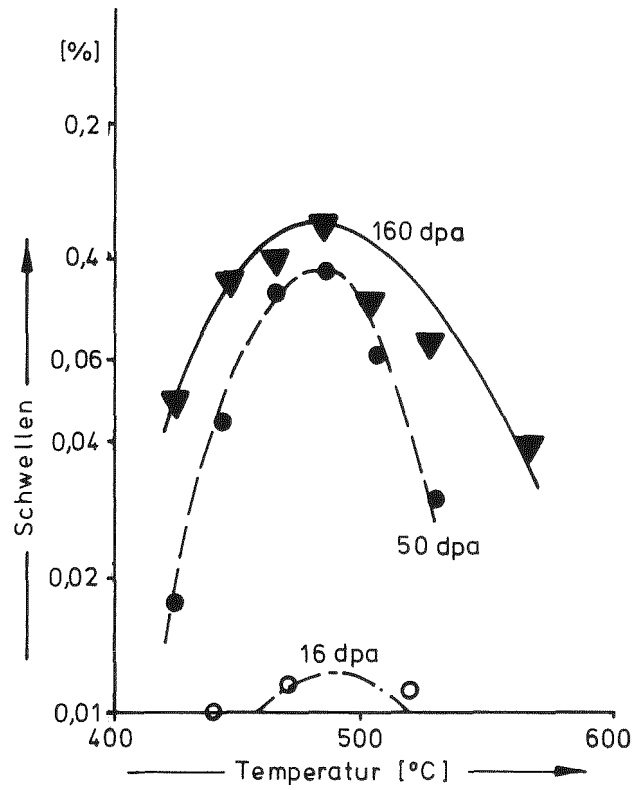
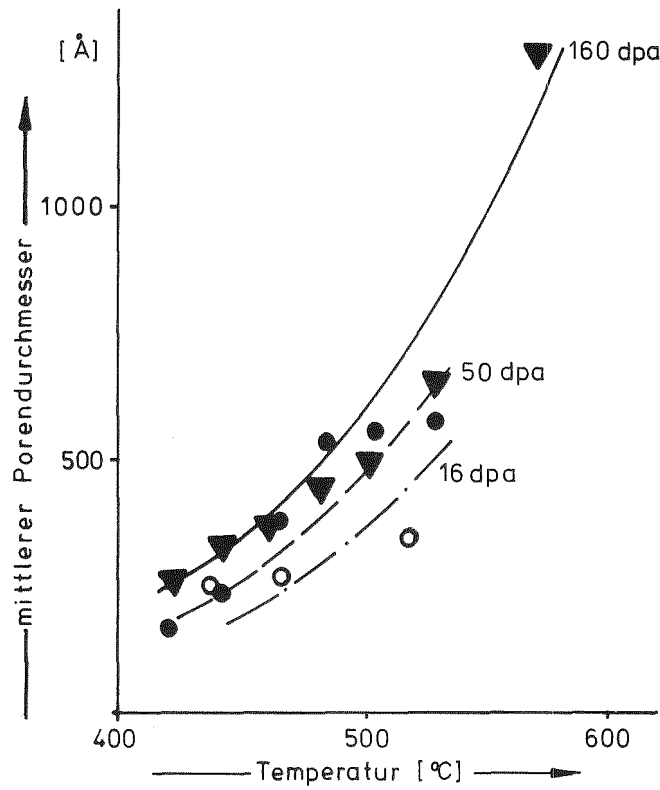
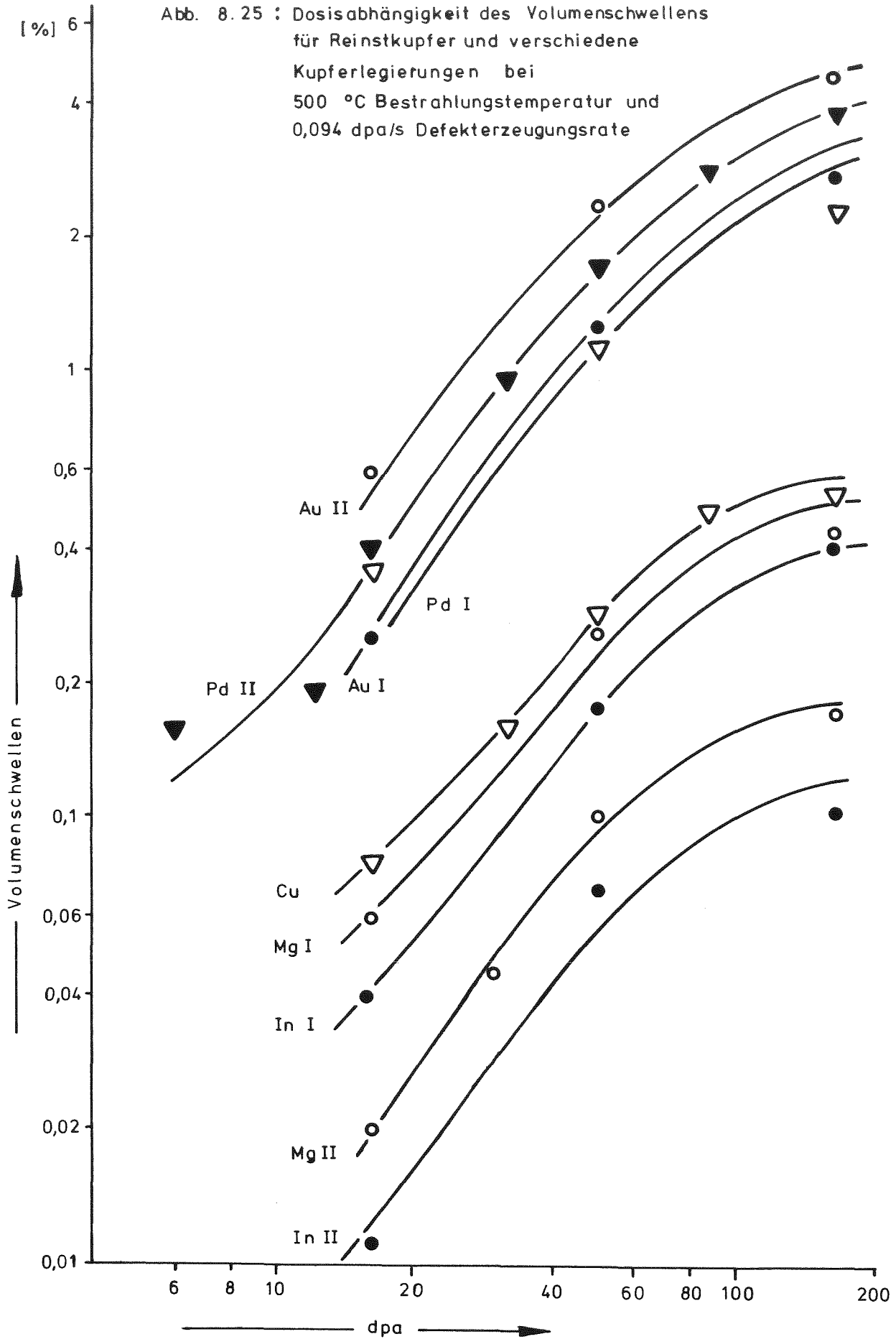


Abb. 8.24:

- a) mittlerer Porendurchmesser
- b) Volumenschwellen
- c) Porendichte

als Funktion der Bestrahlungstemperatur
für Cu - In II bei 0,094 dpa/s

Abb. 8.25 : Dosisabhängigkeit des Volumenschwellens für Reinstkupfer und verschiedene Kupferlegierungen bei 500 °C Bestrahlungstemperatur und 0,094 dpa/s Defekterzeugungsrate



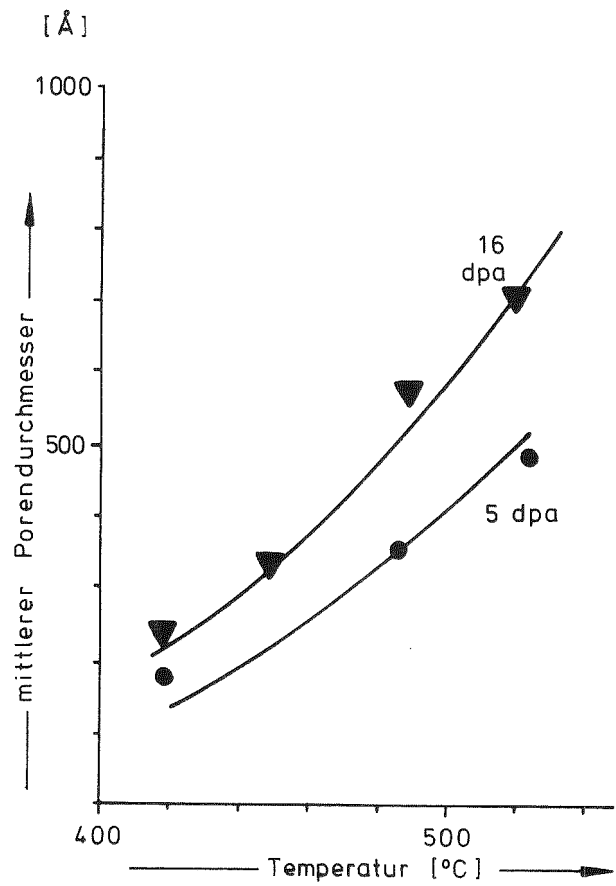
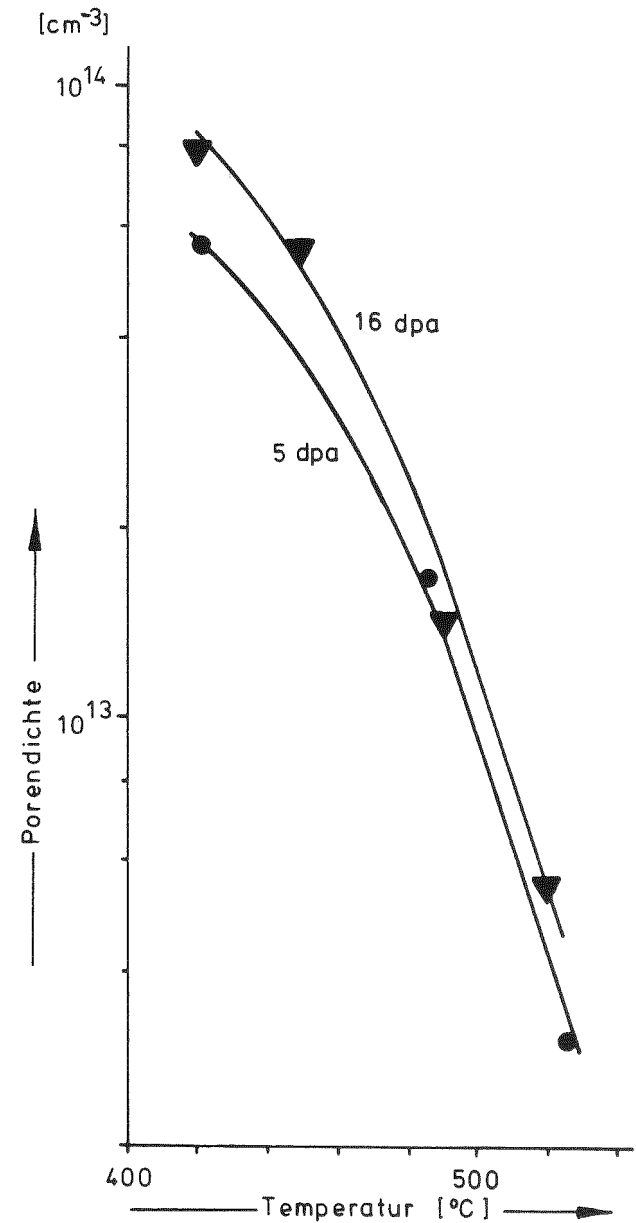
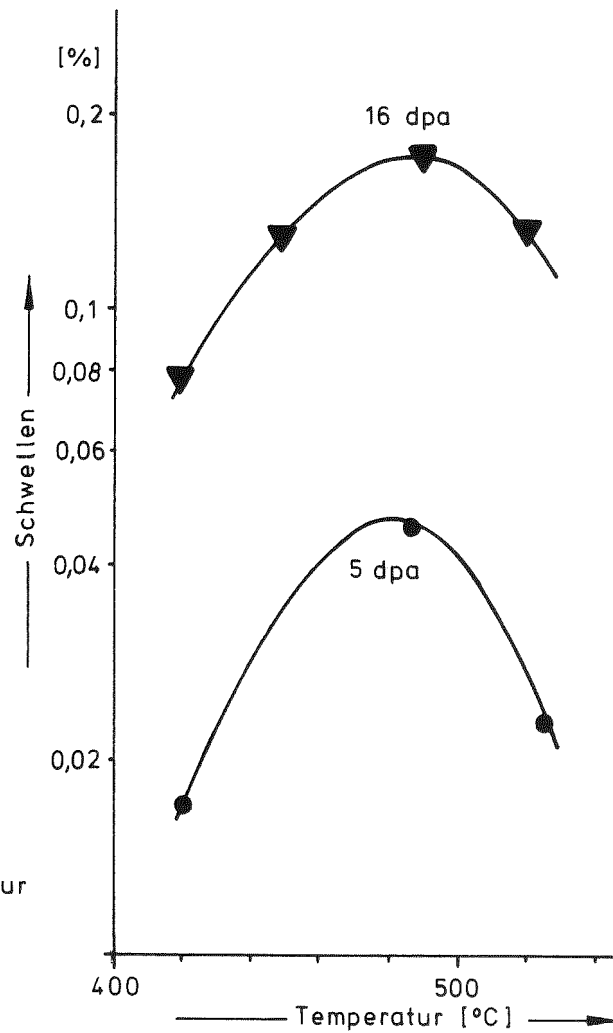


Abb. 8.26

- a) mittlerer Porendurchmesser
- b) Volumenschwellen
- c) Porendichte

als Funktion der Bestrahlungstemperatur für Reinstkupfer bei 0,0094 dpa/s



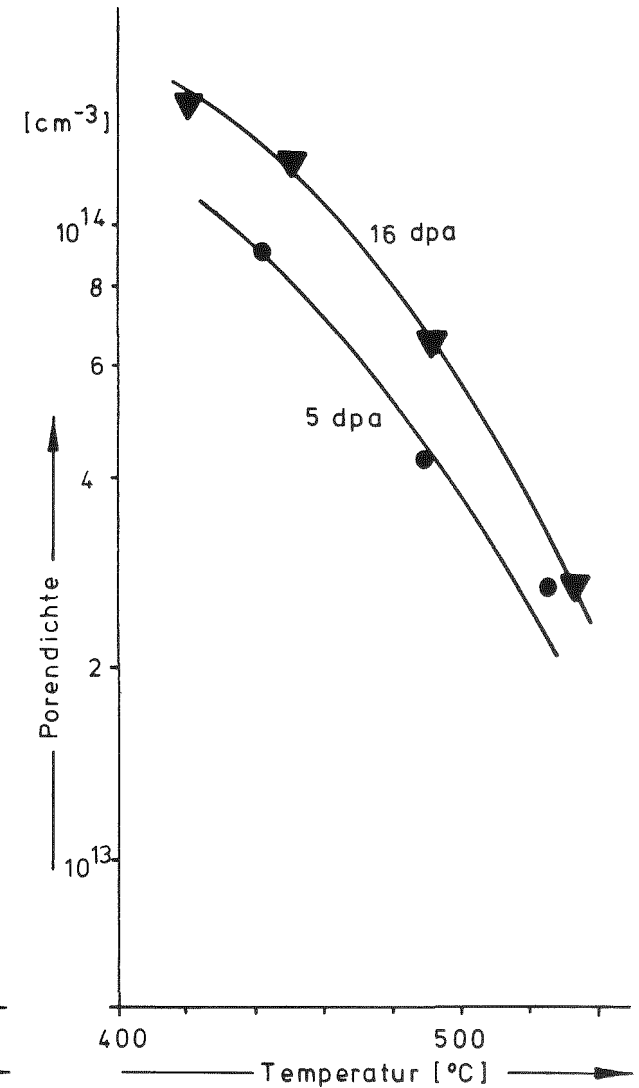
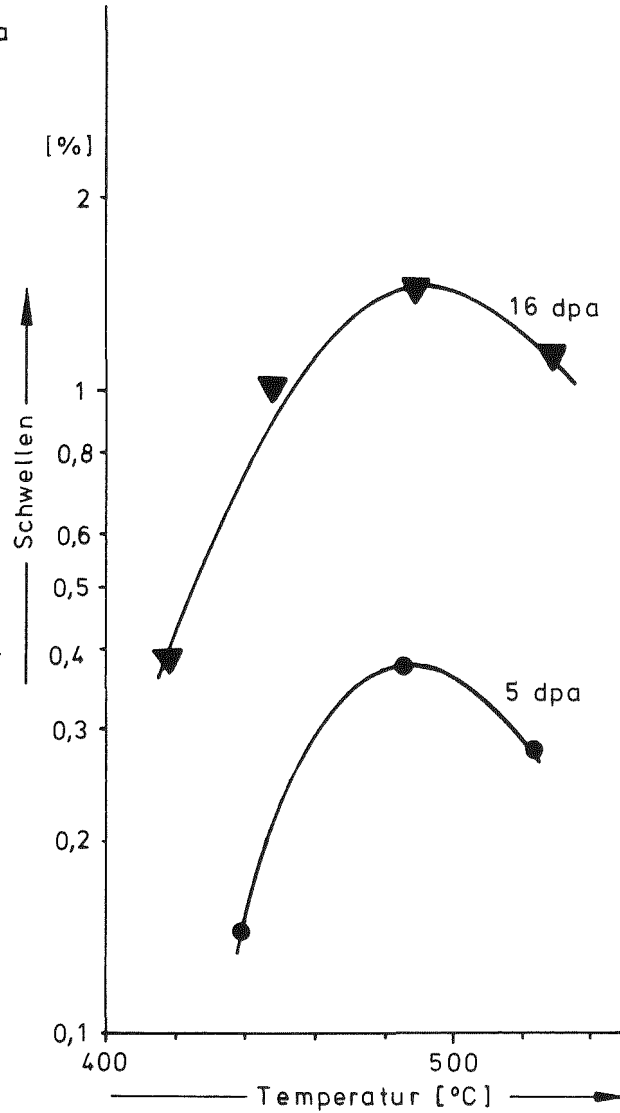
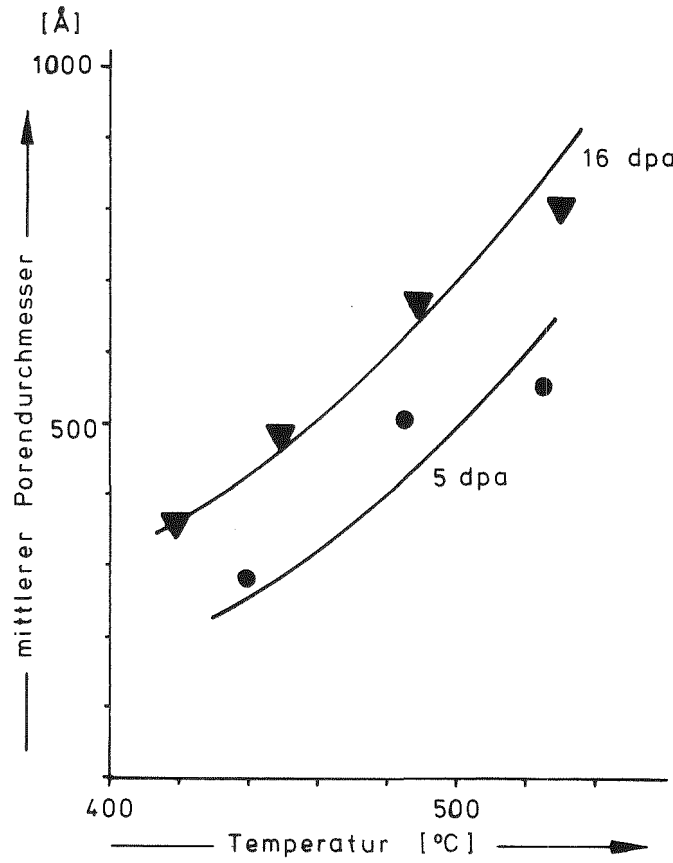


Abb. 8.27:

- a) mittlerer Porendurchmesser
- b) Volumenschwellen
- c) Porendichte

als Funktion der Bestrahlungstemperatur
in Cu - Pd II bei 0,0094 dpa/s

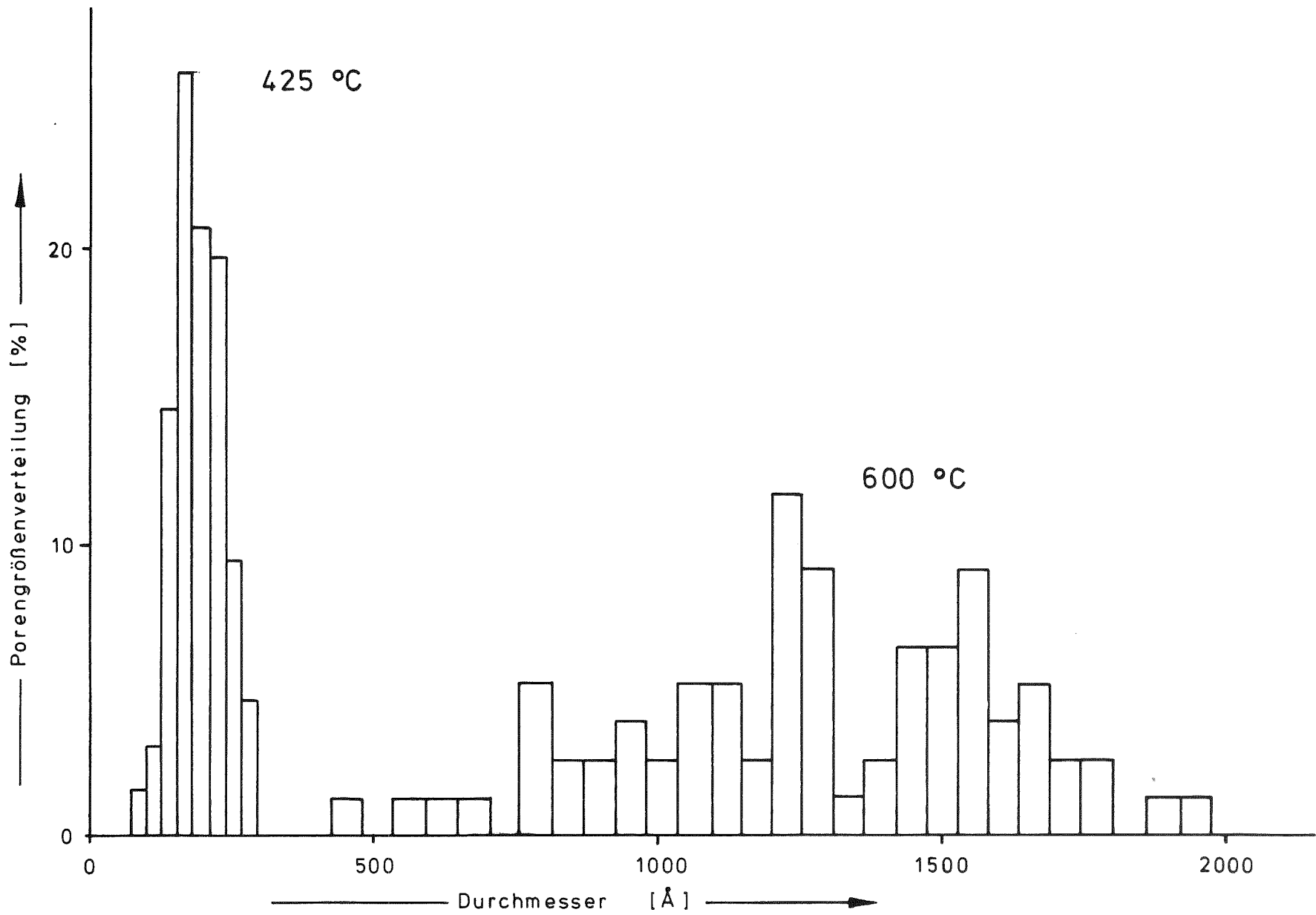


Abb. 8.28: Histogramme für die Porendurchmesserverteilung in Reinstkupfer bei 425 und 600 °C

Beschleunigungsspannung: 150 kV Ionenart: Cu ⁺ Ionenstromdichte: 1 μA/cm ²						
Material	Schädigungsdosis kt/dpa	Schwellmaximum				
		mittlerer Porendurchmesser d/Å	Bestrahlungstemperatur T _{max} /°C T _{max} /T _s		Schwellen ΔV/V /%	Porendichte g/cm ⁻³ · 10 ¹³
Cu	160	600	510	0,577	0,58	4,5
	50	510	510	0,577	0,28	3,2
	16	400	510	0,577	0,08	1,8
Cu-Pd I	160	910	525	0,588	2,8	5,6
	50	780	525	0,588	1,6	5,2
	16	540	525	0,588	0,45	4,2
Cu-Pd II	160	1000	530	0,592	4,5	7,0
	50	825	530	0,592	1,8	5,0
	16	550	530	0,592	0,4	3,5
Cu-Au I	160	860	515	0,581	2,8	6,5
	50	730	515	0,581	1,5	5,5
	16	560	515	0,581	0,6	4,7
Cu-Au II	160	980	520	0,585	5,0	8,0
	50	860	520	0,585	2,2	5,0
	16	500	520	0,585	0,5	4,2
Cu-Mg I	160	720	510	0,577	0,5	2,1
	50	630	510	0,577	0,27	1,5
	16	510	510	0,577	0,06	0,6
Cu-Mg II	160	580	500	0,570	0,17	1,6
	50	530	500	0,570	0,08	0,9
	16	470	500	0,570	0,03	0,4
Cu-In I	160	600	500	0,570	0,41	2,5
	50	530	500	0,570	0,15	1,6
	16	400	500	0,570	0,04	1,0
Cu-In II	160	500	485	0,559	0,12	1,6
	50	420	485	0,559	0,09	1,0
	16	300	485	0,559	0,01	0,6

Tabelle 8.2 Schwellmaximum in Reinstkupfer und Kupferlegierungen

Beschleunigungsspannung: 150 kV Ionenart: Cu ⁺ Ionenstromdichte: 1 μA/cm ²						
Material	Schädigungsdosis kt/dpa	Schwellmaximum				
		mittlerer Porendurchmesser d/Å	Bestrahlungstemperatur T _{max} /°C T _{max} /T _s		Schwellen V/V / %	Porendichte /cm ⁻³ 10 ¹³
Cu	16	550	480	0,555	0,17	1,5
	5	400	480	0,555	0,05	1,2
Cu-Pd II	16	650	490	0,563	1,45	7,5
	5	470	490	0,563	0,38	5,0

Tabelle 8.3: Schwellmaximum in Reinstkupfer und Cu-Pd II bei 1 μA/cm² Strahlstrom.

8.6 Experimentelle Untersuchungen zum Sputtereffekt

Der Sputtereffekt würde sich besonders störend auf die Bestrahlungsergebnisse auswirken, wenn die Sputterrate unter wechselnden Bestrahlungsbedingungen verschiedene Werte annimmt. Es gibt Hinweise aus der Literatur, daß sowohl Targettemperatur als auch Strahlstromdichte die Sputterrate wesentlich beeinflussen können. Vor allem die Temperaturabhängigkeit ist nicht eindeutig, z.B. wird in Silber ab 600°C ein starker Anstieg der Sputterrate festgestellt, während sie bei Platin und Nickel leicht abnimmt /38/. Da entsprechende Angaben für Kupfer nicht bekannt waren, wurde ein einfaches Verfahren entwickelt, um die eventuelle Abhängigkeit experimentell zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden Kupferproben zunächst nach dem in Kap.4.2 beschriebenen Verfahren abgedünnt. Diese Proben werden aussortiert nach folgenden Gesichtspunkten:

- a) möglichst rundes Loch (Betrachten im Lichtmikroskop)
- b) annähernd gleicher Winkel des keilförmigen Randes (im Elektronenmikroskop mit Hilfe eines Belichtungsmessers: Verschiebung des Strahlflecks vom Rand der Probe muß bei vorgegebenen Wegen etwa gleiche Helligkeitsverminderung ergeben).

Der Lochrand der aussortierten Proben wird im Lichtmikroskop fotografiert. Werden die Proben anschließend bestrahlt, so wird das Abtragen von Atomschichten durch den äußerst flachen Keil soweit verstärkt, daß die Vergrößerung des Loches mit der Messgenauigkeit des Lichtmikroskops erfaßt werden kann. Der Verstärkungseffekt läßt sich folgendermaßen abschätzen: Abb. 8.29 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme von "Latexkügelchen" mit $0.5\ \mu\text{m}$ Durchmesser. Der dem ausgeleuchteten Bildschirm entsprechende Teil der Probe hat also einen Durchmesser von etwa $40\ 000\ \text{Å}$. Der durchstrahlbare Teil des Randes beträgt bei dieser Vergrößerung etwa 5 Bildschirmdurchmesser, in dieser Entfernung vom Rand hat die Probe eine Dicke von etwa $2\ 000\ \text{Å}$. Damit ergibt sich der Keilwinkel zu etwa 0.01° .

Bei einer Sputterraterate von 10 Atomen/Ion und 10 A/cm^2 Strahlstromdichte erhält man z.B. nach einer halben Stunde Strahlzeit einen Oberflächenabtrag von 1260 Å (Kap.5). Durch den flachen Keil wird dieser Betrag in senkrechter Richtung verstärkt auf etwa 0.01 mm und ist damit mit ausreichender Genauigkeit im Lichtmikroskop durch Vergleich der bei gleicher Vergrößerung aufgenommenen Bilder zu erkennen. Die Abbildungen 8.30 a und b zeigen als Beispiel zwei Aufnahmen, die nach diesem Verfahren ausgewertet wurden. Aus den Abbildungen 8.31 und 8.32 geht hervor, daß sich die Sputterraterate weder mit der Strahlstromdichte noch mit der Temperatur wesentlich ändert. Eine Aussage über den Betrag der Sputterraterate kann selbst bei bekanntem Keilwinkel nicht gemacht werden, da der Effekt durch das Absputtern von Atomen an der Folienrückseite unkontrollierbar verstärkt wird.

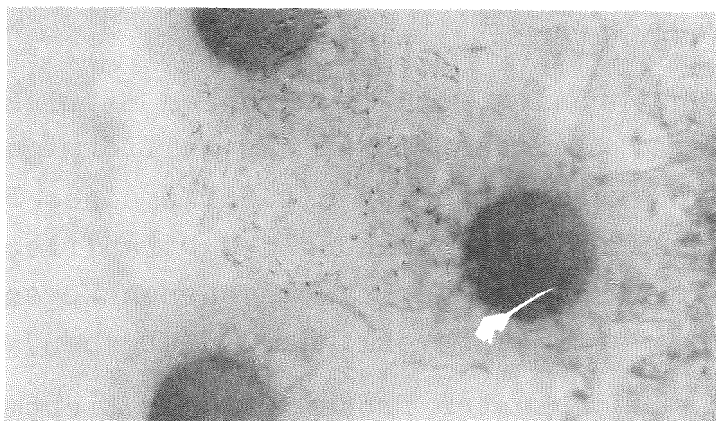


Abb. 8.29: Elektronenmikroskopische Aufnahme von 0.5 Latex - Kugeln



Abb. 8.30: Abgedünntes Kupfertarget vor und nach der Bestrahlung

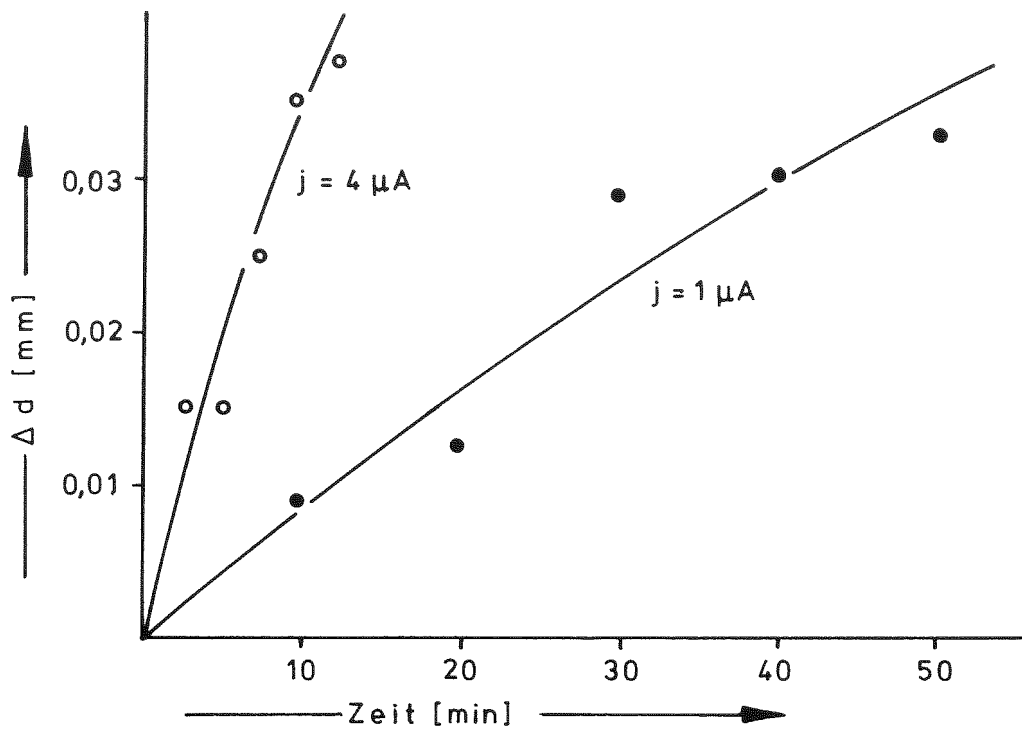


Abb. 8.31: Vergrößerung des Lochdurchmessers als Funktion der Bestrahlungszeit bei Raumtemperatur

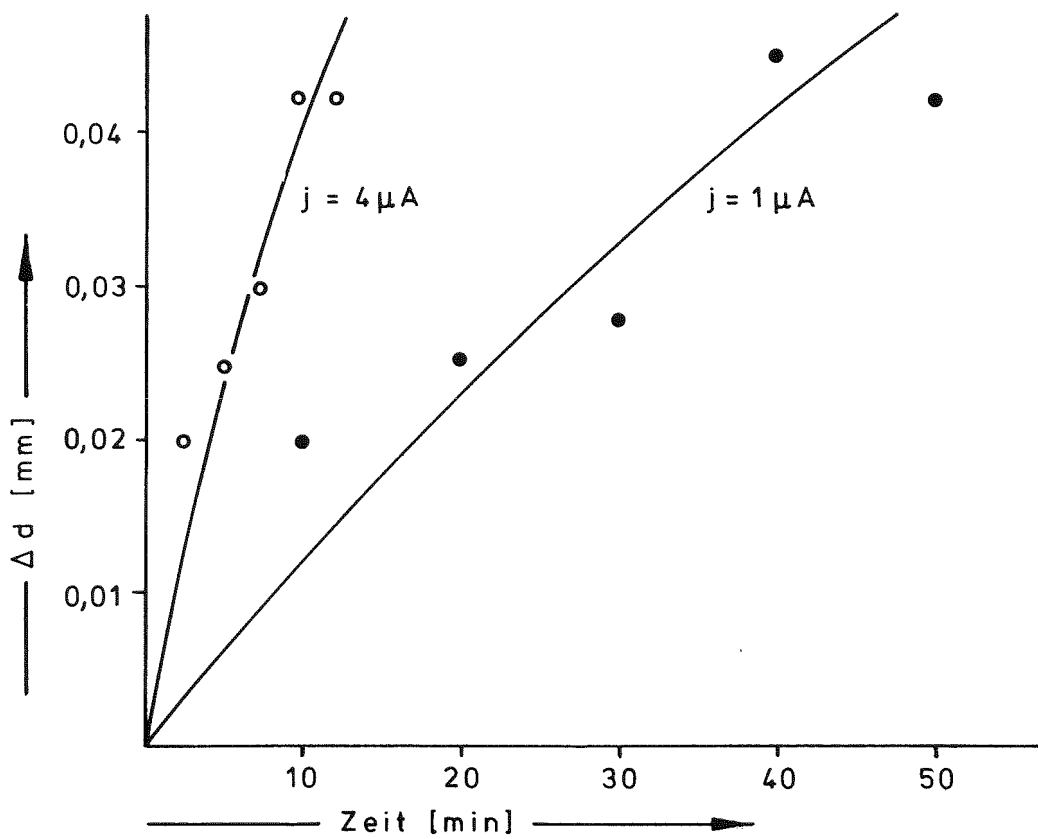


Abb. 8.32: Vergrößerung des Lochdurchmessers als Funktion der Bestrahlungszeit bei 500 °C

9.) Diskussion der Ergebnisse

9.1) Einfluß der Bestrahlungstemperatur

Der Einfluß der Bestrahlungstemperatur war eine der ersten Beobachtungen, die qualitativ und quantitativ untersucht und verstanden wurden.

Bei den meisten Metallen findet die Porenbildung unter Neutronenbestrahlung (Defekterzeugungsrate $K \approx 10^{-6}$ dpa/s) in dem Temperaturbereich zwischen $0.3 - 0.5 T_s$ statt, mit T_s als Schmelztemperatur. Verunreinigungen und Kaltverformung können diesen Temperaturbereich etwas verschieben. In allen hier untersuchten Fällen ergibt sich, wie erwartet, für das Volumenschwellen über der Temperatur eine Glockenkurve in Übereinstimmung mit der Theorie. Wegen der mit höheren Defekterzeugungsraten verbundenen Temperaturverschiebung liegt das Schwellmaximum über $0.5 T_s$.

Der Einfluß der Bestrahlungstemperatur auf das Schwellverhalten läßt sich anschaulich folgendermaßen erklären: Bei tiefen Temperaturen ($T \approx 0.3 T_s$) ist die Leerstellenbeweglichkeit noch so gering, (Wanderungsenergie für Leerstellen in Kupfer $E_M^V \approx 1$ eV), daß der Hauptanteil der Leerstellen durch die bereits vergleichsweise schnell diffundierenden Zwischengitteratome ($E_M^I \approx 0.1$ eV) durch Rekombination vernichtet wird, bevor diese Leerstellen zu Poren oder anderen Senken gelangen. Mit steigender Bestrahlungstemperatur steigt die Sprungfrequenz der Leerstellen exponentiell an und damit auch die Wahrscheinlichkeit, daß die diffundierende Leerstelle in einer Pore endet. Entsprechend wächst aber auch die Zahl der thermisch erzeugten Leerstellen mit der Temperatur exponentiell: $C_V \sim \exp - \frac{E_F}{kT}$ (E_F = Bindungsenergie für Leerstellen, in Kupfer etwa 1 eV). Wenn die Zahl der strahlungsinduzierten Punktdefekte konstant bleibt, nimmt die Leerstellenübersättigung mit steigender Temperatur stetig ab, und die Bedingung für homogene Porenkeimbildung wird immer ungünstiger. Ab einer nicht scharf definierten oberen Temperaturgrenze ist dann der thermische Leerstellenanteil so groß, daß praktisch kein stabiler Keim mehr entstehen kann. Daraus folgt, daß in dem unteren Temperaturbereich zwar

günstige Bedingungen für die Porenkeimbildung bestehen, die Wachstumsrate aber so gering ist, daß die stabilen Keime nur wenig wachsen; damit ergibt sich eine große Porendichte bei kleinerem, mittlerem Porendurchmesser. Die gemessenen Werte in Reinstkupfer betragen z.B. für 160 dpa Schädigungsdosis und 425°C Bestrahlungstemperatur: $\rho = 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und $\bar{d} \approx 180 \text{ \AA}$. Die wirkliche Porendichte im unteren Temperaturbereich ist jedoch sehr wahrscheinlich größer als ermittelt: z.B. nach / 39 / wurde in Kupfer nach Neutronenbestrahlung bei 220°C Bestrahlungstemperatur ein mittlerer Porendurchmesser von etwa 50 Å beobachtet. Da im vorliegenden Fall solch kleine Porendurchmesser nicht gefunden wurden (die kleinsten registrierten Porenschichtmesser lagen bei 60 - 70 Å), ist zu vermuten, daß ein großer Teil, vor allem der kleinen Poren, nach erfolgter Bestrahlung in der Abkühlphase ausgeheilt ist (Kap.8.4). Dieses Verhalten ergibt sich auch aus der Keimbildungstheorie: Die kritische Porenkeimgröße hängt stark ab von der Leerstellenübersättigung c_v / c_v^{th} , nach Bestrahlungsende ($c_v / c_v^{th} = 1$) ist ein Porenkeim theoretisch erst ab unendlicher Größe stabil. (Kap. 2.3)

$$c_v / c_v^{th} = 1 \rightarrow \ln c_v / c_v^{th} = 0 \rightarrow \Delta G_n' = \infty \rightarrow n_k = \infty.$$

Je nach Dauer der Abkühlzeit werden also bevorzugt kleinere Poren ausheilen und damit für die Statistik verloren gehen.

Im mittleren Temperaturbereich ergibt sich aus Keimbildung und Wachstum ein optimales Verhältnis für die Porenbildung, und das Volumenschwellen geht durch ein Maximum.

Die hier gemessenen Werte für Reinstkupfer bei ca 510°C betragen $\rho \approx 4.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ und $\bar{d} \approx 600 \text{ \AA}$. Im Bereich hoher Bestrahlungstemperaturen schließlich bestehen auf Grund der schnell diffundierenden Leerstellen besonders günstige Wachstumsbedingungen; die Folge ist eine geringe Porendichte bei großem mittlerem Porendurchmesser: $\rho \approx 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $\bar{d} \approx 1300 \text{ \AA}$.

Auffallend bei höheren Bestrahlungstemperaturen war die starke Streuung bei der Statistik der Porendurchmesser, diese Beobachtung wurde in neutronenbestrahltem Kupfer bereits

von Adda gemacht: Abb. 9.1 a . Zum Vergleich sind in Abb. 9.1 b die entsprechenden Ergebnisse für Ionenbestrahlung dargestellt, die gewählten Temperaturen sind in etwa die untere Temperaturgrenze der Porenbildung, die Temperatur im Schwellmaximum und die höchste Bestrahlungstemperatur. Die Porendichten sind alle auf das gleiche Durchmesserintervall von 55 \AA normiert. Wie aus der Diskussion des Ausheilprozesses erwartet, nimmt der Durchmesser der kleinsten beobachteten Poren mit der Temperatur stark zu.

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Porenbildung ist die Versetzungsstruktur, die, wie in Kap. 8.2 angedeutet wird, ebenfalls eine Funktion der Bestrahlungstemperatur ist. Die Versetzungsdichte geht in die theoretische Beschreibung der Porenbildung ein (Kap. 2.4), außerdem scheint auch die Anordnung der Versetzungsstruktur einen wichtigen Einfluß zu haben.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Temperaturverhalten:

- 1.) Die Porendichte sinkt annähernd exponentiell mit steigender Temperatur.
- 2.) Der mittlere Radius steigt mit der Temperatur überproportional an. (Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit /39/ für Neutronenbestrahlung in Kupfer).
- 3.) Der Radius der jeweils kleinsten und größten beobachteten Poren steigt mit der Temperatur an.
- 4.) Im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 400 bis 600°C treten Versetzungslinien auf, die Versetzungsdichte wurde nicht quantitativ ermittelt, sie nimmt schätzungsweise von etwas über 10^{10} cm^{-2} bei 400°C auf 10^9 cm^{-2} bei 600°C ab.

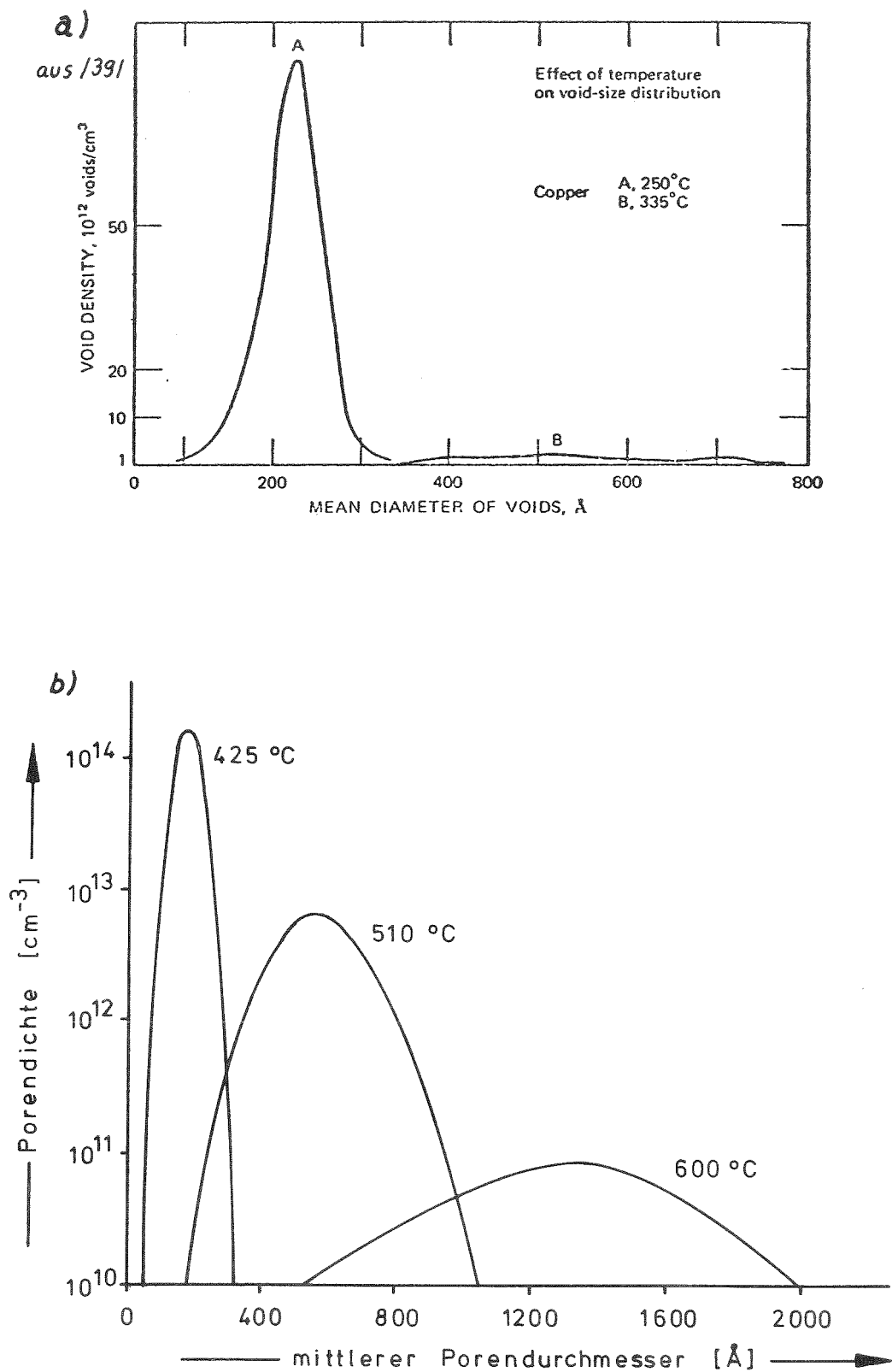


Abb. 9.1: Porendichteverteilung für verschiedene Bestrahlungstemperaturen

9.2 Einfluß der Defekterzeugungsrate

Die Defekterzeugungsrate ist von besonderer Bedeutung für den Vergleich zwischen verschiedenen Bestrahlungsarten, typische Werte sind z.B. $2 \cdot 10^{-6}$ dpa/s für Neutronenbestrahlung im E B R II, 10^{-3} bis 10^{-2} dpa/s für Elektronenbestrahlung im 1 MeV-Elektronenmikroskop, und ca. 10^{-4} bis 10^{-1} bei Ionenbestrahlung /40/.

An dieser Stelle soll auf zwei Punkte besonders eingegangen werden:

- a) Die Verschiebung des Schwellmaximums zu hohen Temperaturen bei Erhöhung der Defekterzeugungsrate
- b) Die Bedeutung der Defekterzeugungsrate für den Zusammenhang zwischen Schädigungsdosis und Volumenschwellen.

Zur Diskussion dieser Punkte werden im folgenden die Ergebnisse für Reinstkupfer mit den Resultaten anderer Autoren verglichen.

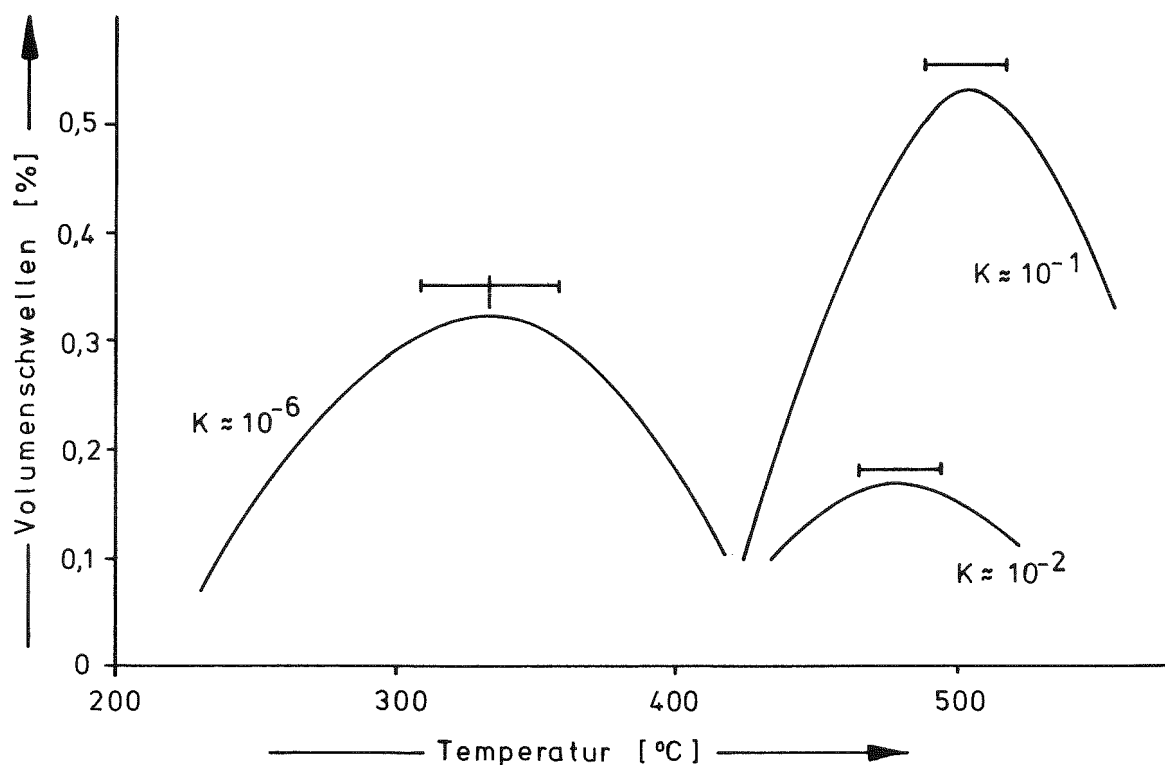


Abb. 9.2 Einfluß der Defekterzeugungsrate auf die Bestrahlungstemperatur im Schwellmaximum

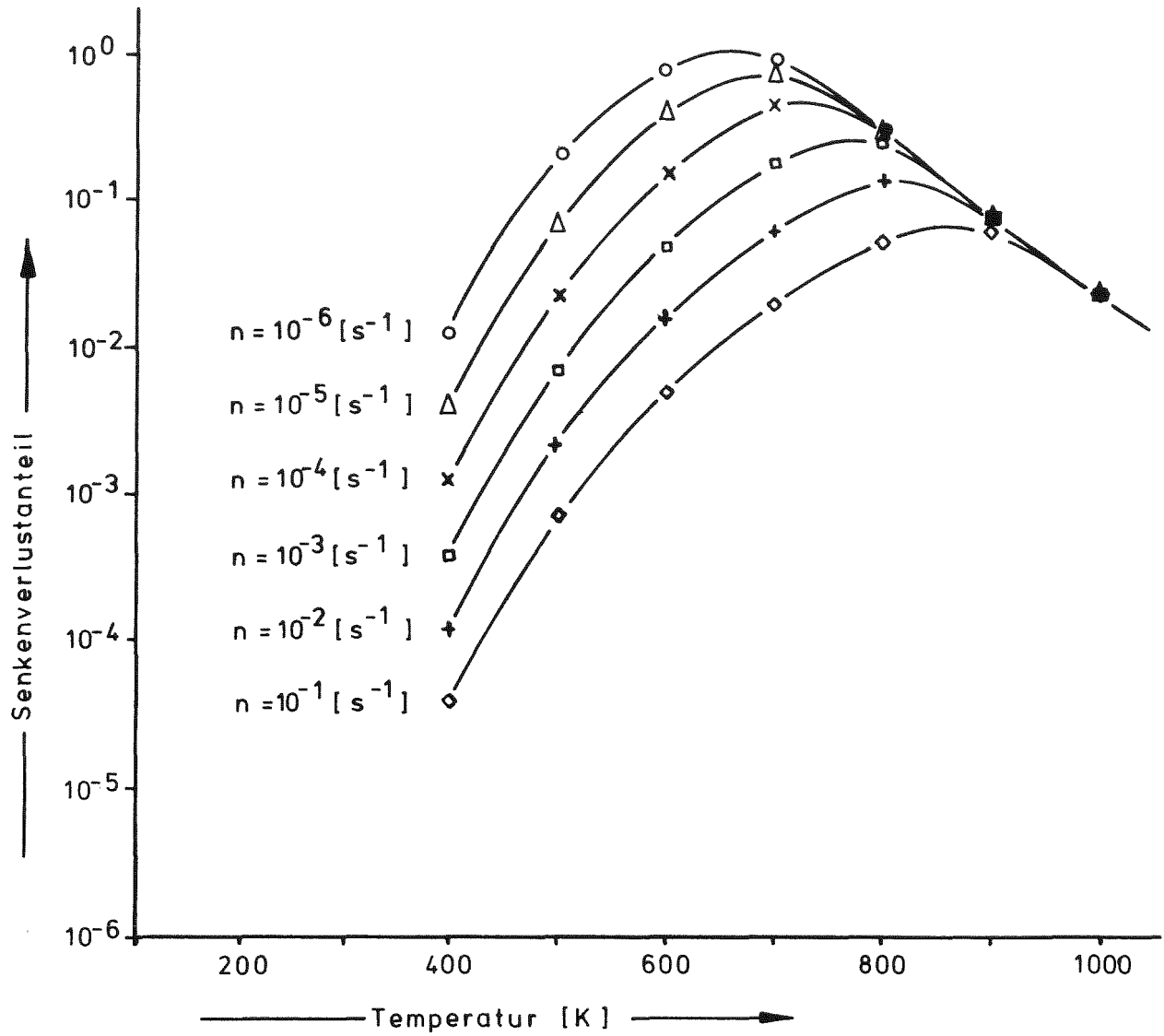


Abb. 9.3: Senkenverlustanteil für verschiedene Defekterzeugungsraten als Funktion der Temperatur

9.2.1 Temperaturverschiebung

In Abb. 9.2 werden die in dieser Arbeit durch Bestrahlung von Reinstkupfer mit Eigenionen erhaltenen Schwellkurven für 0.0094 bzw 0.094 dpa/s mit einer Kurve nach Adda /39/ dargestellt, die aus der Bestrahlung von Kupfer mit Neutronen ($K \approx 10^{-6}$ dpa/s) erhalten wurde.

Da allen Kurven verschiedene totale Schädigungsdosen zugrunde liegen, ist ein quantitativer Vergleich der Höhe des Schwellmaximums nicht möglich, außerdem würde bei einem solchen Vergleich auch der Oberflächeneffekt eine große Rolle spielen, der ja bei Neutronenbestrahlung keine Rolle spielt.

Das Schwellmaximum liegt wie bei den meisten Metallen in der Größenordnung von $0.45 T_s$ entsprechend 335°C für Kupfer. Für Bestrahlung mit Kupferionen bei 0.0094 dpa/s erhält man die Schwellmaxima bei wesentlich höheren Temperaturen von 480 bzw. 510°C , die gemessene Temperaturverschiebung zwischen Neutronen- und Ionenbestrahlung ergibt sich damit zu 145 bzw. 175°C .

Die theoretische Erklärung für dieses Verhalten wurde bereits in Kap. 2 vorweggenommen: bei Veränderung der Defekterzeugungsrate erfolgt eine gleichsinnige Temperaturverschiebung der günstigen Bedingungen für Porenkeimbildung und Porenwachstum. Betrachtet man vereinfacht nur den Einfluß auf das Porenwachstum ($\frac{\Delta V}{V} / \Delta t = S \cdot \Delta \cdot K$ mit S als dem Anteil der strahlungsinduzierten Leerstellen, der in Senken vernichtet wird), dann ist die Wachstumsrate $\frac{\Delta V}{V} / \Delta t$ proportional zum Senkenverlustanteil S als Funktion der Bestrahlungstemperatur:

Abb. 9.3

Man sieht, daß die Theorie bereits ohne Berücksichtigung der Keimbildungsprozesse in recht guter Näherung durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt wird.

Eine andere Möglichkeit, die Temperaturverschiebung überschlägig zu bestimmen, wird von Bullough und Perrin angegeben / 41/

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{k}{Q} \ln \frac{K_1}{K_2}$$

In dieser Formel bedeutet Q die Aktivierungsenergie für Leerstellendiffusion (≈ 2.14 eV für Kupfer). K_1 und K_2 sind verschiedene Defekterzeugungsraten mit T_1 und T_2 als den zugehörigen Bestrahlungstemperaturen im Schwellmaximum. Wählt man die der Neutronenbestrahlung entsprechende Defekterzeugungsrates von 10^{-6} dpa/s als Bezugspunkt, lassen sich die den üblichen Temperaturgrenzen von 0.3, 0.4 und 0.5 T_s entsprechenden Temperaturen für steigende Defekterzeugungsrates bestimmen: Abb. 9.4.

Zum Vergleich sind in das Diagramm weiterhin die experimentell bestimmten Bestrahlungstemperaturen im Schwellmaximum für Neutronenbestrahlung nach Adda und für Ionenbestrahlung nach eigenen Versuchen eingetragen.

Man erkennt, daß im Rahmen der vorhandenen Messgenauigkeit eine überraschend gute Übereinstimmung zwischen der Theorie nach Bullough und Perrin und den experimentellen Ergebnissen besteht: Tabelle 9.1

	Defekterzeugungsrates rate dpa/s	10^{-2}	10^{-1}
Temperaturverschiebung bezogen auf Neutronenbestrahlung	Experimentell	145	175
	Wachstumstheorie nach Wiedersich	155	200
	nach Bullough und Perrin	165	230

Tabelle 9.1: Vergleich der experimentell bestimmten Temperaturverschiebung mit der Theorie.

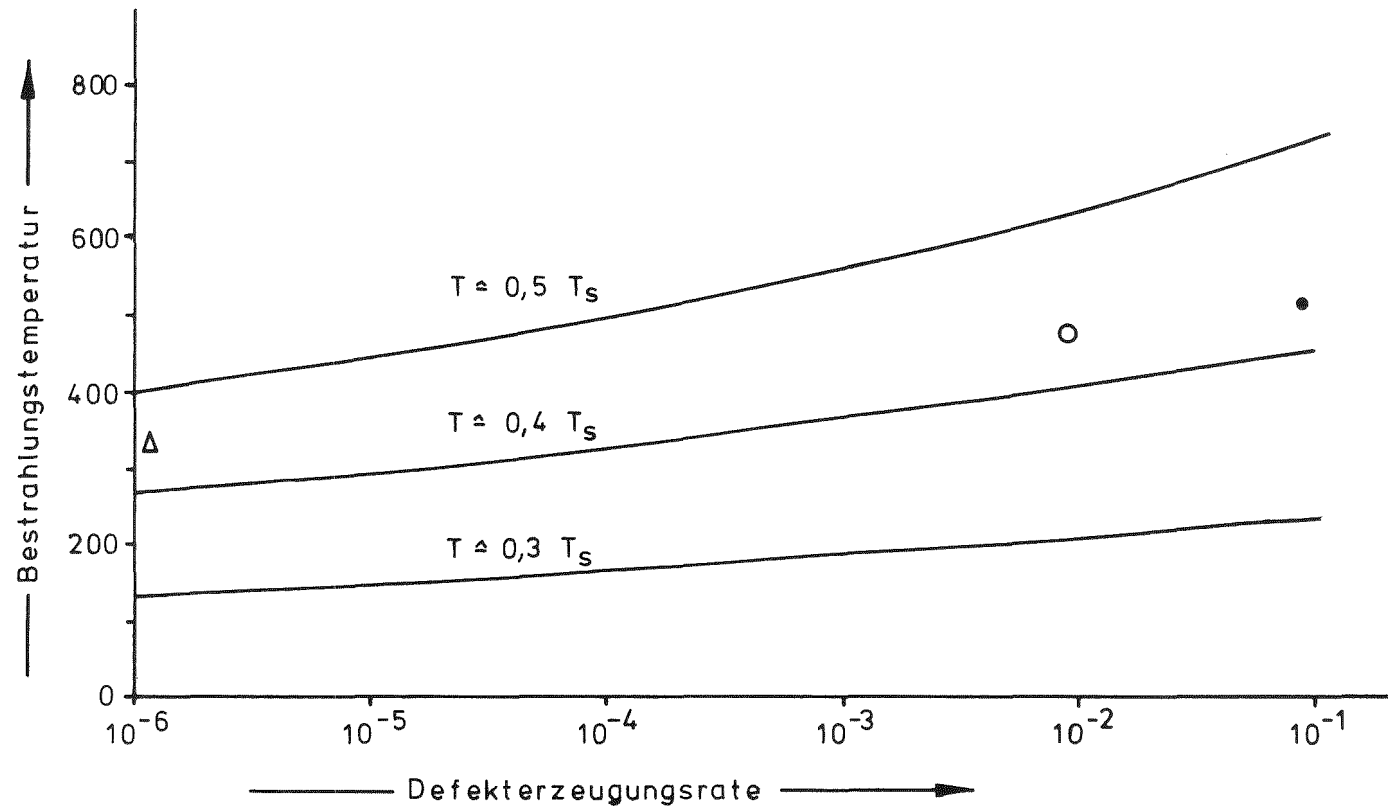


Abb. 9.4: Bestrahlungstemperatur im Schwellmaximum in Reinstkupfer für Neutronenbestrahlung (Δ) nach ADDA, für Bestrahlung mit Eigenionen bei $K \approx 10^{-1}$ (\bullet) und 10^{-2} (\circ)

9.2.2 Volumenschwellen für verschiedene Defekterzeugungsraten bei gleicher Bestrahlungsdosis

In den Abbildungen 9.5 a und 9.5 b sind für Reinstkupfer und Cu - Pd II jeweils bei einer Defekterzeugungsraten von 0.0094 bzw 0.094 dpa/s das Volumenschwellen über der Temperatur aufgetragen.

Obwohl die totale Schädigungsdosis in beiden Fällen den gleichen Wert von 16 dpa besitzt, besteht zwischen den beiden Kurven ein deutlicher Unterschied: Neben der bereits diskutierten Temperaturverschiebung liegt das Volumenschwellen für 0.0094 dpa/s um etwa den Faktor 2 - 3 höher als für 0.094 dpa/s.

Ein ähnliches Ergebnis wurde ebenfalls von Adda /39/ veröffentlicht: Bei Bestrahlung von Reinstkupfer mit 500 KeV - Cu^+ - Ionen bei 400°C Bestrahlungstemperatur und einer Schädigungsrate von $2 \cdot 10^{-3}$ dpa/s wurde trotz einer relativ hohen Schädigungsdosis von 40 dpa noch keine Porenbildung beobachtet, während bei $K = 2 \cdot 10^{-4}$ dpa/s bereits bei $K \cdot t = 4\text{dpa}$ ein Volumenschwellen von $\frac{4V}{V} = 0.7 \%$ registriert wurde.

In beiden Fällen kann die beobachtete Abweichung nicht allein mit der Temperaturverschiebung erklärt werden. Aus den gezeigten Ergebnissen lässt sich eindeutig der Schluß ziehen, daß die Angabe der totalen Schädigungsdosis allein beim Vergleich zwischen mit verschiedenen Verlagerungsraten erzeugten Schädigungen nicht ausreichend ist: Eine Erhöhung der Defekterzeugungsraten führt bei gleicher Schädigungsdosis zu kleineren Schwellwerten.

Aus den Abbildungen 8.16, 8.18, 8.26 und 8.27 geht durch Vergleich zwischen den entsprechenden Kurven für 16 dpa Schädigungsdosis hervor, daß der mittlere Porendurchmesser bei Erhöhung der Defekterzeugungsraten von 0.0094 auf 0.094 dpa/s auf etwas mehr als die Hälfte zurückgeht, während sich die Porendichte geringfügig erhöht.

Diese Beobachtung ist in der Tendenz übereinstimmend mit einem Ergebnis von Packan /42/, der in neutronenbestrahltem Aluminium bei Erhöhung der Flußdichte um den Faktor 10 ebenfalls eine Erhöhung der Porendurchmesser bei Verringerung der

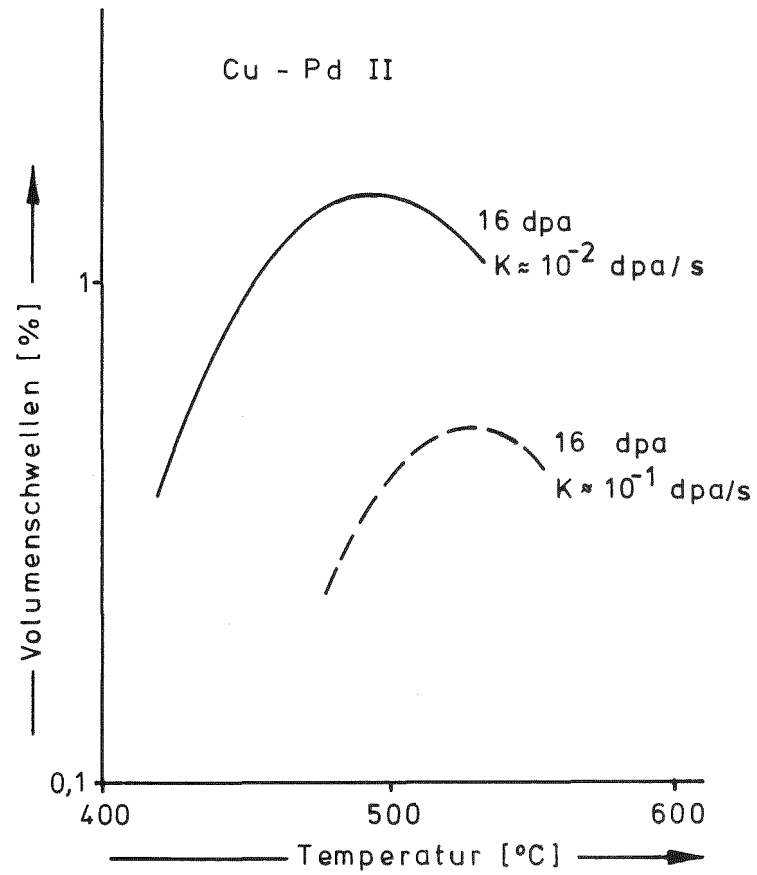
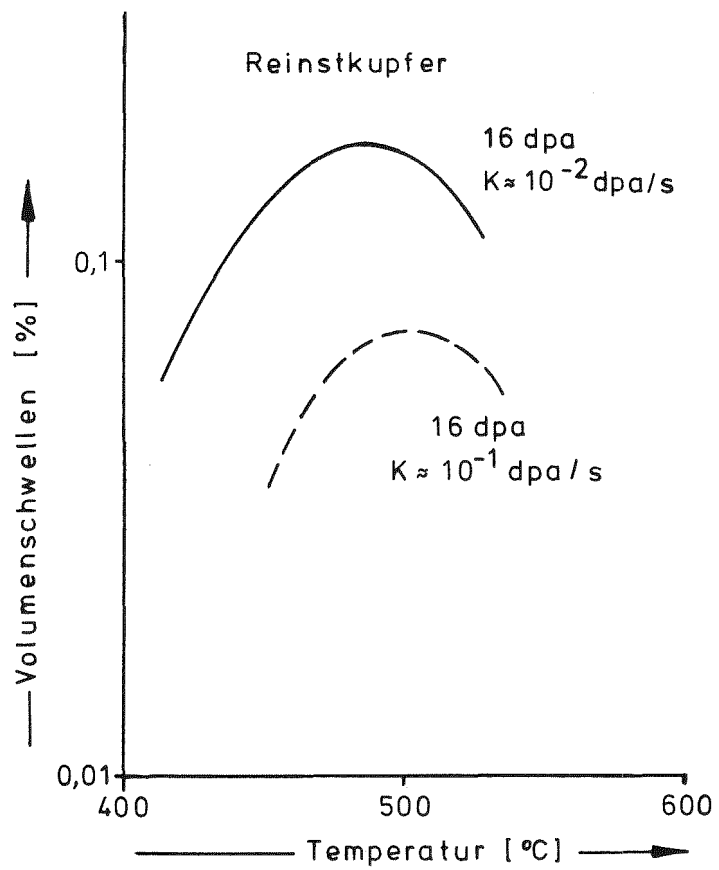


Abb. 9.5: Schwellen für verschiedene Defekterzeugungsraten

Porendichte vorfand. In Abb. 9.6 werden die beiden Ergebnisse gegenübergestellt durch Darstellung der Porendichte pro Porengrößenintervall über der Porengröße. Im Gegensatz zu dem in ionenbestrahltem Kupfer gefundenen Ergebnis kommt Packan allerdings zu dem Schluß, daß die Porenvergrößerung und die Reduzierung der Porendichte von etwa gleichem Einfluß sind, sodaß das Volumenschwellen in etwa konstant bleibt.

Aus den Abbildungen 8.26 und 8.27 lässt sich also der Schluß ziehen, daß eine Verringerung der Defekterzeugungsrate vor allem das Porenwachstum verkleinert.

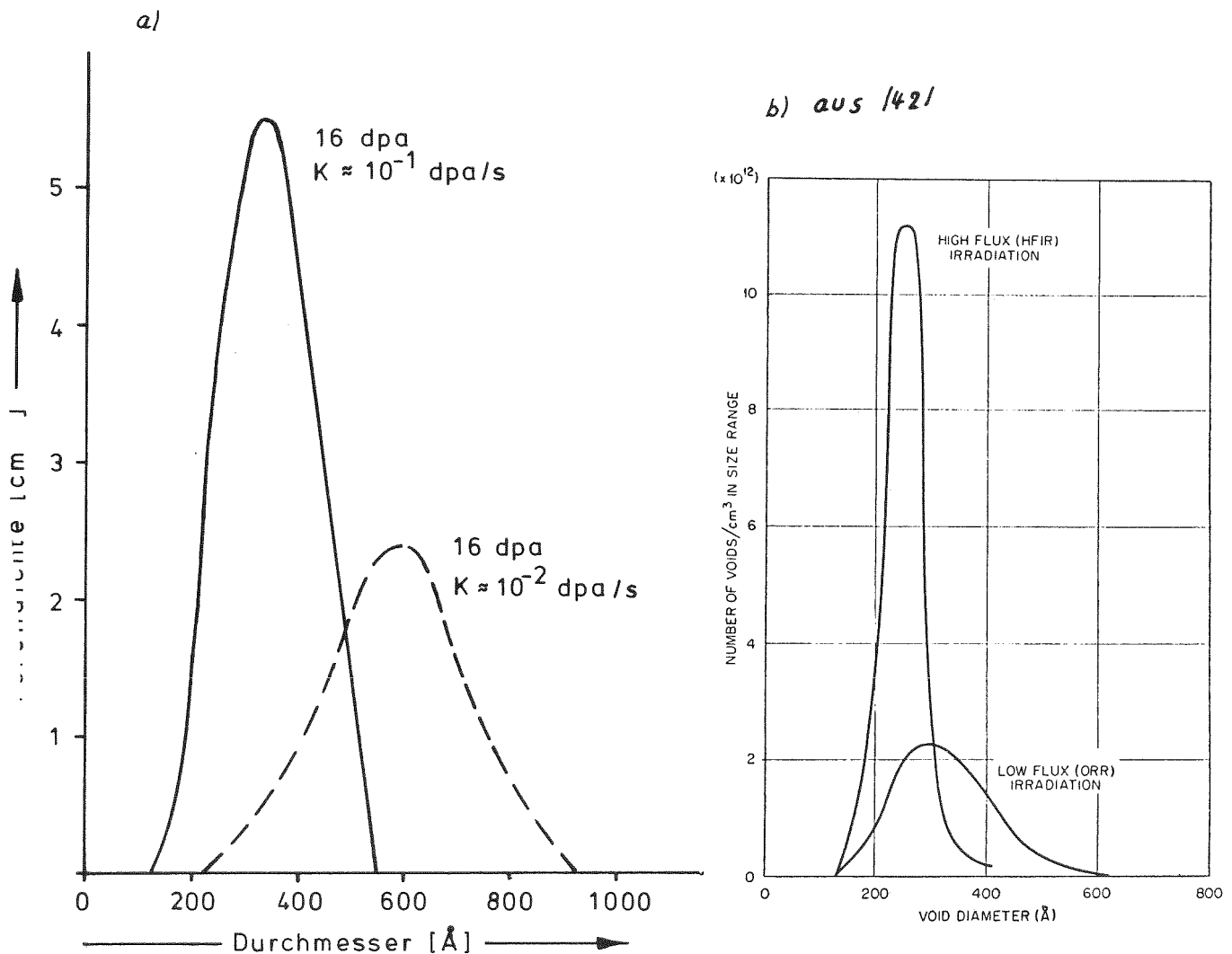


Abb. 9.6: Porendichteverteilung für verschiedene Defekterzeugungsrate in ionenbestrahltem Kupfer (a) und neutronenbestrahltem Aluminium (b)

Im folgenden soll versucht werden, dieses Verhalten zumindest qualitativ zu erklären.

Zunächst wird festgestellt, ob sich die "Schädigungsschwelle", ab der Porenbildung einsetzt, mit der Defekterzeugungsrate verschiebt: Abb 9.7.

Obwohl für $k \approx 0.01$ dpa/s nur zwei Messpunkte verfügbar sind, wird deutlich, daß tatsächlich eine Verschiebung der Schädigungsschwelle (Verlängerung der Tangente bis zur "Dosis-Achse") von etwa 7 dpa zu 2 dpa stattfindet. Weiterhin deuten die verschiedenen Steigungen der Tangenten auch hier darauf hin, daß das Porenwachstum bei geringerer Defekterzeugungsrate bevorzugt wird.

Die Möglichkeit, daß eine eventuelle Abhängigkeit der Sputterrate von der Strahlstromdichte diesen Effekt verursacht, kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden:

- a) Die Verschiebung der Schädigungsschwelle wäre damit nicht zu erklären.

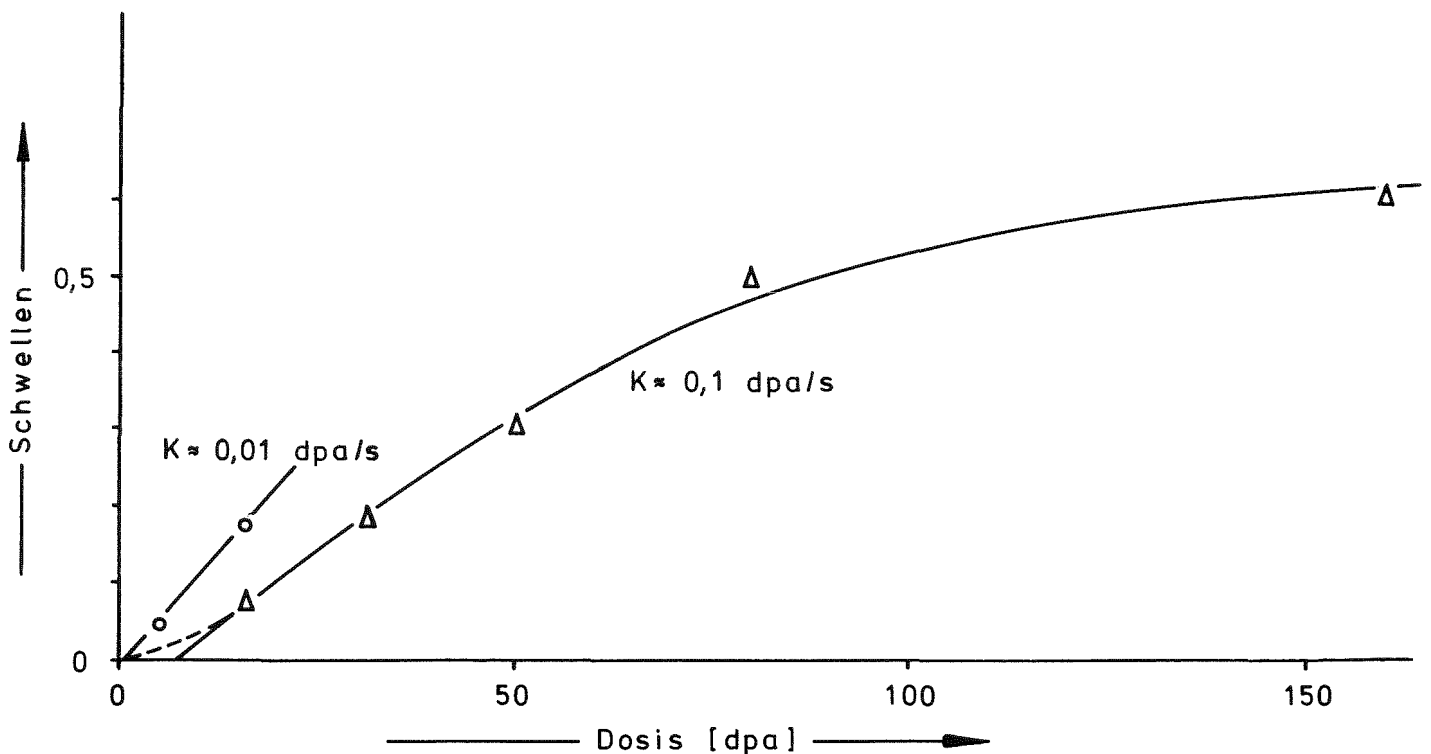


Abb. 9.7: Volumenschwellen über der Bestrahlungsdosis für 0,1 und 0,01 dpa/s in Reinstkupfer

- b) Der Einfluß des Sputtereffekts ist wesentlich geringer als theoretisch erwartet.
- c) Wie in Kap. 8.6 experimentell nachgewiesen wurde, ist die Sputterraterate offensichtlich nur geringfügig von der Strahlstromdichte abhängig.

Wahrscheinlich sind vor allem zwei indirekt mit einander verknüpfte Einflüsse für das bevorzugte Porenwachstum bei Verringerung der Defekterzeugungsrate verantwortlich:

- a) Die Porenbildung beruht neben der strahlungsinduzierten Defekterzeugung ganz wesentlich auf Diffusionsvorgängen; damit spielt bei gleichen dpa-Werten (die ja nur die Defekterzeugung berücksichtigen) aber auch die Bestrahlungsdauer eine wesentliche Rolle. Besonders deutlich wird dies in den beiden möglichen Grenzfällen: Bei einer sehr viel kleineren Defekterzeugungsrate als 10^{-6} dpa/s wird auch nach beliebig langen Zeiten keine Porenbildung auftreten, da sich kein stabiler Keim bildet; die Leerstellenübersättigung ist zu gering. Bei sehr hohen Strahldichten kann zwar innerhalb kurzer Zeit eine hohe Schädigungsdosis erreicht werden, und die Voraussetzungen zur Porenkeimbildung sind auf Grund der hohen Leerstellenübersättigung günstig, es fehlt aber die zum Weiterwachsen der Poren notwendige Zeit: die Folge sind kleine Poren und eine große Porendichte, wie experimentell beobachtet.

Da hiermit noch nicht unbedingt eine Erhöhung des Schwellens verbunden sein muß, ist noch eine Ergänzung notwendig:

- b) Nach Wiedersich ist die Porenwachstumsrate $\frac{\Delta V}{V \Delta t} = S \cdot \Delta \cdot K$ direkt proportional zum Senkenverlustanteil S. Dies bedeutet im vorliegenden Fall, daß beim Übergang von einer Defekterzeugungsrate von 10^{-1} zu 10^{-2} dpa/s sich der Senkenverlustanteil und damit auch die Wachstumsrate etwa verdoppelt (Abb 9.3:)
Bei gleicher Schädigungsdosis (d.h. gleiche Gesamtzahl von erzeugten Leerstellen) wandern also im zweiten Fall etwa doppelt soviel Leerstellen in Senken und damit auch in Poren, wie im ersten Fall, und führen zu der im Rahmen der vorliegenden Messgenauigkeit experimentell

festgestellten zwei- bis dreifachen Erhöhung des Volumenschwellens. Mit fallender Defekterzeugungsrate wird der Unterschied in S pro Zehnerpotenzen immer geringer. Von 10^{-5} auf 10^{-6} dpa/s, wie es bei den Messungen von Packan der Fall war, ändert sich S nur noch um den Faktor 1.4, so daß dieser Effekt etwa in die Größenordnung der Messgenauigkeit kommt und somit nicht festgestellt wurde.

Abschließend zu diesem Kapitel können also folgende Feststellungen getroffen werden:

- 1) Aus dem unter a) Gesagten folgt, daß es eine optimale Defekterzeugungsrate geben muß, um bei einer vorgegebenen Bestrahlungsdosis ein maximales Volumenschwellen zu erhalten. In Modellrechnungen zu diesem Punkt müssen neben der Defekterzeugung und Leerstellenübersättigung vor allem die Wanderungszeiten der Leerstellen eingehen; genauere Rechnungen werden weiterhin durch das zeitliche Verhalten bei der Bildung von Versetzungslinien und Loops erschwert.
- 2) Es genügt nicht, bei Ionenbestrahlungen zum Charakterisieren der Schädigung nur die Schädigungsdosis anzugeben. Beim Vergleich von verschiedenen Experimenten ist die Angabe der Defekterzeugungsrate zusätzlich erforderlich. In erster Näherung genügt es, lediglich den Einfluß auf den Senkenverlustanteil S zu berücksichtigen und eine "korrigierte Schädigungsdosis K' " zu definieren: Abb 9.8.

Daß dieses einfache Modell bereits überraschend gute Ergebnisse liefert, soll an Hand der experimentellen Ergebnisse von Adda (Tabelle 9.2, entnommen aus /39/,) bewiesen werden.

aus 1391

COPPER

Temperature, °C	$\Delta V/V, \%$		
	Copper bombarded with 500-keV Cu ⁺ ions		
	Copper neutron irradiated to ~0.5 dpa	Dose rate: 2×10^{-3} dpa/sec Dose: 4 dpa	Dose rate: 2×10^{-3} dpa/sec Dose: 40 dpa
220	0		
250	0.17		
300	~0.3		0
400		0.7	0
450	~0.02		+

Tabelle 9.2: Volumenschwellen als Funktion der Bestrahlungstemperatur für verschiedene dpa/s - Werte.

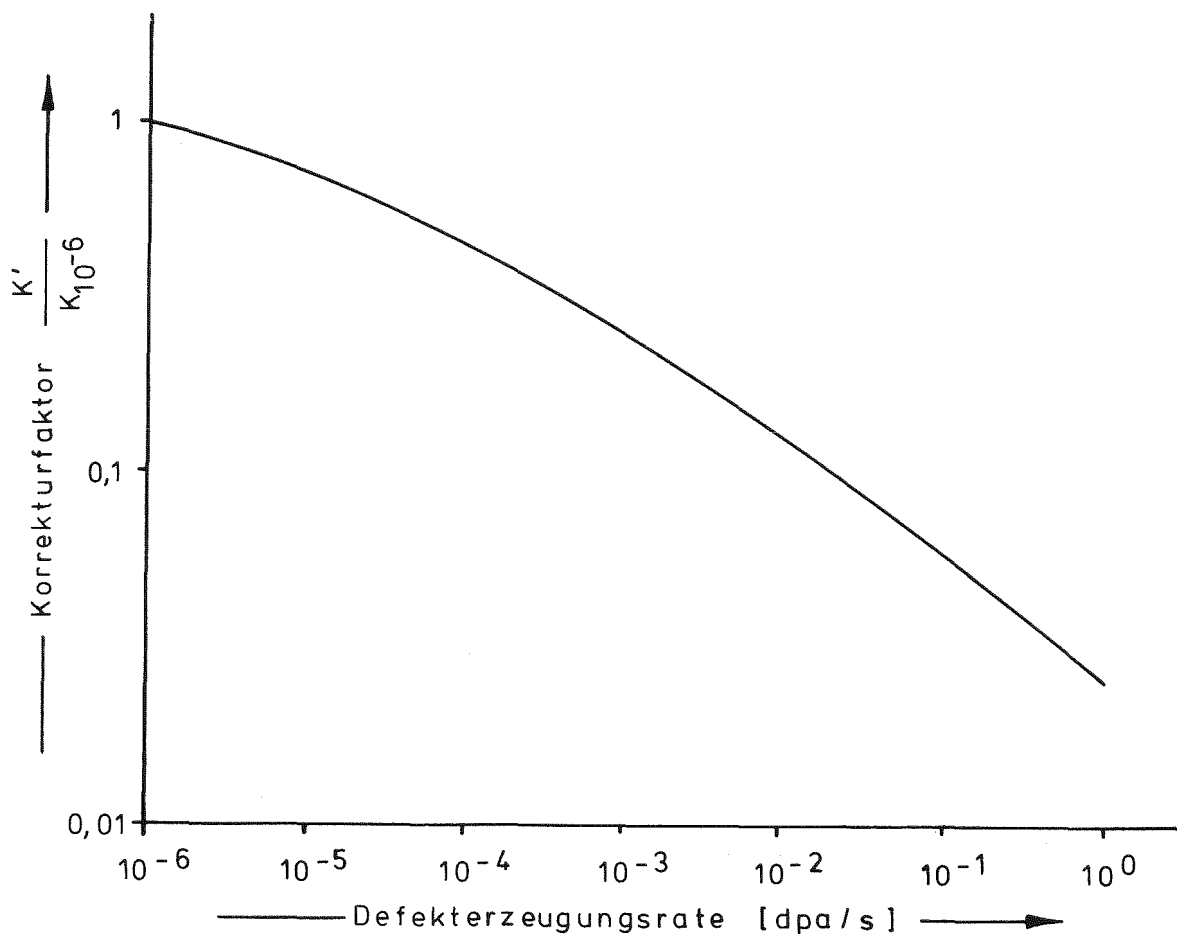


Abb. 9.8 : Korrekturfaktor bei Erhöhung der Defekterzeugungsrate bezogen auf 10^{-6} dpa/s

Bezieht man, wie in Abb. 9.8 die korrigierte Schädigungsdosis auf 10^{-6} dpa/s (Korrekturfaktor 1), so erhält man bei $2 \cdot 10^4$ bzw. $2 \cdot 10^{-3}$ dpa/s die Korrekturfaktoren $K'/K^{10^{-6}} = 0.35$ bzw. 0.2. Unter der Voraussetzung, daß das Volumenschwellen in diesem dpa-Bereich noch annähernd linear verläuft, läßt sich damit der durch Neutronenbestrahlung gewonnene Wert von 0.3% Volumenschwellen im Maximum extrapolieren zu den Ionenbestrahlungen bei höheren dpa- Werten: Tabelle 9.3

Bestrahlungsart	Neutronen	Ionen	
		$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Defekterzeugungsrate dpa/s	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Schädigungsdosis dpa	0.5	4	40
experimentell	0.3	0.7	4
extrapoliert ohne Korrektur	0.3	2.4	24
Korrekturfaktor	1	0.35	0.2
extrapoliert mit Korrektur	0.3	0.84	4.8

Man sieht, daß die Extrapolation in beiden Fällen auf etwa 20 % höhere Werte führt, eventuell ein Hinweis auf den bei Bestrahlung mit 500 KeV - Ionen sicherlich noch vorhandenen Einfluß der Oberfläche.

9.3 Einfluß der gelösten Atome

9.3.1 Übersicht

Aus den Ergebnissen geht auch ohne statistische Auswertung eindeutig hervor, daß eine einfache Theorie für den Einfluß gelöster Fremdatome, der lediglich das Durchmesser Verhältnis der Atomradien zwischen Wirtgitter- und Fremdatomen zugrunde liegt, nicht ausreicht. Bereits bei der Betrachtung der Probe im Elektronenmikroskop wurde der Unterschied zwischen Reinstkupfer, Cu - In bzw. Cu - Mg und Cu - Au bzw. Cu - Pd deutlich: Das schon im Reinstkupfer recht inhomogene Porenbild wurde in den Cu - Mg- und Cu - In-Legierungen noch inhomogener, und die Zahl der Poren pro Flächeneinheit nahm deutlich ab; weite Gebiete waren vollkommen porenfrei. Viel überraschender war das Verhalten der Cu - Au- und Cu - Pd-Proben: Es gab kaum noch porenfreie Flächen, das Porenbild war weitgehend homogen, und die Poren waren wesentlich größer. Auffallend war weiterhin der große Anteil angeätzter Poren, eine Folge des ungünstigen Schichtdicken-Porendurchmesser Verhältnisses.

Durch das homogene Porenbild wurde die statistische Auswertung sehr erleichtert, dies kommt unter anderem dadurch zum Ausdruck, daß pro Messpunkt etwa nur einhalbmals soviel Aufnahmen nötig waren wie bei Reinstkupfer.

Beide Beobachtungen, d.h. die Reduzierung der Porenbildung bei den Cu - Mg- und Cu - In-Legierungen und die mehrfach verstärkte Porenbildung bei den Cu - Au- und Cu - Pd-Legierungen, liegen mit Sicherheit außerhalb der experimentellen und statistischen Fehlergrenzen.

Die folgenden Abbildungen dienen zur Verdeutlichung der Größenordnung der Porenreduzierung bzw. -verstärkung und als Grundlage zur Diskussion über vermutliche Ursachen für das beobachtete Verhalten. Als repräsentative Legierungen wurden Cu - In II und Cu - Pd II gewählt, Cu - In II, weil die Porenreduzierung hier am deutlichsten war, und Cu - Pd II auf Grund der mit der etwas besseren Präparierbarkeit verbundenen größeren Genauigkeit. Abb. 9.10 zeigt die Porendichte Verteilung über der Porengröße, bezogen auf ein Durchmesserintervall von 55 Å.

Zur Differenzierung zwischen Wachstums- und Keimbildungseffekten dienen die Abbildungen 9.11 und 9.12, die den mittleren Porendurchmesser und die Porendichte als Funktion der Bestrahlungstemperatur darstellen.

Da aus den Ergebnissen klar hervorgeht, daß zwischen zwei verschiedenen Einwirkungen der gelösten Fremdatome unterschieden werden muß, werden beide Legierungstypen in den folgenden Abschnitten getrennt diskutiert.

Zur Unterstützung der überraschenden Tatsache, daß durch Zulagieren von Fremdatomen die Porenbildung wesentlich verstärkt werden kann, ist in Abb. 9.9 ein Ergebnis gezeigt, das von Makin /43/ durch Bestrahlung im Hochvoltelektronenmikroskop gefunden wurde: Auch hier wird die Porenbildung in Kupfer durch Fremdatome wesentlich erhöht, in diesem Fall 1% Silber. Aus diesem Ergebnis ist allerdings nicht zwingend ein Einfluß der gelösten Fremdatome abzuleiten, da Silber in Kupfer bei Raumtemperatur nur zu weniger als 0.1 Atomprozent löslich ist (Tabelle 3.1). Während der Bestrahlung bei erhöhter Temperatur werden sich jedoch zumindest ein Teil der Ausscheidungen aufgelöst haben (Anhang), sodaß ein Vergleich mit den hier gefundenen Ergebnissen zumindest qualitativ zulässig ist.

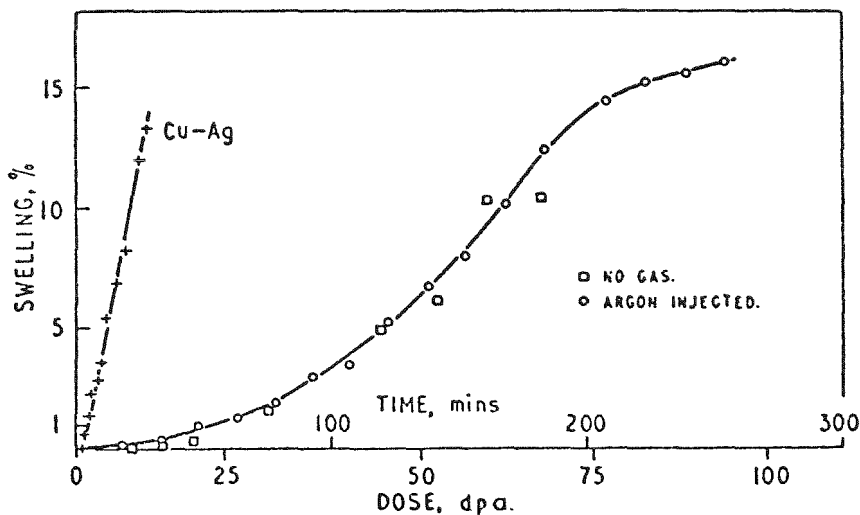


Abb 9.9: Schwellen in elektronenbestrahlten Cu - Ag (1at %) und Reinstkupfer : /43/

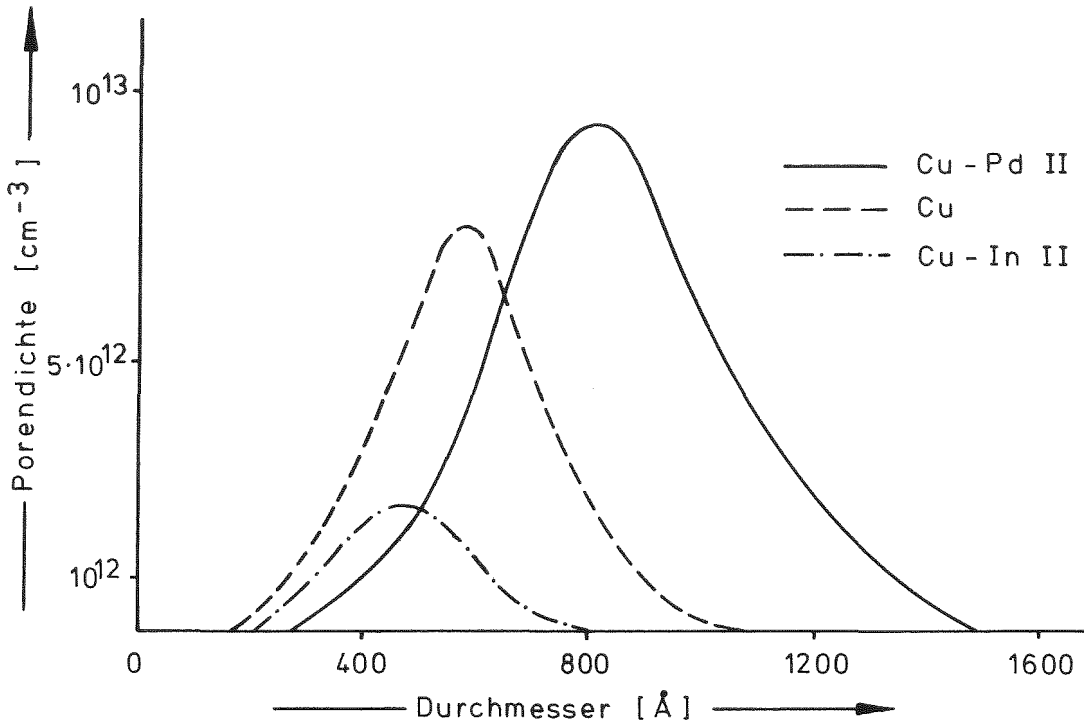


Abb. 9.10: Porendichteverteilung bei $T = 505 \text{ }^\circ\text{C}$ und 160 dpa für Cu, Cu - In II und Cu-Pd II

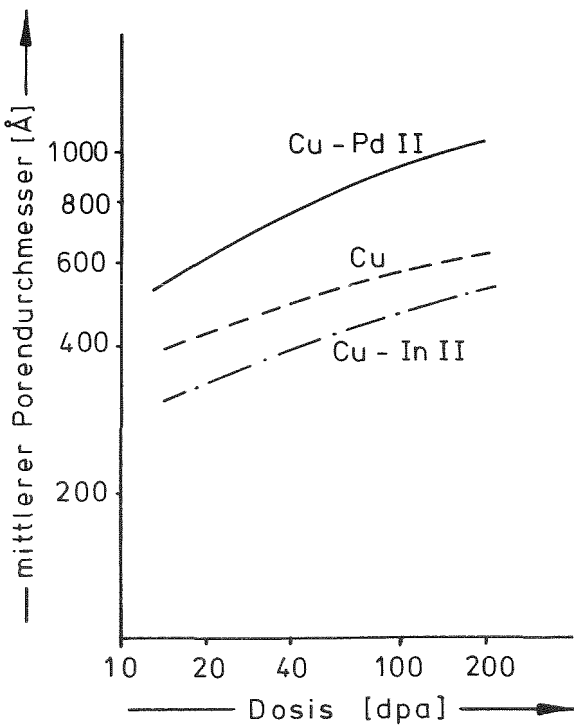


Abb. 9.11: mittlerer Porendurchmesser als Funktion der Bestrahlungsdosis in Cu, Cu-Pd II und Cu - In II

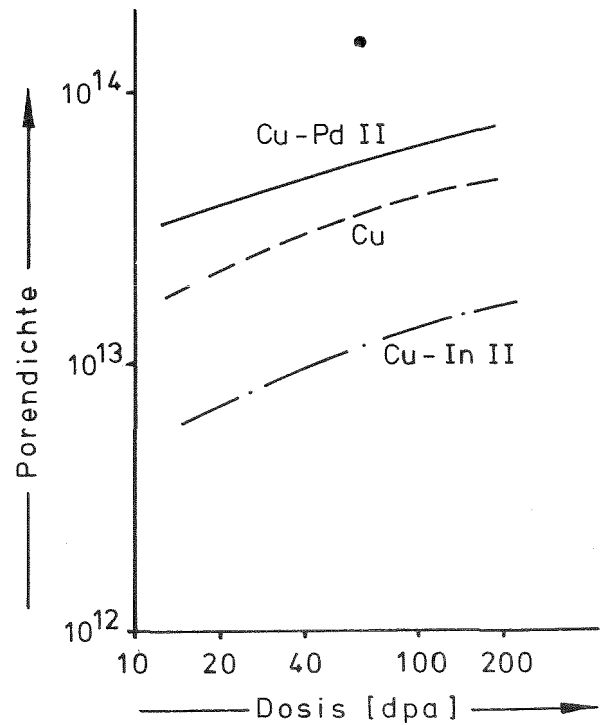


Abb. 9.12: mittlere Porendichte als Funktion der Bestrahlungsdosis in Cu, Cu - Pd II und Cu - In II

9.3.2 Beschreibung des Systems Kupfer - Magnesium
bzw Kupfer - Indium

Das Ergebnis für diese Legierungen entspricht dem in Kap.2 vorausgesagten Verhalten:

- 1.) Verringerung der Porendichte auf Grund der reduzierten Keimbildungsraten (Abb. 9.13).
- 2.) Kleinerer mittlerer Porendurchmesser im Schwellmaximum wegen der erhöhten Rekombination (Abb. 9.14).
- 3.) Zumindest tendenziell ist eine Temperaturverschiebung des Schwellmaximums zu tieferen Temperaturen hin feststellbar. (Abb. 9.15).

Vergleicht man mittleren Porendurchmesser und mittlere Porendichte im Schwellmaximum, erhält man den in Tabelle 9.4 angegebenen Vergleich:

Material	\bar{d} [\AA]	ρ [cm^{-3}]	$\Delta V/V$	$\Delta V_{\text{In}}/\Delta V_{\text{Cu}}$	$\rho_{\text{In}}/\rho_{\text{Cu}}$	$\bar{V}_{\text{In}}/\bar{V}_{\text{Cu}}$
Cu	600	$4.5 \cdot 10^{13}$	0.58	0.21	0.36	0.58
Cu-In II	500	$1.6 \cdot 10^{13}$	0.12			

Tabelle 9.4: Vergleich der Schwelldaten von Cu und Cu - In II im Schwellmaximum

Im Rahmen der vorhandenen Genauigkeit läßt sich ablesen, daß das Schwellen auf etwa 20 % zurückgeht; die Unterdrückung der Porenkeimbildung scheint etwas stärkeren Einfluß zu haben als das verminderte Porenwachstum, soweit eine solche Trennung überhaupt zulässig ist. Da die Keimbildungstheorie (Kap.2.3) nur zu qualitativ verwertbaren Ergebnissen führt, kann hier nur der Versuch gemacht werden, die Wachstumsrate bzw. den theoretisch ermittelten Senkenverlustanteil S mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen.

In Abb. 9.16 ist dazu der Senkenverlustanteil S_{leg} für die Legierung bezogen auf Reinstkupfer S_{Cu} zusammen mit dem

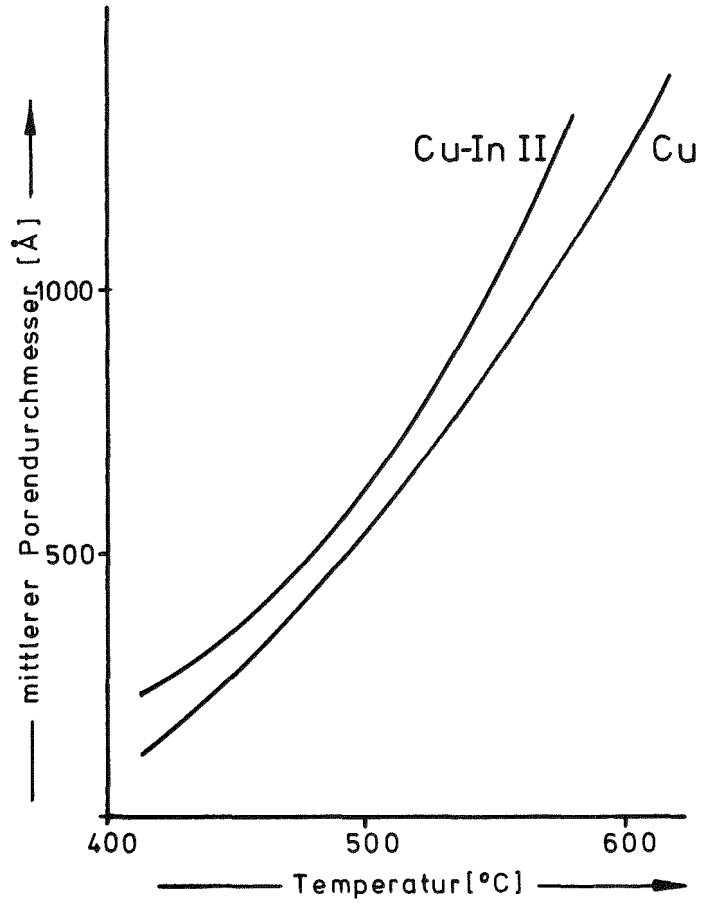


Abb. 9.14: Mittlerer Porendurchmesser für Cu und Cu-In II bei 160 dpa

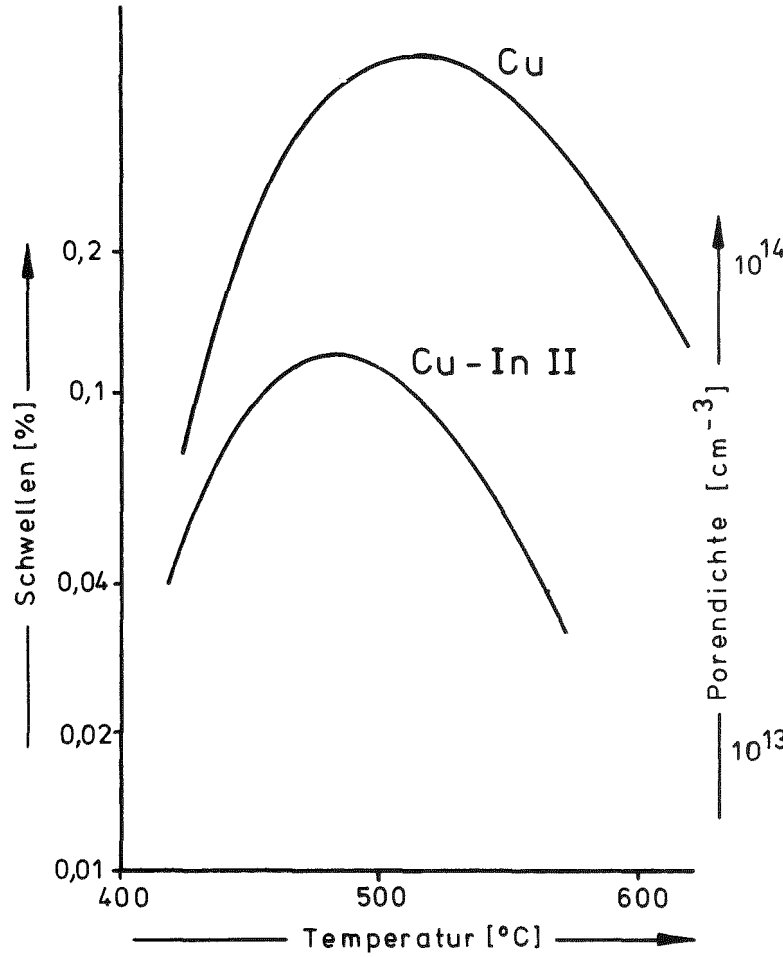
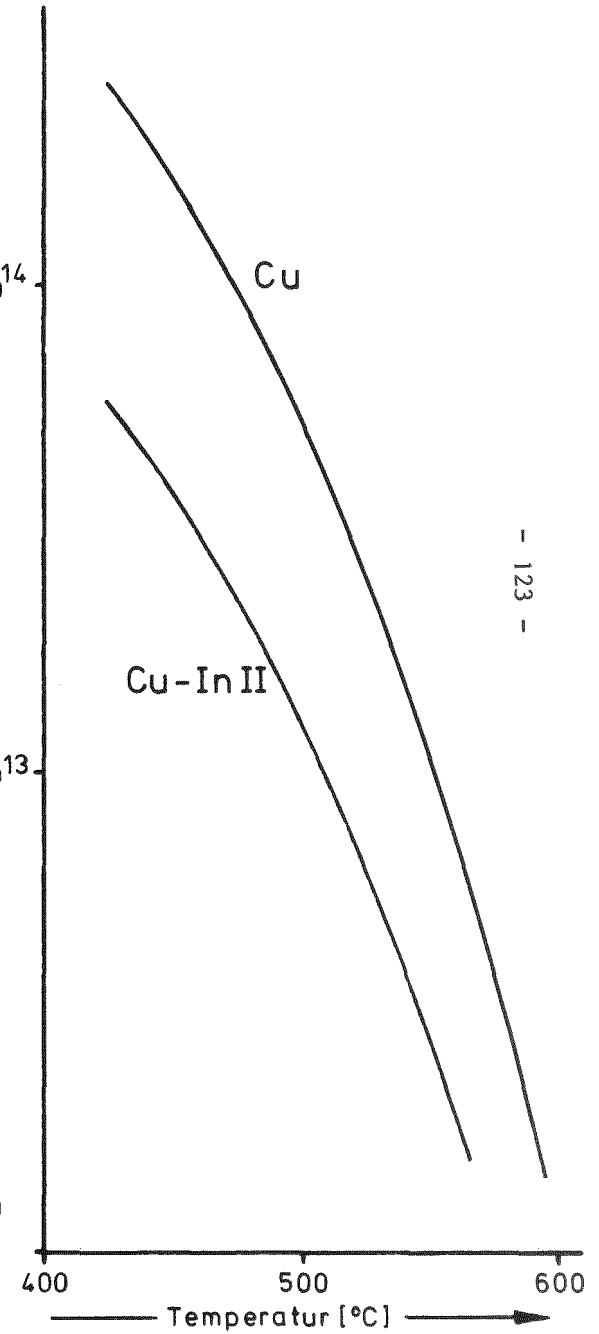


Abb. 9.15: Schwellen für Cu und Cu-In II bei 160 dpa

Abb. 9.13: Porendichte für Cu und Cu-In II bei 160 dpa



entsprechenden Volumenschwellen $\Delta V/V_{leg.}$ bezogen auf Reinstkupfer $\Delta V/V_{Cu}$ dargestellt. Für die Bindungsenergie zwischen Leerstellen und gelösten Fremdatomen wurde wie in Kap. 2.2 ein Wert von $E_B = 0.25$ eV verwendet. Die tatsächlichen Bindungsenergien für Cu - In und Cu - Mg scheinen etwas tiefer zu liegen (Kap. 6); im Rahmen der vorliegenden Genauigkeit sowohl für die Theorie als auch für die Messwerte spielt dies jedoch kaum eine Rolle.

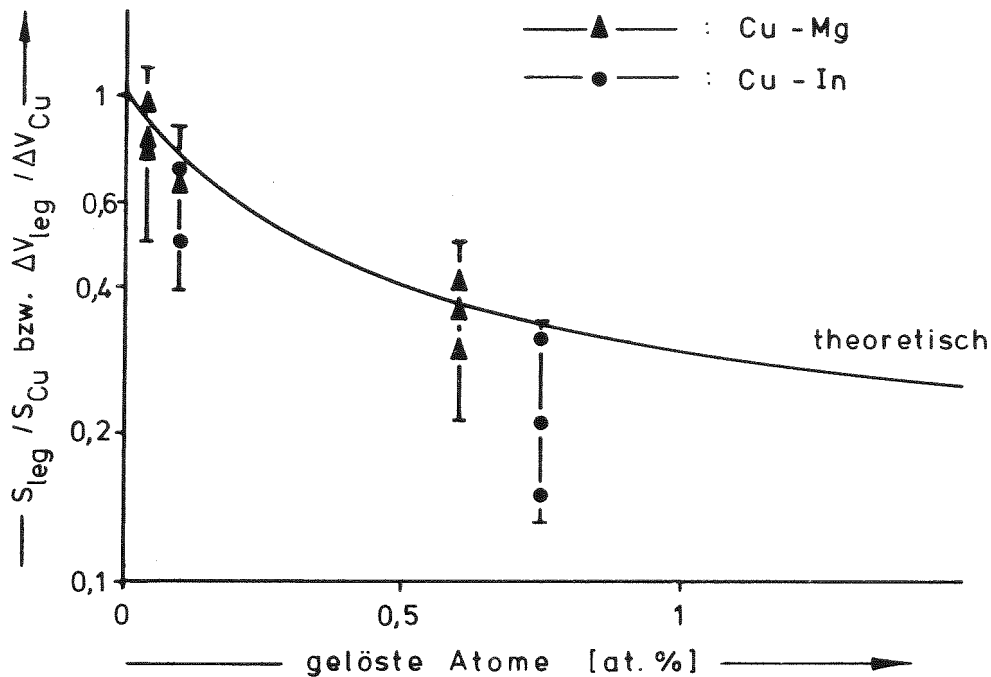


Abb. 9.16: Vergleich der Reduzierung des Volumenschwellens mit der Abnahme des Senkenverlustanteils

Man sieht, daß die Abhängigkeit des Senkenverlustanteils von der Fremdatomkonzentration eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Messwerten erbringt. Diese Klärung ist weiterhin konsistent mit dem Verlauf der Schwellkurven über der Bestrahlungsdosis, Abb. 9.17: es besteht kein sehr großer Unterschied zwischen den Schädigungsschwellen, ab denen eine messbare Porenbildung auftritt. Bei 10^{-1} dpa/s ist für Reinstkupfer etwa ab 6 dpa, und für Cu - In II ab etwa 12 dpa Porenbildung zu beobachten. (Es wäre denkbar gewesen, daß die Schwellkurven für Cu und Cu - In II in etwa parallel verlaufen wären, bei wesentlich späterem Beginn der Porenbildung für

Cu - In II, auch dieser Fall hätte eine Reduzierung des Schwellens zur Folge, wäre aber mit der in dieser Arbeit zugrundegelegten Theorie nicht zu erklären.)

Sowohl für Reinstkupfer als auch für beide Legierungstypen, kann die Flußabhängigkeit des Volumenschwellens nicht mit einem konstanten Exponenten n beschrieben werden. Für Reinstkupfer sinkt n von etwa 1.1 bei niedrigen dpa-Werten bis auf etwa 0.3 im oberen dpa-Bereich ab, die entsprechenden Werte für Cu - In II liegen ähnlich: Etwa 1.2 bis 0.25. Die Abnahme des Exponenten bei hohen dpa-Werten deutet auf eine beginnende Sättigung der Porenbildung hin.

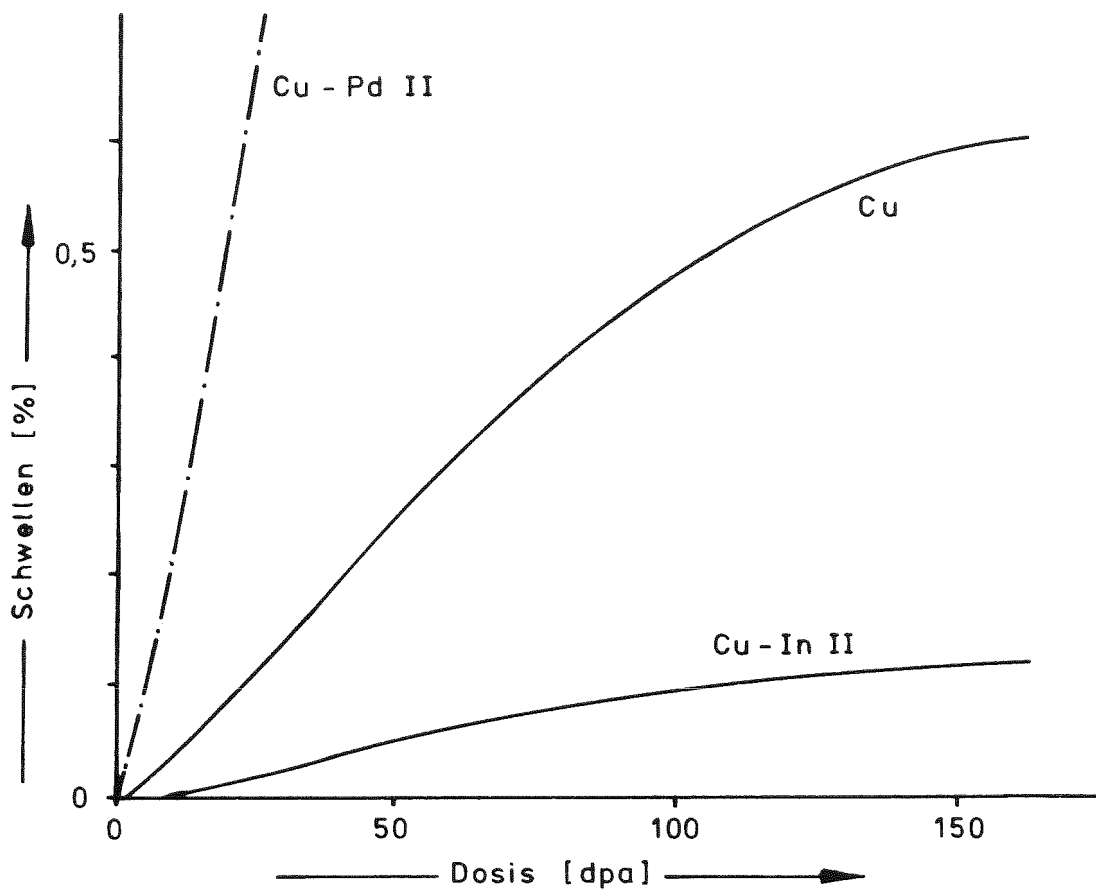


Abb. 9.17 : Dosisabhängigkeit des Schwellens in Cu, Cu-In II und Cu - Pd II

9.3.3 Beschreibung des Systems Kupfer - Gold bzw.
Kupfer - Palladium

Die Ergebnisse für diesen Legierungstyp sind für Cu - Au II in den Abbildungen 9.18 bis 9.20 übersichtlich zusammengefasst.

- 1.) Erhöhung der Porendichte
- 2.) Vergrößerung des mittleren Porendurchmessers
- 3.) Temperaturverschiebung des Schwellmaximums zu höherer Temperatur.

Die unerwartet starke Porenbildung bei diesem Legierungstyp steht in völligem Gegensatz zu der Theorie, daß gelöste Fremdatome die Porenbildung durch vorübergehendes Einfangen von Leerstellen reduzieren. Der Betrag der Bindungsenergie zwischen Leerstellen und Fremdatomen (etwa 0.1 eV, Kap. 6) kann keine Aufklärung bringen, selbst eine negative Bindungsenergie (d.h. abstoßende Wechselwirkung) würde nicht zu einer Erhöhung der Porenbildung führen.

Die Flußabhängigkeit des Volumenschwellens $\frac{\Delta V}{V} \sim (\phi \cdot t)^n$ kann auch hier nicht durch einen konstanten Exponenten beschrieben werden, n sinkt von etwa 1.5 bei niedrigen dpa - Werten ab auf 0.5 im oberen dpa-Bereich.

Zur Diskussion dieses Verhaltens werden in Tabelle 9.5 repräsentative experimentelle Daten für Cu - Au II und Cu - Pd II zusammen mit den Ergebnissen für Reinstkupfer zusammengestellt und verglichen.

Material	\bar{d} [Å]	ρ [cm ⁻³]	$\frac{\Delta V}{V}$ [%]	ρ_{Leg}/ρ_{Cu}	$\bar{V}_{Leg}/\bar{V}_{Cu}$	$\frac{\Delta V_{Leg}}{\Delta V_{Cu}}$
Cu	600	4.5 · 10 ¹³	0.58	- -	- -	- -
Cu-Au II	980	8	5.0	1.8	4.5	8.6
Cu-Pd II	1000	7	4.5	1.6	4.65	7.7

Tabelle 9.5: Vergleich der Schwelldaten für Kupfer,
Cu - Au II , Cu - Pd II

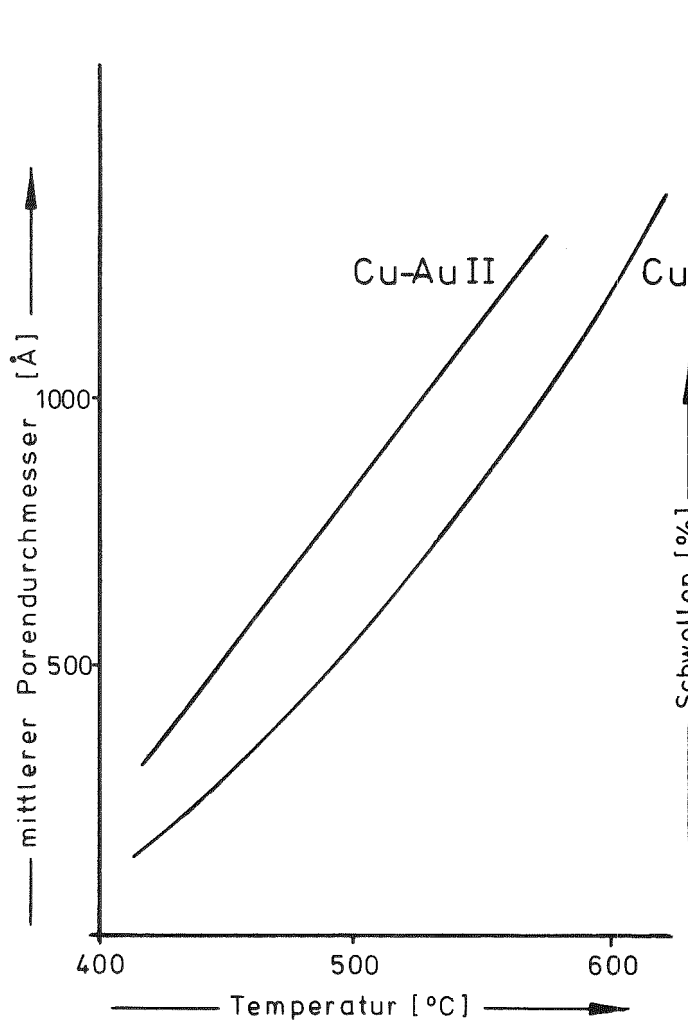


Abb. 9.18: Mittlerer Porendurchmesser für Cu und Cu-Au II bei 160 dpa

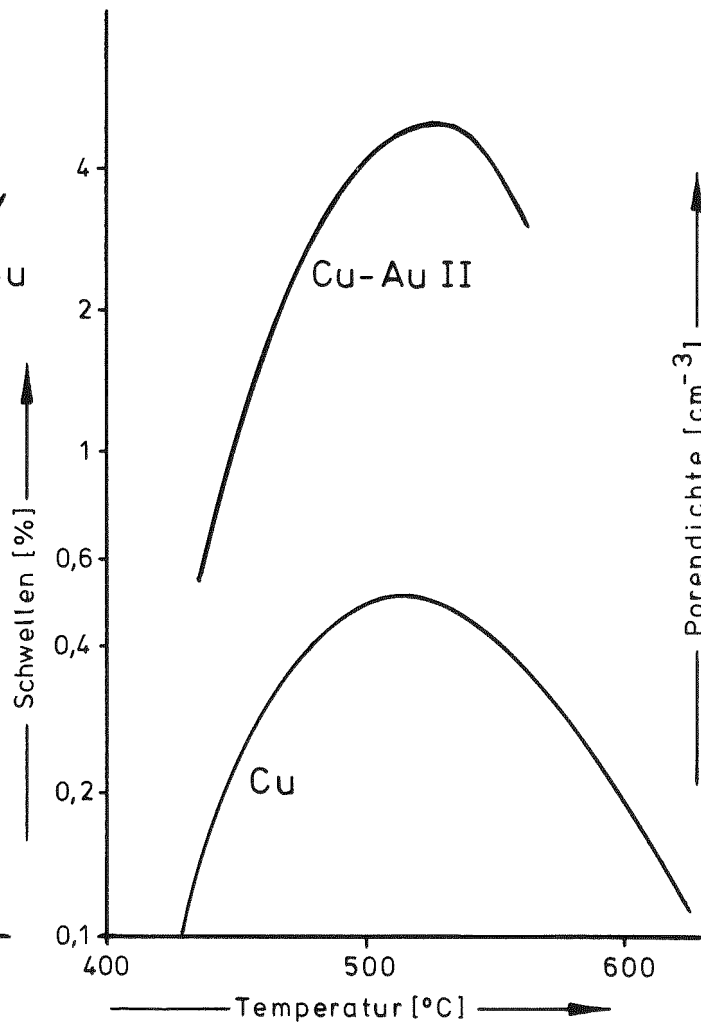


Abb. 9.19: Schwellen für Cu und Cu-Au II bei 160 dpa

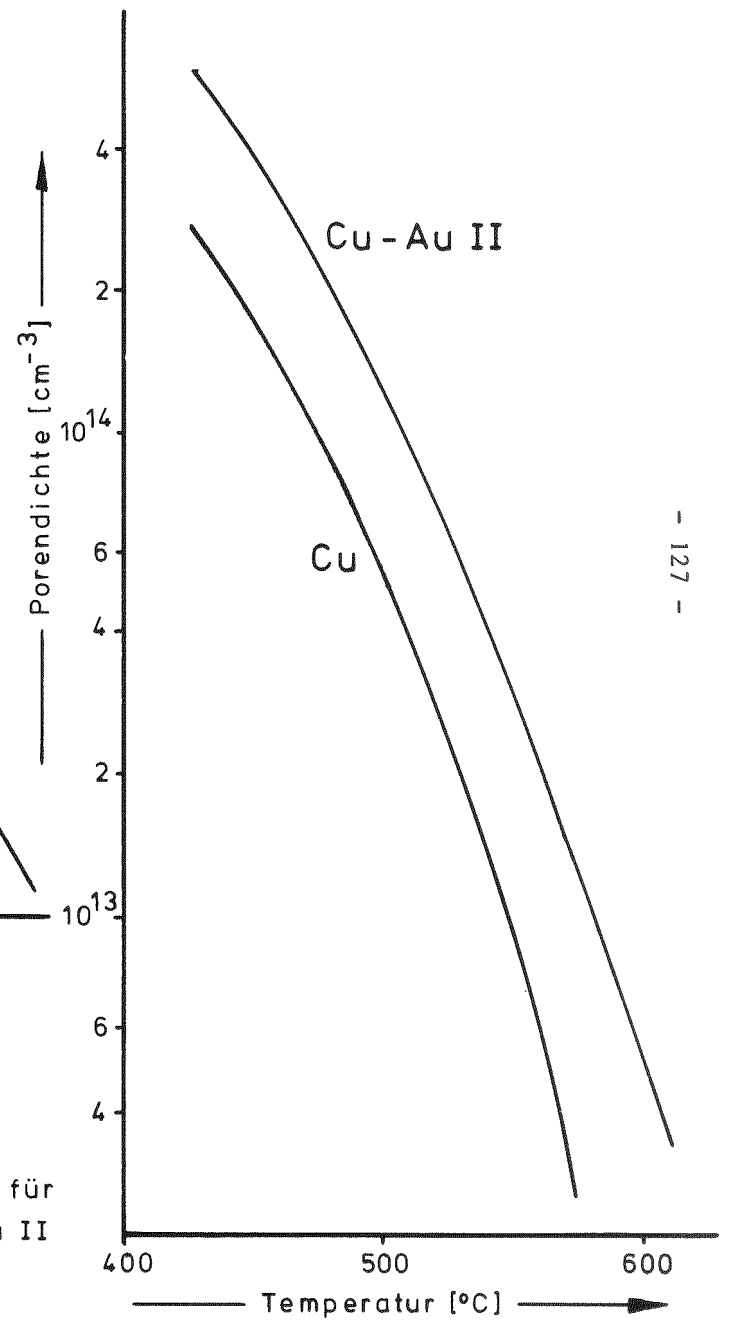


Abb. 9.20: Porendichte für Cu und Cu-Au II bei 160 dpa

Wie bereits qualitativ aus den Abbildungen 9.10, 9.11 und 9.12 geht auch aus Tabelle 9.5 hervor, daß bei dem hier vorhandenen Legierungstyp sowohl Porenkonzentration als auch Porendurchmesser und damit das mittlere Porenvolumen \bar{V} beträchtlich zugenommen haben, wobei der Hauptanteil an der Erhöhung des Schwellens offenbar dem Porenwachstum zuzuschreiben ist (etwa Faktor 4 - 5), während die Keimbildung nur um einen 1.5 bis 2-fachen Wert zunimmt. Betrachtet man nun die diffundierenden Leerstellen, legt dieser Umstand den Schluß nahe, daß die Leerstellenkonzentration nur unwesentlich erhöht wird (exponentieller Zusammenhang zwischen Leerstellenkonzentration und Keimbildungsrate) und die Diffusionsgeschwindigkeit der Leerstellen wesentlich zunimmt (in erster Näherung linearer Zusammenhang zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Porenwachstum).

Da die gelösten Atome dieses Legierungstyps offenbar in Abhängigkeit von der Konzentration die Diffusionseigenschaften für Punktdefekte wesentlich verändern, wird in Abb. 9.21 die Verstärkung des Volumenschwellens gegenüber Reinstkupfer über der Fremdatom-Konzentration dargestellt.

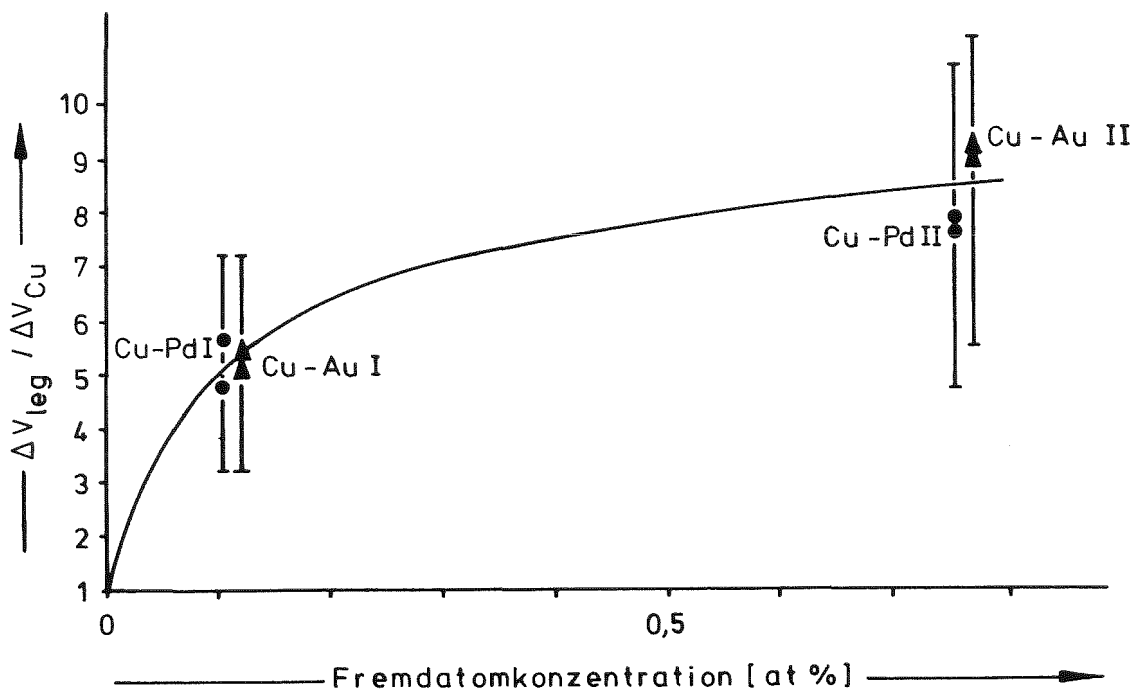


Abb. 9.21: Erhöhung des Volumenschwellens für Cu-Pd und Cu-Au, bezogen auf Reinstkupfer

Obwohl nur zwei Konzentrationen untersucht wurden, läßt sich aus der Lage der Messpunkte der Schluß ziehen, daß der Verstärkungsfaktor im 0.01 % - Bereich stark ansteigt und ab etwa 0.5 at % einem Sättigungswert zustrebt. Ob die Sättigung dadurch zustande kommt, daß der Einfluß der Fremdatome auf die Diffusionseigenschaften des Systems ab einer gewissen Konzentration nicht weiter ansteigt, oder ob ab einer gewissen Erhöhung der Punktdefektdiffusion keine wesentliche Verstärkung der Porenbildung mehr stattfindet, kann ohne weitere Information noch nicht entschieden werden.

Im folgenden wird ein Modell vorgeschlagen, daß zumindest eine qualitative Erklärung für den unterschiedlichen Einfluß der In- bzw. Mg- und Au- bzw. Pd-Atome zuläßt.

Es scheint kein Zufall zu sein, daß die porenbildungsverstärkenden Fremdatome (Au, Ag, Pd) Edelmetalle darstellen. Es gibt aus anderen Untersuchungen, die in keinem Zusammenhang mit der Porenbildung stehen, Hinweise darauf, daß Edelmetalle als gelöste Fremdatome die Selbstdiffusion in fcc-Wirtgittern wesentlich erhöhen können: / 44 / und /45 /. Man kann zeigen / 46 /, daß die Erhöhung der Selbstdiffusion in niedriglegierten Metallen durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$D_1(c_i) \geq D_1^0 (1 + b_{11}^{min} \cdot c_i)$$

mit

$$b_{11}^{min} = -18 + 1,9448 \frac{D_2^0}{D_1^0}$$

D_1^0 und $D_1(c_i)$ sind die Selbstdiffusionskonstanten im Reinstmetall bzw. in der Legierung. b_{11}^{min} wird bezeichnet als der "minimale lineare Verstärkungsfaktor" mit D_2^0 als der Diffusionskonstante des zulegierten Metalls. Miller / 40 / ermittelte experimentell die Erhöhung der Selbstdiffusion in Blei durch Zulegieren von geringen Anteilen (0 - 0,1 at%) Gold bzw. Silber, als Beispiel ist in Abb. 9.22 das Ergebnis für Kupfer - Gold gezeigt.

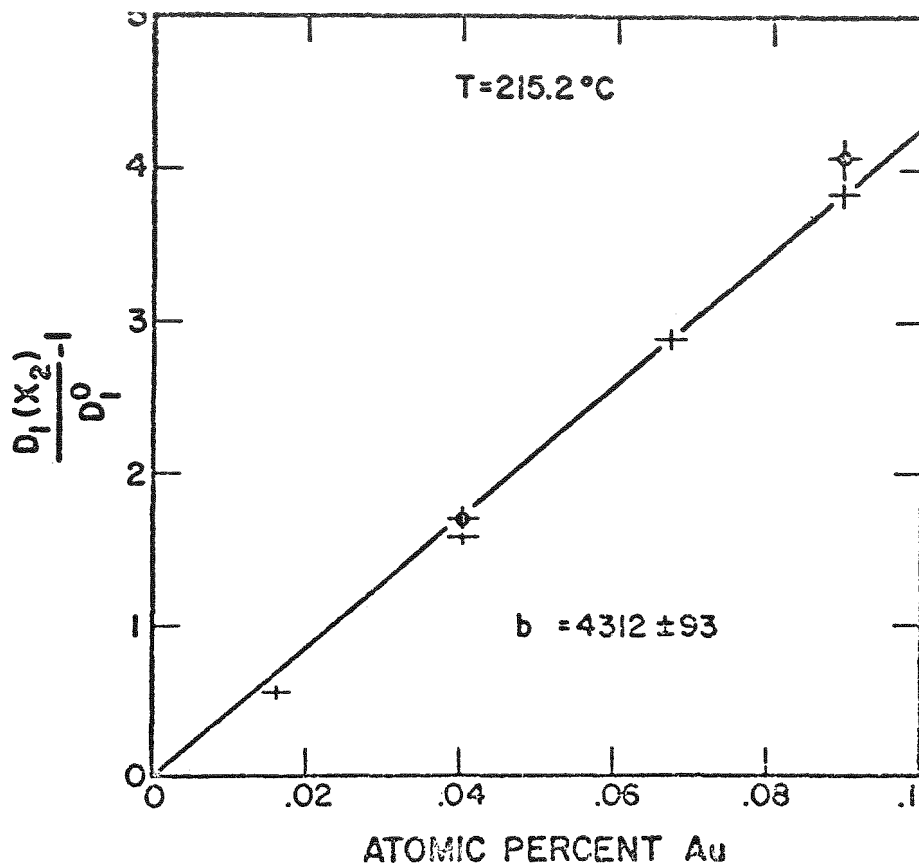


Abb 9.22: Erhöhung der Selbstdiffusion in Blei: /46/

Man sieht, daß die Selbstdiffusion in Blei bei 0.1 at % Gold um etwa den 5-fachen Wert ansteigt bei linearem Zusammenhang zwischen Diffusionskonstante und Fremdatomkonzentration.

Leider liegen keine entsprechenden Untersuchungen vor mit Kupfer als Wirtgitter, aber die Beobachtung der rapide verstärkten Porenbildung in den Cu-Au bzw. Cu-Pd-Legierungen legt den Schluß nahe, daß hier derselbe Mechanismus zugrunde liegt.

Diese Vermutung wird unterstützt durch die Tatsache, daß die Verstärkung der Porenbildung bei 0.1 % Fremdatome gegenüber Reinstkupfer in der gleichen Größenordnung liegt (Abb. 9.21: Faktor 5) wie die Verstärkung der Selbstdiffusion in der 0.1%igen Blei - Gold - Legierung

Sollte sich die Linearität in der Verstärkung der Diffusionskonstante über 0.1 at% hinaus weiter fortsetzen (hierfür liegen keine experimentellen Ergebnisse vor), wäre der Sättigungseffekt ab etwa 0.5 % Fremdatomkonzentration folgendermaßen zu verstehen: Die Erhöhung der Leerstellendiffusion führt zu einem Absinken der Rekombinationsrate und damit zum Ansteigen des Senkenverlustanteils, also auch zum verstärktem Porenwachs-

tum. Bei Reinstkupfer beträgt der Senkenverlustanteil ca. 10 %, durch verstärkte Selbstdiffusion kann er also maximal nur um den Faktor 10 anwachsen: $S_{\max} = 1$.

Auch diese Schlußfolgerung ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis, daß bei etwa 0.7 % Fremdatomkonzentrationen bereits 8 - 9-faches Schwellen gegenüber dem Reinstmaterial vorliegt, die Sättigung scheint also ab etwa 1 % Fremdatomanteil erreicht zu sein, d.h. daß praktisch alle Leerstellen in Senken vernichtet werden. Eine weitere Erhöhung der Fremdatomkonzentration kann sich dann lediglich noch in einer Verbreiterung des Schwellmaximums auswirken. Der Vorgang ist also ganz ähnlich wie bei der Erhöhung des Volumenschwellens durch Erniedrigung der Defekterzeugungsrate zu betrachten: Eine Erniedrigung der Defekterzeugungsrate von 10^{-1} auf 10^{-6} führt zu einem Anstieg des Senkenverlustanteils S von etwa 0.06 bis zum Sättigungswert 1: Abb. 9.3

10.) Zusammenfassung und kritische Betrachtung der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurde der Einfluß substitutionell gelöster Fremdatome auf die strahlungsinduzierte Porenbildung experimentell untersucht. Zu diesem Zweck wurden Reinstkupfer und die Systeme Kupfer - Gold, Kupfer - Palladium, Kupfer - Magnesium und Kupfer - Indium mit 150 keV-Kupferionen bestrahlt.

Zur Interpretation der Ergebnisse waren folgende ergänzende Untersuchungen notwendig:

- a) Die Bindungsenergie zwischen gelösten Fremdatomen und Gitterleerstellen wurde experimentell durch Messung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes ermittelt.
- b) Der Einfluß des in Kupfer stark ausgeprägten Sputtereffektes auf die Bestrahlungsergebnisse wurde theoretisch und experimentell untersucht.
- c) Bestrahlte und auf Porenbildung untersuchte Proben wurden nachträglich gegläht, um das Ausheilen von Poren qualitativ abzuschätzen.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

- 1) Die Porenbildung in den Kupfer-Magnesium und Kupfer-Indium-Legierungen geht gegenüber Reinstkupfer deutlich zurück; die Abnahme des mittleren Porendurchmessers und der mittleren Porendichte reduziert das Schwellen bis auf ein Fünftel des Wertes für Reinstkupfer. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit der Theorie von Sprague / 3 /, nach der gelöste Fremdatome vorübergehend diffundierende Gitterleerstellen einfangen können und damit die Wahrscheinlichkeit zur Rekombination erhöhen. Die Größenordnung dieses Effektes liegt in guter Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Bindungsenergie zwischen Leerstellen und Fremdatomen (≈ 0.2 eV).
- 2) Die Porenbildung ist in den Kupfer-Gold- und Kupfer-Palladium-Legierungen gegenüber Reinstkupfer wesentlich verstärkt. Die Zunahme der mittleren Porendichte und des mittleren Porendurchmessers ergibt eine Erhöhung des Schwellens bis zum zehnfachen Wert. Es wird angenommen,

daß Gold- und Palladiumatome in Kupfer die Selbstdiffusion wesentlich verstärken. Die hieraus folgende Reduktion der Wahrscheinlichkeit für Rekombination bewirkt ein erhöhtes Porenwachstum.

- 3) Es besteht eine starke Abhängigkeit der Porenbildung von der Defekterzeugungsrate. Der in Kap.9.2 vorgeschlagene Korrekturfaktor erwies sich als gute Näherung für dieses Verhalten:

$$\frac{(\Delta V/V)_{K_2}}{(\Delta V/V)_{K_1}} = \frac{K_2'}{K_1'}$$

Das Verhältnis der Korrekturfaktoren für die beiden Defekterzeugungsrate, mit denen in der vorliegenden Arbeit bestrahlt wurde ($K_1 \approx 10^{-1} \text{ dpa/s}$, $K_2 \approx 10^{-2} \text{ dpa/s}$, $K_2'/K_1' \approx 2,3$) steht in guter Übereinstimmung mit dem Verhältnis der Schwellwerte

$$\frac{\Delta V_{10^{-2}}}{\Delta V_{10^{-1}}} \approx 2,2 \text{ für Cu ; } \frac{\Delta V_{10^{-2}}}{\Delta V_{10^{-1}}} \approx 3 \text{ für Cu-Pd II.}$$

Keine Übereinstimmung besteht im Vergleich mit den Schwelldaten von Adda (Kap.9.2.2), die ein um etwa den Faktor vier höheres Schwellen ergeben. Die Diskrepanz in den Ergebnissen hat folgende Ursachen: Die bei einer Eindringtiefe von nur 350 Å starke Senkenwirkung der Oberfläche (Adda: $\approx 1100\text{Å}$), das Ausheilen vor allem kleinerer Poren nach erfolgter Bestrahlung (Kap.8.4), und die im nächsten Punkt diskutierte Sputterrate.

- 4) Der Einfluß des Sputtereffektes wurde theoretisch und experimentell untersucht. Für Reinstkupfer ergibt die Theorie nach Sigmund eine Sputterrate von etwa 10 Atomen pro Ion. Experimentell wurde festgestellt, daß die Sputterrate in den untersuchten Bereichen nur schwach von der Temperatur und der Strahlstromdichte abhängt. Der theoretische Wert der Sputterrate wurde bei den vorliegenden Bestrahlungen nicht erreicht, da die mit 160 dpa bestrahlten Proben ein deutlich höheres Schwellen zeigen als die entsprechenden 50 dpa-Proben. Für $S = 10$ hätte

aber ab ca.45 dpa eine Sättigung des Schwellens eintreten müssen. Der Grund hierfür ist die bei 10^{-4} Torr noch stark mit Gasatomen verunreinigte Oberfläche der Targets, die den Sputterprozess erheblich behindert.

Da der wirkliche Wert der Sputterrate nicht bekannt ist, kann die effektive Bestrahlungsdosis nicht bestimmt werden, für den Vergleich der Porenbildung in Reinstkupfer und den ausgewählten Kupferlegierungen ist dies jedoch ohne Einfluß.

Anhang

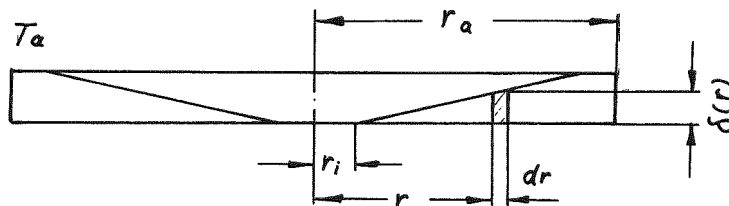
A 1) Bestrahlung "dünner Targets"

Die in den Vorversuchen durchgeführten Bestrahlungen bereits abgedünnter Targets führen bei Kupfer zu völlig unzureichenden Ergebnissen: Die Porenbildung ist außerordentlich inhomogen, weite Bereiche sind vollkommen porenfrei, und die quantitative Auswertung ergibt für verschiedene Porenzonen der gleichen Probe unterschiedliche mittlere Porendurchmesser. Für dieses Verhalten sind zwei Effekte verantwortlich:

- a) Die beiden der geschädigten Zone benachbarten Oberflächen bewirken einen starken Senkenverlust für die diffundierenden Leerstellen.
- b) Die erheblich behinderte Wärmeleitung der bis unter 1000 \AA abgedünnten Schicht führt zu einem unkontrollierten Temperaturanstieg.

Die Aufheizung des Targets unter Teilchenbestrahlung läßt sich folgendermaßen abschätzen:

Das Target habe einen beliebigen rotationssymmetrischen Querschnitt.



Die auf Grund der Strahlleistung $\dot{q} \text{ [W/cm}^2\text{]}$ in dem Ringvolumen $2 \cdot r \cdot dr \cdot \delta(r)$ erzeugte Wärmeleistung beträgt:

$$d\dot{Q}(r) = 2\pi r dr \dot{q}$$

integriert:

$$\dot{Q}(r) = \dot{q} 2\pi \int_{r_i}^r r dr = 2\pi \dot{q} \frac{r^2 - r_i^2}{2}$$

Andererseits folgt aus der Fourier'schen Wärmeleitungsgleichung:

$$\dot{Q}(r) = -A \cdot \lambda \cdot \frac{dT}{dr} = -2\pi r \delta(r) \lambda \frac{dT}{dr}$$

durch Gleichsetzen erhält man:

$$T = T_a + \frac{\dot{q}}{2\lambda} \int_r^{r_a} \frac{r^2 - r_i^2}{r \cdot \delta(r)} dr$$

Nimmt man in erster Näherung für den Targetquerschnitt einen parabelförmigen Verlauf $\delta(r) = a \cdot r^2$ an, erhält man:

$$T = T_a + \frac{\dot{q}}{2\lambda a} \ln\left(\frac{r_a}{r}\right)$$

Für eine Strahlleistung von 1 W/cm^2 ($100 \text{ kV}, 10 \mu\text{A/cm}^2$) ergibt sich damit eine Temperaturdifferenz von etwa 1°C zwischen Targetrand und -mitte. Die wirkliche Temperaturdifferenz liegt aber deutlich höher, da das Target wesentlich flacher abgedünnt ist. Im Grenzfall einer flachen Scheibe von 1000 \AA Dicke

$$T = T_a + \frac{\dot{q} r_a^2}{4\lambda \delta}$$

erhält man bereits eine Temperaturdifferenz von ca. 70°C , sodaß an verschiedenen Stellen der Probe je nach umgebender Schichtdicke merklich verschiedene Temperaturen vorhanden sein werden.

A 2) Kritik und Verbesserungsvorschläge

In diesem Kapitel soll die angewendete Untersuchungstechnik einer kritischen Betrachtung unterzogen werden.

Folgende Punkte sind zu kritisieren:

- 1.) Der Targethalter der Bestrahlungseinrichtung wurde mit 24 Targets bestückt, die nacheinander bestrahlt wurden. Da die zuerst bestrahlten Proben die ganze restliche Strahlzeit auf hoher Temperatur gehalten wurden, ist mit einem beträchtlichen Ausheileffekt zu rechnen. Dieser Effekt wurde dadurch abgeschwächt, daß die nachfolgenden Proben jeweils bei einer tieferen Temperatur bestrahlt wurden als die vorangegangene. Außerdem wurde bei den letzten Bestrahlungsserien der Targethalter zu gleichen Teilen mit Targets zur Untersuchung der Porenbildung und zur Ermittlung des Sputtereffekts bestückt. Die lange Abkühlzeit des Targethalters hat weiterhin zur Folge, daß die Zeit zwischen zwei Bestrahlungen etwa 8 Stunden dauert. Da der Testinjektor bei guter Konditionierung bis zu 30 Stunden und länger ununterbrochen in Betrieb gehalten werden kann, ist es deshalb wesentlich besser, einen Targethalter zu bauen, der nur ein Target trägt, sich schnell hochheizen und abkühlen läßt und den Targetwechsel über ein Schleusensystem ermöglicht.
- 2.) Es kommt vor, daß einzelne Messpunkte registriert wurden, die außerhalb der messtechnischen Fehlergrenze liegen: Aus organisatorischen Gründen wurde in der vorliegenden Arbeit die gesamte statistische Auswertung erst nach Beendigung der Bestrahlungsversuche durchgeführt. Während der einzelnen Bestrahlungen wurden jeweils Aufnahmen der Proben hergestellt und nach qualitativen Gesichtspunkten entschieden, welche Bestrahlungen wiederholt werden. Diese Vorgangsweise ist bei der im vorliegenden Fall ausgeprägt inhomogenen Porenverteilung ungünstig; besser ist, jede Bestrahlungsserie sofort quantitativ auszuwerten, um abweichende Messpunkte festzustellen.

A 3) Zusammenstellung der Phasendiagramme für die diskutierten Legierungen

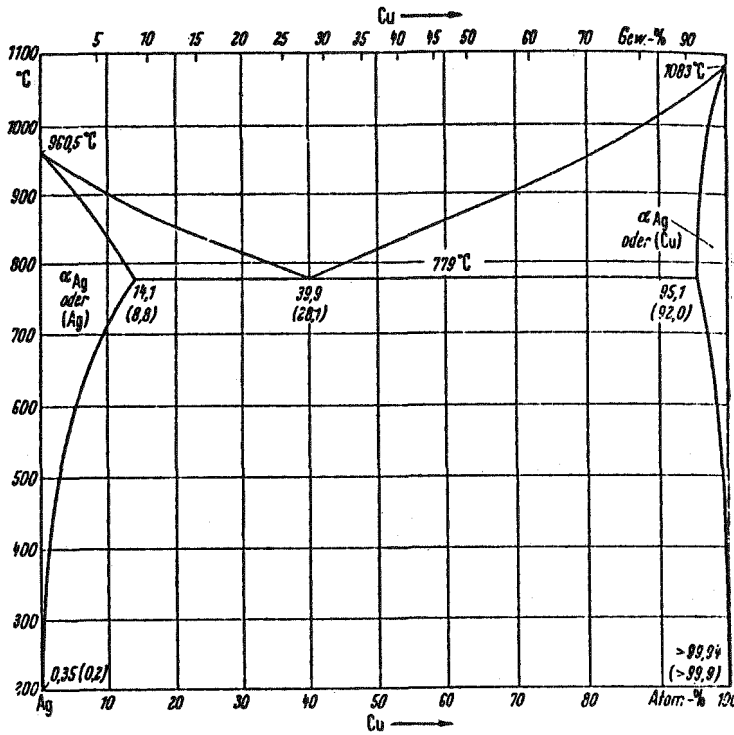


Abb. 1. Zustandsschaubild Kupfer-Silber (nach M. HANSEN)

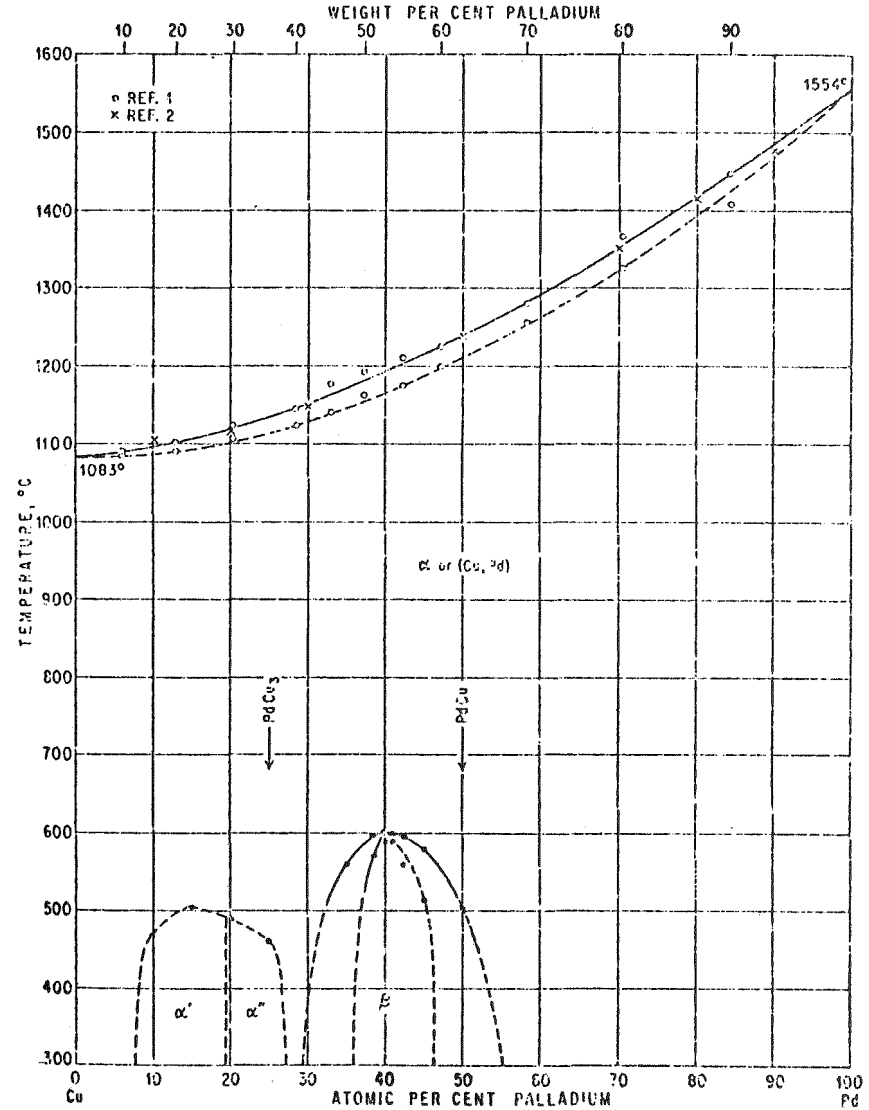


Abb. 2. Zustandsschaubild Kupfer-Palladium (nach M. HANSEN)

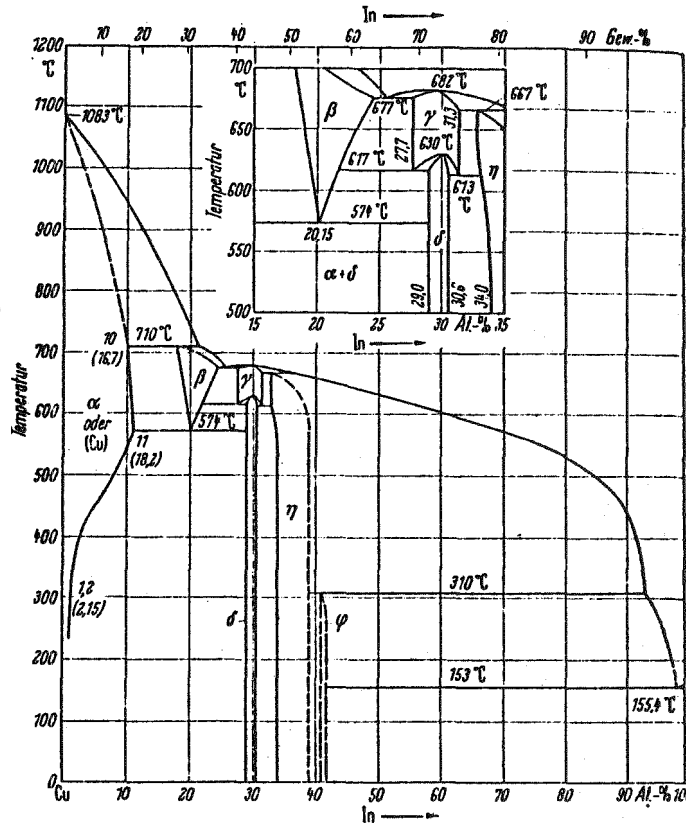
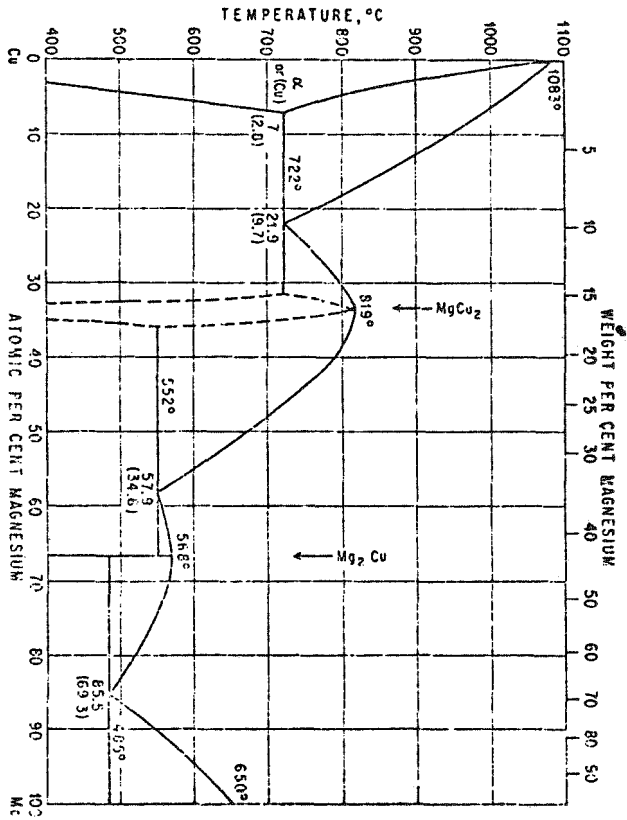


Abb. 89. Zustandschaubild Kupfer-Indium (nach M. HANSEN)

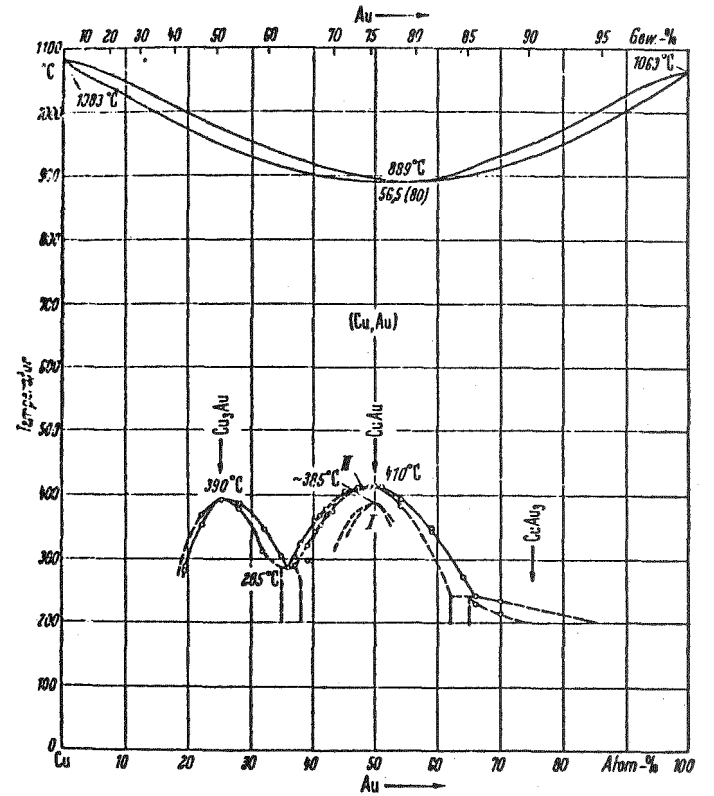


Abb. 19. Zustandschaubild Au-Cu (nach M. HANSEN)

Literaturverzeichnis

- 1) Cawthorne and Fulton AERE - R 5269 p 446
- 2) D. I. R. Norris J.Nucl.Mater. 40, 66 (1971)
- 3) Fa. Smidt, Jr. and J.A. Sprague : Suppression of nucleation by a vacancy trapping mechanism. Scripta Metallurgica Vol 7 pp 495 - 502 1973
- 4) J.M. Leitnacker, E.E. Bloom, J.O. Striegler, Journal Nucl. Materials 1973 49 57
- 5) K.Ehrlich, D.Kaletta, W.Schneider: Defekterzeugungsrate und Verlagerungsquerschnitt in Metallen und Legierungen bei Bestrahlung in Reaktoren und Beschleunigern K F K 1438
- 6) G.H. Kinchin and R.S. Pease: The Displacement of Atoms in Solids by Radiation, Rep.Progr. Phys. 18 1 (1955)
- 7) Corbett and Ianniello: Radiation induced voids in Metals, Albany USA June 9-11, 1971, AEC Symposium Series (CONF - 710 601)
- 8) Lindhard, Scharff u. Schiott: Mat.Fys.Medd.Da.Vid.Selsk. 33 10 (1963)
- 9) D.Kaletta: KFK Bericht 22 82 (1976)
- 10) Sosin and Bauer: Studies in Radiation Effects in Solids Vol 3, Gordon and Breach New York 1969 p 153
- 11) Nilson: Electromagnetically Enriched Isotopes and Masspectroscopy, Acad. Press. New York 1965 p 68

- 12) Wiedersich: On the theory of void formation during irradiation, Radiation Effects 1972 Vol. 12 pp 111 - 125
- 13) Russel: Nucleation of voids in irradiated metals, Acta Metallurgica, Vol. 19 1971, pp 753 - 764
- 14) Powell and Russel: Computer evaluation of nucleation of voids in irradiated metals, Radiation Effects 1972, Vol 12, pp 127 - 131
- 15) Katz und Wiedersich: Nucleation of voids in materials supersaturated with vacancies and interstitials, Journal of chemical physics, Vol 55 Nr 3 1971, pp 1414-1425
- 16) Abraham: Homogeneous Nucleation Theory, Acad.Press Inc New York and London 1974
- 17) Sprague: The Temperature Dependence of Nickel-Ion Damage in Nickel, Journal of nuclear materials 54 (1974) 268 - 298
- 18) Straalsund, Brager, Holmes: Effects of work on void formation in austenitic stainless steel. CONF -710 601
- 19) Dies: Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik Springer-Verlag 1968
- 20) Weber: Konstruktion einer Bestrahlungsvorrichtung Diplomarbeit am Institut für Reaktortechnik der Technischen Hochschule Darmstadt, 1972
- 21) Pitt: Entwurf der Temperaturregelung zu einer Bestrahlungsvorrichtung, Studienarbeit am Institut für Reaktortechnik der Technischen Hochschule Darmstadt, 1975
- 22) H.Winter, G S I PB 1 - 74

- 23) B.W. Wolf, G S I PB 3 - 75
- 24) Almen: Sputtering experiments in the high energy region, Nuclear Instruments and Methods, 11, 279, 1961
- 25) Siegmund: Theory of sputtering, sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets Phys.Rev. Vol. 184 No 2 383 - 416 (1969)
- 26) Kaminsky: Atomic and ionic phenomens on metal surfaces Springer - Verlag 1965
- 27) A.Ascoli: Impurity - vacancy binding energy obtained from equilibrium resistivity of Cu - doped Au Scripta Metallurgica Vol 6 pp 641 - 646 1972
- 28) A.Ascoli: Equilibrium vacancy resistivity in pure noble metals, Crystal Lattice Defects 1970 Vol 1 pp 159 - 163
- 29) N.F.Mott and H.Jones: Op. cit. p 269
- 30) I.E.Leksina: Sov.Phys. Solid State 5, 798 (1963)
- 31) R.O.Simmons and R.W.Balluffi, Phys.Rev 129, 1533 (1963)
- 32) I.A.Girifalco: Phys. Rev. 114, 687 (1959)
- 33) Rühle: Transmission electron microscopy of radiation induced defects CONF - 710 601
- 34) Nankivell: The theory of electron - stereomikroskopy Z.f. Optik 1963, 20, S 171
- 35) Helmcke: Theorie und Praxis der elektronenmikroskopischen Stereoaufnahmen, Z.f. Optik 1954, 11 S 201

- 36) Jostons and Long: Radiation damage and the effects of postirradiation annealing in 1100 Grade aluminium, Radiation Effects 1972 Vol 16 pp 83 - 94
- 37) Jostons et al: Annealing of voids in aluminium CONF - 710 601
- 38) Almen et al: Collection and sputtering experiments with noble gas ions, Nuclear Instruments and Methods, 11, 257 (1961)
- 39) Adda: Report on the C E A -program in radiation - induced voids in metals CONF - 710 601
- 40) Norris: Voids in irradiated metals, Radiation Effects 1972 Vol 14 und 15 pp 1-37 pp 1-22
- 41) Bullough and Perrin: Irradiation effects on structural alloys for nuclear reactor applications ASTM STP 484 (1970) p 317
- 42) N.H.Packan: Journal of nuclear materials 40 (1971) 1-16
- 43) M.J.Makin: aus "Voids formed by irradiation of reactor-materials", Reading U.K.March 24 - 25 1971 British Nuclear Energy Society
- 44) B.F.Dyson u.a.: Interstitial diffusion of copper and silver in lead, Journal of applied physics Vol 37 No 6 pp 2370-2374
- 45) J.W.Miller: The enhancement of lead self-diffusivity by gold and silver additions, Office of Naval Research 1970 Technical Report Nr 27
- 46) R.F.Howard: Kinetics of solute-enhanced diffusion in dilute face-centered cubic alloys, Phys.rev.Vol 154 No 3, Feb 1967, pp 561 - 568