

G.Th. no 793

**RIJKSUNIVERSITEIT GENT**

Faculteit van de Wetenschappen

Laboratorium voor Kernfysica

# **POSITRON-DEFECTSTUDIES**

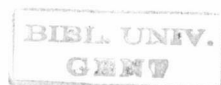
## **in Ag, Bi, In en Ni**

**Ignace Lemahieu**

Proefschrift ingediend tot het behalen van de graad van  
doctor in de wetenschappen, groep natuurkunde

Promotor: Prof.Dr. A.J. Deruytter

Academiejaar 1987-1988



1988 B 132...

# Bijstelling

De spreiding op de depositieconstante van de vrije radondochters, zoals ze in de literatuur voorkomen, kan verklaard worden met behulp van een Monte-Carlo simulatiemodel.

## **Samenvatting:**

Het kamermodel wordt in vele studies gebruikt voor het berekenen van de parameters die belangrijk zijn bij het bepalen van de longdosis, die te wijten is aan de inademing van de kortlevende vervalproducten van radon. Met een Monte-Carlo simulatiemodel werden de onzekerheden op de schattingen van deze parameters bepaald. Deze blijken groot genoeg te zijn om het grootste deel van de spreiding van de literatuurgegevens te verklaren.

De auteur geeft de toelating dit afstudeerwerk voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van het afstudeerwerk te kopiëren voor persoonlijk gebruik. Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting de bron uitdrukkelijk te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit dit afstudeerwerk.

16 november 1987

# DANKWOORD

*Truth is never pure, and rarely simple*

*(Oscar Wilde)*

Bij het maken van dit proefschrift werd ik door velen rechtstreeks of onrechtstreeks geholpen. Aan allen wens ik mijn erkentelijkheid te betuigen. Mijn oprechte dank aan:

- het professorenkorps van de faculteit wetenschappen voor de verkregen wetenschappelijke vorming.
- Prof.Dr. A.J.Deruytter, promotor van dit werk, voor de steun en belangstelling die ik mocht ondervinden.
- het N.F.W.O voor de genoten financiële steun.
- Prof.Dr. L.M.Stals, Dr. L.De Schepper en Dr. G.Knuyt van het L.U.C. voor het ter beschikking stellen van nikkel meetmonsters en het uitvoeren van elektronenmicroscopieopnamen aan heliumbestraald nikkel.
- Prof.Dr. G.Severne en lic. Ch.Mommaert van de V.U.B. voor de bestraling van nikkel meetmonsters.
- Dr. P.Moser van het CEN-Grenoble (Frankrijk) voor de bestraling van bismuth meetmonsters.
- Prof.Dr.Ir. L.Delaey van het departement metaalkunde van de K.U.L. voor het ter beschikking stellen van een vonkenerosietoestel voor het snijden van monokristallijn indium.
- De staf van het laboratorium voor kristallografie en studie van de vaste stof van de R.U.G. en in het bijzonder Dhr. F.Martens voor het bepalen van de kristallografische oriëntatie van monokristallijn indium.
- de staf van het laboratorium voor magnetisme van de R.U.G. voor de bereidwillige hulp en het gebruik van allerhande apparatuur zoals ovens, voedingen, enz...
- Dr. A.De Clercq voor zijn vele hulp en advies bij het gebruik van computers en het schrijven van programma's.
- Ir. C.Van Den Bossche en Ir. R.De Vilder, door wiens zorgen vele elektronische moeilijkheden konden worden weggewerkt.
- het personeel van het mechanisch atelier voor het oplossen van de soms lastige praktische problemen.
- Dhr. R.Verspille voor het excellente teken- en fotowerk en Dhr. D.Van Waerbeke die instond voor het verzorgde off-set reproductiewerk.
- de volledige ploeg van de groep positronannihilatie, voor het scheppen van een uiterst aangename werksfeer.

In het bijzonder wens ik Dr. M.Dorikens en Dr. L.Dorikens-Vanpraet te danken voor de onontbeerlijke hulp en veelzijdige steun. Zij hebben steeds een bijzondere interesse getoond voor wat ik deed, en stonden altijd klaar om velerlei problemen te helpen oplossen. Heel in het bijzonder wens ik ook Dr. D.Segers te danken omdat hij mij op een uitstekende manier in het onderwerp heeft ingeleid. Een enorme steun heeft hij mij gegeven, zowel bij het opzetten en uitvoeren van metingen als bij het analyseren van de resultaten.

Zonder hun steun zou dit werk beslist niet tot stand gekomen zijn. Speciaal wens ik hen te bedanken voor het kritisch doorlezen van dit manuscript, het te voorzien van opbouwende commentaar en het verbeteren van de tekst.

Tenslotte wil ik speciaal mijn ouders bedanken, die mij de kans gegeven hebben universitaire studies aan te vatten en te voltooien. Hierbij wil ik eveneens mijn vrouw Martine bedanken voor haar begrip en vele aanmoedigingen.

16 november 1987

Ignace Lemahieu

# INHOUDSTAFEL

<b>Hoofdstuk 1</b>	<b>BASISBEGRIPPEN EN EXPERIMENTELE TECHNIKEN</b>	
1.1	Inleiding .....	1
1.2	Het annihilatieproces .....	1
1.3	Levensduurmetingen .....	4
1.3.1	Principe van de levensduurmetingen .....	4
1.3.2	Resolutiefunctie en beschrijving van de levensduurspectra .....	8
1.3.3	Invloed van de scintillatoren en de fotomultiplicatoren op de resolutiefunctie .....	10
1.3.4	Ontwikkeling van levensduuranalyseprogramma's .....	13
1.4	Dopplerverbreedingsmetingen .....	16
1.4.1	Principe van de dopplerverbreedingsmetingen .....	16
1.4.2	De ontwikkeling van ultra-stabiele pulsers voor de stabilisatie van dopplerverbreedingsmeetketens .....	19
1.4.3	Sturing van dopplerverbreedingsmetingen .....	21
1.5	Randapparatuur .....	22
<b>Hoofdstuk 2</b>	<b>POSITRON-DEFECT INTERACTIE IN DE VASTE STOF</b>	
2.1	Kristaldefecten .....	27
2.1.1	Inleiding .....	27
2.1.2	Evenwichtsconcentratie aan puntdefecten .....	28
2.1.3	Afschrikexperimenten .....	29
2.1.4	Plastische vervorming .....	30
2.1.5	Stralingschade .....	31
2.1.6	Isochronaal uitgloeien .....	32
2.2	Invloed van defecten op de PA-karakteristieken .....	34
2.3	Het invangmodel .....	36
2.4	Bepaling van activatieënergie voor de migratie van defecten .....	40
2.5	Bepaling van de vormingsenthalpie voor monovacatures .....	42

<b>Hoofdstuk 3</b>	<b>EVENWICHTSMETINGEN IN INDIUM</b>	
3.1	Inleiding .....	44
3.2	Prevacatureëffecten .....	45
3.3	Experimentele bijzonderheden.....	48
3.4	Resultaten en bespreking .....	49
<b>Hoofdstuk 4</b>	<b>HERSTELMETINGEN IN VERVORMD INDIUM EN ZILVER</b>	
4.1	Inleiding .....	57
4.2	Vervormd indium.....	58
	4.2.1 Experimentele bijzonderheden.....	58
	4.2.2 Resultaten en bespreking .....	58
4.3	Vervormd zilver .....	62
	4.3.1 Experimentele bijzonderheden.....	62
	4.3.2 Resultaten en bespreking .....	62
<b>Hoofdstuk 5</b>	<b>POSITRONANNIHILATIEMETINGEN IN BISMUTH</b>	
5.1	Inleiding .....	70
5.2	Eigenschappen van bismuth .....	71
	5.2.1 Kristalstructuur .....	71
	5.2.2 Elektronenstructuur.....	72
	5.2.3 Invloed van defecten op de elektronenstructuur .....	75
	5.2.3.1 Invloed van onzuiverheden in Bi.....	76
	5.2.3.2 Invloed van intrinsieke defecten in Bi.....	76
5.3	Evenwichtsmetingen in 6N zuiver Bi.....	77
	5.3.1 Experimentele bijzonderheden.....	77
	5.3.2 Resultaten en bespreking .....	78
5.4	Evenwichtsmetingen in Bi met kleinere zuiverheid dan 6N.....	82
	5.4.1 Experimentele bijzonderheden.....	82
	5.4.2 Resultaten en bespreking .....	82
5.5	Metingen in bismuth vervormd bij kamertemperatuur .....	83
	5.5.1 Experimentele bijzonderheden.....	83
	5.5.2 Resultaten en bespreking .....	84
5.6	Metingen in Bi vervormd onder vloeibare stikstof .....	85
	5.6.1 Experimentele bijzonderheden.....	85
	5.6.2 Resultaten en bespreking .....	86
5.7	Metingen aan elektronenbestraald Bi.....	89
	5.7.1 Experimentele bijzonderheden.....	89
	5.7.2 Resultaten en bespreking .....	90
5.8	Samenvatting .....	96

---

<b>Hoofdstuk 6</b>	<b>HE-BESTRAALD NIKKEL</b>	
6.1	Inleiding .....	97
6.2	Experimentele bijzonderheden.....	98
6.3	Resultaten en bespreking .....	99
6.3.1	Herstel beneden 800 K.....	99
6.3.2	Herstel boven 800 K.....	103
6.3.3	Vergelijking met andere studies .....	104
<b>REFERENTIELIJST.....</b>		<b>107</b>
<b>SAMENVATTING.....</b>		<b>115</b>
<b>SUMMARY .....</b>		<b>115</b>



---

# BASISBEGRIPPEN EN EXPERIMENTELE TECHNIEKEN

## 1.1 Inleiding

Alhoewel het positron, als anti-deeltje van een elektron, reeds in 1932 ontdekt werd [AND32], en de grondslagen voor de positronannihilatiemeettechnieken (PA-meettechnieken) in de veertiger jaren gelegd werden (zie [SEG83] voor een historisch overzicht), heeft het toch geduurd tot het einde van de jaren zestig vooraleer de positronfysica zich volop heeft beginnen ontwikkelen. Heden ten dage is de positronannihilatiefysica (PA-fysica) geëvolueerd tot een zeer waardevolle onderzoekstechniek met een brede waaier van toepassingen in o.a. de vaste stof fysica, astrofysica, scheikunde en geneeskunde (zie o.a. de proceedings van de internationale positronconferenties [POS85, POS82, POS79b]). In dit hoofdstuk wordt een beknopt overzicht gegeven van de positronannihilatiemeetmethode (PA-meetmethode) en de gebruikte experimentele technieken. Een meer uitgebreide beschrijving van de meettechniek kan gevonden worden in vroegere doctoraats- en hoger aggregaatsthesisen van Dauwe [DAU73] en Segers [SEG77, SEG83], alsook in enkele recente overzichtswerken [POS79, POS83, SME83].

## 1.2 Het annihilatieproces

Positronen afkomstig van het  $\beta^+$ -verval van een radioactief isotoop worden in een metaalrooster geïnjecteerd. De energie van de positronen is verdeeld volgens een continu  $\beta^+$ -spectrum,

met een eindpuntsenergie die varieert van 0.5 MeV tot enige MeV, afhankelijk van de gebruikte  $\beta^+$ -straler. De positronen die met een dergelijke energie in het te onderzoeken materiaal binnendringen, worden daar zeer snel afgeremd tot thermische energieën ( $kT \approx 0.025$  eV bij  $T = 300$  K). De tijds-spanne die nodig is vooraleer de positronen deze thermische energie bereiken is zo kort ( $\approx 2$  ps) in vergelijking met de gemiddelde levensduur van het positron voor annihilatie ( $\approx 100$  ps), dat de positronen bijna altijd gethermalliseerd zijn vooraleer ze met een elektron annihilieren, en dit zelfs bij uiterst lage temperaturen [BER74, KUB75]. Het gemiddelde Implantatiebereik van positronen varieert tussen 0.1 mm en enige millimeter [SEG83], zodat de studie van de PA-karakteristieken informatie oplevert over het inwendige van het te onderzoeken materiaal. Eenmaal het positron gethermalliseerd is, zal het interstitieel doorheen het metaal diffunderen, tot het annihilieert met een elektron van het te onderzoeken materiaal. Er kan aangetoond worden [SEG83] dat de gemiddelde diffusielengte van de positronen vóór annihilatie een waarde van ongeveer 150 nm als grootteorde heeft. Wanneer de roosterafstand van de orde 0.4 nm is, betekent dit dat het positron tijdens zijn levensduur een volume aftast dat ongeveer  $10^7$  atomen bevat.

Na een tijdsspanne van ongeveer 100 tot 300 ps nadat het positron geïnjecteerd werd in het te onderzoeken materiaal, zal het annihilieren met een conductie- of een rompelektron. Een theoretische beschrijving van het PA-proces wordt gegeven in de quantumelektrodynamica [AKH65, BER71]. Het is een relativistisch proces waarbij alle beschikbare energie (inclusief de rustmassa's van het elektron en het positron) omgezet wordt in elektromagnetische straling ( $\approx 2m_0c^2$  met  $m_0$  de rustmassa van het elektron en  $c$  de lichtsnelheid). Zowel één-, twee- als drie-gamma annihilatie is mogelijk. Een berekening van de werkzame doorsneden leert echter dat:

$$\frac{\sigma_{1\gamma}}{\sigma_{2\gamma}} \sim \alpha^4 \qquad \frac{\sigma_{3\gamma}}{\sigma_{2\gamma}} \sim \alpha \qquad (1.1)$$

met  $\alpha = 1/137$  de fijnstructuurconstante, waaruit volgt dat in metalen twee-gamma annihilatie het meest waarschijnlijk is [HEI44, WES74].

De PA-karakteristieken worden eerst berekend in een onafhankelijk-deeltjes model, waarop later veel-deeltjes correcties toegepast worden. Met behulp van een onafhankelijk-deeltjes model wordt de annihilatiewaarschijnlijkheid per eenheid van tijd, de zogenaamde annihilatieconstante gegeven door [DIR30, WES74]:

$$\lambda = \pi r_0^2 c n_e \qquad (1.2)$$

met  $r_0 =$  klassieke elektronenstraal  $= e^2/(4\pi\epsilon_0 m_0 c^2)$

$c =$  lichtsnelheid

$n_e =$  elektronendichtheid op de plaats van het annihilierend  $e^+$

Wegens de Coulombinteractie en andere veel-deeltjes correcties zal de elektronendichtheid rond het positron groter zijn dan deze verkregen uit de vrije elektronen gastheorie, zodat er geldt:

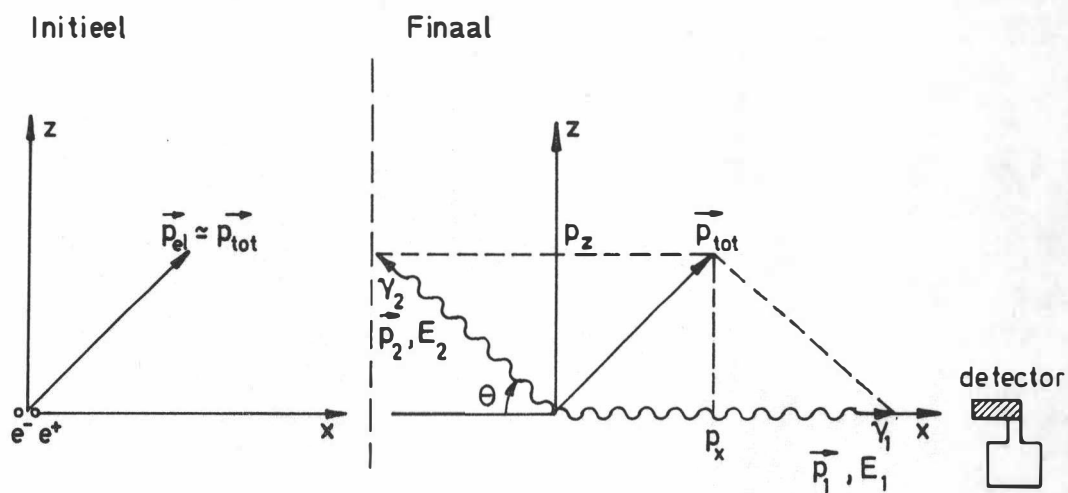
$$\lambda_{\text{eff}} > \lambda_{\text{vrij}} \quad (1.3)$$

De positronlevensduur  $\tau$  wordt gedefinieerd als:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \quad (1.4)$$

Levensduurmetingen (zie 1.3) leveren bijgevolg informatie op omtrent de elektronendichtheden  $n_e$  op de plaats van het annihilierend positron.

Het annihilatieproces wordt verder beheerst door de verschillende behoudswetten. Indien het positron-elektron paar volledig in rust zou zijn, zou de annihilatie gebeuren door uitzending van twee



**Figuur 1.1** : Bij annihilatie van een positron met een elektron blijven totale energie en lineair momentum behouden (voorgesteld in het laboratoriumstelsel).

exact anti-collineaire gamma's elk met een energie  $m_0 c^2 = 511 \text{ keV}$ . Wanneer het positron-elektron paar een zeker impuls  $\vec{p}$  bezit, worden de annihilatiegamma's niet uitgezonden onder een hoek van  $180^\circ$  en is door het dopplereffect de energie van elke gamma lichtjes verschillend van  $m_0 c^2$  (cfr. fig. 1.1). Uit de wetten van behoud van impuls en energie [WES74, POS79, SEG77] wordt afgeleid dat de hoek  $\theta$  die de beide gamma's van exacte anti-collineariteit afwijken, gegeven wordt door:

$$\theta \approx \frac{p_z}{m_0 c} \quad (1.5)$$

en dat de energieverhuizing van de annihilatiegamma's gegeven is door:

$$\Delta E \approx \frac{p_x^2 c^2}{2} \quad (1.6)$$

Hierbij is  $p_x$  de longitudinale (dus in de richting bron-detector) en  $p_z$  de transversale (dus loodrecht op de richting van de emissie van beide gamma's) component van de impuls  $\vec{p}$ .

Daar het positron vooraleer het annihileert altijd gethermaliseerd is, is de impuls  $\vec{p}$  van het positron-elektron paar op het ogenblik van de annihilatie hoofdzakelijk afkomstig van de impuls van het elektron waarmee het positron annihileert.

Metten van  $\theta$  of  $\Delta E$  verschaft dus enige informatie over de lineaire momentendistributie van de elektronen in het rooster (zie 1.4).

De betrekkingen (1.2), (1.5) en (1.6) tonen aan dat informatie betreffende de te onderzoeken stof kan bekomen worden door het meten van positronlevensduren, de hoekcorrelatie tussen de twee annihilatiegamma's en de dopplerverbreiding van de 511 keV annihilatielijnen. Deze vormen de 3 basistechnieken die gebruikt worden bij de studie van de positronannihilatie in de vaste stof.

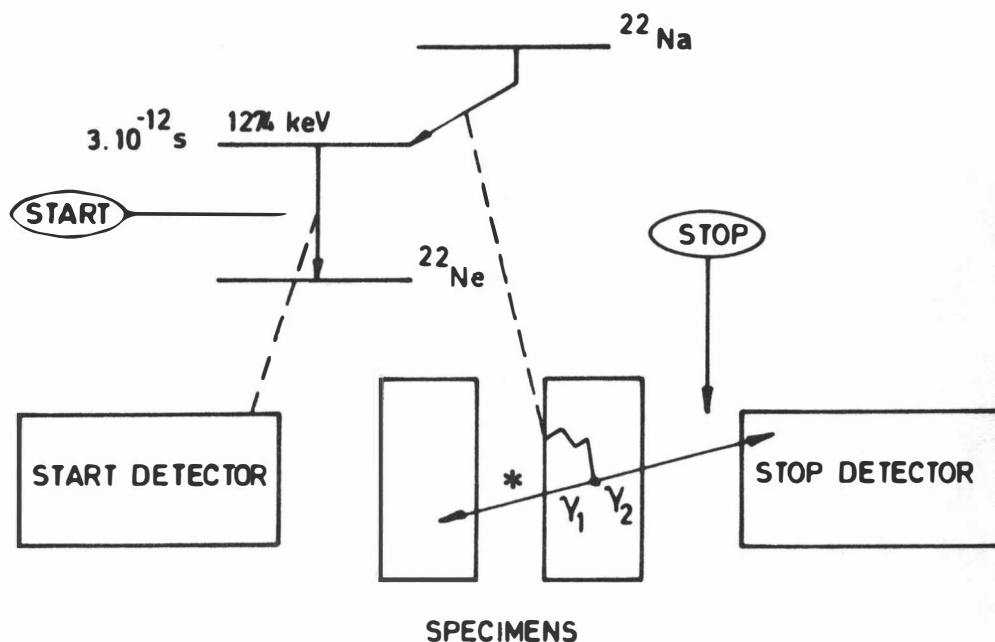
In de volgende paragrafen wordt er dieper ingegaan op de levensduurmeettechniek en de dopplerverbreidingsmeettechniek. Daar hoekcorrelatiemetingen aan ons laboratorium niet toegepast worden, zal er hier niet verder op ingegaan worden. Een uitvoerige beschrijving kan b.v. gevonden worden in [DAU73].

## 1.3 Levensduurmetingen

### 1.3.1 Principe van de levensduurmetingen

Levensduurmetingen zijn gebaseerd op een nauwkeurige meting van de tijd die verloopt tussen het ontstaan van een positron en de annihilatie ervan met een elektron. De meest gebruikte positronenstraler bij levensduurmetingen is  $^{22}\text{Na}$ , die tussen twee identieke meetmonsters geplaatst wordt.  $^{22}\text{Na}$  is bijzonder geschikt omdat het voor 90% vervalft door positronemissie naar een aangeslagen toestand in  $^{22}\text{Ne}$ , die vrijwel prompt (niveau met een levensduur van 3 ps) naar de grondtoestand vervalft door emissie van een 1274 keV gamma (zie fig. 1.2).

De detectie van deze gamma duidt dus de "geboorte" (START-sigitaal) van een positron aan. Het positron wordt in het te onderzoeken materiaal geïnjecteerd en snel gethermaliseerd om vervolgens na enkele honderden picoseconden te annihileren met een elektron. Bij de annihilatie ontstaan twee 511 keV annihilatiegamma's. De detectie van één van deze annihilatiegamma's duidt bijgevolg het

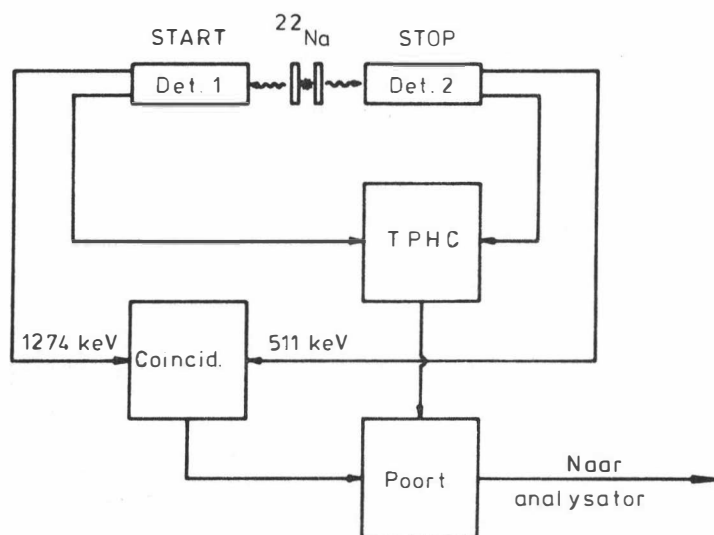


**Figuur 1.2 :** Het start-stop principe bij PA-levensduurmetingen met  $^{22}\text{Na}$  als bron.

verdwijnen (STOP-sigitaal) van het positron aan. Het is nu de bedoeling om het tijdsinterval te meten dat gelegen is tussen het start- en het stopsignaal.

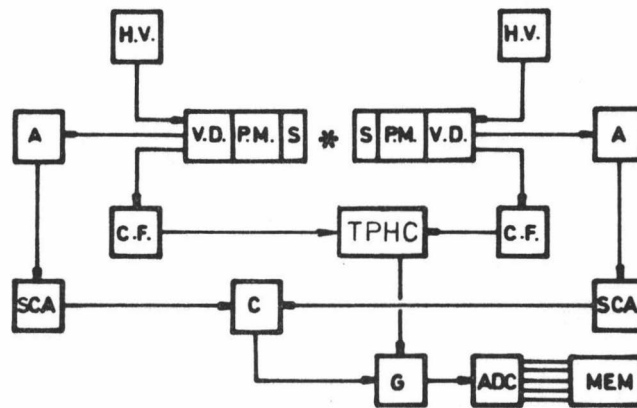
Het prinsipeschema van een opstelling voor het meten van positronlevensduren is weergegeven in fig. 1.3. De opstelling bestaat uit twee ketens, nl. een snelle (d.w.z. met signalen met stijgtijden in het nanoseconde gebied) keten om het tijdsverschil te bepalen en een trage (d.w.z. met signalen met stijgtijden in het microseconde gebied) keten om de energieselecties uit te voeren.

In de snelle keten wordt met behulp van een TPHC (= tijd naar pulshoogte convertor) het tijdsverschil tussen de pulsen van de start- en de stopdetector omgezet in een signaal waarvan de amplitude recht evenredig is met dat tijdsinterval. De trage energieselectieve keten zorgt ervoor dat



**Figuur 1.3 :** Het prinsipeschema van een opstelling met snelle en trage keten voor het meten van positronlevensduren.

De gamma's worden gedetecteerd met de detectoren 1 en 2 (Det.1 en Det.2). TPHC = tijd naar pulshoogte convertor, coincid. = coïncidentieschakeling.

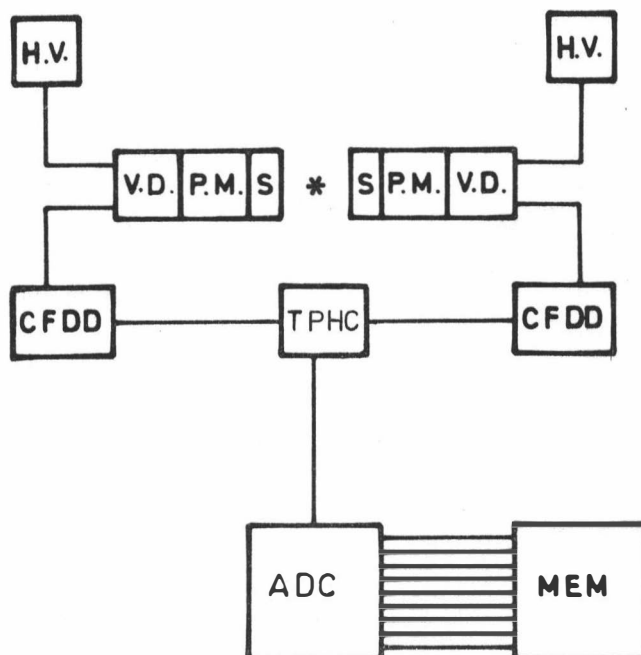


**Figuur 1.4 :** Blokschema van een opstelling met snelle en trage keten voor het meten van PA-levensduren. De verschillende modules zijn: H.V. = hoogspanning, S = scintillator, P.M. = fotomultiplicator, V.D. = spanningsdeler, A = versterker, SCA = éénkanaalspulshoogteanalysator, C = coïncidentie, C.F. = constante fractie, TPHC = tijd naar pulshoogte convertor, G = poortschakeling, ADC = analoog naar digitaal convertor, MEM = geheugen.

het TPHC-siginaal slechts door een poort gelaten wordt, indien het startsignaal afkomstig is van een 1274 keV gamma en het stopsignaal van een 511 keV annihilatiegamma. Deze tijdsbepalingstechniek wordt de vertraagde coïncidentietechniek genoemd. Het gedetailleerde blokschema van een dergelijke opstelling wordt voorgesteld in fig. 1.4.

Aangezien de levensduren die we wensen te meten, in het subnanoseconde gebied liggen, is het noodzakelijk om de spreiding op de tijdsignalen zo klein mogelijk te houden. Daarom wordt er in de snelle tijdsketen gebruik gemaakt van constante fractie modules [KNO79]. Daar de gemeten levensduren van dezelfde grootteorde zijn als de resolutie van de gebruikte meetketens (zie 1.3.2), worden er veel inspanningen geleverd om deze resolutie zo klein mogelijk te houden. De ontwikkeling van een zgn. constante fractie differentiaal discriminator door de firma Ortec [BED79] was in dat verband een grote stap voorwaarts. Met deze module is het mogelijk om de energiselectie uit te voeren in de snelle keten, waardoor de volledige trage keten kan weggelaten worden. Het blokschema van een dergelijke opstelling is weergegeven in fig. 1.5.

Voor het in dit werk beschreven onderzoek werden 2 levensduuropstellingen gebruikt. De verschillende karakteristieken van deze opstellingen zijn weergegeven in tabel 1.1.



**Figuur 1.5 :** Blokschema van de moderne opstelling voor het meten van levensduren, waarbij enkel een snelle tijdsketen aanwezig is. De verschillende modules zijn: H.V. = hoogspanning, S = scintillator, P.M. = fotomultiplicator, V.D. = spanningsdeler, CFDD = constante fractie differentiaal discriminator, TPHC = tijd naar pulshoogte convertor, ADC = analoog naar digitaal convertor, MEM = geheugen.

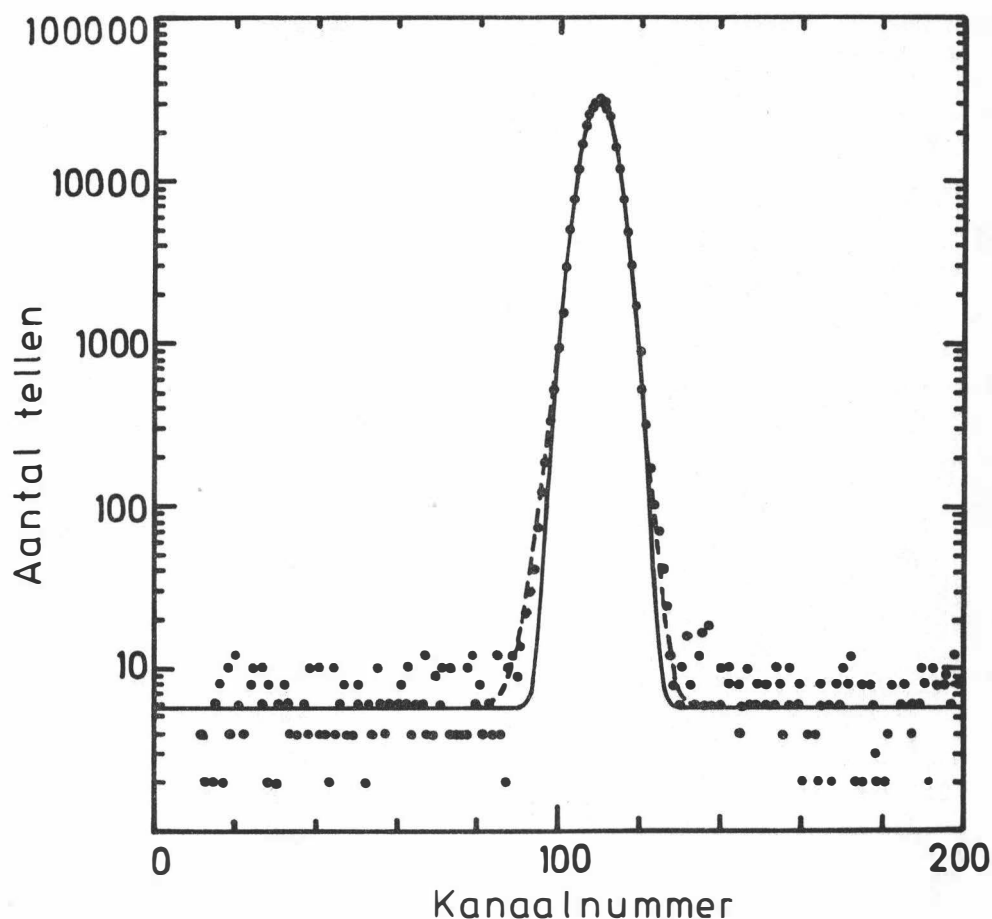
**Tabel 1.1 :** Karakteristieken van de twee gebruikte levensduuropstellingen.

	Opstelling A	Opstelling B
<b>Detector:</b>		
scintillator	NE111 (conisch)	Pilot-U (conisch)
fotomultiplicator	Philips XP2020	Philips XP2020
spanningsdeler	Orbit Control	Cern Type 4238
<b>Snelle keten:</b>		
CF-type	Canberra 2128 CFD	Ortec 583 CFDD
TPHC-type	Canberra 1443	Ortec 437
<b>Trage keten:</b>		
versterker	Wenzel NL-V210A	geen
differ. discr.	Canberra 1437	
coïncidentie poort	Ortec 414A	
	Ortec 426	
<b>FWHM</b> voor $^{60}\text{Co}$	250 ps	225 ps

### 1.3.2 Resolutiefunctie en beschrijving van de levensduurspectra

De kwaliteit van een levensduuropstelling wordt bepaald door haar resolutiefunctie, d.w.z. het spectrum dat bekomen wordt indien een prompt signaal (Dirac  $\delta$ -functie) gedetecteerd wordt. In de praktijk wordt de resolutiefunctie van een bepaalde opstelling bepaald door een  $^{60}\text{Co}$  bron voor de detectoren te plaatsen. Dit isotoop bezit een niveau bij 1.33 MeV, dat gevormd wordt door het verval van een hogerliggend niveau met uitzending van een 1.17 MeV gamma. Het niveau bij 1.33 MeV vervalt zelf prompt naar de grondtoestand. Deze twee coïncidentiegamma's worden gebruikt om gelijktijdig het start- en stop-signaal te genereren. Het bekomen levensduurspectrum is weergegeven in fig. 1.6 en is in eerste instantie gaussisch van gedaante. Uit de figuur blijkt dat dit spectrum echter niet volledig met behulp van één gaussverdeling te beschrijven is.

De breedte op halve hoogte van de resolutiecurve (FWHM = "Full Width at Half Maximum") is een maat voor de resolutie van de apparatuur, en varieert in de praktijk tussen 200 ps en 300 ps.



**Figuur 1.6 :** Een prompte resolutiecurve. De punten zijn experimenteel bekomen meetresultaten. De volle lijn duidt de aanpassing aan van een gaussverdeling. De stippellijn is de beschrijving van de meting met een ESG ("Exponential Sided Gaussian") curve.



Het annihilatieproces wordt beschreven met dezelfde vervalwetten als het radioactief verval, zodat een exponentiële wet de annihilatie van positronen beschrijft, en dit onder de volgende vorm (zie ook [SEG80]):

$$f(t) = \begin{cases} \sum_i N_i e^{-\lambda_i t} & t \geq 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad (1.7)$$

waarbij verschillende annihilatiemodes  $i$  (met annihilatietempo  $\lambda_i$ ) voorkomen. De verschillende levensduren worden gedefinieerd als  $\tau_i = 1/\lambda_i$ . Het gemeten tijdspectrum  $F(t)$  wordt bekomen door de convolutie te nemen van de betrekkingen (1.7) met de resolutiefunctie  $R(t)$ :

$$F(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t')R(t-t')dt' = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t-t')R(t')dt' \quad (1.8)$$

Om de experimentele data te kunnen fitten aan een dergelijke uitdrukking, is het noodzakelijk om het functieverloop van de resolutiefunctie te kunnen beschrijven. In de praktijk wordt de resolutiefunctie veelal benaderd met behulp van één gaussverdeling, ofwel door een som van gaussverdelingen en er bestaan een aantal computerprogramma's die op deze benaderingen gebaseerd zijn [KIR72, KIR74, KIR81].

Een geheel andere benadering bestaat erin de prompte curve te beschrijven met behulp van een zgn. ESG-curve ("Exponential Sided Gaussian") [HAL74]. Dit is de convolutie van een gaussverdeling met een stijgende exponentiële voor negatieve tijden en een dalende exponentiële voor positieve tijden. Deze benadering laat toe asymmetrieën in de resolutiecurve te beschrijven. Zoals uit fig. 1.6 blijkt, wordt een prompte curve meestal beter benaderd door een ESG-curve, dan door middel van één (of meerdere) gaussverdeling(en) [SEG80, BRA80]. Er bestaan ook een aantal computerprogramma's die op deze benadering gebaseerd zijn [WAR78, PUF83].

De programma's die door ons in de praktijk gebruikt worden voor de analyse van levensduurspectra zijn enerzijds de programma's POSITRONFIT en RESOLUTION [KIR81] (met als resolutiefunctie een som van gaussverdelingen) en anderzijds het programma PFPOSFIT [PUF83] (met als resolutiefunctie een ESG-curve). De minimalisatieprocedure voor al deze programma's is gesteund op de semi-lineaire marquardt-iteratie methode [KIR71].

### 1.3.3 Invloed van de scintillatoren en de fotomultiplicatoren op de resolutiefunctie

Gezien het belang van een goede tijdsresolutie voor een levensduuropstelling, worden er veel inspanningen geleverd om deze resolutie te verbeteren [SME83, PAU85].

De tijdsresolutie wordt bepaald door:

- (1) het detectorsysteem, bestaande uit scintillatoren en fotomultiplicatoren
- (2) het elektronisch verwerkingssysteem (TPHC, versterker, CFD, ADC)
- (3) de geometrie van de opstelling (terugstrooi-effecten)
- (4) de radioactieve bron gebruikt voor de meting

Door Segers [SEG83] werden de factoren (3) en (4) uitvoerig onderzocht. Het is tevens goed bekend hoe de momenteel op de markt zijnde elektronische modules op een optimale manier dienen aangewend te worden [PAU85, PAU85b, PAU82]. Het detectorsysteem heeft echter de grootste invloed op de instrumentele resolutie.

De fotomultiplicator draagt op drie manieren bij tot de resolutie:

- (1) de fotokathode efficiëntie (het aantal uitgezonden elektronen per invallend foton)
- (2) de statistische spreiding in de doorlooptijd van één enkel elektron, vanaf zijn emissie door de kathode tot zijn aankomst als een elektronenwolk op de anode.
- (3) de systematische verschillen in de doorlooptijd afhankelijk van de verschillende vertrekplaatsen op de fotokathode.

**Tabel 1.2** : De karakteristieken van een XP2020 fotomultiplicator [PHI85].

Eigenschap	Waarde
max. respons bij lichtflits van	400 ± 30 nm
quantumefficiëntie	26% bij 400 nm
stroomversterking	$3 \times 10^7$
anode donkerstroom	typisch $7 \cdot 10^{-9}$ A max. $1 \cdot 10^{-7}$ A
kathode	bialkaline (Sb-K-Cs)
dynodes	12 CuBe dynodes
één-elektron anodepuls stijgtijd	1500 ps
doorlooptijd van één elektron	30 ns
spreiding op doorlooptijd	0.25 ns
verschil in doorlooptijd tussen centrum	
van fotokathode en 18 mm van centrum	0.25 ns
hoogspanningsvoeding	2200 V

De fotomultiplicatoren, die voor dit werk gebruikt werden, waren van het type Philips XP2020, met een bijhorende spanningsdeler van het type B'[PHI85]. De karakteristieken van deze fotomultiplicator zijn weergegeven in tabel 1.2.

Voor de scintillator spelen er twee bijdragen een grote rol:

- (1) de vorm van de uitgezonden lichtpuls (stijgtijd, vervaltijd)
- (2) het aantal uitgezonden lichtquanta die de fotokathode bereiken.

Deze eigenschappen worden bepaald door de vorm, de oppervlaktebehandeling en de soort scintillator. In de praktijk worden voornamelijk de plastic scintillatoren NE111 en Pilot-U gebruikt voor PA-levensduurmetingen, daar deze scintillatoren een zeer snelle stijgtijd van de uitgezonden lichtpuls vertonen.

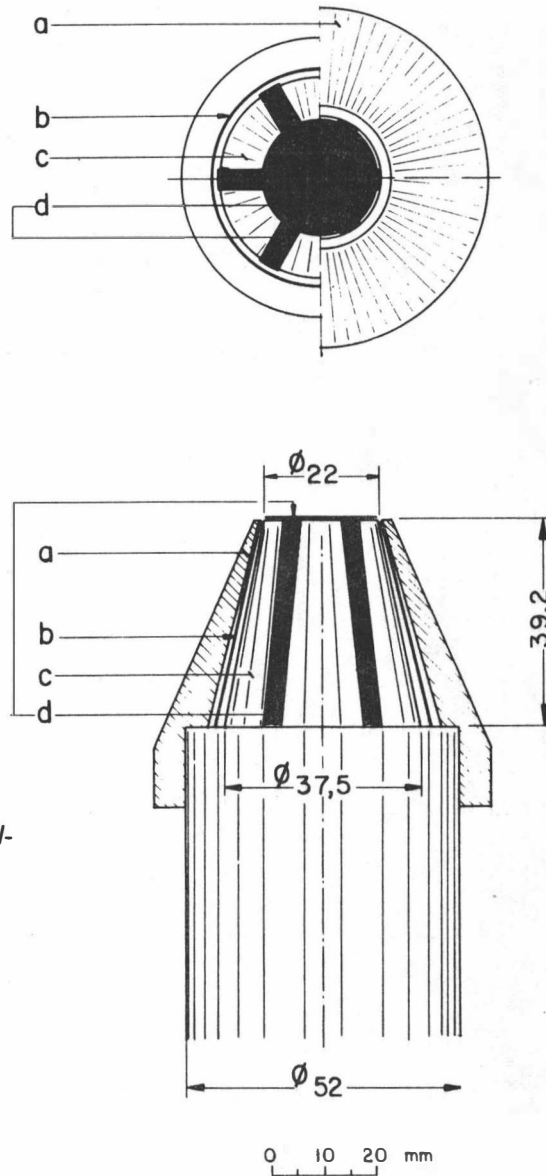
Traditioneel werden deze scintillatoren geslepen in de vorm van een cilinder met typische afmetingen (voor diameter en dikte) variërend tussen 25 mm en 50 mm. In 1979 publiceerde Kögel [KOG79] een artikel waaruit bleek dat scintillatoren met een conische vorm de resolutie van een levensduurketen sterk deden verbeteren. Kögel suggereerde daarbij dat er kleine groefjes in de mantel van de scintillatoren dienden gekerfd te worden om zo circulerende reflecties binnen de scintillator te verminderen. Om te vermijden dat de scintillatoren een dergelijke – onherroepelijke – oppervlaktebehandeling zouden ondergaan, werd door De Vries en medewerkers [VRI85] een studie uitgevoerd betreffende de invloed van de vorm en de oppervlaktebehandeling van de scintillatoren op de resolutie. Via computersimulaties berekenden zij dat de beste resolutie bekomen wordt wanneer conische scintillatoren gebruikt worden, die bovendien nog de volgende oppervlaktebehandeling ondergaan (zie fig. 1.7):

- op de top wordt verfrommelde Al-folie geplaatst
- de mantel wordt bedekt met gladde geëluimiseerde mylar folie
- op de mantel worden zes verfrommelde Al-strips (10° breed) geplaatst

Door deze oppervlaktebehandeling worden circulerende reflecties binnen de scintillator sterk verminderd en ontsnappen er ook minder lichtpuls door de mantel naar buiten.

Analoge conische scintillatoren werden door ons vervaardigd en getest met de bestaande levensduuropstellingen. Het bleek dat door het gebruik van de scintillatoren de resolutie met 20% kon verbeterd worden [WEY85].

Recent werd er in een anorganische BaF<sub>2</sub> scintillator, gekoppeld aan een XP2020Q fotomultiplicator, een intense en snelle lichtpulscomponent ontdekt [LAV83]. Deze ontdekking ligt aan de basis van een nieuwe en veelbelovende ontwikkeling op het vlak van levensduurmetingen. Naast een trage component met een vervalconstante van 620 ns (golflengte 310 nm) bezit het BaF<sub>2</sub> kristal immers ook een snelle component met een vervalconstante van 600 ps en een intensiteit die 20% van de totale scintillatie bedraagt. De reden dat deze snelle component pas heel recent ontdekt



**Figuur 1.7** : Schets van een conische scintillator:

- a* = scintillatorhouder  
*b* = mantel van gealuminiseerde mylar-folie  
*c* = conische scintillator  
*d* = verfrommelde aluminiumfolie

**Tabel 1.3** : Vergelijking tussen een BaF<sub>2</sub> scintillator en een conventionele plastic scintillator.

	BaF <sub>2</sub>	NE111
densiteit (g/cm <sup>3</sup> )	4.88	1.032
vervalconstante	600 ps	1700 ps
golfengte van max. emissie	220 nm	375 nm
energiesolutie voor 662 keV $\gamma$ van <sup>137</sup> Cs	10 %	- (*)
tijdsolutie voor <sup>60</sup> Co	80 ps	78 ps
tijdsolutie voor <sup>22</sup> Na	110 ps	137 ps

(\*) Een fotopiek treedt niet op; de energiesolutie is zeer slecht

werd, is dat zijn golflengte (220 nm) in het ultraviolet gebied ligt. Dit kristal blijkt nu verschillende interessante eigenschappen te vertonen (zie ook tabel 1.3):

- een tijdsresolutie die equivalent of zelfs beter is dan bij de normaal gebruikte plastic scintillatoren
- een goede energieresolutie, die slechts 20 tot 30% slechter is dan bij NaI(Tl) kristallen en bijgevolg veel beter dan bij de plastic scintillatoren
- dank zij zijn hoge dichtheid bezit het een zeer goede efficiëntie van gamma-straal detectie

Deze laatste eigenschap is bijzonder interessant, gezien het feit dat bij de normaal gebruikte plastic scintillatoren slechts metingen met een goede statistiek en hoge resolutie kunnen bekomen worden ten koste van lange meettijden. Dit wordt voornamelijk veroorzaakt door de lage efficiëntie van deze organische scintillatoren voor gamma-straal detectie. Dank zij zijn hoge dichtheid bezit BaF<sub>2</sub> een efficiëntie die ongeveer vijf maal hoger is dan deze van plastic scintillatoren.

De eerste levensduurketens, die gebaseerd zijn op BaF<sub>2</sub> scintillatoren [BAU85, RAJ87, CHA87, SPE87], tonen inderdaad aan dat deze meetopstellingen een gevoelige verbetering betekenen t.o.v. de conventionele opstellingen met plastic scintillatoren, zowel op het vlak van tijdsresolutie als tefficiëntie. Ook in ons laboratorium wordt momenteel een dergelijke keten geconstrueerd.

### 1.3.4 Ontwikkeling van levensduuranalyseprogramma's

Zoals reeds vermeld werd in 1.3.2 worden er door ons verschillende programma's aangewend voor de analyse van levensduurspectra, nl. POSITRONFIT en RESOLUTION [KIR81] (met gaussische resolutiefunctie) enerzijds en PFPOSFIT [PUF83] (met ESG-resolutiefunctie) anderzijds. Om deze programma's optimaal te kunnen benutten, is het noodzakelijk dat een goede benadering van de instrumentele resolutiefunctie bij de start van de analyse kan opgegeven worden. Een mogelijke methode om deze benadering te bekomen, bestaat er in om de gewenste resolutiefunctie (som van gaussverdelingen of ESG) aan een prompte curve (bekomen door een <sup>60</sup>Co bron voor de detector te plaatsen) aan te passen.

Op het laboratorium was het programma DECAY0 aanwezig, waarmee een ESG-functie aan een prompte curve kan aangepast worden. Daar er echter geen beschikbaar programma bestond om een som van gaussverdelingen aan een prompte curve aan te passen, werd dit door ons ontwikkeld onder de naam PROMPTGAUSS. De minimalisatieprocedure voor PROMPTGAUSS is gebaseerd op een semi-lineaire marquardt-iteratiemethode [KIR71].

De gegevens die moeten ingevoerd worden in PROMPTGAUSS, zijn o.a. het aantal gaussische curven waarmee de aanpassing moet uitgevoerd worden, beginwaarden voor de FWHM en de relatieve verschuiving van de ene gaussische t.o.v. de andere. Het programma berekent dan voor elk van de gaussische krommen de beste waarden voor de FWHM, de relatieve intensiteit en de verschuiving van de ene gaussische t.o.v. de andere. Het programma geeft ook een beschrijving van

```

PROGOUT,DAT,57          17-APR-1985 13:18          PAGE 3
P R O M P T G A U S S . . . VERSION FEB 85 . . . DATE FOR THIS JOB 12-APR-85 10:35:36
CONVERGENCE OBTAINED AFTER 4 ITERATIONS          GAUSSIANS 2 0 1 0

      PARAMETERS FOR SPECTRUM
*****
***** PROMPT 9/4/85 IN DOORSTROOMCRYOSTAAT CALIB=0.0282 *****
*****

TIME SCALE = 0.02820 NSEC/CHANNEL
SPECTRUM ANALYSIS STARTS IN CH. 48 AND ENDS IN CH. 80
BACKGROUND FIXED TO MEAN FROM CH. 300 TO CH. 430 = 2.061

INITIAL TIME-ZERO (CH,NO): 64.400G

INITIAL FWHMS:          0.170G  0.216G
INIT,DISPLACEMENTS:    -0.015G  0.000F

VARIANCE OF THE FIT = 5.551 WITH STDEV = 0.272
CHI-SQUARE = 149.87 WITH 27 DEGR OF FREQ
SIGNIFICANCE OF IMPERFECT MODEL = 100.00 PCT

-----
RESOLUTION FUNCTION:

FWHM (NSEC)              0.336  0.217
STANDARD DEVIATIONS      *****

RELATIVE INTENSITIES     7.192  92.808
STANDARD DEVIATIONS     0.893  0.893

DISPLACEMENTS (NSEC)    -0.011  0.000
STANDARD DEVIATIONS     0.003  0.000

-----

TIME-ZERO CHANNEL NUMBER 64.489
STANDARD DEVIATION      0.011

AREA CHECK   AREA FROM FIT = 1.80094E+05
              AREA FROM TABLE = 1.80194E+05

FORM PARAMETERS FOR RESOLUTION CURVE (NSEC):
      N          1          2          5          10          30          100          300          1000
FW  AT 1/N MAX  0.0000  0.2203  0.3377  0.4065  0.5015  0.5992  0.6970  0.8008
WDP  AT 1/N MAX  0.0000  -0.0001  -0.0003  -0.0006  -0.0014  -0.0032  -0.0058  -0.0088

PEAK POSITION IS IN CH. 64.482

```

**Figuur 1.8 :** Standaard uitvoer van het programma PROMPTGAUSS voor de analyse van prompte curven met een aantal gaussische functies.

de bekomen resolutiekromme door de breedte en de asymmetrie op verschillende hoogten te berekenen. Eén en ander wordt geïllustreerd in fig. 1.8, die de afdruk is van de standaard-uitvoer van het programma PROMPTGAUSS.

Een groot nadeel van alle door ons gebruikte programma's, was hun weinig gebruiksvriendelijk karakter. Zowel de invoer als de uitvoer van parameters en resultaten verliepen nogal stug en het was een tijdrovend karwei om levensduuranalyses uit te voeren. De reden hiervoor is dat alle programma's ontworpen waren om als batch-job (d.w.z. niet-interactief) uitgevoerd te worden. Om hieraan te verhelpen hebben wij het programma PLA (= Positron Levensduur Analyse) ontwikkeld. PLA is een interactief programma, dat toelaat om op een gebruiksvriendelijke manier de hogervermelde analyseprogramma's te gebruiken. Het programma PLA is geschreven in de programmeertaal Pascal en is gebaseerd op het TDMS-pakket (= Terminal Data Management System), dat op het VAX 11/780 systeem aanwezig is. TDMS is een pakket dat toelaat om met behulp van zgn. formulieren informatie op te vragen (b.v. invoerparameters voor analyseprogramma's) en weer te geven (b.v. resultaten van analyses) op een terminal. Wanneer PLA opgestart wordt, verschijnt het hoofdmenu op het scherm (fig. 1.9), dat toelaat om het gewenste analyseprogramma te selecteren en de naam van

```

      P O S I T R O N   L I F E T I M E   A N A L Y S I S
                M A I N   M E N U

Make your choice between the following selections: 5

- Analysis of PROMPT curve with GAUSSIAN resolution function
  1: PROMPTGAUSS
- Analysis of PROMPT curve with ESG resolution function
  2: DECAYOM
- Analysis of lifetime SPECTRUM with GAUSSIAN resolution function
  3: RESOLUTION
  4: POSITRONFIT
- Analysis of lifetime SPECTRUM with ESG resolution function
  5: PFPOSFIT

  6: EXIT

Give the name of the datafile: ALDD160B.TAU_____

      P R E S S   K E Y P A D   P F 2   F O R   H E L P
      P R E S S   R E T U R N   T O   C O N T I N U E

```

Figuur 1.9 : Hoofdmenu van het programma PLA.

de gegevens-file op te geven. Vervolgens verschijnt er een gegevens-formulier op het scherm (fig. 1.10), waarmee het mogelijk is om de verschillende beginparameters op te geven. Vooraleer het eigenlijke analyseprogramma te laten starten, worden alle beginparameters gecontroleerd op eventuele Invoerfouten en indien nodig kunnen deze parameters op een eenvoudige manier gewijzigd worden.

```

PFPOSFIT DATA FORM      file:aldd200.tau      MODE=INPUT      number  3
TITLE: al def ln2 t=200k 7/7/87
start _25 end 220      TAU      FIX.INT.      SOURCE: _0.000 %      If source correction,
Calib _33.30 ps/ch    _220 G    _0.00      TAU      FIX.INT.      new parameters for 2nd
time-zero: _29.50 G    _330 G    _0.00      _0      _0.00      iteration? N (Y/N)
                        _382 F    _13.82      _0      _0.00      TAU      FIX.INT.
--ESG RESOLUTION--    _0 g    _0.00      _0      _0.00      _0 G    _0.00
Fixed/Guessed? g     _0 G    _0.00      _0      _0.00      _0 G    _0.00
FWHM:  215 psec      Constraints      _0 G    _0.00
Tau-:  _10.0 psec    _0.00 _0.00 _0.00 _0.00 _0.00      _0 G    _0.00
Tau+:  _30.0 psec    _0.00 _0.00 _0.00 _0.00 _0.00      _0 G    _0.00
                        Constraints for 2nd iteration
BACKGROUND MODE: 2 (ch.300 to 500)DR value _0.000 _0.00 _0.00 _0.00 _0.00 _0.00
AREA MODE: 1 (ch._0 to _0)      _0.00 _0.00 _0.00 _0.00 _0.00
-----
-FINAL RESULTS-      Display of output data number 2      -1st ITERATION-
TAU INTENSITY      ESG RESOLUTION: FWHM: 211 psec      TAU INTENSITY
223 65.273 %      Tau-: -10.0 psec      0 0.000 %
305 20.907 %      Tau+: 38.0 psec      0 0.000 %
382 13.820 %      VARIANCE OF THE FIT: 0.85      0 0.000 %
0 0.000 %      Time-zero channel number: 29.380      0 0.000 %
0 0.000 %      Background: 26.2940      0 0.000 %
Possible commands: RETURN/GOLD M/GOLD D/GOLD A (Press keypad PF2 for help)

```

Figuur 1.10 : Gegevensformulier gebruikt door het programma PLA voor het instellen van beginparameters en het weergeven van de resultaten van een analyseprogramma.

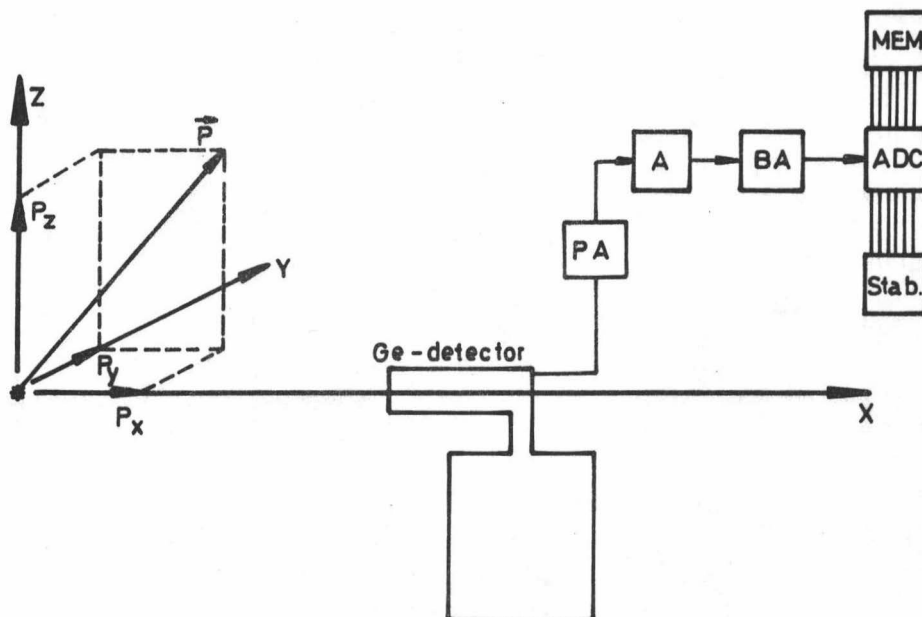
Het eigenlijke analyseprogramma wordt nog steeds als een batch-job uitgevoerd (nl. In de SYS\$FAST-queue van de VAX 11/780), maar na afloop van de analyse worden de resultaten opgevraagd door het PLA-programma en op het scherm afgebeeld (fig. 1.10). Zo kunnen er vervolgens nog verschillende analyses uitgevoerd worden, waarbij de beginparameters telkens aangepast kunnen worden aan de resultaten van vorige analyses. Resultaten van vorige analyses blijven steeds ter beschikking voor consultatie op het scherm en om vergelijkingen tussen verschillende analyses mogelijk te maken.

## 1.4 Dopplerverbreedingsmetingen

### 1.4.1 Principe van de dopplerverbreedingsmetingen

De energieverhuizing van de annihilatiegamma's die optreedt bij de annihilatie van een positron-elektronpaar wordt gegeven door:

$$\Delta E \approx \frac{P_x c}{2} \quad (1.6)$$



**Figuur 1.11** : Principe van de meting van de dopplerverbreiding van de 511 keV annihilatielijijn. De verschillende modules zijn: A = versterker, BA = drempelversterker, ADC = analoog naar digitaal convertor, Stab. = stabilisator, MEM = geheugen.



**Tabel 1.4** : De karakteristieken van de twee gebruikte dopplerverbreedingsketens.

	Opstelling A	Opstelling B
<b>Detector:</b>		
type	Ortec hyper-pure Ge	Ortec hyper-pure Ge
volume	4.9 cm <sup>3</sup>	81 cm <sup>3</sup>
efficiëntie	(*)	17 %
piek/compton	(*)	60
<b>Elektronisch deel:</b>		
voorversterker	Ortec 120-5B	Ortec 120-5B
versterker	Ortec 572	Ortec 572
drempelversterker	Ortec 444	Ortec 444
<b>FWHM</b> bij 514 keV $\gamma$ van <sup>85</sup> Sr	1.20 keV	1.20 keV

(\*) niet opgegeven door de fabrikant

waarbij  $p_x$  de longitudinale component van de impuls van het annihilierend  $e^+ - e^-$  paar is. Het positron annihilereert nu hoofdzakelijk met conductieëlektronen, en daar de energie van deze conductieëlektronen van de orde 10 eV is [KIT71], bedraagt de energieverhuizing maximaal 1.6 keV. Om dergelijke kleine verschuivingen op de 511 keV annihilatiegamma's te kunnen meten, zijn hoge resolutie Ge-detectoren noodzakelijk. Deze detectoren hebben een resolutie van de orde 1.20 keV FWHM gemeten aan de 514 keV gammalijn van <sup>85</sup>Sr. Het principe van een dergelijke meting is weergegeven in fig. 1.11.

Daar het effect van de dopplerverbreeding op de annihilatielijn van dezelfde grootteorde is als de resolutie van de Ge-detector, moet de opstelling uiterst stabiel zijn. De meetketen wordt daarom gestabiliseerd op twee punten van het energiespectrum. Met de drempelversterker ("biased amplifier", zie fig. 1.11) wordt het gedeelte van het energiespectrum beneden ongeveer 470 keV afgesneden. De nul van de analoog naar digitaal convertor (ADC) wordt gestabiliseerd op de 477.6 keV gamma van <sup>7</sup>Be, terwijl de versterking gestabiliseerd wordt op de 661.6 keV gammalijn van <sup>137</sup>Cs. De karakteristieken van de twee dopplerverbreedingsketens die voor dit onderzoek gebruikt werden, zijn samengevat in tabel 1.4.

De vorm van de annihilatielijn wordt bepaald door de distributie van de impuls van de elektronen waarmee het positron annihilereert. Deze vorm kan het best beschreven worden als de superpositie van een omgekeerde parabool op een brede gaussverdeling. De omgekeerde parabool is afkomstig van de positronen die annihileren met conductieëlektronen, terwijl de brede gaussverdeling het resultaat is van de annihilatie van positronen met rompelektronen.

Om op een handige manier met de dopplerverbreiding van de 511 keV annihilatielijn te kunnen werken, werd door MacKenzie en medewerkers [KEN70] een parameter ingevoerd, die de vorm van deze lijn karakteriseert. Deze parameter staat bekend als de S-parameter ("Shape parameter") en wordt gedefinieerd als de verhouding van de inhoud van het centrale gedeelte van de annihilatielijn tot de totale inhoud van de lijn:

$$S = \frac{\int_{-\epsilon}^{+\epsilon} L(E) dE}{\int_{-\infty}^{+\infty} L(E) dE} = \frac{n_1}{N} \quad (1.9)$$

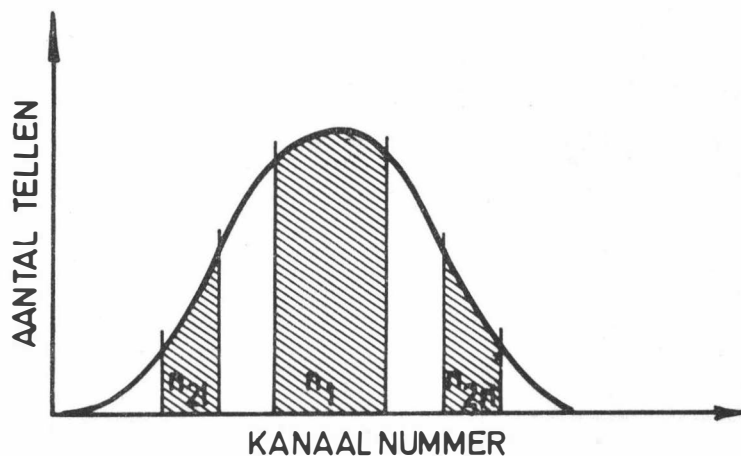
waarbij  $L(E)$  de lijnvorm beschrijft, gecorrigeerd voor achtergrondstraling [SEG83].

Naar analogie met deze S-parameter kan ook een W-parameter ("Wing parameter") gedefinieerd worden. Dit is dan de verhouding van de inhoud van twee zij-vensters tot de totale inhoud van de lijn:

$$W = \frac{n_{2l} + n_{2r}}{N} \quad (1.10)$$

De definitie van deze twee parameters wordt schematisch voorgesteld in fig. 1.12.

Het grootste voordeel van de definitie van deze lijnvormparameters (die hier nu algemeen door  $L$  voorgesteld worden) is de zgn. superpositieëigenschap. Immers, indien er verschillende modes  $i$  van annihilatie optreden (b.v. annihilatie uit de vrije ongebonden toestand, annihilatie uit een defect,...), elk met een probabilliteit  $P_i$  en een geassocieerde lijnvormparameter  $L_i$ , dan is de waargenomen lijnvormparameter een lineaire combinatie van de volgende vorm:



**Figuur 1.12 :** Integratiegebieden voor de definitie van lijnvormparameters bij dopplerverbreidingsmetingen.  $S = n_1/N$ ,  $W = (n_{2l} + n_{2r})/N$  met  $N$  de totale inhoud van de lijn.

$$L = \sum_i P_i L_i \quad (1.11)$$

met  $\sum P_i = 1$  (zie 2.3). Deze eigenschap is bijzonder belangrijk bij de studie van defecten met de PA-methode.

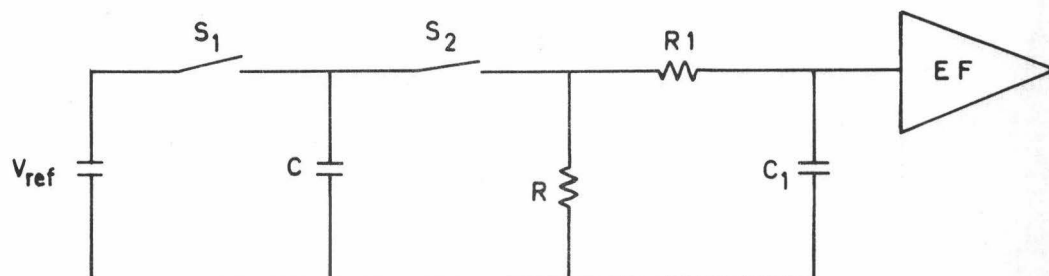
### 1.4.2 De ontwikkeling van ultra-stabiele pulsers voor de stabilisatie van dopplerverbreedingsmeetketens

In de vorige paragraaf werd vermeld dat de stabilisatie van een dopplerverbreedingsmeetketen traditioneel uitgevoerd wordt door twee-puntsstabilisatie op de fotopieken van twee externe bronnen, zoals b.v. de 477.6 keV lijn van  $^7\text{Be}$  en de 661.6 keV lijn van  $^{137}\text{Cs}$ .

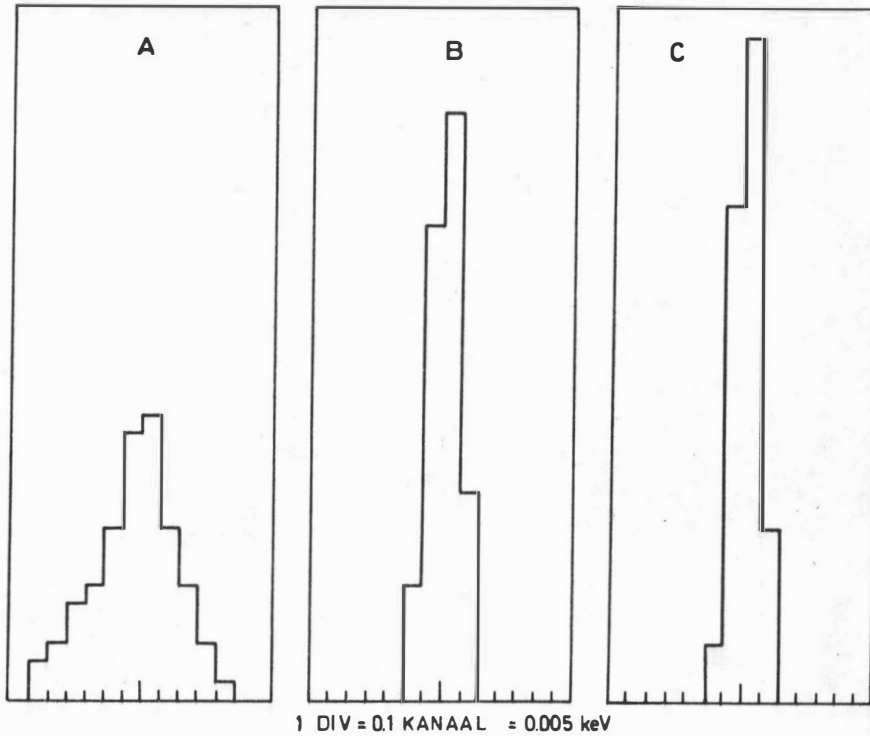
Het gebruik van externe bronnen heeft echter verscheidene nadelen: door de aanwezigheid van de comptondistributie van de  $^{137}\text{Cs}$  lijn wordt er een niet-lineaire achtergrondstraling gegenereerd en het verval van de  $^7\text{Be}$  bron ( $T_{1/2} = 53.4$  d) veroorzaakt een wijziging van de telkadans en dus lange-termijn drift van de apparatuur.

Om die redenen werd er een ultra stabiele pulsgenerator ontwikkeld. Het basisprincipe wordt voorgesteld in fig. 1.13.

Gedurende een tijd  $T_1$  wordt de schakelaar  $S_1$  gesloten en wordt een condensator  $C$  opgeladen door een zeer stabiele referentiespanning  $V_{\text{ref}}$  (bekomen via een 16 bits DAC). Na een paar microseconden wordt de schakelaar  $S_2$  gesloten, zodat de condensator  $C$  kan ontladen over de weerstand  $R$  gedurende een tijd  $T_2$ . Een klein RC-circuit ( $R_1, C_1$ ) laat toe om de stijgtijd van de puls bij te regelen. De frequentie bedraagt 100 Hz, hetgeen voldoende is voor digitale stabilisatie, maar toch voldoende laag om niet te interfereren met de telkadans van het aan de gang zijnde experiment. Een gedetailleerd elektronisch circuit werd opgenomen in [DOR85]. De stabiliteit van deze pulser werd vergeleken met de stabiliteit van een meetketen zonder stabilisatie en met stabilisatie op twee fotopieken. De resultaten van deze vergelijking zijn voorgesteld in fig. 1.14 en 1.15. De piekpositie van de annihilatiepiek werd bepaald door een gaussische kromme te fitten aan de bovenste helft van de piek.



Figuur 1.13 : Principe van de pulsgenerator voor de stabilisatie van dopplerverbreedingsmetingen.

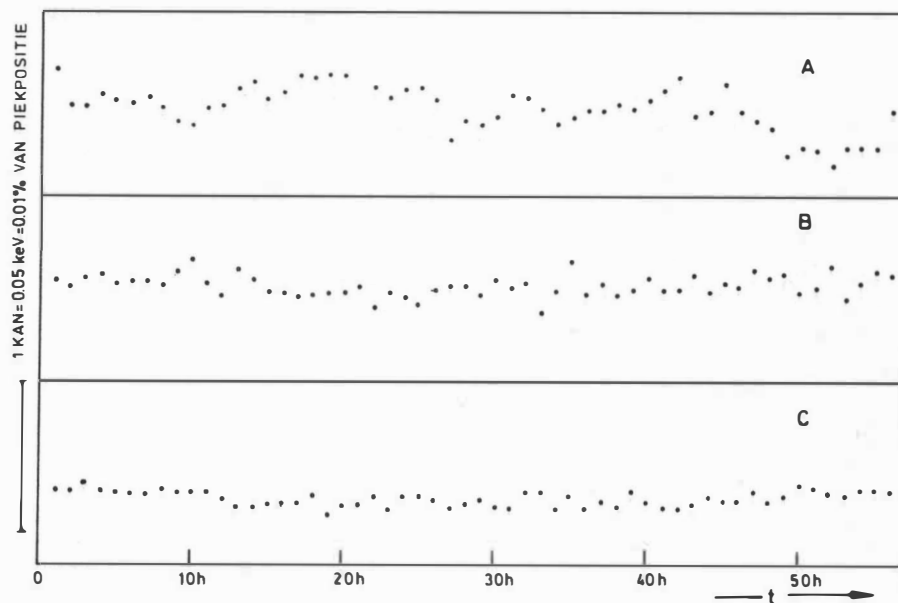


**Figuur 1.14 :** Histogram van de piekpositie van de 511 keV annihilatielijnen over een periode van 66 uur.

*A = zonder enige stabilisatie*

*B = gestabiliseerd op de fotopieken van twee bronnen*

*C = gestabiliseerd op twee pulserpieken*

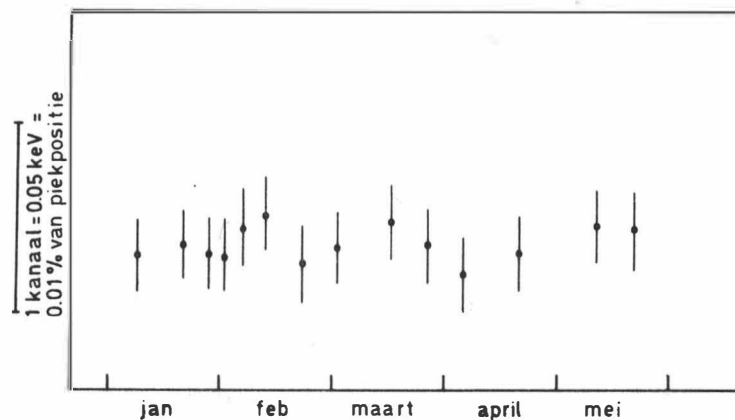


**Figuur 1.15 :** Verloop van de piekpositie over een periode van 56 uur.

*A = zonder enige stabilisatie*

*B = gestabiliseerd op de fotopieken van twee bronnen*

*C = gestabiliseerd op twee pulserpieken*



**Figuur 1.16 :** Lange-termijn stabiliteit van een met pulsers gestabiliseerd systeem over een periode van 5 maanden. (De foutenvlaggen stellen de korte-termijn reproduceerbaarheid van de piekpositie voor)

Fig. 1.14 stelt een histogram voor van de piekpositie van de annihilatielijn over een periode van 66 uur. Daaruit blijkt dat de stabiliteit van de beide stabiliserende systemen vergelijkbaar is. In fig. 1.15 wordt het verloop van de piekpositie weergegeven in functie van de tijd over een periode van 56 uur. Elk meetpunt werd gedurende één uur opgenomen. Ook daaruit blijkt dat het bereikte resultaat met deze pulser zeker niet slechter is dan met de stabilisatie op twee bronnen.

In fig. 1.16 wordt de stabiliteit op lange termijn (over een periode van 5 maanden) van de opstelling met pulsers weergegeven. Elk meetpunt is het gemiddelde van minstens 15 metingen van één uur. De foutenvlaggen zijn een maat voor de spreiding op deze metingen. De stabiliteit op lange termijn blijkt vergelijkbaar te zijn met de stabiliteit op korte termijn, hetgeen een bevredigend resultaat is.

### 1.4.3 Sturing van dopplerverbreedingsmetingen

De typische meetduur van een dopplerverbreedingsmeting bedraagt meestal één uur. In de praktijk dienen er echter een groot aantal metingen na elkaar uitgevoerd te worden, meestal als functie van de temperatuur, zodat een volledige meetcyclus meerdere dagen kan duren. Het is dan ook zeer nuttig om een dergelijke meetcyclus volledig automatisch te laten verlopen, zodat na elke meting de resultaten automatisch gestockeerd worden op cassette of diskette, en een nieuwe meting kan aangevat worden bij een eventuele nieuw ingestelde temperatuur. Op deze wijze kan een meetcyclus ook 's nachts of gedurende een weekend ongestoord verder lopen.

Meerdere stuursystemen werden hiervoor ontwikkeld, nl. een Canberra Scorpio systeem met ingebouwde PDP 11/4 computer en een systeem gebaseerd op een Rockwell AIM-65 computer. Sinds 1986 gebeuren de sturingen m.b.v. IBM-compatibele PC systemen.

Het Canberra Scorpio systeem beschikte over een eigen reeks meetprogramma's, geschreven in Fortran. Er werden echter heel wat aanpassingen aan deze Scorpio-programma's uitgevoerd, om dit systeem optimaal te kunnen gebruiken. Het oorspronkelijke systeem kon immers maar geprogrammeerd worden voor 40 metingen, hetgeen voor onze toepassingen te weinig was. Dit werd door ons zo gewijzigd dat 200 metingen per meetcyclus mogelijk werden. Vervolgens werd het formaat van de gegevens-files zo aangepast, dat ze onmiddellijk konden geanalyseerd worden op de centrale VAX 11/780 computer. Bovendien werd het programma zo opgebouwd, dat het in zgn. "foreground-background mode" kon lopen. Dit betekent dat het mogelijk werd om in de "background" tussentijds een gedeelte van de resultaten door te sturen naar de centrale VAX computer om ze te analyseren, zonder de meting (die in de "foreground" actief was) te moeten onderbreken.

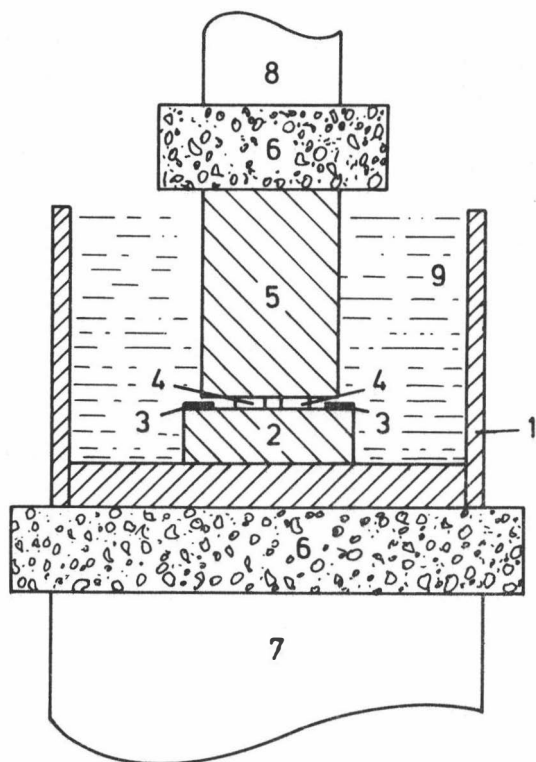
De stuurprogramma's voor de meetketen met de Rockwell AIM-65 computer dienden volledig zelf ontwikkeld te worden. Deze programma's werden hoofdzakelijk in Basic en voor een gedeelte in Assembler geschreven [LEM83]. Voor de ontwikkeling van deze programma's ontwierpen we een BASIC Cross-Interpreter. Hierdoor werd het mogelijk om alle BASIC programma's te ontwikkelen op de VAX 11/780 (die over een goede tekstverwerker beschikt) en ze via de BASIC Cross-Interpreter om te zetten in een formaat dat naar het Rockwell-systeem kon doorgestuurd worden. De ontwikkelde programmatuur liet niet alleen toe om de meting te sturen (veelkanaalspulshoogteanalyseer), maar ook om de temperatuur van de meetcryostaat te regelen. Deze programma's werden uitvoerig beschreven in [LEM83].

In 1986 tenslotte, werden zowel het Scorpio- als het Rockwell-systeem vervangen door een IBM-compatibel PC-systeem. De stuurprogramma's die hiervoor nodig waren, ontwikkelden we in de C-taal.

## 1.5 Randapparatuur

Voor verschillende metingen die in dit werk besproken worden, werden de monsters gevormd onder vloeibare stikstof, d.w.z. bij een temperatuur van 77 K. De opstelling die hiervoor vereist is, maakt gebruik van een hydraulische pers. Deze wordt schematisch weergegeven in fig. 1.17.

Op het steunblok van de hydraulische pers bevindt zich een cilindrisch metalen bakje ( $\varnothing = 20$  cm) waarvan de zijwand thermisch geïsoleerd is. Om het grondvlak van het bakje thermisch te isoleren van het metalen steunblok, wordt er een stuk schuimpolystyreen tussengeplaatst. In het bakje wordt een stalen steunblok geplaatst, met daarop een stalen maatring waarvan de dikte precies gekend is. De monsters worden binnen deze stalen maatring geplaatst en zullen daar samengedrukt worden tot ze de dikte van de stalen maatring bereikt hebben. Op de monsters wordt vervolgens een stalen cilindrische kolom geplaatst, zodat de monsters geklemd zitten en niet meer van plaats kunnen veranderen terwijl het bakje met vloeibare stikstof gevuld wordt. Ook tussen het



**Figuur 1.17 :** Opstelling voor de plastische vervorming van meetmonsters onder vloeibare stikstof. 1 = thermisch geïsoleerd cilindrisch metalen bakje, 2 = stalen steunblok, 3 = stalen maatring, 4 = meetmonsters, 5 = stalen cilindrische kolom, 6 = schuimpolystyreen, 7 = steunblok van de hydraulische pers, 8 = persblok van de hydraulische pers, 9 = vloeibare stikstof.

persblok van de hydraulische pers en de stalen cilindrische kolom wordt een stuk schuimpolystyreen ter isolatie geplaatst. Dank zij de isolatie zal het cilindrisch bakje met zijn inhoud vrij snel afkoelen zodra er vloeibare stikstof ingebracht wordt, en zal de stikstof betrekkelijk vlug in evenwicht komen met zijn omgeving. Tijdens het pletten worden de stukken schuimpolystyreen natuurlijk ook platgedrukt, waardoor de thermische geleidbaarheid ervan stijgt. Dit effect is echter zo klein dat er gedurende de vervorming vrijwel geen vloeibare stikstof weggookt, zodat er voldoende stikstof overblijft om de temperatuur van de meetmonsters op 77 K te houden.

De vervorming van de meetmonsters wordt uitgedrukt in % diktereductie:

$$\frac{\Delta D}{D_0} = \frac{D_0 - D}{D_0} \quad (1.12)$$

waarbij  $D_0$  de oorspronkelijke dikte van de monsters is en  $D$  de dikte van de stalen maatring en dus ook de dikte van de monsters na vervorming.

PA-metingen aan metalen vereisen dat temperatuurbehandelingen van de meetmonsters kunnen uitgevoerd worden. Daartoe zijn ovens en cryostaten nodig. Voor het uitgloeien van meetmonsters worden buisovens (tot max 1200 °C) gebruikt<sup>1</sup>, waar thermische behandelingen onder vacuüm kunnen uitgevoerd worden. Voor metingen als functie van de temperatuur zijn cryostaten en ovens nodig die bij de meetapparatuur kunnen geplaatst worden. Vacuümdoorstroomcryostaten (van de firma Cryoson) zijn voorhanden. De temperatuur van de meetmonsters kan gevarieerd worden tussen heliumtemperatuur (4K) tot voor de ene cryostaat max. 500 K en voor de andere 650 K.

Om meetmonsters die vervormd worden onder vloeibare stikstof te kunnen opmeten vanaf deze temperatuur, is het noodzakelijk dat de meetmonsters onder vloeibare stikstof kunnen ingebouwd worden in een cryostaat. Daartoe werd een eigen stikstofgascryostaat ontworpen en gebouwd. Een eerste dergelijke cryostaat, waarvan de bouw en de sturing beschreven wordt in de licentiaatsthesis van Gelregat [GEI83], had het nadeel dat er slechts heel kleine meetmonsters (max. 5 x 8 mm) konden ingebouwd worden en dat de meettemperatuur beperkt was tot 450 K. Daarom werd een tweede stikstofgascryostaat gebouwd, waarin ook grotere meetmonsters (max. 12 x 16 mm) kunnen gemonteerd worden. Dankzij het gebruik van een platina-100 weerstand voor de temperatuurmeting, een thermocoax als verwarmingselement en hoge temperatuur-cement voor de inwendige bevestigingen, kunnen meettemperaturen tot 700 K bereikt worden. Het schema van die opstelling is weergegeven in fig. 1.18.

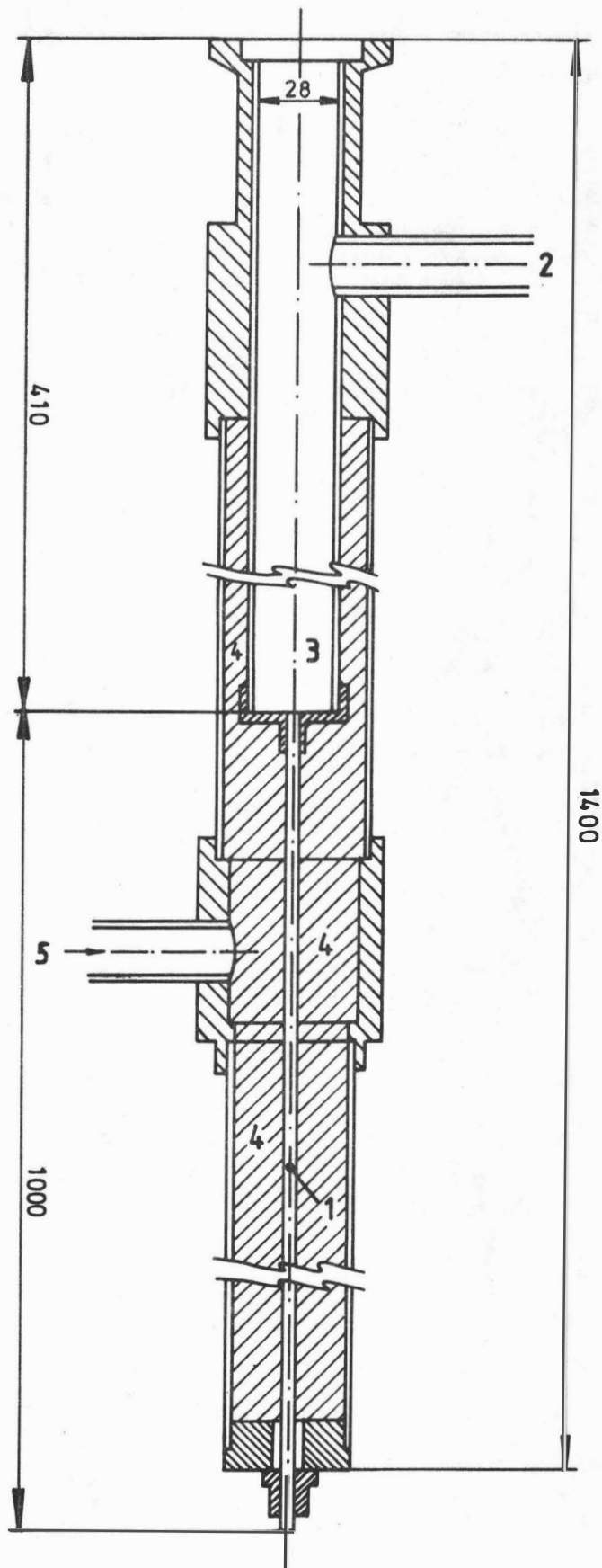
Het principe waarop de werking van deze cryostaten gebaseerd is, is dat evenwicht bereikt moet worden tussen een vast ingestelde koude stikstofgasstroom en een regelbaar verwarmingselement.

De sturing van de cryostaten gebeurt door de spanning over het verwarmingselement te controleren met behulp van een PID-regelaar. Deze sturingseenheden zijn ofwel volledig met analoge elektronische schakelingen [GEI83], ofwel met behulp van een microprocessor (dus op digitale wijze) uitgevoerd. De controle met behulp van een microprocessor van één van de cryostaten (zoals uitvoerig beschreven in [LEM83]) is geïllustreerd in fig. 1.19.

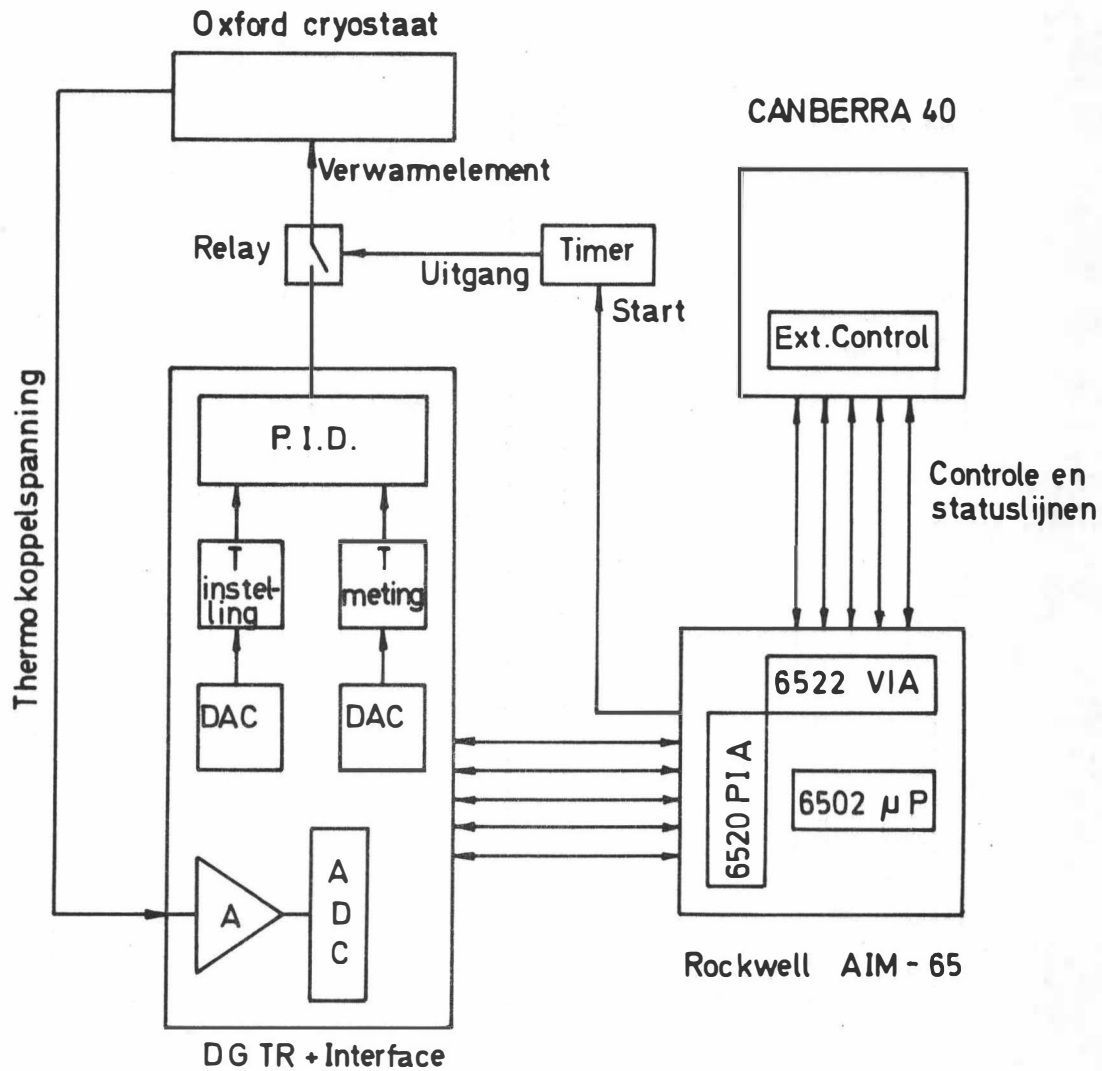
---

(1) Hiervoor kon o.a. gebruik gemaakt worden van de buisovens van het laboratorium voor Magnetisme RUG.





**Figuur 1.18 :** Schema van een cryostaat waarbij meetmonsters onder vloeibare stikstof kunnen ingebouwd worden. De afmetingen zijn aangeduid in millimeter. 1 = capillair naar stikstofvat, 2 = uitgang naar stikstofgaspomp, 3 = meetmonsterruimte, 4 = vacuümruimte voor thermische isolatie, 5 = uitgang naar vacuümpomp.



**Figuur 1.19** : Microprocessorsturing van een vacuüm doorstroomcryostaat. De betekenis van de verschillende symbolen is: A = versterker, ADC = analoog naar digitaal convertor, DAC = digitaal naar analoog convertor, PID = proportioneel - integraal - differentiaal regelaar, 6502  $\mu P$  = 6502 Microprocessor, 6522 VIA = 6522 "Versatile Interface Adapter", 6520 PIA = 6520 "Peripheral Interface Adapter", Ext.Control = uitwendige sturing van de veelkanaalspulshoogteanalysator.

---

# POSITRON-DEFECT INTERACTIE IN DE VASTE STOF

## 2.1 Kristaldefecten

### 2.1.1 Inleiding

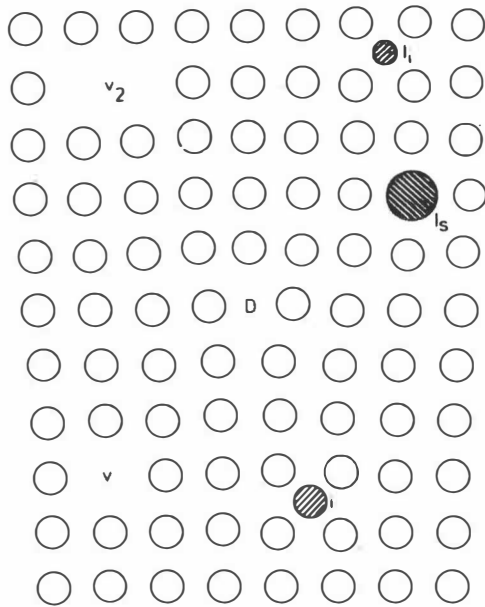
Roosterdefecten werden in verschillende gebieden van de natuurkunde gedefinieerd. Slechts in 1951 werden deze gegroepeerd en werden de eigenschappen van de vaste stof als functie hiervan bestudeerd. De voornaamste defecten die bestudeerd worden zijn:

- puntdefecten: vacatures, interstitiëlen en onzuiverheden
- lijn-defecten: rand- en schroefdislocaties

In fig. 2.1 worden enkele eenvoudige roosterfouten voorgesteld.

De experimentele studie van defecten kan in principe worden onderverdeeld in twee categorieën, namelijk evenwichtsmetingen en niet-evenwichtsmetingen, afhankelijk van het feit of de onderzochte defecten in evenwicht zijn met betrekking tot de temperatuur.

Evenwichtsmetingen bieden het voordeel dat een welbepaald kristaldefect onderzocht wordt, dat – normaal gezien – in een veel grotere concentratie voorkomt dan alle overige defecten. Hierbij wordt de storende invloed van de overige defecten op de meting sterk beperkt. Dergelijke metingen zijn meestal hoge temperatuurmetingen, waarbij hoge vereisten gesteld worden aan de experimen-



**Figuur 2.1 :** Voorstelling van enkele eenvoudige roosterfouten in een primitief kubisch rooster:  $v$  = vacature;  $i$  = interstitieel;  $i$  en  $v$  samen vormen een frenkel-paar;  $v_2$  = divacature;  $i_i$  = interstitiële onzuiverheid;  $i_s$  = substitutionele onzuiverheid;  $D$  = randdislocatie (lijnvormig defect, loodrecht op het afgebeelde vlak, veroorzaakt door de aanwezigheid van een extra half-vlak in de bovenste helft)

tele uitrusting. Het gevaar voor contaminatie met onzuiverheden ligt immers voor de hand. Het na-deel van niet-evenwichtsmetingen daarentegen is dat er meestal meer dan één soort defecten in vergelijkbare concentraties aanwezig zijn in het meetmonster. Dit bemoeilijkt de interpretatie van de experimentele meetresultaten.

De drie traditionele technieken om niet-evenwichtsmetingen uit te voeren zijn:

- 1) het afschrikken van de meetmonsters van hoge temperaturen, m.a.w. het "bevriezen" van de evenwichtsconcentratie aan defecten bij deze hoge temperatuur.
- 2) plastische vervorming, die op verschillende manieren kan uitgevoerd worden (rollen, uitrekken, samendrukken). In dit geval worden er steeds dislocaties geïntroduceerd.
- 3) bestraling van de meetmonsters met elektronen, ionen of neutronen. Elektronen met een aangepaste energie creëren in principe een tamelijk ideale situatie, omdat ze bijna uitsluitend monovacatures vormen.

Niet-evenwichtsmetingen worden meestal uitgevoerd als uitgloeixperimenten. Het herstel van het kristal dat defecten bevat, wordt onderzocht als een functie van de temperatuurbehandeling, en dit meestal op twee wijzen:

- 1) bij het isochronaal uitgloeien wordt het herstel gemeten als een functie van de temperatuur
- 2) bij het isotherm uitgloeien wordt het herstel gemeten bij een welbepaalde temperatuur als een functie van de tijd.

### 2.1.2 Evenwichtsconcentratie aan puntdefecten

In metalen kunnen bij hoge temperaturen puntfouten in thermisch evenwicht gevormd worden. Deze puntdefecten zijn hoofdzakelijk monovacatures en in veel geringere mate ook divacatures. De concentratie aan monovacatures is afhankelijk van de temperatuur  $T$  en de vor-

mingsenthalpie voor een vacature  $H_{1v}^F$  en wordt gegeven door de volgende arrheniuswet [DEK70, KIT71]:

$$C_{1v}^{eq}(T) = B e^{-H_{1v}^F/kT} \quad (2.1)$$

waarbij  $k$  = de boltzmannconstante en  $B$  = materiaalafhankelijke constante (nl.  $\exp(S_{1v}^F/k)$  met  $S_{1v}^F$  de monovacaturevormingsentropie).

Uit de meting van de temperatuurafhankelijkheid van  $C_{1v}^{eq}(T)$  kan dan de monovacaturevormingsenthalpie bepaald worden. Bij de meeste meetmethodes (zoals b.v. weerstandsmetingen) is het grote nadeel dat de bijdrage van de vacatures relatief gering is t.o.v. het achtergrondeffect waarop het gesuperponeerd is. Meestal is het ook zo dat dit achtergrondeffect, dat niet afzonderlijk kan gemeten worden, theoretisch ook niet voldoende nauwkeurig bekend is.

Voor de bepaling van vacatureparameters in thermisch evenwicht zijn in de meeste gevallen slechts twee meetmethodes bruikbaar, nl. macroscopische en microscopische lengteveranderingsmetingen enerzijds (z.g. dilatatiemetingen of Simmons-Balluffi metingen, naar de auteurs die deze techniek voor het eerst succesvol toegepast hebben [SIM60]) en PA-metingen anderzijds.

In combinatie met zelfdiffusiemetingen kan uit de vormingsenthalpie eveneens de migratieenthalpie bepaald worden. De activeringsenthalpie voor zelfdiffusie  $Q_{SD}$  wordt voor een vacaturemechanisme [SEE70, PET78] gegeven door:

$$Q_{SD} = H_{1v}^F + H_{1v}^M \quad (2.2)$$

waarbij  $H_{1v}^F$  en  $H_{1v}^M$  respectievelijk de vormings- en de migratieenthalpie van de monovacature voorstelt. Dus uit de kennis van de activeringsenthalpie voor zelfdiffusie en uit de kennis van de vormingsenthalpie van monovacatures (zoals bekomen b.v. uit PA-metingen) kan de migratieenthalpie van de monovacature bepaald worden. Een relatie die als vuistregel gebruikt kan worden is [DAM71, SEG83]:

$$Q_{SD} \approx 2H_{1v}^F \quad (2.3)$$

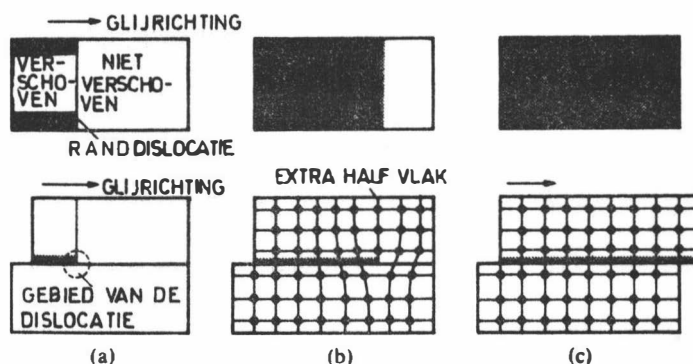
### 2.1.3 Afschrikexperimenten

Een meetmonster dat opgewarmd wordt tot een temperatuur vlakbij het smeltpunt, zal een evenwichtsconcentratie aan monovacatures vertonen, die gegeven wordt door betrekking (2.1). Wanneer dit meetmonster nu zeer snel in een koude omgeving (meestal vloeistof) ondergedompeld wordt, zal de vacatureconcentratie min of meer behouden blijven op voorwaarde dat de tempera-

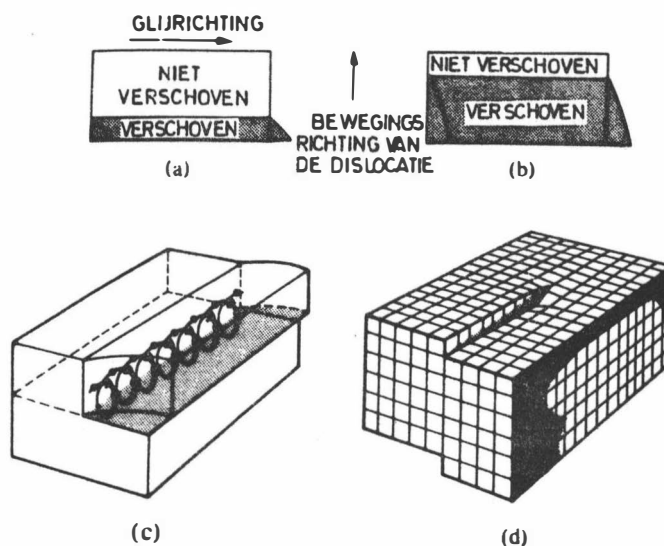
tuur van het koelmiddel voldoende laag is (van de orde van  $0.1 T_m$ , met  $T_m$  het smeltpunt) en de afkoelsnelheid voldoende hoog is. In dit werk werden geen afschrikexperimenten uitgevoerd.

### 2.1.4 Plastische vervorming

Plastische vervormingen treden op in een kristal wanneer de op het kristal inwerkende krachten voldoende groot zijn. Na het wegnemen van de inwerkende kracht treden blijvende vervormingen op. Deze vervormingen treden op doordat een gedeelte van het kristal "glijdt" over een kristal-



**Figuur 2.2 :** a) Een randdislocatie ontstaat wanneer de grenslijn tussen het verschoven en het niet-verschoven gedeelte loodrecht staat op de glijrichting.  
 b) Bij verdere deformatie beweegt de dislocatie naar rechts.  
 c) Het kan voorkomen dat de dislocatie onder invloed van een aanhoudende kracht dwars doorheen het kristal beweegt.



**Figuur 2.3 :** Een schroefdislocatie ontstaat wanneer de grenslijn tussen het verschoven en het niet-verschoven gedeelte parallel is met de glijrichting.  
 a) en b) tonen de beweging van de dislocatie op twee verschillende tijdstippen.  
 c) en d) tonen de configuratie van de atomen rond de schroefdislocatie.

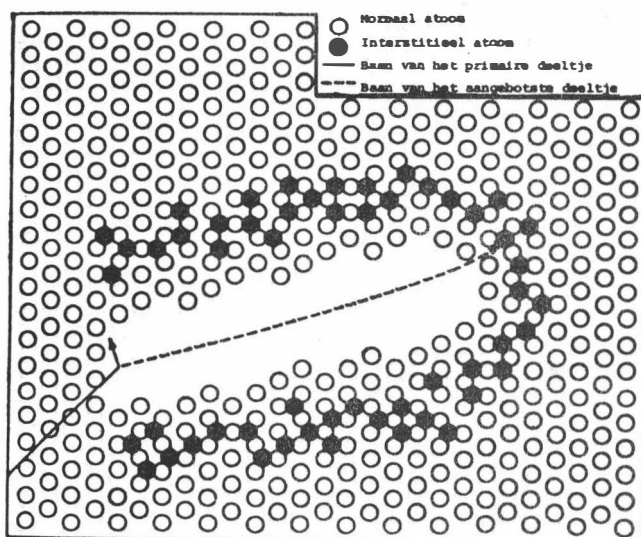
vlak t.o.v. het andere gedeelte. Hierbij ontstaan er z.g. dislocaties. Om enig inzicht te verkrijgen in de schikking der atomen rondom een dislocatie is het nuttig de eenvoudige gevallen geschetst in de figuren 2.2 en 2.3 te beschouwen. De grens tussen het verschoven en het niet-verschoven gebied is in het eerste geval loodrecht t.o.v. de glijrichting (d.i. het geval van een randdislocatie) en in het tweede geval is deze grens parallel aan de glijrichting (d.i. het geval van een schroefdislocatie).

Naast een toenemende dislocatiedichtheid, zullen bij plastische vervorming ook puntdefecten gecreëerd worden [BEU70], o.a. op de plaatsen waar bewegende dislocatielijnen elkaar kruisen. Wanneer de temperatuur waarbij de vervorming optreedt boven hersteltrap II (zie 2.1.6) ligt, zullen de geïntroduceerde Interstitiëlen mobiel zijn, zodat het kristal na de vervorming enkel dislocaties en vacatures zal bevatten.

### 2.1.5 Stralingschade

Stralingschade wordt geïnduceerd wanneer een kristal met energetische deeltjes wordt beschoten. Bij bestraling van een typisch metaal met elektronen van ongeveer 1 MeV, zal per botsing één atoom uit zijn roosterplaats in een Interstitiële positie gedrongen worden en daarbij een vacature achterlaten. Deze vacature en het interstitiële atoom worden samen een "frenkelpaar" genoemd. Is de energie van de invallende elektronen hoger dan 1 MeV, dan kunnen meerdere frenkelparen per invallend elektron geproduceerd worden.

Bij een bombardement in een kernreactor met snelle neutronen ( $\approx 1$  MeV) ontstaan bij elke botsing zones die enkele honderden frenkelparen bevatten, zodat de stralingschade aanvankelijk minder homogeen is dan bij elektronenbestraling met gepaste energie. Indien het kristal zich tijdens de bestraling bij voldoende hoge temperaturen bevindt, zodat Interstitiëlen en vacatures mobiel zijn, dan kunnen deze defecten gaan samen zitten in grote agglomeraten. Dit kunnen ofwel dislocatieringen, ofwel driedimensionale holten ("voids") met diameters tot enkele honderden Å zijn.



Figuur 2.4 : Schematische voorstelling van een verplaatsingscluster.

Een voorbeeld van zo'n holte wordt geschetst in fig. 2.4. Deze z.g. verplaatsingscluster ("displacement spike") bestaat uit twee zones. In een eerste zone overwegen vacatures; in een tweede zone domineren interstitiëlen. De structuur van deze verplaatsingsclusters is heel ingewikkeld en moeilijk te bestuderen.

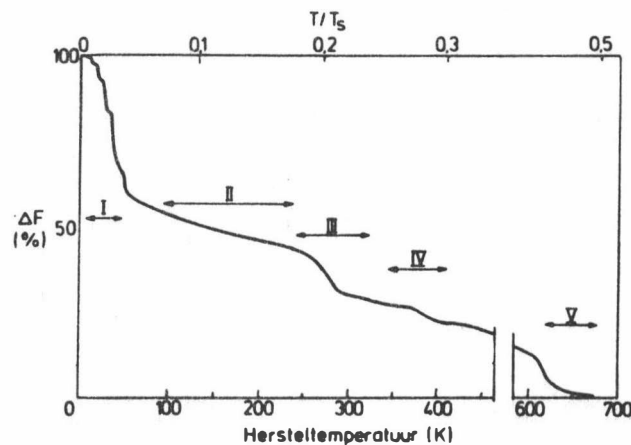
### 2.1.6 Isochroonaal uitgloeien

Bij de studie van defecten in de vaste stof wordt er voornamelijk aandacht besteed aan

- 1) de bepaling van de activatieënergie voor migratie van een bepaald defect (zie 2.4)
- 2) de bepaling van welke defecten precies migreren in een bepaald temperatuurgebied.

Door het uitvoeren van isochrone herstelmetingen worden de defecten mobiel en verdwijnen uit het kristal of agglomereren. Het verloop van een dergelijk isochroon herstelexperiment is weergegeven in fig 2.5.

Zoals uit deze figuur volgt, verdwijnen de geïnduceerde defecten in bepaalde temperatuurintervallen, die aangeduid worden met de door Van Bueren [BUE55] ingevoerde nomenclatuur. De vrije ongecorrleerde migratie van een elementair puntdefect manifesteert zich in een verschuiving van de hersteltrap naar lagere temperaturen met stijgende defectconcentratie [STA80]. Deze karakteristieke concentratieafhankelijkheid wordt waargenomen voor de hersteltrappen I<sub>E</sub> (d.i. een subtrap van de hersteltrap I) en III. In deze trappen migreert dus een elementair defect. Het defect dat vrij migreert in trap I<sub>E</sub> is een interstitieel. Trap I wordt overigens in zijn geheel beheerst door de migratie van interstitiëlen naar onzuiverheden, dislocaties, immobiele vacatures en andere interstitiëlen (zie tabel 2.1). Trap II wordt meestal toegeschreven aan interacties tussen interstitiëlen en onzuiverheden, en herschikking van interstitiële clusters. Aan het einde van trap II zijn er in het meetmonster nog een betrekkelijk grote concentratie aan vacatures aanwezig en een aantal interstitiële clusters,



**Figuur 2.5 :** Het verloop van  $\Delta F = (F - F_\infty) / (F_0 - F_\infty)$  in procenten, waarbij  $F$  een fysische grootte voorstelt, met  $F_0$  de waarde onmiddellijk na bestraling en  $F_\infty$  de waarde na herstel, als functie van de hersteltemperatuur. Puntfouten werden geïntroduceerd door neutronenbestraling van koper bij vloeibare heliumtemperatuur.  $T_s$  stelt de smeltemperatuur voor [NIH73].



**Tabel 2.1** : *Vergelijking van het één-interstitieel model en het twee-interstitieel model in metalen.*

Hersteltrap	één-interstitieel model	twee-interstitieel model
I	migratie en agglomeratie van Interstitiëlen	migratie van een metastabiele interstitiële configuratie ("crowdion")
II	herschikking en groei van interstitiële clusters; interactie tussen Interstitiëlen en onzuiverheden	thermische conversie van Interstitiëlen in een halterconfiguratie ("dumbbells")
III	vrije migratie van vacatures	vrije migratie van Interstitiëlen in halterconfiguratie ("dumbbells")
IV	groei van vacatureagglomeraten	vrije migratie van vacatures
V	oplossen van vacature- en interstitiële agglomeraten; volledige rekristallisatie	oplossen van vacature- en interstitiële agglomeraten; volledige rekristallisatie

waarvan de omvang en de concentratie bepaald wordt door de concentratie onzuiverheden in het materiaal, de bestralingstemperatuur en de bestralingsdosis.

De bepaling van de defecten die in trap III migreren, is het onderwerp geweest van zeer verhitte discussies. De interpretatie van deze hersteltrap is verschillend naargelang de school (zie tabel 2.1). Door de Jülich school wordt beweerd dat het defect dat vrij migreert in trap III, een vacature is. Dit is het z.g. één-interstitieel model [SCH73]. Deze migrerende vacatures kunnen dan recombineren met interstitiële clusters. Er is echter ook een mogelijkheid dat vacatureclusters gevormd worden ("voids, vacancy loops").

Door de Stuttgart school daarentegen wordt beweerd dat het defect dat vrij migreert in trap III een interstitiële met een normale halterconfiguratie ("dumbbell") is. De interstitiëlen die in trap I migreren, zouden dan een metastabiele configuratie hebben ("crowdions"). Dit is het z.g. twee-interstitieel model [FRA69, SEE70]. De vacature migreert volgens dit model dan in trap IV.

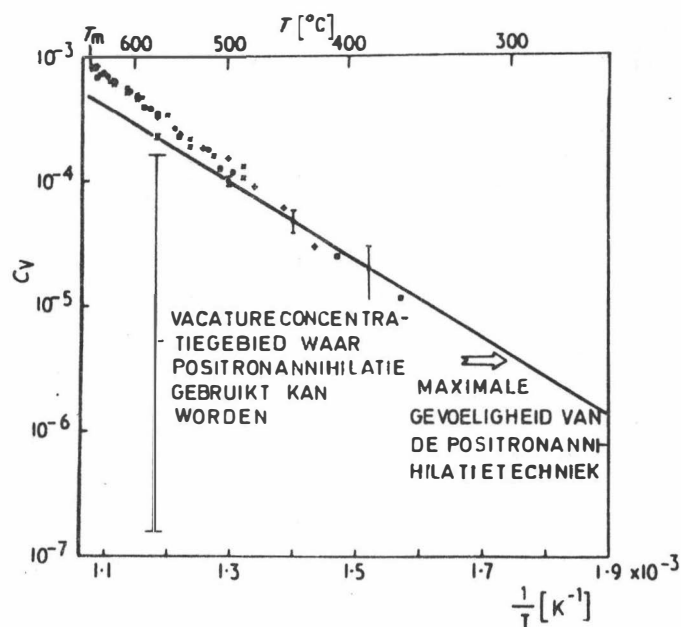
Mede dankzij enkele resultaten bekomen met de PA-techniek [HAU79, SCH83] wordt tegenwoordig vrij algemeen aangenomen dat het één-interstitieel model correct is en dat vacatures migreren in trap III (zie b.v. [VAC86]).

## 2.2 Invloed van defecten op de PA-karakteristieken

Dankzij de positieve lading van het positron is het mogelijk om defectstudies uit te voeren met de PA-techniek. Het positron tast immers de potentiaaldistributie af in het te onderzoeken materiaal. Wanneer het nu een defect detecteert met een geschikte aantrekkende potentiaal kan het positron gelokaliseerd worden door dit defect en gelokaliseerd blijven tot wanneer het annihileert. De elektronenconcentratie op de plaats van het gelokaliseerde positron en de impuls distributie van de elektronen die het positron ziet, zijn verschillend van degene die gevoeld worden door een niet-gebonden positron dat door het kristalrooster diffundeert. Het zijn precies deze verschillen die de veranderingen in levensduur en hoekcorrelatie- of dopplerverbreedingscurve introduceren.

Als onderzoeksmethode voor de studie van kristaldefecten vertoont de PA-techniek verschillende voordelen. Het belangrijkste voordeel wordt gevormd door het feit dat positronen een selectieve probe zijn voor de studie van defecten. Wegens zijn positieve lading, wordt het positron enkel aangetrokken door defecten die een aantrekkende negatieve potentiaal vertonen (m.a.w. een verminderde dichtheid aan positief geladen ionenrompen), zoals vacatures en vacatureclusters, maar ook dislocaties en in sommige gevallen substitutionele onzuiverheden. Het positron is echter niet gevoelig voor geïsoleerde zelf-interstitiëlen.

Een tweede belangrijk voordeel van de PA-techniek is dat het een zeer gevoelige meettechniek is. Positronen zijn gevoelig aan vacatures met een concentratie die gelegen is tussen 0.1 en 100 ppm (zie fig. 2.6).



**Figuur 2.6 :** Gevoeligheid van de PA-techniek voor vacatures in Al vergeleken met dilatatiemetingen en calorimetrische metingen [SEE73].

Een derde belangrijk punt is dat de PA-karakteristieken afhankelijk zijn van het soort defect waarin de annihilatie plaatsvindt en tot op zekere hoogte ook van de omvang van dit defect.

In hetgeen volgt zal de invloed van invang van positronen in defecten op levensduurmetingen en op dopplerverbreedingsmetingen besproken worden.

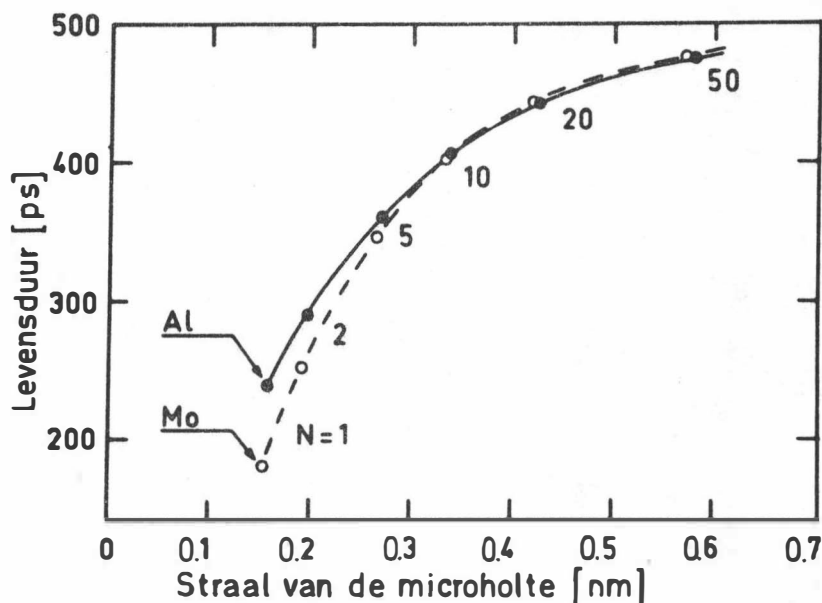
### i) levensduurmetingen

Aangezien de annihilatieconstante van een positron in een vaste stof evenredig is met de elektronendichtheid op de plaats van het annihilierend positron (zie betrekking (1.2)), zal zijn gemiddelde levensduur omgekeerd evenredig zijn met deze elektronenconcentratie. Voor een ingevangen positron wordt dus een langere gemiddelde levensduur verwacht dan voor een positron dat annihilieert vanuit een vrije toestand. Immers, vermits het positron zich in een defect bevindt, zal het een verlaagde elektronenconcentratie zien, aangezien het in de eerste plaats verder van de omringende ionenrompen (met bijbehorende rompelektronen) verwijderd is.

Wanneer het positron in een holte ingevangen wordt, zal de elektronenconcentratie omgekeerd evenredig zijn met de grootte van die holte, en zal de levensduur van het positron toenemen wanneer de omvang van de holte stijgt (zie fig. 2.7).

### ii) dopplerverbreedingsmetingen

In 1.4.1 werd reeds vermeld dat het energiespectrum van de 511 keV annihilatielijijn opgebouwd is uit twee componenten: een omgekeerde parabool en een brede gaussverdeling. Door lokalisatie van de positronen zullen de golfuncties van de rompelektronen van de omringende ionenrompen minder overlappen met de golfunctie van het positron, wat resulteert in een vermindering

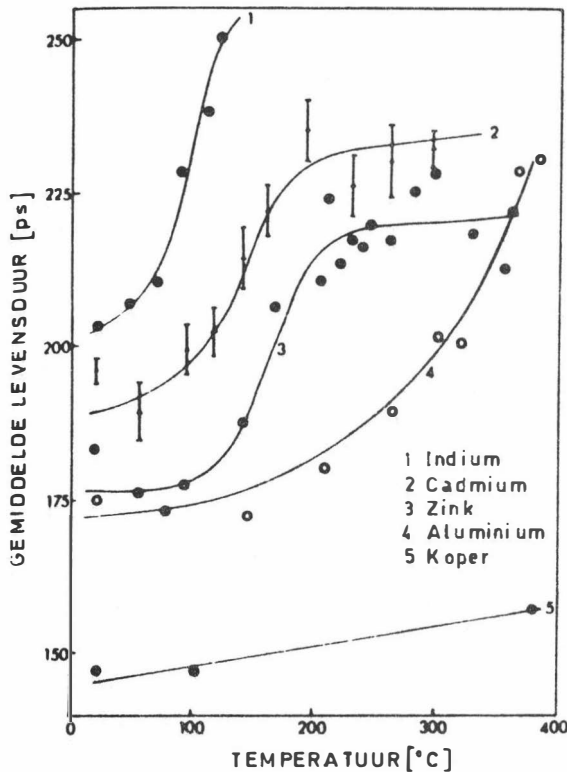


Figuur 2.7 : Positronlevensduren in microholtes in aluminium en molybdeen als functie van de straal van de holte.  $N$  is het aantal vacatures in de holte [HAU77].

van het aantal annihilaties met rompelektronen. Dit manifesteert zich in een relatieve intensiteitsvermindering van de brede gausscomponent. Concreet betekent dit dat voor een ingevangen positron de S-parameter zal toenemen, terwijl de W-parameter zal dalen.

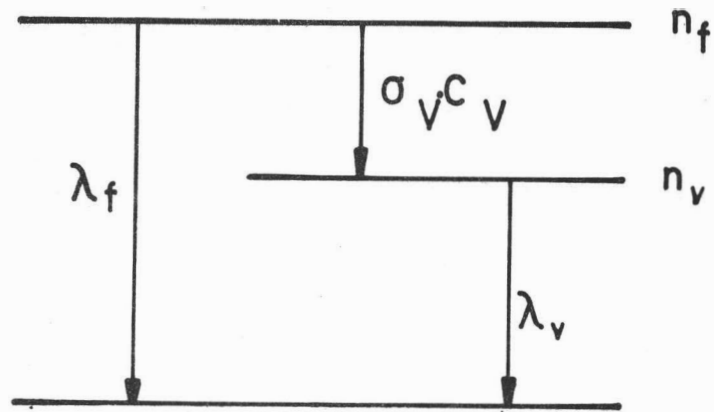
## 2.3 Het invangmodel

In 1967 verscheen van MacKenzie en medewerkers [KEN67] een studie van de invloed van de temperatuur op de positron gemiddelde levensduur in In, Cd, Zn, Al en Cu. Deze resultaten zijn weergegeven in fig. 2.8. Het omkeerbaar zijn van het waargenomen effect suggereerde dat een bepaalde evenwichtstoestand, namelijk de evenwichtsconcentratie aan vacatures, verantwoordelijk was voor het waargenomen effect. Het satureren van de gemiddelde levensduur van het positron nabij het smeltpunt was evenwel niet te begrijpen aangezien de monovacatureconcentratie in thermisch evenwicht gegeven wordt door een exponentieel stijgende arrheniuswet (zie betrekking (2.1)).



**Figuur 2.8 :** De eerste waarneming van het effect van de temperatuur op PA-levensduurmetingen door MacKenzie en medewerkers [KEN67].

Bijna gelijktijdig, maar onafhankelijk van elkaar werd door Bergerson en Stott [BER69] en Connors en West [CON69] een eenvoudig invangmodel voorgesteld, waarmee de hoger vermelde saturatie van de gemiddelde levensduur in de nabijheid van het smeltpunt in sommige metalen kon geïnterpreteerd worden. De saturatielevensduur bleek immers de levensduur te zijn van positronen ingevangen in een vacature.



Figuur 2.9 : Schematische voorstelling van het invangmodel.

Beschouw het eenvoudigste geval, waarbij vacatures als enig defect in het kristal voorkomen. Het positron kan dan annihileren vanuit een vrije toestand met annihilatieconstante  $\lambda_f$ , of het kan worden ingevangen in een vacature, van waaruit het annihileert met een annihilatieconstante  $\lambda_v$ . De mogelijke annihilatiekanalen worden in fig. 2.9 schematisch voorgesteld.

Wanneer  $C_v$  de vacatureconcentratie voorstelt,  $\sigma_v$  de invangconstante per eenheid defectconcentratie,  $n_f$  het aantal vrije positronen en  $n_v$  het aantal ingevangen positronen, dan wordt de bezetting van de verschillende toestanden gegeven door [SEG80]:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_f(t) = n_0 e^{-\lambda_0 t} \\ n_v(t) = \frac{n_0 \sigma_v C_v}{\lambda_0 - \lambda_v} (e^{-\lambda_v t} - e^{-\lambda_0 t}) \end{array} \right. \quad (2.4)$$

$$(2.5)$$

$$\text{met } n_0 = n_f(t=0) \text{ en } \lambda_0 = \lambda_f + \sigma_v C_v \quad (2.6)$$

Het totaal aantal positronen dat overblijft na een tijd  $t$  is:

$$N(t) = n_f(t) + n_v(t) \quad (2.7)$$

De elementaire waarschijnlijkheid opdat een positron, al dan niet ingevangen, zou annihileren tussen de tijdstippen  $t$  en  $t + dt$  wordt dan gegeven door:

$$n(t)dt = -N(t)dt \quad (2.8)$$

of

$$n(t)dt = n_0 \lambda_0 \left( \frac{\lambda_f - \lambda_v}{\lambda_0 - \lambda_v} \right) e^{-\lambda_0 t} dt + n_0 \lambda_v \left( \frac{\sigma_v C_v}{\lambda_0 - \lambda_v} \right) e^{-\lambda_v t} dt \quad (2.9)$$

Definiëren we vervolgens  $\tau_f = 1/\lambda_f$ ,  $\tau_v = 1/\lambda_v$  en  $\tau_1 = 1/\lambda_0$ , dan volgt uit betrekking (2.9) dat in het geval van de aanwezigheid van slechts één defect (hier een vacature), het experimenteel gemeten tijdspectrum een twee-componenten verval zal vertonen, met als twee corresponderende levensduren  $\tau_1$  en  $\tau_v$ .  $\tau_v$  stelt de levensduur voor van het positron ingevangen in een vacature;  $\tau_1$  stelt echter niet de levensduur voor van het vrije niet-ingevangen positron (=  $\tau_f$ ); uit betrekking (2.6) volgt immers dat  $\tau_1$  kleiner is dan  $\tau_f$ .

De gemiddelde levensduur wordt berekend uit:

$$\bar{\tau} = \frac{\int_0^{+\infty} t \cdot n(t) dt}{\int_0^{+\infty} n(t) dt} = \frac{1}{n_0} \int_0^{+\infty} t \cdot n(t) dt \quad (2.10)$$

Met behulp van betrekking (2.9) wordt dit:

$$\bar{\tau} = \tau_f \left( \frac{1 + \sigma_v C_v \tau_v}{1 + \sigma_v C_v \tau_f} \right) \quad (2.11)$$

De intensiteiten van beide componenten van het tijdspectrum worden gegeven door:

$$\left\{ \begin{aligned} I_1 &= \int_0^{+\infty} \lambda_0 \frac{\lambda_f - \lambda_v}{\lambda_0 - \lambda_v} e^{-\lambda_0 t} dt = \frac{\lambda_f - \lambda_v}{\lambda_0 - \lambda_v} \end{aligned} \right. \quad (2.12)$$

$$\left\{ \begin{aligned} I_2 &= \int_0^{+\infty} \lambda_v \frac{\sigma_v C_v}{\lambda_0 - \lambda_v} e^{-\lambda_v t} dt = \frac{\sigma_v C_v}{\lambda_0 - \lambda_v} \end{aligned} \right. \quad (2.13)$$

De totale fractie van positronen die annihileren uit de vrije of uit de gebonden toestand wordt gegeven door:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_f = \frac{1}{n_0} \int_0^{+\infty} \lambda_f n_f(t) dt = \frac{\lambda_f}{\lambda_0} \\ P_v = \frac{1}{n_0} \int_0^{+\infty} \lambda_v n_v(t) dt = \frac{\sigma_v C_v}{\lambda_0} \end{array} \right. \quad (2.14)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_f = \frac{1}{n_0} \int_0^{+\infty} \lambda_f n_f(t) dt = \frac{\lambda_f}{\lambda_0} \\ P_v = \frac{1}{n_0} \int_0^{+\infty} \lambda_v n_v(t) dt = \frac{\sigma_v C_v}{\lambda_0} \end{array} \right. \quad (2.15)$$

Merk op dat hierbij

$$\left\{ \begin{array}{l} I_1 + I_2 = 1 \\ P_f + P_v = 1 \end{array} \right. \quad (2.16)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} I_1 + I_2 = 1 \\ P_f + P_v = 1 \end{array} \right. \quad (2.17)$$

Uit betrekking (2.12) en wetende dat  $\tau_1 = 1/\lambda_0$ , volgt dat:

$$\tau_1 = \frac{I_1 \tau_f \tau_v}{\tau_v - I_2 \tau_f} \quad (2.18)$$

Uit vorige beschouwingen volgt ook onmiddellijk dat  $\bar{\tau}$  te schrijven is als een gewogen gemiddelde nl.:

$$\bar{\tau} = P_f \tau_f + P_v \tau_v \quad (2.19)$$

of

$$\bar{\tau} = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_v \quad (2.20)$$

De lijnvormparameter S wordt dan gegeven door:

$$S = P_f S_f + P_v S_v \quad (2.21)$$

met  $S_f$  de S-parameter voor niet-ingevangen positronen en  $S_v$  de S-parameter voor ingevangen positronen.

Uitbreidingen van het invangmodel zijn mogelijk wanneer annihilatie vanuit verschillende gebonden toestanden kan optreden. Ook kan het geval beschouwd worden waarbij het positron uit de gebonden toestand kan ontsnappen [SEE74].

Een grote tekortkoming van het model was wel dat oorspronkelijk de baslsvergelijkingen intuïtief werden opgesteld. Pas in 1974 werd door Frank en Seeger [FRA74] een theoretische fundering gegeven van het invangmodel.

## 2.4 Bepaling van activatieënergie voor de migratie van defecten

Wanneer het uitgloeien van een bepaald defect optreedt via een enkelvoudig geactiveerd proces (m.a.w. er treedt slechts één activatieënergie op) en met een constante activatieënergie, kan de wijziging van de concentratie van het defect als volgt beschreven worden [THO69, DAM71]:

$$\frac{dC}{dt} = F(C) e^{-E_m/kT} \quad (2.22)$$

met  $C$  de concentratie van het defect,  $F(C)$  een continue functie van  $C$ ,  $E_m$  de activatieënergie voor migratie van het defect,  $k$  de boltzmannfactor en  $T$  de absolute temperatuur.

Aangezien de functie  $F(C)$  meestal niet gekend is, is het niet mogelijk om de activatieënergie  $E_m$  te bepalen uit één enkel uitgloeieexperiment. De enige manier om dan  $E_m$  te bepalen, bestaat erin om uitgloeieexperimenten uit te voeren met twee (of meer) verschillende temperatuurbehandelingen  $T_1(t)$  en  $T_2(t)$ , en vervolgens  $dC/dt$ ,  $T$  of  $t$  te vergelijken bij gelijke concentratie  $C$ .

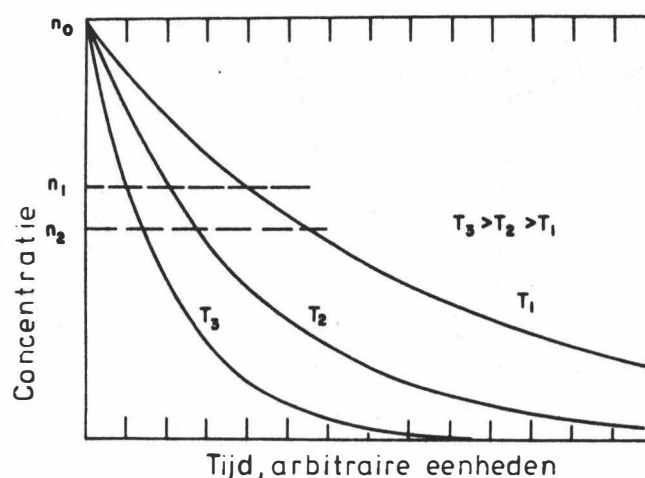
Enkele van de aangewende technieken zijn [STA80b]:

- Cross Cut of Curves methode [PAR51], waarbij minstens 3 isothermen bij verschillende temperaturen opgemeten worden.
- Meechan-Brinkman methode [MEE56], waarbij één lineair isochrone en één isotherme opgemeten worden.
- Peak Shift methode [DAM71, BEL66], waarbij twee lineair isochronen met een verschillende opwarmingsnelheid opgemeten worden.
- Overhauser methode [OVE53], waarbij een serie isothermen opgemeten worden bij successief hogere temperaturen.

De Cross Cut of Curves methode wordt geïllustreerd in fig. 2.10. Veronderstel dat isotherme uitgloeiecurven opgemeten werden bij verschillende temperaturen op een stel identieke meetmonsters, m.a.w. meetmonsters die dezelfde beginconcentratie aan defecten  $n_0$  bevatten. Betrekking (2.22) kan dan als volgt geïntegreerd worden:

$$\int_{n_0}^{n_1} \frac{dC}{F(C)} = t e^{-E_m/kT} \quad (2.23)$$





**Figuur 2.10 :** Schematische voorstelling van de Cross Cut of Curves methode om de activatieënergie te bepalen aan de hand van isotherme herstelcurven [DAM71].

Voor een bepaalde – vaste – concentratie  $n_1$  is het linkerlid van de betrekking (2.23) een constante. De lijn die parallel met de tijdsas wordt getrokken in fig. 2.10 (onderbroken lijn) bepaalt de corresponderende waarden voor de tijd  $t$  en de temperatuur  $T$  die nodig zijn om deze concentratie  $n_1$  te bereiken. Deze parameters zijn dan verbonden door de betrekking:

$$te^{-E_m/kT} = \text{constante} \equiv K \quad (2.24)$$

Wanneer de doorsnede (voor een concentratie =  $n_1$ ) meerdere isothermen snijdt, geldt dus de volgende betrekking:

$$\ln(t_i) = \ln K + E_m/kT_i \quad (2.25)$$

Dit betekent dat  $\ln(t_i)$  een lineaire functie is van  $1/T_i$ , en dat de activatieënergie  $E_m$  kan bepaald worden uit de helling van die rechte.

Deze methode wordt in dit werk toegepast om activatieënergieën te bepalen uit isotherme metingen van de dopplerverbreidingsparameter.

Veronderstel dat  $s(t)$  het isotherm verloop van de lijnvormparameter voorstelt, genormeerd op 1:

$$s(t) = \frac{S(t) - S_\infty}{S_0} \quad (2.26)$$

Hierbij is  $S_\infty = S(t \rightarrow \infty)$  en  $S_0 = S(t=0) - S_\infty$ .

Uit het Invangmodel (zie 2.3) volgt dat de betrekking (2.21) voor de lijnvormparameter  $S$  kan veralgemeend worden tot:

$$S = \sum_i P_i S_i \quad (2.27)$$

met  $P_i$  de positronenfractie die annihileert uit een toestand  $i$  met een bijhorende lijnvormparameter  $S_i$ . Daar  $P_i$  een continue functie is van de defectconcentratie, kan betrekking (2.22), gebruikmakend van betrekkingen (2.26) en (2.27), als volgt geschreven worden:

$$\frac{ds}{dt} = G(s) e^{-E_m/kT} \quad (2.28)$$

met  $G(s)$  een onbepaalde functie van  $s$ . Dezelfde werkwijze als hierboven uiteengezet, leidt tot een identieke betrekking als (2.25) voor de bepaling van de activatieënergie  $E_m$ .

## 2.5 Bepaling van de vormingsenthalpie voor monovacatures

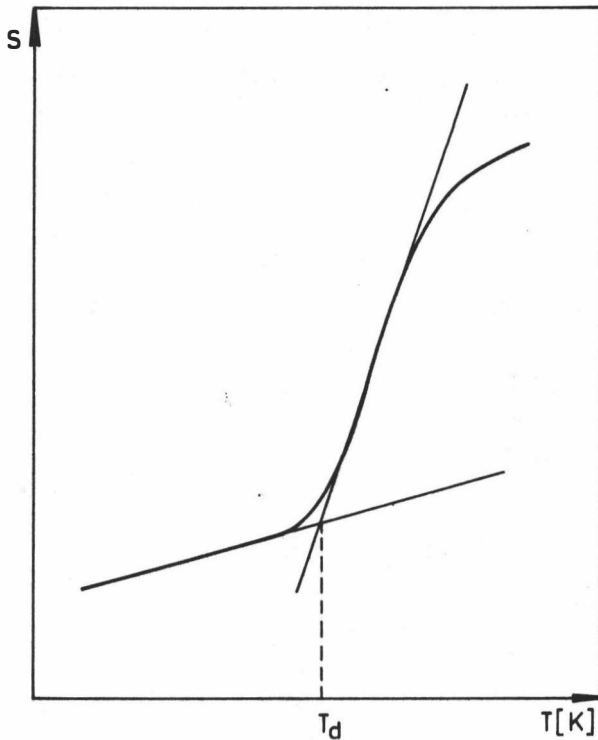
Bij evenwichtsmetingen als functie van de temperatuur kan de vormingsenthalpie  $H_{1v}^F$  van monovacatures bepaald worden uit de analyse van de dopplerverbreedingsmetingen met behulp van de betrekkingen (2.1), (2.14), (2.15) en (2.21). Uit deze betrekkingen volgt na enig eenvoudig rekenwerk [KEE72]:

$$\ln A - \frac{H_{1v}^F}{kT} = \ln \frac{S - S_f}{S_v - S} \quad (2.29)$$

waarbij

$$A = \sigma_v \tau_f e^{S_{1v}^F/k} \quad (2.30)$$

De vormingsenthalpie  $H_{1v}^F$  kan echter ook op een meer fenomenologische manier uit de experimentele gegevens afgeleid worden. Door MacKenzie en Lichtenberger [KEN76] werd aangetoond – steunend op experimentele gegevens – dat er een lineair verband bestaat tussen een drempeltemperatuur  $T_d$  en de vormingsenthalpie voor monovacatures. De drempeltemperatuur  $T_d$  wordt gedefinieerd als de temperatuur waar het effect van de positroneninvang in vacatures zichtbaar wordt, zoals schematisch weergegeven wordt in fig. 2.11. Dat er inderdaad een dergelijk lineair



**Figuur 2.11 :** Schematische voorstelling van de lijnvormparameter als functie van de temperatuur. Het snijpunt van de rechten door het vacature- en het prevacaturegebied bepaalt de drempeltemperatuur  $T_d$ .

verband kan bestaan, werd theoretisch aangetoond door Kim en Buyers [KIM78]. Gebruik makend van het twee-toestandsinvangmodel leidden zij af dat:

$$H_{1v}^F = \frac{(\ln A)^2}{\ln A - 2} kT_d \quad (2.31)$$

waarbij  $A$  gedefinieerd is in betrekking (2.30) en  $k$  de boltzmannconstante is. Daar er vastgesteld werd dat  $A$  vrijwel constant is in de meeste metalen, zal de coëfficiënt van  $kT_d$  een licht variërende functie van  $A$  zijn. Indien  $A$  begrepen is in het interval  $4 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^5$ , zoals door de meeste resultaten gesuggereerd wordt [WES79, KEN76], geldt de verwantschap:

$$H_{1v}^F = (13-15)kT_d \quad (2.32)$$

Steunend op deze betrekking worden heel vaak monovacaturevormingsenthalpieën bepaald uit PA-metingen zonder ingewikkelde modelafhankelijke aanpassingen uit te voeren.

---

# EVENWICHTSMETINGEN IN INDIUM

## 3.1 Inleiding

De PA-spectroscopie wordt algemeen toegepast als een techniek om monovacaturevorming in metalen onder evenwichtsvoorwaarden met een voldoende gevoeligheid te bestuderen. Met behulp van het Invangmodel (zie 2.3 en 2.5) kon uit de metingen van het temperatuurverloop van de PA-parameters de vormingsenthalpie van monovacatures voor een groot aantal metalen bepaald worden [WES79]. In het geval van indium echter, bestaan er grote afwijkingen in de waarden voor de monovacaturevormingsenthalpie zoals die afgeleid worden uit PA-metingen. De bekomen waarden voor  $H_{1v}^F$  variëren tussen 0.39 eV en 0.59 eV (zie tabel 3.1). Dergelijke moeilijk reproduceerbare resultaten blijken een typisch kenmerk te zijn voor alle metalen die een zogenaamd "prevacatureeffect" vertonen, zoals ook b.v. cadmium [PUF82], tin [PUF83b] en zink [JAC86]. Met "prevacatureeffect" wordt het verschijnsel bedoeld dat de PA-parameters niet langer een lineair verloop met de temperatuur kennen in het gebied vóór de vacaturevorming.

In de volgende paragraaf zal eerst nader ingegaan worden op de experimentele en theoretische resultaten die bekomen werden i.v.m. deze prevacatureeffecten. Vervolgens zullen de eigen resultaten besproken worden.

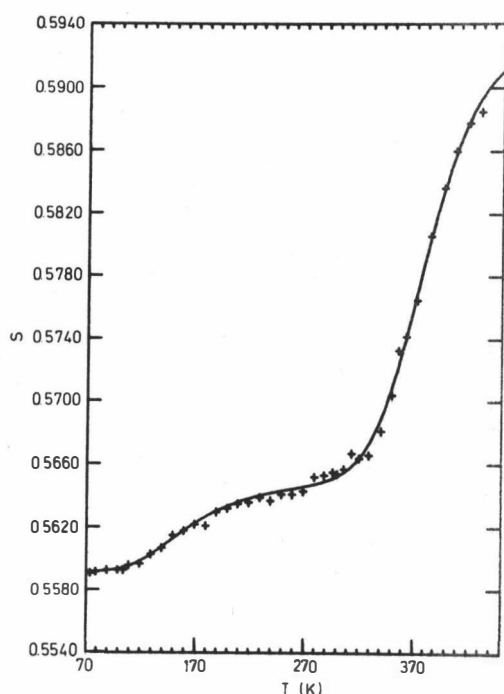
## 3.2 Prevacatureffecten

Lichtenberger en medewerkers [LIC75] waren de eersten die de aandacht trokken op een aanzienlijk prevacatureffect in de dopplerverbreedingsparameter in cadmium. De auteurs schreven dit effect voorlopig toe aan invang van positronen in tijdelijke dilataties, ontstaan door roostertrillingen ("Phonon-assisted trapping by transient dilatations"). Deze veronderstelling werd gedaan naar aanleiding van de behandeling van de mogelijkheid van zelfinvang van positronen door Stott [STO73]. Trlftshäuser [TRI75] beschreef het positronengedrag in metalen beneden het vacaturegebied met behulp van thermische expansieeffecten. Lichtenberger en medewerkers echter meenden dat prevacatureffecten niet uitsluitend kunnen verklaard worden door thermische expansie, hetgeen door McGervey en medewerkers [GER77] later rechtstreeks aangetoond werd.

Naar aanleiding van de metingen van Lichtenberger en medewerkers [LIC75] werd een model uitgewerkt door Seeger [SEE75], waarbij de interactie van gethermaliseerde positronen met het kristalrooster onder de vorm van metastabele zelfinvang van positronen behandeld werd. Een zelf-ingevangen positron is een positron dat gelokaliseerd is in een lokale dilatatie, die het zelf gecreëerd heeft door de omringende ionenrompen lichtjes weg te duwen. Het model impliceert dat het zelf-ingevangen positron zich in een metastabele toestand t.o.v. het vrije positron bevindt, d.w.z. in een configuratie met negatieve bindingsenergie. Onafhankelijk van elkaar werd hierop door Hodges en medewerkers [HOD76] en door Leung en medewerkers [LEU76] op theoretische wijze aangetoond

**Tabel 3.1** : De vormingsenthalpie voor monovacatures in indium, zoals bekomen door verschillende auteurs met behulp van PA-metingen. Naast de zuiverheid van het In en de gebruikte PA-techniek, wordt tevens vermeld via welke methode de vormingsenthalpie bepaald werd. De bepaling via het invangmodel steunt op betrekking (2.29) en de bepaling via de drempeltemperatuur op betrekking (2.32). Het zelfinvangmodel wordt besproken in de tekst.

$H_{IV}^F$ (eV)	zuiverheid	PA-techniek	model	referentie
$0.55 \pm 0.02$	5N	hoekcorrelatie	Invangmodel	[KEE72]
$0.45 \pm 0.03$	-	levensduur	invangmodel	[SEE73]
$0.48 \pm 0.01$	5N	hoekcorrelatie	Invangmodel	[TRI75]
$0.39 \pm 0.04$	5N	levensd./doppler	invangmodel	[SIN75]
0.41	-	doppler	drempeltemp.	[KEN76]
$0.48 \pm 0.03$	6N	doppler	zelf-invang	[SEG77b]
$0.59 \pm 0.03$	5N	doppler	invangmodel	[RIC77]
0.42	5N	doppler	drempeltemp.	[KEN80]
$0.43 \pm 0.01$	5N	levensduur	drempeltemp.	[PUF82b]
$0.56 \pm 0.04$	-	levensduur	invangmodel	[WEI84]
$0.49 \pm 0.01$	6N	levensd./doppler	zelf-invang	[CHA85]



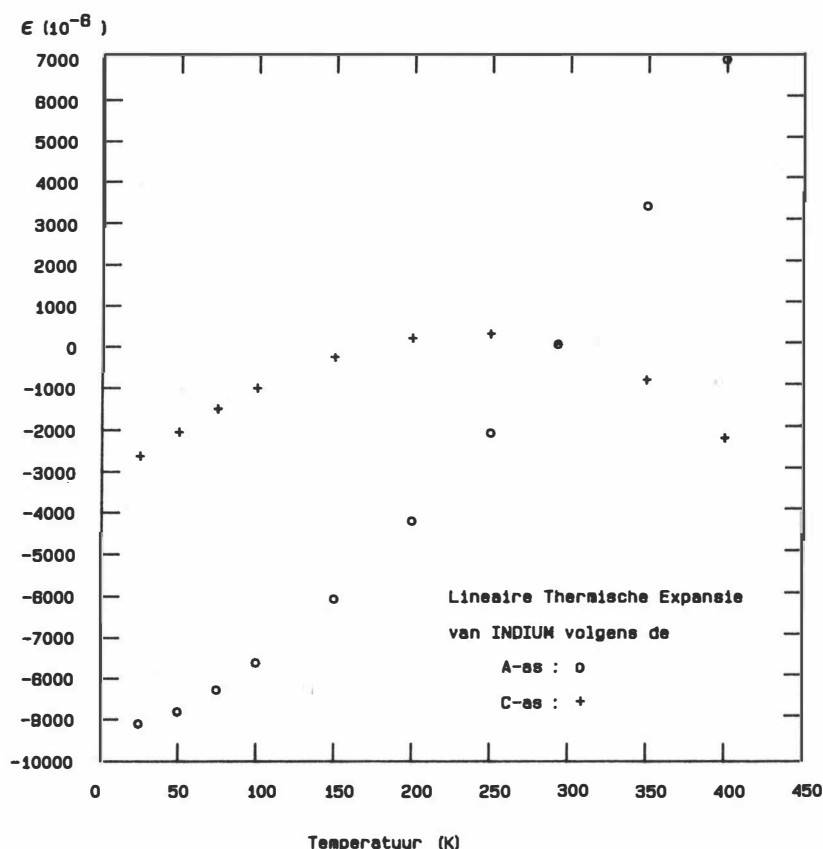
**Figuur 3.1 :** *S*-parameter als functie van de temperatuur voor indium, naar [SEG77b]. De volle lijn door de meetpunten is een aanpassing van de resultaten aan Seeger's zelfinvangmodel [SEE75].

dat de zelfinvang van positronen in de meeste metalen onwaarschijnlijk is, wegens een te zwakke positronen - rooster koppeling. Niettegenstaande dit bleek Seeger's zelfinvangmodel in verschillende experimenten een goede beschrijving te geven voor de bekomen resultaten (zie b.v. [KIM76], [HER77], [SEG77b], [PUF82], [CHA85]).

Prevacatureëffecten in indium werden voor het eerst waargenomen in doppierverbreedingsmetingen uitgevoerd door Segers en medewerkers [SEG77b]. Hun metingen vertoonden het typisch intermediair temperatuurgedrag dat door Seeger's zelfinvangmodel voorspeld wordt (zie fig. 3.1). Met behulp van dit zelfinvangmodel bekwamen zij een waarde voor de vormingsenthalpie van monovacatures  $H_{1v}^F = (0.48 \pm 0.03) \text{ eV}$ . De vroeger gevonden waarden voor deze vormingsenthalpie variëren tussen 0.39 eV en 0.55 eV (zie tabel 3.1).

De studies in In (maar ook in Cd) die de daaropvolgende jaren verschenen, werden vooral gekenmerkt door de onderling sterk afwijkende resultaten, zoals b.v. het al dan niet optreden van prevacatureëffecten in deze metalen en de sterk uiteenlopende waarden voor de monovacaturevormingsenthalpie (tabel 3.1). Er werden dan ook heel wat theorieën vooropgesteld om deze metingen — en hun onderlinge afwijkingen — te kunnen verklaren. Enkele jaren na de voorstelling van het zelfinvangmodel, maakten Stott en West [STO78] een studie over de temperatureffecten, meer bepaald de effecten van volumeëxpansie en roostertrillingen, op de positrondichtheidsverdeling in metalen. Hun voorspelling van de temperatuurafhankelijkheid van levensduurmetingen in het prevacaturegebied was in goede overeenstemming met hun eigen experimentele resultaten. Uit hun theorie volgde dat de prevacatureëffecten zouden doorlopen in het vacaturegebied. Dit was volgens Rice-Evans en medewerkers [RIC79] echter in strijd met sommige experimentele resultaten.

Iets later toonden Smedskjaer en medewerkers aan dat de kleine, en soms negatieve, temperatuurafhankelijkheid van de PA-parameters in Au [SME79], Cd [SME80] en Cu [SME80b] in het lage temperatuurgebied (beneden het prevacaturegebied) te verklaren is door extrinsieke defecten, nl. de invang van positronen in defecten. Hieruit besloten ze dat het positronengedrag in het prevacaturegebied eveneens door dergelijke effecten kon verklaard worden. Zij meenden bovendien dat de experimenteel waargenomen verschillen te wijten waren aan variërende graden van positroneninvang in deze defecten [SME80b]. Daar algemeen verondersteld wordt dat de meeste puntdefecten in metalen verdwijnen na uitglorieën, impliceert de waarneming van positroneninvang bij lage temperaturen volgens hen dat ofwel het invangtempo van de overblijvende defecten uitzonderlijk hoog wordt bij dergelijke lage temperaturen, ofwel de defectconcentraties daar aanzienlijk hoger worden dan verwacht. Hieropvolgend werd door Smedskjaer en medewerkers [SME80c] op theoretische wijze een alternatieve interpretatie ontwikkeld voor de interactie tussen positronen en dislocaties. Uit dit alles besluit Smedskjaer [SME81] dat prevacatureffecten in zeer zuivere en goed uitgegloeide metalen van extrinsieke aard zijn en veroorzaakt door de invang van positronen in dislocaties. Ook deze theorie blijkt echter in strijd te zijn met sommige experimentele resultaten, zoals recent nog aangetoond werd door Jackman en medewerkers [JAC86] bij de studie van prevacatureffecten in zink.



Figuur 3.2 : De thermische expansie van monokristallijn indium volgens de a-as en de c-as. [GRA72]

Naast de hier vermelde theoretische modellen, werden ook nog andere suggesties gedaan ter verklaring van de prevacatureffecten. MacKenzie en Fabian [KEN80] suggereerden dat anisotrope thermische expansie, die een kenmerk is van veel metalen met een laag smeltpunt, een rol kan spelen. In fig. 3.2 wordt de thermische expansie van In langs de a-as en de c-as voorgesteld. Deze expansie wordt gedefinieerd als:

$$\epsilon = \frac{L(T) - L(293)}{L(293)} \quad (3.1)$$

met  $L(T)$  de lengte bij de absolute temperatuur  $T$ .

Bij het uitgloeien van polykristallijne meetmonsters kan de vorming van éénkristallen door korrelgroei immers niet uitgesloten worden en de ongecontroleerde oriëntatie van deze kristallen kan aanleiding geven tot inconsistente resultaten. In dit verband is de richtingsafhankelijkheid van het temperatuurverloop van de PA-parameters in het prevacaturegebied bij cadmium éénkristallen [RIC81, JEA81, SEL82] wel opvallend. In een recent werk meent MacKenzie [KEN82] dan ook dat de richtingsafhankelijkheid van de meetsystemen een belangrijke rol speelt en oorzaak is van de meeste verschillen in de respectievelijke metingen. Volgens hem is het bijgevolg belangrijk dat de oriëntatie van de kristallijne specimens gekend is en kan gecontroleerd worden.

Directe aanleiding tot het uitvoeren van de verderop beschreven metingen waren de resultaten bekomen door Segers en medewerkers [SEG77b] en de daaropvolgende experimentele en theoretische ontwikkelingen. De suggesties van MacKenzie zetten ons aan tot het uitvoeren van metingen op monokristallijn indium, welke voor zover bekend niet eerder werden uitgevoerd.

### 3.3 Experimentele bijzonderheden

PA-dopplerverbreedingsmetingen werden uitgevoerd in polykristallijn en monokristallijn indium. Het polykristallijn indium had verschillende zuiverheidsgraad, nl. 5N van Koch & Light en 6N van Koch en Light. Het basismateriaal werd gesneden in schijfjes van 10 mm diameter en 5 mm dikte. Het monokristallijn indium was afkomstig van Monocrystals Company, Cleveland, Ohio. De meetmonsters werden op maat gesneden met een vonkerosietoestel<sup>1</sup>. De snijrichting was parallel met het vlak gevormd door de a-as en de b-as, en –gezien de tetragonale kristalstructuur– bijgevolg loodrecht op de c-as<sup>2</sup>. Om het oppervlak te reinigen werden alle meetmonsters elektroly-

(1) Het snijden m.b.v. een vonkerosietoestel werd uitgevoerd aan de K.U.L., departement Metaalkunde.

(2) De kristallografische oriëntatie van de In éénkristallen werd bepaald met behulp van x-stralendiffractie door het laboratorium voor Kristallografie en studie van de Vaste stof van de R.U.G.



tisch gepolijst met behulp van volgend recept [TEG56]: in een mengsel van 33 % salpeterzuur en 67 % methylalcohol, opgesteld in een ijsbad, wordt gedurende een tiental minuten een elektrolyse uitgevoerd (10 V en 1 A/cm<sup>2</sup>) met een inox kathode en het indium als anode. De positronenbron bestond uit 0.37 10<sup>6</sup> Bq (10 μCi) <sup>22</sup>NaCl in waterige oplossing, die afgezet werd op een nikkelfolie van 2.5 μm dik en bedekt met een identieke folie. Het geheel van monsters en bron werd in een stikstofgascryostaat geplaatst.

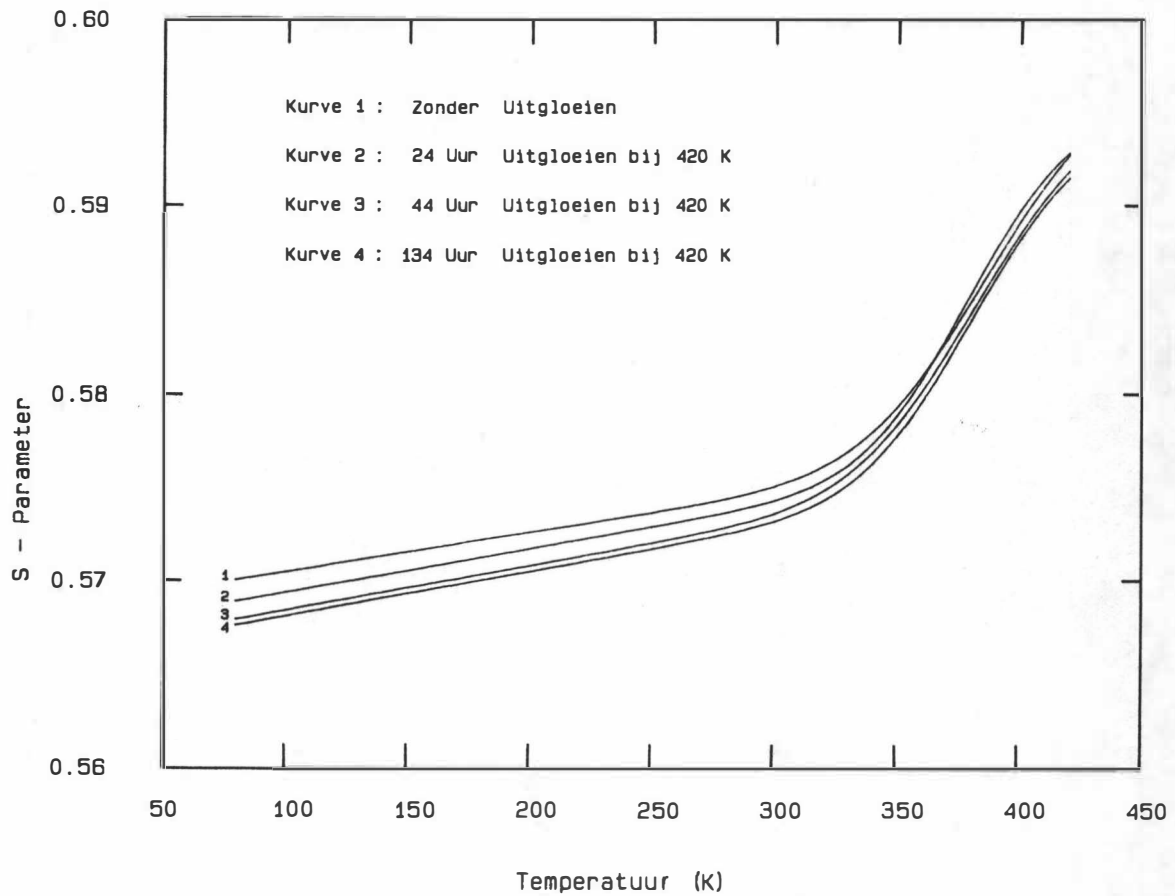
Bij één enkele meting, waarbij het indium gesmolten werd, werd het <sup>22</sup>NaCl op een mylarfolie afgezet, om legering van de nikkelfolie met het indium te voorkomen. De bron en de indiummonsters werden dan in een aluminium potje geplaatst, omdat in een voorafgaande proef was bewezen dat indium en aluminium niet legeren bij temperaturen tot 500 K. Het geheel werd dan horizontaal in een cryostaat geplaatst en de temperatuur werd langzaam opgedreven tot 435 K (smeltpunt indium = 429 K). Het smeltproces kon gevolgd worden via een mylar kijkvenster in de cryostaat. Vervolgens werd de temperatuur langzaam weer tot onder het smeltpunt gebracht.

De gebruikte detector was een 81 cm<sup>3</sup> Ortec HP-Ge detector. De energieijking van de Canberra C40 veelkanaalspulshoogteanalysator was 0.049 keV/kanaal en de resolutie bedroeg 1.22 keV op de 514 keV gammalijn van <sup>85</sup>Sr. De integrale telkadans bedroeg 8600 tellen/seconde en bij een meettijd van 1 uur bedroeg de totale inhoud van de 511 keV annihilatielijn ongeveer 4 10<sup>6</sup> tellen.

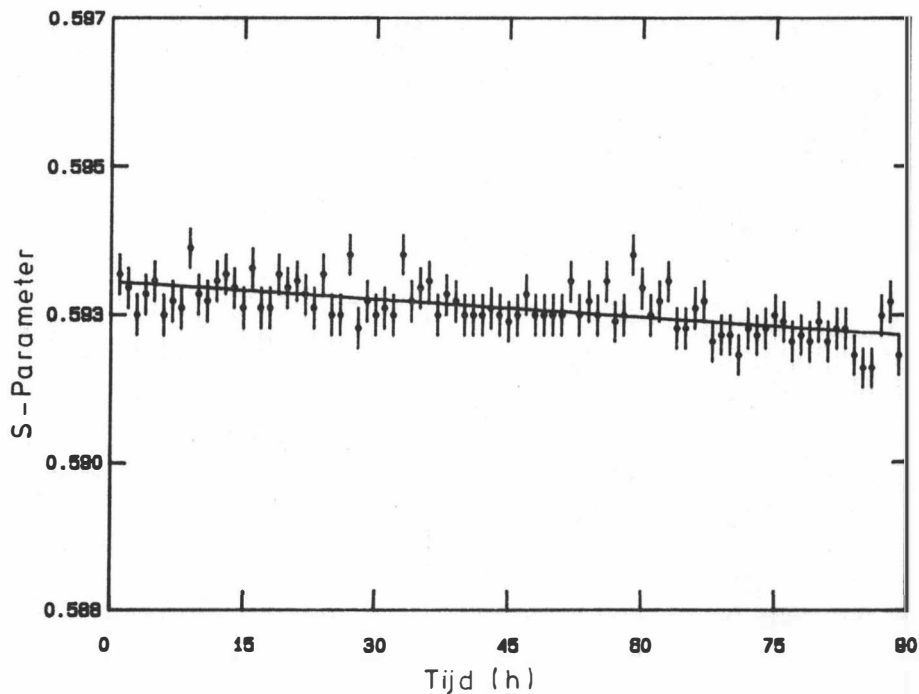
### 3.4 Resultaten en bespreking

De S-lijnvormparameter werd gemeten in 6N polykristallijn indium als functie van de temperatuur tussen 80 K en 420 K. De meting werd verschillende malen uitgevoerd als functie van de voorafgaande uitgloeitijd. De resultaten worden in fig. 3.3 weergegeven. Prevacatureëffecten worden niet waargenomen. Dit is in tegenstelling met metingen uitgevoerd door Segers en medewerkers [SEG77b], Rice-Evans en medewerkers [RIC78], Puff en medewerkers [PUF82b] en Chardalas en medewerkers [CHA85]. Er wordt wel een merkbare invloed van de uitgloeitijd waargenomen. In fig. 3.4 wordt het isotherm verloop van de S-parameter (bij uitgloeien van indium bij 420 K) weergegeven als functie van de tijd. Een isotherm verval is hierbij waarneembaar. Het voor de hand liggend besluit is dat er boven de rekristallisatietemperatuur nog resistente dislocaties aanwezig zijn. Door Segers en medewerkers [SEG82] werd een analoge conclusie gemaakt bij de studie van positroneninvang in dislocatieachtige defecten in ijzer. Zij besloten immers dat zelfs boven de rekristallisatietemperatuur resistente dislocaties aanwezig blijven.

Steunend op het invangmodel werd door de bekomen punten een curve aangepast van de volgende vorm (uit betrekking (2.21)):



Figuur 3.3 : S-parameter als functie van de temperatuur en de uitloeitijd voor 6N indium.



Figuur 3.4 : Isotherm verval van de S-parameter bij uitgloeien van 6N indium bij 420 K.

$$S = \frac{S_f(1 + \alpha T) + S_v(1 + \beta T)Ae^{-H_{1v}^F/kT}}{1 + Ae^{-H_{1v}^F/kT}} \quad (3.2)$$

waarbij  $A$  een parameter is, zoals gedefinieerd in betrekking (2.30), en  $\alpha, \beta$  constanten zijn die het effect van thermische expansie beschrijven. De overige parameters werden in hoofdstuk 2 gedefinieerd. Met behulp van een marquardt-iteratie [BEV69] werden alle parameters die voorkomen in betrekking (3.2) bepaald. Voor de experimentele resultaten werd een relatieve fout van 1/2000 aangenomen. De bekomen waarden voor  $A$  en  $H_{1v}^F$ , samen met de chi-kwadraat van de fit, worden in tabel 3.2 voorgesteld.

De waarden voor de monovacaturevormingsenthalpie variëren tussen 0.43 eV en 0.55 eV, en dit weerspiegelt de uiteenlopende waarden voor  $H_{1v}^F$  die in de literatuur te vinden zijn (zie tabel 3.1). De waarden voor  $A$  zijn hoger dan normaal aangenomen wordt, daar voor de meeste metalen  $A \cong 10^5$  [WES79]. Deze hoge waarde is echter in overeenstemming met resultaten bekomen door Kim en Buyers [KIM78] die voor indium een waarde  $A = 3 \cdot 10^7$  aangaven. Deze waarde is tevens in overeenstemming met hoekcorrelatiemetingen uitgevoerd door Kusmiss en medewerkers [KUS72]. Deze laatsten vonden voor de Invangconstante van positronen in vacatures  $\sigma_v$  een waarde die in indium een factor 100 groter was dan in andere metalen. Deze Invangconstante is recht evenredig met  $A$ , zoals blijkt uit betrekking (2.30). Meer recent werd deze hoge waarde voor  $A$  nog bevestigd door Weiler en Schaefer [WEI84] en door Chardalas en medewerkers [CHA85]. Door deze hoge waarde van  $A$  is het niet zinvol om de monovacaturevormingsenthalpie te berekenen via de drempeltemperatuur (betrekking (2.32)), daar deze semi-empirische betrekking precies gebaseerd is op het feit dat  $A$  voor de meeste metalen een nagenoeg constante waarde heeft.

Het is mogelijk om een benedengrens voor de waarde van  $H_{1v}^F$  te bepalen aan de hand van betrekking (2.2):

$$Q_{SD} = H_{1v}^F + H_{1v}^M \quad (2.2)$$

De activeringsenthalpie voor zelfdiffusie in indium bedraagt 0.82 eV [ANT70]. Voor de monovacaturemigratieenthalpie zijn er nog geen waarden bekend. Daar we echter de waarde bepaald hebben voor de activatieenthalpie voor rekristallisatie, nl.  $U = 0.36 \text{ eV}^1$ , weten we dat de monovacaturemigratieenthalpie  $H_{1v}^M$  kleiner moet zijn dan 0.36 eV. Hieruit volgt dan onmiddellijk dat de vormingsenthalpie voor monovacatures niet kleiner kan zijn dan  $(0.82 - 0.36) \text{ eV} = 0.46 \text{ eV}$ . In tabel 3.1

(1) De bepaling van deze activatieenthalpie wordt beschreven in hoofdstuk 4.

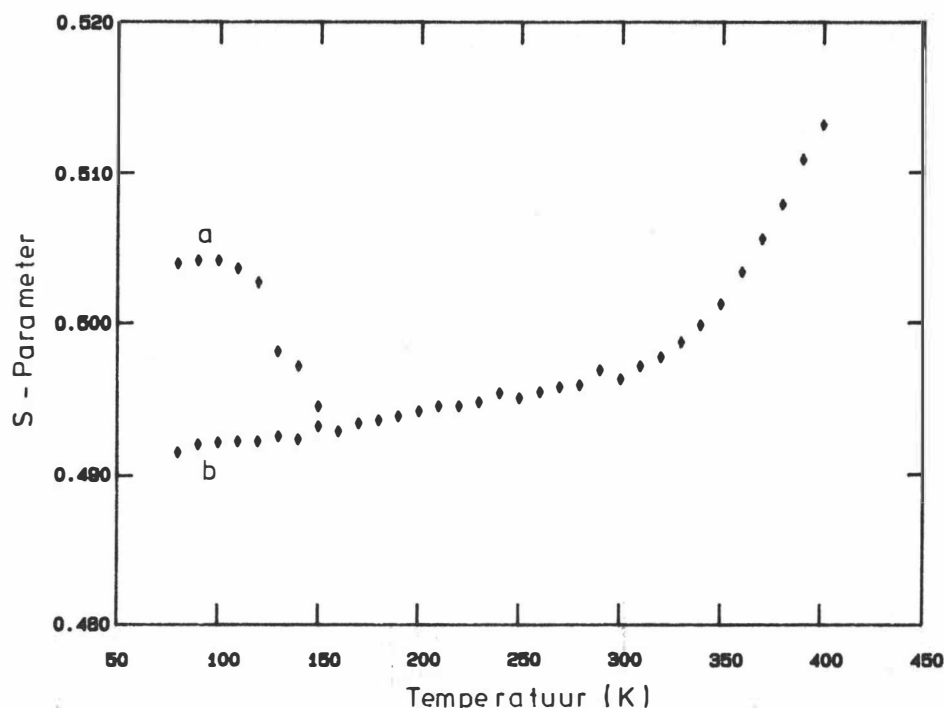
**Tabel 3.2 :** Berekende waarden voor de vormingsenthalpie voor monovacatures en de parameter A, samen met de chi-kwadraat van de bekomen fit.

Meting	$H_{1v}^F$ (eV)	A	$\chi^2$
Uitgloeien van 6N indium			
voor uitgloeien	$0.43 \pm 0.01$	$2.3 (\pm 1.2) 10^5$	1.40
na 24 uur uitgloeien	$0.55 \pm 0.01$	$1.9 (\pm 0.1) 10^7$	1.50
na 44 uur uitgloeien	$0.46 \pm 0.02$	$6.0 (\pm 4.2) 10^5$	1.17
na 134 uur uitgloeien	$0.50 \pm 0.01$	$1.5 (\pm 0.7) 10^6$	1.12
Smelten van 6N Indium			
voor het smelten	$0.50 \pm 0.02$	$1.5 (\pm 0.9) 10^6$	0.96
na het smelten	$0.51 \pm 0.02$	$1.7 (\pm 0.9) 10^6$	2.60
Evenwichtsmetingen aan			
5N niet gepolijst indium	$0.47 \pm 0.01$	$1.1 (\pm 0.4) 10^6$	0.93
6N indium, 50 % vervormd			
invangmodel:	$0.48 \pm 0.01$	$1.1 (\pm 0.4) 10^6$	0.77
zelfinvangmodel:	$0.47 \pm 0.01$	$0.8 (\pm 0.3) 10^6$	0.82
Monokristallijn indium			
a-as	$0.50 \pm 0.01$	$1.3 (\pm 0.1) 10^6$	0.73
c-as	$0.42 \pm 0.01$	$2.2 (\pm 0.9) 10^5$	0.74

kan opgemerkt worden dat de waarden voor  $H_{1v}^F$  die bepaald werden via de drempeltemperatuur variëren tussen 0.41 eV en 0.44 eV. Het feit dat deze waarden kleiner zijn dan de afgeleide beneden-grens voor  $H_{1v}^F$  bevestigt onze stelling dat – in het geval van indium – de monovacaturevormings-enthalpie niet kan bepaald worden via de drempeltemperatuur.

De PA-lijnvorm werd tevens gemeten als functie van de temperatuur tussen 80 K en 420 K na smelten van het indium (6N). Vooraf werden de meetmonsters uitgegloeid gedurende 7 uur bij een temperatuur van 420 K. De vormingsenthalpie voor monovacatures werd op dezelfde wijze bepaald als hoger beschreven. Vóór het smelten werd een waarde ( $0.50 \pm 0.02$ ) eV bekomen en na het smelten ( $0.51 \pm 0.02$ ) eV (zie tabel 3.2). Binnen de statistische fout zijn deze waarden gelijk aan de waarde die gevonden werd in de eerste meting na een uitgloeitijd van 134 uur.

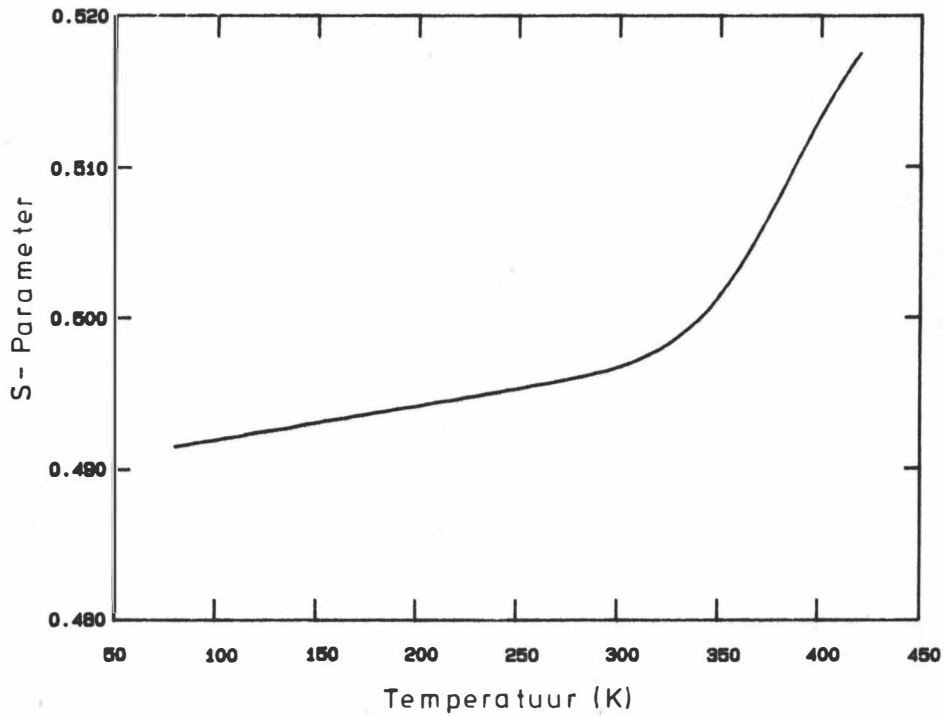
Verder werden er ook dopplerverbreedingsmetingen uitgevoerd als functie van de temperatuur tussen 80 K en 420 K, voor 5N indium dat niet chemisch gepolijst werd. Prevacatureëffecten werden niet waargenomen. In tegenstelling tot het 6N gepolijste indium werd na 24 uur en na 48 uur uitgloeien geen merkbare invloed van de uitgloeitijd waargenomen. De berekende waarde voor de vormingsenthalpie voor monovacatures was hier  $H_{1v}^F = (0.47 \pm 0.01)$  eV.



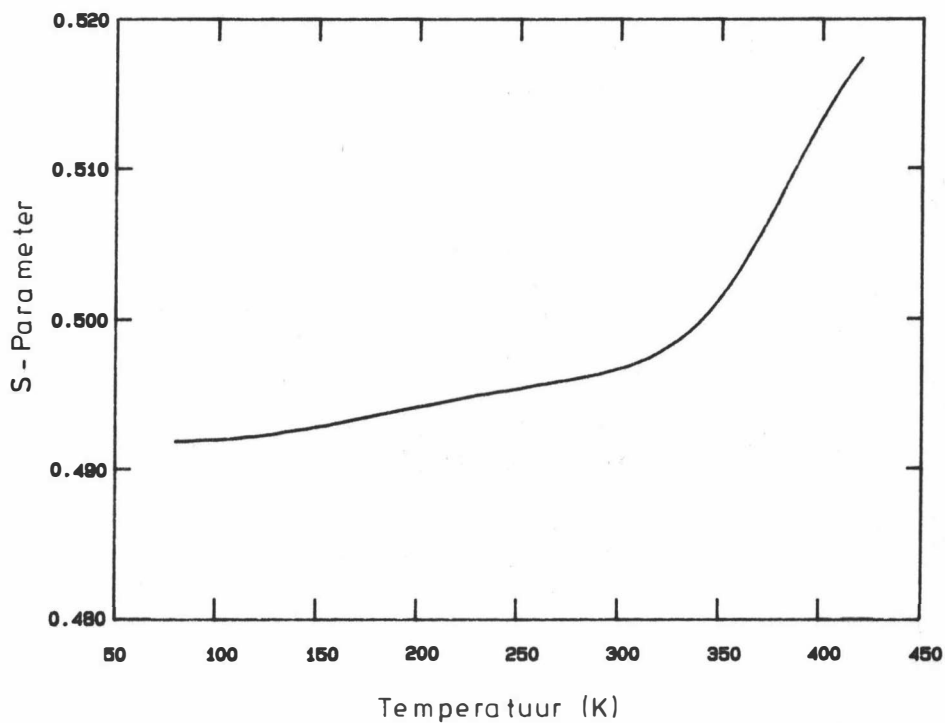
**Figuur 3.5 :** *S*-parameter voor 6N indium, 50 % gedeformeerd bij 77 K.

Vervolgens werden er PA-metingen uitgevoerd in vervormd indium. 6N indium werd vervormd onder vloeibare stikstof tot een relatieve diktereductie van 50 %. Na vervorming werden de meetmonsters onder vloeibare stikstof gemonteerd in een stikstofgascryostaat. De *S*-parameter werd gemeten als functie van de temperatuur tussen 80 K en 400 K. De resultaten van de metingen zijn voorgesteld in fig. 3.5. De resultaten samengebracht in curve a van deze figuur zijn deze geregistreerd bij stijgende temperatuur en corresponderen met het uitgloeien van de niet-evenwichtsdefecten die door de deformatie geïntroduceerd werden. De resultaten van curve b werden geregistreerd nadat het in éénmaal een temperatuur van 400 K bereikt heeft en stellen een gemiddelde voor van 4 metingen doorheen het temperatuurinterval 80 K - 400 K. Deze curve correspondeert met de annihilatie van het positron in het perfecte rooster (lage temperaturen) en annihilatie in thermisch geïnduceerde vacatures (vanaf  $T = 300$  K). De studie van het herstel van de niet-evenwichtsdefecten wordt nader besproken in hoofdstuk 4.

Door de punten van curve b werd een kromme steunend op het invangmodel (betrekking 3.2) aangepast. Deze curve wordt in fig. 3.6 voorgesteld. De chi-kwadraat van deze fit bedraagt 0.77 indien een relatieve fout van 1/2000 op de meetpunten aangenomen wordt. Voor de vormingsenthalpie  $H_{1V}^F$  wordt een waarde  $(0.48 \pm 0.01)$  eV bekomen (tabel 3.2).



**Figuur 3.6 :** Aangepaste curve aan de meetpunten uit fig. 3.5, berekend volgens het invangmodel.



**Figuur 3.7 :** Aangepaste curve aan de meetpunten uit fig. 3.5, berekend volgens het zelfinvangmodel.

Deze meting werd tevens geanalyseerd in termen van het invangmodel, waarbij het effect van zelfinvang van positronen [SEE75] in rekening werd gebracht. Volgens Seeger wordt de S-parameter dan beschreven door een functie van de vorm:

$$S = \frac{f_f S_f + (\lambda_{st}/\lambda_f) f_{st} S_{st} + S_v A e^{-H_{lv}^F/kT}}{f_f + (\lambda_{st}/\lambda_f) f_{st} + A e^{-H_{lv}^F/kT}} \quad (3.3)$$

waarbij  $S_{st}$  de lijnvormparameter voor zelfgevangen positronen voorstelt en  $\lambda_{st}$  de annihilatieconstante vanuit de zelfgevangen toestand. De fractie aan positronen die zich in de vrije en de zelfgevangen toestand bevinden, wordt gegeven door  $f_f(T)$  en  $f_{st}(T)$ , waarbij geldt dat:

$$f_f(T) = [1 + BT^{-3/2} \exp(-E_0/kT)]^{-1} \quad (3.4)$$

$$f_{st}(T) = 1 - f_f(T) \quad (3.5)$$

met B en  $E_0$  constanten zoals ze in [SEE75] gedefinieerd worden.

Daar er aangetoond werd door Crisp en medewerkers [CRI74] dat er weinig verschil bestaat tussen de levensduren van positronen bij  $T = 83$  K en bij kamertemperatuur, kan in navolging van [SEG77b] in goede benadering aangenomen worden dat  $\lambda_f = \lambda_{st}$ . De optredende parameters worden berekend met behulp van een marquardt-iteratie en de resulterende aangepaste curve wordt voorgesteld in fig. 3.7. De chi-kwadraat bij de aanpassing van deze curve bedraagt 0.82, wanneer een zelfde fout als hoger op de meetpunten aangenomen wordt. Uit de figuur blijkt dat het prevacatureffect niet sterk uitgesproken is. Uit de waarden voor de chi-kwadraat voor deze aanpassing en de fit steunend op het invangmodel blijkt dat geen van beide modellen merkkelijk beter is dan het andere. De bekomen waarden voor de monovacaturevormingsenthalpie zijn – binnen de fouten – gelijk (tabel 3.2).

Tenslotte werden er dopplerverbreedingsmetingen uitgevoerd in monokristallijn indium. Metingen werden uitgevoerd in de richting van de a-as en de c-as. De detector omspande een ruimtehoek van 0.3 sr. In geen van beide richtingen konden er prevacatureffecten waargenomen worden. De metingen werden geanalyseerd met behulp van het twee-toestandsinvangmodel en het zelfinvangmodel van Seeger. Het twee-toestandsinvangmodel gaf de beste resultaten (zie tabel 3.2). Alhoewel voor de beide kristallografische assen éézelfde waarde voor de monovacaturevormingsenthalpie verwacht wordt, werden er verschillende waarden gevonden. Voor de a-as vonden we een waarde  $H_{lv}^F = (0.50 \pm 0.03)$  eV, die dezelfde waarde is als eerder gevonden in polykristallijn indium na smelten of na een lange uitgloeitijd. Voor de c-as bekwamen we echter een waarde  $H_{lv}^F = (0.42 \pm 0.02)$  eV, hetgeen een kleinere waarde is dan de benedengrens die hoger werd afgeleid. Recent werden analoge resultaten gepubliceerd door Rice-Evans en medewerkers [RIC83]

---

voor dopplerverbreedingsmetingen in monokristallijn zink. Zij vonden een anisotroop gedrag van de PA-parameters in het prevacaturegebied volgens de kristallografische richting waarin de metingen werden uitgevoerd. Bovendien bekwamen zij ook verschillende waarden voor de monovacaturevormingsenthalpie.

Uit hetgeen voorafgaat is het duidelijk dat de richtingsafhankelijkheid van het gedrag van de PA-parameters in anisotrope metalen, zoals b.v. In, een belangrijke rol speelt. Daar dient ook de verklaring gezocht te worden voor de inconsistente resultaten die bekomen worden in deze metalen. Het is bijgevolg noodzakelijk om monokristallijne meetmonsters te gebruiken, waarvan de oriëntatie gekend is, om betrouwbare en reproduceerbare resultaten te bekomen. Het is tevens duidelijk dat het invangmodel geen rekening houdt met een eventueel richtingsafhankelijk gedrag van de PA-parameters. Het is dan ook niet te verwonderen dat het niet mogelijk is om correcte waarden voor b.v. de monovacaturevormingsenthalpie af te leiden met behulp van het invangmodel. Een theoretische beschrijving voor dit richtingsafhankelijke gedrag werd nog niet ontwikkeld. Ook de verklaring voor de resultaten uit onze eerste metingen (fig. 3.3) dient nu herzien te worden. De invloed van de uitgloeitemperatuur die daar waargenomen werd, kon niet gereproduceerd worden in de overige metingen die in dit hoofdstuk beschreven worden. Indien dit gedrag inderdaad veroorzaakt werd door de aanwezigheid van resistente dislocaties, zoals daar als verklaring werd opgegeven, zouden we verwachten dat een analoog effect ook in andere metingen zou kunnen waargenomen worden. Dit is niet het geval, zelfs niet na het inbrengen van een verhoogde concentratie aan dislocaties door vervorming bij 77 K (fig. 3.5). De invloed van de uitgloeitemperatuur in fig. 3.3 dient dan ook verklaard te worden als een typisch voorbeeld van een effect dat voorspeld werd door MacKenzie en Fabian [KEN80]: bij het uitgloeien van het polykristallijn Indium ontstaan er door korrelgroei éénkristalletjes en de variërende oriëntatie van deze éénkristallen geeft aanleiding tot de waargenomen effecten.



---

# HERSTELMETINGEN IN VERVORMD INDIUM EN ZILVER

## 4.1 Inleiding

Vele mechanische eigenschappen van de vaste stof worden bepaald door de aanwezigheid van dislocaties. De processen voor de beïnvloeding van de sterkte van materialen zijn gekoppeld aan de eigenschappen van dislocaties. Bij het groeien van kristallen spelen ze een belangrijke rol. Hieruit volgt dat dislocaties technologisch gezien de meest belangrijke defecten zijn. Theoretisch en experimenteel zijn ze echter veel moeilijker te bestuderen dan vacatures. Vooral door plastische vervorming van de meetmonsters worden dislocaties geïntroduceerd. Daarbij ontstaan er echter ook puntdefecten zoals vacatures en interstitiëlen, al of niet in agglomeraatvorm [BEU70]. Hierdoor kan in bepaalde omstandigheden de defectstructuur zeer ingewikkeld worden. In het bijzonder wanneer de vervorming uitgevoerd wordt bij een temperatuur die beneden hersteltrap III ligt, kunnen positronen gelokaliseerd worden door deze puntdefecten. Uitgloeien van de meetmonsters tot temperaturen even boven deze hersteltrap verwijdert evenwel het merendeel van deze positroninvangcentra. De meest permanente bijdrage tot de invang van positronen is dan afkomstig van dislocaties en dit wordt bevestigd door het uitvoeren van systematische herstelexperimenten enerzijds en door de geobserveerde correlatie tussen de PA-parameters en de graad van vervorming anderzijds.

In de volgende paragrafen zullen PA-metingen besproken worden in vervormd indium en zilver. Er werden eveneens metingen uitgevoerd in vervormd Bi, doch deze resultaten worden in hoofdstuk 5 besproken.

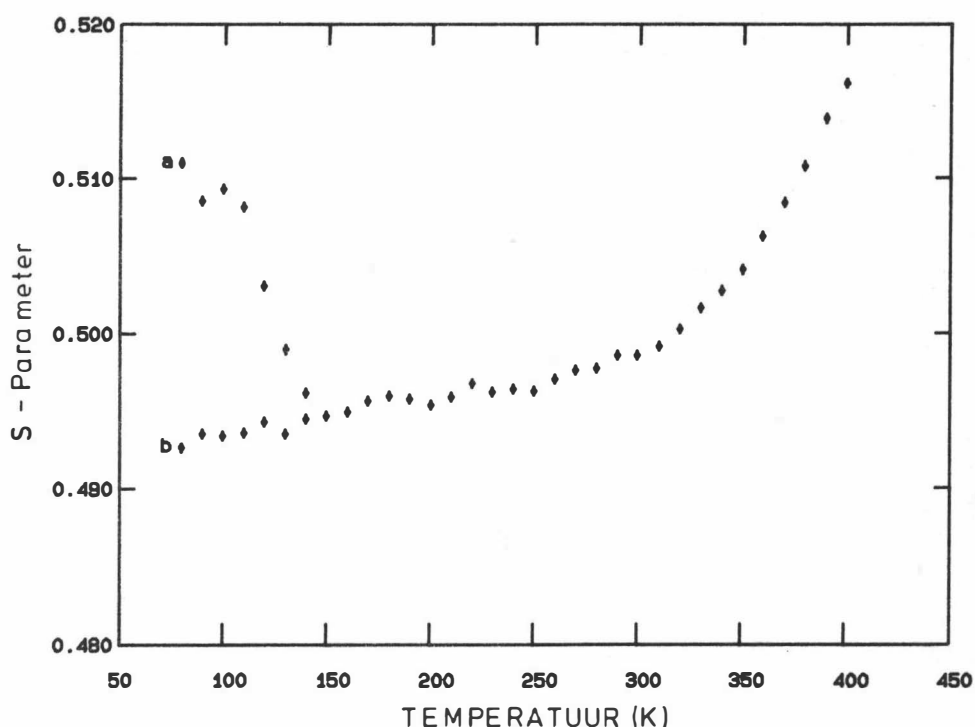
## 4.2 Vervormd indium

### 4.2.1 Experimentele bijzonderheden

De meetmonsters die gebruikt werden bij deze studie waren 5N (99.999 % zuiver) polykristalijn Indium afkomstig van Koch & Light. Ze hadden een diameter van 10 mm en werden in schijfjes van 5 mm dik gezaagd. De In-monsters werden vervolgens elektrolytisch gepolijst volgens een recept van Tegart [TEG56], zoals beschreven in 3.3. De meetmonsters werden vervormd onder vloeibare stikstof tot een diktereductie van 45 %. Als positronenbron werd  $^{22}\text{NaCl}$  in waterige oplossing afgezet op een Ni dragerfolie met dikte  $2.5 \mu\text{m}$  en vervolgens met een identieke Ni-folie afgedekt. De bronsterkte was ca.  $3.7 \cdot 10^5 \text{ Bq}$  of  $10 \mu\text{Ci}$ . Na vervorming van het In werd de bron onder vloeibare stikstof gemonteerd tussen twee identieke meetmonsters en het geheel werd vervolgens in een zelfontwikkelde stikstofgascryostaat geplaatst, nog steeds onder vloeibare stikstof. De dopplerverbreidingsmetingen werden uitgevoerd met een  $4.9 \text{ cm}^3$  Ortec HP-Ge detector, en opgeslagen in een Scorpio (Canberra) veelkanaalspulshoogteanalysator. Na afregeling van de ADC bedroeg de energielijking  $0.051 \text{ keV/kanaal}$  en de resolutie op de  $514 \text{ keV}$  gammalijn van  $^{85}\text{Sr}$  was  $1.15 \text{ keV}$ . De integrale telkadans bedroeg  $6500 \text{ tellen/seconde}$  en bij een meettijd van één uur bedroeg de totale inhoud van de  $511 \text{ keV}$  annihilatielijn ongeveer  $1.2 \cdot 10^6$  tellen.

### 4.2.2 Resultaten en bespreking

De S-lijnvormparameter werd opgemeten als een functie van de temperatuur gedurende isochronaal uitgloeien van de vervormde In-meetmonsters tussen  $80 \text{ K}$  en  $400 \text{ K}$ , zoals weergegeven in fig. 4.1. De resultaten die weergegeven worden in curve a van fig. 4.1 werden gemeten bij stijgende temperaturen en corresponderen met het herstel van de niet-evenwichtsdefecten die geïntroduceerd werden door de plastische vervorming. De resultaten die weergegeven worden in curve b werden gemeten bij dalende temperaturen, nadat de In-monsters éénmaal de temperatuur van  $400 \text{ K}$  hadden bereikt. Elk punt van curve b is het gemiddelde van vier metingen. Alhoewel de resultaten in het prevacaturegebied in In, zoals ze in de literatuur beschreven worden, niet erg reproduceerbaar en nogal controversieel zijn (zie hoofdstuk 3), bleken onze resultaten reproduceerbaar te zijn over de vier uitgevoerde metingen. De foutenvlaggen in fig. 4.1 zijn representatief voor de statistische fout op de vier metingen. Curve b correspondeert met de annihilatie van positronen in een perfect rooster (voor lage temperaturen) en in thermische vacatures (voor temperaturen tussen  $300 \text{ K}$  en  $400 \text{ K}$ ). Uit fig. 4.1 volgt dat de niet-evenwichtsdefecten uitgloeien vanaf ongeveer  $110 \text{ K}$ . Rice-Evans en medewerkers [RIC78] vonden eveneens een hersteltrap bij  $110 \text{ K}$  in In, vervormd onder vloeibare stikstof tot een diktereductie van  $40 \%$ . Door Hasse en Seifritz [HAS66] werden restweerstandsmetingen uitgevoerd in In vervormd bij vloeibare He-temperatuur. Naast enkele hersteltrappen die voorkwamen beneden  $80 \text{ K}$ , vonden zij een uitgesproken hersteltrap bij  $130 \text{ K}$ , die werd toegeschreven aan rekristallisatie van het vervormde indium. Ook Swanson en Quenneville [SWA72] voerden



**Figuur 4.1** : *S*-parameter als een functie van de temperatuur gedurende isochronaal uitglouien van vervormd indium. Curve a stelt de resultaten voor die bekomen werden bij stijgende temperaturen, terwijl curve b de resultaten voorstelt na volledig uitglouien.

restweerstandsmetingen uit In In vervormd bij vloeibare He-temperatuur. Het is niet bekend tot welke diktereductie zij hun meetmonsters vervormd hebben, maar uit hun resultaten blijkt dat de bereikte vervorming minstens 10 maal kleiner is dan bij Hasse en Seifritz [HAS66], waardoor zij geen uitgesproken hersteltrappen in het verloop van de restweerstand waarnemen. Er treedt een min of meer continu herstel op, dat slechts voltooid was bij 260 K.

De hersteltrap, die in onze resultaten optreedt bij 110 K, dient toegeschreven te worden aan de rekristallisatie van het In-rooster. Dit is niet in strijd met de resultaten van Swanson en Quenneville [SWA72] of Hasse en Seifritz [HAS66]. Het is immers bekend dat de temperatuur waar rekristallisatie optreedt afhankelijk is van de graad van vervorming van een bepaald metaal. De temperatuur waar rekristallisatie optreedt, daalt bij stijgende vervormingsgraad [KOV73].

Teneinde de activatieëenthalpie voor deze hersteltrap te bepalen, werden verschillende In meetmonsters vervormd onder vloeibare stikstof tot eenzelfde diktereductie. Vervolgens werden dopplerverbreidingsmetingen uitgevoerd als een functie van de tijd, terwijl de In meetmonsters isotherm uitglouiden bij temperaturen van resp. 100 K, 103 K, 105 K, 108 K en 110 K. Via de Cross Cut of Curves methode kon de activatieëenthalpie bepaald worden, zoals beschreven in 2.4.

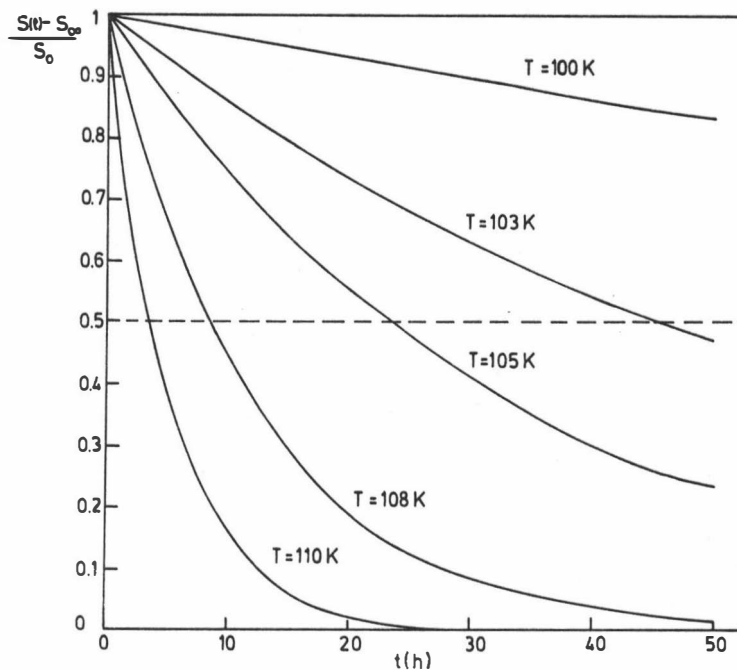
Aan de uitglouiecurven kon een uitdrukking van de volgende vorm aangepast worden:

**Tabel 4.1** : Experimentele resultaten:  $T_r$  is de isotherme uitgloeitemperatuur,  $k$  is de boltzmannconstante,  $\tau_r$  is de tijdsconstante (zie betrekking (4.1)),  $t_r$  is de tijd waarvoor  $s(t_r) = 0.5$  (zie betrekking (4.2)).

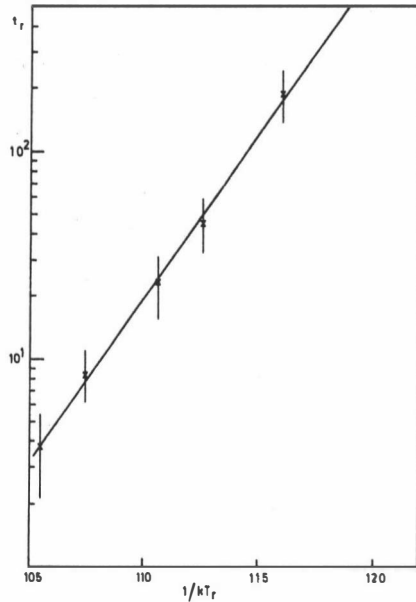
$T_r$ (K)	$1/kT_r$ (eV <sup>-1</sup> )	$\tau_r$ (h)	$t_r = \ln 2 \tau_r$ (h)
100	116.0	271.6 ± 5.4	188.2
103	112.7	64.7 ± 2.6	44.8
105	110.5	33.6 ± 2.3	23.3
108	107.4	12.1 ± 3.3	8.4
110	105.5	5.4 ± 4.5	3.8

$$S(t) = S_0 e^{-t/\tau_r} + S_\infty \quad (4.1)$$

waarbij  $S_\infty$  de S-parameter is na volledig isotherm herstel ( $S_\infty = S(t \rightarrow \infty)$ ) en  $S_0 = S(t=0) - S_\infty$  met  $S(t=0)$  de S-parameter onmiddellijk na de vervorming. In tabel 4.1 worden de bekomen waarden voor de tijdsconstante  $\tau_r$  samengevat. In fig. 4.2 worden de aangepaste curven voorgesteld nadat ze genormeerd werden op 1, nl.:



**Figuur 4.2** : Aangepaste curve  $s(t)$  als een functie van de tijd bij isochronaal uitgloeien van vervormd In. De curven werden genormeerd op 1.



**Figuur 4.3 :**  $\ln(t_r)$  (h) als een functie van  $1/kT_r$  ( $\text{eV}^{-1}$ ). De helling van de rechte is gelijk aan de activatieënthalpie  $U$ .

$$s(t) = \frac{(S(t) - S_\infty)}{S_0} = e^{-t/\tau_r} \quad (4.2)$$

Deze curven variëren allen tussen 1 (voor  $t = 0$ ) en 0 (voor  $t \rightarrow \infty$ ). Voor alle metingen die weergegeven worden in fig. 4.2 wordt nu de tijd  $t_r$  bepaald waarvoor geldt dat  $s(t_r) = 0.5$  (zie tabel 4.1). In fig. 4.3 wordt vervolgens  $\ln(t_r)$  uitgezet als een functie van  $1/kT_r$ , met  $k$  de boltzmannconstante en  $T_r$  de temperatuur waarbij de isochronale uitglouing plaatsvond. Uit fig. 4.3 volgt duidelijk dat de uitgezette functie een lineair verloop kent. De helling van die rechte is een maat voor de activatieënthalpie. Voor de hersteltrap optredend bij 110 K in in dat 45 % vervormd werd, werd voor de activatieënthalpie een waarde gevonden:

$$U = (0.36 \pm 0.01) \text{ eV} \quad (4.3)$$

Uit de literatuur zijn er geen andere waarden voor een migratieënthalpie in In bekend.

## 4.3 Vervormd zilver

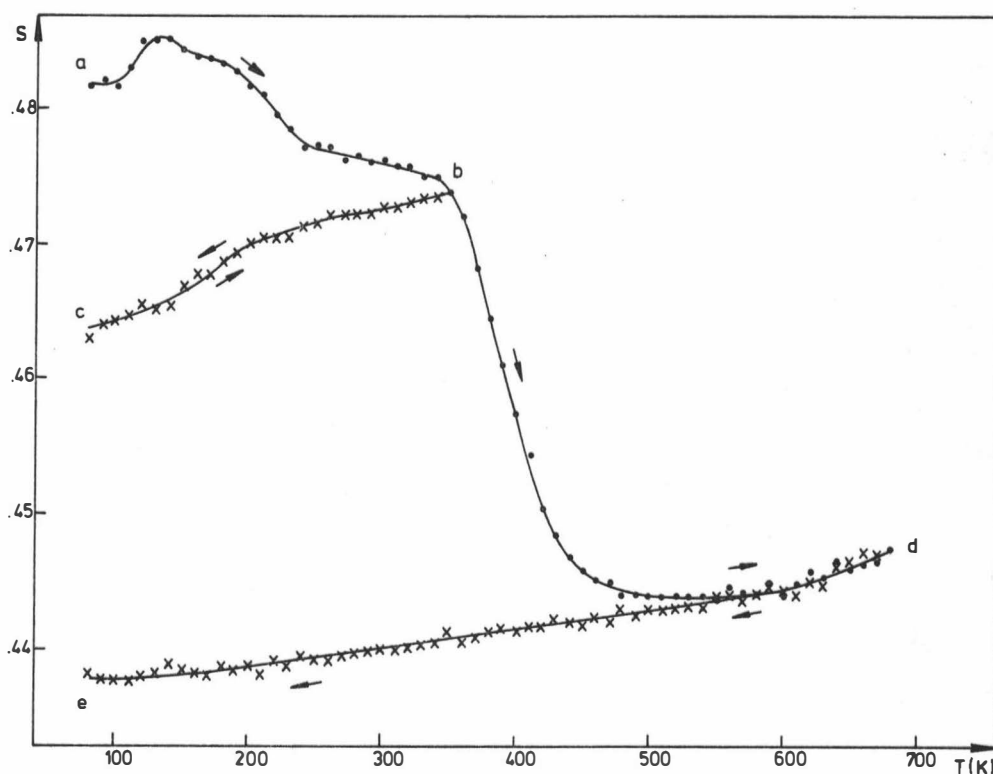
### 4.3.1 Experimentele bijzonderheden

De meetmonsters die gebruikt werden bij deze studie waren 5N (99.999 % zuiver) polykristallijn zilver afkomstig van Koch & Light. Ze hadden een diameter van 10 mm en werden in schijfjes van ongeveer 2 mm dik gezaagd en vervolgens elektrolytisch gepolijst. Vóór de vervorming werden de meetmonsters uitgedroogd gedurende acht uur bij een temperatuur van 1050 K en onder een vacuüm van  $10^{-4}$  Pa. De meetmonsters werden vervormd onder vloeibare stikstof en bij kamertemperatuur. De meetmonsters die vervormd werden onder vloeibare stikstof, werden tot verschillende diktereducties vervormd, nl. 30 % en 56 %. Voor de vervorming bij kamertemperatuur bedroeg de diktereductie 30 %. Als positronenbron werd  $^{22}\text{NaCl}$  in waterige oplossing afgezet op een kapton dragerfolie met dikte  $7.5 \mu\text{m}$  en vervolgens met een identieke kaptonfolie afgedekt. De bronsterkte was ca.  $18.5 \cdot 10^5$  Bq of  $50 \mu\text{Ci}$ . Na vervorming van het Ag bij 77 K werd de bron onder vloeibare stikstof gemonteerd tussen twee identieke meetmonsters en het geheel werd vervolgens in een zelfontwikkelde stikstofgascryostaat geplaatst, nog steeds onder vloeibare stikstof. Voor de meetmonsters die bij 300 K vervormd werden, werd de bron bij kamertemperatuur tussen twee meetmonsters geplaatst en in de stikstofgascryostaat gemonteerd. De dopplerverbreedingsmetingen werden uitgevoerd met een  $81 \text{ cm}^3$  Ortec HP-Ge detector en opgeslagen in een Canberra C40 veelkanaalspulshoogteanalysator. Na afregeling van de ADC bedroeg de energieleiding  $0.050 \text{ keV/kanaal}$  en de resolutie op de  $511 \text{ keV}$  gammalijn van  $^{85}\text{Sr}$  was  $1.15 \text{ keV}$ . De integrale telkadans bedroeg 8000 tellen/seconde en bij een meettijd van één uur bedroeg de totale inhoud van de  $511 \text{ keV}$  annihilatielijn ongeveer  $1.5 \cdot 10^6$  tellen.

### 4.3.2 Resultaten en bespreking

In fig. 4.4 worden de resultaten voorgesteld voor het isochronaal uitgloeien van de Ag-meetmonsters die vervormd werden bij 77 K tot een diktereductie van 30 %. Gedurende een eerste reeks metingen werd de temperatuur gevarieerd in stappen van 10 K tussen 80 K en 680 K. Beneden kamertemperatuur is er een duidelijk effect van het herstelproces in de S-parameter waar te nemen. Boven 340 K grijpt er een sterke daling van de S-parameter plaats, welke kan toegeschreven worden aan het uitgloeien van de dislocaties die geïntroduceerd zijn door de vervorming. De volledige meetcurve kon exact gereproduceerd worden gedurende een tweede reeks metingen.

Daar we het temperatuurgedrag van de S-parameter wensten te bestuderen in Ag-monsters die hoofdzakelijk dislocaties bevatten, werd een derde reeks metingen gepland op een stel meetmonsters die eveneens vervormd werden tot een diktereductie van 30 %. De resultaten van deze derde reeks metingen wordt voorgesteld in fig. 4.4. Na isochronaal uitgloeien tot 340 K (curve a - b in fig. 4.4), werd de temperatuur eerst verminderd tot 80 K (curve b - c), en vervolgens opnieuw ver-



**Figuur 4.4 :** *S*-parameter als een functie van de uitloeitemperatuur voor Ag vervormd bij 77 K tot een diktereductie van 30 %. Het gedeelte b - c van de curve werd opgemeten na uitgloeien bij 340 K en stelt de temperatuurafhankelijkheid voor wanneer hoofdzakelijk dislocaties aanwezig zijn. De volle lijn door de meetpunten is een visuele aanpassing aan de meetresultaten. Het gedeelte d - e van de curve stelt het effect van de thermische expansie voor.

hoogd van 80 K tot 680 K (curve c - d). Na het uitgloeien van de meetmonsters bij 680 K, werd de temperatuur opnieuw verminderd tot 80 K om de temperatuurafhankelijkheid van de *S*-parameter in het defectvrije Ag te bestuderen (curve d - e). Het verloop van de uitloeilcurve viel volledig samen met de resultaten die in de twee eerste reeksen metingen bekomen waren.

Uit fig. 4.4 volgt dat er een belangrijk invangeffect van ongeveer 7.5 % optreedt in zilver na vervorming bij 77 K. Tussen 80 K en 100 K blijft de *S*-parameter nagenoeg constant. Vanaf 100 K kan er een stijging in de *S*-parameter waargenomen worden. Na uitgloeien bij 120 K daalt de lijnvormparameter om een meer vlak verloop te bereiken tussen 250 K en 340 K. De belangrijkste hersteltrap treedt op tussen 340 K en 420 K. Boven 560 K wordt opnieuw een stijging in de *S*-parameter waargenomen. Uit de literatuur [LUH85] is bekend dat positroneninvang in thermische vacatures slechts kan waargenomen worden vanaf 770 K. Na uitgloeien van het vervormde Ag bij 680 K, werd de *S*-parameter opgemeten bij dalende temperaturen (curve d - e in fig. 4.4). In dat gedeelte van de meetcurve treden er geen belangrijke effecten op. De volle lijn door deze meetpunten stelt het verloop van de *S*-parameter voor onder invloed van de thermische expansie. Een polynoom van de vierde

graad werd aangepast aan de waarden voor de thermische expansie van zilver [GRA72]. Het gedrag van de S-parameter verloopt dan proportioneel met de thermische expansie op de volgende manier:

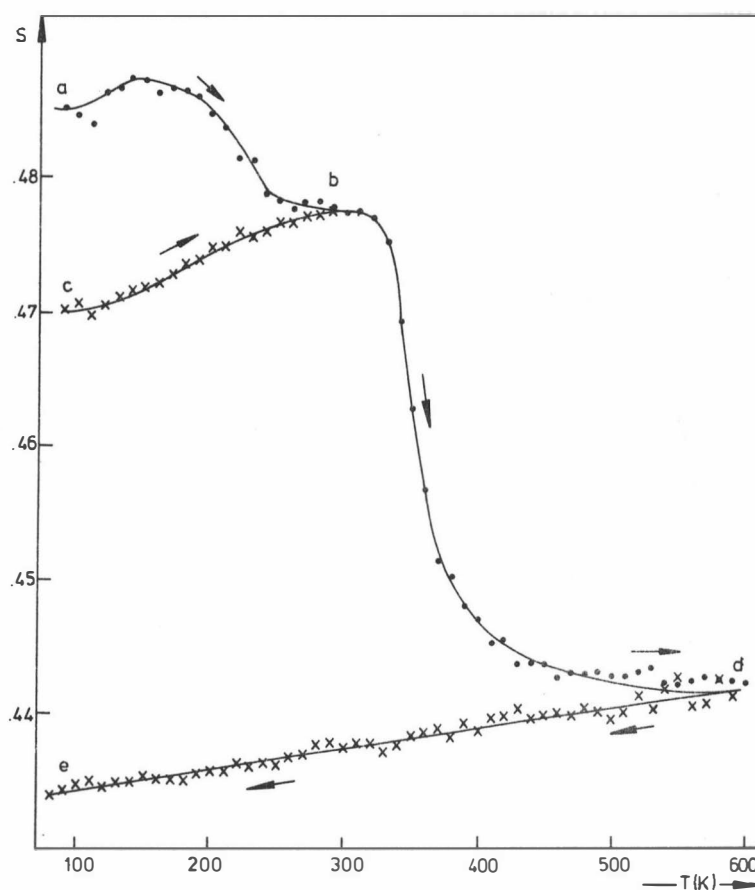
$$S = S_0 + \beta(\Delta l/l_0) \quad (4.4)$$

met

$$\Delta l/l_0 = aT + bT^2 + cT^3 + dT^4 \quad (4.5)$$

Voor de evenredigheidsconstante  $\beta$  werd een waarde 0.77 gevonden.

De hersteltrap tussen 340 K en 420 K wordt toegeschreven aan rekristallisatie van het rooster [BEU70]. Curve b - c in fig. 4.4, opgemeten bij dalende temperaturen na uitglorieien bij 340 K, stelt dan de temperatuurafhankelijkheid van de S-parameter voor wanneer nog hoofdzakelijk dislocaties in het zilver aanwezig zijn.



**Figuur 4.5 :** S-parameter als een functie van de uitglorieittemperatuur voor Ag vervormd bij 77 K tot een diktereductie van 56 %. Het gedeelte b - c van de curve werd opgemeten na uitglorieien bij 300 K en stelt de temperatuurafhankelijkheid voor wanneer hoofdzakelijk dislocaties aanwezig zijn. De volle lijn door de meetpunten is een visuele aanpassing aan de meetresultaten. Het gedeelte d - e van de curve stelt het effect van de thermische expansie voor.



In fig. 4.5 worden de meetresultaten voorgesteld voor de Ag-monsters die vervormd werden bij 77 K tot een diktereductie van 56 %. Bij een dergelijke grote diktereductie is de concentratie aan geïntroduceerde defecten zo groot, dat er saturatie-invang optreedt, d.w.z. dat alle positronen annihilieren vanuit een ingevangen toestand [DAU73b, SEG85]. Het herstelgedrag is vrij gelijklopend met de corresponderende resultaten van fig. 4.4. Het invangeffect dat onmiddellijk na vervorming optreedt is belangrijker (9 %) dan voor de meetmonsters vervormd tot een diktereductie van 30 %. Voor de 56 % vervormde meetmonsters treedt de hersteltrap voor dislocaties op bij een iets lagere temperatuur. De eigenlijke hersteltrap verloopt aanvankelijk ook iets steller dan bij de 30 % vervormde Ag-monsters. Na uitglouen tot 300 K werd de S-parameter opgemeten bij dalende temperaturen, hetgeen voorgesteld is in curve b - c van fig. 4.5. Een analoog gedrag als in fig. 4.4 wordt waargenomen.

Beschouwen we nu de S-parameter gemeten bij dalende temperatuur na uitglouen bij 340 K (voor 30 % vervormd Ag - zie fig. 4.4) of bij 300 K (voor 56 % vervormd Ag - zie fig. 4.5). Het is duidelijk dat de temperatuurafhankelijkheid tussen 80 K en 280 K veel sterker is dan kan verwacht worden van thermische expansie-effecten. Tussen 280 K en 340 K wordt de helling van curve c - b minder steil en wordt uiteindelijk gelijk aan de helling van de S-parameter in het defectvrije metaal (curve e - d).

Analoge resultaten werden bekomen door Rice-Evans en medewerkers [RIC76] bij PA-dopplerverbreedingsmetingen in vervormd koper. Zij verklaarden hun metingen door aan te nemen dat de Invangconstante  $\sigma$  temperatuurafhankelijk is. In dat geval volgt uit het twee-toestandsvangmodel dat (uit betrekkingen (2.17) en (2.21)):

$$S(T) = PS_t + (1-P)S_f \quad (4.6)$$

met  $S_f = S_{f0} + \alpha_f T$ : de S-parameter voor niet-ingevangen positronen

$S_t = S_{t0} + \alpha_t T$ : de S-parameter voor ingevangen positronen

en  $\alpha_f, \alpha_t$  temperatuurcoëfficiënten om de thermische expansie te beschrijven.

De fractie van positronen die annihilieren uit de gebonden toestand wordt gegeven door (uit betrekkingen (2.6) en (2.15)):

$$P = \frac{\sigma(T)C}{\lambda_f + \sigma(T)C} \quad (4.7)$$

met  $\sigma(T)$  de temperatuurafhankelijke Invangconstante, C de concentratie aan defecten en  $1/\lambda_f$  de positronlevensduur in het defectvrije metaal.

Onze resultaten kunnen echter niet verklaard worden met deze hypothese. Voor de zwaar vervormde Ag-monsters (fig. 4.5) wordt er saturatie-invang in de geïntroduceerde defecten verwacht [DAU73b, SEG85] en in dat geval kan betrekking (4.6) geschreven worden als:

$$S(T) = S_t(T) = S_{t0} + \alpha_t T \quad (4.8)$$

Daar de enige temperatuurafhankelijkheid in betrekking (4.8) veroorzaakt wordt door thermische expansie-effecten, hetgeen in tegenstelling is tot de experimentele resultaten, kunnen we besluiten dat het twee-toestandsvangmodel met een temperatuurafhankelijke invangconstante de experimentele resultaten niet op een bevredigende wijze kan verklaren.

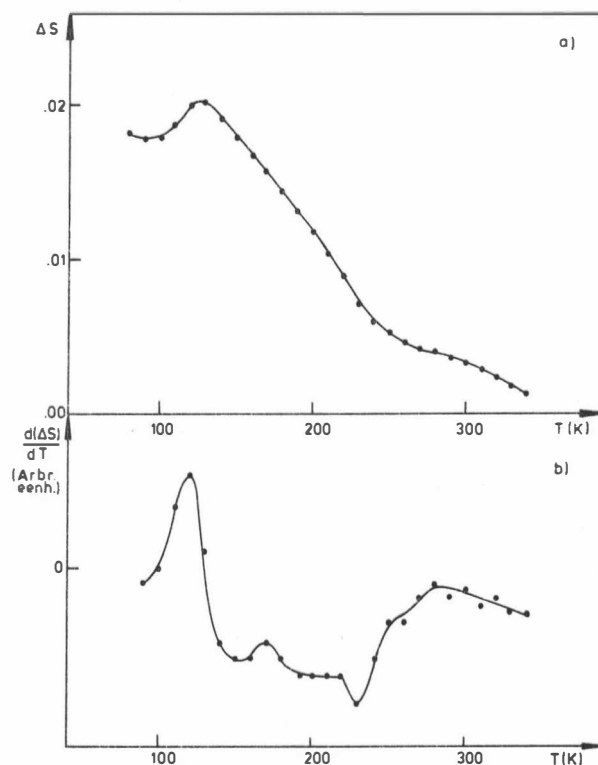
Een alternatieve interpretatie voor de temperatuurafhankelijkheid van de S-parameter beneden kamertemperatuur na uitgloeien bij 300 K is mogelijk wanneer aangenomen wordt dat positroneninvang in ondiepe invangcentra (z.g. "shallow traps") optreedt. Met ondiepe invangcentra worden defecten bedoeld waarvan de positron-bindingsenergie zo klein is dat ingevangen positronen opnieuw uit het defect kunnen ontsnappen ("detrapping") door thermische agitatie. Bij de laagste temperaturen treedt er zowel positroneninvang op in normale defecten (hier dislocaties) als in ondiepe invangcentra. Wanneer de temperatuur toeneemt, zullen er steeds minder positronen ingevangen blijven in ondiepe invangcentra (door "detrapping") en de positronen die uit de ondiepe invangcentra ontsnappen, worden ingevangen in de normale defecten (dislocaties). Vandaar dat er een stijging in de S-parameter met stijgende temperatuur kan waargenomen worden. In het verleden werd meermaals het bestaan van dergelijke ondiepe invangcentra gesuggereerd, hetzij vanuit een theoretische benadering [NIE83], hetzij als verklaring voor experimentele resultaten [KEN77, SCH80]. De hogervermelde dopplerverbreedingsmetingen aan vervormd koper [RIC76] werden op deze manier verklaard door MacKenzie [KEN77]. Pas heel recent werd voor de eerste keer op een directe wijze het bestaan van ondiepe invangcentra aangetoond aan de hand van een PA-levensduurstudie in Ag vervormd bij kamertemperatuur; de resultaten van Linderoth en Hidalgo [LIN87] vormen tevens een bevestiging voor onze metingen. Uit hun levensduurmetingen besloten deze auteurs dat er ondiepe invangcentra aanwezig zijn in zilver vervormd bij kamertemperatuur tot een diktereductie van 8 %. Zij concludeerden bovendien dat de annihilatiekarakteristieken in de ondiepe invangcentra weinig afwaken van de karakteristieken van vrije niet-ingevangen positronen. Volgens Linderoth en Hidalgo bedraagt de bindingsenergie van de positronen aan de ondiepe invangcentra 9 meV. (Ter vergelijking: de positronbindingsenergie aan een vacature in Ag bedraagt 0.73 eV [SEG83]) Uit onze metingen is het niet mogelijk om een exacte waarde voor deze bindingsenergie te bepalen. Een bovengrens voor de bindingsenergie kan echter afgeleid worden uit de volgende betrekking [SEE73]:

$$\Delta\epsilon = kT \ln(\tau_t kT/h) \quad (4.9)$$

met  $\Delta\epsilon$  de bindingsenergie,  $k$  de boltzmannconstante,  $h$  de constante van Planck en  $T$  de absolute temperatuur.  $\tau_t$  is de levensduur van een positron ingevangen in een ondiep invangcentrum en die

bedraagt 136 ps volgens Linderoth en Hidalgo [LIN87]. Wanneer we aannemen dat  $T = 280$  K de temperatuur is waar de meeste positronen opnieuw uit de ondiepe Invangcentra ontsnappen, wordt voor de bindingsenergie een waarde  $\Delta\varepsilon = 0.16$  eV bekomen. Indien we anderzijds een waarde  $T = 100$  K gebruiken in betrekking (4.9), daar dit de temperatuur is waar "detrapplng" belangrijk wordt volgens Linderoth en Hidalgo, wordt een waarde  $\Delta\varepsilon = 0.05$  eV bekomen als bovengrens voor de bindingsenergie. Noch uit onze metingen, noch uit de metingen van Linderoth en Hidalgo kan afgeleid worden welke de preciese aard van de waargenomen ondiepe Invangcentra is. Defecten die daar eventueel voor in aanmerking zouden komen zijn b.v. Interstitiële clusters of defect-onzilverheidscentra.

Om duidelijk het effect van positroneninvang in de door vervorming geïntroduceerde puntdefecten waar te nemen, werd de verschilcurve berekend van de curven a - b en b - c uit fig. 4.4. Het resultaat wordt voorgesteld in fig. 4.6a. Indien de puntdefecten die beneden kamertemperatuur uitgloeien, niet volledig uit het kristalrooster verdwijnen, maar b.v. agglomereren tot dislocatieringen, dan kan de S-parameter die bekomen wordt boven 340 K niet uitsluitend toegeschreven worden aan dislocaties. Er treedt dan immers een bijkomend invangeffect op in de door agglomeratie ge-



**Figuur 4.6 :** a) Verschilcurve van de curven a - b en b - c uit fig. 4.4. Deze curve weerspiegelt de Invang van positronen in defecten in trap II en trap III. De volle lijn door de meetpunten is een visuele aanpassing aan de meetresultaten.

b) Afgeleide van de verschilcurve uit fig. 4.6a.

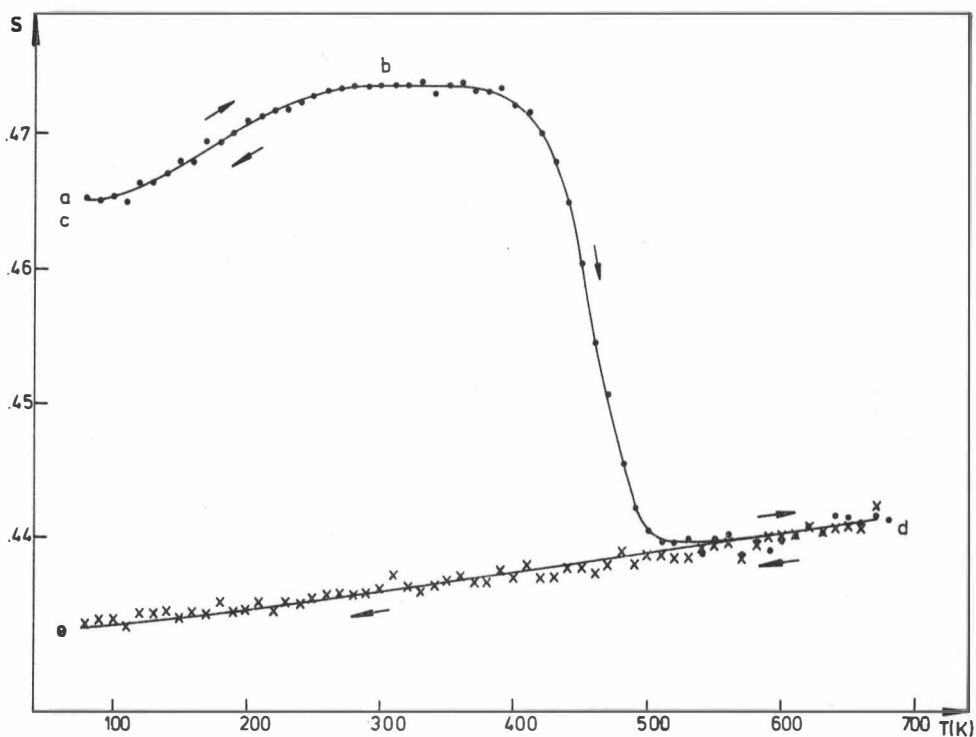
creëerde defecten. Dit betekent dat in die omstandigheden de verschilcurve die bekomen wordt in fig. 4.6a niet exact het effect van positroneninvang in de door vervorming geïntroduceerde puntdefecten voorstelt (aangezien het gedeelte dat afgetrokken wordt, niet alleen samengesteld is uit het invangeffect in dislocaties, maar ook in dislocatieringen die gevormd werden door agglomeratie van puntdefecten). Samengevat betekent dit dat de verschilcurve een benedengrens voorstelt voor het effect van positroneninvang in puntdefecten die geïntroduceerd werden gedurende de vervorming bij 77 K.

Uit fig. 4.6a blijkt dat er een belangrijk invangeffect optreedt. De volle lijn door de meetpunten stelt een visuele aanpassing aan de resultaten voor. Teneinde de verschillende hersteltrappen beter te kunnen onderscheiden, werd de afgeleide functie van de curve uit fig. 4.6a berekend. Het resultaat wordt voorgesteld in fig. 4.6b. Een maximum treedt op bij 120 K en bij 170 K. Een klein minimum kan waargenomen worden rond 230 K. Uit de literatuur is bekend dat trap II en trap III optreden beneden kamertemperatuur (zie [BEU70] en de daarin vermelde referenties). Trap II treedt op in het temperatuurinterval 95 K - 170 K, en kan opgesplitst worden in drie sub-trappen. Trap III herstel vindt plaats in een breed temperatuurgebied van 170 K tot 270 K. De maxima die voorkomen in fig. 4.6b bij 120 K en 170 K zijn verbonden met het uitgloeien van trap II defecten, terwijl het verloop van de curve in het temperatuurinterval 190 K - 280 K dient toegeschreven te worden aan het uitgloeien van trap III defecten.

In de literatuur wordt er geen éénduidige verklaring gegeven voor de defecten die uitgloeien in trap II. Meerdere mogelijkheden werden gesuggereerd voor het trap II-mechanisme [BEU70], zoals b.v. de herschikking en groei van interstitiële clusters, interacties tussen interstitiëlen en onzuiverheden en de herschikking van dislocaties. Uit onze metingen is het niet mogelijk om af te leiden welk mechanisme precies verantwoordelijk is voor de waargenomen effecten in de positronparameters. We kunnen enkel vaststellen dat de PA-karakteristieken beïnvloed worden door het uitgloeien van trap II-defecten en dat er een bepaalde substructuur in trap II kan waargenomen worden.

In de literatuur werd tevens vastgesteld dat na zware vervorming in Ag, hersteltrap III niet uit één enkel geactiveerd proces bestaat [DAW65]. Dit betekent dat het trap III herstel vrij ingewikkeld kan zijn. Uit onze dopplerverbreedingsmetingen blijkt inderdaad dat de hersteltrap in fig. 4.6b tussen 170 K en 270 K ingewikkeld is. Levensduurmetingen kunnen bijkomende informatie opleveren omtrent de optredende uitgloeimechanismen.

In fig. 4.7 worden de resultaten voorgesteld van de dopplerverbreedingsmetingen in zilver vervormd bij kamertemperatuur tot een diktereductie van 30 %. Onmiddellijk na de vervorming werd de S-parameter gemeten bij temperaturen tussen 80 K en 300 K (curve a - b - c in fig. 4.7). Wanneer dit gedeelte van de curve vergeleken wordt met de resultaten uit fig. 4.4 en 4.5, blijkt dat het temperatuurgedrag identiek is. Vervolgens werden de Ag-monsters isochroon uitgegloeid boven kamertemperatuur tot 680 K (curve c - d), en opnieuw afgekoeld tot 80 K (curve d - e). Het blijkt dat het ver-



**Figuur 4.7** : S-parameter als een functie van de uitloeitemperatuur voor Ag vervormd bij 300 K tot een diktereductie van 30 %. Het gedeelte a - b - c van de curve werd opgemeten onmiddellijk na de vervorming en stelt de temperatuurafhankelijkheid voor wanneer hoofdzakelijk dislocaties aanwezig zijn. De volle lijn door de meetpunten is een visuele aanpassing aan de meetresultaten. Het gedeelte d - e van de curve stelt het effect van de thermische expansie voor.

loop van de S-parameter in volledig uitgegloeid Ag (curve d - e) volledig samenvalt met de curven die opgemeten werden in het zilver vervormd bij 77 K.

Er werd tevens vastgesteld dat de hersteltrap voor dislocaties in fig. 4.7 bij hogere temperaturen plaatsvindt (tussen 400 K en 500 K) en dat de helling niet zo steil is als bij de lage-temperatuur vervormde meetmonsters. Wanneer deze resultaten bovendien vergeleken werden met de resultaten van Linderoth en Hidalgo [LIN87], die hun vervorming hebben uitgevoerd bij kamertemperatuur tot een diktereductie van 8 %, blijkt dat de temperatuur waar de dislocaties uitgloeien bij hen nog hoger is (boven 500 K) dan bij onze metingen. Hiermee wordt nogmaals aangetoond dat de temperatuur waar rekristallisatie optreedt, afhankelijk is van de graad van vervorming en ook van de temperatuur waarbij de vervorming optreedt.

---

# POSITRONANNIHILATIEMETINGEN IN BISMUTH

## 5.1 Inleiding

De direkte aanleiding tot het uitvoeren van PA-metingen in bismuth waren de resultaten van Segers en medewerkers [SEG78, SEG77] die zij bekomen hebben bij evenwichtsmetingen in Bi. Zij voerden dopplerverbreedingsmetingen uit in het temperatuurinterval tussen 80 K en 530 K, en besloten dat er geen invang van positronen in thermisch gegeneerde vacatures kon waargenomen worden. Het leek nuttig deze evenwichtsmetingen te herhalen, maar ditmaal tot 580 K, dit is tot boven het smeltpunt van Bi ( $T_m = 544.4$  K). Uit de literatuur was immers bekend dat Bi zich abnormaal gedraagt bij temperaturen vlak beneden het smeltpunt [SZY80, OTA75].

Verder leek het interessant om na te gaan of invang van positronen kon waargenomen worden in andere defecten dan vacatures in thermisch evenwicht. Hiertoe werden PA-metingen uitgevoerd in bismuth vervormd bij 77 K en bij kamertemperatuur en in elektronenbestraald bismuth.

Wegens zijn semi-metaalkarakter (zie 5.2) bezit Bi een groot aantal uitzonderlijke eigenschappen. Dit element heeft daarom sinds lang zeer veel aandacht gekregen vanwege de vaste stof fysi- ci. Vermelden we hier slechts het SHUBNIKOV - de HAAS effect [SHU30, BRO69], het de HAAS - Van ALPHEN effect [HAA30, HAA33] en cyclotron resonantie [GAL55, DEX55], welke alle voor het eerst in Bi waargenomen werden, en zich later ontwikkelden tot standaard meettechnieken. Een goed historisch overzicht van deze en andere uitgevoerde experimenten in Bi werd gegeven door Noothoven Van Goor [NOO71].

Alhoewel het reeds vrij vroeg bekend was dat puntdefecten een groot effect hebben op de eigenschappen van Bi [THO36], is men zich pas vrij laat gaan interesseren aan intrinsieke en extrinsieke defecten in Bi. Op het ogenblik dat ons onderzoek in Bi een aanvang nam, bestonden er wel een aantal artikels over de invloed van onzuiverheden in bismuth (zie b.v. [NOO71]), maar slechts weinig artikels betreffende intrinsieke defecten in bismuth (zie 5.2.3.2). Deze artikels hadden uitsluitend betrekking op metingen die uitgevoerd werden in afgeschrikt of bestraald Bi, zodat er voor zover bekend nog geen systematische studie was uitgevoerd in plastisch vervormd Bi. Alle studies werden ook uitgevoerd met andere technieken dan de PA-spectroscopie. De weinige PA-metingen die bekend zijn in Bi, dateren hoofdzakelijk uit de periode dat de PA-techniek nog in zijn kinderschoenen stond en nog niet aangewend werd voor defectstudies. Het ging voornamelijk om hoekcorrelatiemetingen [KEN64, KUS67, MOG69, ROZ71, SZU74] die tot doel hadden de elektronenstructuur van Bi te onderzoeken.

In 1974 publiceerden Jackman en medewerkers [JAC74] hun resultaten van PA-dopplerverbreedingsmetingen in een groot aantal materialen, waaronder Bi. Zij merkten op dat er een verschil was waar te nemen in de lijnvormparameter van zuiver Bi en Bi vervormd bij kamertemperatuur, maar besteedden daar verder geen aandacht meer aan.

Het leek ons daarom interessant om een meer systematische studie van defecten in bismuth uit te voeren met behulp van de PA-meettechniek. Vooraleer echter de resultaten van deze metingen te beschrijven, zal in de volgende paragraaf eerst dieper ingegaan worden op de karakteristieken van het element bismuth.

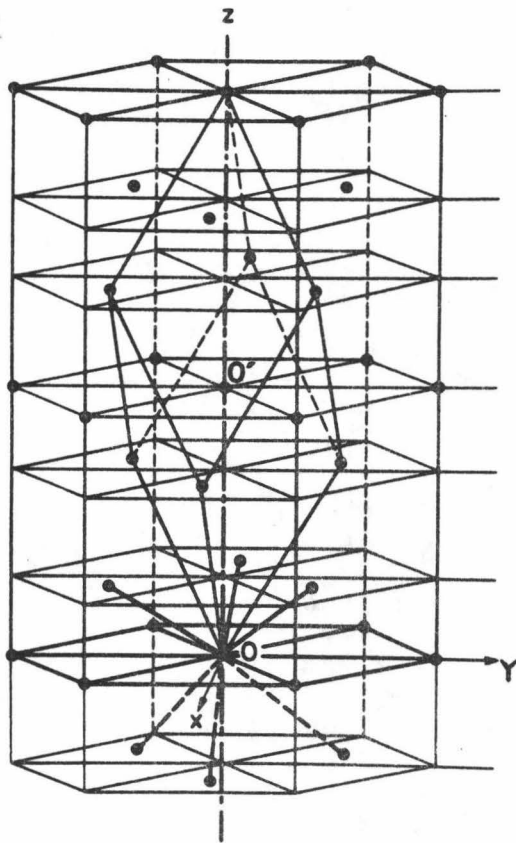
## 5.2 Eigenschappen van bismuth

### 5.2.1 Kristalstructuur

Het bismuthkristal bezit, net als de overige semi-metalen van groep V (Sb, As) een trigonale (of rhomboëdrische) structuur [NOR77]. Elke eenheidscel bevat 2 atomen. Deze structuur kan eenvoudig beschreven worden door uit te gaan van een vlakkegecenterde kubusstructuur (k.v.g.) en daarop twee verschillende – doch kleine – vervormingen uit te oefenen:

- men trekt de kubische cel uit volgens een diagonaal, zodat men een rhomboëder bekomt. Deze diagonaal correspondeert met de trigonale as van de rhomboëdrische structuur.
- men verplaatst t.o.v. elkaar de atoomvlakken die loodrecht op deze trigonale as staan. Zo verkrijgt men afwisselend atoomvlakken die "dicht" en "verwijderd" van elkaar liggen.

De meeste eigenschappen die karakteristiek zijn voor de semi-metalen zijn nauw verbonden met de kleine afwijkingen van deze kristalstructuur t.o.v. de kubische structuur [ABR62].



**Figuur 5.1 :** *Trigonale kristalstructuur van Bi (naar [GOF84b]).*

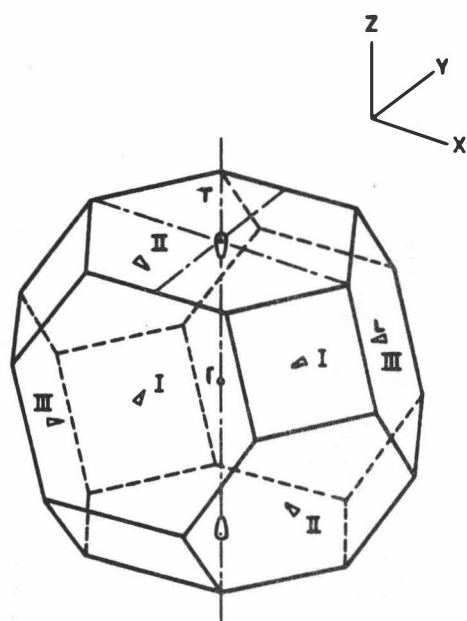
In fig. 5.1 wordt de kristalstructuur van bismuth voorgesteld. De as  $Oz$  is de trigonale as, en de as  $Ox$  is een tweetallige as in het vlak loodrecht op  $Oz$  (er bestaan 3 equivalente tweetallige assen). De as  $Oy$  staat loodrecht op de assen  $Ox$  en  $Oz$ .

### 5.2.2 Elektronenstructuur

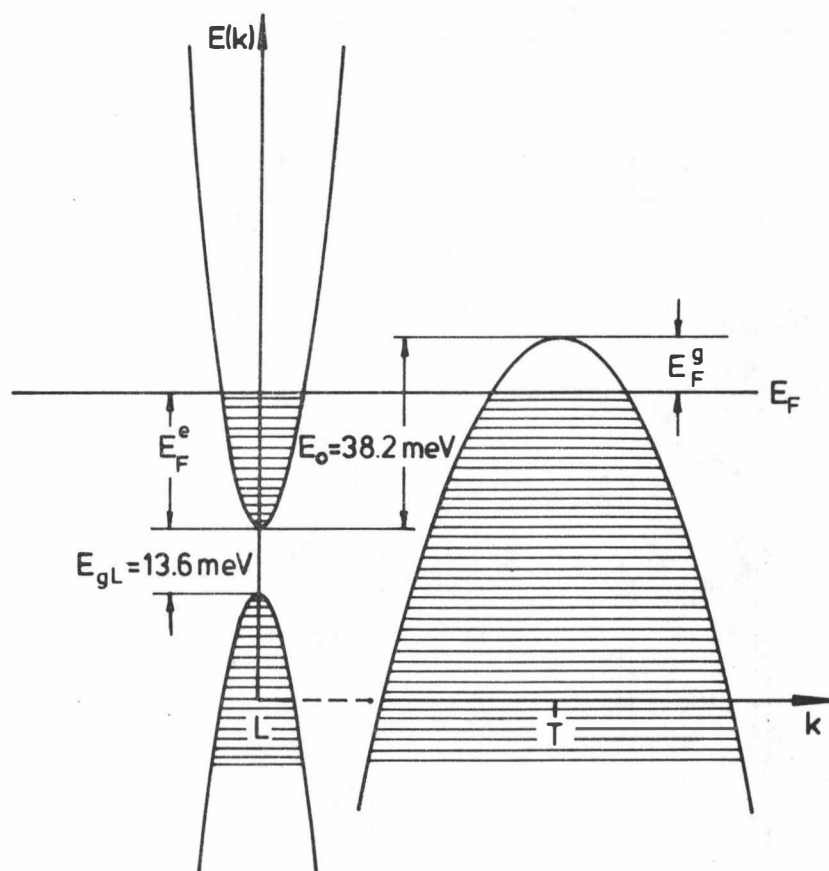
De elektronische eigenschappen van bismuth zijn het onderwerp geweest van talrijke publicaties (zie [EDE77] en de daarin vermelde referenties) en de bandenstructuur van Bi is momenteel vrij goed gekend. De eerste brillouinzone, zoals die voorgesteld wordt in fig. 5.2, is in benadering dezelfde als deze van een k.v.g.-rooster. De voornaamste afwijking wordt gevormd door een vermindering van de symmetrie van de punten L: de 6 vlakken die de L-punten bevatten zijn onregelmatig en worden pseudo-hexagonaal genoemd. De vlakken die de punten met trigonale symmetrie T bevatten, zijn normale zeshoeken.

Met 2 atomen per eenheidscel en 5 valentieëlektronen per atoom, zijn er voldoende valentieëlektronen van Bi ( $Xe 4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ ) aanwezig om de vijfde band volledig te vullen. In dat geval zou Bi een isolator of een halfgeleider zijn. De afwijking van de kristalstructuur van Bi van een kubische structuur is echter verbonden met een kleine overlapping van de vijfde en de zesde band aan de hoogsymmetrische punten L en T van de brillouinzone, zoals voorgesteld in fig. 5.3.





Figuur 5.2 : De eerste brillouinzone in bismuth. De zes halve ellipsoïden corresponderend met de elektronen-fermioppervlakken zijn aangeduid met I, II en III in het centrum van zes pseudo-hexagonale vlakken. De twee halve ellipsoïden die corresponderen met de gaten-fermioppervlakken bevinden zich bij de punten T.



Figuur 5.3 : Schematische voorstelling van de bandenstructuur van Bi in de nabijheid van het fermi-niveau ( $T = 4.2 \text{ K}$ ).

Tabel 5.1 : Enkele bandparameters in Bi ( $T = 4.2$  K).

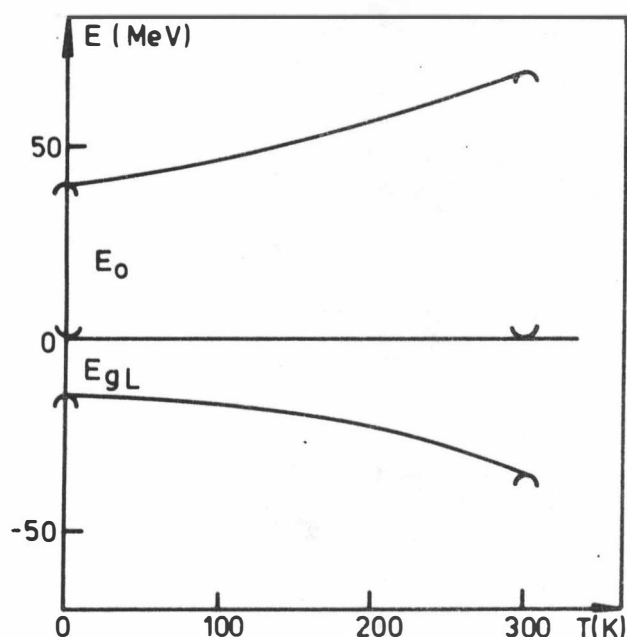
parameter	waarde	referentie
aantal ladingsdragers $n_e$	$(2.7 \pm 0.22) 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	[HAR69]
verboden energleband $E_{gL}$	$(13.6 \pm 0.5) \text{ meV}$	[VEC74]
elektron-fermiënergie $E_F^e$	$(27.2 \pm 1.5) \text{ meV}$	[HER79]
gaten-fermiënergie $E_F^g$	$(11.0 \pm 0.6) \text{ meV}$	[HER79]

Deze overlapping heeft tot gevolg dat er zich een klein aantal elektronen ( $n_e \cong 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) in de zesde band (conductieband) bevinden en dat er zich een gelijk aantal gaten in de vijfde band (valentieband) bevinden. Deze gelijktijdige aanwezigheid van vrije elektronen en gaten is de oorzaak van de typische semi-metaaleigenschappen van Bi. Op fig. 5.3 kan men tevens opmerken dat de verboden energleband zeer smal is ( $E_{gL} \cong 13.6 \text{ meV}$ ). In tabel 5.1 worden enkele bandparameters in blsmuth samengevat.

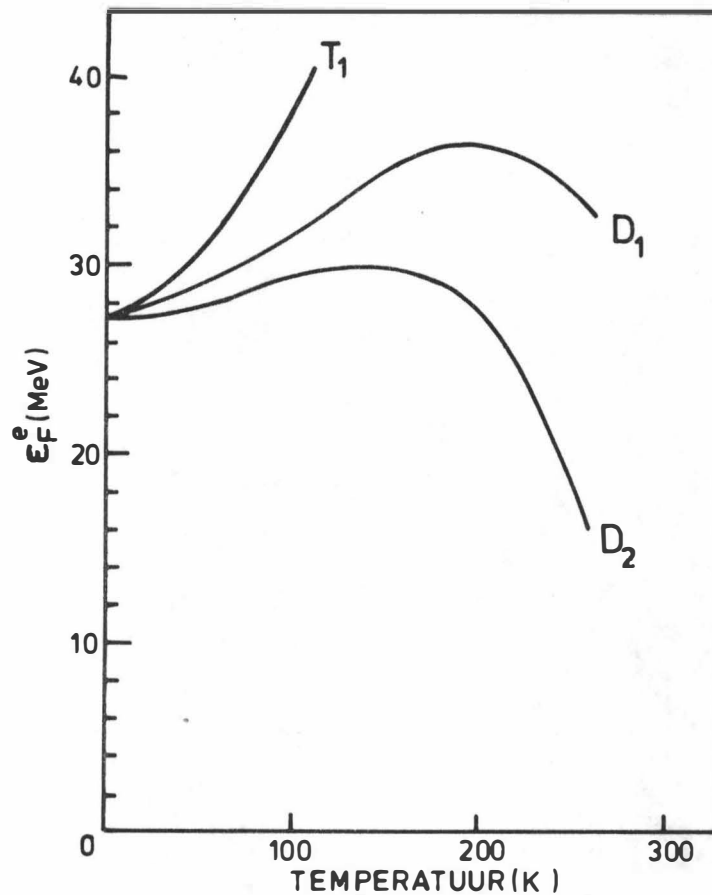
De bandenstructuur die schematisch voorgesteld werd in fig. 5.3 is enkel geldig voor lage temperaturen ( $T = 4.2 \text{ K}$ ). De waarden in tabel 5.1 voor de bandparameters zijn eveneens opgegeven bij deze lage temperaturen.

Vecchi en Dresselhaus [VEC74] en Ivanov en Levitskiy [IVA67] hebben de variatie met de temperatuur van de parameters  $E_{gL}$  en  $E_0$  onderzocht in het temperatuurgebied beneden 300 K. Deze temperatuurafhankelijkheid wordt weergegeven in fig. 5.4.

In het kader van de verderop beschreven resultaten zou het echter zeer interessant zijn te weten welke de temperatuurafhankelijkheid van de fermiënergie  $E_F^e$  is. De berekening van deze elek-



Figuur 5.4 : Temperatuurafhankelijkheid van  $E_{gL}$  [VEC74] en  $E_0$  [IVA67] in bismuth.



**Figuur 5.5** : Elektron-fermiënergie in Bi in functie van de temperatuur. De lijnen  $D_1$  en  $D_2$  stellen resultaten voor bekomen met de z.g. "density methode" [MIK81], terwijl de lijn  $T_1$  de resultaten voorstelt volgens de z.g. "thermopower methode" [HER79].

tron-fermiënergie bij hogere temperaturen dan 77 K, is echter verre van eenvoudig en in de literatuur bestaat er tot op heden geen overeenstemming rond het temperatuurverloop van deze parameter. Afhankelijk van de gebruikte methode vindt men in het ene geval dat de elektron-fermiënergie monotoon stijgt met stijgende temperatuur ("Thermopower methode" [HER79]) en in het andere geval dat de elektron-fermiënergie stijgt met stijgende temperatuur beneden ca. 200 K, maar een sterk dalend verloop kent voor temperaturen boven 200 K ("Density methode" [MIK81, MIK86]). De resultaten van deze auteurs worden weergegeven in fig. 5.5.

### 5.2.3 Invloed van defecten op de elektronenstructuur

Het semi-metaalkarakter van Bi maakt dit materiaal zeer gevoelig voor de aanwezigheid van defecten. In een metaal, waar het aantal ladingsdragers zeer groot is (van de orde  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ), is dit aantal nauwelijks afhankelijk van de aanwezigheid van doperingsonzulverheden. In bismuth, waar

slechts een kleine concentratie ladingsdragers aanwezig zijn ( $\approx 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), kan een kleine concentratie doperingsonzulverheden een grote invloed hebben op de eigenschappen van Bi.

### 5.2.3.1 Invloed van onzuiverheden in Bi

De atomen die het meest gebruikt worden als doperingsonzulverheid in bismuth zijn antimoon [ROS87 en vermelde referenties], tin [HER83 en vermelde referenties] en telluur [BIT78b en vermelde referenties].

Telluur en tin gedragen zich respectievelijk als donor en acceptor van elektronen. Experimenten [NOO71] hebben aangetoond dat door dopering met deze elementen de bandenstructuur van Bi ongewijzigd blijft, maar het aantal ladingsdragers en bijgevolg ook het fermivniveau wel verandert. Een Te-onzuiverheid doet het fermivniveau stijgen, terwijl een Sn-onzuiverheid het fermivniveau doet dalen.

Antimoon daarentegen is een neutrale onzuiverheid in Bi, daar het dezelfde valentie bezit als Bi. Door Bi te doperen met Sb-atomen zullen de energieniveaus bij de T-punten van de Brillouinzone dalen t.o.v. de L-punten en op deze manier de overlapping van de conductie- en valentieband verminderen (zie b.v. [LER68]). Zo bekomt men een vermindering – in gelijke aantallen – van de aanwezige elektronen en gaten in de nabijheid van het fermivniveau. Antimoon vormt met bismuth een legering in alle verhoudingen [SHU69]. Het is bekend dat voor legeringen  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  waarbij  $x \approx 0.65$  de bandenoverlap verdwijnt en het materiaal een halfgeleider wordt [LAN70].

### 5.2.3.2 Invloed van intrinsieke defecten in Bi

In tegenstelling tot de onzuiverheden, is de invloed van intrinsieke defecten op de eigenschappen van Bi nog niet zo goed gekend.

Na neutronenbestraling van Bi bij lage temperatuur ( $T = 4.2 \text{ K}$ ) rapporteerde Blewitt [BLE62] een verhoging van de restweerstand. Een zelfde resultaat bekwamen Meyer en Rinderer [MEY76] na bestraling van Bi met hoogenergetische alpha-deeltjes bij lage temperatuur.

In 1974 meldden Jackman en medewerkers [JAC74] dat er een verschil waar te nemen was in de PA-lijnvormparameter van zuiver Bi en Bi vervormd bij kamertemperatuur.

De eerste gedetailleerde studie van intrinsieke defecten in Bi werd – voorzover bekend – uitgevoerd in 1972 door Saunders en Sümengen [SAU72, SAU72b]. Door metingen van de magnetoresistiviteit en de thermospanning na afschrikking van Bi in vloeibare stikstof, hebben zij aangetoond dat de geïntroduceerde defecten (waarvan ze veronderstelden dat het vacature-achtige defecten waren) acceptors waren. Na afschrikking was er immers een grotere concentratietoename van

gaten dan van elektronen. Door het afschrikken werd er tevens een toename in de overlapping tussen conductie- en valentieband vastgesteld.

Door Quelard [QUE74, QUE75, QUE77, QUE78] en Quelard en medewerkers [QUE76, QUE78b, QUE78c] werden restweerstandsmetingen en halleffectmetingen uitgevoerd na elektro- en neutronenbestraling van Bi bij lage temperaturen. Zij besloten o.a. dat de geïntroduceerde defecten elektrisch actief waren en dat elk geïntroduceerd defect een gemiddelde lading aanbracht van 0.3 donoren. Door lage temperatuurbestralingen worden er vnl. frenkelparen gecreëerd, maar ook enkele geïsoleerde puntdefecten en defectagglomeraten ("clusters").

Bittar [BIT78b] en Bittar en Lesueur [BIT78] hebben restweerstandsmetingen uitgevoerd aan afgeschikt Bi en bevestigden de resultaten van Saunders en Sümengen [SAU72]: de defecten bekomen door afschikking van Bi zijn elektrisch actief en gedragen zich als elektronacceptoren.

In enkele recente doctoraatstheses tenslotte, werden de bevindingen van Quelard en medewerkers [QUE78c] bevestigd. Weck [WEC83] bestudeerde wijzigingen van het fermioppervlak in Bi, na lage temperatuurbestraling ( $T = 4.6$  K) met snelle neutronen. Hij besloot dat de defecten gecreëerd door neutronenbestraling het fermi-niveau deden stijgen en zich dus als elektrondonoren gedroegen.

Le Goff [GOF84b] kwam tot een analoge conclusie na elektronenbestraling van Bi bij lage temperatuur.

## 5.3 Evenwichtsmetingen in 6N zuiver Bi

### 5.3.1 Experimentele bijzonderheden

In een eerste reeks metingen was het de bedoeling om de dopplerverbreedingsparameter te bepalen van zeer zuiver bismuth bij temperaturen variërend tussen 80 K en 580 K. De gebruikte monsters waren 6N (99.9999 % zuiver) polykristallijn bismuth afkomstig van Koch & Light. Nadat ze op maat gesneden waren (afmetingen ca.  $5 \times 7 \times 1.5$  mm), werden ze chemisch geëetst in een oplossing van azijnzuur, salpeterzuur en water (in de verhoudingen 6:6:1) en goed gespoeld in achtereenvolgens verdund HCl, water en alcohol.

Voor deze metingen werd een druppel  $^{22}\text{NaCl}$  in waterige oplossing rechtstreeks op de meetmonsters afgezet. Het geheel werd in een aluminiumhouder gemonteerd en als dusdanig in een stikstofgascryostaat geplaatst. Vooral eer de eigenlijke metingen gestart werden, werd het geheel van Al-houder, Bi-monsters en bron opgewarmd tot boven het smeltpunt. Hiermee werd vermeden

dat er zich grote wijzigingen in de telkadans zouden voordoen, veroorzaakt door wijzigingen in de vorm van de monsters, wanneer deze voor het eerst smolten.

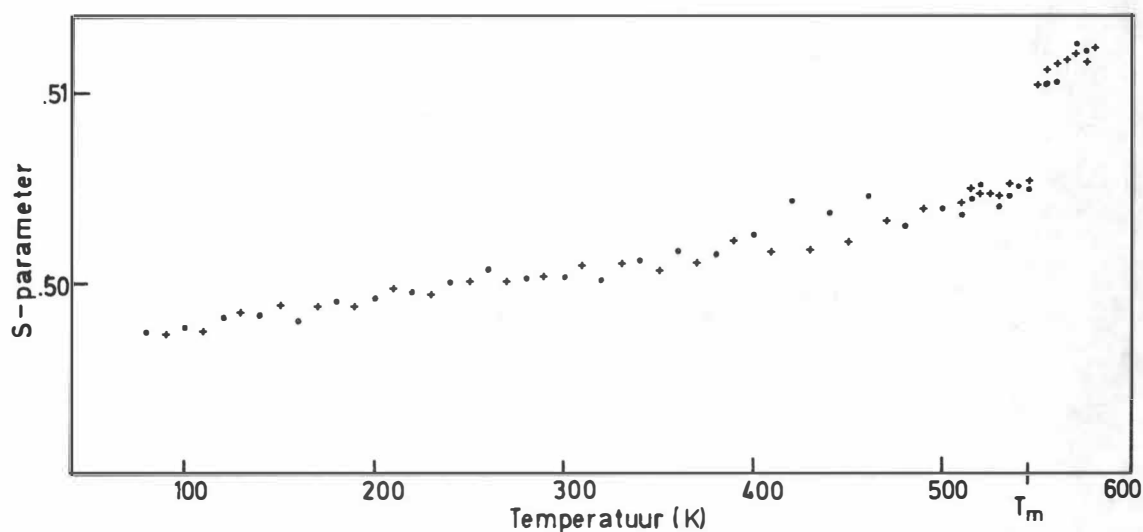
Het annihilatiespectrum werd opgemeten met de  $81 \text{ cm}^3$  Ortec HP-Ge detector en opgeslagen in een Canberra C40 veelkanaalspulshoogteanalysator. De energieijking bedroeg  $0.049 \text{ keV}$  per kanaal en de resolutie bedroeg  $1.22 \text{ keV}$  op de  $514 \text{ keV}$  gammalijn van  $^{85}\text{Sr}$ . De integrale telkadans bedroeg  $6800 \text{ tellen/seconde}$  en bij een meettijd van  $1 \text{ uur}$  bedroeg de totale inhoud van de  $511 \text{ keV}$  annihilatielijn ongeveer  $3 \cdot 10^6$  tellen.

### 5.3.2 Resultaten en bespreking

De S-parameter werd opgemeten als functie van de temperatuur tussen  $80 \text{ K}$  en  $580 \text{ K}$ . Tussen  $80 \text{ K}$  en  $500 \text{ K}$  bedroegen de tussenstappen telkens  $20 \text{ K}$ , terwijl tussen  $510 \text{ K}$  en  $580 \text{ K}$  de metingen uitgevoerd werden in tussenstappen van  $5 \text{ K}$ . De meettijd bedroeg  $1 \text{ uur}$ . De resultaten van deze meting worden voorgesteld in fig. 5.6, waarbij de punten een meting voorstellen bij stijgende temperaturen, terwijl elk kruis een meting voorstelt bij dalende temperaturen.

Uit de figuur volgt dat er in het gebied beneden het smeltpunt geen invang kan waargenomen worden van positronen in thermische vacatures. De lineaire stijging van de S-parameter met de temperatuur is enkel toe te schrijven aan de invloed van de thermische expansie. De vaststelling dat er beneden het smeltpunt geen positroneninvang in vacatures waargenomen wordt, bevestigt de vroegere PA-metingen van Segers en medewerker [SEG78] en van Szymanski en medewerkers [SZY80].

Tot op heden werd nog geen afdoende verklaring gevonden voor dit experimenteel gedrag. Het is bekend dat de PA-techniek haar maximale gevoeligheid voor het detecteren van vacatures bereikt in het concentratiegebied  $0.1 \text{ ppm} - 100 \text{ ppm}$  (zie fig. 2.6). Indien dus de monovacaturecon-



Figuur 5.6 : S-parameter als functie van de temperatuur voor  $6N \text{ Bi}$  in thermisch evenwicht.

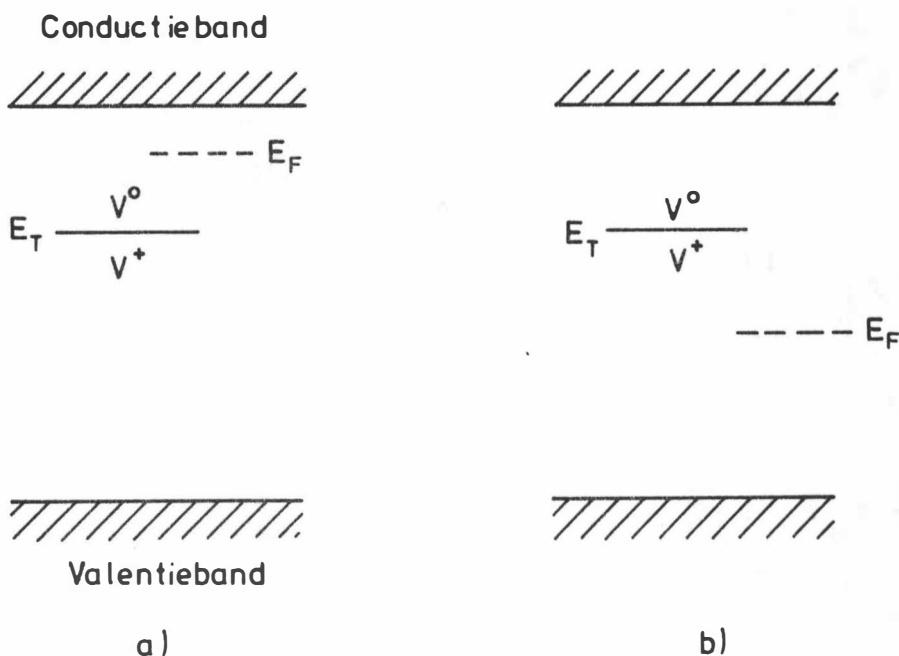
centrale niet voldoende groot zou zijn, zou de afwezigheid van het effect van positroneninvang daaraan kunnen toegeschreven worden. Uit dilatatiemetingen uitgevoerd door Matsuno [MAT77] volgt echter dat de monovacatureconcentratie bij het smeltpunt 617 ppm bedraagt, zodat de oorzaak voor de afwezigheid van positroneninvang elders moet gezocht worden.

Door Seeger [SEE73] werd gesuggereerd dat de afwezigheid van positroneninvang in vacatures in Bi zou te wijten zijn aan het feit dat Bi een semi-metaal is met veel minder dan één conductieëlektron per atoom. Volgens hem zou hierdoor de bindingsenergie van positronen in monovacatures en zelfs kleine vacatureagglomeraten te klein zijn om positroneninvang in deze defecten te verwachten. Voor zover bekend, bestaan er echter geen gedetailleerde potentiaalberekeningen waaruit zou blijken dat de potentiaalput van een monovacature (of vacatureagglomeraat) in Bi zodanig is dat er geen gebonden toestand van het positron in de monovacature kan gevormd worden. Bovendien zal uit onze verdere resultaten (zie 5.6 en 5.7) blijken dat er wel invang van positronen plaatsvindt in defecten geïntroduceerd door plastische vervorming en door elektronenbestraling bij 20 K. Aangezien de defecten die geïntroduceerd worden door elektronenbestraling voor een groot deel uit monovacatures bestaan, maakt dit de hypothese van Seeger [SEE73] onwaarschijnlijk.

Eenzelfde fenomeen doet zich voor in antimoon, dat net zoals bismuth een semi-metaal is. Seeger [SEE73] suggereert dat positroneninvang in vacatures in Sb ook niet kan optreden. Hij geeft hiervoor eenzelfde verklaring als voor Bi. Uit PA-metingen van Segers [SEG79] bleek dat er inderdaad geen positroneninvang in thermische vacatures kon waargenomen worden, maar dat er na elektronenbestraling van Sb bij lage temperatuur wel invang van positronen te zien was.

Het is niet zo eenvoudig te verklaren waarom in deze halfmetalen thermische vacatures niet zichtbaar zijn met de PA-techniek, terwijl vacatures of vacature-achtige defecten, gevormd door elektronenbestraling bij lage temperatuur, wel zichtbaar zijn met de PA-techniek. Volgens ons dient de verklaring gezocht te worden in het semi-metaalkarakter van Bi. Wegens de kleine ladingsdragersdichtheid ( $\approx 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) gedraagt Bi zich voor vele fysische eigenschappen als een halfgeleider.

Het is een bekend gegeven dat defecten in halfgeleiders een bepaalde ladingstoestand kunnen hebben. Ze kunnen zowel een positieve als een negatieve lading hebben. Afhankelijk van de positie van het ferminiveau, bestaan er zo verschillende ladingstoestanden per defect. Voor een groot aantal type defecten kunnen de corresponderende energieniveaus bepaald worden via b.v. EPR ("Electron Paramagnetic Resonance") of DLTS ("Deep Level Transient Spectroscopy") metingen (zie b.v. [BOU83]). De positie van het ferminiveau kan afhankelijk zijn van de temperatuur of van de concentratie aan doperingsonzuiverheden. Een verandering in de positie van het ferminiveau brengt op zijn beurt een verandering in de ladingstoestand van het defect mee (zie fig. 5.7). Daar positronen geladen deeltjes zijn, kan er verwacht worden dat de annihilatiekarakteristieken van positronen in halfgeleiders beïnvloed worden door de ladingen van de defecten. Het waren Fuhs en medewerkers [FUH80] die aangetoond hebben dat positronen enkel neutrale of negatief geladen defecten "zien",



**Figuur 5.7 :** Schematisch voorbeeld van de invloed van de positie van het fermiveau op de ladingstoestand van een bepaald defect.  $E_T$  is het energieniveau geassocieerd met een bepaald defect. Indien het fermiveau dicht bij de conductieband ligt, zal het defect in neutrale ladingstoestand zijn (fig. a). Indien het fermiveau dicht bij de valentieband ligt, zal het defect in positieve ladingstoestand zijn (fig. b).

en dat positief geladen defecten niet “zichtbaar” zijn met de PA-techniek. Verder is ook bekend dat de invang van positronen in geladen defecten sterk temperatuurafhankelijk is, en dat – in tegenstelling tot metalen – experimentele resultaten kunnen verklaard worden in termen van een invangconstante die in waarde afneemt met toenemende temperatuur (zie b.v. [DAN76]).

Indien de hier beschreven eigenschappen van positroneninvang in halfgeleiders ook van toepassing zouden zijn in semi-metalen, zou de schijnbare discrepantie die bij PA-metingen in Bi (en ook Sb) opgemerkt wordt, kunnen verklaard worden op basis van de ladingstoestand van defecten in Bi. Zoals reeds vermeld werd in 5.2.3.2, zijn verschillende onderzoekers tot het besluit gekomen dat defecten die geïntroduceerd worden in Bi door afschrikking of door elektronenbestraling inderdaad een bepaalde ladingstoestand hebben. Het is daarom niet ondenkbaar dat vacatures in thermisch evenwicht ook een bepaalde ladingstoestand zouden hebben. Indien de vacatures in het temperatuurgebied waar ze in thermisch evenwicht aanwezig zijn (dit is vanaf 325 K) een positieve lading zouden hebben, zou dit de afwezigheid van positroneninvang kunnen verklaren. Het feit dat niet-evenwichtsvacatures, zoals ze b.v. bekomen worden door elektronenbestraling, wel zichtbaar zijn voor positronen, zou dan betekenen dat de vacatures in dat temperatuurgebied (dat lager ligt



dan het temperatuurgebied waar thermische vacatures voorkomen) een neutrale of negatieve lading hebben. Dit zou impliceren dat het ferminiveau daalt wanneer de temperatuur stijgt, hetgeen een bevestiging zou zijn voor de "density methode" bij het beschrijven van de fermiënergie als functie van de temperatuur (zie 5.2.2).

Verder theoretisch en experimenteel onderzoek zal nodig zijn om de hier geformuleerde hypothese te bevestigen.

Uit vroegere metingen was het bekend [OTA75, SZY80] dat bismuth zich abnormaal gedraagt bij temperaturen vlak beneden het smeltpunt. Szymanski en medewerkers vonden een vermindering van 5 % in de piektelkaders bij hoekcorrelatiemetingen in Bi vlakbij het smeltpunt. Zij schreven dit gedrag toe aan twee op het zelfde ogenblik plaatsgrijpende effecten, namelijk: een vermindering van het specifieke volume van Bi tijdens het smelten, en wijzigingen in de elektronische structuur van de vaste stof juist beneden het smeltpunt. Laatstgenoemd effect werd nl. door Otake en medewerkers [OTA75] vastgesteld bij het uitvoeren van restweerstandsmetingen in Bi.

Uit fig. 5.6 blijkt dat er zich beneden het smeltpunt van Bi geen uitgesproken wijzigingen in het verloop van de dopplerverbreidingsparameter voordoen. Dit is dus in tegenstelling tot de experimentele resultaten van Szymanski en medewerkers [SZY80].

Wanneer de temperatuur boven het smeltpunt stijgt, wordt er een sprongsgewijze verhoging van de S-parameter vastgesteld. Een analoog gedrag werd vastgesteld bij hoekcorrelatiemetingen uitgevoerd door Kusmiss en Stewart [KUS67] en Mogensen en Trumpy [MOG69]. Deze auteurs rangschikten de door hen onderzochte materialen in 3 groepen, afhankelijk van het gedrag van de PA-hoekcorrelatieparameters rond het smeltpunt:

- I: Materialen waarvoor er een wijziging in de hoekcorrelatieparameters optrad tijdens het smelten.
- II: Materialen waarvoor er een wijziging in de hoekcorrelatieparameters optrad beneden het smeltpunt en geen verdere wijziging tijdens het smelten.
- III: Materialen waarvoor er geen wijziging in de hoekcorrelatieparameters optrad voor of tijdens het smelten.

Bismuth werd door hen in groep I gerangschikt en dit wordt bevestigd door onze resultaten. De wijzigingen in de PA-parameters worden veroorzaakt door de introductie van vacature-achtige defecten gedurende het smelten van Bi [TRI75, SZY80].

## 5.4 Evenwichtsmetingen in Bi met kleinere zuiverheid dan 6N

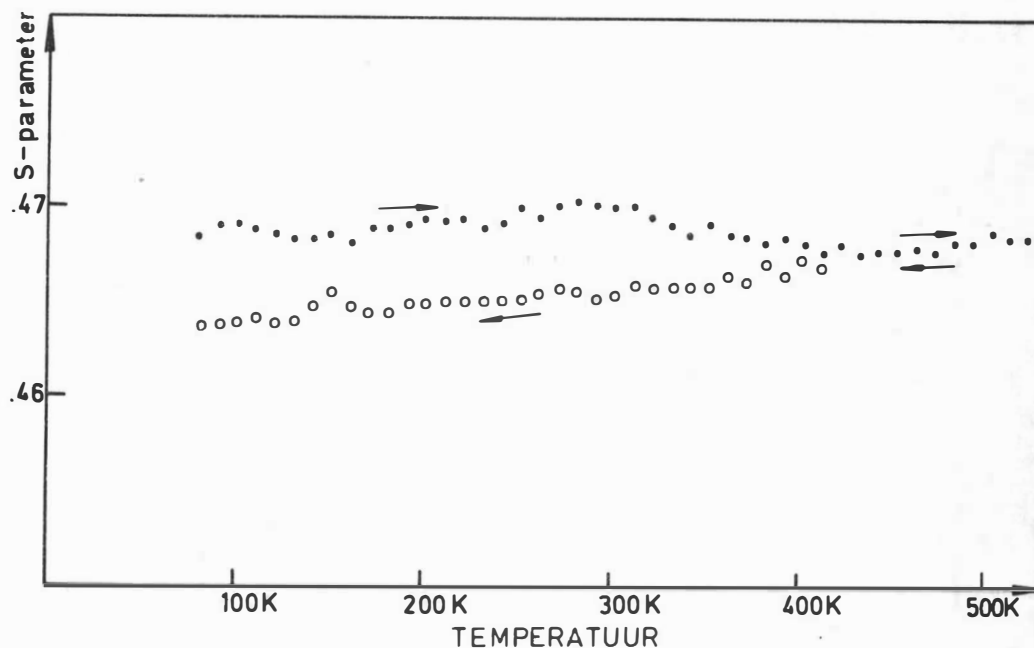
### 5.4.1 Experimentele bijzonderheden

Teneinde na te gaan of de zuiverheid van de Bi meetmonsters een invloed had op de PA-karakteristieken in thermisch evenwicht, werden dopplerverbreedingsmetingen uitgevoerd in bismuth van verschillende afkomst en zuiverheid. De gebruikte monsters waren alle polykristallijn en hadden respectievelijk een zuiverheid van 4N (N.V. Sldech), 4N5 (Highways Int.), 5N5 (MRC) en 6N (Koch & Light). Nadat ze op maat gesneden werden, werden ze chemisch geëtsd volgens het recept beschreven in 5.3.1. Verder werden de meetmonsters niet behandeld – en dus ook niet uitgeglouwd – vooraleer de metingen gestart werden. Als positronenbron werd  $^{22}\text{NaCl}$  in waterige oplossing afgezet op een Ni dragerfolie met dikte  $2.8 \mu\text{m}$ . De bronsterkte was ca.  $1.85 \cdot 10^6 \text{ Bq}$  ( $50 \mu\text{Ci}$ ). Het geheel van monsters en bron werd in een stikstofgascryostaat geplaatst. Het annihilatiespectrum werd opgemeten met de  $81 \text{ cm}^3$  Ortec HP-Ge detector en opgeslagen in een Canberra C40 veelkanaals-pulshoogteanalysator. De energielekking was  $0.049 \text{ keV/kanaal}$  en de resolutie bedroeg  $1.25 \text{ keV}$  op de  $514 \text{ keV}$  gammalijn van  $^{85}\text{Sr}$ . De integrale telkadans bedroeg  $8200 \text{ tellen/seconde}$  en bij een meettijd van 1 uur bedroeg de totale inhoud van de  $511 \text{ keV}$  annihilatielijn ongeveer  $4 \cdot 10^6$  tellen.

### 5.4.2 Resultaten en bespreking

Voor alle meetmonsters werd de S-lijnvormparameter opgemeten als functie van de temperatuur tussen  $80 \text{ K}$  en  $520 \text{ K}$ , met tussenstappen van  $10 \text{ K}$ . In fig. 5.8 worden de resultaten van één van deze metingen voorgesteld. Voor alle gebruikte meetmonsters werd een zelfde verloop van de S-parameter bekomen. De volle punten stellen metingen voor bij toenemende temperaturen tussen  $80 \text{ K}$  en  $520 \text{ K}$ , terwijl de open punten metingen voorstellen bij dalende temperatuur. Uit de figuur volgt dat wanneer het bismuth voor het eerst opgewarmd wordt, de S-parameter tussen  $80 \text{ K}$  en  $350 \text{ K}$  een quasi lineair stijgend verloop kent, vervolgens tussen  $350 \text{ K}$  en  $400 \text{ K}$  afneemt en vanaf dan opnieuw een lineair stijgend verloop kent. Zodra de Bi monsters éénmaal uitgeglouwd zijn, is het verloop van de S-parameter analoog als beschreven werd in 5.3 voor 6N Bi. Er blijkt dus m.a.w. dat voor de Bi specimen die hier gebruikt werden, er geen invloed is van de zuiverheidsgraad op het verloop van de PA-parameter als functie van de temperatuur.

Uit het verloop van de S-parameter als functie van de temperatuur blijkt verder dat er zich een bepaald effect voordoet, wanneer het Bi voor de eerste maal opgewarmd wordt. De afname van de S-parameter tussen  $350 \text{ K}$  en  $400 \text{ K}$  laat veronderstellen dat in dat temperatuurinterval een bepaalde defectstructuur uitgloeit, waarbij onmiddellijk aan dislocaties gedacht wordt. Zeer waarschijnlijk bevatten niet-uitgegloude Bi meetmonsters een groot aantal dislocaties tengevolge van de vooraf-



Figuur 5.8 : S-parameter als functie van de temperatuur in niet-uitgegloeid Bi.

gaande mechanische behandeling. PA-metingen in plastisch vervormd Bi (zie 5.5) zullen daar echter volledig uitsluitel kunnen over geven.

## 5.5 Metingen in bismuth vervormd bij kamertemperatuur

### 5.5.1 Experimentele bijzonderheden

PA-dopplerverbreedingsmetingen werden uitgevoerd in Bi dat plastisch vervormd werd bij kamertemperatuur. De gebruikte monsters waren 4N polykristallijn Bi afkomstig van Sidech N.V., en werden voor de metingen chemisch geëet (zie 5.3.1). De meetmonsters werden bij kamertemperatuur vervormd onder een hydraulische pers tot een diktereductie van 30 %. De positronenbron bestond uit  $1.85 \cdot 10^6$  Bq ( $50 \mu\text{Ci}$ )  $^{22}\text{NaCl}$  afgezet op een Ni folie met dikte  $2.8 \mu\text{m}$ . Het geheel van monsters en bron werd in een stikstofgascryostaat geplaatst. De gebruikte detector was een  $81 \text{ cm}^3$  Ortec HP-Ge detector. De energieijking van de Canberra C40 veelkanaalspulshoogteanalysator was  $0.049 \text{ keV/kanaal}$  en de resolutie bedroeg  $1.25 \text{ keV}$  op de  $514 \text{ keV}$  gammalijn van  $^{85}\text{Sr}$ . De integrale telkadans bedroeg  $8200$  tellen/seconde en bij een meettijd van 1 uur bedroeg de totale inhoud van de  $511 \text{ keV}$  annihilatielijng ongeveer  $4 \cdot 10^6$  tellen.

Vervolgens werden er ook PA-levensduurmetingen uitgevoerd in Bi vervormd bij kamertemperatuur. Voor deze metingen werden 6N polykristallijne Bi monsters van Koch & Light aangewend. De monsters werden op een analoge wijze als hierboven beschreven, geëetst en vervormd. De positronenbron bestond nu uit  $1.66 \cdot 10^6$  Bq ( $45 \mu\text{Ci}$ )  $^{22}\text{NaCl}$  afgezet op een kaptonfolle van  $7.5 \mu\text{m}$  dik. De levensduurspectrometer was een snelle TPHC-coïncidentleketen met een tijdsresolutie van 225 ps. De tijdscalebratie van de Canberra C35 veelkanaalspulshoogteanalysator bedroeg 33.3 ps per kanaal. De analyse van het levensduurspectrum gebeurde over 200 kanalen.

### 5.5.2 Resultaten en bespreking

Na vervorming van het Bi werd de S-parameter opgemeten als functie van de temperatuur tussen 80 K en 520 K, met tussenstappen van 10 K. De resultaten waren analoog als beschreven in vorige paragraaf (zie fig. 5.8). De plastische vervorming had dus geen enkele invloed op de intensiteit van het waargenomen uitgloeieffect, noch op de temperatuur waar deze hersteltrap zich voordoet. Hierdoor wordt bijgevolg ook bevestigd dat de defecten die aanwezig waren in de Bi monsters van verschillende zuiverheidsgraad (zie 5.4), dezelfde zijn als de defecten die geïntroduceerd worden door plastische vervorming, waarvan we weten dat ze voornamelijk uit dislocaties bestaan. We mogen dan ook besluiten dat positroneninvang in dislocaties kan waargenomen worden en dat dislocaties in Bi uitgloeien in het temperatuurinterval 350 K - 400 K.

PA-levensduurmetingen werden uitgevoerd in vervormde Bi monsters. Een eerste levensduurmeting werd uitgevoerd bij kamertemperatuur, onmiddellijk na de vervorming van de Bi meetmonsters. Een tweede meting werd uitgevoerd nadat de Bi monsters uitgloeid werden gedurende 16 uur onder een vacuüm van  $10^{-4}$  Pa en bij een temperatuur van 500 K. Na het uitgloeien kon slechts één levensduur met een waarde van  $(234 \pm 2)$  ps uit de analyses bekomen worden. Deze waarde voor de levensduur in zuiver defectvrij bismuth wijkt lichtjes af van de waarde van  $(243 \pm 8)$  ps die Weisberg en Berko in 1967 gevonden hadden [WEI67], maar benadert vrij dicht de waarde van  $(238 \pm 2)$  ps die recent gepubliceerd werd door Corbel en medewerkers [COR86]. Het levensduurspectrum van de vervormde Bi monsters (vóór uitgloeien) kon geanalyseerd worden met 2 componenten.  $\tau_1$  heeft een waarde van  $(221 \pm 13)$  ps en is verbonden met de annihilatie van positronen in een vrije (niet-ingevangen) toestand.  $\tau_2$  heeft een waarde van  $(289 \pm 36)$  ps en een intensiteit  $I_2$  van 24.84 %.

Definiëren we nu de invangconstante  $\kappa$  als:

$$\kappa = \sigma C \quad (5.1)$$

met C de concentratie van het defect en  $\sigma$  de invangconstante per eenheid defectconcentratie.

Indien er slechts één soort defecten aanwezig is in het materiaal volgt uit het invangmodel (betrekkingen (2.12) en (2.13)) dat de invangconstante  $\kappa$  gegeven wordt door:

$$\kappa = \frac{I_2}{I_1} (\lambda_f - \lambda_2) \quad (5.2)$$

met  $I_1 = 1 - I_2$ ,  $\lambda_2 (= 1/\tau_2)$  de annihilatieconstante voor het defect en  $\lambda_f$  de annihilatieconstante voor de positronen die annihileren vanuit de vrije toestand. Verder geldt naar analogie met betrekking (2.6):

$$\lambda_1 = \lambda_f + \kappa \quad (5.3)$$

met  $\lambda_1 (= 1/\tau_1)$  de waargenomen annihilatieconstante van de kortste levensduurcomponent. Om nu na te gaan of het twee-toestandsinvangmodel in dit geval toepasbaar is, zal  $\lambda_f^{\text{calc}}$  berekend worden uit (5.2) en (5.3), en vergeleken worden met de experimentele waarde  $\lambda_f^{\text{exp}}$  voor de annihilatieconstante in het defectvrije kristalrooster.

Uit betrekkingen (5.2) en (5.3) kan afgeleid worden dat:

$$\lambda_f^{\text{calc}} = I_1 \lambda_1 + I_2 \lambda_2 \quad (5.4)$$

en uit de experimentele waarden voor de levensduren  $\tau_1 (= 221 \text{ ps})$  en  $\tau_2 (= 289 \text{ ps})$  en de intensiteiten  $I_1$  en  $I_2 (= 24.84 \%)$  bekommen we:

$$\lambda_f^{\text{calc}} = 4.2604 \cdot 10^{-3} \text{ ps}^{-1} \quad \text{of} \quad \tau_f^{\text{calc}} = 234.7 \text{ ps}$$

Daar er voor de levensduur  $\tau_f^{\text{exp}}$  in zuiver uitgeglod Bi een waarde van 234 ps gevonden werd, kan er besloten worden dat het twee-toestandsinvangmodel hier mag toegepast worden en er bijgevolg slechts één soort defecten aanwezig is in het vervormde bismuth.

## 5.6 Metingen in Bi vervormd onder vloeibare stikstof

### 5.6.1 Experimentele bijzonderheden

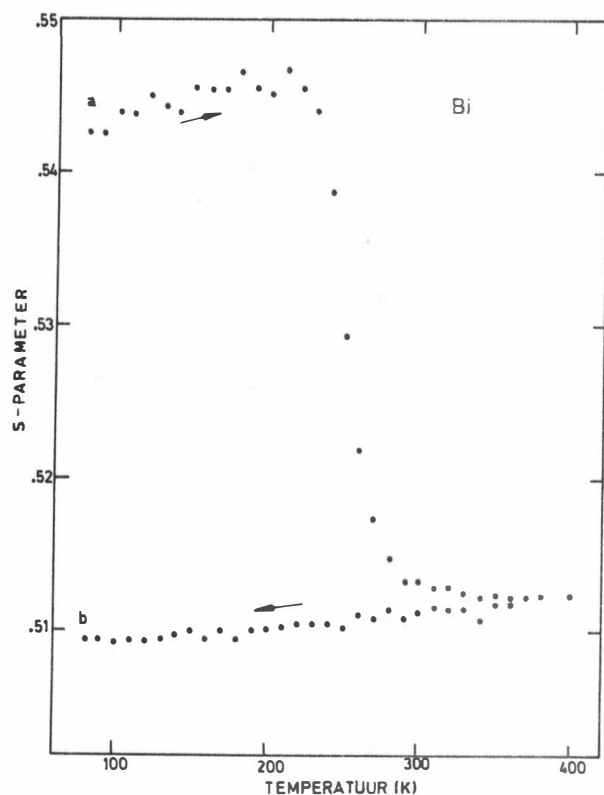
De monsters die gebruikt werden voor deze metingen waren 6N polykristallijn bismuth afkomstig van Koch & Light. Nadat ze chemisch geëtsd waren (zie 5.3.1) werden ze uitgeglod gedurende 16 uur onder een vacuüm van  $10^{-4} \text{ Pa}$  bij een temperatuur van 410 K. Vervolgens werden de meetmonsters, die ongeveer 1.3 mm dik waren, vervormd onder vloeibare stikstof tot een diktereductie van 30 %. Na vervorming werd de bron ( $0.74 \cdot 10^6 \text{ Bq}$  of  $20 \mu\text{Ci}$   $^{22}\text{NaCl}$ ) op een Al-dragerfolle van

5  $\mu\text{m}$  dik) onder vloeibare stikstof gemonteerd tussen twee identieke meetmonsters en het geheel werd vervolgens in een zelf-ontwikkelde stikstofgascryostaat geplaatst, nog steeds onder vloeibare stikstof.

Het annihilatiespectrum werd opgenomen met een 4.9  $\text{cm}^3$  Ortec HP-Ge detector en opgeslagen in een Scorpio (Canberra) veelkanaalspulshoogteanalyseur. De energiejking bedroeg 0.051 keV/kanaal en de resolutie op de 514 keV gammalijn van  $^{85}\text{Sr}$  was 1.15 keV. De integrale telkadans bedroeg 6700 tellen/seconde en bij een meettijd van 1 uur bedroeg de totale inhoud van de 511 keV annihilatielijn ongeveer  $2 \cdot 10^6$  tellen.

### 5.6.2 Resultaten en bespreking

De S-parameter werd opgemeten in vervormd Bi als functie van de temperatuur tussen 80 K en 410 K, met tussenstappen van 10 K. Fig. 5.9 laat de resultaten van deze metingen zien. De meetpunten van curve a zijn bekomen bij stijgende temperaturen en corresponderen met het – isochrone – uitgloeien van de niet-evenwichtsdefecten die door de plastische vervorming geïntroduceerd werden. Het invangeffect dat hier optreedt, is vrij groot in vergelijking met het effect dat in de meeste andere metalen waargenomen wordt. De meetpunten van curve b werden bekomen nadat het bismuth voor het eerst een temperatuur van 410 K bereikt had. Elk punt is hierbij het gemiddelde van 2 metingen. Curve b correspondeert met de annihilatie van positronen in een defectvrij rooster. Uit hetgeen voorafging is bekend dat er geen invang van positronen in thermische vacatures verwacht wordt.



Figuur 5.9 : S-parameter als functie van de temperatuur in Bi vervormd onder vloeibare stikstof.

Uit fig. 5.9 volgt dat er twee hersteltrappen aanwezig zijn. De eerste hersteltrap is gelegen tussen 220 K en 290 K. Vóór deze hersteltrap kan er een lichte stijging van de S-parameter waargenomen worden tussen 80 K en 200 K. De tweede hersteltrap, die veel kleiner is dan de eerste, is gelegen tussen 340 K en 400 K. Uit de vorige paragrafen volgt dat deze tweede hersteltrap kan toegewezen worden aan het uitgloeien van dislocaties. Het is echter niet onmiddellijk duidelijk waaraan de eerste hersteltrap kan toegewezen worden.

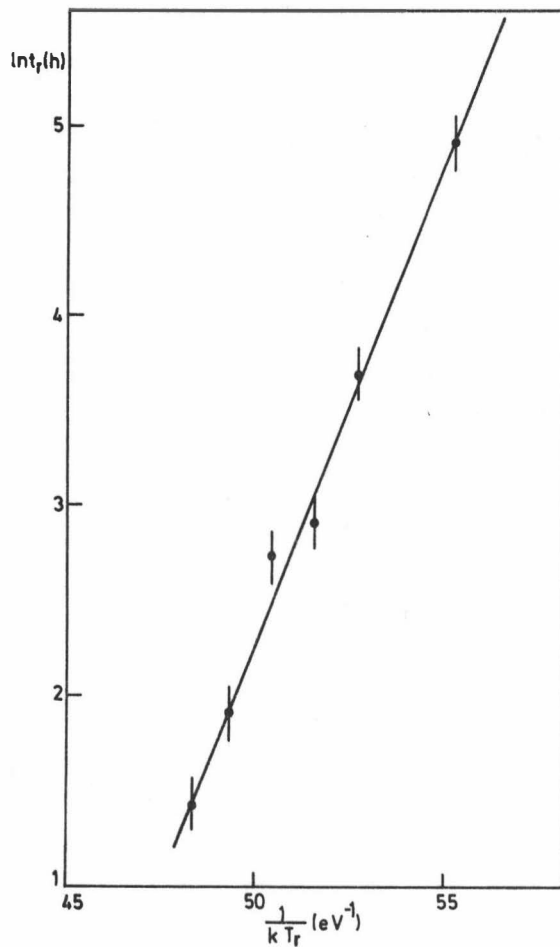
Bij restweerstandsmetingen in Bi, dat afgeschrikt werd in vloeibare helium, werden door Bittar en Lesueur [BIT78] twee hersteltrappen gevonden. De eerste trad op tussen 150 K en 220 K, en werd door de auteurs toegeschreven aan de migratie van monovacatures, terwijl de tweede trap voorkwam rond 265 K. Door Quelard en Lesueur [QUE76] werden eveneens elektrische weerstands metingen uitgevoerd, maar ditmaal in Bi bestraald met neutronen bij 20 K. De auteurs beschrijven meerdere hersteltrappen beneden 150 K, maar boven die temperatuur kwamen er geen uitgesproken hersteltrappen meer voor.

Tamelijk recent hebben Corbel en medewerkers [COR86] PA-levensduurmetingen uitgevoerd in Bi, elektronenbestraald bij 20 K. Zij vonden een eerste hersteltrap tussen 100 K en 125 K en schrijven die toe aan het verdwijnen van vacatureagglomeraten. Voor een tweede hersteltrap, die optreedt tussen 175 K en 200 K, geven zij geen verklaring. Volgens de resultaten van deze auteurs is het herstel slechts volledig bij 350 K, en zijn alle dislocaties bij deze temperatuur uit het rooster verdwenen.

Wij menen dat de hersteltrap die in onze metingen optreedt tussen 220 K en 290 K dezelfde is als de hersteltrap rond 265 K die door Bittar en Lesueur [BIT78] gevonden werd. Deze hersteltrap is wellicht verbonden met het uitgloeien van vacature-achtige defecten, doch het is niet eenvoudig om deze defecten nader te omschrijven.

Teneinde de activatieëenthalpie voor de migratie van deze defecten te bepalen, werden verschillende stellen Bi meetmonsters vervormd onder vloeibare stikstof tot eenzelfde diktereductie. Vervolgens werden dopplerverbreedingsmetingen uitgevoerd als functie van de tijd, terwijl de Bi monsters isotherm uitgloeiden bij temperaturen van resp. 210 K, 220 K, 225 K, 230 K, 235 K en 240 K. Via de Cross Cut of Curves methode kan de activatieëenthalpie voor de migratie van deze defecten bepaald worden, zoals beschreven in 2.4. Voor elke herstelcurve, die bekomen werd bij een uitgloeitemperatuur  $T_r$ , wordt de tijd  $t_r$  bepaald waarvoor geldt dat  $s(t_r) = 0.5$ , waarbij  $s(t)$  de genormeerde herstelcurve is zoals gedefinieerd in betrekking (4.2). Tussen  $1/kT_r$  en  $\ln(t_r)$  bestaat er een lineair verband, zoals kan opgemerkt worden uit fig. 5.10, en de helling van de bekomen rechte is een maat voor de activatieëenthalpie.

Voor de hersteltrap optredend tussen 220 K en 290 K in Bi, werd voor de activatieëenthalpie een waarde gevonden:



**Figuur 5.10** : Bepaling van de activatieenthalpie voor de hersteltrap optredend tussen 220 K en 290 K in Bi. De helling van de rechte is gelijk aan de activatieenthalpie.

$$U = (0.50 \pm 0.01) \text{ eV} \quad (5.5)$$

Uit de literatuur zijn er geen andere waarden voor een migratieenthalpie in Bi bekend. Wel werd door Matsuno [MAT77] uit macroscopische en microscopische dilatatiemetingen de vormingsenthalpie voor monovacatures in Bi bepaald, nl.:

$$H_{1v}^F = 0.35 \text{ eV} \quad (5.6)$$

Nu is het bekend dat de activeringsenthalpie voor zelfdiffusie voor een vacaturemechanisme gegeven wordt door:

$$Q_{SD} = H_{1v}^F + H_{1v}^M \quad (2.2)$$

waarbij  $H_{1v}^F$  en  $H_{1v}^M$  respectievelijk de vormings- en de migratieenthalpie van de monovacature voorstelt.

Indien dus de activeringsenthalpie voor zelfdiffusie  $Q_{SD}$  zou bekend zijn, zou uit (5.6) en (2.2) de migratieenthalpie van de monovacature kunnen bepaald worden. De enige waarde voor  $Q_{SD}$  die



momenteel bekend is, werd bepaald door Selth in 1933 [SEI33]. Deze activeringsenergie is volgens Selth afhankelijk van de kristallografische richting en bedraagt 1.34 eV parallel met de c-as en 6.07 eV loodrecht op de c-as. Door Ellis en Nachtrleb [ELL69] werd echter aangetoond dat de waarden die door Selth bepaald werden veel te hoog zijn, doch andere waarden voor de activeringsenergie voor zelfdiffusie worden door hen niet bepaald.

Bij gebrek aan een betrouwbare waarde voor  $Q_{SD}$ , kan de activeringsenthalpie benaderd worden door [DAM71, SEG83]:

$$Q_{SD} \approx 2H_{1v}^F \quad (2.3)$$

Uit deze betrekking, samen met (2.2) en (5.6) volgt dan dat  $H_{1v}^M \approx H_{1v}^F$  of  $H_{1v}^M \approx 0.35$  eV. Deze benaderde waarde voor  $H_{1v}^M$  is echter niet betrouwbaar genoeg om er te kunnen uit afleiden dat de defecten die migreren in Bi tussen 220 K en 290 K géén monovacatures zijn (wegens  $H_{1v}^M < U$ ) en dat monovacatures bij lagere temperaturen dan 220 K beginnen te migreren.

## 5.7 Metingen aan elektronenbestraald Bi<sup>1</sup>

### 5.7.1 Experimentele bijzonderheden

Meetmonsters (zuiverheid 6N) afkomstig van Koch & Light werden 1 mm dik gesneden en chemisch gereinigd (zie 5.3.1). Vervolgens werden ze gedurende 16 uur uitgedroogd bij een temperatuur van 410 K en onder een vacuüm van  $10^{-4}$  Pa. De bestralingen werden uitgevoerd aan de Van de Graaf versneller in het CEN-Grenoble (Frankrijk). De elektronen hadden een energie van 3 MeV en de totale bestralingsdosis bedroeg  $3.4 \cdot 10^{18}$  e<sup>-</sup>/cm<sup>2</sup>. De bestralingen werden uitgevoerd bij 20 K, maar na de bestralingen werden de meetmonsters bewaard in vloeibare stikstof, d.w.z. bij een temperatuur van 77 K. De meetmonsters werden onder vloeibare stikstof naar Gent vervoerd, en daar gedurende 10 maanden bewaard bij 77 K, vooraleer de metingen werden uitgevoerd.

De bron ( $0.74 \cdot 10^6$  Bq of  $20 \mu\text{Ci}$  <sup>22</sup>NaCl op een Kapton dragerfolle van 7.5  $\mu\text{m}$  dik) werd onder vloeibare stikstof gemonteerd tussen twee identieke monsters en het geheel werd vervolgens in een zelfgebouwde stikstofgascryostaat geplaatst.

Voor het uitvoeren van de levensduurmetingen werd gebruik gemaakt van een snelle TPHC-coïncidentlekten met een tijdsresolutie van 255 ps. De tijdscaleibratie van de Canberra C35 veelkanaals-

(1) Deze studie werd uitgevoerd in samenwerking met P. Moser, CEN-Grenoble, Frankrijk.

pulshoogteanalysator bedroeg 37.1 ps/kanaal. De analyse van het levensduurspectrum gebeurde over 200 kanalen.

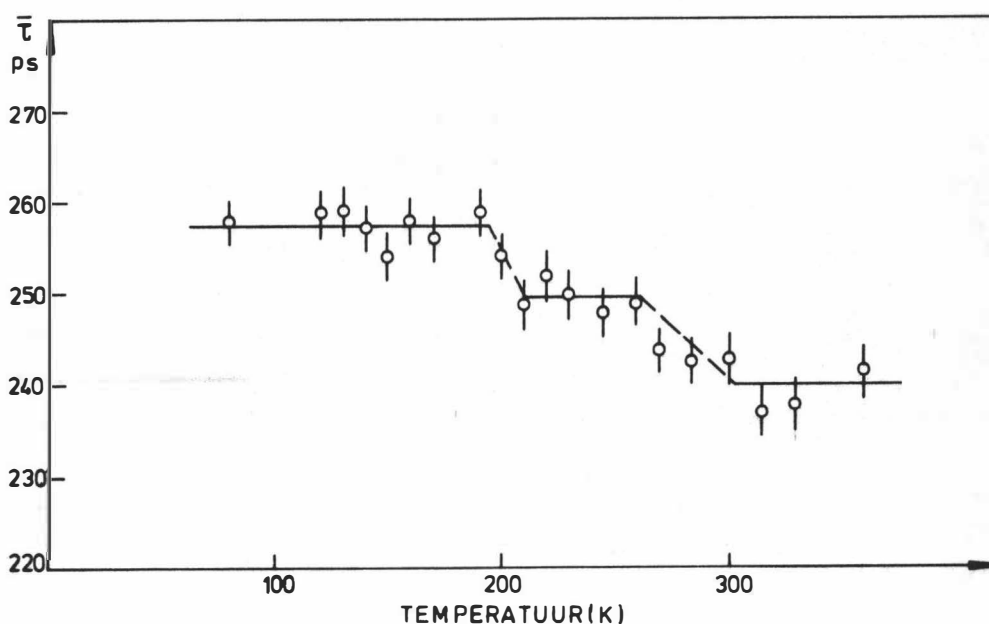
### 5.7.2 Resultaten en bespreking

PA-levensduurmetingen werden uitgevoerd als functie van de uitgloeltemperatuur. De bestraalde Bi monsters werden uitgeloeld tussen 80 K en 380 K, met tussenstappen van 10 K. De meetmonsters bleven gedurende één uur bij elke temperatuur staan, en werden telkens opnieuw afgekoeld naar 77 K om de metingen uit te voeren.

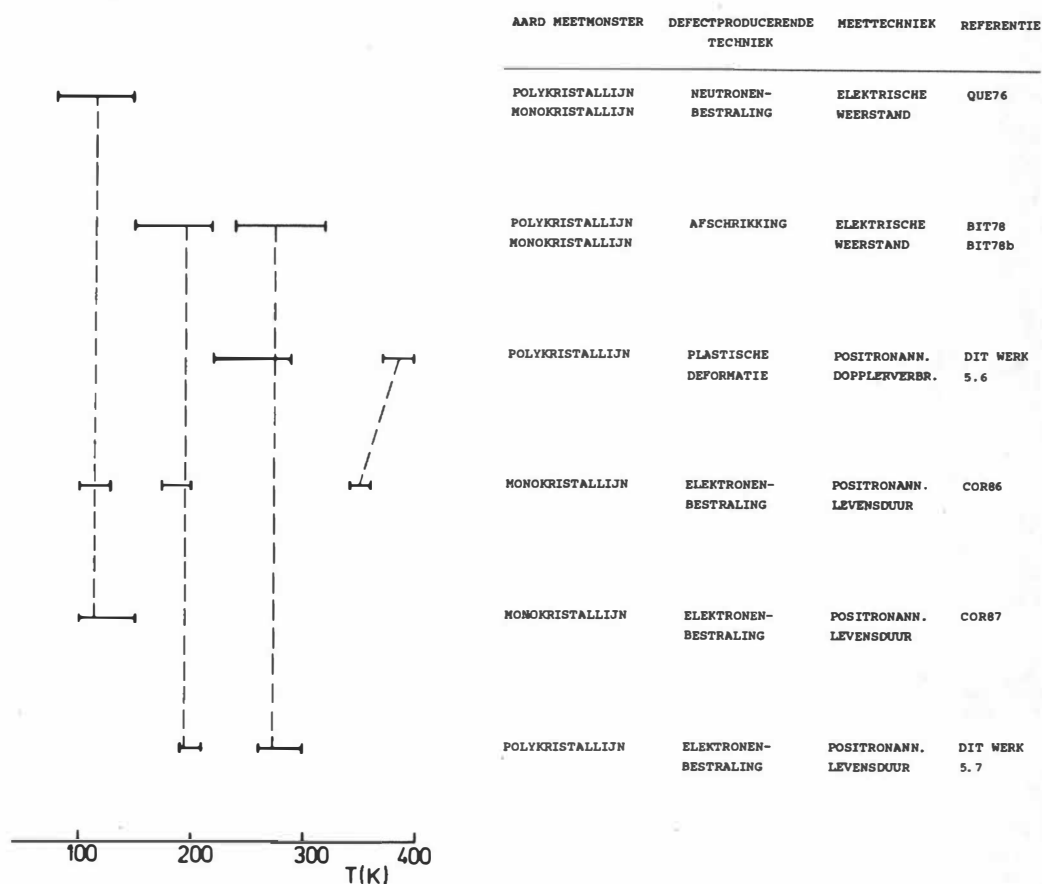
De levensduur van het zuivere bismuth, voor bestraling, bedroeg  $(231 \pm 2)$  ps. Deze waarde wijkt nauwelijks af van de waarde van 234 ps die bekomen werd voor bismuth, dat uitgeloeld was na vervorming (zie 5.5.2).

Na elektronenbestraling bij 20 K en opwarming van de meetmonsters tot 77 K, had de gemiddelde levensduur een waarde van 258 ps (zie fig. 5.11). Het was niet mogelijk om het levensduurspectrum te analyseren met twee of meer levensduurcomponenten. Tussen 80 K en 190 K blijft de levensduur een constante waarde behouden van ongeveer 258 ps. Tussen 190 K en 210 K daalt de levensduur tot 249 ps, en blijft vervolgens die waarde houden tot een uitgloeltemperatuur van 260 K. Tussen 260 K en 300 K daalt de levensduur tot een waarde van ongeveer 240 ps.

Daar de levensduur van 240 ps, die bekomen werd nadat de meetmonsters uitgeloeld waren tot 360 K, een hogere waarde heeft dan de levensduur in uitgeloeld onbestraald Bi, kan hieruit besloten worden dat alle defecten nog niet volledig uit het rooster verdwenen zijn bij deze temperatuur.



**Figuur 5.11 :** Gemiddelde levensduur in elektronenbestraald Bi als functie van de temperatuur. De rechte lijnen door de meetpunten zijn visuele aanpassingen aan de meetresultaten.



Figuur 5.12 : Overzicht van defectstudies uitgevoerd in Bi (zie tekst).

Dit is in overeenstemming met de PA-metingen van de herstelcurve in vervormd Bi (zie 5.5 en 5.6), waar bleek dat dislocaties in Bi slechts volledig verdwijnen tussen 350 K en 400 K.

In de curve van fig. 5.11 kunnen dus twee hersteltrappen waargenomen worden, respectievelijk gelegen rond 200 K en 280 K. Het is interessant om dit herstelgedrag te vergelijken met vroeger uitgevoerde herstelstudies in Bi. In fig. 5.12 wordt een overzicht gegeven van verschillende defectstudies in Bi, uitgevoerd in verschillende laboratoria en met verschillende meettechnieken. In deze figuur wordt de aanwezigheid van een hersteltrap afgebeeld als functie van de temperatuur. Tevens worden de aard van de gemeten Bi monsters (polykristallijn of monokristallijn), de wijze waarop de defecten aangebracht werden en de meettechniek vermeld. Wanneer al de metingen die weergegeven worden in deze figuur met elkaar vergeleken worden, lijkt het moeilijk om veel overeenstemming in de resultaten te vinden.

Het is echter opmerkelijk dat al de hier voorkomende hersteltrappen, alhoewel ze niet in alle geciteerde studies aanwezig zijn, zich in dezelfde temperatuurgebieden situeren.

Een eerste temperatuurgebied is gelegen rond 100 K - 120 K en een hersteltrap in dit temperatuurgebied werd aangetroffen bij Quelard en Lesueur [QUE76], Corbel en medewerkers [COR86] en Corbel [COR87]. Een tweede temperatuurgebied is gelegen rond 180 K - 200 K, en een corresponderende hersteltrap werd waargenomen door Bittar en Lesueur [BIT78], Corbel en medewerkers [COR86] en in onze levensduurmetingen aan elektronenbestraald Bi (fig. 5.11). Een derde temperatuurgebied situeert zich rond 260 K - 300 K, en daar treedt er een hersteltrap op bij Bittar en Lesueur [BIT78], bij onze dopplerverbreedingsmetingen in Bi vervormd bij 77 K (zie 5.6) en in elektronenbestraald Bi (zie fig. 5.11). Boven 350 K tenslotte verdwijnen alle dislocaties en rekristalliseert het rooster naar een defectvrije toestand. Dit blijkt uit onze PA-metingen uitgevoerd aan vervormd Bi (zie 5.5 en 5.6) en werd recent ook bevestigd door Corbel en medewerkers [COR86]. Gezien deze vaststelling, lijkt het interessant om wat dieper in te gaan op de hier vermelde studies.

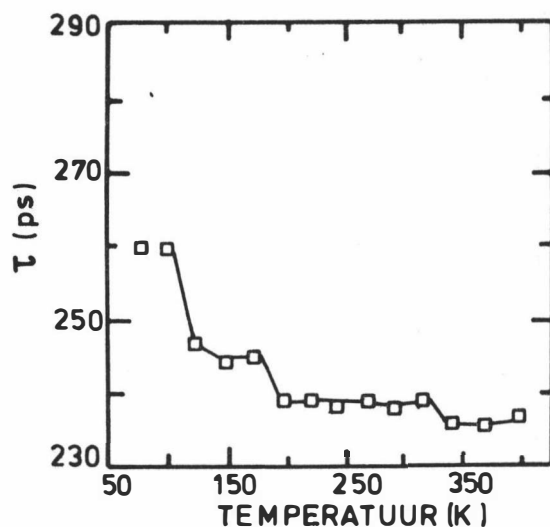
Quelard en Lesueur hebben restweerstandsmetingen in Bi uitgevoerd na neutronenbestraling bij 20 K [QUE75, QUE76, QUE78b]. Volgens de auteurs was er geen verschil in de herstelcurven van de polykristallijne en de monokristallijne meetmonsters. Verder zeggen ze niets over de aanwezigheid van hersteltrappen, doch uit hun figuren [QUE74, QUE75] kan afgeleid worden dat er, naast enkele hersteltrappen beneden 80 K, een hersteltrap aanwezig is van 100 K tot 140 K.

Bittar en medewerkers [BIT78, BIT78b] hebben eveneens restweerstandsmetingen uitgevoerd in Bi, maar ditmaal afgeschikt in vloeibaar He. Zij vinden twee hersteltrappen: de eerste, gelegen tussen 150 K en 220 K, werd toegeschreven aan de migratie van monovacatures; voor de tweede hersteltrap wordt geen verklaring gegeven. Ook in deze metingen werd er geen verschil vastgesteld tussen polykristallijn of monokristallijn materiaal.

Chronologisch gezien volgden hierop onze dopplerverbreedingsmetingen in Bi vervormd bij 77 K, zoals beschreven in 5.6.

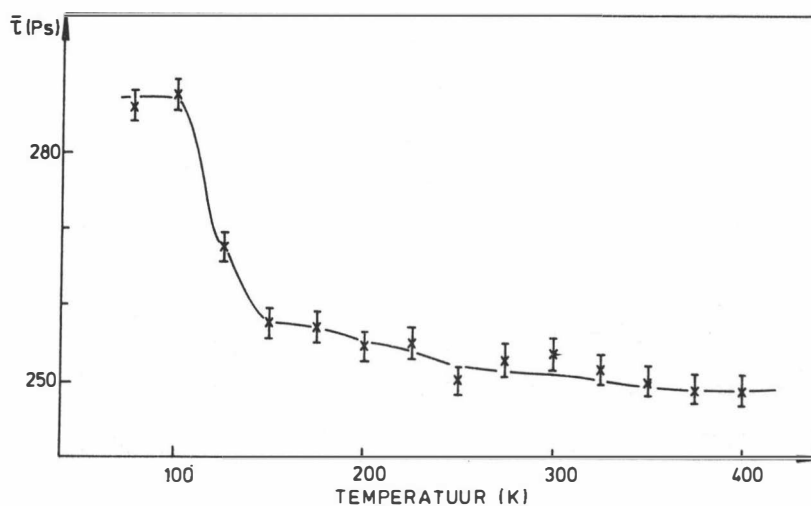
Tenslotte werden onze levensduurmetingen in elektronenbestraald Bi uitgevoerd en werden door Corbel en medewerkers twee analoge metingen uitgevoerd. In een eerste studie [COR86] werden PA-levensduurmetingen uitgevoerd in monokristallijn Bi, bestraald met 2.5 MeV elektronen in het CEN Fontenay-Aux-Roses (Frankrijk). Na bestraling en opwarming van het Bi tot 77 K, kwamen zij een gemiddelde levensduur van 260 ps, zoals blijkt uit fig. 5.13. De auteurs vinden twee hersteltrappen bij het uitgloeien van de Bi monsters. Gedurende de eerste hersteltrap (100 K - 125 K) daalt de levensduur van 260 ps naar 245 ps door de migratie en het verdwijnen van vacatureagglomeraten. Volgens hen migreren monovacatures in zuiver Bi reeds rond 77 K. Gedurende de tweede hersteltrap (175 K - 200 K) daalt de levensduur van 245 ps tot 239 ps.

De tweede studie door Corbel uitgevoerd [COR87], is zeer vergelijkbaar met de levensduurmetingen die in deze paragraaf beschreven worden. Zij heeft nl. PA-levensduurmetingen uitgevoerd aan monokristallijn bismuth, dat bij 20 K met elektronen bestraald werd in het CEN-Grenoble (Frankrijk), net zoals voor onze metingen. De energie van de elektronen was 3 MeV en de totale



**Figuur 5.13 :** Gemiddelde levensduur als functie van de temperatuur in elektronenbestraald Bi (Fontenay-bestraling, [COR86]). De volle lijn door de meetpunten is een visuele aanpassing aan de meetresultaten.

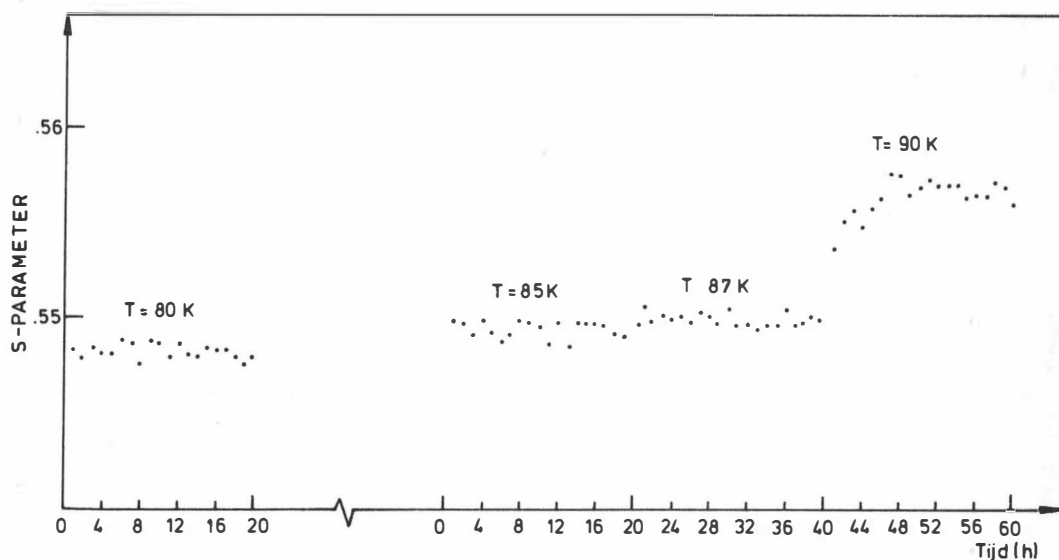
dosis bedroeg  $2.93 \cdot 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ . In tegenstelling tot onze metingen, werden haar metingen onmiddellijk na de bestraling uitgevoerd. Haar – ongepubliceerde – resultaten worden weergegeven in fig. 5.14. Wanneer deze meting vergeleken wordt met de door ons bekomen resultaten (fig. 5.11), zijn er wel wat verschillen merkbaar, alhoewel in beide gevallen de bestraling in quasi identieke omstandigheden werd uitgevoerd. Corbel vindt een waarde van 286 ps voor de gemiddelde levensduur in het Bi na bestraling. Deze waarde is beduidend hoger dan de waarde van 260 ps die bekomen werd voor het Fontenay-bestraald Bi ([COR86], fig. 5.13) en dan onze bekomen waarde van 258 ps. Een vergelijkbaar verschil treedt op na uitgloeïng van de Bi meetmonsters bij 400 K. Bij deze temperatuur zouden alle defecten uit het rooster moeten verdwenen zijn (zie hoger). De waarde die Corbel bekomt voor de levensduur van het Bi, uitgloeïd bij 400 K, bedraagt 249 ps. De levensduur in uitgloeïd Bi varieert echter, alnaargelang de auteur, van 231 ps (dit werk) tot 238 ps [COR86]. Het is goed mogelijk dat deze kwantitatieve verschillen in de meetresultaten te wijten zijn aan de



**Figuur 5.14 :** Gemiddelde levensduur als functie van de temperatuur in elektronenbestraald Bi (Grenoble-bestraling, [COR87]). De volle lijn door de meetpunten is een visuele aanpassing aan de meetresultaten.

analyseprocedure. Het is immers bekend dat onzekerheden in de kennis van de resolutiefunctie of van de bronbijdrage, een fout kan veroorzaken in de bekomen levensduurwaarden [ELD78, PUF79]. Het is evenwel interessanter om de kwalitatieve verschillenpunten tussen de resultaten van Corbel [COR87] en onze resultaten na te gaan. Corbel vindt immers één enkele uitgesproken hersteltrap, gelegen tussen 100 K en 150 K (fig. 5.14). Voor hogere uitgluoftemperaturen wordt een geleidelijke daling van de gemiddelde levensduur waargenomen, maar uitgesproken hersteltrappen zijn er niet meer aanwezig. Uit onze resultaten (fig. 5.11) blijkt duidelijk de aanwezigheid van twee hersteltrappen. Dit verschil is niet te wijten aan het feit dat de hier beschreven metingen uitgevoerd werden aan polykristallijn Bi en de metingen van Corbel aan monokristallijn Bi. Uit restweerstandsmetingen is immers gebleken dat er geen verschil bestaat tussen metingen in monokristallijn Bi en polykristallijn Bi, zowel voor neutronenbestraald Bi [QUE76] als voor afgeschikt Bi [BIT78]. Er is echter een andere factor die wel van belang kan zijn. Onze meetmonsters werden gedurende 10 maanden bewaard bij 77 K, vooraleer de metingen uitgevoerd werden; terwijl Corbel haar metingen onmiddellijk na de bestraling heeft uitgevoerd. Indien, zoals Corbel en medewerkers besloten hebben [COR86], monovacatures inderdaad mobiel zijn bij 77 K, of indien een ander defect dat gevormd wordt gedurende de elektronenbestraling mobiel is rond deze temperatuur, is het normaal dat een uitgluoftijd van 10 maanden een invloed heeft op de uitgevoerde metingen.

Om dit na te gaan werd een kleine testmeting uitgevoerd. Bi werd plastisch vervormd en in een stikstofgascryostaat ingebouwd bij 77 K, zoals beschreven in 5.6.1. Vervolgens werden isotherme metingen uitgevoerd van de S-parameter. Voor een eerste stel meetmonsters was de meettemperatuur 80 K, voor een tweede stel 85 K, maar die werd na 20 uur meten verhoogd tot 87 K en na nog eens 20 uur tot 90 K. Uit de resultaten van deze isotherme metingen, weergegeven in fig. 5.15., blijkt duidelijk dat bepaalde defecten, die gevormd werden tijdens de deformatie, mobiel zijn in het temperatuurinterval 80 K - 90 K. Behalve dislocaties worden bij plastische vervorming



Figuur 5.15 : Isotherme dopplerverbreedingsmetingen in Bi vervormd onder vloeibare stikstof.

**Tabel 5.2** : *Piektemperatuur van trap III in Cd en Zn.*

metaal	smelttemperatuur $T_s$ (K)	piektemperatuur $T_{III}$ (K)	$T_{III}/T_s$	ref.
Cd	594	110 - 150	0.18-0.25	ROG77
Zn	693	120 - 155	0.17-0.22	ROG77b

hoofdzakelijk vacatures gevormd, zodat we kunnen besluiten dat vacatures in Bi beginnen te migreren in dit temperatuurinterval.

Een ander argument dat een bevestiging vormt voor deze stelling, kan gevonden worden in de systematiek voor de temperatuur, waarbij trap III voorkomt in de verschillende metalen. Volgens Nihoul [NIH73] bestaat er een empirisch verband tussen de temperatuur  $T_{III}$  waarbij trap III voorkomt in een bepaald metaal, en de smelttemperatuur  $T_s$  van dit metaal. De verhouding  $T_{III}/T_s$  blijkt voor k.v.g.-metalen 0.24 te bedragen, terwijl deze verhouding voor k.r.g.-metalen 0.18 bedraagt. Wanneer deze verhouding bekeken wordt voor b.v. Cd en Zn, die beiden – net als Bi – een relatief laag smeltpunt hebben, blijkt dat de verhouding *grosso modo* ook tussen deze twee waarden varieert (zie tabel 5.2). De smelttemperatuur voor Bi bedraagt 545 K, zodat  $0.18 \times T_s$  een temperatuur van 98 K oplevert, terwijl  $0.24 \times T_s$  een temperatuur van 130 K oplevert. Dit bevestigt dus dat de temperatuur waar monovacatures beginnen te migreren gelegen is rond 80 K - 100 K, in tegenstelling tot de conclusies van Bittar en medewerkers [BIT78] die stelden dat monovacatures migreren in het temperatuurinterval 150 K - 220 K.

Onze resultaten, voorgesteld in fig. 5.11, kunnen dan als volgt verklaard worden: na elektronenbestraling en opwarming van de meetmonsters tot 77 K zijn er hoofdzakelijk monovacatures aanwezig. Daar de Bi meetmonsters gedurende 10 maanden bewaard worden onder vloeibare stikstof, kunnen de vacatures migreren en kleine vacatureagglomeraten vormen. Deze agglomeraten gloeien dan uit in verschillende stadia vanaf 190 K. De resultaten van Corbel en medewerkers ([COR86], [COR87]) kunnen op een analoge manier verklaard worden. Aangezien bij deze experimenten de metingen vrij snel na de bestraling uitgevoerd werden, kan de hersteltrap die te wijten is aan de migratie van monovacatures waargenomen worden.

Ook de metingen die uitgevoerd werden op Bi dat plastisch vervormd werd bij 77 K (zie fig. 5.9), kunnen nu nader toegelicht worden. De stijging in de S-parameter die waargenomen wordt tussen 80 K en 200 K, kan toegeschreven worden aan de migratie van monovacatures en de groei van vacatureagglomeraten. De hersteltrap, die optreedt tussen 220 K en 290 K, kan dan toegeschreven worden aan het uitgloeien van de gevormde vacatureclusters.

In een recente studie van Bois [BOI87] worden analoge conclusies getrokken. Na het uitvoeren van o.a. restweerstandsmetingen in elektronenbestraald Bi, kwam hij tot het besluit dat

monovacatures migreren in het temperatuurinterval 80 K - 130 K, terwijl vacatureclusters migreren in het temperatuurinterval 200 K - 250 K.

## 5.8 Samenvatting

PA-metingen werden uitgevoerd in bismuth in thermisch evenwicht, na elektronenbestraling en na plastische vervorming.

Uit de metingen volgde:

- Er wordt geen invang van positronen waargenomen in vacatures in thermisch evenwicht. Het lineair stijgend verloop van de S-parameter is enkel te wijten aan thermische expansieëffecten.
- Vlak beneden het smeltpunt wijkt de S-parameter niet noemenswaardig af van dit lineair stijgend verloop. Gedurende het smelten wordt er een sprongsgewijze verhoging van de S-parameter vastgesteld.
- Voor de afwezigheid van positroneninvang in thermische vacatures wordt een hypothese geformuleerd, die gebaseerd is op het semi-metaalkarakter van Bi.
- Voor zuiverheden tussen 4N en 6N is het verloop van de S-parameter onafhankelijk van de zuiverheid.
- Zowel na elektronenbestraling als na plastische vervorming treedt er positroneninvang in niet-evenwichtsdefecten op.
- Vacatures beginnen te migreren in Bi vanaf ongeveer 80 K - 90 K.
- De hersteltrap, die optreedt tussen 220 K en 290 K, dient toegeschreven te worden aan het uitgloeien van vacatureclusters. De activatieënthapie voor de migratie van deze defecten bedraagt  $(0.50 \pm 0.01)$  eV.
- Volledige rekristallisatie treedt op tussen 340 K en 400 K.
- De levensduur in zuiver Bi wordt vastgesteld op  $(234 \pm 2)$  ps.
- De levensduur voor annihilatie van positronen in dislocaties in Bi wordt vastgesteld op  $(289 \pm 36)$  ps.



---

# HE-BESTRAALD NIKKEL

## 6.1 Inleiding

Het gedrag van edelgassen in metalen heeft de jongste jaren heel wat aandacht gekregen. De interesse voor dit onderzoek wordt vooral veroorzaakt door de materiaalproblemen (b.v. verbrozing of "embrittlement") in fusiereactoren wegens de aanwezigheid van helium [ULL84]. Daarenboven is er ook een stijgende interesse voor meer fundamentele aspecten i.v.m. het gedrag van He in metalen [ULL83]. Beschieting met zwaardere edelgaslonen wordt vrij algemeen gebruikt in de bereidingsprocessen van metaaloppervlakken en dunne filmen, zoals b.v. "sputter cleaning" [MUS82] en "ion-beam mixing" [MAT83]. Vanuit het standpunt van de materiaalfysica zijn er bijgevolg voldoende redenen om het gedrag van edelgassen in metalen te bestuderen en dit niet alleen voor helium, maar ook voor de andere edelgassen.

Het is bekend dat He, net als de overige edelgassen, vrijwel onoplosbaar is in defectvrije metalen. Interstitieel He zal vrij snel ingevangen worden in open-volume defecten in het rooster of het rooster verlaten aan het metaaloppervlak. Wanneer He in een metaalrooster geïntroduceerd wordt, zullen er aanvankelijk – wanneer de He concentratie nog laag is – kleine He-vacatureagglomeraten ("clusters") gevormd worden. Wanneer de He concentratie toeneemt, zullen deze clusters groeien en zullen He-gevulde holtes ("He bubbles") gevormd worden. Bij voldoende hoge He concentraties kan dit tot de hogervermelde materiaalproblemen aanleiding geven.

Verschillende onderzoekstechnieken worden gebruikt om dergelijke He-bubbles te karakteriseren. De meest directe bepaling wordt bekomen met de transmissieëlektronenmicroscopie (TEM). TEM is echter slechts gevoelig voor bubbles met een straal groter dan ongeveer 10 Å (1 nm). Recent

werden EELS ("Electron Energy-Loss Spectroscopy", zie b.v. [JAG83]) en VUVAS ("Vacuum Ultra-Violet Absorption Spectroscopy", zie b.v. [DON83]) als techniek aangewend voor de studie van kleine He-gevulde defecten in metalen. Ook de PA-spectroscopie blijkt een zeer gevoelige onderzoekstechniek voor de studie van dergelijke defecten te zijn. Sinds Snead en medewerkers [SNE77] als eersten de PA-techniek aangewend hebben bij de studie van He-geïmplanteerde metalen, wordt deze techniek met succes toegepast bij de studie van He-defect interacties in metalen en legeringen (zie [JEN87] voor een recent overzicht).

De experimenten die in dit hoofdstuk besproken worden, werden uitgevoerd in He-bestraald nikkel. Nikkel wordt vrij algemeen gebruikt als "studiemodel" voor austenitisch roestvrij staal, daar het een eenvoudig materiaal is dat dezelfde kristalstructuur (k.v.g.) bezit als roestvrij staal (zie [NAI84] en de daarin vermelde referenties). Het herstel van de bestraalde Ni folies in functie van de temperatuur werd bestudeerd met de PA-levensduurtechniek en met TEM<sup>1</sup>.

## 6.2 Experimentele bijzonderheden

Ni folies met een dikte van 50  $\mu\text{m}$  werden bestraald met hoogenergetische He-ionen aan het cyclotron van de V.U.B. te Jette. Een energie-wiel ("energy degrader") liet toe om de energie van de invallende He-ionen te variëren (maximale energie = 20 MeV) zodat de Ni folies homogeen bestraald werden tussen 10  $\mu\text{m}$  en 40  $\mu\text{m}$  diepte. De bestralingen werden uitgevoerd bij kamertemperatuur. Bij een eerste reeks folies, was de totale geïmplanteerde He-dosis ongeveer 100 at.ppm ( $4.5 \cdot 10^{16}$  He/cm<sup>2</sup>); een tweede reeks werd bestraald tot 600 at.ppm ( $2.7 \cdot 10^{17}$  He/cm<sup>2</sup>). De zuiverheid van de Ni monsters was 5N.

PA-levensduurmetingen werden uitgevoerd na bestraling en na uitgloeien van de meetmonsters bij temperaturen die varieerden tussen 400 K en 1400 K. De bron ( $0.74 \cdot 10^6$  Bq of 20  $\mu\text{Ci}$  <sup>22</sup>NaCl op een Kapton dragerfolie van 7.5  $\mu\text{m}$  dik) werd gemonteerd tussen twee bestraalde folies. Dit geheel werd op zijn beurt tussen 2 dikkere Ni plaatjes (10 x 10 x 0.25 mm) gemonteerd opdat alle positronen in het nikkel zouden gestopt worden. De bestraalde Ni folies werden uitgloeid in een buisoven onder een vacuüm van  $10^{-4}$  Pa. De uitgloeitijd bedroeg 30 minuten. Na iedere uitgloeiling werden de meetmonsters opnieuw afgekoeld tot kamertemperatuur om de levensduurmetingen uit te voeren. Voor de levensduurmetingen werd gebruik gemaakt van een snelle TPHC-coïncidentieketen met een tijdsresolutie van 235 ps. De tijdscaibratie van de Canberra C35 veelkanaalspulshoogte-analysator bedroeg 33.3 ps/kanaal. De analyse van het levensduurspectrum gebeurde over 200 ka-

(1) De TEM-studie werd uitgevoerd door het L.U.C., departement Materiaalfysica.

nalen. Identieke Ni meetmonsters werden onder dezelfde omstandigheden bestraald, om ze met de transmissieëlektronenmicroscop (TEM) te kunnen bestuderen.

## 6.3 Resultaten en bespreking

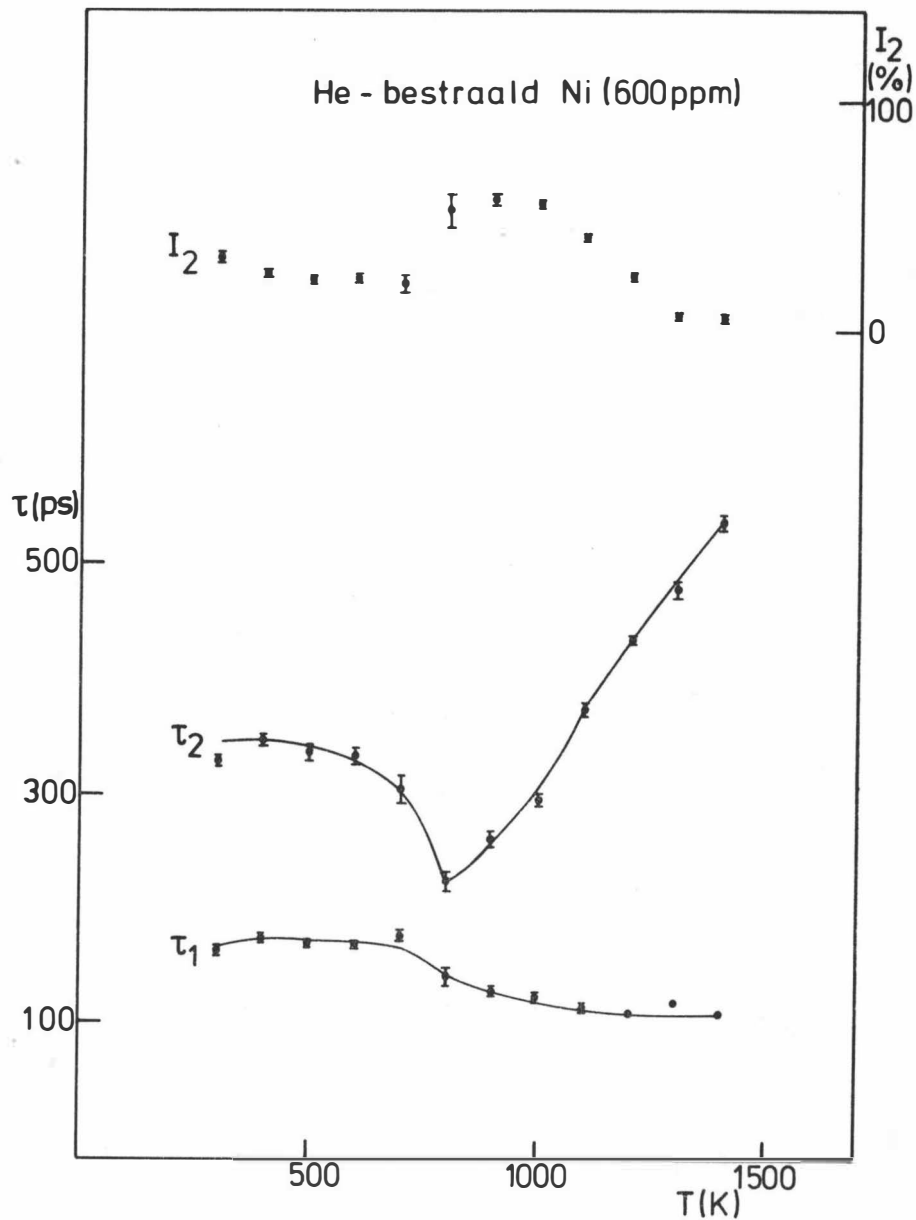
De levensduur van zuiver uitgeglod Ni vóór bestraling bedroeg  $(109 \pm 2)$  ps. Dit is in overeenstemming met de waarde van 110 ps die bekomen werd door Dlubek en medewerkers [DLU79] en Naidu en medewerkers [NAI84].

De resultaten van de metingen in He-bestraald Ni worden voorgesteld in fig. 6.1 en 6.2. Voor de Ni folies die tot 600 at.ppm bestraald werden (zie fig. 6.1), bevat het levensduurspectrum onmiddellijk na de bestraling twee componenten.  $\tau_1$  heeft een waarde van 174 ps, terwijl  $\tau_2$  een waarde heeft van 330 ps, met een corresponderende intensiteit van 31 %. Tussen 400 K en 800 K dalen zowel de tweede levensduur als zijn intensiteit. Rond 800 K maken alle levensduurparameters een "sprong". De eerste levensduur zakt van 178 ps naar 140 ps, en daalt verder af tot rond 1400 K een waarde van 110 ps bereikt wordt.  $\tau_2$  bereikt rond 800 K een minimum van 260 ps en stijgt vervolgens tamelijk snel tot een waarde van meer dan 500 ps bij 1400 K. De intensiteit  $I_2$  springt rond 800 K van 22 % tot 53 % en daalt vervolgens geleidelijk tot 4 % bij 1400 K.

De levensduurparameters voor de Ni folies die bestraald werden tot 100 at.ppm (fig. 6.2), vertonen een gelijkaardig verloop. Enkel in de absolute waarden voor de levensduurparameters blijken er wat verschillen te bestaan tussen het 100 at.ppm en het 600 at.ppm bestraald Ni. Dit komt vooral tot uiting in de waarden voor  $\tau_2$  voor temperaturen tussen 300 K en 800 K. Daar de resultaten voor de beide bestralingen analoog zijn, zullen we ons voor wat volgt hoofdzakelijk beperken tot de resultaten van het 600 at.ppm bestraald Ni.

### 6.3.1 Herstel beneden 800 K

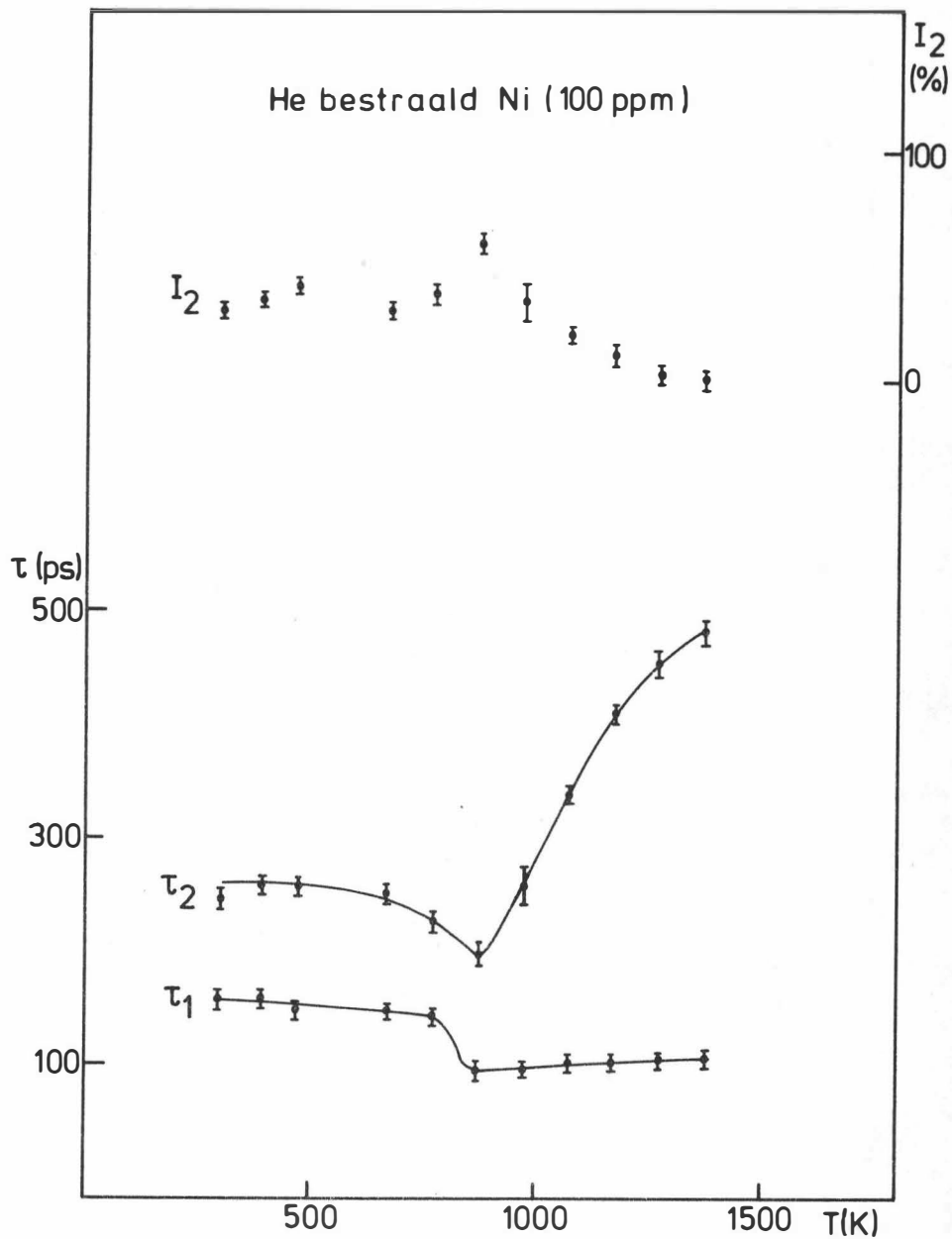
De eerste levensduur  $\tau_1$  heeft in dit temperatuurinterval een waarde die hoger is dan de vrije levensduur in zuiver Ni (nl. 110 ps). Uit het Invangmodel volgt dat in dit geval  $\tau_1$  integendeel een lagere waarde zou moeten hebben. Dat  $\tau_1$  te groot is kan twee mogelijke oorzaken hebben: ofwel is de totale defectconcentratie zo hoog, dat alle positronen ingevangen worden in defecten vooraleer ze annihilieren en er geen annihilatie vanuit de vrije niet-ingevangen toestand voorkomt, ofwel is de eerste levensduur  $\tau_1$  in fig. 6.1 een gemiddelde van twee of meer componenten, die door het analyseprogramma niet konden gescheiden worden. Uit de TEM-opnames die genomen werden na bestraling bij 300 K, blijkt dat er twee soorten defecten zichtbaar zijn. Er is een zeer hoge dichtheid ( $\cong 10^{23}/\text{m}^3$ ) aan kleine dislocatieringen – hoogstwaarschijnlijk van Interstitiële aard – met een diameter die varieert tussen 2 en 12 nm. De andere defecten zijn driehoekvormige stapelfouten ("Stack-



**Figuur 6.1** : PA-levensduurparameters als functie van de uitgloeitemperatuur in He-bestraald Ni (600 ppm).

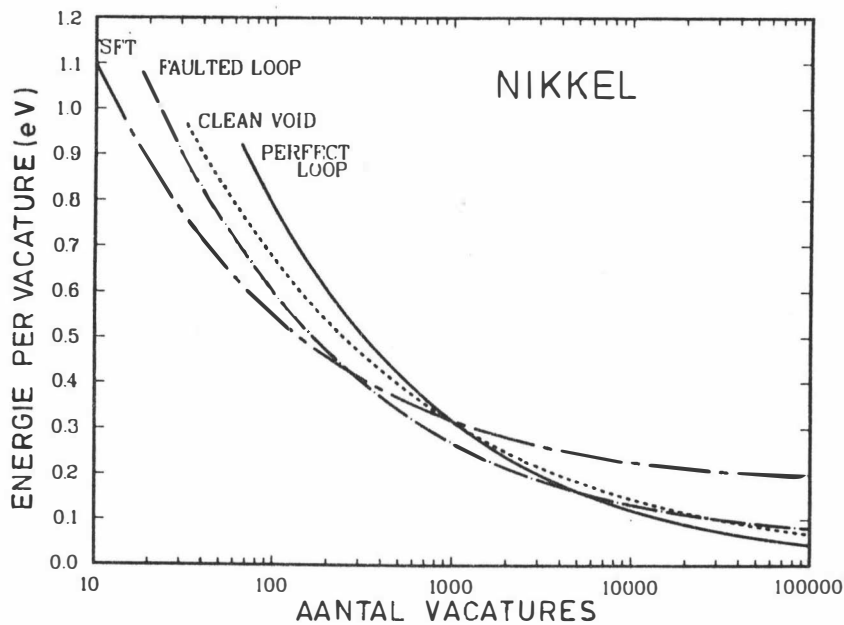
ing Fault Tetrahedra" of SFT), met een zijde van 2 tot 3 nm. De levensduur die correspondeert met de annihilatie van positronen in de dislocatieringen, zal in elk geval vervat zitten in  $\tau_1$ .

Daar de tweede levensduur onmiddellijk na de bestraling een waarde van 330 ps heeft, dient deze levensduur toegeschreven te worden aan clusters, en daarbij wordt onmiddellijk aan HeV-clusters gedacht, d.w.z. vacatureclusters die één of meer He-onzuiverheden bevatten. In dat geval kan de daling van  $\tau_2$  met de temperatuur niet verklaard worden. Er wordt immers verwacht dat HeV-clusters zullen groeien – en de corresponderende levensduur stijgen – wanneer de uitgloeitemperatuur



**Figuur 6.2 :** PA-levensduurparameters als functie van de uitgloeitemperatuur in He-bestraald Ni (100 ppm).

stijgt. Er is echter meer: uit de TEM-metingen blijkt dat er geen bellen zichtbaar zijn op de opname van de Ni-monsters na bestraling ( $T = 300$  K). De eerste bellen worden slechts zichtbaar na uitgloeien bij 900 K. Indien er bijgevolg aangenomen wordt dat  $\tau_2$  dient toegeschreven te worden aan HeV-clusters, levert dit een contradictorisch resultaat op. Enerzijds is het bekend dat de levensduur stijgt wanneer het volume van clusters toeneemt (zie fig. 2.7), maar anderzijds worden er geen bellen waargenomen door TEM-opnames bij 300 K, waar de levensduur  $\tau_2$  betrekkelijk groot is. In de TEM-opnames genomen na uitgloeien bij 900 K worden er wél bellen gezien, alhoewel de levens-



**Figuur 6.3 :** Theoretisch berekende waarden voor de specifieke energie van verschillende soorten vacatureclusters in zuiver nikkel [ZIN87]. SFT = "stacking-fault tetrahedron", faulted loop = niet-perfecte dislocatiering (vacature-type), clean void = lege void, perfect loop = perfecte circulaire dislocatiering (vacature-type).

duur daar kleiner is. Om deze tegenstrijdigheid op te lossen, wordt het volgende model voorgesteld: er wordt aangenomen dat er bij de bestraling niet alleen HeV-clusters gecreëerd worden, maar ook lege vacatureclusters, V-clusters genaamd. De levensduur  $\tau_2$  dient dan verbonden te worden met de annihilatie van positronen in deze V-clusters. De levensduur van de positronen in de HeV-clusters zou dan samen met andere levensduurcomponenten (dislocatieringen) opgemengd zijn in  $\tau_1$ . Het is immers bekend dat door de aanwezigheid van He-onzuiverheden in vacatureclusters de levensduur van deze clusters daalt [JEN82]. De vraag die vervolgens kan gesteld worden, is welke de preciese aard is van de V-clusters. Normaal gezien wordt er verwacht dat deze V-clusters een driedimensionale vorm zouden hebben, m.a.w. "voids" zouden zijn. Uit theoretische berekeningen volgt dat een levensduur van 330 ps correspondeert met een void die gemiddeld tien vacatures bevat [PUS83]. Deze voids zijn te klein om met de TEM-techniek waargenomen te kunnen worden. Daar er in de TEM-opnames na bestraling echter SFT-defecten zichtbaar zijn, dient de mogelijkheid overwogen te worden dat de V-clusters die geassocieerd werden met  $\tau_2$ , géén driedimensionale voids zijn, maar tweedimensionale SFT-defecten. Heel recent werd door Zinkle en medewerkers [ZIN87] een theoretische studie uitgevoerd omtrent de relatieve stabiliteit van verschillende soorten vacatureclusters in een groot aantal metalen. Hun resultaten voor nikkel worden weergegeven in fig. 6.3. Daaruit blijkt dat voor vacatureclusters die minder dan 200 vacatures bevatten, SFT de meest stabiele defecten zijn. De SFT die zichtbaar zijn op de TEM-opnames van de bestraalde Ni-folies bevatten elk onge-

veer 100 vacatures. Het ligt dus voor de hand te besluiten dat de V-clusters die gevormd worden door bestraling en geassocieerd worden met de tweede levensduur  $\tau_2$ , SFT-defecten zijn. Uit de literatuur is slechts één studie bekend, waarin de invang van positronen in SFT beschreven wordt. Het betreft levensduurmetingen in afgeschrikt goud uitgevoerd door Shiral en medewerkers [SHI85]. Zij besloten dat positronen ingevangen worden in SFT in goud en daar annihilieren met een levensduur van 160 ps, die kleiner is dan de levensduur van 200 ps in monovacatures in goud. Het bleek dat deze levensduur niet afhankelijk was van de grootte van de SFT. Zij verklaarden deze kleine levensduur als volgt: daar de stapelfouten die in SFT aanwezig zijn op zichzelf niet voldoende open volume bezitten om positronen in te vangen, wordt de kleine levensduur hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt door de invang van positronen aan de randen van SFT, die voornamelijk bestaan uit z.g. "stair-rod"-dislocaties. Hun bevindingen zijn tegenstrijdig met de resultaten die hier bekomen worden. Indien ons model correct is, zou dit betekenen dat de levensduur van positronen in SFT in Ni groter is dan de levensduur in monovacatures ( $\cong 180$  ps volgens [DLU79]). Bovendien is deze levensduur in het geval van de tot 100 at.ppm bestraalde Ni-folies ongeveer 250 ps, terwijl  $\tau_2$  in de tot 600 at.ppm bestraalde Ni-folies 330 ps bedraagt. Een theoretische verklaring hiervoor ligt niet direct voor de hand.

Wanneer de uitgloeitemperatuur stijgt tot 800 K, wordt er een daling van  $\tau_2$  vastgesteld. Deze daling kan verklaard worden door het uitgloeien van de V-clusters — ongeacht het feit of het SFT dan wel voids zijn— in de Ni meetmonsters. De temperatuur waar V-clusters in Ni verdwijnen is gelegen rond 700 K - 800 K [DLU79, BEA85], en dit komt overeen met het temperatuurgebied waar  $\tau_2$  daalt in onze metingen. De HeV-clusters zullen niet verdwijnen, aangezien ze gestabiliseerd zijn door de aanwezigheid van He-ionen. Uit de TEM-opnames blijkt duidelijk dat na uitgloeien boven 800 K alle SFT verdwenen zijn uit de bestraalde Ni-folies. Dit zou dus andermaal een bevestiging kunnen zijn van het feit dat de V-clusters die corresponderen met  $\tau_2$  identiek zijn aan de SFT die gezien worden in de TEM-opnames.

### 6.3.2 Herstel boven 800 K

Na uitgloeien van de Ni meetmonsters bij 800 K verandert het verloop van alle levensduurparameters nogal grondig. Daar de V-clusters, die tussen 300 K en 800 K geassocieerd waren aan  $\tau_2$ , uit het metaalrooster verdwenen zijn bij 800 K, correspondeert  $\tau_2$  vanaf 800 K met andere defecten, nl. met de HeV-clusters. Dit blijkt ook duidelijk uit het verloop van de intensiteit  $I_2$ . De sprong in  $I_2$  bij 800 K wordt veroorzaakt doordat bepaalde defecten die vóór 800 K beschreven werden door de eerste levensduur  $\tau_1$ , vanaf die temperatuur beschreven worden door  $\tau_2$ . Daardoor kan ook gedeeltelijk de daling in  $\tau_1$  verklaard worden. Uit de TEM-opnames volgt dat de concentratie van de dislocatieringen afneemt met stijgende uitgloeitemperatuur, terwijl hun gemiddelde diameter stijgt. Daarenboven ontstaan er ook dislocatielijnen die vastzitten aan de dislocatieringen. De concentratiedaling van de dislocatieringen is een tweede oorzaak voor de daling van de levensduur  $\tau_1$ . Voor de hoogste uitgloeitemperaturen is de concentratie aan dislocaties en dislocatieringen zelfs zo

laag, dat er geen positronen meer ingevangen worden in deze defecten vooraleer ze annihilieren. Vanaf 1100 K valt de waarde van de eerste levensduur  $\tau_1$  dan ook terug tot de levensduur in defectvrij Ni (zie fig. 6.1). In het geval van het tot 100 at.ppm bestraald Ni, was de initiële concentratie aan dislocatieringen ongeveer tien maal kleiner dan bij de Ni-folies bestraald tot 600 at.ppm (dit volgt uit de TEM-opname). Daardoor komt het dat voor de Ni-folies bestraald tot 100 at.ppm, de concentratie van de dislocatieringen reeds na een uitgloeitemperatuur van 870 K zo sterk gedaald is dat er geen positroneninvang meer waargenomen wordt. Dit weerspiegelt zich in een daling van  $\tau_1$  tot 94 ps.

Vanaf 800 K stijgt de tweede levensduur met stijgende uitgloeitemperatuur, terwijl de corresponderende intensiteit  $I_2$  daalt. Dit wordt veroorzaakt door de vorming van He-bellen. De vacatures die rond 800 K vrijkomen door het uitgloeien van de V-clusters zorgen voor een eerste volumetoename van de HeV-clusters. Bij hogere temperaturen zullen er zich grotere HeV-clusters of He-bellen gaan vormen ten koste van de kleinere HeV-clusters. Bovendien zullen de He-bellen vanaf een zekere temperatuur nog aangroeien door z.g. thermische vacaturecondensatie. Wanneer er voor de monovacaturevormingsentropie een waarde van 0.6 k aangenomen wordt [SCH82] en voor de monovacaturevormingsenthalpie een waarde van 1.54 eV [LYN80], kan de evenwichtsconcentratie aan monovacatures berekend worden uit betrekking (2.1). Daaruit blijkt dat bij een temperatuur van 1100 K de vacatureconcentratie 0.16 at.ppm bedraagt en bij een temperatuur van 1400 K oploopt tot 5.21 at.ppm. Aangezien de Ni-folies gedurende een half uur bij elke uitgloeitemperatuur blijven staan, zullen de He-bellen voor de hoogste uitgloeitemperaturen groeien tot de He-druk in de bellen de evenwichtswaarde bereikt, gegeven door:

$$p \approx 2\gamma/R_b \quad (6.1)$$

Hierbij is  $\gamma$  de oppervlakteënergie (voor Ni is dit  $2.12 \text{ Jm}^{-2}$  [ZIN87]) en  $R_b$  de straal van de He-bel. Uit de TEM-opnames (voor het tot 600 at.ppm bestraald Ni) volgt dat na uitgloeining bij 1100 K de gemiddelde diameter van de He-bellen 10 nm bedraagt. De evenwichtsdruk van het He in de bellen bedraagt bij deze temperatuur dan 0.848 GPa. De groei van de He-bellen wordt ook duidelijk waargenomen in de TEM-opnames. Daaruit blijkt dat de bellen preferentieel gaan groeien langs de dislocatielelijnen. Na uitgloeien bij 1100 K bedraagt de dichtheid aan bellen ongeveer  $10^{22}/\text{m}^3$ . Er werden geen TEM-opnames bij hogere temperaturen uitgevoerd. Uit de levensduurmetingen volgt dat zelfs na uitgloeien tot 1400 K de He-bellen in het Ni-rooster aanwezig blijven. Door de aanwezigheid van He zijn deze defecten bijgevolg zeer stabiel.

### 6.3.3 Vergelijking met andere studies

Viswanathan en medewerkers [VIS83] voerden bestralingen uit van Ni met 28 MeV He-ionen. De geïmplanteerde dosis was  $4 \cdot 10^{17} \text{ He/cm}^2$ , zodat de uiteindelijke He-concentratie 500 at.ppm bedroeg, hetgeen vergelijkbaar is met onze bestralingen tot 600 at.ppm. Voor uitgloeitemperaturen gaande tot 1000 K, waren de resultaten van hun levensduurmetingen kwalitatief dezelfde als onze re-



sultaten. De positroneninvang die correspondeert met de tweede levensduur  $\tau_2$  wordt echter op een andere wijze verklaard. Volgens Viswanathan en medewerkers kan deze tweede levensduur niet toegewezen worden aan de annihilatie in vacatureclusters, omdat de temperatuur waar deze levensduur optreedt (kamertemperatuur) beneden trap III (waar de migratie van monovacatures start) gelegen is. Voor de daling in de tweede levensduur tussen kamertemperatuur en 800 K wordt geen verklaring gegeven. Wij menen echter dat vacatureclusters gedurende de bestraling gevormd worden door verplaatsingscascades ("displacement cascades"). Bij hogere temperaturen (boven 1000 K) bekomen Viswanathan en medewerkers drie levensduurcomponenten. De tweede levensduur stijgt en satureert bij een waarde van 300 ps. Deze levensduur wordt toegeschreven aan positron-oppervlaktetoestanden in de gevormde He-bellen. Een derde levensduur, met een waarde tussen 600 ps en 800 ps, wordt toegeschreven aan z.g. pick-off annihilatie van orthopositronium in grote He-bellen. In onze analyses was het niet mogelijk om meer dan twee levensduurcomponenten te bekomen.

In 1984 publiceerden Naldu en medewerkers [NAI84] hun resultaten van PA-metingen in He-bestraald Ni. Ze voerden een bestraling uit met 30 MeV He-ionen tot een dosis van  $0.7 \cdot 10^{17}$  He/cm<sup>2</sup>. Ze bekomen een tweede levensduur van 420 ps, die toegeschreven wordt aan de annihilatie van positronen in kleine voids. Tussen 400 K en 650 K gloeien deze voids uit, dit is bij een lagere temperatuur dan waar de vacatureclusters in onze metingen uitgloeien. Boven 650 K wordt door Naldu en medewerkers geen stijging van de tweede levensduur of vorming van He-bellen waargenomen. Hun tweede levensduur varieert tussen 340 ps en 400 ps, met een constante intensiteit van ongeveer 15 %. Hun resultaten wijken dus grondig af van de resultaten die door ons werden bekomen.

De recentste PA-studie in He-bestraald Ni is van Kögel en medewerkers [KOG85]. De bestralingen werden uitgevoerd bij kamertemperatuur met 28 MeV He-ionen. De geïmplanteerde He-dosis was  $4 \cdot 10^{17}$  He/cm<sup>2</sup>. Beneden 800 K konden zij hun levensduurspectrum slechts met één component analyseren. Deze levensduur varieerde tussen 195 ps en 210 ps en werd toegeschreven aan de annihilatie in HeV-clusters. Het was niet mogelijk om in de analyse van de levensduurspectra een tweede component met een waarde van ongeveer 150 ps – die typerend is voor dislocaties in Ni [DLU79] – te bekomen. Ze verklaarden dit door aan te nemen dat de vorming van dislocaties onderdrukt wordt door de aanwezigheid van helium in de Ni-monsters. Dit wordt tegensproken door onze resultaten. Op de TEM-opnames is immers een grote dichtheid aan dislocaties aanwezig. Vanaf 800 K zijn er twee levensduurcomponenten aanwezig en de groei van He-bellen volgt uit de stijging van de tweede levensduur. Vanaf 1000 K is er zelfs een derde levensduurcomponent aanwezig met een constante waarde van 500 ps. In tegenstelling tot Viswanathan en medewerkers [VIS83] schrijven Kögel en medewerkers de tweede en derde levensduurcomponent toe aan resp. kleine en grote vacatureclusters.

Heel recent werd door de Jülich-groep [EHR87] een studie gepubliceerd, waarvan de besluiten veel overeenstemming vertonen met de conclusies die uit onze metingen getrokken worden. Ehrhart en medewerkers [EHR87] bestraalden Ni-folies met 0 - 6 MeV He-ionen zodat He-concen-

---

traties bereikt werden die opliepen van 1000 at.ppm tot 50000 at.ppm. Deze folies werden onderzocht d.m.v. dilatatiemetingen en TEM. Deze groep kwam tot het volgende besluit: door de bestraling ontstaan er enerzijds Interstitiële dislocatieringen, en anderzijds vacatureclusters. De vacatureclusters kunnen twee mogelijke configuraties hebben, nl. HeV-clusters en SFT. Deze "microstructuur" is slechts in geringe mate afhankelijk van de geïmplanteerde He-dosis. De zichtbare SFT vormen slechts een klein percentage van het totaal aantal gevormde vacatures door de bestraling. De afmeting en de dichtheid van deze SFT is echter betrekkelijk constant. Alle overige gevormde vacatures maken deel uit van HeV-clusters die onzichtbaar zijn voor TEM. Ook het herstelgedrag dat door de Jülich-groep beschreven wordt, is vergelijkbaar met onze resultaten. Opwarmen van de Ni-folies tot boven hersteltrap V ( $T \approx 650$  K) veroorzaakt een uitgloeien van de geïnduceerde stralingsdefecten, en een groei van de HeV-clusters. Wanneer het Ni uitgegloeid wordt bij hogere temperaturen (boven 900 K) ontstaan er grote He-bellen door de absorptie van thermische vacatures.

# REFERENTIELIJST

- ABR62** A.Abrikosov, L.Fal'kovskii, Zh.Eksp.Teor.Fiz. 43 (1962) 1089 [Sov.Phys.JETP 16 (1963) 769]
- AKH65** A.I.Akhlezer, V.B.Berestetskii, "Quantum Electrodynamics", (N.Y.Interscience Publishers) (1965)
- AND32** C.D.Anderson, Science 76 (1932) 238
- ANT70** T.R.Anthony in [VAC70] p. 935
- BAU85** W.Bauer, J.Major, W.Weiler, K.Maier, H.E.Schaefer in [POS85] p. 804
- BEA85** P.Beasley, A.Alam, S.G.Usmar, P.G.Coleman, R.N.West in [POS85] p. 114
- BED79** M.O.Bedwell, T.J.Paulus in [POS79b] p. 375
- BEL66** F.Bell, R.Sizmann, phys.stat.sol. 15 (1966) 369
- BER71** V.B.Berestetskii, E.M.Lifschitz, L.P.Pitaevskii, "Relativistic Quantum Theory", (Pergamon Press, Oxford) (1971)
- BER74** B.Bergersen, E.Pajanne, Appl.Phys.4 (1974) 25
- BEU70** A. van den Beukel in [VAC70] p. 427
- BEV69** Ph.R.Bevington, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences", (Mc Graw-Hill Book Company, New York) (1969) 235
- BIT78** A.Bittar, D.Lesueur, phys.stat.sol.(a) 48 (1978) K123
- BIT78b** A.Bittar, Note CEA-N 2048, (CEN Fontenay-aux-Roses, France) (1978)
- BLE62** T.H.Blewitt in "Radiation Damage in Solids", Proc. Int.School of Physics Enrico Fermi, Ed. D.S.Billington, (Academic Press, New York) (1962) 630
- BOI87** P.Bois, Rapport CEA-R 5389, (CEN Fontenay-aux-Roses, France) (1987) en Doctoraatsthesis, Université Paris-Sud (1986)
- BOU83** J.Bourgoin, M.Lannoo, "Point Defects in Semiconductors II", (Springer-Verlag Berlin Heidelberg) (1983)
- BRA80** F.Van Brabander, Licentiaatsthesis, R.U.Gent (1980)
- BRO69** R.D.Brown, Phys.Rev. B2 (1969) 928
- BUE55** H.G.Van Bueren, Z. für Metallk. 46 (1955) 272
- CHA85** M.Chardalas, S.Dedoussis, S.Charalambous in [POS85] p. 530
- CHA87** T.Chang, D.Yin, C.Cao, S.Wang, J.Liang, Nucl.Instr.Meth. A256 (1987) 635

- COR86** C.Corbel, P.Bols, P.Moser, I.Lemahleu in [VAC86] p. 721
- COR87** C.Corbel, INSTN CEN Saclay, France (1987), onuitgegeven
- CRI74** V.H.C.Crisp, D.G.Lock, R.N.West, J.Phys.F: Metal Phys. 4 (1974) 830
- DAM71** A.C.Damask, G.J.Dienes, "Point Defects in Metals", (Gordon and Breach, New York) (1971)
- DAN76** S.Dannefaer, G.W.Dean, D.P.Kerr, B.G.Hogg, Phys.Rev. B14 (1976) 2709
- DAU73** C.Dauwe, Doctoraatsthesis, R.U.Gent (1973)
- DAU73b** C.Dauwe, D.Segers, L.Dorikens-Vanpraet, M.Dorikens, phys.stat.sol.(a) 17 (1973) 443
- DEK70** A.J.Dekker, "Solid State Physics", (MacMillan & Co Ltd., London) (1970)
- DEX55** R.N.Dexter, B.Lax, Phys.Rev. 100 (1955) 1216
- DIR30** P.A.M.Dirac, Prob.Camb.Phil.Soc.Math.Phys.Sci. 26 (1930) 361
- DLU79** G.Dlubek, O.Brümmer, N.Meyendorf, P.Hautojärvi, A.Vehanen, J.Yli-Kaupplla, J.Phys.F: Metal Phys. 9 (1979) 1961
- DON83** S.E.Donnelly, A.A.Lucas, J.P.Vigneron, J.C.Rife, Rad.Eff. 78 (1983) 337
- DOR85** M.Dorikens, K.Van den Bossche, L.Dorikens-Vanpraet, D.Segers, I.Lemahleu in [POS85] p. 819
- EDE77** V.S.Édel'man, Usp.Fiz.Nauk 123 (1977) 257 [Sov.Phys.Usp. 20 (1977) 819]
- EHR87** P.Ehrhart, A.Gaber, A.A.Gadalla, W.Jäger, N.Tsukuda, Nucl.Instr.Meth. B19/20 (1987) 180
- ELD78** M.Eldrup, Y.M.Huang, B.T.A. McKee, Appl.Phys. 15 (1978) 65
- ELL69** W.P.Ellis, N.H.Nachtrieb, J.Appl.Phys. 40 (1969) 472
- FRA69** W.Frank, A.Seeger, Rad.Eff. 1 (1969) 117
- FRA74** W.Frank, A.Seeger, Appl.Phys. 3 (1974) 61
- FUH80** W.Fuhs, U.Holzhauser, F.W.Richter, Appl.Phys. 22 (1980) 415
- GAL55** J.K.Galt, W.A.Yager, F.R.Merritt, B.B.Cetlin, H.W.Dail, Phys.Rev. 100 (1955) 748
- GEI83** D.Geiregat, Licentiaatsthesis, R.U.Gent (1983)
- GER77** J.D.McGervey, P.Sen, I.K.Mackenzie, T.McMullen, J.Phys.F: Metal Phys. 7 (1977) L255
- GOF84** M.Le Goff, J.Heremans, J.Phys.F: Metal Phys. 14 (1984) 399
- GOF84b** M.Le Goff, Doctoraatsthesis, Unlversité Paris-Nord (1984)
- GRA72** D.E.Gray (Ed.), "American Institute of Physics Handbook", 3<sup>rd</sup> Ed. (McGraw-Hill) (1972) deel 4
- HAA30** W.J.de Haas, P.M.van Alphen, Proc.Acad.Sci.Amsterdam 33 (1930) 1106
- HAA33** W.J.de Haas, P.M.Van Alphen, Leiden Commun. 208d, 212a, 220d (1933)
- HAL74** T.M.Hall, A.G.Goland, C.L.Snead jr., Phys.Rev. B10 (1974) 3062

- HAR69** R.Hartman, Phys.Rev. 181 (1969) 1070
- HAS66** J.Hasse, W.Seifritz, Z.Phys. 193 (1966) 52
- HAU77** P.Hautojärvi, J.Heiniö, M.Manninen, R.Nieminen, Phil.Mag. 35 (1977) 973
- HAU79** P.Hautojärvi, T.Judin, A.Vehanen, J.Yli-Kauppi, J.Johansson, J.Verdone, P.Moser, Sol.State Commun. 29 (1979) 855
- HEI44** W.Heitler, "The Quantum Theory of Radiation", (Oxford University Press) (1944)
- HER77** D.Herlach, H.Stoll, W.Trost, H.Metz, T.E.Jackman, K.Maier, H.E.Schaefer, A.Seeger, Appl.Phys. 12 (1977) 59
- HER79** J.Heremans, O.P.Hansen, J.Phys.C: Sol.St.Phys. 12 (1979) 3483
- HER83** J.Heremans, O.P.Hansen, J.Phys.C: Sol.St.Phys. 16 (1983) 4623
- HOD76** C.H.Hodges, H.Trinkaus, Sol.St.Comm. 18 (1976) 857
- IVA67** G.A.Ivanov, Yu.I.Levitskiy, Fiz.metall metalloved. 24 (1967) 253
- JAC74** T.E.Jackman, C.W.Schulte, J.L.Campbell, P.C.Lichtenberger, I.K.MacKenzie, M.R.Wormald, J.Phys.F: Metal Phys. 4 (1974) L1
- JAC86** J.A.Jackman, S.M.Kim, W.J.L.Buyers, M.J.Stott, J.Phys.F: Metal Phys. 16 (1986) 1319
- JAG83** W.Jäger, R.Manzke, H.Trinkaus, R.Zeller, J.Fink, G.Crecelius, Rad.Eff. 78 (1983) 315
- JEA81** Y.C.Jean, K.G.Lynn, A.N.Goland, Phys.Rev. B23 (1981) 5719
- JEN82** P.Jena, M.J.Ponnambalam, Phys.Rev. B26 (1982) 5264
- JEN87** K.O.Jensen, "Helium bubbles in metals studied by positron techniques", Diffusion and Defect Data - Solid State Data (1987), in druk
- KEE72** B.T.A.McKee, W.Triftshäuser, A.T.Stewart, Phys.Rev.Lett. 28 (1972) 358
- KEN64** I.K.MacKenzie, G.F.O.Langstroth, B.T.A.McKee, C.G.White, Can.Journ.Phys. 42 (1964) 1837
- KEN67** I.K.MacKenzie, T.L.Khoo, A.B.McDonald, B.T.A.McKee, Phys.Rev.Lett. 19 (1967) 946
- KEN70** I.K.MacKenzie, J.A.Eady, R.R.Gingerich, Phys.Lett. 33A (1970) 279
- KEN76** I.K.MacKenzie, P.C.Lichtenberger, Appl.Phys. 9 (1976) 331
- KEN77** I.K.MacKenzie, Phys.Rev. 16 (1977) 4705
- KEN80** I.K.Mackenzie, J.Fabian, Can.Journ.Phys. 58 (1980) 1635
- KIM76** S.M.Kim, W.J.L.Buyers, J.Phys.F: Metal Phys. 6 (1976) L67
- KIM78** S.M.Kim, W.J.L.Buyers, J.Phys.F: Metal Phys. 8 (1978) L103
- KIR71** P.Kirkegaard, Rapport Risø-M-1399, (Danish Atomic Energy Commission, Research Establishment Risø) (1971)
- KIR72** P.Kirkegaard, M.Eidrup, Comp.Phys.Comm. 3 (1972) 240
- KIR74** P.Kirkegaard, M.Eidrup, Comp.Phys.Comm. 7 (1974) 401

- 
- KIR81** P.Kirkegaard, M.Eldrup, O.Mogensen, N.Pedersen, *Comp.Phys.Comm.* 23 (1981) 307
- KIT71** C.Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 4<sup>th</sup> Ed., (John Wiley & Sons Inc., New York) (1971)
- KNO79** G.F.Knoll, "Radiation Detection and Measurement", (John Wiley & Sons) (1979)
- KOG79** G.Kögel in [POS79b] p. 375
- KOG85** G.Kögel, Qin-Min Fan, P.Sperr, W.Triftshäuser, B.Viswanathan, *J.Nucl.Mat.* 127 (1985) 125
- KOV73** I.Kovács, L.Zsoldos, "Dislocations and Plastic Deformation" (Pergamon Press, Oxford) (1973)
- KUB75** P.Kubica, A.T.Stewart, *Phys.Rev.Lett.* 34 (1975) 852
- KUS67** J.H.Kusmiss, A.T.Stewart, *Adv.Phys.* 16 (1967) 471
- KUS72** J.H.Kusmiss, A.N.Goland, C.L.Snead, *phys.stat.sol.(b)* 50 (1972) 33
- LAN70** J.S.Lannin, K.F.Cuff in "The Physics of Semi-metals and Narrow-gap Semi-Conductors", Eds. D.L.Carter, R.T.Bate (Pergamon Press) (1970)
- LAV83** M.Laval, M.Moszynski, R.Allemand, E.Cormoreche, P.Guinet, R.Odru, J.Vacher, *Nucl.Instr.Meth.* 206 (1983) 169
- LEM83** I.Lemahieu, Licentiaatsthesis, R.U.Gent (1983)
- LEM84** I.Lemahieu, D.Segers, M.Dorikens, L.Dorikens-Vanpraet, *Phys.Lett.* 102A (1984) 269
- LEM85** I.Lemahieu, M.Dorikens, L.Dorikens-Vanpraet, D.Segers in [POS85] p.561
- LEM87** I.Lemahieu, L.Dorikens-Vanpraet, M.Dorikens, D.Segers, *Proc. "European Meeting on Positron Studies of Defects"*, Wernigerode, GDR (1987), in druk
- LER68** L.S.Lerner, K.F.Cuff, L.R.Williams, *Rev.Mod.Phys.* 40 (1968) 770
- LEU76** C.H.Leung, T.McMullen, M.J.Stott, *J.Phys.F: Metal Phys.* 6 (1976) 1063
- LIC75** P.C.Lichtenberger, C.W.Schultz, I.K.Mackenzie, *Appl.Phys.* 6 (1975) 305
- LIN87** S.Linderoth, C.Hidalgo, *Phys.Rev.* B36 (1987) in druk
- LUH85** W.Lühr-Tanck, Th.Kurschat, Th.Hehenkamp, *Phys.Rev.* B31 (1985) 6994
- LYN80** K.G.Lynn, C.L.Snead jr., J.J.Hurst, *J.Phys.F: Metal Phys.* 10 (1980) 1753
- MAT77** N.Matsumo, *J.Phys.Soc.Japan* 42 (1977) 1675
- MAT83** S.Matteson, M-A.Nicolet, *Ann.Rev.Mater.Sci* 13 (1983) 339
- MEE56** C.J.Meechan, J.A.Brinkman, *Phys.Rev.* 103 (1956) 1193
- MEY76** E.Meyer, L.Rinderer, *J.Low Temp.Phys.* 22 (1976) 517
- MIK81** I.F.I.Mikhail, O.P.Hansen, *J.Phys.C: Sol.St.Phys.* 14 (1981) L27
- MIK86** I.F.I.Mikhail, *phys.stat.sol.(b)* 136 (1986) 643
- MOG69** O.E.Mogensen, G.Trumpy, *Phys.Rev.* 188 (1969) 639

- MUS82** R.G.Musket, W.McLean, C.A.Colmenares, D.M.Makowiecki, W.J.Siekhaus, Appl.Surf.Sci. 10 (1982) 143
- NAI84** S.V.Naidu, A.Sen Gupta, G.Mukhopadhyay, R.K.Bhandari, P.Sen, Rad.Eff. 83 (1984) 129
- NIE83** R.Nieminnen in [POS83] p.359
- NIH73** J.Nihoul, Ned.Tijdschr. voor Natuurk. 39 (1973) 284
- NOO71** J.M.Noothoven van Goor, Philips Res.Repts Suppl. (1971) 4
- NOR77** B.Norin, Phys.Scripta 15 (1977) 341
- OTA75** S.Otake, N.Matsumo, J.Phys.Soc.Japan 38 (1975) 1544
- OVE53** A.W.Overhauser, Phys.Rev. 90 (1953) 393
- PAR51** W.E.Parkins, G.J.Dienes, F.W.Brown, J.Appl.Phys. 22 (1951) 1012
- PAU82** T.J.Paulus, "Principles and Applications of Timing Spectroscopy", Application Note AN-42, (EG&G Ortec, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.) (1982)
- PAU85** T.J.Paulus, "Optimization of a State-of-the-Art Positron Lifetime measurement apparatus", (EG&G Ortec, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.) (1985), onuitgegeven
- PAU85b** T.J.Paulus, IEEE Trans.Nucl.Sci. NS-32 (3) (1985) 1242
- PET78** N.L.Peterson, J.Nucl.Mat. 69-70 (1978) 3
- PHI85** Philips Data Handbook T9 "Photo and electron multipliers" (Philips Eindhoven) (1985) p.77
- POS79** "Positrons in Solids", Ed. P.Hautojärvi, (Springer Verlag, Berlin) (1979)
- POS79b** "Positron Annihilation", Proc. 5<sup>th</sup> Int.Conf. on Positron Annihilation, Lake Yamanaka, Japan, Eds. R.R.Hasiguti, K.Fujiwara, (The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan) (1979)
- POS82** "Positron Annihilation", Proc. 6<sup>th</sup> Int.Conf. on Positron Annihilation, Arlington, Texas, Eds. P.G.Coleman, S.C.Sharma, L.M.Diana (North Holland, Amsterdam) (1982)
- POS83** "Positron Solid-State Physics", Proc. Int.School of Physics Enrico Fermi LXXXIII, Eds. W.Brandt, A.Dupasquier (North Holland, Amsterdam) (1983)
- POS85** "Positron Annihilation", Proc. 7<sup>th</sup> Int.Conf. on Positron Annihilation, New Delhi, India, Eds. P.C.Jain, R.M.Singru, K.P.Gopinathan (World Scientific Publ. Co. Singapore) (1985)
- PUF79** W.Puff, Appl.Phys. 18 (1979) 165
- PUF82** W.Puff, P.Mascher, P.Kindl, H.Sormann, Appl.Phys. A27 (1982) 257
- PUF82b** W.Puff, P.Mascher, P.Kindl, H.Sormann in [POS82] p. 221
- PUF83** W.Puff, Comp.Phys.Comm. 30 (1983) 359
- PUF83b** W.Puff, P.Mascher, P.Kindl, H.Sormann, Appl.Phys. A32 (1983) 183
- PUS83** M.J.Puska, R.M.Nieminen, J.Phys.F: Metal Phys. 13 (1983) 333

- QUE74** G.Quelard, SESI CEN Fontenay-aux-Roses, France (1974), onuitgegeven
- QUE75** G.Quelard, J.de Phys.Lett. 36 (1975) L247
- QUE76** G.Quelard, D.Lesueur, phys.stat.sol.(a) 36 (1976) 729
- QUE77** G.Quelard, Doctoraatsthesis, Université de Nancy (1977)
- QUE78** G.Quelard, Rapport CEA-R 4866, (CEN Fontenay-aux-Roses, France) (1978)
- QUE78b** G.Quelard, D.Lesueur, J.Nucl.Mat. 69&70 (1978) 711
- QUE78c** G.Quelard, J.Dural, J.Ardonceanu, D.Lesueur, Rad.Eff. 39 (1978) 45
- RAJ87** H.Rajainmäki, Appl.Phys. A42 (1987) 205
- RIC76** P.Rice-Evans, T.Hlaing, I.Chaglar, Phys.Rev.Lett. 37 (1976) 1415
- RIC77** P.Rice-Evans, T.Hlaing, I.Chaglar, Phys.Lett. 60A (1977) 368
- RIC78** P.Rice-Evans, I.Chaglar, F.El Khangl, Phys.Rev.Lett. 40 (1978) 716
- RIC79** P.Rice-Evans, I.Chaglar, F.A.R. El Khangl in [POS79b] p. 9A-V-3
- RIC81** P.Rice-Evans, I.Chaglar, F.A.R. El Khangl, A.A.Berry, Phys.Rev.Lett. 47 (1981) 271
- RIC83** P.Rice-Evans, A.A.Berry, I.Chaglar, J.Phys.F: Metal Phys. 13 (1983) 2197
- ROG77** J.Roggen, J.Nihoul, J.Cornelis, L.Stals, Scripta Metall. 11 (1977) 29
- ROG77b** J.Roggen, J.Cornelis, J.Nihoul, L.Stals, Phil.Mag. 35 (1977) 1205
- ROS87** J.Rose, R.Schuchardt, phys.stat.sol.(b) 139 (1987) 499
- ROZ71** B.Rozenfeld, M.Szuskiewicz, W.Wierzchowski, Acta Phys.Pol. A40 (1971) 3
- SAU72** G.A.Saunders, Z.Sümengen, Proc.R.Soc.Lond. A329 (1972) 453
- SAU72b** G.A.Saunders, Z.Sümengen, J.Phys.F: Metal Phys. 2 (1972) 972
- SCH73** W.Schilling, K.Sonnenberg, J.Phys.F: Metal Phys. 3 (1973) 322
- SCH80** P.J.Schultz, K.G.Lynn, I.K.MacKenzie, Y.C.Jean, C.L.Snead, Phys.Rev.Lett. 44 (1980) 1629
- SCH82** H.E.Schaefer in [POS82] p. 369
- SCH83** L.De Schepper, D.Segers, L.Dorikens-Vanpraet, M.Dorikens, G.Knuyt, L.Stals, P.Moser, Phys.Rev. B27 (1983) 5257
- SEE70** A.Seeger in [VAC70] p. 999
- SEE73** A.Seeger, J.Phys.F: Metal Phys. 3 (1973) 248
- SEE74** A.Seeger, Appl.Phys. 4 (1974) 183
- SEE75** A.Seeger, Appl.Phys. 7 (1975) 85
- SEG77** D.Segers, Doctoraatsthesis, R.U.Gent (1977-1978)
- SEG77b** D.Segers, L.Dorikens-Vanpraet, M.Dorikens, Appl.Phys. 13 (1977) 51
- SEG78** D.Segers, M.Dorikens, L.Dorikens-Vanpraet, phys.stat.sol.(a) 48 (1978) 133



- 
- SEG79** D.Segers in [POS79b] p. 93
- SEG80** D.Segers, "Positronannihilatie in vaste stoffen: inleidende begrippen", (R.U.Gent) (1980), onuitgegeven
- SEG83** D.Segers, Thesis Hoger Aggregaat, R.U.Gent (1983-1984)
- SEG85** D.Segers, M.Dorikens, L.Dorikens-Vanpraet in [POS85] p.564
- SEI33** W.Seith, Z.Elektrochem. 39 (1933) 538
- SEL82** M.Seien, I.K.MacKenzie in [POS82] p. 187
- SHI85** Y.Shirai, K.Furukawa, J.Takamura, W.Yamada, S.Iwata, Appl.Phys. A37 (1985) 65
- SHU30** L.Shubnikov, W.J.de Haas, Lelden Commun. 207a, 207c, 207d, 210a (1930)
- SHU69** S.Shunk, "Constitution of binary alloys", 2<sup>nd</sup> Ed., (McGraw-Hill) (1969) 134
- SIM60** R.O.Simmons, R.W.Balluffi, Phys.Rev. 117 (1960) 52; *ibid.* 117 (1960) 62; *ibid.* 119 (1960) 600; *ibid.* 125 (1962) 862; *ibid.* 129 (1963) 1533
- SIN75** K.P.Singh, G.S.Goodbody, R.N.West, Phys.Lett. 55A (1975) 237
- SME79** L.C.Smedskjaer, M.J.Fluss, M.K.Chason, D.G.Legnini, R.W.Siegel, J.Phys.F: Metal Phys. 9 (1979) 1815
- SME80** L.C.Smedskjaer, D.G.Legnini, R.W.Siegel, J.Phys.F: Metal Phys. 10 (1980) L1
- SME80b** L.C.Smedskjaer, M.J.Fluss, R.W.Siegel, M.K.Chason, D.G.Legnini, J.Phys.F: Metal Phys. 10 (1980) 559
- SME80c** L.C.Smedskjaer, M.Manninen, M.J.Fluss, J.Phys.F: Metal Phys. 10 (1980) 2237
- SME81** L.C.Smedskjaer in [POS83] p. 597
- SME83** L.C.Smedskjaer, M.J.Fluss in "Methods of Experimental Physics Vol.21: Solid State - Nuclear Methods", Eds. J.N.Mundy, S.J.Rothman, M.J.Fluss, L.C.Smedskjaer (Academic Press, Orlando U.S.A.) (1983) p. 77
- SNE77** C.L.Snead, A.N.Goland, F.W.Wiffen, J.Nucl.Mat. 64 (1977) 195
- SPE87** P.Sperr, Nucl.Instr.Meth. A254 (1987) 635
- STA80** L.M.Stals in "Site Characterization and Aggregation of Implanted Atoms in Materials", Eds. A.Perez, R.Coussement, (Nato Advanced Study Institute Series B47, Plenum Press, New York) (1980) 357
- STA80b** L.M.Stals, S.Reintsema in "Site Characterization and Aggregation of Implanted Atoms in Materials", Eds. A.Perez, R.Coussement, (Nato Advanced Study Institute Series B47, Plenum Press, New York) (1980) 425
- STO73** M.J.Stott, 3<sup>rd</sup> Int.Conf. on Positron Annihilation, Otaniemi, Finland (1973) mededeling B29
- STO78** M.J.Stott, R.N.West, J.Phys.F: Metal Phys. 8 (1978) 635
- SWA72** M.L.Swanson, A.F.Quenneville, phys.stat.sol.(a) 9 (1972) 135
- SZU74** M.Szuskiwicz, Acta Phys.Pol. A45 (1974) 873

- SZY80** Cz.Szymanski, St.Chabik, J.Pajak, B.Rozenfeld, *phys.stat.sol.(a)* 60 (1980) 375
- TEG56** W.J.Mc.G.Tegart, "The electrolytic and chemical polishing of metals in research and industry" (Pergamon Press, London) (1956) 62
- THO36** N.Thompson, *Proc.Royal Soc. A*155 (1936)
- THO69** M.W.Thompson, "Defects and Radiation Damage in Metals", (Cambridge Univ. Press, London) (1969)
- TRI75** W.Triftshäuser, *Phys.Rev. B*12 (1975) 4634
- ULL83** H.Ullmaier (Ed.), "Proc. Int. Symp. on Fundamental Aspects of Helium in Metals", *Rad.Eff.* 78 (1983) 1-426
- ULL84** H.Ullmaier, *Nuclear Fusion* 24 (1984) 1039
- VAC70** "Vacancies and Interstitials in Metals", Eds. A.Seeger, D.Schumacher, W.Schilling, J.Diehl, (North Holland, Amsterdam) (1970)
- VAC86** Proc. 6<sup>th</sup> Int. Conf. on "Vacancies and Interstitials in Metals and Alloys", Berlin, West-Germany, eds. H.Wollenberger, C.Abromeit (*Materials Science Forum* 15-18, Trans Tech Publ., Switzerland) (1986)
- VEC74** M.P.Vecchi, M.S.Dresselhaus, *Phys.Rev. B*10 (1974) 771
- VIS83** B.Viswanathan, W.Triftshäuser, G.Kögel, *Rad.Eff.* 78 (1983) 231
- VRI85** J.De Vries, J.M.Schippers, W.Lourens, *Nucl.Instr.Meth. A*238 (1985) 182
- WAR78** W.K.Warburton, *Comp.Phys.Comm.* 13 (1977) 371
- WEC83** W.Weck, Doctoraatsthesis, Technische Universität München (1983)
- WEI67** H.Weisberg, S.Berko, *Phys.Rev.* 154 (1967) 249
- WEI84** W.Weiler, H.E.Schaefer in "Microstructural Characterization of Materials by Non-Microscopical Techniques", Proc. 5<sup>th</sup> Risø Int. Symp. on Metallurgy and Mat. Science, Roskilde, Denmark, Eds. N.H.Andersen, M.Eldrup, N.Hansen, D.J.Jensen, T.Leffers, H.Lilholt, O.B.Pedersen, B.N.Singh (1984) p. 565
- WES74** R.N.West in "Positron Studies of Condensed Matter", Monographs on Physics, Ed. B.P.Coles (Taylor & Francis) (1974)
- WES79** R.N.West in [POS79] p. 89
- WEY85** L.Weyn, Licentiaatsthesis, R.U.Gent (1985)
- ZIN87** S.J.Zinkle, L.E.Seitzman, W.G.Wolfer, *Phil.Mag.* A55 (1987) 111

# SAMENVATTING

Dit werk handelt over de studie van defecten in de vaste stof met behulp van de positronannihilatietechniek. De basisbegrippen van de positronannihilatiefysica worden toegelicht in hoofdstuk 1. Vervolgens worden de experimentele technieken besproken die in dit werk gebruikt worden, nl. levensduur- en dopplerverbreedingsmetingen. De invloed van de scintillatoren en de fotomultiplicatoren op de resolutiefunctie van levensduurmetingen wordt behandeld. Verder wordt een beschrijving gegeven van de levensduuranalyseprogramma's die door ons werden ontwikkeld. Voor de dopplerverbreedingsmetingen wordt de ontwikkeling van ultra-stabiele pulsers voor de stabilisatie van de meetketens voorgesteld.

De interactie van positronen met defecten wordt behandeld in hoofdstuk 2. Het invangmodel dat gebruikt wordt bij de interpretatie van positronmetingen aan defecten wordt ingevoerd. Verder wordt aangetoond hoe de activatieënergie voor de migratie van defecten kan bepaald worden uit positronannihilatiemetingen. Ook de bepaling van de monovacaturevormingsenthalpie wordt behandeld.

In hoofdstuk 3 worden de resultaten uit thermische evenwichtsmetingen in indium besproken. Indium behoort tot de groep metalen die een z.g. prevacatureffect vertonen bij positronannihilatiemetingen. Eerst wordt een overzicht gegeven van de experimentele en theoretische resultaten die bekomen werden i.v.m. deze prevacatureffecten. Daarna worden de eigen resultaten behandeld. De afgeleide waarden voor de monovacaturevormingsenthalpie variëren tussen 0.42 eV en 0.55 eV. Uit deze metingen volgde dat de richtingsafhankelijkheid van de positronparameters in indium en andere anisotrope metalen de resultaten sterk kan beïnvloeden.

In hoofdstuk 4 worden herstelmetingen in plastisch vervormd indium en zilver besproken. Lokalisatie van positronen in defecten geïntroduceerd door de vervorming werd waargenomen. In vervormd indium worden deze defecten geïdentificeerd met dislocaties. De migratieenthalpie werd bepaald uit isotherme herstelmetingen en bedraagt:  $(0.36 \pm 0.01)$  eV. In vervormd zilver is de

# SUMMARY

This work describes positron annihilation studies of defects in solid state. The fundamental properties of positron physics are explained in chapter 1. The experimental techniques used during this work, namely the lifetime and the Dopplerbroadening technique, are treated. The influence of the scintillators and the photomultipliers on the resolution function of the lifetime equipment is discussed. A description of the lifetime analysis programs which we have developed is given. The technique of Dopplerbroadening of the annihilation line is explained. The development of ultra-stable pulsers for the stabilization of the measuring chains is treated.

The interaction of positrons with defects is described in chapter 2. The trapping model, used for the interpretation of results of positron trapping into defects is introduced. The determination of the activation enthalpy for migration of defects from positron measurements is described. The determination of the monovacancy formation enthalpy is also treated.

The results of thermal equilibrium measurements in indium are discussed in chapter 3. Indium is one of the metals showing a so-called prevacancy effect for positron measurements. A brief review of the experimental and theoretical results that were obtained on these prevacancy effects is given. Our own results are treated next. The values for the monovacancy formation enthalpy vary between 0.42 eV and 0.55 eV. From this measurements it follows that there is a strong influence on the results from the directional dependence of the positron parameters in indium and other anisotropic metals.

Annealing studies in plastically deformed indium and silver are described in chapter 4. Localization of the positron in defects introduced by the deformation was seen. For indium the trapping centres are dislocations. The migration enthalpy is determined from isothermal annealing measurements. A value of  $(0.36 \pm 0.01)$  eV is obtained. The defect structure that was introduced in deformed silver is more complicated. From the study of the annealing behaviour it follows that stage II and stage III annealing takes place in silver deformed at 77 K. Further

geïntroduceerde defectstructuur ingewikkelder. Uit de bestudering van het herstelgedrag blijkt dat trap II en trap III herstel plaats vindt in zilver vervormd bij 77 K. Verder wordt aangetoond dat er ondiepe invangcentra (z.g. "shallow traps") aanwezig zijn in vervormd zilver. Een bovengrens voor de positronbindingsenergie in deze ondiepe invangcentra wordt afgeleid en bedraagt 0.16 eV.

De studie van het semi-metaal bismuth wordt besproken in hoofdstuk 5. Metingen werden uitgevoerd in thermisch evenwicht, na elektronenbestraling en na plastische vervorming. In thermisch evenwicht wordt geen invang van positronen in vacatures waargenomen. Positroneninvang in defecten gecreëerd door elektronenbestraling of plastische vervorming treedt wel op. Er wordt een verklaring gegeven die gebaseerd is op de semi-metaaleigenschappen van Bi. Vacaturemigratie in trap III treedt op vanaf ongeveer 80 K - 90 K. Vacatureclusters gloeien uit tussen 220 K en 290 K. De activatieenthalpie voor de migratie van deze defecten bedraagt  $(0.50 \pm 0.01)$  eV. De levensduur in dislocaties in bismuth wordt bepaald.

Tenslotte wordt in hoofdstuk 6 het herstel van helium-bestraald nikkel bestudeerd met levensduurmetingen. Door de bestraling worden niet alleen He-gestabiliseerde vacatureclusters gevormd, maar ook dislocatieringen en lege vacatureclusters. Er wordt aangetoond dat deze lege vacatureclusters géén driedimensionale holtes zijn maar wel z.g. "stacking fault tetrahedra" (SFT). Deze SFT verdwijnen uit het nikkelrooster tussen 700 K en 800 K. De He-gestabiliseerde vacatureclusters groeien uit tot grote He-bellen die niet uit het Ni verdwijnen na uitgloeien bij hoge temperaturen.

Uit dit werk volgt dat de positrontechniek gebruikt kan worden bij de studie van allerlei metaalfysische problemen. De positrontechniek zal in de komende jaren een waardevolle techniek blijven, die interessante informatie kan opleveren.

It is shown that shallow traps are present in deformed silver. An upper limit for the positron binding energy in the shallow traps is determined to be 0.16 eV.

The study of the semi-metal bismuth is treated in chapter 5. Measurements were performed in thermal equilibrium, after electron irradiation and after plastic deformation. In thermal equilibrium no positron trapping in vacancies is observed. However trapping of positrons takes place in non-equilibrium defects created by electron irradiation or plastic deformation. A theory based on the semi-metal character of Bi is developed. Vacancy migration in stage III is observed to start in the temperature region 80 K - 90 K. Vacancy clusters anneal out between 220 K and 290 K. The activation enthalpy for these defects is  $(0.50 \pm 0.01)$  eV. The lifetime in dislocations in Bi is determined.

The recovery of helium irradiated Ni is studied with lifetime measurements in chapter 6. Electron irradiation does not only create He-stabilized vacancy clusters, but also dislocation loops and empty vacancy clusters. It is shown that the empty vacancy clusters are not three-dimensional voids, but stacking fault tetrahedra (SFT). The SFT anneal out between 700 K and 800 K. The He-stabilized vacancy clusters grow in size and He bubbles are formed. The He bubbles remain present in the Ni lattice, even after annealing at very high temperatures.

This work illustrates that the positron techniques can be used for the study of several problems in metal physics. The positron technique will remain a valuable technique in the near future, and more interesting results can be expected.